

## 지리산 심원마을 소나무의 Monoterpene 방산 농도 변화

박미진<sup>1</sup> · 최원실<sup>2</sup> · 조민석<sup>2</sup> · 김주완<sup>2</sup> · 김재현<sup>2</sup> · 이영규<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>국립산림과학원 목재이용연구부 목재화학연구과, <sup>2</sup>서울대학교 농생명과학공동기기원

### Variations in Monoterpene Emissions from *Pinus densiflora* in Simwon Village at Jiri Mountain

Mi-Jin Park<sup>1</sup>, Won-Sil Choi<sup>2</sup>, Minseok Cho<sup>2</sup>, Juwan Kim<sup>2</sup>,  
Jaehyeon Kim<sup>2</sup> and Young-Kyu Lee<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Wood Chemistry, National Institute of Forest Science, Seoul 02455, Korea

<sup>2</sup>National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University,  
Seoul 08826, Korea

**요약:** 본 연구에서는 2014년 3월부터 11월까지 지리산 심원마을에서 enclosure chamber를 이용하여 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene과 숲 공기 중의 monoterpene의 농도 변화와 물질에 대해서 시계열 분석을 하였다. 소나무 잎과 가지에서 방산되는 주요 monoterpene 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -phellandrene,  $\beta$ -pinene으로 나타났다. monoterpene 방산량은 6월부터 증가하기 시작하여 8월에 가장 높은 농도를 나타낸 후 감소하는 경향을 나타냈다. 시간별 monoterpene 방산량은 13:00~14:00, 15:00~16:00, 09:00~10:00 순서로 높게 나타났고 온도가 증가함에 따라 monoterpene의 농도는 증가하였고 특히 20°C 이상에서 크게 증가하였다. 한편 숲 공기 중에 존재하는 monoterpene의 농도는 3월, 4월 증가해서 5월 최고점을 나타냈고 7월과 11월에 증가하는 경향을 나타냈다. 숲 공기 중 monoterpene의 주요 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene으로 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 물질과 차이가 있었다. 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 농도는 13:00~14:00, 15:00~16:00 순서로 높게 나타났으며 숲 공기 중에서는 09:00~10:00에 높았던 농도가 감소하면서 13:00~14:00 시간에 가장 낮은 농도를 나타냈으며 17:00~18:00이 가장 높은 농도를 나타냈다.

**Abstract:** In this research, monoterpene emissions were investigated from pine trees (*Pinus densiflora*) and in the forest air in Simwon village at the Jiri Mountain. Air samples from an enclosed chamber and pine forest air were collected using a Tenax TA Tube five times a day (at 09:00, 11:00, 13:00, 15:00, and 17:00) on 1 day per month from March to November 2014. Selected needles and branches from individual pine trees were enclosed for the measurement of their monoterpene emissions. The concentration and composition of emitted monoterpenes were analyzed in a time series. The major components of monoterpenes emitted from pine trees were  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -phellandrene, and  $\beta$ -pinene. Seasonal data showed that the concentration of monoterpenes emitted from pine trees began increasing in June and reached its peak in August, decreasing thereafter. In addition, seasonal emissions of monoterpenes were dependent on environmental factors such as temperature. The major species of monoterpenes in forest air were  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and camphene. The concentration of monoterpenes in forest air began rising from March to April and reached its peak in May; multiple peaks subsequently formed in July and November. Diurnal variation in monoterpenes decreased from 09:00–10:00, reaching a low and high at 13:00–14:00 and 17:00–18:00, respectively.

**Key words:** *Pinus densiflora*, monoterpene, enclosure chamber, forest air

## 서론

생활수준의 향상과 함께 삶의 질을 높이기 위한 관심이

커지면서 그 주요 대상을 자연에서 찾고자 하는 경우가 증가하고 있다. 이에 따라 산림이 지닌 인간 건강증진 및 질병치유를 위해 조성된 공간을 치유의 숲으로 정의하고 산림치유 효과를 높이고자 하고 있다. 산림치유는 향기, 경관 등 자연의 다양한 요소를 활용하여 인체의 면역력을 높이고 건강을 증진시키는 활동으로 정의되어 있다(Jo et al., 2020).

여러 가지 산림치유 요소들 중에서 식물이 방산하는 휘

\* Corresponding author

E-mail: woodlee9@snu.ac.kr

ORCID

Young-Kyu Lee  <https://orcid.org/0000-0002-3133-8050>

발성물질인 피톤치드(phytoncide)는 다른 식물에 대한 성장저해작용, 곤충이나 동물로부터 줄기나 잎을 보호하기 위한 섭식저해작용, 곤충이나 미생물에 대하여 기피·유인·살충·살균작용 등 식물을 방어하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Kang and Kim, 2012). 피톤치드의 주요 성분은 monoterpene, sesquiterpen, diterpene 등 terpene 화합물로 이루어져 있지만 대기 중으로 식물에서 방산되는 피톤치드의 주요 물질은 monoterpene으로 구성되어 있다.

국내에서 피톤치드를 아로마 요법으로 활용한 연구에는 인체의 항산화 지수변화(Min and Kim, 2019), 아토피 피부염 완화 효과(Lee et al., 2010), 스트레스 점수 감소(Choi et al., 2016), 교감신경계 및 부교감신경계 활성화 변화에 대한 연구가 보고되었다(Kim et al., 2012).

수목에서 피톤치드를 추출하여 정유 형태로 활용한 연구에는 아토피 피부염완화를 위해 의류에 적용한 연구(Kim, 2015), 연고 형태로 제작하여 아토피피부염 완화효과 연구(Kim et al., 2010), 구강 내 항균 효과(Auh et al., 2009), 항진균(Kim et al., 2016), 항산화 활성(Park et al., 2008)에 대한 연구 등이 있었다. 또한 산림 내 피톤치드의 발생은 수목생장, 광환경, 임령 등 임분 특성과 밀접한 관계가 있으며, 임분 특성과 관련한 인자는 조림 및 무육단계에서 임분밀도 조절을 통하여 변화시킬 수 있을 것으로 나타났다(Jo et al., 2018).

