



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

제주지역 양돈시설 발생 악취물질의
특성 및 저감효과 연구

濟州大學校 大學院

化 學 科

宋 政 旻

2014年 2月

제주지역 양돈시설 발생 악취물질의 특성 및 저감효과 연구

指導教授 姜昌禧

宋政旼

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2014年 2月

宋政旼의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 鄭真高
委員 金仁煥
委員 高漢鍾
委員 卞鍾勳
委員 姜昌禧

濟州大學校 大學院

2014年 2月



**Characteristics and Removal Effect of Odorous
Compounds Produced from Swine Facilities
in Jeju Island**

**Jung-Min Song
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)**

**A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Doctor of Philosophy**

2014. 2.

This thesis has been examined and approved.

Duk Sang Jung
Im Whan Kim
Han Jong Ko
Jong Chul Byun
Chang Hee Kang

.....
Date

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY**



목 차

List of Tables	iv
List of Figures	vii
ABSTRACT	xi
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	5
1. 악취의 정의	5
2. 악취물질의 종류와 특성	5
3. 악취의 영향	10
4. 악취의 주요 발생원	11
5. 축산악취의 특성	12
1) 축산악취	12
2) 축산악취의 생성	13
3) 축산악취의 발생원인	13
4) 축산악취의 저감기술	13
5) 축산악취 저감 첨가제	17
III. 연구방법	21
1. 시료 채취 및 기기	21
1) 시료 채취	21
2) 측정 기기	22
2. 입자상 물질과 악취물질 분석	25
1) 입자상 물질 채취 및 분석	25
2) 암모니아 채취 및 분석	25
3) 황화합물 채취 및 분석	26
4) 트리메틸아민 채취 및 분석	27
5) 알데하이드화합물 채취 및 분석	29

6) 휘발성유기화합물 채취 및 분석	30
7) 휘발성 지방산 채취 및 분석	32
8) 분석 데이터 신뢰도 평가	33
IV. 결과 및 고찰	35
1. 돈사 유형별 입자상 물질과 악취물질 농도	35
1) 입자상 물질 농도	35
2) 암모니아 농도	40
3) 황화합물 농도	43
4) 트리메틸아민 농도	48
5) 알데하이드화합물 농도	50
6) 휘발성유기화합물 농도	56
7) 휘발성 지방산 농도	64
8) 돈사 환기 및 분뇨 수거방식별 악취 농도 비교	70
9) 악취 원인물질 기여도	73
10) 입자상 물질과 악취성분들 간 상관성	79
2. 급이용 악취저감제 효능 조사	86
1) 급이용 악취저감제 선정	86
2) 악취 시료 채취	87
3) 암모니아 악취저감 효능 평가	88
4) 황화합물 악취저감 효능 평가	92
3. 살포용 악취저감제 효능 조사	106
1) 살포용 악취저감제 선정	106
2) 악취 시료 채취	106
3) 암모니아 악취저감 효능 평가	107
4) 황화합물 악취저감 효능 평가	110
4. 악취 저감시설 효율 조사	117
1) 악취 저감시설 선정	117
2) 악취 시료 채취	117
3) 악취 저감시설 효율 평가	118

V. 결 론	123
VI. 참고문헌	125

List of Tables

Table 1. Odor characteristics by major substances.	7
Table 2. Threshold limit values of 22 designated odorous substances.	8
Table 3. Limit values of odor emission standard of odorous compounds.	9
Table 4. Class and summary of odor control techniques.	15
Table 5. Characteristics of odor removal systems in livestock industry.	16
Table 6. Types of four swine facilities selected for the study.	21
Table 7. Instrumental conditions for the analysis of sulfur compounds.	27
Table 8. Instrumental conditions for the analysis of trimethylamine.	28
Table 9. Instrumental conditions for the analysis of aldehyde compounds.	30
Table 10. Instrumental conditions for the analysis of volatile organic compounds.	31
Table 11. Instrumental conditions for the analysis of volatile fatty acids.	33
Table 12. Method detection limit (MDL) and coefficient of variation (CV) for the analysis of odorous compounds (n=7).	34
Table 13. Seasonal mass concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of particulate matter in four swine facilities.	37
Table 14. Seasonal concentrations ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) of ammonia in four swine facilities.	42
Table 15. Seasonal concentrations (nmol/mol) of sulfur compounds in four swine facilities.	45
Table 16. Seasonal concentrations (nmol/mol) of trimethylamine in four swine facilities.	49
Table 17. Seasonal concentrations (nmol/mol) of aldehyde compounds in four swine facilities.	53
Table 18. Seasonal concentrations (nmol/mol) of VOCs in four swine facilities.	60

Table 19. Seasonal concentrations (nmol/mol) of volatile fatty acids in four swine facilities.	67
Table 20. Concentrations and their ratios of odorous compounds in accordance with the ventilation system.	71
Table 21. Concentrations and their ratios of odorous compounds in accordance with the manure treatment system.	72
Table 22. Odor quotient (OQ) and sum of odor quotient (SOQ) of 22 designated odorous compounds in four swine facilities.	76
Table 23. Odor contribution (%) of 22 designated odorous compounds in four swine facilities.	77
Table 24. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with enclosed ventilation system.	82
Table 25. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with winch-curtain system.	83
Table 26. Cross correlation between the odorous compounds in the swine facilities equipped with scraper manure treatment system.	84
Table 27. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with slurry manure treatment system.	85
Table 28. Specification for the fed-type odor reducing agents.	86
Table 29. Excretion quantities by farm animals.	87
Table 30. Weekly variation of ammonia concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	89
Table 31. Removal effect of ammonia by dosing with the fed-type odor reducing agent.	90
Table 32. Weekly variation of H ₂ S concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	94
Table 33. Weekly variation of CH ₃ SH concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	95

Table 34. Weekly variation of DMS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	96
Table 35. Weekly variation of DMDS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	97
Table 36. Removal effect of H ₂ S by dosing with the fed-type odor reducing agent.	102
Table 37. Removal effect of CH ₃ SH by dosing with the fed-type odor reducing agent.	103
Table 38. Removal effect of DMS by dosing with the fed-type odor reducing agent.	104
Table 39. Removal effect of DMDS by dosing with the fed-type odor reducing agent.	105
Table 40. Specification for the spray-type odor reducing agents.	106
Table 41. Daily removal effect of ammonia by dosing with the spray-type odor reducing agent.	109
Table 42. Daily removal effect of H ₂ S by dosing with the spray-type odor reducing agent.	114
Table 43. Daily removal effect of CH ₃ SH by dosing with the spray-type odor reducing agent.	115
Table 44. Daily removal effect of DMS by dosing with the spray-type odor reducing agent.	115
Table 45. Daily removal effect of DMDS by dosing with the spray-type odor reducing agent.	116
Table 46. Removal effect of the odorous compounds by microorganism removal system	119
Table 47. Removal effect of the odorous compounds by physical removal system.	120
Table 48. Concentrations of odorous compounds after applying microorganism removal system and physical removal system.	120

List of Figures

Figure 1. Photographs of four swine facilities selected for the study.	22
Figure 2. Dust mass concentration measurement in swine facilities.	25
Figure 3. Gas Chromatograph equipped with Flame Photometric Detector.	26
Figure 4. Gas Chromatograph equipped with Flame Thermionic Detector.	28
Figure 5. High Performance Liquid Chromatograph equipped with Photodiode Array Detector.	29
Figure 6. Gas Chromatograph equipped with Mass Selective Detector.	31
Figure 7. Gas Chromatograph equipped with Flame Ionization Detector.	32
Figure 8. Seasonal comparison of TSP mass concentrations in four swine facilities.	38
Figure 9. Seasonal comparison of PM ₁₀ mass concentrations in four swine facilities.	38
Figure 10. Seasonal comparison of PM _{2.5} mass concentrations in four swine facilities.	39
Figure 11. Seasonal comparison of PM ₁ mass concentrations in four swine facilities.	39
Figure 12. Seasonal comparison of ammonia (NH ₃) concentrations in four swine facilities.	42
Figure 13. Seasonal comparison of hydrogen sulfide (H ₂ S) concentrations in four swine facilities.	46
Figure 14. Seasonal comparison of methyl mercaptan (CH ₃ SH) concentrations in four swine facilities.	46
Figure 15. Seasonal comparison of dimethyl sulfide (DMS) concentrations in four swine facilities.	47
Figure 16. Seasonal comparison of dimethyl disulfide (DMDS) concentrations in four swine facilities.	47

Figure 17. Seasonal comparison of trimethylamine (TMA) concentrations in four swine facilities.	49
Figure 18. Seasonal comparison of acetaldehyde (ACHO) concentrations in four swine facilities.	54
Figure 19. Seasonal comparison of propionaldehyde (PCHO) concentrations in four swine facilities.	54
Figure 20. Seasonal comparison of <i>n</i> -butyraldehyde (<i>n</i> -BCHO) concentrations in four swine facilities.	55
Figure 21. Seasonal comparison of <i>iso</i> -valeraldehyde (<i>iso</i> -VCHO) concentrations in four swine facilities.	55
Figure 22. Seasonal comparison of <i>n</i> -valeraldehyde (<i>n</i> -VCHO) concentrations in four swine facilities.	56
Figure 23. Seasonal comparison of methyl ethyl ketone (MEK) concentrations in four swine facilities.	61
Figure 24. Seasonal comparison of <i>iso</i> -butyl alcohol (<i>iso</i> -BuAl) concentrations in four different type swine facilities.	61
Figure 25. Seasonal comparison of methyl iso-butyl ketone (MIBK) concentrations in four swine facilities.	62
Figure 26. Seasonal comparison of toluene concentrations in four swine facilities.	62
Figure 27. Seasonal comparison of butyl acetate (BuAc) concentrations in four swine facilities.	63
Figure 28. Seasonal comparison of styrene concentrations in four swine facilities.	63
Figure 29. Seasonal comparison of xylene concentrations in four swine facilities.	64
Figure 30. Seasonal comparison of propionic acid (PA) concentrations in four swine facilities.	68

Figure 31. Seasonal comparison of <i>n</i> -butyric acid (<i>n</i> -BA) concentrations in four swine facilities.	68
Figure 32. Seasonal comparison of <i>iso</i> -valeric acid (<i>iso</i> -VA) concentrations in four swine facilities.	69
Figure 33. Seasonal comparison of <i>n</i> -valeric acid (<i>n</i> -VA) concentrations in four swine facilities.	69
Figure 34. Comparison of odor contributions by 22 designated odorous compounds in four swine facilities.	78
Figure 35. Weekly variations of ammonia concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	91
Figure 36. Weekly variations of H ₂ S concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	98
Figure 37. Weekly variations of CH ₃ SH concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	99
Figure 38. Weekly variations of DMS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	100
Figure 39. Weekly variations of DMDS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.	101
Figure 40. Daily comparison of ammonia concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.	109
Figure 41. Daily comparison of H ₂ S concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.	112
Figure 42. Daily comparison of CH ₃ SH concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.	113
Figure 43. Daily comparison of DMS concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.	113
Figure 44. Daily comparison of DMDS concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.	114

Figure 45. Schematic diagram of microorganism and physical removal systems.	117
Figure 46. Removal effect comparison of the odorous compounds by microorganism removal system.	121
Figure 47. Removal effect comparison of the odorous compounds by physical removal system.	121
Figure 48. Concentration comparison of odorous compounds after applying microorganism removal system and physical removal system.	122

ABSTRACT

The 22 designated odorous compounds as well as particulate matters have been analyzed from four swine facilities in Jeju Island, in order to investigate the emission characteristics and odor contribution by different ventilation systems and manure treating types. From the study, the mass concentrations of TSP and PM₁₀ were high in the enclosed ventilation/slurry type swine facilities for winter time, meanwhile those of PM_{2.5} and PM₁ were high in the enclosed ventilation/scrapper type during winter season.

The concentrations of major odorous nitrogen compounds, i.e., NH₃ and TMA were high in the enclosed ventilation/scrapper type swine facilities for winter time. Not only the odorous sulfur compounds, i.e., CH₃SH, DMS, and DMDS, but also the volatile fatty acids, i.e., PA, *n*-BA, and *iso*-VA showed high concentrations in the enclosed ventilation/scrapper type swine facilities during winter time. However, the concentrations of H₂S and *n*-VA were high in the enclosed ventilation/slurry type swine facilities.

The concentrations of all aldehyde compounds, i.e., acetaldehyde, propion-aldehyde, butyraldehyde, *n*-valeraldehyde, and *iso*-valeraldehyde were lower than the limit values of odor emission standard in all swine facilities. Furthermore, VOCs showed lower concentrations than the limit values of odor threshold as well as odor emission standard in all swine facilities.

Based on study of the manure treatment system, the concentrations of odorous nitrogen and sulfur compounds were high in slurry type swine facilities. However, the concentrations of volatile fatty acids (VFAs) were relatively high in the scrapper type swine facilities.

The odor quotient (OQ) of *n*-BA was the highest among the odorous compounds, whereby the odor contributions by volatile fatty acids were high in all swine facilities. Consequently, the volatile fatty acids might be

considered as the major odor causing compounds to be controlled. In addition, the sum of odor quotient (SOQ) showed high values in the enclosed ventilation/scrapper type swine facilities.

