

연구논문

소사육시설에서 가을철과 겨울철의 암모니아 플럭스 및 배출계수 산정에 관한 연구

사재환 · 전의찬*

동신대학교 환경연구소, 세종대학교 지구환경과학과*
(2009년 10월 26일 접수, 2009년 12월 24일 승인)

Estimation of Ammonia Flux and Emission Factor from the Cattle Housing of Fall and Winter

Jae-hwan Sa · Eui-chan Jeon*

Environmental Research Center, Dongshin University
Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University*
(Manuscript received 26 October 2009; accepted 24 December 2009)

Abstract

Ammonia (NH_3) is an important pollutant that plays a key role in several air pollution problems. It can create odors and have negative impacts on animal and human health. The largest source contributing to Ammonia emission is the agricultural production, in particular animal operation, in Korea. The present study evaluated flux profiles of Ammonia emitted from the cattle housing using a dynamic flux chamber. We have developed the emission factor of Ammonia from the cow housing. Analysis of Ammonia flux variation was made with respect to manure surface temperature, pH, and ammonium concentration. Ammonia has been measured from calf and cattle housing between October and December in 2007. In the fall, average Ammonia flux from calf and cattle housing was estimated $1.342(\pm 0.728)$ and $1.323(\pm 0.655)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$, respectively. In the winter, average Ammonia flux was estimated $0.889(\pm 0.362)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$ from the calf housing and $0.925(\pm 0.511)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$ from the cattle housing. The correlation coefficient between Ammonia flux and ammonium concentration showed stronger relationship than the relationship between manure pH and temperature. In the fall, Ammonia emission factor from calf and cattle housing was estimated $4.46(\pm 2.39)$ and $6.03(\pm 3.27)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$, respectively. In the winter, average Ammonia flux was estimated $2.88(\pm 1.53)$ from the calf housing and $4.24(\pm 1.63)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ from the cattle housing.

Keywords : Ammonia, Indirect Greenhouse Gas, Animal Operation, Ammonia Flux, Ammonia Emission Factor

1. 서론

대기 중 암모니아의 대부분(약 90%)는 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl)에 의해 암모늄(NH_4^+) 에어로졸로 전환되어, 황산암모늄, 질산암모늄 등의 2차 생성입자상물질(SPM; Secondary Particulate Matter)을 생성한다(Irwin, 1998). 이와 같은 2차 생성입자상물질로 인하여 대기 중의 미세입자($PM_{2.5}$)와 광화학 옥시던트 농도가 증가하고, 가시거리를 저하시킬 뿐만 아니라 인간의 호흡기 건강에 잠재적인 영향을 미친다(Adams *et al.*, 2001; Battye *et al.*, 1994).

그리고 가스상 암모니아는 대기 중 체류시간(life time)이 5일 이내이지만, 암모니아의 2차생성물질인 암모늄 에어로졸은 대기 중 체류시간이 15일 정도이다. 따라서, 대기조건(풍속 등)에 따라 약 2,500km까지 이동할 수 있으므로, 암모니아 배출원으로부터 멀리 떨어진 대도시 등 광범위한 지역까지 영향을 미칠 수 있다(Irwin *et al.*, 1988). 그리고 암모니아 또는 암모늄 에어로졸 등이 토양이나 호수 등에 침적되면, 토양의 산성화와 호수의 부영양화의 원인이 된다(Erisman *et al.*, 1998; Warmenck, 1988; Aneja *et al.*, 2001).

2007년 봄철에 측정된 우리나라 익산지역의 미세입자($PM_{2.5}$) 중 암모늄이온(NH_4^+) 농도는 $3.61 (\pm 1.59) \mu g/m^3$ 으로써 질산이온, 황산이온 다음으로 높은 수준의 농도를 보이고 있다(강공연 등, 2008). 또한, 서울지역(2003년 3월~7월)에서도 암모늄이온 농도는 $5.98 (\pm 4.21) \mu g/m^3$ 로서 질산이온, 황산이온 다음으로 높은 수준을 보이는 것으로 연구되었다(허종배 등, 2004).

그리고 암모니아는 대표적 온실가스인 가스상 이산화탄소(CO_2)와 일반적인 조건의 대기 중에서는 반응을 하지 않지만, 액상의 이산화탄소와는 반응하여 중탄산(HCO_3^-)을 생성한다(Renard *et al.*, 2004). 또한, 최근에는 배기가스 중의 이산화탄소를 제거하기 위한 흡수제 등으로 활용하여 온실가스 저감에도 적용하고 있다(유정균 등, 2007).

하수처리장과 축산시설 등에서 배출되는 악취물

질 중 가장 많은 양으로 배출되고 있어, 악취의 가장 중요한 원인물질로 알려져 있다. 그리고 IPCC(Intergovernmental Panel of Climate Change)에서는 지구온난화에 기여하는 온실가스 중에서 이산화탄소(CO_2), 메탄(CH_4) 등은 직접 온실가스(direct greenhouse gas), 암모니아는 간접 온실가스(indirect greenhouse gas)로 구분하고 있다(IPCC, 2006).

2004년 우리나라 암모니아 총 배출량은 247,149 톤으로서, 이 중 축산과 농업부문에서 약 79.1%를 차지하고 있다(국립환경과학원, 2005). 전세계적으로 암모니아의 주요 배출원은 농업부문과 축산부문이며, 미국도 축산부문이 약 80%를 차지하고 있다(Battye *et al.*, 1994). 이와 같이, 축산부문의 암모니아를 휘발성유기화합물, 미세먼지, 악취물질, 질소산화물 등과 함께 규제대상물질로 지정하여 관리하고 하고 있다(NAP, 2003). 그리고 국가와 정부의 주축으로 암모니아 배출원에 대한 인벤토리 구축 및 배출계수 개발과 관련한 연구와 암모니아로 인한 미세먼지 생성과 관련된 연구가 지속적으로 진행되고 있는 실정이다(U.S. EPA; 2005, U.S. EPA, 2004). 하지만, 우리나라의 경우에는 농업분야에서 비료사용과 관련한 연구와 악취물질 중심으로 암모니아에 대한 연구가 일부 진행되었으나(전의찬, 2005; 사재환, 2007), 국가 차원의 연구는 외국에 비해 매우 미미한 실정이다.

