



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

# 제주지역의 식물기원 VOCs 배출 특성과 오존 생성에 미치는 영향 연구

濟州大學校 大學院

環境工學科

金亨哲

2013年 7月



# 제주지역의 식물기원 VOCs 배출 특성과 오존 생성에 미치는 영향 연구

指導教授 李 起 浩

金 亨 哲

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2013年 7月

金亨哲의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 허철구 印

委 員 조은일 印

委 員 송상근 印

委 員 하훈 印

委 員 이기호 印

濟州大學校 大學院

2013年 7月

# Characteristic of Biogenic VOCs Emission and the Impact on the Ozone Formation in Jeju Island

Hyeong Cheol Kim  
(Supervised by professor Ki Ho Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for  
the degree of Doctor of Engineering

Department of Environmental Engineering  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

August, 2013

# 목 차

List of Figures	i
List of Tables	vii
Summary	ix
I 서론	1
II 이론적 배경	4
1. BVOCs 배출	4
가. BVOCs의 종류	4
나. BVOCs의 배출 영향인자	9
2. BVOCs의 대기에서 역할	15
가. BVOCs의 영향	15
나. 오존 생성에서 VOC와 NO <sub>x</sub> 의 역할	18
3. BVOCs 배출속도 및 배출량	21
가. BVOCs의 채취원리 및 방법	21
나. BVOCs의 배출속도 계산	23
다. BVOCs 배출량 산정	25
1) BEIS를 이용한 배출량 산정	25
2) CORINAIR을 이용한 배출량 산정	27
4. 고농도 오존 해석을 위한 모델	29
가. 중규모 기상모델(MM5)	29
나. CMAQ 모델	32
1) CCTM 화학·수송모델	33
2) SMOKE 배출모델	34
3) JPROC 광해리율 산출모델	35
4) MCIP 기상장 처리모델	36
5) 화학반응 메카니즘	36

<b>III 연구방법</b>	<b>41</b>
1. 연구 대상 지역	41
가. 조사 대상 지역	41
나. 조사 수목 선정	46
2. BVOCs 채취 및 분석	49
가. BVOCs 채취 장치	49
나. 시료 채취	51
다. 시료의 전처리 및 분석	52
3. BVOCs 배출량 산정	56
가. BVOCs 배출량 산정방법	56
나. 격자별 BVOCs 배출량 산정	57
4. 모델 구성 및 실험설계	59
가. MM5 수행조건	59
나. CMAQ 모델 수행조건	61
1) 배출량 입력자료	61
2) 초기 및 경계조건	62
다. CMAQ 실험설계	62
<b>IV 결과 및 고찰</b>	<b>76</b>
1. BVOCs 배출속도	64
가. Monoterpene 배출속도	64
1) 수종별 Monoterpene 배출속도	64
2) Monoterpene 성분별 배출속도	70
나. Isoprene 배출속도	79
1) 수종별 Isoprene 배출속도	79
다. 수령별 및 고도별 BVOCs 배출속도	88
2. BVOCs 배출량 산정	91
가. BVOCs 배출계수	92
나. BVOCs 배출량	102
1) 수종별 BVOCs 배출량	102

2) BVOCs 배출량 비교 .....	112
3) BVOCs 성분별 배출량 .....	114
4) 월별 BVOCs 배출량 변화 .....	116
다. 제주지역 VOCs 및 NOx 배출량의 분포 .....	120
3. 고농도 오존에 대한 BVOCs 기여도 평가 .....	126
가. 오존 고농도일 선정 .....	126
나. 오존 생성 제한인자의 추정 .....	140
다. CMAQ 모델을 이용한 오존 농도 예측 .....	144
1) 기상모델(MM5) 평가 .....	144
2) Case 1(BVOCs + AVOCs + NOx) .....	148
3) Case 2(AVOCs + NOx) .....	151
4) BVOCs 배출량 증가에 따른 오존농도에 미치는 기여도 평가 .....	156
<b>V 결론 .....</b>	<b>158</b>
<b>VI 참고문헌 .....</b>	<b>161</b>
<b>Appendices .....</b>	<b>173</b>
<b>Appendix A: BVOCs 채취 장치 성능 평가 .....</b>	<b>174</b>
<b>Appendix B: 분석방법의 정도관리(QA/QC) .....</b>	<b>182</b>
<b>Appendix C: monoterpene 성분별 배출속도 .....</b>	<b>189</b>
<b>Appendix D: 바람장 .....</b>	<b>193</b>
<b>Appendix E: Case 1에 대한 농도장 .....</b>	<b>195</b>
<b>Appendix F: Case 2에 대한 농도장 .....</b>	<b>197</b>

# List of Figures

Fig. 1. Structural formula of monoterpenes. ....	8
Fig. 2. Four representative situations in which the BVOCs emission is constrained by different limitation. ....	10
Fig. 3. Range of PAR(Photosynthetically Active Radiation). ....	12
Fig. 4. Comparison of PAR and solar radiation in conifers and broad-leaved tree. ....	13
Fig. 5. The relationship between concentration of VOCs and relative humidity. ....	14
Fig. 6. Schematic of coupling of atmospheric CO <sub>2</sub> concentration, assimilation of carbon by vegetation productivity emission of BVOCs and aerosol particle concentration with atmospheric temperature. ....	15
Fig. 7. Typical peak ozone isopleths generated from initial mixtures of VOCs and NO, in air: (a) Two dimensional depiction generated from the EKMA model: (b) three dimensional depiction. ....	21
Fig. 8. Flow chart of the MM5 modeling system. ....	30
Fig. 9. The horizontal Arakawa B-grid staggering of the dot (○) and cross (×) grid point. ....	31
Fig. 10. Schematic representation of the vertical structure of the model. ....	32
Fig. 11. The CMAQ modeling system flow chart. ....	34
Fig. 12. The input and output files for JPROC. ....	36
Fig. 13. MCIP input and output files. ....	36
Fig. 14. Distribution of forest. ....	45
Fig. 15. The Location of sampling site of BVOCs. ....	46
Fig. 16. Schematic diagram for BVOCs sampling system at the sampling site. ....	50
Fig. 17. Sampling scene of BVOCs by using dynamic flow through enclosure chamber. ....	50
Fig. 18. Calibration curve of isoprene. ....	54



Fig. 19. Calibration curves of monoterpene components. ....	55
Fig. 20. Flowchart for calculation of BVOCs emission. ....	58
Fig. 21. Contour of 300m interval and grids. ....	58
Fig. 22. Map depicting the horizontal MM5 domains and topography of the domain 4(I : Idodong, Y : Yeondong, D : Donghongdong, G : Gosanri). ..	60
Fig. 23. Emission rates of monoterpene from conifers(a) and broad-leaved trees(b). ....	65
Fig. 24. Seasonal variations of emission rates of monoterpene for conifers during the sampling period. ....	66
Fig. 25. Seasonal variations of emission rates of monoterpene for broad -leaved trees during the sampling period. ....	67
Fig. 26. Diurnal variations of emission rate of monoterpene and leaf temperature at conifers 24~26. Aug., 2008. ....	68
Fig. 27. Relationship between emission rate of monoterpene and leaf temperature for conifers during the sampling period. ....	69
Fig. 28. Comparison of emission rates of monoterpene components for conifers during the sampling period. ....	72
Fig. 29. Comparison of emission rates of monoterpene components for broad-leaved trees during the sampling period. ....	73
Fig. 30. Composition ratios of monoterepene components emitted from conifers (a) and broad-leaved trees (b) during sampling period. ....	74
Fig. 31. Composition ratios of emission rates of monoterpene components between daytime and nightttime at conifers. ....	75
Fig. 32. Composition ratios of emission rates of monoterpene components between daytime and nightttime at broad leaved trees.....	76
Fig. 33. Seasonal composition ratios of emission rates of monoterpene components at conifers. ....	77
Fig. 34. Seasonal composition ratios of emission rates of monoterpene components at broad leaved trees. ....	78

Fig. 35. Emission rates of isoprene from conifers (a) and broad-leaved trees (b). .....	80
Fig. 36. Seasonal variations of emission rates of isoprene for conifers during the sampling period. ....	82
Fig. 37. Seasonal variations of emission rates of isoprene for broad-leaved trees during the sampling period. ....	83
Fig. 38. Diurnal variations of emission rate of isoprene and leaf temperature at broad-leaved trees 13~15. Aug., 2008. ....	85
Fig. 39. Diurnal variations of emission rate of isoprene and PAR at broad-leaved trees 13~15. Aug., 2008. ....	86
Fig. 40. Dependence of emission rate of isoprene on $C_L \cdot C_T$ for broad leaved trees. ....	87
Fig. 41. Comparison of emission rates of monoterpene components at conifers. ....	89
Fig. 42. Comparison of emission rates of monoterpene components at broad-leaved trees. ....	90
Fig. 43. Emission rate of monoterpene components between Iho beach(10 m) and forest(600 m). ....	91
Fig. 44. Comparison of emission factors calculated in this study and quoted from BEIS. ....	101
Fig. 45. Comparison of emissions of monoterpene from conifers and broad leaved trees. ....	103
Fig. 46. Comparison of emissions of isoprene from conifers and broad leaved trees. ....	104
Fig. 47. Cultivated area of conifers and its emission of BVOCs. ....	106
Fig. 48. Area of broad leaved trees. ....	109
Fig. 49. BVOCs emissions according to broad leaved trees. ....	110
Fig. 50. Difference of emissions calculated by this study and BEIS in conifers. ....	113

Fig. 51. Difference of emissions according to species in broad leaved trees.	114
Fig. 52. Comparison of emissions estimated in this study and BEIS.	114
Fig. 53. Emission of monoterpene components in conifers.	115
Fig. 54. Emission of monoterpene components in broad leaved trees.	116
Fig. 55. Monthly variations of monoterpene emissions in conifers(a) and broad leaved trees(b).	117
Fig. 56. Monthly variation of air temperature at Usuam site of AWS in Jeju.	118
Fig. 57. Monthly variations of isoprene emissions in conifers(a) and broad leaved tree(b).	119
Fig. 58. Monthly variations of Temperature at Usuam and solar radiation at Ildodong.	119
Fig. 59. Monthly variations of BVOCs emissions.	120
Fig. 60. The spatial distribution of monoterpene emission in Jeju area.	121
Fig. 61. The spatial distribution of isoprene emission in Jeju area.	122
Fig. 62. The spatial distribution of OVOCs emission in Jeju area.	122
Fig. 63. The spatial distribution of BVOCs emission in Jeju area.	124
Fig. 64. The spatial distribution of AVOCs emission in Jeju area.	124
Fig. 65. The spatial distribution of VOCs(BVOCs and AVOCs) emissions in Jeju area.	125
Fig. 66. The spatial distribution of NOx emission in Jeju area.	126
Fig. 67. Monthly variations of ozone concentrations in 2008.	127
Fig. 68. Monthly variation of ozone concentrations at monitoring sites of Bulkwang, Seoul and Geyang, Incheon in 2008.	127
Fig. 69. Diurnal variations of ozone concentrations in 2008.	129
Fig. 70. Diurnal variations of ozone concentrations at monitoring sites of Bulkwang, Seoul and Geyang, Incheon in 2008.	129
Fig. 71. Daily variation of ozone concentrations at monitoring sites in Jeju area.	135
Fig. 72. Hourly variation of ozone concentrations at monitoring sites	

during Jul. 19~23 in 2008. ....	136
Fig. 73. Hourly variation of wind speed, Sola radiation, air temperature July 19 to July 23, 2008. ....	136
Fig. 74. Air mass back trajectory of 1,500 m and 3,000 m from July 19 to July 23, 2008 at Idodong site. ....	137
Fig. 75. Surface Weather chart from July 19 to July 23, 2008. ....	138
Fig. 76. Wind fields from July 19 to July 23, 2008. ....	139
Fig. 77. VOCs concentrations at Ido-dong in Jeju (1: 29~31 May; 2: 21~23 Aug.) and Bulkwangdong, Seoul in 2007. ....	140
Fig. 78. VOCs concentrations at Ido-dong in Jeju city(A: 29~31 May, B: 21~23 Aug.) and Bulkwangdong (C: yearly average) in 2007. ....	141
Fig. 79. Comparison of concentrations of BVOCs in ambient air at various forests. ....	142
Fig. 80. Hourly variations of VOCs/NO <sub>x</sub> ....	143
Fig. 81. Comparison of the observed and simulated Temperatures at three sites during the episodic days (21~22 Jul., 2008). ....	145
Fig. 82. Comparison of the observed and simulated wind speed at three sites during the episodic days( 21~22 Jul., 2008). ....	146
Fig. 83. Horizontal distributions of the simulated wind field from 0800LST to 2000LST. ....	147
Fig. 84. Horizontal distributions of the simulated temperature from 0600LST to 2100LST. ....	148
Fig. 85. Comparison of the observed and simulated hourly ozone concentration at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri in Case 1 during the episode day(on 22 July 2008). ....	150
Fig. 86. Horizontal distributions of the simulated ozone concentrations from 1000LST to 2000LST at Case 1. ....	151

Fig. 87. Comparison of the observed and simulated hourly ozone concentrations at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri in Case 2 during the episode day(on 22 July 2008). .....	152
Fig. 88. The simulated ozone concentrations based on Case 2.....	154
Fig. 89. Comparison of the simulated hourly ozone concentrations in Case 1 and Case 2 at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri during the episode day(on 22 July 2008) .....	155
Fig. 90. Difference of the simulated hourly ozone concentration between Case 1 and Case 2 at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri during the episode day(on 22 July 2008). .....	156
Fig. 91. Comparison of the simulated hourly ozone concentration according to Case at ozone peak time(1400LST) during the episode day(on 22 July 2008) .....	157

# List of Tables

Table 1. Classification of terpene compounds	5
Table 2. Examples of monoterpenes emitted by vegetation into the atmosphere	7
Table 3. Chemical properties of monoterpene	7
Table 4. Calculated tropospheric lifetimes of biogenic VOCs	17
Table 5. Penetration rates of PAR in each canopy layer	26
Table 6. Distribution ratios of leaf biomass in each canopy layer	27
Table 7. Description of MM5 processing steps	30
Table 8. Description of SMOKE processing steps	35
Table 9. Species names for the CB05 core mechanism	37
Table 10. Forest land area by forest types and age classes in 2008	42
Table 11. Forest land area (%) according to age classes and altitude	43
Table 12. Forest land area of conifers and non-conifers in Jeju area	44
Table 13. Analytical conditions for ATD and GC/MS	54
Table 14. Horizontal and vertical structures of domain for MM5	59
Table 15. Configurations of MM5	60
Table 16. Configurations for CMAQ modeling	62
Table 17. Scenarios of modeling applied in this study	63
Table 18. Comparison of isoprene emission rates for broad-leaved trees	81
Table 19. Leaf mass density(gdw/m <sup>2</sup> ) used in this study	93
Table 20. Classification of species for conifers in this study	94
Table 21. Classification of species for conifers in Korea Forest Service	94
Table 22. Classification of species for broad leaved trees in this study	95
Table 23. Classification of species for broad leaved trees in Korea Forest Service	97
Table 24. Emission factors of conifers used in this study	97

Table 25. Emission factors of broad leaved trees used in this study	99
Table 26. Comparison of emission factors calculated in this study and quoted from BEIS	102
Table 27. Emission factors of grassland used in this study	102
Table 28. BVOCs emissions of conifers estimated in this study	105
Table 29. BVOCs emissions from broad leaved trees estimated in this study	107
Table 30. Emission and composition ratio of BVOCs components according to conifers, broad leaved trees and grassland	111
Table 31. Number of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb in 2008	128
Table 32. Meteorological data in 2008 in Jeju area	130
Table 33. Number of days observed diurnal photochemical ozone pattern among days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb in 2008	132
Table 34. Back trajectory results of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb at Idodong in 2008	133
Table 35. Emissions of NO <sub>x</sub> and VOCs and ratio of VOCs to NO <sub>x</sub>	144

## Summary

The objectives of this study are to characterize the emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emitted from forest in Jeju area and to examine the impacts of these BVOCs into ambient air on the ozone formation. For these purposes, the emission rates for monoterpene and isoprene are measured for ten dominant individuals of conifers and broad-leaved trees, and the CMAQ and MM5 models are used. The research findings from this study are summarized as follows:

The emission rate of monoterpene is significantly higher in conifers ( $0.29\sim 1.24 \mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ) than that in broad leaved trees ( $0.1\sim 0.2 \mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ), whereas the emission rate of isoprene is higher in broad leaved trees than that in conifers. Of all species of trees, *Abies koreana* shows the highest value in the emission rate for monoterpene and *Quercus serrata* also has the highest level in the emission rate for isoprene.

The emission rates of monoterpene and isoprene are the highest in summer season. The peak of emission rates are appeared at the time of 13:00~14:00 when foliage temperature is high and photosynthesis is active. Emission of isoprene is stopped at nighttime due to the absence of light.

There is a great difference between major components of monoterpene according to the species of trees. In particular,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and  $\beta$ -phellandrene are dominant components in *Pinus thunbergii* and *Pinus densiflora* which are in the same genus, d-limonene in *Abies koreana*, and sabinene in *Cryptomeria japonica*. On the other hand, a similar composition of monoterpene components is shown in broad leaved trees.

By the results of computing the emission amount of BVOCs for Jeju area based on the CORINAIR process, Eighty five percentages of monoterpene emission are emitted from conifers and 15% of that are from



broad leaved trees. Most of monoterpene emission is attributed to *Pinus thunbergii* (46.7%) and *Crytomeria japonica* (29.6%). The broad leaved trees have greatly contributed to the emission of isoprene. Especially, it can be seen that *Quercus serrata* plays a dominant role in emission of isoprene.

The total amount of emission of BVOCs is estimated as 3,612 ton yr<sup>-1</sup> in Jeju area. The amount of 1,846 ton yr<sup>-1</sup> (51.1%) is attributed to conifers, 1,620 ton yr<sup>-1</sup> (44.9%) to broad leaved tree, and 146 ton yr<sup>-1</sup> (4.0%) to grassland. Of total emission amount of BVOCs, monoterpene accounts for 32.3% (1,166 ton yr<sup>-1</sup>), isoprene for 28.0% (1,012 ton yr<sup>-1</sup>), and OVOCs for 39.7% (1,434 ton yr<sup>-1</sup>).

The emission amount of BVOCs computed by this study is less by 1,101 ton yr<sup>-1</sup> (31.9%) than that estimated by other previous study. This means that it is important to survey the emission rate at real environment and gather the detailed data for the distribution of local species of trees on target region.

It can be shown in the distribution of BVOCs in Jeju area that BVOCs is emitted 3,000~10,000 kg yr<sup>-1</sup> from an altitude of 500m to the top of Halla Mt. with a dense forest, and less than 1,500 kg yr<sup>-1</sup> below an altitude of 500 m. The emission amount of monoterpene is more than 1,500 kg yr<sup>-1</sup> due to the influence by communities of *Abies koreana* at an altitude of 1,500 m or above and *Pinus thunbergii* and *Crytomeria japonica* at an altitude of 500~700 m. The emission amount of isoprene is 1,500~3,000 kg yr<sup>-1</sup> at an altitude of 700~1,500 m with dense broad leaved trees and very little at an altitude of 1,500 m or above due to the absence of broad leaved trees.

To analyze the impact of emission of BVOCs on ozone formation, the simulation is performed by using CMAQ model according to four scenarios based on weather conditions available to produce higher concentration of

ozone without the influence of outer air mass in Jeju area.

In Case 1 considered the impact of BVOCs emitted from the forests on ozone production, the simulated ozone concentrations are 91~94% of the concentrations actually measured at monitoring sites and diurnal patterns of simulated ozone concentrations are very similar to those of actual measurements of ozone.

In Case 2 without consideration of the impact of BVOCs emitted from the forest, the simulated ozone concentrations are at 71~73% of the concentrations actually measured at monitoring sites. This means that the given conditions for real circumstances is not reflected in these results.

When predicting the ozone concentration by assuming that there will be an increase in the emission of BVOCs from the vegetation in the future, it is predicted that the ozone concentration in the downtown area of Jeju city exceeds the air quality standard of 1-hr average concentration due to the increase in BVOCs emission up to 25% more than the present. In addition, if the emission of BVOCs is increased up to 50% in the future, the results of simulation shows that the areas exceeded the air quality standard of 1-hr average ozone concentration are enlarged to the suburbs of Jeju city and the central area of Seogwipo city.

## I 서론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; VOCs)은 크게 인위적인 배출원에서 배출된 인위기원 VOCs (anthropogenic volatile organic compounds; AVOCs)와 자연 발생원에서 배출된 자연기원 VOCs (natural volatile organic compounds; NVOCs)로 구분할 수 있다. NVOCs의 배출에 대해서는 1970년대부터 알려지기 시작했는데, 나무, 초지와 같은 식물로부터 모노테르펜류, 이소프렌과 같은 화합물이 배출되고 있으며, 이들은 광화학 반응성이 아주 크다는 사실이 밝혀지면서 그 중요성이 인식되기 시작했다.<sup>1)</sup> 식물뿐만 아니라 토양이나 해양에서도 NVOCs가 배출되고 있다.<sup>2)</sup> 대표적인 NVOCs로는 이소프렌(isoprene), 테르펜(terpene), 알코올(alcohol), 카르보닐화합물(carbonyl compound) 등을 들 수 있다. NVOCs의 배출총량은 지구 전체로 1,150 Tg-C/yr 정도로 추정하고 있으며, 인위적인 배출량 160 Tg-C/yr 보다 7배 이상 많은 것으로 추정하고 있다.<sup>2,3)</sup>

NVOCs 중 식물에서 배출되는 VOCs를 총칭하여 식물기원 VOCs (biogenic volatile organic compounds; BVOCs)라고 한다. 반응성이 큰 탄소의 배출원이라는 점에서 중요한 의미를 지닌다.<sup>4)</sup> 식생에서 배출되는 양은 820 Tg-C/yr로 NVOCs의 71 %를 차지하는 것으로 나타났다.<sup>3)</sup> 국내의 경우 BVOCs는 총 431천 톤/년으로 AVOCs의 배출량 (723천 톤/년)의 약 60 % 정도가 배출되는 것으로 추정하고 있다.<sup>5)</sup>

이러한 BVOCs는 삼림육물질로써 인체에는 유익한 작용을 하는 물질로 알려져 있지만<sup>6~8)</sup> 대기화학적 측면에서 보면 유기 에어로졸 (secondary organic aerosol; SOA)의 생성, 산성비 원인물질의 하나인 유기산의 생성, 지구 온실 가스 (알데히드류, 케톤류 등), 특히 오존의 전구물질 (precursors)로서 대기 중 광화학 반응에 의한 오존 증가 등 부정적인 측면도 있다.<sup>4,9~16)</sup> 특히 활엽수에서 주로 배출되는 이소프렌은 광화학적 오존 생성 퍼텐셜 (photochemical ozone creating potential; POCP)이 아주 큰 물질로 알려져 있다.<sup>17)</sup>

제주는 육지의 도시지역과는 달리 AVOCs의 배출량은 적지만 산림이 풍부하

여 산림 식생에서 배출되는 BVOCs는 AVOCs 보다는 상대적으로 풍부할 것으로 예상된다. 따라서 대기 중 VOCs의 농도가 인위적인 배출에 의해서 영향을 절대적으로 받는 대도시 지역과는 달리 제주지역은 BVOCs의 배출이 제주의 대기환경에서는 아주 중요한 역할을 할 것으로 판단된다.

우리나라에서도 BVOCs에 대해 배출속도 추정 및 배출량의 산정을 수행한 바 있는데<sup>5,18~27)</sup> 이들 배출량 산정작업에서는 모두 미국 EPA의 배출계수를 그대로 적용하였으며, 수종별 생체량 자료들도 대부분 외국의 자료에 의존한 것으로 파악되었다. 이처럼 우리의 실제적인 여건을 반영한 실측 배출계수들이 아닌 미국을 포함하여 외국에서 적용하는 많은 자료들을 이용하여 산정한 BVOCs 배출량에 근거하여 오존 생성에의 영향을 평가하고 있으므로 인해 우리의 현실에 관한 정확한 평가를 하는데 한계가 있게 된다.<sup>28~31)</sup> 그러므로 BVOCs의 배출량을 보다 정확하게 파악하기 위해서는 지역에 분포하고 있는 식생종류별로 배출속도 및 엽생체량 등에 대한 정확한 자료를 얻는 것이 필요하다.

대기 중으로 BVOCs가 배출되면 급속히 OH 라디칼 등과 반응하여 RO<sub>2</sub>와 HO<sub>2</sub> 라디칼로 변환되고, 이들 RO<sub>2</sub>와 HO<sub>2</sub> 라디칼들은 O<sub>3</sub> 대신 NO의 산화제 역할을 하여 급속한 O<sub>3</sub> 농도 상승을 일으킨다.<sup>32)</sup> BVOCs의 배출이 오존 생성에 영향을 미치는 범위는 다양하다.<sup>30)</sup> 즉, 산림이 풍부한 강원도 지역인 경우 최대 50 ppb까지 증가하지만 산림이 적은 부산 지역인 경우 이소프렌에 의한 오존 농도는 최대 4 ppb 증가에 그치는 것으로 나타나 식생분포 특성에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다.<sup>29,30,33)</sup> 제주지역에서도 8시간 평균 오존농도가 환경기준을 종종 초과하는 것으로 파악되고 있는데, 2000년대 전반부에는 이도동, 동홍동에서 연간 평균 44회의 초과가 나타났으며, 2000년대 후반부에는 84회로 2배 가까이 초과횟수가 증가하고 있다.<sup>34)</sup>

이처럼 대기화학에 있어서 BVOCs의 중요성에도 불구하고 아직까지 제주지역에서는 BVOCs의 배출특성에 관한 직접적인 연구가 미흡할 뿐 아니라 우리 실정에 맞는 수종별 VOCs 배출계수의 개발 및 배출량 산정도 서둘러야 할 필요가 있다. 그리고 우리의 현실 여건이 잘 반영된 정확한 BVOCs 배출량을 산정하고 이에 의한 국가 및 지역의 오존생성에 미치는 영향을 해석할 필요가 있다.

이를 위해 본 연구에서는 제주지역을 대상으로 BVOCs의 주요 성분으로 알려

진 모노테르펜과 이소프렌의 배출속도를 수종별로 측정하여 BVOCs의 배출 특성을 파악함과 동시에 이를 근거로 배출계수를 산출하고 이를 근거로 제주지역 전체 산림에 의한 BVOCs 배출량 규모와 그 분포특성을 파악하고자 하였다.

또한 광화학수치모델 (CMAQ)과 중규모 기상장 모델 (MM5)을 이용하여 제주 지역에서 BVOCs의 배출이 오존 생성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

## II 이론적 배경

### 1. BVOCs 배출

우리가 나뭇가지나 잎을 자르거나 비비면 식물마다 특유의 냄새가 발산되는데, 이것은 꽃, 줄기, 열매 등 식물 특정 부위에 다량으로 존재하는 정유 (essential oils)라는 물질이 발산되는 것이다.<sup>7,35,36)</sup> 이처럼 식물은 조직내에 isoprene, terpene, alcohols, aldehyde, 케톤, 에스테르, 에테르 등 다양한 성분을 함유하고 있으며 이러한 성분들은 식물의 잎, 줄기, 뿌리 등 다양한 기관에서 함유하고 있다.<sup>37,38)</sup> 이러한 성분들 중 식물체내에 함유된 모든 성분들이 배출되는 것이 아니라 광합성 생성물이면서 휘발성이 강한 terpene류 성분들이 배출되는데, 이들 성분들은 곤충이나 초식 동물의 침입 방지, 상처의 치유, 주변 식물의 확장 방지 등의 원인으로 식물체 밖으로 자연스럽게 배출한다.<sup>39,40)</sup> 이와 같이 자연식생에서 배출되는 휘발성 유기화합물을 총칭하여 BVOCs라고 한다. BVOCs는 네 개의 그룹으로서 isoprene, monoterpene, Other Reactive VOCs (ORVOCs, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>), Other VOCs (OVOCs)로 나뉠 수 있다.<sup>40)</sup> ORVOCs, OVOCs는 대기중 체류시간으로 구분되는데 ORVOCs는 체류시간이 하루 이하인 반면, OVOCs는 하루 이상이다.

#### 가. BVOCs의 종류

BVOCs는 terpene과 isoprene로 분류할 수 있으며 terpene 물질은 자연계에 광범위하게 존재하는 수십, 수백 종의 화학물질의 총칭인데, 주로 식물체내 조직속에 함유된 정유의 성분으로 존재한다.

Isoprene은  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 구조식을 가지는 화합물로, 2-methyl-1,3-butadiene이라고도 한다. 밀도는 0.68정도로 물보다 아주 가벼운 물질로 알코올 등에 잘 녹으며 끓는점은 34℃, 녹는점은 -145.95℃이다.

Isoprene은 식물의 잎에서 광합성 후 생성된 물질들의 합성과 밀접한 관계가 있기 때문에 식물의 잎 안에 저장시키지 않고 엽록소를 통해서 직접 배출되기 때문에 빛과 온도에 가장 민감한 물질이다. isoprene은 강한 햇빛이 존재하는 낮에 광합성 후에 생성되어 곧바로 대기 중으로 배출되는 특징을 갖고 있으며, 햇빛이 제공되지 않으면 isoprene은 생성되지 못하여 수 분 이내에 배출이 중단된다.<sup>41~43)</sup> 식물에서 isoprene 배출에 가장 적당한 온도는 40°C이고, 결국 isoprene의 배출 제한 요인은 빛으로서 식물이 원하는 빛이 접촉되었을 경우 배출하며, 빛의 세기가 증가하면 isoprene의 배출속도가 증가한다. 하지만 빛의 세기가 어느 점에 이르면 더 이상 속도가 증가하지 않는다.<sup>41,42)</sup>

Terpene은 탄화수소 (hydrocarbon)이지만, 알코올, 알데히드 혹은 케톤과 같이 산소를 함유한 화합물 (terpenoids)도 또한 발견되고 있다. 이들 물질은 이소프렌 (isoprene,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ )이라는 탄화수소를 기본 골격으로 지니고 있다. isoprene의 단위구조를 몇 개 가지고 있느냐에 따라서 Table 1와 같이 분류할 수 있다.

Table 1. Classification of terpene compounds

class	number of isoprene unit
hemiterpene	1( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) <sub>n</sub>
monoterpenes	2( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )
sesquiterpenes	3( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ )
diterpenes	4( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ )
triterpenes	6( $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ )
tetraterpenes	8( $\text{C}_{40}\text{H}_{84}$ )
polyterpenes	>10( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) <sub>n</sub>

Terpene은 isoprene과 달리 잎 표면의 기공에서 만들어져 잎과 줄기의 저장소 (Resin duct)에 저장되었다가 배출된다. Monoterpene의 배출량은 isoprene에 비해 기상인자와 빛에 의한 영향은 거의 없고 온도에만 민감하게 반응한다.<sup>44)</sup> 그래서 잎 표면을 덮었을 때 isoprene의 배출량은 줄어들지만, monoterpene의 배출량은 변화가 없고, 줄어든다 하더라도 그 양이 isoprene에 비해 적다.<sup>45)</sup>

Terpene 물질들은 구상나무, 편백나무, 잣나무, 소나무 등의 침엽수에 많이 함유되어 있는데, 향기 좋은 방향성을 지니면서 살균과 살충성, 어떤 것들은 독특한 치료효과도 지니고 있다. 나무에서 분비되는 terpene은 휘발성이기 때문에 공기 중에 쉽게 섞여 있다. 공기 중으로 배출되는 terpene 성분 중 대부분은 monoterpene로서, 이것들은 우리가 흔히 말하는 “삼림욕 물질”인데, 이러한 monoterpene은 소나무뿐만 아니라 잣나무, 삼나무, 편백나무 등에서 다량 배출되는 것으로 알려져 있다.<sup>18,24,46)</sup>

Monoterpene 배출 구성성분들은 수목에 함유 정도에 따라 달라지며 Table 2에 monoterpene 발생빈도에 따른 분류를 하였다.<sup>47)</sup>  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, camphene, myrcene, sabinene,  $\beta$ -phellandrene, 1,8-cineole 등이 주요 배출 성분들이며 종종  $\alpha$ -thujene,  $\beta$ -terpinene  $\alpha$ -terpinene,  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -phellandrene, p-cymene, 2-carene 등이 배출하는 것으로 알려져 있다. 또한 수종에 따라 가끔씩  $\alpha$ -fenchene,  $\beta$ -fenchene  $\delta$ -fenchene,  $\epsilon$ -fenchene, bornylene, alloocimene, methyl chavicol 등이 배출하고 있다. sesquiterpenes로서는 nerolidol, farnesol 등을, 그리고 diterpenes에는 phytol, vitamin A<sub>1</sub> 등을 들 수 있다.<sup>19,23,47)</sup>

주요 monoterpene은 비점이 150~180°C로서 서로 비슷하며 물에는 거의 녹지 않지만 알코올류에는 대부분 잘 녹는다. 그리고 밀도가 0.85 정도로서 물과 섞이지 않고 층을 이루면서 증류수 증류법에 의한 추출이 가능하다.

대표적인 monoterpene 성분들의 종류와 특성을 Table 3에 나타냈다.<sup>48)</sup> Table 3에 나타낸 물질들은 서로 이성질체로서 p-cymene을 제외한 나머지 물질들은 분자량이 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>로 136.24 g으로 같다. 그러나 그 구조가 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 달라서 각각의 물질 특성은 조금씩 다른 것을 볼 수 있다.

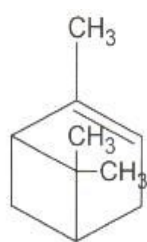


Table 2. Examples of monoterpenes emitted by vegetation into the atmosphere

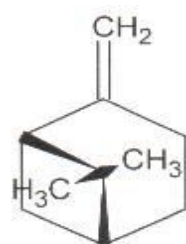
Major	Frequent	Occasional
$\delta^3$ -carene	$\alpha$ -thujene	$\alpha$ -fenchene
d-limonene	tricylene	$\beta$ -fenchene
myrcene	terpinolene	$\delta$ fenchene
$\alpha$ -pinene	$\alpha$ -terpinene	$\epsilon$ -fenchene
$\beta$ -pinene	$\beta$ -terpinene	bornylene
sabinene	$\gamma$ -terpinene	alloocimene
camphene	p-cymene	methyl chavicol
1,8-cineole	$\alpha$ -phellandrene	p-cymen-8-ol
$\beta$ -phellandrene	trans-ocimene	lnalool
	cis-ocimene	2-methyl-6-methylene-1,7-octadiene-3-one
	2-carene	pinocarvone
		verbenone
		fenchone
		thujone
		camphor

Table 3. Chemical properties of monoterpene

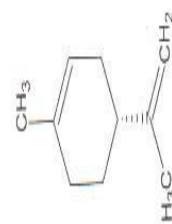
components	chemical formula	molecular weight	boiling point	melting point	density
$\alpha$ -pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	155~156	-62.0	0.858
$\beta$ -pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	164~165	-61.0	0.865
d-limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	175~176	-95.2	0.840
$\alpha$ -terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	173.5~174.8	60~61	0.838
$\gamma$ -terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	183		0.853
camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	159	51~52	0.910
$\delta^3$ -carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	168~169		0.867
$\alpha$ -phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	171~172	125~126	0.846
$\beta$ -phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	171~172	125~126	0.850
myrcene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	165		0.794
sabinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	163~164		0.844
p-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134.21	177	-68	0.857



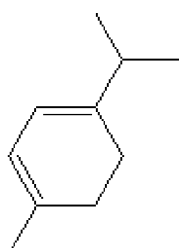
$\alpha$ -pinene



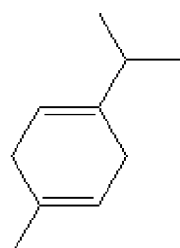
$\beta$ -pinene



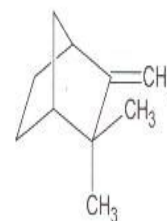
d-limonene



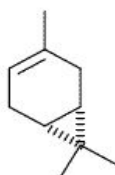
$\alpha$ -terpinene



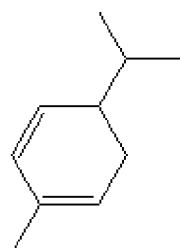
$\gamma$ -terpinene



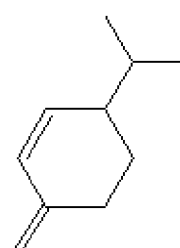
camphene



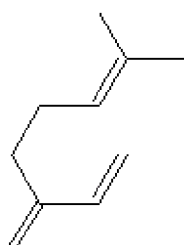
$\delta^3$ -carene



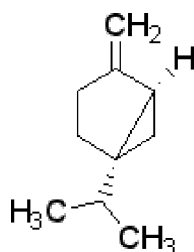
$\alpha$ -phellandrene



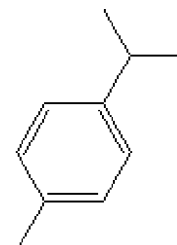
$\beta$ -phellandrene



myrcene



sabinene



p-cymene

Fig. 1. Structural formula of monoterpenes.

## 나. BVOCs 배출 영향인자

BVOCs의 대기 중으로 배출은 식생과 주변 환경의 복잡한 상호작용에 의해서 영향을 받을 뿐 아니라 생리적인 관점 및 생리화학적인 관점으로도 영향을 받는다. 생리적인 관점에서 볼 때 기상인자인 PAR와 온도 등에 의해 BVOCs가 배출하는 것으로 밝혀졌고, 생리화학적인 관점에서는 잎의 구조와 기공의 개폐에 따른 식물체 자체의 동화작용의 영향에 의해서 BVOCs가 배출되는 것으로 알려져 있다. 침엽수는 terpene 등을 잎과 줄기의 저장소에 축적하고 주변 환경, 즉 온도, PAR 등과 같은 기상인자와 이산화탄소나 곤충, 새, 초식동물의 공격, 상처치유, 식물간의 교신, 열적 내성 등 식물 생리나 생태학적 차원에서 BVOCs 물질이 대기 중으로 배출된다.<sup>39,49,50)</sup>

BVOCs의 배출을 제약하는 인자들로서는 생리적 인자들 또는 물리화학적 인자들을 생각할 수 있는데, 생리적 제약요인은 VOCs 전구물질의 효용성(availability)과 속도지배 효소의 최대 활동도(maximum activity)를 결정하는 반면 물리화학적 인자들은 휘발정도(volatility), 잎 속 유기화합물의 상(phase)간의 확산(diffusion), 그리고 잎-대기 경계에서 가스 상 확산(gas-phase diffusion)을 제약하고 있다. 이처럼 VOCs 배출을 제약하는 4가지 대표적인 상황을 Fig. 2에 나타냈다. 전구물질의 효용성은 대부분 빛 의존을 설명하는 반면에 경로 플럭스를 지배하는 효소의 최대 활동도는 이소프렌 배출에 있어서 농도의존성을 제어하고 있다. 이러한 시나리오에 있어서 전구물질의 생성은 물질 A<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>보다 많고, 높은 효소의 총 함량과 활동도로 인해 물질 I<sub>2</sub>의 배출속도에 비해 I<sub>1</sub>의 배출속도가 더 크게 나타남을 볼 수 있다. 그리고 휘발성(volatility)은 비산소 치환 monoterpene과 같은 소수성(hydrophobic) 화합물의 배출을 변경시키는 반면 기체상 확산(gas phase diffusion)은 메탄올, 포름알데하이드 그리고 formic acid와 같은 수용성 화합물의 배출을 강하게 억제할 수 있다. 그리고 화합물 C<sub>1</sub>은 높은 휘발성을 지니면서 화합물 합성속도에 있어 변화에 즉각적으로 반응하는 반면에 휘발성이 다소 낮은 물질인 C<sub>2</sub>에 대한 합성속도와 배출속도 사이에 상당한 시차(time lag)가 존재하고 있다. 화합물 D<sub>1</sub>은 화합물 D<sub>2</sub>보다 통상적인 액체상 농도에 대한 보다 큰 기체상 부분압을 제공하고 있는데 이는 화합물

D<sub>1</sub>의 배출에 대해서 기공의 무감각함을 말하는 것이다.<sup>51)</sup>

BVOCs 배출에는 생리적인 면과 생리화학적인 부분에서 영향을 받을 뿐만 아니라 기상요소, 식물들의 교신에 의한 영향 또한 받는다. 기상요소 변화가 BVOCs의 배출속도, 증기압, 대기로의 확산 정도에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 즉, BVOCs 배출은 식물의 생리현상 및 기상요소, 교신 등 복합적인 영향으로 이루어진다.<sup>39)</sup>

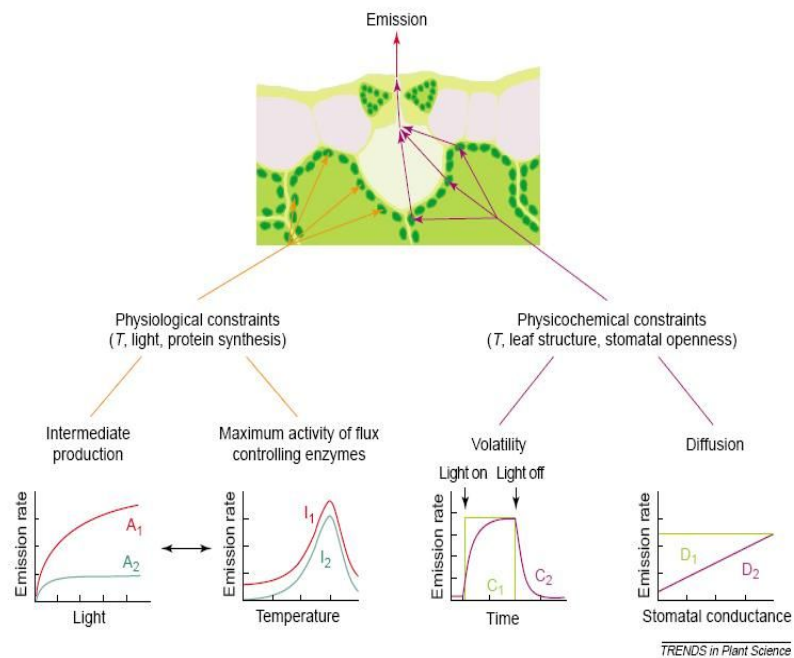


Fig. 2. Four representative situations in which the BVOCs emission is constrained by different limitation.<sup>51)</sup>

### 1) 온도

BVOCs 배출속도는 잎 온도에 의해 지배되지만 잎 온도는 외부의 기온과 아주 밀접한 관계가 있다. 따라서 기온이 올라가면 잎 온도도 같은 패턴으로 증가하며 반대로 내려가면 비슷한 시간대에 내려간다. 여름철 태양복사선이 많을 때 잎의 표면온도는 직접적인 태양복사에 의해 대기보다 다소 높고, 그늘진 곳에서는 비슷하거나 낮은 것으로 알려져 있다. 궁극적으로 식물의 BVOCs 배출에 관한 온도 의존성은 잎 온도에 의해 결정된다.

잎 온도는 식물의 잎 안쪽 기공 등 저장소로부터 BVOC가 휘발되는 정도를 조절하는데 온도가 높고 빛이 강하면 휘발되는 양이 많아지고 온도가 낮으면 휘발

되는 양이 감소한다. Monoterpene은 잎 표면에서 만들어져 기공을 통해 저장되었다가 배출되므로 배출량이 빛의 영향을 적게 받는다.<sup>32,52,53)</sup> 반면에 isoprene은 광합성을 하는 과정에 생성되는 부산물로서 잎 안에 저장되지 않고 잎의 표면을 통해 바로 배출되어진다. 그래서 잎 표면을 일시적으로 덮어 빛을 차단하였을 때 isoprene의 경우 배출량이 눈에 띄게 빨리 줄어들지만 monoterpene의 경우는 짧은 시간 동안은 변동이 거의 없으며 줄어드는 양도 또한 isoprene에 비해 적다.<sup>44)</sup>

이러한 온도 의존성은 온도가 증가할수록 잎 표면의 증기압이 상승하여 BVOCs 배출량이 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>43,54~59)</sup> Monoterpenes의 배출은 보통 온도가 상승하면서 지수 함수적으로 상승하는 경향을 보이며, 살아있는 식물과 죽어있는 식물에서 비슷한 경향을 보인다. 이는 식물에서의 monoterpene 배출은 식물의 생리적 현상에 의한 역할이 그다지 크지 않은 것을 말해준다. 반면에 isoprene의 배출은 35~40°C에서 정점을 이룬 후에는 급속히 하강한다. 이는 광합성이 활발하게 일어날 수 있는 생리적 조건이 맞는 최적의 잎 온도에서 isoprene 배출이 최대를 나타내는 것으로서 monoterpenes과는 비교가 된다. 즉, 높은 온도에서는 식물의 호흡과 광합성을 억제시키기 때문에 낮은 온도를 유지하기 위해서 BVOCs를 배출함으로써 식물 자신에게 좋지 않은 조건을 해소시켜 스스로를 보호한다.<sup>39,60,61)</sup>

하루 중에서 BVOCs 배출량의 변동은 온도와 광합성유효광 (photosynthetically active radiation; PAR)이 최대 시점인 12시에서 13시에서 BVOCs 배출량의 최대를 보이는 알려져 있다.<sup>37,62,63)</sup>

## 2) PAR(Photosynthetically Active Radiation)

식물이 광합성을 하는 동안 식물들은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 400~700 nm 범위의 전자기복사선 스펙트럼내의 에너지를 이용한다. 이 범위의 복사선을 광합성유효광량 흔히 PAR라고 한다. 이는 에너지 단위 ( $\text{watts m}^{-2}$ ) 혹은 PPF (photosynthetic photon flux density)로써 측정할 수 있다. 여기서 PPF는 단위 면적당 단위시간당 quanta(photon)의 단위를 지닌다. 가장 널리 이용되는 단위로서는  $\mu\text{mol-quanta m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 이다.

PAR는 monoterpene의 배출과는 크게 상관성이 없다고 알려져 있으나 isoprene

은 광합성 정도에 따라 배출량이 달라지므로 광합성유효광의 유입량이 절대적인 영향을 미친다. Isoprene은 햇빛이 존재하는 낮에 광합성 후에 생성되어 곧바로 대기 중으로 배출되는 특징을 갖고 있으며 햇빛이 제공되지 못하면 생성하지 않는다.<sup>2,43,64)</sup> 식물에 빛을 쏘이면 빛의 세기에 비례하여 isoprene 배출속도가 증가하지만 빛의 세기가 어느 점에 이르면 더 이상 isoprene 배출속도가 증가하지 않는 경향을 보인다. 보통 광합성유효광량이  $500 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  이하에서 isoprene 배출속도에 큰 영향을 주지만 그 이상에서는 PAR가 증가하더라도 배출속도의 증가는 거의 미미하다.<sup>2)</sup>

PAR는 일사 중 가시광선 영역에 해당되는데 통상 일사량과 밀접한 관계가 있다. 따라서 일사량과 PAR 사이의 상관성을 알아보기 위해 여름철에 태양광이 비교적 많은 낮에 PAR 측정장비와 일사량계를 이용하여 침엽수와 활엽수에 대해서 비교실험을 한 결과를 Fig. 4에 나타냈다.<sup>48)</sup> 이 결과는 물론 PAR와 일사량의 감응하는 파장대가 완전히 일치하지 않아 정확한 비교는 곤란하지만 일사량과의 상관성을 이해하는 데는 도움이 된다. PAR은 일사량에 대해 50% 정도인 것으로 알려져 있으나,<sup>5)</sup> Fig. 4에 의하면 여름철과 가을철의 광합성유효광량은 일사량에 비해 약 38% 정도로 측정되어져 통상 알려진 것보다 다소 낮은 것으로 분석되었다. 그러나 그 변동 패턴은 일사량 변동과 아주 흡사한 변동경향을 보였다.

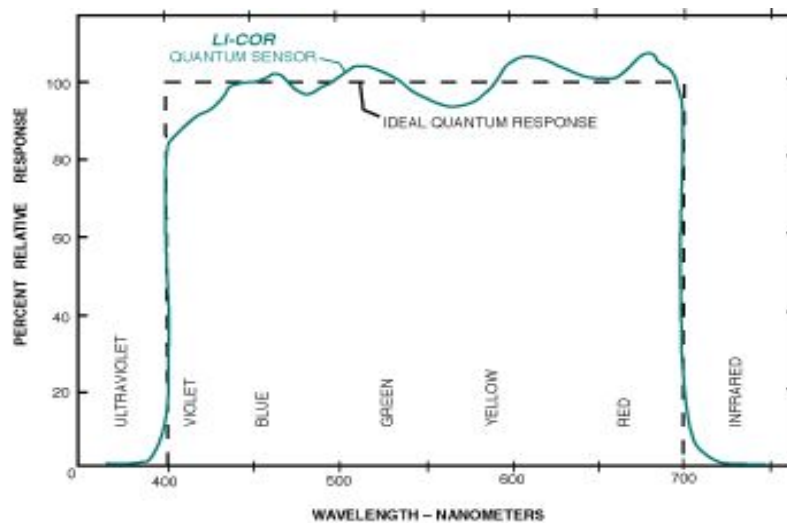


Fig. 3. Range of PAR(Photosynthetically Active Radiation).

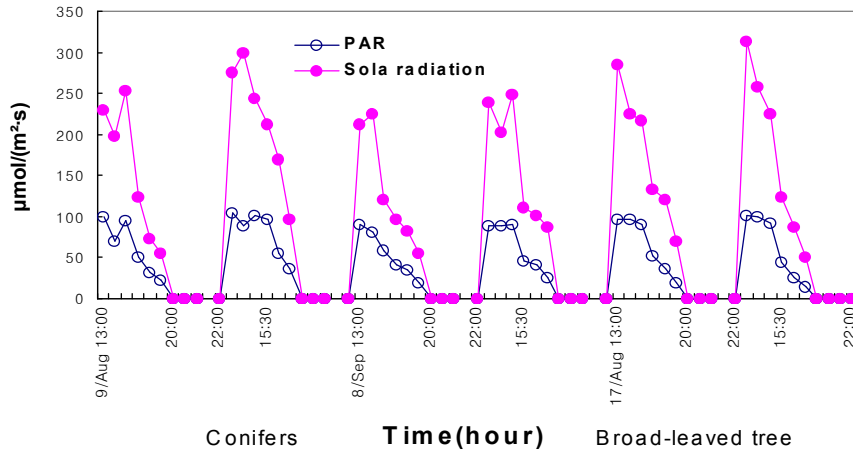


Fig. 4. Comparison of PAR and solar radiation in conifers and broad-leaved tree.

### 3) 습도

일반적으로 상대습도는 isoprene이나 terpene의 배출에 대한 영향이 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>41,42,49)</sup> 그렇지만 상대습도가 높아지면 BVOCs의 농도가 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 식물들이 자기 자신을 지키려는 방어 능력과 관련이 있다. 만약 수분이 충분하여 상대습도가 높으면, 식물은 자기 스스로 높은 온도와 열을 내릴 수 있을 것이다. 다시 말해 BVOCs가 많이 배출되는 조건인 높은 온도와 강한 빛을 충분한 수분으로 인해서 해소시킬 수 있을 것이고, 식물들은 높은 온도를 견디기 위해서 BVOCs를 배출할 필요가 없게 되어 배출량이 줄어든다. 반대로 수분이 부족하면 식물은 잎 안에서 광합성과 호흡이 천천히 감소하고 엽록소가 감소하게 될 것이다. 따라서 높은 온도와 강한 빛 등의 기상상태를 쉽게 해소시키지 못하여 BVOCs의 배출량은 많아질 것이다.<sup>60)</sup> Figure 5는 공기 중 VOCs 농도와 상대습도 사이의 상관관계를 나타낸 것으로,<sup>60)</sup> 수분이 충분한 경우 식물이 열을 해소시키기 쉬워서 높은 온도에 저항하기 위해 VOCs를 배출할 필요가 없게 된다. 즉, 식물은 높은 온도와 강한 빛 등과 같은 환경적인 상태가 스트레스가 되어 그 것을 해소하는 방법으로 더 많은 BVOCs를 더 많이 배출하는 것으로 생각된다.

하지만 상대습도의 증가가 BVOCs의 배출을 증대시키는 방향으로 기여하는 연

구 결과들도 있고<sup>62,65,66)</sup> 이에 대한 정확한 메커니즘이 규명되지 않아 결론을 내리기는 곤란하다.

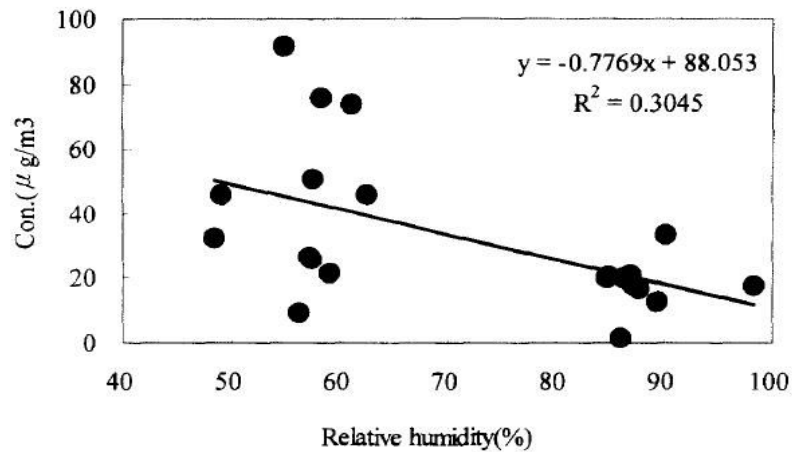


Fig. 5. The relationship between concentration of VOCs and relative humidity.

#### 4) 이산화탄소

식물로부터 BVOCs의 배출을 제어하는 다른 인자로서 CO<sub>2</sub> 농도를 들 수 있는데 대기중 CO<sub>2</sub> 농도는 수목에서 배출되는 isoprene의 배출에 영향을 주게 된다.<sup>67)</sup> 영향을 주는 과정을 살펴보면, 우선 CO<sub>2</sub>는 식물의 엽록체 속으로 흡수되기 위해서 잎의 기공을 통해 잎 안으로 들어가 엽육조직의 세포벽과 세포막을 통과한 후 세포질에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 형태로 녹아 잔류하게 된다. 그리고 식물의 엽록소 안에서 isoprenoid 중간체와 isoprene의 전구체인 glyceraldehyde-3-phosphate 화합물을 생성한다.<sup>51,67)</sup>

식물의 광합성시에만 생성되는 isoprene의 제한 요소로는 CO<sub>2</sub>와 햇빛 모두 해당된다. 대부분의 녹색식물은 대기 중의 CO<sub>2</sub> 농도가 증가하면 광합성량이 증가한다. 햇빛의 양과 온도가 적합할 때는 CO<sub>2</sub>가 광합성 제한 요소가 된다. isoprene 배출속도는 CO<sub>2</sub>농도가 50~600 ppm까지는 일정한 반면 50 ppm 이하와 750 ppm 이상에서는 감소하는 경향을 보인다.<sup>62)</sup>

Figure 6은 CO<sub>2</sub>와 온도 그리고 광합성, BVOCs 배출속도 등과의 상호 연관성을 나타낸 것이다.<sup>67)</sup> CO<sub>2</sub> 농도가 증가하면 온도 상승과 활발한 광합성으로 식물



의 생산성이 증가한다. 온도 증가는 BVOCs 배출량을 증가시키고, 식물의 생산성도 증가시킬 수 있을 것이다. 증가된 식물 생산성은 또한 BVOCs 배출량을 증가시킬 수도 있을 것이다. 증가된 BVOCs는 에어로졸의 생성과 성장을 증진시키고 더불어 에어로졸과 CCN (cloud condensation nuclei)의 농도를 증가시킬 것이다. 에어로졸과 CCN 농도 증가는 빛을 우주로 반사시켜 온도를 감소시킬 것이다. 이와같이 온도 등 CO<sub>2</sub>와 상호 연관성을 전체적으로 볼 때, CO<sub>2</sub> 증가는 BVOCs 배출량을 증대를 초래할 것이다.<sup>67)</sup>

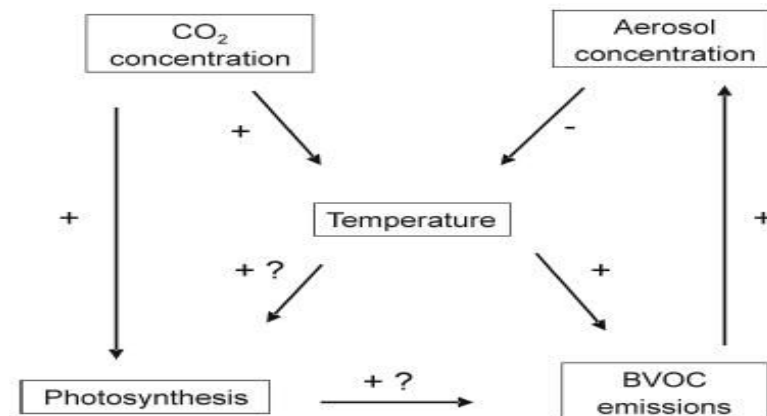


Fig. 6. Schematic of coupling of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, assimilation of carbon by vegetation productivity, emission of BVOCs and aerosol particle concentration with atmospheric temperature.

## 2. BVOCs의 대기에서의 역할

### 가. BVOCs의 영향

식물에서는 아주 다양한 유기화합물이 방출된다. 이들 BVOCs은 대기에서 아주 반응성이 크다. 이들의 대기 화학은 alkenes의 대기 화학과 대체로 유사하다.

이들 분자들은 C=C 이중 결합이 존재하기 때문에 OH radicals와의 통상적인 반응 이외에 O<sub>3</sub>와 NO<sub>3</sub>에 의해 공격받기 쉽다는 것이다.

OH, NO<sub>3</sub>, 그리고 O<sub>3</sub>와의 반응으로 인해 유기 화합물의 대류권에서의 수명들은 OH, NO<sub>3</sub>, 그리고 O<sub>3</sub>에 대해서 추정된 주변 대류권 농도를 속도상수 자료들과 결합하여 추산할 수 있다. 몇몇 식물기원 탄화수소들을 포함한 많은 유기 화합종의 대류권 내 수명은 이들 기체상 반응에 관해서 Table 4에 주어져 있다.<sup>68)</sup> 중요한 사항은 식물 기원 탄화수소들, 특히 isoprene과 monoterpene 등은 OH radical, 오존 및 기타 산화제와 반응성이 매우 높고 수명이 짧으며, 대기 중에서 다른 AVOCs보다 더 빠르게 광화학 산화반응을 한다. 낮 동안에는 OH radical과 오존과의 반응들이 상당히 중요하고, 야간에는 NO<sub>3</sub> radical과의 반응이 중요하다. isoprene은 오존과 OH·와의 주요 산화 반응을 통해서 CO<sub>2</sub>가 생성되므로 결국 isoprene의 산화과정은 전 지구적 이산화탄소의 발생원으로서 역할을 하고 있다.<sup>69,70)</sup> 또한 isoprene과 terpene은 보통 한낮의 OH·을 소멸시키는데 각각 55% 및 25%의 역할을 한다고 알려져 있다.<sup>71)</sup> 이로써 보면 isoprene과 terpene은 대기의 산화능력에도 상당한 기여를 함을 알 수 있다.

Isoprene은 오존생성잠재력이 109.2로서 대기에서 오존을 가장 많이 생성하는 물질 중의 하나로 알려져 있다.<sup>17)</sup> isoprene의 다른 이름은 2-methyl-1,3-butadiene이다.

Isoprene-OH 반응은 거의 전부가 C=C 이중 결합에 OH radical이 첨가되면서 진행된다. Formaldehyde, methacrolein (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CHO), 그리고 methyl vinyl ketone (CH<sub>2</sub>=CHC(O)CH<sub>3</sub>)은 OH-isoprene 반응의 주요 생성물인 것으로 실험실에서 확인된 바 있다. Isoprene에 대해서 OH 공격이 시작되면 말단 탄소 원자(1 혹은 4)에 OH가 첨가되어 6가지 allylic radicals를 생성한다. 이어진 O<sub>2</sub>의 첨가는 OH 그룹에 대한 β 혹은 δ 중 어느 탄소 원자에서 일어난다. β-첨가는 단분자 분해를 수행하고, δ-첨가는 이성질체화하거나 혹은 O<sub>2</sub>와 반응하게 된다.

Isoprene-O<sub>3</sub> 반응은 C=C 이중 결합에 오존이 초기 첨가되면서 진행되어 두 가지 1차 ozonides를 생성하는데, 각각은 carbonyl과 biradical 생성물의 두 가지 조합(set)으로 분해된다. 이러한 반응기작은 formaldehyde, methacrolein, 그리고 methyl vinyl ketone의 생성과 일치한다. 다른 O<sub>3</sub>-alkene 반응에서처럼

isoprene-O<sub>3</sub> 반응 당 약 0.27 OH 분자 정도로서 상당한 OH radicals의 생성이 관찰된다.<sup>72,73,74)</sup>

Table 4. Calculated tropospheric lifetimes of biogenic VOCs

BVOCs	Lifetime due to reaction with		
	OH <sup>a</sup>	O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>c</sup>
isoprene	1.8 hr	1.2 days	1.7 days
camphene	3.5 hr	18 days	1.5 days
2-carene	2.3 hr	1.7 hr	36 min
δ3-carene	2.1 hr	10 hr	1.1 hr
d-limonene	1.1 hr	1.9 hr	53 min
myrcene	52 min	49 min	1.1 hr
ocimene	44 min	43 min	31 min
α-phellandrene	35 min	13 min	8 min
α-pinene	3.4 hr	4.6 hr	2.0 hr
β-pinene	2.3 hr	1.1 days	4.9 hr
sabinene	1.6 hr	4.5 hr	1.1 hr
α-terpinene	31 min	3 min	4 min
γ-terpinene	1.0 hr	2.8 hr	24 min
terpinolene	49 min	17 min	7 min
1,8-cineole	1.4 days	>110 days	16 yr
p-cymene	1.0 days	330 days	2.7 yr

<sup>a</sup> 12-hr daytime OH concentration of  $1.5 \times 10^6$  molecule/cm<sup>3</sup> (0.06 ppt)

<sup>b</sup> 24-hr average O<sub>3</sub> concentration of  $7 \times 10^{11}$  molecule/cm<sup>3</sup> (30 ppb)

<sup>c</sup> 24-hr average NO<sub>3</sub> concentration of  $2.4 \times 10^7$  molecule/cm<sup>3</sup> (1 ppt)

Isoprene-NO<sub>3</sub> 반응은 C=C 이중 결합에 NO<sub>3</sub>가 첨가되면서 진행되는데, 4-위치에의 첨가보다는 1-위치에 훨씬 우세하게 첨가된다. 실험실에서의 생성물 자료와 일치하는, NO<sub>3</sub> + isoprene은  $\cdot \text{OOCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 의 생성을 포함

하고 있는데, 이 생성물은 NO의 존재 하에서는 그에 상응하는 alkoxy radical을 생성한다. 이 alkoxy radical은 산소와 반응하여  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)=\text{CHCHO}$ 와  $\text{HO}_2$ 를 생성할 수 있으며,  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  그룹에서 수소 원자가 추출함으로써, 혹은  $-\text{CH}_3$  그룹에서 수소 원자를 추출함으로써 이성질체가 된다. 이로써  $\text{C}_5$ -hydroxynitrato carbonyls 혹은 formaldehyde 더하기  $\text{C}_4$ -nitrato carbonyl이 일어나도록 한다.<sup>75)</sup>

#### 나. 오존 생성에서 VOC와 NO<sub>x</sub>의 역할

##### 1) VOC/NO<sub>x</sub> 비율의 중요성

오존 생성에 관련된 화학에 있어서 OH radical은 핵심적인 화학종이다. VOC-OH 반응은 산화 과정을 촉발시킨다. VOCs와 NO<sub>x</sub>는 OH에 대해 서로 경쟁을 하게 된다. VOCs/NO<sub>x</sub> 농도 비율이 높을 경우에 OH는 주로 VOCs와 반응할 것이며, 낮은 농도 비율에서는 NO<sub>x</sub> 반응이 우세할 수 있다. VOC : NO<sub>2</sub> 농도 비가 특정한 값을 보일 때, OH는 VOC 및 NO<sub>2</sub>와 동일한 속도로 반응한다. VOCs-OH 속도상수들은 각 VOCs의 화학종에 따라 다르므로, 이 값은 존재하고 있는 특정한 VOC 혹은 VOCs의 혼합에 따라 좌우된다.<sup>76)</sup>

도시에서의 평균 VOC-OH 속도상수 (약  $3.1 \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1}\text{min}^{-1}$ )에 대한 주위 대기 조건에서의 OH-NO<sub>2</sub> 속도상수(대략  $1.7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )의 비율은 약 5.5이다. 따라서 VOC : NO<sub>2</sub> 농도비가 대략 5.5 : 1일 때, VOC와 NO<sub>2</sub>의 OH와의 반응속도는 동일하다. 만일 이 비가 5.5 : 1 보다 작으면, NO<sub>2</sub>-OH의 반응이 VOCs-OH의 반응을 지배하게 된다. OH-NO<sub>2</sub> 반응으로 VOC 산화과정에서 OH를 제거하여 더 이상 오존 생성이 일어나지 못하게 한다. 반면 이 비가 5.5 : 1을 초과하면 OH-VOCs와 보다 더 잘 반응하므로 최소한 새로운 radical의 생성이나 파괴는 없어진다. 그러나 실제적으로는 OH-VOC 반응들에 의해 생성된 중간 생성물의 광분해로 인해서 오존 생성을 가속시키는 새로운 radical이 생성된다.<sup>76)</sup>

VOCs와 NO<sub>x</sub>가 혼재하는 곳에서 OH는 VOCs 보다는 NO<sub>2</sub>와 약 5.5 배 더 빠르게 반응하기 때문에, 계에서 NO<sub>x</sub>는 VOCs 보다 더 빠르게 제거될 것이다. 새

로운  $\text{NO}_x$  배출이 없으면, 계내의 반응이 진행됨에 따라  $\text{NO}_x$ 는 VOCs에 비해 더욱 빠르게 고갈될 것이다. 그리고 순간적인 VOC :  $\text{NO}_2$  비율은 시간에 따라서 증가할 것이다. OH- $\text{NO}_2$  반응에 의해  $\text{NO}_x$ 가 연속적으로 제거됨으로 인해 궁극적으로는  $\text{NO}_x$  농도가 충분히 낮아지게 되고 OH가 VOCs와 보다 더 잘 반응하여 오존 생성 순환이 잘 유지된다.

오존 생성에 있어서  $\text{NO}_x$ 의 기본적인 역할은 CO 산화 메카니즘에서 분명하게 알 수 있다. 예를 들면, 낮은  $\text{NO}_x$  한계에서 ( $\text{NO}_x$  limited), 오존 생성의 속도는 [NO] 증가에 따라서 선형적으로 증가하고, 그 속도는 [CO]에는 독립적이다. 높은  $\text{NO}_x$  한계에서 ( $\text{NO}_x$  saturated), 오존 생성의 속도는 [CO]에 따라 증가하지만, [ $\text{NO}_x$ ]가 증가함에 따라서는 오히려 감소한다. 높은  $\text{NO}_x$  한계에서 보면, 가용한  $\text{NO}_x$ 가 충분하므로  $\text{NO}_x$  증가함에 따라 OH+ $\text{NO}_x$  종결반응의 속도는 증가하는데, 계로부터  $\text{HO}_x$ 와  $\text{NO}_x$  모두를 제거하고, OH- $\text{HO}_2$  순환을 제한하며, 그렇게 됨으로써  $\text{O}_3$  생성의 속도는 감소한다.

어떤 주어진 VOC의 수준에서, 오존이 최대 양으로 생성되는  $\text{NO}_x$  농도가 존재한다. 즉, 최적 VOC :  $\text{NO}_x$  비가 존재한다. 이 최적 비율보다 낮은 비율에서  $\text{NO}_x$  증가는 오존 감소로 이어진다. 반대로 최적 비율보다 큰 비율에서는  $\text{NO}_x$  증가는 오존 증가를 초래한다.

## 2) 오존 등농도선

VOC와  $\text{NO}_x$ 의 초기 농도에 대한 오존 생성의 의존성에 대해서는 ozone isopleth diagram이라는 수단으로서 자주 표현된다. 이러한 diagram은 초기 VOC와  $\text{NO}_x$  농도의 함수로서 달성된 최대 오존 농도에 대한 등농도선(isopleth)을 작성한 것이다. 이 diagram은 초기 VOC와  $\text{NO}_x$  농도를 변화시키면서 대기 내에서 일어나는 VOC/ $\text{NO}_x$  화학반응 메커니즘으로 행한 많은 시뮬레이션을 통해서 얻어진 최대 오존 예상치 (peak 1-hr  $\text{O}_3$ )를 나타내는 등농도선으로 만들어진다. 이 결과들은 Fig. 7에서처럼 2차원 등농도선의 형태로 자주 나타낸다.

실제로 이러한 등농도선은 통상 EKMA 모델과 같은 컴퓨터 모델들을 사용하여 만들어진다. Fig. 7(a)에서는 좌표축에 나타낸 VOC와  $\text{NO}_x$ 의 초기 농도에서 기체 혼합물에 빛을 조사하여 생성된 최대 오존을 나타낸 것이다. Fig. 7(b)는

동일한 자료들을 3차원으로 반영한 것이다. Fig. 7(b)에서 “오존 언덕 (ozone hill)”의 전체 모양은 오존을 제어하는 데 있어서 VOC 제어가 가장 효과적일지 혹은  $\text{NO}_x$  제어가 가장 효과적일지, 아니면 양자 모두 제어하는 것이 가장 효과적일지를 검사하는데 있어서 유용하다. 따라서 점 A에 대응하는 높은  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비에 있어서는, 선 AB를 따라서 일정  $\text{NO}_x$ 에서 VOC 만 감소하면 단지  $\text{O}_3$  감소는 느리게 된다. 그러나 선 AC를 따라서 즉, 일정 VOC에서  $\text{NO}_x$ 를 감소하게 되면 오존 언덕에서 굴러 내려가는데 아주 효과적이 된다. 따라서 이런 경우에 오염된 공기의 화학은  $\text{NO}_x$ -limited이며,  $\text{NO}_x$  제어가 가장 효과적이다. 높은  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비를 보이는 영역으로는 대표적으로 교외지역, 시골지역, 그리고 풍하 지역을 들 수 있을 것이다.

낮은  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비, 즉 점 D는 수많은 주요 도시지역에서 발견된 오염된 공기에서 전형적으로 발견되고 있다. 여기서 선 DE를 따라서 일정한  $\text{NO}_x$ 에서 VOC를 감소시키면 오존 언덕을 굴러 내려오게 한다. 그러나 선 DF를 따라서 일정 VOC에서  $\text{NO}_x$ 를 감소시키면 실제적으로 초기에 능선에 도달할 때까지 오존에 대해서는 증가를 초래한다.

이러한 복잡한 거동은 몇 가지 효과 때문인데, 첫째, 오존과 NO의 반응은 대단히 빠르므로 높은  $\text{NO}_x$  농도에 의해서  $\text{O}_3$ 은 효과적으로 소모된다. 예를 들면 이른 아침에서 오전 중에 CO와  $\text{NO}_y$ 는 배출로 인해 증가되는데 반해 오존은  $\text{O}_3$ -NO 반응으로 인해 거의 0으로 까지 감소한다. 낮은  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비에서  $\text{NO}_x$ 에 대한  $\text{O}_3$ 의 반응에 관한 두 번째 이유는  $\text{NO}_x$  농도가 이처럼 높으면  $\text{NO}_2$ 는 OH 라디칼과의 반응에 있어서 VOC와 경쟁을 한다. 이는 VOC의 연쇄산화를 종결짓고  $\text{O}_3$  생성이 없이 계로부터  $\text{NO}_2$ 를 제거한다. 이는 OH 라디칼을 직접 측정하게 됨으로써 확인되고 있다. OH 농도는 약 1~2 ppb까지 농도가 증가함에 따라서 증가하지만 그 이후로는  $\text{OH}+\text{NO}_2$  반응 때문에 감소한다. 이는  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비의 함수로써 Fig. 7에 나타낸 오존 등농도선과 유사한 OH 농도에 관한 등농도선의 모델 계산과도 일치한다. 높은  $\text{NO}_x$ -낮은 VOC 영역에 있어서 예상된 OH 농도는  $\text{NO}_x$ 가 증가함에 따라서 감소한다. 결국  $\text{VOC} : \text{NO}_x$  제어에 있어서의 유효성은  $\text{VOC}/\text{NO}_x$  비에 결정적으로 좌우된다는 것이다.

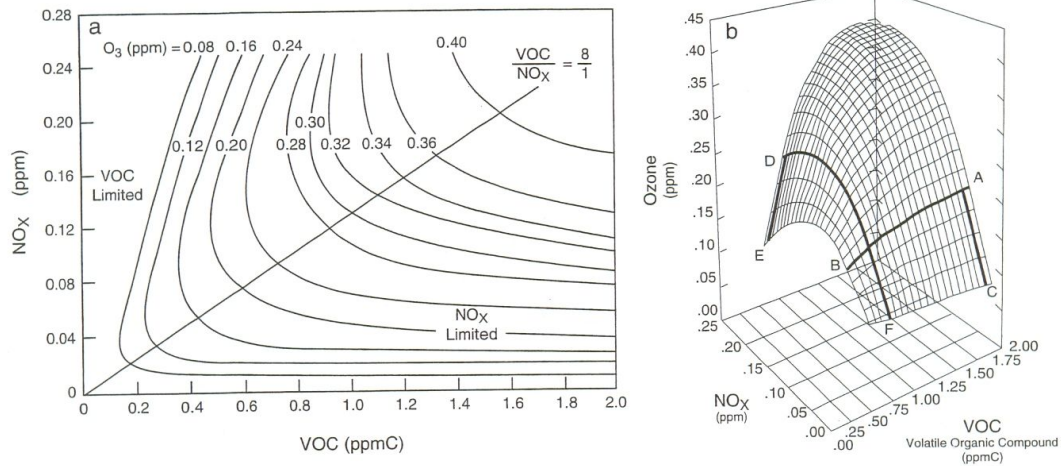


Fig. 7. Typical peak ozone isopleths generated from initial mixtures of VOC and NO, in air: (a) Two dimensional depiction generated from the EKMA model: (b) three dimensional depiction.

