

## 축산분뇨에서 발생하는 암모니아 플럭스에 대한 환경인자의 영향에 관한 연구

### Ammonia Flux from Cow Manure in Relation to the Environmental Factors in Livestock Facilities

사 재 환\*

동신대학교 환경연구소

(2010년 6월 8일 접수, 2010년 6월 23일 수정, 2010년 7월 2일 채택)

Jae-Hwan Sa\*

*Environmental Research Center, Dongshin University*

(Received 8 June 2010, revised 23 June 2010, accepted 2 July 2010)

#### Abstract

Ammonia is a very important constituent of the atmospheric environment because it is the most dominant gaseous alkaline species present in the atmosphere. Ammonia is known to affect ecosystems at relatively low concentration. Ammonia flux from livestock facilities can be regulated by a number of environmental factors (pH, ammonium ion, temperature, wind speed, etc). The increases in wind speed above manure from 0.0 m/s to 1.07 m/s resulted in 2.5 times increases in ammonia flux. Wind speed and ammonia flux showed 0.982. A linear relationship with a correlation coefficient ( $r=0.982$ ). When manure temperature increased from 3°C to 36°C, the manure pH decreased approximately 0.30 to 0.46. As wind speed above the manure increased from 0.0 m/s to 1.07 m/s, ammonia flux increased approximately 2.5 times. The increasing manure temperature from 3°C to 10°C, raised ammonia flux from 2.0 to 3.6 times (2.6 times in average similarly). The increases of manure temperature from 3°C to 25°C increased ammonia flux from 5.7 to 12.9 times (8.5 times in average). In this study, the correlation coefficient between ammonia flux and manure temperature was found from 0.972 to 0.989. Results of our research showed that ammonium ion concentration, pH of manure and wind speed were important factors in controlling the ammonia flux from manure livestock facilities.

**Key words :** Ammonia flux, Dynamic flux chamber, Cow manure, Environmental factors, Livestock facility

#### 1. 서 론

암모니아( $\text{NH}_3$ )는 강한 자극성 냄새를 갖고 있는

무색의 기체로서, 대기 중 체류시간은 5일 이내이지만, 암모늄( $\text{NH}_4^+$ ) 에어로졸은 15일 정도로 알려져 있다. 이는 대기조건에 따라 약 2,500km까지 이동할 수 있으므로, 암모니아 배출원으로부터 멀리 떨어진 대도시 등 광범위한 지역까지 영향을 미칠 수 있다

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)61-330-3165, E-mail : goodmrsa@empal.com

(Irwin *et al.*, 1988). 그리고 암모니아 또는 암모늄 에어로졸 등이 토양이나 호소 등에 침적되면, 토양의 산성화와 호소의 부영양화 원인이 된다(Aneja *et al.*, 2001; Erisman *et al.*, 2001; Warmenck, 2000). 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산( $H_2SO_4$ ), 질산( $HNO_3$ ), 염산(HCl) 등과 반응하여 암모늄 에어로졸로 전환되며, 약 10% 정도는 OH 라디칼로 전환된다(Warneck, 2000). 대기 중의 암모늄은 황산이온, 질산이온 등과 반응하여 황산암모늄( $(NH_4)_2SO_4$ ), 질산암모늄( $NH_4NO_3$ ), 염화암모늄( $NH_4Cl$ ) 등의 2차 대기오염물질(SPM: Secondary Particulate Matter)을 생성한다(Irwin *et al.*, 1998). 이와 같은 2차 생성입자물질은 대부분 미세입자( $PM_{2.5}$ )로서 가시거리를 저하시키고 인간의 호흡기 건강에 잠재적인 영향을 준다(Adams *et al.*, 2001; Battye *et al.*, 1994). 그리고 암모니아는 대표적 온실가스인 가스상 이산화탄소( $CO_2$ )와 일반적인 조건의 대기 중에서는 반응을 하지 않는다. 하지만, 액상의 이산화탄소와는 반응하여 중탄산( $HCO_3^-$ )을 생성하며(Renard *et al.*, 2004), 이를 이용하여 배기가스 중의 이산화탄소 흡수제 등으로 사용하여 온실가스 저감에도 활용되어지고 있다(You *et al.*, 2007). 또한, 지구온난화의 원인물질인 간접온실가스라고도 알려져 있다(IPCC, 2006).

서울지역에서 2003년 3~7월에 측정된 미세입자( $PM_{2.5}$ ) 중의 암모늄이온 농도는  $5.98 \pm 4.21 \mu g m^{-3}$ 으로서 질산이온( $7.90 \pm 6.18 \mu g m^{-3}$ ), 황산이온( $9.93 \pm 7.39 \mu g m^{-3}$ ) 다음으로 높은 농도를 보이고 있다(Hur *et al.*, 2004). 또한, 2007년 봄철에 측정된 익산지역에서도 암모늄이온은  $3.61 \pm 1.59 \mu g m^{-3}$ 으로서 질산이온( $4.32 \pm 2.53 \mu g m^{-3}$ ), 황산이온( $7.67 \pm 4.64 \mu g m^{-3}$ ) 다음으로 높은 농도를 보이고 있다(Kang *et al.*, 2008).

2005년 현재 우리나라 암모니아 총 배출량은 연간 247,149톤으로 추정하고 있으며, 이 중에서 축산부문의 배출량은 140,627톤으로서 전체의 약 68.4%를 차지하고 있다. 다음으로는 농업부문에서 약 11.1% (28,334톤)이 배출되고 있다. 외국의 경우에도 암모니아의 주요 배출원은 축산부문과 농업부문이며, 특히 미국의 암모니아 총 배출량 중 축산부문이 약 80%를 차지하고 있다(Battye *et al.*, 1994). 이에 따라, 암모니아 배출원에 대한 인벤토리 구축 및 배출계수, 미세먼지 생성과 관련된 연구가 1980년대부터 지속적으로 진행되고 있다(U.S. EPA, 2002, 2004). 그리고