From the dosing test of the fed-type odor reducing agents, the probiotics/anticoagulant mixture agents showed high removal effect as 68.9% for NH_3 , but the probiotics/amino acid mixture agents were relatively suitable as the range of 52.5~78.5% of removal effect for the odorous sulfur compounds. On the other hand, for the spray-type odor reducing agents, the probiotics/extractant mixture agents showed high removal effect for both ammonia and odorous sulfur compounds. Meanwhile, the microorganism removal system was useful for reducing the odorous sulfur compounds, and physical removal system was suitable for the removal of nitrogen compounds.

I. 서론

제주도는 천혜의 자연경관과 청정한 대기질을 유지하고 있는 관광지이다. 그러나 중산간 지역을 중심으로 널리 분포하고 있는 양돈시설과 축산폐기물 처리 시설에서 발생하는 악취 때문에 심미적으로 나쁜 영향을 미치고 있어서 대기질 관리에 어려움을 겪고 있다. 악취물질은 기존의 대기오염물질과는 달리 직접적으로 주민들에게 피해를 주고 있어서 최근 심각한 대기오염 문제로 인식되고 있고, 민원 발생의 원인으로 부각되고 있다(오영숙 등, 2006).

우리나라의 양돈산업 현황을 보면, 돼지사육농가가 2005년 12,290 가구에서 2012년 6,040 가구로 49%가 감소하였다. 그러나 돼지 사육두수는 2005년 8,962천 두에서 2012년에는 9,916천 두로 늘어났고, 가구당 사육두수는 729두에서 1,642두로 44%나 증가한 것으로 조사되고 있다. 이러한 추세는 우리나라 축산업이 소규모에서 대규모화, 기업화, 전업화로 전환되어가고 있음을 의미한다.

제주지역 돼지 사육 농가는 2013년 6월 현재 총 306 가구 정도이며, 돼지 사육 두수는 538,000여 마리로 가구 당 사육 두수가 1,758 마리 정도이다. 이 사육 두수는 우리나라 전체의 가구 당 사육 두수보다 훨씬 높은 비율이다. 이러한 이유로 발생하는 양돈분뇨 역시 크게 증가하여 1일 약 2,744톤 가량의 양돈분뇨가 발생하는 것으로 추정되고 있다(통계청, 2013). 이처럼 양돈분뇨는 제주지역 전체 가축분뇨 발생량의 대부분을 차지하고 있고, 특히 한정된 공간에 밀집된 형태를 띠고 있어서 악취로 인한 민원이 빈번히 발생되고 있다. 이러한 이유로 도내에서 발생하는 악취관련 민원 역시 2006년에 46건에서 2011년에는 92건으로 지속적으로 증가하는 추세를 나타내고 있다(환경부, 2012).

악취는 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주며, 그 종류에 따라 발생기원이 다르다. 또한 발생량을 어느 정도 저감시키더라도 극미량만으로 취기를 유발시키기 때문에 이에 대한 대책과 방지에 많은 어려움을 겪고 있다. 사람의 후각 감각은 개인별로 다르기 때문에 악취의 질과 강도를 감지하는 정도는 큰 차이를 보인다. 따라서 관능법에 의해 그 정도를 평가하는 것은 한계가 있다. 특히 돈사 내에서 발생하는 악취물질의 경우, 노출 정

도에 따라 인체에 정신적, 생리적 스트레스를 유발시켜 메스꺼움, 두통, 식욕감퇴, 호흡곤란, 알레르기 현상 등의 자각 증상을 나타내기도 한다(전종길 등, 2004; 양성봉 등, 1998; Yasuhara *et al.*, 1984).

환경부에서는 이러한 악취물질들의 체계적인 관리를 위해 2005년 2월에 악취방지법을 제정하였다. 그리고 지속적으로 악취 지정물질을 확대하고 있으며, 2013년 현재 총 22 가지 물질을 지정악취물질에 포함시켜 기준에 따라 규제하고 있다.

양돈장에서 발생하는 악취는 돼지의 성장단계에 따라 분만돈이 31%, 모돈이 23%로 가장 심한 악취를 발생하는 것으로 조사되고 있다. 또 악취 발생은 사육시설과 분뇨처리 방식에 따라 차이가 있으며, 슬러리 처리가 약 40% 정도로 가장 높은 비중을 차지하고 있다(장영기 등, 2004). 또한 악취 발생 정도는 계절별로 차이를 보인다. 일반적으로 외부 기온이 낮은 동절기에는 실내온도 유지를 위해 환기를 최소화시키기 때문에 노출기준을 초과하는 경우가 많으며, 이러한 과대노출은 작업자에게도 직접적인 피해를 줄 수 있다(Coleman *et al.*, 1991; Nordstrom and McQuitty, 1976).

양돈장에서의 가장 대표적인 악취 물질은 돈사 내의 사료와 돼지 배설물의 부패로 발생되고 있다. 그리고 주로 암모니아, 휘발성 지방산, 황화합물, 트리메틸아민과 같은 저급아민류 등이 악취의 원인 물질로 알려져 있다(Blanes-Vidal *et al.*, 2009; Schiffman *et al.*, 2001; Mackie *et al.*, 1998; Schaefer, 1997; Zahn *et al.*, 1997; Schenk and Wehrmann, 1979). 대체적으로 양돈 분뇨에서 발생하는 악취 유발 물질은 총 168종 정도가 알려져 있고, 이 중 30여 종은 0.001 mg m^{-3} 이하의 미량으로도 최소감지농도를 나타낸다(O'Neill and Phillips, 1992).

특히 돈사 작업장에서 가장 대표적인 악취물질은 암모니아와 황화수소이다. 이들 두 물질의 발생량은 다른 축사 작업장에 비해 돈사에서 상대적으로 높은 경향을 보인다. 일반적으로 돈사 내부에서는 암모니아가 5.7 ppmv 정도이며, 다음으로는 황화수소가 0.9 ppmv 정도로 높은 농도를 나타낸다. 그러나 부지 경계선에서는 이들 두 성분의 농도가 각각 2.5, 0.038 ppmv 정도로 암모니아는 약 56%, 황화수소는 약 96% 정도 감소하는 것으로 나타나고 있다(윤덕훈 등, 2009; 유용희 등, 2005).

이처럼 돈사에서 발생하는 악취는 심미적으로는 물론 직접적으로 인체에 피

해를 주기 때문에 적극적인 저감 대책이 필요하다. 악취를 저감하기 위해서는 축산분뇨의 악취발생 근원 물질인 유기물질화합물이 혐기 상태로 전환되는 것을 방지해야 한다. 일반적으로 유기물질은 혐기성 분해 시에 악취발생이 심해지기 때문에 악취발생을 줄이기 위해서는 이를 호기성 분해로 전환시킬 필요가 있다. 현재 국내에서도 이에 필요한 다양한 방법들이 개발되고 있으며 일부는 현장에서 유용하게 활용되고 있다.

현재 현장에서 적용되는 악취 저감방법에는 흡착, 응축, 흡수, 소각, 생물탈취, 마스크링 방법 등이 있다. 이 중 흡착, 응축, 마스크링 처리방식은 비교적 처리비용은 높지만 효율은 그리 우수하지 않은 것으로 알려지고 있다. 따라서 이 방법은 전처리 혹은 후처리 공정에서의 악취처리에만 부분적으로 적용되고 있다. 또 흡수 방식은 약품을 이용한 화학반응에 의해 악취를 제거하기 때문에 약품비와 생성물 재처리 비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 이처럼 악취는 다양한 방법으로 저감시킬 수 있으나 대부분 처리비용이 너무 높거나 효율이 떨어지는 문제점을 안고 있으며, 농가에서 쉽게 이용하기에는 아직 부족한 점이 많다. 그러나 미생물을 이용하는 생물학적 탈취방법의 경우, 상대적으로 높은 탈취 효율과 경제성을 동시에 갖고 있어서 실질적으로 많은 농가들이 관심을 나타내고 있다(이종국, 2011).

국내에서 유통되고 있는 생물학적 탈취제는 토양을 개선시키고 퇴비화를 촉진시켜 악취를 줄이는 방법을 적용하고 있다. 그리고 그 종류는 크게 무기물제제와 미생물제제 두 가지로 구분된다. 미생물제제는 다시 광합성 균제제, 일반미생물제제, 효소, 미생물의 복합제 등으로 구분된다. 또 이와는 별도로 효소제, 활성탄, 목초액, 키토산, 해초, 과일추출물 등을 이용하는 방법도 부분적으로 활용되고 있다. 효소제의 경우 효소 특유의 기질 특이성을 갖고 있기 때문에 이를 적절히 이용할 경우 환경개선 목적에 부합하도록 활용이 가능하다. 특히 이러한 효소제는 가축의 생산성 향상을 꾀하면서 동시에 분뇨 양을 감소시키고, 또 환경오염물질 발생도 억제할 수 있기 때문에 비교적 많이 이용되고 있다(월간축산, 2006).

이처럼 미생물제제는 적절히 잘 이용할 경우 여러모로 유효한 장점을 지닌다. 그러나 제품에 대한 이해부족이나 과신으로 인해 피해를 보는 농가도 종종 발생하고 있다. 특히 최근 사료 관리법 개정으로 약사에 의한 감시를 받지 않고도 보

조 사료인 생균제로 등록이 가능해 지면서 다소의 문제점들이 노출되고 있다. 검증되지 않은 일부 유사품들이 농가에 소개되고 있고, 이로 인해 미생물제제에 대한 혼란과 오해가 발생하고 있다. 그리고 이로 인해 이들 미생물제제에 대한 불신도 나타나고 있다. 그러나 이러한 문제 제품들은 대부분 전혀 검증되지 않은 수입품이거나 보조사료로 등록되지 않은 불법 제품들이 주류를 이루고 있다. 최근 많은 양돈농가들이 악취저감용 축산환경개선제를 사용하면서 수요 증가와 각 시·군의 지원에 편승해 여러 생산업체가 다양한 환경개선제 제조에 나서고 있다. 하지만 양돈농가는 그 종류와 효과를 자체적으로 검증할 수 없기 때문에 제품 선택에 어려움을 겪고, 오히려 생산비 증가만 야기되는 문제점들이 발생하고 있다(최정은, 2009; 이은영, 2008).

우리나라 양돈농가에서 채택하고 있는 축사형태는 외부와 차단된 밀폐형 돈사와 외부에 노출된 원치커튼형 돈사가 대부분이다. 또 분뇨 수거방식에 따라 분과 뇨가 혼합된 슬러리형, 분과 뇨를 분리하여 처리하는 스크레퍼형, 슬러리와 스크레퍼형이 혼합된 형태 등으로 구분된다. 이처럼 돈사형태와 분뇨 수거방식이 비교적 복잡한 구조이고, 악취성분의 발생량도 각각 다르기 때문에 악취 저감을 위한 처리방법을 확립하는 데에는 많은 어려움이 따르고 있다(송정민, 2013). 따라서 적절한 악취 저감을 위해 축사형태와 분뇨수거방식에 따라 악취의 발생량을 상호 비교해 보는 것은 의미가 있다.

본 연구에서는 제주지역 양돈시설에서 악취시료를 채취하여 환경부 악취방지법 상에서 규제되고 있는 22종 지정악취물질들을 분석하여 축사형태와 분뇨수거방식에 따른 양돈시설별 주요 악취유발물질의 발생 특성을 조사하였다. 그리고 현재 제주도 양돈 농장현장에서 많이 사용되고 있는 악취저감제를 선정하여 그 효능을 비교함으로써 원형규모에서의 저감효과를 비교 평가하였다. 그리고 이러한 연구를 통해 양돈장에서 발생하는 악취물질을 효율적으로 저감하고 관리하는데 필요한 정보를 제공하고, 실효적인 악취 관리방안을 수립하는데 기초자료로 활용하기 위한 목적으로 연구를 수행되었다. 이러한 연구 결과는 제주지역에서 채택하고 있는 여러 돈사 유형에 따라 적절한 악취 관리방안을 수립하기 위한 자료로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

II. 이론적 고찰

1. 악취의 정의

악취란 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 그 밖에 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 주로 인체 위해정보다는 정신적·심리적 피해를 끼치는 감각오염의 한 형태이다(환경부, 2008). 악취는 발생물질의 종류와 배출원이 다양하고, 여러 물질이 복합적으로 작용하기 때문에 생활환경과 사람의 심리상태에 따라서 오염도에 대한 인식이 달라진다. 그리고 다른 대기오염물질과 달리 효과적인 발생원 관리를 위해서는 악취의 특성을 파악하고, 이에 적절한 방법으로 오염원을 관리하는 것이 중요하다.

악취를 유발하는 물질의 종류는 매우 다양하며 일본에서 조사한 결과에 따르면 주요 물질만도 1,000 여종에 이른다(조덕희, 2006). 냄새는 물질에 따라 차이가 있으나 이 중 일부가 악취로 인식되고 있으며, 계란, 생선 등이 썩는 것과 같은 부패성 냄새, 암모니아성 냄새, 땀 냄새, 강한 자극을 주는 냄새 등으로 구분할 수 있다.

