

## 산림치유 효능물질 함량에 관한 연구

함광준\* · 박근영<sup>1</sup> · 김민수 · 송재모 · 이상수<sup>2</sup> · 옥용식<sup>2</sup>

강원도자연환경연구공원, <sup>1</sup>강원도보건환경연구원, <sup>2</sup>강원대학교 바이오자원환경학과

## Research of Monoterpenes Content in the Atmosphere of Forest

Kwang-Joon Ham\*, Keun-Young Park<sup>1</sup>, Min-Su Kim, Jae-Mo Song, Sang Soo Lee<sup>2</sup>, and Yong Sik Ok<sup>2</sup>

Nature Environment Research Park, Gangwon-do, Hongcheon 250-884

<sup>1</sup>Inst. of Health & Environment, Gangwon-do, Chuncheon 200-822

<sup>2</sup>Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701

The biogenic emission of the atmospheric volatile organic compounds (VOCs) from the forests is dominated by monoterpenes. This study investigated the changes in the concentration of monoterpenes distributed in various types of forest near the Gangwon Nature Environment Research Park, Hongcheon, Gangwon Province, Korea. Samples were collected from the three sites of different types of forest, including coniferous, broad-leaved and mixed forests. Additionally, the seasonal and daily changes of monoterpene compounds were monitored. Our results found the several types of monoterpene such as  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, d-limonene, p-cymene and  $\alpha$ -terpinene. The highest total concentration of terpene compounds was observed in the coniferous forest. For the summer season, the total concentration of terpene compounds was highest in coniferous and mixed forests, and that was also highest in broad-leaved forest for the autumn.

**Key words:** Phytoncide, Monoterpenes, VOCs

## 서 언

최근 웰빙 (well-being), 로하스 (Lifestyle of Health And Sustainability)로 대변되는 21세기 새로운 생활방식의 확산과 더불어 국민을 위한 생활 재충전과 건강증진의 장으로서 산림공간의 활용에 대한 관심과 기대가 높아지고 있으며, 이와 더불어 생활 스트레스로 인한 질환의 예방과 치료에 산림을 이용하는 산림치유 (forest therapy) 개념의 삼림욕 (green shower)이 대두되고 있다. 삼림욕이란 나무에서 발산하는 휘발성 유기화합물인 테르펜 (terpene) 계열의 자연 물질이 다량 존재하는 대기 상태에 인간이 접하는 것으로 정의된다. 삼림욕은 테르펜이라는 정유 성분은 오염된 대기를 80% 이상 정화하고 살충 등의 환경적 기능과 더불어 심폐기능향상, 체내의 음이온 증가로 인한 노폐물 배출, 살균작용, 항생작용, 혈압강하, 이노작용, 거담, 강장, 통변작용 등 인간의 건강에 좋은 효과가 있다고 알려져 있다 (Kim, 2006).

산림 치유 효능물질로 알려진 피톤치드 (phytoncide)는 *phyton* (식물)과 *cide* (죽이다)의 합성어로서 '식물이 분비하

는 살균물질'이라는 뜻을 지니고 있으며, 어떤 특정한 화학 성분이 아닌 산림을 구성하는 다양한 식물종이 생산하는 테르펜과 살균작용에 효과가 있는 모든 자연 화합물을 총칭하는 것으로 알려져 있다 (Park et al., 2011). 특히 모노테르펜 (monoterpene)은 대표적인 산림치유 물질로 침엽수림에서 많이 생산되며, 온도, 일사량, 습도 등의 계절에 따른 자연변화에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다 (Owen et al., 1997).

본 연구에서는 산림치유 효능물질로 알려진 테르펜 계열의 물질 중 강원도 산림에서 배출되는 종류와 그 농도를 조사하였으며, 산림 내 테르펜 계열의 성분 분포 및 임상별, 계절별, 시간대별 배출량을 고찰하였다.

