

국립산림치유원 혼효림에서의 모노테르펜 농도 특성 분석 및 추정식 개발

이효정^{1),2)} · 이영희^{2)*}

¹⁾한국산림복지진흥원 산림복지연구개발센터, ²⁾경북대학교 대기과학과

(접수일: 2024년 3월 21일, 수정일: 2024년 4월 26일, 게재확정일: 2024년 5월 4일)

Analysis of Monoterpene Concentration Characteristics and Development of an Empirical Formula for Monoterpene in the Mixed Forest of the National Center for Forest Therapy

Hyo-Jung Lee^{1),2)} and Young-Hee Lee^{2)*}

¹⁾Korea Forest Welfare Institute Forest Welfare Research Center, Yeong-Ju, Korea

²⁾Department of Atmospheric Sciences, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Manuscript received 21 March 2024; revised 26 April 2024; accepted 4 May 2024)

Abstract We analyzed the observed characteristics of monoterpene and developed an empirical formula for monoterpene concentration in the pine-dominated mixed forest of the National Center for Forest Therapy. Monoterpene was measured at 0800, 1200 and 1700 LST once a month using sorbent tube sampling coupled with thermal desorption gas chromatography and mass spectrometry. Monoterpene concentration is low in winter and shows a maximum in June and July. The major components of monoterpene are alpha-pinene, camphene and beta-pinene. During the warm period from May to November, monoterpene concentration is higher at 0800 and 1700 LST than at 1200 LST. The empirical formula takes into account the vegetation variables, temperature-controlled emission, oxidation processes and dilution by wind. The vegetation variable accounts for the difference in observed monoterpene concentration between two sites. The observed monoterpene concentration normalized by the vegetation variable increases exponentially with air temperature. The oxidation process explains the lower monoterpene concentration at 1200 LST than at 0800 and 1700 LST during the warm period. The monoterpene estimates using the empirical formula shows a correlation of 0.52 with the observation for the development period (2018~2020), while it shows a correlation of 0.72 for the validation year (2021). Such higher correlation for the validation year than for the development period is due to the fact that variability of monoterpene concentration is better explained by air temperature in 2021 than in the development period. However, the developed formula underestimates the monoterpene concentration in May and June, showing the limitation in accurately capturing the monthly variation of monoterpene.

Key words: Monoterpene, Pine-dominated mixed forest, Empirical formula

*Corresponding Author: Young-Hee Lee, Department of Atmospheric Sciences, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 41566, Korea.
Phone: +82-53-950-7353, Fax: +82-53-950-6359
E-mail: young@knu.ac.kr

1. 서 론

지구상의 생태계는 많은 양의 생물학적 휘발성 유기화합물(Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOC)을 대기로 방출하는데(Guenther et al., 2012), 침엽수림의 경우 BVOC 배출량은 피톤치드라고도 불리는 모노테르펜(monoterpenes)이 대부분을 차지한다(Hakola et al., 2006; Rinne et al., 2009). 테르펜 $[(C_5H_8)_n]$ 은 탄소원자 개수에 따라 여러 종류로 분류되는데(Guenther et al., 2002) 이 중 n 이 2인 것을 모노테르펜이라 부른다. 모노테르펜의 발생에 영향을 주는 요인으로는 식물의 발달과정, 수목의 나이, 수종이 있으며(Benjamin and Winer, 1998; Kim et al., 2005; Mozaffar et al., 2017) 환경적으로는 습도, 온도, 빛이 영향을 준다고 알려져 있다(Guenther et al., 1993; Ren et al., 2010; Caser et al., 2019). 또한 수목에 스트레스로 작용하는 요인(동물, 곤충, CO_2 농도, O_3 농도 등)도 영향을 준다고 알려져 있다(Jasoni et al., 2004; Li et al., 2009; Faiola et al., 2019; Ye et al., 2019). 대기 경계층 내의 모노테르펜의 총 농도는 양성자 전달 반응 분광기(Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, PTR-MS; Taipale et al., 2008)와 같은 실시간 관측 기술을 이용하거나 공기 시료를 채취하여 가스크로마토그래피로 분석하여 측정할 수 있으며 가스크로마토그래피를 사용한 방법은 모노테르펜의 구성성분을 분리하여 측정할 수 있다(Hakola et al., 2003). 모노테르펜 농도는 여름에 높고 겨울철에 낮은 것으로 알려져 있으며 이는 온도와 식물활동과의 관련성 때문이다. Tarvainen et al. (2005)의 연구에서 스코틀랜드 소나무의 휘발성 유기화합물 배출량을 조사한 결과, 봄과 여름에 높은 배출량을 보이고 가을에는 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 모노테르펜 배출량은 온도에 대한 의존도가 높기 때문이다. 또한 Hakola et al. (2006)은 소나무의 모노테르펜과 세스퀴테르펜(Sesquiterpenes) 배출량을 조사한 결과, 대부분 온도에 의존적임을 발견했으며 특정 물질(1,8-cineol)은 빛과 온도 모두에 의존적이라고 보고했다.

모노테르펜과 산화 생성물의 농도는 직접 측정이 어려워 선행 연구들에서는 모노테르펜 농도에 대한 단순한 경험식을 개발하였다. 모노테르펜과 이소프렌 등의 농도를 대기 온도의 함수만으로 추정하기도 하고(Lappalainen et al., 2009), 모노테르펜을 산화시키는 OH 와 O_3 을 추정하는 식을 개발하기도 했다(Nieminen et al., 2014). Kontkanen et al. (2016)은 모노테르펜의 배출량과 관련된 온도와 산화물질(OH , O_3 , NO_3), 그리고 경계층 내의 혼합을 고려하여 다양한 관계식을 개발하여 모노테르펜 농도를 추정하였으며, 모든 관계식은 실제 농도와 상관관계가 있었다.

국내의 모노테르펜에 관한 연구는 기상변수를 이용하여 모노테르펜 농도를 추정하는 연구가 주로 이루어졌다. Jo et al. (2018)은 잣나무 시험림에서 월별로 측정된 1년간의 자료를 사용하여 잣나무 임분 밀도, 온도, 습도를 고려하여 BVOC 농도를 추정하였다. 임분 밀도에 따른 계절별 차이는 여름과 봄에는 뚜렷하지 않았으나 가을과 겨울에는 임분 밀도에 따라 BVOC 농도가 증가하였다. 또한 Lee et al. (2021)은 춘천 수리봉에서 2년간의 월별자료로 침엽수와 활엽수 각각의 숲에서 모노테르펜을 측정하고 온도, 습도, 계절지수를 적용하여 침엽수림과 활엽수림 각각에 대해 모노테르펜 농도를 예측하는 식을 개발하였다. 모노테르펜 농도는 온도, 습도와는 양의 상관관계를, 풍속과는 음의 상관관계를 나타냈으며 농도 예측 식은 실제 관측 값과 30%의 오차를 보였다.

산림 내의 모노테르펜 농도를 추정하기 위한 연구는 국내외에서 진행되어 왔지만 국외와 국내의 식생의 종류와 OH , 오존 농도와 같은 대기 산화 물질의 농도가 다르기 때문에 국내 산림에서 적용 가능한 농도 추정식 개발이 필요하다. 또한 국내 연구는 주로 모노테르펜 농도를 기상변수들만의 식으로만 추정하여 식생 변수와 산화반응을 고려한 모노테르펜 농도 추정에 대한 연구가 부족하다. 따라서 본 연구는 국내 혼효림에서 관측된 모노테르펜 농도 특성을 분석하고 기상변수, 식생 변수, 산화반응과 모노테르펜 농도 관계를 분석하여 모노테르펜 농도 추정식을 개발하는 것을 목적으로 한다.

2. 자료 및 방법

2.1 관측 지점과 자료

본 연구의 관측 지점은 경상북도 영주시 풍기읍에 위치한 한국산림복지진흥원 소속기관으로 산림복지서비스 제공시설인 국립산림치유원 내 숲길에 위치하고 있다(Fig. 1a). Table 1에 관측지의 정보를 제시하였다. 관측 지점을 중심으로 가로 세로 10 m 면적에 있는 모든 나무의 흉고직경과 수고를 측정하고 수간 재적표(KFS, 2021)에 따라 재적을 산출하였다. 마실치유 숲길에 있는 첫 번째 관측 지점(관측 지점 1, 36.85°N, 128.47°E)은 해발 555 m, 경사 18°에 위치하고 있다. 수종은 소나무가 93%, 기타 활엽수가 7%를 차지하고, 소나무의 평균 흉고직경은 46.7 cm, 기타 활엽수의 평균 흉고직경은 20.3 cm인 혼효림으로 나타났다. 두 번째 관측 지점(관측 지점 2, 36.83°N, 128.47°E)은 문드래미 숲길 내 해발 613 m, 경사 30°에 위치하고 있다. 수종은 소나무가 69%, 굴참나무가 31%를 차지하고, 소나무의 평균 흉고직경은 19.8 cm, 굴참나무의 평균 흉고직경은 31.3 cm인 혼효림이다. 두 관측 지

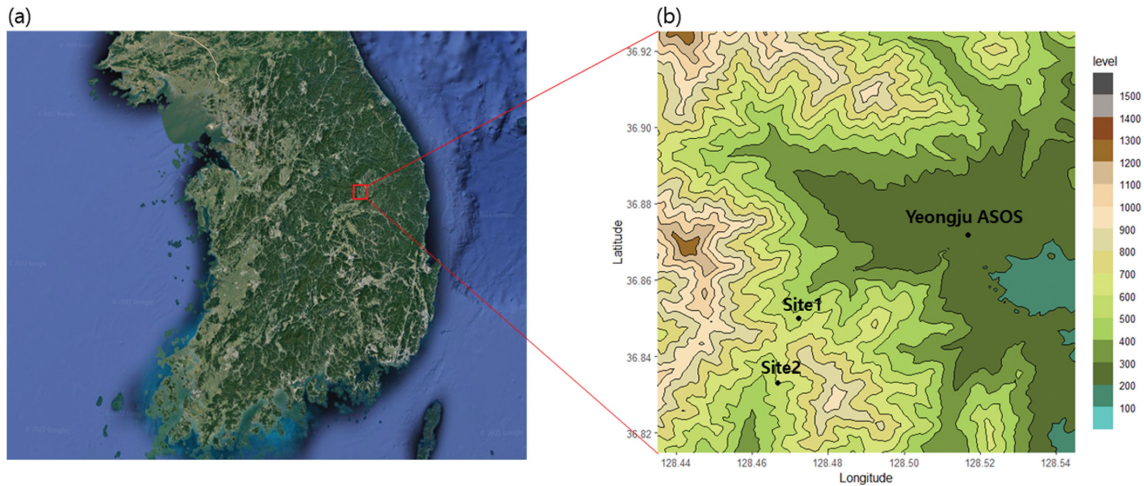


Fig. 1. (a) Location of observation sites, (b) topographic map of the study sites.