2000년 우리나라의 한육우 사육두수는 1,592,020 두 였으나, 2007년 현재에는 2000년에 비해 약 40% 증가하였다. 향후에도 육류소비의 증가로 인하여 지속적으로 증가할 것으로 판단된다. 따라서, 축산부분에서의 암모니아 관리 및 대도시의 미세먼지 생성 규명을 위해서는 암모니아 배출량 산정이 필요하며, 또한 암모니아 배출에 영향을 주는 환경인자(분뇨 pH, 온도 등)와 기상조건 등과의 관계 규명에 대한 연구도 필요하다.

본 연구에서는 소 사육시설의 암모니아 플럭스 측정을 위하여 소 사육시설의 바닥면과 같이 면오염원의 가스상 측정에 적합한 열린챔버를 적용하여

암모니아 플럭스를 산정하였다. 또한, 우리나라의 가장 일반적인 적용하고 있는 소 사육시설을 대상으로 소의 연령별로 계절에 따른 암모니아 플럭스와 배출계수를 산정하였다. 그리고 깔집에서의 암모니아 배출에 영향을 미치는 영향인자와의 상관성을 평가하였다.

본 연구의 결과는 본 연구와 유사한 시설에서의 암모니아 배출량 산정을 위한 기초자료로 활용될 수 있으며, 또한 소 사육시설의 깔집우사를 암모니아 저감정책 마련과 미세먼지 생성관련 모델링의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 본 연구와 유사한 시설에 대한 환경영향평가의 악취관리방안 수립에도 활용될 수 것으로 판단된다.

II. 연구방법

1. 연구 대상 축산시설

본 연구에서는 우리나라에서 가장 일반적으로 적용되고 있는 소 사육시설을 대상으로 하였으며, 대상 축산시설은 경북 영천군에 위치(Figure 1)하고 있는 원치커튼형 한육우(숫소) 사육시설(이하 우사)이다. 일반적으로 우사의 바닥면은 분뇨처리용 용이성 및 소의 미끄럼 방지를 위하여 일반적으로 깔집을 사용하고 있는데, 본 연구 대상시설의 우사의 경우에는 톱밥을 깔집으로 사용하고 있는 톱밥깔집 우사(이하 깔집 우사)이다. 우사 면적은 각각 821m²(가로 17.1 m, 세로 48m)와 513 m²(가로 17.1m, 세로 30m)이며, 각각 우사의 사육두수는 380 리(1~2년 연령; 이하 육우), 240 마리(1년 미만 연령; 송아지)이다. 우사의 내부는 각각의 셀로 구성되어 있으며, 육우 사육 셀의 크기는 17.1(가로 5.7 m, 세로 3 m)m²이며 셀당 사육두수는 2두이다. 송아지 사육 셀은 34.2 ~ 45m²이며, 셀당 사육두수는 셀의 크기에 따라 6 ~ 8 두이다. 송아지의 몸무게는 약 150 ~ 250kg, 육우는 약 350 ~ 400kg이다.

우사의 바닥면에 실시된 톱밥깔집은 일정한 시간이 경과하면, 우사내에 위치한 퇴비사로 옮긴 후 자연 발효시켜 퇴비로 활용하고 있다. 대상시설의 깔

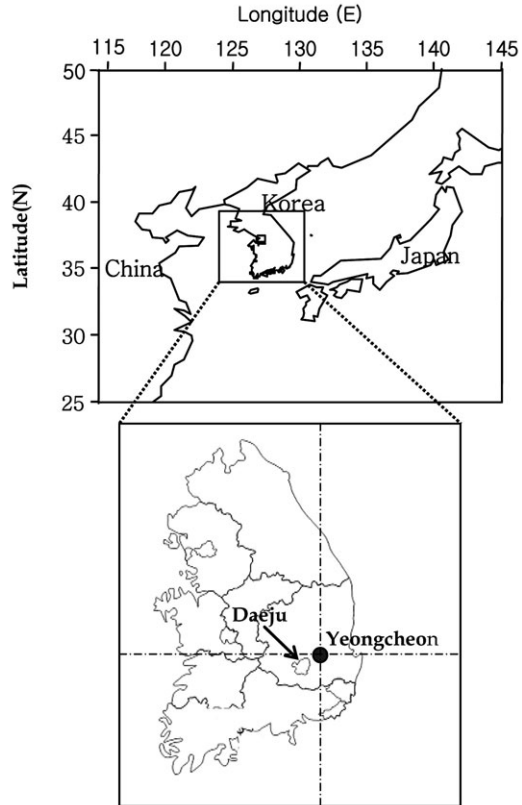


Figure 1. Location of sampling site (Yeongcheon)

집 교체는 계절에 따라 다소 차이가 있는데, 대상시설의 경우, 여름철에는 약 40여 일, 가을철과 겨울철에는 약 45여 일인 것으로 현장조사되었다. 우사에서 암모니아 측정은 2007년 가을철(10 ~ 11월)과 겨울철(12 ~ 1월)에 실시하였으며, 가을철에는 깔집을 실시한 후 10일이 경과한 시점과 30일이 경과(깔집 교체 7일 전)한 시점에서 각각 실시하였다. 그리고 겨울철에는 깔집을 실시한 후 7일 경과한 시점과 32일이 경과한 시점(깔집 7일 전)에 각각 측정하였다. 연구기간은 2007년 10월부터 2008년 1월까지 실시하였다.

소의 연령에 따른 암모니아 배출 특성을 평가하기 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.