### 3. BVOCs 배출속도 및 배출량

식물로부터 배출하는 휘발성유기화합물을 측정하기 위해서는 여러 방법들을 활용되고 있는데, 이 중에서 앞에서 휘발되는 휘발성유기화합물질을 나무가 스트레스를 받지 않으면서 효과적으로 채취할 수 있는 챔버(chamber)를 이용하는 방법과 미기상학적인 방법을 이용하는 방법이 있다.<sup>18,77,78)</sup> BVOCs는 기상환경, 스트레스 등에 민감하기 때문에 충분한 시료 채취가 가능한 챔버 방식을 대부분 이용하고 있다.

#### 가. BVOCs의 채취 원리 및 방법

산림 중의 침엽수와 활엽수에서 직접 배출되는 BVOCs를 측정하는 방법은 2가지 방식으로 구분할 수 있는데, 하나는 직접 수목의 가지를 밀봉 용기 또는 챔버에 넣고 발생하는 휘발성물질을 채취하는 방식이며, 다른 하나는 수목의 잎을 대상으로 미기상적 변화를 이용하여 휘발성물질을 간접적으로 산출하는 방법이다. 주로 전자의 챔버 또는 용기를 이용하는 방식이 널리 이용되고 있다.

나무의 전체 혹은 일부를 밀봉할 수 있도록 적당한 재질과 크기로 설계 및 제작하고 여기에 정제된 공기를 일정량씩 지속적으로 유입시키면서 유출부에서 펌프를 이용하여 동일한 유량을 배출시켜 챔버 내의 압력 변화 방지하고 동시에 챔버 내 농도가 정상상태에 도달되면 바이패스 관을 통해 흡착튜브 (Tenax, Cabotrap 등)에 VOCs를 채취하는 방식이다. 1990년대 이전에는 챔버 내에서 이러한 dynamic flow을 형성하지 않고 있을 밀봉만 하여 BVOCs을 채취하였기 때문에(static chamber) 정상상태의 확인이 곤란하여 적절한 채취시기를 설정할 수 없어 정확도가 상대적으로 낮았다. 정제된 공기 대신에 챔버 외부의 공기를 직접 유입시키고 유출입구에서 BVOC 농도를 측정하여 농도차를 이용하여 배출속도를 추정하는 경우도 있다.

챔버의 모양과 재질은 다양하게 구현할 수 있지만 궁극적으로 챔버 내에서 발생된 휘발성물질의 원활한 혼합과 화학적, 물리적 반응에 의한 손실량을 최소화 하는 것이 최선이다. 챔버 골격과 무게를 고려하여 아크릴 재질을 많이 사용하고 있으나 아크릴 재질 자체에서 휘발성물질이 배출될 가능성이 있어 이를 방지할 수 있는 방법들을 강구해야 한다.

우리나라에서는 BVOCs 배출속도에 대한 연구가 미미한 실정이며 직사각형의 아크릴 내부를 tedlar 재질로 처리하여 제작하여 사용한 적이 있으나 직사각형 구조인 관계로 균일 혼합에 문제가 있을 것이라고 판단된다.<sup>18)</sup> 또한 시료채취용 tedlar bag 자체를 이용하여 dynamic flow through 방식으로 제작하였으나 MFC를 사용하여 안정적인 흐름형성이 가능할 것으로 보이지만 이 역시 fan을 장착하지 않아 챔버 내부에서 균일 혼합에 다소 문제점이 있는 것으로 판단된다.<sup>77)</sup> 또한 외부 구조가 견고하지 않은 tedlar bag이라 대기압과 비교하여 양압이나 음압이 발생하였을 경우나 부주의에 의한 챔버의 변형, 파열 가능성이 있을 수 있는 것으로 보이며, 챔버내 외부 환경을 재현하기 어려운 조건이다.

BVOCs 배출속도를 측정하는 다른 방법으로서 미기상학적인 방법을 이용하고 있다. 미기상학적인 방법은 미기상학적인 표면층 이론(surface layer theory)을 이용하는 것으로서 균일한 평면 배출원 위의 VOC 농도 구배와 온도, 풍속, 수증기 농도 구배를 동시에 측정하여 BVOCs를 측정하는 방식이다. 고전적인 미기상학 방법인 eddy correlation method가 있으며 이러한 미기상학적 방법의 장점은



측정결과가 그 지역의 대표 값으로 사용할 수 있다는 이점이 있으나 채취 대상 휘발성물질을 아주 빠른 시간내에 채취해야하기 때문에 시료를 충분히 채취할 수가 없어 측정결과에 정확도가 다소 떨어지는 단점이 있다. 최근에는 단점을 다소 보완한 REA(relaxed eddy accumulation technique)을 사용하여 측정한 사례가 있다.<sup>78)</sup>

#### 나. BVOCs의 배출속도 계산

산림 현장에서 채취하여 분석된 BVOCs의 배출속도는 다음과 같은 관계식으로 계산할 수 있다. 이 식은 실측한 BVOC의 농도, 챔버의 유입 체로 공기 유량과 잎 건조량 (total dry weight of leaves)과 관련된다.

$$ER (\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}) = \frac{\text{total flowrate (L hr}^{-1}) \times \text{sample concentration } (\mu\text{g L}^{-1})}{\text{total dry weight of leaves (gdw)}} \quad (1)$$

이 식은 대상 나무 가지에서 배출되는 실측 BVOCs의 배출속도이며 건조량은 시료 채취가 이루어진 나뭇가지를 절단한 후 생체 중량을 측정하고 80℃ 오븐에서 36시간 건조시킨 후 항량이 되었을 때 측정된 값이다.<sup>5)</sup>

Monoterpene의 표준 배출속도는 실측에 의한 배출속도와 환경보정의 관계식에서 계산되며, 관계식은 다음과 같다. Enclosure chamber를 이용, monoterpene의 배출속도를 추정하는 계산식은 잎 온도에 의존하는 식이며 지수함수식으로서 표현된다.<sup>41,42)</sup>

$$ER = ER_s \cdot \exp[\beta(T-T_s)] \quad (2)$$

ER: 잎온도 T(K)에서 monoterpene 배출속도,  $\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$

ER<sub>s</sub>: T<sub>s</sub>에서 monoterpene 표준 배출속도,  $\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$

β= 경험계수, 0.09

T= 잎온도, K

T<sub>s</sub>= 표준 온도, 303K

Isoprene 표준 배출속도는 실측에 의한 배출속도와 빛과 온도의 변화에 따른 보정계수( $C_L$ ,  $C_T$ )와의 관계식에서 계산되며, 관계식은 다음과 같다. Isoprene 보정계수는 일사량보정계수( $C_L$ )와 온도보정계수( $C_T$ )가 동시에 영향을 미치며 isoprene의 표준 상태의 배출속도는 아래의 산정식에 의하여 산출된다. 이소프렌 발생속도의 빛 의존성은  $200\sim 600 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  범위에서 최대의 의존도를 나타내며 광합성유효광이  $600 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  이내이면서 일온도  $40^\circ\text{C}$  정도까지는 온도와 광합성유효광의 증가가 isoprene 배출속도 증가에 동시에 영향을 주지만 광합성유효광이  $600 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  이상에서는 온도 의존성이 강하다.<sup>41,42)</sup>

$$ER = ER_s \cdot C_L \cdot C_T \quad (3)$$

$$C_L = \frac{a C_{L1} L}{(1 + a^2 L^2)^{1/2}} \quad (4)$$

$$C_T = \frac{\exp[C_{T1}(T - T_s)/RT_s T]}{1 + \exp[C_{T2}(T - T_M)/RT_s T]} \quad (5)$$

ER : 일온도 T(K)에서 isoprene 배출속도,  $\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$

ER<sub>s</sub> : T<sub>s</sub>(30°C), PAR flux( $1,000 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )에서 isoprene 표준배출속도,  $\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$

C<sub>L</sub> : 광보정 계수

C<sub>T</sub> : 온도보정계수

a = 경험계수, 0.0027

C<sub>L1</sub> = 광보정 경험계수, 1.066

L = PAR flux ( $\mu\text{mol-photon m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )

R = 이상기체상수,  $8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

C<sub>T1</sub> =  $95,000 \text{ J mol}^{-1}$

C<sub>T2</sub> =  $230,000 \text{ J mol}^{-1}$

T<sub>s</sub> = 표준온도, 303 K

T<sub>M</sub> = 온도 경험계수, 314 K

T = 일온도, K

#### 다. BVOC 배출량 산정

자연식생에 의한 VOC 배출량은 Guenther 등<sup>3)</sup>이 제시한 방법을 이용하여 산정하고 있으며, 미국이나 유럽의 배출량 산정방법은 다음의 산정식을 기반으로 하여 개발되었다.

배출량은 표준조건 (30°C, 1000  $\mu\text{mol-photon s}^{-1}\text{m}^{-2}$ )에서 제시된 수종별 평균 배출 포텐셜을 환경조건에 따라서 보정하는 방법으로 산정한다.

$$ER_i = \sum_{j=1}^n [A_j \times FF_j \times EF_{ij} \times F(S,T)] \quad (6)$$

$ER_i$  : 각 화학종(i)에 대한 배출속도,  $\mu\text{g hr}^{-1}$

$A_j$  : 각 식생 유형(j)에 대한 식생 면적,  $\text{m}^2$

$FF_j$  : 각 식생 유형(j)에 대한 잎밀도 계수,  $\text{g-leaf m}^{-2}$

$EF_{ij}$  : 각 화학종(i) 및 식생 유형(j)에 대한 배출계수,  $\mu\text{g g-leaf}^{-1}\text{hr}^{-1}$

$F(S,T)$  : 태양복사(S), 잎온도(T)에 대한 환경보정계수, unitless

##### 1) BEIS를 이용한 배출량 산정

미국 NCAR (National Center for Atmospheric Research)에서는 자연 식생의 배출량 산정방법으로 Guenther 등<sup>2,3)</sup>이 제안한 방법에 기초하여 BEIS2 (Biogenic Emission Inventory System), 수정된 BEIS2, GLOBEIS를 개발하여 사용하고 있다. 본 모델들은 isoprene, monoterpene, other VOCs로 계산할 수 있으며, 3가지 모델의 차이는 각 모델들의 isoprene 배출량 계산에 이용되는 수관층(canopy) 모델의 차이로 구분된다. 따라서 각 모델에 따른 배출량 산출결과는 isoprene 배출량에는 영향을 주지만 monoterpene, other VOCs의 배출량에는 영향을 주지 않는다. 수정된 BEIS2는 수관층 모델에 사용되어지는 광감소계수와 평균 잎 기울기의 코사인 값을 임의로 지정할 수 있다. GLOBEIS는 BEIS2에서 사용되는 식생, 운량 또는 PAR, 온도 등의 자료 외에 엽면적지수(LAI, Leaf Area Index), 풍속, 습도, PDI (Palmer Drought Index), 과거 24시간, 48시간, 360시간 평균 온도 등의 입력자료가 추가로 필요하다. 이러한 자료들은 시간에 따른 일면적 변화, 잎의 온도, 지역의 건조상태, 과거의 온도에 의한 영향 등을 고려할

수 있다. 하지만 국내의 자료 부족으로 수정된 BEIS2, GLOBEIS 모델은 사용할 수 없다.

Isoprene의 배출은 광합성유효광(PAR)와 직접적인 관계가 있으며, BEIS2에서는 isoprene의 배출량을 추정하기 위해서 격자별로 PAR의 값이 반드시 필요하다. 하지만 산림지역에서 격자별로 PAR 실측치가 없기 때문에 MM5의 모델결과인 운량을 이용하여 PAR를 추정하고 있다.<sup>2,3)</sup>

산림의 수관 표면에 도달하는 빛의 양은 수관층을 통과하면서 감소하게 되는데 BEIS2에서는 이러한 광량의 감소를 추정하기 위해 simple canopy 모델을 이용하고 있다.<sup>2,3)</sup> Simple canopy 모델은 수관층을 5개의 층(layer)으로 구분하고 광량 보정인자( $C_L$ )를 계산한다. 여기서 상기의 식 (7)의 광량 보정인자는 각 층의 광량보정인자의 합으로서 각 층의 광량보정인자는 Table 5와 Table 6의 층별 PAR 투과율과 잎생체량의 분포비율을 고려하여 계산한다.<sup>2,3)</sup>

$$C_L = \sum_{i=1}^5 C_L(i) \quad (7)$$

$$C_L(i) = F(PAR_i, SLW_i)$$

$$PAR_i = PAR \times \exp\left[-E_L \times LAI \times \frac{(2i-1)}{10}\right]$$

$PAR_i$  : canopy layer(i)에서 광합성유효광( $Wm^{-2}$ )

PAR : canopy 표면에서 광합성유효광( $Wm^{-2}$ )

$E_L$  : canopy를 통과한 PAR의 소멸계수(0.28~0.84), BEIS2에서 0.42 사용

LAI : leaf area index(소나무, 활엽수, 기타 침엽수 : 각각 3, 5, 7 사용)

i : canopy 층의 수 (i=1,2,3,4,5)

Table 5. Penetration rates of PAR in each canopy layer

Layer	Pinus	Other conifers	Broad leaved trees
1	0.88	0.75	0.81
2	0.69	0.41	0.53
3	0.53	0.23	0.35
4	0.41	0.13	0.23
5	0.32	0.07	0.15

Table 6. Distribution ratios of leaf biomass in each canopy layer

Layer	Pinus	Other conifers	Broad leaved trees
1	0.2	0.2	0.27
2	0.2	0.2	0.21
3	0.2	0.2	0.18
4	0.2	0.2	0.17
5	0.2	0.2	0.17

## 2) CORINAIR을 이용한 배출량 산정

유럽의 식생에서 배출되는 휘발성물질 배출량 산정 방법은 Guenther 등<sup>2,3)</sup>이 제안한 방법을 일부 수정하여 Isoprene 배출량 산정시에 사용하고 있으며 다음과 같은 가정을 기초로 하고 있다.

- 1) 낮 시간 동안에  $C_L = 1$ 을 부여하고, 밤 시간에는 0를 부여한다.
- 2) 매 시간별 기온 대신 월평균 주간 온도를 이용한다.
- 3) 수관층의 일사량 및 온도는 수관층 표면의 일사량 및 기온과 동일하다고 가정

CORINAIR 배출량 산정방법은 환경부의 대기보전정책수립지원시스템 (Clean Air Policy Support System; CAPSS)에서 사용하는 방법으로 우리나라에서 식생 배출량 산정시에 공식적으로 사용하고 있다.

Isoprene, monoterpenes, OVOC의 월별 배출량은 다음의 식을 이용하여 산정한다. 월평균 일조시간의 경우, 기상청 관측 자료에서 월별 평균 일일 일조시간을 산출하여 배출량 산정에 반영한다. 기상인자를 적용하는 방법은 기상관측지점이 위치한 시군에 대해서는 해당 기상관측지점의 자료를 적용하며, 기상관측지점이 없는 경우에는 인접한 기상관측지점의 자료를 활용한다. BVOC 배출계수는 USEPA에서 개발하여 이용하고 있는 BEIS에서 제공하는 자료를 이용하고 있다.

$$E(\text{isoprene}) = \sum_{m=1}^2 \varepsilon \cdot D \cdot A \cdot \gamma_{\text{iso}}(T_m) \cdot N_d(m) \cdot N_L(m) \quad (8)$$

$$E(\text{monoterpenes}) = \sum_{m=1}^2 \varepsilon \cdot D \cdot A \cdot \gamma_{\text{mt}}(T_m) \cdot N_d(m) \cdot 24 \quad (9)$$

$$E(\text{OVOC}) = \sum_{m=1}^2 \varepsilon \cdot D \cdot A \cdot \gamma_{\text{ovoc}}(T_m) \cdot N_d(m) \cdot 24 \quad (10)$$

E (isoprene): 각 수종들의 isoprene emission flux,  $\mu\text{g m}^{-2}\text{month}^{-1}$

E (monoterpene): 각 수종들의 monoterpene emission flux,  $\mu\text{g m}^{-2}\text{month}^{-1}$

E (OVOC): 각 수종들의 OVOC emission flux,  $\mu\text{g m}^{-2}\text{month}^{-1}$

$\varepsilon$ : 각 수종들의 표준 배출속도,  $\mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$

D: 수종들의 잎밀도 계수,  $\text{gdwm}^{-2}$

A: 각 식생 유형의 면적,  $\text{m}^2$

$\gamma_{\text{iso}}, \gamma_{\text{mt}}, \gamma_{\text{ovoc}}$ : 태양복사(S)와 온도(T)에서 환경계수, unitless

$N_d$ : 월의 일수 (day)

$N_L$ : 하루중 월평균 일조시간 (hr)

$T_m$ : 월평균 기온,  $^{\circ}\text{C}$

수목별 및 지역의 BVOCs 배출량을 계산하기 위해서는 잎 생체량 정보가 반드시 필요하다. 잎 생체량은 크게 LAI와 비엽중량(SLW)을 이용하거나 상대생장법을 이용하여 조사할 수 있다. 하지만 상대생장법은 표본 조사구(20m×20m 혹은 30m×30m)내 표본목을 선정하여 줄기, 가지, 잎, 수피의 일부를 직접 채취하여 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시켜 건조지수 산출과 이를 생중량에 적용시켜 전체 건중량을 계산하지만 실측하는데 많은 어려움이 따른다.

LAI(leaf area index)는 엽면적지수로서 지표면적에 대한 모든 잎의 누적면적 비율을 나타내고 SLW(specific leaf area)는 비엽중량으로서 단위 잎면적당 무게( $\text{g}/\text{m}^2$ )로 표현되며 잎 생체량은 다음 식에 의해 계산할 수 있다.

$$\text{잎 생체량} (\text{g dw m}^{-2}) = \frac{\text{m}^2 - \text{leaf}}{\text{m}^2 - \text{area}} (\text{LAI}) \times \frac{\text{gdw}}{\text{m}^2 - \text{leaf}} (\text{SLW}) \quad (11)$$

상대생장식은 잎 생체량의 정보를 확보하는데 많은 생중량을 측정하고 별목한 후 줄기, 수피, 가지 잎을 이용하여 모든 수목에 대하여 적용 및 산출한다. 잎 생체량정보는 국내 일부와 외국의 일부자료가 있으나 외국의 자료는 토양환경, 기후, 품종의 차이 등에 의해 많은 생체량 차이를 보일 것으로 판단된다. 그래서 잎 생체량정보는 국내의 정보를 이용하는 것이 바람직하다.

배출원 분류체계는 중분류까지 CORINAIR 분류체계를 따르지만, 식생종류에 따른 소분류체계는 우리나라 현존식생도에서 제공하는 수준에 따라 구분한다. 우리나라에서는 자연식생에 의한 VOC 배출량을 산정할 때 사용하는 배출계수들은 USEPA에서 개발하여 이용하고 있는 BEIS서 제공하는 자료를 이용하고 있다.

#### 4. 고농도 오존 해석을 위한 모델

##### 가. 중규모 기상모델(MM5)

MM5는 1970년대 초기에 미국의 기상연구소(National Center for Atmospheric Research)와 펜실베니아 주립대학이 공동 개발한 중규모 기상 모델의 5세대 모델로써 이후 지속적으로 개선되어 온 모델이다.

MM5 모델은 최대 9개의 계산영역을 가진 복합 등지 격자계(nested grid system)을 수용할 수 있다. Figure 8은 MM5의 구성도이며 각 구성에 대한 세부 사항은 Table 7에 나타냈다. Figure 8과 Table 7에서 보면 기본적으로 지형 및 토지이용자료를 이용한 도메인 생성 과정 (TERRAIN)과 기상자료를 일정한 등압면의 수평 격자점 자료로 내삽하는 과정 (REGRID), 관측자료를 내삽하는 과정 (LITTLER\_R), 연직 좌표계인 시그마 좌표로 연직내삽 과정 (INTERPF), 분석된 자료를 수치 적분하여 기상상태 모사과정 (MM5), 결과를 그림으로 표출과정 (GRAPH, RIP)으로 구분할 수 있다.

연직 층의 수는 보통 10~40 정도로 한다. 이중 상호 작용 등지 격자계에 대하여 그 비율은 3:1이며 큰 영역에서 경계값을 통하여 그 값이 작은 영역으로 전달되며 작은 영역에서의 값이 피드백과정을 통하여 큰 영역 값으로 전달되면서 상호 전달된다.<sup>79)</sup>

Figure 9은 MM5 모델의 수평격자체계인 Arakawa B grid를 나타낸 것으로서 온도, 비습 등의 스칼라 변수는 cross(×)에서, 동서바람성분(U) 및 남북바람성분(V)은 dot(○)에서 정의된다. Fig. 10은 MM5 모델의 연직격자를 나타낸 것이다.

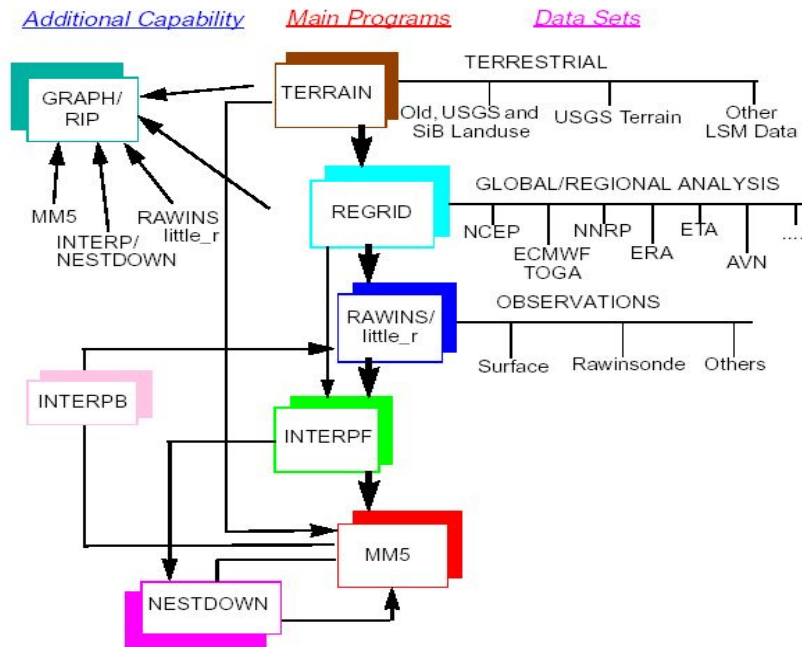


Fig. 8. Flow chart of the MM5 modeling system.

Table 7. Description of MM5 processing steps

Processing	Description
TERRAIN	Yield domain using data of terrain and land use
REGRID	Interpolation of weather data into horizon grid point data of isobaric surface
LITTLE_R	Interpolation of observed data
INTERPF	Vertical interpolation of sigma coordinate
MM5	Simulation of weather condition based on observed data
GRAPH, RIP	Display of results with graph



연직좌표는 지형을 따라 설정되며 하층부에서는 지형의 영향을 받고 상층부로 갈수록 평평한 것으로 정의된다. 무차원인  $\sigma$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma = (P - P_{\text{top}}) / (P_{\text{surf}} - P_{\text{top}}) \quad (12)$$

여기서 P : 기압

$P_{\text{top}}$  : 모델 상부경계면의 기압

$P_{\text{surf}}$  : 지표면의 기압

모델의 최상위층면은  $\sigma$ 값이 0의 값을 갖고 지표면은 1의 값을 갖으며, 대기경계층에서의 분해능은 상층보다 조밀하게 하고, 연직 층의 수는 보통 10~40정도로 한다. 이중 상호 작용 등지 격자계에 대하여 그 비율은 3:1이며 큰 영역에서 경계값을 통하여 그 값이 작은 영역으로 전달되며 작은 영역에서의 값이 피드백 과정을 통하여 큰 영역 값으로 전달되면서 상호 전달된다.<sup>79)</sup>

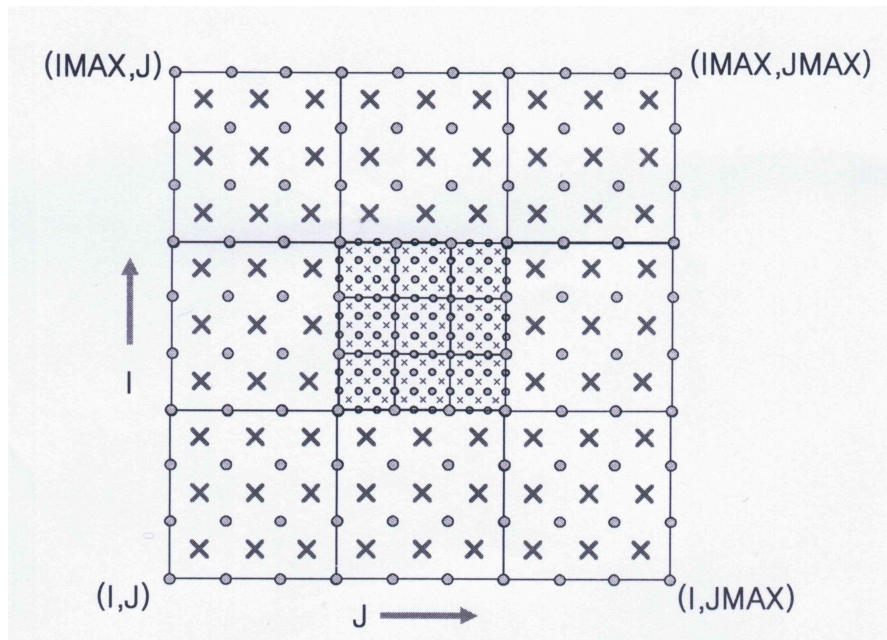


Fig. 9. The horizontal Arakawa B-grid staggering of the dot ( $\circ$ ) and cross( $\times$ ) grid point.

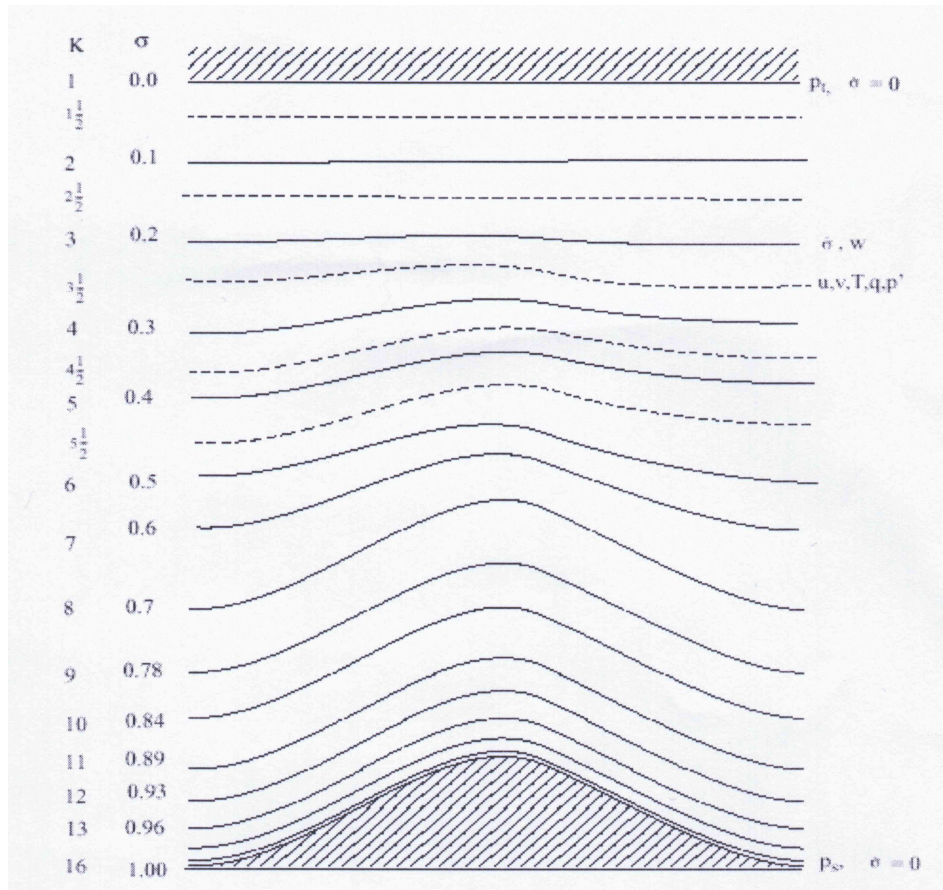


Fig. 10. Schematic representation of the vertical structure of the model.

#### 나. CMAQ (Community Multiscale Air Quality) 모델

대기오염모델의 제 1세대 모델인 Gaussian model은 1960년대 말부터 미국 등에서 개발되기 시작하여 수 km에서 수십 km정도 규모에서 오염원의 영향을 빠르고 간단하게 예측할 수 있도록 개발된 모델이지만 배출량과 기상장의 변화를 고려할 수 없다는 단점이 있다. Eulerian model은 도시규모에서 지역규모까지의 범위에 적용이 가능하고 화학반응을 고려할 수 있기 때문에 현재까지 다양한 모델들이 개발, 적용되고 있으며, 대표적인 Eulerian model로는 ROM (Regional Oxidant Model), RADM (Regional Acid Deposition Model), UAM (Urban Airshed Model)이며 2세대 모델이라 할 수 있다. 이러한 2세대 모델들은 충분히

모듈화되어 있지 않아 모델의 서브 프로그램간의 교환 및 새로운 서브프로그램의 추가, 삭제 등에 많은 시간과 노력이 필요하다. 또한 대용량화된 모델 출력자료에 대한 접근 및 처리가 쉽지 않다는 점 등 한계를 보이고 있다.<sup>80)</sup>

기존 대기오염모델의 단점을 보완한 제 3세대 모델인 CMAQ을 USEPA에서 1998년 6월에 공식 발표하였고, 개발이 활발하게 지속되고 있는 모델이다. CMAQ은 Eulerian model에 기초한 3차원 광화학 모델로 기존의 Eulerian model과 다르게 모듈구조로 되어 있다는 장점을 가지고 있으며, 각 서브 프로그램들 사이에 그리고 각 전처리 단계간의 상호 호환이 쉽게 이루어진다. 또한 국지규모에서 지역규모까지 동시에 모델링이 가능하고 황화합물이나 오존화합물은 물론 에어로졸도 동시에 고려할 수 있다는 특징을 가지고 있다.<sup>80)</sup> CMAQ 모델은 NOAA의 국립기상청 NWS(National Weather Service)가 1시간 오존 평균 농도를 실시간 예측하는데 사용되고 있으며, 우리나라 국립환경과학원에서 대도시 광화학 대기오염 평가에 사용한 바 있다.<sup>81)</sup>

CMAQ은 5개의 전처리 모델과 1개의 주모델인 화학·수송모델 (CCTM: CMAQ Chemical Transport Model)로 구성되어 있다. 전처리 모델은 기상장 처리모델인 MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor), 배출량 처리모델인 SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emission Model), 광해리율 산출모델인 JPROC (Photolysis Rate Processor), 초기조건을 생성하는 ICON (Initial Conditions Processor), 경계조건을 생성하는 BCON (Boundary Conditions Processor)으로 구성되어 있다 (Fig. 11).

#### 1) CCTM 화학·수송모델

CCTM은 CMAQ의 화학반응과 수송의 주 모델이다. CCTM은 수평·수직적인 이류(horizontal·vertical advection and diffusion), 이류 과정계산에서 질량보존 적용, 수평·수직 확산, 가스상 화학반응 계산, 액상 반응 및 cloud mixing 고려, 에어로졸 역학과 크기 분포 고려, 플룸 화학반응 효과 고려, 에어로졸의 침적 속도 추정, 광해리율 계산, 기여도 분석 등을 고려할 수 있다. 그리고 JPROC 처리 모델을 실행하여 대상기간 동안의 광해리율을 산출하고, ICON과 BCON의 전처리 모델을 실행하여 모델링 영역의 초기조건 농도와 경계조건 농도를 산출하고

이를 광화학 확산모델인 CCTM에 입력한다. 기상모델인 MM5에서 생성된 기상 자료는 MCIP의 처리과정을 거쳐 CCTM에 입력하고 SMOKE 모델에서 산출된 시간별, 격자별 배출량 자료를 CCTM에 입력한다. CCTM은 이러한 입력자료를 이용하여 3차원 이류 확산 방정식을 계산하여 3차원 공간의 매시간별 오염물질의 농도를 산출한다.

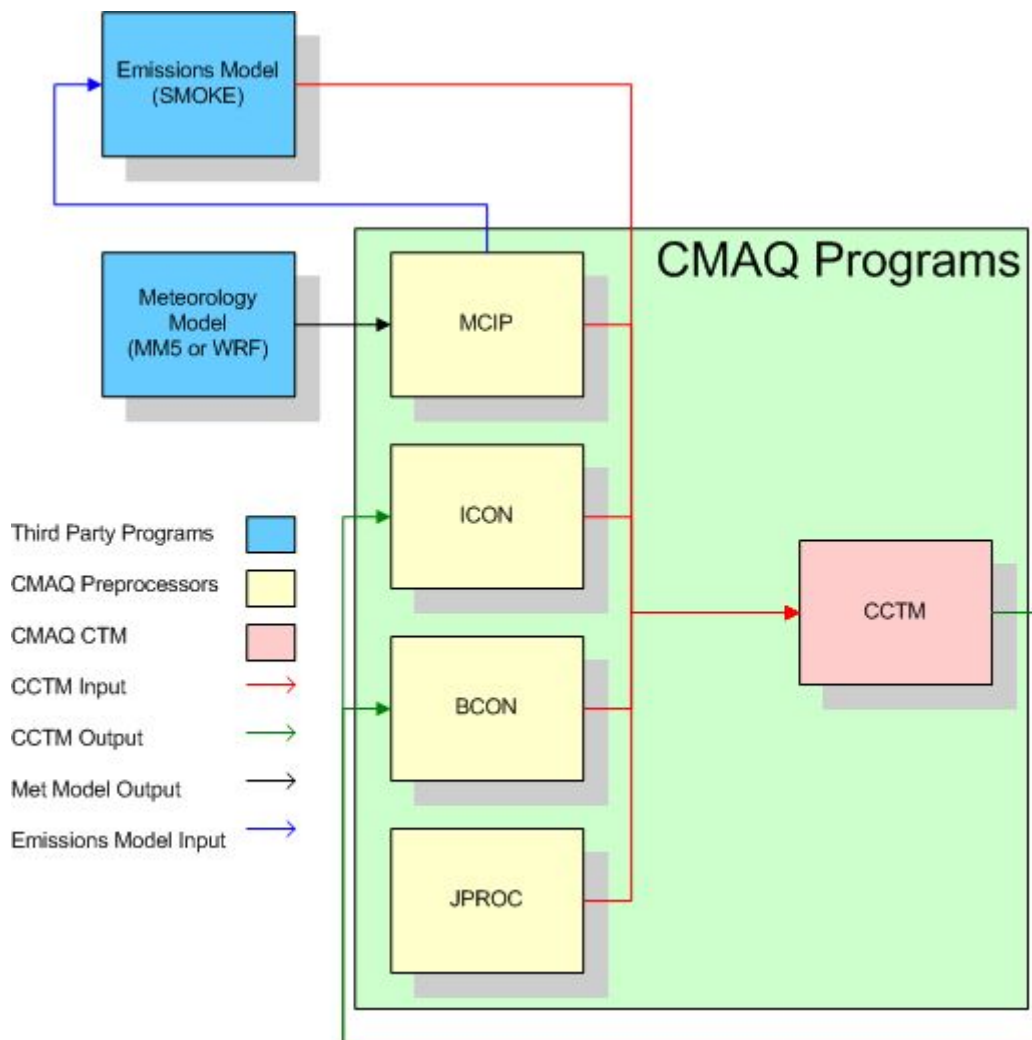


Fig. 11. Flow chart of the CMAQ modeling system.

## 2) SMOKE 배출모델

SMOKE 배출모델은 1996년 미국 노스캐롤라이나 주립대학에서 개발되어 1999

년부터 미국 EPA에 의해 재개발되었으며, SMOKE에 대한 개요를 Table 8에 나타내었다. Version 2.1부터는 도로이동오염원 처리에 있어서 습도자료를 사용하여 보다 실제에 가까운 배출특성을 고려할 수 있도록 개선되었다. SMOKE는 CO, NO<sub>x</sub>, VOCs, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 등의 가스상 물질과 PM<sub>2.5</sub>나 PM<sub>10</sub> 등의 입자상 물질 뿐만 아니라 수은, 카드뮴, 벤젠, 포름알데히드의 독성물질도 처리가능하다.

Table 8. Description of SMOKE processing steps

Processing	Description
Inventory Import	Import of inventory data
Gridding	Matrix set for space distribution
Speciation	Speciation of inventory pollutants into model species appropriate for mechanism asked in models
Temporal	Time distribution of annual inventory data into time data required for model
Laypoint	Calculating of smoke ascending for all the point source
Land use Import	Import of land use data for the treatment of natural source
Meteorology Adjustment	Producing of natural emission data by grid, time, model species using weather data of temperature, climate, amount, etc
Merge	Merging of data with the data produced in each step into the type of air quality model data

### 3) JPROC 광해리울 산출모델

JPROC 광해리울 산출모델은 CCTM의 광화학 반응 메커니즘의 선정과 입력 자료의 생성을 담당한다. 반응 메커니즘은 CB-05와 SAPRC-99를 사용할 수 있으며 본 연구에서는 CB-05를 사용하고 있다. Figure 12에 JPROC 모델을 중심으로 입력자료, 컴파일과정 그리고 출력과정을 나타냈다.

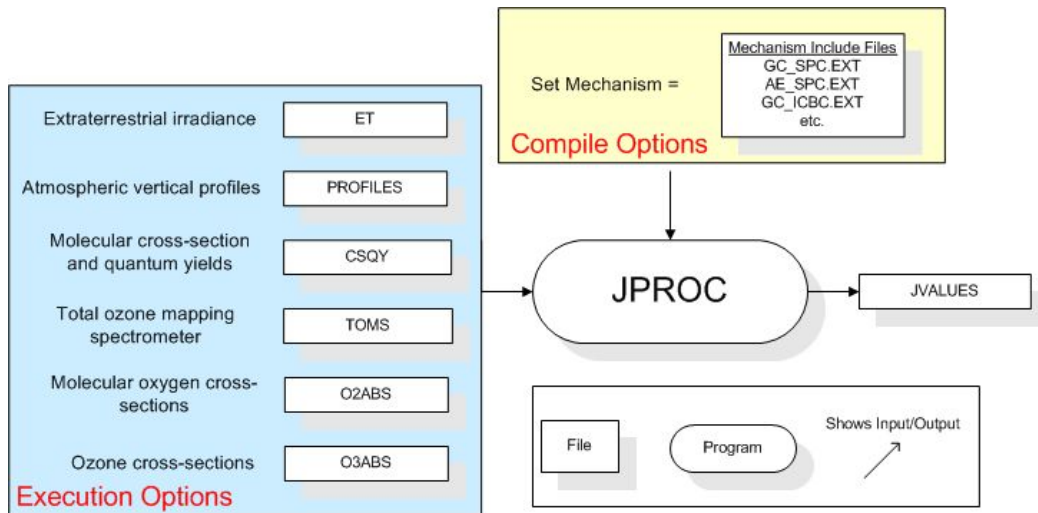


Fig. 12. The input and output files for JPROC.

#### 4) MCIP 기상장 처리모델

MCIP는 MM5나 WRF 기상 모델에서 생성된 기상자료들을 CCTM 주모델에 입력하기 위해 전처리하는 모델이다. Figure 13에 MM5나 WRF에서 생성된 파일들을 MCIP 모델에서 전처리하여 CCTM을 위해 생성된 파일들을 보여 주고 있다.

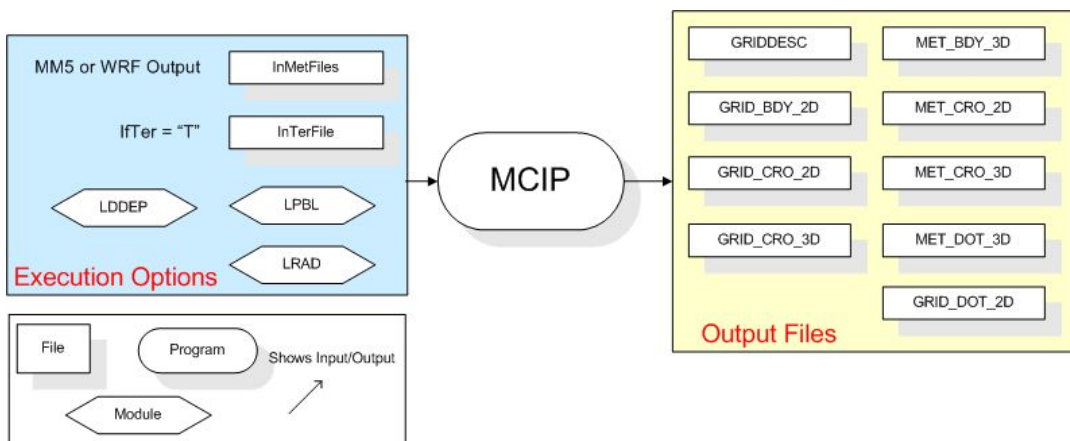


Fig. 13. MCIP input and output files.

#### 5) 화학반응 메카니즘

CMAQ 광화학모델에서 화학반응 과정을 처리하기 위해서 CB-05(Carbon Bond 05)의 반응 메커니즘을 채택하고 있는데, 여기에는 51개의 화학종과 156개

의 반응식으로 구성되어 있다.

Table 9. Species names for the CB05 core mechanism

Species	Species Description	Number of Carbons
NO	Nitric oxide	0
NO <sub>2</sub>	Nitrogen dioxide	0
O <sub>3</sub>	Ozone	0
O	Oxygen atom in the O <sup>3</sup> (P) electronic state	0
O1D	Oxygen atom in the O <sup>1</sup> (D) electronic state	0
OH	Hydroxyl radical	0
HO <sub>2</sub>	Hydroperoxy radical	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hydrogen peroxide	0
NO <sub>3</sub>	Nitrate radical	0
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dinitrogen pentoxide	0
HONO	Nitrous acid	0
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid	0
PNA	Peroxynitric acid(HNO <sub>4</sub> )	0
CO	Carbon monoxide	1
FORM	Formaldehyde	1
ALD2	Acetaldehyde	2
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acetylperoxy radical	2
PAN	Peroxyacetyl nitrate	2
ALDX	Propionaldehyde and higher aldehydes	2
C <sub>x</sub> O <sub>3</sub>	C3 and higher acylperoxy radicals	2
PANX	C3 and higher peroxyacyl nitrates	2
XO <sub>2</sub>	NO to NO <sub>2</sub> conversion from alkylperoxy (RO <sub>2</sub> ) radical	0
XO <sub>2</sub> N	NO to organic nitrate conversion from alkylperoxy (RO <sub>2</sub> ) radical	0
NTR	Organic nitrate(RNO <sub>3</sub> )	1
ETOH	Ethanol	2
CH <sub>4</sub>	Methane	1
MEO <sub>2</sub>	Methylperoxy radical	1

Table 9. continued

Species	Species Description	Number of Carbons
MEOH	Methanol	1
MEPX	Methylhydroperoxide	1
FACD	Formic acid	1
ETHA	Ethane	2
ROOH	Higher organic peroxide	1
AACD	Acetic and higher carboxylic acids	2
PACD	Peroxyacetic and higher peroxy-carboxylic acids	2
PAR	Paraffin carbon bond (C-C)	1
ROR	Secondary alcoxy radical	0
ETH	Ethene	2
OLE	Terminal olefin carbon bond(R-C=C)	2
IOLE	Internal olefin carbon bond(R-C=C-R)	4
ISOP	Isoprene	5
ISPD	Isoprene product(lumped methacrolein, methyl vinyl ketone, etc.)	4
TERP	Terpene	10
TOL	Toluene and other monoalkyl aromatics	7
XYL	Xylene and other polyalkyl aromatics	8
CRES	Cresol and higher molecular weight phenols	8
TO <sub>2</sub>	Toluene-hydroxyl radical adduct	7
OPEN	Aromatic ring opening product	4
CRO	Methylphenoxy radical	7
MGLY	Methylglyoxal and other aromatic products	3
SO <sub>2</sub>	Sulfur dioxide	0
SULF	Sulfuric acid (gaseous)	0

Table 9에서 보는 바와 같이 51개 화학종에는 단일종과 radical, alkenes, oxygenated products 등을 포함하고 있으며, 특히 BVOCs인 isoprene과 monoterpene도 포함되어 있다. BVOCs의 주요 성분들인 isoprene과 monoterpene은 주로 OH radical, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> radical과 반응하는데 주간에는 OH



radical이나 O<sub>3</sub>과 반응을 하고 야간에는 주로 NO<sub>3</sub> radical과 반응을 한다. BVOCs의 반응생성물들은 대부분 인위적인 VOCs에 비해 체류시간이 짧고 반응성이 높으며 이들 물질이 광화학 산화될 때 오존을 생성시키며, 인위적인 NO<sub>x</sub>의 영향을 받는 지역에서 고농도 오존에 의한 에피소드 발생을 촉진시킬 수 있다. <sup>82~84)</sup>

156개의 광화학 반응식은 크게 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> 등 단일성분들의 분해 및 반응, alkane과 alkene류의 반응, aldehyde류의 반응, aromatics류의 반응, BVOCs (isoprene과 terpene) 반응, 그리고 radical 쌍들의 화학반응식들로 구성되었다. 즉, 광화학 오존의 생성과 소멸은 CMAQ 모델에 적용되는 156개의 화학 반응식의 반응물과 생성물의 종합적인 결과에 의해 결정된다고 볼 수 있다. 특히 도심 지역과 달리 산림이 풍부한 지역에서 BVOCs의 발생량이 인위적인 VOCs에 비해 적은 양이 아니기 때문에 BVOCs을 고려하지 않을 경우 광화학적 오존 생성 예측에 많은 오차를 발생한다. 특히 활엽수에서 발생이 많은 isoprene은 광화학 오존생성능력 (Photochemical Ozone Creation Potential; POCP)의 수치가 높기 때문에 제주지역에서는 더욱 중요한 역할을 할 수 있을 것이다. 따라서 156개 광화학 반응 메카니즘 중 제주지역에서 중요한 역할을 할 것으로 예상되는 광화학 반응 메카니즘을 분류해보고자 한다.

제 1그룹인 aromatic 반응식들은 12개의 화학 반응식들로 구성되어 있으며 toluene, xylene, cresol, 고분자 페놀 등 방향성 휘발 성분들의 반응식들이 여기에 포함된다. 특히 대기중 농도가 가장 높은 톨루엔과 오존 생성능력(POCP)이 높은 자일렌 반응식들의 영향이 클 것으로 추정된다.

제 2그룹은 alkane 반응식들로서 pentane과 hexane 같은 paraffin 계열의 휘발성 물질이 해당되며 이러한 휘발성 성분들은 대기중 농도가 작으면서 POCP 수치가 aromatic 계열보다 작아서 오존생성에서는 상대적으로 역할이 적을 것으로 추정된다.

제 3그룹은 BVOCs 성분인 isoprene의 반응식들로서 OH radical, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub> radical과 직접 화학 반응하여 포름알데히드나 아세트알데히드 등을 생성한다. 제 3그룹의 반응식들은 산림지역에서 역할이 중요하며 특히 활엽수림 지역에서 isoprene의 화학반응들이 더욱 중요할 것으로 추정된다.

제 4그룹은 BVOCs 성분인 monoterpene의 반응식들로서 제 3그룹과 비슷한

화학반응 과정을 거치며 산림지역에서도 침엽수림 지역에서 중요한 역할을 할 것으로 판단된다.

전체적으로 보면 도심지에서는 VOCs에 해당되는 제 1그룹과 제 2그룹의 화학 반응식들이 중요하고 산림지역에서는 BVOCs에 해당되는 제 3그룹과 제 4그룹의 반응식들이 중요할 것으로 추정된다.

### Ⅲ 연구방법

#### 1. 연구 대상지역

##### 가. 조사 대상지역

제주도에는 1,800여종의 식물이 서식하는 것으로 알려졌으며, 세계식물구계 분류에 의하면 중일 식물구의 난대하구계에 속하며 저지대에서는 난대하구계의 지표종인 가시나무류를 비롯한 상록활엽수가 분포하지만 해발고도가 높아짐에 따라 다양한 식생이 분포하고 있다.<sup>85)</sup>

Table 10에는 전국 및 제주지역 임상별, 영급별 산림면적(ha)을 나타냈다.<sup>86)</sup> 제주도 산림면적은 제주 전체면적의 48.3%인 892.4 ha로서 이는 전 국토 산림면적의 1.4%에 상당한다. 제주지역에는 임상별로 4령의 수목이 가장 많이 분포하는 것으로 나타났다. 침엽수림은 산림면적 대비 26.9%로서 우리나라 전체의 평균 42.0%보다 적고 활엽수림은 33.4%로서 우리나라 전체 26.0%보다 큰 것으로 나타나 제주도의 임상 분포는 전국적인 임상분포와 달리 활엽수림이 차지하는 비율이 높았다.<sup>86)</sup> 제주지역의 단위면적(ha)당 임목축적은 108.3 m<sup>3</sup>로서 전국 평균(103.4 m<sup>3</sup>) 보다 높은 것으로 나타났다.<sup>86)</sup> 이처럼 제주지역은 전국의 산림과 비교하여 상대적으로 수목들의 수령이 높고 생체량이 풍부하며 해마다 일 생체량은 증가하는 것으로 나타나고 있다. 그리고 산림청<sup>86)</sup>의 지역별 산림기본통계 자료에 의해 수령을 추산해 보면 침엽수 38년, 활엽수 45년 정도로서 10년 전 자료(전체 평균 23년) 보다 10년 이상 늘어 난 수령을 보여 산림은 울창한 숲으로 바뀌고 있음을 알 수 있다.<sup>87)</sup>

제주지역은 육지지역과 상이한 임상을 보여 전국적인 주요 수종 분포 통계에 포함되지 않으므로 인해 수종별로 정확한 서식 면적을 파악하기 더욱 어려운 실정이다. 그래서 침엽수는 제주 지리정보시스템의 침엽수별 자료를 이용하고, 활엽수의 수종별 면적은 1994년에 발간된 활엽수자원조사보고서(제주도 기본계획

구)<sup>88)</sup>에 나타난 과거 수종별 임목축적자료를 이용하여 추정하였다. Table 11에는 제주지역 표고별, 영급별 면적 분포비를 나타냈다.<sup>88)</sup> 해발 301~600 m의 중산간 지역에 27.0%로 가장 많은 수목분포를 보였으며, 다음으로 해발 601~900 m 지역에 22.3%로 나타났으며 해발 900 m 이상의 국립공원지역에서는 50년 이상의 나무들도 1.5%으로 나타나 표고별로 올라갈수록 수령이 높아지면서 임상의 질이 좋아지는 것으로 나타났다.

Table 10. Forest land area by forest types and age classes in 2008

Forest types & area(ha)	Age classes						Bamboo stand	Un- stocked	
	I	II	III	IV	V	VI			
<b>Whole country</b>	<b>6,374,875</b>	<b>438,391</b>	<b>945,235</b>	<b>2,377,348</b>	<b>1,781,672</b>	<b>503,706</b>	<b>146,071</b>	<b>7,039</b>	<b>175,413</b>
Conifers	2,679,803 (42.0%)	262,530	573,294	1,035,550	657,230	12,395	27,245	-	-
Non-conifers	1,659,173 (26.0%)	145,304	143,170	490,927	548,138	24,517	86,461	-	-
Mixed	1,853,447 (29.1%)	30,557	228,771	850,871	576,304	134,579	32,365	-	-
Bamboo stand	7,039 (0.1%)	-	-	-	-	-	-	7,039	-
Un-stocked	175,413 (2.8%)	-	-	-	-	-	-	-	175,413
<b>Jeju</b>	<b>89,284</b>	<b>3,508</b>	<b>5,243</b>	<b>14,079</b>	<b>15,372</b>	<b>12,732</b>	<b>13,976</b>	<b>0</b>	<b>24,374</b>
Conifers	24,03 (26.9%)	943	1,861	7,246	7,669	3,184	3,129	-	-
Non-conifers	29,854 (33.4%)	1,525	1,445	4,652	4,971	8,070	9,191	-	-
Mixed	11,024 (12.3%)	1,040	1,937	2,181	2,732	1,478	1,656	-	-
Bamboo stand	0 (0.0%)	-	-	-	-	-	-	0	-
Un-stocked	24,374 (27.3%)	-	-	-	-	-	-	-	24,374

산림청에서는 10년에 1회 정도 항공사진을 이용하여 임상도를 작성하고 있으며 그 작성자료는 산림통계에 이용되고 있다.<sup>86)</sup> 본 자원조사에서는 전국 단위로 식생분류를 하기 때문에 구상나무 등과 같은 제주의 주요 자생 수종이 통계에 포함되지 않으므로 인해 제주도의 산림 특징 및 군락별 산림 식재 면적을 확인 하는데 어려움이 있다. 그래서 제주의 세부 수종별 임상과 면적은 제주 지리정보 시스템(GIS)를 이용하고 있다.

Table 11. Forest land area (%) according to age classes and altitude

Age classes	Altitude					
	below 300m	301~600m	601~900m	901~1200m	> 1,200m	
Total	100.0	15.6	27.0	22.3	18.0	17.1
I	4.0	2.4	1.2	0.4	-	-
II	11.0	4.2	4.4	1.8	0.1	0.5
III	27.8	3.6	7.6	10.8	4.0	1.7
IV	16.7	-	1.8	8.7	4.6	1.6
V	39.0	5.4	12.0	0.5	9.2	11.8
VI	1.5	-	-	-	-	1.5

Table 12에 제주 지리정보시스템(GIS)상의 침엽수 산림 분포를 나타냈다.<sup>88,89)</sup> 침엽수는 곰솔 (10,804 ha, 46%), 삼나무 (3,629 ha, 15.4%), 소나무 (1,097 ha, 4.7%), 구상나무 (468, 2.0%), 리기다소나무 (258, 1.1%), 편백나무 (90 ha, 0.4%), 비자나무 (43 ha, 0.2%), 잣나무 (39 ha, 0.2%)림 순으로 분포하고 있다. 이와 달리 전국 규모의 산림 분포는 소나무 (55.4%), 낙엽송 (17.3%), 리기다소나무 (15.4%), 잣나무 (8.6%)로 분포하고 있기 때문에 제주와 전국의 산림 분포는 아주 다른 침엽수 임상 분포를 보이고 있다. 산림청의 산림통계는 전국 단위의 우점종 수종으로 분류하기 때문에 제주의 특이한 임상을 정확하게 산림 통계에 포함되지 않는다.

활엽수는 제주 지리정보시스템상 세분류가 되어 있지 않아 크게 낙엽활엽수림, 참나무림, 상수리나무림으로만 간단히 구분되어 있다. 제주지역의 활엽수에 대한 세부적인 자료는 국립산림과학원에서 제주지역을 대상으로 수종별, 고도별로 세부적으로 조사한 것이 유일하다.<sup>88)</sup>

여기서 보면, 제주지역 활엽수 중에 서어나무가 17,800 ha (35.6%), 졸참나무 9.0 ha (18.1%), 물참나무 6.6 ha (13.3%), 때죽나무 4.6 ha (9.3%), 상수리나무 2.8 ha (5.6%), 가시나무 2.3 ha (4.6%) 등의 식생 분포 순서로 나타났다. 반면에

전국인 경우 상수리나무 (22.8%), 신갈나무( 18.9%), 굴참나무 (18.6%), 졸참나무 (14.0%), 아까시나무 (5.9%), 갈참나무 (5.0%), 오리나무 (4.3%) 순으로 분포하여 제주지역은 침엽수와 마찬가지로 활엽수도 전국과 다른 임상구조를 보이는 것으로 나타났다.<sup>88)</sup>

Table 12. Forest land area of conifers and non-conifers in Jeju area

rank	conifers			non-conifers		
	species	area (ha)	ratio (%)	species	area (ha)	ratio (%)
1	<i>Pinus thunbergii</i>	10,804	46.0	<i>Carpinus laxiflora</i>	17,751	35.6
2	<i>Cryptomeria japonica</i>	3,629	15.4	<i>Quercus serrata</i>	9,041	18.1
3	<i>Pinus densiflora</i>	1,097	4.7	<i>Quercus crispula</i>	6,635	13.3
4	<i>Abies koreana</i>	468	2.0	<i>Styrax japonicus</i>	4,634	9.3
5	<i>Pinus rigida</i>	258	1.1	<i>Quercus acutissima</i>	2,804	5.6
6	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	90	0.4	<i>Quercus myrsinaefolia</i>	2,283	4.6
7	<i>Torreya ucifera</i>	43	0.2	<i>Castanopsis sieboldii</i>	2,275	4.6
8	<i>Pinus koraiensis</i>	39	0.2	<i>Prunus sargentii</i>	1,802	3.6
9	Other conifers	7,068	30.1	<i>Acer palmatum</i>	1,630	3.3
10				<i>Celtis sinensis</i>	1,011	2.0
	Total	23,496	100	Total	2,674,694	100

해발 500~1,400 m에 대부분 분포하고 있는 낙엽활엽수림대에서 아래 쪽에는 졸참나무와 개서어나무 군락이 우점종하고 높은 쪽에는 신갈나무 군락 (1,200~1,400 m)이 우점종하는 것으로 나타나고 있다. 또한 해안부터 저지대에 상록활엽수 군락이 분포하고 있는데 여기에는 구실잣밤나무 군락과 참가시나무와 종가시나무 군락이 분포하고 있다.<sup>88)</sup>

Figure 14에 GIS의 임상별 분포도를 나타냈다. 제주 산림은 한라산 국립공원을 중심으로 구상나무, 활엽수림, 곰솔 등이 분포해 있고 중산간 지역에는 많은 초지들이 포함되어 있으며 저지대에는 대부분 농경지로 이루어진 토지 이용 상태

를 보이고 있다.

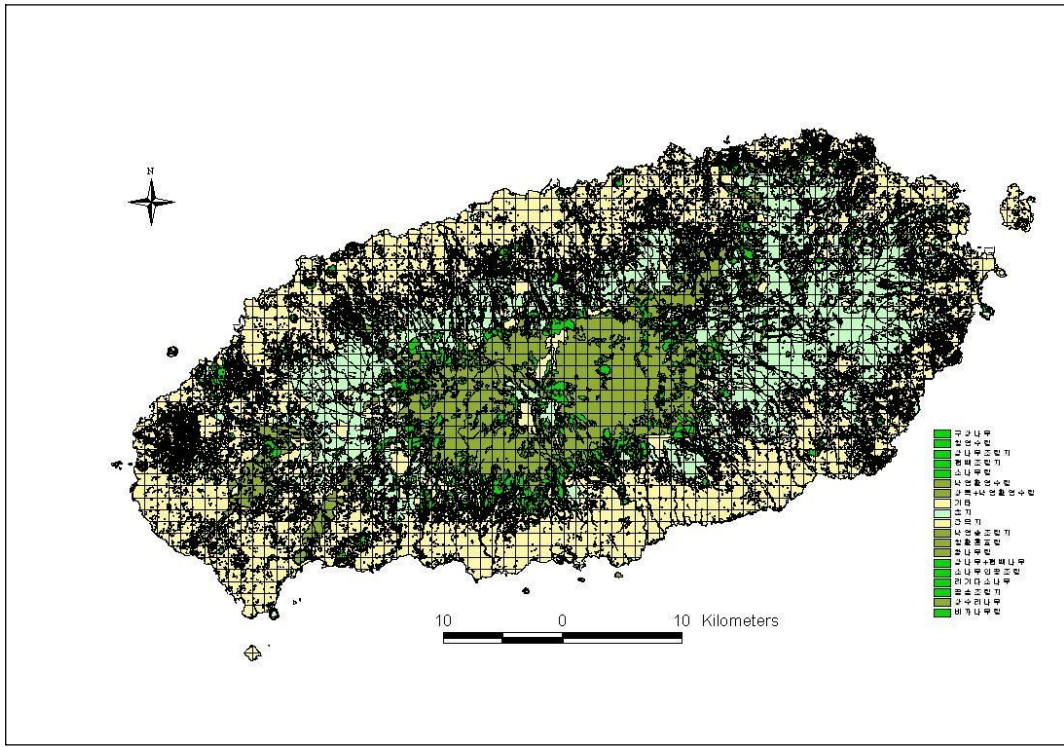


Fig. 14. Distribution of forest.

이상에 살펴 본 바와 같이 제주지역은 한라산을 중심으로 식생이 분포하고 있기 때문에 한라산내에서 자생 혹은 식재림 지역을 선정하는 것이 최종적으로 BVOCs의 총배출량 산정에 필요한 배출계수 활용에 있어 합리적일 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 해발 550 m 부근에 위치한 한라생태숲에 위치한 수목들은 자생종과 식재림이 혼합되어 BVOCs를 채취하기에 용이하면서도 한라산 식물의 BVOCs 배출량을 분석하는데 대표적인 식생을 보유하여 최적의 것으로 보인다. 한라생태숲 내에 자라지 않는 수종은 여기와 비슷한 고도인 관음사 일원과 제주시 양지공원에 서식하고 있는 수목에서 채취하였으며, 소나무는 해발 900 m 이상에서만 서식하기 때문에 어리목 부근에서 채취하였다(Fig. 15).

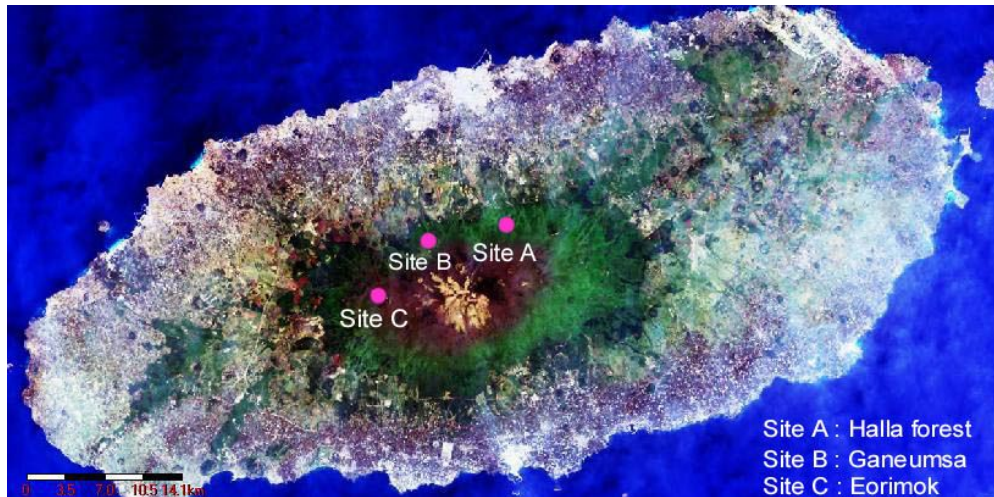


Fig. 15. The Location of sampling site of BVOCs.

#### 나. 조사 수목 선정

제주의 산림 분포는 내륙지역과 아주 다른 식생 분포를 보이고 있기 때문에 BVOCs 발생량을 조사하기 위해서는 제주의 식생 특성을 고려하여 연구 대상 수종을 선택해야 한다. 수종별 BVOCs 배출계수를 산정하기 위한 배출 속도 대상 수종은 산림의 침엽수와 활엽수의 모든 수종을 대상으로 연구를 하는 것은 물리적으로 불가능 할 뿐만 아니라 심도 있는 연구를 수행하기 어렵다. 따라서 제주에서 자라고 있는 침엽수와 활엽수 중에서 가장 많이 분포하고 있는 수종을 각각 5종씩 (침엽수 : 곰솔, 삼나무, 구상나무, 편백나무, 소나무, 활엽수 : 졸참나무, 서어나무, 때죽나무, 상수리나무, 물참나무) 선정하여 연구 대상으로 하였다. 산림기본통계<sup>86)</sup>에 의하면 제주지역 수목에서 침엽수의 수령은 약 3.8령, 활엽수는 약 4.5령 정도로서 활엽수의 수령이 다소 높은 것으로 나타났다. 따라서 조사 대상 수목은 대표적인 수목이면서 4령인 수종을 중심으로 선정하였다. 그리고 수령별 BVOCs 발생량 연구를 위해서 1령, 2령, 4령에 해당하는 수목도 선정하여 수령별 배출특성 연구에 활용하였는데, 1령은 5년생, 2령은 15년생, 4령은 35년생 정도된다.

연구 수종들의 식재된 면적을 보면 침엽수종에서 곰솔 (10,804ha, 46%), 삼나무 (3,629 ha, 15.4%), 소나무 (1,097 ha, 4.7%), 구상나무(468 ha, 2.0%), 편백나



무(90 ha, 0.4%)로서 침엽수 전체에서 68.5%에 해당하고, 활엽수 중에서는 서어나무가 17,800 ha (35.6%), 졸참나무 9.0 ha (18.1%), 물참나무 6.6 ha (13.3%), 때죽나무 4.6 ha (9.3%), 상수리나무 2.8 ha (5.6%)로서 활엽수 전체에서 72.1%에 해당되는 것으로 나타났다.

이들 연구 수종들의 서식환경을 간략히 보면 다음과 같다.

#### 1) 곰솔(*Pinus thunbergii* Parl.)

곰솔은 해송이라고도 하며 소나무속에 속해 모양은 소나무와 비슷하지만 외부 껍질의 색이 붉은색이면 소나무, 흑갈색이면 곰솔이다. 제주지역의 소나무는 1,300m 고도에서 볼 수 있지만 곰솔은 저지대부터 해발 600 m까지 넓게 분포하고 있다. 내륙에서는 거의 볼 수 없지만 제주에서는 전체 수종중에서 서식면적이 2번째로 넓으며 항균작용에 효과가 큰 리모넨 성분이 풍부하다.

#### 2) 구상나무(*Abies koreana* Wilson)

구상나무는 제주도가 원산지로서 제주 한라산 1,700 m부근에서 대규모 군락을 이루고 서식하고 있으며 전나무와 비슷한 모양을 갖고 있으나 아토피 피부염 개선에 도움을 주는 다량의 리모넨 성분이 풍부하여 향기로운 향을 발산하는 특징이 있다. 성장속도가 크지 않고 미관이 수려하여 장식용으로 즐겨 식재하고 있다.

#### 3) 삼나무(*Cryptomeria japonica*(L. f.) D. Don)

삼나무는 일본이 원산지이며 전남과 경남지역에도 주요 조림 수종으로 식재되었고, 제주에서는 방풍림으로 주로 사용하였다. 2월말부터 3월 중순까지 삼나무 꽃가루가 날리며, 꽃가루는 알러지 성분을 함유하고 있어서 주의가 필요한 수목이다. 천식 개선에 도움을 주는 sabinene 성분이 특히 많이 함유하고 있다.

#### 4) 편백나무(*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.)

일본이 원산지로서 제주도와 남해안 지방에 조림수종으로 식재되었다. 편백나무는 sabinene과 limonene 피톤치드 성분들이 많이 발산하여 항균, 아토피 피부염 개선, 스트레스 해소 등의 삼림욕장으로 널리 활용되고 있다.

5) 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)

소나무는 우리나라 대표 침엽수로서 전국 넓은 지역에 분포하고 있지만 제주 지역에는 1,300 m 고지에서 주로 서식하고 서식면적도 곰솔에 비해 아주 적다. pinene 성분들이 풍부하여 항균작용이 우수하고 과거부터 여러분야에 활용도가 많은 수목이다.

6) 서어나무(*Carpinus laxiflora* Siebold & Zucc.)

원산지는 한국이지만 일본, 중국에도 분포하고 있으며, 제주에서는 전체 수목 중에서는 가장 많은 서식 면적을 갖고 있는 대표 수목이다. 주로 700~900 m에서 주로 서식하고 있으며 낙엽활엽 교목으로 개서어나무와 비슷하지만 개서어나무는 잎의 표면이 털이 나 있어 서어나무와 구별된다.

7) 졸참나무(*Quercus serrata* Thunberg)

졸참나무는 참나무중 잎이 가장 작은 수목이며, 서어나무, 곰솔 다음으로 3번째 서식면적이 큰 수목이다. 졸참나무도 주로 700~900 m에서 주로 서식하고 있으며 낙엽활엽 교목으로서 전국 넓은 지역에 분포하고 있다. 졸참나무는 참나무중 isoprene 발생량이 가장 많은 수목으로 평가되고 있다.

8) 때죽나무(*Styrax japonicus* Siebold & Zucc.)

원산지는 한국이면서 일본과 중국에도 서식하고 있으며, 전국의 100~1,600 m 사이에 자생한다. 때죽나무는 낙엽활엽수 중에서는 낙엽화 진행속도가 빠르고 BVOCs 발생량은 적은 수목이다.

9) 상수리나무(*Quercus acutissima* Carruth.)

한국이 원산지로서 낙엽활엽수이며 잎이 긴 타원형으로 참나무 중에서 잎이 가장 크다. BVOCs 발생량은 상대적으로 적다고 알려져 있다.

10) 물참나무(*Quercus crispula* Blume)

한국이 주산지로서 지리산 중턱 및 산등성이와 한라산 1,000 m 고산지대에 주로 서식하고 있다.

## 2. BVOCs 채취 및 분석

### 가. BVOCs 채취 장치

수목의 앞에서 배출되는 BVOCs 채취시에는 주로 dynamic enclosure chamber가 사용되고 있다. 분석 대상인 BVOCs는 나뭇잎에서 배출되어 챔버 전체로 확산되기 때문에 fan이 없을 경우 나뭇잎에서부터 거리에 따라 농도구배가 상대적으로 클 수밖에 없다. 그래서 fan에 의해 챔버 내부에 난류를 발생시켜 최대한 균일 혼합을 유도하여 상대적으로 균질한 시료 채취가 가능하게 제작한다.<sup>75)</sup> 대부분 챔버의 크기와 모양은 나뭇잎 채취와 휴대가 용이한 크기인 대부분 20 L이 내에서 결정하고 있으며 모양은 혼합을 고려하여 사각보다 둥 형식의 원형을 채택하고 있다.

챔버의 기본적인 설계 방향은 수목에서 배출되는 양을 정확히 파악하는 것으로서 BVOCs 채취시에도 챔버 외부환경 (PAR, 기온, 습도, 풍속 등) 을 가능한 챔버 내부에서 재현될 수 있도록 해야한다. 본 연구에 사용한 dynamic flow through chamber는 이를 충분히 고려하여 설계 및 제작하였다 (Fig. 16). 챔버의 물리적 구조는 전체 길이 50 cm, 내경 20 cm, 챔버의 두께는 10 mm이며 이동이 용이한 체적(15.7 L)과 무게(3 kg)로 제작하였다.

기체들의 혼합을 촉진하고 정상상태 유지를 위해 fan을 설치하였으며 fan에 의한 휘발성물질 손실 최소화를 위해 알루미늄 재질인 fan 표면에 teflon 코팅처리를 하였다. 둘째, 분석 성분의 내부 손실이나 챔버 재질에 의한 영향을 방지하기 위해 챔버 내부에는 teflon coating 처리를 하였다. 그리고 변형이나 파열이 거의 없는 두께(10 mm)의 투명 아크릴 원통을 절반으로 절단하여 조립할 수 있도록 설계하였고 절단면은 teflon gasket으로 마감 처리하였다.

챔버로의 유입 공기는 질소 79%, 산소 21%를 기준으로 하였고, 산림 대기 중 이산화탄소 농도수준과 유사한 농도인 380~390 ppm가 되도록 표준가스 제조업체에서 조제하여 사용하였다. 챔버에 대한 성능 평가 결과는 Appendix A에 자세하게 제시하였다.

본 연구에서는 시료 채취용 챔버를 거치하고 이를 밀어 올릴 수 있는 거치대

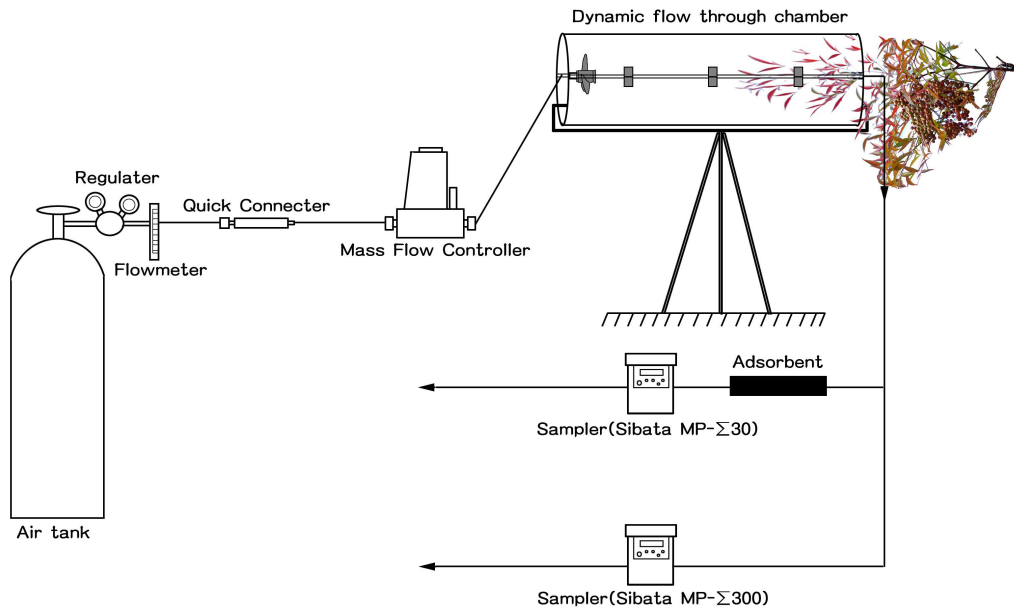


Fig. 16. Schematic diagram for BVOCs sampling system at the sampling site.

를 별도로 제작하였다. 실제 현장에서 수목의 잎가지들이 지면을 기준으로 30~60도 정도로 기울어져 있기 때문에 채취시 수목의 스트레스를 가능한 받지 않고 수목 잎이 뺏어 나간 방향으로 잎가지를 채취할 수 있도록 챔버 설치부분에서 각도를 조절할 수 있도록 제작하였다 (Fig. 17).



Fig. 17. Sampling scene of BVOCs by using dynamic flow through enclosure chamber.

## 나. 시료 채취

BVOCs의 시료 채취는 2007년 6월부터 2008년 12월까지 한라산을 중심으로 침엽수와 활엽수 산림지역에서 수종별 BVOCs를 채취하였다.

한라산 산림중의 침엽수와 활엽수는 대부분 산림형태로 존재하기 때문에 산림 중에서는 수목들이 상호 직접적인 일사량 유입을 방해하여 상층 canopy를 제외하면 직접적인 태양복사 접촉면이 많지 않다. 결국 독립적인 수목에 비해 산림속의 수목은 태양복사 접촉하는 면적이 적어진다.

