

IR-MS를 이용한 잣나무 잎 및 추출 BVOCs의 탄소동위원소비 분석 연구

김기준¹ · 이진선³ · 김민섭³ · 박현주^{2†} · 석광설⁴ · 김정수¹ · 최광호⁵ · 최경희⁴

¹국립환경과학원 교통환경연구소, ²국립환경과학원 대기환경연구과, ³국립환경과학원 환경측정분석센터,
⁴국립환경과학원 화학물질연구과, ⁵남서울대학교

Analysis of Carbon Isotope Ratios of Leaves and Resin from *Pinus koraiensis* with an Isotope Ratio Mass Spectrometer

Ki-Joon Kim¹, Jin-Seon Lee³, Min-Sub Kim³, Hyun-Ju Park^{2†}, Gwang-Seol Seok⁴,
Jeong-Soo Kim¹, Kwang-Ho Choi⁵, and Kyung-Hee Choi⁴

¹Transportation Pollution Research Center¹, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

²Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

³Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

⁴Chemicals Research Division, National Institute of Environmental Research,
Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

⁵Department of General Education, Namseoul University, Cheonan 331-707, Korea

Received July 23, 2014/Revised August 16, 2014/Accepted September 12, 2014

The analysis of stable isotope ratios can be utilized effectively to identify the environmental impact of pollutants emitted from various sources. When it is necessary to determine the mechanism of various reactions in the field of air quality, such as ozone and secondary aerosol formation, the isotope ratio analysis can provide more useful information than conventional analytical methods. In particular, the atmospheric effect of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emitted from trees has been drawing keen attention in recent years. In this study, the carbon isotope ratios of resin extracted from *Pinus koraiensis* leaves, as well as the resin-extracted leaves, were analyzed with an isotope ratio mass spectrometer (IR-MS). The delta values of ¹³C of resin extraction (R) and resin-extracted leaves (L) ranged from -30.74 to -28.64 ‰ and from -30.34 to -27.32 ‰, respectively. The difference of d¹³C between resin and leaves were 1.45 ~ 1.70 ‰. This study may be contribute to laying the ground for the stable isotope analysis of BVOCs on which few case studies have been reported. In the future, it will be necessary to collect more relevant data and analyze the carbon isotopes of individual BVOCs.

Key words: Carbon isotope analysis, IR-MS, Delta value of ¹³C, BVOCs, *Pinus koraiensis*

1. 서 론

산림에서 자연적으로 배출되는 생물기원휘발성유기 화합물(BVOCs: biogenic volatile organic compounds)은 대기 중으로 배출되어 오존 및 유기 에어로졸 형성에

영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} BVOCs의 배출량은 인위적으로 배출되는 휘발성유기화합물(VOCs; volatile organic compounds)양의 약 10배 이상이고 오존 생성 반응성도 인위적 VOCs보다 높은 것으로 알려져 있다.³⁻⁷⁾ 일반적으로 산림에서 배출되는 BVOCs는 주로

[†]To whom correspondence should be addressed.

수목이나 초지류에서 발생되고 있으며 isoprene, monoterpenes, sesquiterpenes 등의 형태로 생성되어 배출되고 있다.⁸⁾ 특히, 국내 주요 침엽수 수종인 소나무에서는 반응성이 3배정도 큰 myrcene과 β -phellandrene 등이 α -pinene과 β -pinene 보다 다량 배출되는 것으로 보고되고 있으며, 잣나무에서는 α -pinene, sabinene, d-limonene 등이 배출되는 것으로 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 또한 BVOCs는 대기 중에서 오존 뿐 아니라 입자상 물질 생성에도 관여할 수 있다. 경유자동차 배출 챔버 실험에서 α -pinene 존재 시 2차 유기에어로졸(SOA; secondary organic aerosol) 생성에 의해 입자상 물질 농도가 증가하는 것으로 보고된바 있다.¹²⁾ 우리나라의 경우 전체면적의 약 64%가 산림지역이기 때문에¹³⁾ BVOC에 대한 대기 질 영향이 클 것으로 예측되고 있다. 그러나 BVOC로 인한 오존과 SOA의 생성과 관련하여 아직 연구가 많이 진행되지 않아 이에 대한 정보를 얻는데 어려움이 있다. 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위해 경기도 광주시 태화산에 대기관측타워가 세워져 BVOCs에 의한 오존 생성 원인 규명과 산림-대기 간 BVOCs 교환량을 산정하는 연구가 수행된 바 있으며¹⁴⁾ BVOCs의 배출특성 뿐만 아니라 동위원소 분석을 통한 메커니즘 규명 연구가 수행되어 오고 있다. 특히, BVOCs의 대기 영향 또는 기후 영향 등을 해석하기 위해 식물 잎의 수지(resin) 중 $\delta^{13}\text{C}$ 연구가 추진되고 있으며 도시 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 탄소동위원소비($\delta^{13}\text{C}$; carbon isotope ratios)와 자동차 배출가스 및 C_3 식물 등 오염원별 배출 입자의 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석하는 비교 연구도 진행되고 있다.¹⁵⁾ 또한 Tappert 등¹⁶⁾의 연구팀은 C_3 식물의 수지와 연대별 호박시료 중 식물 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 을 연구한 결과 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 잎의 벌크 시료(bulk)의 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 반영하는 것으로 발표하였으며 C_3 식물 잎의 벌크(bulk) 시료에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 강우특성의 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.¹⁷⁾

