

국내의 휘발성유기화합물 (VOC) 현황 및 관리기술 Trends and Control Technologies of Volatile Organic Compound

김 조 천*
건국대학교 환경공학과

Jo-Chun Kim*
Department of Environmental Engineering, Konkuk University

Abstract

Volatile organic compound (VOC) has been well-known to Korea since the end of 1990's however, it has not been well documented until now. In this study, present ambient VOC levels, VOC emission sources, and VOC control technologies were reviewed and discussed. In addition, VOC management strategies to cut down ozone concentrations were suggested based on the present VOC database. For anthropogenic VOC reduction, VOC emitted from painting processes and automobiles should be controlled in the first place in large cities such as Seoul, Daegu, and Incheon. For natural VOC management, low emission trees need to be planted in those cities. It is also very significant to keep updating present and future VOC emission inventories for efficient VOC control strategies. As a conclusion, more systematic VOC control road-map based on BACT (best available control technology) needs to be made up, and more economical and efficient VOC control techniques have to be developed under strong national support in order to lower toxic VOC and photochemical oxidant levels.

Key words : Anthropogenic VOC, Natural VOC, Ozone, VOC control technology, Hybrid

1. 서 론

도시 대기중 오존과 같은 광화학 산화제에 의한 대기오염이 최근 더욱 악화되고 있는 가운데 그 주요 원인중의 하나가 휘발성유기화합물 (VOC: Volatile Organic Compound)이라는 것은 잘 알려진 사실이다. 더욱이 어떤 VOC의 경우에는 직접적으로 유해하여 발암성이나 돌연변이성 같은 영향이 나타나는 것으로 알려져 세계 각국에서는 VOC의 감소에 많은 관심을 기울이고 있다 (Hester and Harrison 1998; Barbara *et al.*, 1996).

국내에서는 휘발성유기화합물을 탄화수소류 중 석유화학제품·유기용제 그 밖의 물질로서 환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 것으로 정의하고 있으며 37종의 물질이 규제대상으로 목록화 되어 있다 (환경부, 2004). 국내의 정의와는 다르게 1990년대에 미국 환경보호청 (EPA)에서는 증기압이 0.1 mmHg 이상인 CO₂, CO, 탄산, 금속성 탄산염 및 탄산암모늄을 제외한 탄소화합물을 총칭하여 VOC라고 정의하였다. 그러나 최근의 정의는 변형되어 대기 중에서 질소산화물과 광화학 반응을 일으켜 대기 중 오존의 농도를 증가시키는 물질로 되어 있고, 그 반응성 정도에 따라 다르게 관리되고 있다 (Schwehr, 2004).

대기중에는 수 많은 종류의 VOC가 존재하며 인

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-450-4009, E-mail : jckim@konkuk.ac.kr

위적, 자연적 발생원으로부터 다양한 종류의 VOC가 대기중으로 배출되고 있다(Kesselmeier *et al.*, 2000). VOC는 발생원에 따라 인위적인 VOC (Anthropogenic VOC: AVOC)와 자연적인 VOC (Natural VOC: NVOC)로 분류되고 성분별로 발생원의 기여도는 대단히 다양하게 나타난다.

도시 대기중 AVOC의 경우에는 자동차 운행에 의한 배출과 도장 및 석유화학시설 등의 산업시설에서 주로 배출되고 있다(Mayer *et al.*, 1999). 현재 미국, 스웨덴 등의 선진 각 국은 AVOC의 배출량 감소를 계획하고 있거나 추진하고 있다. 우리나라도 마찬가지로 AVOC에 대한 규제가 강화되고 있는 바, 최근, 수도권 대기환경개선을 위한 수도권대기질 특별법(2005년 1월 1일 시행) 및 전국 주요 지역에 대한 대기환경규제지역 지정 등의 AVOC 규제를 강화하고 있다. 한편, NVOC의 배출현상은 1970년대부터 전 세계에 알려지기 시작하였는데, 나무, 초지 등의 식물류로부터 이소프렌(isoprene), 모노테르펜(monoterpene)류의 화합물이 배출된다는 것과 그들의 광화학 반응성이 매우 크다는 사실이 밝혀지면서 그 중요성이 인식되기 시작하였다(Dimitriadis, 1981). 최근, NVOC는 전 지구적 대기화학반응, 광역적 광화학산화제의 형성, 탄소순환의 수지균형, 비도시지역의 산성침적에 기여하는 유기산의 생성 등에 주요한 영향을 끼친다고 알려지고 있다(Geron *et al.*, 2002; Trapp *et al.*, 2001; Nunes and Pio, 2001; Arey *et al.*, 1995; Pier, 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1993). 이에 나무로부터 배출되는 NVOC의 기후 변화에 대한 영향과 대기중 오존생성과 대기질에 대한 잠재 영향에 많은 관심이 기울어지고 있다(Coeur C. *et al.*, 1999; Guenther A. *et al.*, 1995).

따라서, 본 연구에서는 우리나라에서의 전반적인 VOC의 발생현황 및 국내외 제어기술 동향을 고찰하고 도시지역의 대기질 개선을 위한 VOC의 전반적인 관리 기술에 대하여 논의 하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 서울 시내 주요 지점의 연도별 BTEX 변화 추이를 일부 관찰하였다. 측정 지점은 비교적 유동 인구와 교통량이 많은 종로 3가, 동대문, 강남역을 선정하였고, 상대적으로 교통량이 적은 잠

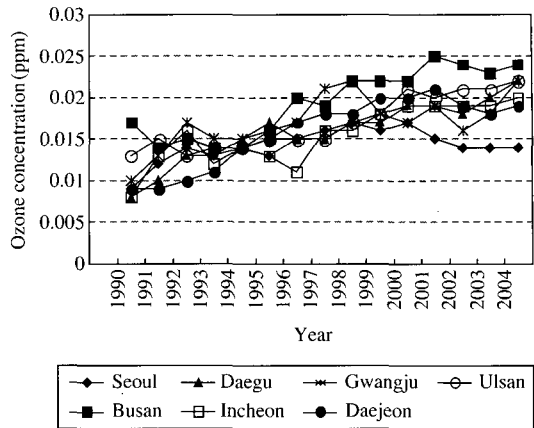


Fig. 1. Trends of annual average ozone concentration in major cities (Source : 국립환경과학원, 2005; 환경부, 2005).

실 석촌호수를 추가 선정하였다. 시료채취는 2004년부터 2006년에 걸쳐 비슷한 시기에 매년 1회 총 3회 수행하였다. 2004년에는 11월 1일에 실험을 수행하였으며, 2005년에는 11월 15일, 2006년에는 10월 23일에 동일 지점에서 시료 채취를 수행하였다. 또한 시료채취 장소는 도로로부터 20 m 이상 떨어진 지점으로 선정하였으며 약 1.5 m 높이의 대기를 흡입하였다. 시료의 채취는 자체 제작한 휴대용 Air Sampler를 사용하였으며 유량은 100~150 mL/min으로 고정하여 2시간동안 VOC를 채취하였다. BTEX 물질의 흡착에 사용된 트랩은 Pyrex 재질의 튜브를 이용하였으며 흡착제로는 Carbotrap과 Tenax TA를 사용하였다. 대기 중 미세입자의 간섭으로부터 시료를 보호하기 위하여 트랩의 전단부에 유리섬유 필터를 장착하였으며 시료 채취 후 냉동 보존하여 실험실로 이송하였다. BTEX 물질의 정량 분석을 위하여 자동열탈착장치 (Aerotrapp 6000, Tekmar, USA)와 GC-FID (HP-5890, Hewlett Packard, USA)를 사용하였으며, 컬럼은 Rtx-1 (60 m, 0.53 mm (D), 3 μm)을 사용하였다(김기준 등, 2005).

3. 오존과 VOC 농도 현황

3.1 대도시 대기중 오존 농도 현황

그림 1에는 국내 주요 광역도시의 연평균 오존 농

도 현황이 나타나 있다. 이는 1990년 이후 주요 도시에서 오존 농도가 증가하는 것을 보여 주고 있다. 일부 도시에서는 2000년 이후 그 농도가 다소 감소하거나 안정화 되는 경향을 보이고 있다. 그러나 오존 농도의 단기 기준(1시간 기준)을 볼 때 1996년에는 전국적으로 49개 측정소에서 343회에 걸쳐 단기기준을 초과한 반면, 2005년에는 156개 측정소에서 1,303회 단기기준을 초과하여 초과횟수가 계속 늘어나고 있는 추세이다(환경부, 2006). 최근 서울의 경우에는 연평균 오존 농도가 0.014 ppm으로 타 도시에 비하여 낮은 것으로 나타났다. 그러나, 서울의 경우 오존의 연평균 농도는 낮으나, 하절기에 다른 지

역에 비해 고농도 발생빈도가 많이 나타나고 있다. 표 1에 나타나 있는 2004년도 오존의 단기기준(0.1 ppm/시간) 초과현황을 보면, 서울의 초과 회수가 대구에 이어 두 번째로 많음을 알 수 있다.