따라서 실제 수목에서 BVOCs를 채취할 때에는 수관 깊이에 따른 잎온도와 PAR 그리고 잎 생체량 등을 고려하여 BVOCs 채취위치를 결정해야 한다. 본 연구에서는 Guenther 등<sup>2)</sup>이 제안한 simple canopy 모델을 이용하여 시료 채취 중심 위치를 선정하였는데 5개 층 중에서 잎생체량의 중심인 3층의 수관층을 선택했다. 수관 좌우측의 잎생체량은 침엽수와 활엽수별 약간 차이는 있으나 평균 1 m 정도인 수관 깊이에서 평균적으로 보이는 30~40 cm에 위치하는 가지를 선정했다. 또한 3번째 층에서도 잎온도와 광합성 유효광의 투과율을 직접 실측하여 대표적인 휘발성물질 채취위치를 선정하였다.

BVOCs 채취 시 주·야간 구분은 식물의 이산화탄소 교환이 역전되는 시간대, 즉 역으로 이산화탄소를 방출시키는 시간대가 식물로서는 밤이라고 볼 수 있다.<sup>35)</sup> 여름, 겨울 다소 차이가 있으나 생리활동이 끝나는 시간 (여름철 20시 이후, 겨울철 19시 이후) 이후를 야간 (20시 이후) 시간으로 분리하여 주·야간 채취하였다.

챔버 내에서 나뭇잎 시료 채취전에 시료 잔류물에 의한 오염 가능성을 없애기 위해 실험실에서 알콜과 증류수로 세척, 시료 채취전 사전에 오염 방지를 하였다.

BVOCs 채취시 시료의 채취 및 보관이 용이한 흡착제를 선택 및 채취하였다. BVOCs 흡착제로는 시료 채취 환경의 수분 영향을 받지 않으면서 monoterpene 휘발성분의 흡착 및 탈착 성능이 우수한 고분자 계열의 tenax 흡착제와 휘발성이 강한 isoprene은 tenax보다 흡착성이 강한 carbotrap 흡착제를 채택하였다. tenax 흡착관은 C<sub>7</sub>~C<sub>26</sub> 까지 물질을 선택적으로 흡착하는 300 mg Tenax TA

(60/80 mesh, Supelco Inc., USA)를 사용하였다. Isoprene은  $C_4 \sim C_{26}$ 까지 선택적으로 흡착하는 300 mg Carbotrap 300 (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)을 사용하였다.

챔버내 균질한 압력과 dynamic flow에 필요한 흡입장치는 Sibata 샘플러 (Sigma MP-300, Japan)를 사용하였으며, BVOC의 배출속도 채취장치는 Sibata 샘플러 (Sigma MP-30, Japan)를 이용하였다. 흡착튜브의 파과점 (breakpoint) 및 흡착성을 고려하여 대기 중 VOCs을 100 mL/min의 유량으로 일정하게 채취될 수 있도록 하였다. 30분마다 tenax tube와 carbotrap 300 tube를 교체하면서 채취하였으며, 흡입된 총 공기량은 3 L 정도였다.

시료 채취 순서는 생태 숲 현장에서 대상 수종을 확인한 후 챔버 거치대를 우선 설치한 후 enclosure 챔버와 잎 온도 센서, 챔버 실내 유리온도계와 fan을 가동시키고 설치가 완료되면 정제된 공기 (2 L/min)로 30분간 정상상태가 되도록 공급한다. 기온, 잎온도, PAR, 일사량, 상대습도 등을 최초로 측정하고 정상상태가 완료되면 BVOCs 채취를 위해 Tenax TA (monoterpene 분석)와 Carbotrap 300 (isoprene 분석)을 장착하여 BVOCs를 채취한다. 챔버의 dynamic flow 및 정상상태를 유지하기 위해 챔버 전후 순간유량계, MFC와 흡입 펌프의 유량을 정확히 확인하면서 채취하였다.

#### 다. 시료의 전처리 및 분석

활엽수 및 침엽수에서 시료는 냉장 저장하여 실험실로 이동하고 24시간 이내로 분석이 이루어졌다. 흡착관의 안정화는 ATC-07 (KNR(주), KOR)을 이용하여 2시간 동안 50 mL/min 이상의 질소가스로 세척시켰으며, 사용 전에 흡착관 안정화 상태를 확인하기 위하여 공시험 (blank test)을 거쳤다.

채취된 흡착관은 자동 열탈착장치 (PERKIN ELMER, TurboMatrix ATD, USA)를 이용하여 295°C에서 40 mL/min 유량으로 10분간 탈착되어 -30°C로 유지되는 cold trap (Tenax TA로 충전)에 농축되고 다시 310°C까지 급속 가열하여 탈착시키고 205°C transfer line을 통해 GC/MS Injection valve (195°C) 로 주입하였다. 또한 산림 중 monoterpene이 미량으로 존재함으로 채취된 시료의 희석

없이 (split off) 전체의 시료를 GC/MS로 운송하였다.

BVOCs 표준가스의 시제품이 없기 때문에 액상 표준액을 이용하여 tube에 흡착하여 표준가스를 대응하였다. supelco사에서 액상표준액을 기화시키는 장치인 ATIS (Adsorbent Tube Injector System, supelco, USA)를 개발하여 시료 정량에 정확도를 높이고 있다. 본 연구에서는 본 장치를 활용하여 액상의 표준액을 ATIS에 주입 및 시료채취와 비슷한 유량으로 흡착관에 흡착시켜 줌으로서 기체상의 표준물질을 대응하였다. ATIS의 표준가스 제조과정은 ATIS의 온도를 100-120℃까지 상승시킨 상태에서 헬륨가스로 시료 채취와 동일한 100 mL/min 유량으로 흘려주었다. 액상의 표준액을 ATIS의 내부 bottle에 2~10 µL 단계적으로 취하고 30분 동안 흡착튜브에 흡착시켜 기체상의 표준물질을 제조하였다. bottle 내 표준액의 잔류성을 확인하기 위해 10 µL의 표준액을 30분 동안 발생 및 흡착시킨 후 별도의 흡착튜브에 30분간 흡착시켜 분석한 결과 잔류하는 표준액은 확인되지 않았다. 결국 30분 이내에서 용기 내 모든 표준액이 가스화하여 흡착튜브에 흡착되는 것으로 확인되었다.

정성 및 정량분석 모두 GC/MS (PERKIN ELMER, Clarus 500, USA) 를 이용하였으며, 정성분석은 Scan mode에서 NIST Library을 이용하여 채취된 VOCs의 정성분석에 이용하였다. carrier 가스로서 헬륨가스를 사용하였으며 1 mL/min의 유량을 유지하였고, GC/MSD의 MS Detector는 Quadrupole 방식을 사용하여 분석하였다. 오븐의 승온 조건은 40℃에서 10분 동안 머무른 후 10℃/분의 속도로 승온시키고 최종 280℃에서 10분 동안 머무름 시간을 유지시켰다. 이상의 열탈착 과정과 GC/MSD 분석과정에서 제시한 분석조건은 Table 13에 정리하여 나타냈으며, BVOCs의 채취 및 분석과정의 모든 QA/QC는 Appendix B에 나타났다.

정량분석을 위해서는 Sim mode (Select ion monitoring mode)방식 채택과 외부표준법 (external standard method)을 이용하여 주입된 양과 피크 면적과의 검량선을 이용하였으며, 분석물질별 검량선을 Fig. 18 및 Fig. 19에 나타내었다. 각 BVOCs 성분의 검량선에서 결정계수( $r^2$ )값이 0.98이상의 양호한 직선성을 보였다.

Table 13. Analytical conditions for ATD and GC/MS

ATD		GC/MSD	
Oven temp.	295°C	GC column	Elite 1 (60m×0.25mm, 1 $\mu$ m)
Desorbing time and flow	10min, 40mL/min	Initial temp.	40°C (10min)
Cold trap holding time	5min	Oven ramp Rate	10°C/min
Cold trap high temp.	310°C	Final temp.	280°C (10min)
Cold trap low temp.	-30°C	Column flow	1 mL/min
Cold trap packing	Tenax A	Detector type	Quadrupole
Valve and line temp.	195°C, 205°C	MS source temp.	230°C
Inlet split	off	Mass range	(m/z) 35~450
Outlet split	off	Electron energy	70 eV
Min. pressure	10psi	Interface temp.	220°C

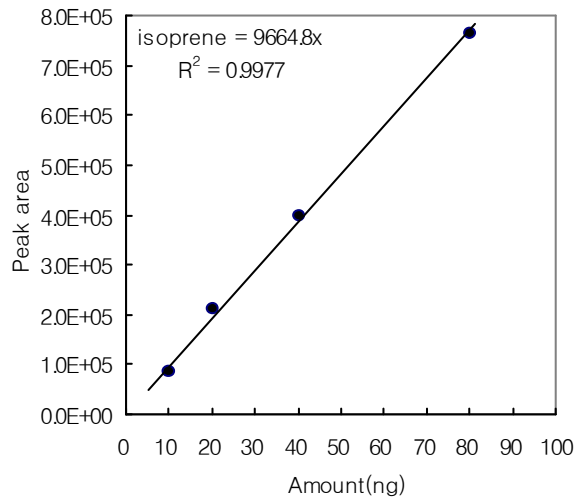


Fig. 18. Calibration curve of isoprene.



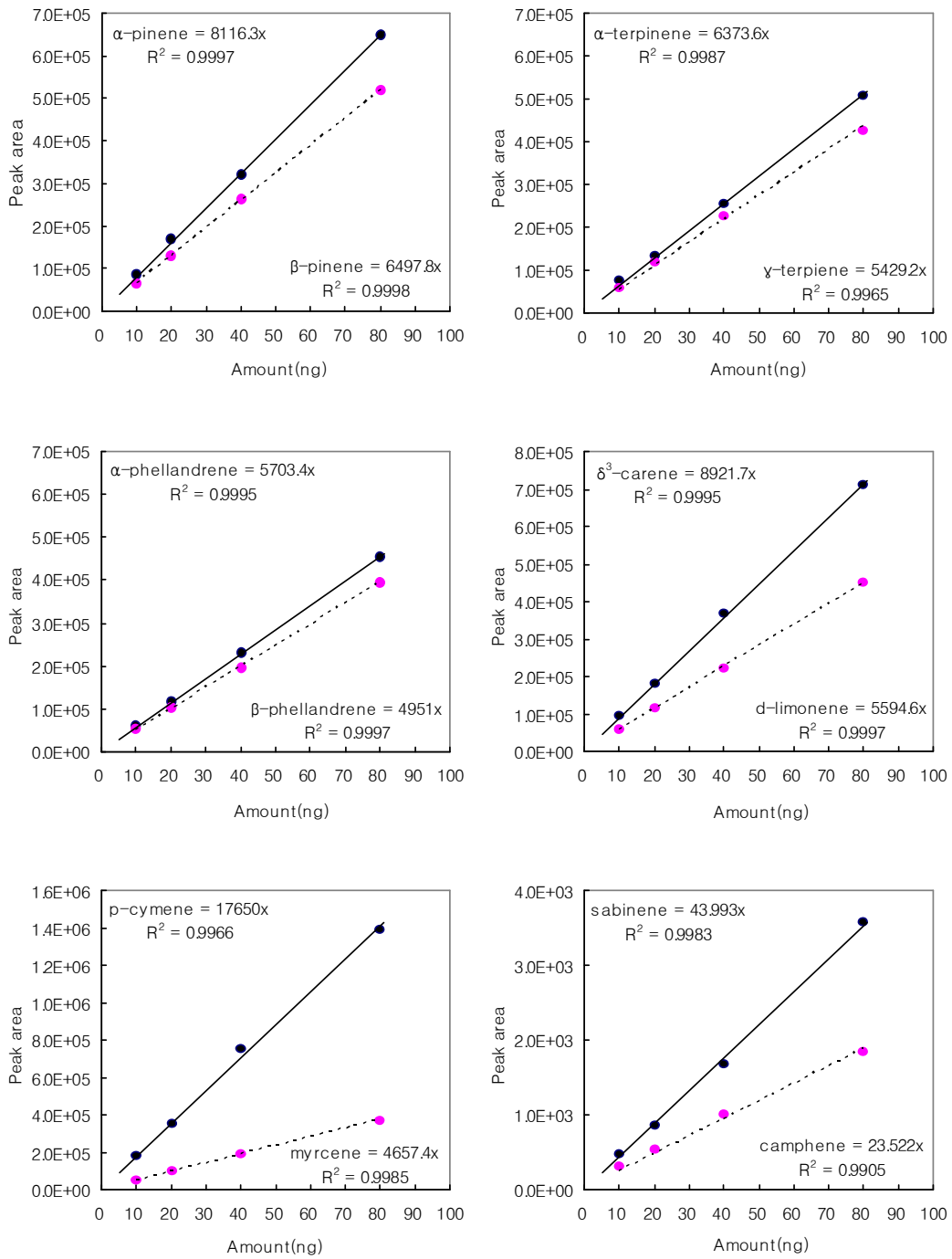


Fig. 19. Calibration curves of monoterpene components.

### 3. BVOCs 배출량 산정

#### 가. BVOCs 배출량 산정 방법

한 지역의 산림에 대한 BVOCs 배출량을 정확하게 산정하기 위해서는 수종별 배출속도뿐만 아니라 수종별 면적, 수종별 잎 밀도 분석이 필수적이다. 미국에서 개발한 BEIS 모델을 사용한 사례가 일부 있으나<sup>8,27,31,90)</sup> BEIS에 사용된 식생은 토양, 기후 등 우리나라의 식생환경 뿐만 아니라 식생분포의 차이가 크다. 식생 분류가 종(species)이 아닌 속(genus)기준으로 분류되기 때문에 실측한 종 기준의 배출계수를 직접 적용할 수가 없어 국내 식생에 적용하는 데는 한계가 있다. 국립환경연구원<sup>5)</sup>에 의하면 실측된 수종별 배출속도가 BEIS에서 제공하는 배출속도와 많은 차이를 보이는 수종들이 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같이 BEIS의 배출계수를 직접 이용하는 것은 BVOCs 배출량의 불확실 정도가 증가하기 때문에 배출계수 개선이 필요하다.

그래서 본 연구에서는 제주의 산림 특성에 맞는 수종들의 실측된 배출계수 적용이 가능한 CORINAIR 방식을 채택하여 BVOCs 배출량을 계산하였다. CORINAIR에 의한 BVOCs 배출량 산정은 앞 장에서 소개한 식 (8)~식 (10)을 적용하여 계산하였다. 환경보정계수 산정시에 중요하면서 필수적인 일사량유효광량(PAR)과 잎온도를 직접 측정하여 사용함으로써 산정된 BVOCs 발생량의 정확도를 높이고자 하였다. CORINAIR 계산식의 근간인 수목별 표준 배출속도( $\epsilon$ )는 직접 측정된 값을 적용하여 계산하고, 월평균기온( $T_m$ ) 및 일조시간은 제주기상청에서 운영 및 관리되고 있는 AWS(Automatic Weather Systeem) 20개소와 ASOS(Automatic Surface Observation System) 4개소의 자료를 이용하였다.

본 연구에서 필요한 잎 생체량 자료는 국립환경과학원<sup>5)</sup>에서 실측하여 산정한 생체량 정보를 사용하였다. 활엽수는 대표수종인 졸참나무의 생체량 정보를 서어나무와 때죽나무에도 동일하게 적용하였다. 또한 침엽수인 경우 국내 대표 수종인 소나무와 삼나무의 생체량 정보는 BEIS에서 제공하는 정보를 그대로 적용하였고, 구상나무는 유사속인 전나무의 자료를 적용하였다.

#### 나. 격자별 BVOCs 배출량 산정

전체 BVOCs의 배출량은 Fig. 14에서 보는 바와 같이 제주도 전체를 1km×1km 격자로 구분하여 BVOCs 배출량을 산정하였다. Figure 20에는 본 연구의 BVOCs 배출량 산정과정을 절차적으로 나타냈다. 환경부에서는 전국을 대상으로 산림청 수치임상도의 침엽수, 활엽수, 혼합림 등 16종 (단일수종 8종) 그리고 30×30 km의 격자에 대해 BEIS에서 제공하는 BVOCs 배출계수를 그대로 이용하여 BVOCs 배출량을 산정하였는데, 이러한 환경부의 BVOCs 배출량 산정 방법을 제주에 직접 적용하기에는 격자 해상도가 너무 낮고 수종 또한 제주 지역에 맞지 않은 중분류 체계와 선정 수종의 한계 때문에 무리가 많다. 그래서 제주처럼 규모가 작은 지역의 BVOCs 배출량의 정확도를 높이기 위해서는 가능한 격자 체계의 최소화가 필요하다.

그래서 GIS 산림 자료를 이용하여 세부 격자 (1km×1km)로 분리하였으며, 침엽수 8종은 GIS에서 제공하는 자료를 그대로 사용하였다. GIS에서 세부적으로 제공하지 않는 활엽수종에 대해서는 활엽수 69종에 대한 표고별, 시군별로 분포 면적이 제공되어 있는 국립산림과학원의 활엽수자원조사보고서<sup>88)</sup>의 결과를 사용하였다. Figure 21에는 표고별 5단계(0~300, 300~600, 600~900, 900~1200, 1200~1950 m) 및 시군별로 구분하고 여기에 세부 격자화시켜 제시하였다. 활엽수를 침엽수 격자체계로 맞추기 위해 구글어스의 위·경도 자료를 이용하여 등고선 및 시·군 경계의 위치를 정하여 침엽수 세부격자 체계로 전환하였다. 활엽수 69종 중에 본 연구에서 실측한 5종의 BVOCs 배출계수는 그대로 사용하고 나머지는 BEIS 배출계수를 적용하였다.

그리고 침엽수 및 활엽수 수종별 구분이 명확하지 않은 낙엽활엽수, 상록 및 낙엽활엽수 혼효림, 침엽수 및 활엽수 혼효림인 경우 각각 낙엽활엽수, 상록 및 낙엽활엽수, 침엽수 및 활엽수중에서 면적가중 평균배출계수로 환산 적용하였다.

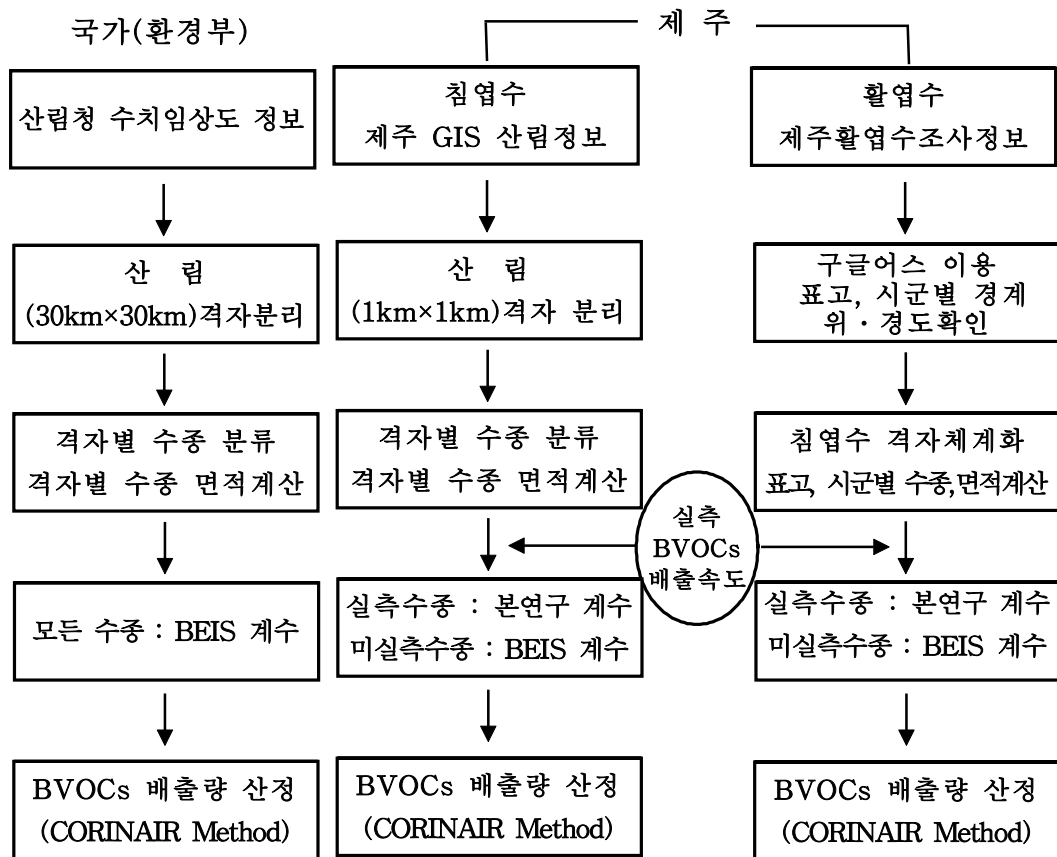


Fig. 20. Flowchart for calculation of BVOCs emission.

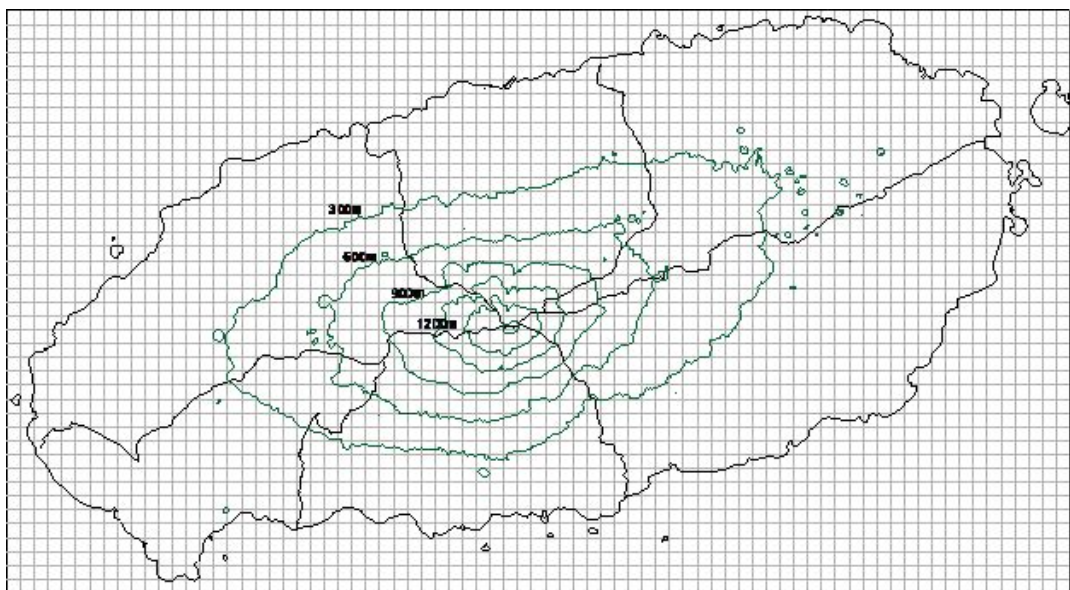


Fig. 21. Contour of 300m interval and grids.

#### 4. 모델 구성 및 실험설계

##### 가. MM5 수행 조건

본 연구에서 사용된 CMAQ 광화학모델에 필요한 기상자료의 입력은 중규모 기상모델인 MM5를 사용하였으며 제주 지역의 상세 기상장을 계산하기 위해서 등지격자 도메인 총 4개의 domain을 구성하였다(Table 14).

도메인 1은 동남아시아지역이 포함되는 영역으로 96×96, 27 km의 격자로 구성하였고 도메인 2는 남한과 일본 부근의 해상이 충분히 포함되는 영역으로 85×85, 9 km의 격자로 설정하였다. 도메인 3은 제주도 주변의 해상이 포함되는 영역으로 88×88, 3 km의 격자로 구성하였고 제주도지역의 상세 기상장 산정을 위한 도메인 4는 85×52, 1 km 격자로 구성하였다. 연직층은 지형을 따르는 시그마 좌표계로 33층을 설정하였다. 본 연구에서 사용한 MM5의 수행조건들은 Table 15와 같다.

MM5 입력 자료에는 초기 경계자료, 지형자료, 토지이용 자료 등이 사용되는데 지형 및 토지이용 자료는 환경부의 지리정보시스템의 지형고도 및 3초 지표면 자료를 사용하였다. 초기 기상자료로 NCEP(National Center for Environmental Prediction)에서 제공하는 FNL(Final) 자료를 사용하였다. FNL 자료는 전구규모의 1°×1°자료로 매 6시간마다 생성된다. 총 3번의 nesting과정에서 각 도메인의 외부경계조건을 생성하기 위하여 two-way interaction nested grid system을 적용하였다. 제주지역의 20개 AWS (atomic weather system) 자료와 4개의 ASOS (automatic surface observation system) 자료를 이용하여 domain D에서 자료 동화를 수행하였으며 (Fig. 22), domain D의 상세 기상자료는 CMAQ의 기상장 전처리 모델인 MCIP를 이용하여 기상장 입력자료로 변환하였다.

Table 14. Horizontal and vertical structures of domain for MM5

Domain	Number of horizontal grid points		horizontal resolution(km)	vertical grid
	x	y		
D1	96	96	27.0	
D2	85	85	9.0	33
D3	88	88	3.0	
D4	85	52	1.0	

Table 15. Configurations of MM5

Items	Method
Cumulus scheme	Grell
PBL scheme	Pleim-Xiu
Explicit moisture scheme	Mixed phase
Radition scheme	RRTM longwave scheme
Shallow convective	On

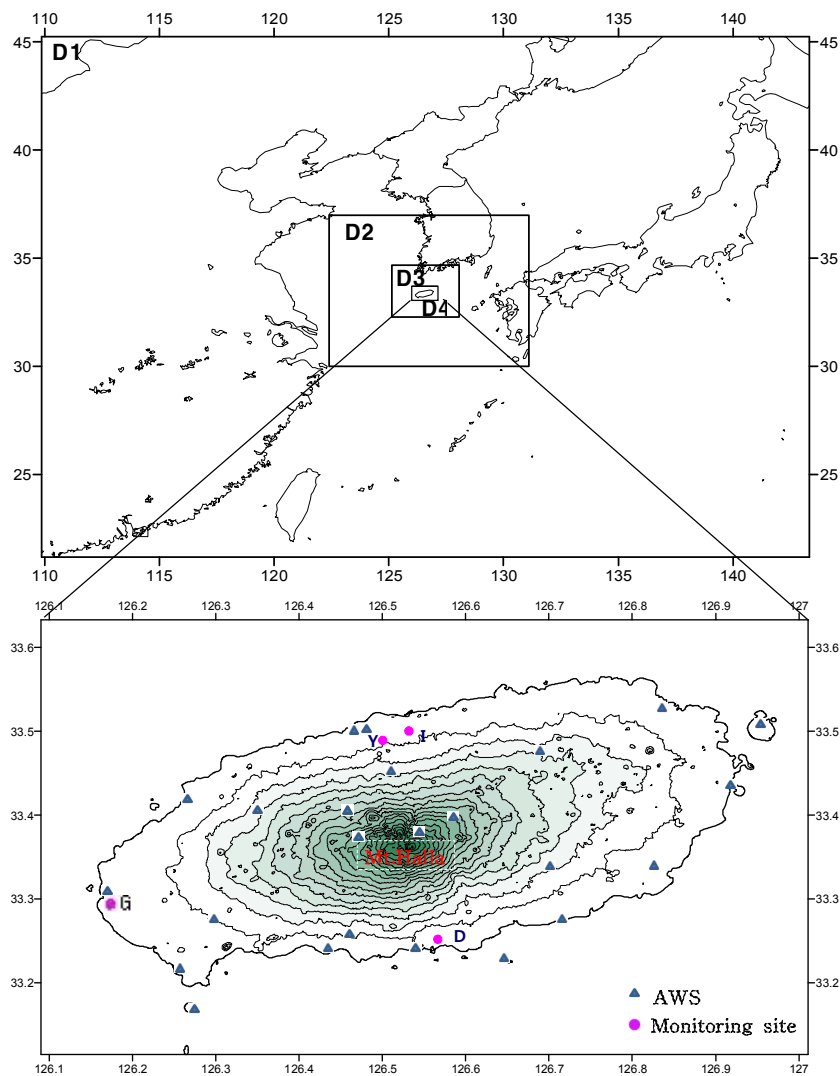


Fig. 22. Map depicting the horizontal MM5 domains and topography of the domain 4(I : Idodong, Y : Yeondong, D : Donghongdong, G : Gosanri).

## 나. CMAQ 모델 수행조건

### 1) 배출량 입력자료

CMAQ 모델을 위한 배출량 자료는 SMOKE라는 하위모델을 사용하여 생성하는데, 이 SMOKE 모델의 입력 자료로서는 BVOCs 배출량과 자동차, 난방 등에서 배출되는 VOCs 자료 그리고 질소산화물 (NOx) 배출량 자료가 필요하다. 격자별 BVOCs 배출량 자료는 CORINAIR 배출량 산정 방식에 따라서 시간대별로 산출된 자료로 사용하였다.

AVOCs와 NOx는 환경부에서 운영하는 대기보전 정책지원시스템 (Clean Air Policy Support System; CAPSS)에서 지원하고 있는 격자별 AVOCs 배출량 자료를 이용하였다. 시간대별 자료는 국립환경과학원의 대기오염 예측 모델링 편람<sup>91)</sup>에서 제안하고 있는 MM5-SMOKE-CMAQ 시스템의 시간할당계수 및 종분류 방법론을 이용하였다.

격자별 기상자료는 제주도내에 운영중인 20개소의 AWS의 기온 자료와 4곳의 ASOS의 일사량 자료를 활용하였다. 환경보정계수 적용을 위해서 필요한 격자별 시간대 기온자료는 MM5에서 제공된 기온 자료를 이용하였다.

### 2) 초기 및 경계조건

CMAQ 3차원 광화학 모델링을 수행하기 위해 모델링 영역내에서 초기 및 경계농도가 필요하다. 초기 및 경계 농도의 실측은 거의 불가능하기 때문에 CMAQ에서 제공하는 격자별 대류권 배경농도자료를 이용하였다. 초기 및 경계농도의 부정확성으로 CMAQ 모델의 초기 결과의 정확성이 떨어지기 때문에 적용시간을 24시간으로 설정하였다.

본 연구에서 상세 기상장 계산영역인 domain 4 (D4)에 대하여 계산된 격자별, 시간대별 BVOCs, AVOCs, NOx 등의 배출량 자료를 이용하여 모델링을 수행하였다. CMAQ 모델의 수행 세부내용을 Table 16에 요약 정리하였다. 수평 격자간격은 MM5의 상세 기상장과 동일한 1 km로 설정하였으며 연직격자는 MM5와 동일한 격자 체계를 유지하여 적용하였다. 모델링 기간은 2008년 7월 20일 09시 (UTC: 7월 20일 00시)부터 2008년 7월 22일 21시 (UTC: 7월 22일 12시) 설정하

였다.

Table 16. Configurations for CMAQ modeling

Items	Method
Horizontal resolution	1.0km
Number of horizontal grid	85(X) × 52(Y)
Vertical grid	33
Simulation period	60 hours
Grid Emission	BVOCs & CAPSS data
Chemical mechanism	CB-05
MM5 input domain	Domain D4
Advection scheme	PPM

#### 다. CMAQ 실험 설계

광화학모델링을 수행하기 위해서는 수치모델에서 선택하는 광화학 반응 메카니즘에 맞게 각종 화학종에 따른 배출량이 제공되어야 한다. 본 연구에서 사용된 반응 메카니즘은 CB-05 (Carbon Bond 05)로서 156개의 반응식과 51개의 화학종으로 구성된다. CMAQ 모델을 이용하여 광화학 오존 생성 정도를 분석하기 위해서 앞서 선정된 7월 22일 21시를 기점으로 해서 7월 20일 9시부터 60시간 동안 CMAQ 광화학모델을 Table 17에 나타낸 4가지 Case에 대해서 수행하였다.

Case 1은 앞 절에서 본 연구에서 산정한 격자별 BVOCs 배출량 그리고 AVOCs와 NOx의 배출량을 모두 고려하여 모델링을 실시한 경우이다. Case 2는 식생에서 배출되는 휘발성물질의 영향을 고려하지 않는 사례로서 순수하게 AVOCs와 NOx 등의 영향만을 고려한 사례이다. 그리고 향후 산림 수목의 변화에 따른 BVOCs 배출량 증가가 오존에 미치는 영향을 분석하기 위해 Case 3과 Case 4 설정하였는데, Case 1에서 적용한 현재의 BVOCs 배출량이 향후에 증가되는 것을 고려한 것이다. Case 3은 생체량 증가에 따른 BVOCs 배출량 증가가



최대 25%까지 증가하는 경우를 말하며, Case 4는 50%까지 증가하는 경우를 가정한 실험설계이다.

Table 17. Scenarios of modeling applied in this study

Case	Components	ratio of BVOCs emission
Case 1	BVOCs + AVOCs + NO <sub>x</sub>	100%
Case 2	AVOCs + NO <sub>x</sub>	0%
Case 3	BVOCs <sub>25</sub> + AVOCs + NO <sub>x</sub>	125%
Case 4	BVOCs <sub>50</sub> + AVOCs + NO <sub>x</sub>	150%

## IV 결과 및 고찰

### 1. BVOCs 배출속도

#### 가. Monoterpene 배출속도

##### 1) 수종별 Monoterpene 배출속도

Figure 23에는 침엽수 (삼나무, 구상나무, 곰솔, 편백나무, 소나무) 및 활엽수 (때죽나무, 서어나무, 졸참나무, 상수리나무, 물참나무) 수종별로 측정된 monoterpene 배출속도를 나타낸 것이다. 전체 수종 중에서 평균배출속도를 보면 구상나무가  $1.24 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 로서 가장 높게 나타났고, 다음으로 소나무 ( $0.72 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ), 곰솔 ( $0.69 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ), 삼나무 ( $0.61 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ), 편백나무 ( $0.29 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ) 순으로 높게 나타났다. 활엽수는  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{ggdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ 로서 침엽수에 비해 1/3~1/10 수준의 낮은 배출속도를 보였으며 침엽수에 비해 수종별 변동폭도 적게 나타났다. 구상나무가 타 수종에 비해 monoterpene 배출속도가 크게 높은 것은 구상나무가 타 침엽수나 활엽수들보다 풍부한 정유 성분을 함유하고 있기 때문으로 판단되며, 침엽수에 비해 활엽수의 monoterpene 배출속도가 크게 낮은 것은 활엽수 잎 내부에 함유된 BVOCs의 양이 침엽수의 잎에 비해 상대적으로 아주 적기 때문으로 생각된다.<sup>77,92,93)</sup>

계절별 monoterpene 배출속도의 변동특성을 살펴보기 위해 Fig. 24와 Fig. 25에 수종별로 계절별 분포를 나타냈다. Figure 24와 Fig. 25에서 보면 모든 수목들에서 실측된 monoterpene 배출속도는 기온이 높은 여름철에 높고 기온이 낮은 겨울철에 가장 낮은 것으로 나타나고 있다. 다음으로 봄 > 가을 > 겨울 순으로 나타났다. 또한 침엽수 및 활엽수 모두 여름철의 배출속도의 변동폭이 다른 계절에 비해 큰 경향을 보이는데, 이는 monoterpene 배출속도가 다른 인자들보다 온도에 의한 영향을 가장 크게 받기 때문인 것으로 보이며, 봄에는 식생의 빠른 성장에 의한 활성이 높기 때문인 것으로 추정된다.<sup>2,5)</sup>

Figure 26은 오후 1시부터 시작하여 밤 10시까지 시간대별로 측정된 monoterpene 배출속도를 나타냈다. Figure 26에서 보면 기온이 높은 시간대인

13시~14시에는 잎온도도 높으며 이 시간대에 배출속도도 가장 높은 수준을 보였다. 그리고 오후시간대로 가면서 잎온도가 낮아지면서 배출속도도 낮아져 야간에까지 비슷한 율로 감소함을 볼 수 있다. 이와 같이 잎온도와 monoterpene 배출속도 사이에는 상관성이 있음을 확인할 수 있다. Figure 27에는 연구 기간 동안 측정된 잎온도와 monoterpene 배출속도와의 관계를 나타냈다. 그림에서 보면 잎온도가 증가하면 배출속도도 증가함을 알 수 있으며, 잎온도와 monoterpene 배출속도와의 상관계수(결정계수)값은 0.771~0.863으로서 자연 상태에서 직접 측정된 점을 고려할 때 높은 상관성을 보임을 알 수 있다. 타 연구에서도 monoterpene의 배출은 잎온도에 아주 의존적인 것으로 보고된 바 있다.<sup>62,94)</sup>

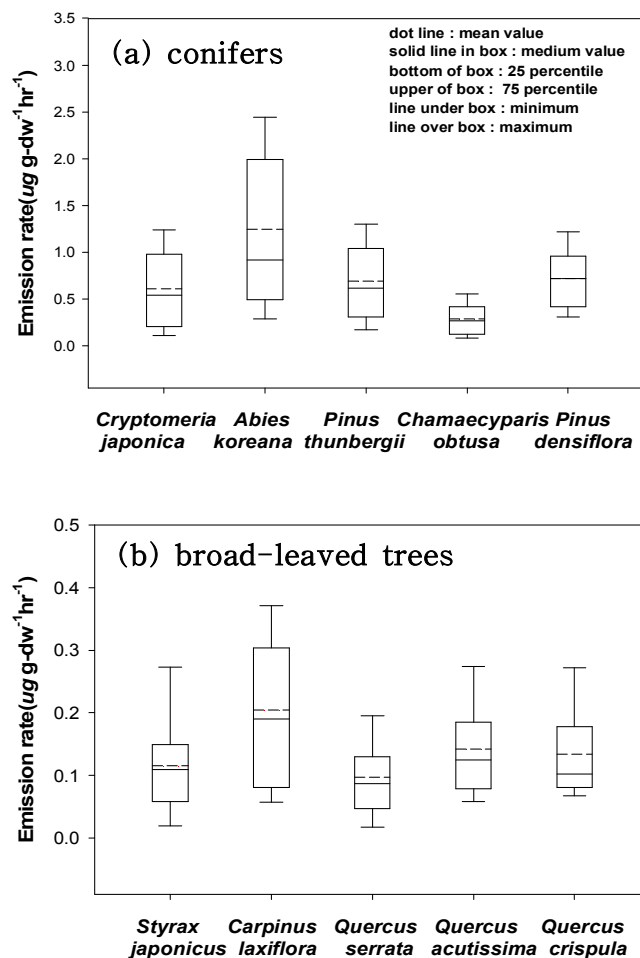


Fig. 23. Emission rates of monoterpene from conifers(a) and broad-leaved trees(b).

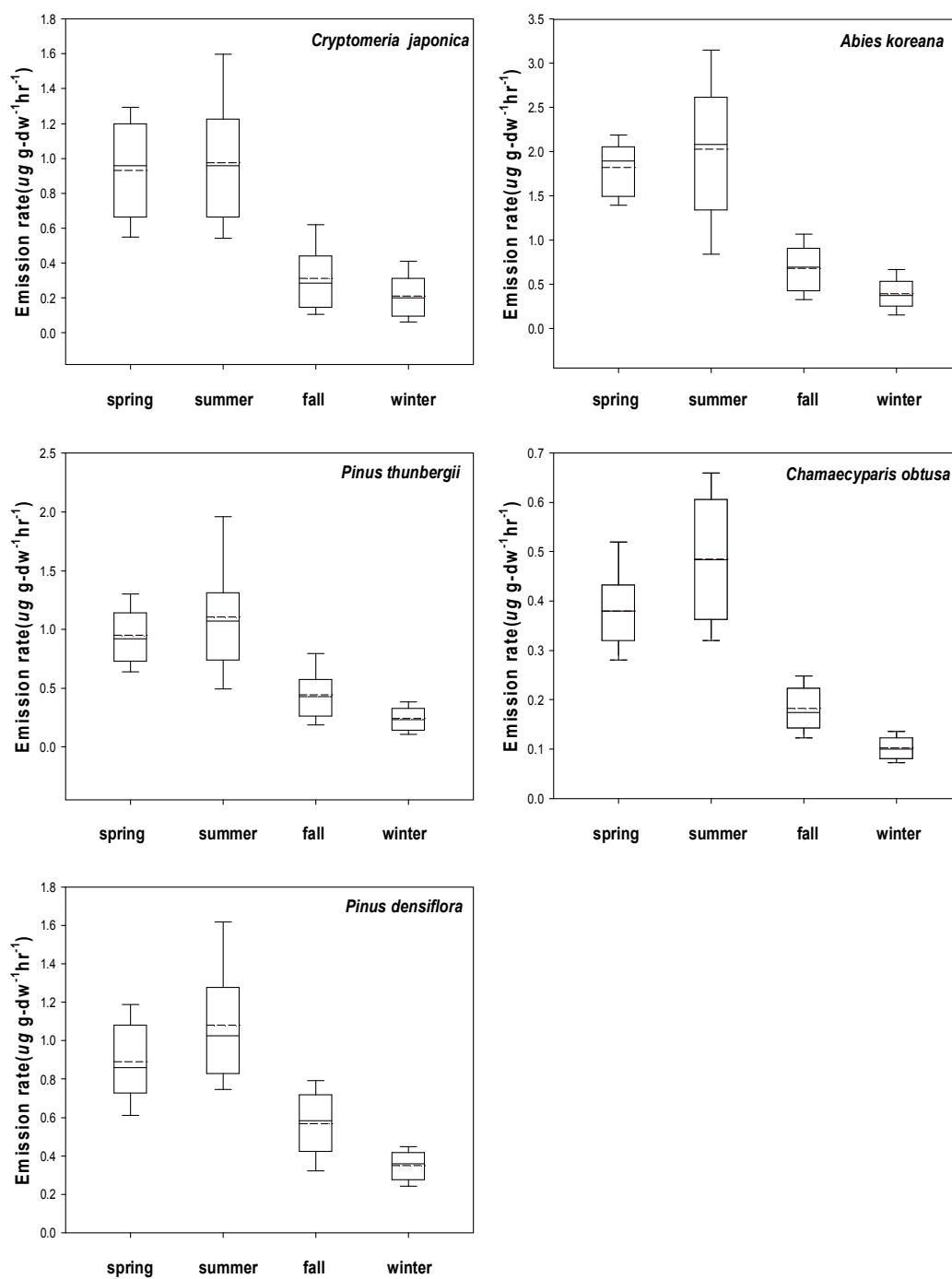


Fig. 24. Seasonal variations of emission rates of monoterpene for conifers during the sampling period.

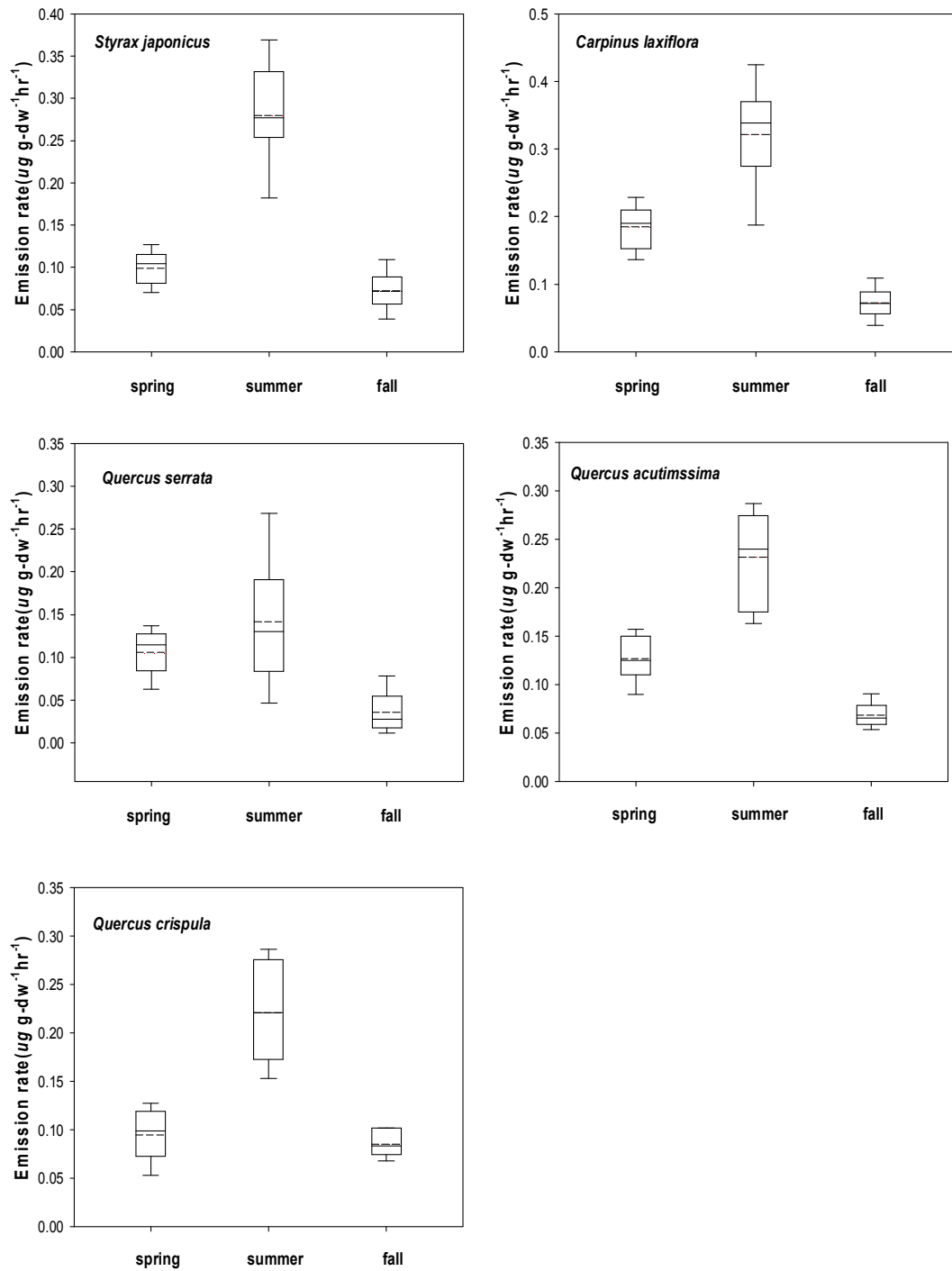


Fig. 25. Seasonal variations of emission rates of monoterpene for broad-leaved trees during the sampling period.

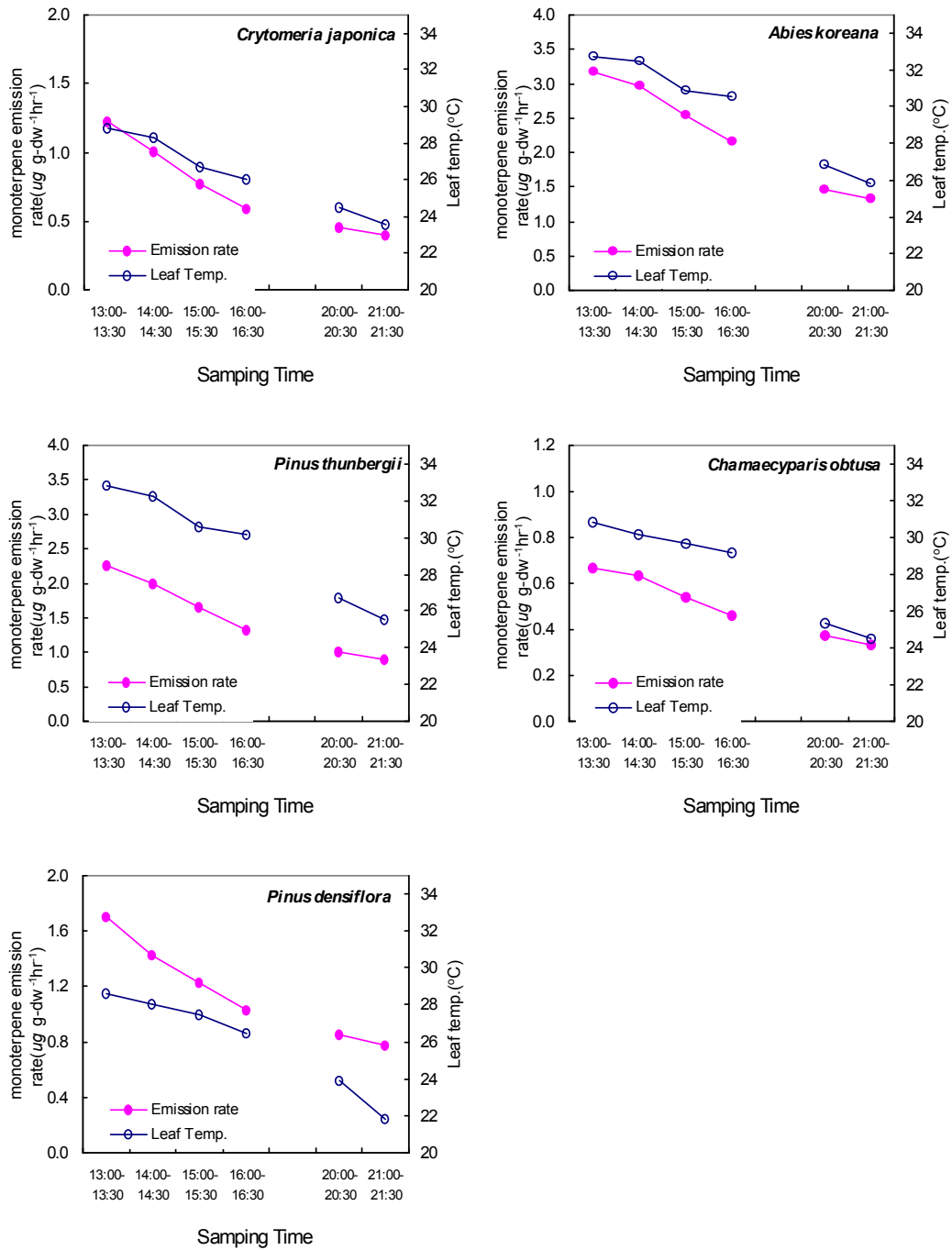


Fig. 26. Diurnal variations of emission rate of monoterpene and leaf temperature at conifers 24~26. Aug., 2008.

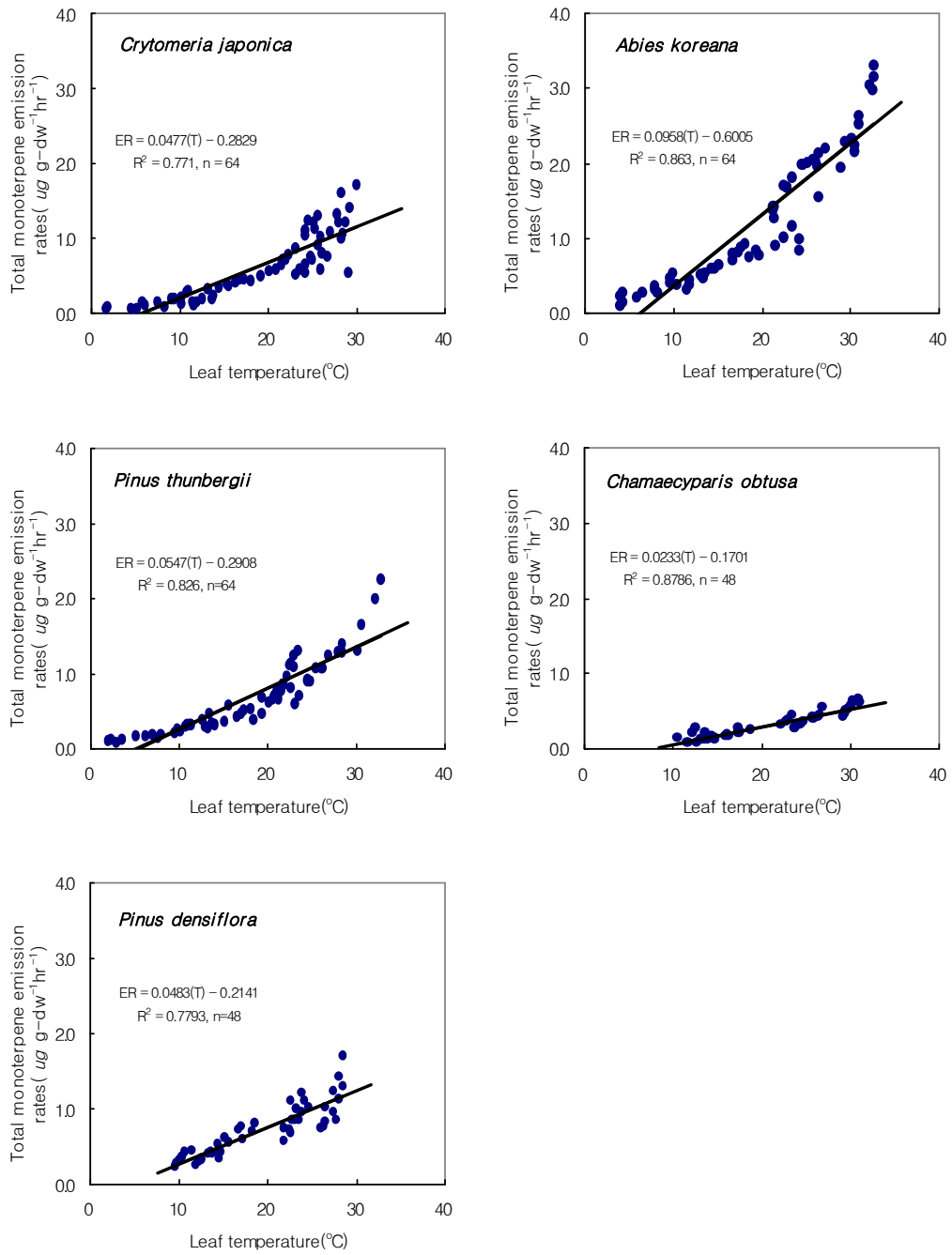


Fig. 27. Relationship between emission rate of monoterpene and leaf temperature for conifers during the sampling period.

## 2) Monoterpene 성분별 배출속도

Figure 28에는 침엽수에서 측정된 monoterpene 배출속도를 성분별로 나타냈다. 그림에서 보면 침엽수에 대한 monoterpene 성분별 배출속도는 조사 수목별로 다른 패턴을 나타내고 있다. 동일 속에 속하는 곰솔과 소나무에서 배출되는 monoterpene의 성분별 조성 패턴은 서로 유사한 것으로 나타났지만 삼나무, 구상나무, 편백나무와는 성분별 조성 패턴이 사뭇 다른 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 monoterpene 성분들 자체가 수목의 잎 등에 함유되어 있는 정유 성분의 구성비 차이에서 유래하기 때문에 유사한 종일수록 유사한 구성 비율을 보이는 것으로 추정된다.<sup>19,94,95)</sup> 그리고 동일 속인 곰솔과 소나무에서는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -phellandrene, myrcene 등이 주요한 구성 성분들이고, 편백나무에서도 이와 유사한 결과를 보였다. 하지만 구상나무에서는 d-limonene의 배출속도가 월등히 높고 다음으로  $\alpha$ -pinene 성분인 것으로 나타났으며, 삼나무에서는  $\alpha$ -pinene, d<sup>3</sup>-carene, sabinene이 주요 성분으로 나타났다.

Figure 29에는 활엽수에서의 monoterpene 배출속도를 성분별로 나타냈다. 모든 활엽수 수종에서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene의 성분이 가장 높은 값을 보였으며 다음으로 limonene,  $\beta$ -phellandrene, camphene이 의미 있는 성분으로 확인되었지만 침엽수에 비해서 다른 성분들은 극미량이거나 검출이 되지 않는 경우가 대부분이었다. 그리고 활엽수 수종별로 보면 검출되는 성분들과 그 농도 차이는 크지 않은 것으로 나타났다. 침엽수 및 활엽수의 monoterpene 성분별 배출속도의 값은 Appendix C에 자세하게 제시하였다.

Figure 30에는 침엽수와 활엽수에 있어서 monoterpene 배출속도에 있어서 성분별 점유율을 수종별로 나타냈다. 전체적으로 보면 침엽수와 활엽수에 있어서  $\alpha$ -pinene 성분은 모든 수종에서 중요한 성분인 것을 확인할 수 있었다. 삼나무에서는  $\alpha$ -pinene과 sabinene 성분이 중요한 것으로 나타났으며, 동일 속에 속하는 곰솔과 소나무는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene,  $\beta$ -phellandrene들이 중요하면서도 서로 비슷한 점유율을 나타냈다. 편백나무는 d<sup>3</sup>-carene의 중요도가 다른 수종보다 높았으며, 구상나무에서는 limonene 성분이 50%의 점유비율을 보여 특히 중요한 성분인 것으로 나타났다.

활엽수에서 배출되는 monoterpene 성분들은 침엽수와는 달리 비교적 배출속도



가 낮고 배출되는 monoterpene 성분도 비교적 제한적이지만  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 성분들은 침엽수와 같이 중요한 성분인 것을 알 수 있다.<sup>62,48,84,96)</sup> Monoterpene 성분들의 구성 비율은  $\alpha$ -pinene 47~63%,  $\beta$ -pinene 18~23%, d-limonene 11~20%, camphene 0~7% 범위로서 monoterpene 성분들 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 성분들의 구성 비율이 상대적으로 높게 나타났다. 특히 활엽수에서  $\alpha$ -pinene 및  $\beta$ -pinene의 구성 비율은 침엽수에서의 구성 비율 ( $\alpha$ -pinene 20~40%,  $\beta$ -pinene 10% 내외) 보다 10~20% 이상 높은 점유율을 보였다.

Figure 31에는 monoterpene 배출속도가 큰 여름철 하루 중 시간대별(주간, 야간)로 monoterpene 성분별 점유율의 변화를 침엽수에 대해서 나타냈다. 침엽수에 있어서 동일 수종에서는 시간대별 monoterpene의 성분별 구성비율에 있어서는 차이가 크지 않으므로 전체적으로는 큰 변화가 나타나지 않았다. 반면 침엽수 수종별로 보면 시간대별 monoterpene의 성분별 구성비율에 있어서는 차이가 큰 것으로 나타났다. 이는 침엽수의 monoterpene 성분들의 근본적인 함유량 차이 때문인 것으로 추정된다.

Figure 32에는 monoterpene 배출속도가 큰 여름철 하루 중 시간대별(주간, 야간)로 monoterpene 성분별 점유율의 변화를 활엽수에 대해서 나타냈다. 동일 수종을 기준으로 보면 하루 중 시간대별 monoterpene의 성분별 구성비율에 있어서 변화가 미미한 것으로 나타나 침엽수와 같이 큰 변화는 보이지 않는 것으로 분석되었다.

Figure 33은 침엽수에 대해서 monoterpene의 성분별 구성비를 계절별 나타낸 것이다. 동일 수종에서도 계절별로 보면 일부 성분들의 증감이 큰 것으로 확인되었다. 수종이 서로 다른 경우에는 계절에 따라 조성 비율의 차이가 비교적 큰 것으로 나타났다. d-limonene 성분은 구상나무에서 가장 중요한 구성성분으로서 가을철에 43%의 점유율을 보였고 겨울철에는 54%로 증가하였다. 곰솔과 소나무에서는 여름에 limonene의 구성비율이 다른 계절에 비해 상대적으로 높게 나타났으며 봄에는 myrcene 성분이 다른 계절보다 높은 점유율을 보였다. 삼나무에서는 d<sup>3</sup>-carene 성분의 점유율이 여름철 11%에서 겨울철 15%로 증가하였다. 결국, monoterpene 성분들의 점유율은 하루 중 시간에 따른 변동은 작지만 계절별로 보면 monoterpene 성분들의 점유율 변동이 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

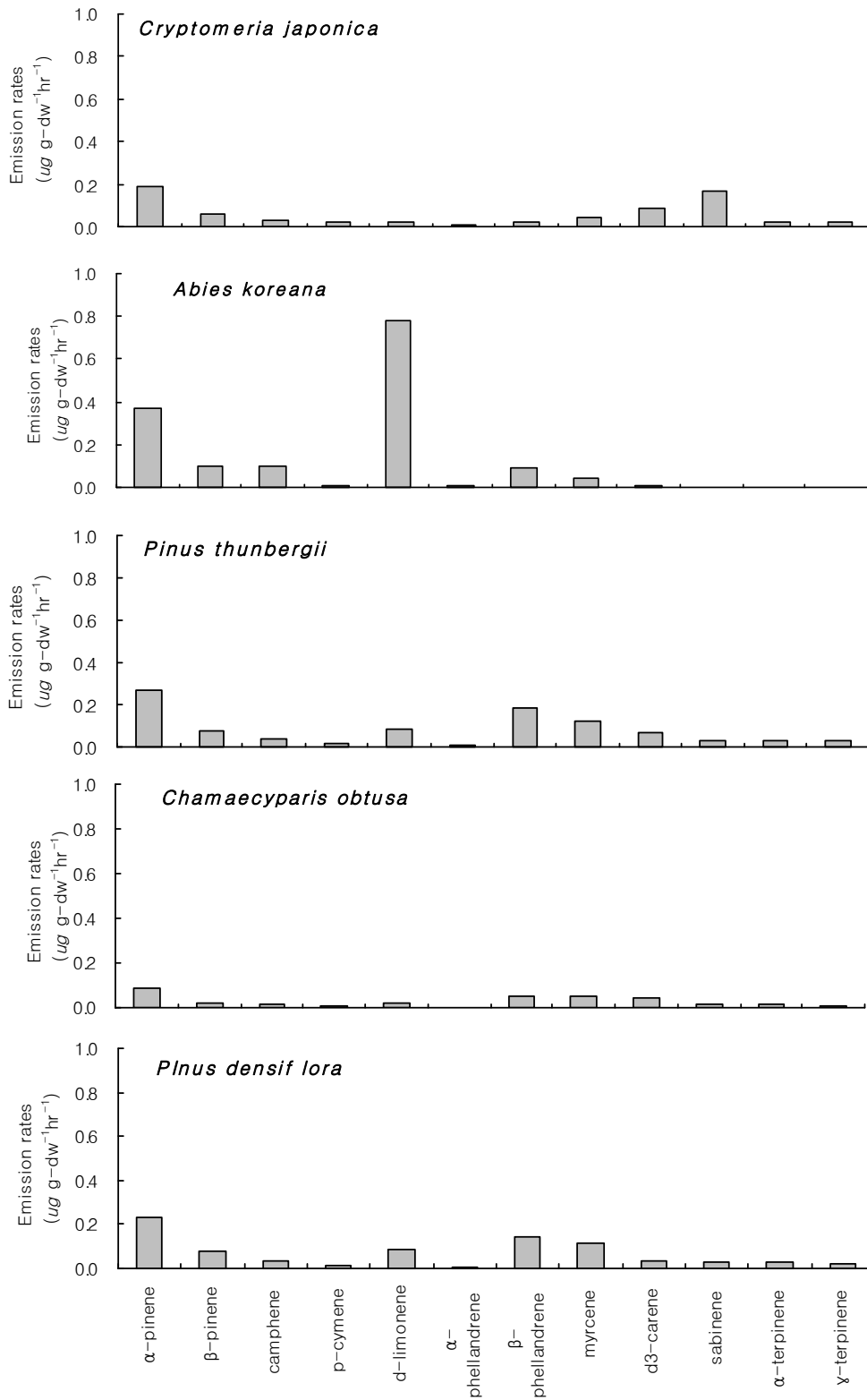


Fig. 28. Comparison of emission rates of monoterpene components for conifers during the sampling period.

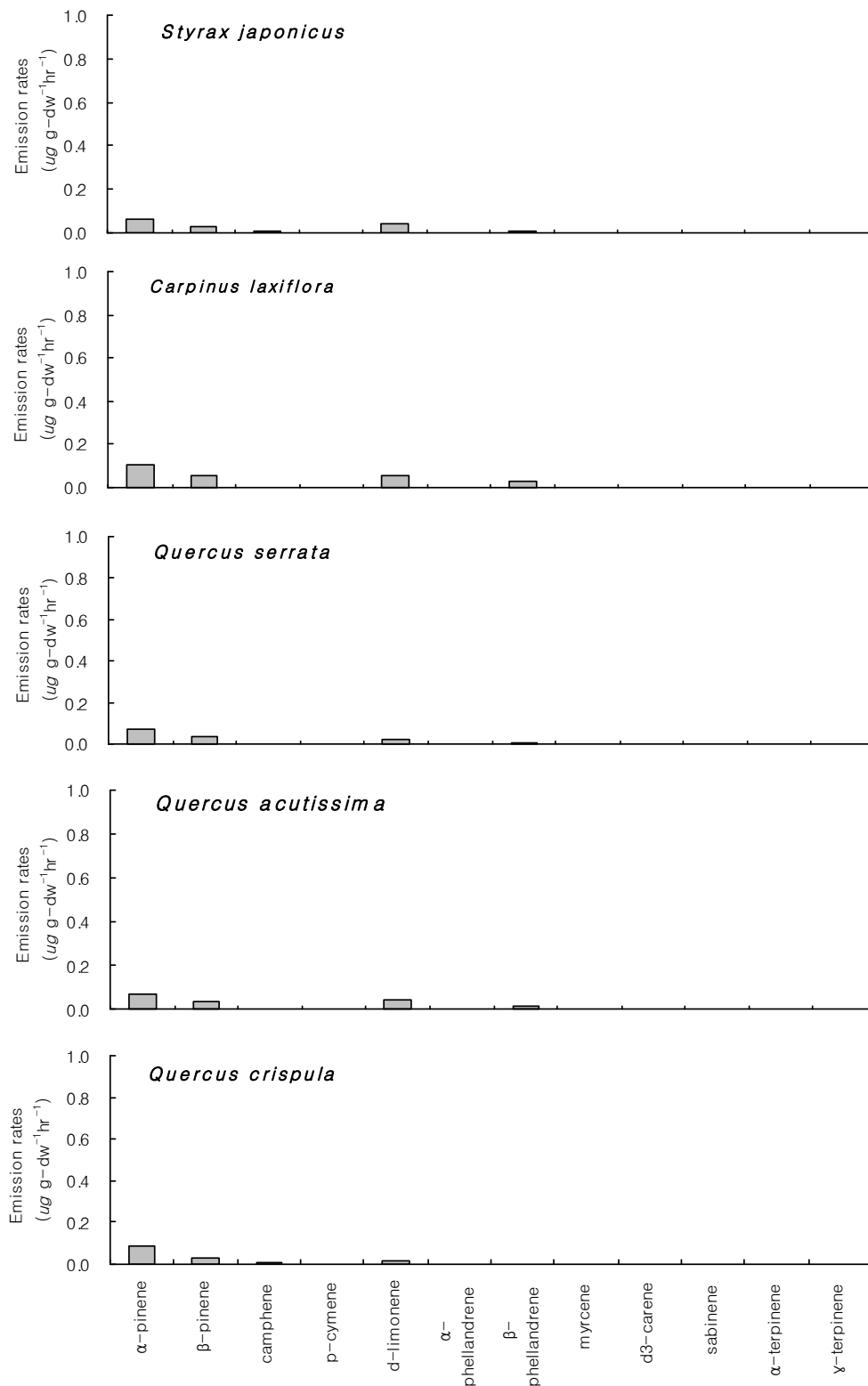


Fig. 29. Comparison of emission rates of monoterpene components for broad-leaved trees during the sampling period.

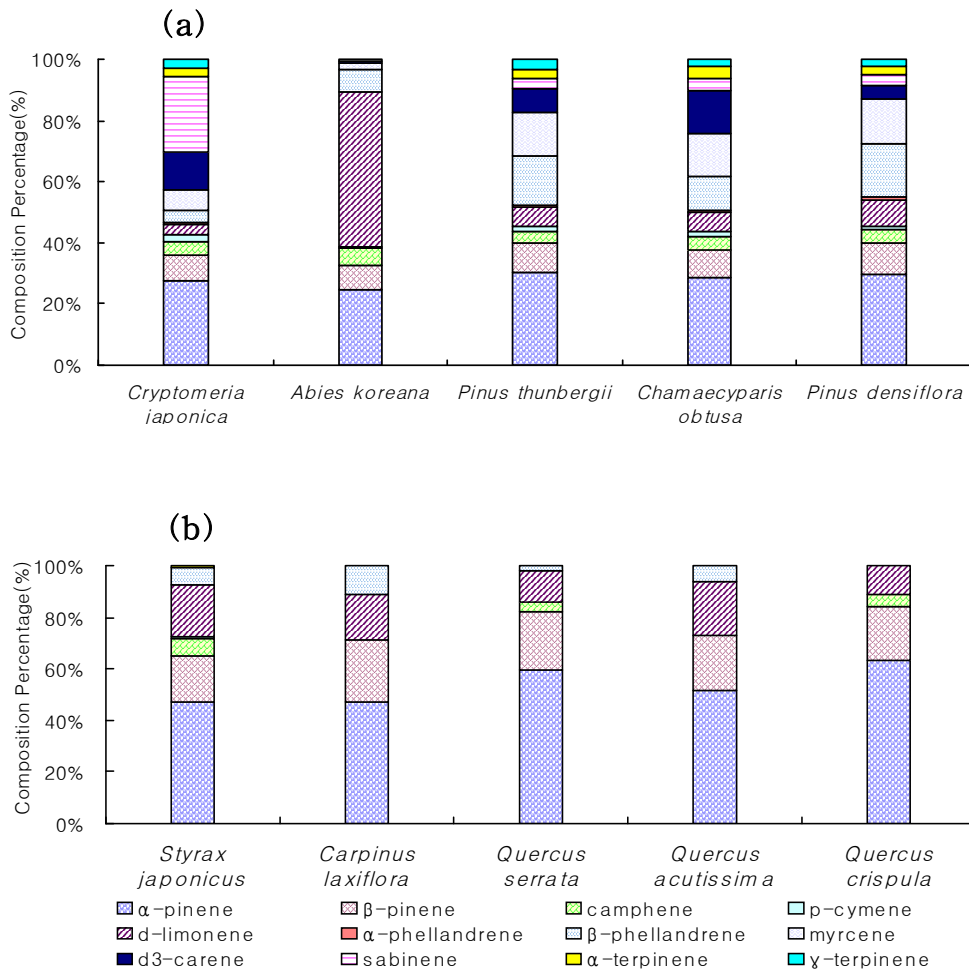


Fig. 30. Composition ratios of monoterpene components emitted from conifers (a) and broad-leaved trees (b) during sampling period.

Figure 34에 활엽수에 대해서 monoterpene의 성분별 구성비를 계절별 나타낸 것이다. 침엽수와 마찬가지로 활엽수에서도 α-pinene 성분이 계절에 관계없이 가장 중요한 성분으로 나타났지만 계절별로 성분별 구성비율은 다소 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 여름철에는 침엽수와 같이 limonene 성분의 점유율이 높아지고 α-pinene과 β-pinene 등의 구성비가 낮아지는 경향을 보였다.

활엽수의 monoterpene 성분들도 침엽수와 마찬가지로 하루와 같은 단시간의 변화보다 계절 단위의 장시간으로 갈수록 구성비율의 차이가 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

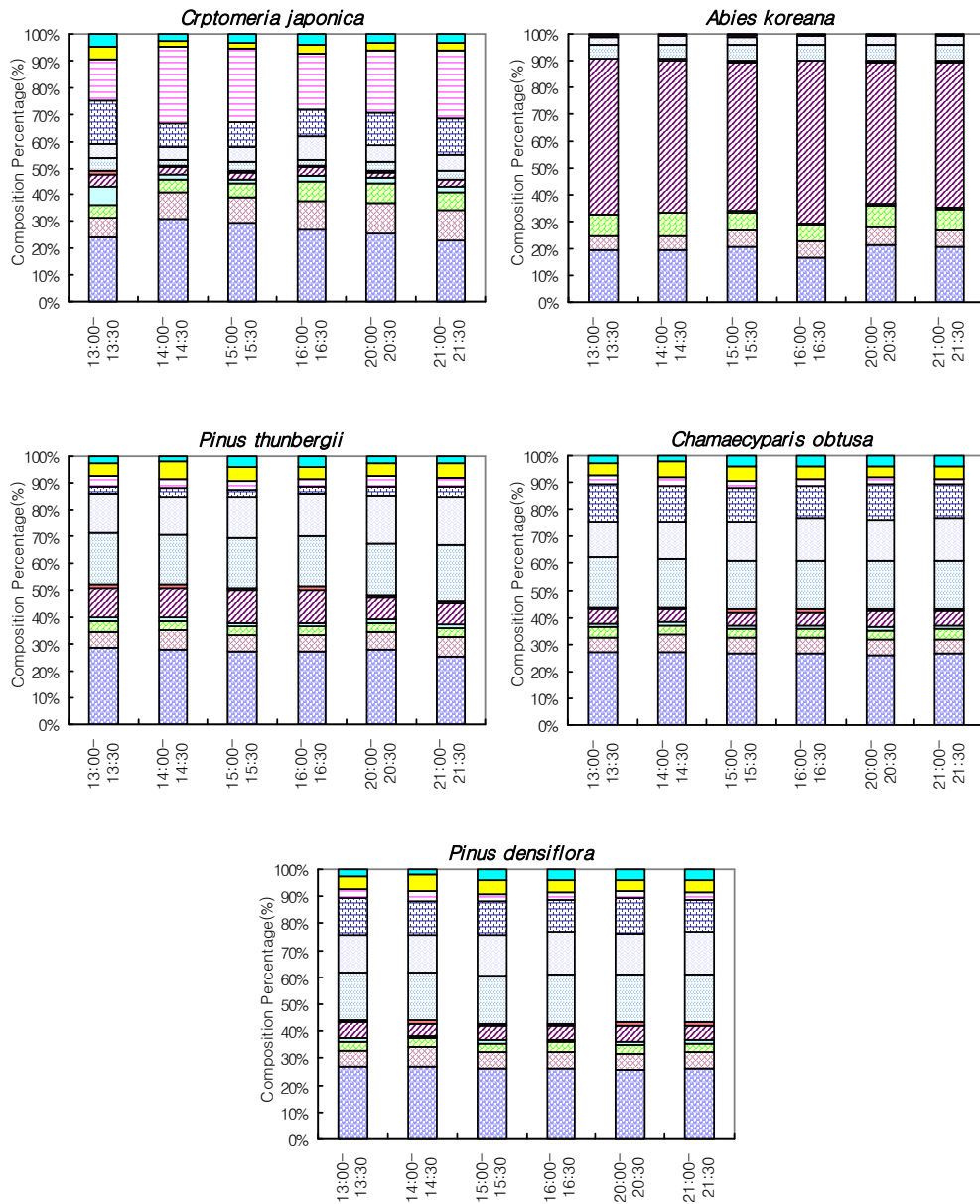


Fig. 31. Composition ratios of emission rates of monoterpene components between daytime and nighttime at conifers.