축산부문에서 암모니아 배출량이 가장 많기 때문에 휘발성유기화합물, 미세먼지, 악취물질, 질소산화물 등과 함께 규제대상물질로 지정하여 관리하고 있다(NAP, 2003). 우리나라의 한옥우 사육두수의 경우, 2000년에는 1,592,020두였으나 지속적으로 증가하여 2007년에는 약 40% 증가한 2,219,887두이다. 향후 우리나라의 한옥우 사육두수는 육류소비 증가로 인하여 지속적으로 증가할 것으로 예상되며, 축산부문에서의 암모니아 배출량도 지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 축산부문에서의 암모니아 관리 및 대도시의 미세먼지 생성 규명을 위해서는 보다 정확한 암모니아 배출량 산정 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다. 이를 위해서는 축산시설에서 암모니아 배출에 영향을 주는 환경영향인자와의 관계 규명에 대한 다양하고 지속적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 소 사육시설에서 배출하는 암모니아 플럭스 특성을 평가하기 위하여 암모니아 플럭스의 주요 환경영향인자인 축산분뇨의 암모늄이온, 온도, pH에 따른 플럭스 특성을 평가하였다. 또한 암모니아 플럭스는 기상영향인자(풍속 등)에 따른 플럭스 특성도 평가하였다. 본 연구의 결과는 가축사육시설에서의 암모니아 플럭스 및 배출량 산정을 위한 기초자료 및 대도시의 미세먼지 생성 모델링 운용을 위한 기초자료와 축산시설에서 배출되는 암모니아로 인한 주변지역의 영향평가 모델링 자료로도 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험장치 구성

가축분뇨(이하 축분)의 환경영향인자 및 기상인자에 따른 암모니아 플럭스 특성을 평가하기 위하여 그림 1에서 보는 바와 같은 실험장치를 구성하여 이용하였다. 암모니아가 함유되지 않은 순수한 공기는 제로에어 발생장치(API Model 701, USA)를 이용하여, 열린챔버(Dynamic Flux Chamber: 이하 DFC)로 주입하였다. 이때 유량조절은 전자유량계(Brooks, USA)를 이용하였으며, 축분의 온도 조절은 저온(약 5°C)에서 고온(약 30°C)까지 온도 설정이 가능한 인큐베이터(Dongyang science, Korea)를 이용하였다. 그

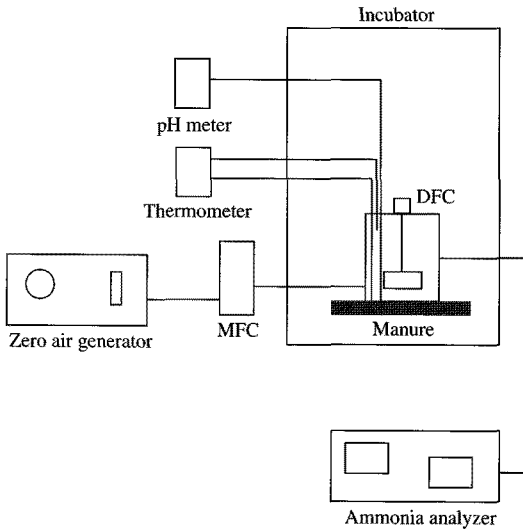


Fig. 1. Diagram of dynamic flux chamber system.

리고 암모니아 분석은 실시간분석이 가능한 자동분석기(model 17C, Thermo corporation, USA)를 이용하였다. 또한, 가축분뇨의 pH는 현장에서 즉시 측정이 가능한 pH meter (IQ scientific Instruments IQ 240, USA)를 이용하여, 분뇨의 표면과 약 5 cm 깊이에서 암모니아가 측정되는 동일 시간대에 측정하였다. 가축분뇨 온도와 챔버내의 온도는 전자온도계를 이용하였다.

### 2.2 암모니아 시료채취

가축사육시설에서의 암모니아 주요 배출원은 사육시설의 바닥면과 분뇨(혹은 퇴비)의 표면과 같은 먼오염원이다. 따라서 본 연구에서는 먼오염원의 가스상물질 측정에 적합한 시료채취 측정방법인 DFC를 이용하였다. DFC는 선행 연구자들에 의해 다양한 먼오염원에서 이용되었다. Aneja *et al.* (2001)은 축산분뇨 혐기성 분뇨저장조(lagoon), Roelle and Aneja(2002) 등은 토양으로부터 배출되는 암모니아 플럭스 측정에 이용하였다. 또한, 우리나라에서는 Jeon *et al.* (2005)과 Sa and Jeon(2010a, b)은 하수처리장 및 소 사육시설에서 암모니아 플럭스 측정에 이용하였다.

본 연구에서 사용한 DFC는 U.S. EPA(1986)에서 먼오염원에서 배출되는 가스상물질의 플럭스 및 배출량 산정에 권장하고 있는 챔버방식을 참고하여 제작하였다. DFC의 내경은 28 cm, 높이는 34 cm이며, 아

크릴 재질의 내벽면은 테프론으로 처리하여 가스상 암모니아의 흡착 및 화학적 반응 등으로 인한 손실을 최소화 하였다. 그리고 DFC 내부의 농도 평형을 위하여 테프론재질의 교반기를 일정한 속도(약 60 rpm)로 회전시켰다. 상부에는 DFC 내부의 온도 측정을 위한 온도센서를 설치하였으며, DFC 내부의 압력을 대기압과 동일하게 해주기 위하여 1/4"크기의 pressure release을 설치하였다. 시료채취관은 1/4"테프론 튜브를 사용하였다.

### 2.3 암모니아 분석

본 연구에서 사용한 암모니아 분석기기는 많은 연구자들에 의해 다양한 암모니아 배출원과 대기 중 농도 측정에 사용하고 있는 화학발광법을 적용한 연속 측정기기(Thermo Environmental Instruments; model 17C, USA)(이하 모델 17C)를 이용하였다. 모델 17C는 가스상 암모니아를 저농도(수 ppb)에서 고농도(수십 ppm)까지 연속적으로 측정할 수 있기 때문에, Heber *et al.* (2001, 2000), Aneja *et al.* (2001) 등 다수의 외국 연구자들도 대기 중과 가축사육시설 등에서 암모니아 측정에 모델 17C를 사용한 것으로 보고되고 있다.

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 암모니아와 질소산화물이 함유되어 있지 않은 제로가스(순수 공기)를 이용하여 영점을 교정하였으며, 암모니아 농도 1,001 ppm( $\pm 2.0\%$ )의 표준가스(Rigas, Korea)를 희석하여 기기교정을 실시하였다. 또한, 현장 측정 전에는 제로가스를 이용하여 영점을 재교정한 후 분석을 하였다.