이렇게 산림육의 효과와 피톤치드의 작용에 대한 긍정적인 효능이 알려지면서 산림이 인간 건강에 미치는 영향에 대한 연구가 산림 분야를 넘어 넘어 의학, 심리학 등의 분야로 점점 확대되어 가고 있으며 숲공기질의 청정성과 숲에 존재하는 피톤치드 성분에 대한 관심도 높아지고 있다.

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 상온 및 상압에서 대기 중으로 가스형태로 쉽게 휘발되는 탄화수소화합물이며 VOCs는 인위적인 배출원에서 배출되는 인위기원 VOCs(Anthropogenic VOCs, AVOCs)와 자연 발생원에서 배출되는 자연기원 VOCs(Natural VOCs, NVOCs)로 구분할 수 있다. NVOCs 중 식물체에서 isoprene, monoterpene, sesquiterpene과 같은 화합물들 형태로 방산되는 VOCs를 총칭하여 생물유래 휘발성유기합물 BVOCs(Biogenic Volatile Organic Compounds)로 구분하고 있다.

2000년에 배출된 BVOCs의 총량은 약  $1 \text{ Pg}(10^{15} \text{ g})$ 으로 BVOCs 중에는 isoprene 53%, monoterpene 16%와 기타 반응성 VOCs 31%으로 이루어져 있으며 배출량은 AVOCs보다 약 10배 정도 많은 것으로 추정된다(Guenther et al., 1995, 2012; Simpson et al., 1999).

국내에서 BVOCs의 배출량은 총 431,000 톤/년으로 AVOCs의 배출량(723,000 톤/년)의 약 60% 정도가 배출되

는 것으로 추정하고 있다(Lee et al., 2014). 2019 한국임업 통계연보에 따르면 우리나라 산림면적은 2018년 6,306,000 ha로 전체면적의 약 63%가 산림지역인 상황이지만 자연적 발생에 의한 BVOCs량에 대한 정보는 미흡하다. 또한 국내에서의 배출량 산정작업에서는 미국 EPA에서 제공하는 배출계수를 적용하여 우리나라의 실제적인 생육환경여건이 반영된 배출계수가 아닌 외국의 자료들을 적용하여 BVOCs 배출을 산정함으로써 우리의 현실에 대한 정확한 평가를 하는데 한계가 있다(Lee et al., 2014). 그러므로 피톤치드의 대표적인 물질인 monoterpene의 방산 농도를 정확하게 파악하기 위해서는 지역에 분포하고 있는 식생종류별로 배출속도 및 엽생체량 등에 대한 정확한 자료를 얻는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 대표적인 침엽수 수종이며 피톤치드 발생과 관련이 높다고 보고된 소나무를 대상으로 3월~11월 수목에서 방산되는 피톤치드의 주요 성분인 monoterpene 농도 변화와 주변 산림의 숲 공기 중 monoterpene 농도를 비교하였고, 이를 기반으로 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 물질과 숲 공기 중에 검출되는 monoterpene 물질을 분석하였다.

## 재료 및 방법

### 1. Monoterpene 포집 장소 및 일정

본 연구에서는 침엽수 앞에서 방출되는 monoterpene 농도를 측정하기 위하여 가장 우선적으로 고려한 사항은 산업단지, 대도시, 교통수단 등에서 발생하는 AVOCs 영향의 최소화였다. 따라서 이와 같은 조건에 부합한 지역으로 지리산 국립공원 내 해발 고도 약 800 m에 위치한 심원마을에서 수고 약 5 m 정도인 소나무(*Pinus densiflora*)를 선정하였다. 휘발성분 포집은 2014년 3월부터 2014년 11월 까지 1회/월 수행되었다. 12월, 1월, 2월은 심원마을에 내린 눈으로 현장 접근 어려움과 영하권 기온으로 인한 일부 포집펌프 오작동 등으로 제외되었다. 하루 중 포집시간은 방문객의 방문가능 시간을 고려하여 9:00부터 18:00까지 2시간 간격으로 enclosure chamber를 사용하여 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene과 인근 산림지역 숲에서 monoterpene 농도 분석을 위한 휘발성분 포집을 동시에 진행하였다.

### 2. Enclosure chamber 실험장치

본 연구에서는 산림 현장에서 자연환경 조건에서 방산되는 monoterpene을 분석하기 위하여 static chamber system을 보완하여 자체 제작한 enclosure chamber를 사용하였다. Chamber 크기는  $60 \times 60 \times 80 \text{ cm}$  크기로(288 L) 제작하여 어린 묘목이 아닌 20년 이상 된 수종의 나뭇잎과 가



Figure 1. Enclosure chamber system for monoterpene sampling.

지를 포함할 때 나뭇잎이 chamber에 접촉되지 않을 정도의 크기로 제작 하였으며 알루미늄 재질로 외형 지지대를 제작하였고 햇빛 투과와 재료에서 방출되는 AVOCs의 영향을 줄이기 위해서 선상저밀도 폴리에틸렌(LLD-PE) 재질의 음식포장용 랩을 이용하여 6면을 밀폐를 시켰다. 현장에서 enclosure chamber를 사용한 휘발성분 포집 사진을 Figure 1에 나타냈다.

Chamber 운영 방식은 1시간 개방, 30분 밀폐 하여 안정화 실시 후 30분 동안 휘발성분 포집을 실시하는 절차로 9:00 chamber 밀폐 후 30분 유지, 밀폐상태에서 9:30~10:00 휘발성분 포집, 10:00~11:00 chamber 개방의 순서로 9:00~10:00, 11:00~12:00, 13:00~14:00, 15:00~16:00, 17:00~18:00 시간대별로 각각 2개, 5회/1일 휘발성분 포집을 실시하였다. 선정된 수목의 잎과 가지는 지상으로부터 약 1.5 m 높이로 위치한 것으로 잎을 수거하지 않고 매달 동일한 잎과 가지 위치에서 포집하였다.