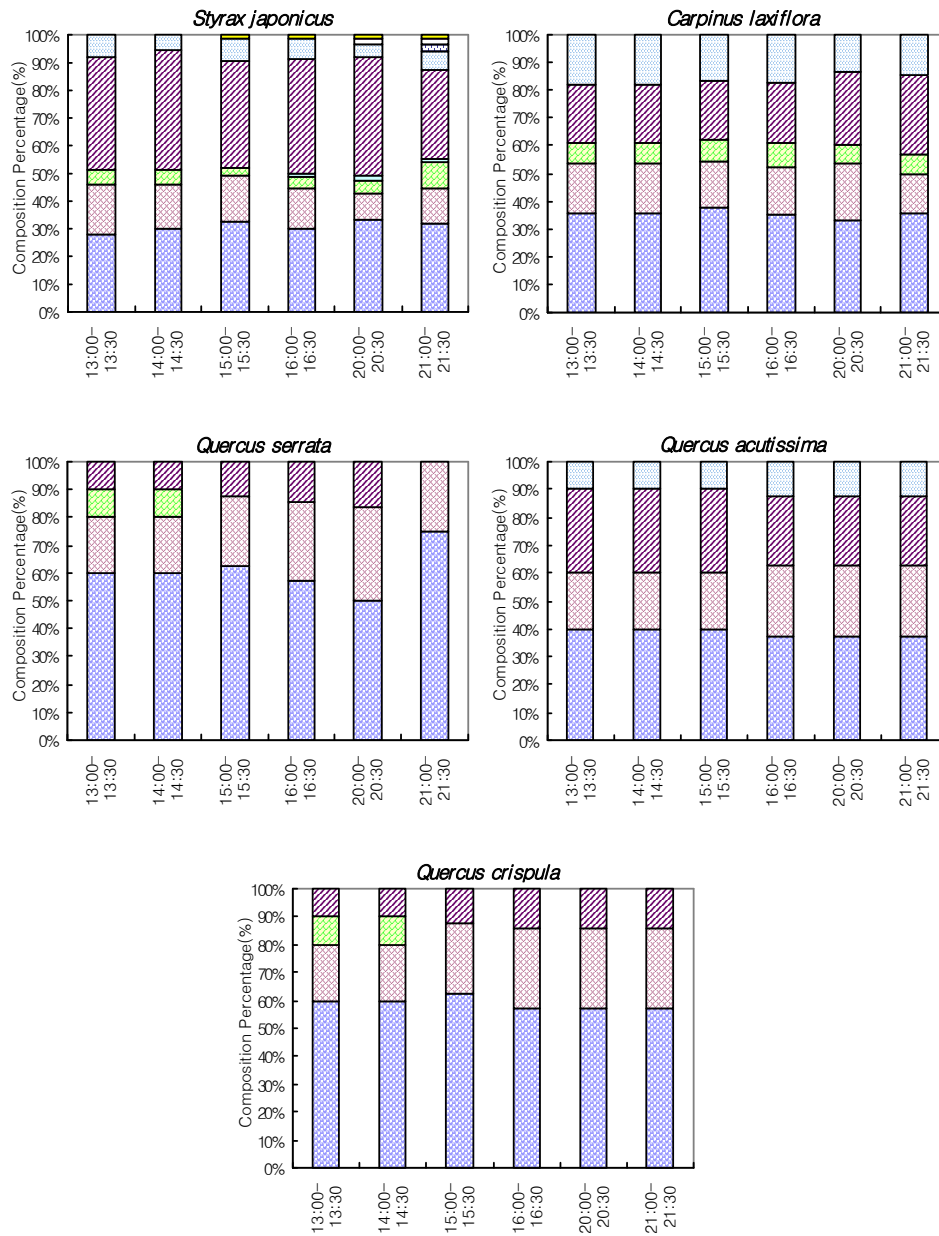


Fig. 32. Composition ratios of emission rates of monoterpene components between daytime and nighttime at broad leaved trees.

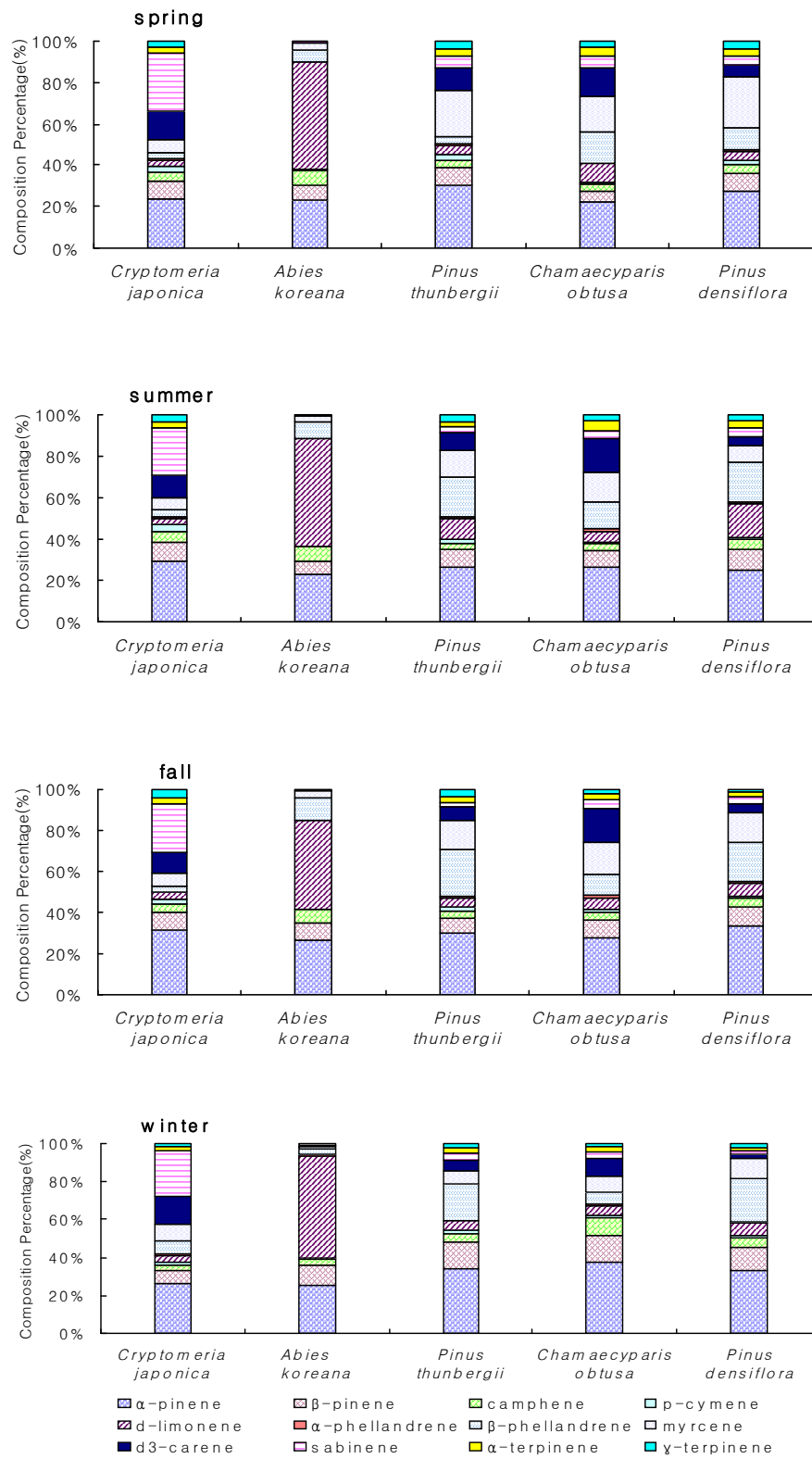


Fig. 33. Seasonal composition ratios of emission rates of monoterpene components at conifers.

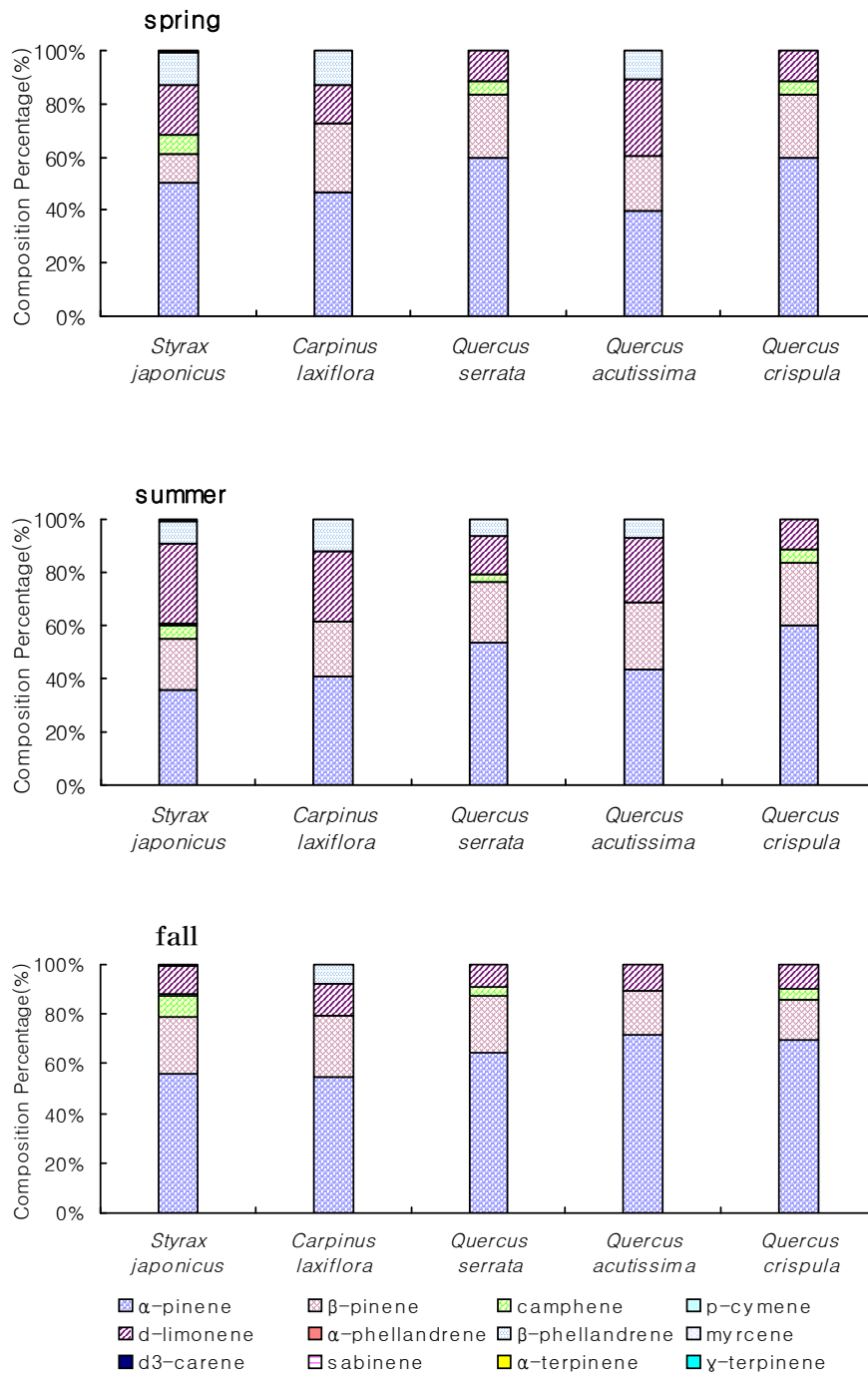


Fig. 34. Seasonal composition ratios of emission rates of monoterpene components at broad leaved trees.



## 나. Isoprene 배출속도

### 1) 수종별 Isoprene 배출속도

Figure 35은 침엽수(삼나무, 구상나무, 곰솔, 편백나무, 소나무)와 활엽수(때죽나무, 서어나무, 졸참나무, 상수리나무, 물참나무)에서의 isoprene 배출속도를 수종별로 나타낸 것이다. 조사된 5종의 활엽수 중에서 졸참나무에서의 isoprene 배출속도가 타 수종들보다 월등히 높을 뿐 아니라 그 변동 범위도 큰 것을 볼 수 있었다. 그리고 동일 속(屬)인 물참나무와 상수리나무와도 배출속도에서 큰 차이를 보였다. 반면에 침엽수의 isoprene 배출속도는 수종별로 대부분  $0.1 \mu\text{g} \text{gdw}^{-1} \text{hr}^{-1}$  이하로서 활엽수에 비해 1/10~1/100 수준으로 아주 적은 것을 알 수 있었다. 이와 같이 활엽수와 침엽수의 isoprene 배출속도가 큰 차이를 보이는 것은 활엽수와 침엽수의 광합성 능력의 차이로 볼 수 있는데, 광합성이 활발한 활엽수에서 침엽수보다 isoprene 배출속도가 큰 것으로 추정된다.

Table 18에는 국내외에서 보고된 활엽수 수종에 대한 isoprene 배출속도를 탄소(C) 기준으로 표준온도로 환산하여 제시하였다. 제주에서 자라고 있는 졸참나무의 isoprene 배출속도는 국내 금성산 배출속도의 1/2배 정도였으며, 상수리나무는 상대적으로 다소 큰 배출속도를 보였다. 또한 상수리나무는 외국의 유사 속 식물에서의 배출속도보다는 1/20수준 이상의 아주 적은 배출속도를 보였다. 그리고 외국의 참나무 속인 수종의 배출속도와 비교해 보면 졸참나무는 다소 큰 값을 보인 반면 물참나무는 적은 것으로 나타났다. 또한 서어나무인 경우 외국의 동일 속(*Carpinus*) 보다 다소 큰 값을 보였다. Guenter 등<sup>2)</sup>에 의하면 isoprene 배출속도를 4개 group (negligible:  $< 0.1$ , low:  $14 \pm 7$ , moderate:  $35 \pm 17.5$ , high:  $70 \pm 35$ )으로 구분하여 제시한 바 있는데, 본 연구에서 측정된 isoprene 배출속도를 이에 적용해 보면, 졸참나무는 high group, 서어나무와 때죽나무, 상수리나무, 물참나무는 low 수준으로 분류되었다. 또한 침엽수의 isoprene 배출속도는 negligible 수준으로 분류되었다.

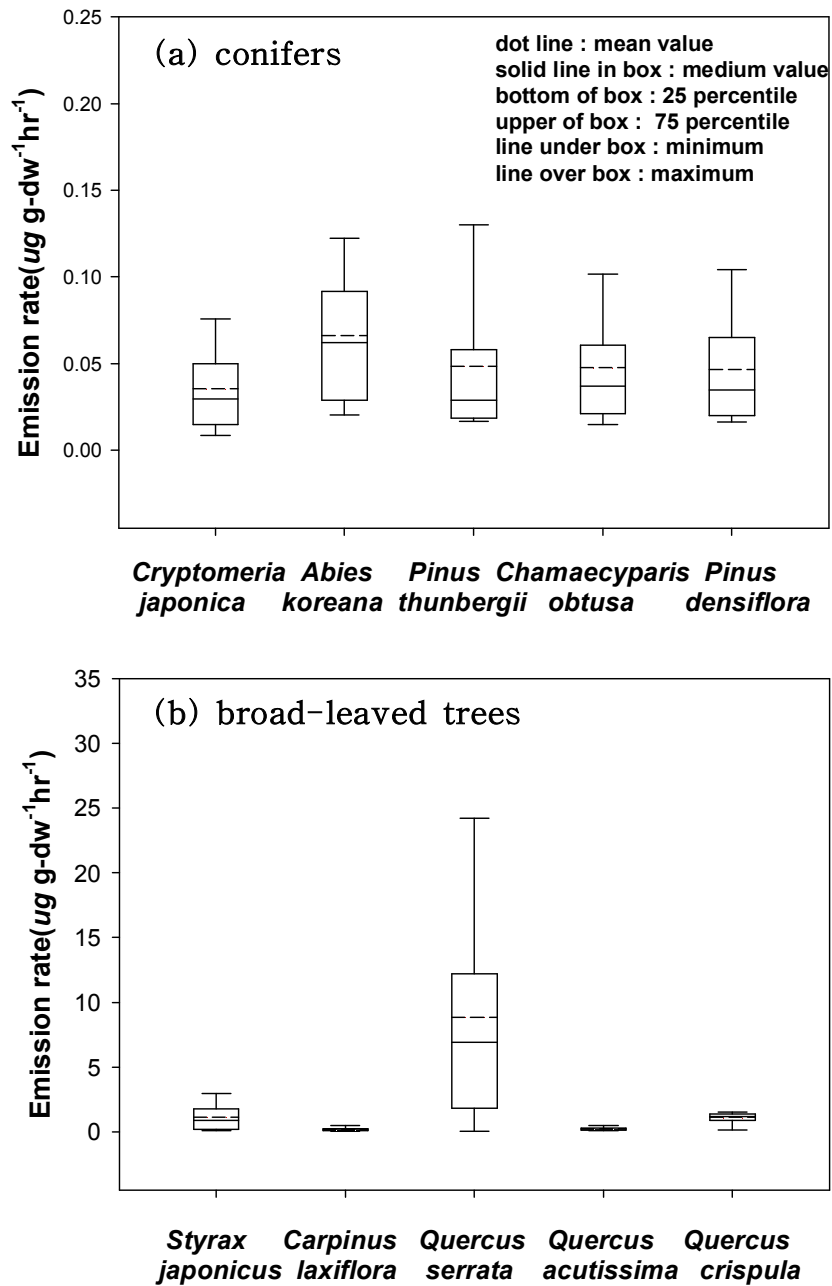


Fig. 35. Emission rates of isoprene from conifers (a) and broad-leaved trees (b).

Table 18. Comparison of isoprene emission rates for broad-leaved trees

Scientific name	Isoprene emission rate (ERs, $\mu\text{gC gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ )	Reference
<i>Carpinus laxiflora</i>	0.81	
<i>Styrax japonicus</i>	4.68	
<i>Quercus serrata</i>	54.57	This study
<i>Quercus acutissima</i>	1.16	
<i>Quercus crispula</i>	12.00	
<i>Carpinus Hornbeam</i>	< 0.1	(2)
<i>Quercus serrata</i>	91.4~101.4	(18)
<i>Quercus acutissima</i>	0.059~0.062	(18)
<i>Quercus agrifolia</i>	24.0~38.7	(29)
<i>Quercus pubescens</i>	37.0~51.5	(29)

이와 같이 동일한 속에 속할지라도 종에 따라서 배출속도는 크게 차이가 나타나며, 미국 및 유럽 등에서 이루어진 선행 연구에서도 이와 유사한 결과가 보고되고 있다.<sup>37,44,96)</sup> 또한 국내 및 유럽, 미국 등 국가 간의 배출속도 차이뿐만 아니라 국내의 내륙과 연안지역에서도 배출속도에 있어서 차이를 보였다. 결국, 동일한 속 및 동일한 종이라고 해도 토양이나 기후 등 수목의 서식환경에 따라 isoprene 배출속도가 달라질 수 있음을 말해주고 있다.<sup>4,9,24,97)</sup>

Figure 36과 Fig. 37은 침엽수와 활엽수의 isoprene 배출속도를 계절별로 나타낸 것이다. 그림에서 보면 침엽수와 활엽수 모두에서 여름철의 isoprene 배출속도가 다른 계절보다 높고, 다음으로 봄 > 가을 > 겨울 순으로 나타났다. 이와 같은 결과는 국내의 선행연구에서 보고된 갈참나무와 상수리나무 등의 계절별 변동 특성 과도 비슷한 경향을 보였다.<sup>5)</sup> 이러한 결과를 보이는 것은 isoprene 배출특성이 광합성 및 기온과 밀접한 상관이 있기 때문인데, 광합성이 활발하고 기온이 높은 여름철이 봄과 가을철보다 배출속도가 크게 나타나는 것으로 추정된다.<sup>2,5,24)</sup>

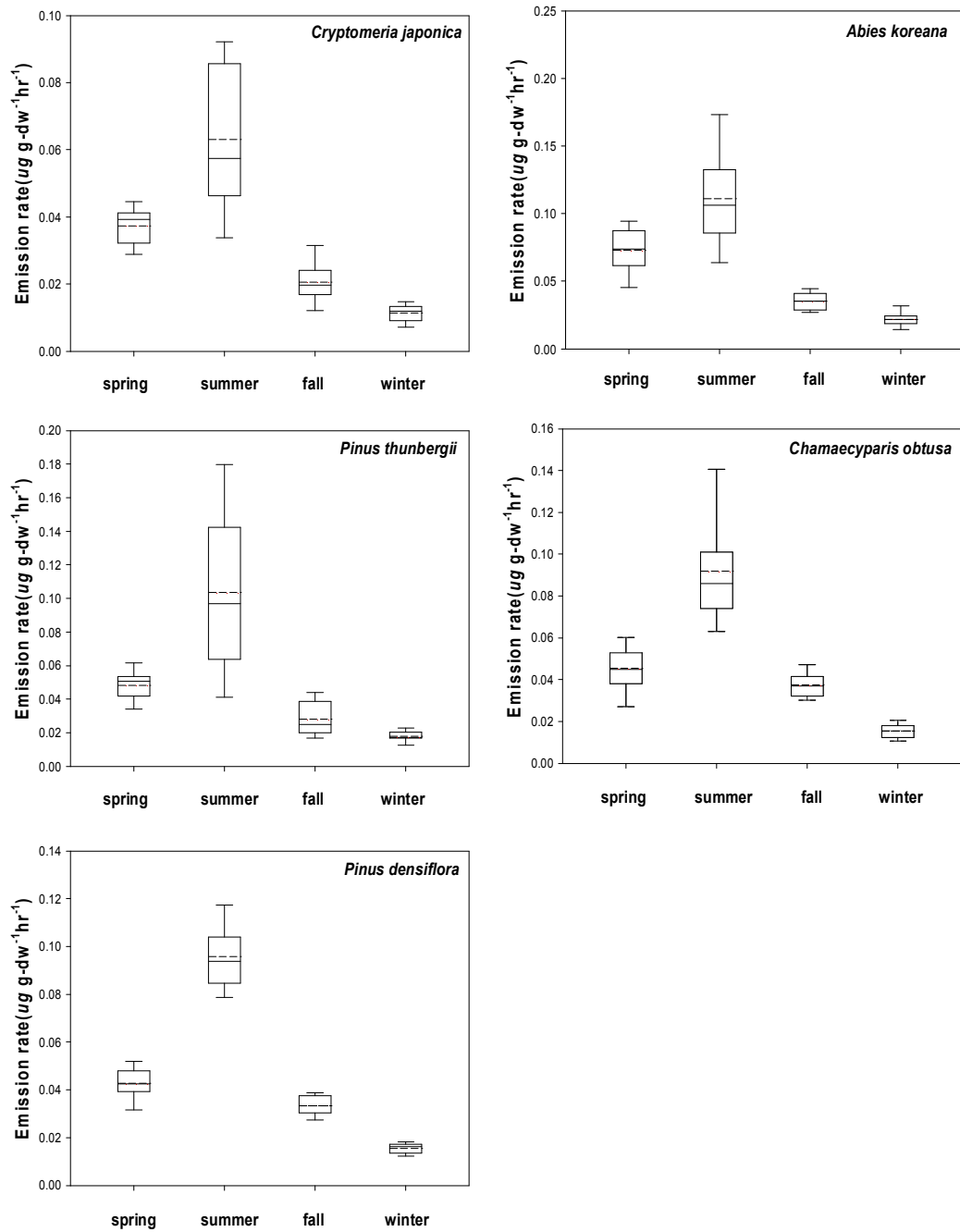


Fig. 36. Seasonal variations of emission rates of isoprene for conifers during the sampling period.

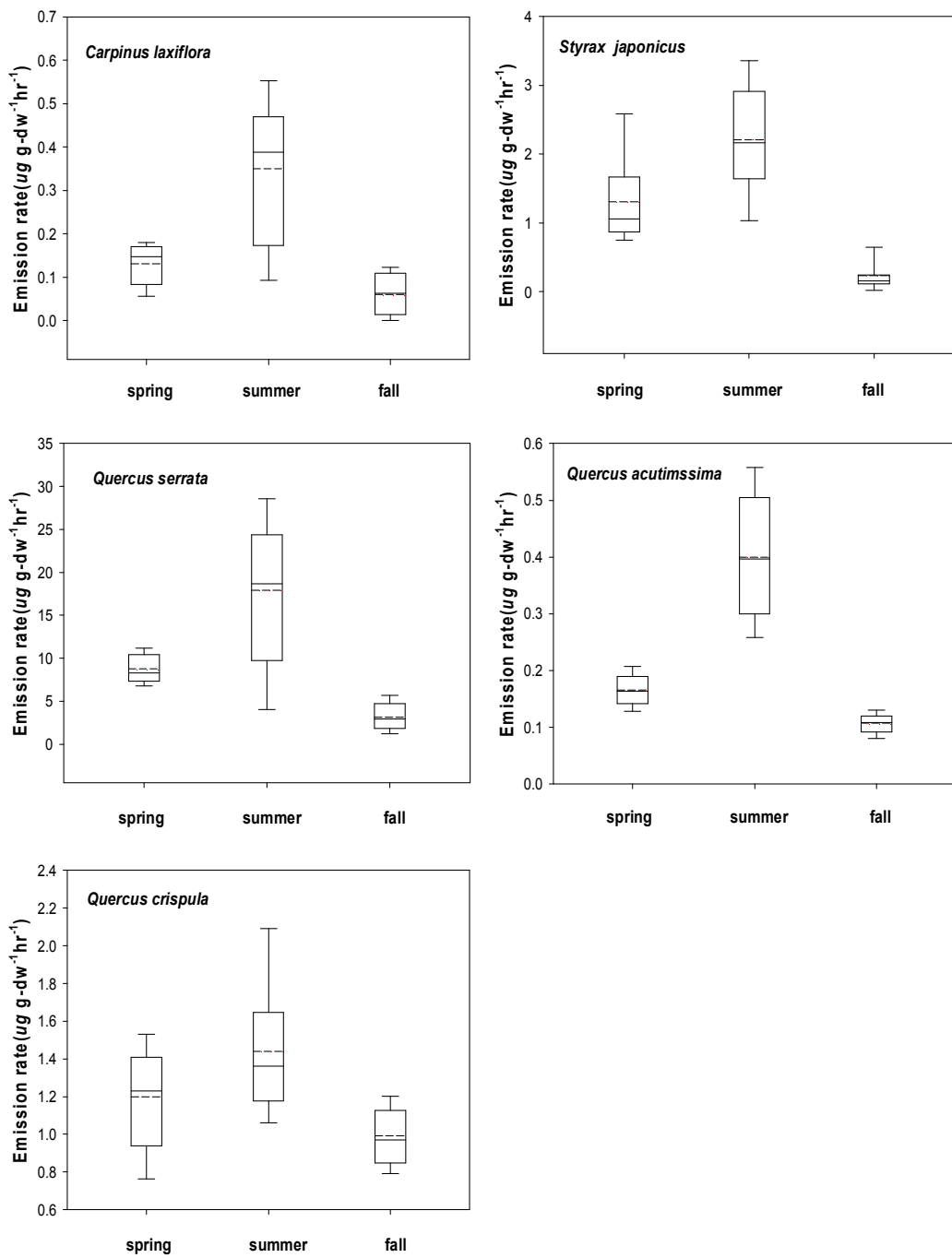


Fig. 37. Seasonal variations of emission rates of isoprene for broad-leaved trees during the sampling period.

Fig. 38에 활엽수에 대해서 시간대별로 측정된 isoprene 배출속도와 잎 온도를 나타냈다. 잎 온도는 isoprene 배출속도의 온도보정계수로서 외부 기온의 영향을 지배적으로 받기 때문에 기온과 하루 중 비슷한 변동특성을 보인다. 따라서 잎 온도(기온)가 가장 높은 시간대인 13시~14시에 가장 높은 배출속도를 보였으며 오후시간대로 갈수록 배출속도가 낮아지는 추세를 보였다. Isoprene의 배출속도는 잎 온도 뿐 만 아니라 광합성유효광 (PAR) 과도 밀접한 관련이 있다. 그래서 Fig. 39에 수목별 isoprene 배출속도와 광합성유효광 (PAR)의 변동을 나타냈다. isoprene 배출속도는 광합성 유효광이 큰 시간대인 13시~14시에 가장 높은 배출속도를 보였으며, 이는 잎 온도의 변동패턴과 유사한 경향을 보였다. 그렇지만 야간 시간대에는 isoprene의 배출은 없는데, 이는 수목에서 isoprene 배출은 광합성이 이루어질 때에만 가능하기 때문이다.

Isoprene의 배출속도는 빛과 온도의 영향을 동시에 받는 것으로 알려져 있으며<sup>98~100)</sup> 앞에서 isoprene 배출속도는 잎 온도와 광합성유효광과 밀접한 상관성이 있는 것을 알 수 있었다. 그래서 좀 더 구체적으로 살펴보기 위해서 환경보정계수 ( $C_L \cdot C_T$ )와 isoprene 배출속도의 상관성을 수종별로 Fig. 40에 나타냈다. 여기서  $C_L$ 은 광합성과 관련이 있는 광보정계수이고,  $C_T$ 는 기온과 관련이 있는 온도보정계수를 말한다. Fig. 41에서 수종별 결정계수 ( $r^2$ ) 를 살펴보면 보면, 상수리나무가 가장 큰 값 (0.9506) 을 보였고, 다음으로 졸참나무 (0.9456), 때죽나무 (0.8576), 서어나무 (0.8227) 순으로 나타났다. 선행연구에서 isoprene을 실측한 자료와 비교해 보면 결정계수 ( $r^2$ ) 값이 갈참나무 (0.605~0.807)와 졸참나무 (0.926)와 비슷한 결과를 보였다.<sup>24,101,102)</sup> 이는 광합성유효광과 잎 온도가 동시에 isoprene 배출속도에 중요한 영향인자인 것으로 나타났으며, 외국의 선행 연구결과들에서도 동일한 결과를 확인할 수 있었다.<sup>3,62)</sup>

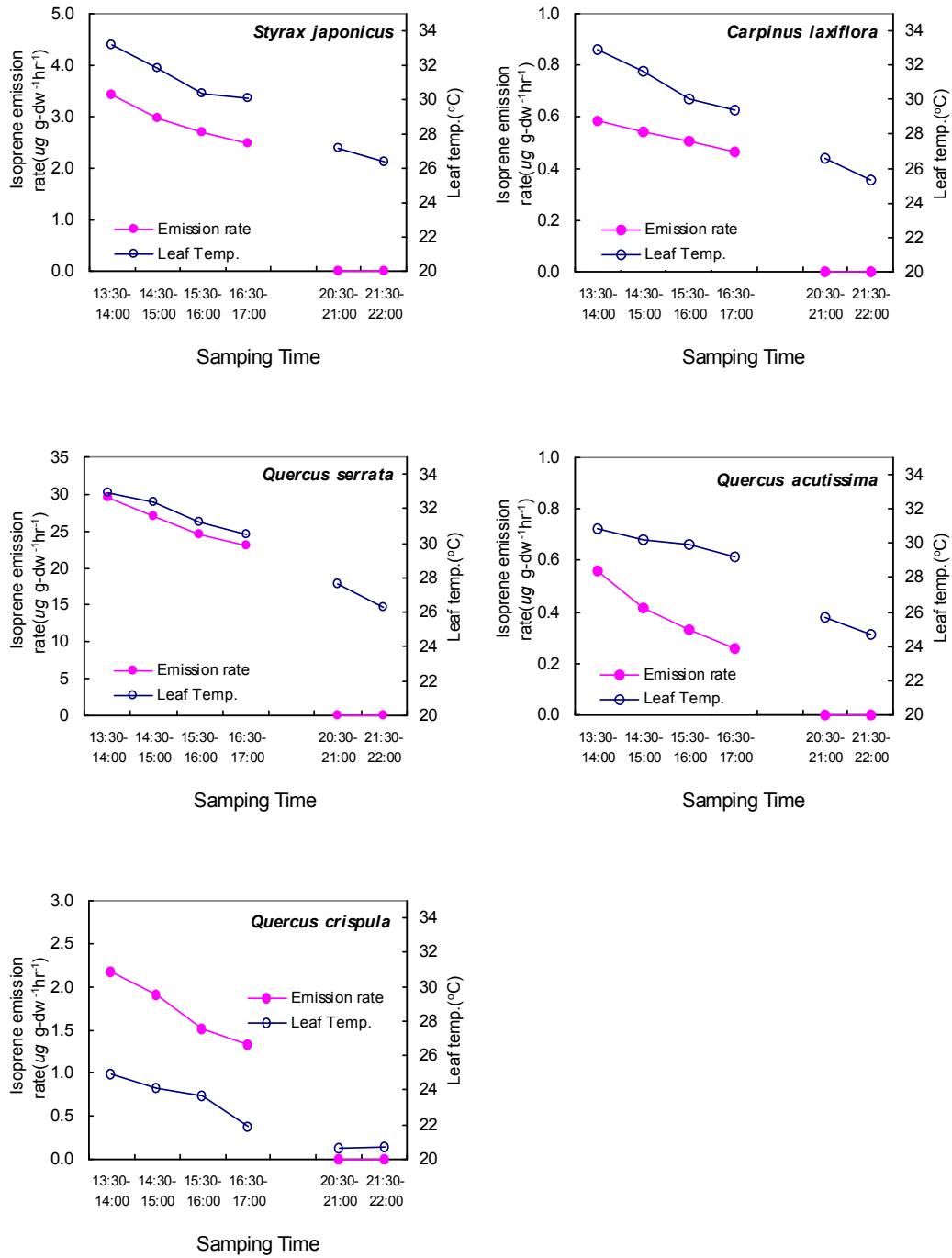


Fig. 38. Diurnal variations of emission rate of isoprene and leaf temperature at broad-leaved trees 13~15. Aug., 2008.

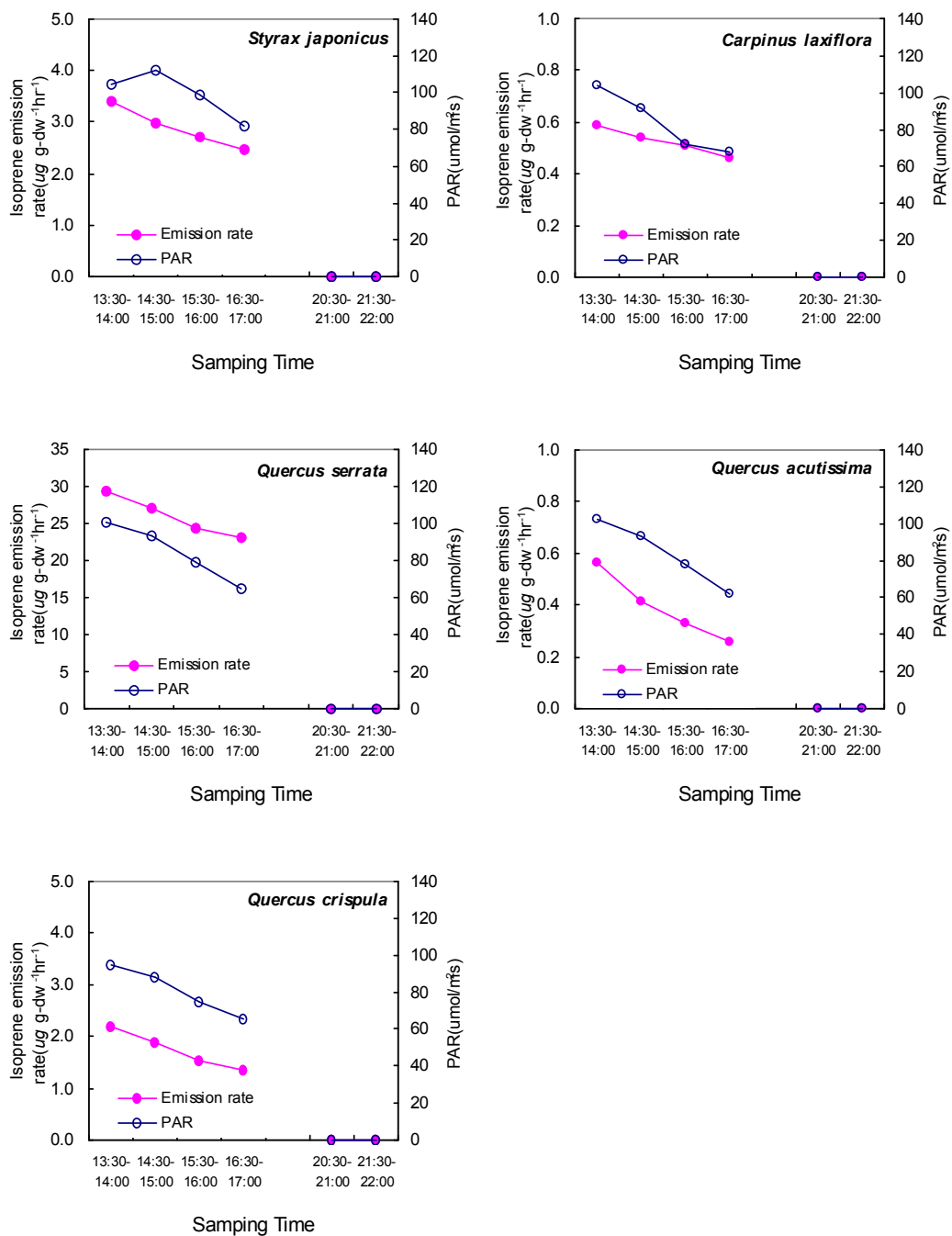


Fig. 39. Diurnal variations of emission rate of isoprene and PAR at broad-leaved trees 13~15. Aug., 2008.



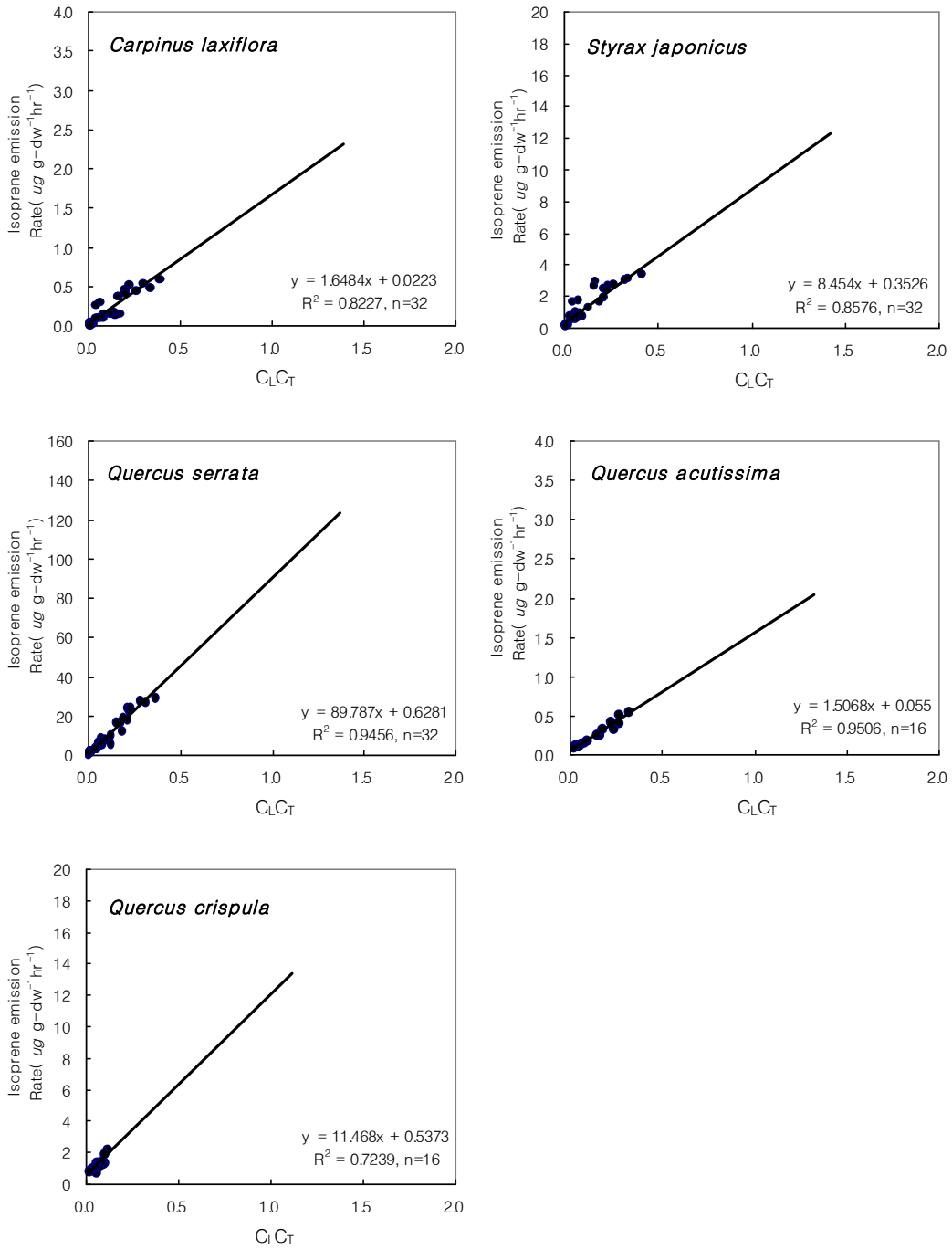


Fig. 40. Dependence of emission rate of isoprene on  $C_L \cdot C_T$  for broad leaved trees.

#### 다. 수령별 및 고도별 BVOCs 배출속도

수목은 수령에 따라 잎 생체량이나 광합성 효율 등에 있어서 차이가 날 수 있으며(5), 이러한 수령의 차이로 인해 방향성 물질인 VOCs의 배출에서도 차이를 보일 수 있다. 제주지역은 국내 다른 지역보다 수목의 평균 수령이 높으며 높은 지대로 갈수록 수령이 높은 특징이 있다.<sup>85)</sup>

Figure 41은 침엽수의 수령별(1령, 2령, 4령)로 BVOCs의 배출속도를 비교하여 나타내었다. monoterpene 성분의 배출속도를 보면 침엽수인 삼나무, 구상나무 및 곰솔나무에서는 수령이 높을수록 크게 나타났다. Isoprene은 수목별로 4령 정도에서 배출속도가 높은 것으로 나타났으나 배출속도 자체가 아주 낮아 수령별 차이를 확인하기 쉽지 않았다. 활엽수에 대해서 보면 서어나무, 때죽나무, 졸참나무 모두 4령의 수목에서 isoprene과 monoterpene의 배출속도가 높게 나타났다(Fig. 42). 이러한 결과는 국내 다른 유사 연구에서도 비슷한 결과를 보여주고 있으며, 수령이 낮을수록 외부 영향에의 민감도가 크고 광합성 효율이 상대적으로 낮을 수 있기 때문에 낮은 배출속도를 보이는 것으로 추정하고 있다.<sup>5)</sup>

식물에서의 VOCs 배출은 기온, 빛, 습도, 강수 등 기상인자와 밀접한 관련이 있을 뿐만 아니라 해양 인접지역 등 생육 여건에 따라 달라 질 수도 있다. 제주 지역은 주변이 해양으로 둘러싸여 있기 때문에 이러한 생육 환경의 영향을 무시할 수 없을 것으로 여겨진다. 따라서 본 연구에서는 이러한 상황을 고려하여 동일한 시간대에 해안변인 이호 해수욕장과 한라산 고지대 (600m)에서 성장하고 있는 곰솔에서 측정된 VOCs의 배출속도를 Fig. 43에 나타냈다. 한라산 고지대에 서식하고 있는 곰솔에서 monoterpene과 isoprene의 배출속도가 상대적으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 해변에서 성장하고 있는 곰솔은 해염의 식물표면에서의 침적이나 광합성에의 영향 등으로 VOCs의 배출속도가 영향을 받고 있기 때문으로 판단되지만 이에 대해서는 좀 더 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

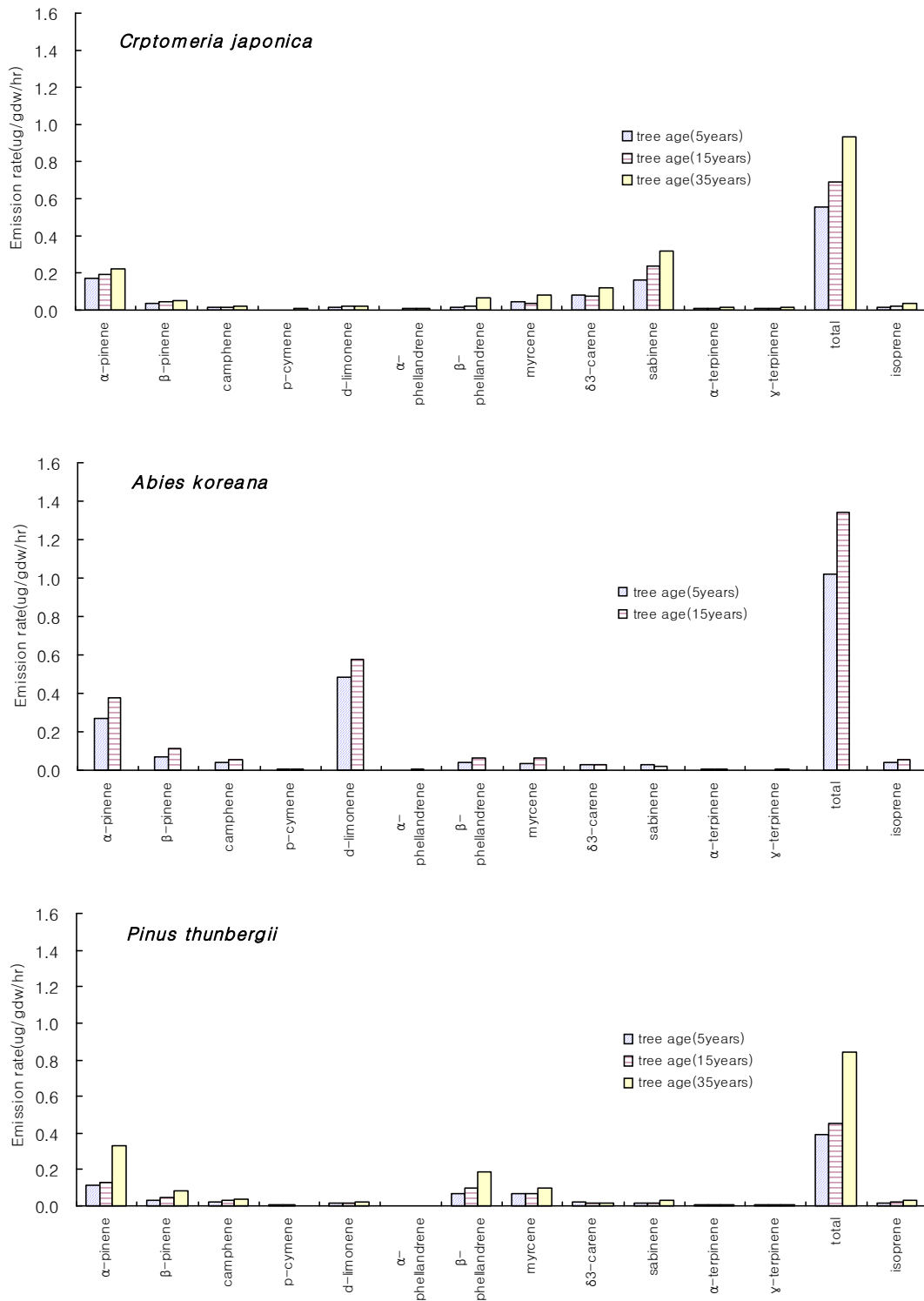


Fig. 41. Comparison of emission rates of monoterpene components at conifers.

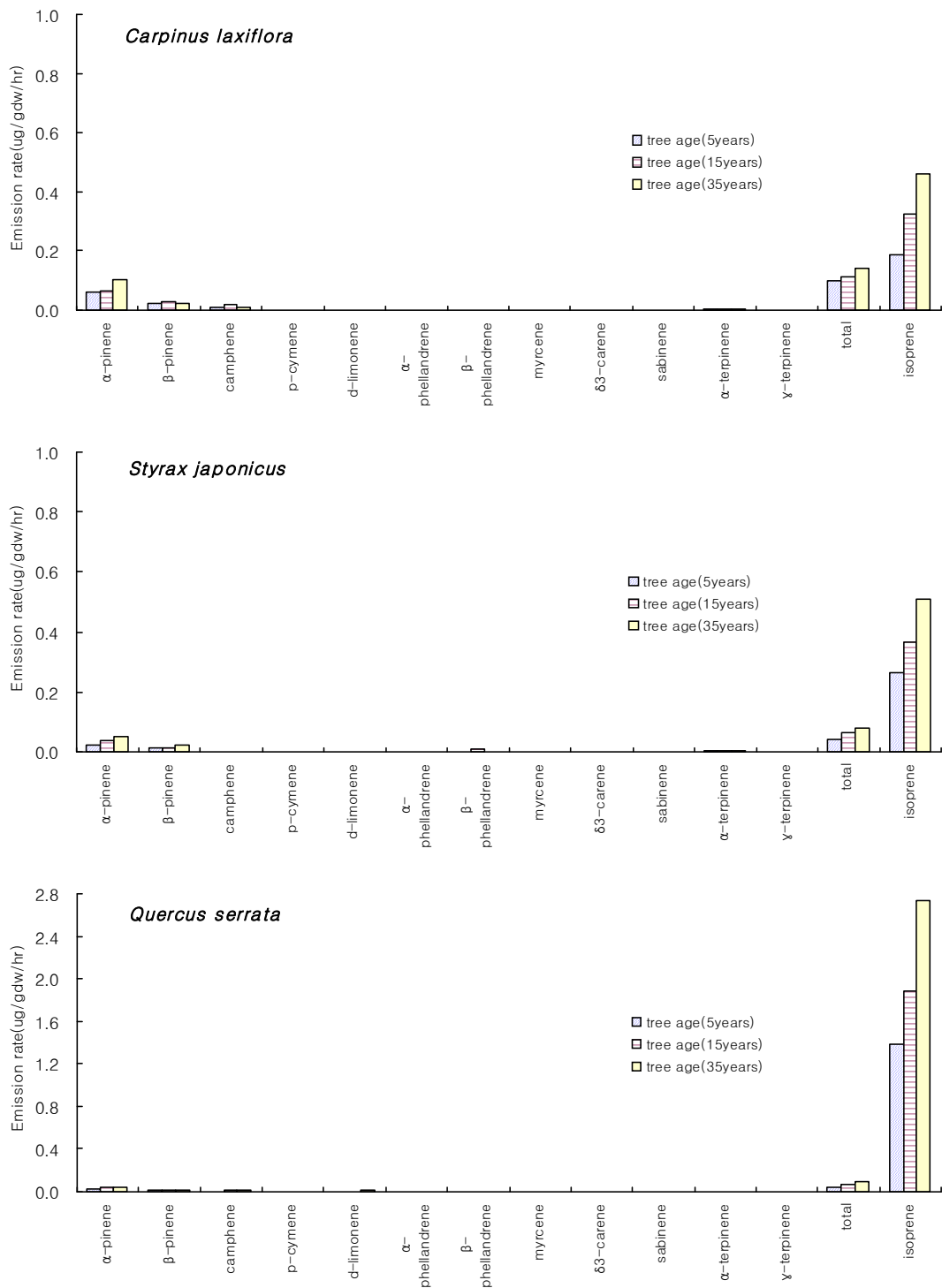


Fig. 42. Comparison of emission rates of monoterpene components at broad-leaved trees.

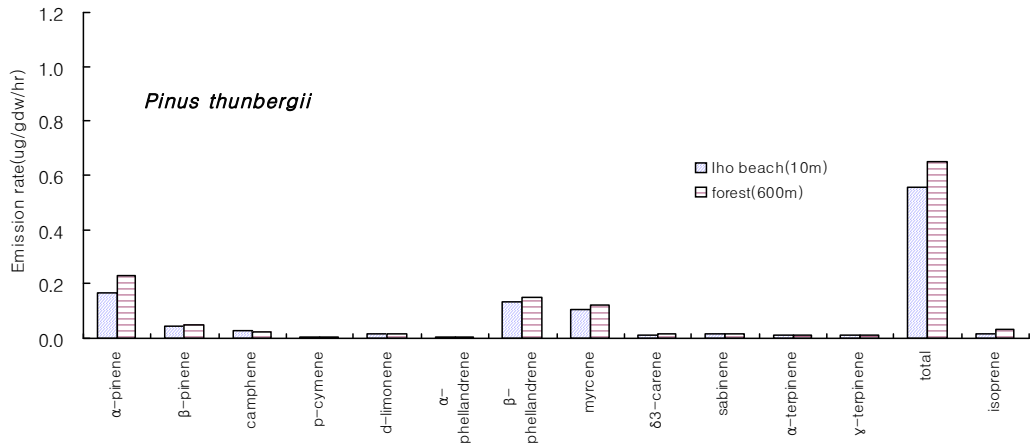


Fig. 43 Emission rate of monoterpene components between Iho beach(10 m and forest(600 m).

## 2. BVOCs 배출량 산정

자연식생에 의한 BVOC 배출량을 유럽의 CORINAIR 산정방법을 따라서 월별 및 연간 BVOCs 배출량을 산정하였다. 배출량 산정시 식재면적 순으로 선정한 주요 침엽수(곰솔, 삼나무, 소나무, 구상나무, 편백나무) 및 활엽수(서어나무, 졸참나무, 물참나무, 때죽나무, 상수리나무)의 총 10종에 대해 직접 측정된 배출속도를 이용하여 배출량 산정을 실시하였다. 실측 대상이 된 10종의 수목은 전체 산림 임목에서 약 70% 정도 점유하기 때문에 전체 산림의 BVOCs 배출량을 평가함에 있어 우점을 차지하는 수목들이다. 상기 10종을 제외한 침엽수 및 활엽수 모든 수종(60 여종)를 실측하는 데는 장기간 조사와 비용을 고려하면 효용성이 크지 않다. 그래서 주요 수종을 제외한 수종들은 BEIS 배출계수를 적용하여 BVOCs 배출량을 산출하였다.

국립환경연구원<sup>5)</sup>에서 제주도를 포함한 우리나라 산림 전체를 대상으로 30km×30km 격자로 구분하며 산림청의 수치임상도를 이용하여 BVOCs 배출량을 추정 한 사례는 있지만 이는 전국단위의 추정치로서 지역단위에서 보면 오차가 많이 발생할 수 있다. 또한 산림청의 격자별 수치임상도에 있어서 수종 분류가 일부 수종에 한정되어 있고 대부분 침엽수 및 활엽수, 침활혼효림 등 균락으로 분류되

어 수종별 해상도가 낮기 때문에 BVOCs 배출량 또한 정확도가 낮을 것으로 추정된다.

본 연구에서는 이러한 격자별 및 수종별 해상도를 높이는 방안으로서 제주 지리정보시스템(GIS)의 격자별 임상 자료들을 이용하였다. GIS의 임상자료를 1km×1km의 격자로 분리하였으며, 침엽수인 경우 대부분 곰솔, 구상나무, 삼나무 등 주요 수종을 포함한 상당수의 수종분류가 되어 해상도가 아주 높은 것으로 나타났다. BVOCs 계산에 활용된 수종은 총 8종 및 기타 침엽수림으로 분류하였다. 활엽수에 관해서는 일부 수종을 포함하여 군락수준으로 수종 분류가 되어 있어서 직접 이용하는데 한계가 있다. 따라서 국립산림과학원<sup>88)</sup>이 제주도를 대상으로 조사한 활엽수자원조사에서 나타난 활엽수 69종에 대한 수종별, 시군별, 표고별 면적 자료를 활용하였다. 임상 구분은 가로축에 5단계(300 m이하, 301~600 m, 601~900 m, 901~1200 m, 1200~1950 m)로 구분되었으며, 세로축에는 시군별 경계선으로 구분되었다. 상기 표고별, 지역별 자료를 침엽수와 동일한 격자 체계를 유지하기 위해서 활엽수 수종별 격자별 수종 분류를 실시하였다. 이러한 수종 분류 방법으로는 동일 표고를 지닌 지역 내의 임상 자료들은 동일 표고, 동일 지역 내에서는 동일한 수종이라고 분류하는 방법을 적용하였다.

CORINAIR 산정방식에서 BVOCs 배출량의 환경보정계수 산출 등을 위해서는 격자별 기온 자료가 필요하지만 격자별 기온자료가 없기 때문에 제주 전역에 분포해 있는 AWS (Automatic Weather System) 20개소 및 ASOS (Automatic Surface Observation System) 4개소의 기상 실측자료를 이용하였다.

### 가. BVOCs 배출계수

침엽수와 활엽수의 주요 수종별 BVOCs 배출계수는 2007년과 2008년 산림에서 측정된 배출속도를 바탕으로 국내의 잎 생체량의 정보들을 이용하여 추정하였다. 잎 생체량의 자료는 직접 측정의 정확성과 기술적 어려움으로 인해 국내의 잎 생체량 정보를 이용하였으며, 국내에 없는 수종에 대해서 미국 등에서 적용하고 있는 유사 수종에 대한 생체량 정보를 사용하였다.

Table 19에 주요 수목별 BVOCs 배출량을 추정하는데 사용된 국내의 잎 생체

량 자료와 미국 EPA 자료를 비교하여 제시하였다. Table 19에서 보면 국내에서 측정된 소나무의 잎 생체량 자료는 변동이 심하여 침엽수 중의 곰솔과 삼나무는 Guenther<sup>2)</sup>가 제시한 값을 사용하였고, 구상나무는 Guenther<sup>2)</sup>가 제시한 동일 속 (genus)의 전나무의 잎 생체량을 이용하여 구상나무의 배출량에 적용하였다. 활엽수의 졸참나무는 국내에서 국립환경연구원의 보고서<sup>5)</sup>의 실측된 자료를 그대로 사용하였으며, 미국의 잎 생체량 자료와 비슷한 결과 값을 보였다. 국내에 잎 생체 정보가 없는 때죽나무와 서어나무는 졸참나무의 잎 생체량을 동일하게 사용하였으며 BEIS2에서 활엽수의 잎 밀도(375 leaf-g/m<sup>2</sup>)들과 비슷한 잎 생체량을 보였다.

Table 19. Leaf mass density(gdw/m<sup>2</sup>) used in this study

Species	area	spring	summer	fall	winter	U.S.EPA
<i>Pinus densiflora</i>	Gumsung Mt. <sup>1)</sup>	825	662	1542	-	(700) <sup>3)</sup>
<i>Pinus thunbergii</i>	-	-	-	-	-	(700) <sup>3)</sup>
<i>Abies koreana</i>	-	-	-	-	-	(1500) <sup>3)</sup>
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	-	-	-	-	-	(1500) <sup>3)</sup>
<i>Cryptomeria japonica</i>	-	-	-	-	-	(1500) <sup>3)</sup>
<i>Quercus serrata</i>	Gumsung Mt. <sup>1)</sup>	(337)	(419)	(307)	-	375 <sup>3)</sup>
<i>Styrax japonicus</i>		(337)	(419)	(307)	-	375 <sup>3)</sup>
<i>Quercus cruspula</i>		(337)	(419)	(307)	-	375 <sup>3)</sup>
<i>Carpinus laxiflora</i>		(337)	(419)	(307)	-	375 <sup>3)</sup>
<i>Quercus acutissima</i>	Gumsung Mt. <sup>1)</sup>	(265)	(428)	(408)	-	375 <sup>3)</sup>

source : 1) National institute environmental research, 2005

2) used by same leaf mass density with *Quercus serrata*

3) Guenther, 1994

( ) Leaf mass density used in this study

본 연구에 이용된 침엽수는 GIS에 제시되어 있는 제주지역 침엽수 수종을 대상(Table 20)으로 하였다. 본 연구에 이용한 침엽수종은 총 9 수종으로 국가 산림청에서 침엽수를 분류하기 위해 사용하는 침엽수종(Table 21)과는 많은 차이를 보였다.

본 연구에 사용된 활엽수종들을 Table 22에 나타냈다. 그리고 산림청에 기본 통계로 사용하는 자료와 비교하기 위해 Table 23에 제시하였다. 본 연구에 사용된 활엽수종은 69종으로서 산림청에 기본 통계로 사용하는 자료와 수종에 있어 많은 차이를 보였다. 결국 제주지역의 산림의 정확한 BVOCs 배출량을 파악하기 위해서는 제주지역 산림의 임상구조를 세밀하게 조사된 자료를 사용하는 것이 필수적이다.

Table 20. Classification of species for conifers in this study

Species	Scientific name
곰솔	<i>Pinus thunbergii</i> Parl.
삼나무	<i>Cryptomeria japonica</i> (L. f.) D. Don
소나무	<i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc.
구상나무	<i>Abies koreana</i> Wilson
리기다소나무	<i>Pinus rigida</i> Mill.
편백나무	<i>Chamaecyparis obtusa</i> Sieb. et Zucc.
비자나무	<i>Torreya nucifera</i> (L.) Siebold & Zucc.
잣나무	<i>Pinus koraiensis</i>
기타 침엽수	Other conifer trees

Table 21. Classification of species for conifers in Korea Forest Service

Species	Scientific name
소나무	<i>Pinus densiflora</i> Sieb. et Zucc.
리기다소나무	<i>Pinus rigida</i> Mill.
잣나무	<i>Pinus koraiensis</i>
낙엽송	<i>Orthotomicus laricis</i> (Fabricius)
기타 침엽수	Other conifer trees



Table 22. Classification of species for broad leaved trees in this study

Species		Scientific name
서어나무	낙엽활엽수	<i>Carpinus laxiflora</i> Siebold & Zucc.
줄참나무	낙엽활엽수	<i>Quercus serrata</i> Thunberg
물참나무	낙엽활엽수	<i>Quercus crispula</i> Blume
매죽나무	낙엽활엽수	<i>Styrax japonicus</i> Siebold & Zucc.
상수리나무	낙엽활엽수	<i>Quercus acutissima</i> Carruth.
가시나무	상록활엽수	<i>Quercus myrsinaefolia</i> Blume
구실잣밤나무	상록활엽수	<i>Castanopsis sieboldii</i> (Makino) Hatus.
산벚나무	낙엽활엽수	<i>Prunus sargentii</i> Rehder
단풍나무	낙엽활엽수	<i>Acer palmatum</i> Thunb. ex Murray
팽나무	낙엽활엽수	<i>Celtis sinensis</i> Pers.
말채나무	낙엽활엽수	<i>Cornus walteri</i> F.T.Wangerin
자귀나무	낙엽활엽수	<i>Albizia julibrissin</i> Durazz.
고로쇠나무	낙엽활엽수	<i>Acer pictum</i> subsp. <i>mono</i> (Maxim.) Ohashi
느릅나무	낙엽활엽수	<i>Ulmus davidiana</i> var. <i>japonica</i> (Rehder) Nakai
비목나무	낙엽활엽수	<i>Lindera erythrocarpa</i> Makino
굴거리나무	상록활엽수	<i>Daphniphyllum macropodum</i> Miq.
합다리나무	낙엽활엽수	<i>Meliosma oldhamii</i> Maxim.
까치박달나무	낙엽활엽수	<i>Carpinus cordata</i> Blume
솔비나무	낙엽활엽수	<i>Maackia fauriei</i> (H.Lev.) Takeda
굴피나무	낙엽활엽수	<i>Platyxarya strobilacea</i> Siebold & Zucc. var. <i>strobilacea</i> for. <i>strobilacea</i>
동백나무	상록활엽수	<i>Camellia japonica</i> L.
박달나무	낙엽활엽수	<i>Betula schmidtii</i> Regel
예덕나무	낙엽활엽수	<i>Mallotus japonicus</i> (Thunb.) Muell. Arg.
층층나무	낙엽활엽수	<i>Cornus controversa</i> Hemsl. ex Prain
꾸지나무	낙엽활엽수	<i>Broussonetia papyrifera</i> (L.) L'Her. ex Vent.
산딸나무	낙엽활엽수	<i>Cornus kousa</i> F.Buerger ex Miquel
담팔수	상록활엽수	<i>Elaeocarpus sylvestris</i> var. <i>ellipticus</i> (Thunb.) H.Hara
감탕나무	상록활엽수	<i>Ilex integra</i> Thunb.
생달나무	상록활엽수	<i>Cinnamomum japonicum</i> Siebold ex Nees
쪽동백나무	낙엽활엽수	<i>Styrax obassia</i> Siebold & Zucc.
밤나무	낙엽활엽수	<i>Castanea crenata</i> Siebold & Zucc.
새덕이나무	상록활엽수	<i>Neolitsea aciculata</i> (Blume) Koidz.
들메나무	낙엽활엽수	<i>Fraxinus mandshurica</i> Rupr.
개서어나무	낙엽활엽수	<i>Carpinus tschonoskii</i> Maxim. var. <i>tschonoskii</i>
아왜나무	낙엽활엽수	<i>Viburnum odoratissimum</i> var. <i>awabuki</i> (K.Koch) Zabel ex Ruppler
이나무	낙엽활엽수	<i>Idesia polycarpa</i> Maxim.
붉가시나무	상록활엽수	<i>Quercus acuta</i> Thunb. ex Murray for. <i>acuta</i>

Table 22. continued

Species		Scientific name
참식나무	상록활엽수	<i>Neolitsea sericea</i> (Blume) Koidz.
다릅나무	낙엽활엽수	<i>Maackia amurensis</i> Rupr. & Maxim. var. <i>amurensis</i>
느티나무	낙엽활엽수	<i>Zelkova serrata</i> (Thunb.) Makino
사람주나무	낙엽활엽수	<i>Sapium japonicum</i> (Siebold & Zucc.) Pax & Hoffm.
팔배나무	낙엽활엽수	<i>Sorbus alnifolia</i> (Siebold & Zucc.) K.Koch
황벽나무	낙엽활엽수	<i>Phellodendron amurense</i> Rupr.
피나무	낙엽활엽수	<i>Tilia amurensis</i> Rupr.
목련	낙엽활엽수	<i>Magnolia kobus</i> A. P. DC.
나도밤나무	낙엽활엽수	<i>Meliosma myriantha</i> Siebold & Zucc.
주엽나무	낙엽활엽수	<i>Gleditsia japonica</i> Miq.
머귀나무	낙엽활엽수	<i>Zanthoxylum ailanthoides</i> Siebold & Zucc.
산뽕나무	낙엽활엽수	<i>Morus bombycis</i> Koidz. var. <i>bombycis</i>
물푸레나무	낙엽활엽수	<i>Fraxinus rhynchophylla</i> Hance
센달나무	상록활엽수	<i>Machilus japonica</i> Siebold & Zucc.
붓순나무	상록활엽수	<i>Illicium anisatum</i> L.
음나무	낙엽활엽수	<i>Kalopanax septemlobus</i> (Thunb. ex Murray) Koidz.
후박나무	상록활엽수	<i>Machilus thunbergii</i> Siebold & Zucc.
황칠나무	상록활엽수	<i>Dendropanax morbiferus</i> H.Lev.
마가목	낙엽활엽수	<i>Sorbus commixta</i> Hedl.
녹나무	상록활엽수	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J.Presl
까마귀베개	낙엽활엽수	<i>Rhamnella franguloides</i> (Maxim.) Weberb.
푸조나무	낙엽활엽수	<i>Aphananthe aspera</i> (Thunb.) Planch.
복자기나무	낙엽활엽수	<i>Acer triflorum</i> Kom.
대팻집나무	낙엽활엽수	<i>Ilex macropoda</i> Miq.
육박나무	상록활엽수	<i>Actinodaphne lancifolia</i> (Siebold & Zucc.) Meisn.
신갈나무	낙엽활엽수	<i>Quercus mongolica</i> Fisch. ex Ledeb.
오리나무	낙엽활엽수	<i>Alnus japonica</i> (Thunb.) Steud.
풍계나무	낙엽활엽수	<i>Celtis jessoensis</i> Koidz.
노각나무	낙엽활엽수	<i>Stewartia pseudocamellia</i> Maxim.
굴참나무	낙엽활엽수	<i>Quercus variabilis</i> Blume
멀구슬나무	낙엽활엽수	<i>Melia azedarach</i> L.
아까시나무	낙엽활엽수	<i>Robinia pseudoacacia</i> L.

Table 23. Classification of species for broad leaved trees in Korea Forest Service

Species	Name
밤나무	Chestnut
포플러	Poplar
기타활엽수	Other broad leaved trees
활엽수인공림	Non-coniferous plantation

침엽수의 BVOCs 배출량을 산정하기 위해 사용된 침엽수의 성분별 배출계수를 Table 24에 나타내었다. Table 24에서 보면 monoterpene 성분이 isoprene 성분보다 월등히 높은 배출계수를 보였으며, 이는 선행연구 결과와도 비슷한 경향을 나타내었다.<sup>5)</sup> 침엽수의 주요성분인 monoterpene에서는 구상나무가 단위면적당 (km<sup>2</sup>), 단위시간당 (hr) 가장 큰 2.9888 kgkm<sup>-2</sup>hr<sup>-1</sup>를 보였으며 다음으로 리기다소나무, 잣나무, 삼나무, 비자나무, 소나무, 곰솔, 편백 순으로 나타났다.

Table 24. Emission factors of conifers used in this study

Species	Area <sup>3)</sup> (km <sup>2</sup> )	Ratio (%)	Emission factor(kgkm <sup>-2</sup> hr <sup>-1</sup> )		
			Isoprene	Monoterpene	OVOCS
<i>Pinus thunbergii</i> <sup>1)</sup>	124.635	43.9	0.1820	1.1340	1.2950
<i>Cryptomeria japonica</i> <sup>1)</sup>	41.864	14.7	0.3863	2.0775	1.2950
<i>Pinus densiflora</i> <sup>1)</sup>	12.655	4.5	0.1890	1.2425	1.2950
<i>Abies koreana</i> <sup>1)</sup>	5.399	1.9	0.5100	2.9888	2.7750
<i>Pinus rigida</i> <sup>2)</sup>	2.976	1.0	0.0793	2.3800	1.2950
<i>Chamaecyparis obtusa</i> <sup>1)</sup>	1.038	0.4	0.2065	0.3623	2.7750
<i>Torreya nucifera</i> <sup>2)</sup>	0.496	0.2	0.7454	1.3666	0.9939
<i>Pinus koraiensis</i> <sup>2)</sup>	0.450	0.2	0.0793	2.3800	1.2950
Other conifer trees <sup>2)</sup>	94.537	33.3	0.7454	1.3666	0.9939
Total	284.05	100			

<sup>1)</sup> Emission factors calculated in this study

<sup>2)</sup> Emission factors in CAPSS

<sup>3)</sup> Area data in GIS

Isoprene은 비자나무, 구상나무, 삼나무, 편백나무, 소나무, 곰솔, 리기다, 잣나무 순으로 나타나 monoterpene과는 수종별 배출계수 패턴이 다르게 나타났다. OVOCs는 구상나무, 편백나무가 가장 큰 배출계수를 보였고 다음으로 소나무속의 나무, 잣나무순으로 나타났다. 이와 같이 자체 개발한 BVOCs 배출계수와 BEIS 계수와는 수종별 차이를 보이고 있기 때문에 두 배출계수간의 차이를 구체적으로 비교할 필요가 있다.

활엽수의 BVOCs 배출량을 산정하기 위해 사용된 활엽수의 성분별 배출계수를 Table 25에 나타내었다. 활엽수의 성분별 배출계수를 보면 isoprene 성분의 배출계수가 monoterpene, OVOCs 성분보다 수배에서 수백배까지 월등히 높은 배출계수를 보였으며, 이는 선행연구 결과와도 비슷한 경향을 나타내었다.<sup>5)</sup>

활엽수의 수종별 배출계수를 비교해 보면, 가시나무속인 가시나무( $29.75 \text{ kg km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ )와 붉가시나무( $29.75 \text{ kg km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ )가 높고, 참나무속에서도 신갈나무( $29.75 \text{ kg km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ )와 굴참나무( $29.75 \text{ kg km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ), 졸참나무( $24.0437 \text{ kg km}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ )가 다른 활엽수들에 비해 월등히 높은 배출계수를 보였으며 이들 수종의 영향이 큰 것으로 나타났다.

본 연구에서 산출된 BVOCs의 배출계수와 BEIS에서 제안된 배출계수를 비교하기 위해 Fig.44와 Table 26에 침엽수 및 활엽수 수종별 monoterpene과 isoprene의 배출계수를 나타냈다. 본 연구에서 추정된 배출계수와 BEIS에서 제안된 수종별 배출계수는 수종마다 차이는 있으나 전체적으로 침엽수의 isoprene을 제외하면 대부분 BEIS 배출계수가 본 연구의 배출계수보다 크게 나타났다. 특히 활엽수의 상수리나무와 물참나무인 경우 본 연구의 배출계수보다 월등히 큰 값을 보였으며, 이는 우리나라 수종들이 미국의 토양 환경, 기상환경 등 식생의 성장환경과 다르기 때문인 것으로 보고 있다.<sup>5)</sup> 그래서 한 지역의 식생에서 배출되는 휘발성물질은 지역 환경을 반영하기 때문에 식생 배출량은 실측을 통해 배출량을 추정하는 것이 정확도와 신뢰도 측면에서 바람직하다.