2.4 가축분뇨의 암모늄이온, pH 측정

축분에서 배출하는 암모니아는 축뇨의 암모늄이온과 pH, 온도 등과 같은 영향인자와 밀접한 관계가 있다(Arkinson, 2003; Roella and Aneja, 2002). 따라서, 축분에서 배출되는 암모니아 플럭스의 정확한 규명을 위해서는 축분의 환경영향인자와의 정확한 평가가 필요하다. 일반적으로 축분의 암모늄이온 측정은 분뇨 시료를 현장에서 채취한 후 실험실로 옮겨 분석하게 되는데, 이런 경우에는 이동시간의 경과에 따른 축분 온도 변화 등은 축분의 환경영향인자에 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 미국 EPA에서 인증한 방법인 Nessler법을 적용한 분석기기(HACH DR2800, Germany)를 이용하여, 암모니아 플럭스 측정과 동일 시간대에 암모늄이온을 측정하였다. DR2800은 제조사에서 공급하는 전용 시약을 이용하여 암모늄이온을 분석하게 되는데, 축분은 암모늄이온이 고농도이며, 고상의 형태로 존재하기 때문에 측정 전에 분뇨 희석 및 여과를 실시하였다.

Nessler법을 이용한 축분의 암모늄이온은 다음과 같은 방법으로 분석하였다. 먼저 축분을 200 mL 용량의 비이커에 분뇨를 일정량(약 3~5 g) 채취한 후, 전자저울을 이용하여 채취된 분뇨의 무게를 0.0001 g 까지 정확히 측정하고, 증류수를 100 mL 넣어 혼합하였다. 이 혼합액 1 mL를 분취한 후, 증류수로 50배 희석하였다. 그리고 플라스틱 재질의 시린지를 이용하여 25 mL를 시료 혼합용기에 분취하였는데, 이때 시료 중에는 부유물질이 상당량 존재하기 때문에 시린지에 0.45 μm pore size의 테프론 시린지 필터(Advantec, USA) 하여 입자상물질을 제거하였다. 분취된 25 mL 시료에 mineral stabilizer(HACH 23766-26, USA) 3방울 넣고 혼합한 후, polyvinyl alcohol dispersing agent(HACH 23765-26, USA)를 3방울을 넣어 혼합하였다. 그리고 마이크로 피펫을 이용하여 nessler 시약(HACH 21194-49, USA) 1 mL를 정확히 취하여 혼합하고 1분이 경과한 후에 10 mL 용량의 분석셀에 옮겨 분석하였다. 매 측정 때마다 초순수를 이용하여 영점(zero point)를 설정하였다.

2.5 DFC를 이용한 암모니아 플럭스 산정 방법

DFC에 의한 암모니아 플럭스 산정식은 식(1)과 같다(Aneja et al., 2001).

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

여기서,

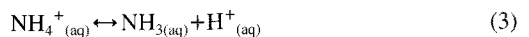
- C : NH<sub>3</sub> concentration in the DFC (μg m<sup>-3</sup>)
- Q : Flow rate within the DFC (m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)
- J : NH<sub>3</sub> flux in dimensions of mass per area per time (μg m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)
- A : Surface area covered of the DFC above the surface (m<sup>2</sup>)
- AC: Surface area of the inner walls of the DFC above the surface (m<sup>2</sup>)
- L : The loss term by the chamber wall per unit area assumed first order in concentration (m min<sup>-1</sup>)
- V : Volume of the DFC (m<sup>3</sup>)

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 발생되는 것으로 보고되고 있다(Aneja et al. 2001). 본 연구에서 사용한 DFC와 유사한 DC를 이용하였을 때, Aneja et al. (2001)과 Arkinson (2003)은 실험을 통하여 챔버내부에서 암모니아 손실율을 각각 0.02760, 0.01723 m min<sup>-1</sup>로 산정하였다. 본 연구에서는 선행 연구자들이 산정한 손실율의 평균값을 암모니아 플럭스 산정에 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 축분 온도에 따른 pH 변화

축분의 pH는 축분에 존재하는 암모니아와 암모늄이온과의 화학평형식을 이용하여 설명할 수 있다. 축분 중의 요소(urea)는 식(2)와 같이, 가수분해되어 암모늄이온으로 전환되고, 이 때 생성된 암모늄이온은 분해되어 식(3)과 같이 암모니아를 생성한다(Hales and Drewes, 1979; Bates and Pinching, 1950).



식(3)에서 암모늄이온은 축분 온도에 의존하는데,

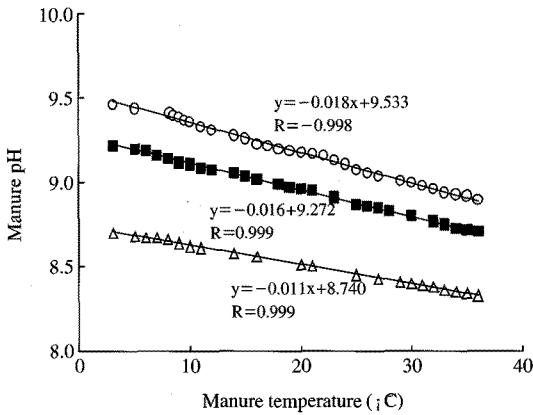


Fig. 2. Variation of pH as function of manure temperature.

축분의 온도가 높을 경우에는 오른쪽반응이 일어나고, 온도가 낮을 경우에는 왼쪽반응이 일어난다. 이에 따라, 축분 온도가 증가할수록 축분 중의 암모늄이온은 더 빨리 분해되어 암모니아 농도가 증가하는데, 이때 수소이온(H<sup>+</sup>)농도도 증가한다. 따라서, 축분 온도가 증가할수록 대기 중으로의 암모니아 배출은 증가하고, pH는 감소하게 된다. 하지만, 축분 온도에 따른 pH의 감소는 축분에 존재하는 물(H<sub>2</sub>O)과 이산화탄소 등에 의해 영향을 받게 되므로(Sommer *et al.*, 1991), 축분의 특성에 따라 차이를 보일 수 있다.

