

01

축산냄새 측정 및 분석의 어려움



이 중 국
한국환경공단 / 악취진단 팀장
ljk9130@keco.or.kr

1. 머리말 또는 서언

가축사육의 집단지화, 대규모화, 기업화로 생산성 위주로 변화함에 따라 각종 질병과 환경오염에 대한 대책과 동물복지가 절실히 필요하다. 특히 지역 사회의 삶의 질 향상과 함께 좋은 환경에 대한 요구가 늘어감에 따라서 축산 시설에서 발생하는 악취로 인한 민원이 지속적으로 증가하고 있다. 공장에서 발생하는 악취와는 다르게 축산냄새의 경우 배출구를 명확하게 구분하기 어렵기 때문에 측정에 많은 어려움이 있다. 본 원고에서는 축산냄새를 측정하는 공정시험법을 정리하였으며, 축산농가에서의 악취진단결과와 측정의 어려움을 제시하고자 한다.

2. 축산냄새 측정방법

시료 채취 및 분석은 악취공정시험방법에 따라 수행하였다. 양돈시설(비육사)에서 발생하는 악취 시료는 지상 1.0~1.5m 범위에서 현장 여건을 고려하여 채취한다. 복합악취용 시료는 펌프 내장형의 진공흡인상자(Odor design, Korea)와 polyester aluminum bag(5L, 10L, Top trading, Korea)을 이용하여 채취하며, 복합악취 측정에 사용한 polyester aluminum bag은 측정 전 고순도 질소(99.999%)로 3회 이상 세척하고 냄새의 유무와 누출 여부를 확인한 후, 현장 시료로 1회 이상 채우고 배기한 후 1L/min으로 5분 이내에 시료를 채취한다.

시료 채취가 완료된 polyester aluminum bag은 상온(15~25℃)을 유지하고 직사광선을 피하여 보관 및 운반하였으며, 판정은 시료채취 후 48시간 이내에 수행한다. 시료의 희석배수를 평가하는 악취판정요원 선정시 n-butanol(순

시험액	농도	제조용액	냄새의 성격
Acetic Acid	1.0 wt %	증류수	식초냄새
Trimethylamine	0.1 wt %	증류수	생선 썩는 냄새
Methylcyclopentenolone	0.32 wt %	유동파라핀	달콤한, 설탕 타는 냄새
β -Penylethylalcohol	1.0 wt %	유동파라핀	장미향 냄새

표 1. 공기희석 평가 판정요원 선정용 시험액

도 99.5%)에 증류수를 희석하여 제조한 후 약취강도 인식시험액 1도의 시험액을 예비판정요원 모두에게 냄새를 맡게 한 후 냄새의 인식여부를 확인한다. 예비판정요원이 냄새를 인식하지 못하면 판정요원 선정시험대상에서 제외하며, 약취판정요원의 선정은 표 1의 판정요원 선정용 시험액을 이용한다. 냄새가 없는 거름종이(길이 14cm, 폭 7mm) 5매를 1조로 하여 그 중 3매는 시험액에 그리고 나머지 2매는 증류수와 유동파라핀에 각각 약 1cm 정도 길이를 시험액에 1분 동안 담가두었다가 꺼내어 즉시 시험에 사용한다. 판정요원 선정은 위의 5매 1조의 거름종이를 건강한 피검자에게 나누어 주어 냄새가 나는 거름종이 3매를 선택하게 하여 3종류의 시험액에 대한 냄새의 종류와 약취도 3, 4도를 인식한 사람을 판정요원으로 선정하고 시료의 희석은 무취공기 제조 장치와 활성탄이 채워진 6방 분배기를 통해 제조된 무취공기를 3L 무취 주머니에 담고, 단계별로 희석이 되도록 시료를 주입하여 약취판정요원들이 직접 평가한다. 그 후 전체 판정요원의 시료희석 배수 중 최대값과 최소값을 제외한 나머지를 기하 평균하여 판정요원 전체의 희석배수로 산정한다.

2.1 지정약취물질

암모니아의 경우, 분석을 위하여 0.5% 붕산용액 40mL를 2개의 임핀저에 20mL씩 나누어 담고 직렬로 연결 한 후 5분간 10L/min으로 50L의 약취시료를 채취한 후 채취가 완료된 시료는 분석 전까지 상온 보관 및 운반한다.

분석은 분석용 시료용액에 페놀-펜타시아노 니트로실 철(III)산 나트륨 용액 5mL와 차아염소산 나트륨용액 5mL를 가하고 25~30°C에서 1시간 방치 후 UV/Vis Spectrophotometer(Agilent 8453, U.S.A)를 이용하여 640nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량화 한다.