2. 악취물질의 종류와 특성

일반적으로 악취는 특정 몇 가지보다는 여러 성분들이 복합된 형태의 냄새이다. 이처럼 여러 성분이 혼합된 냄새의 세기는 복합작용이 있기 때문에 몇 가지 단일 성분을 합친 것과는 다른 특성을 나타낸다. 악취 정도는 물질들 간에 서로 상승작용, 상가작용, 상쇄작용 등을 유발하며, 여러 성분들 중 일부가 악취로 인식된다. 악취를 유발하는 주요 화합물은 지방산류, 황화합물, 알데하이드류, 아민류 등이 있고, 산소, 황, 질소와 같은 헤테로원자를 포함한 유기화합물로 그 주요 특징을 요약하면 Table 1과 같다.

악취에 대한 반응은 심리적 요인, 습관, 연령, 성별, 건강상태, 적응정도에 따라 각기 다르게 나타난다. 특히 생소한 냄새는 익숙한 냄새에 비해 쉽게 감지되

고 불쾌감을 유발한다. 또 한 종류의 냄새에 오래 노출되어 익숙하게 되면 농도 변화에 더 민감하게 되고, 두 종류 이상의 물질이 혼합되면 악취강도의 상승, 상쇄, 중화 등의 작용에 의해 냄새의 특성도 변하게 된다. 이러한 냄새의 유발과 관련된 물리적 인자로는 휘발성, 증기압, 용해도, 기온, 습도 등을 들 수 있다.

또한 냄새는 개인별, 지역별, 생활수준별 특성이나 사회·문화적 환경에 따라 특정 냄새를 악취로 인식하기도 한다. 악취의 느낌을 나타내는 최소감지농도(Threshold limit value)는 물질에 따라 10배 이상의 차이가 날 수도 있다. 이러한 악취물질 중에서 지정악취물질 22종에 대한 최소감지농도를 Table 2에 제시하였다. 물질에 대한 후각반응이나 불쾌감을 느끼는 정도는 개인별로 차이가 있다. 그리고 냄새 감지 빈도에 따라 순간적으로는 좋은 냄새로 인식되더라도 장기적으로 노출되면 악취로 인식될 수도 있다. 이처럼 냄새를 감지하고 이를 인식하는 정도에는 개인차가 있기 때문에 단순히 농도만으로 악취오염도를 나타내는 데는 한계가 있다.

우리나라에서는 이러한 악취물질에 대해 악취방지법을 제정하여 관리하고 있다. 악취방지법에서는 악취물질을 암모니아, 황화합물, 트리메틸아민, 휘발성 지방산, 휘발성 유기화합물, 알데하이드화합물 등 6개 그룹으로 분류(2013년 기준)하고 있다. 그리고 성분별로 모두 22종의 물질을 지정악취물질로 정하여 관리하고 있다(환경부, 2007). 이러한 지정악취물질의 종류와 배출허용기준을 요약하면 Table 3과 같다.

Table 1. Odor characteristics by major substances.

Compound	Odor characteristic	Substance
N-Class	sharp pungent	Ammonia (NH ₃) Ethyl amine (CH ₃ CH ₂ NH ₂)
	ammonical, fishy	Methyl amine (CH ₃ NH ₂) Trimethylamine [(CH ₃) ₃ N]
S-Class	rotten eggs	Hydrogen sulfide (H ₂ S)
	decayed cabbage, sulfidy	Methyl mercaptan (CH ₃ SH)
	decayed vegetables	Dimethyl sulfide [(CH ₃) ₂ S]
	vegetable sulfide putrid, garlic	Dimethyl disulfide (CH ₃ SSCH ₃)
Carbonyl	pungent fruity	Acetaldehyde (CH ₃ CHO) Propionaldehyde (CH ₃ CH ₂ CHO) <i>n</i> -Butyraldehyde [CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO] <i>iso</i> -Butyraldehyde [(CH ₃) ₂ CHCHO] <i>n</i> -Valeraldehyde [CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO] <i>iso</i> -Valeraldehyde [(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO]
	pungent thinner	Ethyl acetate (CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅) Methyl <i>iso</i> -butyl ketone [CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂]
Hydrocarbon	solvent, rubber	Toluene (C ₆ H ₅ CH ₃) Styrene (C ₆ H ₅ CH=CH ₂) Xylene [C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂]
Fatty acid	irritant, pungent	Propionic acid (CH ₃ CH ₂ COOH)
	sweaty rancid, irritant	<i>n</i> -Butyric acid [CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH]
	wet shoes	<i>n</i> -Valeric acid [CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH] <i>iso</i> -Valeric acid [(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH]
Halogen	pungent	Cl ₂ , F ₂

Table 2. Threshold limit values of 22 designated odorous substances.

Compound	Substance	TLV (ppm)
Nitrogen compound	Ammonia	0.1
	Trimethylamine	0.000032
Sulfur compound	Hydrogen sulfide	0.00041
	Methyl mercaptan	0.00007
	Dimethyl sulfide	0.003
	Dimethyl disulfide	0.0022
Aldehyde compound	Acetaldehyde	0.0015
	Propionaldehyde	0.001
	Butyraldehyde	0.00067
	<i>n</i> -Valeraldehyde	0.00041
	<i>iso</i> -Valeraldehyde	0.0001
Volatile organic compound	Styrene	0.035
	Toluene	0.33
	Xylene	0.16*
	Methyl ethyl ketone	0.44
	Methyl iso-butyl ketone	0.17
	Butyl acetate	0.016
	<i>iso</i> -Butyl alcohol	0.011
Volatile Fatty acid	Propionic acid	0.0057
	<i>n</i> -Butyric acid	0.00019
	<i>n</i> -Valeric acid	0.000037
	<i>iso</i> -Valeric acid	0.000078

* - Xylene의 경우 *o*-, *m*-, *p*-값을 산술평균한 값.

- *o*-Xylene : 0.38 ppm, *m*-Xylene : 0.041 ppm, *p*-Xylene : 0.058 ppm.

Table 3. Limit values of odor emission standard of odorous compounds.

Compound	Concentration (ppm)		
	General standard		Strict standard (Industrial area)
	Residential area	Industrial area	
1 Ammonia	1	2	1 ~ 2
2 Trimethylamine	0.005	0.02	0.005 ~ 0.02
3 Hydrogen sulfide	0.02	0.06	0.02 ~ 0.06
4 Methyl mercaptan	0.002	0.004	0.002 ~ 0.004
5 Dimethyl sulfide	0.01	0.05	0.01 ~ 0.05
6 Dimethyl disulfide	0.009	0.03	0.009 ~ 0.03
7 Acetaldehyde	0.05	0.1	0.05 ~ 0.1
8 Propionaldehyde	0.05	0.1	0.05 ~ 0.1
9 Butyraldehyde	0.029	0.1	0.029 ~ 0.1
10 <i>n</i> -Valeraldehyde	0.009	0.02	0.009 ~ 0.02
11 <i>iso</i> -Valeraldehyde	0.003	0.006	0.003 ~ 0.006
12 Styrene	0.4	0.8	0.4 ~ 0.8
13 Toluene	10	30	10 ~ 30
14 Xylene	1	2	1 ~ 2
15 Methyl ethyl ketone	13	35	13 ~ 35
16 Methyl <i>iso</i> -butyl ketone	1	3	1 ~ 3
17 Butyl acetate	1	4	1 ~ 4
18 <i>iso</i> -butyl alcohol	0.9	4.0	0.9 ~ 4.0
19 Propionic acid	0.03	0.07	0.03 ~ 0.07
20 <i>n</i> -Butyric acid	0.001	0.002	0.001 ~ 0.002
21 <i>n</i> -Valeric acid	0.0009	0.002	0.0009 ~ 0.002
22 <i>iso</i> -Valeric acid	0.001	0.004	0.001 ~ 0.004

3. 악취의 영향

악취에 의한 생리학적인 영향은 호흡기, 순환기, 소화기, 후각기 계통 등으로 나눌 수 있다. 하지만 악취의 영향은 대부분 감각적이고 주관적이기 때문에 그 피해를 구체적으로 입증하기가 어렵다. 그리고 이러한 악취물질은 알레르기 반응을 촉진하거나 정신적 불안감에 의해 증상을 악화시키거나 또는 회복 저해를 야기할 수도 있다(환경부, 2007).

1) 호흡기 계통

좋은 냄새는 호흡의 깊이를 촉진시키나 불쾌한 냄새는 반사적으로 호흡을 멈추고 호흡리듬의 변화를 일으켜 호흡수와 호흡의 깊이를 감소시킨다. 이와 같은 악취의 호흡변화는 악취정보가 호흡 중추에 작용하기 때문에 나타난다. 개를 이용한 실험에서 악취물질은 후신경, 3차 신경, 후신경을 자극시켜 호흡변화를 일으키는 것으로 나타나고 있다.

2) 순환기 계통

좋은 냄새를 맡으면 깊은 호흡과 동시에 혈압 하강, 진정효과를 보이지만, 자극적인 냄새(악취)는 혈압 상승 등에 의한 정신적 불안을 일으키기도 한다.

3) 소화기 계통

후각은 미각과 밀접한 관계가 있으며 좋은 냄새는 식욕이 증가하지만, 악취는 위장활동을 억제하고 소화액의 분비를 저해하여 식욕감퇴, 수분섭취의 저하를 일으킬 수 있다.

4) 수면 장애

악취가 건강에 미치는 또 다른 영향으로 불면증과 정신불안을 들 수 있다. 장시간 불쾌한 냄새에 노출되면 안정감을 잃게 되고, 심한 경우에는 히스테리 상태가 되어 이상한 행동을 하는 등 정신적 작용으로 인한 영향이 크게 나타난다. 또한 불쾌한 냄새로 깊은 잠에서 깨어나면 다시 잠들기 어렵고, 약한 악취에도 수

면 방해가 나타날 수 있다. 그러나 어느 정도의 냄새에서 수면 방해가 일어나는지는 상황에 따라 일정하지 않다.

5) 두통, 구토감

불쾌한 냄새 때문에 두통이나 구토를 호소하는 경우는 상당히 많다. 그리고 방향성 물질에 장기간, 고농도로 노출되면 강한 불쾌감과 혐오감을 일으키게 된다. 그러나 이러한 심리적 영향은 대단히 주관적이며 불쾌 정도나 대상물질은 사람의 태도, 성격, 시간 등에 따라 달라진다.

6) 기타 영향

황화수소나 유기황화합물 등의 악취물질이 대기 중에 고농도로 존재하면 여러 가지 문제가 발생된다. 그리고 저농도 환경에서도 장기간 노출되는 경우에는 동·식물에 여러 가지 생리적 장애를 일으킬 수 있다. 또한 악취물질에 의해 금속의 부식, 고무의 열화, 구조물의 손상 등의 다양한 영향이 발생할 수 있으며, 이러한 영향은 악취보다는 물질의 물리·화학적 특성에 따른 영향으로 볼 수 있다.

4. 악취의 주요 발생원

1) 자연 발생원

악취는 자연적인 미생물의 단백질 분해 또는 물질 자체가 가지는 고유한 냄새 등으로 그 종류와 발생량이 다양한 것으로 알려져 있다. 예를 들어 황화수소의 자연발생량은 1~3억 톤, 암모니아는 37억 톤에 달하는 것으로 추정된다. 자연 발생량의 경우 발생량이 많더라도 넓은 지역에서 낮은 농도로 발생하기 때문에 악취를 느끼지 못하는 경우가 대부분이다. 그러나 국지적으로 악취가 발생하는 경우, 즉 하천 등에서 용존산소가 부족하여 혐기성분해가 일어날 때 발생하는 인돌(indol), 스카톨(skato), 황화수소(H_2S), 메탄(CH_4), 암모니아(NH_3) 등이 복합된 냄새는 악취로 느끼게 된다. 또 우물 등에서는 조류나 세균류에 의한 곰팡이 냄새가 나기도 한다.

2) 인위적 발생원

악취의 인위적 발생원으로는 축산시설, 사료·비료 제조, 음·식료품 제조, 화학, 섬유·피혁, 도장 등의 제조시설, 그리고 도축장, 쓰레기·폐수·분뇨 처리시설, 자동차정비시설 등의 일부 서비스업 등이 있다. 이러한 시설 외에도 자동차, 트럭 등의 이동오염원, 건설작업 현장, 쓰레기 집하장, 개인주택 등 많은 시설에서 악취가 발생된다. 이러한 악취는 주로 물질의 발효·부패에 따른 분해가스의 배출과 염소, 염화수소, VOCs 등 악취를 유발하는 화학물질의 누출, 물질의 불완전연소에 따른 소각가스 등에서 발생하는 경우가 많다. 그리고 이러한 발생원은 주변 주민들의 민원을 야기하는 원인이 되기도 한다.

발생원별 주요 악취물질은 축산시설, 분뇨·하수처리장, 사료공장, 펄프제조 등이 있고, 물질부패 시설에서는 주로 황화수소, 메틸머캅탄류 등이 발생된다. 또 합판제조, 도료제조, 인쇄·잉크제조, 도장시설 등 유기용제를 많이 사용하는 시설에서는 벤젠, 톨루엔, 스티렌, 자일렌 등의 탄화수소류와 알데하이드, 에스테르계 물질이 발생한다. 그리고 비료제조시설, 소각시설 등에서는 염소, 염화수소 등이, 식료품 제조시설에서는 아민류 등의 물질이 주로 배출된다.

