

Dynamic Flux Chamber를 이용한 소사육시설의 암모니아 플럭스 및 배출계수 평가

사재환 · 전의찬*†

동신대학교 환경연구소, *세종대학교 지구환경과학과
(2009. 10. 22. 접수/2009. 12. 1. 수정/2010. 1. 5. 채택)

Estimation of Ammonia Flux and Emission Factor from Cattle Housing Using Dynamic Flux Chamber

Jaehwan Sa · Euichan Jeon*†

Environmental Research Center, Dongshin University

*Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

(Received October 22, 2009/Revised December 1, 2009/Accepted January 5, 2010)

ABSTRACT

Atmospheric ammonia is a very important constituent of the environment because it is the dominant alkaline gaseous species present in the atmosphere. Ammonia is known to affect ecosystems at relatively low concentration. In this study flux profiles of ammonia emitted from the cattle housing were evaluated using a dynamic flux chamber (DFC). We have developed the emission factor of NH_3 from the cattle housing. Analysis of ammonia flux variation was made with respect to such variables as manure surface temperature, pH, and ammonium concentration. Ammonia flux has been measured up to summer in 2007 at calf and cattle housing. In the fall, average ammonia flux from calf and cattle housing was estimated as $1.406 (\pm 0.947)$ and $1.534 (\pm 0.956)$ $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$, respectively. In the winter, average ammonia flux was estimated $1.060 (\pm 0.569)$ from the calf housing and $1.216 (\pm 0.655)$ $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$ from the cattle housing. The correlation coefficient ($R=0.732$) between ammonia flux and manure surface ammonium concentration exhibited stronger relationship than manure surface pH and temperature. In the fall, ammonia emission factor from calf and cattle housing was estimated as $3.94 (\pm 2.66)$ and $11.41 (\pm 5.86)$ $\text{kg-NH}_3 \text{ animal}^{-1} \text{ yr}^{-1}$, respectively. In the winter, ammonia average flux was estimated as $2.89 (\pm 1.59)$ from the calf housing and $6.51 (\pm 3.67)$ $\text{kg-NH}_3 \text{ animal}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ from the cattle housing.

Keywords: ammonia, dynamic flux chamber, cattle housing, flux, ammonia emission, greenhouse gas

I. 서 론

암모니아(NH_3)는 강한 자극성 냄새를 갖고 있는 무색의 기체로서, 우리나라의 악취방지법에 지정악취물질로 규정된 대표적인 악취물질 중 하나이다. 가스상 암모니아의 대기 중 체류시간(atmospheric residence)은 5일 이내이지만, 암모늄 에어로졸은 15일 정도를 기록한다. 따라서, 대기조건에 따라 약 2,500 km까지 이동할 수 있으므로, 암모니아의 배출원으로부터 멀리 떨어진 대도시를 위시하여 광범위한 지역까지 영향을 미칠

수 있다. 암모니아 또는 암모늄 에어로졸 등이 토양이나 호소 등에 침적되면, 토양의 산성화와 호소의 부영양화를 촉진하는 원인이 된다.²⁻⁴⁾

대기 중 암모니아의 약 90%는 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl)에 의해 암모늄(NH_4^+) 에어로졸로 전환되며, 약 10% 정도는 OH 라디칼로 전환된다. 대기 중의 암모늄은 황산이온, 질산이온 등과 반응하여 황산암모늄, 질산암모늄 등의 2차 대기오염물질을 생성한다.¹⁾ 이와 같은 2차 생성입자상물질(SPM; Secondary Particulate Matter)은 대부분 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)로서 가시거리를 저하시키고 인간의 호흡기 건강에 잠재적인 영향을 준다.^{5,6)}

암모니아는 대표적 온실가스인 가스상 이산화탄소(CO_2)와 일반적인 조건의 대기 중에서는 반응을 하지

†Corresponding author : Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University
Tel: 82-2-3408-3968, Fax: 82-2-499-2354
E-mail : ecjeon@sejong.ac.kr

않는다. 그러나 액상의 이산화탄소와는 반응하여 중탄산(HCO_3^-)을 생성하며,⁷⁾ 이러한 원리에 기초하여 배기 가스 중 이산화탄소의 흡수제 등의 형태로 온실가스 저감에도 활용되어지고 있다.⁸⁾

서울지역에서 2003년 3~7월에 측정된 암모늄이온의 농도는 $5.98(\pm 4.21)\mu\text{g m}^{-3}$ 로서 질산이온 $7.90(\pm 6.18)\mu\text{g m}^{-3}$, 황산이온 $9.93(\pm 7.39)\mu\text{g m}^{-3}$ 다음으로 높은 수준이다.⁹⁾ 또한, 2007년 봄철에 익산지역에서 측정된 결과도 미세입자($\text{PM}_{2.5}$) 중 암모늄이온(NH_4^+) 농도가 $3.61(\pm 1.59)\mu\text{g m}^{-3}$ 로서 질산이온 $4.32(\pm 2.53)\mu\text{g m}^{-3}$, 황산이온 $7.67(\pm 4.64)\mu\text{g m}^{-3}$ 다음으로 높은 수준을 기록하였다.¹⁰⁾

2005년 현재 우리나라 암모니아 총 배출량은 247,149톤으로 추정하고 있으며, 축산부문에서 140,627톤(총 배출량 중 약 68.4%)으로서 가장 많이 배출되고 있고, 다음으로는 비료 사용 농경지에서 28,334톤(약 11.1%)이 배출하고 있고 있다.¹¹⁾ 전 세계적으로 암모니아의 주요 배출원은 농업부문과 축산부문이며, 미국도 암모니아 총 배출량 중 축산부문이 약 80%를 차지하고 있다.⁶⁾ 이와 같이, 축산부문에서 암모니아의 배출량이 가장 많기 때문에 휘발성유기화합물, 미세먼지, 악취물질, 질소산화물 등과 함께 규제대상물질로 지정하여 관리하고 하고 있다.¹²⁾ 이에 따른 암모니아 배출원에 대한 인벤토리 구축 및 배출계수, 미세먼지 생성에 대한 연구가 1980년대부터 지속적으로 이루어지고 있다.^{13,14)}

2007년 현재 우리나라의 한육우 사육두수는 2,219,887두로서 2000년 1,592,020두에 비해 약 40% 증가하였다.¹⁵⁾ 사육가구당 사육두수도 증가하여 대규모 사육시설이 증가하는 추세이다. 이런 경향은 육류소비의 증가로 인하여 지속적으로 증가할 것으로 판단되며, 이에 따라 축산부문에서의 암모니아 배출량도 지속적으로 증가할 것으로 추정된다. 따라서, 축산부문에서의 암모니아 관리 및 대도시의 미세먼지 생성 규명을 위해서는 보다 정확한 암모니아 배출량 산정이 필요하다. 또한 이들 시설에서 암모니아 배출에 영향을 주는 환경인자와의 관계 규명에 대한 연구도 필요하다.