따라서 본 연구에서는 침엽수에서 BVOCs가 대기 중으로 배출되어 SOA 또는 오존생성에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하기 위해 동위원소비 분석방법을 이용한 기초 연구를 수행하고자 하였다. 우선적으로 침엽수의 잎과 잎에 함유된 수지의 탄소동위원소비를 직접적으로 분석하여 기본적인 분석방법과 기초적인 자료를 확보하고자 하였다. 자료의 활용도 및 해석할 수 있는 자료를 확보하기 위하여 침엽수 중 태화산 사이트에서 연구하고 있는 동일한 잣나무를 선정하여 자료를 비교하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료 준비 및 전처리

기존 BVOC의 배출 특성 결과들과 비교할 수 있도록 태화산 대기관측타워에서 BVOC 배출 특성을 연구 하였던 잣나무(A)와 인근에 서식하고 있는 2종의 잣나무(B,C)를 선정하였다.¹⁴⁾ 나무의 여러 부분에서 잎 시료를 채취하였고, 건강한 잎만을 채취하였다. 잣나무 잎의 아래 단지를 제거하고 잎만을 골라 50g을 각각 정량(LA, LB, LC)하였고, 잎에 붙어 있는 이물질을 제거하기 위하여 초순수에 담아 초음파 세척을 한 후 500 mL 용량 플라스크에 옮겨 담았다.

잣나무 3그루의 잎에 함유된 수지(resin)를 추출하기 위하여 500 mL 용량 플라스크를 환류 증류장치에 연결하여 수지(R)를 각각 추출(RA, RB, RC)하였다(Fig. 1). 500 mL 용량플라스크를 일정온도(약 80)로 가열하여 잎 속의 수지가 휘발되도록 하였고, 휘발된 수지는 환류장치에서 냉각되어 수분과 함께 아래로 흘러 내려 모일 수 있도록 하였다. 수분층과 분리된 테르펜 등의 수지 성분은 탄소동위원소비 분석을 위하여 GF/F (25 mm)에 적셨고, 수분 제거를 위하여 동결건조를 수행하

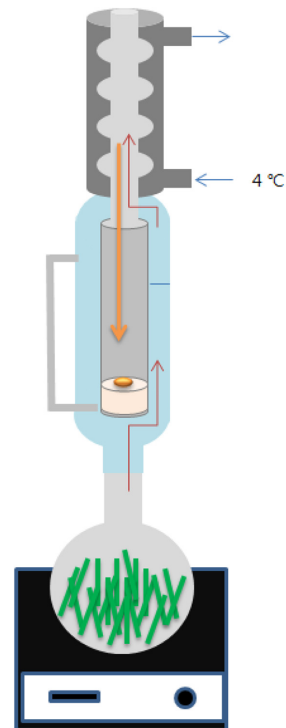


Fig. 1. Resin distillation system.

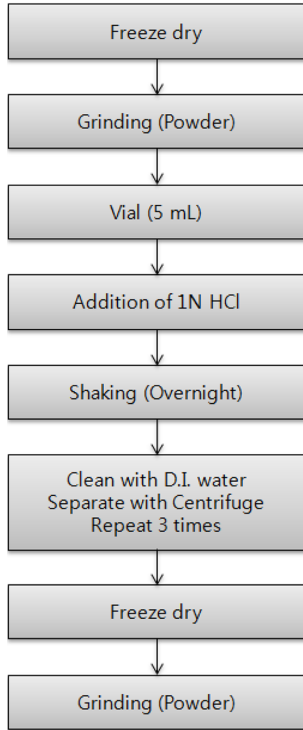


Fig. 2. Procedures of pretreatment for carbon isotope analysis.

였다. 추출이 완료된 잎은 오븐에 24시간 건조 후 유기탄소와 수분을 제거하기 위하여 Fig. 2와 같이 전처리를 수행하였다. 유기탄소 제거를 위하여 동결 건조가 완료된 잎은 분말형태로 잘게 갈아 산 처리를 3회 반복 수행하였다. 산 처리가 완료된 시료는 다시 동결 건조 후 탄소동위원소 분석을 수행하였다. 산 처리 영향에 따른 비교를 위하여 산 처리를 수행한 시료(A-LA)와 산 처리를 수행하지 않은 시료(NA-LA)를 각각 준비하였다. 또한, 수지를 추출한 잣나무 잎(D-LA)과 추출하지 않은 잣나무 잎(ND-LA)을 비교하기 위하여 각각의 상태로 산 처리 후 전처리를 수행하였다.