2. 암모니아 측정 방법

우사에서의 암모니아 배출은 우사의 바닥면과 같이 면오염원의 특성을 보이고 있다. 따라서, 암모니아 플럭스와 이를 이용하여 배출계수를 산정하기 위해서는 면오염원에 적합한 측정방법이 적용되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 미국 EPA(1986)등에서 면오염원으로부터 배출되는 가스상 오염물질의 플럭스 산정에 권장하고 있는 열린챔버(Dynamic Flux Chamber; 이하 DFC)방식을 적용하였다. DFC의 내경은 28 cm, 높이 34 cm의 원통형 아크릴 재질로 제작하였으며, DFC 내벽면을 테프론으로 표면을 처리하여 암모니아 손실을 최소화하였다. DFC 내부의 압력을 대기압과 동일하게 해주기 위하여 1/4" 크기의 벤트홀(vent hole)를 설치하였다. 시료채취관은 테프론 재질의 1/4" 튜브를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 DFC방법은 많은 선행연구자들이 면오염원에 적용하였는데, Aneja(2001) 등은 축산분뇨를 처리하기 위한 혐기성 lagoon, 전의찬(2005)과 사재환(2006) 등은 하수처리장의 수표면과 같이 면오염원에 적용하여 암모니아 플럭스를 측정하였다. 미국 EPA(1982)에서는 열린챔버의 최적 유입 및 유출유량을 각각 5, 3 L/min으로 권장하고 있으며, 국내 연구자의 선행연구(전의찬, 2005)에서도 확인되었다. 따라서, 본 연구에서도 유입 및 유출 유량을 각각 5, 3 L/min으로 설정하였다.

암모니아 측정은 화학발광법을 이용한 연속측정기기(Thermo Environmental Instruments; model 17C, USA; 이하 모델 17C)를 이용하였다. 모델 17C는 많은 연구자들에 의해 다양한 배출원과 대기 중의 암모니아 농도 측정에 사용되었다. Heber 등(2000; 2001), Ni 등(2000a; 2000b), Aneja 등(2001)은 본 연구에서 사용한 모델 17C를 이용하여 대기 중과 가축사육시설에서의 암모니아 측정에 사용하였다. 우리나라에서도 사재환 등(2007)은 우사에서 배출되는 암모니아 측정에 이용하였다.

모델 17C는 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_x 의 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_T 와 NO_x 농도와의 차를 이용하여 산정된다(TEI, 1999). 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.

3. 분뇨의 암모늄이온과 pH 측정

분뇨의 암모늄이온과 pH, 온도는 암모니아 생성에 밀접한 관계가 있다. 분뇨에서 배출되는 암모니아 농도와 영향인자(암모늄이온, pH, 온도)와의 관계를 규명하기 위해서는 분뇨 영향인자의 정확한 분석이 필수적이다. 본 연구에서는 시료채취 후, 이 동시간 경과, 주위 기온 변화에 따른 분뇨 온도 변화 등의 영향을 줄이기 위하여 현장에서 측정할 수 있는 분석기기(HACH DR2800, USA)를 이용하였다. 이 분석기기는 미국 EPA에서 인증한 방법인 Nessler법을 적용하고 있다. 깔짚에 포함되어 있는 분뇨는 매우 고농도의 암모늄이온이 존재할 뿐만 아니라, 고상의 형태로 존재한다. 따라서, 분석기기의 측정범위에 적합하도록 초순수를 이용하여 1차로 100배 희석한 후, 2ml를 분취하여 50배 희석하였다. 그리고 0.45 μm 기공의 테프론 시린지 필터(Advantec, Japan)를 이용하여 고상물질을 여과하였다.

깔짚 분뇨에서의 시료채취는 소 사육시설의 각각 셀에서 3 ~ 4지점에서 일정량의 시료를 채취하고 이를 완전 혼합한 후, 분석에 필요한 일정량의 시료를 채취하였다. 깔짚의 pH는 현장에서 직접 측정할 수 있는 휴대용 pH meter(IQ scientific Instruments IQ 240, USA)를 이용하였는데, IQ 240에 사용된 pH 전극은 토양, 분뇨, 육류 등과 같이 고상 혹은 반고상의 시료에 직접 측정이 가능하다. 따라서, 일반적인 분뇨의 pH 측정 방법인 분뇨를 증류수로 희석하고 약 20 여 분을 기다린 후에 측정하는 방법에 비해 분설결과의 신뢰도가 높을 것으로 생각된다.

3. 암모니아 플럭스 및 배출계수 산정 방법

DFC에 의한 암모니아 플럭스 산정식은 식 1과 같다.

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

여기서,

- C : 열린챔버내의 암모니아 농도(mg/m³)
- Q : 열린챔버의 유입유량(m³/min)
- J : 암모니아 플럭스(mg/m²/min)
- A : 열린챔버의 바닥면적(m²)
- AC : 열린챔버의 내부 면적(m²)
- L : 암모니아 손실율(m/min)
- V : 열린챔버의 내용적(m³)

본 연구에서는 DFC 내벽면을 반응성이 없는 테프론 재질로 처리하여 암모니아의 흡착을 최소화 하였다. 하지만, 고체표면에 대한 흡착력이 큰 암모니아는 DFC 내벽 혹은 시료채취관 등에 일부 흡착되거나 다른 가스상물질과의 화학적 반응 등으로 인하여 시료의 손실이 발생하는 것으로 보고되고 있다(Aneja *et al.*, 2001). 본 연구에서 사용한 DFC와 유사한 챔버를 이용하였을 때, Aneja 등(2001)은 0.02760 m/min, Arkinson(2003)은 0.01723 m/min로 챔버내부에서 암모니아 손실이 발생하는 것으로 연구되었다. 따라서, 본 연구에서는 암모니아 채취 시 발생하는 손실률을 위의 두 연구자들이 산정한 손실율의 평균값을 적용하여 암모니아 플럭스 산정에 적용하였다.

산정된 암모니아 플럭스에 측정 대상시설의 면적(셀 면적)을 적용하여 단위시간당 대상시설의 배출량을 산정하였다.

$$ER = J \times Area \quad (2)$$

여기서,

- ER : 암모니아 발생량(mg/min)
- Area : 우사의 셀 면적(m⁻²)

그리고 산정된 암모니아 배출량에 대상시설의 활동도 즉, 사육두수를 적용하여 암모니아 배출계수를 산정하였다.

$$EF = \frac{ER}{Activity} \quad (3)$$

여기서,

- EF : 암모니아 배출계수(kg-NH³/animal/yr)
- Activity : 활동도(사육두수)

III. 연구결과 및 고찰

1. 깔짚의 암모늄이온 농도, pH 및 온도

본 연구의 측정기간 동안의 깔짚 pH, 온도와 기온 및 DFC 내의 온도는 Table 1에서 보는 바와 같다. 가을철의 깔짚 pH는 7.9 ~ 8.2(평균 8.1)의 범위를 보이고 있으며, 분뇨의 온도는 7.4 ~ 18.3(평균 12.3)℃, 대기온도와 DFC챔버내의 온도는 각각 5.4 ~ 19.1(12.3), 6.3 ~ 19.7(13.9)℃의 범위를 보였다. 겨울철의 깔짚 pH는 8.3(8.1 ~ 8.4)℃로써, 가을철보다 약간 높은 수준을 보였다. 그리고 대기 온도, 분뇨온도 및 DFC내의 평균 온도는 각각 5.3, 5.7, 5.9℃를 보였다.