오존이 인체에 반복 노출시에는 가슴통증, 기침, 메스꺼움 등의 호흡기 질환, 심장질환에 영향을 미칠 수 있으므로 매우 주의해야 한다. 이러한 상황에서 환경기준 초과회수가 증가하는 추세이므로 이에 대한 관리가 필요하다. 대도시 지역의 오존오염은 자동차 등에서 배출되는 질소산화물(NOx)과 VOC에 기인되고 있다. 특히 자동차가 많은 서울과 같은 대도시의 경우에는 VOC 배출량이 증가할 경우 오존 문제가 심각해 질 수 있다.

Table 1. Number exceeding ambient ozone standard in major cities.

Cities	Number of standard excess	
	0.1 ppm/1 hr	0.06 ppm/8 hr
	Number	Number
Seoul	122	228
Busan	25	247
Daegu	161	411
Incheon	109	217
Gwangju	30	83
Daejeon	28	120
Ulsan	73	213

3. 2 도시 대기중 AVOC 농도 현황

표 2에는 국내 주요 도시의 대기중 AVOC의 농도 자료가 나타나 있다. 여기에는 특히 AVOC 중에서도 대표성이 있다고 사료되는 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene)의 결과만을 제시하였다. 본 연구진은 2004년부터 2006년까지 서울시 4지점(종로3가, 동대문운동장, 잠실 석촌호수, 강남역)에서 AVOC의 농도를 측정하였다. 특이한 사항은 BTEX 중에서도 benzene과 toluene의 농도가 높게 나타났고, 특히 toluene의 농도는 최고 19.2 ppbv까지 나타

Table 2. Ambient AVOC concentrations in various cities in Korea.

(Unit : ppbv)

Site	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylene	Reference
Seoul, 2004 ~ 2006					
- Jongno	0.32 ~ 3.24	7.92 ~ 17.6	0.24 ~ 0.88	0.60 ~ 1.71	This study
- Dongdaemun	0.53 ~ 2.83	4.84 ~ 9.30	0.27 ~ 0.61	0.68 ~ 0.88	
- Jamsil	0.19 ~ 1.89	0.15 ~ 4.86	0.18 ~ 0.29	0.37 ~ 0.48	
- Gangnam	0.26 ~ 4.59	3.70 ~ 19.2	0.06 ~ 0.55	0.60 ~ 1.26	
Seoul, 2005					
- Jeongdong	0.64 ~ 1.50	7.04 ~ 9.94	0.32 ~ 0.98	0.78 ~ 1.66	한진석 등, 2006
- Jeonnongdong	1.01 ~ 2.32	8.44 ~ 12.1	0.25 ~ 2.88	0.50 ~ 2.00	
Seoul, 1998					
Kwanghwamun	1.60 (1.1 ~ 2.0)	12.8 (10.6 ~ 16.4)	1.80 (1.4 ~ 2.6)	3.70 (2.9 ~ 5.0)	Na <i>et al.</i> , 2003
Seoul, 1998 ~ 1999					
Cheongyrang	1.00 (0.7 ~ 1.3)	6.40 (5.4 ~ 7.2)	0.70 (0.5 ~ 0.8)	2.30 (1.8 ~ 2.7)	Na and Kim, 2001
Taegu, 1999 ~ 2000					
	1.82 (0.26 ~ 5.80)	18.4 (1.49 ~ 101)	1.79 (0.15 ~ 65.1)	3.77 (0.17 ~ 113)	김미현 등, 2002
Ulsan, 1998					
	2.33	4.42	0.96	1.28	나광삼 등, 1998
Gwangju, 1999					
	0.36 (0.06 ~ 0.88)	3.37 (0.05 ~ 12.2)	0.35 (0.02 ~ 3.19)	1.10 (0.04 ~ 7.19)	Lee <i>et al.</i> , 2001

났다. 지역별로 볼 때 종로에서의 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 국내 주요 도시의 AVOC를 볼 때, 대부분 10 ppbv 수준으로 나타났고, 대구의 경우에만 교통량이 많은 도로변에서 측정된 결과로 최고 101 ppbv까지 보고된 바 있다. 대표적 AVOC인 toluene은 자동차 배출가스, 연소, 석유정제 및 석유화학 공장 등의 저장 탱크, 페인트 및 접착제 등에서 주로 배출된다(Singh and Zimmerman, 1992). Benzene의 경우 배출원이 다양하며 도심의 경우 주로 자동차 배출가스, 가솔린 증발 등의 형태로 배출된다.

표 3에는 국외 주요 도시의 대기중 AVOC의 농도 자료가 나타나 있다. 이탈리아의 로마, 중국의 도시들을 제외하고는 대부분의 농도자료들이 국내의 자료들의 범위 내에 들어오는 것을 볼 수 있다. 보통 톨루엔/벤젠 비가 일반 비산업도시의 경우에는 4~8

범위에 가까운데 로마의 경우에는 2에 가까운 것으로 보아 자동차가 아닌 다른 요인이 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 표 2에 나타난 울산시 자료의 경우에도 톨루엔/벤젠 비가 1.9의 값을 나타내는데 이는 산업도시로 갈수록 이러한 비가 낮아질 수 있다는 것을 시사해 주고 있다. 그러나 산업도시라도 유기용제를 많이 쓰는 도시와 여천공단 등과 같이 화학공장들이 많은 도시는 톨루엔/벤젠 비가 많이 다르게 나타날 수 있다.

3.3 대기중 NVOC 농도 현황

표 3에는 국내 산림지역 대기중에서 측정된 NVOC중에서 대표적 NVOC인 α -pinene과 β -pinene의 농도 분포가 외국 도시 결과와 비교되어 있다. 두 모노테르펜 물질의 나주지점에서의 농도는 169 \pm

Table 3. Ambient AVOC concentrations in other countries.

(Unit: ppbv)

Site	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m, p-Xylene	Reference
Birmingham (UK)	1.02	2.04	0.48	1.45	
Lille (French)	2.43	5.12	0.81	2.56	
Munich (Germany)	3.0	5.7	1.2	2.9	Na <i>et al.</i> , 2003
Rome (Italy)	11.1	26.47	3.93	12.58	
Yokohama (Japan)	0.38	1.23	0.12	0.46	
43 Chinese cities, 2001	0.7~10.4	0.4~11.2	0.1~2.7	0.41~5.3	Barletta <i>et al.</i> , 2005

Table 4. Ambient concentrations of NVOC at various forest sites.

(Unit: pptv)

Sites		α -Pinene	β -Pinene	Reference
Naju, 2002		169 \pm 97.7	34.9 \pm 27.9	
Jangsung, 2001		113 \pm 20.3	53.4 \pm 3.8	김기준 등, 2005
Pochun, 2001		93.9 \pm 25.9	130 \pm 98.6	
Anadia, Portugal, 1996	Day Night	180 460	130 450	Cerqueira <i>et al.</i> , 2003
Tabua, Portugal, 1996	Day Night	190 600	160 580	
Hyytiala, Finland, 2000~2002		104 \pm 54	25 \pm 21	Hakola <i>et al.</i> , 2003
Agrafa Mt. Greece, 1997	Day Night	below 400 below 2,300		Harrison <i>et al.</i> , 2001
Ilomantsi, Finland, 1997~1998		99~148	18~28	Hakola <i>et al.</i> , 2002
Hsinghua and 3 site, Taiwan, 1998		72~477	54~773	Hsieh <i>et al.</i> , 1999
Austin Cary, Florida, 1994~1995		177 \pm 114	112 \pm 73	Kim, 2001

97.7 pptv와 34.9±27.9 pptv로 각각 보고되었다(김기준 등, 2005). Finland의 산림지역에서의 평균 α -pinene의 농도는 104±54 pptv, β -pinene의 농도는 25±21 pptv로 보고되어 국내 연구 결과와 유사한 것을 볼 수 있다(표 4). Florida의 slash pine 산림의 측정 결과를 보면 α -pinene과 β -pinene의 평균 농도는 177±114 pptv와 112±73 pptv이었고, 다른 연구 결과도 유사한 범위에 속하였다. 또한, 대표적인 산림 지역인 아마존의 결과를 보면 α -pinene의 대기 중 농도는 400 pptv 이하이었고, β -pinene의 농도는 200 pptv 이하인 것으로 나타났다(Kesselmeier *et al.*, 2000).