숲 공기는 chamber를 설치한 소나무 인근에서 매월 동일한 지점에서 삼각대를 이용하여 1.2~1.5 m 높이에서 chamber 휘발성분 포집 시간과 동일하게 9:00~10:00, 11:00~12:00, 13:00~14:00, 15:00~16:00, 17:00~18:00 시간대별로 각각 3개, 5회/1일 휘발성분 포집을 실시하였다.

### 3. Monoterpene 포집 및 분석 방법

본 연구에서 사용한 monoterpene 물질은 소나무에서 추출한 정유 성분을 분석한 논문(Song, 1994; Song and Kim 1994; Hong et al., 2004; Kim et al., 2010)을 기준으로 약

40여종의 terpene 성분들 중에서 함유량이 높아 기체시료를 포집하여 정량분석 가능성이 높은 monoterpene 13종류를 선별하여 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 물질로 한정하였다.

Monoterpene 분석 방법은 실내공기질공정시험기준의 실내 및 건축자재에서 방출되는 휘발성유기화합물 측정 방법-고체흡착관과 기체크로마토그래프-MS/FID법(ES 02602.1b)을 이용하였다. 휘발성분 포집에 사용된 Tenax TA 흡착관(Supelco, USA)은 사용 전 흡착관 컨디셔닝(APK1200, KNR, Korea)를 이용하여 300°C에서 4시간 컨디셔닝 실시 후 사용하였다.

Chamber를 이용한 잎과 가지의 monoterpene 시료는 Tenax TA 흡착관과 시료채취펌프(MP-Σ30, SIBATA, Japan) 사용하여 100 mL/min의 유속으로 30 min 동안 3 L 포집하였고 숲 공기질은 150 mL/min의 유속으로 60 min 동안 9 L 포집하였다.

Monoterpene 표준물질(CAN-Terp-Mix1&2, SPEX Certiprep, USA)을 사용한 흡착관 제조는 표준물질 흡착장치(CT1100, CHEMTEKINS, Korea)를 이용하여 200°C에서 고순도 He gas 100 mL/min 유속인 상태로 액체 표준물질이 기화될 수 있는 조건에서 농도별로 제조하였다. 13종류 monoterpene 표준물질과 enclosure chamber와 숲에서 휘발성 성분을 포집한 흡착관은 열탈착-GC/MS(Tubomatrix 350-Clarus 680/Clarus SQ8T, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 selected ion monitoring(SIM) mode로 분석하였다. 정량 분석에 사용된 monoterpene 13종류 표준물질과 작성된 검량선 결과를 Table 1에 나타냈다.

**Table 1. Standard calibration for determination and comparison of monoterpene compound detection in enclosure chamber and forest air.**

Compound	Purity (%)	Standard calibration curve		Comparison of monoterpene compound detection	
		Regression equation	Correlation coefficient( $r^2$ )	Enclosure chamber air (n=90)	Forest air (n=135)
$\alpha$ -Pinene	98.0	$y=3297x + 2785$	0.999	◎	◎
$\beta$ -Pinene	94.0	$y=2284x + 1491$	0.999	◎	◐
$\beta$ -Phellanderene	95.0	$y=3641x + 2617$	0.999	◎	◐
Chemphene	95.0	$y=57x + 49$	0.998	◐	◐
$\beta$ -Myrcene	95.0	$y=4878x + 3348$	0.998	◐	◐
di-Limonene	97.0	$y=5784x + 3591$	0.997	◐	◐
Terpinolene	85.0	$y=4570x + 3182$	0.999	◐	●
Sabinene	80.0	$y=3659x + 4357$	0.999	◐	●
3-Carene	99.0	$y=3125x + 3084$	0.999	●	◐
Camphor	96.0	$y=12413x + 11387$	0.999	●	◐
Terpineol	93.1	$y=2720x + 254$	0.999	●	●
$\alpha$ -terpinene	95.0	$y=6642x + 4840$	0.997	●	●
r-Terpinene	85.0	$y=5247x + 2419$	0.998	●	●

Note

n : means that sample amount

◎: means that this compound was always detected during sampling period

◐: means that this compound was sometimes detected during sampling period

●: means that this compound was never detected during sampling period

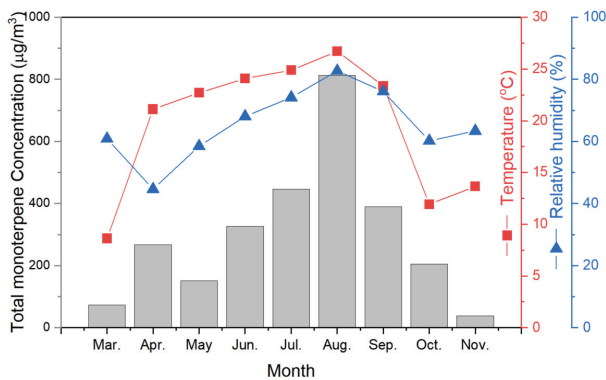
### 결과 및 고찰

#### 1. Monoterpene의 월별(3월~11월) 농도 변화

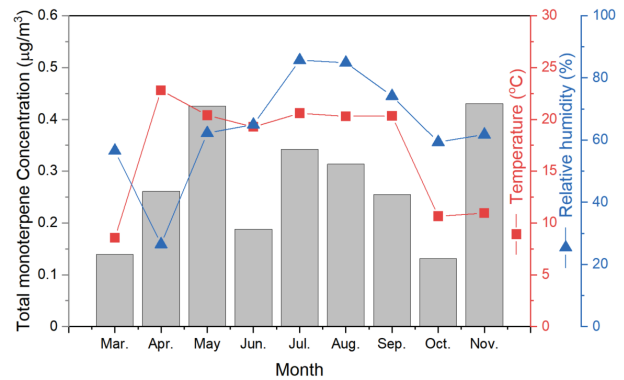
Figure 2는 enclosure chamber를 이용하여 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 농도변화와 chamber 내부의 온도와 상대습도를 나타냈다. Monoterpene 농도는 4월에 5월과 비교할 때 상대적으로 높은 농도를 나타냈고 5월부터 8월까지 상승하는 경향을 나타냈다. 8월 평균 농

도는  $807 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정 기간 중 가장 높은 농도를 나타내고 감소하였다. 또한 8월의 monoterpene 농도 범위는  $84.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  부터  $1,053 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상대적으로 가장 넓은 범위를 나타냈다. 최저 평균농도는 11월  $35.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였고 농도 범위는  $23.0 \sim 51.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다.