Table 1. Summary of site information.

Site	Altitude (m)	Location	Forest type	Dominant species	Diameter at breast height (cm)	Height of Tree (m)	Growing stock (m ³ ha ⁻¹)	Tree occupancy rate (%)
Site1	555	36.85°N 128.47°E	Mixed stand forest	<i>Pinus Densiflora</i>	46.7	11.9	180.0	93.0
				Other broad-leaved trees	20.3	9.5	13.6	7.0
Site2	613	36.83°N 128.47°E	Mixed stand forest	<i>Pinus Densiflora</i>	19.8	13.5	150.9	68.7
				<i>Quercus variabilis Blume</i>	31.3	17.0	68.8	31.3

점은 약 2 km 떨어져 있으며 관측지의 서쪽과 남동쪽에 산이 위치하고 있고, 관측 지점 1은 북쪽 경사면에, 관측 지점 2는 남쪽 경사면에 위치하고 있다 (Fig. 1b). 두 관측 지점에서 한 달에 하루, 세 시간대 (8시, 12시, 17시)에 모노테르펜 농도와 기온과 풍속의 관측을 수행하였다. 관측 지점의 기온과 풍속은 휴대용 기상관측장비(WE-PW01, WHION)를 사용하여 측정하였고 관측센서의 정확도는 풍속은 0.1 m s⁻¹이고 기온은 ±0.3°C이다. 연구에 사용된 자료의 기간은 2018년부터 2021년까지 총 4년이고 이 중 3년은 자료 분석 및 모노테르펜 농도 추정식 개발에 사용하였고 2021년 자료는 검증에 사용하였다.

관측지의 기상특성 분석을 위해서 두 관측 지점으로부터 가장 가까운 곳에 위치한 영주 ASOS (Automated Synoptic Observing System, 36.87°N, 128.52°E) 자료를 사용하였고 일사량 자료는 관측 지점과 38 km 떨어진 안동 ASOS (36.57°N, 128.71°E) 지점 자료를 사용하였다. 오존 자료는 에어코리아에서 제공하는 자료로 관측 지점과 13 km 떨어진 영

주시 가흥동 지점(36.14°N, 128.22°E)의 자료를 사용하였다. Figure 1b에 각 관측 지점의 위치를 지형도와 함께 나타내었다. 또한 관측 지점의 식생지수 분석을 위해 관측 지점별 MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) NDVI (Normalized Difference Vegetation Index)를 사용하였다(<https://appears.earthdatacloud.nasa.gov>). NDVI 자료는 16일 단위이고 250 m 수평 해상도를 갖는다.

2.2 모노테르펜 측정방법

산림 내의 모노테르펜 측정을 위해 환경부에서 고시한 ‘대기오염공정시험방법’에 근거하여 고체 흡착법을 사용하였으며, 국립산림과학원에서 제시한 32가지 물질 중 모노테르펜 물질 11종(Table 2)을 분석하였다. 본 연구에서 모노테르펜을 채취하기 위해 사용한 흡착관은 Tenax TA가 충전된 스테인레스 스틸 흡착관(60/80 mesh, 1/4"×3.5", KNR, Korea)으로 사용하기 전 310°C에서 99.999% 질소를 흘려주어 흡착관 내 남아있는 물질이 없도록 세척하였다. 흡착관을 대

Table 2. Chemical characteristic of monoterpene.

Number	Component	CAS No.	Chemical formular	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Boiling point (°C, at 760 mmHg)
1	Alpha-Pinene	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	136.23	155~156
2	Camphene	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	159~160
3	Sabinene	3387-41-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	163~164
4	Beta-Myrcene	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	136.23	167
5	Beta-Pinene	18172-67-3	C ₁₀ H ₁₆	136.23	164~165
6	Phellandrene	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	136.23	175~176
7	3-Crene	498-15-7	C ₁₀ H ₁₆	136.23	170~172
8	Alpha-Terpinene	99-86-5	C ₁₀ H ₁₆	136.23	173~175
9	Limonene	5989-54-8	C ₁₀ H ₁₆	136.23	175~177
10	Gamma-Terpinene	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	136.23	182
11	Alpha-Terpinolene	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	136.23	184~185

Table 3. Chemical characteristic of monoterpene.

Thermal desorption Apparatus		Gas Chromatographic system	
Desorb Temp	280°C	Column	Rxi-1ms (60 m, 0.25 mm, ID 1.0 μm)
Desorb Time	15 min		
Valve Temp	280°C	Split Ratio	10
Cold Trap Hold	10 min		
Cold Trap High	300°C	Oven temperature	60°C → 10°C min ⁻¹ → 120°C → 3°C min ⁻¹ → 210°C → 5°C min ⁻¹ → 235°C → 20°C min ⁻¹ → 300°C (2 min)
Cold Trap Low	-10°C	Column Flow	1 mL min ⁻¹
Transfer Line Temp	280°C	MSD	
Desorb Flow	30 mL min ⁻¹	Detector	Interface Temp. 250°C
Cold Trap	Tenax TA		Ion Source Temp. 200°C

기 흡인용 펌프(MP-Σ30KNII, Sibata, Japan)에 연결하여 1.5 m 높이에서 150 mL min⁻¹으로 60분간 총 9 L의 공기를 8시, 12시, 17시에 각 관측 지점별 3개의 흡착관에 포집하였다. 모노테르펜의 성분별 분석은 자동열탈착 장비가 연결된 가스크로마토그래피 질량분석기(Thermal Desorption Gas Chromatography Mass spectrometry)를 사용하였다. 열탈착기는 TD-20 (Shimadzu, Japan), 가스크로마토 그래프와 질량분석기는 GCMS-QP2020 (Shimadzu, Japan)을 사용하였으며, 기기분석 조건은 Table 3과 같다.

2.3 모노테르펜 추정식 개발

연구대상지에서 측정된 모노테르펜 농도와 기상인자, 식생인자의 관계 분석을 통해 모노테르펜 농도를 추정하는 관계식을 개발하였다. 추정식은 Kontkanen et al. (2016)에 기반하여 개발하였고 본 연구에서 식생 변수를 추가로 고려하였다. 모노테르펜 농도는 식생 변수(흉고직경)를 설명하는 f_1 항과 모노테르펜의

배출율과 산화반응으로 인한 파괴율을 고려한 f_2 항, 풍속에 의한 농도 변화의 항 f_3 의 곱으로 표현된다.

$$MT_M = af_1(D, P_r)f_2(T, S, O_3)f_3(ws) \quad (1)$$

여기서 D 는 수목의 흉고직경이며, P_r 은 소나무가 차지하는 비율이고 T 는 온도, S 는 일사량, O_3 는 오존이며 ws 는 풍속이다.

소나무의 식생밀도가 클수록 모노테르펜의 배출량은 증가한다. 배출물의 온도 의존성 f_2 와 풍속에 의한 농도 변화 f_3 를 분석하기 위해서는 관측지별 식생밀도의 차이를 제거하는 것이 필요하다. 그러므로 두 관측지의 농도를 먼저 식생인자의 함수로 정규화시킨 후 자료를 통합하여 f_2 와 f_3 의 관계식을 순차적으로 도출하였다. 최종적으로 관측 값과 추정 값의 RMSE (Root Mean Square Error)가 최소가 되도록 식(1)의 계수 a 값을 산정하였다.

식생 변수를 설명하는 f_1 은 식(2)와 같이 표현된다.

$$f_1 = L_{id} P_r \quad (2)$$

여기서 L_{id} 는 엽면적 지수이고 P_r 은 소나무 비율을 나타낸다.

L_{id} 는 총 엽면적지수(L_t , m^2)와 수관면적(C_c , m^2)의 식으로 표현되며 각각은 흉고직경 D (cm)의 식으로 다음과 같이 계산된다(López-Serrano et al., 2000).

$$L_{id} = \frac{L_t}{C_c} \quad (3)$$

$$L_t = 0.054 \times D^{2.05}, C_c = 0.067 \times D^{1.661} \quad (4)$$

모노테르펜의 배출율과 산화반응에 의한 파괴율을 고려한 함수 f_2 는 식(5)와 같다(Kontkanen et al., 2016).

$$f_2(T, S, O_3) = \frac{\exp(b(T - T_s))}{k_{OH+MT}[OH] + k_{O_3+MT}[O_3]} \quad (5)$$

여기서 b 는 경험적 계수이며 T 는 온도, T_s 는 303.15 K이다.