본 연구에서는 축분 온도에 따른 pH 변화 특성을 평가하기 위하여 pH가 각각 다른 3개의 축분을 대상으로 축분 온도를 3.0°C에서 36°C까지 증가시켰다. 그 결과는 그림 2에서 보는 바와 같다. 축분 온도 3.0°C에서 각각의 pH는 9.46, 9.22, 8.70이었으나, 축분 온도 10°C에서는 각각 9.36, 9.12, 8.64로 감소하였다. 그리고 축분 온도가 30°C로 증가하였을 때에는 각각 9.00, 8.80, 8.41로서 축분 온도 3°C에 비해 pH가 0.30~0.46 감소하였다. 축분 온도 변화에 따른 pH변화의 상관계수는 -0.998과 -0.999을 보여 상관성이 매우 높은 것으로 평가되었다. 본 연구와 같은 경향은 돈분뇨를 대상으로 한 Zhu *et al.* (2003)과 혐기성 라군(lagoon)을 대상으로 한 Bunton(1999)의 연구에서도 볼 수 있다.

### 3.2 축분 pH와 표면 풍속에 따른 암모니아 플럭스 특성

축분 pH가 증가함에 따라 축분의 암모늄이온이

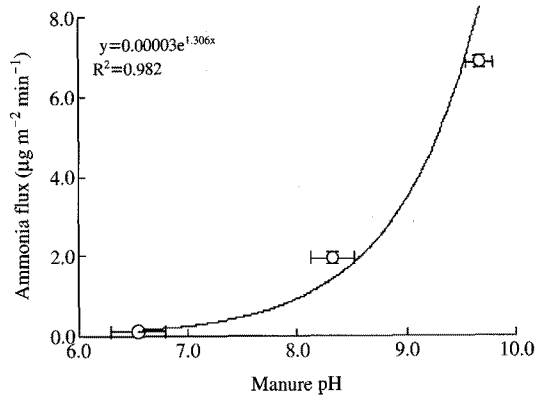


Fig. 3. Variation of ammonia flux by manure pH (Manure temperature: 20°C and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration: 589.6 mg/L).

암모니아로 전환되어 대기 중으로 배출되어지므로 암모니아 플럭스는 증가한다. 본 연구에서는 축분 pH에 따른 암모니아 플럭스 특성을 평가하기 위하여, 소 사육시설에서 채취한 축분(암모늄 농도 589.6 mg L<sup>-1</sup>)에 묽은 질산용액을 혼합하는 방식으로 pH를 조절하였다. 이때에 축분에서의 암모니아 플럭스는 축분 온도에도 영향을 받으므로, 축분 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다. 그 결과는 그림 3에서 보는 바와 같다. 축분 pH가 6.54인 경우, 암모니아 플럭스는 0.12±0.02 µg m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>를 보였으나, pH가 8.32로 증가함에 따라 암모니아 플럭스는 1.94±0.14 µg m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>를 보여, pH가 6.54에서 8.32로 증가하는 동안 암모니아 플럭스는 약 16.2배의 증가를 보였다. 그리고 pH 9.67에서는 6.87±0.16 µg m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>를 보여, pH 8.32에 비해 약 3.5배 증가하는 것으로 평가되었다. 이런 경향은 다른 선행 연구자들에 의해서도 유사한 경향을 보이고 있는데, Sa *et al.* (2006)이 하수를 대상으로 한 실험에서 pH가 8에서 9로 증가함에 따라 암모니아 플럭스가 약 4배 증가한 것으로 보고되고 있다. 그리고 Arkinson (2003)은 돈분뇨를 대상으로 한 실험에서도 본 연구와 유사한 변화 특성을 보인 것으로 보고되고 있다.

Sa and Jeon (2010b)에 의하면 우리나라의 소 사육 시설에서 깔집경과에 따른 축분의 pH는 7.2~9.7의 범위를 보이는 것으로 조사되었다. 따라서, 소 사육 시설에서의 암모니아 플럭스는 축분의 pH 변화에 따라 크게 차이를 보일 수 있음을 알 수 있다.

풍속에 따른 암모니아 플럭스 특성을 평가하기 위하여 축분 온도는 20°C로 유지하면서 축분 표면의 풍속을 0.00~1.07 m/s까지 총 5단계로 구분하였다. 풍속 변화에 따른 암모니아 플럭스 변화는 그림 4에서 보는 바와 같다. 풍속이 없는 상태(0.0 m/s)에서 암모니아 플럭스는  $0.89 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 를 보였으나, 풍속이 0.39 m/s로 증가하였을 때에는  $1.15 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서 약 1.3배 증가하였다. 그리고 풍속이 1.07 m/s로 증가하였을 때에는  $2.47 \mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$ 로서 풍속이 없을 때에 비해 약 2.8배 증가하는 것으로 평가되었다. 이때, 풍속과 암모니아 플럭스와의  $r^2$ (결정계수)는 0.982로서 매우 우수한 상관성을 보였다. Arkinson (2003)의 연구에서도 풍속이 0.5 m/s에서 1.0 m/s로 증가하면, 암모니아 플럭스는 약 1.6배 증가하는 것으로 평가하였다. 이는 대기의 기상조건(풍속)이 암모니아 배출의 중요한 환경영향인자로 작용하고 있음을 의미한다(Mackay and Yeun, 1983). 본 연구에서는 풍속을 1.07 m/s까지만 설정하였다. 그러나 그 이상의 풍속에서는 더 높은 암모니아 플럭스가 예상할 수

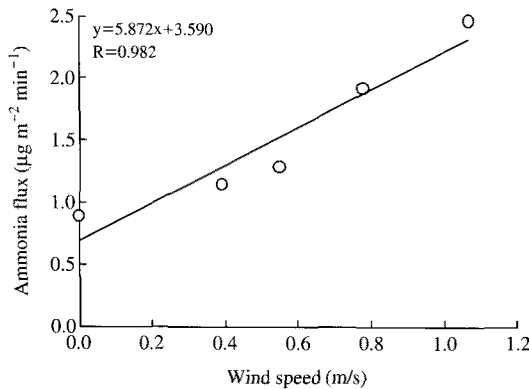


Fig. 4. Variation of ammonia flux as function of air velocities.