2.2 트라이메틸아민

트라이메틸아민 분석을 위하여 증류수 359mL에 진한 황산 1mL를 넣어 혼합한 황산용액 40mL를 2개의 임핀저에 20mL씩 나누어 담고 직렬로 연결 한 후 5분간 10L/min으로 50L의 약취시료를 채취하고 채취가 완료된 시료는 분석 전까지 상온 보관 및 운반한다.

트라이메틸아민 분석은 분석용 시료용액(4mL)을 넣은 바이알에 50% KOH 5mL를 가하고 전처리 장비인 Headspace Sampler(Perkin Elmer, Turbo Matrix 40)를 이용하여 반응시킨 후 바이

구분	전처리 · 분석기기 사양 및 분석조건
Headspace Sampler	Turbo Matrix40, Perkin Elmer, U.S.A
Incubator(Temp / Time)	60°C / 10min
Needle Temp	100°C
Injection Time	0,15min
GC	Clarus 600, Perkin Elmer, U.S.A
Detector	FID
Column	Elite Wax ETR(15m×0,32mm×1,0μm)
Column temperature	40°C(5min)→15°C/min→150°C(1min)
Injector temperature	50°C
Detector temperature	250°C
Carrier gas	He(99,999 %), 10psi(≈7mL/min)

표 2. 트라이메틸아민 전처리 분석기기 및 분석조건

알 상층부 기체층으로 트라이메틸아민이 용출되면 이를 가스크로마토그래피(GC/FID)에 주입하여 분석하였으며, 세부 분석조건은 표 2에 제시한다.

2.3 황화합물

황화합물 분석을 위하여 펌프 내장형의 진공흡인 상자(Odor design, Korea)와 polyester aluminum bag(5L, 10L, Top trading, Korea)을 이용하여 악취 시료를 채취하였고 황화합물 측정에 사용한 polyester aluminum bag은 측정 전 고순도 질소(99,999%)로 3회 이상 세척하고 냄새의 유무와 누출 여부를 확인하였으며, 현장시료로 1회 이상 채우고 배기한 후 1L/min으로 5분 이내에 시료를 채취한다. 시료 채취가 완료된 polyester aluminum bag은 상온(15~25°C)을 유지하고 직사광선을 피하여 보관 및 운반한다.

황화합물은 Thermal Desorber(Unity/Air Server, Markes, U.S.A)를 이용하여 농축하였으며, 농축된 시료는 황 화합물에 선택성이 좋은 펄스불꽃광도검출기(PFPD)가 설치된 GC(7890A, Agilent, U.S.A)를 사용하여 분석하였으며, 세부 분석조건은 표 3에 제시한다.

2.4 알데하이드류

알데하이드류 측정은 MFC(Mass Flow Controller)가 내장되어 있는 소형펌프(MP-Σ100, SIBATA, Japan)를 이용하여 1L/min으로 총 5L의 시료를 채취하고 알데하이드류 시료채취 매체는 폴리프로필렌 튜브에 고순도로 정제된 2,4-DNPH가 코팅되어 있는 2,4-DNPH 카트리지(TOP trading, korea)를 이용한다. 알데하이드류는 카보닐화합물과 2,4-DNPH(Dinitrophenylhydrazine)와의 반응에 의해 생성되는 DNPH 유도체를 분석하는 방법으로 측정 시 알데하이드류 뿐만 아니라 케톤과도 반응하여 안정한 유도체를 형성하는 2,4-DNPH 유도체화 방법을 이용하고 채취가 완료된 시료는 내·외부가 알루미늄으로 코팅되어 있는 용기에 개별 포장하여 용매추출 전까지 4°C 이하에서 냉장보관하였으며, 알데하이드 추출시 acetonitrile 5mL를 카트리지 상부에 주입하여 추출한다.

알데하이드류 분석은 카보닐화합물과 DNPH의 반응에 의해 생성된 DNPH 유도체를 360nm의 파장에서 고성능액체크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 분석하였으며, 세부 분석조건은 표 4에 제시한다.

구분	분석기기 사양 및 분석조건
Thermal desorber	Unity/Air Server, Markes, U.S.A
GC	7890A, Agilent, U.S.A
Detector	PFPD
Column	Supelco SPB-1(30m×0.32mm×4μm)
Column temperature	70°C(3min)→10°C/min→150°C(1min)
Injector temperature	80°C
Detector temperature	250°C
Carrier gas	He(99.999%), 10psi

표 3. 황화합물 분석조건

구분	분석기기 사양 및 분석조건
HPLC	1200series, Agilent, U.S.A
Detector	UV/Vis, 360nm
Column	Zorbox C ₁₈ (4.6mm×250mm×3μm)
Mobile phases	Water : Acetonitrile(40:60(0min→3min), (0:100(3min→12min))
Analysis time	12min
Injection volume	5μl
Column temperature	25°C
Flow rate	1.5mL/min

표 4. 알데하이드류 분석조건

2.5 휘발성유기화합물류

휘발성유기화합물 분석을 위하여 MFC(Mass Flow Controller)가 내장되어 있는 소형펌프(MP-Σ30, SIBATA, Japan)를 이용하여 0.2L/min으로 총 1L의 약취 시료를 채취한다.