모노테르펜의 산화 반응계수 k_{OH+MT} , k_{O_3+MT} 는 Kontkanen et al. (2016)의 방법을 도입하여 알파피넨의 반응계수 (Table 4)를 사용하였으며 알파피넨은 모노테르펜 농도가 높은 봄~가을까지 가장 높은 농도를 보이는 물질이다.

OH의 경우 직접 측정치가 없으므로 하향 단파 복사(Short Wave Flux, SWF)를 이용하여 추정하는 식 (Pietikäinen et al., 2014)을 사용하였는데 본 추정식에서 산출된 OH 농도는 국내에서 주간에 관측된 OH 농도($10^6 \sim 10^7$ molecules cm^{-3} ; Brune et al., 2022)에 비해 매우 낮게 나타나므로 원 추정식에 5배를 곱하여 사용하였다[식(6)].

$$OH_{proxy} = 3081.0 \cdot (SWF \downarrow)^{0.8497} \cdot 5 \quad (6)$$

여기서 SWF의 단위는 $W \cdot m^{-2}$ 이다.

또한 야간의 OH 최소값은 10^6 molecules cm^{-3} 으로 설정하였다. 식(5)의 계수 b 는 $[MT]/f_1$ 과 f_2 가 최고의 상관계수를 가질 때의 값으로 산출하였다.

마지막 항인 f_3 의 경우 모노테르펜 농도와 풍속이 음의 상관관계가 있는 것을 사용하여 식(7)과 같이 계산하였다.

$$f_3(ws) = ws^{-c} \quad (7)$$

c 는 0.01부터 0.9까지 변화시키면서 $[MT]/(f_1, f_2)$ 가 f_3 와 최고의 상관계수를 만족하는 값으로 산출하였다. 마지막으로 식(1)의 계수 a 는 $[MT]$ 와 $[MT]_M$ 의 RMSE가 최소가 되도록 산출하였다.

Table 4. The temperature dependent relations of different reaction rate coefficients.

Rate coefficient	Temperature dependence	Reference
k_{OH+MT}	$1.2 \times 10^{-11} \times \exp(440/T)$	Atkinson et al. (2006)
k_{O_3+MT}	$6.3 \times 10^{-16} \times \exp(-580/T)$	Atkinson et al. (2006)

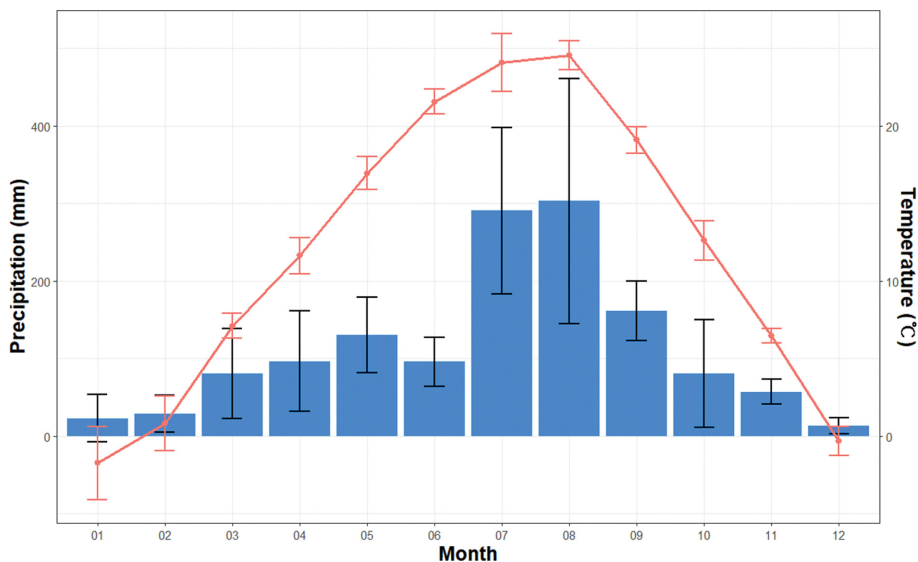


Fig. 2. Monthly variation of precipitation and temperature at Yeongju between 2018 and 2021.

3. 연구결과

3.1 관측지의 기상특성

관측지의 기상특성을 살펴보기 위하여 관측지 측정치(온도, 습도, 풍향, 풍속)와 지상 종관 기상 관측소인 영주의 2018~2021년 풍향, 풍속, 온도, 강수량 자료를 사용하였다. 2018~2021년의 평균 강수량과 온도 변화를 Fig. 2에 제시하였다. 강수량은 여름인 7월, 8

월에 높고 겨울인 12월, 1월, 2월에 낮았다. 월별로는 12월에 평균 강수량이 12.72 mm로 가장 낮았으며 표준편차(9.36 mm)도 작았고, 8월에는 평균 강수량 314.90 mm로 가장 많았으나 표준편차(139.29 mm)가 크게 나타났다. 온도는 8월에 평균 24.39°C로 가장 높았으며, 1월에 -1.83°C로 가장 낮게 나타났다. 영주의 하절기(5~10월), 동절기(11~4월)로 나누어 바람장미를 Fig. 3에 나타내었다. 풍향은 하절기 동절기 모두 북

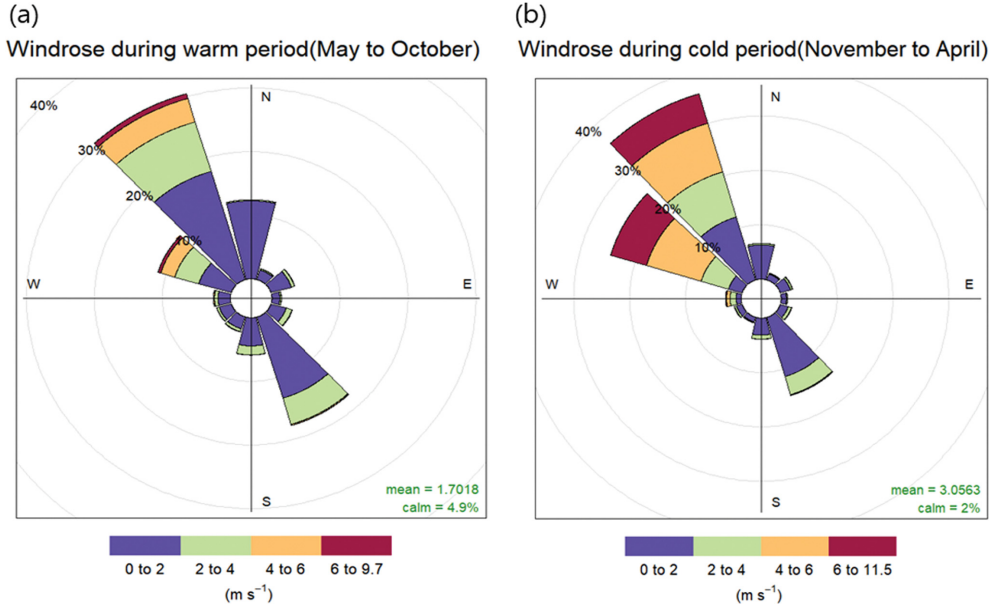


Fig. 3. Wind rose at Yeongju in (a) May~October, (b) November~April for the period of 2018~2021.

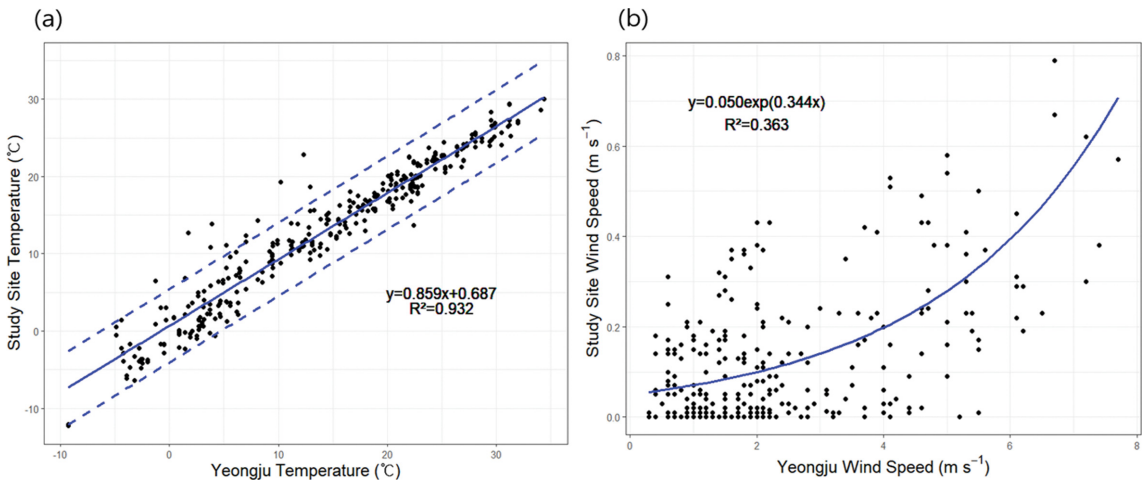


Fig. 4. Scatterplot of (a) air temperatures and (b) wind speed between study site and Yeongju. The blue solid line represents regression fit and dashed line in (a) indicates $\pm 2\sigma$ from the regression fit. σ is standard deviation of study site temperature and regression fit.

서풍, 남동풍 계열의 바람이 주를 이루었고 4 m s^{-1} 이상의 바람은 북서풍에서만 나타났다. 동절기에 북서풍의 빈도가 더 높고 하절기에 남동풍의 빈도가 더 높아지는 특징을 보인다. 11~4월의 평균풍속은 3.07 m s^{-1} 이었으며, 5~10월의 평균풍속은 1.72 m s^{-1} 로 11~4월 사이에 강한 풍속이 빈번하게 발생했다.