있다. 따라서, 소 사육시설에서 암모니아 플럭스 및 배출량을 산정하기 위해서는 축분의 상태뿐만 아니라 기상조건(특히, 축분 표면의 풍속도)의 고려 여부에 따라 많은 차이가 나타날 수 있음을 알 수 있다. 본 연구에 의하면 축분 표면의 풍속에 따른 암모니아 플럭스 변화는 식(4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\text{NH}_3 \text{ flux} = 5.872W_s + 3.59 \quad (4)$$

여기서,  $W_s$ 는 축분의 표면 풍속을 의미한다. 우리나라의 소 사육시설은 일반적으로 개방형 축사로서, 겨울철을 제외하고는 대부분 개방되어 있기 때문에 풍속 등의 기상조건의 영향을 직접적으로 받는다. 따라서, 축산시설과 같은 면오염원의 암모니아 배출 특성 평가 시에는 대기의 풍속도 같이 고려해야 할 것으로 판단된다.

### 3.3 축분 온도에 따른 암모니아 플럭스 특성

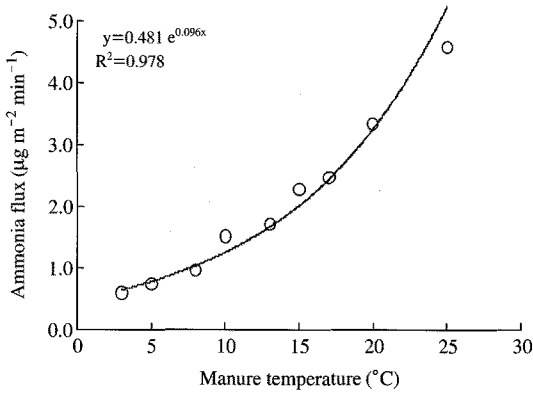
식(3)에서 축분 중의  $\text{NH}_3(\text{aq})$ 는 가스상 암모니아( $\text{NH}_3(\text{gas})$ )로 전환되어 대기 중으로 배출되기 위해서는 헨리의 평형법칙( $\text{NH}_3(\text{gas}) = H_T[\text{NH}_3(\text{aq})]$ )에 의존하며, 이 때 헨리평형상수는 식(5)와 같이 표현된다(Hales and Drewes, 1979).

$$\text{Log}(H^{-1}) = -1.69 + \frac{1477.7}{T} \quad (5)$$

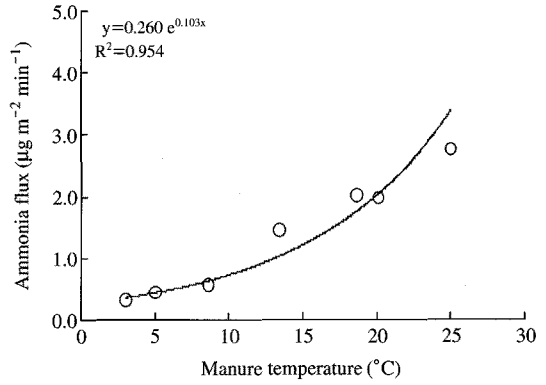
여기서,  $T$ 는 축분 온도를 의미한다. 즉, 축분 온도가 올라갈수록 헨리상수가 커지게 되며, 결과적으로 대기 중으로의 암모니아 배출이 증가하게 된다. 일반적인 대기 조건에서는 축분 온도에만 의존을 하지만, 실질적인 암모니아 배출은 축분 온도 외에 pH와  $\text{CO}_2(\text{aq})$  농도 등의 다양한 환경영향인자의 영향을 받기 때문에(Olesen and Sommer, 1993; Sommer *et al.*, 1991) 가축사육시설 혹은 연구자에 따라 차이를 보일

Table 1. Characteristics of manure samples collected at cow housing.

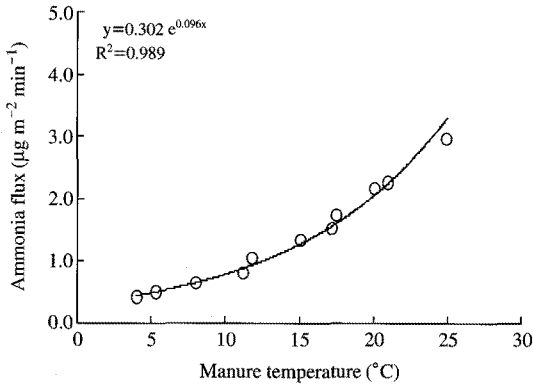
Manure	Cattle type	Weight (kg)	Bedding		$\text{NH}_4^+$ concentration (mg/L)	pH
			Material	Passage		
A	Beef	350~400	Sawdust	6 weeks	$875.7 \pm 156.4$	$9.14 \pm 0.21$
B	Beef	100~150	Sawdust	3 weeks	$366.3 \pm 142.2$	$8.24 \pm 0.17$
C	Beef	100~150	Wood chip	4 weeks	$405.7 \pm 54.6$	$8.33 \pm 0.21$
D	Dairy	300~350	Sawdust	6 weeks	$680.6 \pm 156.9$	$8.97 \pm 0.28$
E	Dairy	300~350	Chaff	5 weeks	$558.7 \pm 60.6$	$8.34 \pm 0.34$
F	Dairy	300~350	Chaff	5 weeks	$651.7 \pm 150.6$	$8.58 \pm 0.28$