5. 축산악취 특성

1) 축산악취

축산업에서 악취는 가장 시급히 해결해야 할 문제 중 하나이다. 축사에서 발생하는 악취는 주변 지역 사람들에게 불쾌감을 주어 축산업의 발전을 저해하고 있다. 축산악취는 주로 페놀, 인돌, 휘발성 지방산, 암모니아, 황화수소 및 머캅탄 같은 악취화합물이다. 또한 악취문제의 50%는 토양에 살포된 분뇨로부터 발생하고, 45%는 축사와 분뇨의 저장시설에서 발생한다(감동환 등, 2007).

축사 내부에서 발생하는 악취는 가축의 생산성 감소, 질병의 감염 발생은 물론 작업자의 건강에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 악취가 계속 발생하게 되면 거주자의 삶의 질이 떨어지기 때문에 돈사에서 방출되는 악취는 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 악취문제를 해소하기 위한 엄격한 환경규제가 지속적으로 강화되고 있다(Huang *et al.*, 2004; Lim *et al.*, 2003).

2) 축산악취의 생성

악취는 사료의 중간 또는 최종생성물로 주로 대장에서 사료 구성성분을 미생물이 분해하는 과정에서 발생한다. 그리고 배설 후 분뇨를 미생물이 분해시킬 때 발생한다(Le *et al.*, 2005). 또한 악취 화합물은 탄수화물, 지방산, 단백질의 불완전한 혐기성 분해로 발생한다(Zhu and Jacobson, 1999). 또 악취는 장에서 단백질과 발효 탄수화물이 미생물의 이용에 의해 분과 뇨로부터 발생된다고 알려져 있다(Mackie *et al.*, 1998).

분뇨 악취는 대장에서 사료성분의 불완전 혐기성 분해, 특히 펩티드에 의해 생성된다(Ritter, 1989; Miner, 1977; Burnett, 1969). 그러나 돼지에서 박테리아의 발효는 주로 사료와 내생 영양소의 소화에 기여한다(Grieshop *et al.*, 2001). 그리고 미생물 활성 역시 VFA, 아민, 인돌 및 페놀 생산, 돼지 악취 및 환경 산성화에 기여한다(Mackie *et al.*, 1998). 미생물의 활동은 장에서 혐기성 발효가 수행되면서 악취 생성의 중요한 역할을 하며, 불완전한 발효에 의해 복합 혼합물 악취가 발생한다. 주로 분뇨 냄새와 관련된 화합물은 머캅탄, 황화수소, 휘발성 지방산, 스카톨, 인돌 및 biogenic amines이다.

3) 축산악취의 발생원인

가축을 사육하면서 발생하는 악취는 사료, 가축의 표면, 가축 분뇨 등에서 주로 생성된다. 그리고 악취의 가장 중요한 발생지는 대장의 발효, 분뇨의 저장 과정에서의 부패, 분뇨 저장관리로 인해 악취가 발생된다(Zhu, 2000). 이 때 미생물의 활동은 일반적으로 돈사 악취 생성에 대한 원인으로 간주된다. 미생물은 악취 생성 및 악취의 감소 모두 중요한 역할을 한다. 악취생성에서 악취 휘발성 유기 화합물은 혐기성 박테리아에 의한 분뇨의 발효 분해의 최종생성물 또는 중간생성물이다. 주로 악취의 원인 화합물은 황화합물, 암모니아, VFAs, 아민, 메틸 머캅탄, 인돌, 페놀 등이 있다(Hobbs *et al.*, 1998; Mackie *et al.*, 1998).

4) 축산악취의 저감기술

악취 저감 및 방제에는 흡착, 응축, 흡수, 소각, 생물학적 탈취, 마스킹 방법 등이 이용되고 있다. 이 중 흡착, 응축, 마스킹 등은 처리비용이 높거나 효율이

떨어지므로 전처리 혹은 후처리 공정을 위해 약취처리에 부분적으로 적용되고 있다. 또한 흡수방법은 약품의 화학반응에 의해 약취를 제거하기 때문에 약품비와 반응물질의 재처리 비용이 많이 소요된다. 반면에 생물학적 탈취는 높은 탈취 효율과 경제성을 동시에 갖추고 있어서 농가들로부터 많은 주목을 있는 방법이다. 이러한 약취 저감 방법의 주요 특징을 Table 4에 나타내었다. 그리고 다양한 약취 저감기술 중에서 현재 축산에 적용하여 사용되고 있는 주요 방법들의 특징을 Table 5에 나타내었다(김혜원, 2012).

Table 4. Class and summary of odor control techniques.

탈취장치		개 요	장 점	단 점	
연 소 법	직 접 연소장치	·악취가스를 800℃ 이상으로 가열하여 무해 탄산가스와 물로 산화, 분해하여 탈취	·광범위한 유기용제의 탈취가 가능함 ·장치가 소형이므로 유지, 관리가 간단	·연소열의 회수가 없다면 운전비가 고가 ·NOx 발생이 큼	
	축 열 식 연소장치	·축열재에 의해 교환효율(>80%)을 높인 연소장치	·중간농도 배기가스를 경제적으로 탈취 NOx 발생이 적음	·설치장소, 무게 등의 분체가 있으며, 비용이 고가임	
	축 매 연소장치	·200-350℃의 저온에서 촉매를 이용한 산화분해로 탈취	·직접 연소법보다 운전비가 저렴하고 NOx 발생이 적음	·촉매 노화, 피독물질의 사전제거가 필요	
흡 수 법	세 척 (흡수)식 탈취장치	·약제를 스프레이화 하여 화학반응에 따른 탈취 ·악취물질 종류에 따라 물, 산, 알카리, 산화제, 수용액등이 사용됨	·설치비가 저렴하고 mist, dust도 동시에 처리가 가능 ·가스냉각효과가 있음	·폐수 발생 ·약품에 대한 안전과 장치 부식에 대한 대책이 필요	
흡 착 법	회 수	고 정 식	·활성탄을 충전한 복수탑을 전환하면서 흡착하여, 수증기로 탈취, 냉각, 응축하여 회수	·역사가 깊고 실적이 많음 ·조작이 간단 ·장치 높이가 낮음	·폐수 다량 발생 ·케톤계 용제는 발화방지 대책이 필요함 ·수용성 용제 회수 시 수분이 다량 포함됨
		유 동 식	·유동층에서 용제 흡착, 가열 탈취 ·활성탄이 순환하는 연속회수 장치 ·탈취가스로 질소이용	·폐수 소량 발생 ·케톤 용액제 안전하게 회수가 가능 ·회수용제내 수분이 많음	·장치 높이가 높음 ·풍량이 대폭 변동할 때 풍량제어장치가 필요
	농 축	하 니 컴 식 농축 장치	·저농도 가스에서 악취를 분리하여, 소풍량으로 농축	·대풍량의 배기가스를 경제적으로 처리 ·장치가 콤팩트화 되어 운영관리가 간단	·활성탄 노화물질의 다량 포함시 활용이 어려움
	교 환	교 환 식 흡착 장치	·흡착제나 산화제를 충전하여 통풍 ·충전재의 효과가 없어지면 신제품으로 교환	·장치비가 저렴하고 콤팩트함 ·운전조작이 간단	·저농도 가스처리에 한정됨(고농도 가스는 교환비용 상승)
생 물 탈 취 법	토 양 탈취법	·악취가스를 토양층에 통풍시켜 토양 중 미생물로 분해, 탈취	·운전비가 저렴하고, 유지관리 용이 ·토양 상층은 환원능지에 이용가능	·처리 가능한 악취물질 제한됨 ·빗물에 의한 통기 저항이 크게 되어 링크 발생	
	충 전 담 법	·미생물을 부착한 담체를 충전담에 통풍시켜 미생물에 의해 분해, 탈취	·장치가 콤팩트함 ·유지관리 용이 ·운전비 저렴	·처리가능물질 제한 ·미생물의 순용기간 필요 ·산성 폐액 처리 필요	
마스킹법		·소·탈취제를 이용하여 감각적으로 악취 완화	·간단하게 설치할 수 있고, 비용이 저렴	·악취물질을 저감시키는 것이 아니며, 무취화가 어려움	

Table 5. Characteristics of odor removal systems in livestock industry.

구 분	방 법	특 징
축사내부	기능성 사료	효소제 첨가사료를 공급하여 분뇨량 감소 및 악취물질 (단백질) 함량 저감
	사료 오일첨가	오일첨가를 통해 비산 먼지를 억제 및 방지
	분뇨 첨가제	화학제제와 미생물제제를 분뇨 첨가
	소취제	생물학적, 물리적/방향 소취 및 탈취
	환기	환기를 통해 축사의 청결과 건조한 생육환경 조성
	오존처리	악취물질 산화를 통한 분해 → 경제성 및 호흡기질환 유발 우려
	오일살포	축사 내 악취 및 먼지 저감을 위한 오일살포
축사외부	바이오필터	필터링을 통한 악취물질 산화, 저렴한 유지관리비 및 복합악취에 대한 대응력 우수
	활성탄 흡착	활성탄에 악취물질을 흡착, 저농도 악취에 적합 → 고농도의 경우 높은 시설유지 및 관리비
	습식 스크러버	악취가스를 화학 및 생물 반응을 이용 → 설치비 및 폐기물처리비 부담, 산성 및 염기성 물질 혼재시 성능 저하
	플라즈마	플라즈마를 이용하여 산화 → 설치비용 부담, 고농도에서의 효율저하
	오존	통풍공기에 오존을 주입하여 산화 → 고농도에서 오존 사용시 위험성 발생
	방풍림	식물식재를 통한 악취 및 먼지 제어 → 식물성장에 따른 시간 소요
	방풍벽	방풍벽을 이용한 먼지 침강 및 확산 촉진
	덮개	밀집, 부상점토구, 지오텍스타일, 플라스틱커버 등을 이용하여 분뇨저장소 및 퇴비화장치의 공기 차단

5) 축산악취 저감 첨가제

첨가제는 축산시설과 폐기물로부터 발생하는 악취와 오염 물질들을 저감시키기 위해 축산시설, 폐기물에 적용하는 물질을 말한다. 이러한 첨가제는 오랜 기간 연구가 진행되어 왔으며, 그 특성에 따라 다양한 종류의 첨가제가 있다. 그 종류로는 사료 등에 혼합하여 급이용 소화제로 사용하는 생균제, 요소분해효소 억제제, 식물추출제, 소독제, 마스크킹제, 산화제, pH 변화제 등이 있다. 그리고 축산시설에서 발생하는 악취를 저감하기 위하여 여러 종류의 첨가제가 이용되고 있다(이종국, 2011; 오민환, 2010).

(1) 생균제

생균제(Probiotics)는 그리스 어원의 'for life' 의미의 생균을 의미하며, 장내 미생물 균형에 도움을 주는 미생물과 균주가 생산한 대사산물이 포함된다(백현동 등, 2002; Berg, 1998). 그리고 미생물 균체를 섭취함으로써 미생물이 분비하는 효소, 유기산, 비타민, 무독성 향균 물질 등에 의해 장내 균총의 정상화, 장질 환 치료에 의한 신체기능 개선 목적으로 생산된다(전경동, 1999). 생균제는 축산 분야에서는 Direct Fed Microbials (DFM)이라고도 하며, 항생제 대용으로 사용되고 있다. 그리고 사람이나 가축에 투여하여 장내 균총의 변화와 개선을 유도하고, 병원성 균이 장벽에 부착하거나 정주하여 집락 형성을 방지함으로써 효과를 나타내는 단일 또는 복합 형태의 유산균, 비피더스균을 말한다. 또한 생균제의 주요 특징은 동물의 성장 촉진(Kaur *et al.*, 2002), 사료효율 증가(Scheuermann, 1993; Collington *et al.*, 1998; Mollgaard, 1946), 면역력 향상(Fuller, 1989; Kato *et al.*, 1983), 유해세균 억제(Jin *et al.*, 1996), 폐사율 감소, 부패 독성물질의 생성억제(전경동 등, 2002) 등이 알려져 있다.

생균제로 사용되는 균주는 *Lactobacillus spp.*와 같은 세균류, *Saccharomyces*를 포함하는 효모류, *Aspergillus* 등을 포함하는 곰팡이류 등이 있다. 이렇게 가축에 사용되고 있는 생균제는 크게 세균성 생균제, 곰팡이성 생균제, 효모 발효제 3 가지로 구분 되고 있다.

(2) 요소분해효소 억제제

요소분해효소 억제제(Urease inhibitors)는 소화첨가물로서 미생물의 생화학적 기작을 통해 가스상 오염물질의 발생을 감소시킨다. 그리고 악취물질을 제거하거나 축산 폐기물의 생분해를 증진시키는 효소로 구성된다. 요소분해효소에 의한 요소의 가수분해를 방해함으로써 암모늄으로 전환되는 것을 억제하는 첨가제이다. 요소분해효소 억제제는 분뇨에서 발생하는 암모니아 발생량을 감소시켜 분뇨 처리에 유용하고, 분뇨의 총 고형물을 줄이는 효과가 있다(Shah *et al.*, 2007). 이러한 요소분해효소 억제제의 종류로는 phenyl phosphorodiamidate (PPDA), cyclohexyl phosphoric triamide (CHPT), *n*-butyl thiophosphoric triamide (NBPT) 등이 있다. 이 중 PPDA는 암모늄 저감 효과는 있지만 가격이 높고 재주입이 필요해 실용적이지 못한 것으로 보고되고 있다(McCrory and Hobbs, 2001). 그리고 첨가된 미생물과 효소에 따라 몇 가지 악취물질의 농도를 저감시킬 수는 있지만, 주된 악취 원인물질이 아닌 경우에는 소화첨가물로 인한 악취의 저감을 기대하기 어려운 단점이 우려된다. 또한 요소분해 억제제는 가격 외에도 사용 후 환경에 미치는 영향에 대한 조사가 이루어지지 않아 실제 농가에서 적용하는데에는 어려움이 있을 것으로 사료된다.