2.2. EA-IRMS 분석

동위원소(비)질량분석기(IRMS, isotope ratio mass spectrometer)는 영국 IsoPrime Ltd. 사의 IsoPrime 100모델을 사용하였다. 원소분석기(EA, Element analyzer)는 Vario Micro Cube 모델을 사용하였다. IRMS의 분석조건은 <Table 1>와 같고, EA의 경우 시료를 산화시키는 산화튜브(combustion tube)는 1,150°C, 과량의 산소와 휘발성 할로겐화합물을 잡아내는 환원튜브

Table 1. Source parameters of IR-MS

Source Parameter	CO ₂
Accelerating voltage (V)	3795.63
Extraction voltage	72
Half plate differential (V)	-96.57
Z plate voltage (V)	-69.94
Electron volts (eV)	73.89
Ion repeller voltage (V)	-5
Trap current (μA)	200
Magnet current (mA)	4000

(reduction tube)는 850°C로 운영하였고, 흡착 컬럼(adsorption column)은 CO₂를 45°C에서 흡착 후 90°C에서 탈착하였다.

시료의 동위원소 조성(isotopic composition)인 델타 값(δ)은 기준이 되는 표준물질(reference standard)의 동위원소 비와 시료의 동위원소 비를 계산하여 천분율(parts per thousand) 단위인 퍼밀(‰)로 표현한다(Eq. 1). 동위원소 존재량의 비(R)는 가벼운 동위원소 존재량(¹²C)에 대한 무거운 동위원소 존재량(¹³C)의 비를 나타낸다. 양의 δ값은 표준물질에 비해서 시료의 가벼운 동위원소 존재량에 대한 무거운 동위원소 존재량의 비(R)가 더 높음을 의미하는 것으로, δ값이 양의 값으로 갈수록 무거운 동위원소 존재량이 커짐을 의미한다.

$$\delta = \left(\frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

안정동위원소 분석기기의 δ¹³C값의 절대값 보정을 위하여 국제표준물질(International standard)로서 VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite)를 이용하였으며, 표준물질(running standard)은 IAEA-C-6 (Sucrose), USGS24 (Graphite)를 이용하였다. 시료 분석에 필요한 이차표준물질(running standard)은 Sulfanilamide를 이용하였고, 표준편차는 0.08%이었다.

2.3. 개별 BVOC 성분 분석

잣나무 잎에서 추출된 수지의 개별 BVOCs의 구성 화학종을 분석하기 위해 Tenax TA를 사용하는 열탈착장치(Automated Thermal Desorber, PerkinElmer, TurboMatrix 650)와 GC/MS(PerkinElmer, Clauus 600)를 이용하였고, 분석장비의 분석 조건은 Table 2와 같다.

또한 각 물질에 대한 정도관리를 위해 검량선 작성한 결과, 물질에 따라 다소 차이는 있으나 대체적으로 0.99 이상의 양호한 값을 나타내었다(Fig. 3).

Table 2. GC/MS and ATD system conditions for VOC analysis

GC oven program		ATD	
Initial temp	40°C	Tube	300°C
Initial hold	4 min	valve	200°C
Ramp1	10°C/min to 100°C, hold for 5 min	Temp	Transfer
Ramp2	7°C/min to 200°C, hold for 5 min	Trap high	300°C
run time	39.29 min	Trap low	-30°C
MS		Purge	1 min
Ion mode	EI+	Desorb	10 min
start mass	50	Trap temp hold	5 min
end mass	300	Trap desorb flow	5 min
source/inlet temp.	250°C	GC column : DB-1 (60 m, 0.32 mm, 1.0 μm)	