4. VOC 배출량 현황

4.1 국내 AVOC 배출량 현황

표 5에는 AVOC 배출원별 배출량 자료가 나타나 있다. 용제사용과 관련된 AVOC 배출량이 가장 많은 부분을 차지하고 있는 것으로 나타났고, 자동차 관련 이동오염원의 배출량도 많은 부분을 차지함을 알 수 있다. 2001년 용제사용부문은 약 728천톤으로 산출되어 1991년에 비해 약 40% 가량 증가한 것으로 나타났으며, 저장 및 이동부문의 배출량은 1991년에 25천톤에서 2001년에 59천톤으로 약 150% 가량 증가한 것으로 나타났다. 특히, 용제 사용 중에서 도장부문의 배출량이 358천톤으로 가장 많은 배출량을 나타내었다. 한편, 이러한 AVOC의 배출량에 대한

Table 5. VOC emissions in Korea.

AVOC Source	1991	2001	Increase
	ton/year	ton/year	%
Fuel combustion-Power plants	1,298	2,241	73
Fuel combustion-Industry	2,012	3,278	63
Fuel combustion-Heating and others	13,094	4,713	-64
Solvent use	510,158	728,547	43
Storage and Transportation	24,672	59,383	141
Waste treatment and recycle	4,487	37,658	739
Mobile source-Road traffic	124,402	99,942	-20
Other mobile source	22,039	31,024	41
Total	702,162	966,786	38

(Source: 대기 Inventory 작성과 배출계수 개발 및 오염배출량 산정 연구 최종보고서, 국립환경과학원, 2004)

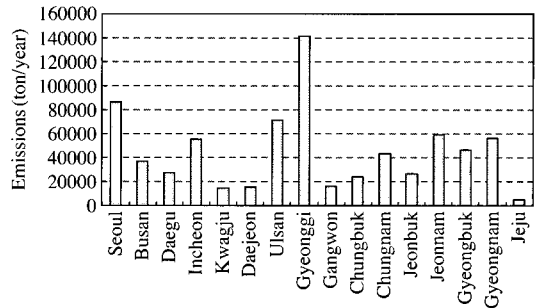


Fig. 2. Trends of regional AVOC emissions in 2003 (Source : 2005 환경통계연감, 환경부, 2005).

지역별 산정 결과가 그림 2에 나타나 있다. 지역별 AVOC의 배출량은 서울지역과 경기도지역의 수도권에 편중되어 많은 양이 배출 되는 것을 설명해 주고 있다.

결론적으로 국내 AVOC 배출량을 분야별로 볼때, 자동차, 선박 등의 도장 공정의 배출량이 전체의 50% 이상을 차지하고 있으므로 도장공정을 포함하는 산업공정에서 배출되는 AVOC 관리가 매우 중요하며 이에 대한 저감 기술이 절실히 필요함을 알 수 있다. 단 여기서 기존의 국내 배출량에는 나타나 있지만 알려지지 않은 VOC (unknown VOC)의 배출량도 간과해서는 안 될 것이다. 최근 다중이용시설 등의 실내공기질관리법이 시행됨에 따라 실내 VOC의 제어과정이 없는 무분별한 외부대기로의 환기는 또 다른 VOC 배출원으로 분류되어 관리되어야 할 것이다. 또한 기타 다른 불특정 VOC 배출원에 대한 배출 목록(emission inventory)도 지속적으로 작성되어야 할 것으로 사료된다.

4.2 국내 NVOC 배출량 현황

NVOC는 생물학적인 것과 무생물학적인 것으로 구분할 수 있는데 NVOC의 가장 주요한 배출원은 식물이며 (Harrison *et al.*, 2001; Karlik and Winer, 2001; Harley *et al.*, 1996), 이소프렌, 모노테르펜, 알코올, 카르보닐화합물, 에스테르 등은 식물에서 발생되는 대표적인 VOC들이다. 특히, 이소프렌은 낙엽수림에서 배출되는 주요한 VOC이고, 모노테르펜은 주로 침엽수림에서 배출된다.

자연 배출원에 의해 배출되는 NVOC는 기후변화에 영향을 미치고 광화학 반응에 의한 오존 생성에

Table 6. VOCs emission density in Europe.

Countries	AVOC (ton/km ² /year)	NVOC (ton/km ² /year)
Albania	0.4	1.6
Austria	3.3	1.3~1.7
Belgium	12.8	0.5~1.1
Denmark	5.1	0.1~1.2
Finland	0.6	1.4~1.8
France	3.7	1.0~1.3
Germany	9.9	0.9~2.7
Greece	2.0	1.0~17.4
Hungary	2.4	0.2~0.8
Italy	5.8	0.6~4.3
Luxembourg	11.6	1.2~2.3
Netherland	17.9	0.2~0.4
Norway	0.5	0.6~0.9
Poland	3.2	1.0~2.3
Portugal	2.2	2.8~9.2
Romania	1.9	0.7~2.7
Spain	2.1	2.2~13.1
Sweden	0.8	1.3~2.0
Switzerland	6.3	1.0~2.4
England	4.7	0.2~0.3

중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다(Coeur *et al.*, 1999; Guenther *et al.*, 1995; Chameides *et al.*, 1988). 특히, NVOC 물질 중 이소프렌(isoprene)과 일부 모노테르펜(monoterpene)은 OH 라디칼과의 반응상수가 매우 크므로 이소프렌과 함께 개별 모노테르펜에 대한 관심도 증가되고 있는 경향이 있다(Calogirou *et al.*, 1999). 또한 이러한 천연물질들은 청색박무(blue haze)나 에어로졸의 형성 등 전 지구적 대기화학반응과 비도시 지역의 산성침적에 기여하는 유기산의 생성 등에 주요한 영향을 주는 것으로 보고되고 있다(Coeur *et al.*, 1999; Odum *et al.*, 1996; Fehsenfeld *et al.*, 1992).

전 지구적으로 배출되는 NVOC 배출량은 1,150 Tg C yr⁻¹ 정도이며, 이 중에서 약 821 Tg C yr⁻¹가 자연식생에서 배출되는 NVOC로 평가되고 있다(Guenther *et al.*, 1995). 미국의 경우 AVOC의 배출량은 18 Tg C yr⁻¹인 반면, NVOC 배출량은 30에서 60 Tg C yr⁻¹ 정도인 것으로 보고되고 있다(Altshuller, 1983). 최근 Guenther *et al.*(1994)은 NVOC 배출량이 인위적인 것보다 약 7배 정도인 것으로 추정하였다. 표 6은 유럽 주요국가의 배출농도를 나타내고 있다. 표 6에서 나타난 바와 같이 주로 산업이 발달한 국가에서는 인위적인 배출원의 배출농도가 높고, 농업국가

나 산림이 많은 국가에서는 자연적 배출원의 배출농도가 높은 것을 볼 수 있다(우완기와 김승남, 1999).

우리나라의 경우 자연식생에 의한 VOC 배출량 산출 연구는 아직까지 본격적으로 이루어진 적이 없어서 신뢰할만한 배출량 자료가 작성되지 않았으나, 최근 국내 주요 수종에 대한 실측 자료를 토대로 BEIS2를 이용하여 NVOC 배출량이 산출되었다(조규탁 등, 2006). 그 결과 BEIS2에 의한 국내 NVOC 배출량은 약 46.4만 톤/년이었다. AVOC의 배출량과 비교할 때, 1999년 6월의 NVOC 배출량은 약 24,700 톤/월로 나타났으나, 1999년 AVOC 배출량은 월평균 20,900 톤으로 광화학스모그 계절 기간 동안에는 총 VOC에 대한 NVOC 배출량 기여도가 AVOC 배출량보다 큰 것으로 보고된 바 있다(조규탁 등, 2006; 국립환경과학원, 2004).