관측이 이루어진 산림 내부의 기상특성을 파악하고 기상자료 품질 관리를 위해서 관측지의 기상 값과 영주의 기상 값을 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 두 지점의 기온은 높은 상관관계를 보이나 일부 이상점들이 나타났다. 관측지의 기온은 영주의 기온보다 다소 낮은 특징을 보인다. 이는 개방된 지역과 달리 산림 내부에는 태양복사가 적게 도달하여 대기 가열이 적게 이루어지기 때문이다. 풍속의 경우 관측 지점은 1.5 m s^{-1} 이상의 바람은 없었으나 영주 ASOS 풍속 자료는 $0\sim 8 \text{ m s}^{-1}$ 사이의 풍속이 나타나 관측 지점보다는 풍속이 강했다. 관측 지점은 산림 내부이고 측

정고도가 1.5 m로 낮으므로 개방된 곳의 10 m 고도에서 관측된 영주 풍속보다는 낮은 값을 나타냈다. 관측지의 풍속은 영주 풍속이 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가하는 특징을 보였다. 모노테르펜 농도와 기온 관계 분석에서는 영주 기온과 비교해 큰 차이를 보이는 이상점들을 제거하고 분석에 사용하였다. 이상점 기준은 두 지역의 기온 회귀 식으로부터 2 표준편차만큼 차이가 나는 값으로 정의하였다(Fig. 4).

3.2 모노테르펜의 월별 농도 특성

모노테르펜의 농도를 분석하기 위해서 먼저 농도자료의 품질관리를 수행하였다. 농도 자료의 품질관리 는 각 관측 지점별 월별 농도 중앙값과 사분위수 범위를 구해서 월별 사분위수 범위에서 1.5배를 넘어가는 경우를 이상점으로 정의하고 이후 분석에서 제외하였다. Figure 5는 각 관측 지점별 월별 농도의 분포를 나타낸 것이다. 공통적으로는 겨울인 12월, 1월, 2

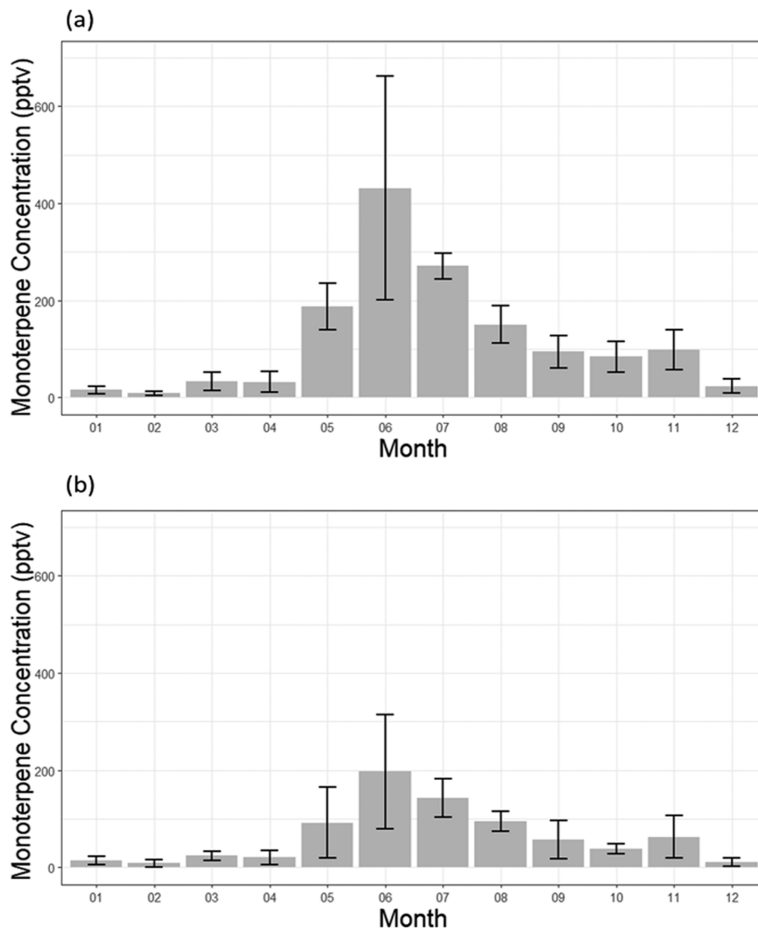


Fig. 5. Monthly variation of monoterpenes concentration at (a) site 1 and (b) site 2.

월에는 농도가 낮았으며 식물이 생장을 시작하는 봄에는 3월부터 증가하다가 5월에는 급격히 증가하였다. 여름에 농도는 6월, 7월, 8월 순으로 높게 나타났으나

6월에는 연도별 편차가 커서 표준편차도 크게 나타났다. 6월의 모노테르펜 농도는 2018년과 2019년에는 매우 높게 나타났으나 2020년과 2021년에는 낮게 나

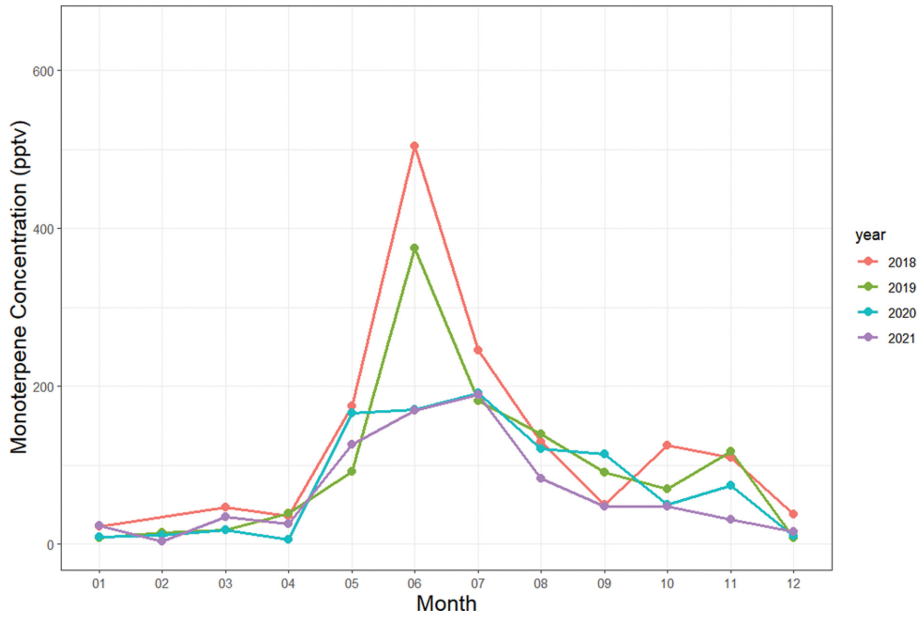


Fig. 6. Monthly variation of monoterpenes concentration by year.

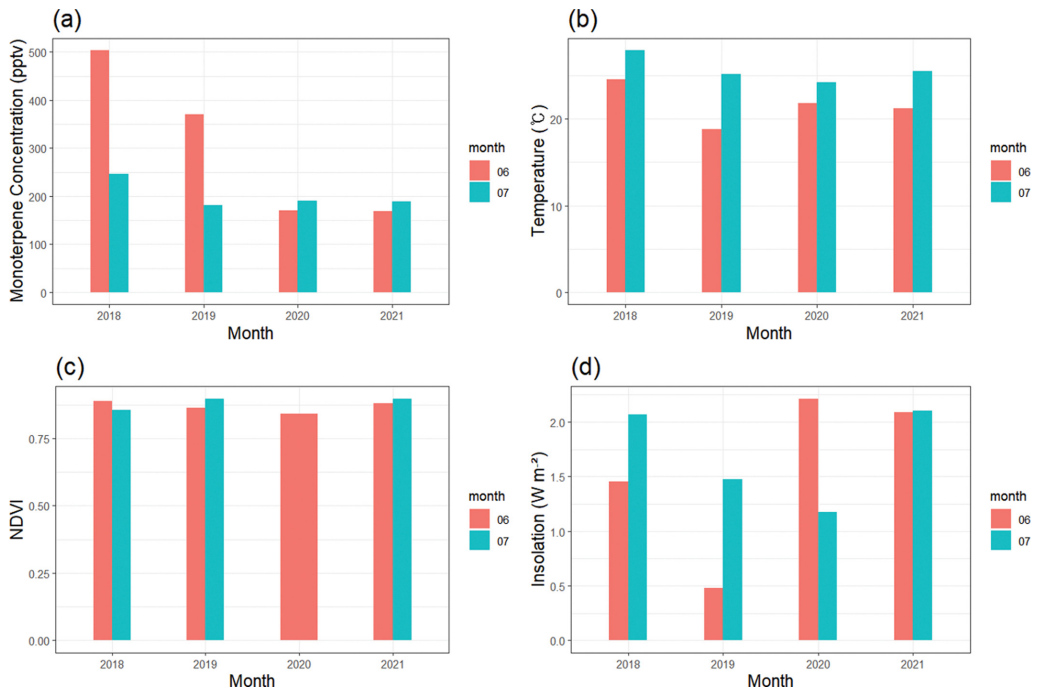


Fig. 7. Yearly variation of (a) monoterpenes concentration, (b) temperature, (c) NDVI, and (d) insolation.