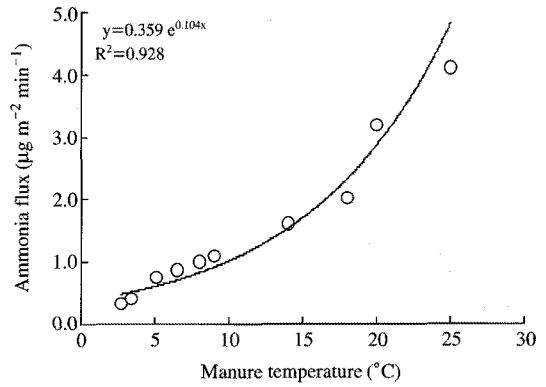
(a) Manure A



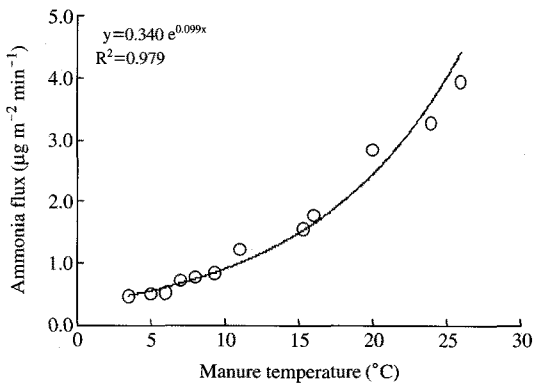
(b) Manure B



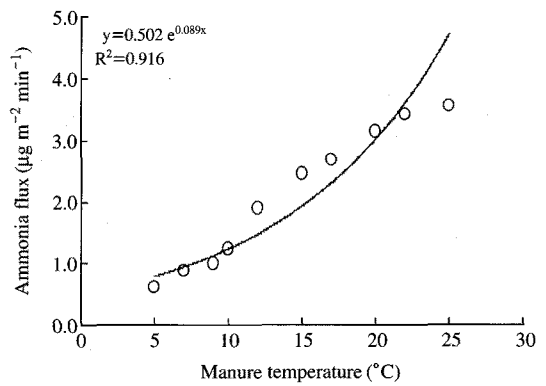
(c) Manure C



(d) Manure D



(e) Manure E



(f) Manure F

Fig. 5. Variation of Ammonia flux with changing temperature for different manures sampled at Cow housing.

수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 실제 소 사육시설에서 채취한 축분 시료 온도에 따른 암모니아 플럭스 특성을 평가하였다. 축분 시료채취는 전남 나주시 인근에 위치한 한 우와 젖소우사에서 채취한 후, 실험실로 옮겨와 실험하였다. 각 축분 시료의 설명은 표 1에서 보는 바와 같다. 깔짚의 종류는 톱밥, 목chip, 왕겨이며, 축분의 암모늄이온 농도는 소의 종류와 깔짚경과시간 등에 따라 차이를 보이고 있는데, 전체적으로는  $366.3 \pm 142.2 \sim 875.7 \pm 156.4$  mg/L로 조사되어, 축분 시료별로 약 2.5배 차이를 보였다. 하지만 축분의 pH도 축분 시료에 따라  $8.24 \pm 0.17 \sim 9.14 \pm 0.21$ 로서, 축분 시료에 따른 pH의 차이는 1 이하로서 큰 차이를 보이지 않았다.

축분 온도변화에 따른 암모니아 플럭스 특성은 그림 5에서 보는 바와 같다. 전체적으로 축분 온도가 증가함에 따라 암모니아 플럭스가 증가하였는데, 최고 온도(25°C)에서의 암모니아 플럭스는 암모늄이온 농도에 비례하는 것으로 평가되었다. 또한, 축분에 따라 암모니아 플럭스 증가 정도에 다소 차이를 보였는데, 약 10°C까지는 서서히 증가하다가 그 이후로는 급격히 증가하는 특성을 보였다. 이를 온도 증가별로 살펴보면, 축분 온도 10°C에서는 3°C에 비해 2.0~3.6 (평균 2.6배)배, 25°C에서는 5.7~12.9배 (평균 8.5배) 증가하는 것으로 평가되었다. 따라서, 기온 일교차가 큰 경우에는 대기온도가 암모니아 플럭스에 직접적인 영향을 줄 수 있음을 의미한다. 이런 결과는 선행 연구자들의 연구결과에서도 비슷한 경향을 볼 수 있다. 본 연구와 유사한 방법으로 lagoon에서 측정된 암모니아 플럭스는 식(6)과 같이, 본 연구와 유사한 증가 경향을 보였으며, Neal *et al.* (2004)과 Aneja *et al.* (2001)도 lagoon 온도에 의한 암모니아 플럭스 변화를 식(7)과 같이 확인하였다. Sa *et al.* (2006) 등이 생활하수를 대상으로한 실험에서도 유사한 증가 경향을 보였다.

$$\log_{10}(\text{NH}_3 \text{ flux})=0.048T+2.1 \quad (6)$$

$$\log_{10}(\text{NH}_3 \text{ flux})=0.097T+1.47 \quad (7)$$

축분 온도와 암모니아 플럭스와의 결정계수는 축분에 따라 조금 차이를 보이고 있으나, 전체적으로 0.919~0.989로서 매우 높은 것으로 확인되었다. 그

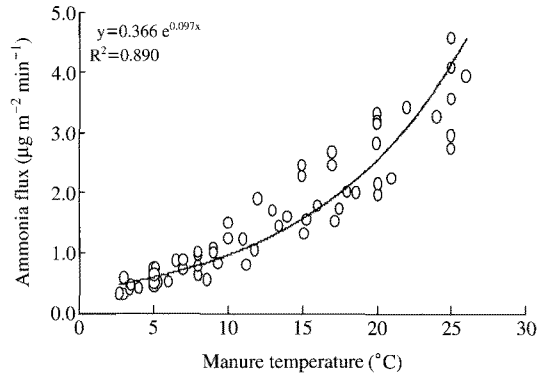


Fig. 6. A plot of Ammonia flux versus manure temperature for samples collected at a Cow housing.

리고 상관계수는 0.972~0.989로서 매우 높은 지수 함수적인 상관성을 보였다. 이런 결과는 각각의 단독 축분 시료를 실험실에서 인위적으로 온도를 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다. 그림 6은 실험된 모든 축분 시료에 대하여 축분 온도와 암모니아 플럭스와의 상관성 결과로서, 개별적 실험결과에 비해 다소 낮은 수준을 보였으나, 여전히 높은 상관관계를 보이고 있다.