(3) 식물추출물

악취저감제는 가축과 인체에 무해하면서 축산 농가에서 쉽게 적용할 수 있고, 또 가격 면에서도 경제적인 식물 추출물(Plant extracts)을 악취저감제로 이용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 식물추출물 저감제로는 유카 나무로부터 얻어진 유카추출물을 들 수 있고, 주성분인 사사포닌(Sarsaponin)이 악취저감 효과를 나타낸다(McCrory and Hobbs, 2001). 그리고 Amon 등(1995)은 양돈 분뇨에 사사포닌을 적용한 결과에서 암모니아 농도가 저감되는 것을 확인하였다. 다른 식물추출물 저감제로는 살균효능을 지닌 식물추출오일로 phenolic compounds, alcohols, aldehydes, ketones, ethers, hydrocarbons 등이 있다(Dorman and Deans, 2000; Charai *et al.*, 1996). 이 중 가장 많이 적용되는 식물추출오일로는 페놀화합물인 Thymol과 Carvacrol이 있다. 이 두 물질은 식물의 2차 대사산물로 대부분 테르펜과 산화유도체를 포함하여 주로 향수, 소독제, 방부제, 살균제, 방향제

등에서 사용되고 있다. 이러한 식물추출오일은 돈분뇨에 투여하면 혐기조건의 미생물 발효를 저해하고, 혐기성 미생물을 감소시켜 악취 발생을 저감한다. 또한 이러한 성분들은 축산분뇨에서 암모늄을 유기 질소로 전환시키기 때문에 비료로도 사용가치가 높을 것으로 예상된다. 그리고 살균 효과의 작용으로 양돈분뇨의 유해 병원성 미생물의 제거 효과도 있는 것으로 나타났다.(Varel, 2002; Manou *et al.*, 1998; Paster *et al.*, 1995).

(4) 소독제

양돈분뇨 악취를 제거에 주로 사용되는 소독제로는 ortho di-chlorobenzene, chlorine, hydrogen cyanamide (H_2NCN), formaldehyde, paraformaldehyde 등이 있다. 이 중 ortho di-chlorobenzene과 chlorine은 양돈분뇨로부터 발생한 악취를 저감시키는데 효과적이지만 가격 부담이 커서 사용에 어려움이 있는 것으로 확인되었다(Warburton *et al.*, 1980). 그리고 hydrogen cyanamide (H_2NCN)는 양돈분뇨에서 발생한 황화수소의 발생을 줄이는 것으로 알려지고 있다(McCrory and Hobbs, 2001). 또한 formaldehyde와 paraformaldehyde는 악취물질을 생성하는 미생물의 반응을 방해하여 암모니아와 황화수소의 발생을 감소시킨다(Ritter, 1981). 그러나 이러한 소독제들은 악취 저감에는 효과적이지만 자연계에서 쉽게 중화되기 때문에 효과가 지속적이지 못한 단점이 있다. 또한 가격이 높아 경제적이지 못하고, 소독제 자체가 독성을 유발할 수 있어서 사용에 어려움이 따른다.

(5) 마스킹제

마스킹제(Masking agent)는 은폐제라고도 하며, 악취저감을 위해 예전부터 사용되어 오고 있다. 나쁜 냄새를 좋은 냄새로 덮는 개념으로 절대적인 탈취가 아니고 후각을 교란시켜 원래의 악취를 일시적으로 느끼지 못하도록 하는 방법으로 악취물질이 저감되는 효과는 거의 없다. 그리고 마스킹제의 적용은 비교적 용이하지만 절대적인 탈취법이 아닌 은폐 효과를 이용한 것이기 때문에 탈취효과가 그리 높지 않다. 또한 마스킹제 제품의 탈취 효능이 떨어지거나 악취물질과 마스킹제 사이의 시너지 효과로 인해 더 심한 악취가 발생될 수도 있다. 또 고농도의 냄새 탈취에는 부적합하며, 대부분의 마스킹제는 분뇨 고유의 미생물에 의

해 쉽게 분해되기 때문에 악취를 은폐할 수 있는 기간이 짧다. 마스크 효과로 나타내는 물질은 에틸머캅탄에 유칼리유, 사향, 아몬드 등이 있으며, 메틸머캅탄에는 페퍼민트유, 스위트오렌지유, 패티그레인유 등이 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 스카톨은 쿠마린이 효과적이라고 보고되고 있다(이종국, 2011).

(6) 산화제

산화제 중 과망간산칼륨, 과산화수소, 오존은 악취물질을 산화시켜 악취를 줄이거나, 악취물질을 생성 미생물을 감소, 제거시켜 악취를 줄일 수 있다(Williams and Schiffman, 1996). 또 과망간산칼륨과 과산화수소는 황화수소와 암모니아의 방출을 저감시키는데 효과적인 것으로 보고되고 있다. 그러나 효과의 지속성이 매우 짧고 부식성이 있으며, 분뇨의 총 부피를 증가시킨다. 하지만 전반적으로 산화제의 사용은 축산악취를 효과적이고 경제적으로 개선하는데 유용한 것으로 분석된다.

(7) pH 변화제

분뇨의 pH 변화는 악취를 유발하는 다른 가스의 생성을 늘리거나 감소시키는 생화학적 변화를 일으킬 수 있다. 산화칼슘이나 수산화칼슘 같은 알칼리성 물질을 사용하여 pH 12 이상으로 높이면 악취물질을 생성하는 미생물을 저해시켜 악취를 줄여 준다. 또 황화수소의 발생량을 줄일 수 있지만 pH를 변화에 많은 첨가제가 소요되어 매우 비경제적이고, 높은 pH에서는 암모니아 발생량이 증가하게 된다. 반대로 pH를 낮추는 산성화제는 암모니아의 발생을 감소시키나 황화수소의 발생량을 증가시킨다. 또 인산칼슘 같은 산성화제의 사용은 분뇨의 인 함량을 증가시키는 요인이 되며, 황산알루미늄은 황의 추가로 다른 산성화제보다 황화수소의 발생량을 증가시킬 수 있다. 만일 젖산을 생성하는 미생물을 분뇨에 적용시킬 수 있으면 암모니아의 발생량을 줄이는데 가장 경제적인 방법이 될 수 있다(McCrory and Hobbs, 2001).

III. 연구방법

1. 시료 채취 및 기기

1) 시료 채취

입자상 물질과 지정악취물질(22종)을 측정하기 위하여 축사형태와 수거방식이 각기 다른 4개 돈사를 선정하였고, 돈사별 제원을 Table 6 및 Figure 1에 나타내었다. 돈사는 제주도에서 가장 많이 밀집된 지역을 대상으로 선정하였다. 무창형스크래퍼(Enclosed Ventilation and Scraper, EnSc) 방식, 무창형슬러리(Enclosed Ventilation and Slurry, EnSl) 방식, 개방형스크래퍼(Winch-curtain and Scraper, WiSc) 방식은 제주시 애월읍 고성리에 위치한 J 농장, N 농장, K 농장 돈사를 선정하였다. 또 개방형슬러리(Winch-curtain and Slurry, WiSl) 방식은 제주시 애월읍 상가리에 위치한 S 농장 돈사를 선정하였다. 그리고 악취 시료는 데이터의 대표성 확보를 위해 맑은 날 오전 시간(10:00~12:00)에 채취하였다.

Table 6. Types of four swine facilities selected for the study.

Swine Facilities Type	Pig Farm	Manure Collection System	Ventilation Mode
Enclosed Ventilation and Scraper (EnSc)	J Farm	Manure removal by scraper	Forced ventilation (enclosed type)
Winch-curtain and Scraper (WiSc)	K Farm	Manure removal by scraper	Mechanical ventilation (winch-curtain)
Enclosed Ventilation and Slurry (EnSl)	N Farm	Deep-pit manure with slats	Forced ventilation (enclosed type)
Winch-curtain and Slurry (WiSl)	S Farm	Deep-pit manure with slats	Mechanical ventilation (winch-curtain)



<J Farm>



<N Farm>



<K Farm>



<S Farm>

Figure 1. Photographs of four swine facilities selected for the study.

2) 측정 기기

(1) Low Volume Air Sampler

지정악취물질 중 암모니아, 트리메틸아민, 휘발성 지방산 시료는 Low Volume Air Sampler (Sibata, KP-100, Japan)를 사용하여 채취하였다. 임핀저(Sibata, SPC24, Japan)가 부착된 샘플러의 유속과 시간은 각각 MFC (Mass Flow Control) 와 타이머를 사용하여 흡입 펌프의 유속을 10 L/min로 조절하였다.

(2) Mini Volume Air Sampler

알데하이드와 휘발성유기화합물 시료는 각각 Mini Volume Air Sampler (Sibata, MP- Σ 100H, MP- Σ 30, Japan)를 사용하여 채취하였다. 알데하이드화합물은 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)이 충전된 카트리지(TopTrading ENG,

TS-300, Korea)와 휘발성 유기화합물은 고체흡착관(Supelco, Tenax-TA, USA)을 사용하여 채취하였다. 이 때 유속과 시간은 MFC와 타이머를 사용하여 흡입 펌프의 유속이 알데하이드화합물은 1 L/min, 휘발성유기화합물은 0.1 L/min 되도록 조절하였다.

(3) 진공흡입상자

황화합물 시료는 진공흡인상자(Supelco, 10642, USA)를 사용하여 Polyester aluminum sampling bag (TopTrading ENG, 10 L, Korea)으로 채취하였다. 이 채취 장치는 시료가 Bag에 채워지면 자동으로 멈추도록 설치되어 있으며, 흡입 펌프의 유속은 2 L/min이 되도록 조절하였다.

(4) Dust mate

입자상 물질(TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁)의 질량농도는 Direct Reading Fume and Dust Detector (Turnkey Instruments Ltd., DustMate, UK)를 사용하여 측정하였다.

(5) UV-Visible Spectrophotometer

암모니아 농도는 인도페놀법으로 분석하였고, 발색 시료용액의 흡광도는 UV-Visible spectrophotometer (Sinco, S-3100, Korea)를 사용하여 640 nm 파장에서 측정하였다.

(6) Gas Chromatography

지정악취물질 중 황화합물, 트리메틸아민, 휘발성 지방산, 휘발성유기화합물의 농도는 각각 GC/FPD (Shimadzu, 2010, Japan), GC/FTD (Shimadzu, 2010 plus, Japan), GC/FID (Shimadzu, 2010plus, Japan), GC/MSD (Agilent Technologies, GC-7890A, MSD-5975C, USA)를 사용하여 분석하였다.

(7) High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

알데하이드 시료는 HPLC (Waters, Module e2695, USA)를 사용하여 분석하

였다. 이 때 검출기는 Photodiode Array Detector (Waters, 2998, USA)를 사용하였고, 검출 파장은 360 nm이다. 또한 분리용 컬럼은 일본 Shiseido사의 CAPCELL PAK(C18)를 사용하였다.

(8) Thermal desorber System

황화합물은 Polyester aluminum sampling bag으로 채취한 시료를 열탈착장치(Markes International, Unity2TM-Air Server, UK)가 부착된 GC/FPD로 분석하였다. 또한 휘발성유기화합물은 GC/MSD로 분석하였고, 시료는 자동열탈착장치(PerkinElmer, Turbomatrix 650, USA)를 사용하여 처리한 후 GC에 주입하였다.

(9) Solid Phase Micro Extraction (SPME) System

트리메틸아민과 휘발성 지방산 시료는 GC로 분석하였고, SPME system (Shimadzu, AOC-5000 plus, Japan)을 사용하여 시료를 처리한 후 GC에 주입하였다.

2. 입자상 물질과 악취물질 분석

1) 입자상 물질 채취 및 분석

입자상 물질(TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁)의 질량농도는 Direct Reading Fume and Dust Detector (Turnkey Instruments Ltd., DustMate, UK)를 사용하여 돈사 내부 정중앙의 지면 약 1 m 높이에서 총 10회 측정하였다(Figure 2).



Figure 2. Dust mass concentration measurement in swine facilities.

2) 암모니아 채취 및 분석

암모니아는 용액흡수법으로 채취하였다. 200 mL 임핀저에 암모니아 흡수용액 (0.5% Boric acid) 20 mL를 넣어 2개의 임핀저를 직렬로 연결시키고, 흡인펌프 (Sibata, KP-100, Japan)를 사용하여 10 L/min 유속으로 5분 간 총 50 L의 공기 시료를 채취하였다. 흡수용액은 부피플라스크에서 50 mL로 희석한 후 이를 분석용 시료로 사용하였다. 이 흡수액 10 mL에 페놀펜타시아노니트로실철(III)산 나트륨과 차아염소산나트륨을 각각 5 mL를 가하여 1시간 동안 발색시킨 후 640 nm에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다.