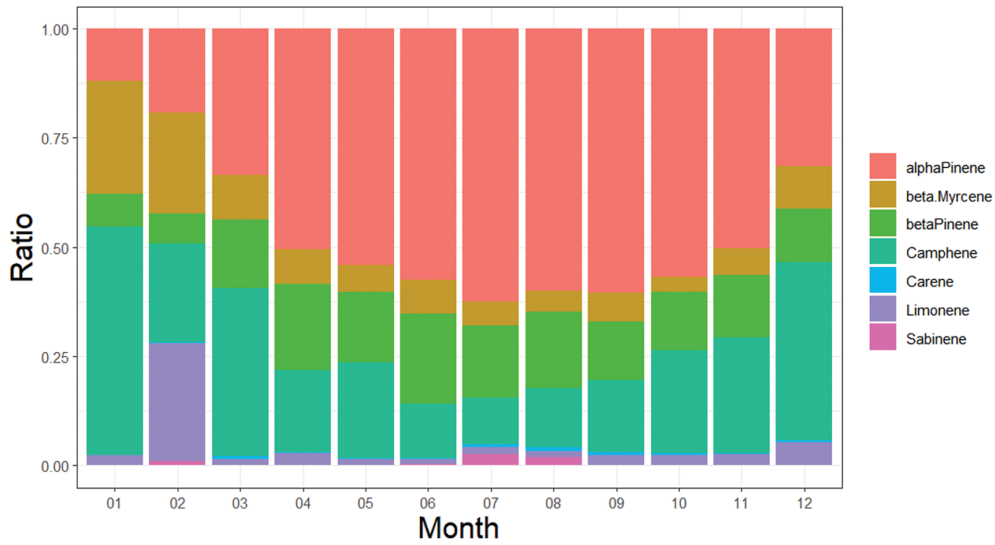


Fig. 8. Monthly variation of relative contribution of different monoterpene components at study sites.

타났다(Fig. 6). 한편 7월의 모노테르펜 농도의 연별 변동은 크지 않다. 이러한 농도의 연도별 차이를 조사하기 위하여 6월과 7월의 기온과 NDVI, 일사량의 연별 변동을 조사하였다(Fig. 7). 2020년 7월 NDVI 자료는 품질이 낮게 나타나 분석에 포함시키지 않았다. NDVI의 연별변동은 거의 없는 것을 볼 수 있고 기온의 경우도 2018년과 2019년이 2020년과 2021년에 비해 높지는 않으며 2018과 2019년 6월과 7월 농도 차이를 설명하지는 못한다. 한 가지 주목할 것은 2018년과 2019년 6월 관측일의 일사가 2020년과 2021년에 비해 작게 나타나긴 하지만 2020년 7월의 일사도 낮지만 모노테르펜 농도가 높게 나타나지는 않았으므로 일사 차이로 설명하기는 어렵다. Rantala et al. (2015)은 표준온도(303.15 K)에서 모노테르펜의 배출률이 월별로 다르며 5월과 10월에 높게 나타나고 5월에 모노테르펜 배출률의 연변동이 크다고 보고하였다. 이들은 봄철의 높은 모노테르펜의 배출률은 식물의 성장과 관련되어 있다고 분석했다. 모노테르펜 배출률에 영향을 미치는 과정이 식물 성장기간 중 언제 활발해지는지 여부를 분석하기 위해서는 식물생리학과 자료와 좀 더 긴 관측자료가 필요하다(Tarvainen et al., 2005). 한편, Miyama et al. (2020)은 봄과 가을에 일시적으로 발생하는 BVOC 고농도 현상의 원인으로 바람, 강수, 급격한 일교차를 제시하였다.

기존 연구에서 모노테르펜의 최고 농도는 온도가 최대가 되는 7~8월에 최고농도를 보였다(Hakola et al., 2012; Kontkanen et al., 2016). 이는 모노테르펜의 합성효소의 활성이 온도에 영향을 받아 온도가 높

은 초여름이나 여름에 모노테르펜 배출량이 많기 때문이다(Ren et al., 2010). 국내 연구에서도 산림대기 중 모노테르펜 농도는 여름에 최고농도를 보이는 것으로 알려져 있다(Lee et al., 2012; Lee et al., 2015; Kim et al., 2019). 하지만 최고농도가 나타나는 월은 6월, 7월, 8월 등 다양하게 나타났으며 이는 수종별 모노테르펜 배출량 패턴이 다른 점에 기인한 것으로 보인다(Son et al., 2015). 두 지점의 모노테르펜 농도는 관측 지점 1의 농도가 관측 지점 2의 농도보다 2 배 이상 더 높게 나타났다. 관측지점의 농도 차이는 관측 지점 1이 관측 지점 2에 비해 소나무의 비율이 높으며 흉고직경도 커서 엽면적 지수도 더 높게 나타나기 때문이다. 이는 모노테르펜 농도 추정식에서 식생 변수(흉고직경)를 고려하는 것이 필요함을 시사한다.

Figure 8은 모노테르펜의 월별 물질 비율을 나타낸 것이다. 물질 비율은 관측지점 차이가 크지 않아 관측 지점 1과 관측 지점 2를 통합해서 제시하였다. 4~11월까지 가장 높은 비율을 차지하는 물질은 α -pinene으로 나타났으며 camphene, β -pinene 순으로 높게 나타났다. 선행연구에서도 대부분 α -pinene 가장 높은 농도를 보였으며 Camphene과 β -pinene 또한 다음으로 높은 농도를 나타내었다(Ji et al., 2002; Hakola et al., 2012; Son et al., 2015). 12~3월까지의 조성 비율이 달랐으나 총 농도가 낮아 특정물질이 높게 나타난 것으로 생각된다.

3.3 모노테르펜 농도의 시간별 변화

Figure 9는 연도별 모노테르펜 농도를 월별 시간평

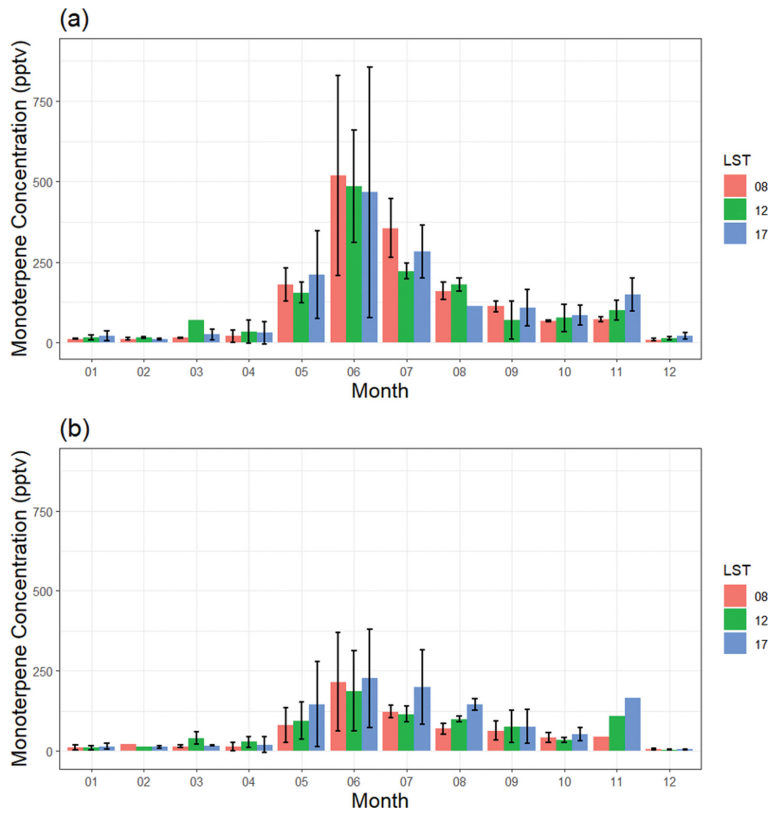


Fig. 9. Monthly variation of monoterpene concentration at 0800, 1200, and 1700 LST for the period of 2018~2020 at (a) site 1 and (b) site 2.

균으로 나타낸 그래프이다. Figure 9a는 관측 지점 1의 농도 변화를 나타낸 그래프이며 Fig. 9b는 관측 지점 2의 농도 변화를 나타낸 그래프이다. 관측 지점 1의 경우 5~11월에는 8시나 17시에 농도가 높게 나타났고 5월, 7월, 9월에는 12시에 농도가 가장 낮게 나타났다. 관측 지점 2의 경우 5~11월까지 17시의 모노테르펜 농도가 가장 높게 나타났고 6월, 7월 10월의 경우 12시의 농도가 가장 낮은 경향을 보였다. 8시에 온도가 가장 낮고 12와 17시에 온도가 높게 나타나는데 농도는 8시나 17시에 높게 나타나므로 시간별 농도 변화는 온도에 의해서 설명되지 않음을 알 수 있다.

선행연구에 따르면 모노테르펜의 농도는 6~9월에는 주간에 산화반응에 의해 파괴되면서 12시에 농도가 가장 낮고 야간으로 가면서 농도가 증가하는 일변화를 보인다(e.g., Kontkanen et al., 2016). 본 연구에서는 야간관측이 이루어지지 않아서 일변화 특성을 파악하기는 어렵지만 하절기에 12시의 농도가 더 낮고 17시의 농도가 높은 특성은 Kontkanen et al. (2016)와 일관된다. 이는 모노테르펜의 농도 추정식에서 산화반응을 고려하는 것이 필요함을 시사한다.

3.4 모노테르펜 농도의 추정식 개발 및 검증

관측 지점 1과 관측 지점 2에서 산출된 엽면적 지수는 각각 $3.59 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$, $2.57 \text{ m}^2 \text{ m}^{-2}$ 로 나타났고 소나무 비율을 고려하여 계산된 f_1 값은 각각 3.34, 1.77이다. Figure 10는 함수 f_1 으로 정규화 시킨 모노테르펜 농도의 월 변화를 두 관측지에 대하여 비교한 것이다. f_1 으로 정규화 시켰을 때 관측지별 농도차이는 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다.