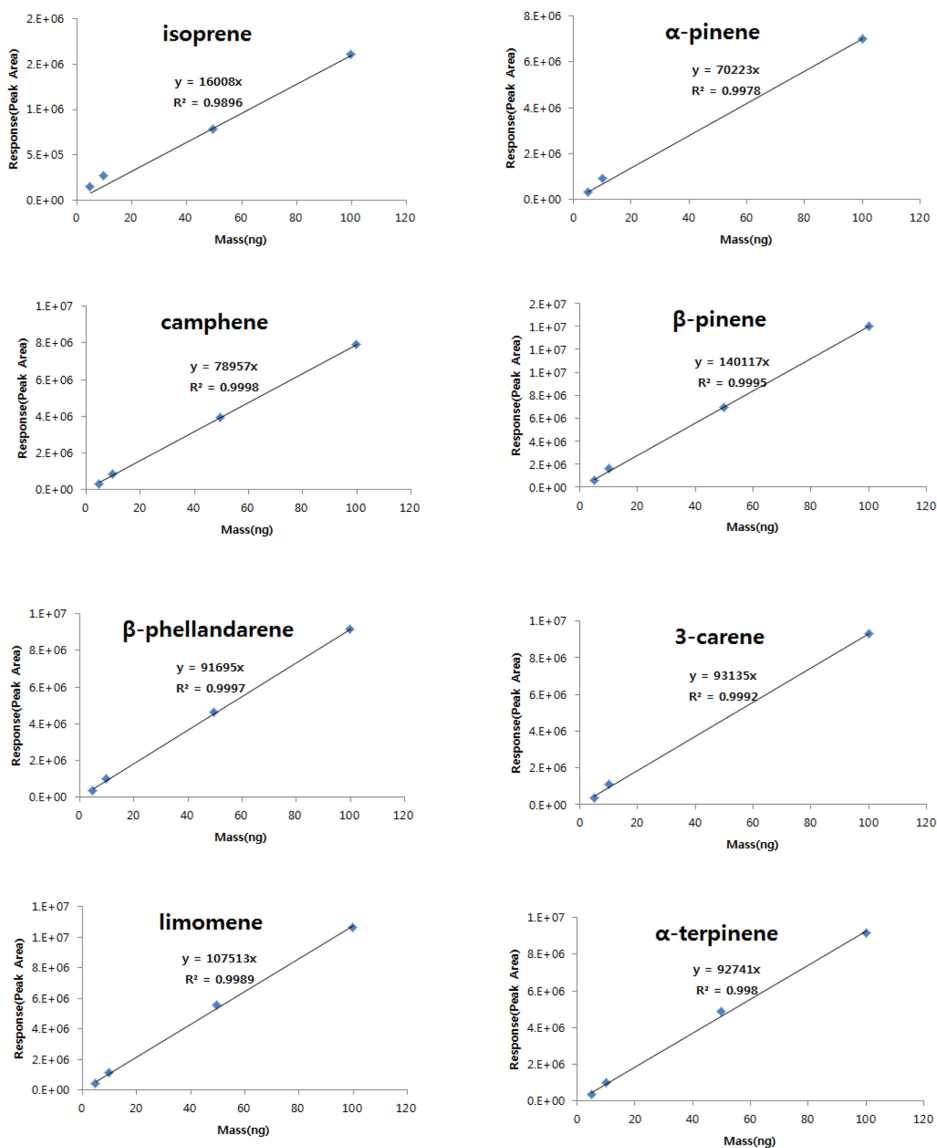


Fig. 3. Standard calibration curve using a GC/MS/ATD system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소동위원소 분석

잣나무 3그룹(A, B, C)의 잎에서 각각 추출한 수지(R)의 탄소동위원소비 ($\delta^{13}\text{C}$)를 Table 3~5에 제시하였다. 추출된 수지의 2회 분석 평균값 (\bar{x})은 -30.74%~-28.64% 범위로 분석되었고, 2회 분석한 값에 대한 차이는 0.12~0.53% 범위로 나타났다. 수지 추출 잣나무 잎 시료에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석한 결과 5개 시료의 정밀도는 1.80% 이하로 나타났고, 평균값 (\bar{x})은 -30.34%~-27.32% 범위로 확인되었다(Table 3~5).

잣나무 A의 경우 추출 수지 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 -28.64%로 추출 후 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 값 -30.34%보다 1.70% 높게 나타났다. 이는 잎보다는 수지의 ^{13}C 존재량이 상대적으로 많은 것을 의미한다. 반면 잣나무 B와 C의 경우 추출 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 각각 -30.74%와 -28.77%로 추출 후 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 값인 -29.28%과 -27.32%보다 1.46%와 1.45% 낮았다. 따라서 잣나무 B와 C의 경우 추출 수지의 ^{13}C 존재량이 잎보다 적은 것으로 해석할 수 있다(Fig. 4). 그러나 두 그룹(추출 수지와 추출 후 잎) 간 차이가 1.7% 이하로 크지 않아, 두 그룹의 평균 $\delta^{13}\text{C}$ 를 대상으로 two-paired t-test (95% 신뢰구간)를 수행하였다. 그 결과 p 값이 0.739로 나타나 두 그룹간의 유의한 차이는 없는 것으로 나타났다.