본 연구에서는 우리나라의 가장 일반적인 소 사육시설을 대상으로 소의 크기(연령)과 계절에 따른 암모니아 플럭스 특성과 배출계수를 산정하였다. 또한, 깔짚에서의 암모니아 배출 영향인자와의 상관성을 평가하였다. 소 사육시설의 바닥면으로부터 배출되는 암모니아 플럭스는 면오염원의 가스상 측정에 적합한 열린챔버(Dynamic flux chamber; 이하 DFC)를 적용하여 산정하였다.

본 연구의 결과는 가축사육시설에서의 암모니아의 배출량 산정을 위한 기초자료 및 소 사육시설에서의 암모니아 저감정책 마련과 미세먼지 생성관련 모델링의 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 우사에서 암모니아로 인해 환경보건학적 악취관리방안 수립에도 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

II. 연구방법

1. 연구 대상 축산시설

본 연구의 대상 축산시설은 전남 나주에 위치(Fig. 3)한 한육우를 사육하는 축산시설(이하 우사)로 설정하였다. 사육형태는 왕겨깔짚(이하 깔짚)우사이며, 외벽체의 형태는 원치커튼형이다. 사육두수는 소의 연령에 따라 1년 미만의 소(이하 송아지) 78두, 1년 이상(이하 육우) 52두로서, 총 130두를 사육하고 있다. 송아지의 몸무게는 약 280 kg, 육우는 약 400 kg이다. 송아지 우사의 셀당 사육면적은 32 m^2 (가로 4.0 m, 세로 8.0 m)이며, 셀당 사육두수는 송아지 6두, 육우 3두씩 사육하고 있다. 우사의 바닥면에 실시한 깔짚은 일정한 시간이 경과하면, 우사내에 위치한 퇴비사로 옮긴 후 자연 발효시켜 퇴비로 활용하고 있다.

대상시설의 깔짚 교체시기는 계절에 따라 다소 차이가 있는데, 여름철에는 약 25일, 가을철과 겨울철에는 약 20~30일인 것으로 현장확인하였다. 본 연구의 대상 시설 우사에서 암모니아의 측정은 가을철과 겨울철 모두 깔짚교체시기를 고려하여 깔짚을 실시한 후 7일이 경과한 뒤 시점과 깔짚 교체 7일전 시점에서 각각 실시하였다. 그리고 소의 연령별 암모니아 플럭스 및 배출계수를 산정하기 위하여, 송아지와 육우로 구분하여 각각 4개의 셀을 선정하였다. 또한, 기상조건에 따른 분뇨상태 및 암모니아 플럭스 특성을 파악하기 위하여, 측정시간대를 오후 시간대(오후 1~3시)와 야간 시간대(20~21시)로 구분하여 측정하였다. 본 연구의 측정은 2007년 10월(가을철)부터 2008년 1월(겨울철)까지 실시하였다.

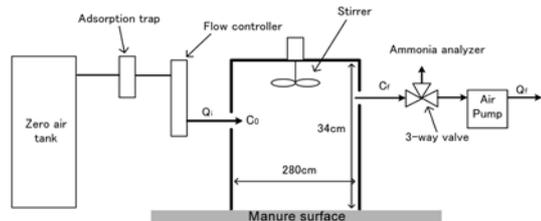


Fig. 1. Schematic diagram of the dynamic flux chamber for ammonia measuring.

2. 시료채취 방법

우사에서의 암모니아 배출원은 우사의 바닥면 등과 같은 면오염원 특성을 가지고 있기 때문에 이에 적합한 시료채취 측정방법인 DFC를 이용하였다.

DFC는 선행 연구자들에 의해 다양한 면오염원에서 활용한 바 있다. Aneja 등¹⁶⁾은 축산분뇨를 처리하기 위한 혐기성 분뇨저장조(lagoon)에서 암모니아 플럭스 측정, Roelle과 Aneja 등¹⁷⁾은 토양으로부터 배출되는 암모니아 플럭스 측정, Misselbrook 등¹⁸⁾과 Baek 등¹⁹⁾은 분뇨를 사용하는 토양에서 배출되는 암모니아와 황화수소 플럭스 측정, Kim²⁰⁾와 Roelle과 Aneja 등²¹⁾은 농업용 토양에서 배출되는 일산화질소의 플럭스 측정에 이용하였다. 또한, Jeon 등²²⁾과 Sa 등²³⁾은 하수처리장에서 암모니아의 플럭스를 DFC로 측정하였다.

본 연구에서 사용한 DFC는 미국 EPA²⁴⁾에서 면오염원에서 배출되는 가스상물질의 플럭스 및 배출량 산정에 적용하고 있는 챔버방식을 참고하여 Fig. 1과 같이 제작하였다. DFC의 내경은 28 cm, 높이는 34 cm이다. 아크릴 재질의 내벽면은 테프론으로 처리하여 가스상 암모니아의 흡착 및 화학적 반응 등으로 인한 손실을 최소화 하였다. 그리고 DFC 내부의 농도 평형을 위하여 위하여 테프론재질의 교반기를 일정한 속도(약 60 rpm)로 회전시켰다. 상부에는 DFC 내부의 온도 측정을 위한 온도센서를 설치하였다. DFC 내부의 압력을 대기압과 동일하게 유지 해주기 위하여, 1/4" 크기의 pressure release을 설치하였다. 시료채취관은 1/4" 테프론 튜브를 사용하였다.

DFC 시스템의 운영방법은 다음과 같다. DFC로 유입하는 유입공기는 암모니아가 함유되어 있지 않은 청정 공기(제로공기)를 사용하였다. DFC로 유입되는 청정공기의 유량조절은 기체용 유량조절장치를 이용하여 5 l/min로 연속 유입시켰다. 이때 유량조절장치는 실험 전에 전자식 정밀유량계를 이용하여 교정하였다. DFC 내부는 연속적인 흐름상태가 유지되어야 하기 때문에 기체용 펌프를 이용하여, 3 l/min으로 일정하게 유출시켰다. 암모니아 측정은 3-way 밸브를 이용하여, 암모니아 분석기기 방향으로 전환시켜 주었다. 이런 방식으로 DFC 내를 흐름을 연속적인 상태로 유지하였다.

3. 분석방법

1) 암모니아 분석방법

본 연구에서는 암모니아의 측정을 위해 화학발광법을 적용한 연속측정기기(Thermo Environmental Instruments; model 17C, USA)(이하 모델 17C)를 이용하였다. 본 연구에서 모델 17C는 많은 연구자들에 의해 다

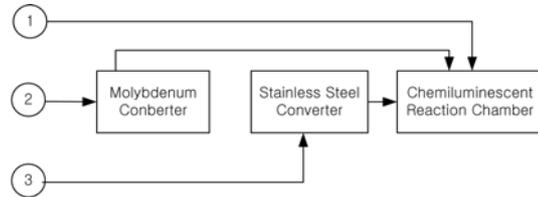


Fig. 2. Flow Schematic of chemiluminescence analyzer for NH₃ Concentration in this study.