3) 황화합물 채취 및 분석

주요 황화합물 황화수소(H_2S), 메틸머캅탄(CH_3SH), 황화메틸(DMS), 이황화메틸(DMDS)은 Polyester aluminum sampling bag (TopTrading ENG, 10 L, Korea) 과 진공흡인상자(Supelco, 10642, USA)를 이용하여 간접흡인방식으로 채취하였고, 2 L/min의 유속으로 5분 간, 총 10 L의 공기시료를 포집하였다. 이 때 먼지가 많은 공기시료는 시료채취관 유입부에 필터를 설치하여 시료채취 시 먼지를 제거하였으며, 채취된 시료는 상온 유지와 직사광선을 피하여 12 시간 이내에 분석을 실시하였다.

황화합물 분석은 Thermal desorber System (Markes International, Unity2TM-Air Server, UK)이 부착된 GC를 이용하여 Table 7의 기기조건으로 분석하였다. 황화합물 시료를 $-15^{\circ}C$ 에서 응축시킨 후 이를 열탈착시켜 GC에 주입하였고, 불꽃광도검출기가 부착된 GC-FPD (Shimadzu, 2010 plus, Japan)를 사용하여 분석하였다(Figure 3).



Figure 3. Gas Chromatograph equipped with Flame Photometric Detector.

Table 7. Instrumental conditions for the analysis of sulfur compounds.

Instrument	Operation Conditions	
Thermal Desorber (Unity2 TM -Air Server)	Sampling flow	50 mL/min
	Sampling time	10 min
	Coldtrap	Hydrogen Sulphide
	Coldtrap low temperature	-15°C
	Coldtrap high temperature	250°C
	Coldtrap hold time	5 min
GC/FPD (GC-2010 plus)	Column info	Varian CP-SIL 5CB (60 m × 0.32 mm × 5 µm)
	Initial temperature	50°C (7 min)
	Temperature Rate	10°C/min to 280°C
	Final temperature	280°C (5 min)
	Detector temperature	300°C

4) 트리메틸아민 채취 및 분석

트리메틸아민 시료는 용액흡수법으로 채취하였고, 트리메틸아민 흡수용액은 0.1M 황산용액을 사용하였다. 20 mL 황산용액이 채운 임핀저 2개를 직렬로 연결한 후 흡입펌프(Sibata, KP-100, Japan)를 연결하여 10 L/min 유속으로 5분간, 총 50 L의 시료공기를 통과시켰다. 이렇게 2개의 임핀저에 채취한 흡수용액은 부피플라스크에 옮긴 후 최종적으로 50 mL로 희석하였고, 이를 분석용 시료로 사용하였다. 또한 흡수병은 흡수용액과 동일한 용액으로 세척하여 이를 시료용액에 포함시켰다.

TMA는 SPME (Solid Phase Micro Extraction)로 전처리 후 GC-FTD로 분석하였다. 앞에서 용액흡수법으로 채취한 흡수액 4 mL를 바이알에 옮기고, 50% KOH 5 mL를 주입하여 PTFE/Silicone septum으로 밀봉하였다. 그리고 SPME (Shimadzu, AOC-5000 plus, Japan) 내에서 35°C로 10분 간 교반하였다. 이후 상층부의 기체상 TMA를 SPME Fiber (carboxen/polydimethylsiloxane, Supelco, 75 µm, USA)로 15분 간 흡착시킨 후 GC-FTD (Shimadzu, 2010 plus, Japan)에 주입하여 정량분석하였다(Figure 4). 이 때 SPME system과 GC-FTD 분석조건은 Table 8과 같다.



Figure 4. Gas Chromatograph equipped with Flame Thermionic Detector.

Table 8. Instrumental conditions for the analysis of trimethylamine.

Instrument	Operation Conditions	
SPME System (AOC-5000 plus)	Preincubation time	10 min
	Incubation temperature	35°C
	Extraction time	15 min
	Agitator speed	500 rpm
	Desorption time	8 min
GC/FTD (GC-2010 plus)	Column info	Varian CP-Volamine (60 m × 0.32 mm × 0.45 μm)
	Injector temperature	250°C
	Initial temperature	50°C (5 min)
	Temperature rate	10°C/min to 230°C
	Final temperature	230°C (3 min)
	Detector temperature	310°C

5) 알데하이드화합물 채취 및 분석

Acetaldehyde (ACHO), propionaldehyde (PCHO), *n*-butyraldehyde (*n*-BCHO), *n*-valeraldehyde (*n*-VCHO), *iso*-valeraldehyde (*iso*-VCHO)의 알데하이드화합물 시료는 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH)가 충전된 카트리지를 사용하여 채취하였다. 이 때 알데하이드화합물의 영향을 주는 방해요인을 제거하기 위하여 KI가 충전된 오존 스크리버를 앞단에 장착하였다. 이렇게 연결된 DNPH 카트리지를 흡입펌프(Sibata, MPΣ10)에 연결하여 1 L/min의 유속으로 5분 간, 총 5 L의 공기시료를 통과시켜 시료를 채취하였다.

채취된 알데하이드화합물은 DNPH 카트리지에 아세토나이트릴(Acetonitrile) 용매 5 mL를 주입하여 추출한 후, 추출된 시료는 Evaporation system (Zymark, TurboVap 500, USA)를 이용하여 0.1 mL가 되도록 농축시켰다. 이렇게 농축한 시료는 액체크로마토그래피(Waters, Module e2695, USA)를 이용하여 360 nm 파장에서 분석하였으며(Figure 5), 분석조건은 Table 9와 같다.



Figure 5. High Performance Liquid Chromatograph equipped with Photodiode Array Detector.

Table 9. Instrumental conditions for the analysis of aldehyde compounds.

Instrument	Operation Conditions	
HPLC (Separations Module e2695)	Column info	Shiseido CAPCELL PAK(C18) (4.6mm I.D. × 250 mm × 5 μm)
	Detector	Photodiode Array Detector 2998
	Wavelength	360 nm
	Injector volume	20 μL
	Flow	1 mL/min
	Mobile Phases	A: ACN B: ACN/Water/THF(50/45/5)

6) 휘발성유기화합물 채취 및 분석

Styrene, toluene, xylene, methyl ethyl ketone (MEK), methyl iso-butyl ketone (MIBK), butyl acetate (BuAc), *iso*-butyl alcohol (*iso*-BuAl)의 휘발성 유기화합물(VOCs)은 고체흡착관(PerkinElmer Inc., Tenax-TA, USA)을 흡인펌프(Sibata, MPΣ30, Japan)에 연결한 후 유속 0.1 L/min으로 5분 동안 총 0.5 L의 공기시료를 통과시켜 채취하였다. 이 때 고체흡착관은 시료채취 전에 300℃에서 40분 동안 열세척(Thermal cleaning) 단계를 거친 후 사용하였다.

휘발성유기화합물 분석은 Thermal desorber (PerkinElmer Inc., Turbomatrix 650, USA)가 연결된 GC를 이용하여 Table 10의 기기조건으로 분석하였다. VOCs 시료는 고체흡착관에 300℃에서 10분 동안 탈착시킨 후, 다시 Cold Trap (-30℃)에서 응축 후 이를 열탈착시켜 GC/MSD (Agilent Technologies, GC-7890A, MSD-5975C, USA)로 분석하였다(Figure 6).



Figure 6. Gas Chromatograph equipped with Mass Selective Detector.

Table 10. Instrumental conditions for the analysis of volatile organic compounds.

Instrument	Operation Conditions	
Auto Thermal Desorber (Turbomatrix 650)	Desorption temperature	300°C
	Desorption time	10 min
	Coldtrap	Tenax-TA
	Coldtrap low temperature	-30°C
	Coldtrap high temperature	320°C
	Coldtrap hold time	5 min
GC/MSD (7890A, 5975C)	Column info	Agilent HP-1MS (30 m × 0.25 mm × 1 μm)
	Initial temperature	40°C (4 min)
	Temperature rate	8°C/min to 200°C (2min) to 10°C/min to 280°C
	Final temperature	280°C (5 min)
	Detector	Mass

7) 휘발성 지방산 채취 및 분석

휘발성 지방산 propionic acid (PA), *n*-butyric acid (*n*-BA), *n*-valeric acid (*n*-VA), *iso*-valeric acid (*iso*-VA) 역시 암모니아, 트리메틸아민과 마찬가지로 용액흡수법으로 시료를 채취하였다. 흡수용액은 0.1M 수산화나트륨용액을 사용하였고, 흡수용액을 채운 임핀저에 흡입펌프(Sibata, KP-100, Japan)를 연결하여 10 L/min 유속으로 5분 간, 총 50 L의 공기를 포집하였다. 그리고 2개의 임핀저에 채취한 흡수용액은 부피플라스크에 옮긴 후 최종적으로 50 mL로 희석하여 분석용 시료로 사용하였다. 이 때 흡수병 내부를 흡수용액으로 씻어 시료에 포함시켰다.

휘발성 지방산 역시 TMA와 마찬가지로 SPME가 부착된 GC-FID로 분석하였다. 용액흡수법으로 채취한 흡수액 5 mL를 바이알에 옮겨 염화나트륨 1.78 g, 진한 HCl 100 μ L를 가하여 pH 1.0으로 조절한 후 PTFE/Silicone septum으로 밀봉하였다. 그리고 SPME에서 90 $^{\circ}$ C로 10분 간 교반한 후 바이알 상층부의 기체상 지방산을 SPME Fiber로 흡착시켜 GC-FID에 주입하였다(Figure 7). 이 때 시료의 SPME system 및 GC-FID 분석조건은 Table 11과 같다.



Figure 7. Gas Chromatograph equipped with Flame Ionization Detector

Table 11. Instrumental conditions for the analysis of volatile fatty acids.

Instrument	Operation Conditions	
SPME System (AOC-5000 plus)	Preincubation time	10 min
	Incubation temperature	90°C
	Extraction temperature	15 min
	Agitator speed	500 rpm
	Desorption temperature	8 min
GC/FID (GC-2010 plus)	Column info	Agilent HP-FFAP (30 m × 0.53 mm × 1 μm)
	Injector temperature	250°C
	Initial temperature	100°C (2 min)
	Temperature rate	10°C/min to 220°C
	Final temperature	220°C (8 min)
	Detector temperature	300°C

8) 분석 데이터 신뢰도 평가

분석 데이터의 신뢰도는 방법검출한계(Method detection limit, MDL)를 구하여 평가하였다. MDL은 암모니아, 황화합물, 트리메틸아민, 알데하이드화합물, 휘발성유기화합물, 휘발성 지방산의 0.4 μg/mL, 1.0 nmol/mol, 1.0 ng/mL, 0.1 μg/mL, 1.0 nmol/mol, 0.1 μg/mL 표준용액 각각을 7회 반복 분석하여 표준편차를 구하고 이 값에 Student-t (3.143)를 곱하여 98% 신뢰수준으로 측정하였다. 또한 데이터의 재현성 확인은 7회 반복 분석한 데이터로부터 변동계수(Coefficient of variation, CV)를 구하여 확인하였고, 이렇게 구한 분석 데이터의 방법검출한계와 변동계수를 Table 12에 수록하였다.

Table 12. Method detection limit (MDL) and coefficient of variation (CV) for the analysis of odorous compounds (n=7).

Compounds	MDL	CV(%)
Ammonia (NH ₃)	0.036 ppmv (1.24 µg)	2.0
Trimethylamine (TMA)	0.070 ppbv (8.42 ng)	5.1
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	0.475 ppbv (0.33 ng)	9.7
Methyl mercaptan (CH ₃ SH)	0.541 ppbv (0.53 ng)	9.8
Dimethyl sulfide (DMS)	0.644 ppbv (0.82 ng)	9.9
Dimethyl disulfide (DMDS)	0.266 ppbv (0.54 ng)	4.5
Propionic acid (PA)	0.014 ppmv (2.15 µg)	11.2
<i>n</i> -Butyric acid (<i>n</i> -BA)	0.003 ppmv (0.47 µg)	2.6
<i>iso</i> -Valeric acid (<i>iso</i> -VA)	0.005 ppmv (0.99 µg)	5.5
<i>n</i> -Valeric acid (<i>n</i> -VA)	0.006 ppmv (1.24 µg)	7.8
Acetaldehyde (ACHO)	0.011 ppmv (0.10 µg)	6.2
Propionaldehyde (PCHO)	0.010 ppmv (0.12 µg)	7.0
<i>n</i> -Butyraldehyde (<i>n</i> -BCHO)	0.006 ppmv (0.08 µg)	5.0
<i>iso</i> -Valeraldehyde (<i>iso</i> -VCHO)	0.007 ppmv (0.12 µg)	7.0
<i>n</i> -Valeraldehyde (<i>n</i> -VCHO)	0.005 ppmv (0.09 µg)	5.6
Methyl ethyl ketone (MEK)	0.237 ppbv (0.12 ng)	7.1
<i>iso</i> -butyl alcohol (<i>iso</i> -BuAl)	0.214 ppbv (0.11 ng)	6.3
Methyl <i>iso</i> -butyl ketone (MIBK)	0.124 ppbv (0.06 ng)	3.7
Toluene	0.240 ppbv (0.12 ng)	7.1
Butyl acetate (BuAc)	0.125 ppbv (0.06 ng)	2.8
<i>m,p</i> -Xylene	0.215 ppbv (0.11 ng)	6.3
Styrene	0.126 ppbv (0.06 ng)	3.7
<i>o</i> -Xylene	0.072 ppbv (0.04 ng)	2.3

IV. 결과 및 고찰

1. 돈사 유형별 입자상 물질과 악취물질 농도

1) 입자상 물질 농도

호흡을 통해 흡입되는 입자상 물질은 직경이 약 50 μm 미만이며, 흡입성 입자 중에서도 폐까지 도달하는 호흡성 입자는 일반적으로 5.0 μm 이하이다 (QUARG, 1996). 공기역학적 직경이 10 μm 이상의 입자들은 코의 비강, 5~10 μm 범위의 입자들은 호흡기 상부에서 걸러지지만, 5 μm 이하의 입자들은 폐에 침착되기 때문에 호흡기 관련 질병을 유발하는 인자로 알려져 있다 (Maraziotis *et al.*, 2008; Paoletti *et al.*, 2002; Berico *et al.*, 1997).