Table 25. Emission factors of broad leaved trees used in this study

Species	Area <sup>3)</sup> (km <sup>2</sup> )	Ratio (%)	Emission facgtor(kgkm <sup>-2</sup> hr <sup>-1</sup> )		
			Isoprene	Monoterpene	OVOCs
서어나무 <sup>1)</sup>	114.353	31.33	0.3133	0.1211	0.6937
졸참나무 <sup>1)</sup>	58.245	15.96	24.0437	0.071	0.6937
물참나무 <sup>1)</sup>	42.741	11.71	5.1558	0.1053	0.6937
매죽나무 <sup>1)</sup>	29.850	8.18	2.0695	0.0737	0.8718
상수리나무 <sup>1)</sup>	18.061	4.95	0.5463	0.0859	0.6937
가시나무 <sup>2)</sup>	14.710	4.03	29.75	0.085	0.6937
구실잣밤나무 <sup>2)</sup>	14.656	4.01	0.0425	0.0425	0.6937
산벚나무 <sup>2)</sup>	11.611	3.18	0.0425	0.0425	0.6937
단풍나무 <sup>2)</sup>	10.502	2.88	0.0425	0.68	0.6937
팽나무 <sup>2)</sup>	6.515	1.78	0.0425	0.085	0.6937
말채나무 <sup>2)</sup>	6.062	1.66	0.0425	0.68	0.6937
자귀나무 <sup>2)</sup>	5.031	1.38	5.4594	0.2783	0.7425
고로쇠나무 <sup>2)</sup>	3.574	0.98	0.0425	0.68	0.6937
느릅나무 <sup>2)</sup>	3.439	0.94	0.0425	0.0425	0.6937
비목나무 <sup>2)</sup>	3.312	0.91	5.4594	0.2783	0.7425
굴거리나무 <sup>2)</sup>	2.615	0.72	2.1124	0.3688	0.8718
합다리나무 <sup>2)</sup>	2.588	0.71	5.4594	0.2783	0.7425
까치박달나무 <sup>2)</sup>	1.946	0.53	0.0425	0.085	0.6937
솔비나무 <sup>2)</sup>	1.890	0.52	5.4594	0.2783	0.7425
굴피나무 <sup>2)</sup>	1.428	0.39	0.0793	0.476	1.295
동백나무 <sup>2)</sup>	1.185	0.32	9.999	1.3666	0.9939
박달나무 <sup>2)</sup>	1.174	0.32	0.0425	0.085	0.6937
예덕나무 <sup>2)</sup>	1.069	0.29	2.1124	0.3688	0.8718
층층나무 <sup>2)</sup>	0.905	0.25	0.0425	0.68	0.6937
꾸지나무 <sup>2)</sup>	0.757	0.21	5.4594	0.2783	0.7425
산딸나무 <sup>2)</sup>	0.729	0.20	0.0425	0.68	0.6937
담팔수 <sup>2)</sup>	0.614	0.17	0.0425	0.0425	0.6937
감탕나무 <sup>2)</sup>	0.558	0.15	0.0425	0.085	0.6937
생달나무 <sup>2)</sup>	0.553	0.15	0.0425	0.0425	0.6937
쪽동백나무 <sup>2)</sup>	0.431	0.12	2.1124	0.3688	0.8718
밤나무 <sup>2)</sup>	0.413	0.11	2.1124	0.3688	0.8718
새덕이나무 <sup>2)</sup>	0.313	0.09	5.4594	0.2783	0.7425
들메나무 <sup>2)</sup>	0.235	0.06	0.0425	0.0425	0.6937
개서어나무 <sup>2)</sup>	0.227	0.06	0.0425	0.68	0.6937
아왜나무 <sup>2)</sup>	0.198	0.05	0.0425	0.0425	0.6937
이나무 <sup>2)</sup>	0.197	0.05	0.0425	0.0425	0.6937
붉가시나무 <sup>2)</sup>	0.188	0.05	29.75	0.085	0.6937

Table 25. Continued

Species	Area <sup>3)</sup> (km <sup>2</sup> )	Ratio (%)	Emission factor(kgkm <sup>-2</sup> hr <sup>-1</sup> )		
			Isoprene	Monoterpene	OVOCS
참식나무 <sup>2)</sup>	0.176	0.05	0.0425	0.0425	0.6937
다릅나무 <sup>2)</sup>	0.168	0.05	0.0425	0.0425	0.6937
느티나무 <sup>2)</sup>	0.161	0.04	0.0425	0.0425	0.6937
사람주나무 <sup>2)</sup>	0.154	0.04	0.0425	0.0425	0.6937
팔배나무 <sup>2)</sup>	0.135	0.04	0.0425	0.0425	0.6937
황벽나무 <sup>2)</sup>	0.133	0.04	0.0425	0.0425	0.6937
피나무 <sup>2)</sup>	0.105	0.03	0.0425	0.0425	0.6937
목련 <sup>2)</sup>	0.104	0.03	0.0425	1.275	0.6937
나도밤나무 <sup>2)</sup>	0.104	0.03	2.1124	0.3688	0.8718
주엽나무 <sup>2)</sup>	0.092	0.03	0.0425	0.0425	0.6937
머귀나무 <sup>2)</sup>	0.088	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
산뽕나무 <sup>2)</sup>	0.081	0.02	0.0425	0.085	0.6937
물푸레나무 <sup>2)</sup>	0.078	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
센달나무 <sup>2)</sup>	0.072	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
붓순나무 <sup>2)</sup>	0.068	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
읍나무 <sup>2)</sup>	0.065	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
후박나무 <sup>2)</sup>	0.064	0.02	2.1124	0.3688	0.8718
황칠나무 <sup>2)</sup>	0.064	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
마가목 <sup>2)</sup>	0.059	0.02	0.0425	0.0425	0.6937
녹나무 <sup>2)</sup>	0.041	0.01	0.0425	0.0425	0.6937
까마귀베개 <sup>2)</sup>	0.032	0.01	0.0425	0.0425	0.6937
푸조나무 <sup>2)</sup>	0.028	0.01	0.0425	0.0425	0.6937
복자기나무 <sup>2)</sup>	0.019	0.01	0.0425	0.0425	0.6937
대팻집나무 <sup>2)</sup>	0.016	0.00	0.0425	0.085	0.6937
육박나무 <sup>2)</sup>	0.012	0.00	0.0425	0.0425	0.6937
신갈나무 <sup>2)</sup>	0.009	0.00	29.75	0.085	0.6937
오리나무 <sup>2)</sup>	0.009	0.00	0.0425	0.0425	0.6937
풍계나무 <sup>2)</sup>	0.009	0.00	0.0425	0.085	0.6937
노각나무 <sup>2)</sup>	0.008	0.00	0.0425	0.0425	0.6937
굴참나무 <sup>2)</sup>	0.006	0.00	29.75	0.085	0.6937
멀구슬나무 <sup>2)</sup>	0.006	0.00	0.0425	0.0425	0.6937
아까시나무 <sup>2)</sup>	0.004	0.00	5.95	0.085	0.6937
총 계	365.05	100.00			

<sup>1)</sup> Emission factors calculated in this study

<sup>2)</sup> Emission factors in CAPSS

<sup>3)</sup> Area based on growing stock(m<sup>3</sup>/ha) of tree reported in Hardwood Forest Inventory Report of Jeju(1994).

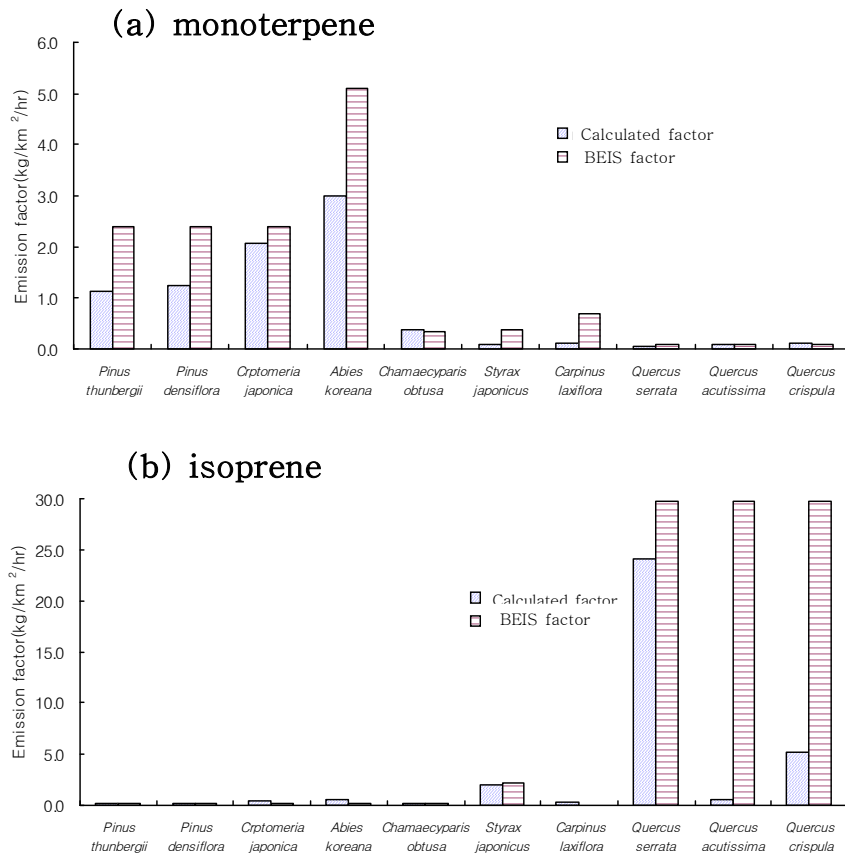


Fig. 44. Comparison of emission factors calculated in this study and quoted from BEIS.

Table 27에는 본 연구에 사용된 초지의 BVOCs 배출계수를 나타냈다. 초지의 BVOCs의 배출계수는 BEIS에서 제안하고 있는 계수를 적용하였으며 monoterpene의 배출계수가 isoprene과 OVOCs보다 약 2배정도 배출계수 값이 높다. 제주 산림의 초지면적은 2008년 기준 전체면적에서 27.3%로서 해마다 1.1%정도가 줄어들고 있어 BVOCs 배출량도 약간씩 줄어들 것으로 예상된다.

Table 26. Comparison of emission factors calculated in this study and quoted from BEIS

Species	Monoterpene ( $\text{kg km}^{-2} \text{hr}^{-1}$ )		Isoprene ( $\text{kg km}^{-2} \text{hr}^{-1}$ )	
	measured factor	BEIS factor	measured factor	BEIS factor
<i>Pinus thunbergii</i>	1.1340	2.3800	0.1820	0.0793
<i>Cryptomeria japonica</i>	2.0775	2.3800	0.3863	0.0793
<i>Pinus densiflora</i>	1.2425	2.3800	0.1890	0.0793
<i>Abies koreana</i>	2.9888	5.1000	0.5100	0.1700
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	0.3623	0.3400	0.2065	0.1700
<i>Carpinus laxiflora</i>	0.1211	0.6800	0.3133	0.0425
<i>Quercus serrata</i>	0.071	0.085	24.0437	29.7500
<i>Quercus crispula</i>	0.1053	0.085	5.1558	29.7500
<i>Styrax japonicus</i>	0.0737	0.3688	2.0695	2.1124
<i>Quercus acutissima</i>	0.0859	0.0850	0.5463	29.75

Table 27. Emission factors of grassland used in this study

Species	Area ( $\text{km}^2$ )	Emission factor( $\text{kg km}^{-2} \text{hr}^{-1}$ )		
		Isoprene	Monoterpene	OVOCs
grassland	243.74	0.0562	0.1405	0.0843

#### 나. BVOCs 배출량

##### 1) 수종별 BVOCs 배출량

Figure 45에 2008년 1년 동안 monoterpene의 배출량을 나타냈다. 침엽수 및 활엽수 전체에서 monoterpene 배출량이 가장 많은 수종은 식재 면적이 2번째로 곱솔로서  $347 \text{ ton yr}^{-1}$ 의 많은 양이 배출하는 것으로 나타났으며 다음으로 삼나무가  $220 \text{ ton yr}^{-1}$  규모로 배출하는 것으로 나타났다. 반면에 다른 수종들은 상대적으로  $50 \text{ ton yr}^{-1}$  미만의 적은 배출량을 보였다. 결국 전체 수종에서 곱솔과 삼



나무의 배출량에 따라 연간 monoterpene 배출량의 규모에 많은 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 활엽수에서는 식재 면적이 제일 큰 서어나무가 다른 활엽수 수종의 배출량보다 3배 많은 약 30 ton yr<sup>-1</sup> 정도로 배출하는 것으로 나타났으며 다음으로 졸참나무, 물참나무가 10 ton yr<sup>-1</sup> 이내의 배출량을 보였다. 전체적인 monoterpene 배출량을 보면 침엽수에서 85%, 활엽수에서 15%가 배출하고 수종 중에서는 곰솔이 46.7%, 삼나무가 29.6%로 전체 수종에서 곰솔과 삼나무가 76.3%의 점유율을 보였다.

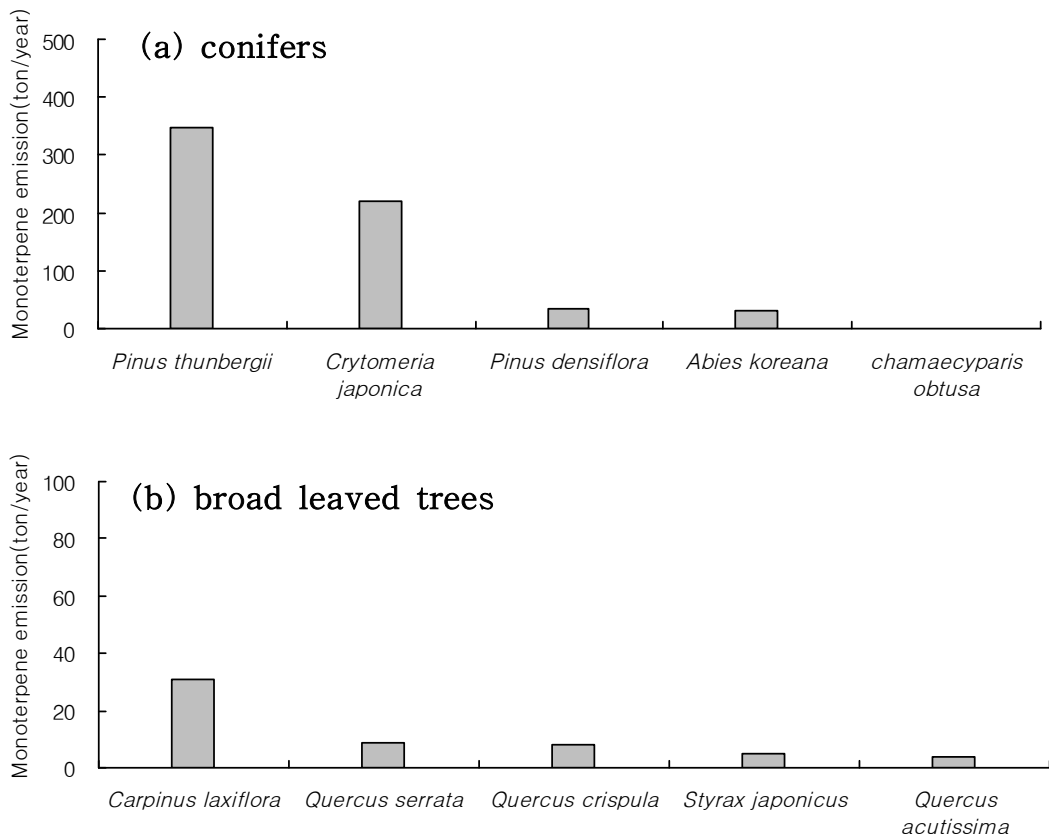


Fig. 45. Comparison of emissions of monoterpene from conifers and broad leaved trees.

Figure 46에 2008년 1년 동안 isoprene의 배출량을 나타냈다. 침엽수 및 활엽수 전체에서 isoprene 배출량이 가장 많은 수종은 식재 면적이 2번째인 졸참나무로서 전체 isoprene 배출량의 79.5%인 567 ton yr<sup>-1</sup>의 많은 량이 배출하는 것으로 나타났으며 다음으로 물참나무가 전체의 8.7%인 62 ton yr<sup>-1</sup>이 배출하는 것으로 나타났다. 반면에 식재면적이 제일 큰 서어나무는 전체의 1.8%인 13 ton yr<sup>-1</sup>

만이 배출하여 상대적으로 적게 배출하는 것으로 나타났다. 침엽수에서 식재면적이 제일 큰 곰솔은 전체의 1.8%인 10 ton yr<sup>-1</sup>로 나타났으며 식재면적 2번째인 삼나무는 전체의 1.0%인 7.0 ton yr<sup>-1</sup>로 졸참나무의 2% 이내인 것으로 나타났다. 결국 전체적인 isoprene 배출량은 졸참나무가 주도하는 것으로 분석되었다. 또한 isoprene 전체 배출량에서 활엽수가 94.4%, 침엽수가 5.6%가 배출하여 활엽수의 역할이 아주 큰 것을 알 수 있다.

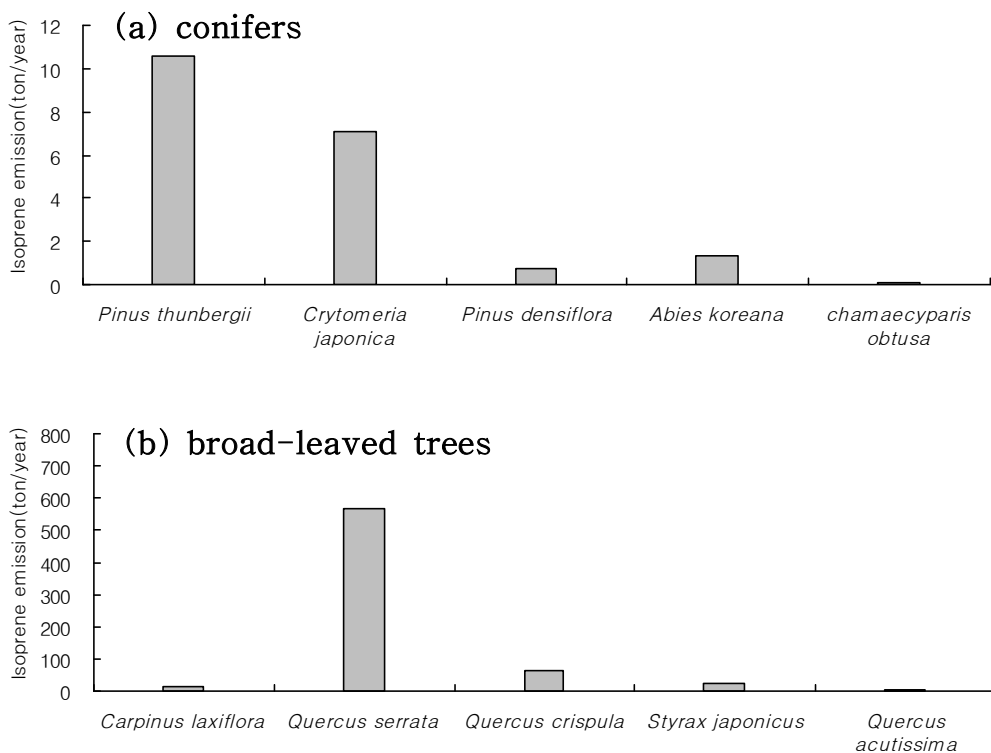


Fig. 46. Comparison of emissions of isoprene from conifers and broad leaved trees.

제주지역 전체 산림에서 침엽수의 수종별 BVOCs 배출량을 알아보기 위해 Table 28에 제시하였다. 전체적으로 보면 침엽수에서는 넓은 지역에 분포해 있는 곰솔이 전체배출량에서 40.5%인 747.972 ton yr<sup>-1</sup> 배출량을 배출하여 최대의 점유율을 보였으며, 다음으로 삼나무가 19.4%인 357.766 ton yr<sup>-1</sup> 배출량을 보였다. 본 연구 대상 침엽수 연구수종인 5 수목(곰솔, 삼나무, 소나무, 구상나무, 편백나무)의 BVOCs 배출량은 침엽수 전체의 67.3%에 해당되는 배출 규모였다. 주요 5

수종을 제외하면 603.3 ton yr<sup>-1</sup>으로 전체 침엽수의 32.7%에 해당되었지만 수종 분류가 되지 않은 기타 침엽수(30.8%)를 제외하면 1.8%인 34.638 ton yr<sup>-1</sup>으로 미미한 수준이었다. Monoterpene과 OVOCs 배출량에서는 곰솔과 삼나무의 점유율 합계가 각각 58.6%, 62.8%로 크지만 isoprene 배출량에서는 상대적으로 낮은 35.6%의 점유율을 보였으며 기타 침엽수의 isoprene 배출량 점유율이 59.3%로 증가하는 패턴을 보였다. 앞으로 기타 침엽수로 분류된 수목들에 대해서 보다 수종 분류를 세부적으로 분류한다면 침엽수 BVOCs 배출량에 대한 해상도를 높일 수 있을 것으로 생각된다.

Figure 47에 침엽수의 식재면적과 식재 면적에 따른 수종별 BVOCs 배출량을 나타냈다. 침엽수중에서는 식재면적 순과 다르게 구상나무의 BVOCs 배출량이 소나무보다 많이 배출하는 것으로 나타났다. 그렇지만 전체적으로 보면 isoprene, monoterpene, OVOCs의 배출량은 식재면적에 비례적으로 배출하는 것으로 나타났다.

Table 28. BVOCs emissions of conifers estimated in this study

Species	Isoprene		Monoterpene		OVOCs		Total	
	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)
<i>Pinus thunbergii</i>	10.596	21.4	347.335	35.9	390.041	47.0	747.972	40.5
<i>Cryptomeria japonica</i>	7.050	14.2	219.704	22.7	131.012	15.8	357.766	19.4
<i>Pinus densiflora</i>	0.725	1.5	32.820	3.4	33.606	4.0	67.151	3.6
<i>Abies koreana</i>	1.340	2.7	31.924	3.3	28.857	3.5	62.121	3.4
<i>Pinus rigida</i>	0.098	0.2	17.116	1.8	9.313	1.1	26.527	1.4
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	0.099	0.2	0.936	0.1	6.961	0.8	7.996	0.4
<i>Torreya nucifera</i>	0.203	0.4	2.256	0.2	1.641	0.2	4.100	0.2
<i>Pinus koraiensis</i>	0.015	0.0	2.588	0.3	1.408	0.2	4.011	0.2
Other conifer trees	29.348	59.3	312.208	32.3	227.06	27.4	568.616	30.8
Total	49.474	100	966.887	100	829.899	100	1846.26	100

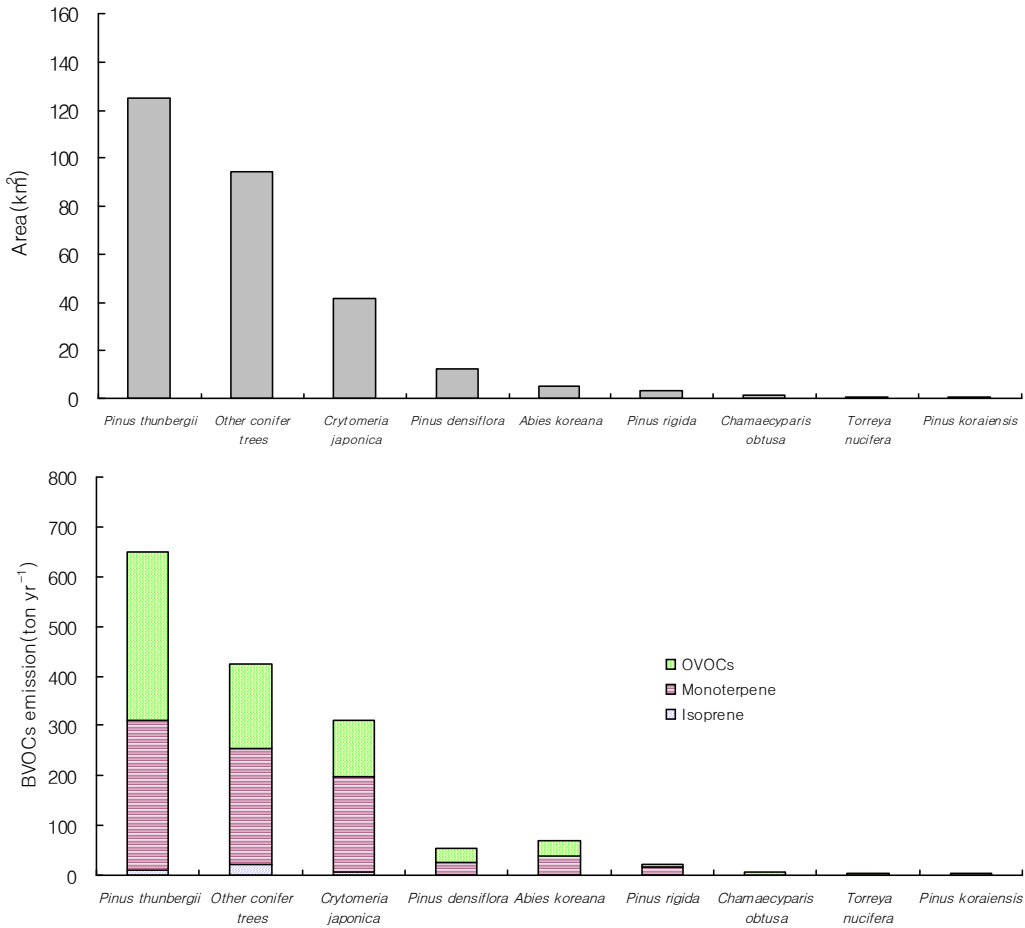


Fig. 47. Cultivated area of conifers and its emission of BVOCs.

제주지역 전체 산림에서 활엽수의 수종별 BVOCs 배출량을 알아보기 위해 Table 29에 나타냈다. 전체적으로 보면 활엽수에서는 가장 넓은 지역에 분포해 있는 서어나무가 전체배출량에서 12.9%인 209 ton yr<sup>-1</sup>인 반면 졸참나무는 659 ton yr<sup>-1</sup>(40.6%)을 배출하여 최대의 점유율을 보였으며, 다음으로 면적 순위가 6 번째인 가시나무가 273 ton yr<sup>-1</sup>(16.9%)를 배출하는 것으로 나타났다.

활엽수 전체적으로 보면 BVOCs 배출량은 참나무류인 졸참나무와 가시나무가 주도하는 것으로 나타났으며, 이는 참나무류의 단위면적당 BVOCs 배출량이 다른 수종들보다 월등히 크기 때문이다.

Table 29. BVOCs emissions from broad leaved trees estimated in this study

No	Species	Isoprene		Monoterpene		OVOCs		Total	
		emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)
1	서어나무	14.980	1.566	30.641	27.471	163.699	29.660	209.32	12.919
2	졸참나무	567.226	59.284	8.796	7.886	83.379	15.107	659.401	40.697
3	물참나무	62.517	6.534	8.032	7.201	47.176	8.548	117.725	7.266
4	매죽나무	25.42	2.657	4.799	4.302	53.702	9.730	83.921	5.179
5	상수리나무	4.307	0.450	3.477	3.117	25.855	4.685	33.639	2.076
6	가시나무	238.154	24.891	3.879	3.478	31.661	5.737	273.694	16.892
7	구실잣밤나무	0.339	0.035	1.933	1.733	31.544	5.715	33.816	2.087
8	산벚나무	0.185	0.019	0.785	0.704	16.621	3.012	17.591	1.086
9	단풍나무	0.167	0.017	11.363	10.187	15.034	2.724	26.564	1.639
10	팽나무	0.104	0.011	0.881	0.790	9.326	1.690	10.311	0.636
11	말채나무	0.096	0.010	8.507	7.627	8.678	1.572	17.281	1.067
12	자귀나무	10.270	1.073	2.889	2.590	7.709	1.397	20.868	1.288
13	고로쇠나무	0.057	0.006	5.015	4.496	5.116	0.927	10.188	0.629
14	느릅나무	0.055	0.006	0.302	0.271	4.923	0.892	5.28	0.326
15	비목나무	6.761	0.707	1.902	1.705	5.075	0.920	13.738	0.848
16	굴거리나무	3.006	0.314	2.992	2.682	7.073	1.282	13.071	0.807
17	합다리나무	5.283	0.552	1.486	1.332	3.965	0.718	10.734	0.662
18	까치박달나무	0.031	0.003	0.341	0.306	2.786	0.505	3.158	0.195
19	솔비나무	3.858	0.403	1.085	0.973	2.896	0.525	7.839	0.484
20	굴피나무	0.042	0.004	1.403	1.258	3.816	0.691	5.261	0.325
21	동백나무	6.448	0.674	5.025	4.505	3.654	0.662	15.127	0.934
22	박달나무	0.019	0.002	0.206	0.185	1.681	0.305	1.906	0.118
23	예덕나무	0.844	0.088	0.814	0.730	1.923	0.348	3.581	0.221
24	층층나무	0.014	0.001	1.270	1.139	1.296	0.235	2.58	0.159
25	꾸지나무	1.545	0.161	0.435	0.390	1.160	0.210	3.14	0.194
26	산딸나무	0.012	0.001	1.023	0.917	1.044	0.189	2.079	0.128
27	담팔수	0.014	0.001	0.081	0.073	1.322	0.240	1.417	0.087
28	감탕나무	0.013	0.001	0.147	0.132	1.201	0.218	1.361	0.084
29	생달나무	0.013	0.001	0.073	0.065	1.190	0.216	1.276	0.079
30	쪽동백나무	0.340	0.036	0.328	0.294	0.775	0.140	1.443	0.089
31	밤나무	0.326	0.034	0.314	0.282	0.743	0.135	1.383	0.085
32	새덕이나무	0.930	0.097	0.270	0.242	0.721	0.131	1.921	0.119
33	들메나무	0.004	0.000	0.021	0.019	0.336	0.061	0.361	0.022
34	개서어나무	0.004	0.000	0.319	0.286	0.325	0.059	0.648	0.040
35	아왜나무	0.003	0.000	0.017	0.015	0.283	0.051	0.303	0.019

Table 29. Continued

No	Species	Isoprene		Monoterpene		OVOCs		Total	
		emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	emission (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)
36	이나무	0.003	0.000	0.017	0.015	0.282	0.051	0.302	0.019
37	불가시나무	3.044	0.318	0.050	0.045	0.405	0.073	3.499	0.216
38	참식나무	0.004	0.000	0.023	0.021	0.379	0.069	0.406	0.025
39	다릅나무	0.003	0.000	0.015	0.013	0.240	0.043	0.258	0.016
40	느티나무	0.003	0.000	0.014	0.013	0.230	0.042	0.247	0.015
41	사람주나무	0.002	0.000	0.014	0.013	0.220	0.040	0.236	0.015
42	팔배나무	0.002	0.000	0.012	0.011	0.193	0.035	0.207	0.013
43	황벽나무	0.002	0.000	0.012	0.011	0.193	0.035	0.207	0.013
44	피나무	0.002	0.000	0.009	0.008	0.150	0.027	0.161	0.010
45	목련	0.002	0.000	0.274	0.246	0.149	0.027	0.425	0.026
46	나도밤나무	0.082	0.009	0.079	0.071	0.187	0.034	0.348	0.021
47	주엽나무	0.001	0.000	0.008	0.007	0.132	0.024	0.141	0.009
48	머귀나무	0.001	0.000	0.008	0.007	0.126	0.023	0.135	0.008
49	산뽕나무	0.001	0.000	0.014	0.013	0.116	0.021	0.131	0.008
50	물푸레나무	0.001	0.000	0.007	0.006	0.112	0.020	0.12	0.007
51	센달나무	0.002	0.000	0.009	0.008	0.155	0.028	0.166	0.010
52	붓순나무	0.002	0.000	0.009	0.008	0.146	0.026	0.157	0.010
53	음나무	0.001	0.000	0.006	0.005	0.093	0.017	0.1	0.006
54	후박나무	0.074	0.008	0.073	0.065	0.173	0.031	0.32	0.020
55	황칠나무	0.001	0.000	0.008	0.007	0.138	0.025	0.147	0.009
56	마가목	0.001	0.000	0.005	0.004	0.084	0.015	0.09	0.006
57	녹나무	0.001	0.000	0.005	0.004	0.088	0.016	0.094	0.006
58	까마귀베개	0.001	0.000	0.003	0.003	0.046	0.008	0.05	0.003
59	푸조나무	0.000	0.000	0.002	0.002	0.040	0.007	0.042	0.003
60	복자기나무	0.000	0.000	0.002	0.002	0.027	0.005	0.029	0.002
61	대팻집나무	0.000	0.000	0.001	0.001	0.023	0.004	0.024	0.001
62	육박나무	0.000	0.000	0.002	0.002	0.026	0.005	0.028	0.002
63	신갈나무	0.100	0.010	0.002	0.002	0.013	0.002	0.115	0.007
64	오리나무	0.000	0.000	0.001	0.001	0.013	0.002	0.014	0.001
65	풍계나무	0.000	0.000	0.002	0.002	0.013	0.002	0.015	0.001
66	노각나무	0.000	0.000	0.001	0.001	0.011	0.002	0.012	0.001
67	굴참나무	0.067	0.007	0.001	0.001	0.009	0.002	0.077	0.005
68	멸구슬나무	0.000	0.000	0.001	0.001	0.009	0.002	0.01	0.001
69	아까시나무	0.009	0.001	0.001	0.001	0.006	0.001	0.016	0.001
	총 계	956.799	100.00	111.541	100.00	551.915	100.00	1620.255	100.00

본 연구에서 연구한 5종의 활엽수에 대한 BVOCs 배출량은 1,104 ton yr<sup>-1</sup>으로 서 제주지역 전체 활엽수 BVOCs 배출량의 68.1%에 해당되는 양인 것으로 나타났다. 나머지 활엽수 64종은 516 ton/year으로 전체 활엽수의 31.9%인 것으로 나타났다. 이는 64종의 활엽수보다 본 연구 대상 수종들의 배출계수 및 활동도에 관한 정확한 정보가 전체적인 BVOCs 배출량 파악에 주요한 지표가 됨을 알 수 있다. 그리고 식재 면적에 따른 10개 수종의 BVOCs 배출량을 보면 전체의 배출량의 90.5 %에 해당되는 것으로 파악되었다.

Figure 48과 Fig. 49에 활엽수의 식재면적과 식재 면적에 따른 수종별 BVOCs 배출량을 나타냈다. 활엽수의 BVOCs 배출량은 식재면적 순과 다르게 나타나 침엽수와는 다른 결과를 보였으며 특히 졸참나무와 가시나무가 큰 차이를 보였다.

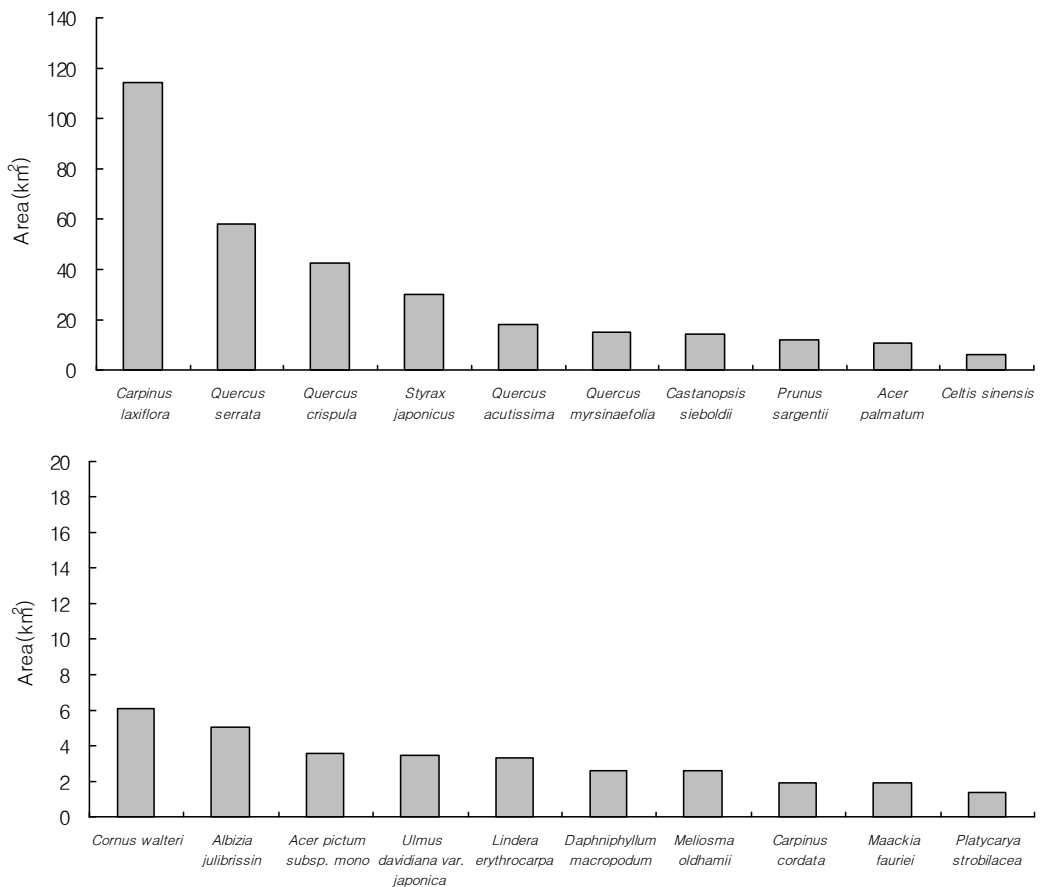


Fig. 48. Area of broad leaved trees.

Table 30에는 제주지역의 침엽수와 활엽수 그리고 초지에서 배출되는 BVOCs 배출량을 나타냈다. 제주지역 산림(침엽수, 활엽수, 초지)에서 배출되는 BVOCs의 총량은 약 3,612.2 ton yr<sup>-1</sup>인 것으로 추정되었다. 이중에서 침엽수가 총 1,846.3 ton yr<sup>-1</sup>, 활엽수가 1,620.3 ton yr<sup>-1</sup> 그리고 초지가 146.7 ton yr<sup>-1</sup>을 배출하였다. Isoprene 배출량은 광합성이 활발한 활엽수가 침엽수나 초지에 비해 절대적으로 많은 956.8 ton yr<sup>-1</sup>를 배출하는 것으로 나타났으나 monoterpene은 침엽수에서 상대적으로 많은 배출량을 보였다. 침엽수, 활엽수, 초지를 포함한 산림 전체에서 알데히드류, 알콜류, 에테류, 에스테르 등과 같은 많은 휘발성 성분들을 포함하는 기타 VOCs(OVOCs)의 발생량이 1,434.2 ton yr<sup>-1</sup>으로 가장 많이 배출되는 것으로 산정되었다. 그리고 isoprene 보다 monoterpene 배출량이 다소 많은 것은 활엽수가 식재된 지역이 대부분 고도 700 m~1200 m인데 비해 대다수의 곰솔 등 침엽수가 식재된 지역은 해발 600 m 이내 이므로 고도에 따른 기온의 차이가 반영된 결과인 것으로 생각된다.

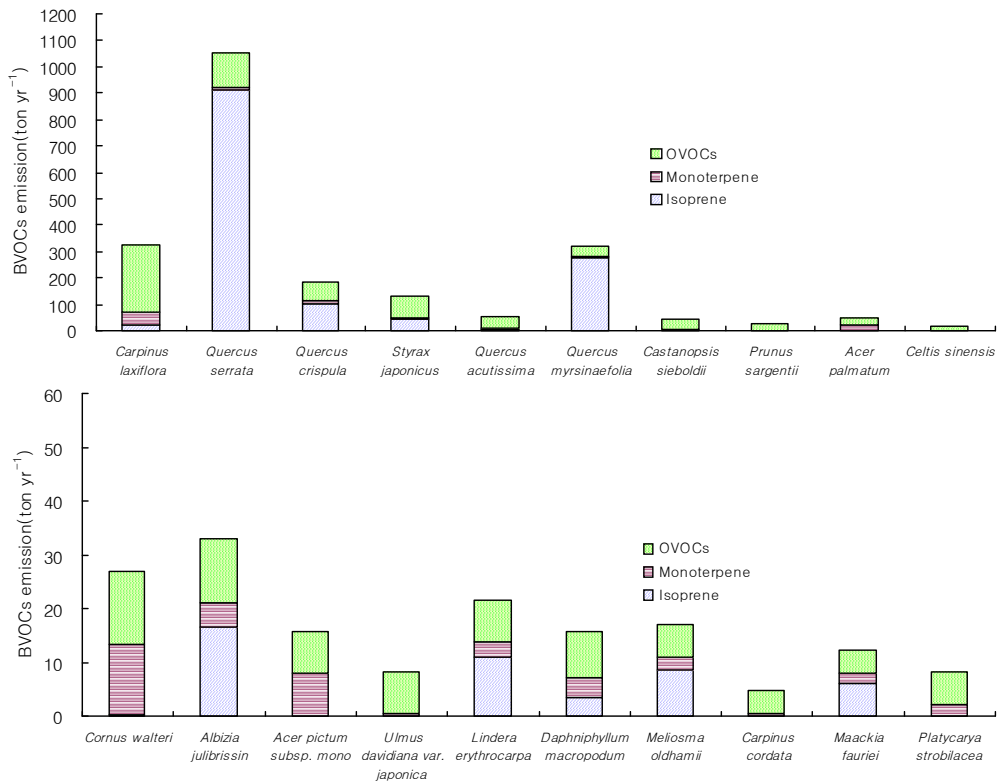


Fig. 49. BVOCs emissions according to broad leaved trees.



본 연구 결과를 국내의 타 연구의 결과와 비교해 보면 BIES2 및 CORINAIR 방식에 따라 산정된 BVOCs 배출량은 각각 4,898 ton yr<sup>-1</sup>과 4,695 ton yr<sup>-1</sup>이었다.<sup>22)</sup> 이는 본 연구에서 산정한 BVOCs의 배출량인 3,612 ton yr<sup>-1</sup>보다 각각 1,286 ton yr<sup>-1</sup>, 1,083 ton yr<sup>-1</sup>이 더 많은 것으로 산정되었음을 알 수 있다. 이러한 차이는 대부분의 면적을 차지하는 수종(10종)에 대해서 실측한 BVOCs 배출 계수를 적용하였고, 비교적 정확한 제주 산림의 임상을 반영하였을 뿐 아니라 배출 격자별 해상도의 차이에 기인한 것으로 보인다.

산림형태별 BVOCs 전체 배출량을 보면 침엽수 51.1%, 활엽수 44.9%, 초지 4.0%의 구성비율을 보여 침엽수가 활엽수에 비해 다소 많은 점유율을 보였다. Isoprene 성분은 침엽수 4.9%, 초지 0.6%인 반면에 활엽수가 94.5%로 월등히 많이 점유하고 있는 것으로 나타났다. Monoterpene 성분에서는 isoprene의 구성비율과 달리 침엽수가 82.9%로 월등히 많고, 활엽수 9.6%, 초지 7.5%인 것으로 나타났다. OVOCs 성분내에서는 침엽수 57.8%, 활엽수 38.5%, 초지 3.7% 순인 것으로 나타남으로써 isoprene과 monoterpene과는 다른 구성비율을 보였다. BVOCs 성분별 구성비율을 보면 OVOCs가 39.7%인 1,434.2 ton yr<sup>-1</sup>로 가장 많고 다음으로 monoterpene 32.3% (1,165.8 ton yr<sup>-1</sup>), isoprene 28.0% (1,012.2 ton yr<sup>-1</sup>) 것으로 나타났다.

Table 30. Emission and composition ratio of BVOCs components according to conifers, broad leaved trees and grassland

	Isoprene (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	Monoterpene (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	OVOCs (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)	Total (ton yr <sup>-1</sup> )	Ratio (%)
Conifers	49.5	4.9	966.9	82.9	829.9	57.8	1,846.3	51.1
broad leaved trees	956.8	94.5	111.5	9.6	551.9	38.5	1,620.3	44.9
Grassland	5.9	0.6	87.4	7.5	52.4	3.7	145.7	4.0
Total	1,012.2	100.0	1,165.8	100.0	1,434.2	100.0	3,612.2	100.0

Isoprene 배출량은 monoterpene과 OVOCs보다 다소 적지만 광화학 반응에 직접 간여하여 OH radical 생성 등 오존 생성에 주요한 역할을 하게 된다. 그리고 isoprene은 monoterpene과 OVOCs보다는 오존 생성 기여도 면에서 monoterpene보다 2배 이상, OVOCs보다 높은 것으로 알려져 있기 때문에<sup>28,103~105)</sup> 오존 생성 면에서 아주 중요하다고 볼 수 있다. 제주 산림에서 isoprene의 주요 발생원으로서 참나무류가 가장 많으며, 특히 졸참나무가 단연 많아 광화학적 오존생성에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

## 2) BVOCs 배출량 비교

BVOCs 배출량을 산정함에 있어서 수종별 BVOCs 배출계수는 전체 BVOCs 배출량의 정확성에 큰 영향을 주는 중요한 인자중 하나이다. 그래서 본 연구에서 제시한 침엽수의 수종별 배출계수와 BEIS에서 제시한 배출계수로써, BVOCs 배출량을 비교하여 그 차이를 Fig. 50에 나타냈다. 침엽수에서 식재면적이 제일 큰 곰솔인 경우 BEIS 배출량(BEIS에서 제시한 배출계수를 이용하여 산정한 BVOCs 배출량)이 본 연구에서의 배출량(본 연구에서 제시한 배출계수를 이용하여 산정한 BVOCs 배출량)보다 369 ton yr<sup>-1</sup>이나 많이 산정되어 100% 정도의 차이가 발생하였다. 그리고 삼나무 등은 21~29 ton yr<sup>-1</sup>의 차이가 발생하였다. isoprene 배출량은 monoterpene과 반대로 본 연구에서의 배출량이 BEIS 배출량보다 1~6 ton yr<sup>-1</sup> 정도 많이 배출하는 것으로 산정되었다. 결국 침엽수 전체적으로 보면 본 연구에서의 배출량보다는 BEIS 배출량이 67% (428 ton yr<sup>-1</sup>)가 많이 배출되는 것으로 산정됨을 알 수 있었다. 이와 같이 침엽수에서 활동도가 큰 곰솔이 전체 배출량에서 그 차이를 주도하고 있으며 또한 소나무와 구상나무에서 차이를 보이고 있기 때문에 전체적으로 BEIS 배출량이 본 연구에서의 배출량보다 높은 BVOCs 배출량을 보였다.

Figure 51에 활엽수 수종별로 본 연구에서의 배출량과 BEIS 배출량과의 차이를 제시하였다. monoterpene 배출량에서는 서어나무가 본 연구 BEIS 배출량이 무려 400% (130 ton yr<sup>-1</sup>) 많이 배출하여 큰 차이를 보였다. isoprene 배출량에서는 특히 물참나무에서 264 ton yr<sup>-1</sup>, 상수리나무에서 196 ton yr<sup>-1</sup>의 차이를 보였다. 결국 활엽수에서는 물참나무, 상수리나무, 서어나무가 전체 배출량 차이를 주

도하고 있는 것으로 나타났다.

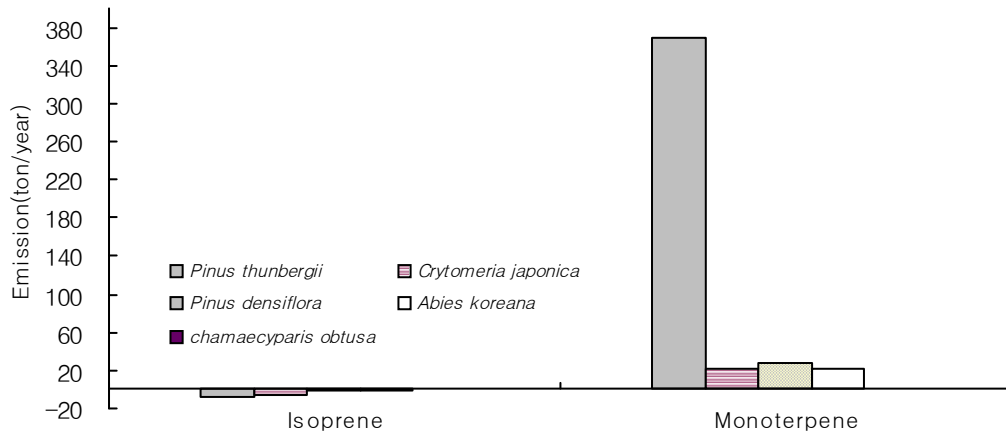


Fig. 50. Difference of emissions calculated by this study and BEIS in conifers.

Figure 52에 침엽수 및 활엽수에 대한 전체적인 BVOCs 배출량 차이를 제시하였다. 본 연구에서의 배출량과 BEIS 배출량과의 차이는 monoterpene 및 isoprene 모두 나타나고 있으며, 이중 monoterpene에서는 곰솔과 서어나무가, isoprene에서는 물참나무, 상수리나무, 졸참나무가 전체 차이를 주도하는 것으로 나타났다. 본 연구에서의 배출량보다 BEIS 배출량이 침엽수에서는  $428 \text{ ton yr}^{-1}$  그리고 활엽수에서는  $673 \text{ ton yr}^{-1}$ 로써 총  $1,101 \text{ ton yr}^{-1}$ 이나 많이 배출하는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과로 볼 때 선정된 10종뿐 아니라 전체 수종으로 확대하여 산정한다면 본 연구에서의 배출량과 BEIS 배출량과의 차이는 더욱 커질 것으로 예상된다. 앞으로 보다 많은 수종에 대한 신뢰성 있는 배출계수의 산출이 필요하다고 판단된다.

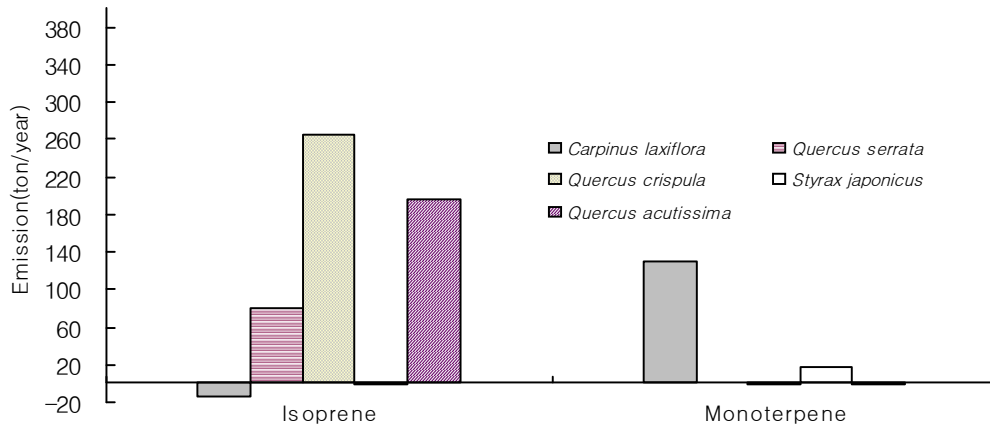


Fig. 51. Difference of emissions according to species in broad leaved trees.

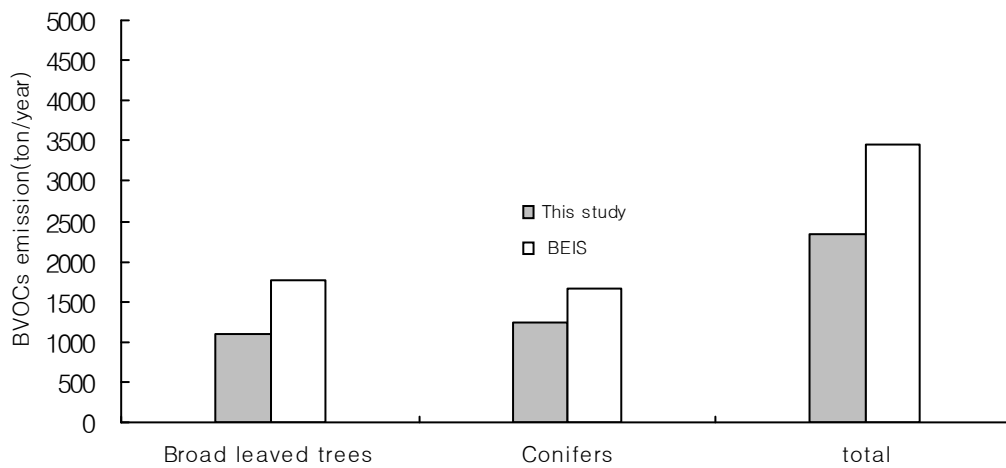


Fig. 52. Comparison of emissions estimated in this study and BEIS.

### 3) BVOCs 성분별 배출량

Figure 53에 침엽수 수종들의 monoterpene 성분별 배출량 분포를 나타냈다. 총 12가지 성분을 대상으로 배출량을 산정한 결과를 수종별로 보면, 곰솔과 소나무에서는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -phellandrene, myrcene,  $\beta$ -pinene, d-limonene 순으로 배출량이 많은 것으로 나타났으며, 삼나무에서는  $\alpha$ -pinene, sabinene,  $\delta^3$ -carene,  $\beta$ -pinene, myrcene, d-limonene 순으로 나타났다. 구상나무인 경우는 d-limonene 이 타 성분들보다 월등히 많고 다음으로  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene 순으로 배출되고

있었으며, 편백나무인 경우  $\alpha$ -pinene,  $\delta^3$ -carene, myrcene,  $\beta$ -phellandrene 순으로 나타났다.

Figure 54에 활엽수 수종들의 monoterpene 성분별 배출량을 나타냈다. 서어나무인 경우  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene 순으로 배출량이 나타났으며 졸참나무, 때죽나무, 물참나무, 상수리나무 모두 서어나무와 비슷하게  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene 순으로 나타났으며 나머지 성분들은 배출량이 없거나 미미한 수준으로 나타났다.

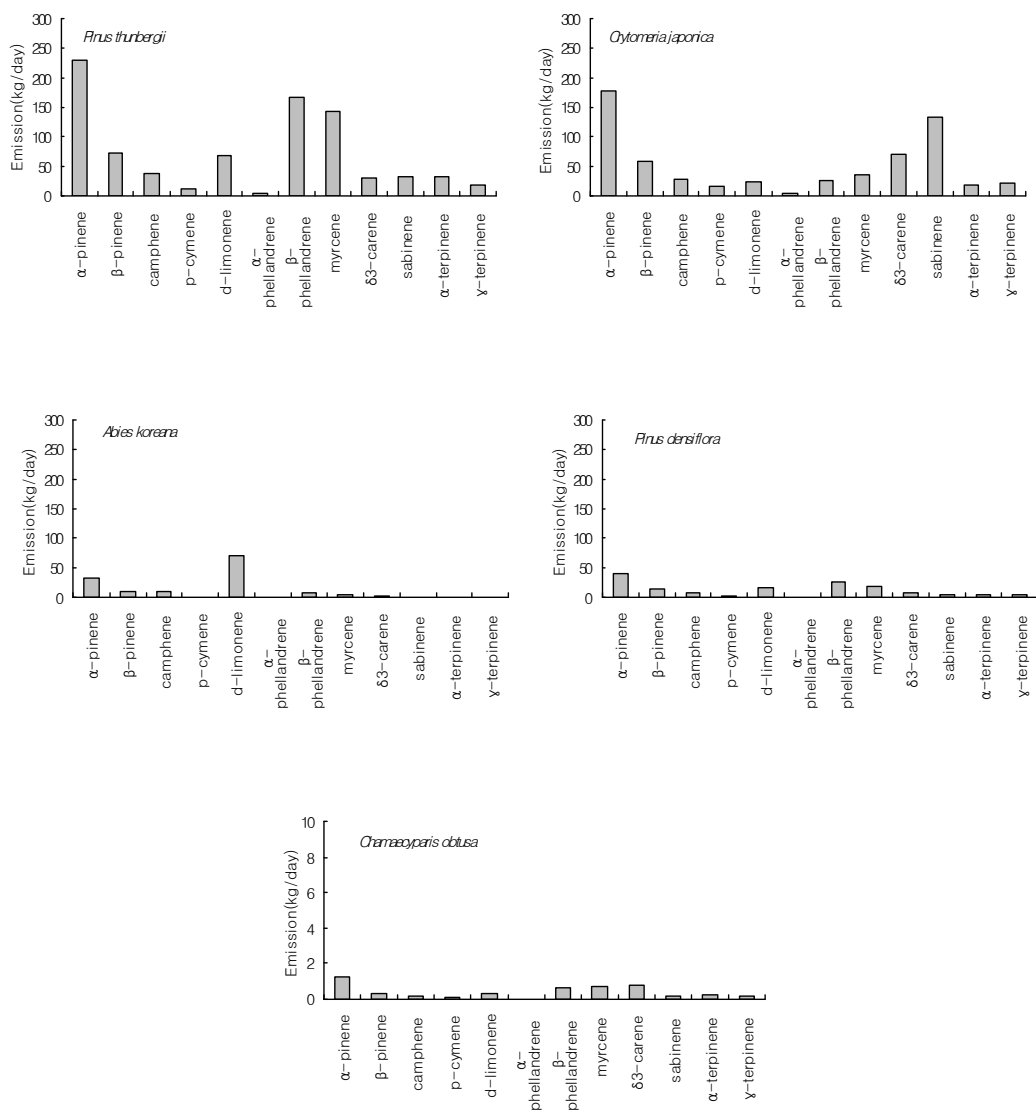


Fig. 53. Emission of monoterpene components in conifers.

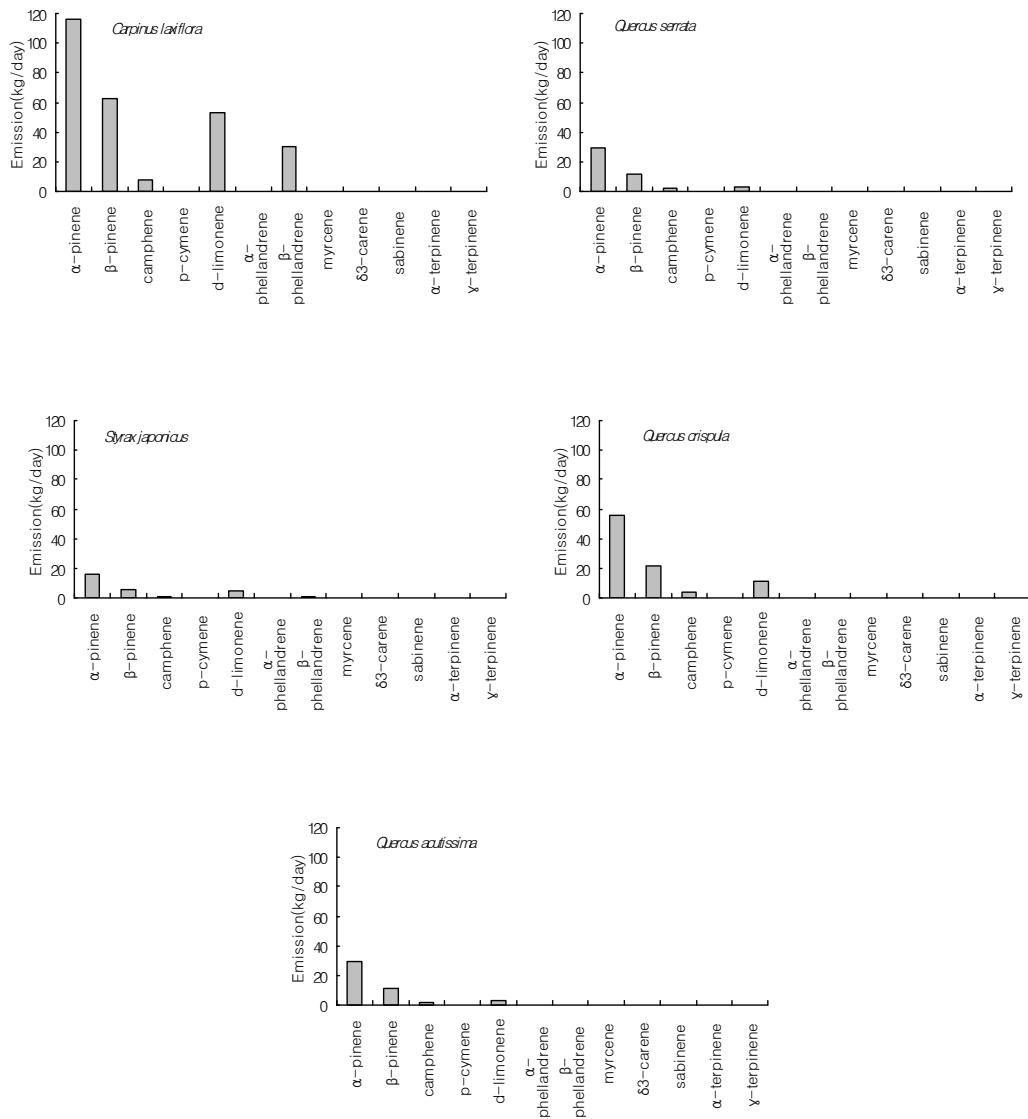


Fig. 54. Emission of monoterpene components in broad leaved trees.

#### 4) 월별 BVOCs 배출량 변화

Figure 55에 침엽수와 활엽수의 monoterpene의 수종별 배출량을 월별로 계산한 결과를 나타냈다. 침엽수와 활엽수 수종별로 보면 1월과 2월은 동절기로서 배출량이 거의 변동이 없으며 3월부터 5월까지 서서히 증가하다가 6월에 장마 등으로 성분마다 증가율이 다소 정체하였지만 7월에 급격히 증가하여 8월에 정점

에 도달한 후 12월까지 급격히 하강하는 추세를 보였다. BVOCs 배출량의 월별 변동 원인을 살펴보기 위해 주변 지역에서 관측된 월별 기온분포를 나타냈다 (Fig. 56). 이 기상자료는 해발 423 m에 위치한 유수암 AWS 자료이다. 유수암 자동기상자료(AWS)를 바탕으로 월별 기온분포를 나타내어 보았다. 침엽수와 활엽수 수종별 월별 변화 패턴은 유수암의 월별 기온 변화 패턴과 아주 유사한 경향을 보였다. 이는 monoterpene 성분들이 기온에 아주 의존적이며 지수 함수적으로 증감하기 때문으로 사료된다. monoterpene 배출량의 변동은 삼나무와 곰솔이 구상나무보다 변동폭이 큰 것으로 나타났으며 활엽수에서는 서어나무가 상대적으로 변동의 증가폭이 큰 것으로 나타났다.

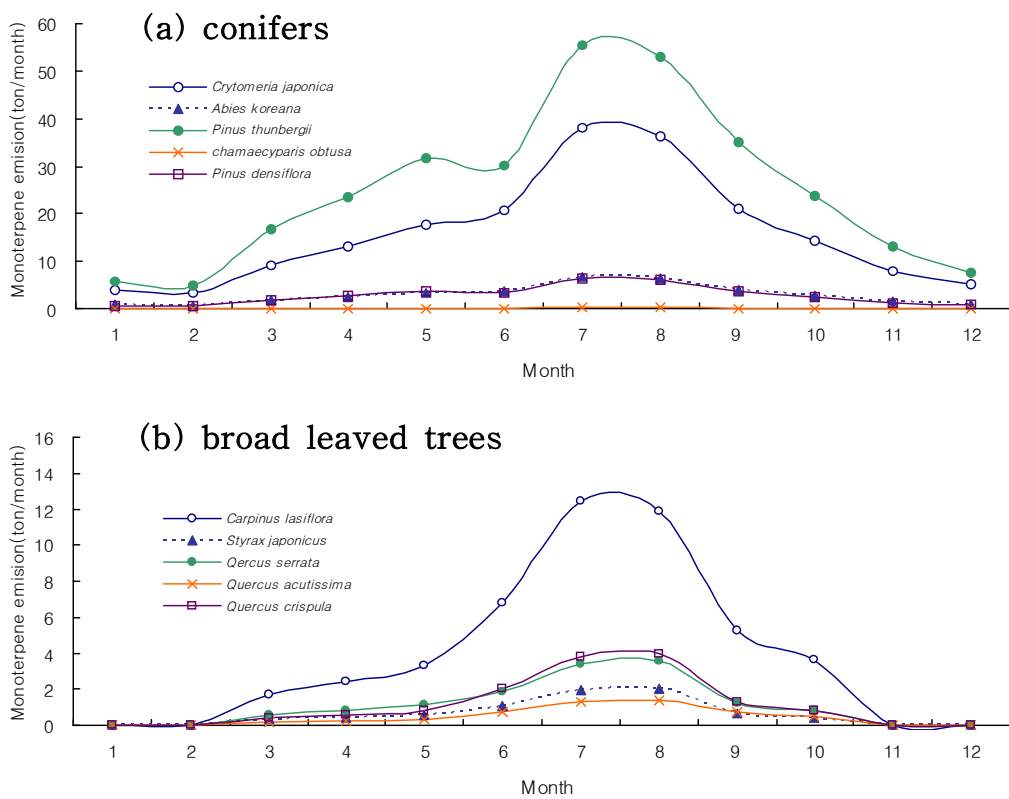


Fig. 55. Monthly variations of monoterpene emissions in conifers(a) and broad leaved trees(b).

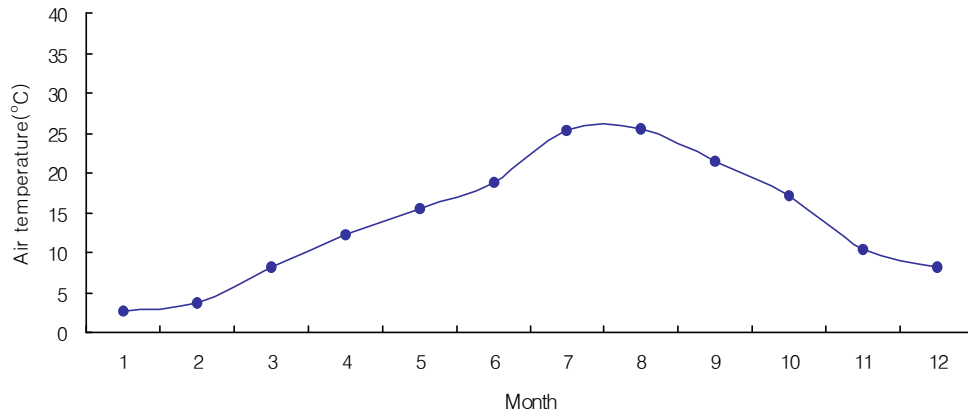


Fig. 56. Monthly variation of air temperature at Usuam site of AWS in Jeju.

Figure 57에 침엽수 및 활엽수의 isoprene의 수종별 배출량을 월별로 계산하여 변동 경향을 나타내었다. isoprene의 배출량은 침엽수에서는 곰솔이 비교적 변동폭이 컸고 활엽수에서는 상수리나무를 비롯한 변동폭을 보였다. 전체적으로 8월을 기점으로 배출량의 정점을 보이고 점차 가을, 겨울로 갈수록 BVOCs 배출량이 줄어드는 경향이 뚜렷하였다. 또한 Fig. 58에서 알 수 있듯이 6월은 장마의 영향으로 일사량의 급격한 감소와 수분에 의해 6월 BVOCs 배출량이 줄어드는 경향을 볼 수 있다.

Figure 59에 침엽수, 활엽수 및 초지 등 산림에서 배출되는 BVOCs의 배출량에 대한 월별 변동 경향을 나타냈다. 1월부터 2월까지의 동절기로서 배출량이 거의 변동이 없으며 3월부터 5월까지 서서히 증가하다가 6월에 장마 등으로 증가율이 다소 정체하다가 7월에 급격히 증가하여 8월에 정점을 보이고 이후 12월까지 급격히 하강하는 추세를 보였다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 주요 침엽수와 활엽수의 월별 BVOCs 배출경향과 거의 비슷하였다. 이는 본 연구에서 선정한 10개 수종의 배출량이 전체 배출량의 65%에 해당되고 또한 초지에서 배출되는 BVOCs는 전체의 4%로 미미한 수준 때문인 것으로 판단된다.



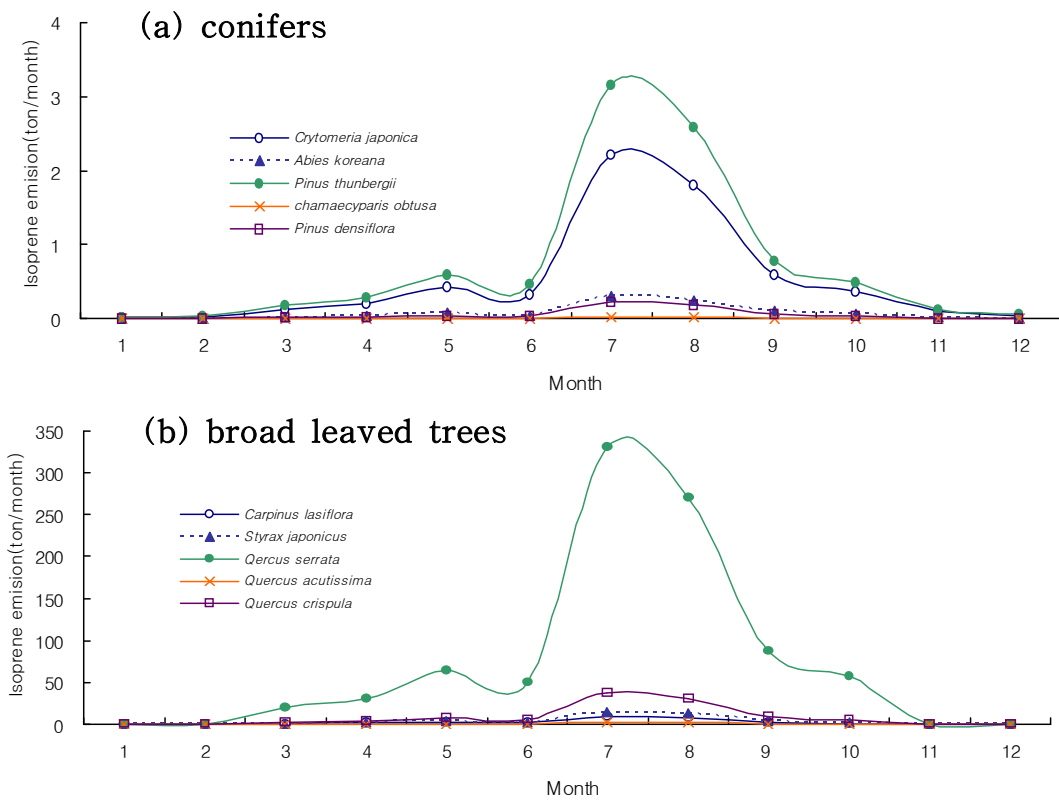


Fig. 57. Monthly variations of isoprene emissions in conifers(a) and broad leaved tree(b).

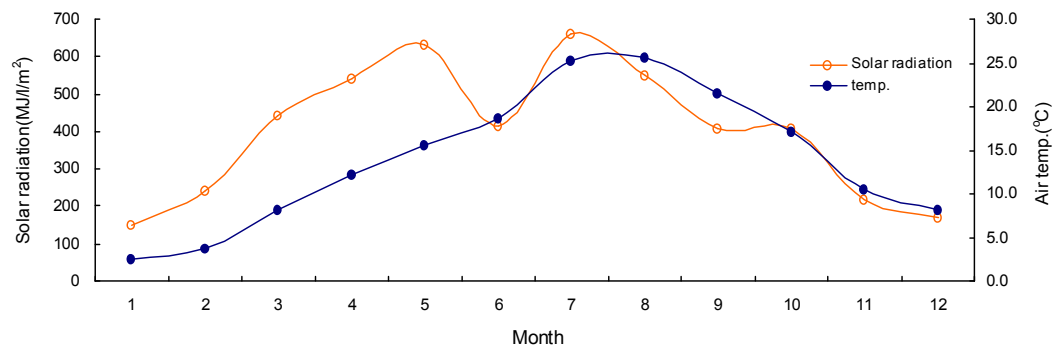


Fig. 58. Monthly variations of Temperature at Usuam and solar radiation at Ildodong.

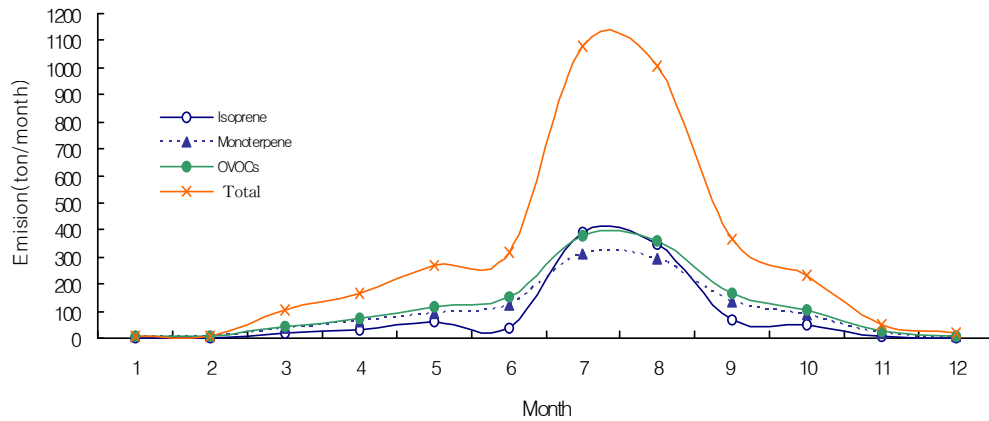


Fig. 59. Monthly variations of BVOCs emissions.

#### 다. 제주지역 VOCs 및 NO<sub>x</sub> 배출량의 분포

Figure 60에 제주지역의 BVOCs 배출량의 분포 파악을 파악하기 위해 1 km×1 km의 격자별로 산정한 monoterpene의 배출량을 제시하였다. monoterpene의 배출은 해발고도가 낮은 저지대(300 m 이하)에서는 700 ton yr<sup>-1</sup>이하로 적은 배출량을 보인 반면에 해발 고도 500~700 m와 1,500 m 이상에서는 1,500 ton yr<sup>-1</sup> 이상으로 상대적으로 높은 배출량을 보였다. 이와 같은 결과를 보인 이유는 제주지역 식생분포도(Fig. 14)에서 보듯이 해발고도 500~700 m는 곰솔, 편백 등 침엽수가 주로 분포하고 있고 1,500 m 이상에서는 monoterpene 배출량이 가장 많은 것으로 나타난 구상나무 군락이 분포하고 있기 때문으로 생각된다. 또한 500 m 이하에서는 많은 초지 군락과 부분적으로 침엽수와 활엽수가 분포하고 있지만 500 m 이상 고도 지역보다 단위면적당 수목밀도가 적기 때문에 monoterpene 배출량이 상대적으로 적은 것으로 추정된다.

Figure 61에는 제주지역에서 산정된 isoprene의 배출량을 격자별로 나타내었다. 휘발성이 강한 isoprene의 배출량의 분포 특징을 보면 monoterpene과는 다르게 해발고도 700~1,500 m 범위에서 1,500~3,000 ton yr<sup>-1</sup>으로 많은 배출량을 보였고 1,500 m 이상에서는 isoprene 배출량이 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이는 해발고도 700~1,500 m 범위에서는 활엽수가 많이 분포하고 있어 isoprene이 다량 방출되기 때문인 것으로 판단되며, 해발고도 1,500 m 이상에서는 활엽수

가 거의 없고 구상나무 군락과 초지로 분포되어 있기 때문으로 추정된다. 700m 이하에서는 일부 활엽수가 있으나 주로 침엽수가 분포하고 있기 때문에 isoprene 배출량은  $500 \text{ ton yr}^{-1}$  이하로 적은 배출량을 보였다.

Figure 62에는 기타 VOCs(OVOCs)의 배출량을 산정하여 격자별로 나타내었다. OVOCs 배출량의 공간분포는 isoprene과 monoterpene 분포 특징을 모두 보이는데, 해발고도 500m에서부터 정상까지는  $1,500 \sim 3,000 \text{ ton yr}^{-1}$ 의 높은 배출량을 보인 반면에 일부 예외적인 곳이 보이지만 대체로 500m 이하에서는  $500 \text{ ton yr}^{-1}$  이하의 적은 배출량을 보였다.