Chamber 내부의 온도와 상대습도 변화는 3월을 제외하고는 증가와 감소하는 경향이 유사하게 나타났고 온도와 상대습도가 가장 높게 나타난 8월에 monoterpene의 농도



**Figure 2. Total concentration of monoterpenes, temperature and relative humidity in the air of the enclosure chamber containing needles and branches of *Pinus densiflora*.**



**Figure 3. Total concentration of monoterpenes, temperature and relative humidity in the air of surrounding pine forest at Jiri mountain.**

도 가장 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 monoterpene은 온도 의존성이 높아 여름에 피톤치드 농도가 증가한다고 보고한 기존 연구와 유사한 경향을 나타냈다. Kim and Lee(2010)은 dynamic flow through chamber(원통형 50 cm × 20 cm)를 이용하여 제주도 지역 침엽수 잎과 가지를 대상으로 BVOCs 배출량을 측정하고 실측된 monoterpene 배출속도는 기온이 높은 여름철에 높고 기온이 낮은 겨울철에 가장 낮은 것으로 나타났다. 실측된 monoterpene 배출속도를 잎 온도 30°C인 표준 상태로 환산해 보면 여름보다는 오히려 봄철에 배출 속도가 가장 크고 다음으로 여름, 가을, 겨울철의 순으로 나타난다고 보고 했다. 이와 같이 표준상태에서의 배출속도가 여름철보다 봄철이 높게 나타나는 것은 봄철에 타 계절보다 침엽수의 성장속도가 활발하기 때문인 것으로 추정된다고 보고했다. 본 연구에서는 5월 보다 낮은 온도 상태였지만 4월에 monoterpene 농도가 높게 나타난 이유는 봄철 소나무의 성장속도와 관련 있었다.

Figure 3은 enclosure chamber가 설치된 인근 숲에서 공기 중 monoterpene 농도와 온도 및 상대습도를 나타냈다. 온도의 월별 분포는 3월 8.6 ± 1.2°C, 4월~9월 20.6 ± 2.1°C, 10월~11월 10.8 ± 2.0°C로 나타났다. 상대습도는 3월~11월 평균 64.1 ± 17.3%로 나타났다. 해발고도가 높은 심원마을 혼합림의 온도와 습도 환경은 상대적으로 편차가 적었다. 특히 온도는 계절 구분에 따라 차이가 크게 나타나지 않았다.

비교적 변화의 폭이 적었던 온도와 습도 환경에서 monoterpene 농도는 월별 변화량이 나타났다. 5월 0.44 µg/m³, 11월 0.43 µg/m³으로 가장 높은 농도를 나타냈으며 7월과 8월 여름철 농도는 0.34 µg/m³, 0.31 µg/m³로 나타났

다. monoterpene의 농도 변화는 봄에 첫 번째 피크를 나타내고 감소하다가 여름에 두 번째 피크 후 초겨울에 세 번째 피크를 나타내고 있다. 이와 같이 침엽수 수종에서 방산되는 monoterpene의 농도가 봄과 가을에 증가하는 경향은 기존연구에서도 보고되고 있다. Kang and Kim(2012)은 잣나무 숲에서 5월~11월까지 일출, 남중, 일몰 시간에 포집한 공기에서 피톤치드를 분석한 결과 유사한 경향을 나타냈다.

2. 숲 공기 중 monoterpene 농도 변화

소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 물질과 숲 공기에 존재하는 monoterpene 물질의 검출 빈도를 Table 1에 나타냈다. 총 13개의 물질을 분석한 결과 소나무 잎과 가지에서 8개의 물질이, 숲 공기 중에서도 8개의 물질이 검출되었지만 물질 종류와 검출 빈도에서는 차이가 나타났다. 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 중에서 3월부터 11월 까지 모든 측정 기간에 걸쳐서 검출된 물질은 α-pinene, β-pinene, β-phellanderene 이었지만 숲 공기 중에서는 α-pinene만 전기간에 검출 되었다. Camphene, β-myrcene, dl-limonene은 소나무 잎과 가지에서 방산되는 시료와 숲 공기에서 모두 부분적으로 검출되었다. Terpinolene, sabinene은 소나무 잎과 가지에서 방산되는 시료에서는 부분적으로 검출되었지만 숲 공기 중에서는 검출되지 않았다. 반면에 3-carene과 camphor는 숲 공기 중에서만 검출되었다.

소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 물질과 숲 공기에 존재하는 monoterpene 물질 농도를 각각 Figure 4와 Figure 5에 나타냈다. 소나무 잎에서는 α-pinene이 측정 기간 동안 모두 방산되었으며 주요 물질인 β-pinene, β

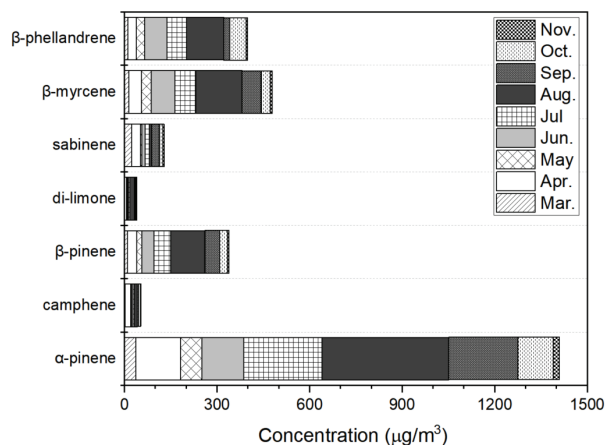


Figure 4. Monoterpene concentration emitted from needles and branches of *pinus densiflora* in the enclosure chamber during the period from April to November.