일반적으로 축사 내부에 분포하는 입자상 오염물질은 유기성 분진으로 사료, 건조 가축분뇨, 가축의 피부 및 털 등에서 발생되며 (Duchaine *et al.*, 2000; Gustafsson, 1999), 이 중 주된 성분은 사료인 것으로 보고되고 있다 (Schaefer *et al.*, 1974). 또한 축사 작업장에서 발생하는 분진의 조성은 유기물 함량이 전체의 87%를 차지하며, 조단백질(24%), 지방(4~5%), 조섬유(3~5%) 등으로 구성되어 있다 (Heber *et al.*, 1988). 축사의 경우 환기 상태나 사료 투입 방식에 따라 차이는 있지만, 5 μm 이하의 입자들은 전체 입자 수의 70~95%를 차지한다는 연구 보고가 있다 (Iversen *et al.*, 1988; Mackie *et al.*, 1988).

양돈시설의 방식에 따라 비육돈사 내부의 정중앙에서 입자상 물질인 TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁의 질량농도를 측정하였고, 그 결과는 Table 13, Figure 8~11과 같다. 우선 TSP의 계절별 평균농도는 겨울에 1878.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며, 다음으로 봄 1633.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을 1148.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름철 461.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 높게 나타났다. 또한 돈사 유형별로 입자상 물질의 농도를 비교해 본 결과, 무창형슬러리방식(EnSl) > 무창형스크레퍼방식(EnSc) > 개방형슬러리방식(WiSl) > 개방형스크레퍼방식(WiSc) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 계절별로 각 돈사방식의 농도를 비교한 결과에서는 겨울, 봄, 가을철에 EnSl > EnSc > WiSl > WiSc 순이고, 여름철에는 EnSl > EnSc > WiSc > WiSl 순으로 TSP는 사계

절 모두 무창형슬러리방식 돈사에서 높은 농도를 나타내었다.

PM₁₀의 계절별 평균농도는 겨울에 933.0 µg/m³으로 가장 높았고, 그 다음으로 봄 562.2 µg/m³, 가을 378.4 µg/m³, 여름철 162.3 µg/m³ 순으로 TSP와 유사한 계절변화 추세를 나타내었다. 그리고 돈사방식별로는 EnSl > EnSc > WiSl > WiSc 순으로 TSP와 동일한 경향을 보였다. 또한 계절별로 구분한 각 돈사방식의 농도에서는 사계절 모두 무창형슬러리방식에서 높은 농도를 나타내었다.

PM_{2.5}의 계절별 농도는 겨울이 193.9 µg/m³로 가장 높고, 그 다음으로 봄 58.5 µg/m³, 여름 34.5 µg/m³, 가을철 33.5 µg/m³ 순이었다. 또한 돈사 방식별 비교에서는 EnSc > EnSl > WiSl > WiSc 순으로 높게 나타났다. 그리고 계절별로는 PM_{2.5} 초미세입자가 겨울철에 무창형스크레퍼방식에서 높은 농도를 보이지만, 봄과 가을철에는 개방형슬러리방식, 여름철에는 무창형슬러리방식에서 상대적으로 더 높은 특징을 나타내었다.

PM₁의 계절별 평균농도는 겨울에 73.2 µg/m³로 가장 높았다. 그리고 다음으로 봄 22.1 µg/m³, 여름 15.8 µg/m³, 가을 12.3 µg/m³ 순으로 높았으며, PM_{2.5}와 유사한 계절적 변화를 나타내었다. 또한 돈사방식별 비교결과에서는 EnSc > EnSl > WiSl > WiSc 순으로 높은 결과를 보였다. 또한 계절에 따라 각 돈사방식의 농도변화를 비교한 결과, PM₁ 극미세입자는 PM_{2.5} 초미세입자와 동일하게 겨울철에 무창형스크레퍼방식, 봄과 가을철에는 개방형슬러리방식, 여름철에는 무창형슬러리방식에서 농도가 높게 나타났다.

이러한 입자상 물질의 농도측정 결과를 종합해 보면, TSP, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ 입자 모두 겨울철에 높은 농도를 보였다. 또한 돈사 방식별로는 TSP와 PM₁₀은 무창형슬러리방식에서 높은 농도를 보이지만, PM_{2.5}와 PM₁은 상대적으로 무창형스크레퍼방식에서 높은 농도를 나타내었다. 이는 돈사의 분뇨처리가 불완전한 상태에서 시간이 경과되어 건조한 분 입자가 분쇄되기 때문에 내부에 비산되어 나타나는 현상으로 추정된다(홍중팔 등, 2005). 이처럼 입자상 물질은 무창형 방식의 돈사에서 높은 농도를 나타내었으며, 이를 저감시키기 위해 적절한 돈사 내의 온도, 습도, 환기 등의 관리 방안이 필요해 보인다.

Table 13. Seasonal mass concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of particulate matter in four swine facilities.

	Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
TSP	Winter	1716.8±86.3	1174.9±834.9	2871.2±665.2	1687.4±551.2	1878.5±848.0
	Spring	1679.0±791.9	1021.6±305.4	2280.6±215.6	1552.3±142.3	1633.4±671.6
	Summer	544.6±86.4	265.1±54.7	885.0±336.4	151.2±14.3	461.5±330.4
	Fall	1640.7±86.4	449.7±349.2	1829.8±344.2	675.2±142.3	1148.8±660.1
	Overall	1395.3±617.3	727.8±569.2	1966.6±839.8	955.5±753.9	
PM ₁₀	Winter	750.5±217.9	397.9±217.9	1831.5±1476.2	661.8±516.0	933.0±912.6
	Spring	606.0±225.8	286.5±225.8	721.5±108.4	634.7±5.0	562.2±240.9
	Summer	170.0±4.1	120.0±4.1	299.8±122.1	59.3±13.5	162.3±107.1
	Fall	549.4±27.8	166.3±27.8	551.2±110.2	246.9±5.0	378.4±190.0
	Overall	519.0±261.1	242.7±261.1	851.0±881.7	376.9±341.0	
PM _{2.5}	Winter	331.0±35.1	107.1±35.1	170.8±136.1	153.1±153.8	193.9±131.4
	Spring	33.3±2.0	27.0±2.0	71.2±80.6	102.6±30.0	58.5±62.6
	Summer	28.5±14.8	29.6±14.8	63.5±19.3	16.4±15.8	34.5±23.2
	Fall	25.7±11.7	28.0±11.7	39.9±24.5	40.2±30.0	33.5±21.8
	Overall	104.6±137.6	47.9±137.6	86.4±86.4	71.2±84.9	
PM ₁	Winter	117.4±3.9	44.6±3.9	56.3±48.9	75.2±65.9	73.2±48.2
	Spring	11.9±3.7	10.5±3.7	31.2±44.0	34.6±11.5	22.1±27.0
	Summer	11.3±6.5	15.6±6.5	28.8±8.7	7.5±8.1	15.8±11.1
	Fall	6.6±7.0	11.6±7.0	15.5±12.0	15.6±11.5	12.3±110.6
	Overall	36.8±48.9	20.6±48.9	32.9±32.6	29.4±36.7	

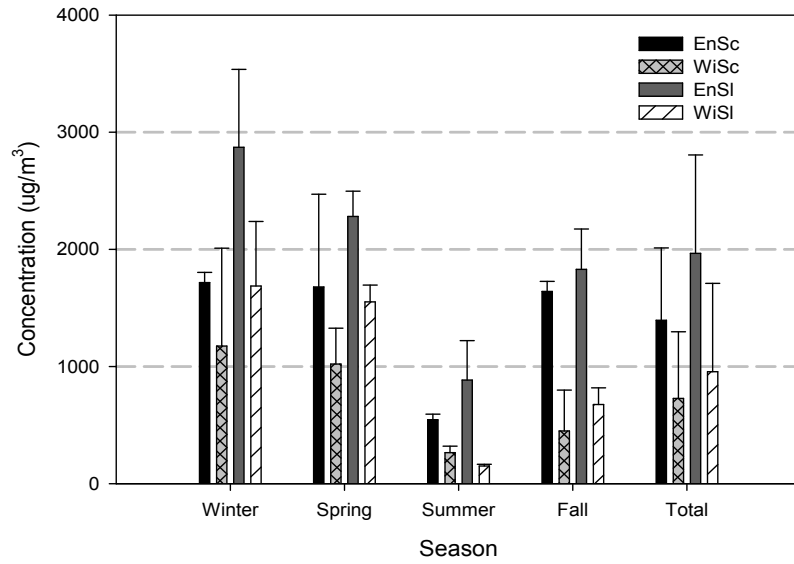


Figure 8. Seasonal comparison of TSP mass concentrations in four swine facilities.

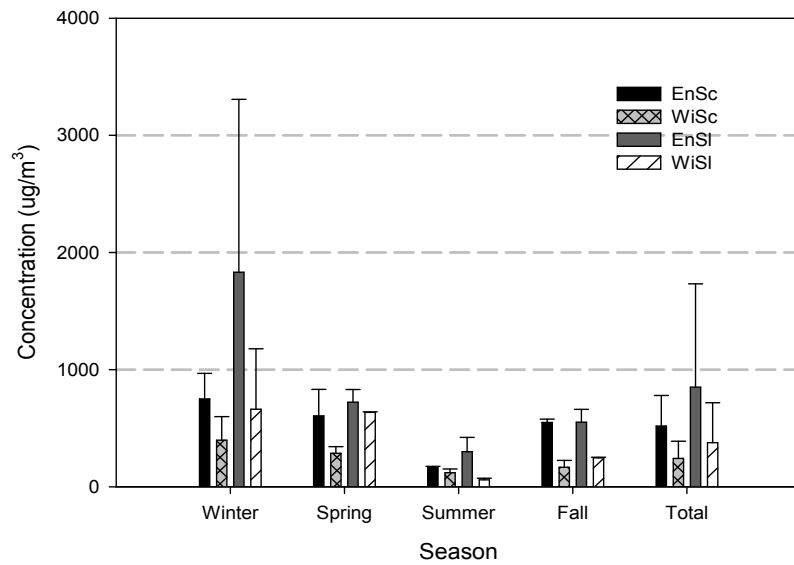


Figure 9. Seasonal comparison of PM₁₀ mass concentrations in four swine facilities.

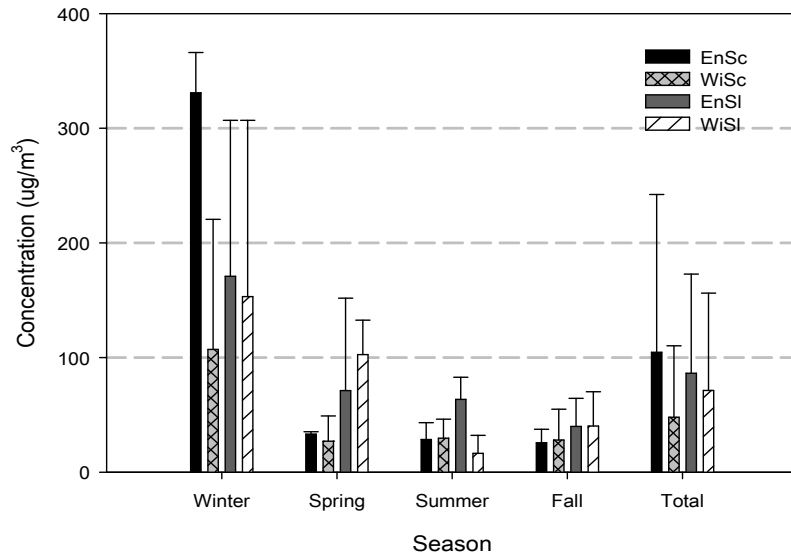


Figure 10. Seasonal comparison of PM_{2.5} mass concentrations in four swine facilities.