양한 배출원과 대기 중 농도 측정에 사용되었다. Heber 등,^{25,26)} Ni 등^{27,28)}은 본 연구에서 사용한 모델 17C를 이용하여 대기 중과 가축사육시설 등에서 암모니아 측정에 사용하였다. 미국 EPA²⁹⁾에서 실시한 모델 17C의 정밀도는 0.3~10 ppm(8 단계로 구분)의 범위에서 평균 RSD는 0.3%. Sa 등³⁰⁾의 연구에서는 0~4.3 ppm(9단계로 구분)의 범위에서 3.2%를 보였다.

모델 17C는 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 몰리브덴 컨버터, 스테인레스 스틸 컨버터, 화학발광 반응 챔버로 구성되어 있으며, 시료는 3가지 경로로 유입된 후 분석된다. 첫 번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소 농도는 시료 중의 순수한 일산화질소의 농도이며, 두 번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소의 농도는 시료 중의 일산화질소와 이산화질소 농도의 합(NO_x)이다. 측정된 NO_x의 농도에서 첫 번째 경로를 통하여 측정된 일산화질소의 농도를 빼면 이산화질소의 농도가 된다. 그리고 세 번째 경로를 통하여 분석된 일산화질소의 농도는 일산화질소, 이산화질소, 암모니아 농도의 합(N_T)이므로 암모니아 농도는 N_T와 NO_x 농도와의 차를 이용하여 산정한다.³¹⁾

모델 17C를 이용하여 암모니아를 분석하기 전에 실험실에서 암모니아 및 질소산화물이 함유되어 있지 않은 순수한 공기를 제로가스로 하고, 암모니아와 일산화질소 표준가스(Rigas, Korea)를 스펠가스로 하여 농도 교정을 실시하였다. 또한, 현장 측정 전에는 제로가스를 이용하여 영점을 재교정한 후 실시하였다.

2) 깔집의 암모늄 이온 및 pH, 온도 측정

분뇨의 암모늄이온과 pH, 온도 등은 암모니아 생성에 밀접한 관계가 있다. 분뇨 및 토양에서 배출되는 암모니아 농도와 영향인자(암모늄이온, pH, 온도)와의 관계를 규명하기 위해서는 암모니아 배출에 영향을 주는 영향인자에 대한 정확한 분석이 필수적이다. 일반적으로는 분뇨의 영향인자를 측정하기 위하여 분뇨 시료를 채취한 후 실험실로 옮겨 분석한다. 이런 경우에는 이 동시간의 경과에 따른 온도변화의 영향 등으로 분뇨의

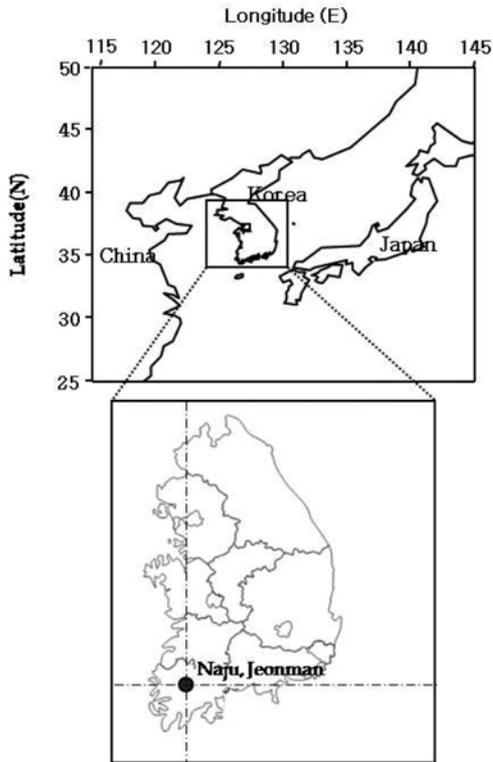


Fig. 3. Location of NH_3 measurement site (Naju, Jeonman, Korea).

암모늄이온 농도가 변화할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 분뇨의 암모늄이온을 현장에서 측정하기 위하여 미국 EPA에서 인증한 방법인 Nessler법을 적용한 분석기기(HACH DR2800, USA)를 이용하였다.

깔짚에 포함되어 있는 분뇨는 매우 고농도의 암모늄이온이 존재할 뿐만 아니라, 고상의 형태로 존재하기 때문에, 분석기기의 측정범위에 적합하도록 희석 및 고상물질을 제거해주어야 한다. 이를 위하여 초순수를 이용하여 1차로 100배 희석한 후, 2 m를 분취하여 50 배 희석하였다. 그리고 0.45 μm 기공의 테프론 시린지 필터(Advantec, Japan)를 이용하여 고상물질을 여과하였다.

깔짚 시료의 채취는 선정된 우사의 각각 셀에서 3~4 지점을 선정하여 각각 채취한 후, 이를 혼합하여 일정량만 다시 분취 하였다. 또한, 분뇨의 pH는 현장에서 직접 측정할 수 있는 휴대용 pH meter(IQ scientific Instruments IQ 240, USA)를 이용하였다. 깔짚의 암모늄이온 및 pH, 온도 등은 암모니아 측정과 동일한 시간대에 실시하였다.

4. DFC를 이용한 암모니아 플럭스 산정 방법

DFC에 의한 암모니아 플럭스는 식 (1)에 따라 산정할 수 있다.⁴⁾

$$J = \frac{V}{A} \left(L \frac{A_C}{V} + \frac{Q}{V} \right) C \quad (1)$$

여기서,

C : NH_3 concentration in DFC($\mu\text{g m}^{-3}$)

Q : Flow rate within the DFC($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$)

J : NH_3 flux in dimensions of mass per area per time($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$)

A : Surface area covered of the DFC above the surface(m^2)

A_C : Surface area of the inner walls of the DFC above the surface(m^2)

L : The loss term by the chamber wall per unit area assumed first order in concentration(min^{-1})

V : Volume of the DFC(m^3)

본 연구에서는 DFC 내벽면을 반응성이 없는 테프론 재질로 처리하여 암모니아의 흡착을 최소화하였다. 그러나 교체표면에 대한 흡착력이 큰 암모니아는 DFC의 내벽 혹은 시료채취관 등에 일부 흡착 또는 다른 가스 상물질과의 화학적 반응 등으로 손실이 발생할 수 있다.⁴⁾ 본 연구에서 사용한 DFC와 유사한 DC를 이용하였을 때, Aneja 등⁴⁾과 Arkinson³²⁾은 실험을 통하여 챔버내부에서 암모니아 손실율을 각각 0.02760과 0.01723 min^{-1} 로 산정하였다. 따라서, 이들 두 가지 선행 연구의 결과로 제시한 손실율의 평균값을 취하여 암모니아 플럭스를 보정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 깔짚의 암모늄이온 농도, pH 및 온도