Figure 63에는 BVOCs 총배출량을 격자별로 나타냈다. BVOCs 총 배출량은  $3,612 \text{ ton yr}^{-1}$ 이며, 격자별 BVOCs 배출량은 isoprene과 monoterpene, OVOCs 배출량의 총합으로서 해발고도 500m에서부터 정상까지  $3,000 \sim 10,000 \text{ ton yr}^{-1}$  높은 배출량을 보인 반면에 일부 지역을 제외하면 500 m이하에서는  $1,500 \text{ ton yr}^{-1}$  이하의 적은 배출량을 나타냈다. 결국 해발고도 500 m이상에서 전체 산림의 약 70%를 점유하고 있기 때문에 이 지역에서 BVOCs 배출량도 절대적으로 많이 배출되고 있다.

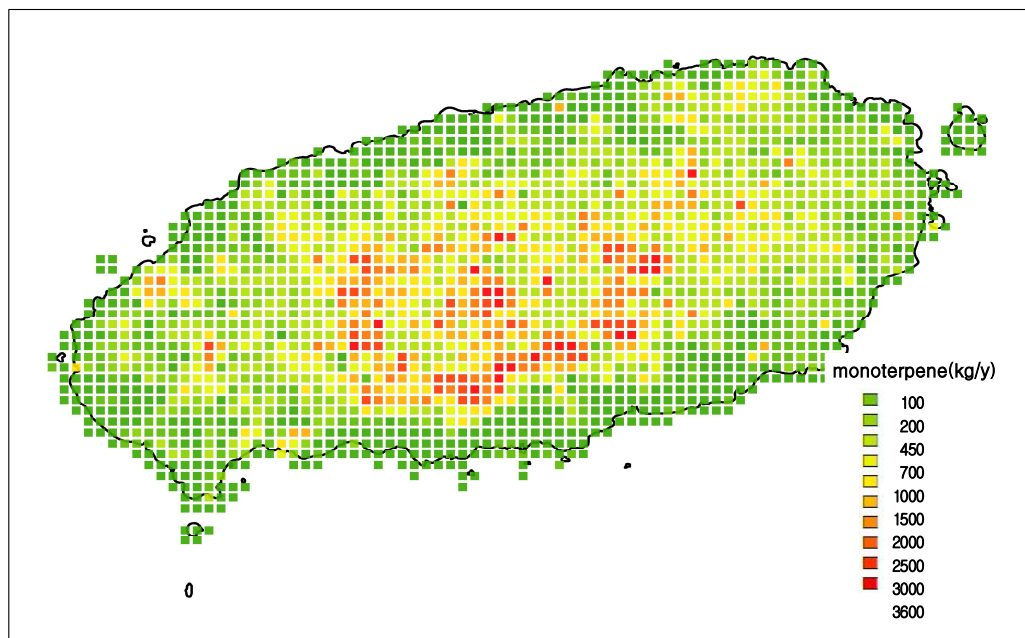


Fig. 60. The spatial distribution of monoterpene emission in Jeju area.

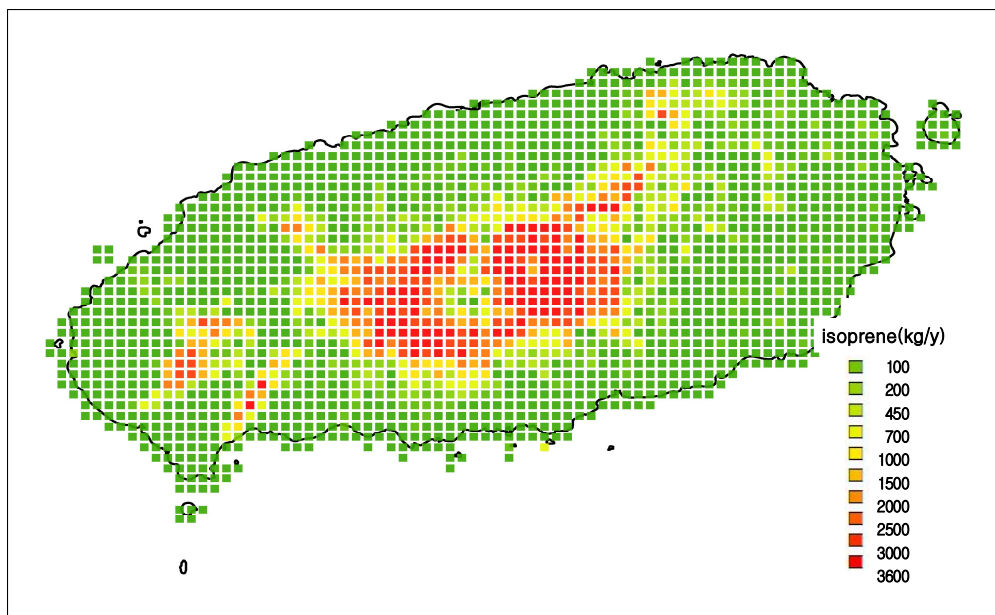


Fig. 61. The spatial distribution of isoprene emission in Jeju area.

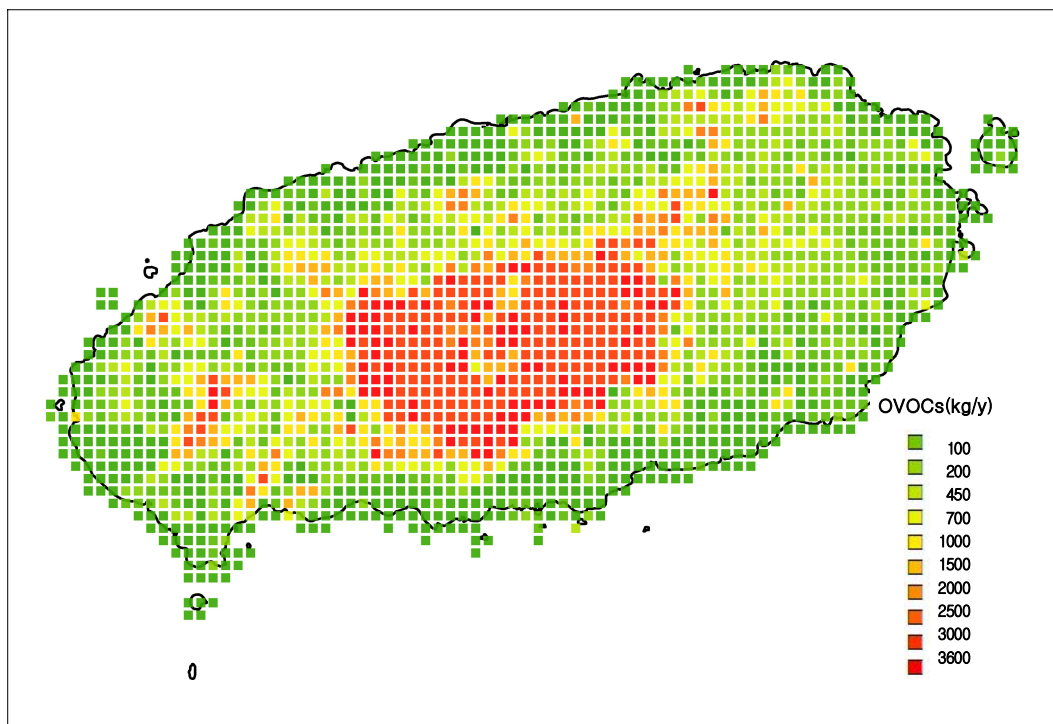


Fig. 62. The spatial distribution of OVOCs emission in Jeju area.

Figure 64에는 CAPSS에 근거한 AVOCs의 배출량 자료를 이용하여 격자별로 AVOCs의 배출량 분포를 나타낸 것이다. 격자별 VOCs 배출량의 공간분포는 도심지가 형성된 제주시에서 10,000~100,000 ton yr<sup>-1</sup> 가장 높은 밀도의 배출량을 보였으며 다음으로 서귀포시와 한림지역에서 5,000~50,000 ton yr<sup>-1</sup> 배출 밀도를 보였다. 하지만 일주도로를 중심으로 형성된 읍면 지역에서는 10,000 ton yr<sup>-1</sup> 이하의 적은 배출량을 보였으며 기타 지역에서는 3,000 ton yr<sup>-1</sup> 이하의 낮은 배출 밀도를 보였다.

Figure 65에는 Fig. 64의 AVOCs 배출량에 본 연구에서 산정한 Fig. 63의 BVOCs의 배출량을 더해 나타낸 것이다. 격자별 BVOCs와 AVOCs의 총배출량 공간분포는 도심지가 형성된 제주시, 서귀포시 등에서 10,000~100,000 ton yr<sup>-1</sup>로 가장 큰 배출량을 보였으며 다음으로 한라산 국립공원을 포함한 산림지역과 읍면지역은 배출량이 5,000~10,000 ton yr<sup>-1</sup>로 작았다. 그리고 기타 지역에서는 3,000 ton yr<sup>-1</sup> 이하의 낮은 배출량을 보였다. 총 휘발성유기화합물(TVOCs) 중 BVOCs은 3,612 ton yr<sup>-1</sup> 및 AVOCs은 6,029 ton yr<sup>-1</sup>로서 BVOCs/AVOCs 배출량비는 0.599로 나타났으며, BVOCs/TVOCs 배출량비는 0.375으로 나타났다.

Figure 66에는 CAPSS에 근거한 NO<sub>x</sub>의 배출량을 격자별로 나타냈다. NO<sub>x</sub>의 2008년도 총 배출량은 9,568 ton yr<sup>-1</sup>로 AVOCs/NO<sub>x</sub> 배출량비는 0.630으로 나타났다. NO<sub>x</sub>의 공간분포를 보면 AVOCs와 비슷한 분포로서 제주시 도심권에서 가장 많은 배출량을 보였으며, 서귀포시와 한림읍지역에서 다소 높게 나타나는 특징을 보였고, 제주시 삼양 및 한림, 화순의 발전소가 있는 지역은 배출량이 1,000 ton yr<sup>-1</sup> 이상의 월등히 많은 배출량을 보였다. AVOCs와 NO<sub>x</sub> 중 O<sub>3</sub> 생성 제한인자를 추정함에 있어 VOCs/NO<sub>x</sub> 비를 이용하는데 보통 그 값이 8 이하이면 VOCs를 제한인자로 추정하고 8 이상이면 NO<sub>x</sub>를 제한인자로 추정한다.<sup>106,107)</sup> 뒷장에서 AVOCs/NO<sub>x</sub> 비가 3 이하인 것으로 볼 때 VOCs 배출량을 제한하는 것이 보다 중요하다고 판단하고 있다.

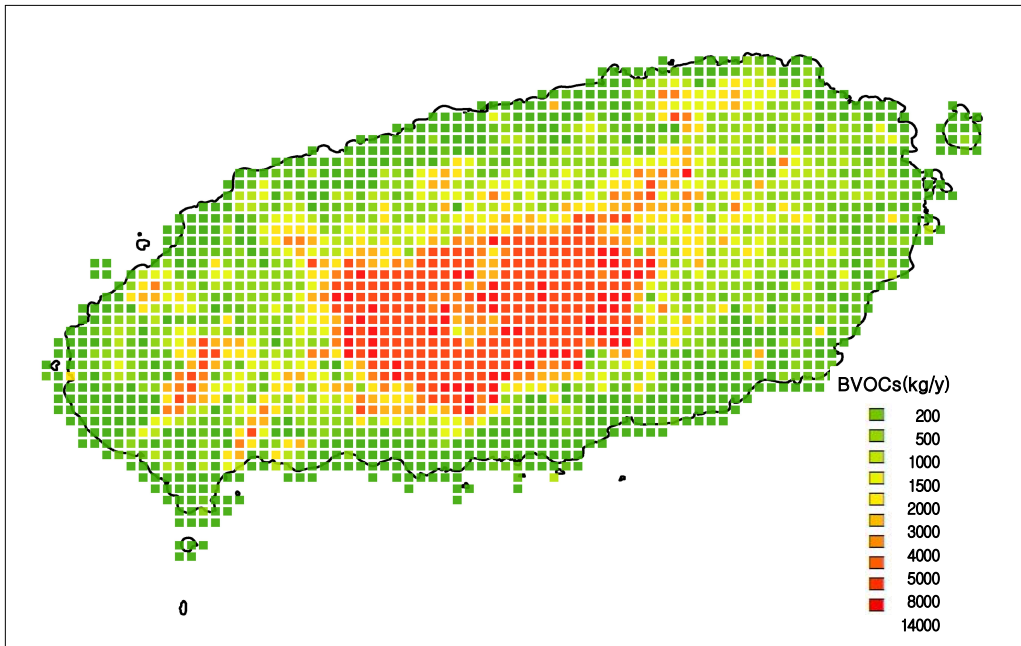


Fig. 63. The spatial distribution of BVOCs emission in Jeju area.

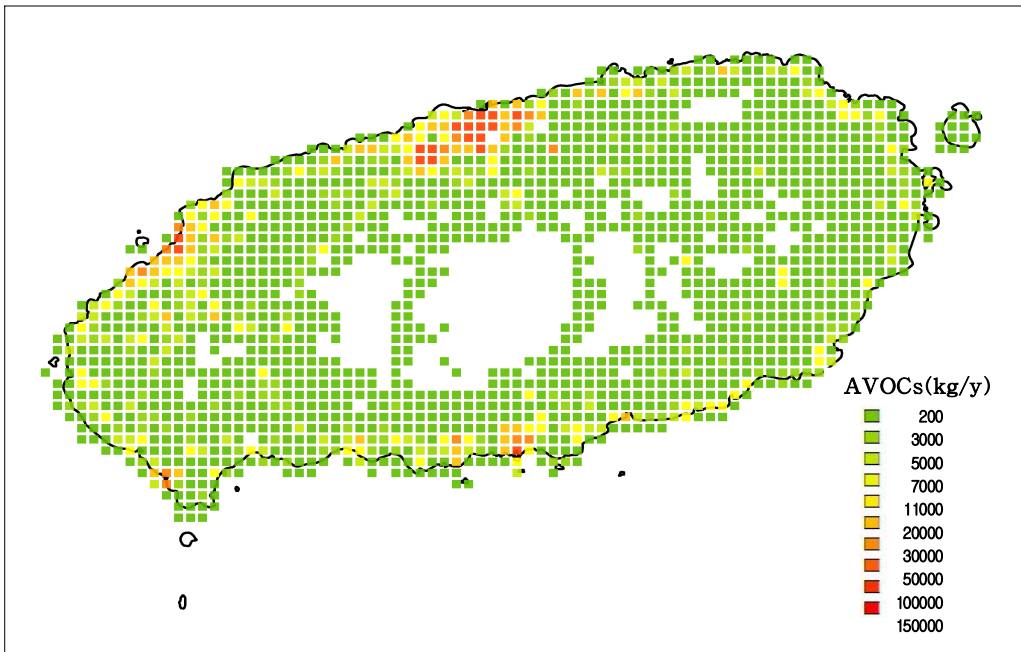


Fig. 64. The spatial distribution of AVOCs emission in Jeju area.

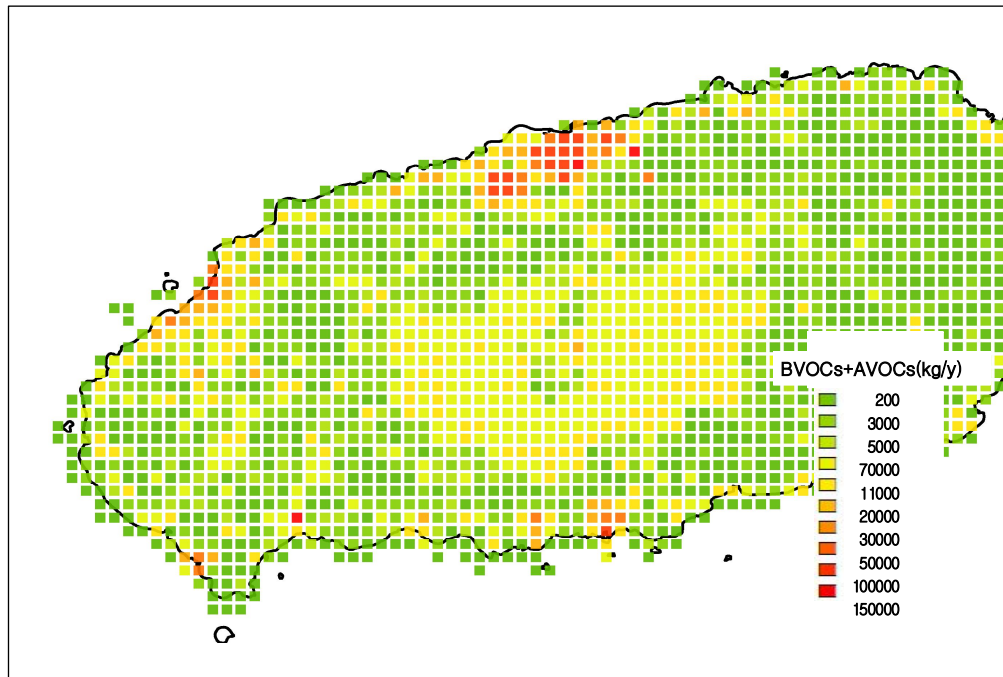


Fig. 65. The spatial distribution of VOCs(BVOCs and AVOCs) emissions in Jeju area.

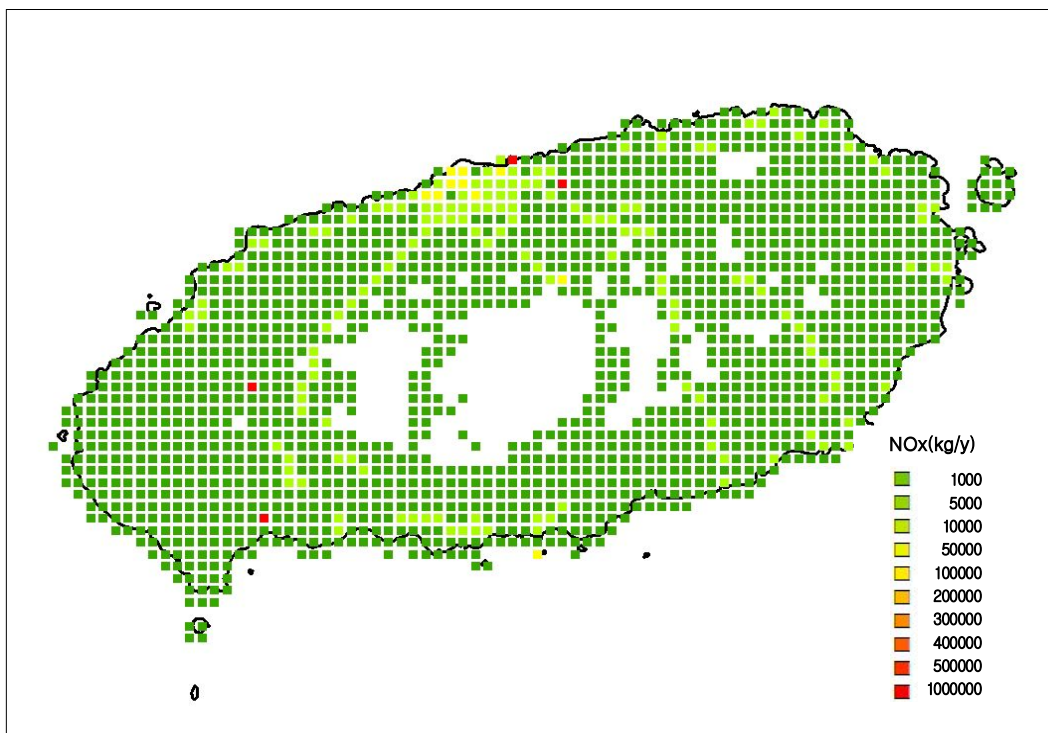


Fig. 66. The spatial distribution of NOx emission in Jeju area.

### 3. 고농도 오존에 대한 BVOCs 기여도 평가

#### 가. 오존 고농도일 선정

Figure 67에는 제주지역의 대기오염 측정소별 1년간 오존 변동을 월별로 나타냈으며 Fig. 68에는 서울의 불광동과 인천 계양측정소에서의 월별 변동을 나타냈다. 계절별 오존의 변동은 모든 측정소에서 봄에 오존 농도가 가장 높고 다음으로 가을, 겨울과 여름의 순으로 나타났다. 이는 대도시인 불광동과 계양의 계절별 변동인 봄 > 여름 > 가을 > 겨울 순과는 다소 다른 양상을 보이는데 대도시인 경우 여름철에 광화학 반응이 활발하여 가을, 겨울에 비해 상대적으로 오존의 고농도 발생이 많은 것으로 판단된다. 오존 고농도일은 8시간 평균 대기중 농도가 60 ppb를 초과한 날을 오존 고농도일로 선정하였으며, 제주지역의 하루중 8시간 평균 60 ppb를 초과한 오존 고농도일 출현 사례를 Table 31에 나타냈다. 하루중 8시간 평균 60 ppb를 초과한 일수는 제주시 도심지인 이도동, 연동에서 봄철에 가장 많은 9.2~11.1% 초과일수를 보였으며 다음으로 여름, 가을에 1.1~2.2%로 비슷하였으나 겨울에 낮은 0.6% 초과일수를 보였다. 서귀포 동홍동은 이도동과 연동과 달리 봄과 가을이 하루중 8시간 평균농도가 60 ppb를 초과한 일수가 7일과 9일로서 오히려 가을에 다소 높은 초과율을 보였다. 고산리인 경우 도심권인 제주시 이도동, 연동 및 서귀포시 동홍동보다도 하루 중 8시간 평균농도가 60 ppb를 초과한 일수가 상대적으로 가장 많은 것으로 나타났으며 유독 봄철에 많은 것으로 나타났다. 이와 같이 봄철에 고농도 오존발생 사례가 많은 것은 북반구의 년중 오존 농도의 계절 변동을 반영한 결과로 추정된다. 즉, 북반구의 봄철에 오존농도가 최고로 나타나고 겨울철에 낮아지는 추세를 보이는 것으로 보고되고 있다.<sup>108~113)</sup> 이는 봄철의 오존 농도 증가 현상(spring ozone maximum)은 성층권-대류권 교환(stratosphere/troposphere exchange)에 따른 성층권에서 대류권으로의 수송을 중요한 역할로 보고 있다.



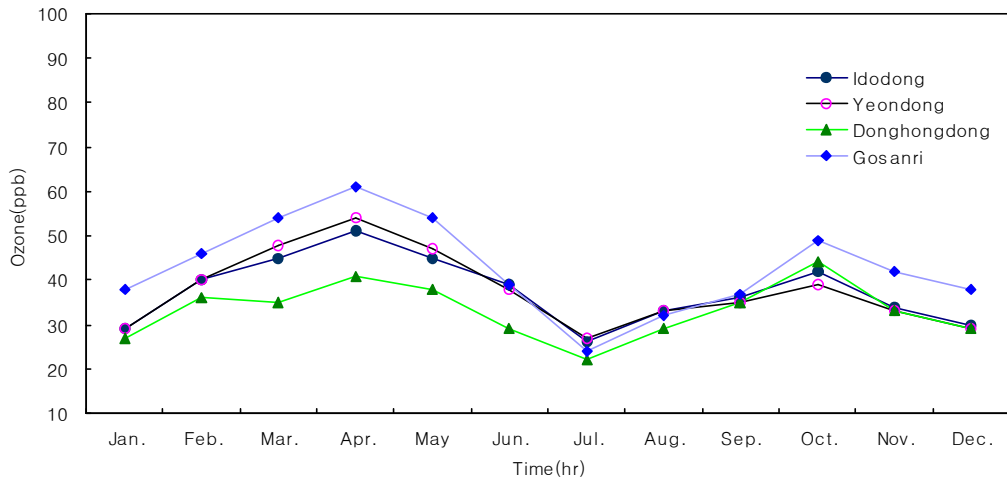


Fig. 67. Monthly variations of ozone concentrations in 2008.

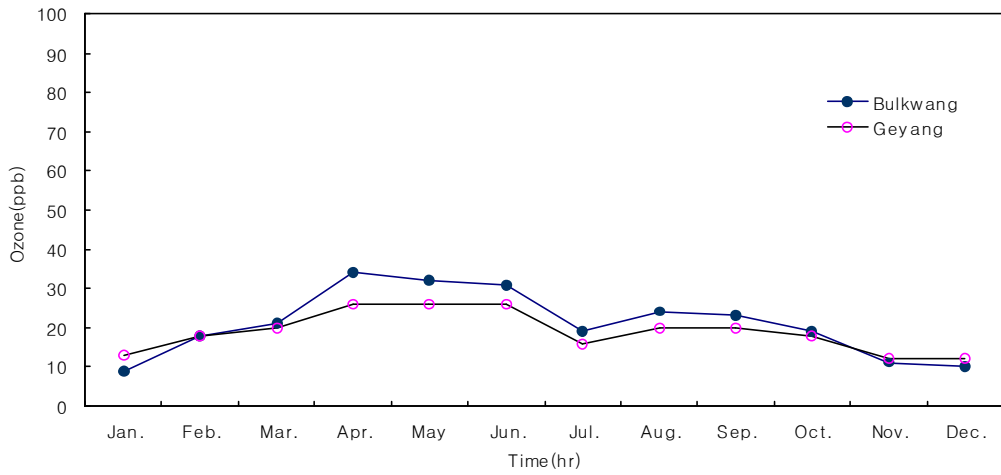


Fig. 68. Monthly variation of ozone concentrations at monitoring sites of Bulkwang, Seoul and Geyang, Incheon in 2008.

Table 31. Number of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb in 2008

Site	Total measured day	No. of days exceeded 60 ppb				Total	ratio(%)
		spring	summer	fall	winter		
Idodong	358	33	7	8	2	50	14.0
yeondong	359	40	7	4	2	53	14.8
Donghongdong	363	7	1	9	3	20	5.5
Gosan	346	48	3	9	5	65	18.8
Total	1,426	128	18	30	12	188	13.2

이도동, 연동, 동홍동 그리고 고산리에서 측정된 오존 평균 농도 변동 특성을 분석하기 위해 Fig. 69에 연간 시간대별 평균 농도를 나타내었다. 그리고 비교 자료로서 대도시인 서울시의 불광동과 인천시의 계양동에서 하루중 시간대별 오존 평균 농도 변화를 Fig. 70에 나타냈다. Fig. 69에서 보면 제주지역에서 인구가 밀집되어 있고 교통량도 상대적으로 많은 이도동, 연동지역에서 하루 중 오존의 변화폭이 가장 크고 다음으로 동홍동의 변화폭이 큰 것으로 나타났으나 고산리인 경우 하루 중 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이것을 대도시인 서울시의 불광동과 인천시의 계양동 경우와 비교해 보면(Fig. 70) 이도동, 연동 및 동홍동인 경우 오존 농도폭은 적지만 대도시의 하루 중 오존 변동 패턴과 아주 유사한 경향을 보인 반면 고산리인 경우 하루 중 아주 적은 수준의 변동폭을 보여 대조를 보였다. 이도동과 연동인 경우 오존 농도의 최소치와 최대치의 차이가 약 15 ppb정도인데 반해 전구물질인 VOCs나 NOx에 의한 광화학적 영향이 큰 대도시인 서울시와 인천시인 경우 약 30 ppb로 제주도와는 2배 정도로 큰 차이를 보였다. 하지만 서울과 제주 모두 하루중 오후 2~3시경 최고 농도를 보였으며, 이는 하루 중 도심지의 일반적인 광화학 패턴인 것으로 알려져 있다.<sup>114,115)</sup> 이와 같은 결과로 볼 때 이도동과 연동 및 동홍동인 경우 서울 등 대도시와 비슷한 광화학적 영향에 의한 오존의 생성 가능성이 높은 것으로 추정되며, 반면에 고산리인 경우 오존 생성보다도 중국 대륙이나 성층권의 오존 수송에 의한 영향을 크게 받는 것으로 보인다. 이와 같은 결과는 제주지역의 선행 연구에서도 비슷한 결과

를 보고한 바 있다.<sup>116)</sup>

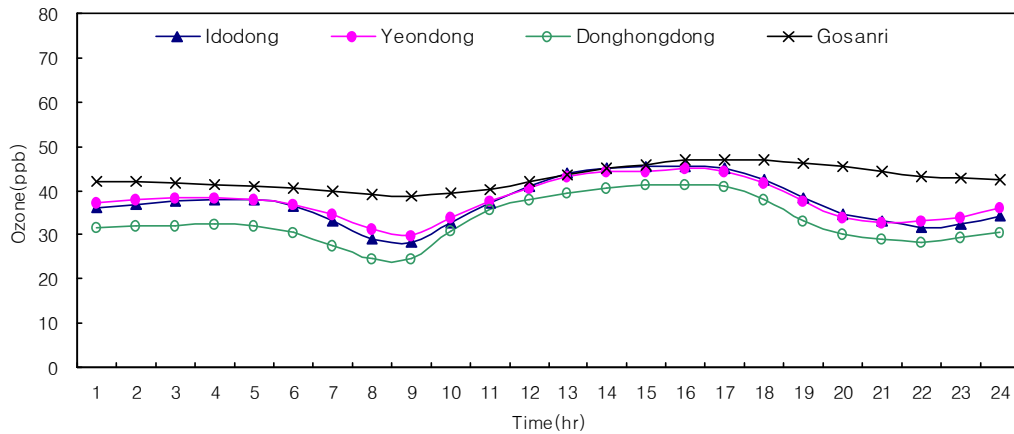


Fig. 69. Diurnal variations of ozone concentrations in 2008.

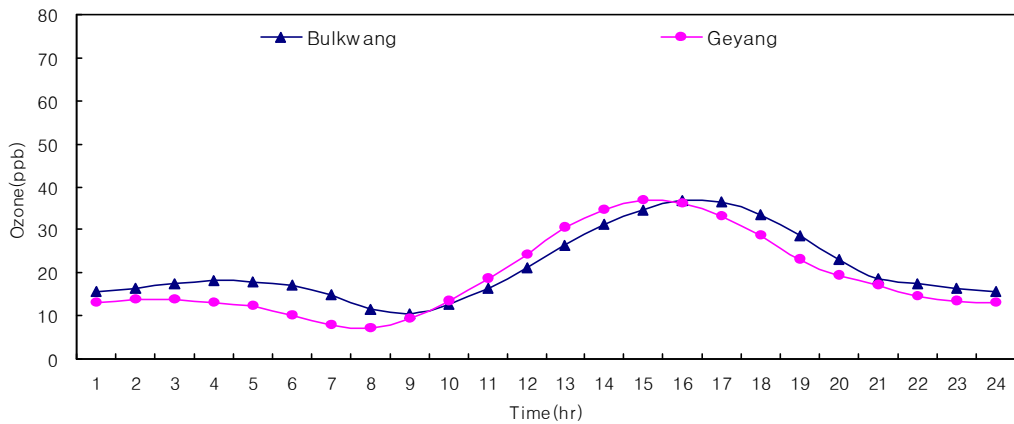


Fig. 70. Diurnal variations of ozone concentrations at monitoring sites of Bulkwang, Seoul and Geyang, Incheon in 2008.

상기와 같이 봄철의 오존 고농도는 성층권의 하향 수송뿐만 아니라 북서 대륙 유출기류에 의한 영향을 받고 있기 때문에 지역내 국지적인 광화학 반응에 의한 고농도 오존 생성을 평가하기가 쉽지 않다. 결국 광화학적 오존 전구물질로서 자연 식생의 BVOCs 배출에 의한 오존 고농도의 영향을 해석하기 위해서는 성층권으로 부터의 대륙권으로의 오존 수송과 대륙성 기단에 의한 고농도 오존 수송과 같은 외부의 오존 영향을 가능한 배제할 수 있어야 한다. 오존 고농도일 중

광화학적 오존 생성 사례일을 선정함에 있어 다음의 3가지 평가 기법을 이용하였다. 즉, ① 광화학 오존 생성 기상조건(풍속, 일사량, 기온, 습도) ② 하루 중 8시간 평균 농도가 60 ppb를 초과한 날 중에서 하루 중 광화학적 패턴 분석 ③ 공기괴(air mass)의 장거리 이동을 평가할 수 있는 HYSPLIT 4 모델을 이용한 대륙으로부터의 기류 유출 여부 등에 대해 분석하여 오존 고농도 발생일의 사례로 선정하였다.

Table 32. Meteorological data in 2008 in Jeju area

Month/day	Temp. (°C)		Wind speed (ms <sup>-1</sup> )		Sola radiation (MJm <sup>-2</sup> )		R.H (%)		
	2008	Mean	2008	Mean	2008	Mean	2008	Mean	
3	11	11.1	8.8	2.1	3.7	18.52	12.21	65.6	64.0
	13	13.4	9.3	2.4	3.8	13.44	11.65	61.8	65.9
4	4	13.5	12.0	3.3	3.4	22.00	14.64	36.4	65.0
	15	14.6	13.4	2.0	3.3	18.70	15.86	63.9	65.0
	17	14.7	14.1	2.6	3.3	17.95	17.17	77.3	65.0
	18	16.4	14.3	2.6	3.4	26.87	14.63	59.3	66.1
5	28	15.8	15.9	2.3	3.2	23.90	17.38	66.4	68.3
	5	14.5	17.2	3.6	3.3	25.15	18.07	52.3	68.7
	7	17.5	17.3	2.5	3.2	26.24	18.14	48.5	68.1
6	17	17.4	17.5	1.9	2.9	22.32	17.81	47.8	70.8
	21	18.7	18.2	2.3	2.8	25.27	18.20	40.8	70.8
	25	19.6	19.0	2.1	2.9	25.71	21.08	76.6	70.1
7	1	19.3	19.5	2.1	2.9	19.96	18.45	47.9	72.1
8	22	27.4	26.9	2.0	3.0	22.25	18.48	72.1	76.8
9	28	29.5	25.9	1.8	3.1	27.85	17.96	68.6	76.2
10	5	24.3	24.5	2.9	2.9	21.22	13.18	67.6	76.1
	8	24.8	24.1	3.1	2.8	23.57	14.19	64.9	76.3
11	3	21.0	20.3	2.2	3.0	18.87	15.16	62.3	69.1
Mean	18	18.5	17.7	2.4	3.2	22.21	16.35	60.0	69.7

Mean : Daily Average during from 1981 to 2010

Meteorological data : Monthly weather report, Korea Meteorological administration

오존 고농도 발생일은 기상조건(풍속, 일사량, 기온, 습도)에 따라 발생 가능성에 있어서 차이가 크기 때문에 Table 32에 제주지역의 오존 고농도 발생일과 과거 30년 (1981~2010) 동안의 기상조건을 비교하여 보았다. 오존 고농도 발생시에 풍속은 평년보다 낮은 평균  $2.4 \text{ ms}^{-1}$ 를 나타냈고, 일사량은 평균보다 많은 것을 보였다. 또한 기온은 높고 습도는 9.7% 낮은 결과를 보였다. 이러한 결과는 다른 연구결과들<sup>116~119)</sup>의 오존 고농도 발생일의 기상조건과 비슷한 경향을 보였다.

하루 중 오존의 8시간 평균농도가 60 ppb를 초과한 날 중에서 하루 중 광화학적 패턴 (diurnal photochemical ozone pattern)을 보이는 일수, 즉 아침 저녁으로 피산화물질인 질소산화물 등이 증가하면서 오존은 감소하고 낮 시간대에는 휘발성유기화합물, 질소산화물 등이 오존 전구물질로서 소비되면서 광화학적 오존은 증가하여 오후 2시~5시에 최대로 증가하고 저녁되면서 감소하는 패턴을 보인다. 도심지에서 하루 중 오존 농도 패턴은 광화학적 오존 생성을 주로 반영하여 오전부터 서서히 증가하여 오후 2~3시에 피크를 보인 후 저녁되면서 급격히 하락하는 특징을 보인다.<sup>115,120,121)</sup> 이와 같이 하루 중 8시간 평균 오존농도가 60 ppb를 초과하면서 대도시의 전형적인 광화학 오존 변동 특성을 나타내는 오존 고농도 일을 추출하여 Table 33에 나타냈다. 하루 중 8시간 평균농도가 60 ppb를 초과한 날 중에서 광화학 오존 변동 특성을 보이는 사례를 추출한 결과 이도동, 연동 및 동흥동인 경우 8시간 기준 초과일수 중에서 24.5~30% 정도가 광화학적 패턴을 보인 것으로 추정되었다. 하지만 해안변에 위치한 전원지역인 고산리인 경우 8시간 기준 초과일은 가장 많지만 전형적인 광화학적 오존 변동 패턴을 보였던 사례일은 4.6%에 불과했다. 전체적으로 보면 이도동, 연동 및 동흥동인 경우 광화학적 고농도의 오존 생성이 고산리보다 높은 것으로 추정된다.

Table 33. Number of days observed diurnal photochemical ozone pattern among days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb in 2008

Site	Days over 8-hr mean of 60 ppb	No. of days observed diurnal photochemical ozone pattern				Total	ratio(%)
		spring	summer	fall	winter		
Idodong	50	10	3	2	0	15	30.0%
Yeondong	53	9	3	1	0	13	24.5%
Donghongdong	20	2	1	2	0	5	25.0%
Gosan	65	1	1	1	0	3	4.6%
Total	188	22	8	6	0	36	19.1%

전형적인 광화학적 오존 변동 패턴으로 추정되었던 사례일 중에서 HYSPLIT 4모델을 이용하여 대륙의 공기괴(air mass)에 의한 영향을 분석하였다. 측정소별 HYSPLIT 모델 결과는 비슷하였기 때문에 이도동 측정소를 중심으로 저층인 500m, 중층인 혼합고도 내외인 1,500 m 및 고층인 3,000 m 고도에 대해서 역궤적을 추적 한 결과를 Table 34에 나타냈다. 표에서 보면 저층 (500 m), 중층 (1,500 m)과 고층 (3,000 m)에서의 공기 궤적들은 대부분 우리나라 계절별 기단의 영향에 의한 기류 이동경로를 보이는 것으로 판단된다. 즉, 봄철에는 중국 대륙으로부터의 이동성 고기압의 영향을 주로 받고 있으며 가을철에는 대륙으로부터 이동성 고기압과 한랭 건조한 고기압 등에 의한 영향을 받는다. 즉, 봄 및 가을철에 제주지역에 오존 고농도가 발생할 시에는 공기괴의 이동 궤적은 주로 대륙에서 이동해오는 기단의 영향이 주로 있으므로 중국 대륙에서 발생된 오존이 유출 되어 오는 것으로 판단된다. 하지만 여름철에는 고온 다습한 태평양 고기압의 영향으로 해양성 기단이 주로 내습하는 것으로 나와 있다. 태평양 기단의 영향을 지배적으로 받는 여름철에는 상대적으로 태평양의 깨끗한 기류의 영향으로 인해 고농도 오존 발생 사례는 적다.

Table 34. Back trajectory results of days exceeded the 8-hr average ozone concentration of 60 ppb at Idodong in 2008

Season		Results of back trajectory analysis			
		North or middle of China	Korea Peninsula	The North Pacific	Kyushu of Japan
Spring	high layer	10	2	-	-
	middle layer	7	3	1	1
	low layer	4	6	-	2
Summer	high layer	1	-	2	-
	middle layer	-	1	2	-
	low layer	-	1	2	-
Fall	high layer	-	2	-	1
	middle layer	-	3	-	-
	low layer	-	3	-	-
Total	high layer	11	4	2	1
	middle layer	7	7	2	1
	low layer	5	10	1	2

high layer; 3,000 m, middle layer; 1,500 m, low layer; 500 m

BVOCs 배출에 의한 광화학 오존 고농도 발생일의 영향을 평가하기 위해서는 외부의 영향을 받지 않는 오존 고농도일을 대상으로 분석하는 것이 합리적이라 판단된다. 기상조건, 광화학적 생성 패턴 그리고 역궤적 추적 결과 등을 분석해 볼 때, 여름철 고농도 오존이 발생시에는 외부의 영향을 받지 않고 내부의 광화학 반응에 의한 영향이 지배적인 것으로 판단된다. 그래서 BVOCs 배출에 의한 광화학 오존 영향 분석을 위해 여름철 광화학적 오존이 관측된 일 중에서 오존 농도 피크가 가장 큰 고농도일을 선정하였다. 또한 여름철에는 광합성이 활발하고 기온상승에 의한 BVOCs 배출이 가장 많기 때문에 식생에 의한 광화학 오존 생성에 대한 영향을 좀더 효과적으로 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

여름기간 동안 오존농도의 일 변동을 알아보기 위해 Fig. 72에 나타냈다. 지역 별로 여름철 오존 농도의 일 변동은 강우가 있었던 일에 가장 낮은 농도를 보였

으며 측정소가 서로 비교적 가까이 위치한 이도동과 연동은 아주 비슷한 농도 수준에서 거의 동일한 변동 패턴을 보였고, 동홍동과 고산리에서도 농도수준에서는 차이를 보이지만 변동 패턴은 거의 유사한 것으로 나타났다. 여름철 고농도 오존이 발생한 날 중에서 3일간 오존 농도가 높게 지속되었던 7월 20~7월 22일을 오존 고농도 사례일로 선정하였다. Fig. 73에 7월 19~7월 23일 사이의 시간별 오존 농도 변동을 나타냈다. 7월 19일에 4개 지역 모두 오존 농도가 30 ppb 이하 수준을 보이다가 20일 9시 경부터 상승하여 이도동과 연동에서는 야간에 최고 95 ppb까지, 동홍동과 고산은 야간에 60 ppb 까지 증가하였다. 22일 이른 아침에 이르러서 전 측정점에서 30 ppb 수준으로 감소하였으며 이후 다시 농도가 증가하여 13시~16시에 최고 오존 농도를 보인 후에 다음날 새벽까지 감소하였다. 선행 연구결과들에 의하면 광화학적 오존 생성은 풍속이 약하고 일사량이 많으며 기온이 높은 기상조건에서 생성되는 것으로 보고되고 있다.<sup>117~119)</sup> Figure 74에는 7월 19일~23일 사이에 기간 동안 일사량, 풍속, 기온 변동을 나타냈다. 7월 22일에는 전날과 뒷날에 비해 풍속이 비교적 낮은 것으로 나타났다. 19일~21일까지는 풍속이 지역별로 4~10 ms<sup>-1</sup>의 비교적 강한 바람이 유입되었으며 22일에는 2 ms<sup>-1</sup> 내외의 약한 풍속이 지속되어 광화학 오존 생성 가능성이 높았음을 알 수 있었다. 그리고 일사량도 주간에 시간당 2~3 MJ m<sup>-2</sup>로 높았으며, 기온 역시 30℃ 내외로 높은 상태를 지속하여 광화학적 오존 생성 가능성을 높이고 있음을 알 수 있었다.

7월 19~7월 23일 사이에 대륙의 오존 유출에 의한 오존 고농도 발생 가능성을 분석하기 위해 HYSPLIT 모델을 수행하였다. 또한 일기도와 바람장도 분석하였다. Figure 74에 19일부터 23일까지 이도동을 기점으로 도착된 공기괴(air mass)의 24시간 동안 역궤적(Backward trajectory)을 분석하여 나타냈다. 19일에는 태평양의 기단의 영향으로 태평양의 깨끗한 공기 덩어리의 이동으로 오존 농도가 낮은 수준을 보이다가 20일 아침(이하 한국시간)부터 대륙의 영향을 받기 시작하면서 21일까지는 오존 농도가 증가한 상태로 지속되었다. 22일 아침부터는 대륙 영향에서 점차 태평양 기단의 영향으로 바뀌면서 오존농도는 4개 측정소 모두에서 오히려 상승하기 시작하여 13~16시경에 최고 오존 농도를 보인 후 다시 감소하고 있다. HYSPLIT 분석에 의하면 20일과 21일은 대륙의 영향을 지배



적으로 받았다고 볼 수 있으며, 22일은 태평양 기단에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다.

Figure 75에 7월 19~7월 23일 5일간의 지표면 일기도를 제시하였다. 7월 20일부터 중국 대륙에서 발생되어 한반도로 유입되는 저기압의 영향권에 놓여 있으며 이 저기압이 동쪽으로 서서히 이동하면서 21일까지 한반도에 영향을 주었다. 22일 아침부터는 북태평양 고기압의 영향권으로 바뀌면서 기단의 이동도 중국 대륙에서 북태평양의 기단으로 변환되었고 23일 오전까지 지속되었다.

Figure 76은 기상청에서 사용하는 한반도 중심의 바람장을 제시하였다. HYSPLIT 모델, 일기도에서 예측되었던 결과와 같이 19일 북태평양 기류에서 20일 중국 대륙의 영향권인 서풍의 풍계로 변하고 다시 22일 아침에 북태평양의 기단의 영향으로 풍계가 변하는 것을 확인할 수 있었다.

이상과 같이 기상조건, 도심권의 광화학 생성 패턴, HYSPLIT 모델, 일기도, 바람장 등을 종합 분석한 결과, 7월 20일과 21일에 발생한 고농도의 오존은 광화학적 생성에 의한 것은 아니며, 대륙에서 유입되어 기류에 포함된 오존의 영향으로 추정된다. 반면에 22일 오후 시간대에 발생한 고농도의 오존은 제주 지역내에서 발생한 광화학적 반응에 의한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 대륙의 영향이 거의 없다고 판단되는 7월 22일을 대상으로 AVOCs와 BVOCs의 배출에 의한 오존 생성에의 영향정도를 평가하기 위해 CMAQ 광화학 모델링을 수행하였다.

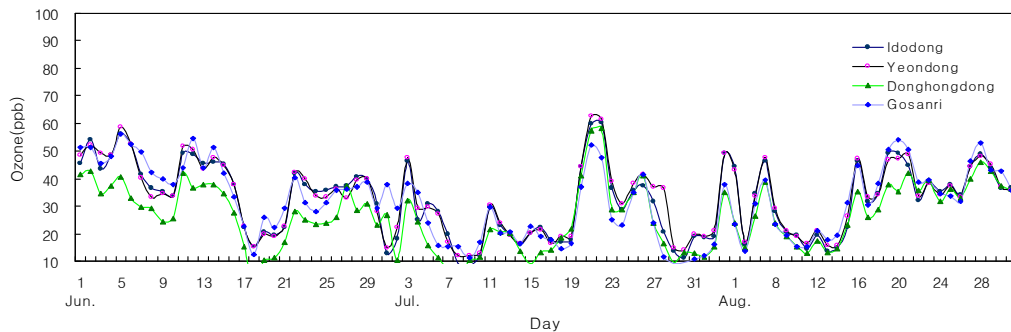


Fig. 71. Daily variation of ozone concentrations at monitoring sites in Jeju area.

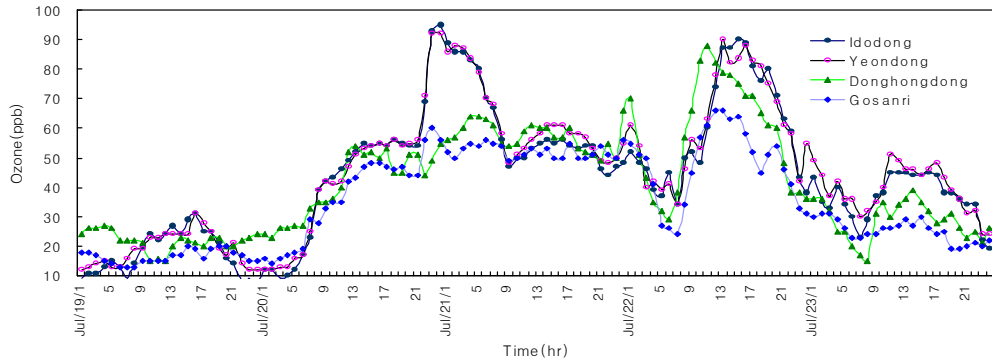


Fig. 72. Hourly variation of ozone concentrations at monitoring sites during Jul. 19~23 in 2008.

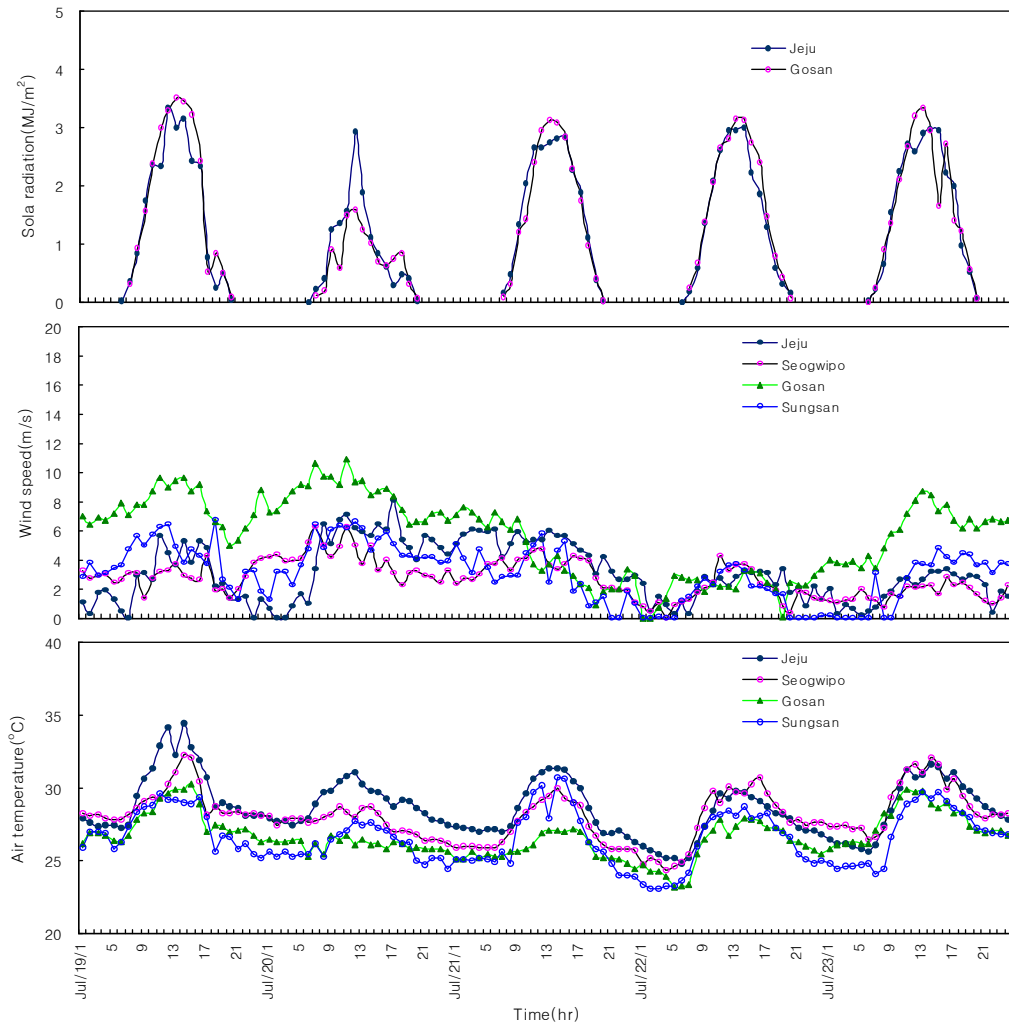


Fig. 73 Hourly variation of wind speed, Sola radiation, air temperature from July 19 to July 23, 2008.

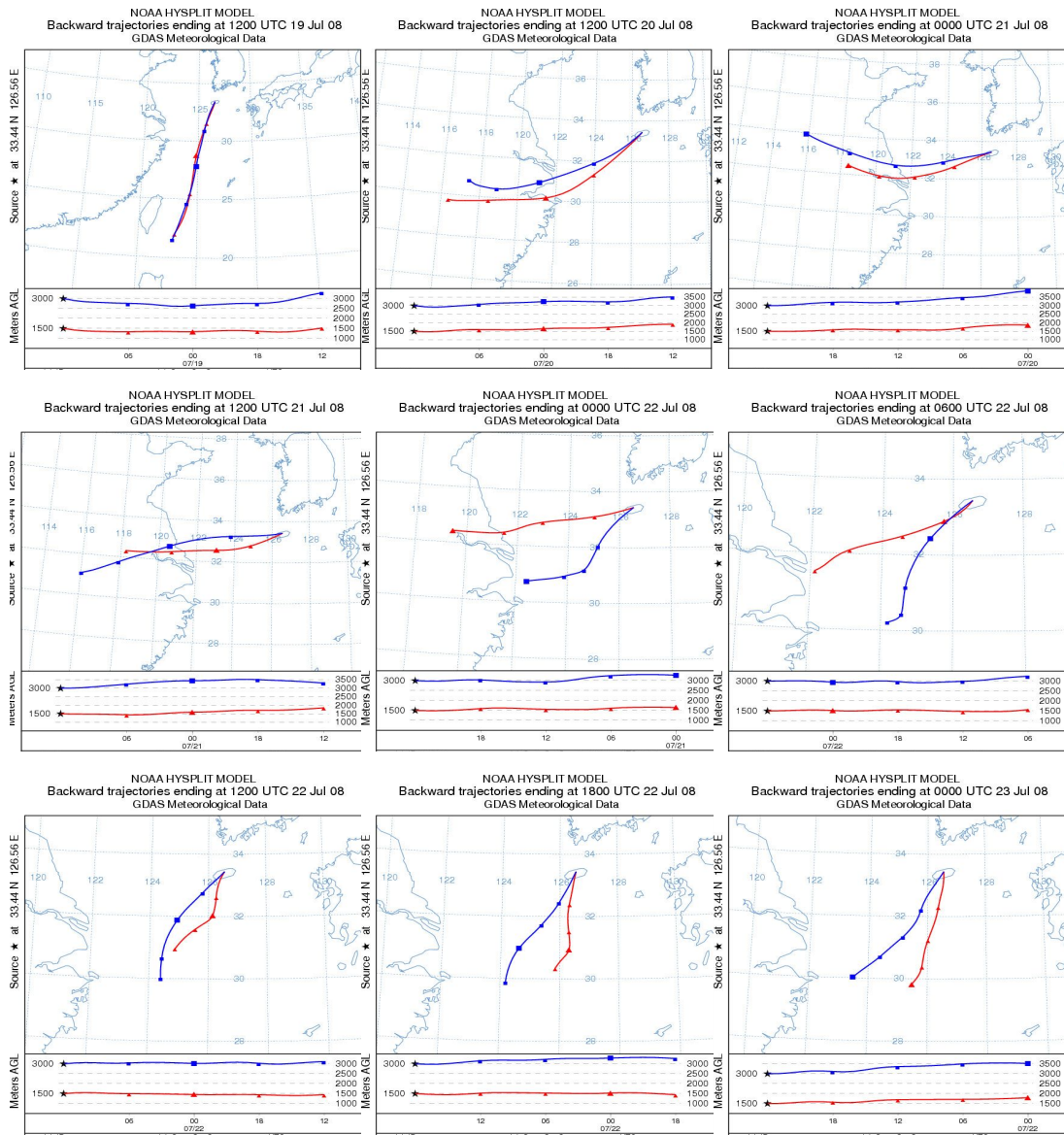
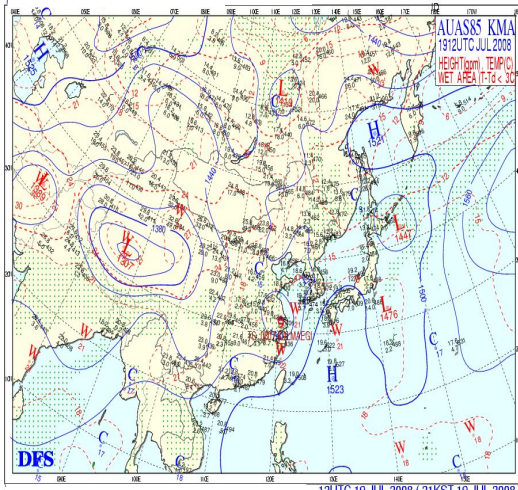
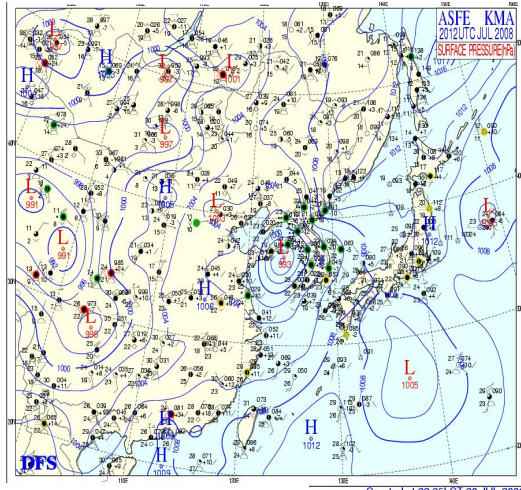


Fig. 74. Air mass back trajectory of 1,500 m and 3,000 m from July 19 to July 23, 2008 at Idodong site.

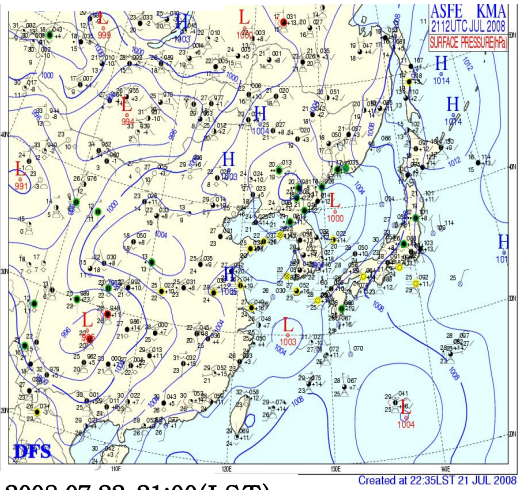
2008.07.19 21:00(LST)



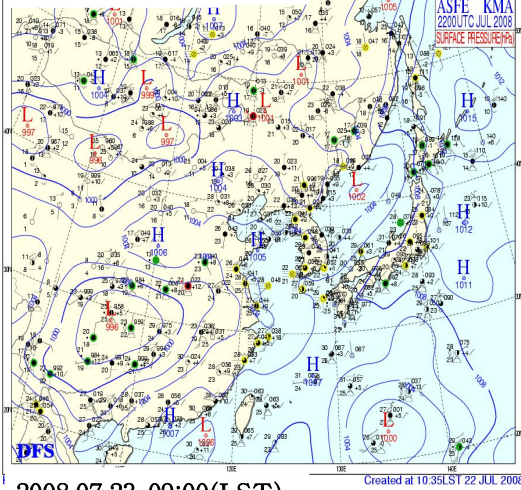
2008.07.20 21:00(LST)



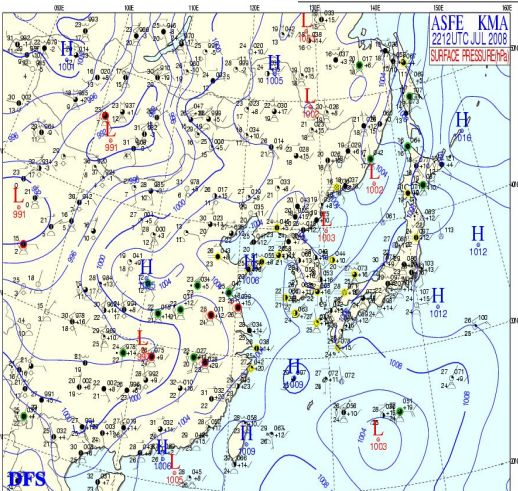
2008.07.21 21:00(LST)



2008.07.22 09:00(LST)



2008.07.22 21:00(LST)



2008.07.23 09:00(LST)

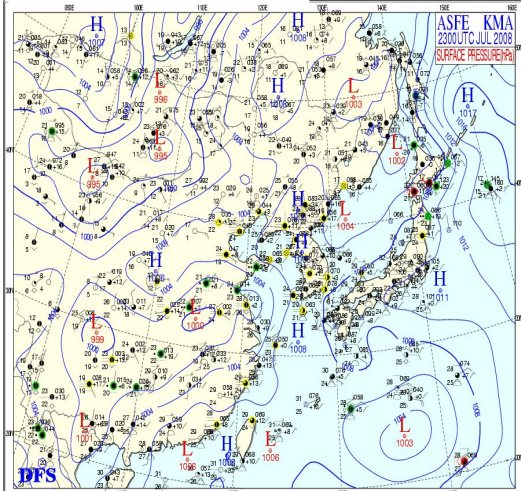


Fig. 75. Surface Weather chart from July 19 to July 23, 2008.

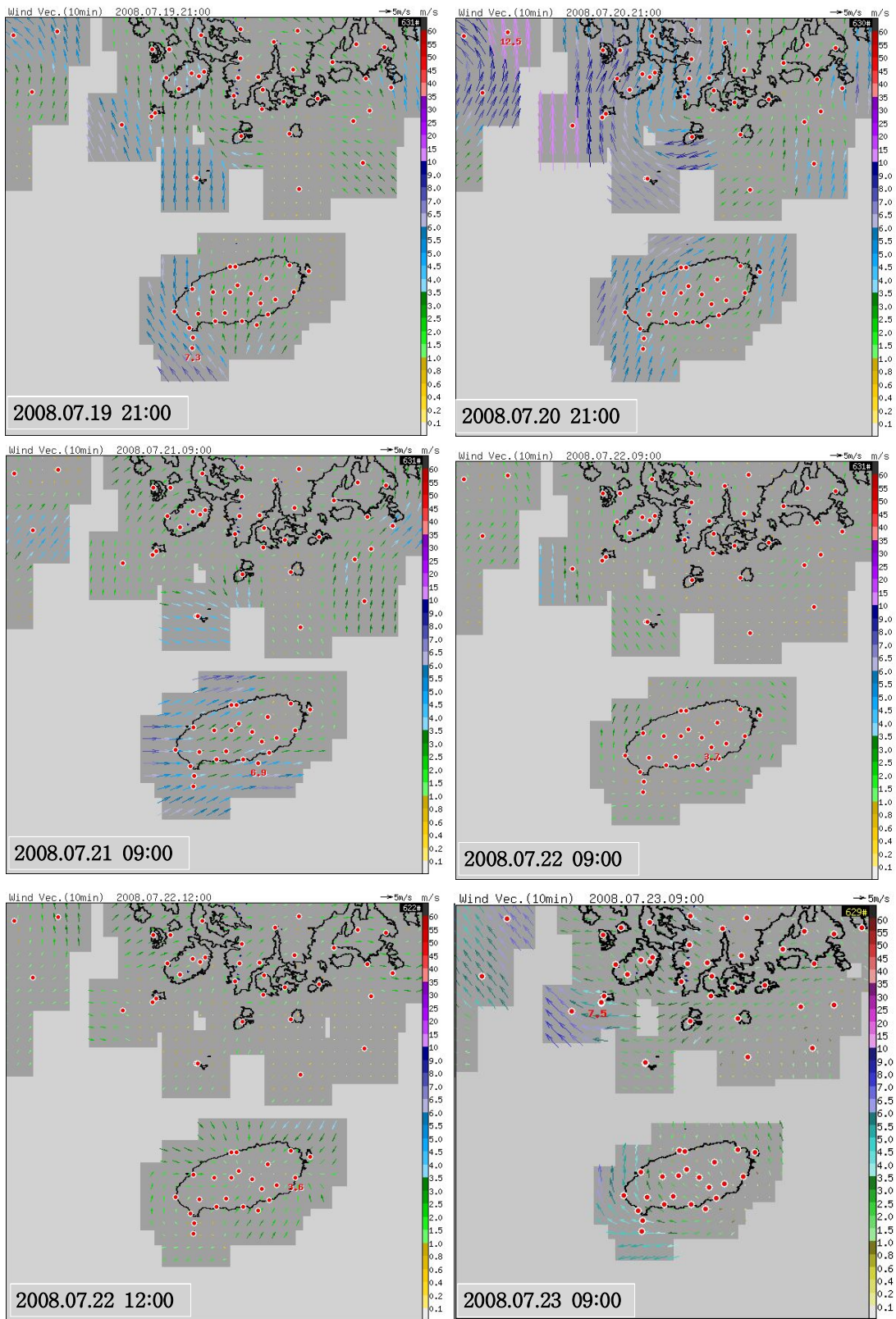


Fig. 76 Wind fields from July 19 to July 23, 2008.

## 나. 오존 생성 제한인자의 추정

제주지역에서 광화학 오존 생성에 주요 광화학 메커니즘을 이해하기 위해서는 제주 도심권의 AVOCs의 화학종별 농도 분포를 파악할 필요가 있다. 제주시 이도동에서 2007년도 5월과 8월에 각각 측정된 AVOCs 사례와 서울시 불광동에서의 2007년 평균치를 비교하여 Fig. 77에 나타냈다. 제주시 이도동에서의 농도 수준이 서울시의 1/5~ 1/7 수준으로 나타났다. 이는 제주의 VOCs 발생원의 규모와 발생량이 서울시에 비해 훨씬 적기 때문인 것으로 추정된다. 제주시와 서울시 모두에서 BTEX 등 방향성 계열 VOCs 성분들이 전체 VOCs의 60% 정도로 가장 많은 점유율을 보이고 있으며 다음으로 알칸 계열 성분들이 점유하고 있다.

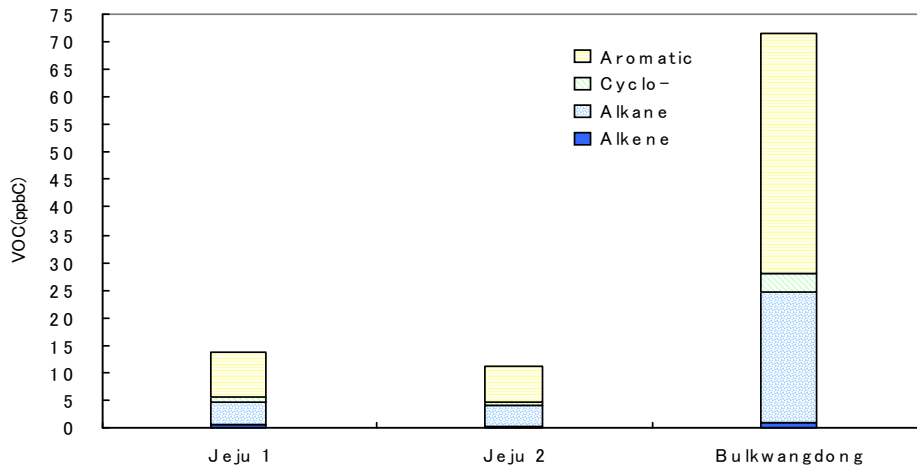


Fig. 77. VOCs concentrations at Ido-dong in Jeju (1: 29~31 May; 2: 21~23 Aug.) and Bulkwangdong, Seoul in 2007.

Figure 78에는 AVOCs 화학종별 농도 분포를 나타냈다. 제주는 AVOCs 성분들 중 toluene이 가장 높은 농도 수준을 보였으며 다음으로 iso-pentane, m/p xylene, n-pentane, benzene 순으로 나타났다. AVOCs 화학종중 toluene의 점유율이 제주와 서울시가 각각 34%, 36%로 가장 높게 나타났으며 제주시와 서울시 사이에 조성별 분포에 있어서는 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 이는 AVOCs

의 광화학 반응에 있어서 제주와 서울시 모두 방향성과 알칸의 휘발성물질들, 특히 방향성 휘발성물질들 중 toluene, xylene, benzene 성분과 알칸계열의 pentane 성분들이 중요한 역할을 할 것임을 의미한다.

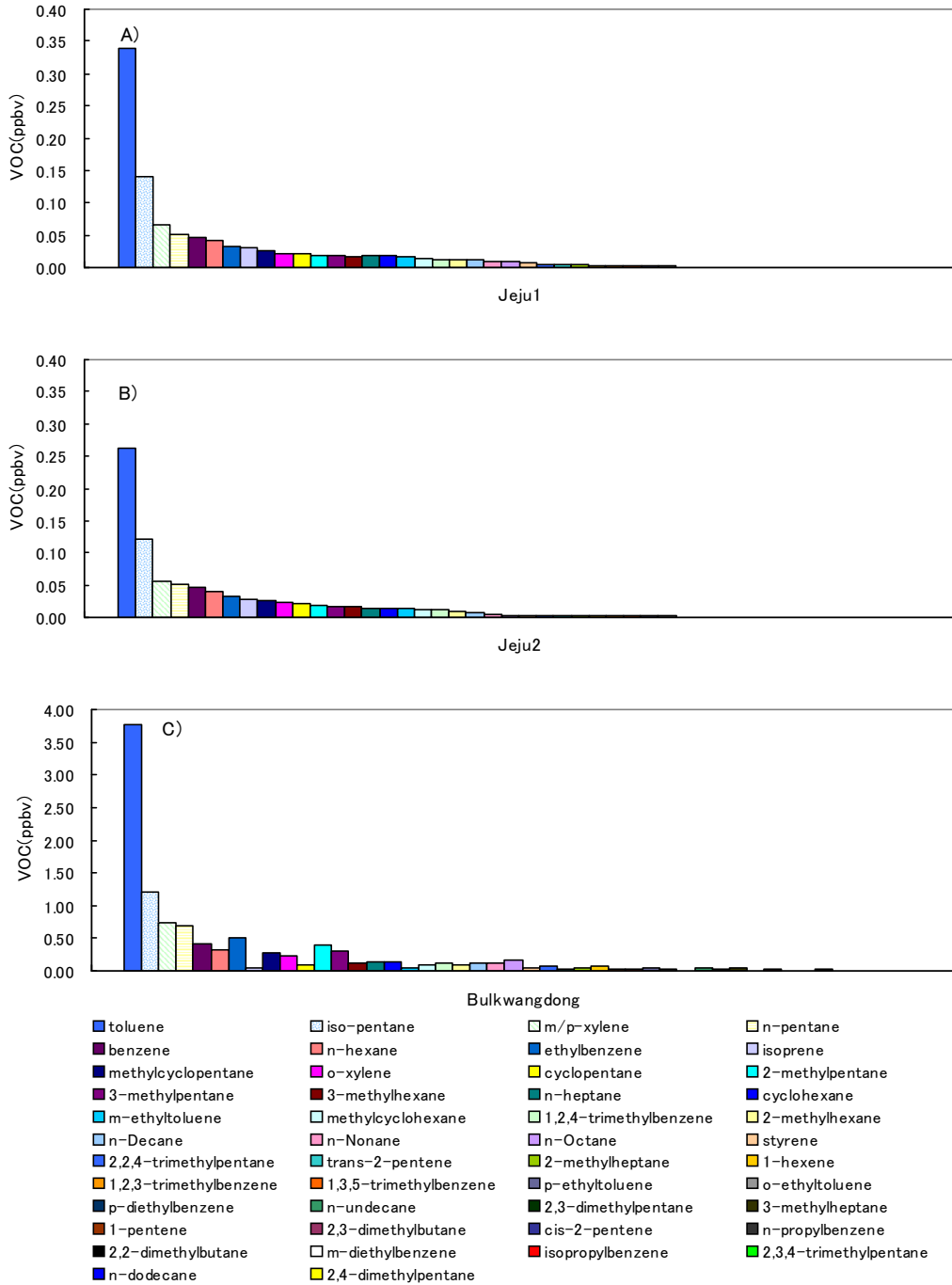


Fig. 78. VOCs concentrations at Ido-dong in Jeju city(A: 29~31 May, B: 21~23 Aug.) and Bulkwangdong (C: yearly average) in 2007.

제주지역에서 오존에 미치는 BVOCs의 광화학 역할을 이해하기 위해서는 대기 중 BVOCs 농도 수준이 중요하다. 즉, 지역별 대기중의 monoterpene과 isoprene의 농도 파악을 통해 지역의 광화학 오존 생성에 미치는 영향을 추정해 볼 수 있다. 그래서 제주지역에서 지역별로 BVOCs를 조사한 사례를 Fig. 79에 나타냈다.<sup>122)</sup>

Monoterpene의 농도는 침엽수림에서 488 pptv로서 활엽수림보다 3배 정도 크고 인근 초지나 전원지역인 아라동 지역보다 10~50배 정도 높게 나타났다. 반면에 isoprene의 농도는 활엽수림에서 512 pptv로서 침엽수림보다 3배 이상 크게 나타났다.<sup>122)</sup> 이는 도심지에서 측정되었던 toluene의 농도 (340 pptv) 보다도 높은 수준인 것으로 나타났다. 결국 도심지에서는 toluene, pantane 등 AVOCs 반응들, 산림지역에서는 monoterpene과 isoprene 반응들이 오존 생성에 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

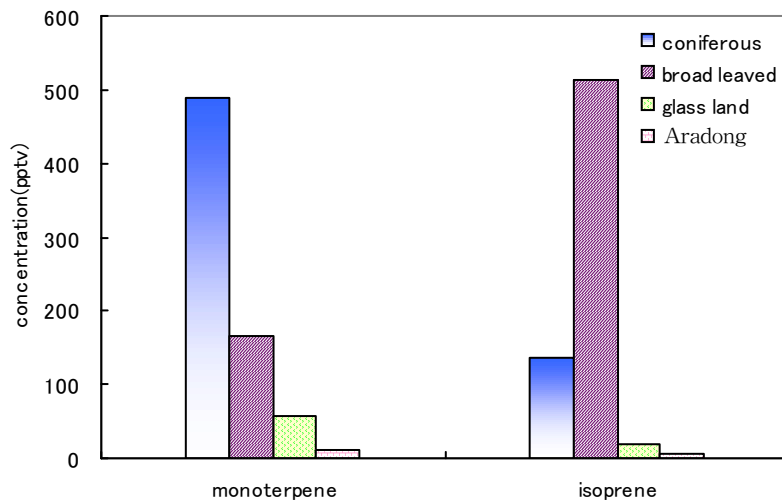


Fig. 79. Comparison of concentrations of BVOCs in ambient air at various forests.

O<sub>3</sub> 생성에 있어서 VOCs 영향을 평가하기 위해서는 우선 VOCs, NO<sub>x</sub> 성분중 O<sub>3</sub> 생성에의 제한인자를 파악할 필요가 있다. Figure 80에 제주지역에서 봄, 여름, 가을에 VOCs가 측정되었던 사례일을 중심으로 VOCs/NO<sub>x</sub>의 시간대별 변화



를 나타냈다. VOCs/NO<sub>x</sub>의 변화를 보면 공기중 혼합 비율이 3 미만으로 나타났다. 이와 같은 결과는 EKMA 모델에서 제시하고 있는 공기 중 VOCs/NO<sub>x</sub> 혼합 비율 8 보다는 아주 적은 값들로서 VOCs가 제한인자인 것으로 추정된다.