우사의 셀별 깔짚의 암모늄이온 농도는 Table 2에서 보는 바와 같다.

가을철의 경우, 깔짚 실시 10일 경과 후의 암모늄이온 농도는 시간대(낮시간대와 밤시간대)에 따라 다소 차이를 보이고 있다. 이는 시간대에 따른 분뇨 온도가 분뇨의 pH 변화에 영향을 주고, 변화된 분뇨의 pH에 의해 암모늄이온 농도가 차이를 보이는 것으로 판단된다(Ni, 1999; Arkinson, 2003). 또한, 소의 크기(송아지와 육우)에 따라 차이를 보이

Table 1. Manure temperature and pH and ambient temperature during sampling period

Season	Sampling time		Type	Manure pH	Temperature (°C)			
	Date (mm/dd)	Time (hr)			Ambient	Manure	DFC	
Fall	10/26 (10) ¹⁾	14	Cattle	8.2	19.1	17.8	19.2	
			Calf	8.2	18.9	18.3	19.7	
		20	Cattle	8.1	11.6	16.6	14.1	
			Calf	8.1	11.4	17.0	14.6	
	11/11 (30) ¹⁾	14	Cattle	8.2	13.4	12.3	16.1	
			Calf	7.9	13.4	11.6	15.0	
		20	Cattle	8.2	5.4	7.5	6.3	
			Calf	8.2	5.5	7.4	6.3	
	average				8.1	12.3	13.5	13.9
	SD				0.1	5.2	4.5	5.1
Winter	12/21 (7) ¹⁾	14	Cattle	8.4	10.0	9.2	10.4	
			Calf	8.2	7.8	7.6	8.3	
		20	Cattle	8.2	6.4	7.4	6.9	
			Calf	8.3	5.7	5.2	5.7	
	01/04 (30) ¹⁾	14	Cattle	8.4	7.8	6.0	8.1	
			Calf	8.3	3.3	4.6	4.2	
		20	Cattle	8.1	1.2	3.7	2.3	
			Calf	8.4	0.3	2.0	1.3	
	average				8.3	5.3	5.7	5.9
	SD				0.1	3.4	2.3	3.1

¹⁾ The passage of day for bedding in cow housing

고 있으며, 30일 경과 후에도 유사한 경향을 보이고 있다. 가을철의 경우, 깔집 경과 시간에 따른 송아지 우사의 암모늄이온 농도 변화는 10일 경과 시 $165.4(\pm 39.8)\text{mg/L}$ 였으나, 30일 경과 시에는 $620.6(\pm 145.8)\text{mg/L}$ 로 약 3.8배 증가하였다. 그리고 육우 우사의 경우도 깔집 경과에 따라 암모늄이온 농도는 각각 $201.3(\pm 55.6)$, $558.7(\pm 90.9)\text{mg/L}$ 로서 약 2.8배 증가함을 알 수 있다. 겨울철의 경우에도 깔집 경과에 따라 송아지와 육우 우사의 암모늄이온 농도는 각각 4.7, 5.3배 증가하였다. 우사의 계절별 암모늄이온 농도는 Figure 2에서 보는 바와 같이, 동일한 계절에서는 송아지와 육우 우사의 암모늄이온 농도는 거의 차이를 보이지는 않았으나, 계절에 따라서는 가을철에 비해 겨울철이 약간 높았다.

소의 크기에 따른 분뇨발생량은 송아지에 비해 육우가 더 많기 때문에 분뇨발생량만 고려한다면,

육우 우사 깔집의 암모늄이온 농도가 더 높아야 한다. 두당 셀 면적의 차이(육우는 약 8.5m^2 , 송아지는 약 5.7m^2)와 소의 발육상태에 따른 분뇨 발생량(사료 및 물 섭취량에 따른 분뇨 발생량) 차이에 따른 것으로 생각된다. 또한, 분뇨에서의 암모니아 배출은 온도에 의한 영향을 받는데, 가을철의 기온은 겨울철에 비해 기온이 높아, 이로 인하여 상대적으로 겨울철에 비해 가을철에 분뇨의 pH가 증가한다(Ni, 1999). 이로 인하여 분뇨 중의 암모늄이온이 암모니아로 전환율이 높아져 대기 중으로 많이 배출되어진 것도 원인일 것으로 생각된다. 보다 정확한 평가를 위해서는 향후 추가적인 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

2. 암모니아 플럭스 변화

송아지와 육우 우사에서 깔집 경과에 따른 암모니아 플럭스는 Figure 3과 같다.

Table 2. NH_4^+ concentration of manure during sampling period

Season	Date (mm/dd)	Cell NO.	NH_4^+ Concentration (mg/L)					
			Calf			Cattle		
			Day time	Night time	Average	Day time	Night time	Average
Fall	10/21 (10) ¹⁾	A	200.3	110.6	155.5	377.1	114.1	245.6
		B	286.9	129.8	208.3	205.5	130.6	168.0
		C	227.4	72.4	149.9	272.2	118.5	195.4
		D	163.6	132.3	148.0	210.1	182.2	196.2
		Average	219.6	111.3	165.4	266.2	136.4	201.3
		SD	51.9	27.7	39.8	79.9	31.4	55.6
	11/11 (30) ¹⁾	A	538.5	773.5	656.0	495.0	468.8	481.9
		B	884.8	541.8	713.3	583.1	618.5	600.8
		C	623.1	539.1	581.1	631.9	409.7	520.8
		D	624.1	440.4	532.3	709.5	553.4	631.4
		Average	667.6	573.7	620.6	604.8	512.6	558.7
		SD	150.3	141.3	145.8	89.9	92.0	90.9
Winter	12/17 (7) ¹⁾	A	919.0	679.8	799.4	867.1	586.2	726.7
		B	765.1	877.2	821.1	1057.1	722.5	889.8
		C	647.4	799.4	723.4	712.0	831.4	771.7
		D	894.3	861.2	877.8	742.1	766.3	754.2
		Average	806.5	804.4	805.4	844.6	726.6	785.6
		SD	125.7	89.6	107.6	156.8	103.7	130.3
	01/04 (30) ¹⁾	A	260.0	142.6	201.3	113.6	146.0	129.8
		B	96.0	156.9	126.5	189.0	110.9	149.9
		C	136.1	104.6	120.3	145.3	188.6	166.9
		D	281.6	187.8	234.7	158.7	127.6	143.2
		Average	193.4	148.0	170.7	151.7	143.3	147.5
		SD	91.3	34.5	62.9	31.3	33.4	32.4