## 재료 및 방법

**조사기간 및 장소** 본 연구는 계절별 배출특성을 파악하기 위하여 2010년 6월부터 2011년 8월까지 1년 2개월 동안 강원도 홍천군 북방면에 위치한 강원도자연환경연구공원의 산림지역 (Lat. 37°45'15", Long. 127°51'07")에서 이루어졌다. 산림의 임상별 특성을 파악하기 위하여 침엽수림 (coniferous forest), 활엽수림 (broad-leaved forest), 혼효

림 (mixed forest)으로 구분하여 3개 지점에서 대기 시료를 채취하였다.

**조사항목 및 내용** 조사항목은 피톤치드의 주된 성분으로 알려져 있는 테르펜 계열 물질 ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, d-limonene, p-cymene, 1,8-cineol,  $\alpha,\gamma$ -terpinene, sabinene hydrate,  $\alpha$ -phellandrene, (+)-3-carene)에 대하여 침엽수림, 활엽수림, 혼효림에 따른 배출 성분 분포와 대기 중 함량을 조사하였다. 계절별 대기의 농도 변화를 조사하였으며, 계절별 구분은 식물 계절관측 자료에 따라 분류하여 봄철은 4월초부터 7월초, 여름철은 7월 중순부터 9월초, 가을철은 9월 중순부터 11월말, 겨울철은 12월초부터 3월말로 구분하여 봄은 6월, 여름은 8월, 가을은 10월, 겨울은 3월에 각각 대기시료를 채취하였다. 또한, 침엽수림을 대상으로 오전 6시부터 다음날 오전 2시까지 3시간 간격으로 산림 내 배출되는 테르펜 계열 성분의 시간대별 농도를 분석하였다.

**시료채취 및 분석방법** 대기시료의 채취를 위하여 C7~C26까지 물질을 선택적으로 흡착하는 Tenax TA와 Carbograph 1TD (280 mg, Markes)로 충전된 고체흡착관을 사용하였다. 대기시료의 채취는 SIBATA 미니펌프 (MP $\Sigma$ 30, Japan)를 이용하여 200 mL min<sup>-1</sup>의 유량으로 총 30 L ~ 40 L를 흡입하였으며, 삼각대를 이용하여 바닥면으로부터 1.2~1.5 m 높이에서 측정지점 마다 3개의 시료를 채취하였다 (Fig. 1).

채취된 대기시료는 가스크로마토그래피 (GC/MSD, CP3800 GC & Varain 1200 Quadrupole MS)를 사용하여 분석하였다.

흡착관은 사용 전에 tube conditioner를 이용하여 320°C에서 1시간 전처리하고, 280°C에서 60분, 320°C에서 60분 동안 thermal conditioning하여 사용하였다. 흡착관의 보관을 위해



Fig. 1. Sampling description.

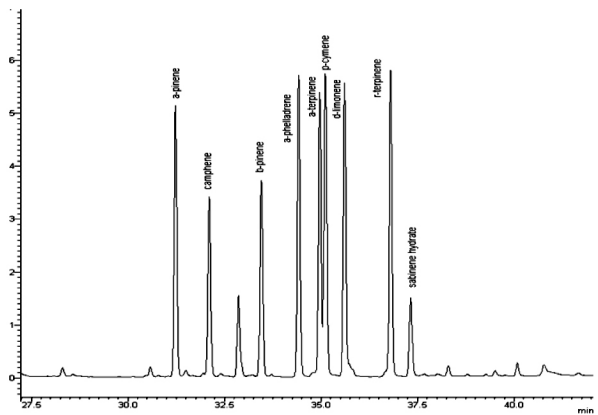


Fig. 2. Total ion chromatogram of monoterpenes standards by GC/MS scan mode.

Table 1. Analytical conditions of the thermal desorber and the GC/MS.