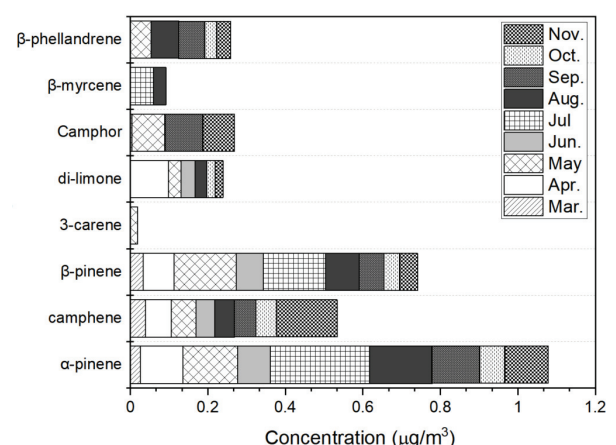


Figure 5. Monoterpene concentration in pine forest air at Jiri mountain during the period from April to November.

-phellanderene,  $\beta$ -myrcene과 함께 모두 8월에 가장 높은 방산 농도를 나타냈다(Figure 4). 따라서 소나무에서 방산되는 주요 monoterpene은 온도 의존성이 높은 것으로 나타났다. 반면에 숲 공기 중의 주요 monoterpene 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene 으로 분석되었으며  $\alpha$ -pinene은 6월 최고 농도를 나타냈고 4월~5월과 11월에 농도가 증가하는 결과를 나타냈다.  $\beta$ -pinene은 4월~5월 농도 증가, camphene은 11월에 농도가 증가하는 결과를 나타냈다. 또한  $\beta$ -myrcene 소나무 앞에서 방산되는 주요 물질로 나타났지만 숲 공기에는 7월과 9월에만 낮은 농도로 검출되었으며 camphor는 소나무 앞에서는 검출되지 않았지만 숲 공기 중에서는 6월, 9월 11월에 검출되었다. 소나무 잎과 가지에서 방산 농도가 매우 낮았던 terpinolene은 숲 공기에서는 검출되지 않았다. 따라서 검출 빈도와 농도를 고려할 때 소나무 앞에서 방산되는 주요 monoterpene 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -phellandrene,  $\beta$ -pinene인 것으로 나타났다. Son et al.(2012)은 3~5년생 소나무 묘목을 대상으로 80 L 테들러 백 chamber를 이용하여 PAR (Photosynthetically Active Radiation)에 따른 BVOCs 배출 특성 결과 monoterpene의 구성비는  $\alpha$ -pinene(31.6%),  $\beta$ -phellandrene(30.8%), myrcene(14%) 순으로 배출이 이루어졌다고 보고하였다. Lim et al.(2008)은 20 L 테들러백을 이용하여 zero air를 순환시키는 chamber 방법으로 각각 2개의 지역에서 소나무에서 계절별 방출되는 monoterpene을 분석한 결과 봄과 가을에서는  $\alpha$ -pinene, myrcene,  $\beta$ -phellandrene이 전체 monoterpene에서 약 80% 이상 차지하는 것으로 보고하여 본 연구에서도 주요물질은 동일하게 나타났다. 또한 측정 지역에 따라 겨울 주요 성분은 각각 *dl*-limonene,  $\alpha$ -pinene으로 지역별로 다르게 나타났으며, 여름 주요 성분도 지역마다 차이가 있는 것으로 보고하였다.

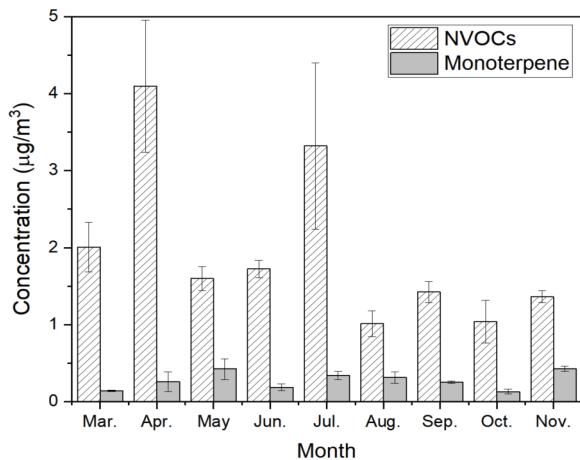


Figure 6. Comparison of NVOCs and total monoterpene concentration in pine forest air at Jiri mountain.

숲에는 다양한 종류의 수목과 하층식생 그리고 토양으로 구성되어 있다. 따라서 삼림욕 및 치유의 숲 인자인 피톤치드는 monoterpene, sesquiterpene 등이 포함되어 있다. 분자량이 높은 sesquiterpene은 수목 내에는 존재하지만 잎을 통해서 방산되기 어려워서 숲 공기 중에서 검출되는 종류와 농도가 낮다. 반면에 하층식생 및 토양에서 기원하는 benzaldehyde는 숲 공기 중에 monoterpene과 비교할 때 높은 농도로 존재한다. 따라서 일반적으로 숲 공기를 포함한 산림대기 분석 시 피톤치드 농도, NVOCs 농도, BVOCs 농도를 분석할 때 포함되고 있다(Kang and Kim, 2012; Jo et al., 2018). 숲 공기 중에서 monoterpene과 benzaldehyde를 포함한 농도를 VOCs 분류 정의에 따라 NVOCs 표기하여 monoterpene 농도와 비교한 결과를 Figure 6에 나타냈다. 숲 공기 중에서 NVOCs 농도는 4월과 7월 순으로 높게 측정되었으며 농도 범위도 넓게 나타났다. 4월에는 초본 식물의 생장이 빠르게 진행되기 때문에 NVOCs 농도가 증가하였으며 7월에는 온도 의존성이 높은 benzaldehyde의 농도 증가가 주요 원인 판단된다. 이와 같이 benzaldehyde가 포함된 숲의 NVOCs 농도는 monoterpene 농도와 다르게 나타났다.