5. VOC 관리 기술

5.1 NVOC 관리 방안

그림 3에는 국내 주요 낙엽수에 대한 이소프렌의 표준상태 배출속도(ERs: standard emission rate)가 나타나 있다. 참나무속에 속하는 나무들 사이에도 이소프렌의 배출량은 상당히 상이한 것을 알 수 있었다. 특히, 졸참나무(*Quercus serrata* Thunberg)의 경우 이소프렌 배출속도(101.4 μg Cg⁻¹dw hr⁻¹)가 외국의 일부 사례들과 비슷하였지만, 상수리나무(*Quercus acutissima* Carruthers)의 이소프렌 배출속도(0.062 μg Cg⁻¹dw hr⁻¹)는 졸참나무보다 무려 1,000배 이상 낮은 것으로 나타났다(김조천 등, 2004a).

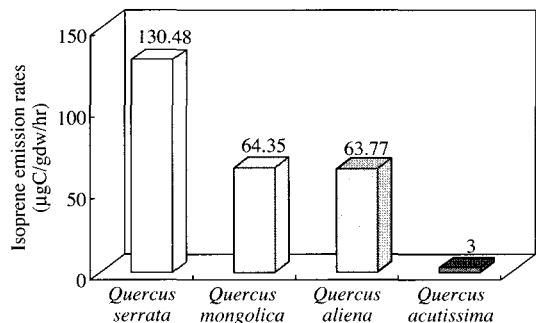


Fig. 3. Comparison of isoprene ERs from oak tree.

Table 7. The rate constant k, for the gas-phase reactions of the OH radical with AVOC and NVOC at 298K.

AVOC ^a	$k \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)	NVOC ^b	$k \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Benzene	1.20	Myrcene	215
Toluene	5.96	p-Cymene	15.0
Ethylbenzene	6.40	Limonene	171
o-Xylene	14.3	α-Phellandrene	313
m-Xylene	24.0	β-Phellandrene	168
p-Xylene	15.3	α-Terpinene	363
1, 2, 3-Trimethylbenzene	33.3	γ-Terpinene	177
1, 2, 4-Trimethylbenzene	40.0	Camphene	53.0
1, 3, 5-Trimethylbenzene	62.4	3-Carenea	88.0
Benzenealdehyde	12.9	α-Pinene	54.0
Phenol	26.3	β-Pinene	79.0

^aCalogirou *et al.*, 1999; ^bPerry *et al.*, 1977.

모노테르펜의 경우 주로 침엽수로부터 배출되는데 소나무 (*Pinus densiflora* Siebold & Zuccarini)에서는 α-pinene, myrcene, β-phellandrene이 상대적으로 많이 배출된다. 침엽수의 모노테르펜 배출속도 값은 리기다소나무 (*Pinus Rigida* Mill., 이하 리기다)의 배출속도가 소나무의 배출속도 보다 2~3배 이상 낮은 것으로 나타났다.

표 7에는 NVOC와 일부 AVOC의 OH 라디칼과의 반응속도상수가 잘 비교되어 있다. 광화학 반응의 측면에서 볼 때, 국내의 소나무에서는 주로 α-pinene, β-pinene, myrcene, β-phellandrene 등이 배출되는데 α-pinene ($54 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)이나 β-pinene ($79 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)의 OH 라디칼과의 반응속도상수 보다 myrcene ($215 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)이나 β-phellandrene ($168 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)의 반응속도상수가 3배 가량 크다고 알려져 있다(Calogirou *et al.*, 1999). 이러한 관점에서 볼 때, 미국의 slash pine의 경우에는 α, β-pinene이 약 90% 가량을 차지한다(Kim, 2001; Tingey, 1981). 반면 국내의 소나무에서는 myrcene, β-phellandrene이 높은 비율(51.1%)로 배출된다. 즉, 국내 침엽수종 상당부분을 차지하는 소나무에서는 반응성이 α, β-pinene보다 3배 가량 높은 myrcene과 β-phellandrene 물질이 많은 양으로 배출되고 있어 국내 광화학 스모그 발생에 더 큰 영향을 미칠 수 있다. 국내의 도시 대기중의 대기질 개선을 위해서는 반응성이 강한 테르펜 물질을 많이 배출하는 소나무보다는 이들 물질의 구성비가 적은 나무를 선택하여 식종하는 것이 유리하다고 판단된다

(김조천 등, 2004b).

기타 도시대기중에 존재하는 대표적 AVOC인 toluene과 NVOC인 α-pinene의 계수를 비교해 보면 10배 가량 차이가 난다. 이것은 대기중에 같은 농도로 존재할 때 NVOC가 AVOC보다 훨씬 오존발생잠재도 (OFP : Ozone Formation Potential)가 높다는 것을 암시한다(표 7).

현재까지 국내에서는 침엽수와 낙엽수의 대표적인 수종에 대한 일부 배출속도를 실측하여 축적하였으나, 수종에 대한 배출속도 차이가 큰 만큼 좀더 다양한 수종을 대상으로 배출속도 자료가 축적되어야 할 것으로 판단된다. 또한, 국내 고유 수종에 대한 배출계수 개발을 위해서는 배출속도 자료 축적과 함께 식생에 대한 엽생체량 자료도 함께 구축되어야 할 것이다.

위의 결과들을 종합적으로 볼 때, 만일 자동차로 인한 NOx 배출량이 많은 서울, 인천, 대구, 부산과 같은 도시지역에 이소프렌이나 모노테르펜 등의 NVOC 배출량이 큰 수종이 식재된다면 도시전체가 하나의 NVOC를 발생시키는 대규모 화학공장이 되어 대기중 광화학스모그 문제는 더욱 심각해 질 수 있다. 더욱이 반응성이 매우 강한 NVOC가 많은 양 배출되는 수종이 식재된다면 도심 지역 대기오염문제는 더욱 심각해 질 수밖에 없다. 결국, 도시 대기중 광화학스모그 오염문제를 관리하기 위해서는 NVOC의 배출량이 적은 수종을 선정하고, 더 나아가 대기오염물질을 저감시킬 수 있는 수종들을 선정하는 것이 매우 중요 할 것으로 판단된다. 또한, NVOC 배출

량이 많은 식생이 너무 많이 현존할 경우에는 장기적인 수중변경사업도 고려해 보아야 할 것이다.

실제로 1996년도에 올림픽을 개최한 미국 아틀란타시에서는 오랜 기간 동안 AVOC를 제어하였으나, 고농도의 오존(> 120 ppbv)은 내려가지 않고 어떠한 경우에는 더 상승하기도 하였다. 그 원인을 분석한 결과에 의하면 그 지역에서 방대한 양의 NVOC 배출이 무지한 상태로 방치되고 있었다는 것이다. 그 도시에는 방대한 양의 이소프렌이 참나무(oak tree) 들로부터 나온다는 것과 이소프렌의 오존발생잠재도(OFP)가 75개의 주요한 VOC들 중에서 4위권 내에 속할 만큼 높다는 새로운 사실이 밝혀진 것이다. 만일 아틀란타 시정부가 이러한 사실들을 미연에 알았더라면 약 7억 달러라는 막대한 예산과 시간, 그리고 인명피해를 방지할 수 있었을 것이다. 국내에서 이와 유사한 사례로 대구시가 수년전부터 녹색도시 가꾸기에 열정을 보여 온 결과 열섬효과 및 분지효과는 낮아졌으나, 2005년도의 고농도 오존농도 빈도를 살펴보면 전국에서 가장 높은 값을 나타내었다(표 1 참조). 여기에는 무분별한 식생 가꾸기로 말미암은 반응성이 강한 NVOC 배출이 적지 않은 영향을 끼쳤을 것으로 추정된다.

5.2 AVOC의 관리 기술

산업시설에서 주로 배출되고 있는 AVOC를 제어하는 기술들은 매우 다양하며 크게 두 가지 그룹으로 나눌 수 있다. 1) 배출억제기술, 2) 배출제어기술의 적용이다. 배출억제기술은 공정과 장비의 개선과 같은 방법을 적용하고 실제 공정에서 VOC함량이 적은 원료 물질을 사용하거나 VOC배출을 최소화 할 수 있는 공정 조건을 유지하는 것이다. 하지만 이는 배출되는 VOC의 완전한 제어가 어렵기 때문에 배출제어기술의 적용이 필요하며 그러한 제어기술의 종류로는 분해(decomposition)와 회수(recovery)의 방법으로 나눌 수 있다(Khan and Ghoshal, 2000). VOC 분해공정으로는 연소(직접연소, 축열연소 및 촉매연소), 호기성 조건의 생물학적 제어 및 오존 산화공정 등이 있으며, VOC를 회수하는 공정으로서는 응축, 흡수, 흡착 및 막분리 공정 등이 있다. 또한, 다양한 제어기술들의 적용에 있어서는 발생한 배기가스의 종류, 온도 및 배기가스의 특성이 고려되어야 한다. 먼저 유량(대용량 또는 저용량), 농도, 대상가스

의 경제적 가치, 배기가스의 조건, 제거효율, 설치비용 및 유지관리비용 등은 제어기술의 적용에 있어 고려되어야 하는 변수들이다(추수태와 남창모, 2004). 이러한 다양한 VOC 제어기술들은 각기 다른 장단점을 가지고 있어 실제 현장 적용에 앞서 세심한 주의가 요구된다. 표 8은 일반적인 VOC 제어 기술의 적용 특성을 보여주고 있다.