Instrument	Conditions
Thermal desorber	Markes, Ultra TD autosampler
	Tube: Tenax-TA and carbograph 1TD
	Desorption temperature : 300°C
	Desorption time: 10 min
	Desorption flow rate: 50 mL min <sup>-1</sup>
	Split: 20 mL min <sup>-1</sup>
	Cold trap low temperature: -10°C
	Cold trap high temperature: 300°C
GC/MS	Cold trap holding time: 3 min
	Flow path temperature: 150°C
	Varian, CP3800GC/1200MS
	GC column: DB-1MS(60 m × 0.32 mm × 0.25 μm)
	Oven temperature: 40°C (4 min) → 4°C min <sup>-1</sup> → 230°C (0 min) → 20°C min <sup>-1</sup> → 280°C (6 min)
	Column flow rate: 1.0 mL min <sup>-1</sup>
	MS source temperature: 190°C
Detector type: EI (Quadrupole)	
Mass scan range: 40~300 amu	
Electron energy: 70 eV	

conditioning한 후에 바로 PTFE ferrule과 함께 swagelock 마개로 밀폐하였다. 흡착관에 흡착된 분석대상물질은 열탈착기에서 고순도 질소기체를 50 mL min<sup>-1</sup>의 유속으로 300°C에서 10분간 열탈착하여 -10°C로 유지되는 저온농축관 (cold trap)에서 농축한 후 다시 300°C에서 3분간 열탈착하여 가스 크로마토그래피로 주입되었다. 테르펜계열 물질의 분석에 열탈착장치와 가스 크로마토그래피의 분석조건은 Table 1에 나타내었으며 분석대상물질의 크로마토그램은 Fig. 2와 같다.

## 결과 및 고찰

**조사지점별 식생분포** 선정된 조사지점의 임상별 배출되는 테르펜 계열 물질의 대기 중 함량 특성을 파악하기 위하여 식생 조사를 실시하였다. 활엽수림으로 선정한 지점의 임종 (tree species)은 천연림 (natural forest), 피도 (cover degree)는 90% 이상, 10~15° 경사도, 방위는 북동쪽을 향하고 있다. 상층은 굴참나무 (*Quercus variabilis* Blume), 붉나무 (*Rhus javanica* L.), 갈참나무 (*Quercus aliena* Bl.) 중 갈참나무가 우점하고 있고, 중층은 신나무 (*Acer ginnalea*), 갈참나무, 칩 (*Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi) 중 신나무가 우점하고 있으며, 하층은 산초나무 (*Zanthoxylum schinifolium* S. et Z.), 신나무, 참싸리 (*Lespedeza cyrtobotrya* MIQ.), 갈참나무로 이루어진 전형적인 활엽수림으로 조사되었다.

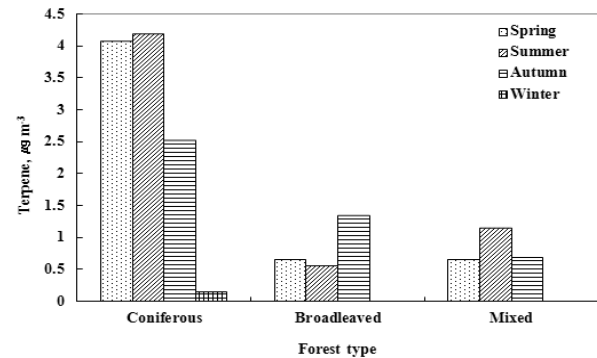
침엽수림으로 선정한 지점의 임종은 인공림 (artificial forest), 피도는 95% 이상, 경사는 15°, 방위는 북동쪽을 향하고 있다. 상층은 잣나무 (*Pinus koraiensis* S. et Z.)로 이루어져 있고 하층은 신나무, 산벚나무 (*Prunus sargentii* Rehder), 물푸레나무 (*Fraxinus rhynchophylla* Hance), 고추나무 (*Staphylea bumalda* DC.)가 각 1본씩 식재하고 있는 인공으로 조립된 침엽수림으로 조사되었다.

혼효림으로 선정한 지점의 임종은 천연림, 피도는 90% 이상, 경사는 10° 이하의 완경사, 방위는 북동쪽이고, 침엽수와 활엽수의 비율은 6:4로 나타났다. 상층은 낙엽송 (*Larix leptolepis*), 중층은 신나무가 각각 우점하며, 하층에는 신갈나무 (*Quercus mongolica*), 고추나무, 물푸레나무, 진달래 (*Rhododendron mucronulatum* Turcz. var. *mucronulatum*)가 우점하고 있는 것으로 나타났다.