### 3. Monoterpene의 시간별(09시~18시) 농도 변화

Figure 7은 3월~11월까지 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 농도를 시간에 따라 나타내었다. 3월부터 11월 측정 기간 중 13:00~14:00 시간대에서 659  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 평균 농도를 나타냈으며 농도 범위는 최저 농도 3월 29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 최고 농도 8월 1053  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 넓게 나타났다. 그 다음 높은 농도를 나타낸 시간대는 15:00~16:00 시간대로 평균농도는 338  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났으며 농도 범위는 최저 농도 11월 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 최고 농도는 7월 997  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

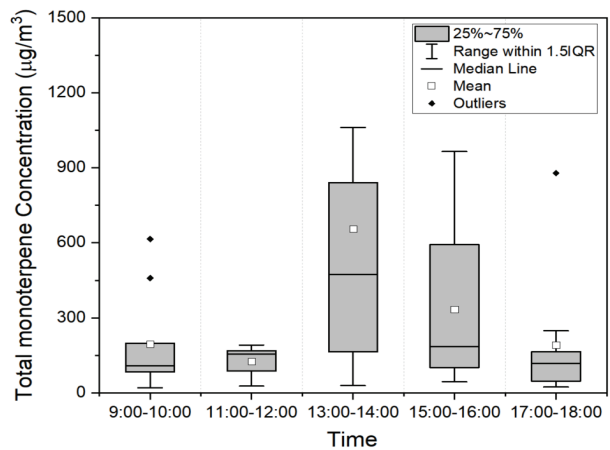


Figure 7. Diurnal variation of total monoterpene emission from needles and branches of *Pinus densiflora* in the enclosure chamber.

로 나타났다. 09:00~10:00와 17:00~18:00 시간대의 평균 농도는 각각  $198 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $194 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷했다. 이와 같은 경향은 dynamic flow through chamber를 이용하여 제주도 지역 침엽수 잎과 가지를 대상으로 monoterpene 배출량을 분석한 결과 기온이 가장 높은 시간대인 13시~14시에 가장 높은 배출속도를 보였으며 오후시간대로 갈수록 배출 속도가 낮아지고 야간에 까지 비슷한 강하율로 감소한 결과와 유사한 경향을 나타냈다(Kim and Lee, 2010).

Figure 8은 숲 공기 중 monoterpene 농도를 시간에 따라 나타냈다. 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 농도와 달리 09:00~10:00에 높았던 농도가 감소하면서 13:00~14:00 시간에 가장 낮은 농도를 나타냈으며 17:00~18:00이 가장 높은 농도를 나타냈다. Kim et al.(2014) 대관령 소나무림에서 봄철(3월에서 5월까지) NVOC의 일중 농도 특성을 확인해 본 결과 주요 성분으로는  $\alpha$ -pinene, camphor, d-limonene, camphene 으로 구성되어 있으며 하루 중 농도는 남중(12:20), 일출(05:30), 일몰(18:40)의 순으로 높아졌다고 보고하였다. 본 연구와 주요 성분은 유사했으나 하루 중 농도 변화는 차이가 있었다.

Jo et al.(2018)은 포천시 산림과학원 연구시험림에서 monoterpene, sesquiterpene, benzaldehyde을 포함한 NVOCs 농도를 잣나무의 임분밀도별 분석한 결과 봄철 500 본/ha 숲은  $17 > 9 > 13 > 15 > 11$ 시, 600 본/ha 숲은  $11 > 9 > 13 > 15 > 17$ 시, 700 본/ha는 숲은  $13 > 15 > 17 > 11 > 9$ 시로 일정한 농도 변화 경향을 찾기 어려웠지만 여름과 겨울에는 09:00~10:00를 포함한 오전 시간에 가을에는 17:00~18:00에 높은 농도를 나타냈다고 보고하여 본 연구와 유사한 경향을 보였다. 국립환경과학원(NIER, 2013)은 태화산 BVOCs 관측 타워에서 실시간으로 monoterpene

농도를 측정된 결과 17:00 부터 증가하여 06:00에 약 15 m canopy 아래에서 최고 농도가 관측 되었다. 이와 같은 이유에 대해서 침엽수는 광합성을 하면 BVOCs 물질을 바로 배출되지 않고 잎에 머금고 있다가 늦은 오후부터 배출하여 밤 동안에도 계속 배출되는 특성이 있으며 이러한 침엽수의 배출 특성과 atmospheric boundary layer(ABL) 높이 차이에 의해 monoterpenes은 저녁부터 농도가 높아져 밤에 최고 농도를 보인다는 Laffineur et al.(2011)의 연구결과를 인용하여 설명했다.

#### 4. 온도에 따른 monoterpene 방산 농도 변화

Figure 9는 chamber 내부온도와 monoterpene 농도의 상관관계를 나타냈다. Chamber 내부의 온도가 증가하면 monoterpene의 방산량도 증가하였고 특히 20°C 이상에서 방산량의 증가 폭이 더 크게 나타났다. Kivimäenpää et al.(2016)은 Scots pine 수종에서 온도 상승에 따라 광합성의 증가와 수지구의 활성화되어 monoterpenes, oxygenated monoterpenes, sesquiterpenes의 배출량이 증가되는 것으로 보고했다.