○ Tenax-TA 흡착제가 200mg 이상 충전 되어 있는 Tenax-TA 흡착튜브(Supelco, U.S.A)를 이용한다. Tenax-TA 흡착튜브는 길이가 9cm, 외경이 1/4 inch인 스테인레스 재질이며, 시료 채취 전 APK 1200 tube conditioner(KNR, Korea)로 260°C에서 30분, 300°C에서 30분, 320°C에서 20분 동안 200mL/min의 질소가스(N₂)로 퍼지(purge)한다.

시료 채취가 완료된 Tenax-TA 흡착튜브는 4°C

이하에서 냉장보관 하였으며, 분석기기 사양 및 세부 분석조건은 표 5에 제시한다.

2.6 지방산류

지방산류 분석을 위하여 수산화나트륨(NaOH) 0.4g을 증류수에 녹여 100mL로 하여 0.1N NaOH 수용액 40mL를 2개의 임핀저에 20mL씩 나누어 담고 직렬로 연결 한 후 5분간 2L/min으로 10L의 약취 시료를 채취하고 채취가 완료된 시료는 분석 전까지 상온 보관 및 운반한다. 지방산류 분석은 분석용 시료용액을 넣은 바이알에 NaCl 2.3g 넣은 후 2% 황산(H₂SO₄) 1mL를 가하고 충분히 섞은 후 전처리 장비인 Headspace (TurboMatrix 40, PerkinElmer, U.S.A)를 이용

구분	분석기기 사양 및 분석조건
Thermal Desorber	Unity/Air 2 Server, Markes, U.S.A
GC/MSD	7890A/5973MS, Agilent, U.S.A
Column	DB-1(60m×0.25μm i.d×1μm)
Column Flow	1mL/분, He
Oven Temp.	40°C(5분)→10°C/분→200°C(5분)
MS Temp.(Ion source)	230°C
Inlet line temp.	200°C

표 5. 휘발성유기화합물류 분석조건

구분	분석기기 사양 및 분석조건
Headspace	TurboMatrix 40, Perkinelmer, U.S.A
Oven temp.	90°C
Needle temp.	150°C
GC	Clarus 600, Perkinelmer, U.S.A
Detector	FID
Column	Elite-WAX(30m×0.53mm×0.5μm)
Column temperature	40°C(5min)→10°C/min→80°C(10min)→10°C/min→180°C(5min)
Injector temperature	150°C
Detector temperature	250°C
Carrier gas	He(99.999 %), 20psi

표 6. 지방산류 분석조건

하여 shaking(90°C, 20분) 후 바이알 상층부 기체 층으로 지방산이 용출되면 이를 가스크로마토그래 피(GC/FID)로 주입하여 분석한다. 세부 분석조건 은 표 6에 제시한다.

3. 축산냄새 측정결과

3.1 양돈(비육사)시설의 복합악취

비육사에서 발생하는 복합악취 농도의 평균은 435배, 최저값은 100배, 최대 14,422배로 조사된다.

구분	데이터 수	복합악취(배)			
		산술평균	최소값	중	최대값
비육사	72	944	100	300	14,422

표 7. 양돈시설(비육사)의 복합악취 측정결과

3.2 양돈(비육사)시설의 지정악취물질

양돈시설의 비육사에서 측정한 지정악취물질 농도의 기하평균, 산술평균 및 최대값 등의 분석결과 는 표 8에 나타냈다.

비육사에서 발생하는 주요 지정악취물질 농도를 살펴보면 암모니아 농도의 중간값이 6,630ppb로 가장 높으며, 황화수소 58,56ppb, 아세트알데하이 드 22,11ppb 순으로 조사되었다.

암모니아 농도의 최대값은 83,146ppb로서 원치 형태의 톱밥 돈사에서 측정되었으며 해당 시설의 황화수소 농도 또한 374,3ppb로 비교적 높게 나타 났으며 미생물 급이가 이루어지는 원치 형태의 톱 밥 돈사의 경우에도 암모니아 농도가 68,251ppb로 높게 검출되었으며 해당 시설의 황화수소 농도는