Tappert 등¹⁶⁾은 C3 식물 잎 중 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 벌크(bulk) 잎의 값을 반영한다고 보고한 바 있다. 또한, 잎에서 수지를 합성(biosynthesis)하는 과정에서 탄소동위원소 분별(fractionation)은 1% 이하¹⁷⁾이고, 벌크 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 지역적 환경인자나 강우(precipitation) 특성에 따라 변화한다고 알려져 있다.¹⁸⁾ Kohn 등¹⁸⁾은 강우량의 증가에 따라서 벌크 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 이 증가한다고 보고하였고, 화석 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 이 현대 수지보다 약 6% 정도 기후 변화에 의해서 변화되어 ^{13}C 존재량이 많은 것(enrich)으로 보고하였다. 이위영 등¹⁹⁾은 잣나무 목질의 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석한 결과 -26.85%에서 -25.82%로 범위로 나타났고 수령이 증가할수록 $\delta^{13}\text{C}$ 가 증가하는 것으로 보고하였다. 이는 수령이 어린 성장기에는 생장속도가 커서 ^{13}C 을 많이 축적하게 되고, 수령이 증가할수록 생장속도가 감소하여 $\delta^{13}\text{C}$ 가 감소하는 경향을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

수지 추출에 의한 영향을 직접적으로 보기 위하여 수지를 추출한 잣나무 잎(LA)과 수지 추출을 하지 않은 잣나무 잎(ND-LA)의 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 비교하였다. 그 결과

Table 3. $\delta^{13}\text{C}$ of the resin and leaves from *Pinus koraiensis* (Tree A)

samples	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
	RA (Extracted Resin)	LA (Leaves after resin extraction)
1	-28.56	-29.98
2	-28.71	-30.56
3	-	-30.58
4	-	-30.57
5	-	-30.04
x	-28.64	-30.34
s	-	0.31
RSD (%)	-	1.02

\bar{x} : Sample mean, s: sample standard deviation, RSD: relative standard deviation.

Table 4. $\delta^{13}\text{C}$ of the resin and leaves from *Pinus koraiensis* (Tree B)

samples	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
	RB (Extracted Resin)	LB (Leaves after resin extraction)
1	-30.84	-28.68
2	-30.65	-30.02
3	-	-29.22
4	-	-28.93
5	-	-29.56
x	-30.74	-29.28
s	-	0.53
RSD (%)	-	1.80

Table 5. $\delta^{13}\text{C}$ of the resin and leaves from *Pinus koraiensis* (Tree C)

samples	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
	RC (Extracted Resin)	LC (Leaves after resin extraction)
1	-28.78	-27.52
2	-28.75	-27.13
3	-	-27.18
4	-	-26.99
5	-	-27.76
x	-28.77	-27.32
s	-	0.31
RSD (%)	-	1.15

Table 6과 같이 ND-LA의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -30.33%로 LA $\delta^{13}\text{C}$ 값과 0.01% 차이를 보였다. 두 그룹(LA/ND-LA) 간 일원배치 분산분석(ANOVA)을 수행한 결과 p 값이 0.9458로 유의한 수준에서 수지 추출 유무에 따른 차이가 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 수지 추출은 별도로 수행하지 않았으나, 동결건조 과정에서 수지 성분과 수분이 모두 휘발되었기 때문인 것으로 판단된

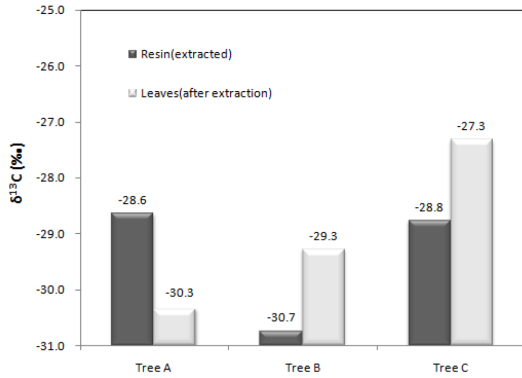


Fig. 4. Delta values of ^{13}C in the resin and leaves from *Pinus koraiensis*.

다. 산 처리에 의한 영향을 보기 위하여 산 처리를 수행한 잎(LA)과 산 처리를 수행하지 않은 잎(NA-LA)의 $\delta^{13}\text{C}$ 을 비교한 결과 NA-LA의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -30.23‰로 LA와 0.11% 차이를 보였다(Table 7). 두 그룹(LA/NA-LA) 간 일원배치 분산분석(ANOVA)을 수행한 결과 p 값이 0.5625로 유의한 수준에서 산 처리 유무에 따른 차이가 없는 것으로 확인되었다. 산처리 과정은 자연 중에 존재하는 동안 잎에 존재할 수 있는 유기탄소를 제거하기 위한 과정으로 수행되지만, 잎을 선별하고 세정하는 과정에서 유기탄소 성분 영향이 없기 때문인 것으로 판단된다.