¹⁾ The passage of day for bedding in cow housing

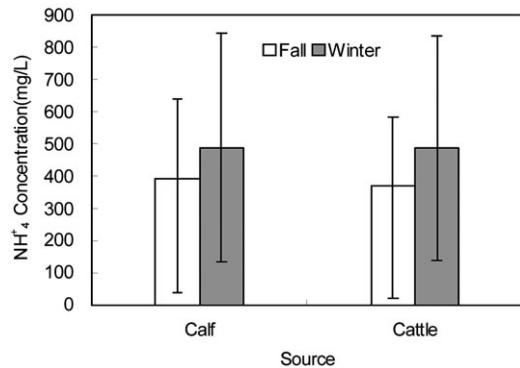
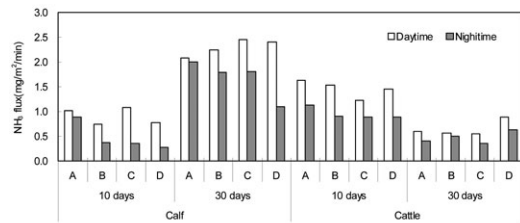
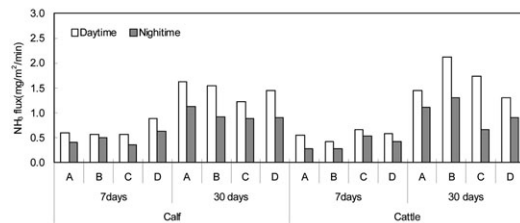


Figure 2. Seasonal NH_4^+ concentration of manure



(a) Fall



(b) Winter

Figure 3. NH_3 flux from manure of cells in cow housing by the passage of time of bedding

측정기간 중 시간대(낮시간대와 밤시간대)별 암모니아 플럭스는 밤 시간대에 비해 낮 시간대에서 1.0 ~ 3.3(평균 1.7) 배 더 높게 관측되었다. 이는 낮시간대의 깔짚 온도가 밤시간대에 비해 상대적으로 높기 때문인 것으로 생각된다. 가을철의 경우, 깔짚 경과 시간에 따른 송아지 우사의 암모니아 플럭스 변화는 10일 경과 시 $0.692(\pm 0.226)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 였으나, 30일 경과 시에는 $1.991(\pm 0.280)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 로서 약 3배 증가하여, 이 기간 동안에 측정된 암모늄이온 농도와 비슷한 수준의 증가를 보였다. 그리고 육우 우사의 경우도 깔짚 경과에 따라 암모니아 플럭스는 각각 $0.837(\pm 0.226)$, $1.323(\pm 0.387)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 로서 약 2.2배 증가하여, 송아지 우사에 비해 약간 낮은 증가를 보였다. 그리고 겨울철에는 가을철에 비해 약간 낮은 2.1, 2.8배의 증가를 보였다. 깔짚으로부터 배출되는 암모니아는 깔짚의 온도에 의해서 영향을 받는데, 온도가 낮아지면, pH도 낮아지므로, 결과적으로는 암모니아 플럭스가 낮아진다. 따라서, 겨울철이 가을철에 비해 깔짚 경과에 따라 낮은 증가율을 보이는 것은 겨울철 낮은 기온 때문인 것으로 생각된다.

송아지와 육우 우사의 암모니아 플럭스를 계절별로 비교하면(Figure 4), 가을철 송아지 우사의 암모니아 플럭스는 $1.342(\pm 0.728)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 로서, 겨울철의 $0.889(\pm 0.362)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 에 비해 약 1.5배 높았다. 그리고 육우 우사에서도 계절별로 각각 $1.323(\pm 0.655)$, $0.925(\pm 0.511)\text{mg/m}^2/\text{min}$ 를

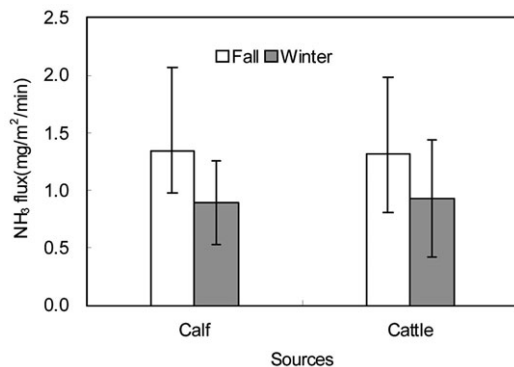


Figure 4. Seasonal NH₃ flux from manure in calf and cattle housing

보여 가을철이 겨울철에 비해 약 1.4배 높았다. 이는 가을철의 기온이 겨울철에 비해 높기 때문에 분뇨 중의 암모늄이온이 가스상 암모니아로의 전환이 증가한 것으로 판단된다.

본 연구의 결과는 사재환 등(2007)등이 산정환 여름철 톱밥깔짚 육우 우사의 $1.619 \sim 2.334 \text{mg/m}^2/\text{min}$ 에 비해서는 다소 낮게, Rose(2003)가 겨울철 젖소 우사이 $0.672\text{mg/m}^2/\text{min}$ 에 비해서는 약 2배 높았다. 우사의 경우, 암모니아 배출에 미치는 영향인자(기온, 대기압, 풍속, 깔짚 종류 및 경과시간, 단위면적당 사육두수 등) 등이 단독 또는 복합적으로 영향을 미치기 때문에 다른 소 사육시설과의 직접적인 비교는 다소 어려울 것으로 판단된다.