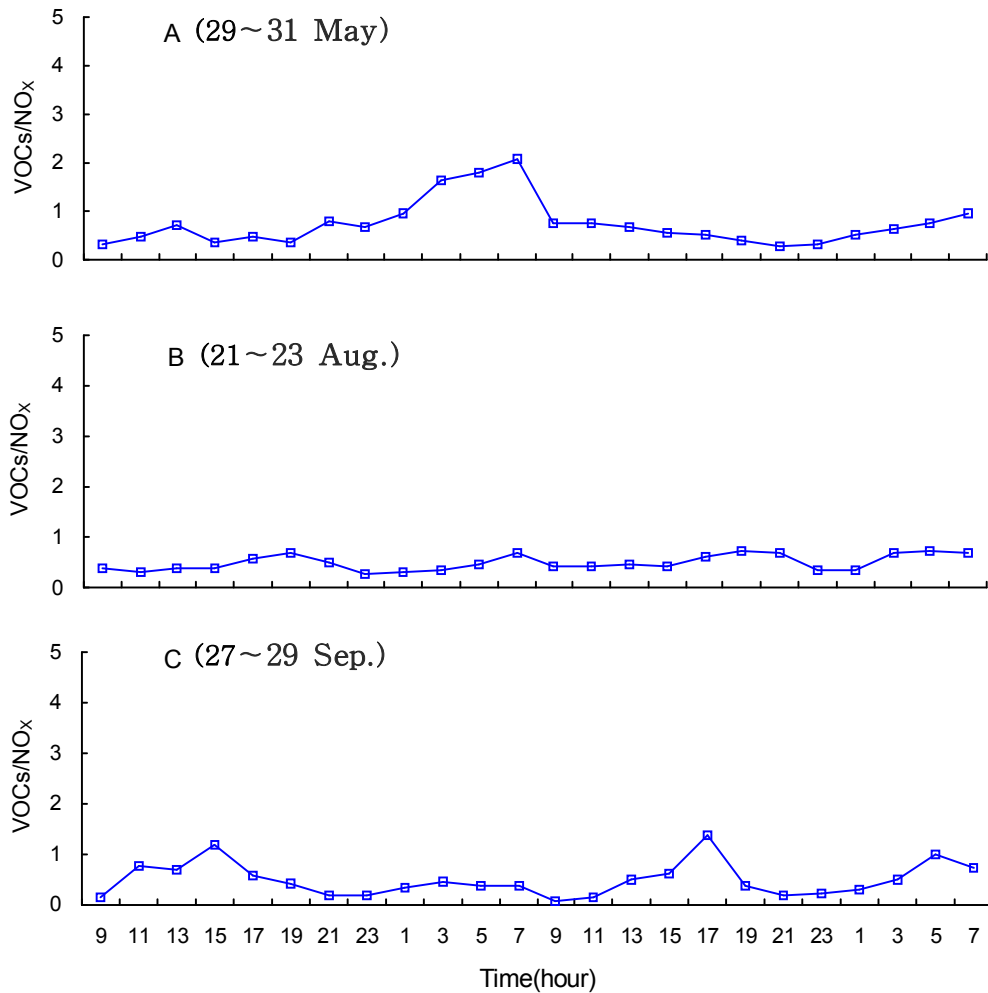


Fig. 80. Hourly variations of VOCs/NO<sub>x</sub>.

VOCs와 NO<sub>x</sub>의 배출량을 기준으로 산정된 VOCs/NO<sub>x</sub> 비율은 대기 중 VOCs 및 NO<sub>x</sub>의 혼합 비율에 직접적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 Table 35에는 전국 시·도의 VOCs와 NO<sub>x</sub> 배출량의 비율을 나타냈다. Table 35에서 보면 VOCs/NO<sub>x</sub> 비율의 전국 평균은 0.8인데 제주지역의 경우에는 이보다 낮은 0.6임을 알 수 있다. 이렇게 서울, 인천, 대구 등 대도시보다 낮은 VOCs/NO<sub>x</sub> 비율을

불 때 광화학 오존 생성에 있어서 VOCs가 제한인자의 역할을 할 가능성이 있다.

Table 35. Emissions of NOx and VOCs and ratio of VOCs to NOx

Cities & provinces	NOx(ton)	VOCs(ton)	VOCs/NOx
Jeju	9,568	6,029	0.6
Seoul	71,493	80,855	1.1
Busan	48,552	35,641	0.7
Daegu	26,253	26,709	1.0
Incheon	46,432	54,637	1.2
Gwangju	10,746	15,530	1.4
Daejeon	17,582	17,121	1.0
Ulsan	52,119	96,626	1.9
Gyeonggi-do	174,227	176,946	1.0
Gangwon-do	82,970	19,035	0.2
Chungcheongbuk-do	61,721	28,774	0.5
Chungcheongnam-do	114,308	57,368	0.5
Jeollabuk-do	36,591	30,501	0.8
Jeollanam-do	94,433	77,244	0.8
Gyeongsangbuk-do	97,455	53,393	0.5
Gyeongsangnam-do	100,654	81,448	0.8
The whole county	1,045,104	857,856	0.8

Data : National air pollutants emission of National Institute of Environmental Research(2008)

## 다. CMAQ 모델을 이용한 오존 농도 예측

### 1) 기상모델(MM5) 평가

BVOCs 배출량 산정 또는 광화학 전구물질이나 오존 등의 반응, 확산, 희석 등에 영향을 미치는 기상인자인 기온과 풍속에 대해 기상장 모델을 우선 평가할 필요가 있다. MM5 모델을 평가하기 위해서 총 24개소 AWS 지점들 중에서 BVOCs 채취 지점 위치(한라생태숲, 어리목)의 인근 고도별로 대표 지점을 선정

하였다. 고도별로 100 m 이하는 제주기상대, 100~500 m는 아라동 관측소, 500~1,950 m는 어리목관측소를 대상으로 하였다. Figure 81 및 Fig. 82에 AWS 측정자료와 동일한 격자의 MM5 모델 결과 자료를 나타냈다. 그림에서 보면 MM5 모델의 기온과 풍속은 AWS 실측치와 비교적 비슷한 패턴을 보였으며, 잘 묘사하는 것으로 나타났다. 피어슨 상관계수(r)는 기온 0.95~0.96, 풍속 0.83~0.85로서 양호한 상관성을 보였다.

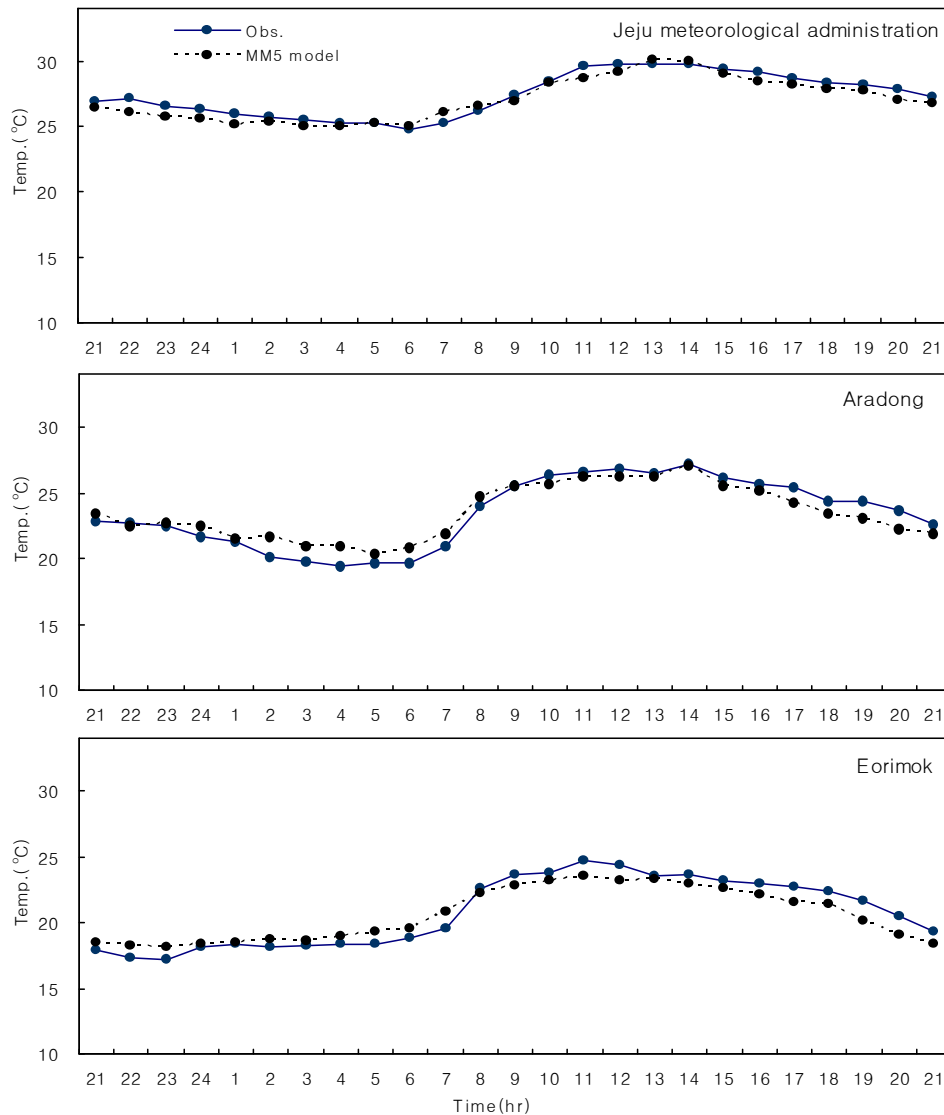


Fig. 81. Comparison of the observed and simulated Temperatures at three sites during the episodic days(21~22 Jul., 2008).

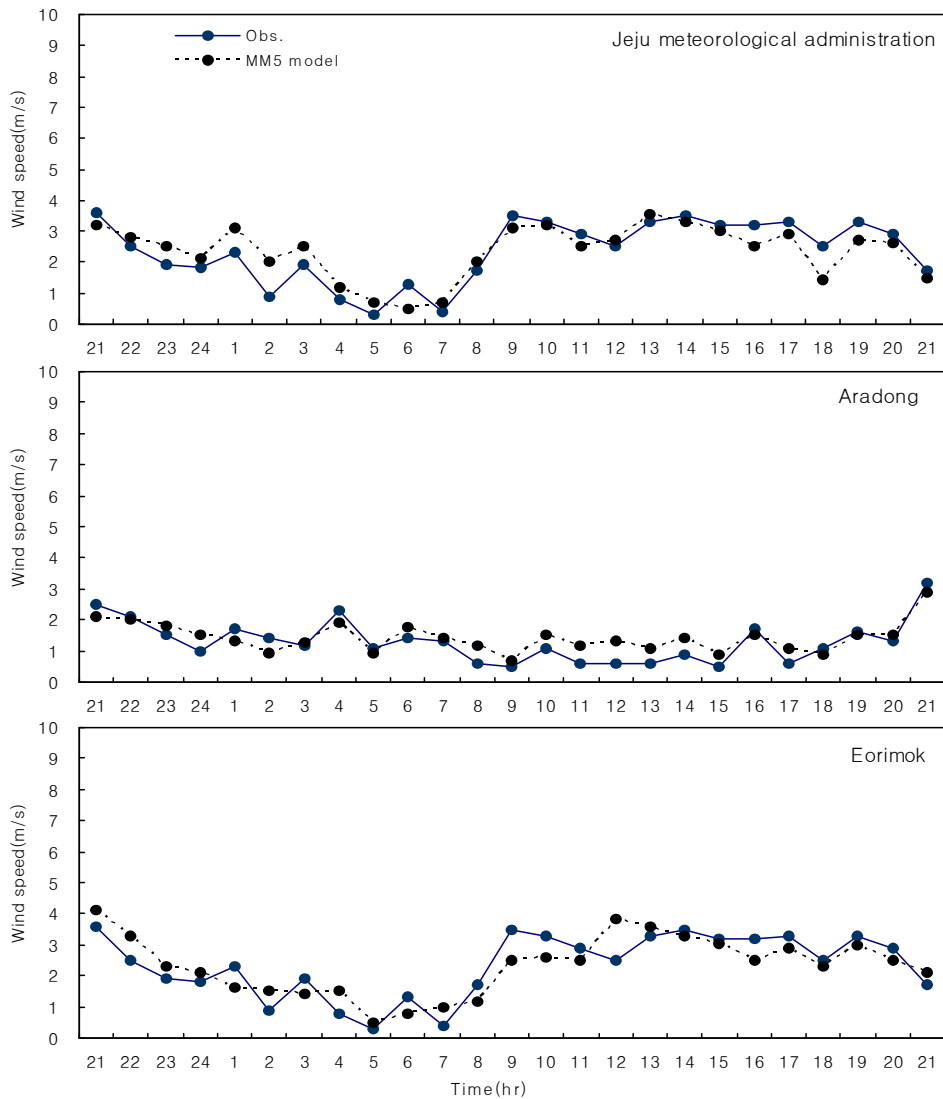


Fig. 82. Comparison of the observed and simulated wind speed at three sites during the episodic days( 21~22 Jul., 2008).

오존 농도의 축적과 수송은 국지풍에 의한 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 국지풍의 형태에 따라 오존 및 전구물질의 지역 및 국지 규모의 이동이 오존의 수평분포를 변화시키는 것으로 알려져 있다.<sup>123~126)</sup> 그래서 domain 4 지역에서 국지풍의 영향을 살펴보기 위해 모델링 기간 동안의 바람장을 Fig. 83 및 Appendix D에 나타냈다.

MM5 기상모델로 domain 4지역에 대해서 생성된 바람장은 고농도 사례일인 7

월 22일 08시부터 21시까지 지역마다 다른 풍계와 풍속을 보였다. 즉, 주간 시간대에는 모든 지역에서 국지풍인 해풍의 영향을 받는 것은 공통적이거나 서귀포에서는 남풍계열, 서부지역에서는 서풍계열, 제주시에서는 북서풍계열, 동부지역에서는 동풍계열의 해풍이 발달하였다. 해풍이 발달한 해안 인접지역과 달리 한라산 산림지역에서는 각 방향에서 모인 해풍들이 충돌하면서 다양한 풍계를 형성함을 볼 수 있다. 국지풍인 해풍이 발달한 주간시간대에는 생성된 고농도의 오존이 한라산 방향으로 수송되거나 해양으로 확산되는 것을 차단함으로써 고농도의 오존이 형성되는데 주요한 역할을 하는 것으로 판단된다. 또한 야간에는 육풍이 발달하여 생성된 오존을 해양으로 수송 및 확산시키는 역할을 한다. 결국 여름철 해륙풍은 고농도 오존의 생성과 소멸에 중요한 인자로 분석되었다.

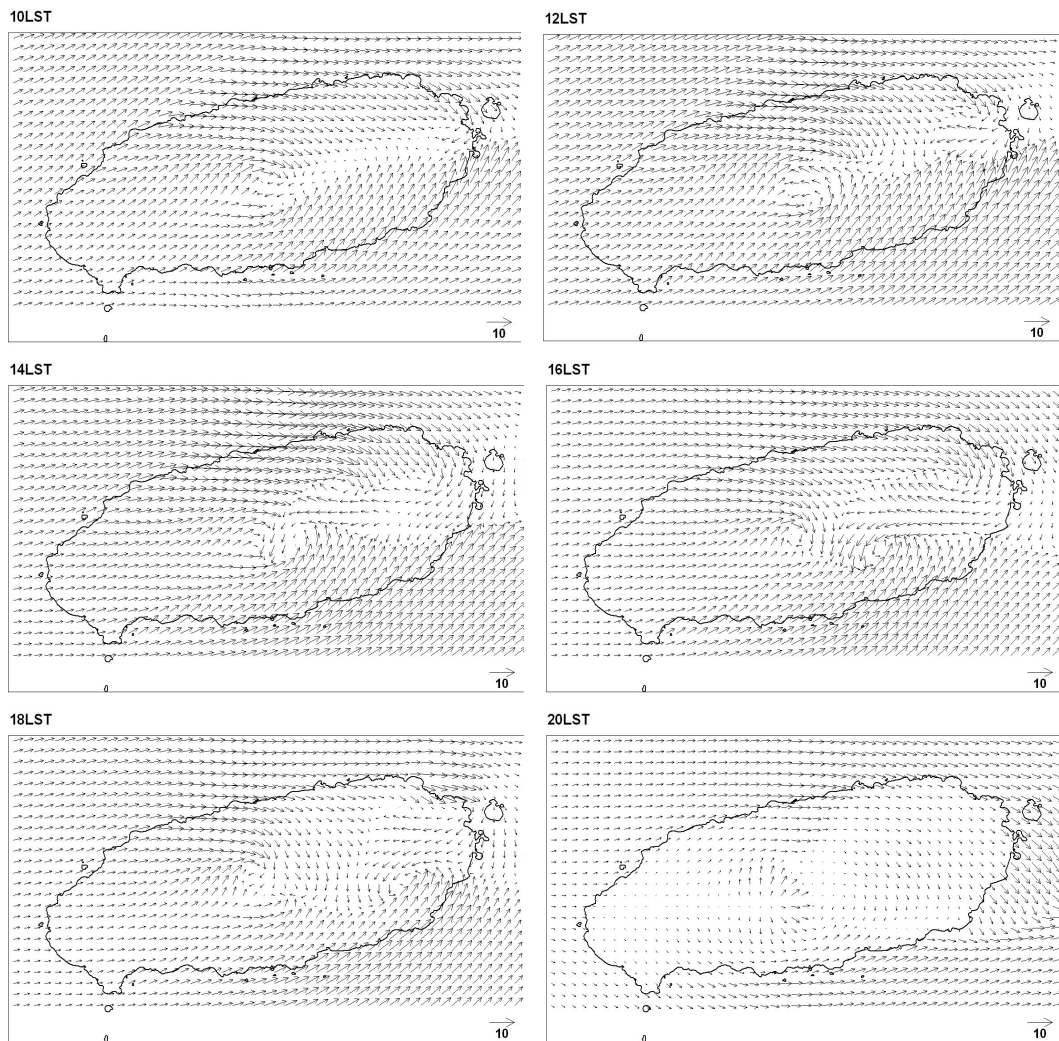


Fig. 83. Horizontal distributions of the simulated wind field from 0800LST to 2000LST.

기온은 BVOCs 배출량을 결정하는 중요한 기상 요소 중 하나일 뿐 아니라 광화학 오존과의 상관성 분석에도 필요하다. BVOCs 배출량 산정을 위해서 격자별로 기온을 파악할 필요가 있는데 여기에 제주의 기상 관측소 24개소에서 실측된 값을 이용하여 MM5 모델에서 온도장을 산출하였다(Fig. 84). Figure 84에서 보면 정오보다 이른 아침(06시)과 밤(21시)에 고도별 온도 구배가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

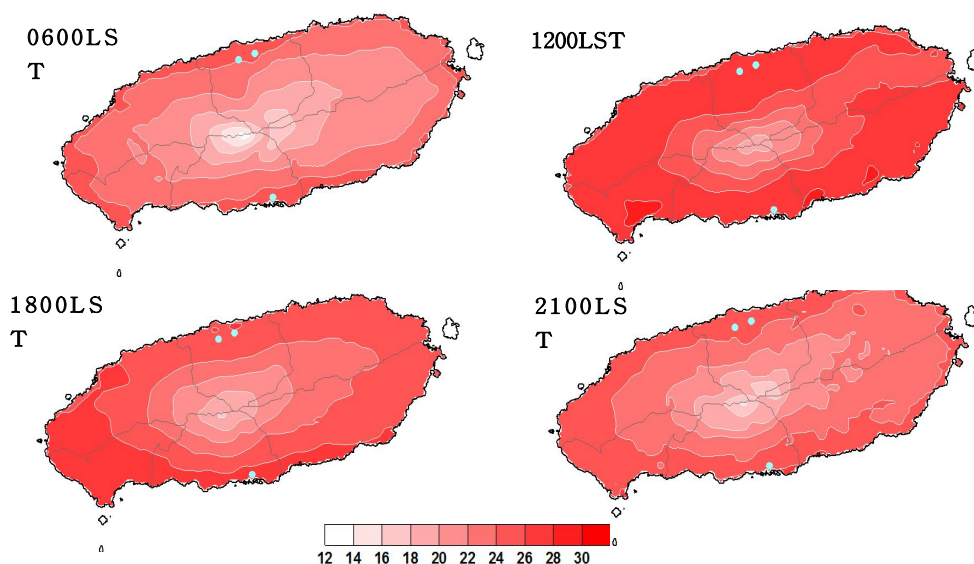


Fig. 84. Horizontal distributions of the simulated temperature from 0600LST to 2100LST.

## 2) Case 1(BVOCs + AVOCs + NO<sub>x</sub>)

Case 1은 오존의 광화학 생성 반응에 전구물질로 작용하는 BVOCs와 AVOCs 그리고 NO<sub>x</sub>의 배출이 한꺼번에 이루어짐을 전제로 총배출량을 고려한 것이다. CMAQ 모델링 수행을 위해 시간대별 MM5 결과와 격자별 BVOCs 배출량, CAPSS 상의 AVOCs와 NO<sub>x</sub> 등의 격자별 배출량 그리고 시간대별 BVOCs가 추가된 입력자료를 근거로 모델링을 실시하였다. 7월 22일 0800LST에서 2100LST 사이의 O<sub>3</sub> 예측농도를 동일 격자내에서 실측된 O<sub>3</sub> 측정치와 비교하였다(Fig. 85). Case 1에 대해 오존의 모델치와 실측치의 시계열 자료를 이용하여 피어슨 상관계수를 분석해보면 4개 측정소에서 0.91~0.94의 아주 높은 상관계수

를 보였다. 모델링 기간 동안 모델의 오존농도 예측치는 4개 측정소에서 50~67 ppb로써 실측치(54~72ppb)의 91~94% 수준을 보였다.

Case 1의 경우 CMAQ 모델링에서 얻은 시간대별 오존 농도의 분포 변화를 Fig. 86과 Appendix E에 나타냈다. 시간대별 오존 농도의 분포를 보면 오전 8시에 제주시와 서귀포시 도심권을 포함해서 전 지역의 오존 농도가 40ppb 내외로 낮은 수준을 유지하였다. 오전 10시에는 점차 오존 농도는 제주시와 서귀포시 도심권을 중심으로 50 ppb 전후로 증가하면서 그 분포범위도 점차 확장하는 추세를 보였다. 이 시간대는 도심지의 AVOCs뿐만 아니라 산림에서 광합성 작용이 활발해지면서 isoprene 발생량은 증가하고 monoterpene 성분들도 기온의 상승과 함께 배출이 증가하여 오존 생성에 AVOCs와 BVOCs가 동시에 영향을 주기 시작하는 것으로 판단된다. Figure 83과 Appendix D에서 보면 바람장의 풍계 또한 서귀포시 남측에서 불어오는 국지풍인 해풍의 강도가 강해지고 있고 제주시권도 서풍에서 북서풍 계열의 해풍이 오존 농도 상승에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다. 정오가 되면서 서귀포 도심지 전 지역과 제주시 도심권을 위주로 오존농도가 80 ppb 전후로 상승하였다. 13시경부터 14시에는 제주시와 서귀포시 외각지역은 물론 중산간 및 한라산까지 80 ppb 이상으로 상승함을 볼 수 있다. 이는 AVOCs에 의한 영향과 함께 식생에 의한 BVOCs 발생량이 최고조에 이르는 시간대임을 고려할 때 하루 중 BVOCs에 의한 오존 생성에의 기여가 큰 것으로 추정된다. 또한 해풍의 강도도 최고조에 달하면서 생성된 오존을 한라산까지 수송하여 넓은 지역에서 오존농도가 상승되는 것으로 판단된다. 15시경에 서귀포시 도심지와 산림지역 및 시 외각지역의 고농도 오존의 점차 약해지기 시작하였고 16시에는 제주시 도심지를 제외하고 대부분 지역에서 오존 농도가 70 ppb 이내로 낮아지고 있었다. 18시경에는 기온과 일사량이 내려가면서 BVOCs 발생량도 급격히 줄어들면서 제주시 일부지역을 제외하고 대부분 지역에서 60 ppb 이내로 낮아지고 있었으며 20시경에는 모든 지역에서 40 ppb 내외로 오존 농도가 낮아짐을 볼 수 있다. 풍계는 해풍에서 점차 육풍으로 전환함을 볼 수 있다(Fig. 83와 Appendix D). 제주시와 서귀포시 도심권의 오존농도는 산림지역이나 읍면지역보다 최대 20 ppb 정도 높은 오존 농도분포를 보였다. 이는 도심지역에서 오존 전구물질인 AVOCs 및 NOx의 배출량이 읍면지역이나 산림지역보다 월등히 많고 또

한 BVOC의 배출에 의한 광화학적 기여가 동시에 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

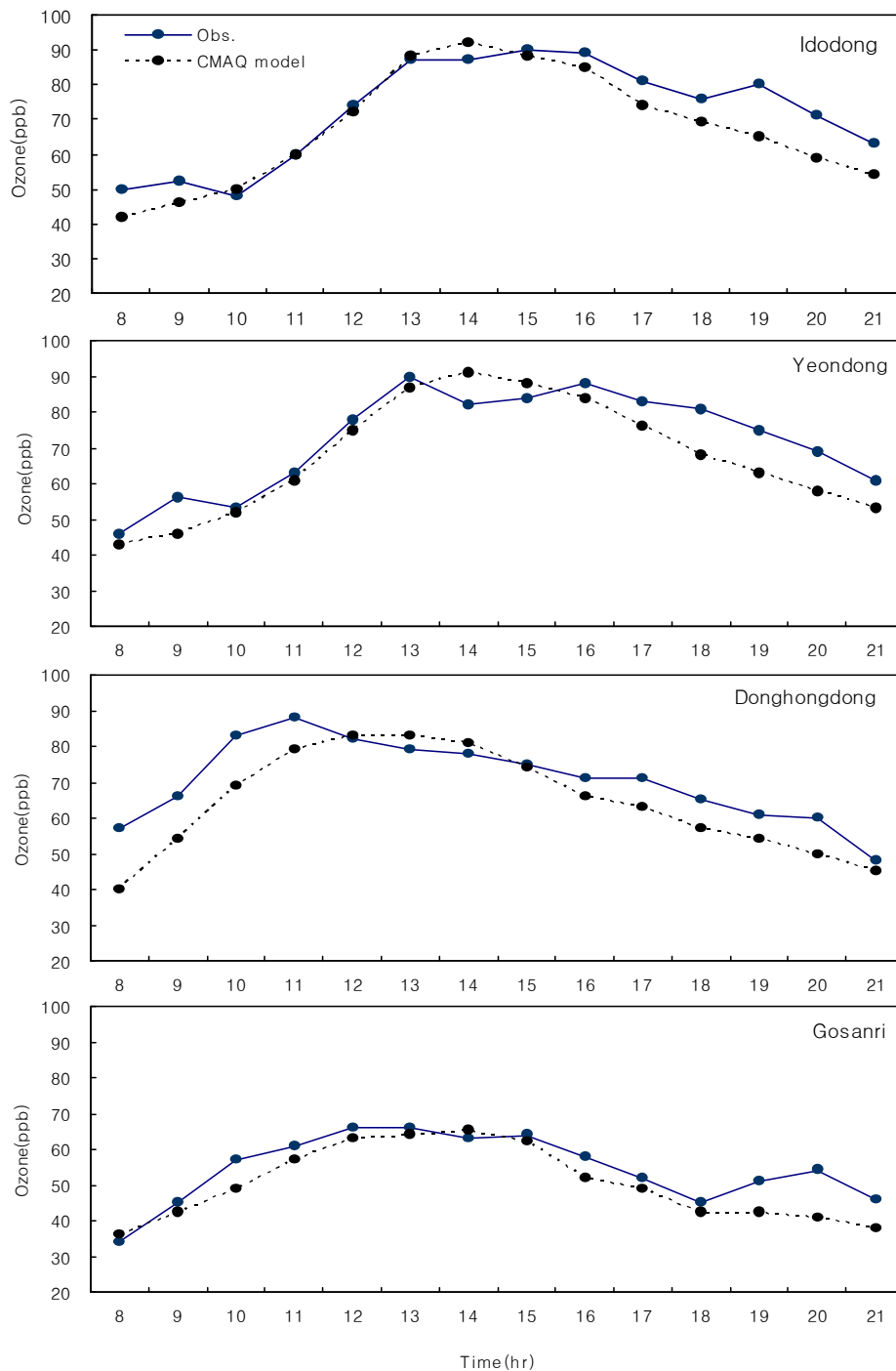


Fig. 85. Comparison of the observed and simulated hourly ozone concentration at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri in Case 1 during the episode day(on 22 July 2008).



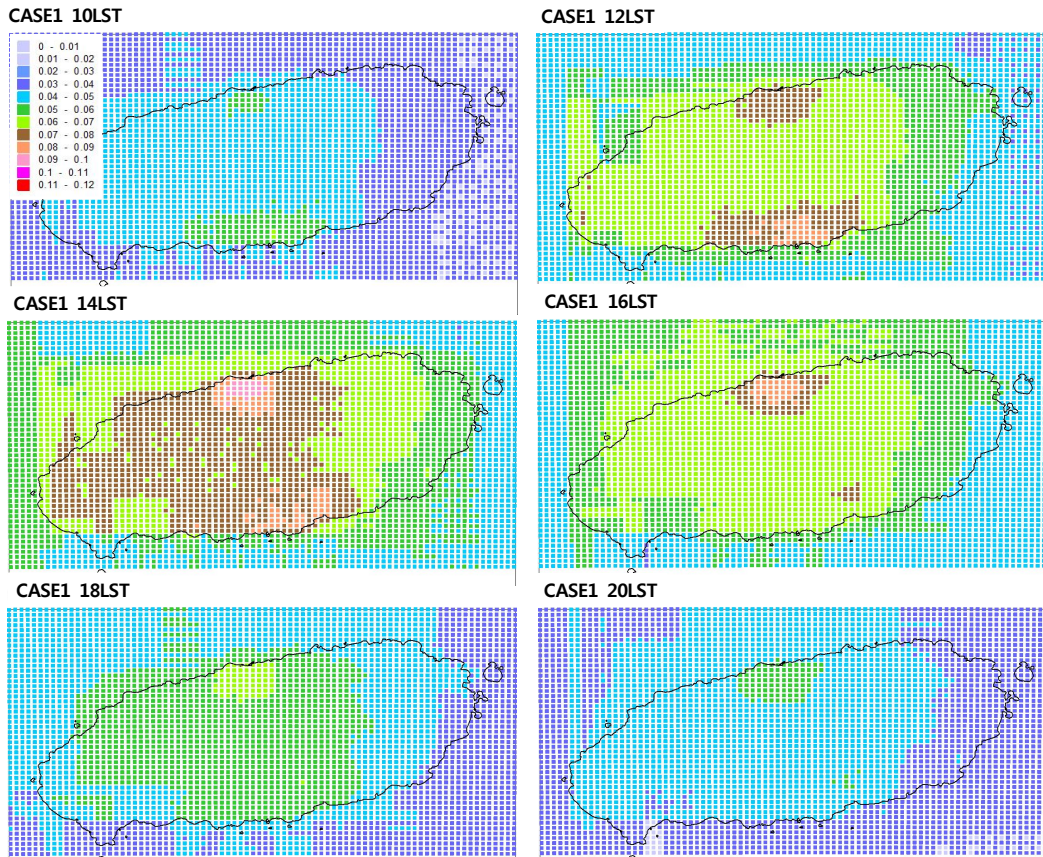


Fig. 86. Horizontal distributions of the simulated ozone concentrations from 1000LST to 2000LST at Case 1.

### 3) Case 2(AVOCs + NO<sub>x</sub>)

Case 2는 Case 1에서 고려한 전구물질중 BVOCs를 제외한 AVOCs와 NO<sub>x</sub>의 배출량만을 고려한 것이다. 즉, Case 2는 MM5 모델링 결과와 시간대별 CAPSS 에서 제공되는 AVOCs와 NO<sub>x</sub> 등의 격자별 배출량을 이용하여 모델을 수행한 것이다. 7월 22일 0800LST에서 2100LST 사이의 O<sub>3</sub> 예측농도를 동일 격자내에서 실측된 O<sub>3</sub> 측정치와 비교하였다(Fig. 87). Case 2에 대해 오존의 모델치와 실측치의 시계열 자료를 이용하여 피어슨 상관계수를 분석해보면 4개 측정소에서 0.87~0.90의 상관계수를 보였다. 모델링 기간 동안 모델링의 오존농도 예측치는 4개 측정소에서 39~52 ppb로 실측치(54~72 ppb)의 71~73% 수준을 보였다. 이는 Case 1에서의 상관계수 0.91~0.94보다는 다소 낮지만 양호한 상관성을 나타냄을 알 수 있다. Case 1과 Case 2의 결과에서 AVOCs만 고려할 때 보다는

BVOCs를 고려해야만 광화학적 O<sub>3</sub> 생성에 대한 설명력이 증대되는 것을 알 수 있다.

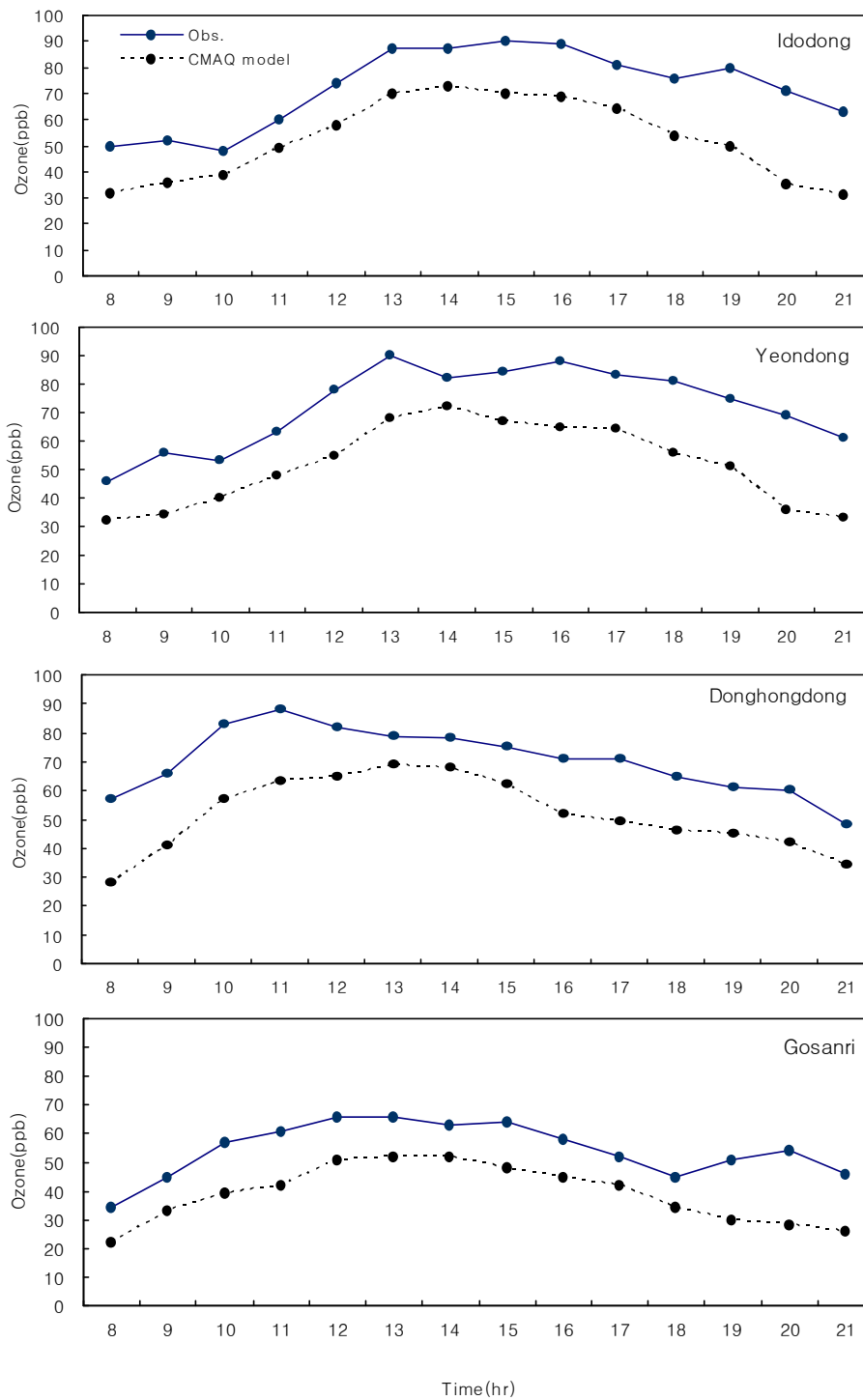


Fig. 87. Comparison of the observed and simulated hourly ozone concentrations at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghongdong and Gosanri in Case 2 during the episode day(on 22 July 2008).

Case 2는 Case 1과는 달리 BVOCs 배출을 제외하고 AVOCs와 NO<sub>x</sub>의 배출량만을 고려한 경우로서 시간대별 오존 농도의 분포를 Fig. 88 및 Appendix F에 나타냈다. 시간대별 오존농도의 분포를 보면 오전 8시에 제주시와 서귀포시 도심권은 30 ppb 내외, 서부지역인 고산리는 20 ppb로서 낮은 수준의 오존농도 분포를 보였다. 11시에 오존 농도는 제주시 지역은 40 ppb, 서귀포시 도심권은 50 ppb 수준으로 증가하였다. 정오가 되면서 서귀포 도심지를 중심으로 주변지역까지 오존 농도가 60 ppb까지 상승하면서 제주시 도심권보다 오존 고농도 영역이 폭넓게 확장하였다. 이는 제주시와 서귀포 도심지에서 배출된 AVOCs의 영향으로 광화학 반응이 본격화되면서 오존 생성이 활발해지고 동시에 발달된 해풍의 영향으로 오존이 바다로 확산이 되어 나가지 못해 도심을 중심으로 축적된 결과로 추정된다. 13시경부터 14시까지 제주시 도심권에서는 70 ppb이상의 고농도가 나타나는 지역이 발생하고 서귀포시에서는 외각 지역까지 70 ppb이상의 고농도로 상승하였다. 이 시기는 하루 중 일사량과 기온 등 광화학 반응에 최적의 기상 조건이 만들어져 오존 농도 상승을 최고조에 달하게 한 것으로 해석된다. 대기오염물질이 거의 없는 것으로 생각되는 서부지역 고산리는 오존 농도가 상대적으로 낮은 50 ppb 수준에 머물렀다. 16시에는 오존농도가 점차 낮아지고 서귀포지역에서는 상대적으로 큰 폭의 하락을 보였다. 18시경에는 대부분 지역에서 50 ppb 이내로 낮아지고 20시경에는 모든 지역에서 30 ppb 내외로 낮아져 고농도 오존의 영향권에서 벗어난 것으로 나타났다.

전체적으로 보면 제주시와 서귀포시 도심권이 산림지역이나 읍면지역보다 10~15 ppb 정도 높은 오존 농도를 보였다. 이는 도심지역에서 오존 전구물질인 AVOCs 및 NO<sub>x</sub>의 배출량이 읍면지역이나 산림지역보다 월등히 많기 때문으로 판단된다. Case 2인 경우 식생에서 배출되는 BVOCs를 고려하지 않았기 때문에 BVOCs를 다량 배출하는 한라산 주변 산림지역에서의 오존 농도가 Case 1보다 상대적으로 낮은 농도 수준을 보인 것이다.

Figure 89에는 Case 1과 Case 2에서 예측된 O<sub>3</sub> 농도 수준을 비교하여 시간대별로 나타냈다. Fig. 89에서 보면 Case 1와 Case 2 오존 농도 변동은 비슷한 양상을 보였으며 시간대별로도 농도 차이를 보였다.

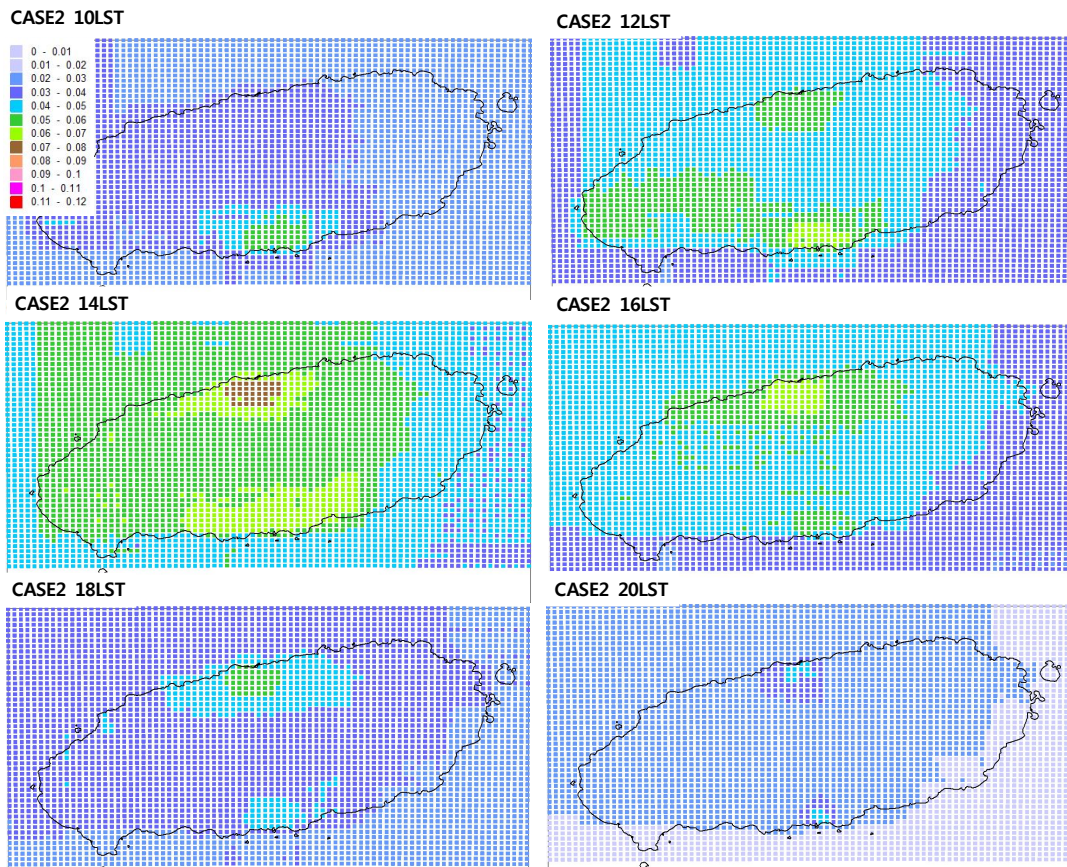


Fig. 88. The simulated ozone concentrations based on Case 2.

Figure 90에는 오전(08-11시), 낮(12-16시), 늦은 오후(17-18시)에 Case 1와 Case 2 사이의 오존 농도차를 측정 지점별로 나타냈다. 기온이 높고 광화학 반응과 광합성이 활발한 낮 시간대에 Case 1와 Case 2 사이의 오존 농도차이가 오전이나 늦은 오후 시간대의 농도차이보다 높게 큰 것을 볼 수 있다. 이것은 높은 기온과 활발한 광합성으로 인해 BVOCs의 배출량이 오전 시간대나 늦은 오후보다 많았으며 각종 BVOCs 성분들이 광화학 반응에 영향을 주었기 때문으로 추정된다. Case 1인 경우 광화학적 활성이 약한 야간에도 Case 2보다 높은 농도 수준을 보이고 있는데, 이는 여름철 오존 고농도일인 7월 22일 대해서만 CMAQ를 평가하였기 때문에 뚜렷한 원인을 진단하기는 어렵고 향후 다양한 오존 고농도 사례일에 대한 분석이 이루어져야 할 것으로 보인다.

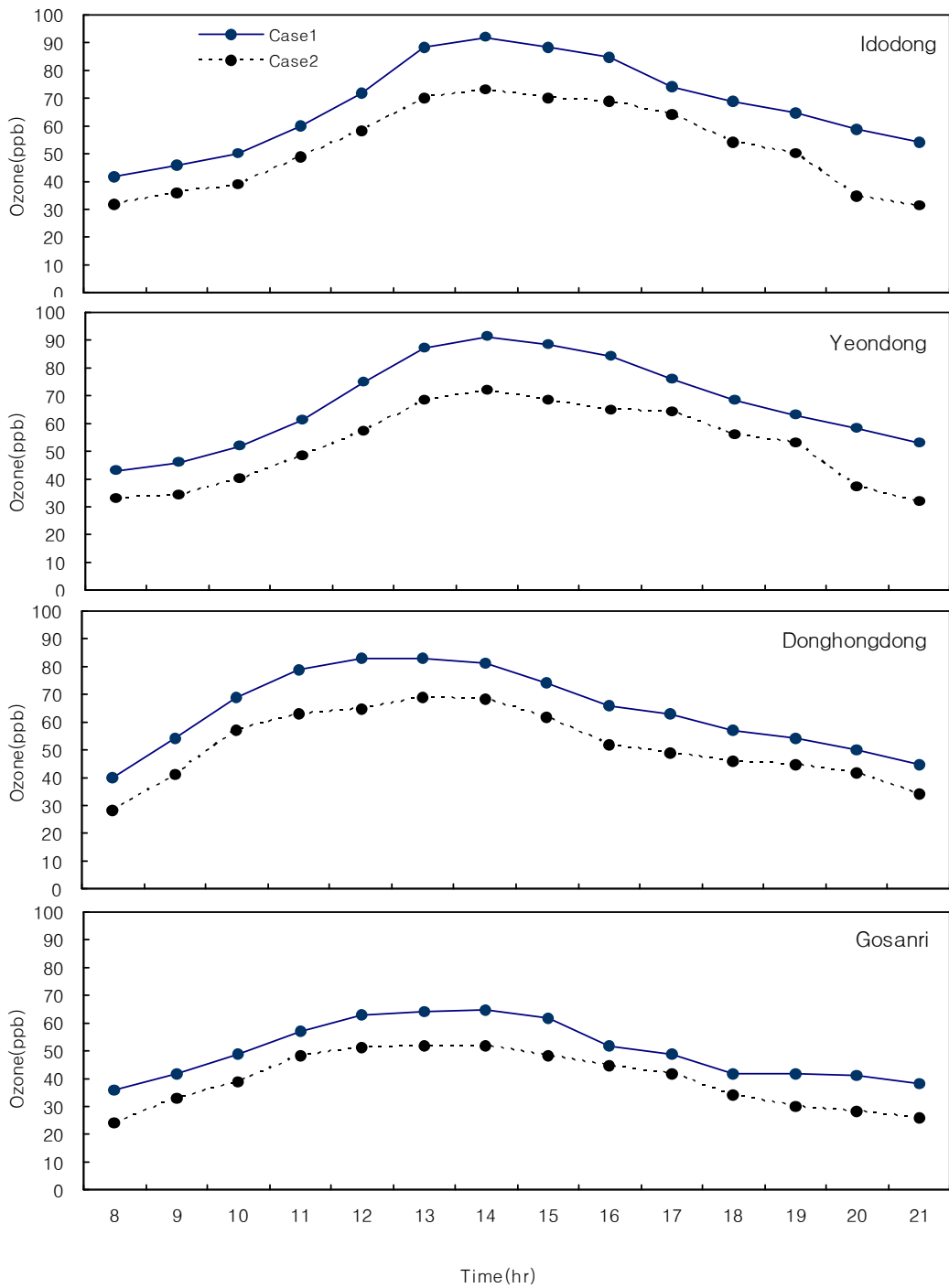


Fig. 89. Comparison of the simulated hourly ozone concentrations in Case 1 and Case 2 at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri during the episode day(on 22 July 2008).

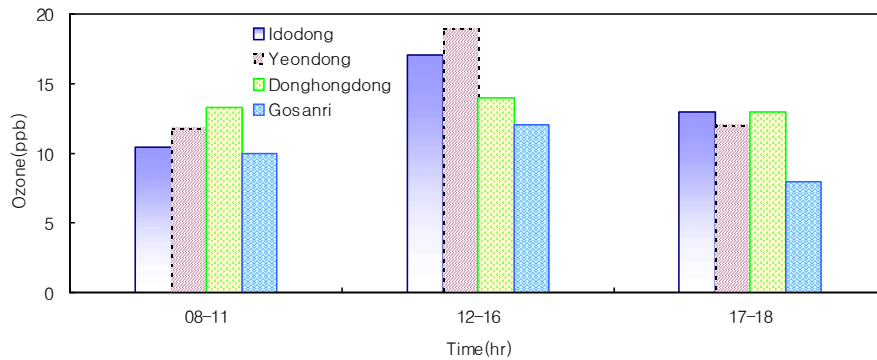


Fig. 90. Difference of the simulated hourly ozone concentration between Case 1 and Case 2 at four sites of Idodong, Yeon dong, Donghondong and Gosanri during the episode day(on 22 July 2008).

#### 4) BVOCs 배출량 증가에 따른 오존농도에 미치는 기여도 평가

향후 BVOCs 배출량 증가에 따른 오존생성에 대한 기여도를 평가 하기 위해서 Case 1, Case 2, 그리고 장래 BVOCs 배출량의 25%와 50% 증가를 가정한 Case 3과 Case 4에 대해 평가하고자 한다. 광화학 반응에 의한 오존 생성이 활발한 시간대인 1400LST 기준으로 각각 Case 1, Case 2, Case 3, Case 4에 대한 평가를 하였다.

Figure 91에 각 Case 별로 CMAQ 모델링을 수행했을 때 오존 분포를 나타냈다. Case 2인 경우 모든 공간영역에서 오존의 고농도는 발생하지 않았다. Case 1은 식생에서 BVOCs 배출량을 충분히 고려했을 경우로서 Case 2에 비해서 제주도 및 서귀포시 도심지를 중심으로 80 ppb이상의 고농도 오존 발생이 뚜렷이 출현하였다. 이는 현재 산림지역에서 발생하는 BVOCs 배출량이 고려됨으로써 대기오염측정소에 측정되는 오존 농도 상황과 비슷한 경향을 보였다. 제주지역은 앞으로 온실가스 저감정책 및 생태환경조성 등 생태도시 및 친환경적 정책을 추진하고 있기 때문에 수목 식재에 따른 BVOCs 배출량은 지속적으로 증가할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 Case 3은 Case 1 대비 BVOCs 배출량에

있어서 25% 증가를 고려한 사례인데 오존 농도를 예측했을 때 제주시 도심지를 중심으로 1시간 평균 오존 농도 기준이 초과되는 지역이 나타났다. Case 4는 BVOCs 배출량을 Case 1에 비해 50% 증가를 가정한 사례이다. Case 4는 Case 3의 결과와 비교해서 1시간 평균 오존기준을 초과되는 지역이 제주시 도심지에서 외각지역까지 그 범위가 넓어지는 것으로 나타나고 있으며, 서귀포시 도심지에서도 1시간 오존 초과지역이 점차 넓게 확대되고 있는 양상을 보이고 있다. 만일 앞으로 식재면적의 확대와 잎 생체량과 같은 식생관련 지표가 증가하여 수목으로부터 배출되는 BVOCs 배출량이 증가되면 오존 농도는 증가할 것으로 나타났다. 따라서 앞으로 도시 녹화에 있어서 식재 수종의 선정 등과 같은 녹지 정책을 수립함에 있어 이러한 BVOCs 배출측면을 함께 고려할 필요가 있다고 판단된다.

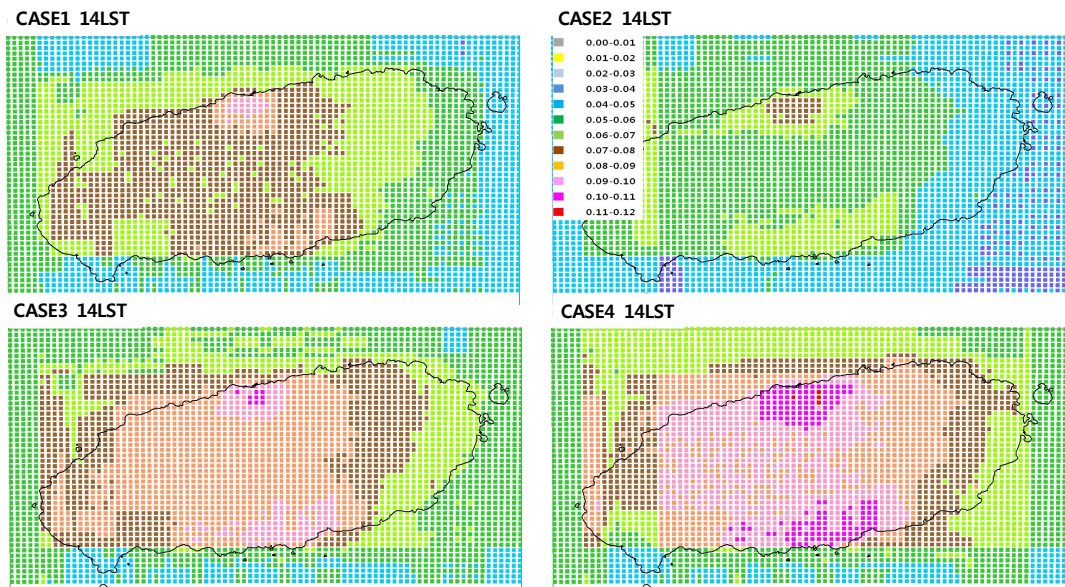


Fig. 91. Comparison of the simulated hourly ozone concentration according to Case at ozone peak time(1400LST) during the episode day(on 22 July 2008)

## V 결 론

제주지역 산림에서 배출되는 BVOCs의 배출특성을 밝히기 위해 침엽수 및 활엽수를 대표하는 수종을 각각 선정하여 monoterpene 성분들과 isoprene에 대한 배출속도 그리고 수종별 BVOCs의 배출특성을 파악하고 이를 기초로 제주지역의 BVOCs의 배출량 규모를 파악하고자 했다. 그와 함께 CMAQ 모델을 이용하여 식생으로부터 배출되는 BVOCs가 제주지역 내 고농도 오존 생성에 대한 영향을 고찰하고자 했다. 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

Monoterpene 배출속도는 활엽수 ( $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ) 보다 침엽수 ( $0.29 \sim 1.24 \mu\text{g gdw}^{-1}\text{hr}^{-1}$ ) 가 월등히 높은 반면 isoprene 배출속도는 광합성이 활발한 활엽수가 침엽수보다 월등히 큰 것으로 나타났다. 전체 수목 중에서 monoterpene의 배출속도는 구상나무, isoprene의 배출속도는 졸참나무가 월등히 높은 것으로 나타났다.

Monoterpene과 isoprene 배출속도는 여름철이 가장 높으며, 다음으로 봄, 가을, 겨울 순이었다. 그리고 이들의 일중 변동을 보면 오후가 높고 광합성이 활발한 시간대인 13시~14시에 가장 높은 배출속도를 나타냈고, 특히 isoprene은 빛이 없는 야간에는 배출되지 않았다.

Monoterpene 성분별 조성을 보면 수종별로 주요한 성분들의 차이가 비교적 큰 것으로 나타났으며, 특히 동일 속인 곰솔과 소나무에서는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene,  $\beta$ -phellandrene 성분들, 구상나무에서는 d-limonene, 그리고 삼나무에서는 sabinene이 중요한 성분인 것으로 파악되었다. 반면에 활엽수에서는 비슷한 성분 분포를 보였다. 또한 monoterpene 성분들의 구성 비율은 장기간의 계절변화에서 큰 폭의 변동을 보였다.

수령별 배출속도를 보면 4령 수목의 BVOCs 배출속도가 보다 어린 수목의 배출속도에 비해 상대적으로 큼을 알 수 있었으며, 해염입자의 영향을 받는 해안지역에서 자라는 수목에 비해 비교적 내륙에서 자라는 수목의 배출속도가 큰 것을 알 수 있었다.

CORINAIR 배출량 산정방법을 적용하여 제주지역에서의 BVOCs의 배출량을



산정해 보면, monoterpene은 침엽수에서 85%, 활엽수에서 15%를 배출하고 있으며 수종 중에서 곰솔(46.7%)과 삼나무(29.6%)가 배출을 주도하고 있었다. Isoprene의 배출은 활엽수가 94.4%로 대부분을 차지하여 활엽수의 역할이 지대하였으며, 특히 졸참나무가 배출을 주도하는 것으로 파악되었다.

제주지역 산림에서의 BVOCs 총 배출량은 연간 3,612 톤으로 산정되었고, 이 중 침엽수에서 1,846 ton/년 (51.1%), 활엽수에서 1,620 ton/년 (44.9%), 초지에서 146 ton/년 (4.0%)이 배출되는 것으로 산정되었다. 총 배출량 중에서 monoterpene이 1,166 ton/년 (32.3%), isoprene이 1,012 ton/년 (28.0%), OVOCs가 1,434 ton/년 (39.7%)이 배출되는 것으로 나타났다.

본 연구에서 산정된 BVOCs 배출량이 이전에 제주지역에 대해 산정된 배출량 보다 1,101 ton/년 (31.9%)이 적은 것으로 산정되었는데, 이로써 BVOCs 배출량 산정을 위해서는 지역의 서식환경이 반영된 배출속도를 실측하고 지역 내 수종의 분포에 대해 높은 해상도를 가진 정보를 파악하는 것이 보다 중요함을 알 수 있었다.

제주도 내 지역별 BVOCs의 분포를 보면 산림이 풍부한 한라산을 중심으로 해발 500 m부터 정상까지는 연간 3,000~10,000 kg으로 높은 배출량을 보인 반면에 500 m 이하에서는 연간 1,500 kg 이하로 나타났다. 성분별로 보면 monoterpene은 1,500 m 이상에서의 구상나무 군락과 500~700 m에서의 곰솔과 삼나무의 영향으로 연간 1,500 kg 이상의 높은 배출량을 보인 반면 isoprene은 700~1,500 m에서는 활엽수가 풍부하여 연간 1,500~3,000 kg의 배출량을 보였으며, 1,500 m 이상에서는 활엽수가 거의 없어 배출량이 적은 것으로 나타났다.

산림의 BVOCs 배출에 의한 고농도 오존에 미치는 영향을 분석하기 위해 외부 영향을 받지 않으면서 광화학 오존이 고농도로 발생할 가능성이 높은 날을 선정하여 4개의 시나리오에 대해 CMAQ 모델링을 수행한 결과, BVOCs의 배출이 오존 생성에 미치는 영향을 고려한 Case 1의 경우에 예측된 오존 농도는 실측치의 91~94% 수준을 보였고, 시간대별 오존 농도의 변동특성도 잘 반영하는 것으로 나타났다. BVOCs 배출의 영향을 고려하지 않은 Case 2의 경우에 예측된 오존 농도가 실측농도의 71~73% 수준으로 나타나 실측 농도를 잘 반영하지 못하는 것으로 나타났다.

향후 산림에서의 BVOCs 배출량의 증가를 가정하여 오존 농도를 예측해 보았을 때, BVOCs 배출량이 현재보다 25% 증가되는 경우 1시간 평균농도의 환경기준을 초과하는 지역이 제주시 도심지를 중심으로 나타나는 것으로 예측되었다. 또한 BVOCs 배출량이 현재보다 50%가 증가되면 제주시 외곽지역과 서귀포시 중심부에도 1시간 평균농도의 환경기준이 초과되는 사례가 발생하는 것으로 예측되었다.

## VI 참고문헌

1. Dimitriades, B., "The role of natural organics in photochemical air pollution," *J. Air Pollution and Control Associ*, 31, 229~235(1981).
2. Guenther, A., Zimmerman, P., and Wildermuth, M., "Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S woodland landscapes," *Atmos. Environ.*, 28, 1197~1210(1994).
3. Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Genron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P., "A global model of natural volatile organic compound emissions," *J. Geophys. Res.*, 100, 8873~8892(1995).
4. Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., Vasconcellos, P. D. C., Oliva, T., Tavares, T., and Artaxo, P., "Atmospheric volatile organic compounds(VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia," *Atmos. Environ.*, 34, 4063~4072(2000).
5. 국립환경과학원, "오존 및 스모그 오염개선기술 대기 inventory 작성과 배출계수 개발 및 오염배출량 산정연구," 환경부(2005).
6. 나기정, 강하영, 윤신근, 정의배, "침엽수 정유의 생물학적 효능," *한국실험동물학회지*, 15(1), 78~81(1999).
7. 나기정 강하영, 오중환, 최인규 운영원, 정의배, "침엽수종으로부터 분리된 정유의 스트레스 완화효과," *한국실험동물학회지*, 14(1), 93~96(1998).
8. 김현실, 남현애, 황병호, "주요 침엽수 정유 및 테르페노이드 화합물의 향진균 효과," *한국목재공학회 학술대회지*, 한국목재공학회, 60~61(1994).
9. Geron C., Guenther, A., Greenberg, J., Loescher, H. W., Clark, D., and Baker, B., "Biogenic volatile organic compound emissions from a lowland tropical wet forest in Costa Rica," *Atmos. Environ.*, 36, 3793~3802(2002).

10. Arey, J., David, E. C., Margaret, C., Margaret, R., and Julia, L., "Hydrocarbon emissions from natural vegetation in california's south coast air basin," *Atmos. Environ.*, 29(21), 2977~2988(1995).
11. Hristoffersen, T. S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N. R., Kotzias, D., Molander, L. L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., and Larsen, B. R., "Cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene," *Atmos. Environ.*, 32(10), 1657~1661(1998).
12. Altshuller, A., "Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States," *Atmos. Environ.*, 17, 2131~2165(1983).
13. Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., and Kiang, C. S., "The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog ; atlanta as a case study," Reports(1988).
14. Chen, J., and Agriffin, R. J., "Modeling secondary organic aerosol formation from oxidation of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and *d*-limonene," *Atmos. Environ.* 39, 7731~7744(2005).
15. Moukhtar, S., Bessagnet, B., Rouil, L., and Simon, V., "Monoterpene emissions from beech(*fagus sylvatica*) in a french forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale," *Atmos. Environ.*, 39, 3535~3547(2005).
16. NRC(National Research Council), "Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution", National Academy Press, Washington, District Columbia(1991).
17. Derwent R. G., Jenkin, M. E., and Saunders, S. M., "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions", *Atmos. Environ.* 30, 181~199(2004).
18. 지동영, 김소영, 한진석, "소나무와 잣나무에서 배출되는 주요 테르펜의 배출 특성에 관한 비교 연구," *한국대기환경학회지*, 18(6), 515~525(2002).
19. 김기준, 김조천, 선우영, 임용재, 김지용, 홍지형, "침엽수(잣나무)로부터 배출되는 봄철 자연VOC(NVOC) 배출속도와 모노테르펜 구성에 관한 연구," 한

- 국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 266~267(2004).
20. 김기준, 김조천, 임준호, “산림 대기중 인위적 VOCs와 자연적 VOCs의 농도 비교 연구,” 한국환경분석학회지, 8(3), 132~136(2005).
  21. 김소영, “국내 주요 수목의 생물학적 VOCs 배출특성 및 대기환경에 미치는 영향 고찰”, 학위논문, 건국대학교(2005).
  22. 조규탁, 김조천, 홍지형, BEIS와 CORINAIR 산출방법에 의한 자연식생 VOC 배출량 산출 비교 연구, 한국대기환경학회지, 22(2), 167~177(2006).
  23. 김조천, 임준호, 홍지형, 전의찬, 주명철, 조규탁, “계절별 소나무로부터 배출되는 자연 VOC(NVOC)배출특성에 관한 연구,” 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 93~94(2003).
  24. 김조천, 김기준, 홍지형, 선우영, 임수길, “여름철 참나무속의 이소프렌 배출속도 비교에 관한 연구,” 한국대기환경학회지, 20(2), (2004).
  25. 김유정, 김광진, 마영일, 김조천, 선우영, “대구지역 수목림의 BVOC 배출량이 오존에 미치는 영향에 관한 모델링 연구,” 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 261~262(2006).
  26. 김순태, 문난경, 조규탁, 변대원, 송은영, “남한지역 자연 배출량 산정 및 대기질 모사를 이용한 평가,” 한국대기환경학회지, 24(4), 423~438(2008).
  27. 김순태, 문난경, 박일진, “MEGAN과 BEIS를 이용한 아이소프린 산정 비교,” 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집(2009).
  28. 김광진, “자연림과 도시림이 대기중 오존에 미치는 영향에 관한 모델링 연구,” 건국대학교, 박사학위논문(2003).
  29. 최병훈, “자연에서 배출되는 VOC가 오존 생성에 미치는 영향에 관한 연구,” 강원대학교, 석사학위논문(2004).
  30. 박수갑, “Models-3/CMAQ을 이용한 자연 배출 VOC가 오존 농도에 미치는 민감도 분석,” 강원대학교, 석사학위논문(2008).
  31. 김순태, “자연배출량이 수도권 고농도 오존 사례에 미치는 영향범위 추정: 2004년과 2007년 6월 사례를 중심으로,” 한국대기환경학회지, 27(6), 751~771(2011).
  32. Harley, P. C., and Monson, R. K., "Ecological and evolutionary aspects of

- isoprene emission from plants," *Oecologia*, 118, 109~123(1999).
33. 김유근, 박상현, 강재은, 송상근, "MM5-CMAQ 모델시스템을 이용한 양산지역 봄, 여름 고농도 오존일의 발생과정별 기여도 평가," 한국환경과학회지, 19(3), 269~270(2010).
  34. 환경부, 대기환경연보(2010).
  35. 손기철, 실내식물이 사람을 살린다, 중앙생활사(2004).
  36. 김윤근, 구상나무 추출물의 생리활성에 관한 연구, 경상대학교 박사학위논문(1998).
  37. Kesselmeier, J., Bode, K., Schafer, L., Schemeske, G., Wolf, A., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Ciccioli, P., Fratton, M., Dutaur, L., Fit, L., Simon, V., and Torres, L., "Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant mediterranean oak species in relation to a north americal species," *Atmos. Environ.* 32(11), 1947~1953(1998).
  38. Pio, C. A., and Valente, A. A., "Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forest," *Atmos. Environ.*, 32(4), 683~691(1998).
  39. Peñuelas, J., and Liusià, J., "BVOCs: plant defense against climate warming?," *Trends in plant science*, 8(3), 105~109(2003).
  40. Allison, S., Chao, L., Yan, H., and Chameides, W. L., "Past and present-day biogenic volatile organic compounds emissions in east asia," *Atmos. Environ.*, 36, 4895~4905(2002).
  41. Guenther, A., Monson, R., and Fall, R., "Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development." *J. Geophys. Res*, 96D, 10799~10808(1991).
  42. Guenther, A., Zimmerman, P., Harley, P., Monson, R., and Fall, R., "Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis," *J. Geophys. Res.*, 8D, 12609~12617(1993).
  43. Tingey, D, "The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine," In Atmospheric

- Biogenic Hydrocarbons, 1, 53-72(1981).
44. Lerdau, M., and Keller, M., "Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest," *Plant, Cell and environ.*, 20, 569~578(1997).
  45. Lerdau, M., Guenther, A. and Monson, R., "Plant production and emission of volatile organic compounds" *Bioscience*, 47(6), 373~383(1997).
  46. Lindskog, A., and Potter, A., "Terpene emission and ozone stress." *Chemosphere*, 30(6), 1171~1181(1995).
  47. Isidorov, V. A., Zenkevich, I. G., Ioffe, B. V., "Volatile organic compounds in the atmospheric of forests," *Atmos. Environ.*, 19(1), 1~8(1985).
  48. 이기호, 조인숙, 김형철, 김태현, 송승혁, 이해영, "제주지역 침엽수 및 활엽수에서 배출되는 BVOCs의 배출특성 연구," 제주지역환경기술개발센터 최종보고서(2007).
  49. Nunes, T. V., and Pio, C. A., "Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests," *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 239~248(2001).
  50. Owen, S. M., Boissard, C., and Hewitt, C. N., "Volatile organic compounds(VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale," *Atmos. Environ.*, 35, 5393~5409(2001).
  51. Niinemets, Ü., Loreto, F., and Reichstein, M., "Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions," *Trends in plant science*, 9(4), 180~186(2004).
  52. Cooke, K. M., Hassoun, S., Saunders, S. M. and Pilling, M.J., "Identification and quantification of volatile organic compounds found in a eucalyptus forest during FIELDVOC'94 in Portugal," *Chemosphere-Global change science*, 3, 249~257(2001).
  53. Riba, M. L., Tathy, J. P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., and Torres L., "Diurnal variation in the concentration  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene in the Landes forest(France)," *Atmos. Environ.*, 21(1), 191~193(1987).
  54. Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J., and Puhto, K., "The ambient

- concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern european, boreal site," *Atmos. Environ.*, 34, 4971~4982(2000).
55. Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellen, H. and Keronen, P., "Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest," *Atmos. Environ.*, 37(12), 1623~1634(2003).
  56. Harrison, D, Hunter, M. C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Alves, C., Nunes, T., and Pio, C., "Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir(*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations," *Atmos. Environ.*, 35, 4699~4711(2001).
  57. Harrison, D., Hunter, M .C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Nunes, T.V., Pio, C.A., "Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis*-implications for regional air chemistry in Greece," *Atmos. Environ.*, 35, 4687~4698(2001).
  58. Holzke, C., Hoffmann, T., Jaeger, L., and Zimmer, R.K., "Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from scots pine(*pinus sylvestris* L.)," *Atmos. Environ.*, 40(17), 3174~3185(2006).
  59. Carter, W. P. L., "A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds," *Atmos. Environ.*, 24A, 481~518(1990).
  60. Hsieh, C. C., Chang, K. H., and Wang, L.T., "Ambient concentrations of biogenic volatile organic compounds in southern taiwan," *Chemosphere*, 39(5), 731~744(1999).
  61. Foll, R., and Monson, R., "Isoprene emission rate and intercellular isoprene concentration as influenced by stomatal distribution and conductance," *Plant Physiol.*, 100, 987~992(1992).
  62. Alex, B., Guenther, A., Patric, R., Zimmerman, P., and Peter, C., "Isoprene and monoterpene emission rate variability : model evaluations and sensitivity analysis," *J. Geophys. Res.*, 98(D7), 12, 609~12,617(1993).
  63. Tarvainen, V., Hakola, H., Hellén, H., Bäck, J., Hari, P., and Kulmala, M.,



- "Temperature and light dependence of the VOC emissions of scots pine," *Atmos. chem. physics*, 5, 989~998(2005).
64. Bai, J., Baker, B., Liang, B., Greenberg, J., and Guenther, A., "Isoprene and monoterpene emissions from an inner mongolia grassland," *Atmos. Environ.*, 40, 5753~5758(2006).
65. Dement, W., Tyson, B., and Money, H., "Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia Mellifera*," *Phytochemistry*, 14, 2555-2557(1975).
66. Greenberg, J. P., Guenther, A., Zimmerman, P., Bah, W., Geron, C., Davis, K., Helmig, D., and Klinger, L. F., "Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer," *Atmos. Environ.*, 33, 855-867(1999).
67. Kulmala, M., Suni, T., Lehtinen, K. Dal, E. J., Boy, M. M., Reissell, M., Rannik, A., Aalto, U., Keronen, P., Hakola, P., Back ,H., Hoffmann, J., Vesala, T., and Hari, P., "A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate," *Atmos.c chem. physics*, 4, 557~562(2004).
68. NRC(National Research Council), "Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution," National academy press, Washington, DC(1991).
69. Yang, K. L., Ting, C. C., Wang, J. L., Wingenter, W. O. and Chan, C. C., "Dgiurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan," *Atmos. Environ.*, 39, 3221~3230(2005).
70. Aschmann, S. M., Arey, J., Atkinson, R., "OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes," *Atmos. Environ.*, 36, 4347~4355(2002).
71. Richard, G. D., Michael, E. J., Sandra, M. S. and Michael, J. P., "Photochemical ozone creation potential for organic compounds in northwest europe calculated with a master chemical mechanism," *Atmos. Environ.*, 32, 2429~2441(1998).
72. Logan, J., and Liu, S. C., "Long-term tropospheric and lower stratospheric ozone variation from ozonesonde observations," *J. Atmos. Terr. Phys.*, 54,

- 599~625(1992).
73. Larsen, B. R., Lahaniati, M., Calogirou, A., Kotzias, D., "Atmospheric oxidation products of terpenes: a new nomenclature," *Chemosphere* 37(6), 1207~1220(1998).
  74. Atkinson, R. "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds," *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, 1~246(1989).
  75. John, H. S., and Spyros, N. P., "Atmospheric chemistry and physics," A wiley-interscience publication, 140~313(2006).
  76. Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N., "*Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*," John Wiley & Sons, Inc.,(1998).
  77. 김조천, 홍지형, 강창희, 선우영, 김기준, 임준호, "침엽수로부터 발생하는 방향성 테르펜의 배출속도 비교," *한국대기환경학회지*, 20(2), 175~183(2004).
  78. Christensen, C. S., Hummelshoj, P., Jensen, N. O., Larsen, B., Lohse, C., Pilegaard, K., Skov, H., "Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation," *Atmos. Environ.*, 34, 3057~3067(2000).
  79. Jimy, D., and Dave, G., "PSU/NCAR Mesoscale modeling system tutorial class notes and user's guide", (2000).
  80. Byun, D. W., and Ching, J. K. S., "Science algorithms of the Modeling-3 Community Multiscale Air Quality(CMAQ) Modeling system," 12-9~12-10 (1999).
  81. 국립환경과학원, "광화학 대기오염 생성과정 규명과 저감대책수립", 환경부(2005).
  82. Sillman, S., and Samson, P. J., "Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments", *J. Geophys. Res.*, 100, 11497~11508(1995).
  83. Lamb, B., Westberg, H. and Allwine, G., "Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States," *J. Geophys. Res.*, 90, 2380~2390(1985).
  84. Lamb, B., Guenther, A., Gay, D., and Westberg, H., "A national inventory

- of biogenic hydrocarbon emissions," *Atmos. Environ.*, 21, 1695~1705(1987).
85. 김갑태, 추갑철, 백길전, "한라산 아고산지대의 삼림군집구조에 관한 연구 ; 구상나무림," *한국임학회지*, 87(3), 366~371(1998).
  86. 산림청, 임업통계자료(2008).
  87. 제주도, 제주도 중산간지역종합조사, 25~45(1997).
  88. 국립산림과학원, 활엽수자원조사보고서(제주도 기본계획구), (1994).
  89. 제주도, 제주도지리정보시스템(2008).
  90. 김유근, 조영순, 송상근, 강윤희, 오인보, "2006년 오존 고농도 사례시 부산권 지역 isoprene 배출이 오존농도에 미치는 영향분석," *한국환경과학회지*, 19(7), 829~841(2010).
  91. 국립환경과학원, MM5-SMOKE-CMAQ 시스템을 이용한 대기오염 예측 모델링 편람(2008).
  92. 강하영, "피톤치드의 비밀", *역사넷*(2003).
  93. Soile, J., Arey, J. and Atkinson, R., "Monoterpene emission rate measurements from a monterey Pine," *J. Geophys. Res.*, 95(D6), 7515~7519(1990).
  94. Tarvainen, V., Hakola, H., Hellen, H., Back, J., Hari, P., and kulmala, M., "Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine", *Atmos. Chem. Phys*, 989~998(2005).
  95. 양재경, 강병국, 김태홍, 홍성철, 서원택 최명석, "침엽수 잎으로부터 효율적인 정유 추출법 탐색 및 정유성분 분석," *한국생물공학회지*, 17(4), 357~364(2002).
  96. 강하영, 소나무 소나무림, 임업연구원(2001).
  97. 임용재, "국내 주요 낙엽수에서 발생하는 이소프렌 배출속도 비교에 관한 연구," *건국대학교 석사학위논문*(2005).
  98. Rinne, H. J. I., Guenther, A. B., Greenberg, J. P. and Harley, P. C., "Isoprene and monoterpene fluxes measured above amazonian rainforest and their dependence on light and temperature," *Atmos. Environ.*, 36, 2421~2426(2002).
  99. Rinne, J., Hakola, H., Laurila, T., and Rannik, Ü., "Canopy scale

- monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests," *Atmos. Environ.*, 34, 1099~1107(2000).
100. Harrison, D., Hunter, M. C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, X., Alves, C., Nunes, T., and Pio, C., "Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a green fir forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations," *Atmos. Environ.*, 35, 4699~4711(2001).
101. 손윤석, 김조천, 김기준, 임용재, 선우영, 홍지형, "갈참나무로부터 발생하는 이소프렌의 배출속도 비교 연구," 한국대기환경학회지, 22(6), 791~798(2006).
102. 손윤석, 황윤서, 성주한, 김조천, "유효광합성량(PAR)의 증가에 따른 BVOCs 배출 특성변화", 한국대기환경학회지, 28(1), 77~85(2012).
103. Atkinson, R., and Aschmann, S. M., "OH radical production from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of alkenes under atmospheric conditions," *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1357~1363(1993).
104. Paulson, S. E., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H., "Atmospheric photooxidation of isoprene Part II: The ozone-isoprene reaction," *J. Chem. Kinet.*, 24, 103~125(1992).
105. 조영순, 김유근, 강윤희, 송상근, "연안도시지역 고농도 오존일의 자연 식생 VOC 산정 및 평가", 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 2009.
106. Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, Jr. J. N., "Atmospheric Chemistry of Tropospheric Ozone Formation: Scientific and Regulatory Implications," *J. Air & waste manage. assoc.*, 43(8), 1091~1100(1993).
107. 도우곤, "부산지역 고농도 오존의 ISOPLETH 분석과 배출량 제어 효과 수치모의," 부산대학교 박사학위논문(2007).
108. Singh, K., Kothari, S. K., Chauhan, H. S., and Ram, P., "Harvesting schedule and nitrogen requirement of Japanese mint (*Mentha arvensis*)," *Journal of Tropical Agriculture*, 10(4), 261~268(1992).