가을철과 겨울철동안 깔짚분뇨 경과시간에 따른 암모늄이온 농도, pH, 온도 등의 측정결과를 Table 1에서 보는 바와 같다. 가을철의 경우, 깔짚 실시 후 7일이 경과한 송아지우사에서의 낮시간대 암모늄이온 농도는 270.0(± 33.9) mg l^{-1} 로서 밤시간대의 203.5(± 87.1) mg l^{-1} 에 비해 약간 높았다. 깔짚 경과 23일 경과한 후에도 낮시간대 암모늄이온의 농도가 더 높았다. 겨울철에도 가을철과 유사한 경향을 보였다. 가을철 육우 우사 깔짚의 암모늄이온 평균 농도는 544.8(± 131.1) mg l^{-1} 로써, 송아지의 431.1(± 153.3) mg l^{-1} 에 비해 약 1.3배

Table 1. Summary of temperature, pH, and NH₄⁺ concentration data collected from chaff manure during the sampling period

Sampling time		Classification	pH ^a	Temperature (°C)			NH ₄ ⁺ concentration ^b (mg/l)
mm/dd	hour		Average	Ambient	Manure	DFC	Average
10/19	14	calf	7.9(±0.0)	21.8	20.0	20.5	270.0(±33.9)
		cattle	8.4(±0.1)	21.8	19.6	20.3	454.6(±26.4)
	20	calf	7.6(±0.1)	9.0	11.8	10.2	203.5(±87.1)
		cattle	7.8(±0.1)	9.0	11.1	10.4	414.7(±51.4)
11/03	14	calf	7.5(±0.0)	13.7	10.7	12.6	686.4(±395.2)
		cattle	7.5(±0.1)	13.6	11.0	12.6	960.8(±110.1)
	20	calf	7.5(±0.1)	8.9	10.1	9.1	413.6(±310.7)
		cattle	7.5(±0.1)	8.8	10.6	9.0	803.9(±247.5)
12/08	14	calf	7.6(±0.1)	10.2	9.0	8.6	234.2(±83.2)
		cattle	7.5(±0.1)	10.1	8.6	7.8	290.6(±97.8)
	20	calf	7.5(±0.2)	6.4	6.9	4.7	219.9(±57.2)
		cattle	7.6(±0.1)	6.4	6.0	4.7	293.5(±71.0)
01/04	14	calf	6.9(±0.1)	6.1	7.9	7.7	687.8(±42.6)
		cattle	7.2(±0.1)	6.0	7.1	9.4	1,166.0(±233.5)
	20	calf	7.0(±0.1)	1.2	2.4	2.4	396.0(±74.1)
		cattle	7.2(±0.1)	0.9	2.0	1.9	694.3(±102.4)

^aFor all pH measurements, N=12

^bFor all NH₄⁺ concentration measurements, N=8

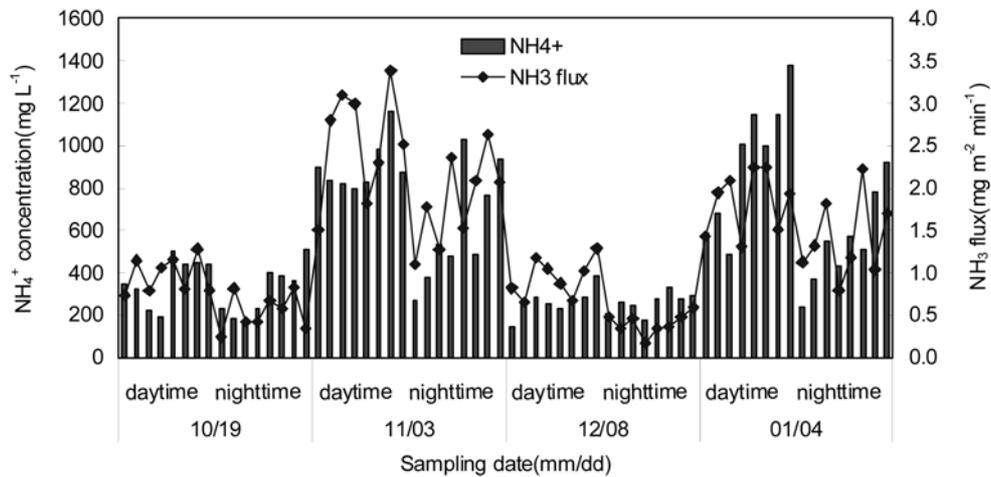


Fig. 4. Temporal variation of NH₃ and with NH₄⁺ concentration data for bedding by sampling period.

높았다. 겨울철에도 송아지와 육우 우사에서 각각 384.5(±64.3)과 497.8(±95.2) mg l⁻¹로서, 육우 우사가 약 1.3배 높았다(Fig. 4). 이와 같이 계절별 소의 연령에 따른 차이를 확인할 수 있다. 이는 소의 연령에 따른 분뇨발생량의 차이와 암모늄이온의 평형상수가 깔짚의 온도에 의존하기 때문인 것으로 판단된다.³³⁾

가을철의 경우, 깔짚이 7일 경과한 송아지 우사의 평

균 pH는 7.7(±0.1)이었으나, 23일 경과 후에는 7.5(±0.1)로서, 깔짚배치 후 시간의 경과에 따라 pH는 감소하였다. 겨울철에도 가을철과 같이 pH는 깔짚 경과에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이런 경향은 Jeppsson 등³⁴⁾이 가공하지 않은 밀짚을 깔짚으로 사용한 우사에서도 관측하였다. 깔짚 실시 후 23주 동안에 암모늄이온 농도는 지속적으로 증가하였으나, pH는 9.7에서

9.3으로 감소하였다. 그리고 가공한 밀집을 사용하였을 경우에도 pH는 9.8에서 7.7로 감소하였다. 송아지와 육우 우사의 깔집에 대한 가을철 평균 pH는 각각 7.6과 7.9 그리고 겨울철에는 각각 7.2, 7.3으로 나타났다. 따라서, 연령별로는 육우 우사의 깔집 pH가 약간 높았으며, 계절별로는 가을철에서 약간 높았다.

가을철에 측정된 기온과 깔집온도는 각각 8.8~21.8(평균 13.3)°C, 10.6~20.0°C(평균 13.1)°C, 겨울철에는 각각 0.9~10.2(평균 6.0)°C, 1.9~9.0(평균 6.5)°C를 보여, 전체적으로 계절적인 특성을 잘 반영해 주고 있다.

2. 암모니아 플럭스 변화

송아지와 육우 우사에서 측정된 암모니아의 플럭스는

Table 2에 제시한 바와 같다.