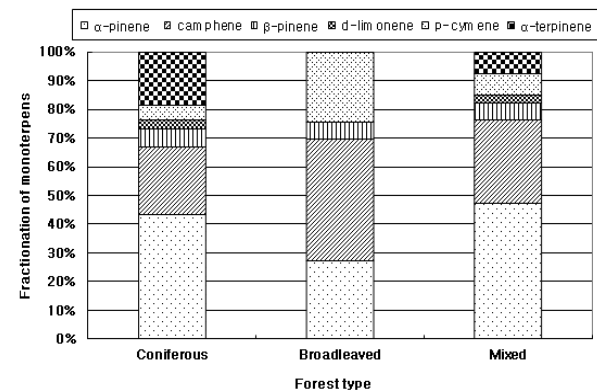
**임상별 테르펜 계열 물질 배출특성** 침엽수림, 활엽수림, 혼효림에서 테르펜 계열 물질의 함량 및 성분 분포를 조사하였다. 침엽수림에서 가장 많은 테르펜 계열 물질을 방출하고 있으며, 활엽수림과 혼효림은 계절에 따른 변화는 있으나 4계절 총량으로는 비슷한 수준이었다 (Table 2). 임상별 테르펜 계열 물질의 배출 농도는 여름철의 경우 활엽수림 < 혼효림 < 침엽수림의 순으로, 가을철의 경우 혼효림 < 활엽수림 < 침엽수림의 순서로 높게 나타났다. 또한 겨울철에

**Table 2. Total concentration of monoterpenes by forest type.**

Season	Coniferous forests	Broad-leaved forest	Mixed forest
	----- $\mu\text{g m}^{-3}$ -----		
Spring	4.082	0.672	0.676
Summer	4.194	0.573	1.172
Autumn	2.542	1.359	0.704
Winter	0.167	0.019	0.018
Total	10.985	2.623	2.570



**Fig. 3. Seasonal concentration of monoterpenes by forest type.**



**Fig. 4. Fractionation of monoterpenes by forest type in summer.**

사계절 잎이 있는 침엽수림이 활엽수림보다 약 9배 많은 양의 테르펜을 배출하는 것으로 조사되었으나 타 계절의 배출량에 비하면 미미한 수준인 것으로 조사되었다 (Fig. 3). 따라서 산림 내 테르펜 계열 물질의 농도는 임상과 계절적 요인에 따라 영향을 받는 것으로 사료된다. 계절적 요인 중에서 온도와 햇빛의 강도가 중요한 인자로 작용하며, 일반적으로 침엽수는 온도에 민감하고 활엽수의 경우 빛의 강도에 더 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다고 보고된 바 있다 (ji et al., 2002).

채취한 대기시료를 분석한 결과 테르펜 계열 물질 중 α-pinene, β-pinene, camphene, d-limonene, p-cymene, α-terpinene이 검출되었다. 테르펜 배출량이 가장 많은 여름철의 분석결과를 이용하여 각 임상별 성분 분포를 살펴본 결과 α-pinene과 camphene이 침엽수림, 활엽수림, 혼효림

모두에서 67~75% 차지하여 배출되는 테르펜 성분 중 가장 많은 양을 차지하는 것으로 조사되었다. 한편 침엽수림 및 침엽수가 60%를 차지하는 혼효림과 달리 활엽수림에서는 d-limonene, α-terpinene이 검출되지 않아 임상별 배출되는 테르펜 성분에도 차이가 있었다 (Fig. 4).