Figure 11a는 f_1 으로 정규화 시킨 모노테르펜 농도와 기온의 관계를 나타낸 것이다. 정규화된 모노테르펜 농도는 기온이 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 식 f_2 의 계수 b 는 $[MT]/f_1$ 과 f_2 의 상관계수가 가장 높게 나타나는 0.15로 결정하였다. 본 연구에서 산정된 계수 b 의 값은 선행 연구들 (Son et al., 2015; Kontkanene et al., 2016)에서 보고된 계수의 범위(0.03~0.26)안에 위치한다. Figure 11b는 $[MT]/(f_1 f_2)$ 와 w_s 의 관계를 나타낸 그래프이다. $[MT]/(f_1 f_2)$ 는 풍속이 증가함에 따라 약하게 감소하는 특징을 보이고 최적의 먹지수를 구하였을 때 c 는 -0.12로 산출되었다. 최종적으로 관계식으로 도출된 값과

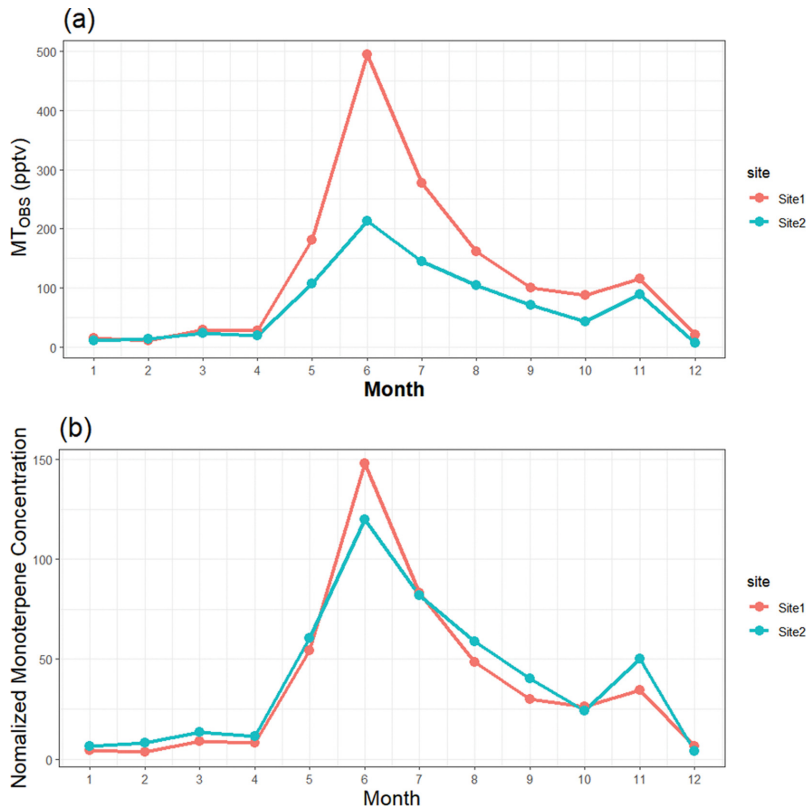


Fig. 10. Comparison of monoterpene concentration between two sites (a) before and (b) after normalization by $f(= L_{id} \cdot P_r)$.

관측 값과의 RMSE가 최소가 되도록 a 를 산출하였다. 최종 산출된 모노테르펜 관계식은 다음과 같다.

$$MT_M = 1.629 \times L_{id} P_r \frac{\exp(0.15(T - T_s))}{k_{OH+MT}[OH] + k_{O_3+MT}[O_3]} \times w_s^{-0.12} \quad (8)$$

Figure 12a는 관측값과 모델값의 산점도를 제시한 것이다. 모델 값과 관측 값이 1:1 선에서 모여 있으나 모델 값이 2018년과 2019년 6월 모노테르펜 농도를 관측 값에 비해 크게 과소 모의하여 모델 값과 관측 농도 값과의 선형상관계수 R 값은 0.52 ($p < 0.01$)로 나타났다. 이상값의 효과가 작은 순위 상관계수를 계산하였을 때 모델값과 관측값의 상관계수는 0.78 ($p < 0.01$)로 선형상관계수보다 높게 나타났다. 월별, 시간별 모의 특징을 살펴보기 위하여 8시, 12시, 17시에 모의된 모노테르펜 농도의 월별 변화와 관측값의 월별 변화를 Figs. 13a, b에 제시하였다. 모델은 5월, 6월 모노테르펜 농도를 과소모의하고 7월, 8월의 17시 농도를 과대모의 하였다. 해외 선행연구의 경우 모노테르펜 농도는 온도가 높은 7월, 8월에 최고농도를 보여 온도가 농도의 월별 변동성을 잘 설명할 수 있었으나(Hakola et al., 2012; Kontkanene et al., 2016), 본

관측지에서는 모노테르펜의 농도가 5월과 6월에 빠르게 증가하여 온도 변화로는 모노테르펜의 빠른 증가를 설명하지 못한다. 6월에 최고 농도가 나타나는 모노테르펜의 월별 농도 변화는 국내 산림지에서 관측이 이루어진 Lee et al. (2015)에서도 보고된 바 있다. 지역에 따라 모노테르펜의 월별 농도 변화의 차이는 수종에 따라 모노테르펜 방출패턴이 다르고 지역 및 나무의 나이 등 다양한 요인에 의해 영향을 받기 때문이다(Son et al., 2015).

개발된 관계식을 검증하기 위하여 2021년 자료를 사용하였다. Figure 12b는 관측값과 모델 값의 산점도를 나타낸 것이다. 2021년의 경우 관측 값과 모델 값의 선형상관계수 R 값은 0.72 ($p < 0.01$), 순위상관계수는 0.83 ($p < 0.01$)으로 나타나 2018년~2020년 결과에 비해 관측 값과 모델 값의 상관관계가 더 높았다. 이는 2021년도에는 모노테르펜의 최고 농도가 7월에 나타나면서 2018~2020년보다 모노테르펜 농도의 온도 의존도가 높아진 결과로 판단된다. Figures 13c, d에 2021년의 경우 8시, 12시, 17시에 모의된 모노테르펜 농도의 월별 변화와 관측 값의 월별 변화를 제시하였다. 하지만 여전히 모델은 5월, 6월에 모노테르

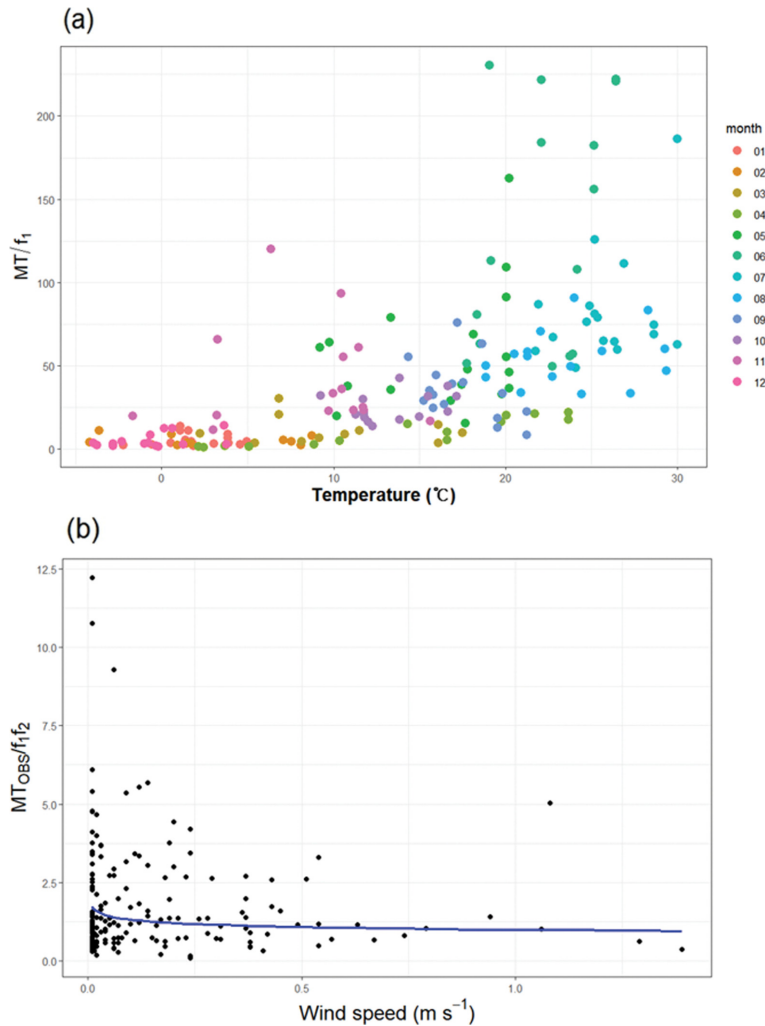


Fig. 11. The normalized monoterpene concentration as a function of (a) air temperature and (b) wind speed. $f_1(=L_{id}P_r)$, $f_2(T, S,$

$$O_3) = \frac{\exp(b(T - T_s))}{k_{OH+MT}[OH] + k_{O_3+MT}[O_3]}$$

펜 농도를 과소 모의하였으며 시간별로는 7월, 8월 17 시에 모노테르펜 농도를 과대 모의하였다. 5월과 6월의 농도 과대 모의와 관련하여 본 연구에서는 모든 계절에 대해서 모노테르펜 배출률의 온도 의존성을 동일하게 적용하였다. 그러나 Son et al. (2015)은 국내 침엽수림에서 모노테르펜 배출계수는 봄철(5월과 6월)이 가장 높고 여름철(7월과 8월), 가을철, 겨울 순으로 높게 나타나 계절별로 다르다고 보고했다. 본 관측지에서도 1~6월과, 7~12월을 나누어 배출계수 b 를 산출하였을 때 1~6월에 배출계수가 7~12월에 배출계수보다 크게 나타났다. 하지만 2018~2019년과 2020~2021년에 6월의 농도 차이가 크고, 아직 원인이 명확