5.2.1 연소공정(Oxidation processes)

연소공정에는 VOC를 고온으로 산화 분해시키는 것으로 직접, 축열식, 회수식연소법 등으로 나눌 수 있다. 직접연소공정(thermal oxidation)은 광범위한 VOC 분해 효율이 95~99%에 도달할 수 있도록 설계되며 100~2,000 ppm의 고농도 VOC 제어에 적합하다. 또한 가동온도는 VOC성분에 따라 다르지만 보통 650~900°C 정도로서 운영비를 절약하기 위하여 연소열의 회수가 가능하며 배기가스 중 VOC의 농도가 높으면(최저폭발한계(LEL) 25% 이상) 폭발방지를 해주어야 한다(David cooper and Alley, 2002). 그러나 연료비 소모가 크고, NO_x 발생 등의 문제가 단점으로 꼽힌다. 90년대에는 열회수 공정으로서 VOC의 조건에 따라 에너지 절감, 경제성 등을 고려한 축열식(RTO, regenerative thermal oxidation), 회수식(recuperative thermal oxidation)의 연소공정들이 개발되었다(Rafson, 1998). 이 두 방식은 배기가스가 연소실에 유입되기 전에 배기가스를 가열하기 위하여 예열 장치가 필요하다. 축열식의 경우에는 연소실에서 배출되는 가스의 열을 얻기 위하여 세라믹 층을 두며 멀티세라믹 층을 둘 경우 유입 연료와 VOC의 열용량의 95%까지 열회수가 가능하다. 회수식의 경우에는 연소실 전에 열교환 장치를 위치하여 배기가스의 열에너지를 회수하는 방식으로서 최대 열에너지 회수능력은 유입 연료와 VOC 열용량의 약 70%까지 가능하다. 축열식에 비하여 열회수능력은 낮지만 유입가스가 연소실에 유입되기 전에 적정온도로 상승시키는데 필요한 시간을 단축하므로써 짧은 시간에 장비가동이 가능하다.

5.2.2 촉매 연소(Catalytic thermal oxidation)

촉매연소공정은 촉매 층을 이용하여 비교적 낮은 온도범위(250~400°C)에서 VOC를 산화 분해시키는 방법으로서 사용되는 촉매에 대해서는 여러 가지가 개발되어 있으나 크게 나누면 귀금속(Pt, Pd 등)

Table 8. Application guidelines for standard VOC control systems.

System	Airflow, m ³ /hr per unit	Concentration ppmv	Used for compounds	Not used for compounds
Absorption (water)	850 ~ 85,000	250 ~ 1,000	Alcohols, ketone	Aromatic hydrocarbons
Adsorption	Up to 50,000	250 ~ 10,000	Molecular weight 45 to 150	Boiling point > 150°C, ketones
Biodegradation	850 ~ 50,000	20 ~ 600	Hydrocarbons	Halogenated
Condensation (Rankine cycle)	Up to 8,500	> 2,000	Cost > \$ 0.7/kg	Which need temp. < -40°C
Condensation (Brayton)	Up to 8,500	> 2,000	Cost > \$ 0.7/kg	Highly volatile ones
Condensation (Cryogenic)	Up to 850	> 200	Most VOCs	Mixture which from azeotrope
Flare	850 ~ 1,700 Up to 8,500	> 300 > 2,000	Variable flow, mixed VOCs	< 1,860 kJ/m ³ heating value
Oxidation-catalytic	1,700 ~ 85,000	20 ~ 400	Nonhalogenated VOCs	VOCs with S, N, or Halogen
Oxidation-thermal	1,700 ~ 85,000	300 ~ 1,000	Halogenated	Nonhalogenated

(Source : Rafson, 1998)

을 주성분으로 한 것과 전이금속(Cu, Mn, Co, Cr 등)을 주성분으로 한 것으로 나눌 수 있다. 지지체의 형태에 따라 입상, 허니컴(honeycomb)모양 및 리본 모양 등이 있으며 압력손실이 낮은 허니컴 형태로 많이 사용된다(추수태와 남창모, 2004). 1,000 ~ 100,000 ppm의 고농도 VOC 제어에 적합하며 최대 제어효율은 90% 이상을 나타내고 25%의 LEL을 넘지 않도록 해야 한다(Khan and Ghoshal, 2000). 촉매연소법은 저온에서 산화되기 때문에 NOx의 발생염려가 없다. 그러나 너무 낮은 온도는 산화반응을 저하시키고 너무 높은 온도에서는 촉매의 수명을 단축시키며 VOC의 농도가 높아 발열량이 크면 열에 의한 촉매의 열화현상이 발생한다. 또한, 촉매 표면에 먼지가 쌓이거나 고분자물질 및 VOC가 응축되면 활성면적이 줄어들게 되므로 효율이 저하된다. 황, 비스무스, 인, 비소, 안티몬, 수은, 납, 아연, 주석, 할로겐 등이 포함된 화합물은 촉매의 활성을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다(환경부, 2003). 또한, 촉매 산화(RCO, Regenerative Catalytic Oxidation)장치는 배기가스의 폐열을 최대한 회수하여 이를 흡기가스 예열에 이용하는 것이며 이 폐열 회수를 극대화하기 위하여 열교환기를 사용하지 않고 표면적이 넓은 세라믹을 직접 가열 및 냉각하는 방법을 사용한다.

5. 2. 3 생물학적 제어(Bio-control technique)

생물분해의 원리는 각종 미생물을 이용하여 호기 성장상태에서 가스 중의 VOC를 제어하여 수분, CO₂ 및 유기물형태(biomass)로 변환시키는 것이다. 바이오필터(biofilter)는 일반적으로 구조화된 충전층(packed bed)이 있으며, VOC를 포함한 가스는 충전재 주위의 생물학적층(bio-layer)을 통과하여 생물화학적 산화분해에 의하여 분해된다. 실제로 사용되는 충전재의 종류로는 퇴비(compost), 토양(soil), 이탄(peat) 등이 있다(Kennes and Thalasso, 1998). 특히, 생물학적 제어는 VOC가 저농도 범위일 경우에 효과적이며 그 분해정도는 포함된 오염물질의 화학적 특성(용해도, 헨리상수, 분자량 등)에 의하여 결정된다. 또한, 담체의 기공이 막히지 않은 상태에서 담체 상의 적절한 수분, pH 등이 유지되어야 하고 외부로부터 유입되어야 한다. 공정방식에 따른 생물학적제어 법에는 바이오필터(biofilter) 외에도 바이오스크러버(bioscrubber), 바이오트리클링필터(biotrickling filter) 등이 있다(Rafson, 1998).

5. 2. 4 오존 산화(Ozone oxidation)

오존은 불소 다음으로 강력한 산화제로서 배기가스 제어, 상수, 중수, 하수, 분뇨 제어, 조류 및 풀장의

살균 등 폭넓은 분야에서 이용되고 있다. 특히 탈취 분야에 있어서는 차아염소산이나 과산화수소 등의 산화제와는 달리 벤젠, 톨루엔 등 유기계 가스의 분해도 가능하다는 점과 유지 관리비가 저렴하다는 점 등으로 점차 적용성이 증가되는 추세에 있다(Rafson, 1998).