109. Ogawa, T., and Miyata, A., "Seasonal variation of the tropospheric ozone summer minimum in Japan *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 63, 937~946(1985).
110. Logan, J. A., "Trospheric ozone; seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence," *J. Geophys. Res.*, 90, 10463~10482(1985).
111. Danielsen, E. F., "Stratosphere-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity," *J. Atmos. Sci.*, 25, 502~518(1968).
112. Viezee, W., Johnson, W. B., Singh, H. B., "Stratospheric ozone in the lower tropospheric: Part II-assessment of downward flux and ground level impact," *Atmos. Environ.*, 17, 1979~1993(1983).
113. Chung, Y. S., and Dunn, T., "Observations of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada," *Atmos. Environ.*, 19, 157~162(1985).
114. 김영성, "1991~1993년 사이 우리나라의 오존 농도 변화", 한국대기보전학회지, 12, 55~66(1996).
115. 김영성, "1991~1995 서울·수도권 지역의 광화학 오염현상", 한국대기보전학회지, 13, 41~49(1997).
116. 김대준, "제주지역 대기중 오존 농도의 시공간적 분포 특성", 제주대학교 석사학위논문(2003).
117. Seingneur, C., and Saxena, P., "A study of atmospheric acid formation in different environments", *Atmos. Environ.*, 18, 2109~2124(1985).
118. Vukovich, F. M., "Boundary layer ozone variations in the eastern United states and their association with meteorological variations: long term variation," *J. Geophys. Res.*, 99, 16839~16850(1994).
119. Olszyna, K. J., Luria, M., and Meagher, J. F., "The correlation of temperature and rural ozone levels in southeastern U.S.A.," *Atmos. Environ.*, 31, 3011~3022(1997).
120. 정용승, 장재섭 "서울·수도권 지역의 광화학 오존에 관한 연구", 한국대기보전학회지, 2, 73~79(1991).
121. 하훈, 이상득, 이중기, 박찬오, 문태룡, "광양만권의 오존농도 특성과 시·공간적 분포", 한국대기환경학회지, 22(5), 642~652(2006).

122. 이기호, 조인숙, 오상실, 김형철, 송영철, 김태현, 송정화, 이해영, “제주도내 산림지역 대기중 Monoterpene의 분포 특성조사,” 제주지역환경기술개발센터 최종보고서(2006).
123. 김유근, 이화운, 전병일, 홍정혜, “부산 연안역의 오존 농도에 미치는 해풍의 영향,” 한국환경과학회지, 5, 265~275(1996).
124. 오인보, 김유근, 황미경, “연안도시지역 해풍지연이 오존분포에 미치는 영향,” 한국대기환경학회지, 20(3), 345~360(2004).
125. 송상근, 손장호, “부산시 해안 및 내륙지역에서 광화학 오염물질의 농도 차이에 영향을 주는 화학 및 기상조건 분석,” 한국환경과학회지, 17(10), 1169~1182(2008).
126. 송상근, 손장호, 김유근, “대도시 해안 및 내륙지역에서 광화학 오염물질의 농도 차이에 영향을 주는 기상조건 및 화학기작,” 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 532~534(2008).
127. David, T., Tingey, M., Louis, M., Grothaus, C., and Walter, F. B., “Influence of light and temperature on monoterpene emission rates from Slash pine,” *Plant physiology*, 65, 797~801(1980).
128. Kim, J. C., “Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest,” *Atmos. Environ.*, 35(19), 3279~3292(2001).
129. Yatagai, M., Ohira, M., Ohira, T., Nagai, S., “Seasonal variation of terpene emission from trees and influence of temperature light and contact stimulation on terpene emission,” *Chemosphere*, 30(6), 1137~1149(1995).

## Appendices

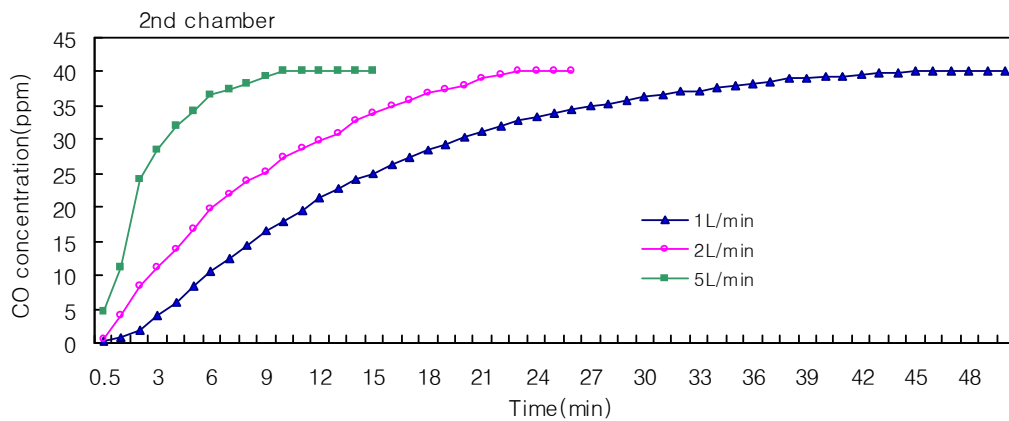
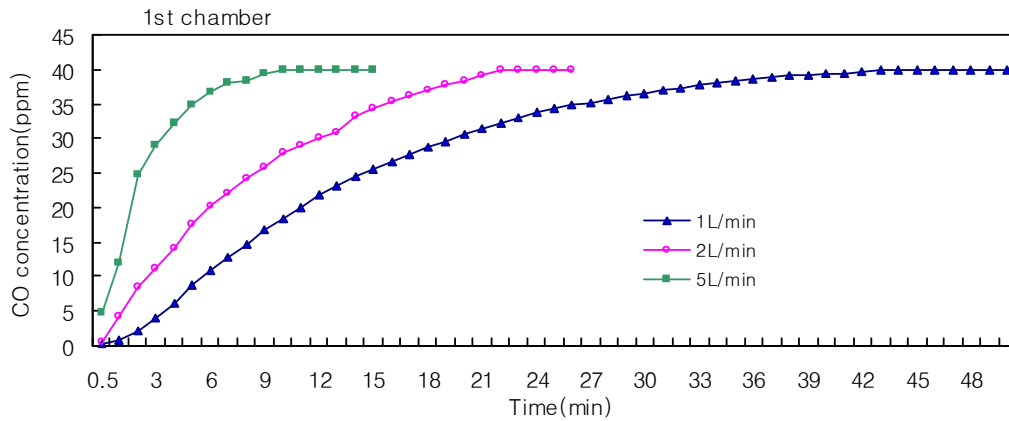
## Appendix A: BVOCs 채취 장치 성능 평가

### 가. chamber의 정상상태(steady state) 평가

시료의 채취 시점을 결정하고 공기역학적(pneumatics) 특성을 평가하기 위해 시간별 농도(량) 변화에 따른 정상상태 시간 및 leaf 시료 채취에 적합한 유입 유량별 혼합 특성 평가를 해서 steady state 실험을 수행하였다(Appendix A-1).

본 실험을 위해 기기적 반응성이 좋은 일산화탄소 물질을 enclosure flow through chamber에 흘려주고 일산화탄소 측정기(API 400)로 감응농도를 측정하였다. Appendix A-1에는 일산화탄소 유입(40ppm)에 따른 챔버의 감응 시간과 감응 농도를 나타냈다. 챔버 내부로 1 ℓ/min, 2 ℓ/min, 5 ℓ/min 유량으로 정제된 공기를 유입하면서 정상상태(steady state)를 확인한 결과 1 ℓ/min, 2 ℓ/min, 5 ℓ/min의 유량에서 각각 44분, 22분 10분에서 일산화탄소 유입농도(40 ppm)와 동일한 농도가 측정되어 일정하기 시작하였다. 유입유량이 5 ℓ/min은 정상상태에 빨리 진입하나 분석 물질의 희석으로 정량성을 위해 상대적으로 긴 시간의 시료 채취 필요하여 시료 채취수를 확보하는데 어려움이 예상되고 유입 유량(1 ℓ/min)을 줄이면 분석물질의 농도는 증가하나 정상상태가 늦어져 연속 시료 채취시나 채취 트러블로 다시 채취할 경우 준비시간 등 손실 시간이 발생되어 연속 측정시에 문제 발생이 예상되어 최종적으로 2 ℓ/min으로 결정하여 BVOCs 채취 수행하였다.





Appendix A-1. Test of aerodynamics of Enclosure flow through chamber.

#### 나. chamber의 기밀성(누출) 테스트

제작된 enclosure 챔버는 나무의 잎 가지울 집어 넣고 BVOCs를 채취하는 챔버로서 신뢰성 있는 자료를 얻기 위해서는 외부 환경의 BVOCs 등의 유입이나 chamber 내에서 배출된 성분의 유출을 최대한 억제할 필요가 있으며, 챔버 절단면의 기밀을 유지할 필요가 있다. 따라서 Appendix A-2와 Appendix A-3에 자체 제작한 두 챔버에 대해서 기밀성 유지를 위한 누출 테스트를 실시하였다.

챔버 자체 누출 테스트는 센서 연결선과 시료 채취 및 유량 연결구를 모두 막은 상태에서 100 mmHg 진공 압력으로 챔버 연결 전에 펌프의 자체 100 mmHg 진공 상태를 확인후 챔버에 진공 펌프를 연결하여 챔버에 연결 전, 후 진공을 차이로 진공상태를 확인하였다. 테스트 결과 100 mmHg 압력으로 진공을 걸었을

때 chamber 1, chamber 2 각각 98.9 %, 98.6 %의 진공도를 보여 기밀성이 유지 되는 것으로 나타났다.

Appendix A-2. Air leakage test of dynamic enclosure chamber(chamber 1)

test	1st	2nd	3rd
1st	98	99	99
2nd	98	97	99
3rd	100	98	98
4th	98	99	100
5th	100	99	99
6th	98	98	99
7th	100	100	100
Mean	98.9	98.6	99.1
Stdev	1.0	0.9	0.6
RSD(%)	1.0	0.9	0.6

leak test pressure : 100mmHg

Appendix A-3. Air leakage test of dynamic enclosure chamber(chamber 2)

test	1st	2nd	3rd
1st	98	99	98
2nd	98	99	98
3rd	98	98	99
4th	99	98	100
5th	98	99	99
6th	99	99	98
7th	99	98	99
Mean	98.4	98.6	98.7
Stdev	0.5	0.5	0.7
RSD(%)	0.5	0.5	0.7

leak test pressure : 100 mmHg

#### 다. chamber의 회수율 측정

나뭇잎 시료에서 발생하는 휘발성화합물질의 chamber내 흡착, 반응 등으로 BVOCs 성분들의 손실 가능성을 검토할 필요가 있으며, chamber내에서 BVOCs의 회수율을 테스트하였다. 회수율 test gas로는 본 연구 대상 성분인 BVOCs 성분들 중 주요 성분인 isoprene,  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 성분을 대상으로 테스트하였다. test 과정은 나뭇잎 시료 농도를 고려한 액상표준액(isoprene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene: 10 ng, 50 ng)을 ATIS (Adsorbent Tube Injector System)에서 증기화시켜 1 ℓ 공기주머니(teflon air bag)에 흡인시킨 후 chamber에 연결한다. 반대편에는 흡착튜브를 장착하고 흡인펌프로 음압상태로 일정하게 흡입 후, 끝나면 zero 공기로 2 ℓ/min 유량으로 약 30분 동안 4 volume exchange가 되면 종료하여 ATD 및 GC/MS을 이용하여 각각 분석하였다. 최종 chamber의 회수율은 투입전의 teflon air bag과 흡착튜브에 흡착된 양을 비교하였으며 흡착튜브의 평균 회수율(95.7%)을 고려하여 비교하였다. chamber의 회수율의 결과를 Appendix A-4에 나타냈다. Appendix A-4에서 보면 chamber 내 isoprene과 monoterpene의 회수율은 95.6%~97.3%범위를 보였으며 BVOCs 실측농도에 isoprene은 4 %, monoterpene은 3%의 보상을 하여 계산하였다.

#### 라. chamber의 광투과율 측정

식물은 광합성에 이용되는 빛은 유입되는 모든 빛을 이용하는 것이 아니라 유입된 광선 중에서도 가시광선 중의 400~700 nm PAR (Photosynthetically Active Radiation ; 광합성유효광량)만을 이용한다. 그래서 PAR와 상관성이 큰 isoprene 배출속도의 정확성을 확보하기 위해서는 가능한 chamber의 광투과율이 가능한 높은 챔버 재질을 사용 할 필요가 있다. 이렇게 챔버내 광투과율이 현장의 PAR 환경을 그대로 반영하는 것이라 볼 수 있다. 또한 투과율에 따라 chamber의 성능을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

광투과율 측정은 PAR 측정기 (LICO LI-1400, USA)로 측정하였으며 광 투과율 측정방법은 chamber 내부, 외부 번갈아 가면서 PAR센서를 놓고 측정하였다.

챔버의 광 투과율을 테스트한 결과를 Appendix A-5에 나타내었다. 챔버의 광 투과율 결과는 외부에서 투과된 광합성 유효광은 약 95~96% 정도의 챔버 내로 유입되는 것으로 나타나 chamber 광 투과율은 아주 양호하였으며 현장의 PAR 환경을 잘 반영 할 것으로 사료된다. 또한 챔버내의 PAR는 챔버 바로 위에서 실측된 PAR 값에 챔버의 광투과율 보상(4.5%)하여 환산하여 이용하였다.

Appendix A-4. The recovery(%) of dynamic flow through enclosure chamber

Recovery test	isoprene		α-pinene		β-pinene	
	recovery (10ng)	recovery (50ng)	recovery (10ng)	recovery (50ng)	recovery (10ng)	recovery (50ng)
1st	97.6	96.8	96.9	97.3	96.3	95.9
2nd	95.5	97.2	97.8	98.1	97.8	96.4
3rd	94.2	95.5	97.9	96.2	98.6	98.6
4th	95.7	95.2	95.2	95.4	97.8	98.2
5th	93.9	96.4	98.4	96.0	95.3	97.4
6th	97.1	94.8	98.3	98.5	96.9	96.3
7th	95.2	96.1	96.5	98.4	97.8	98.2
Mean	95.6	96.0	97.3	97.1	97.2	97.3
Stdev	1.4	0.9	1.2	1.3	1.1	1.1
RSD(%)	1.5	0.9	1.2	1.3	1.1	1.1

#### 마. chamber내 환경인자 조절

##### 1) chamber내 온도 조절

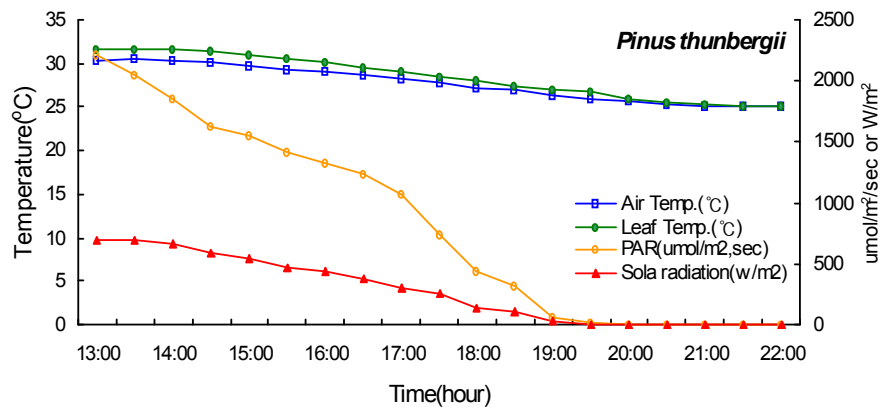
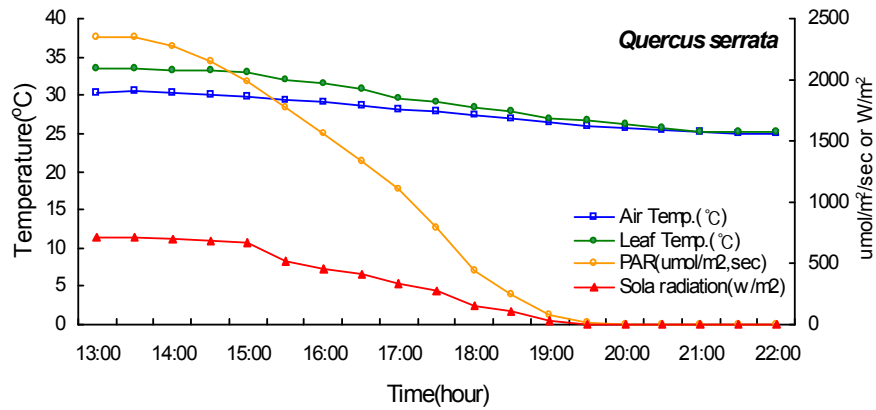
챔버 내부의 기온은 빛을 받으면 온실효과에 의해 40~50℃까지도 가열될 수 있다. 가열되면 나뭇잎 또한 치명적인 열 손상을 직접 받아 정상적인 광합성 작용이 불가능 하게 된다. 비정상적인 광합성 작용은 광합성과 직접적인 연관이 있는 isoprene 배출량을 급격히 감소시킨다. 또한 챔버 내 온도 상승은 정상적인

값보다 monoterpene의 배출량을 증가시켜 결국 수목이 배출하는 정상적인 BVOCs의 배출속도 계산에 오차를 유발하게 된다. 또한 습도의 차이는 BVOCs의 배출에 큰 영향을 주지는 않지만 다소 영향을 끼치는 것으로 알려져 왔다.<sup>94,127,128)</sup>

Appendix A-5. PAR penetration of dynamic flow through enclosure chamber

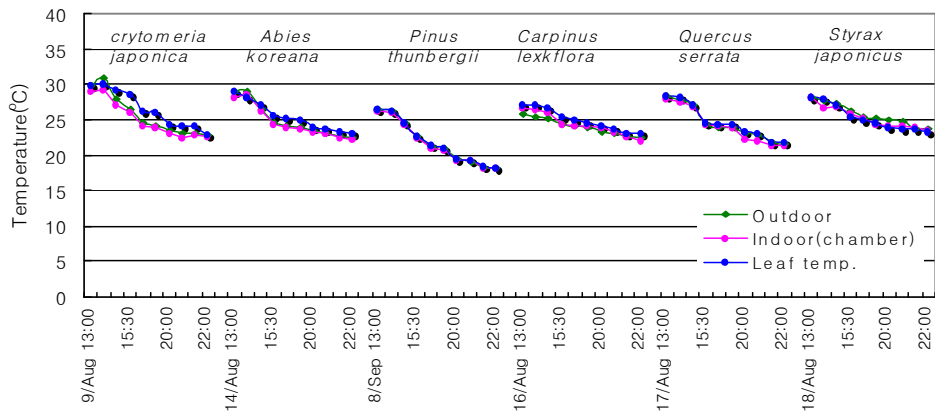
Test	1st chamber	2nd chamber
1st	95.6	95.1
2nd	95.2	95.3
3rd	96.2	95.7
4th	95.9	95.2
5th	94.8	94.9
6th	95.3	96.1
7th	95.1	95.3
Mean	95.4	95.4
Stdev	0.45	0.37
RSD(%)	0.47	0.39

Appendix A-6에 직접 태양광 하에서 기온과 잎온도의 변화 및 일사량, 광합성 유효광의 변화를 나타냈다. 직접적인 태양광 하에서 기온과 잎 온도의 변화를 보면 태양광이 온도 상승에 영향을 주고 있는 것으로 나타났다. 하지만 간접적인 태양광 하에서 외부 기온, 챔버 내 온도, 잎 온도의 변화에서 보면 외부 온도의 영향으로 챔버의 온실효과로 인한 기온상승은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 현장에서 채취 시에 햇빛이 직접 쬐이는 잎은 피하고 BVOCs를 채취한 효과와 수분 공급에 의한 일부 냉각 효과가 있었던 것으로 판단된다. 시료채취에 있어서 직접 태양광이 미치는 곳에 위치한 가지를 피하여 simple canopy model의 3층 수관 외부에서 20~40 cm의 수목 가지앞에서 챔버내의 기온을 측정하면,



Appendix A-6. Variation of air and leaf temperature according to PAR and Sola radiation.

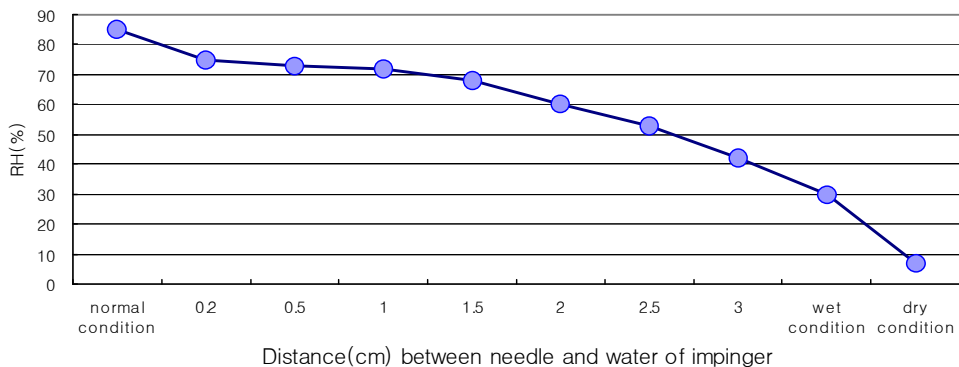
외부 기온과 챔버 내, 잎온도의 차가 1°C 내외인 것으로 확인되었다(Appendix A-7). 결국 chamber 설치시 대표지점으로서 직접 태양광을 피하여 적당한 위치에 설치하면 chamber 내부의 온도가 가열되어 BVOCs 배출속도 측정오차를 상당히 방지할 수 있을 것으로 사료된다.



Appendix A-7. Temperature variation of outdoor and indoor of chamber and leaf during the sampling period in summer.

## 2) chamber내 상대습도 조절

본 연구에 사용된 챔버 내부의 적정 수분 유지를 위해 250 mL 임핀저에 증류수를 채우고 챔버 앞단에 설치하여 지속적인 정제 공기를 유입시키면서 상대습도를 측정(측정 기온: 28°C)하여 특성 곡선을 얻었다(Appendix A-8). 이 특성 곡선을 이용하여 현장에서 습도 보정용으로 사용하였다. 상대습도는 온도에 따른 포화수증기량의 차이로 보통 온도가 올라가면 낮아지고 온도가 내려가면 높아진다. 임핀저에서 수증기를 공급하여 습도 조절은 되지만 직접 빛에 노출되어 챔버 내부온도가 상승하면 상대습도는 하강한다. 결국 챔버 내 기온과 습도를 동시에 적절히 조절할 필요가 있다.



Appendix A-8. Relative humidity according to distance between needle and water of impinger.

### 3) chamber내 풍속 측정

BVOCs의 배출속도는 풍속에 의한 잎들의 상호 접촉에 의해 BVOCs 발생량 차이가 발생할 수 있다.<sup>129)</sup> 챔버내의 나뭇잎은 외기와 단절되어 있기 때문에 챔버 내부에 유속을 발생시키는 것은 쉽지 않다. 연구 대상 침엽수와 활엽수림 내의 풍속은 일정하지 않기 때문에 현장 조사마다 외부 풍속을 고려하여 챔버내의 풍속을 조절하는 시료 채취하는 것은 더욱 어렵다. 그래서 조사 지역내 시료 채취 위치인 simple canopy 3층의 수관층 내에서 풍속계(KANOMAX, 모델: A531, Japan)를 이용하여 풍속을 사전 조사한 결과, 1시간 평균 풍속이 0.2~0.8 m/s(평균 0.4 m/s)로 조사되었으며, 외부 풍속(0.3~1.5 m/s(평균 0.9 m/s)에 비해 약 50% 내외의 풍속을 보였다. 챔버의 풍속 발생은 이를 바탕으로 내부 시료의 확산용 fan 속도를 고려하여 chamber 내부의 풍속을 인위적으로 발생시켰다.

시료 채취와 동일한 상태, 즉 zero 공기만을 투입할 경우 챔버내 투입 공기 근처에서 0.2 m/s, 챔버의 가장 먼 지점에서는 장비 검출한계 미만으로서 미미한 수준의 풍속을 보였지만, fan을 가동하면 fan 근처에서 최대 1 m/sec에서 가장 먼 지점에서 0.1 m/sec(중간지점 풍속 0.45 m/sec)로 나타났으며 fan에 의해 균질한 혼합뿐만 아니라 내부 풍속 발생 역할도 일부 하는 것으로 나타났다.

## Appendix B: 분석방법의 정도관리(QA/QC)

미량성분인 BVOCs의 채취 및 분석방법의 정확성을 유지하기 위해 검출한계, 흡착튜브의 회수율 (포집효율) 평가, ATD 및 ATIS의 회수율 평가, 종합적인 분석정밀도를 확보하기 위해 지속적인 QA/QC을 유지하였다.

### 가. 검출한계(detection limit)

BVOCs 시료의 검출한계를 계산하기 위해 MDL (Method Detection Limit) 방법을 사용하였다. MDL은 signal 대 noise(S/N)의 값을 고려하였으며 S/N비가 3 배가 되는 농도기준으로 7회 반복 분석한 농도에 대한 표준편차를 아래의 식에



적용하여 추정하였다.

$$MDL = t(n-1, 0.99) \times S.D$$

여기서  $t(n-1, 0.99)$ 는 반복분석에 대한 99% 신뢰구간에서의 자유도의 값이다. 7회 반복 분석할 경우 약 3.14의 값을 가진다. n은 반복분석횟수를 의미한다. 상기 방법으로 본 연구의 BVOCs 검출한계는 성분마다 약간 차이는 있으나 0.5~1 ng(n=7)로 추정되었으며(Appendix B-1), 이 값을 현장의 시료채취 유량(3 ℓ)을 고려하면 약 16~63 ppt 수준인 것으로 나타났다.

Appendix B-1. Limit of detection and quantification for isoprene and monoterpene

Component	Method detection limit(ng)	Quantification (pptv) <sup>a</sup>
Isoprene	0.5	63
α-pinene	0.5	16
β-pinene	0.5	16
d-limonene	0.5	16
α-terpinene	1	31
γ-terpinene	1	31
camphene	0.5	16
δ <sup>3</sup> -carene	1	31
α-phellandrene	1	31
β-phellandrene	1	31
myrcene	1	31
sabinene	1	31
p-cymene	1	31

<sup>a</sup> : 20°C, 1기압에서 시료 3ℓ를 채취했을 때 농도로 환산한 값

#### 나. 흡착튜브(tenax TA, Carbotrap 300)의 회수율 및 포집효율

나뭇잎에서 BVOCs 채취를 위해 사용한 tenax TA 및 Carbotrap 300의 회수율을 확인하기 위해 ATIS (Adsorbent Tube Injector System: Supelco, USA)을 이용하였다. 나뭇잎 시료 예상 최대 농도를 고려한 isoprene, monoterpene 액상 표준액( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene: 100 ng)을 ATIS에서 증기화시켜 흡착튜브와 공기주머니(teflon air bag)에 각각 흡착 및 흡인시켜 동일한 GC/MS 및 ATD의 분석 조건에서 열탈착하였다. 회수율 측정은 공기주머니에 흡인된 양을 기준으로 흡착튜브에 흡착한 양으로 환산된 값이다. isoprene과 monoterpene의 흡착튜브의 회수율 분석 결과는 Appendix B-2와 같다. Appendix B-2에서 보면 98% 이상의 양호한 회수율을 보였다.

Appendix B-2. Recovery of isoprene and monoterpene in adsorption tube

Recovery	isoprene	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene
	Carbotrap 300 (%)	Tenax TA (%)	Tenax TA (%)
1st	98.8	99.3	99.1
2nd	98.3	99.2	99.5
3rd	99.5	99.1	99.3
4th	98.7	98.9	99.2
5th	99.3	99.5	99.3
6th	99.1	98.7	98.9
7th	98.9	98.9	98.7
Mean	98.9	99.1	99.1
Stdev	0.40	0.27	0.27
RSD(%)	0.40	0.28	0.27

시료 채취시의 시료 채취할 수 있는 양은 충전제의 양, 온도, 유량, 시료성분의 농도, 공존하는 수분량에 따라 영향을 받을 수 있다. 2단 흡착튜브에서 검출되는

목적 성분이 전체 흡착량의 5% 초과할 경우의 최대흡착부피를 파과부피 (breakthrough volume)라고 한다. 시료 채취 유량으로 파과용량 이내인 안전부피 (safe sample volume)로 시료를 채취하는 것이 바람직하다. 흡착튜브를 2단 직렬로 연결하여 시료 채취시와 동일한 100 ml/min 유량으로 최대 흡착 예상량(100 ng)를 흡착튜브로 연결하여 포집효율을 확인하였다. Appendix B-3에 2단 직렬의 흡착튜브를 사용하여 흡착된 양을 분석한 결과치를 나타냈다. 총량(100 ng) 중에서 2단 흡착튜브에 흡착된 양은 BDL~3 ng으로서 3% 미만의 양호한 결과를 보였다.

Appendix B-3. Collection efficiency of adsorption tube

Component	Front (ng)	Back (ng)
Isoprene	98	2
$\alpha$ -pinene	98	1
$\beta$ -pinene	99	1
d-limonene	98	2
$\alpha$ -terpinene	99	BDL
$\gamma$ -terpinene	97	2
camphene	98	1
$\delta^3$ -carene	99	BDL
$\alpha$ -phellandrene	97	2
$\beta$ -phellandrene	98	1
myrcene	98	2
sabinene	98	2
p-cymene	98	2

BDL : Below detection limit

#### 다. ATD의 분석 회수율

표준가스 및 시료의 분석을 위해 채취된 흡착튜브의 시료를 저온 농축 및 탈착하기 위해 사용된 전처리 장치로서 ATD를 사용하였다. ATD의 분석회수율은

기체상 시료주입 방법인 on-line system를 이용하였으며, 표준가스로는 styrene 표준가스와 표준액을 사용하였다. 회수율은 on-line sytem을 이용해서 주입한 표준가스 량과 GC에 직접 주입한 량(표준액 100 ng)을 비교하여 평가하였다 (Appendix B-4). Appendix B-4에서 GC에 직접 주입한 량(styrene 100 ng)에 대한 on-line system에서 분석된 량을 비교하면 97~99 ng(평균 98.0%)의 양호한 회수율을 얻었다.

Appendix B-4. Recovery of ATD using styrene standard gas and solution

Test	styrene	
	Recovery by on-line system(ng)	Direct injection amount in GC/MS(ng)
1st	98	
2nd	98	
3rd	97	
4th	98	
5th	98	
6th	99	100
7th	98	
Mean	98.0	
Stdev	0.58	
RSD(%)	0.59	

#### 라. ATIS의 회수율 및 재현성

BVOCs 표준액을 가지고 ATIS을 이용, 표준가스를 제조하기 위해서는 표준가스 제조의 정확성이 있어야 하며 회수율과 재현성을 가지고 검토하였다. 회수율 측정은 고순도 헬륨가스로 100 ml/min로 흘러주면서 ATIS에 표준액 일정량(1-2  $\mu$ l) 넣어 흡착트브에 30분간 흡착시켰다. GC/MS로 동일한 표준액 일정량을 직접 주입한 량과 트브에 흡착된 양을 비교하였다. 트브에 흡착량 계산은 트브의

포집효율과 저온농축 및 탈착장치(ATD)의 회수율을 보상하여 계산하였다. 7회의 표준가스 제조를 위한 회수율을 통해 ATIS의 재현성을 분석한 결과 Appendix B-5와 같다. Appendix B-5에서 보면 isoprene은 평균 97.3%, monoterpene은 평균 97.8%의 양호한 회수율을 보였다. 또한 7회 반복 분석에 의한 재현성은 isoprene이 상대표준편차 1.88(N=7),  $\alpha$ -pinene 0.87(N=7),  $\beta$ -pinene 0.84(N=7)로 양호한 결과를 얻었다.

Appendix B-5. Recovery of ATIS for standard gas

Recovery	isoprene	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene
	Carbotrap 300 (%)	Tenax TA (%)	Tenax TA (%)
1st	97.3	98.2	97.7
2nd	95.7	97.2	97.5
3rd	96.1	96.9	98.8
4th	98.9	98.7	98.3
5th	99.6	99.1	97.5
6th	94.9	97.8	97.9
7th	98.6	97.1	96.5
Mean	97.3	97.9	97.7
Stdev	1.79	0.85	0.72
RSD(%)	1.88	0.87	0.74

#### 마. 분석정밀도(analytical precision)

BVOCs 표준액을 이용하여 분석절차도(ATIS→Tube→ATD→GC/MS)에 의한 분석방법의 종합적인 정밀도 테스트를 수행하였다. 반복횟수 동안 표준가스는 동일한 시간동안(30분) 동일한 유량(100 ml/min)으로 표준가스를 제조하였다. 표준가스 제조는 각 표준액 100ng을 기준으로 흡착튜브에 흡착시켰으며, isoprene 및 monoterpene 성분별 7회 반복 분석한 결과의 재현성 값을 구한 결과 Appendix B-6과 같다. Appendix B-6에서 보면 7회 반복 분석한 결과의 상대표준편차(RSD)는 3.2~4.6(N=7)로 나타나 양호한 정밀도를 보였다.

Appendix B-6. Analytical precision of isoprene and monoterpene

Component	Analytical mass <sup>a</sup> (ng)	Precision <sup>b</sup>
Isoprene	101.5	3.5
α-pinene	98.7	4.1
β-pinene	99.4	3.6
d-limonene	101.3	3.2
α-terpinene	99.8	3.6
γ-terpinene	98.7	4.3
camphene	100.5	2.9
δ <sup>3</sup> -carene	101.3	4.6
α-phellandrene	102.1	4.1
β-phellandrene	99.4	3.2
myrcene	99.7	3.6
sabinene	101.1	4.2
p-cymene	99.5	3.6

<sup>a</sup> : 표준가스 100 ng를 7회 연속 분석한 결과의 평균값

<sup>b</sup> : % RSD =(standard deviation ÷mean)× 100

### Appendix C: monoterpene 성분별 배출속도

Appendix C-1. The results of components of monoterpene emission rate for conifers

Species	Component	sample number	Mean±S.D (ug/gdw/hr)	Max	Min
<i>Cryptomeria japonica</i>	α-pinene	56	0.160±0.120	0.442	0.020
	β-pinene	56	0.051±0.036	0.134	0.006
	camphene	56	0.026±0.022	0.077	0
	p-cymene	56	0.016±0.025	0.121	0
	d-limonene	56	0.020±0.019	0.083	0
	α-phellandrene	56	0.004±0.004	0.015	0
	β-phellandrene	56	0.022±0.018	0.087	0
	myrcene	56	0.033±0.024	0.087	0
	δ <sup>3</sup> -carene	56	0.067±0.061	0.276	0.006
	sabinene	56	0.130±0.099	0.408	0.017
	α-terpinene	56	0.016±0.016	0.073	0
γ-terpinene	56	0.019±0.019	0.082	0	
<i>Abies koreana</i>	α-pinene	56	0.274±0.197	0.795	0.025
	β-pinene	56	0.082±0.056	0.247	0.008
	camphene	56	0.076±0.071	0.239	0.005
	p-cymene	56	0.006±0.004	0.016	0
	d-limonene	56	0.478±0.059	1.682	0.062
	α-phellandrene	56	0.004±0.005	0.016	0
	β-phellandrene	56	0.070±0.072	0.329	0.004
	myrcene	56	0.035±0.024	0.085	0.002
	δ <sup>3</sup> -carene	56	0.010±0.005	0.026	0
	sabinene	56	0.005±0.004	0.019	0
	α-terpinene	56	0.002±0.001	0.007	0
γ-terpinene	56	0.001±0.002	0.006	0	
<i>Pinus thunbergii</i>	α-pinene	56	0.180±0.130	0.582	0.023
	β-pinene	56	0.056±0.037	0.177	0.011
	camphene	56	0.025±0.016	0.074	0
	p-cymene	56	0.011±0.013	0.071	0
	d-limonene	56	0.050±0.054	0.209	0
	α-phellandrene	56	0.004±0.004	0.017	0
	β-phellandrene	56	0.117±0.092	0.428	0.014
	myrcene	56	0.100±0.064	0.278	0.019
	δ <sup>3</sup> -carene	56	0.041±0.050	0.241	0
	sabinene	56	0.023±0.017	0.077	0
	α-terpinene	56	0.021±0.018	0.076	0
γ-terpinene	56	0.018±0.018	0.085	0	

## Appendix C-1. Continued

Species	Component	sample number	Mean±S.D (ug/gdw/hr)	Max	Min
<i>Chamaecyparis obtusa</i>	α-pinene	30	0.084±0.044	0.181	0.032
	β-pinene	30	0.022±0.013	0.058	0.008
	camphene	30	0.011±0.005	0.023	0.005
	p-cymene	30	0.004±0.002	0.008	0
	d-limonene	30	0.019±0.010	0.037	0.002
	α-phellandrene	30	0.002±0.001	0.005	0
	β-phellandrene	30	0.040±0.031	0.121	0.005
	myrcene	30	0.046±0.027	0.091	0.008
	δ <sup>3</sup> -carene	30	0.049±0.033	0.125	0.008
	sabinene	30	0.011±0.007	0.026	0.002
	α-terpinene	30	0.014±0.010	0.037	0
γ-terpinene	30	0.009±0.006	0.020	0	
<i>Pinus densiflora</i>	α-pinene	30	0.214±0.075	0.412	0.099
	β-pinene	30	0.073±0.032	0.163	0.031
	camphene	30	0.036±0.019	0.078	0.015
	p-cymene	30	0.010±0.006	0.039	0.004
	d-limonene	30	0.088±0.078	0.282	0.012
	α-phellandrene	30	0.005±0.004	0.013	0
	β-phellandrene	30	0.138±0.073	0.330	0.035
	myrcene	30	0.095±0.060	0.262	0.020
	δ <sup>3</sup> -carene	30	0.036±0.023	0.091	0.003
sabinene	30	0.029±0.015	0.059	0.003	
α-terpinene	30	0.026±0.019	0.078	0.003	
γ-terpinene	30	0.019±0.013	0.052	0.003	



Appendix C-2. The results of components of monoterpene emission rate for broad leaved trees.

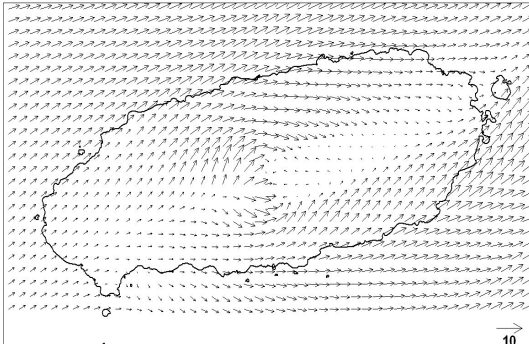
Species	Component	sample number	Mean±S.D (ug/gdw/hr)	Max	Min
<i>Styrax japonicus</i>	α-pinene	40	0.053±0.031	0.124	0.014
	β-pinene	40	0.021±0.018	0.073	0
	camphene	40	0.005±0.006	0.020	0
	p-cymene	40	0.000±0.001	0.006	0
	d-limonene	40	0.026±0.035	0.119	0
	α-phellandrene	40	0±0	0	0
	β-phellandrene	40	0.006±0.009	0.031	0
	myrcene	40	0±0	0	0
	δ <sup>3</sup> -carene	40	0.000±0.001	0.006	0
	sabinene	40	0.000±0.001	0.005	0
	α-terpinene	40	0.001±0.017	0.006	0
γ-terpinene	40	0±0	0	0	
<i>Carpinus laxiflora</i>	α-pinene	40	0.092±0.044	0.170	0.028
	β-pinene	40	0.048±0.023	0.085	0
	camphene	40	0.003±0.007	0.024	0
	p-cymene	40	0±0	0	0
	d-limonene	40	0.046±0.043	0.127	0
	α-phellandrene	40	0±0	0	0
	β-phellandrene	40	0.024±0.019	0.060	0
	myrcene	40	0±0	0	0
	δ <sup>3</sup> -carene	40	0±0	0	0
	sabinene	40	0±0	0	0
	α-terpinene	40	0±0	0	0
γ-terpinene	40	0±0	0	0	
<i>Quercus serrata</i>	α-pinene	40	0.055±0.037	0.144	0.006
	β-pinene	40	0.022±0.016	0.064	0
	camphene	40	0.003±0.005	0.019	0
	p-cymene	40	0±0	0	0
	d-limonene	40	0.010±0.013	0.055	0
	α-phellandrene	40	0±0	0	0
	β-phellandrene	40	0.003±0.009	0.032	0
	myrcene	40	0±0	0	0
	δ <sup>3</sup> -carene	40	0±0	0	0
	sabinene	40	0±0	0	0
	α-terpinene	40	0±0	0	0
γ-terpinene	40	0±0	0	0	

## Appendix C-2. continued

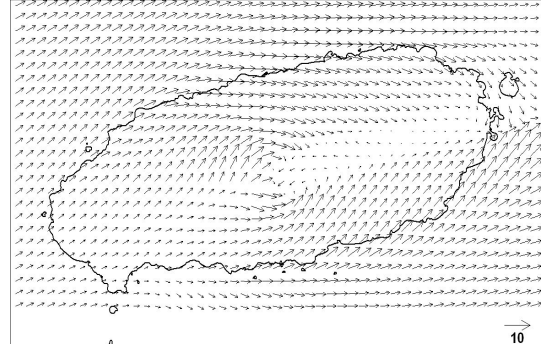
Species	Component	sample number	Mean±S.D (ug/gdw/hr)	Max	Min
<i>Quercus acutissima</i>	α-pinene	24	0.064±0.027	0.113	0.028
	β-pinene	24	0.034±0.018	0.071	0.005
	camphene	24	0±0	0	0
	p-cymene	24	0±0	0	0
	d-limonene	24	0.035±0.023	0.082	0.005
	α-phellandrene	24	0±0	0	0
	β-phellandrene	24	0.013±0.010	0.027	0
	myrcene	24	0±0	0	0
	δ <sup>3</sup> -carene	24	0±0	0	0
	sabinene	24	0±0	0	0
	α-terpinene	24	0±0	0	0
	γ-terpinene	24	0±0	0	0
<i>Quercus crispula</i>	α-pinene	24	0.099±0.048	0.200	0.047
	β-pinene	24	0.038±0.019	0.066	0.007
	camphene	24	0.006±0.011	0.033	0
	p-cymene	24	0±0	0	0
	d-limonene	24	0.019±0.009	0.033	0.008
	α-phellandrene	24	0±0	0	0
	β-phellandrene	24	0±0	0	0
	myrcene	24	0±0	0	0
	δ <sup>3</sup> -carene	24	0±0	0	0
	sabinene	24	0±0	0	0
	α-terpinene	24	0±0	0	0
	γ-terpinene	24	0±0	0	0

## Appendix D: 바람장

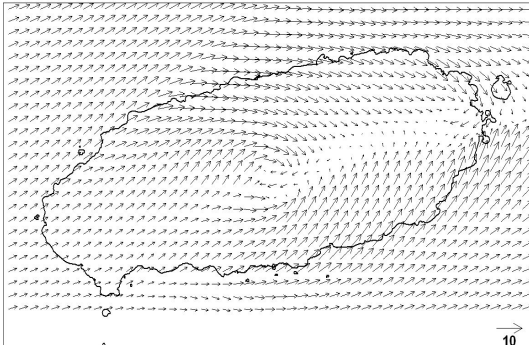
08LST



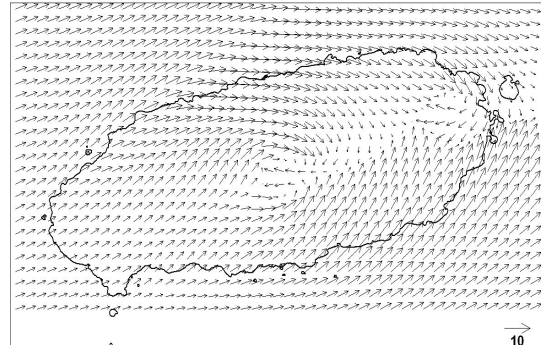
09LST



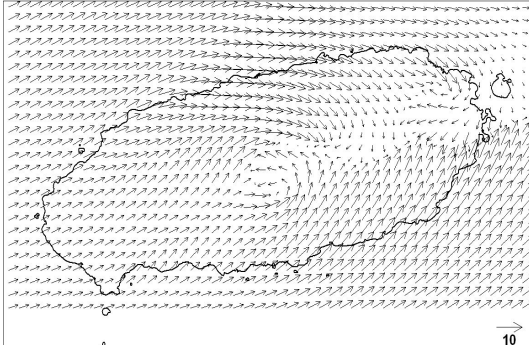
10LST



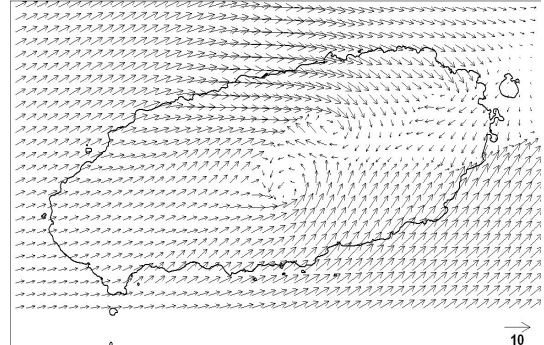
11LST



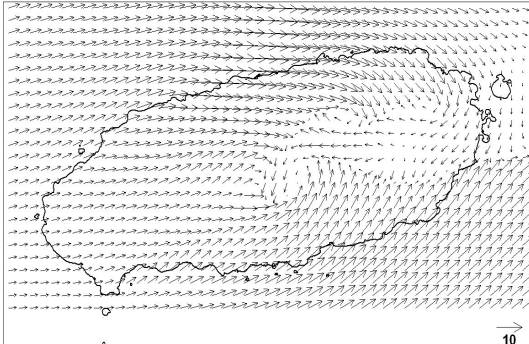
12LST



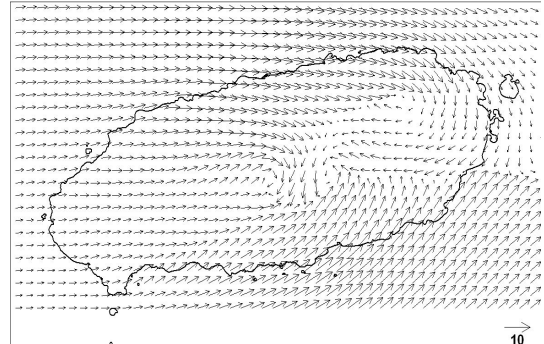
13LST



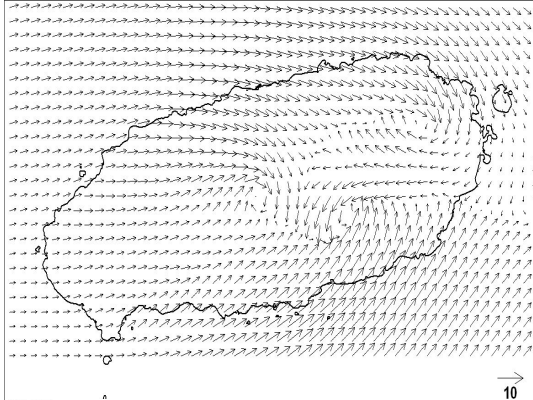
14LST



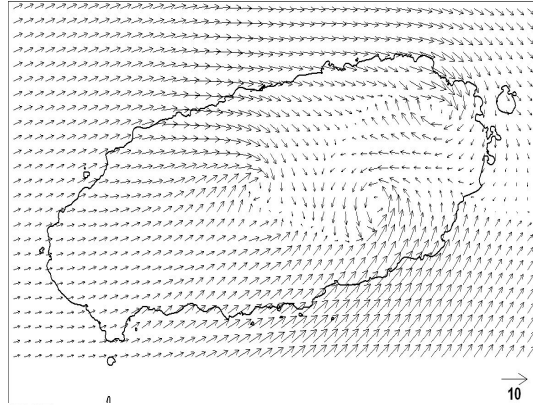
15LST



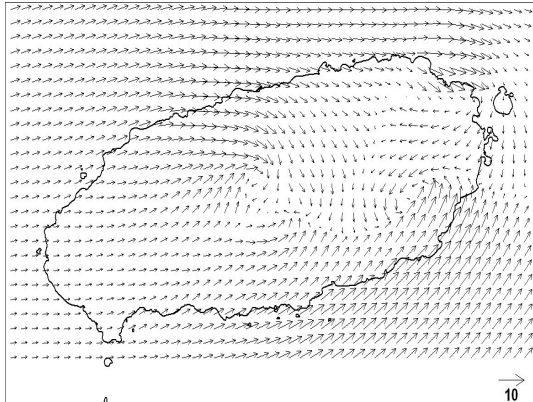
16LST



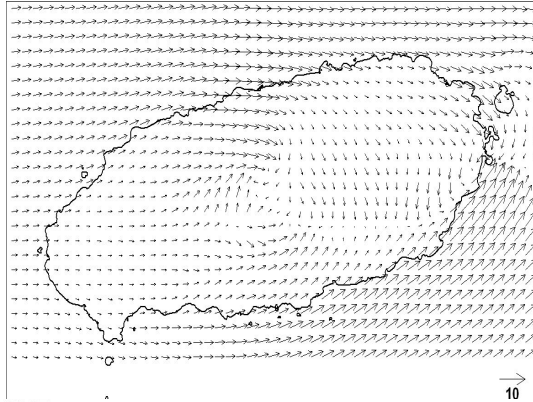
17LST



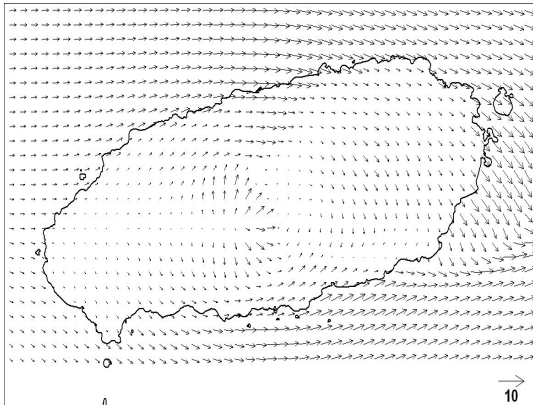
18LST



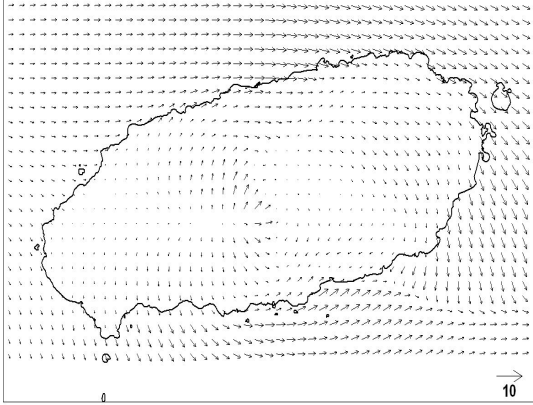
19LST



20LST

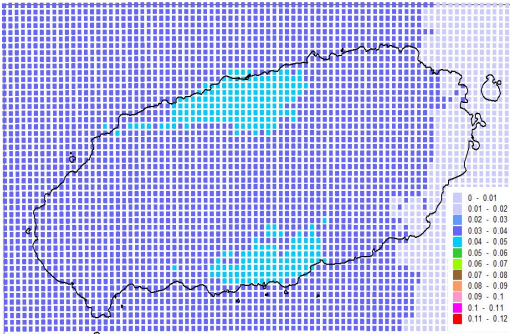


21LST

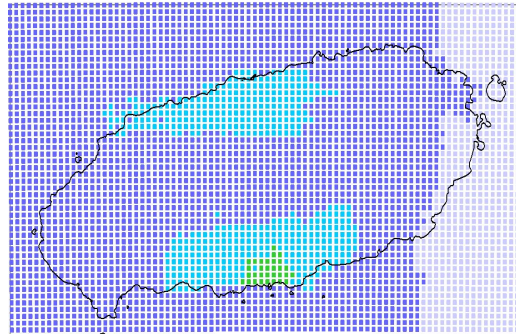


## Appendix E: Case 1에 대한 농도장

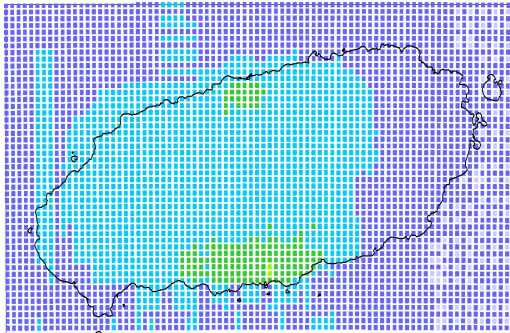
CASE1 08LST



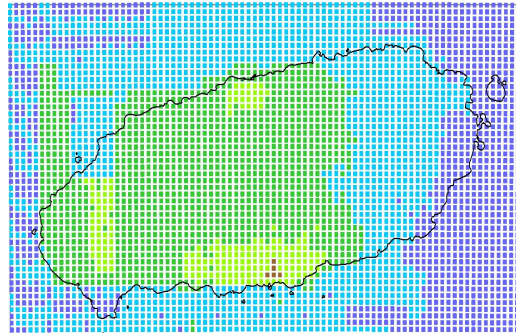
CASE1 09LST



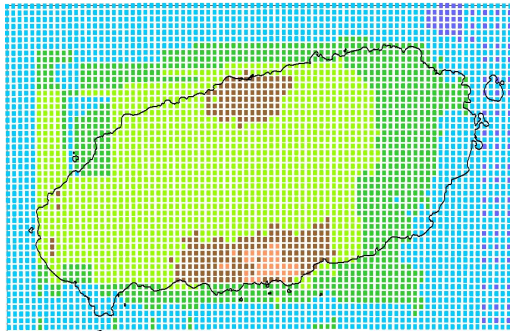
CASE1 10LST



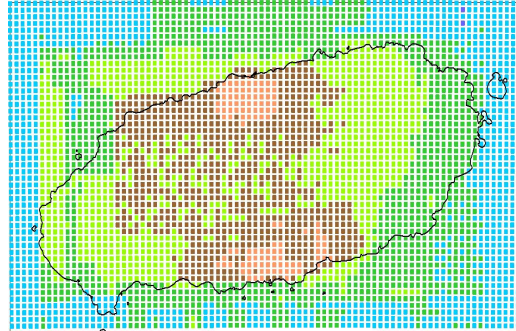
CASE1 11LST



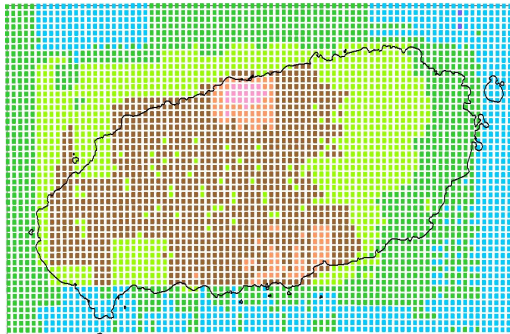
CASE1 12LST



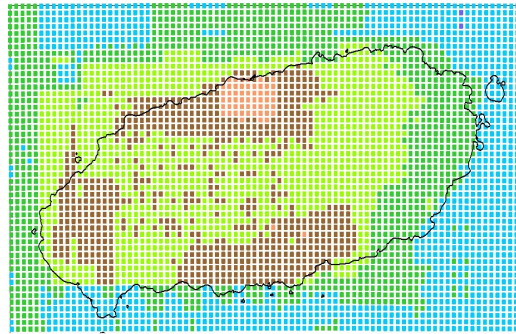
CASE1 13LST



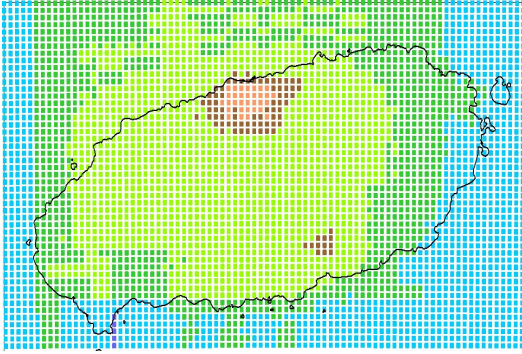
CASE1 14LST



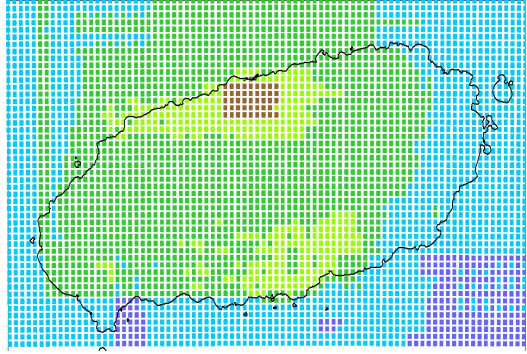
CASE1 15LST



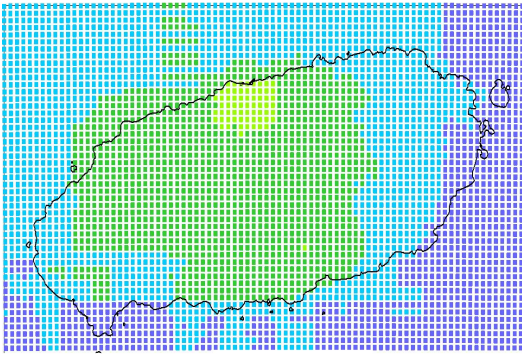
CASE1 16LST



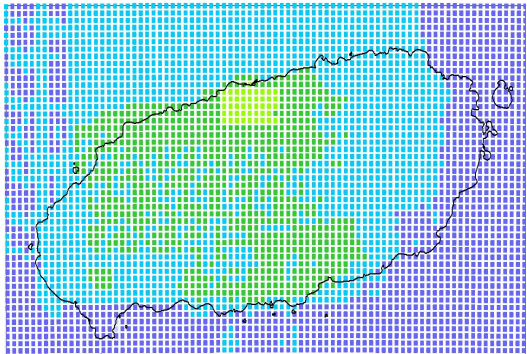
CASE1 17LST



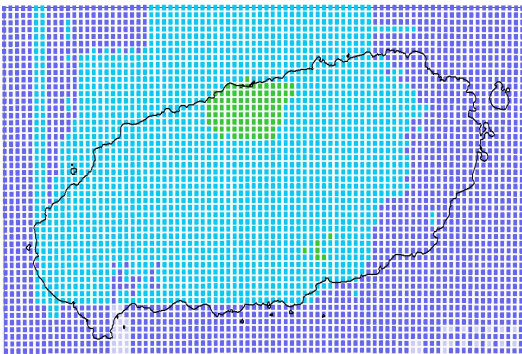
CASE1 18LST



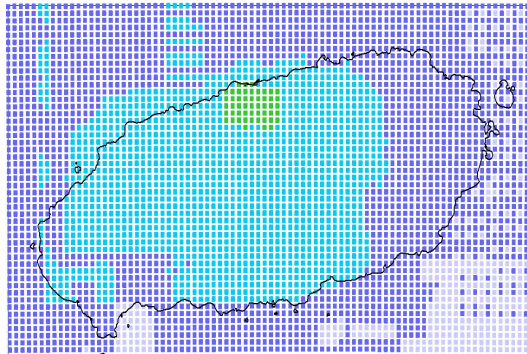
CASE1 19LST



CASE1 20LST

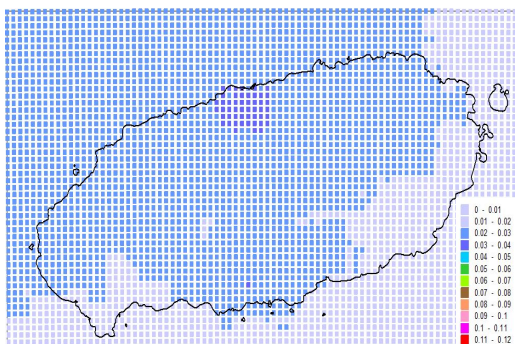


CASE1 21LST

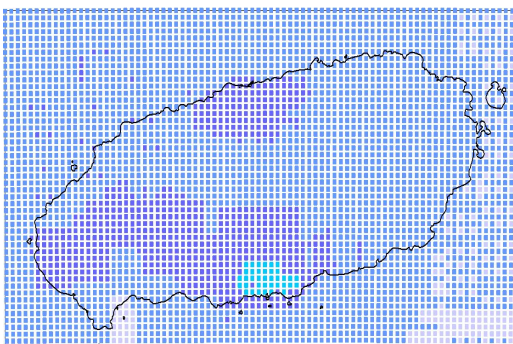


## Appendix F: Case 2에 대한 농도장

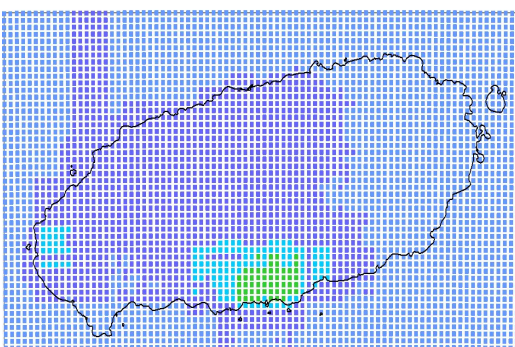
CASE2 08LST



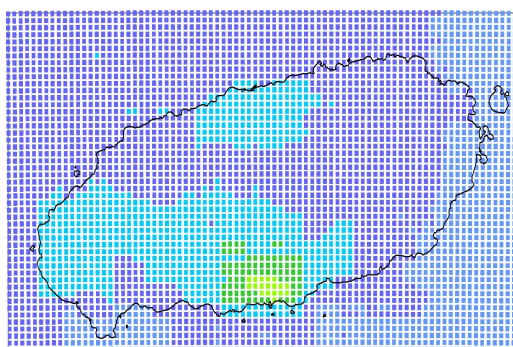
CASE2 09LST



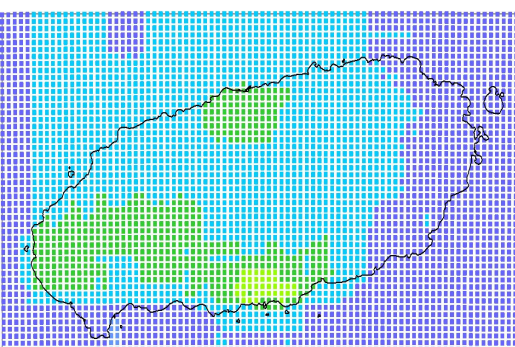
CASE2 10LST



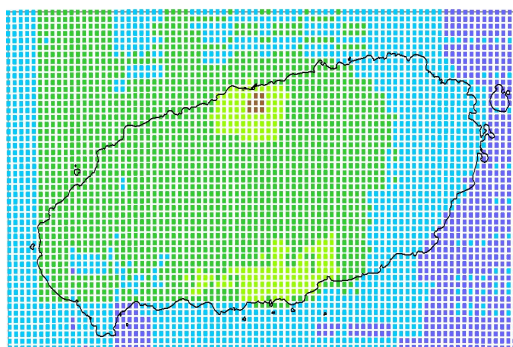
CASE2 11LST



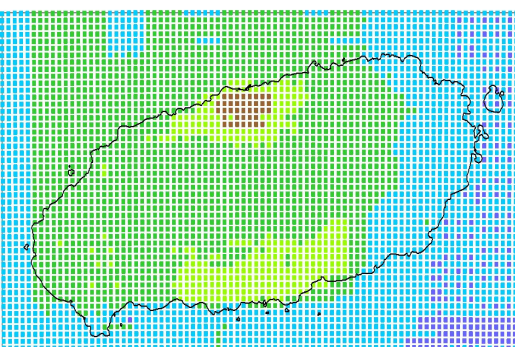
CASE2 12LST



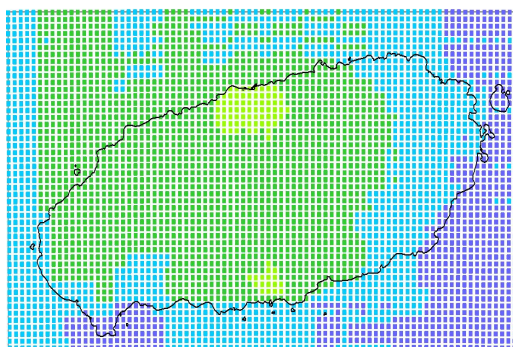
CASE2 13LST



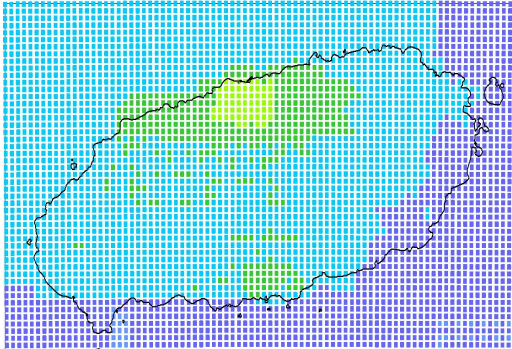
CASE2 14LST



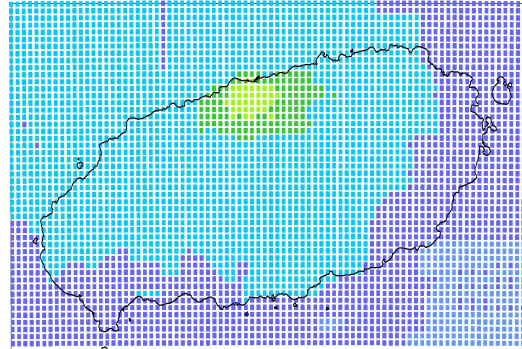
CASE2 15LST



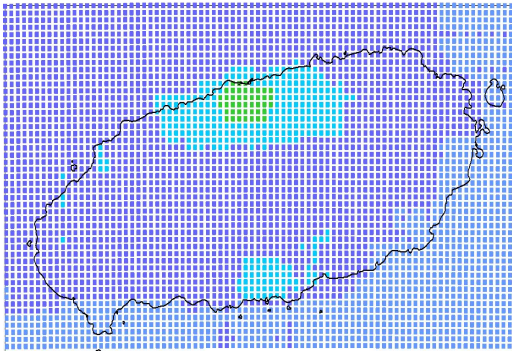
CASE2 16LST



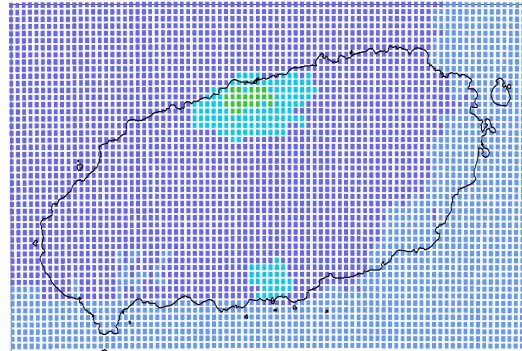
CASE2 17LST



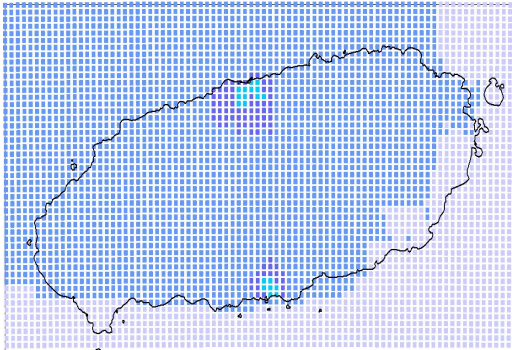
CASE2 18LST



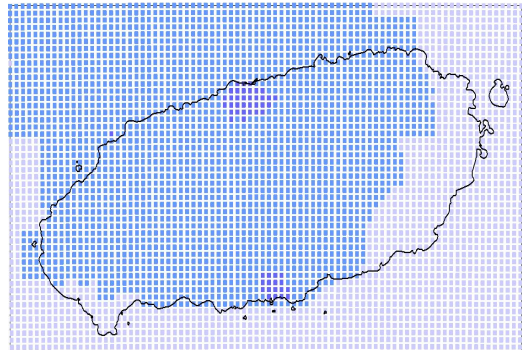
CASE2 19LST



CASE2 20LST



CASE2 21LST





## 감사의 글

준비한 시작은 어떤 형식으로든 끝이 있게 마련인가 봅니다. 끝이 없을 것 같았던 시간들이 이제 나에게는 소중한 추억과 인연으로 남을 것 같습니다. 그동안 지나왔던 많은 흔적들과 그 속에서 혼자서는 이를 수 없다는 것을 새삼 느껴봅니다.

논문이 완성되기 까지 저에게 많은 시간과 애정을 주셨던, 이기호 교수님, 늘 학문적인 분야에서는 많은 충고와 세밀한 검토를 통해 넓고 깊은 학문적 논리성, 깨달음을 얻었습니다. 사석에서는 삶의 현장의 애로사항을 공감하면서 조언을 해주셨던 많은 고마운 일들이 떠오릅니다. 정말 고맙고, 감사합니다. 그리고 간직하겠습니다. 대기실험실의 제일 큰 어른이신 허철구 교수님, 논문의 전체적인 짜임새를 논리정연하게 잡아주시고 좋은 논문이 되도록 많은 도움 주신데 대하여 감사드립니다.

논문의 체계적인 완성에 해박한 지식을 아낌없이 주신 조은일 교수님, 그리고 새로 부임하면서 시간도 없으신데 직접 많은 관심과 정보를 챙겨주신 송상근 교수님, 바쁜중에도 멀리서 저를 위해 아낌없이 달려와 체계적인 지도를 해주신, 하훈 과장님, 세분의 적극적인 지도와 격려로 논문을 완성할 수 있었습니다. 감사드립니다.

직접 논문 지도를 해주고 싶었다고 하셨던, 허목 교수님, 많은 격려, 감사합니다. 가까이서 늘 학업 걱정을 해주시고 조언을 많이 해주신, 감상규 교수님, 감사드립니다. 처음 뵈었지만 스스럼없이 챙겨주시고 격려해주신 김진근 교수님, 감사드립니다.

저에게는 어려운 대기모델링의 이론 및 실행 등 아낌없는 도움을 주신 도호곤 박사님, 고맙습니다. 산림의 형태학적 분류를 현장에서 조언해준 김대신 연구사님, 그리고 양영환 소장님께 고마운 마음 간직하겠습니다.

연구원에서 학업에 전념할 수 있도록 많은 배려와 아낌없는 격려를 해주신 김영주 원장님을 비롯하여 대기환경과에서 불편도 많았을 텐데 많은 조언과 격려를 해주신 오상실 과장님 그리고 조인숙 과장님 감사드립니다. 그리고 옆에서 많은 관심을 갖어 주시고 용기를 북돋아 주셨던, 모든 과장님들과 팀장님, 연구원 모든 직원분들의 따뜻한 격려, 감사드리고 간직하며 살겠습니다.

대기실험실에서 동고동락하면서 옆에서 챙겨준 대학원 후배들과 학부생들에게 고맙다는 말을 전하고 싶다. 그리고 모임을 통해 대기실험실 대학원 선후배님들의 격려, 감사드립니다.

오랫동안 옆에서 학업에 건강을 늘 걱정하셨던 어머니, 그리고 장모님, 이제 걱정 마시고, 건강 먼저 챙기세요! 그동안 걱정만 끼쳐 드려서 죄송합니다. 그리고 늘 학업과 건강 걱정을 해주셨던 형님들과 누님, 매형, 처남, 형수님, 채연엄마 그리고 우리 모든 조카들에게 고맙고, 약속을 지킬 수 있어서 다행입니다. 이제까지 버틸 수 있었던 힘은 사랑하는 우리 아들, 군찬이와 딸, 소연이의 든든한 지원이 있었기에 가능했고, 영원한 동반자 상희의 믿음과 변함없는 지원, 희생으로 가능하였습니다. 이제부터는 고마운 마음들을 실천으로 보답하며 살아가도록 하겠습니다.