국립환경과학원(NIER, 2014)은 태화산 학술림 대기관측 타워에서 실시간 BVOCs 농도 측정결과 monoterpene의 농도는 나무의 잎이 왕성하게 자라기 시작하는 4월에 가장 높았고 시간대별 기온과 관련된 특성은 광합성이 활발한 늦은 오후보다는 새벽 시간대의 농도가 높은 결과를 보였고 terpene이 합성된 후 잎의 수지구(resin duct)에 저장되어 있다가 각 물질의 증기압과 확산능력에 의해 온도에 따라 배출되기 때문에 terpene은 수종별 차이는 있지만 일반적으로 온도에 민감한 영향을 받고 PAR (Photosynthetically Active Radiation)에 대해서는 독립적인

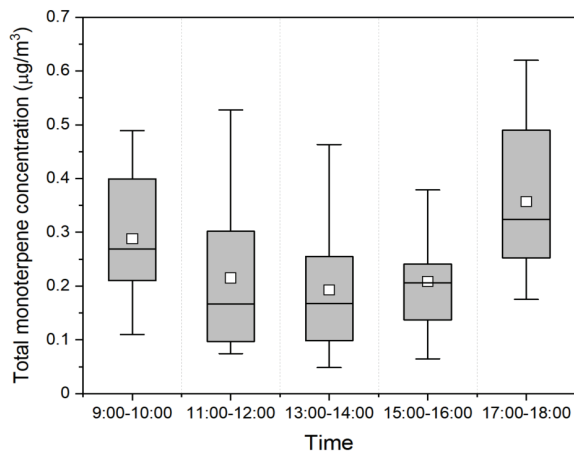


Figure 8. Diurnal variation of total monoterpene concentration in pine forest air at Jiri mountain.

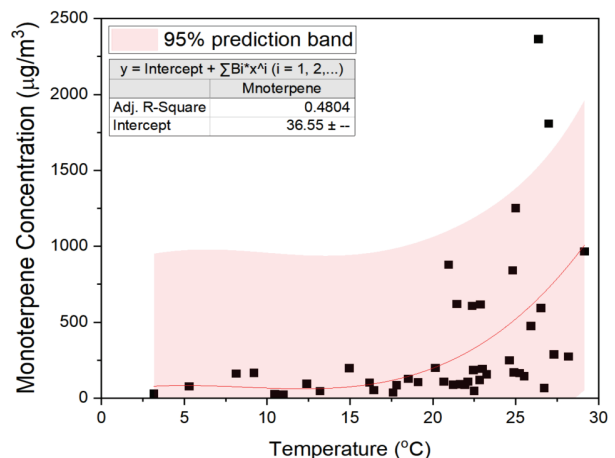


Figure 9. Statistical correlation between total monoterpene concentration and temperature in the enclosure chamber experiment during the period from April to November.

것으로 보고 했다. 또한 Tarvainen et al.(2005)은 monoterpene의 배출 농도는 잎 온도에 의존적인 것으로 보고했다. 따라서 monoterpene을 포함한 NVOCs는 생리적인 관점에서 식물체내의 온도상승으로 인해 배출되고 생리화학적 관점에서는 잎의 기공 개폐에 따른 식물자체의 동화작용 영향으로 외부로 배출된다. 이와 같은 이유로 숲 공기 중 monoterpene의 농도는 월간 및 일일 변화에 연결된다.

한편 Ren et al.(2010)은 15~30℃에서 온도가 상승함에 따라 BVOCs 농도가 증가했으며 배출 속도는 온도에 따라 다르지만 온도가 30℃를 초과하면 배출 속도가 감소하는 경향이 나타나는 것으로 보고했다. 본 연구에서는 chamber 내부의 온도가 30℃를 초과하는 경우가 없어서 감소되는 지점이 확인되지는 않았다.

## 결론

본 연구에서는 2014년 3월부터 11월까지 지리산 심원마을에서 enclosure chamber를 이용하여 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene과 숲 공기 중의 monoterpene의 농도 변화를 월별(3월~11월), 시간별(09시~18시)로 분석하였다.

소나무 잎과 가지에서 방산되는 주요 monoterpene 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -myrcene,  $\beta$ -phellandrene,  $\beta$ -pinene으로 나타났다. 월별 monoterpene 방산량은 6월부터 증가하기 시작하여 8월에 가장 높은 농도를 나타낸 후 감소하는 경향을 나타냈다. 시간별 monoterpene 방산량은 13:00~14:00, 15:00~16:00, 09:00~10:00 시간대 순서로 높은 평균 농도를 나타냈고 온도가 증가함에 따라 monoterpene의 방산도 증가하였고 특히 20℃ 이상에서 방산량의 증가 폭이 더 크게 나타났다. 한편 숲 공기 중에 존재하는 monoterpene의 농도는 3월, 4월 증가해서 5월 최고점 이후 감소 7월 상승 후 감소하다가 11월 증가하는 경향을 나타냈다. 숲 공기 중 monoterpene의 주요 물질은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene으로 나타났다. 월별 검출되는 monoterpene의 종류와 농도에서 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene과는 차이가 나타났다. 소나무 잎과 가지에서 방산되는 monoterpene 농도는 13:00~14:00, 15:00~16:00 순서로 높게 나타났으며 숲 공기 중에서는 09:00~10:00에 높았던 농도가 감소하면서 13:00~14:00 시간에 가장 낮은 농도를 나타냈으며 17:00~18:00이 가장 높은 농도를 나타냈다. 숲 공기 중의 monoterpene의 농도 변화는 봄철에는 수목과 식물들의 성장에 따른 monoterpene의 방산량이 증가하며 여름철에는 일사량과 기온의 상승으로 식물의 활성도가 커져 monoterpene 방산량은 증가 하지만 광화학반응, 대류, 확산 및 분해에 의해 대기농도가 감소하는 것으로 나타나며, 겨울철에는 대기가 안정화되어 monoterpene의 방산량은 감소하지만 숲 공기 중의 농도는 증가하는 것으로 생각된다.