5. 2. 5 응축(Condensation)

냉각응축은 냉각조작에 의해 액체 상태로 변화시키는 냉각 및 가압액화와 같은 물리적인 방법으로 비응축성 가스로부터 VOC를 분리해 주는 공정이다. 응축공정은 넓은 유입유량 범위의 40°C 이상의 끓는 점과 고농도 VOC에 대하여 매우 효과적이다. 특히, 응축과정에서 가스의 농도가 폭발한계 이상으로 농축되는 상태를 거치게 되므로 비활성가스를 주입하는 부수설비가 필수적으로 부착되어야 하며 다른 VOC 제어시설과 가장 많이 조합하여 사용하는 방법이다(Jocelyn and Clause, 2006). 응축시설은 흡착, 흡수, 소각시설의 전처리 시설로 많이 사용하며 제어시설의 유입부하를 크게 감소시켜주기 때문에 제어시설의 설치비용을 줄일 수 있다. 응축은 낮은 온도를 유지하여야 하기 때문에 냉각시설을 필요로 한다. 주로 사용되는 냉매로는 냉수, 브라인(Brine), 염화불화탄소(CFCs), 액체질소 등이 있다. 냉각을 이용한 응축시설은 휘발유 출하시설의 증기회수장치로 가장 많이 사용되고 있다(환경부, 2003).

5. 2. 6 흡수(Absorption)

흡수공정은 기체와 액체가 향류 또는 병류로 접촉하여 VOC 함유가스로부터 VOC를 액상 흡수제로 흡수시켜 제어하는 방법이다. 흡수공정에서 VOC 농도범위는 500~5,000 ppm으로서 95~98%의 제어효율을 얻을 수 있다(David cooper and Alley, 2002). 흡수에는 단순히 용매에 용질이 녹는 물리적인 것과 기체가 용매 속에 녹아있는 성분과 반응하는 화학적인 것이 있다. 그러나 저농도의 유기가스를 흡수의 방법으로 효과적으로 제어하기 위해서는 기체와 액체간의 긴 접촉시간을 필요로 하고 많은 양의 흡수용액이 요구된다. 흡수제로 사용되는 물질에는 물, 가성소다용액, 암모니아, 고비점 탄화수소 등이 있는데 흡수제의 선택은 VOC의 특성에 따라 달라진다. 흡수방식 선택 시 고려할 사항으로는 VOC 물질이 용매에 잘 녹는 성분(헨리상수가 낮은 물질)이고, 용매

는 낮은 휘발성, 저가, 낮은 빙점, 비인화성 및 부식성이 없어야 한다. 흡수시설에 많이 이용되는 장치는 충전탑, 분무탑, 벤츄리 스크러버, 다단탑 등이 있다(Rafson, 1998).

5. 2. 7 흡착(Adsorption)

흡착은 기체상태의 VOC 분자(adsorbate)가 고체 흡착제와 접촉해서 약한 분자간의 인력(Van der waals' force)에 의해 결합하여 분리되는 공정이다. 대기오염제어에서는 흔히 표면적이 큰 다공질의 활성탄을 이용하여 VOC기체 분자가 다공질 속으로 흡착되는 성질을 이용한다. 활성탄을 이용한 흡착은 응축기나 흡수탑이 효과적이지 못한 저농도의 VOC 배출시설에도 사용할 수 있으며, 흡착된 VOC는 농축된 농도로 탈착 회수하여 재사용하거나 폐기할 수 있다. 현재 사용되고 있는 흡착탑의 종류에는 고정층, 유동층, 이동층 형식이 있다. 활성탄은 포화되기 전에 자동 또는 수동으로 교체하여야 하며, 포화된 활성탄은 재생하여 다시 사용할 수 있다. 탈착 공정에는 뜨거운 공기나 스팀으로 탈착하게 되는데 탈착 후 이를 냉각시킨 후 회수한다. 흡착제의 종류로는 활성탄, 분말탄, 섬유상 활성탄, 실리카겔, 제올라이트, 알루미나, 탄소흡착제 등이 있다. 활성탄은 VOC를 제어하기 위해 현재 가장 널리 사용되고 있으며 제올라이트는 고온, 수분 조건에서의 안정성과 폭발위험이 없는 흡착제이다(Brosillon et al., 2003).

5. 2. 8 막분리(Membrane separation)

막분리공정은 VOC 회수 기술로서 이동과 분리에 따라 다양하게 구분되고 있으며 가스투과(gas permeation)와 역삼투(reverse osmosis) 방법이 대표적이다. 또한 투석(dialysis), 전기투석(electro-dialysis), 겔투과(gel permeation) 등으로 구분되며 각각의 구동력(Driving force)은 농도구배, 압력차, 전자화학적 준위(electrochemical potential) 등이다(Khan and Ghoshal, 2000). 이중 가스 막분리공정은 VOC에 대한 투과성이 매우 크고 공기에 대한 투과성은 작아서 선택도가 큰 반투과성 막을 이용하여 배기가스로부터 VOC를 분리 및 회수하는 공정이며 화학적, 물리적으로 안정하다. 막분리공정의 가장 핵심적인 요소는 공기(N₂, O₂)에 대한 VOC의 선택적 투과성으로서 표현되는 기체막(gas membrane)의 투과효율이며 그 선택성은 막 사이의 압력차에 의하여 영향을

받는다(Kim *et al.*, 2003).

5.3 VOC 제어 신기술 (Recent technologies)

VOC 제어를 위한 기존의 기술 이외에도 최근에 개발되고 있는 신기술들로는 플라즈마(Plasma), 광촉매 (Photocatalytic oxidation/UV), 전자빔 (Electron beam) 공정 등과 농축 후 촉매산화와 같은 서로 다른 기술들이 결합된 하이브리드(hybrid)형 기술 등이 있다.

5.3.1 플라즈마(Plasma)

플라즈마는 외부로부터 많은 에너지를 받아 극도로 활성화되어 음전기를 띤 전자가 원자나 분자로부터 분리되어 양전기를 띤 이온과 혼돈상태로 섞여, 전체적으로 전기적 중성을 유지하고 있는 입자의 집합체이다(허경욱 등, 2000). 일반적으로 고온 플라즈마는 이온화정도가 높고 구성요소들이 열역학적으로 평형상태에 있으며, 평균온도가 수만도에 달한다. 이에 반하여, 저온플라즈마는 전기 에너지의 대부분이 기체의 가열보다는 강력한 전자를 생산하는데 이용되며 변환점에서 플라즈마가 발생하는 원리를 이용한 것으로 라디칼(radical: O, OH, R), 이온(O⁺, O₂⁺, HO₂⁺, N₂⁺, N⁺, H⁺, O₂⁻, OH⁻, H⁻), 전자(electron) 등의 높은 에너지 상태의 분자나 원자들이 존재하는데 이러한 플라즈마속의 물질들이 VOC, HAPs 등의 오염물질과 충돌하여 오염물질들을 재빨리 산화시킴으로써 제어하게 된다. VOC의 제어에 있어서는 안정한 포화 탄화수소계열의 알칸족을 제외한 상대적으로 저유량, 저농도의 VOC의 제어에 적합한 기술로 평가되고 있다(김현아 등, 2006).

5.3.2 광촉매(Photocatalytic Oxidation/UV)

VOC 분해공정에 해당하는 광화학적 분해와 광촉매 산화공정은 새롭게 주목받고 있는 VOC 제어기술이며 다양한 광촉매를 이용한 VOC 분해연구가 진행되고 있다. 특히, UV를 이용한 TiO₂는 강한 반응성과 높은 온도의 조건이 필요하지 않기 때문에 다양하게 이용되고 있으며 빛에 의해 여기된 TiO₂의 표면은 매우 강한 산화력을 가지고 VOC를 산화 분해한다(Zuo *et al.*, 2006). 이 때, TiO₂ 자신은 분해되지 않으며 촉매로서 작용하고 이 작용은 반영구적으로 지속된다. 광촉매공정은 TiO₂와 같은 금속산화물의 광촉매를 사용하는 제어 방법으로써 1990년대 들어

새로운 VOC 제어기술로서 미국과 일본 등지에서 활발하게 연구되고 있다. TiO₂를 이용한 광촉매공정은 아주 적은 에너지로서 실내환경 중의 오염물질을 분해시킬 수 있고, 태양광의 자외선을 에너지원으로 이용할 수 있는 이점 때문에 장래의 경제적인 제어기술로 각광을 받는 기술이다(Zou *et al.*, 2006). 광촉매 기술은 VOC의 제어에 있어서 플라즈마처럼 안정한 포화 탄화수소계열의 알칸족을 제외한 상대적으로 저유량, 저농도의 VOC의 제어에 적합한 기술로 평가되고 있다.