가을철에 측정된 송아지 우사의 경우, 깔집 실시 7일 경과 후에 낮시간대 암모니아의 플럭스는 $0.93(\pm 0.20)$ $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서, 밤시간대의 $0.47(\pm 0.24)$ $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 에 비해 약 2배, 깔집 실시 23일 후에도 약 1.7배 높은 수준을 보였다. 육우 우사에서도 송아지 우사와 같이 낮시간대에 더 높은 플럭스를 보였다. 그리고 겨울철에서도 가을철과 같은 경향을 보였다. 송아지 우사의 가을철 암모니아 평균 플럭스는 경과시간에 따라 각각 $0.70(\pm 0.22)$ 과 $2.11(\pm 0.65)$ $\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서 약 3.0배 증가하였으며, 육우의 경우에도 2.8배 증가하였다. 또한, 겨울철의 경우에도 송아지와 육우 우사에서 깔집 경과시간에 따라 각각 2.3, 2.5배 증가하였다.

Table 2. Ammonia flux from bedding in cow housing during the study period

Season	Date (mm/dd)	Cell No.	NH ₃ flux($\text{mg m}^{-2} \text{min}^{-1}$)						
			Calf			Cattle			
			Day time	Night time	Average	Day time	Night time	Average	
Fall	10/19 (7) ¹⁾	A	0.74	0.24	0.49	1.15	0.67	0.91	
		B	1.14	0.81	0.98	0.80	0.57	0.69	
		C	0.79	0.42	0.60	1.28	0.83	1.05	
		D	1.06	0.41	0.74	0.80	0.34	0.57	
		Average	0.93	0.47	0.70	1.01	0.60	0.80	
		SD	0.20	0.24	0.22	0.25	0.20	0.23	
		11/03 (23) ¹⁾	A	1.50	1.10	1.30	1.82	1.53	1.67
	B		2.80	1.78	2.29	2.29	2.09	2.19	
	C		3.10	1.27	2.18	3.38	2.63	3.01	
	D		2.10	2.36	2.67	2.52	2.06	2.29	
	Average		2.60	1.63	2.11	2.50	2.08	2.29	
	SD		0.74	0.57	0.65	0.65	0.45	0.55	
	Winter		12/08 (7) ¹⁾	A	0.82	0.48	0.65	0.87	0.35
		B		0.65	0.35	0.50	0.67	0.36	0.52
C		1.18		0.45	0.82	1.01	0.47	0.74	
D		1.05		0.18	0.61	1.28	0.59	0.94	
Average		0.92		0.36	0.64	0.96	0.44	0.48	
SD		0.23		0.14	0.185	0.257	0.112	0.129	
01/04 (34) ¹⁾		A		1.43	1.13	1.276	2.241	1.181	1.711
		B	1.94	1.32	1.631	2.245	2.219	2.232	
		C	2.09	1.82	1.955	1.513	1.033	1.273	
		D	1.30	0.80	1.049	1.936	1.703	1.819	
		Average	1.69	1.27	1.478	1.984	1.534	1.759	
		SD	0.39	0.43	0.407	0.345	0.540	0.442	
		Average	1.48	0.93	1.23	1.61	1.16	1.39	
SD		0.73	0.65	0.71	0.77	0.77	0.76		

¹⁾The passage of time for bedding

툽밥깔집의 경과시간에 따른 암모니아 플럭스의 증가는 Table 1에서 언급한 바와 같이, 경과시간에 따라 깔집의 분뇨량이 지속적으로 증가하고 이로 인하여 암모늄이온 농도가 증가한 것으로 판단된다. 계절별 송아지와 육우 우사의 암모니아 평균 플럭스의 경우, 가을철 송아지 우사에서는 1.41(±0.95) mg m⁻² min⁻¹로서, 겨울철의 1.06(±0.57) mg m⁻² min⁻¹에 비해 약 2.1배 높은 수준을 보였다. 그리고 육우 우사에서도 가을철 (1.53(±0.96) mg m⁻² min⁻¹)이 겨울철(1.226(±0.66) mg m⁻² min⁻¹)에 비해 약 2.0배 높았다.

Sa 등³⁵이 툽밥깔집 육우 우사에서 측정된 여름철의 암모니아 플럭스는 1.62~2.33 mg m⁻² min⁻¹로서 본 연구의 가을철 육우 우사에 비해 약간 높은 수준이다. 이는 가을철에 비해 여름철의 높은 기온 및 분뇨 온도에 영향을 받은 것으로 판단된다. 또한, Rose³⁶가 젖소 우사에서 측정된 겨울철 암모니아 플럭스 0.67 mg m⁻² min⁻¹에 비해서는 본 연구의 결과가 약 2배 높은 수준을 보였다. Jeppsson 등³²이 밀집을 깔집으로 사용하고 소 사육시설(깔집 교체 주기 161일)에서 측정된 12.45(±11.65)과 9.12(±6.13) mg m⁻² m⁻¹에 비해서는 낮은 수준이다.

우사의 경우, 암모니아의 배출에 영향을 미치는 환경 영향인자(기온, 대기압, 풍속, 깔집 종류 및 경과시간, 단위면적당 사육두수 등) 들 상호작용이 복합적으로 나타나기 때문에 직접적으로 비교하기에는 다소 어려울 것으로 판단된다.

3. 암모니아 플럭스와 영향인자와의 관계

1) 암모니아 플럭스와 암모늄이온

가축 분뇨(깔집분뇨) 등에서 배출되는 암모니아의 플럭스는 많은 환경영향인자(분뇨의 온도, pH, 암모늄이온, 풍속 등)에 의해 영향을 받는다.^{37,38} 분뇨 중의 암모늄이온 농도와 대기 중의 가스상 암모니아의 농도에 밀접한 관계가 있으며, 이를 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{Flux}(\text{NH}_3)_{\text{gas}} = K_A([\text{NH}_3(\text{gas, manure})] - [\text{NH}_3(\text{gas, air})]) \quad (3)$$

여기서,

- K_A: overall mass transfer coefficient from the NH₃ in the manure to the NH₃ gas in the air
- NH_{3(gas, manure)}: NH₃ concentration in the manure
- NH_{3(gas, air)}: NH₃ concentration in the air

식 (3)에서 대기 중 암모니아의 농도는 분뇨 중 암모

니아의 농도에 비해 극히 낮아서 무시할 수 있다. 또한, 분뇨의 암모니아 농도는 NH₄⁺(manure) ⇌ NH₃(manure)의 관계가 있다. 이때, 분뇨 중 암모니아의 증기압은 대기 중 암모니아의 증기압에 비해 매우 크기 때문에, 분뇨의 암모니아는 대기 중으로 배출되어진다. 이런 관계를 헨리법칙으로 표현할 수 있다.

$$H = (\text{NH}_3(\text{air})/(\text{NH}_3(\text{manure})) \quad (4)$$

여기서 H : 헨리상수

헨리상수는 식 (4)에 제시한 바와 같이 온도(T)에 영향을 받는다.³¹

$$\text{Log } H = -1.69 + 1,477.7/T \quad (5)$$

본 연구에서 측정된 깔집의 암모늄이온 농도와 암모니아 플럭스와의 상관성은 Fig. 4와 5에서 제시한 바와 같다.