3. 암모니아 플럭스와 영향인자와의 관계

본 연구에서의 암모니아 플럭스와 암모늄이온 농도와 상관성은 Figure 5에서 보는 바와 같이, 가을철에는 상관계수(R^2)가 0.633, 겨울철에는 0.692로서, 높은 상관성을 보였다. 분뇨의 암모니아 농도는 $\text{NH}_4^+(\text{manure}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{manure})$ 의 관계가 있으므로, 암모늄이온 농도가 증가하면, 분뇨의 암모니아 농도가 증가하고, 이로 인하여 암모니아 플럭스는 증가한다. 본 연구의 대상 우사와 같이 깔짚을 적용하는 경우에는 깔짚 경과에 따라 분뇨 중의 암모늄이온 농도는 지속적으로 증가하였다. 이로 인하여 암모니아 플럭스가 증가하여 암모니아 플럭스

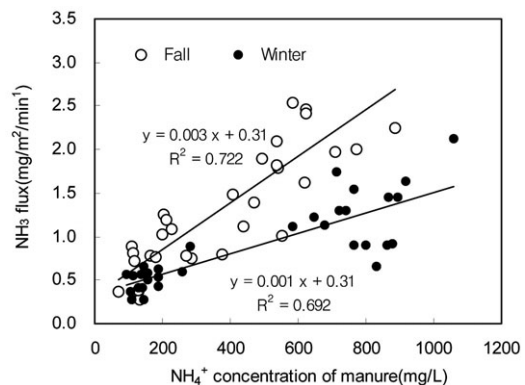


Figure 5. Plot of NH₃ flux versus NH₄⁺ concentration for bedding at cattle housing

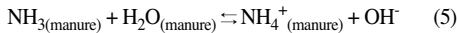
와 암모늄 이온 농도와의 상관성이 높은 것으로 판단된다.

또한, 가축 분뇨(깔집분뇨) 등에서 배출되는 암모니아 플럭스는 분뇨의 암모늄이온 외에 온도, pH, 풍속 등을 포함하여 많은 환경 영향인자에 의해 영향을 받는다(Roelle *et al.*, 2002; Arya, 1988). 분뇨의 암모니아 증기압은 대기 중의 암모니아 증기압에 비해 크기 때문에 헨리법칙에 의해 분뇨의 암모니아는 대기 중으로 배출된다.

식(4)의 헨리상수(H)는 온도에 영향을 받는데, Hales와 Prewes(1979)는 암모니아의 경우, 온도(T)와 헨리상수와의 관계를 다음과 같이 산정하였다.

$$\text{Log H} = -1.69 + 1,477.7/T \quad (4)$$

또한, 온도는 식 (4)와 같이, 분뇨의 pH에도 영향을 미친다(Warneck, 1998). 따라서, 암모늄이온 농도가 동일하더라도 온도와 pH가 증가함으로써, 암모니아 플럭스도 증가하게 된다. 따라서, 암모니아 플럭스는 pH, 온도와 양의 상관성을 보이게 된다(Olesen and Sommer, 1993; Sommer *et al.*, 1991).



이때 OH⁻는 식 (6)과 같이 표현할 수 있다.

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] \quad (6)$$

여기서,

K_w; 물의 해리상수

식 (4) ~ 식 (6)에서 설명한 바와 같이, 암모니아 플럭스는 분뇨의 암모늄이온 농도, 온도, pH에 영향을 받는다. 하지만, 본 연구의 결과는 Figure 6과 7에서 보는 바와 같이, 암모니아 플럭스는 깔집의 pH 및 온도와 상관성이 거의 없는 것으로 평가되었다.

이는 Table 1에서 보는 바와 같이, 본 연구의 측정은 가을철(10월 ~ 11월)과 겨울철(12월 ~ 1월)철에 실시했기 때문에 깔집 경과에 따라 분뇨의 온도는 감소하는 경향을 보였다. 그리고 분뇨의 pH는 거의 일정한 수준을 보였다. 하지만 분뇨의 암모늄 이온 농도는 깔집 경과시간에 따라 지속적으로 증

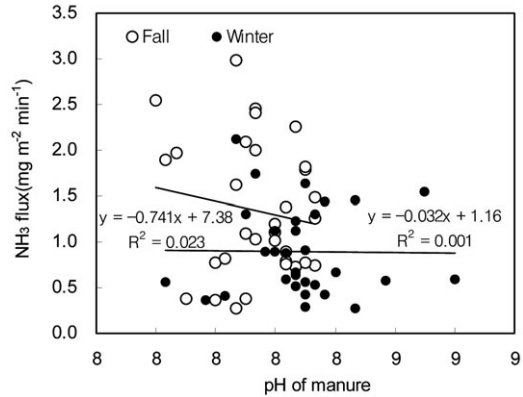


Figure 6. Plot of NH₃ flux versus pH for bedding at cattle housing

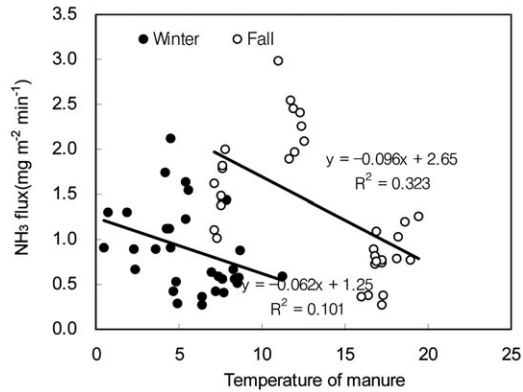


Figure 7. Plot of NH₃ flux versus bedding temperature for bedding at cattle housing

가하였으며, 증가된 분뇨의 암모늄이온 농도에 의해 암모니아 플럭스도 증가하여 높은 상관성을 보인 것으로 판단된다. 하지만 깔집 경과에 따라 분뇨 온도는 감소하였기 때문에 분뇨 온도와 암모니아 플럭스와의 매우 낮은 상관성을 보인 것으로 판단된다. 그리고 깔집 경과에 따라 분뇨의 pH는 일정한 수준으로 유지되었기 때문에 암모니아 플럭스와의 매우 낮은 상관성을 보인 것으로 판단된다. 이와 같이, 암모늄이온 농도가 증가하더라도 온도가 낮아지면, pH는 감소하고 이로 인하여 암모니아 플럭스는 암모늄이온 농도가 증가한 만큼 비례해서 증가하지 못하게 된다(Ni, 1999).