이는 Arkinson (2003)은 돈분뇨를 대상으로 실험실에서 인위적으로 온도를 조절한 결과( $r^2=0.78$ )에 비해 조금 높은 수준이다. 하지만 실제 소 사육시설에서 다양한 조건(온도 증가 속도, 축분 수분함량, 계절적 변화, 깔짚 두께 등) 등으로 인하여 다소 낮은 상관성을 보일 것으로 판단되는데, Aneja *et al.* (2001) 등이 다양한 lagoon을 대상으로 한 경우에는  $r^2$ 가 0.45로서 본 연구에 비해 조금 낮았다. 본 연구에 의하면 축분 온도변화에 따른 암모니아 플럭스는 식(8)과 같이 표현할 수 있다.

$$\log_{10}(\text{NH}_3 \text{ flux})=0.097T+2.32 \quad (8)$$

여기서 T는 축분 온도를 의미한다. Sa and Jeon (2010b)은 우리나라 소 사육시설에서 가을철에 측정된 깔짚분뇨의 온도가 약 10°C 이상의 차이(7.4~18.3°C)를 보이는 것으로 보고 하였다. 따라서, 식(8)에 의하면 축분 온도가 약 10°C 증가할 때, 암모니아 플럭스는 약 2배 증가하는 것으로 예상할 수 있다. 이는 낮과 밤의 기온 일교차가 큰 계절에는 하루 중 암모니아 플럭스가 기온 변화에 따라 약 2배 이상의



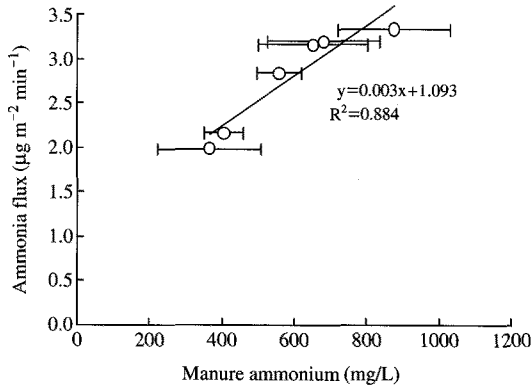


Fig. 7. The relationship between ammonia flux with changing ammonium concentration for different manures sampled at a Cow housing (manure temperature: 15°C).

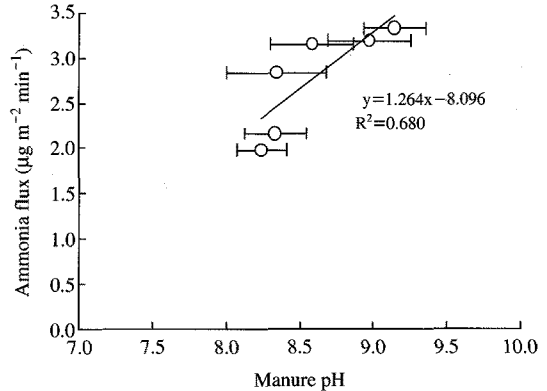


Fig. 8. The relationship between ammonia flux with changing pH for different manures sampled at a Cow housing (manure temperature: 15°C).

차이를 보일 수 있음을 의미한다.

암모늄이온 농도와 pH가 각각 다른 축분을 대상으로 동일한 온도(20°C)에서 암모니아 플럭스를 비교한 결과는 그림 7에서 보는 바와 같이, 선형적인 높은 상관성( $r^2=0.884$ )을 보이는 것으로 평가되었다. Arkinson(2003)의 연구결과에서도 축분 암모늄 농도에 따라 암모니아 플럭스가 본 연구의 결과와 같이 선형적인 증가 특성을 보였다. 그리고 그림 8에서 보는 바와 같이, 축분 pH와 암모니아 플럭스와의 선형적인 증가를 보였다. 단일 축분을 인위적으로 pH를 조절한 실험에서 암모니아 플럭스는 지수함수적인 증가를 보인 것과는 다소 상이한 증가 특성을 보이고 있다. 이런 결과는 Arkinson(2003)이 약 20여개의 각각 다른 lagoon을 대상으로 한 연구결과( $r^2=0.49$ )에서는 본 연구에 비해 조금 낮은 수준을 보였다.

우리나라의 사육시설에서는 일반적으로 왕겨나 톱밥을 깔집으로 사용하는 깔집우사를 적용하고 있다. 깔집의 교체는 우사에 따라 차이가 있지만, 보통 약 20~50여일을 주기로 이루어지고 있다. 깔집우사의 경우, 깔집을 최초 실시할 때에는 축분의 양이 적기 때문에 암모니아 플럭스가 낮게 나타난다. 그러나 시간이 경과할수록 깔집의 축분 양이 점차적으로 증가하며, 이로 인하여 축분의 암모늄이온 농도도 증가한다. 따라서, 본 연구결과에 의하면 깔집교체주기 기준으로는 온도나 풍속에 비해 암모늄이온과 pH가 더 중요한 것으로 판단된다. 그러나 하루 중의 암모늄이

온의 농도 및 pH의 변화는 거의 일정한 수준을 유지하는 하므로, 하루 중의 암모니아 플럭스는 온도와 풍속이 더 큰 영향인자로 작용할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 가축사육시설에서 암모니아 배출의 주요 환경영향인자인 pH, 암모늄이온, 온도, 풍속 변화에 따른 암모니아 플럭스를 평가하였다. 축분 온도 3°C에서 pH는 각각 9.46, 9.22, 8.70 이었으나 36°C 까지 증가하는 동안 축분의 pH는 선형적으로 감소하였으며, 전체적으로 0.30~0.46 감소하는 것으로 평가되었다. 축분 표면의 풍속을 단계적으로 증가시켰을 때의 암모니아 플럭스는 풍속이 0.0 m/s일 때에 비해 1.07 m/s에서 약 2.5배 증가하였다. 그리고 풍속과 암모니아 플럭스와의  $r^2$ 은 0.982로서 매우 우수한 상관성을 보여, 축산시설에서의 암모니아 배출 특성 평가 시에는 대기의 풍속도 같이 고려해야 할 것으로 판단되었다.

암모늄이온 및 pH가 각각 다른 축분을 대상으로 축분 온도를 약 3°C에서 25°C까지 점차적으 증가시키면서 암모니아 플럭스를 측정 한 결과, 축분 온도 10°C에서는 3°C에 비해 약 10°C에서는 2.0~3.6(평균 2.6배)배 증가하였으며, 25°C에서는 5.7~12.9배(평균 8.5배) 증가하여, 축분 온도 10°C 이상에서 암모니아 플럭스가 급격히 증가하는 것으로 평가되

었다. 본 연구의 경우, 축분 온도와 암모니아 플럭스 상관관계 평가는 실험실에서 인위적으로 온도를 조절하였기 때문에 실제 가축사육시설에서 평가된 결과에 비해 높은 상관성을 보인 것으로 판단되었다. 그리고 암모늄이온 농도와 pH가 각각 다른 축분 시료에 대한 축분 온도와 암모니아 플럭스와의  $r^2$ 는 0.884, pH와는 0.680로 축분 온도에 비해 다소 낮게 평가되었다. 이런 결과로 볼 때, 축분의 암모늄이온 농도가 약 2배 높을 경우에는 암모니아 플럭스도 약 2배 높았으며, 축분 pH가 약 1 증가하였을 경우에는 암모니아 플럭스는 약 2배 증가할 수 있을 것으로 판단되었다. 본 연구결과에 의하면, 동일한 계절에서의 암모니아 플럭스는 암모늄이온과 pH가 중요한 영향인자로 작용할 수 있지만, 계절별 혹은 하루 중의 암모니아 플럭스는 온도와 pH가 중요한 영향인자로 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임[NRF-2009-353-C00075]. 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

Adams, P.J., J.H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. Jacob (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *Journal Geophys Research Atmospheric*, 106, 1097-1111.