Kawashima 등¹⁵⁾은 C_3 와 C_4 식물 및 자동차 배출가스 등 다양한 오염원의 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석하여 제시하였다. C_3 식물 건조 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 -29.4‰, 벼 및 해바라기 등 9종의 식물의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 -34.7~-28.8‰, 옥수수 등 C_4 식물 2종은 -19.3~-16.1‰ 범위인 것으로 보고하였다. 또한, 휘발유자동차 및 경유자동차 배출가스의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 -24.9~-20.6‰ 범위이고 토양 및 도로먼지의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 -18.8~-1.8‰ 범위로 C_3 식물의 값과 구별되는 것으로 보고하였다.¹⁵⁾ 최근의 잎(modern leaf)의 $\delta^{13}\text{C}$ 가 -32.8~-22.2‰ 범위로 평균 -27.1‰ 값을 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 특히, 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 수분, 수분의 구성, 빛의 노출정도, 온도, 영양분 등 주변 환경과 생장속도에 따라 영향을 받으며 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 화석의 경우 평균 -22~-21‰ 범위이고, 최근 것의 경우 -31.2~-23.6‰ (평균 -26.9‰) 범위로 보고되었다.¹⁶⁾ 이번 연구에서 얻어진 수지의 $\delta^{13}\text{C}$ (-30.34~-27.32‰)은 Tappert 등¹⁶⁾의 값의 범위에 포함되는 것을 알 수 있다.

BVOCs의 대기 중에서의 반응메커니즘을 이해하기

Table 6. Comparisons of $\delta^{13}\text{C}$ in the *Pinus koraiensis* leaves (with and without distillation)

samples	delta value (‰)	
	LA (Leaves after resin extraction)	ND-LA (Leaves before resin extraction)
1	-29.98	-30.35
2	-30.56	-30.34
3	-30.58	-30.68
4	-30.57	-30.60
5	-30.04	-29.67
x	-30.34	-30.33
s	0.31	0.40
RSD	1.02	1.30

D: Distillation, ND: Non-Distillation, NA: Non-Acid treatment. H_0 : Two population carbon isotope ratios are equal (n=5). ANOVA results: p=0.9458. (LA/ND-LA).

Table 7. Comparisons of $\delta^{13}\text{C}$ in the *Pinus koraiensis* leaves (with and without acid treatment)

samples	delta value (‰)	
	LA (Acid treatment)	NA-LA (Non Acid treatment)
1	-29.98	-30.62
2	-30.56	-30.10
3	-30.58	-29.79
4	-30.57	-30.26
5	-30.04	-30.36
x	-30.34	-30.23
s	0.31	0.31
RSD	1.02	1.02

D: Distillation, ND: Non-Distillation, NA: Non-Acid treatment. H_0 : Two population carbon isotope ratios are equal (n=5). ANOVA results: p=0.5625. (LA/NA-LA).

위해서는 개별 BVOCs 물질에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 분석이 필요하다. 최근에는 레몬에서 추출한 오일 중 a-pinene 등 14종의 BVOC에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 를 분석하여 보고된 바 있다.²⁰⁾ 함유 물질은 d-limonene이 주요 구성 성분으로 β -pinene, α -pinene 및 일부 BVOCs가 함유된 것으로 보고하였고, 3종 물질(d-limonene, β -pinene, α -pinene) 간에도 -3‰ 이내의 차이가 있는 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 추출한 수지의 개별 BVOCs 물질에 대한 탄소동위원소비 분석은 수행하지 않았으나, 구성비를 파악 위하여 정성분석 및 정량분석을 수행하였다. 향후에는 추출한 수지의 개별 BVOCs에 대하여 분석을 추진할 계획이다.

3.2. BVOCs 개별 물질 구성

Fig. 5에는 RB에 대한 BVOCs 분석 크로마토그램을

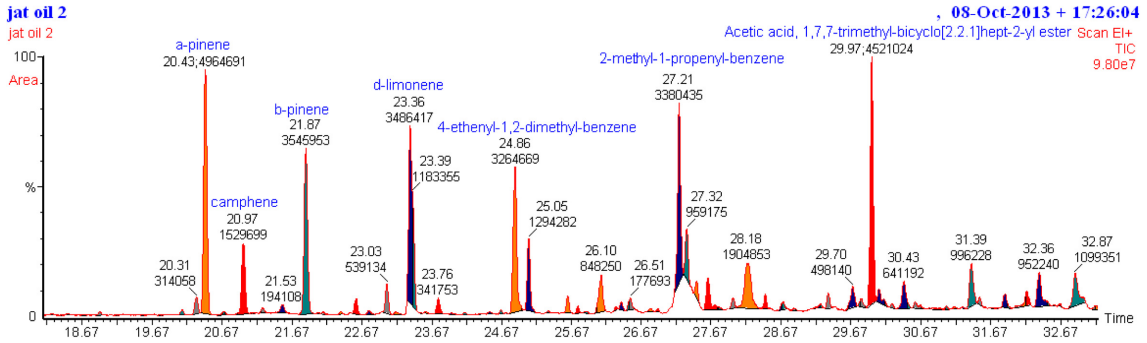


Fig. 5. Chromatograph of extracted resin from *Pinus koraiensis* (B).