Fig. 4는 측정시간대별로 측정된 깔집의 암모늄이온과 암모니아 플럭스를 나타낸 것으로써, 암모니아 농도의 증가에 따라 플럭스도 유사한 경향을 보인다. 그리고 Fig. 5에서 보는 바와 같이, 깔집의 암모늄이온과 암모니아 플럭스는 상관계수(R)가 0.732로서 높아서, 암모늄이온이 암모니아 플럭스의 영향에 미치고 있음을 알 수 있다.

Aneja 등³⁹이 소사육시설의 분뇨저장조(lagoon)에서 분뇨의 암모늄이온과 암모니아 플럭스와의 상관계수는 0.49로서 본 연구에 비해 다소 낮은 상관성을 보이고 있다. 이는 분뇨저장조 내에 저장한 분뇨의 양에 비해 상대적으로 매우 적은 양의 분뇨가 유입되기 때문에 분뇨의 암모늄이온 농도는 거의 일정하게 유지된다. 그러나 분뇨저장조의 표면온도는 기온에 따라 변화하므로, 기온이 올라갈수록 암모니아 플럭스도 증가하게 된다. 이에 따라 분뇨저장조의 경우, 분뇨 온도와는 높은 상관성을 보이지만 암모늄이온 농도와는 낮은 상관성을 보이는 것으로 생각된다.

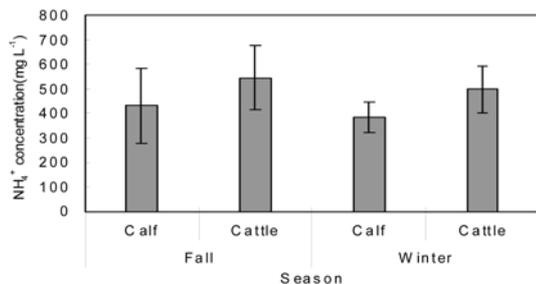


Fig. 5. Seasonal NH₄⁺ concentration from bedding.

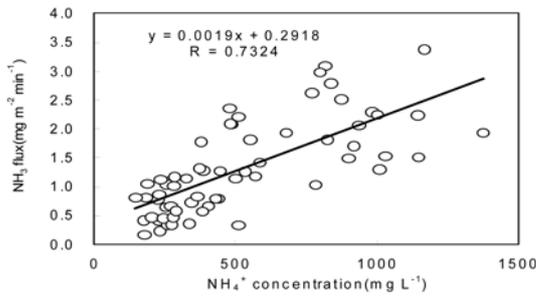
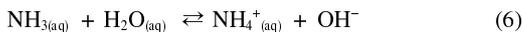


Fig. 6. Plot of NH₃ flux versus NH₄⁺ concentration on bedding.

결과적으로 본 연구에서 실시한 우사는 깔집 경과시간에 따라 지속적으로 분뇨의 양의 증가하여 분뇨의 암모늄이온 농도와 암모니아 플럭스도 동반증가하였다. 따라서, 본 연구와 같이 암모늄이온과 암모니아 플럭스와의 상관성이 상대적으로 높은 것으로 생각된다.

2) 암모니아 플럭스와 깔집의 pH 및 온도

암모니아 플럭스와 깔집 pH와의 상관성은 Fig. 6에서 보는 바와 같이, 상관계수는 -0.461로서 음의 상관성을 보였다. 또한, 측정기간 동안 깔집의 pH 변화는 Table 1에서 보는 바와 같이, 가을철에는 7.5~8.4, 겨울철에는 6.9~7.6의 변화를 보였으며, 깔집 경과시간에 따라 pH가 낮아지는 것으로 관측되었다. 가을철 측정기간은 10월~11월, 겨울철은 12월~1월까지로서, 측정기간동안 즉, 깔집 경과시간이 경과함에 따라 기온과 깔집온도는 약 2배 낮았다. 이렇게 깔집온도가 낮아짐에 따라 pH도 낮아진 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 분뇨 등의 암모니아[NH_{3(aq)}]와 암모늄이온과의 평형반응식인 식 (6)으로 설명할 수 있다.⁴⁰⁾



이때 OH⁻는 식 (7)과 같이 표현할 수 있다.

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] \quad (7)$$

여기서,

K_w: Water dissociation constant

따라서, 암모늄이온 농도가 증가하거나 OH⁻가 증가함에 따라 반응은 오른쪽에서 왼쪽으로의 역반응으로 진행이 촉진되고, 액상의 암모니아 농도가 증가한다. 따라서, 암모니아의 플럭스도 동시에 증가한다. 즉, 온도가 증가함에 따라 pH가 증가함으로써, 암모니아 플럭스도 증가하므로, 암모니아 플럭스는 pH, 온도와 양의 상관성을 보인다.^{41,42)}

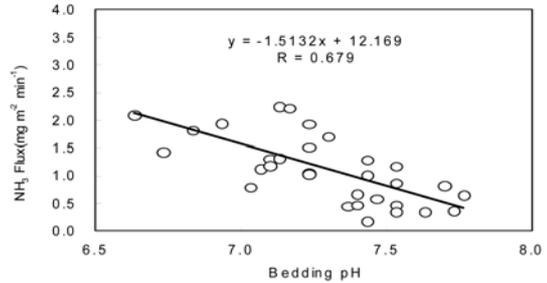


Fig. 7. Plot of NH₃ flux versus pH for bedding.

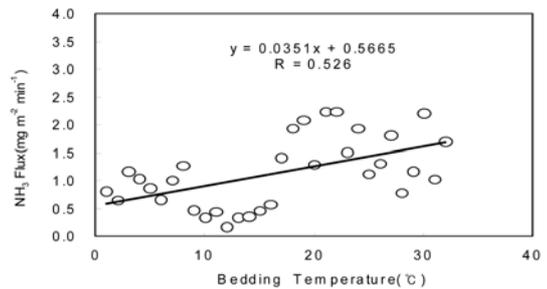


Fig. 8. Plot of NH₃ flux versus temperature on bedding.

본 연구의 결과에서는 암모니아의 플럭스와 깔집의 pH와 상관성이 음의 상관성을 보이고 있다. 또한, 암모니아의 플럭스와 분뇨의 온도와의 상관성은 Fig. 7에서 보는 바와 같이, 상관계수는 0.277로서 매우 낮은 상관성을 보이고 있다. 이는 깔집경과시간에 따라, 암모늄이온의 농도 증가로 인하여, 암모니아의 플럭스가 증가하였다. 이 기간동안 깔집온도가 낮아짐에 따라 pH도 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

4. 암모니아 배출계수 산정

깔집 우사의 암모니아 배출계수는 Fig. 9에서 보는 바와 같다.