Aneja, V.P., B.P. Malik, Q. Tong, D. Kang, and J.H. Overton (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*, M.S. thesis, North Carolina State University, Raleigh, NC, 25-40.

Bates, R.G. and G.D. Pinching (1950) Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50-degrees from EMF studies of the ammonium salt of a weak acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1393-1396.

Battye, R.W., C. Overcash, and S. Fudge (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.

Bunton, B.J. (1999) *Measurements and analysis of atmospheric ammonia emissions from anaerobic lagoons*, M.S. thesis, North Carolina State University, NC, 17-19.

Erisman, J.W., A.H. Otjes, P.B. Jongejan, and H.M. Khlystov (2001) Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia, *Atmospheric Environment*, 35, 1913-1922.

Hales, J.E. and D.R. Drewes (1979) Solubility of ammonia at low concentrations, *Atmospheric Environment*, 13, 1133-1147.

Heber, A.J., J.Q. Ni, T.T. Lim, C.A. Diehl, A.L. Sutton, R.K. Duggirala, B.L. Haymore, D.T. Kelly, and V.I. Adamchuk (2000) Effect of a manure additive on ammonia emission from swine finishing buildings, *Transactions of the ASAE*, 43(6), 1895-1902.

Heber, A.J., J.Q. Ni, B.L. Haymore, R.K. Duggirala, and K.M. Keener (2001) Air quality and emission measurement methodology at swine finishing buildings, *Transactions of the ASAE*.

Hur, J.B., J.H. Kim, Y.M. Lee, Y.S. Seo, S.M. Lee, and J.P. Jeong (2004) Distribution of PM<sub>2.5</sub> and component of atmosphere in Seoul, *Proceeding of the 37th meeting of KOSAE(2004)*, 209-211.

IPCC (2006) *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Vol. 1: General Guidance and Reporting*. In *The National Greenhouse Gas Inventories Programme* (H.S. Eggleston, L. Buendia, K. Miwa, T. Ngara, K. Tanabe Eds), Institute for Global Environmental Strategies, Hayama, Japan, pp. 7.4-7.16.

Irwin, J.G. and M.L. Williams (1988) Acid chemistry and transport, *Environmental Pollution*, 50, 29-59.

Kang, G.U., N.S. Kim, and H.J. Lee (2008) Mass concentration and ion composition of size-segregated particulate matter during the non-asian dust storm of spring 2007 in Iksan, *J. Env. Hlth. Sci.*, 34(4), 300-310. (in Korean with English abstract)

Mackay, D. and A.T.K. Yeun (1983) Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water, *Environmental Science and Technology*, 17, 211-217.

NAP (2003) *Air emission from animal feeding operations*. The national academies press.

Neal, H., L. Scott, and G. Geordie (2004) the effect of loading rate and spatil variability on pond odour emission,

- A final report prepared for Australian Pork Limited on behalf of the National Center for Engineering Science, 22(1), 58-72.
- Olsen, J.E. and S.G. Sommer (1993) Modeling effects of wind speed and surface on ammonia volatilization from stored pig slurry, *Atmospheric Environment* 27A, 2567-2574.
- Renard, J.J., S.E. Calidonna, and M.V. Henley (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 V.P. Aneja (2002) Characterization of ammonia emission from soils in the upper coastal plain North Carolina, *Atmospheric Environment*, 36, 1087-1097.
- Jeon, E.C., J.H. Sa, and J.H. Park (2005) Development of NH<sub>3</sub> emission factors using a dynamic flux chamber in a sewage treatment plant, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 14(5), 263-273.
- Sa, J.H., E.C. Jeon, and J.H., Jeong (2006) Development of mass transfer models for ammonia flux estimation sewage treatment plants, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 701-711. (in Korean with English abstract)
- Sa, J.H. and E.C. Jeon (2010a) Estimation of ammonia flux and emission factor from the cattle housing of fall and winter, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 19(1), 1-13.
- Sa, J.H. and E.C. Jeon (2010b) Estimation of ammonia flux and emission factor from cattle housing using dynamic flux chamber, *Journal of Environmental Health Sciences*, 26(1), 33-43.
- Sa, J.H., E.C. Jeon, S.R. Lee, and G.H. Roh (2007) Ammonia flux from sawdust for bedding at cow housing, *Proceeding of the 45th meeting of KOSAE (2007)*, 429-430.
- Sommer, S.G., J.E. Olesen, B.T. Christensen (1991) Effects of temperature, wind speed and air humidity on ammonia volatilization from surface applied cattle slurry, *Journal of Agricultural Science*, 117, 91-100.
- TEI (1999) Model 17C chemiluminescence NH<sub>3</sub> analyzer instruction manual P/N 14022, Thermo Environmental Instruments, Inc., Franklin, Massachusetts.
- 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. 1-7.
- U.S. EPA (2002) Research and development-review of emission factors and methodologies to estimate ammonia emission from animal waste handling, 52-74.
- U.S. EPA (2004) National emission inventory-Ammonia emission from animal husbandry operations (draft report), 17-31.
- Warneck, P. (2000) *Chemistry of the Natural Atmosphere*, 2nd ed, New York, Academic Press, Inc., 511-530.
- You, J.K., H.S. Park, W.H. Hong, J.K. Park, and J.N. Kim (2007) Effect of precipitation on operation range of the CO<sub>2</sub> capture process using ammonia water absorbent, *Korean Chemical Engineering Research*, 45(3), 258-263.
- Zhu, J., P. Ndegwa, and A. Luo (2003) Temperature effects on pigs manure under low lever batch aeration, *International Journal of Environmental Studies*, 60(5), 523-533.