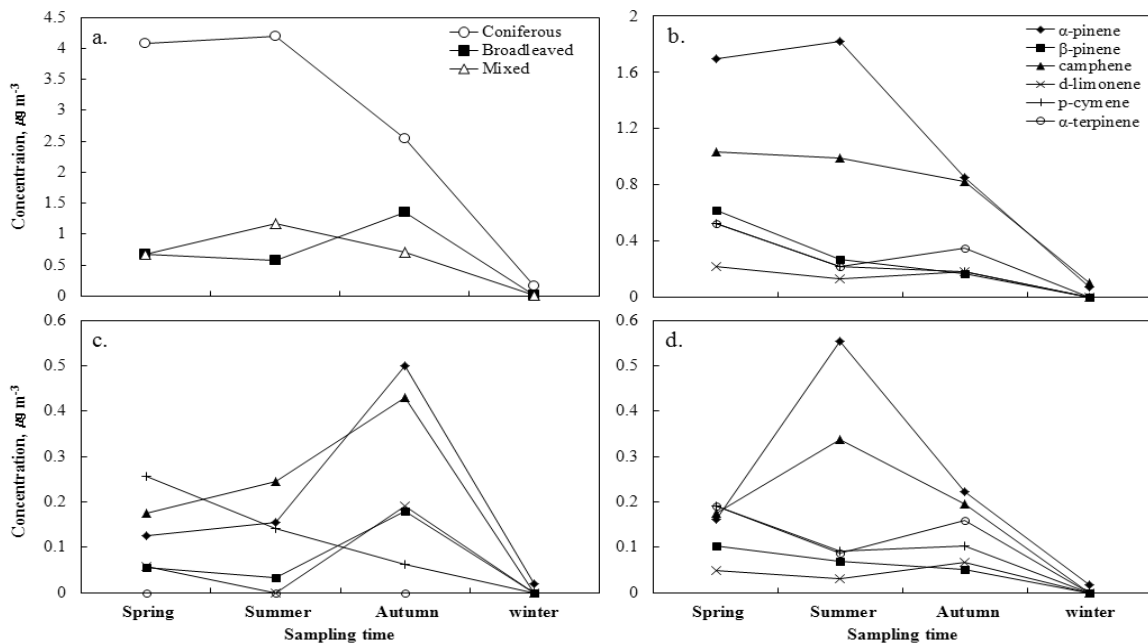
**테르펜 계열 물질의 계절별 농도 변화** 자연에서 배출되는 테르펜 계열 물질의 농도 변화의 계절적인 추이를 조사하기 위하여 3월, 6월, 8월, 10월에 시료를 채취하여 분석하였다 (Table 3). 침엽수림과 혼효림의 경우 여름철에 가장 많은 양의 테르펜이 배출되고 활엽수림의 경우 가을철에

테르펜의 농도가 가장 높은 것으로 조사되었다. 또한 가장 많은 양이 배출되는 테르펜 성분인 α-pinene의 경우 활엽수림의 경우 가을에, 잣나무로 이루어진 침엽수림과 침엽수와 활엽수가 섞여있는 혼효림의 경우 여름철에 높게 나타나 계절별 테르펜 계열 물질의 배출 특성은 α-pinene의 배출량에 따라 결정된다고 할 수 있다. 게다가 활엽수림의 경우 p-cymene을 제외한 모든 성분이 가을철에 가장 많이 배출되어 테르펜 계열 물질의 총 배출 특성과 일치하나 침엽수림의 경우 α-pinene을 제외한 모든 성분이 봄철에 가장 많이 배출되는 것으로 나타나 α-pinene이 침엽수림의 테르펜 계열 총배출량을 결정하는 주성분임을 알 수 있다 (Fig. 5).

**Table 3. Seasonal concentration of monoterpenes by forest type.**

Type	Season	α-pinene	β-pinene	camphene	d-limonene	p-cymene	α-terpinene
----- μg m <sup>-3</sup> -----							
Coniferous forest	Spring	1.693	0.619	1.032	0.214	0.524	0.524
	Summer	1.819	0.264	0.990	0.126	0.215	0.215
	Autumn	0.849	0.164	0.821	0.182	0.180	0.346
	Winter	0.068	ND <sup>†</sup>	0.099	ND	ND	ND
Broad-leaved forest	Spring	0.125	0.056	0.176	0.058	0.257	ND
	Summer	0.155	0.033	0.244	ND	0.141	ND
	Autumn	0.499	0.179	0.429	0.190	0.062	ND
	Winter	0.019	ND	ND	ND	ND	ND
Mixed forest	Spring	0.161	0.102	0.174	0.048	0.191	0.191
	Summer	0.555	0.069	0.338	0.031	0.091	0.088
	Autumn	0.222	0.051	0.195	0.067	0.102	0.159
	Winter	0.018	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>†</sup>not detected.