하지 않아 현재의 관측 자료를 사용해 배출계수를 계절별로 다르게 적용하지 않고 전 계절에 대해 동일한 배출계수를 사용하였다. 추후 자료가 더 긴 기간에 대해 확보된다면 배출계수의 계절성을 추가로 고려하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 소나무 비중이 높은 국립산림치유원 내 2개 숲길에서 2018년부터 2021년까지 4년간 월별로 관측된 자료를 사용하여 모노테르펜 농도 특성을 분석하고 기상변수, 식생 변수(흉고직경), 산화반응과

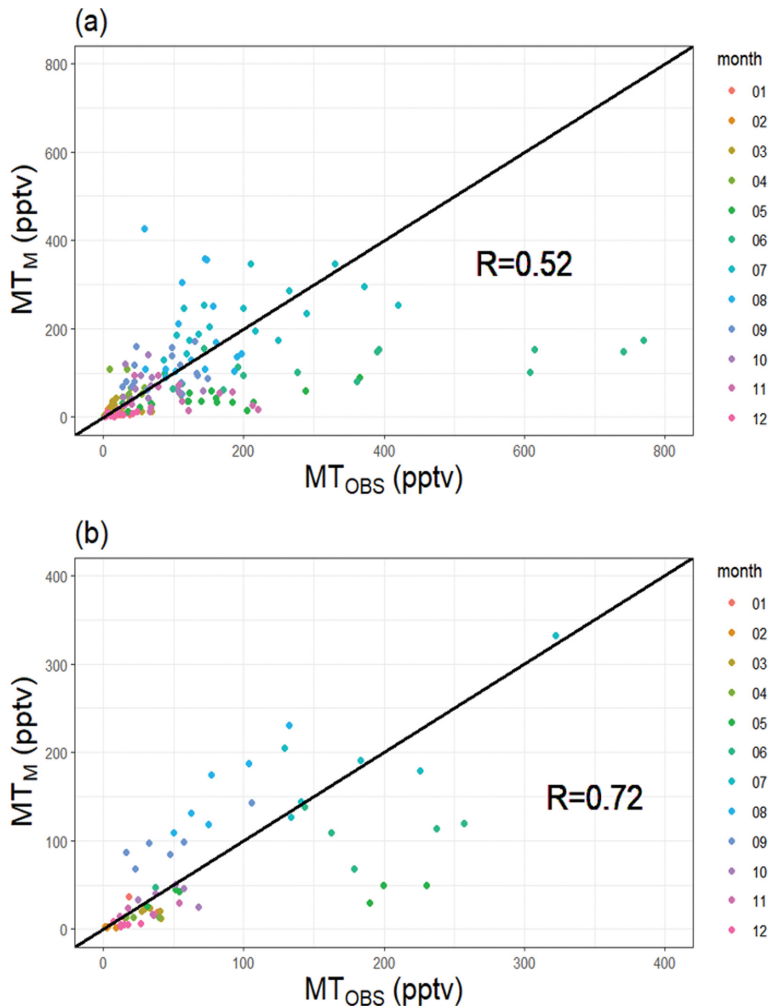


Fig. 12. Scatterplot of the measured (MT_{OBS}) and model estimated monoterpene concentration (MT_M) for (a) the period of 2018~2020, (b) 2021. R is Pearson correlation coefficient.

모노테르펜 농도의 관계를 분석하여 모노테르펜 농도 계산식을 개발했다. 모노테르펜의 관측은 고체흡착관으로 공기를 포집하고 자동열탈착 장비가 연결된 가스크로마토그래피 질량분석기로 성분별 분석을 수행하였다.

모노테르펜 관측이 이루어진 산림 내부의 기온은 인근 영주 종관기상관측소에 비해 기온은 약간 낮지만 강한 양의 상관관계가 나타났고 풍속은 낮은 측정고도와 산림 내부라는 관측 조건으로 인해 인근 종관기상관측소인 영주 풍속보다 매우 약하게 나타났으며 영주 풍속이 증가할 때 지수함수적으로 증가하는 특성을 보였다.

4년간 월별로 관측된 모노테르펜 농도를 분석한 결과 겨울에 농도가 낮았으며 3월부터 증가하다가 5월

에는 급격히 증가하였다. 여름에 모노테르펜 농도는 6월에 가장 높고 7월, 8월 순으로 나타났으나 6월에는 연도별 편차가 크게 나타났다. 관측 지점 별로는 소나무 비율이 높고 흉고직경이 큰 관측 지점 1의 농도가 관측 지점 2의 농도보다 2배 이상 높게 나타났다. 모노테르펜의 물질 비율은 관측 지점 1과 관측 지점 2의 차이가 크지 않았으며 가장 높은 비율을 차지하는 물질은 *alpha-pinene*으로 나타났으며 *camphene*, *beta-pinene* 순으로 높게 나타났다. 시간별로 모노테르펜 농도는 5~11월은 8시, 17시가 12시에 비해 높은 농도를 보였으며 다른 계절의 경우 시간 변동은 뚜렷하지 않았다.

관측 지점별 모노테르펜의 농도차이는 식생 변수(흉고직경)의 차이에 기인한 것으로 나타났으며 식생

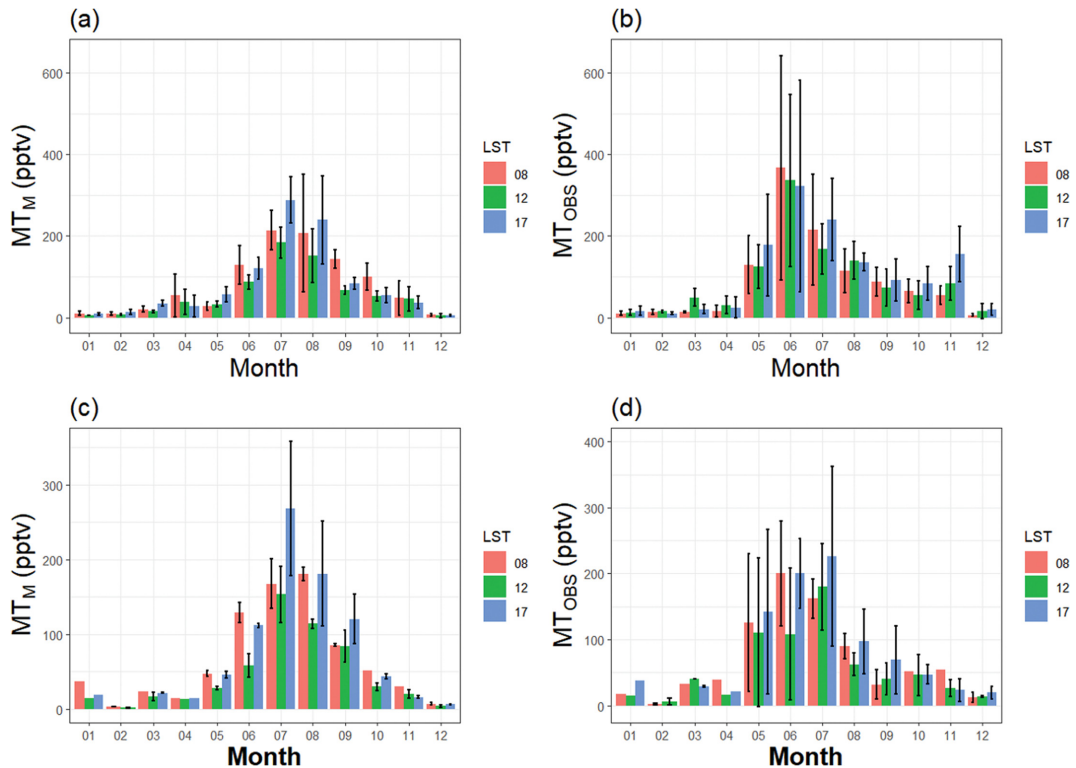


Fig. 13. Monthly variation of monoterpene concentration model estimates (a, c) and measurements (b, d) at 0800, 1200, 1700 LST for the period of 2018–2020 (a, b), and for 2021 (c, d).

변수로 정규화시킨 모노테르펜 농도는 온도가 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가하는 관계를 보였고, 풍속과는 약한 음의 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 식생 변수(흉고직경), 모노테르펜 배출률, 모노테르펜 산화반응, 풍속을 고려하여 모노테르펜 농도 계산식을 개발하였다. 개발된 식으로부터 산출된 농도 값과 관측 값의 선형상관계수 R 은 2018–2020년에 대해 0.52로 도출되었으며, 2021년 검증결과에 대해서 R 은 0.72으로 나타났다. 검증 결과에서 상관계수가 더 높게 나타난 것은 7월에 최대 농도가 나타나는 2021년에 모노테르펜의 농도변동이 온도에 의해 더 잘 설명되어지기 때문이다. 하지만 추정식은 5월과 6월에는 모노테르펜 농도를 과소모의하고 7월, 8월에는 17시 농도를 과대 모의하여 농도의 월별 변화를 정확하게 모의하지는 못한다는 한계점을 가지고 있다.