## References

- Auh, Q.-S., Hong, J.-P. and Chun, Y.-H. 2009. Antibacterial effect on oral normal flora of phytoncide from *Chamaecyparis Obtusa*. Journal of Oral Medicine and Pain 34(4): 353-362.
- Choi, J.-W., Park, J.-S., Jung, H.-Y., Park, J.-S. and Kang, S.-G. 2016. Phytoncide aroma inhalation and exercise combination therapy mood state, college life stress and sleep of college students. Journal of Digital Convergence 14(12): 633-644.
- Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C. and Graedel, T. 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. Journal of Geophysical research Atmospheres 100(D5): 8873-8892 .
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T. and Emmons, L.K. 2012. The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. Geoscientific Model Development 5(6): 1503-1560.
- Hong, E.-J., Na, K.-J., Choi, I.-G., Choi, K.-C. and Jeung E.-B. 2004. Antibacterial and antifungal effects of essential oils from coniferous trees. Biological & Pharmaceutical Bulletin 27(6) 863-866.
- Jo, Y., Park, S., Jeong, M., Lee, J., Yoo, R., Kim, C. and Lee, S. 2018. Analysis of phytoncide concentration and micrometeorology factors by *Pinus Koraiensis* stand density. Journal of Environmental Health Sciences 44(3): 205-216.
- Kang, D.J. and Kim, K.W. 2012, Effects of temperature and wind velocity on phytoncide concentration in Korean pine (*Pinus Koraiensis*) forest. Journal of People Plants and Environment 15(1): 15-20.
- Kim, C.-G., Cho, M.-K. and Kim, J.-I. 2012. Effects of phytoncide aromatherapy on stress, symptoms of stress and heart rate variability among nursing students. Journal of Korean Biological Nursing Science 14(4): 249-257.
- Kim, E.H. 2015. Effects of phytoncide-containing cotton fabrics on the development of atopic dermatitis. Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists 52(6): 388-395.
- Kim, G.-Y., Jeon, H.-P. and Chin, C.-H. 2010. A Study on the atopic dermatitis Clinical Trial-make use of J&H Ato-care Super Barrier Sto-serum-. Korean Journal of



- Aesthetic Society 8(2): 1-12.
- Kim, G., Kwon, C., Yeom, D., Joung, D., Choi, Y. and Park, B.-J. 2014. Relationship between NVOCs concentration and Korean Red Pine (*Pinus densiflora* S. et Z.) forest environment in spring season. Journal of Korean Forest Society 103(3): 483-489.
- Kim, H.-C. and Lee, K.-H. 2010. A study on emission rates of VOCs from conifers at Jeju Island. Journal of the Environmental Sciences 19(5): 627-637.
- Kim, S.-H., Lee S.-Y., Cho S.-M., Hong, C.-Y., Prak, M.-J. and Choi, I.-G. 2016. Evaluation on anti-fungal activity and synergy effects of essential oil and their constituents from *Abies holophylla*. Journal of the Korean Wood Science and Technology 44(1): 113-123.
- Kim, Y.J., Cho, B.J., Ko, M.S., Jung, J.M., Kim, H.R., Song, H.S., Lee, J.Y., Sim, S.S. and Kim, C.J. 2010. Anti-oxidant and anti-aging activities of essential oils of *Pinus densiflora* needles and twigs. Yakhak Hoeji 54(4): 215-225.
- Kivimäenpää, M., Ghimire, R.P., Sutinen, S., Häikiö, E., Kasurinen, A. and Holopainen T. 2016. Increases in volatile organic compound emissions of scots pine in response to elevated ozone and warming are modified by herbivory and soil nitrogen availability. European Journal of Forest Research 135(2): 343-360.
- Laffineur, Q., Aubinet, M., Schoon, N., Amelynck, C., Müller, J.-F., Dewulf, J., Van Langenhove, H., Steppe, K., Simpraga, M. and Heinesch, B. 2011. Isoprene and monoterpene emissions from a mixed temperate forest. Atmospheric Environment 45(18): 3157-3168.
- Lim, J.-H., Kim, J.-C., Kim, K.-J., Son Y.-S., Sunwoo, Y., Han, J.-S. and Han, J.-S. 2008. Seasonal variations of monoterpene emissions from *Pinus densiflora* in East Asia. Chemosphere 73(4): 470-478.
- Lee, K.-H., Kim, H.-C. and Hu, C.-G. 2014. A study on the estimation of BVOCs emission in Jeju Island (1). Journal of Environmental Science International 23(12): 2057-2069
- Lee, S., Ahn, K., Lee, K., Kwon, H., Cho, H. and Kim, J. 2010. The influence of national park healing camp on patients with atopic dermatitis. Journal of the Korean Institute of Forest Recreation 14(2): 45-50.
- Min, J.U. and Kim, S. 2019. Effects of phytoncide-rich indoor exercise on cardiovascular index, stress and antioxidant capacity changes. Journal of Sport and Leisure Studies 77: 487-496.
- National Institute of Environmental Research (NIER). 2013. Studies on effect of BVOCs on ozone and organic aerosols(III).
- National Institute of Environmental Research (NIER). 2014. The study on the emission and deposition of BVOCs using eddy covariance in the trees.
- Park, M.-J., Choi, W.-S., Min, B.-C., Kim, H.-Y., Kamg, H.-Y. and Choi I.-G. 2008. Antioxidant activities of essential oils from *Chamaecyparis obtusa*. Journal of the Korean Wood Science and Technology 36(6): 159-167.
- Ren, Q., Xie, M., Zhang, Q., Qi, G. and Liu, X. 2010. Effect on volatile compounds from damaged eupatorium adenophorum by different temperature and light. Acta Botanica Sinica 30(11): 3080-3086.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A. and Guenther, A. 1999. Inventorying emissions from nature in Europe. Journal of Geophysical Research Atmospheres 104(D7), 8113-8152.
- Son, Y.-S., Hwang, Y.S, Sung, J.H. and Kim, J.-C. 2012. Variations of BVOCs emission characteristics according to increasing PAR. Journal of Korean Society for Atmospheric Environment 28(1): 77-85.
- Song, H.-K. 1994. Biogenetic differences in essential oil constituents from the leave of *Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis*. Journal of the Korean Wood Science and Technology 23(1): 49-53.
- Song, H.-K. and Kim, J.-K. 1994. Essential oil components of leaves and resins from *Pinus densiflora* and *Pinus koraiensis*. Journal of the Korean Wood Science and Technology 22(3): 59-67.
- Tarvainen, V., Hakola, H., Hellen, H., Back, J., Hari, P. and Kulmala, M. 2005. Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine. Atmospheric Chemistry and Physics 5(4): 989-998.

---

Manuscript Received : November 6, 2020

First Revision : December 9, 2020

Second Revision : January 20, 2021

Third Revision : February 28, 2021

Accepted : March 1, 2021