**Fig. 5. Seasonal changes of monoterpenes concentration. a, total concentration of monoterpenes by forest type; b, the concentration of monoterpenes in the coniferous forest; c, the concentration of monoterpenes in the broad-leaved forest; d, the concentration of monoterpenes in the mixed forest.**

Ji et al. (2002)의 연구결과에서도 우리나라 소나무에서  $\alpha$ -pinene이 가장 높은 구성비로 배출되는 것으로 보고하였다.

한편 잎이 없는 계절인 겨울철의 테르펜 계열 물질의 농도가 타 계절에 비해 현저하게 낮은 것과 계절적 배출특성을 제외하고 계절변화와 배출량과의 특별한 상관관계는 찾을 수 없었다. 산림 내 테르펜 계열 물질의 배출량은 시료채취 당시의 온도, 습도, 일사량, 대기의 안정도 및 풍속, 기타 기상학적인 요인에 의해 성분의 농도가 변화할 수 있다고 보고된 바 있다 (Kesselmeier et al., 2000).

**시간대별 테르펜류의 농도 변화** 본 연구에서는 시간대별로 테르펜 계열 물질의 농도 변화를 알아보기 위하여 테르펜 계열 물질의 함량이 가장 많은 침엽수림에서 2011년 8월 오전 6시 30분부터 다음날 오전 1시 30분까지 대략 3시간 간격으로 6차례 대기 시료를 채취하였다. 시료채취 지점(침엽수림) 수종은 주로 잣나무였으며 테르펜 성분 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, d-limonene, p-cymene, (+)-3-carene이 검출되었다. 시간대별 조사결과를 살펴보면 밤 10시에서 다음날 새벽 1시 30분까지 채취한 시료의 테르펜 농도가 가장 높았고 오전 보다 오후에 그리고 오후 보다 밤에 채취한 시료의 농도가 높게 나타났다 (Table 4, Fig. 6).

Riba et al. (1987)에 의하면 모노테르펜의 배출이 야간보

다는 낮 시간에 더 많기는 하지만 광화학반응으로 인해 거의 대부분 파괴되는 반면 야간에는 이러한 반응들이 없고 대기의 안정도가 강해져 이들 모노테르펜이 더욱 더 축적된다고 한다. 따라서 본 연구결과 일출 후 9:30~12:30에 채취한 시료의 농도가 가장 낮고 이후 온도 상승 및 일사량의 증가와 함께 테르펜의 농도도 계속 증가하는 추세를 나타내는 것으로 보아 낮 시간에는 온도와 일사량에 의해 테르펜 함량이 증가하는 것으로 판단되며, 일몰 후 밤 시간대의 지속적인 증가는 낮 시간에 생성된 테르펜의 산림내 축적에 기인하는 것으로 사료된다.

## 결론

피톤치드로 더 잘 알려진 산림치유 효능물질의 함량을 조사하기 위하여 강원도 산림의 대기 중 테르펜 계열 물질의 농도를 조사하였고, 세부적으로 임상별, 계절별, 시간대별 대기 중 함량 특성을 분석하였다. 임상별로 채취한 시료를 분석한 결과 테르펜 성분 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, d-limonene, p-cymene,  $\alpha$ -terpinene이 검출되었고, 테르펜 함량은 침엽수림이 가장 높게 나타났으며 활엽수림과 혼효림은 비슷한 수준이었다. 또한, 침엽수림과 혼효림은 여름철, 활엽수림은 가을철에 가장 높은 농도를 나타냈으며, 침엽수림의 경우  $\alpha$ -pinene이 테르펜 계열 물질의 총 배출량을 결정하는 주성분인 것으로 조사되었다. 침엽수림에서는 오후 10시에서 다음날 새벽 1시 30분까지 테르펜 계열 물질의 농도가 가장 높았고, 일반적으로 오전<오후<밤의 순서로 나타났다.