본 연구에서는 정기적으로 관측되고 있는 기상변수와 식생 변수(흉고직경), 오존 농도를 사용하여 모노테르펜 배출률, 산화반응, 혼합, 산림지 특성을 고려한 모노테르펜 농도 추정식을 개발하였다. 개발식은 식생 변수(흉고직경)를 고려함으로써 다른 산림지에도 적용하는 것이 가능하다. 본 연구에서 개발된 추

정식을 발전시킨다면 전국의 소나무림을 대상으로 모노테르펜 농도를 추정하는 지도 표출이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

우선 본 논문의 개선을 위해 좋은 의견을 제시해주신 두 분 심사위원께 감사드립니다. 본 연구는 산림청(한국임업진흥원) 산림과학 기술연구 개발사업(2021382B10-2221-0101)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Benjamin, M. T., and A. M. Winer, 1998: Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. *Atmos. Environ.*, **32**, 53–68, doi:10.1016/S1352-2310(97)00176-3.
- Brune, W., and Coauthors, 2022: Observations of atmospheric oxidation and ozone production in South Korea. *Atmos. Environ.*, **269**, 118854, doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118854.

- Caser, M., W. Chitarra, F. D'Angiolillo, I. Perrone, S. Demasi, C. Lovisolò, L. Pistelli, and V. Scariot, 2019: Drought stress adaptation modulates plant secondary metabolite production in *Salvia dolomitica* Codd. *Ind. Crops Prod.*, **129**, 85-96, doi:10.1016/j.indcrop.2018.11.068.
- Faiola, C. L., and Coauthors, 2019: Secondary organic aerosol formation from healthy and aphid-stressed scots pine emissions. *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 1756-1772, doi:10.1021/acsearthspacechem.9b00118.
- Guenther, A. B., P. R. Zimmerman, P. C. Harley, R. K. Monson, and R. Fall, 1993: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609-12617, doi:10.1029/93JD00527.
- _____, 2002: The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems. *Chemosphere*, **49**, 837-844, doi:10.1016/S0045-6535(02)00384-3.
- _____, X. Jiang, C. L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L. K. Emmons, and X. Wang, 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. *Geosci. Model. Dev.*, **5**, 1471-1492, doi:10.5194/gmd-5-1471-2012.
- Hakola, H., V. Tarvainen, T. Laurila, V. Hiltunen, H. Hellén, and P. Keronen, 2003: Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmos. Environ.*, **37**, 1623-1634, doi:10.1016/S1352-2310(03)00014-1.
- _____, _____, J. Bäck, H. Ranta, B. Bonn, J. Rinne, and M. Kulmala, 2006: Seasonal variation of mono- and sesquiterpene emission rates of Scots pine. *Biogeosciences*, **3**, 93-101, doi:10.5194/bg-3-93-2006.
- _____, H. Hellén, M. Hemmälä, J. Rinne, and M. Kulmala, 2012: In situ measurements of volatile organic compounds in a boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 11665-11678, doi:10.5194/acp-12-11665-2012.
- Jasoni, R., C. Kane, C. Green, E. Peffley, D. Tissue, L. Thompson, P. Payton, and P. W. Paré, 2004: Altered leaf and root emissions from onion (*Allium cepa* L.) grown under elevated CO₂ conditions. *Environ. Exp. Bot.*, **51**, 273-280, doi:10.1016/j.envexpbot.2003.11.006.
- 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 Korea pine tree. *J. Korea Soc. Atmos. Environ.*, **18**, 515-525.
- Jo, Y., S. Park, M. Jeong, J. Lee, R. Yoo, C. Kim, and S. Lee, 2018: Analysis of phytoncide concentration and micrometeorology factors by pinus koraiensis stand density. *J. Environ. Health Sci.*, **44**, 205-216, doi:10.5668/JEHS.2018.44.3.205.
- Kim, I.-S., G.-Y. Oh, C. O. Park, K. S. Kim, S. Y. Lee, S. H. Yun, and H.-H. Lee, 2019: The distribution characteristics of phytoncide in Palyeongsan National Park of Goheung. *J. Korean Sci. Environ. Tech.*, **20**, 67-75, doi:10.26511/jkset.20.1.9.
- Kim, J.-C., K.-J. Kim, D.-S. Kim, and J.-S. Han, 2005: Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea. *Chemosphere*, **59**, 1685-1696, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.10.048.
- Kontkanen, J., P. Paasonene, J. Aalto, J. Bäck, P. Rantala, T. Petäjä, and M. Kulmala, 2016: Simple proxies for estimating the concentrations of monoterpenes and their oxidation products at a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 13291-13307, doi:10.5194/acp-16-13291-2016.
- Lappalainen, H. K., S. Sevanto, J. Bäck, T. M. Ruuskanen, P. Kolari, R. Taipale, J. Rinne, M. Kulmala, and P. Hari, 2009: Daytime concentrations of biogenic volatile organic compounds in a boreal forest canopy and their relation to environmental and biological factors. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5447-5459, doi:10.5194/acp-9-5447-2009.
- Lee, S.-J., and Coauthors, 2021: Regression analysis-based model equation predicting the concentration of phytoncide (Monoterpenes) - Focusing on Suri Hill in Chuncheon -. *J. Environ. Health Sci.*, **47**, 548-557, doi:10.5668/JEHS.2021.47.6.548.
- Lee, S.-W., D.-G. Park, and K.-Y. Kim, 2012: Characteristics of phytoncide production at the recreation forest in the Chungbuk area. *J. Environ. Impact Assess.*, **21**, 279-287, doi:10.14249/eia.2012.21.2.279.
- Lee, Y.-K., J.-S. Woo, S.-R. Choi, and E.-S. Shin, 2015: Comparison of phytoncide (monoterpene) concentration by type of recreational Forest. *J. Environ. Health Sci.*, **41**, 241-248, doi:10.5668/JEHS.2015.41.4.241.
- Li, D., Y. Chen, Y. Shi, X. He, and X. Chen, 2009: Impact of elevated CO₂ and O₃ concentrations on biogenic volatile organic compounds emissions from Ginkgo biloba. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **82**, 473-477, doi:10.1007/s00128-008-9590-7.
- López-Serrano, F. R., T. Landete-Castillejos, J. Martínez-Millán, A. Cerro-Barja, 2000: LAI estimation of natural pine forest using a non-standard sampling tech-

- nique. *Agric. Forest Meteor.*, **101**, 95-111, doi:10.1016/S0168-1923(99)00171-9.
- Miyama, T., and Coauthors, 2020: Increase in biogenic volatile organic compound concentrations observed after rains at six forest sites in non-summer periods. *Atmos.*, **11**, 1381, doi:10.3390/atmos11121381.
- Mozaffar, A., and Coauthors, 2017: Biogenic volatile organic compound emissions from senescent maize leaves and a comparison with other leaf developmental stages. *Atmos. Environ.*, **176**, 71-81, doi:10.1016/j.atmosenv.2017.12.020.
- Nieminen, T., A. Asmi, M. D. Maso, P. P. Aalto, P. Keronen, T. Petäjä, M. Kulmala, and V.-M. Kerminen, 2014: Trends in atmospheric new particle formation: 16 years of observations in boreal forest environment. *Boreal Environ. Res.*, **19**, 191-214, doi:10.138/165199.
- Pietikäinene, J.-P., S. Mikkonene, A. Hamed, A. I. Hienola, W. Birmili, M. Kulmala, and A. Laaksonene, 2014: Analysis of nucleation events in the European boundary layer using the regional aerosol-climate model REMO-HAM with a solar radiation-driven OH-proxy. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 11711-11729, doi:10.5194/acp-14-11711-2014.
- Rantala, P., J. Aalto, R. Taipale, T. M. Ruuskanen, and J. Rinne, 2015: Annual cycle of volatile organic compound exchange between a boreal pine forest and the atmosphere. *Biogeosciences*, **12**, 5753-5770, doi:10.5194/bg-12-5753-2015.
- Ren, Q., M. Xie, Q. Zhang, G. Qi, and X. Liu, 2010: Effect on volatile compounds from damaged Eupatorium adenophorum by different temperature and light. *J. Agric. Food Environ. Sci.*, **30**, 3080-3086.
- Rinne, J., J. Bäck, and H. Hakola, 2009: Biogenic volatile organic compound emissions from the Eurasian taiga: current knowledge and future directions. *Boreal Environ. Res.*, **14**, 807-826, doi:10.1016/j.apcata.2009.06.033.
- Son, Y.-S., K.-J. Kim, I.-H. Jung, S.-J. Lee, and J.-C. Kim, 2015: Seasonal variations and emission fluxes of monoterpene emitted from coniferous trees in East Asia: focused on Pinus rigida and Pinus koraiensis. *J. Atmos. Chem.*, **72**, 27-41, doi:10.1007/s10874-015-9303-7.
- Taipale, R., T. M. Ruuskanen, J. Rinne, M. K. Kajos, H. Hakola, T. Pohja, and M. Kulmala, 2008: Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6681-6698, doi:10.5194/acp-8-6681-2008.
- Tarvainen, V., H. Hakola, H. Hellén, J. Bäck, P. Hari, and M. Kulmala, 2005: Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 989-998, doi:10.5194/acp-5-989-2005.
- Ye, J., Y. Jiang, J. Veromann, and U. Niinemets, 2019: Petiole gall aphid (pemphigus spyrothecae) infestation of Populus × petrovskiana leaves alters foliage photosynthetic characteristics and leads to enhanced emissions of both constitutive and stress-induced volatiles. *Trees*, **33**, 37-51, doi:10.1007/s00468-018-1756-2.