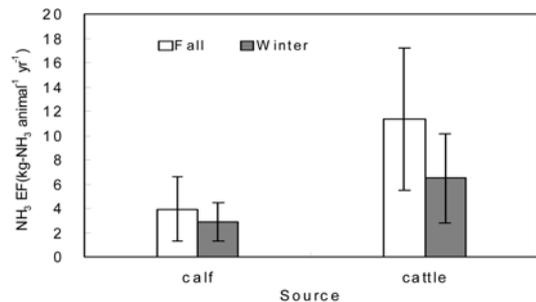


Fig. 9. NH₃ emission factor for bedding at calf and cattle housing.

Table 3. Comparison of NH₃ emission factors for animal feeding operations

Source	Animal type	Study period	Operation	NH ₃ Emission factor (kg-NH ₃ animal ⁻¹ yr ⁻¹)
This study	Calf	Fall 2007	Housing	3.94(±2.66)
		Winter 2007		2.89(±1.59)
	Cattle	Fall 2007		11.41(±5.86)
		Winter 2007		6,51(±4.77)
EU EPA(2005) ⁴¹⁾	Dairy	Yearly	Housing	8.7
			Storage	3.8
	Cattle	Yearly	Housing	4.4
Rose(2003) ³³⁾	Dairy	Winter 2002	Storage	1.9
			Housing	4.8
Asman(1992)	Dairy	Yearly	Housing	7.4
	Cattle	Yearly	Housing	7.4
Hoek(1998)	Dairy	Yearly 1992	Housing	8.7
	Cattle	Yearly 1992	Housing	4.4
Mukhtar(2008)	Dairy	Yearly 2005	Housing	9.4(±5.7)

계절별 암모니아 배출계수를 보면, 송아지 우사의 암모니아 배출계수는 가을철에 3.94(±2.66) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹, 겨울철에 2.89(±1.59) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹로서 가을철이 겨울철에 비해 약 1.4배 높다. 그리고 육우 우사에서는 가을철과 겨울철에 각각 11.41(±5.86), 6.51(±3.67) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹로서 가을철이 겨울철에 비해 약 1.8배 높다.

소의 크기에 따른 암모니아 배출계수를 보면, 육우가 송아지에 비해 가을철에는 약 2.9배, 겨울철에는 약 2.3배 높게 산정되었다. 송아지와 육우 우사의 암모니아 플럭스는 거의 비슷한 수준이었으나, 암모니아 배출계수가 차이를 보이는 것은 송아지 우사는 셀당 6두, 육우는 3두로서, 배출계수 산정에 적용하는 활동도의 차이 때문인 것으로 생각된다.

본 연구와 다른 연구자들이 산정한 암모니아 배출계수의 비교는 Table 3에서 보는 바와 같다. 본 연구에서 산정한 육우 우사의 암모니아 배출계수는 유럽 EPA에서 제시하고 있는 젖소 우사와는 유사⁴³⁾하지만, 육우보다는 다소 높은 수준이다. 그리고 Rose³³⁾이 겨울철 젖소 우사에서 산정한 4.8 kg-NH₃ animal⁻¹에 비해 서도 다소 높은 수준을 보이고 있다. 이 외의 연구자들이 산정한 결과와는 비슷한 수준으로 평가되었다.

IV. 결 론

대기 중 암모니아는 토양 등에 침착하여 토양의 산성화와 호소의 부영양화의 원인으로 작용하며, 황산, 질

산 등과 반응하여 생성된 암모늄염은 미세먼지를 생성하는 등 대기환경에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서는 암모니아 배출원 중 가장 중요한 소사육시설의 암모니아 플럭스를 평가하고, 그에 따른 배출계수를 산정하였다. 그리고 분뇨의 암모늄이온, pH 온도와의 관계를 평가하였다.

깔집의 암모늄이온은 깔집경과에 따라 약 1.3배 증가하였다. pH는 감소하는 경향을 보였으며, 깔집의 암모니아 플럭스는 깔집경과시간에 따라 약 2.3~2.8배 증가하였다. 가을철 송아지 우사의 암모니아 플럭스는 1.41(±0.95) mg m⁻² min⁻¹로서, 겨울철의 1.06(±0.57) mg m⁻² min⁻¹에 비해 약 2.1배 높았다. 육우 우사 가을철(1.53(±0.96) mg m⁻² min⁻¹)이 겨울철(1.22(±0.66) mg m⁻² min⁻¹)에 비해 약 2.0배 높았다.

암모니아 플럭스와 깔집의 암모늄이온과의 상관성은 0.732로서 높은 상관성을 보이고 있어 암모늄이온이 암모니아 플럭스에 중요한 환경영향인자로 작용하고 있는 것으로 평가되었다. 그리고 깔집의 pH와의 상관성은 -0.461로서 음의 낮은 상관성을 보였으며, 분뇨 온도도 낮은 상관성을 보였다. 이는 측정기간동안의 기상조건에 영향을 받은 것으로 판단되었다.

송아지 우사의 가을철 암모니아 배출계수는 3.94(±2.66) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹, 겨울철은 2.89(±1.59) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹, 육우 우사에서는 가을철과 겨울철에 각각 11.41(±5.86), 6.51(±3.67) kg-NH₃ animal⁻¹ yr⁻¹로 산정되었다. 소의 연령에 따른 암모니아 배출계수는 육우가 송아지에 비해 가을철에는 약 2.9배, 겨울