본 연구에서는 깔집 경과에 따라 기온이 감소하는 기간 동안 측정을 실시하였기 때문에 암모니아

플럭스와 분뇨 온도 및 pH와는 상관성의 거의 없는 것으로 평가되었으나, 깔집 경과에 따라 기온이 증가하는 봄철의 경우에는 높은 상관성을 보일 것으로 판단된다. 따라서, 깔집 우사에서 암모니아 플럭스와 영향인자와의 관계를 이해하기 위해서는 보다 다양한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 암모니아 배출계수 산정

본 연구에서 측정된 암모니아 플럭스에 우사 셀의 면적과 활동도인 사육두수를 적용하여 산정한 암모니아 배출계수는 Table 3에서 보는 바와 같다.

계절별 암모니아 배출계수의 경우, 가을철 송아지 우사는 $4.46(\pm 2.39)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ 로서 겨울철 $2.88(\pm 1.53)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ 에 비해 약간 높은 수준을 보였다. 그리고 가을철 육우 우사는 $6.03(\pm 3.27)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ 로 산정되어, 송아지 우사에 비해 높은 수준을 보이고 있다. 전체적으로 가을철이 겨울철에 비해 약 1.4배 높게 산정되었는데, 이는 가을철의 기온이 겨울철에 비해 높기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 육우가 송아지에

비해 약 1.4배 높게 산정되었는데, 이는 우사의 셀당 사육두수가 송아지는 6~두, 육우는 2두로서 배출계수 산정을 위한 활동도의 차이인 것으로 생각된다.

본 연구와 다른 연구자들이 산정한 암모니아 배출계수 비교는 Table 4에서 보는 바와 같다. 본 연구에서 산정한 육우 우사의 암모니아 배출계수는 유럽 EEA에서 제시하고 있는 젖소 우사와는 유사하지만, 육우보다는 약간 높은 수준이다. 그리고 Rose(2003)가 겨울철 젖소 우사에서 산정한 $4.8\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ 에 비해서도 약간 높은 수준을 보이고 있다. 하지만 Steenvoorden(1999), Asman(1992), Mukhtar(2008) 등이 산정한 결과와는 비슷한 수준의 암모니아 배출계수를 보였다.

IV. 결론

본 연구에서는 우리나라 암모니아 배출원 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 소 사육시설을 대상으로 소의 월령별(1년 미만과 1년 이상), 계절별(가을

Table 3. Seasonal NH₃ emission factor of cattle housing

		Flux (mg/m ² /min)	Emission rate (mg/min)	Emission factor (kg-NH ₃ /head/yr)
Calf	Fall	1.342	36.21	4.46(±2.39)
	Winter	0.889	24.01	2.88(±1.53)
	average	1.115	30.11	3.67(±1.96)
Cattle	Fall	1.323	22.95	6.03(±3.27)
	Winter	0.925	15.19	4.24(±1.63)
	average	1.124	19.07	5.14(±2.45)

Table 4. Comparison of NH₃ emission factors for animal feeding operations

Researcher	Animal type	Study period	Source	NH ₃ Emission factor (kg-NH ₃ /head/yr)
This study	calf	Fall 2007	Housing	4.46(±2.39)
		Winter 2007		2.88(±1.53)
	cattle	Fall 2007		6.03(±3.27)
		Winter 2007		4.24(±1.63)
EU EPA (2005)	cattle	Yearly	Housing	4.4
Rose (2003)	Dairy	Winter 2002	Housing	4.8
Steenvoorden (1999)	Dairy	Yearly	Housing	10.9
Asman (1992)	Cattle	Yearly	Housing	7.4
Mukhtar (2008)	Dairy	Yearly 2005	Housing	9.4(±5.7)

철과 겨울철) 암모니아 플럭스 특성과 배출계수를 산정하였다. 암모니아 플럭스 측정방법은 소사육시설과 같이 면오염원 배출원에 적합한 DFC방식을 적용하였다. 그리고 암모니아 플럭스와 환경영향인자간의 상관성에 대해서도 평가하였다.

깔집 경과에 따른 분뇨의 암모늄이온 농도는 가을철의 경우, 송아지 우사에서는 약 3.8배, 육우 우사에서는 약 2.8배 증가하였다. 겨울철의 경우에도 깔집 경과에 따라 송아지와 육우 우사의 암모늄이온 농도는 각각 4.7, 5.3배 증가하였다.

암모니아 플럭스는 밤 시간대에 비해 낮 시간대에서 1.0 ~ 3.3배 더 높았는데, 이는 낮시간대의 깔집 온도가 밤시간대에 비해 상대적으로 높기 때문인 것으로 평가되었다. 송아지 우사의 가을철 암모니아 플럭스는 $1.342(\pm 0.728)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$ 로서, 겨울철의 $0.889(\pm 0.362)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$ 에 비해 약 1.5배 높았다. 그리고 육우 우사의 가을철 암모니아 플럭스는 $1.323(\pm 0.655)$ 로서 겨울철의 $0.925(\pm 0.511)\text{mg}/\text{m}^2/\text{min}$ 에 비해 겨울철에 비해 약 1.4배 높았다.