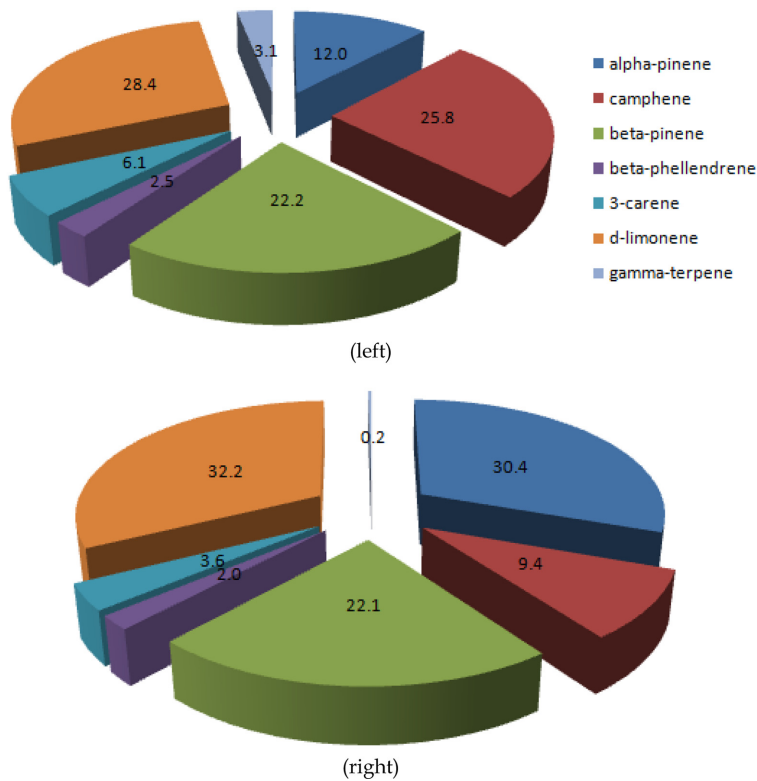


Fig. 6. Composition of BVOCs from *Pinus koraiensis* (left : RA, right : RB).

제시하였고, α -Pinene, camphene, β -pinene, d-limonene 등이 확인되었다. Fig. 6에는 RA(왼쪽)와 RB(오른쪽) 개별 BVOC의 구성비를 제시하였다. RA의 경우에는 d-limonene의 함유율이 28.4%로 가장 많고, camphene과 β -pinene이 각각 25.8%와 22.2%의 함유율을 갖는 것으로 나타났다. RB 분석결과도 RA와 유사하게 d-limonene의 함유율이 가장 많았고(32.2%), α -pinene

과 β -pinene이 그 다음으로 함유율이 많은 것으로 확인되었다. RC의 경우 camphene과 β -pinene이 주요 성분인 것으로 확인되었다.

RA를 추출한 잣나무(A)의 경우 enclosure chamber를 이용하여 앞에서 직접 배출되는 BVOCs 특성을 측정 한 바 있다.¹⁴⁾ 동일한 나무 앞에서 배출되는 BVOCs의 특성은 α -pinene이 44%로 가장 많이 배출되고, 3-ca-

rene은 17%, d-limonene은 14%, camphene은 14%, β -pinene은 11%로 배출되는 것으로 보고된 바 있다.¹⁴⁾ Kim 등¹¹⁾은 잣나무 가지를 절단하여 방출챔버(static enclosure chamber)에서 BVOCs의 배출특성을 연구한 결과 계절과 연령에 따라 차이는 발생하였으나 α -pinene, sabinene, camphene, β -pinene 등이 주로 배출되는 것으로 보고하였다.