철에는 약 2.3배 높게 산정되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부(Ministry of Knowledge Economy)한국에너지자원기술기획평가원(Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning)의 지원으로 운영되는 기후변화협약특성화대학원(온실가스 인벤토리 및 기후변화 정책 고급인력 양성)의 연구로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Irwin, J. G., Williams, M. L. : Acid chemistry and transport. *Environmental Pollution*, **50**, 29-59, 1988.
2. Erisman, J. W., Otjes, A. H., Jongejan, P. B., Khlystov, H. M. : Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia. *Atmospheric Environment*, **35**, 1913-1922, 2001.
3. Warneck, P. : Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441, 1988.
4. Aneja, V. P., Malik, B. P., Tong, Q., Kang, D., Overton, J. H. : Measurement and modeling of ammonia emissions at waste treatment lagoon-atmospheric interface. *Water Air and Soil Pollution*, **1**, 177-185, 2001.
5. Adams, P. J., Seinfeld, J. H., Koch, D., Mickley, L., Jacob, D. : General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. *Journal Geophys Research Atmospheric*, **106**, 1097-1111, 2001.
6. Battye, R. W., Overcash, C., Fudge, S. : Development and selection of ammonia emission factors. EPA Contract Number 68-D3-0034, Work Assign, 0-3, US EPA, Research Triangle Park, North Carolina, 1994.
7. Renard, J. J., Calidonna, S. E., Henley, M. V. : Fate of ammonia in the atmosphere-a review for applicability to hazardous releases. *Journal of Hazardous Materials*, **B108**, 29-60, 2004.
8. You, J. K., Park, H. S., Hong, W. H., Park, J. K., Kim, J. N. : Effect of precipitation on operation range of the CO₂ capture process using ammonia water absorbent. *Korean Chemical Engineering Research*, **45**(3), 258-263, 2007.
9. Hur, J. B., Kim, J. H., Lee, Y. M., Seo, Y. S., Lee, S. M., Jeong, J. P. : Distribution of PM_{2.5} and component of atmosphere in seoul, Proceeding of the 38th meeting of KOSAE(2004). *Korean Society for Atmospheric Environment*, 2004.
10. Kang, G. U., Kim, N. S., Lee, H. J. : Mass concentration and ion composition of size-segregated particulate matter during the non-asian dust storm of spring 2007 in Iksan. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **34**(4), 300-310, 2008.
11. NAP : Air emission from animal feeding operations. The national academies press, 2003.
12. U.S. EPA : National emission inventory-Ammonia emission from animal husbandry operations(draft report), 2004.
13. U.S. EPA : Research and development-review of emission factors and methodologies to estimate ammonia emission from animal waste handling. 2002.
14. Aneja, V. P., Chauhan, J. P., Walker, J. T. : Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons, *Journal of Geophysical Research-Atmospheric*, **105**, 11,535-11,545, 2000.
15. Roella, P. A., Aneja, V. P. : Characterization of ammonia emission from soils in the upper coastal plain North Carolina. *Atmospheric Environment*, **36**, 1087-1097, 2002.
16. Misselbrook, T. H., Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Johnson, R. A. : Measuring ammonia emission from land applied manure: an inter comparison of commonly used samplers and techniques. *Environmental Pollution*, **135**, 389-397, 2005.
17. Baek, B. H., Keziel, J. A., Spinhirne, J. D., Parker, D. B., Cole, N. A. : Estimation of ammonia and hydrogen sulfide emissions from cattle feedlots in texas. An ASAE meeting presentation, paper number; 034111, 2003.
18. Kim, D. S. : Characterization of NO_x emission from soils in southwest Korea and their atmospheric chemistry. *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, **13**(6), 451-461, 1997.
19. Roelle, P., Aneja, V. P., O'Connor, J., Robarge, W., Kim, D. S., Levine, J. S. : Measurement of nitrogen oxide emissions from an agricultural soil with a dynamic chamber system. *Journal of Geophysical Research*, **104**(D1), 1609-1619, 1992.
20. Jeon, E. C., Sa, J. H., Park, J. H. : Development of NH₃ emission factors using a Dynamic flux chamber in a sewage treatment plant. *Journal of Environmental Impact Assessment*, **14**(5), 263-273, 2005.
21. Sa, J. H., Jeon, E. C., Jeong, J. H. : Development of mass transfer models for ammonia flux estimation from sewage treatment plants. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **22**(5), 701-712, 2006.
22. U.S. EPA : Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber user's guide. Contract No. 68-02-03389-WA18, 1986.
23. Heber, A. J., Ni, J. Q., Lim, T. T., Diehl, C. A., Sutton, A. L., Duggirala, R. K., Haymore, B. L., Kelly, D. T., Adamchuk, V. I. : Effect of a manure additive on ammonia emission from swine finishing buildings. *Transactions of the ASAE* **43**(6), 1895-1902, 2000.
24. Heber, A. J., Ni, J. Q., Haymore, B. L., Duggirala, R. K., Keener, K. M. : Air quality and emission mea-

- surement methodology at swine finishing buildings. Transactions of the ASAE, 2001.
25. Ni, J. Q., Heber, A. J., Diehl, C. A., Lim, T. T. : Ammonia, hydrogen sulphide and carbon dioxide from pig manure in under-floor deep pits. *Journal of Agricultural Engineering Research*, **77**(1), 53-66, 2000a.
 26. Ni, J. Q., Heber, A. J., Lim, T. T. : Ammonia emission from a large mechanically- ventilated swine building during warm weather. *Journal of Environmental Quality*, **29**(3), 751-758, 2000b.
 27. U.S. EPA : Environmental technology verification report; Thermo electron corporation medel 17C ammonia analyzer, 2004.
 28. Sa, J. H., Yoon, S. K., Roh, G. H., Jeon, E. C. : Analysis methods for measurement of ammonia concentration. *Journal of Korean Society Atmospheric Environment*, **24**(1), 43-54, 2008.
 29. TEI : Model 17C Chemiluminescence NH₃ analyzer instruction manual. Thermo Environmental Instruments Inc., Franklin, Massachusetts, P/N 7763, April, 1999.
 30. Arkinson, H. L. : Measurements, modeling, and analysis of ammonia flux from hog waste treatment technologies. Department of marine earth and atmospheric sciences, North Carolina State University, 52-53, 2003.
 31. Hales, J. E., Drewes, D. R. : Solubility of ammonia at low concentration. *Atmospheric Environment*, **13**, 777-787, 1979.
 32. Jeppsson, J. H. : Volatilization of Ammonia in deep-litter system with different bedding materials for young cattle. *Journal of Agriculture Engngineering Research*, **73**, 49-57, 1999.
 33. Sa, J. H., Jeon, E. C., Lee, S. R., Roh, G. H. : Ammonia flux from sawdust for bedding at cow housing. Preceeding of the 45th meeting of KOSAE(2007). *Korean Society for Atmospheric Environment*, 429-430, 2007.
 34. Rose, A. J. : Development of an ammonia emission protocol and preliminary emission factor for a central Texas dairy. Submitted to the office of graduate studies of Texas A&M university in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science, 72-73, 2003.
 35. Roella, P. A., Aneja, V. P. : Characterization of ammonia emission from soils in the upper coastal plain North Carolina. *Atmospheric Environment*, **36**, 1087-1097, 2002.
 36. Arya, S. P. : Introduction to micrometeorology, Academic Pree, Inc., New York, NY, 98-100, 1988.
 37. Aneja, V. P., Chauhan, J. P., Walker, J. T. : Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons. *Journal of Geophysical Research-Atmospheric*, **105**, 11,535-11,545, 2000.
 38. Warmeck, P. : Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441, 1988.
 39. Olesen, J. E., Sommer, S. G. : Modeling effects of wind speed and surface on ammonia volatilization from stored pig slurry. *Atmospheric Environment*, **27**, 2567-2574, 1993.
 40. Sommer, S. G., Olesen, J. E., Christensen, B. T. : Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry. *Journal of Agricultural Science*, **117**, 91-100, 1991.
 41. E.U. EPA : EMEPCORINAIR emission inventory guidebook, 2005.
 42. Asman, W. A. H. : Ammonia emissions in Europe: updated emission and emission variations. Report No. 228471008, National Institute of Public Health and Environmental Protection, 1992.
 43. Hoek, K. W. : Estimating ammonia emission factors in europe: Summary of the work of the UNECE ammonia expert pael. *Atmospheric Environment* **32**(3), 315-316, 1998.
 44. Mukhtar, S., Mutlu, A., Capareda, S., Parnell, C. B. : Seasonal and spatial variations of ammonia emission from an open-lot dairy operation. *Journal of the Air and Waste Management Association*, **58**, 369-376, 2008.