가을철과 겨울철의 암모니아 플럭스와 암모늄이온 농도와 상관계수는 각각 0.633, 0.692로서, 높은 상관성을 보였으나, 깔집 온도와 pH와의 상관성은 거의 없는 것으로 평가되었다. 그리고 송아지 우사의 가을철과 겨울철의 암모니아 배출계수는 각각 $4.46(\pm 2.39)$, $2.88(\pm 1.53)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$, 육우 우사에서는 각각 $6.03(\pm 3.27)$, $4.24(\pm 1.63)\text{kg-NH}_3/\text{animal}/\text{yr}$ 로 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

- 강공언, 김남송, 이현주, 2008. 익산지역에서 봄철 비황산기산 중 입경별 대기먼지농도와 이온 조성, 한국환경보건학회지, 34(4), 300-310.
- 국립환경과학원, 2005, 대기보전 정책수립 지원시스템(4차) 배출량 산정방법론, 188-196.
- 사재환, 윤석경, 노기환, 전의찬, 2008, 가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법별 특성 연구, 한국대기환경학회지, 24(1), 43-54.
- 사재환, 전의찬, 이상락, 노기환, 2007, 우사의 톱밥깔집 경과에 따른 암모니아 플럭스 특성, 한국대기환경학회 2007년 추계학술대회논문집, 429-430.
- 사재환, 전의찬, 정재학, 2006, 하수처리장에서의 암모니아 플럭스 산정을 위한 물질전달모형 개발, 한국대기환경학회지, 22(5), 701-712.
- 유정균, 박호석, 홍원희, 박종기, 김종남, 2007, 암모니아수 흡수제를 이용한 이산화탄소 제거 공정에서 침전생성이 조업 영역에 미치는 영향, Korean Chem. Eng. Res. 45(3), 258-263
- 전의찬, 사재환, 박종호, 2005, 부유형챔버를 이용한 하수처리장에서의 암모니아 배출 특성 연구, 환경영향평가, 14(5), 263-273.
- 허종배, 김지현, 이용미, 서용석, 이승묵, 정장표, 2004, 서울시 대기 중 PM2.5와 그 이온성분의 분포특성, 한국대기환경학회 2004 춘계학술대회 논문집.
- Adams, P. J., Seinfeld, J. H., Koch, D., Mickley, L. and Jacob, D., 2001, General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106, 1097-1111
- Aneja V. P., Malik B. P., Tong Q., Kang D.

- and Overton. J. H., 2001, Measurement and modeling of ammonia emissions at waste treatment lagoon-atmospheric interface, *Water Air and Soil Pollution*, 1, 177-185.
- Arkinson H. L., 2003, 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.
- Arya S. P., 1988, Introduction to micrometeorology, Academic Pree, Inc., New York, NY, 98-100.
- Asman, W. A. H., 1992, Ammonia emissions in Europe: updated emission and emission variations, Report No. 228471008, National Institute of Public Health and Environmental Protection.
- Battye, R. W., Overcash, C., and Fudge, S., 1994, Development and selection of ammonia emission factors, EPA Contract Number 68-D3-0034, Work Assign, 0-3, US EPA, Research Triangle Park, North Carolina.
- Erisman J. W., Otjes A. H., Jongejan P. B. and Khlystov H. M., 2001, Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia, *Atmos. Environ*, 35, 1913-1922.
- EU EPA, 2005, EMEPCORINAIR emission inventory guidebook
- Hales J. E., and Drewes D. R., 1979, Solubility of ammonia at low concentration, *Atmospheric Environment*, 13, 777-787.
- Heber, A. J., Ni, J. Q., Lim, T. T., Diehl, C. A., Sutton, A. L., Duggirala, R. K., Haymore, B. L., Kelly, D. T. and Adamchuk, V. I., 2000, Effect of a manure additive on ammonia emission from swine finishing buildings, *Transactions of the ASAE*, 43(6), 1895-1902.
- Heber, A. J., Ni, J. Q., Haymore, B. L., Duggirala, R. K. and Keener, K. M., 2001, Air quality and emission measurement methodology at swine finishing buildings, *Transactions of the ASAE*.
- Irwin, J. G. and Williams M. L., 1988, Acid chemistry and transport, *Environ. Pollut.* 50, 29-59.
- IPCC, 2006, 2006 IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories, Volume 1, General guidance and reporting, 7.1-7.5.
- Mukhtar, S., Mutlu, A., Capareda, S. and Parnell, C. B., 2008, Seasonal and spatial variations of ammonia emission from an open-lot dairy operation, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 58, 369-376.
- NAP : Air emission from animal feeding operations, The national academies press, 2003.
- Ni, J. Q., Heber, A. J., Diehl, C. A. and Lim, T. T., 2000a, Ammonia, hydrogen sulphide and carbon dioxide from pig manure in under-floor deep pits, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 77(1), 53-66.
- Ni, Jiqin, 1999, Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: a Review, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 72, 1-17.
- Ni, J. Q., Heber, A. J., and Lim, T. T., 2000b, Ammonia emission from a large

- mechanically- ventilated swine building during warm weather, *Journal of Environmental Quality*, 29(3), 751-758.
- Olesen J. E. and Sommer, S. G., 1993, Modeling effects of wind speed and surface on ammonia volatilization from stored pig slurry, *Atmospheric Environment*, 27, 2567-2574.
- Renard, J. J., Calidonna, S. E. and Henley, M. V., 2004, Fate of ammonia in the atmosphere-a review for applicability to hazardous releases, *Journal of Hazardous Materials*, B108, 29-60.
- Roella P. A., and Aneja V. P., 2002. Characterization of ammonia emission from soils in the upper coastal plain North Carolina, *Atmospheric Environment*, 36, 1087-1097.
- Rose, A. J., 2003, 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.
- Sommer S. G., Olesen, J.E. and Christensen, B. T., 1991, Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry, *Journal of Agricultural Science*, 117, 91-100.
- Steenvoorden, J. H., Bruins, W. J., Eerdt, M. M., Hoogeveen, M. W., Hoogervorst, N., Huijsmans, J. F. M., Leneman, H. Meer, H. G., Monteny, G. J. and Ruiter, F.J., 1999, Monitoring van mationale ammonia emission uit de landbouw, Reeks Milieuplanning 9, Dienst Landbouwkundig Onderzoek, DLO-Staring Centrum, Wageningen, The Netherlands
- TEI, 1999, Model 17C Chemiluminescence NH₃ analyzer instruction manual, Thermo Environmental Instruments Inc., Franklin, Massachusetts, P/N 7763, April.
- U.S. EPA, 2002, Research and development-review of emission factors and methodologies to estimate ammonia emission from animal waste handling.
- U.S. EPA, 2004, National emission inventory-Ammonia emission from animal husbandry operations (draft report).
- U.S. EPA, 2004, Environmental technology verification report; Thermo electron corporation medel 17C ammonia analyzer.
- U.S. EPA, 1986, Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission isolation flux chamber user's guide, Contract No. 68-02-03389-WA18.
- Warneck, P., 1988, Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441.