## 인용문헌

Harrison, D., M.C. Hunter, A.C. Lewis, P.W. Seakins, T.W. Nunes, and C.A. Pio. 2001. Isoprene and monoterpene emission from the coniferous species *Abies Borisii-regis* -implications for regional air chemistry in Greece. *Atmos. Environ.* 35:4687-4698.

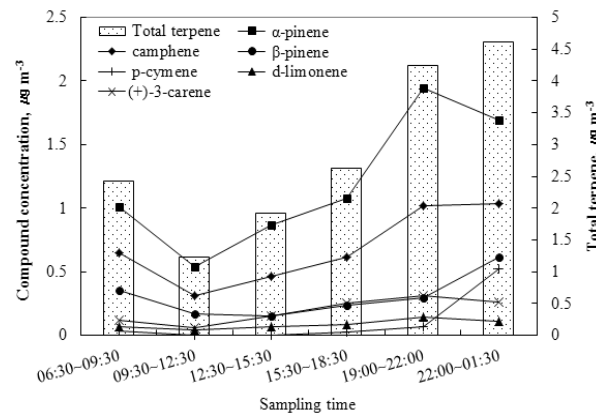


Fig. 6. Daily change of monoterpenes concentration on the coniferous forest.

Table 4. Daily concentration of monoterpenes on coniferous forests.

Sampling time	$\alpha$ -pinene	camphene	$\beta$ -pinene	p-cymene	d-limonene	(+)-3-carene	Sum
	$\mu\text{g m}^{-3}$						
06:30~09:30	1.014	0.645	0.355	0.034	0.132	0.247	2.427
09:30~12:30	0.536	0.316	0.166	0.000	0.086	0.124	1.228
12:30~15:30	0.870	0.464	0.149	0.000	0.130	0.300	1.913
15:30~18:30	1.077	0.618	0.233	0.028	0.164	0.505	2.625
19:00~22:00	1.942	1.022	0.295	0.070	0.284	0.621	4.234
22:00~01:30	1.693	1.032	0.619	0.524	0.214	0.524	4.606

- Ji, D.Y., S.Y. Kim, and J.S. Han. 2002. A study on the comparison to source profile of the major terpenes from pine tree and Korean pine tree. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 18:515-525.
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro vasconcellos, Telles de Oliva, T. Tavares, and P. Artaxo. 2000. Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmos. Environ.* 34:4063-4072.
- Kesselmeier J. and M. Staudt. 1999. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.* 33:23-88.
- Kim, J.C., J.H. Hong, C.H. Gang, Y.S. Woo, K.J. Kim, and J.H. Lim. 2004. Comparison of monoterpene emission rates from conifers. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 20:175-183.
- Kim, Y.Y. 2006. Phytoncide from Forest and Health. *J. Teachers College Jeju National University* 35:281-303 (in Korean).
- Owen, S., C. Boissard, R.A. Street, S.C. Duckham, and C.C. Hewitt. 1997. The BEMA-project: screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emission. *Atmos. Environ.* 31:101-117.
- Park, K.Y. and T.W. Kim. 2011. Investigation of air quality to increase forest resources value in Gangwon Province. *Rep. Inst. Health Environ.* 22:115-123 (in Korean).
- Riba, M.L., J.P. Tathy, N. Tsiropoulos, B. Monsarrat, and L. Torres. 1987. Diurnal variation in the concentration  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene in the Landes forest (France). *Atmos. Environ.* 21:191-193.
- Park, H.J., J.C. Kim, B.D. Park, and K.N. Park. 2006. A study on the characteristics of monoterpene emissions from different wood species. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 22:145-151.