구분	데이터 수	지정약취물질 농도(ppb)			
		산술평균	최소값	중간값	최대값
암모니아	63	11,879	36	6,630	83,146
트라이메틸아민	63	14.69	0.00	7.39	93.00
황화수소	63	274.76	0.00	58.56	5,724.43
메틸메르캡탄	63	9.38	0.00	2.67	94.82
다이메틸설파이드	63	7.19	0.00	1.01	68.02
다이메틸다이설파이드	63	0.89	0.00	0.00	15.83
아세트알데하이드	63	25.16	3.57	22.11	80.02
프로피온알데하이드	63	1.76	0.00	0.00	9.44
뷰틸알데하이드	63	8.39	0.00	7.73	21.37
n-발레르알데하이드	63	0.21	0.00	0.00	5.46
i-발레르알데하이드	63	0.17	0.00	0.00	6.11
스타이렌	63	5.59	0.00	1.44	24.22
톨루엔	63	29.22	1.11	13.96	212.51
자일렌	63	12.72	0.00	8.52	81.25
메틸에틸케톤	63	9.31	0.00	4.34	99.42
메틸아이소뷰틸케톤	63	0.80	0.00	0.47	8.16
뷰틸아세테이트	63	0.77	0.00	0.00	20.39
i-뷰틸알코올	63	0.93	0.00	0.00	9.30
프로피온산	63	27.45	0.00	0.00	428.76
n-뷰틸산	63	22.57	0.00	0.00	283.23
n-발레르산	63	46.77	0.00	0.00	475.78
i-발레르산	63	4.44	0.00	0.00	138.98

표 8. 비육사에 대한 지정약취물질 측정·분석 결과
* "0.00"은 미량(trace) 또는 불검출(not detected)을 나타냄

중간값 보다 작은 34.4ppb로 나타났다. 황화수소 농도의 최대값은 5,724.43ppb로서 미생물을 음용하고 살포하는 원치 형태의 톱밥 돈사에서 측정되었으며 이 시설은 시설의 노후화가 심하고 3~4개월 주기로 청소함에 따라 청결 상태가 매우 불량한 것으로 조사된다. 지정약취물질 중 4종 지방산에 대한 복합약취 농도의 중간값은 0.00ppb로 조사되었으나 일부 시설의 경우 프로피온산 428.76ppb, n-뷰틸산 283.23ppb, n-발레르산 475.78ppb 등의 최대값을 나타냈다.

4. 마치면서

약취 측정·분석을 위한 현장 방문 시 가축에 대한 질병에 대한 우려에 따른 외부인 출입 기피로 약취발생 현장에서의 측정·분석이 기회가 적고 외부인 출입에 따라 가축의 소음이나 스트레스를 받을 수 있으므로 출입 기피현상 또한 많다. 제조업의 경우 환경오염원에 대한 IN-OUT 관계가 명확하게 구분되나 축산시설의 경우에는 명확하지 못하다.

축산냄새는 생물과 관련이 있어 매우 유동적인 부분이 많이 작용하며, 생물인 관계로 온도, 습도, 바람, 강우, 강설 등 자연조건(기상여건)에 따라 약취발생이 변화가 심하다. 온도 및 습도에 민감한 가

축을 사육함에 따라 계절별 사육 방식이 다르기 때문에 측정 시 오차가 발생한다. (여름철 : 개방운영, 봄·가을 : 부분개방운영, 겨울철 : 밀폐운영) 축사 내부에서 악취 측정·분석이 장비의 설치에 따른 동물의 반응에 따라 농도차이가 많이 발생하는 등 구조적으로 열악하고 어렵다. 뿐만 아니라 동물의 극한 반응으로 안전상 위험한 경우가 종종 발생한다. 습도가 높은 축사의 경우 내부에서 측정된(포집한) 악취가 용기 내부에서 습도에 의해 수용성 악취가 반응하여 분석시 낮은 결과를 나타내는 경향이 있다. 축산시설은 면오염원의 특징이 강하므로 일정 공간에서 악취 포집시 실제 발생하는 악취농도보다 낮게 측정될 수 있다. 가축의 밀집도 및 분뇨의 적체량에 따라 악취 농도가 크게 차이를 보이기 때문에

측정 시 고려할 필요가 있으며, 경제성 관계로 사육 일령을 단축시키면서 사육밀도를 높이고 가축의 생활환경이 열악하고 환경오염이 심해져 악취의 농도가 상이한 경우가 발생한다. 사육시설의 표준화가 되지 않고 시설이 균일하지 않아 악취의 악취측정에 대한 적용이 획일적이지 못하여 측정지점, 측정위치, 거리, 높이 등의 적용에 대해 불명확하다. 동물의 질병의 유무나 건강상태에 따라 악취의 측정분석 결과의 차이가 많이 발생한다. 동물의 건강상태가 양호하지 못할 경우에는 소화율이 좋지 못해 배설물의 양이 많아지던지 배설물 상태가 좋지 못해 악취가 다량 발생하여 동물에 영향을 주고 이에 따라 동물의 건강상태가 악화되는 악순환상태가 되어 악취의 농도에 대해 영향을 미치는 경우가 발생한다.