4. 결 론

안정동위원소비 분석은 오염물질이 오염원에서 배출된 이후 환경 중에서 반응하거나 변화하는 과정을 밝히는데 사용되고 있다. 또한, 안정동위원소 분석을 통해서 유기오염물질의 생물적 또는 비생물적 분해, 휘발, 기상 확산, 흡수 등의 과정을 평가할 수 있다. 최근 BVOCs에 의한 오존생성 문제 및 2차생성 에어로졸 문제 등 밝혀져야 할 문제들이 많은 시점에서 동위원소 분석 기법은 유용하게 활용될 수 있다. 본 연구에서는 잣나무 잎에서 추출한 오일과 추출이 완료된 잎의 탄소동위원소비를 IR-MS를 이용하여 분석하였다. 분석결과 추출 오일의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 -30.74~-28.64‰ 범위이었고, 추출이 완료된 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 -30.34~-27.32‰ 범위로 나타났다. 추출오일과 추출이 완료된 잎의 탄소동위원소비 차이는 1.45~1.70‰ 범위였다. 전처리 과정에서 잣나무 잎의 $\delta^{13}\text{C}$ 은 산처리 유무나 오일 추출 유무에 따른 유의한 수준의 차이는 없는 것으로 나타났다. 이러한 연구가 전 세계적으로 아직은 초기단계이므로 기초연구 수행이 우선적으로 필요하다. 이러한 측면에서 볼 때 본 연구에서 수행한 잣나무 잎과 잣나무 추출 오일의 탄소동위원소비 분석 결과는 의미가 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. D. M. Pintoa, P. Tiiva, P. Miettinen, J. Joutsensaari, H. Kokkola, A. M. Nerg, A. Laaksonen and J. K. Holopainen, "The effects of increasing atmospheric ozone on biogenic monoterpene profiles and the formation of secondary aerosols", *Atmospheric Environment*, **2007**, 41, 4877-4887.
2. J. Joutsensaari, M. Loivamäki, T. Vuorinen, P. Miettinen, A. M. Nerg, J.K. Holopainen and A. Laaksonen, "Nanoparticle formation by ozonolysis of inducible plant volatiles", *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2005**, 5, 1489-1495.
3. C. M. Benkovitz, S. E. Schwartz, M. P. Jensen, M. A. Miller, R. C. Easter and T. S. Bates, "Modeling atmospheric sulfur over the northern hemisphere during the aerosol characterization experiment 2 experimental period", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **2004**, 109, 1984-2012.
4. C. Wiedinmyer, A. Guenther, P. Harley, N. Hewitt, C. Geron, P. Artaxo, R. Steinbrecher, and R. Rasmussen, "Global organic emissions from vegetation", *Emissions of Atmospheric Trace Compounds, Advanced in Global Change Research*, **2004**, 18, 115-170.
5. J. D. Fuentes, M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J. W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T. D. Sharkey and W. Stockwell, "Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review", *Bulletin of the American Meteorological Society*, **2000**, 81, 1537-575.
6. M. O. Andreae and P. J. Crutzen, "Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry", *Science*, **1997**, 276, 1052-1058.
7. A. Guenther, C. N. Hewitt, D. E. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, M. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. R. Zimmerman, "A global model of natural volatile organic-compound emissions", *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, **1995**, 100, 8873-8892.
8. J. Kesselmeier and M. Staudt, "Biogenic volatile organic compounds (VOC) an overview on emission", *Journal of Atmospheric Chemistry*, **1999**, 33, 23-88.
9. 김조천, 홍지형, 강창희, 선우영, 김기준, 임준호, "침엽수로부터 발생하는 방향성 테르펜의 배출속도 비교 연구", *한국대기환경학회지*, **2004**, 20(2), 175-183.
10. J. H. Lim, J. C. Kim, K. J. Kim, Y. S. Son, Y. Sunwoo and J. S. Han, "Seasonal variations of monoterpene emissions from Pinus densiflora in East Asia", *Chemosphere*, **2008**, 73, 470-478.
11. J. C. Kim, K. J. Kim, D. S. Kim and J. S. Han, "Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea", *Chemosphere*, **2005**, 59, 1685-1696.
12. S. Lee, M. Jang and R. M. Kamens, "SOA formation from the photooxidation of α -pinene in the presence of freshly emitted diesel soot exhaust", *Atmospheric Environment*, **2004**, 38, 2597-2605.
13. Korea Forest Service, "Statistical yearbook of forestry", **2011**, 32.
14. 박현주, 김소영, 홍유덕, 한진석, 김세웅, 안승만, "산림대기 간 자연적휘발성유기화합물 관측 기법에 따른 교환량 비교", *한국환경분석학회지*, **2014**, 17(1), 1-11.

15. H. Kawashima and Y. Haneishi, "Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter, on seasonal $\delta^{13}\text{C}$ of elemental carbon in aerosols in Japan", *Atmospheric Environment*, **2012**, 46, 568-579.
16. R. Tappert, R. C. McKellar, A. P. Wolfe, M. C. Tappert, J. Ortega-Blanco and K. Muehlenbachs, "Stable carbon isotopes of C_3 plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2013**, 121, 240-262.
17. A. F. Diefendorf, K. H. Freeman and S. L. Wing, "Distribution and carbon isotope patterns of diterpenoids and triterpenoids in modern temperate C_3 trees and their geological significance", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2012**, 85, 342-356.
18. M. J. Kohn, "Carbon isotope compositions of terrestrial C_3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2010**, 107, 19691-19695.
19. 이위영, 박응준, 한상익, "잣나무 생장과 목질부내의 전 질소, 탄소 및 질소 동위원소 조성과의 상관관계", *한국 임학회지*, **2010**, 99(3), 353-358.
20. L. Schipilliti, P. Dugo, I. Bonaccorsi and L. Mondello "Authenticity control on lemon essential oils employing Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry (GC-C-IRMS)", *Food Chemistry*, **2012**, 131, 1523-1530.