5.3.3 전자빔(Electron beam)

전자빔이란 전자빔 가속기에서 발생되는데 전자를 가속관 상단의 텅스텐 재질인 음극에서 방출시켜 진공상태의 가속관을 통해 가속시킨 후 인출창을 통해 공기중으로 방출되는 전자빔을 말한다. 최근에는 VOC를 제어하는 효율적 저에너지 신기술로서 전자빔(Electron beam: Ebeam) 제어기술 연구가 수행되고 있다(Kim *et al.*, 2005). 전자빔 제어기술은 대기 중 온도에서 운영이 가능함에 따라 에너지 소모량이 매우 적고, 특히 낮은 농도의 다양한 VOC가 대용량으로 배출되는 시설에 경제적으로 적용될 수 있다. 전자빔 제어기술의 경우 10⁻¹⁸~10⁻¹²초 사이에 전자들이 생성되어 제어 대상물질로 조사가 이루어지고, 10⁻⁸~10⁻¹초 사이에 수많은 종류의 라디칼, 이온 등이 형성되어 VOC 물질과 반응이 진행되므로 제어 속도가 매우 빠르다(김기준 등, 2006; Kim *et al.*, 2005; 박강남 등, 2005; Kim, 2002). 전자빔 기술은 VOC의 제어에 있어서 안정한 포화 탄화수소계열의 알칸족을 제외한 상대적으로 고유량, 저농도의 VOC의 제어에 적합한 기술로 평가되고 있다.

5.3.4 하이브리드 공정(Hybrid system)

최근에는 서로 다른 기술을 동시에 이용하여 서로의 단점을 보완하여 제어효율을 극대화시킬 수 있는 하이브리드 기술이 활발히 연구되고 있다. 그 주요한 예로는 전자빔-촉매(Kim *et al.*, 2005), 플라즈마-촉매(한소영 등, 2002), 흡착-바이오시스템 하이브리드 기술 등을 들 수 있다. 전자빔, 플라즈마, 광촉매 기술들은 부산물들이 소량 발생할 수 있다. 따라서, 부산물의 완전산화를 유도하고 효율을 극대화시키기 위하여 이러한 하이브리드 기술이 응용되는 것이다. 예를 들어, 전자빔 촉매 하이브리드 제어기술은 전자빔조

사(EBeam irradiation)와 촉매를 조합함으로써 기존 전자빔제어 기술보다 효율을 더욱 향상시키고 미량으로 발생하는 부산물을 완전 산화시킬 수 있는 이점이 있다(Kim *et al.*, 2005). 전자빔 반응기 하단에 설치된 촉매는 직접 전자빔의 조사와 함께 활성화가 이루어지는데, 전자빔 반응기 내에서 생성된 라디칼, 이온 등이 촉매의 활성화와 재생을 증대시켜 전체적으로 VOC 제어 효율을 향상시킨다. 전자빔 조사의 특징은 전력비를 제외한 유지관리비용이 거의 없고 저농도 고용량일수록 경제성이 뛰어나다는 것이다(박강남 등, 2005). 기타 주요한 하이브리드 공정으로는 농축 후 촉매산화, 흡수 후 생물학적 처리 같은 기술을 들 수 있다(Rafson, 1998).

6. 결 론

휘발성유기화합물(VOC)이 국내에 본격적으로 알려지기 시작한 것은 1990년대 말경이고 그 이후 7~8년 정도의 시간이 경과하였다. 즉, 국내에서의 VOC에 대한 역사는 선진국에 비하여 그렇게 길지 않다. 본 연구에서는 그렇게 많은 데이터베이스가 구축된 것은 아니지만 이러한 VOC의 대기 중 농도 현황 및 발생원 현황을 고찰하였고 최근의 국내외 VOC 제어기술 동향을 살펴보았다. 또한, 자연적 VOC(NVOC)와 인위적 VOC(AVOC)에 대한 주요 관리 방안도 제시하였다.

VOC는 자체의 유독성 뿐만 아니라 광화학 스모그의 전구물질이라는 점에서 그 중요성이 점점 크게 인식되고 있다. 일반적으로 AVOC는 자연적인 것에 비하여 직접적인 인체유해성이 상대적으로 큰 반면 NVOC는 오존생성과 같이 간접적인 유해성이 보다 더 크다. 사람들이 밀집한 도시에서는 자동차 등에 의한 NOx가 충분한 상태에서 햇빛과 이러한 VOC가 많아지면 고농도 오존의 발생빈도가 높아지게 된다. 따라서 도시에서는 국내의 VOC 배출원 현황에서 보여주었던듯이 도장(painting)이나 자동차운행에 따른 VOC의 제어에 많은 노력을 기울여야하고 더 나아가 자칫 잘못하면 오존생성 화학공장(chemical plant)이 될 수도 있는 식생(vegetation plant)을 잘 선택하여 수종하는 것이 매우 중요하다 할 것이다. 이러한 것들을 위하여 국가는 보다 정확한 현재, 미래의 VOC

배출목록(emission inventory)을 작성하여야 할 것이고, 경제적이고 효율적인 VOC 신기술 및 BACT(Best Available Control Technology)에 기초를 둔 보다 체계적인 VOC 기술 로드맵 작성 개발에 집중적인 투자를 기울여야 할 것이다.

기타 부연하고자 하는 부분은 불특정 배출원에 관한 것이다. 최근 아파트 재건축 등의 건축물들이 밀집한 지역에서는 실내의 VOC들이 아무런 제어장치 없이 외부로 뿜어져 나오고 있다. 이러한 현상은 도시 대기질을 악화시키는 또 다른 배출요인이 되고 있다. 사실상 NVOC는 외부로 유출되어 햇빛과 NOx를 만나지 않으면 실내공간에서만 삼림욕 효과를 주어 인체에 오히려 유익할 수 있다. 그러나 실내에서의 NVOC가 되었던 AVOC가 되었던 환기장치를 통하여 무분별하게 외부로 유출됨으로써 또 다른 VOC 배출원이 되고 있다는 것은 간과할 수 없는 새로운 사실이다. 즉, 실내오염원이 일반 대기오염원이 되는 것을 방지하는 제도적 장치가 시급히 만들어져야 하는 것이다.

참 고 문 헌

- 국립환경과학원(2005) 대기환경연보 2004.
- 국립환경과학원(2004) 대기 Inventory 작성과 배출계수 개발 및 오염배출량 산정연구 최종보고서.
- 김기준, 박강남, 김조천, 선우영, 손윤석, 김기형(2006) 배경가스에 따른 Hexane의 전자빔 제어 연구, 한국대기환경학회지, 22(5), 724-730.
- 김기준, 김조천, 임준호(2005) 산림대기중 인위적 VOCs와 자연적 VOCs의 농도 비교연구, 환경분석학회지, 8(3), 132-136.
- 김미현, 박상근, 백성욱(2002) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국대기환경학회지, 18(2), 113-126.
- 김조천, 김기준, 홍지형, 선우 영, 임수길(2004a) 여름철 참나무속의 이소프렌 배출속도 비교에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 20(1), 111-118.
- 김조천, 홍지형, 강창희, 선우영, 김기준, 임준호(2004b) 침엽수로부터 발생하는 방향성 테르펜의 배출속도 비교 연구, 한국대기환경학회지, 20(2), 175-183.
- 김현하, 오가타 아즈시, 후타무라 시게루(2006) 저온플라즈마 구동 촉매 반응기를 이용한 벤젠과 톨루엔의 처리, 한국대기환경학회지, 22(1), 43-51.
- 나광삼, 김용표, 김영성(1998) 서울 대기 중에서 C₂~C₉ 휘

발성 유기화합물의 농도, 한국대기환경학회지, 14(2), 95-105.

박강남, 김기준, 김조천, 선우 영, 송희남(2005) EBeam-촉매 Coupling을 이용한 톨루엔 제어 특성 연구, 한국대기환경학회지, 21(6), 667-673.

우완기, 김승남(1999) 주요 VOC 물질의 배출과 배출량 산정에 관한 연구, 한국환경관리학회지, 5(3), 613-618.

조규탁, 김조천, 홍지형(2006) BEIS와 CORINAIR 산출방법에 의한 자연식생 VOC 배출량 산출 비교 연구, 한국대기환경학회지, 22(2), 167-177.

추수태, 남창모(2004) 산업체 VOC/악취 저감기술, 한국산업응용학회논문지, 7(3), 298-297.

한진석, 이민도, 임용재, 이상욱, 김영미, 공부주, 안준영, 홍유덕(2006) 수도권 지역에서 환경대기 중 유해대기 오염물질 (VOCs, Aldehydes, PAHs) 농도분포 특성 연구, 한국대기환경학회지, 22(5), 574-589.

한소영, 송영훈, 차민석, 김석준, 최경일, 신동준(2002) 촉매가 충전된 플라즈마 반응기에서의 Toluene 제거 특성, 한국대기환경학회지, 18(1), 51-58.

허경옥, 양성봉, 이성화, 홍영기, 신수연, 강정훈(2000) 광촉매 플라즈마 반응에 의한 몇가지 VOCs의 제거에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 16(4), 373-380.

환경부(2006) 환경백서.

환경부(2005) 환경통계연감.

환경부(2004) 대기환경보전법.

환경부(2003) 대기환경규제지역에서의 휘발성유기화합물 배출시설 관리.

Altshuller, A. (1983) Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States. *Atmospheric Environment*, 17, 2131-2165.

Arey, J., E.C. David, C. Margaret, R. Margaret, and L. Julia (1995) Hydrocarbon emissions from natural vegetation in california's south coast air basin. *Atmos. Environ.*, 29(21), 2977-2988.

Barletta, B., S. Meinardi, F.S. Rowland, C.Y. Chan, X. Wang, S. Zou, L.Y. Chan, and D.R. Blake (2005) Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39(32), 5979-5990.

Barbara, Z., C.S. John, H. Gregory, W.G. Alan, and R.P. William (1996) Volatile Organic Compounds up C₂₀ Emitted from Motor Vehicles; Measurement Methods, *Atmos. Environ.*, 30(12), 2269-2286.

Brosillon, S., M. Helenemano, and J. Oelfoussard (2003) Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3571-3575.

Calogirou, A., B.R. Larsen, and D. Kotzias (1999) Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmospheric Environment*, 33, 1423-1439.

Cerqueira, M.A., C.A. Pio, P.A. Gomes, J.S. Matos, and T.V. Nunes (2003) Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal, *The Science of The Total Environment*, 313(1-3), 49-60.

Chameides, W.L., R.W. Linsay, J. Richardson, and C.S. Kiang (1988) The role of Biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*. 241, 1473-1475.

Coeur, C., V. Jacob, and P. Foster (1999) Aerosol formation from the gas-phase reaction of hydroxyl radical with the natural hydrocarbon bornyl acetate, *Atmospheric Environment*, 33, 1615-1620

David Cooper, C. and F.C. Alley (2002) *Air Pollution Control : A Design Approach*, Waveland Press, Inc.

Dimitriadis, B. (1981) The Role of Natural Organics in Photochemical Air Pollution. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 31, 229-235.

Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, and A.B. Guenther (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biochemical Cycles*, 6, 389-430.

Finlayson-Pitts, B.J. and J.N.N. Pitts, (1993) Atmospheric chemistry of tropospheric ozone: scientific and regulatory implications, *J. Air Waste Man. Ass.*, 43, 1091-1100.

Guenther, A., P.R. Zimmerman, and M. Wildermuth (1994) Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes, *Atmospheric Environment*, 32(10), 1825-1833.

Guenther, A., N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. Mckay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P.R. Zimmerman (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892.

Geron, C., A. Guenther, J. Greenberg, H.W. Loeschner, D. Clark, and B. Baker (2002) Biogenic volatile organic compound emissions from a lowland tropical wet forest in Costa Rica, *Atmospheric Environment*, 36, 3793-3802.

Hakola, H., V. Tarvainen, T. Laurila, V. Hiltunen, H. Hellen, and P. Keronen (2003) Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest, *Atmospheric Environment*, 37(12), 1623-1634.

- Hakola, H., T. Laurila, J. Rinne, and K. Puhto (2002) The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site, *Atmospheric Environment*, 34(29-30), 4971-4982.
- Harley, P., A. Guenther, P.R. Zimmerman, and C. Geron (1996) Effects of light, temperature and canopy position on net photosynthesis and isoprene emission from sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) leaves, *Tree Physiology*, 16, 25-32.
- Harrison, D., M.C. Hunter, A.C. Lewis, P.W. Seakins, B. Bonsang, V. Gros, M. Kanakidou, M. Touaty, I. Kavouras, and N. Mihalopoulos (2001) Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (*Abies Borisii-regis*) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations, *Atmospheric Environment*, 35(27), 4699-4711.
- Hester, R.E. and R.M. Harrison (1998) Air pollution and health, *The Royal Society of Chemistry*, 10, 33-37.
- Hsieh, C.C., K.H. Chang, and L.T. Wang (1999) Ambient concentrations of biogenic volatile organic compounds in Southern Taiwan, *Chemosphere*, 39(5), 731-744.
- Jocelyn, B. and M. Clause (2006) Psychrometric-like charts for the energy analysis of VOC recovery processes, *International Journal of Thermal Sciences*, 45(5), 520-527.
- Khan, F.I. and A.K. Ghoshal (2000) Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545.
- Karlik, J.F. and A.M. Winer (2001) Measured isoprene emission rates of plants in California landscapes: comparison to estimates from taxonomic relationships, *Atmospheric Environment*, 35, 1123-1131.
- Kennes, C. and F. Thalasso (1998) Review : Waste Gas Biotreatment Technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 303-319.
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P.C. Vasconcellos, T. Oliva, T. Tavares, and P. Erato (2000) Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazon, *Atmospheric Environment*, 34, 4063-4072.
- Kim, E., J. Degrease, and J. Baleens (2003) VOC-air separations using gas membranes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78, 294-297.
- Kim, J.C. (2002) Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4-5), 429-435.
- Kim, J.C. (2001) Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest, *Atmospheric Environment*, 35, 3279-3292.
- Kim, K.J., J.C. Kim, J.K. Kim, and Y. Sunwoo (2005) Development of hybrid technology using E-beam and catalyst for aromatic VOCs control, *Radiation Physics and Chemistry*, 73(2), 85-90.
- Lee, Y.J., D.Y. Shin, H.S. Lee, B.W. Kang, and J.S. Han (2001) Atmospheric concentrations of volatile organic compounds (VOC) of day/night periods during the summer season in Kwangju, *J. Korean Society for Atmospheric Environment*, 17(2), 169-177.
- Mayer, H. (1999) Air pollution in cities, *Atmospheric Environment*, 33, 4029-4037.
- Na, K.S., Y.P. Kim, and K.C. Moon (2003) Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere, *Atmospheric Environment*, 37, 733-742.
- Na, K.S. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603-2614.
- Nunes, T.V. and C.A. Pio (2001) Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 239-248.
- Odum, J., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1996) Aerosol formation potential of biogenic hydrocarbons, *Journal of Aerosol Science*, 27, S233-S234.
- Pier, P.A. (1995) Isoprene emission rates from northern red oak using a whole-tree chamber, *Atmospheric Environment*, 29(12), 1347-1353.
- Perry, R.A., R. Atkinson, and J.N. Pitts, Jr. (1977) Kinetics and mechanism of the gas phase reaction of OH radicals with aromatic hydrocarbons over the temperature range 296-473K, *The Journal of Physical Chemistry*, 81(4), 296-304.
- Rafson, H.J. (1998) *Odor and VOC control handbook*, McGraw-Hill.
- Schwehr B. (2004) *Definitions of VOC and ROG*, California Air Resources Board.
- Singh, H.B. and P.B. Zimmerman (1992) Atmospheric distribution and sources of non-methane hydrocarbons. In: Nriagu, J.O., Editor, 1992. *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*, Wiley, New-York,

- 177-235.
- Tingey, D.Y. (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic carbons from live oak and slash pine, In "Atmospheric Biogenic Hydrocarbons" (J.J. Bufalini and R.R. Arnts, eds.), 1, 53-79.
- Trapp, D., K.M. Cooke, H. Fischer, B. Bonsang, R.U. Zitzelsberger, R. Seuwen, C. Schiller, T. Zenker, U. Parchatka, T.V. Nunes, C.A. Pio, A.C. Lewis, P.W. Seakins, and M.J. Pilling (2001) Isoprene and its degradation products methyl vinyl ketone, methacrolein and formaldehyde in a eucalyptus, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 295-307.
- Zuo, G.M., Z.X. Cheng, H. Chen, G.W. Li, and T. Miao (2006) Study on Photocatalytic degradation of several volatile organic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 158-163.
- Zou, L., Y. Luo, M. Hooper, and E. Hu (2006) Remover of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst, *Chemical Engineering and Processing*, 45(11), 959-964.