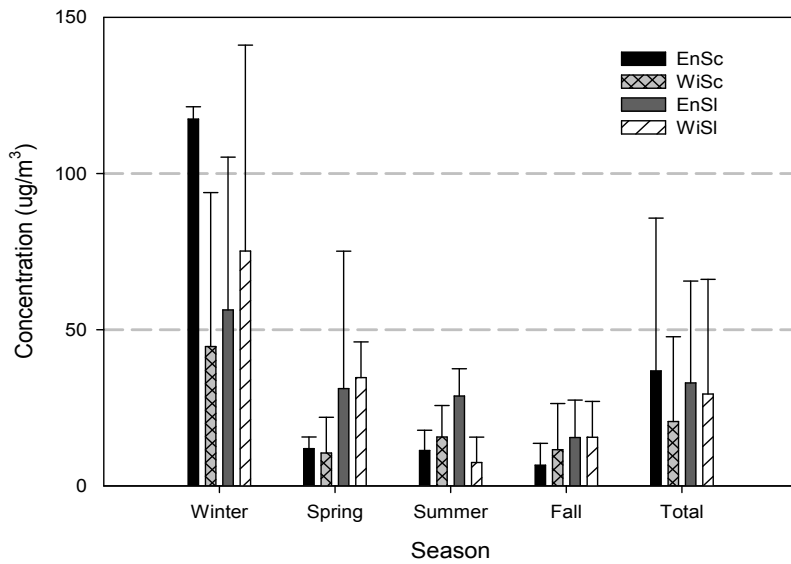


Figure 11. Seasonal comparison of PM₁ mass concentrations in four swine facilities.

2) 암모니아 농도

암모니아는 무색의 악취성 기체로 자극성이 강하고 부식성을 지니며, 암모니아 가스 또는 무수암모니아(anhydrous ammonia)로 불린다(이종해 등, 2000). 암모니아는 주로 동식물이 부패, 분해 시 발생하고, 축산업, 복합비료 제조업 및 화정터, 분뇨처리장 등에서 배출된다(양성봉과 이성화, 1994; Buijisman *et al.*, 1987). 또한 암모니아는 환경 대기 중에서도 약 6 ppb 정도의 낮은 농도로 존재한다(김희강 등, 1982). 대부분의 악취물질이 수 ppb 수준의 극미량에서 감지가 가능하나 암모니아의 경우는 이보다 더 높은 0.1~0.5 ppm 정도의 상대적으로 높은 감지 한계를 나타낸다(김기현 등, 2005). 이러한 암모니아는 지정악취물질 22종 중에서 가장 높은 배출허용기준을 나타내는 물질이다.

또한 암모니아는 그 자체로서 악취성 물질일 뿐만 아니라 인체에 고농도로 장기간 노출되면 각종 부작용을 일으킨다. 암모니아는 약 100 ppm의 농도에서는 눈, 코 및 피부에 자극을 일으키며, 400 ppm이상의 농도에서는 장기간 노출 시에 불안정, 흉부압박감, 폐부종 등의 증상을 유발한다. 그리고 2,500~6,000 ppm의 고농도에서는 호흡곤란, 기관지질환 등에 의해 심하면 사망에 이를 수도 있다(김소진 등, 1997; Muehling, 1970). 국내에서는 암모니아가 고농도로 배출되는 작업환경에서 TWA (Time Weighted Average Concentration) 25 ppm (18 mg/m³)을 적용하고 있다. 이외에도 암모니아는 대표적인 대기 중의 염기성 미량기체로 SO_x, NO_x 등의 산성기체와 반응하여 2차 에어로졸을 생성하는 작용을 한다(김은하와 이재훈, 2000). 이처럼 기체상 암모니아가 중화반응을 일으키면 암모늄 입자를 형성하고, 보통 2.5 μm 이하의 매우 미세한 입자상 물질을 생성하게 된다(Luo *et al.*, 2007). 이 때 생성된 입자상 물질들은 건물의 부식이나 호흡기장애, 시정감소 등의 피해를 끼치기도 한다(Luo *et al.*, 2007; Baek *et al.*, 2004).

암모니아는 양돈시설에서 발생하는 악취 중에서 가장 큰 비중을 차지하며, 인체는 물론 양돈에도 부정적인 영향을 미치기 때문에 연구의 대상이다(Hayes *et al.*, 2004; Zhu *et al.*, 1998). 암모니아는 가축 체내의 장에서 형성되어 간에서 요소로 전환된다. 소변이 분 성분과 접촉하게 되면 요소는 분에 존재하는 세균의 요소분해 효소에 의해 암모늄으로 전환된다. 또한 암모니아는 분에 존재하는 미생물의 분해에 의해 생성된 질소화합물로 소화가 불충분하게 이루어진 사료나

뇨로 배설된 질소 등에 의해 만들어 진다(이은영, 2010). 육성돈에서 발생하는 전체 질소성분 중 34%는 가축의 체내에 함유되지만 나머지 66%는 체외로 배출되며, 이 중 질소성분의 36%는 뇨, 나머지 30%는 분으로 배출된다(Klarenbeek and Bruins, 1998; CIGR, 1994).

제주지역의 양돈시설에서 돈사 환기방식과 분뇨 수거방식이 다른 4개소의 비육돈사 내부에서 측정된 암모니아 농도를 Table 14, Figure 12에 나타내었다. 돈사 내 암모니아 농도는 겨울에 26.1 $\mu\text{mol/mol}$ 로 가장 높았고, 다음으로 봄(19.1 $\mu\text{mol/mol}$), 가을(14.6 $\mu\text{mol/mol}$), 여름철(8.6 $\mu\text{mol/mol}$) 순이었다. 그리고 돈사방식별로는 무창형스크레퍼방식에서 22.2 $\mu\text{mol/mol}$ 로 농도가 높았고, 개방형슬러리 20.3 $\mu\text{mol/mol}$, 무창형슬러리 18.5 $\mu\text{mol/mol}$, 개방형스크레퍼 7.0 $\mu\text{mol/mol}$ 순으로 농도가 높게 나타났다.

계절별로는 겨울에 $\text{EnSc} > \text{EnSl} > \text{WiSl} > \text{WiSc}$ 순이고, 봄에는 $\text{WiSl} > \text{EnSc} > \text{EnSl} > \text{WiSc}$ 순이었다. 여름은 $\text{EnSc} > \text{EnSl} > \text{WiSc} > \text{WiSl}$ 순이고, 가을철에는 $\text{WiSl} > \text{EnSc} > \text{EnSl} > \text{WiSc}$ 순으로 높았다. 이처럼 암모니아는 겨울과 여름철에 무창형스크레퍼방식에서 더 높은 농도를 보이지만, 봄과 가을철에는 개방형슬러리방식에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 이 때 봄철에 개방형슬러리방식에서 농도가 높은 것은 측정 당시 돈사 외부온도가 낮아서 돼지 폐사 예방을 위해 외창을 밀폐했기 때문인 것으로 보인다. 또 외부공기의 유입이 차단되면서 돈사 내부와 외부의 온도차가 크기 때문에 내부의 습도가 상승한 것도 농도 증가의 한 원인이라고 생각된다. 또한 여름철과 개방형 스크레퍼방식 외의 모든 돈사에서 암모니아가 15 ppmv 이상으로 높은 수준을 나타내었다. 이러한 농도는 가축의 성장을 저해하고, 밀폐된 공간에서는 호흡기 계통의 질병을 유발할 수 있는 수준으로 보고되고 있어서 적절한 관리가 필요해 보인다(이은영과 임정수, 2010; Headon and Walsh, 1994).

Table 14. Seasonal concentrations ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) of ammonia in four swine facilities.

Season	EnSc	WiSc	EnSI	WiSI	Overall
Winter	35.2±6.9	7.8±3.3	31.9±9.6	31.0±12.2	26.1±13.8
Spring	21.7±5.7	7.8±2.7	17.1±14.8	29.6±9.3	19.0±11.8
Summer	12.2±2.5	7.7±5.5	9.1±0.4	5.6±2.1	8.6±3.9
Fall	19.5±6.6	4.7±1.3	15.7±7.4	18.7±9.8	14.6±8.9
Overall	22.2±10.0	7.0±3.6	18.5±12.3	20.3±13.2	16.9±11.9

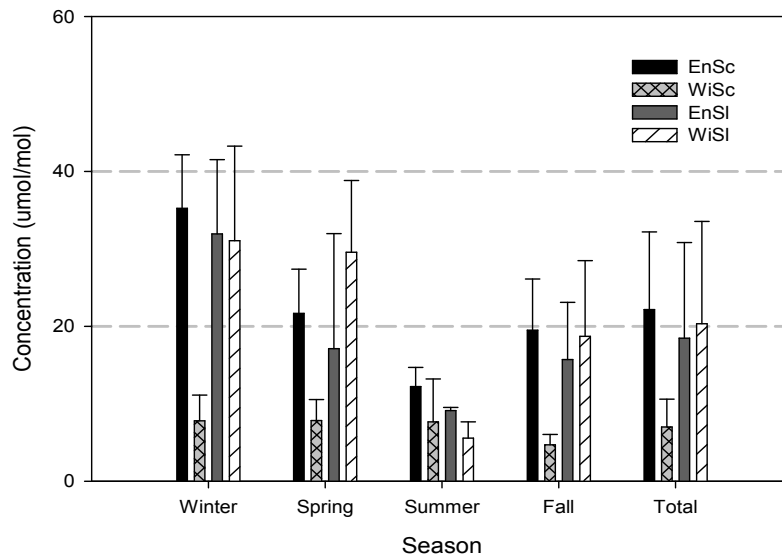


Figure 12. Seasonal comparison of ammonia (NH_3) concentrations in four swine facilities.

3) 황화합물 농도

악취를 발생하는 황화합물은 주로 황화수소(H_2S), 메틸메르캡탄(CH_3SH), 황화메틸(DMS), 이황화메틸(DMDS) 등으로 후각감지한계(Threshold Limit Value) 농도가 낮고 배출량도 많아 대표적인 악취물질로 알려져 있다. 특히 황화수소는 자극성이 심하고 썩은 달걀냄새를 유발하는 무색 기체로 높은 농도에서 쉽게 후각의 피로를 느끼는 특성이 있다. 혐기성 상태일 때 많이 발생하는 메틸메르캡탄은 무색의 기체로 마늘냄새, 썩은 양배추 냄새를 유발하며 물에 쉽게 녹는 특성이 있다. 그리고 황화메틸은 옅은 노란색의 기체물질로 부패한 냄새, 가솔린, 불쾌한 냄새를 유발하며, 이황화메틸은 썩은 냄새, 불쾌한 냄새, 마늘 냄새를 유발한다. 특히, 황화수소는 저농도에서는 독성, 부식성, 불쾌감을 유발하며, 유독가스의 지표가 된다는 점 때문에 대기 배출을 엄격하게 규제하고 있다(양성봉 등, 2003).

황화수소는 자극성 기체로 일평균 10 ppbv 이상의 농도가 되면 눈과 코가 따갑고 목에 통증을 유발한다. 미국 ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)에서 흡입시를 최소위험농도(Minimum risk level, MRL)를 30 ppbv로 규정하고 있고, 낮은 농도에서도 독성이 강하여 두통, 현기증, 흥분 등을 일으킬 수 있다. 고농도로 흡입할 경우, 산화 효소의 파괴로 세포의 내부 호흡이 멈추며 중추 신경이 마비되어 실신하거나 호흡 정지 및 질식 증상이 나타난다. 또 다른 악취 성분들과 달리 아주 낮은 농도에서도 감지되며, 1,000 ppm 정도에서는 즉시 의식을 잃거나 사망 할 수도 있다(안민호, 2010; Muehling, 1970).

돈사 내 주요 유해 악취물질인 황화합물은 세균에 의해 발생되며, 그 기작은 황산염의 환원과정과 황을 함유한 아미노산의 대사과정에 의해 생성된다. 황산염의 환원은 동화작용과 이화작용에서 모두 일어나며, 이 중 동화작용에서는 세포의 생합성을 위해 충분한 양의 환원형 황을 생성한다. 반면에 이화작용에선 황산염을 최종전자수용체로 이용하여 대량의 황화합물을 생성한다(이은영과 임정수, 2010; Hao *et al.*, 1996).

이처럼 여러 가지 작용으로 발생하는 황계열 악취물질인 황화수소(H_2S), 메틸메르캡탄(CH_3SH), 황화메틸(DMS), 이황화메틸(DMDS)의 농도를 4개 돈사에서 측정하였고, 그 결과를 Table 15, Figure 13~16에 비교하였다.

Figure 13의 결과와 같이 H_2S 성분의 계절별 평균농도는 겨울에 505.22 nmol/

mol로 가장 높았고, 다음으로 봄 195.06 nmol/mol, 가을 184.59 nmol/mol, 여름철 157.94 nmol/mol 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 돈사방식별로는 무창형슬러리방식에서 $EnSl > EnSc > WiSl > WiSc$ 순으로 높은 농도를 나타내어 이들 성분들은 질소계열과는 다른 경향을 나타내었다. 또한 계절별로 각 돈사 방식의 농도를 비교한 결과, 사계절 모두 무창형 슬러리방식에서 높은 농도를 나타내었다. 일반적으로 황화수소 성분이 다른 계열 성분들에 비해 무창형 돈사에서 농도가 높게 나타나는 것은 황화수소의 비중이 공기보다 무겁기 때문에 외기로의 배출이 원활하지 못하기 때문이다. 이러한 이유로 가축시설 내부에서도 하부에서 농도가 더 높은 경향을 보이는 것으로 나타나고 있다(전준민 등, 2007).

CH_3SH 성분의 계절별 평균농도는 겨울에 19.762 nmol/mol로 가장 높게 나타났고, 봄 11.871 nmol/mol, 가을 10.244 nmol/mol, 여름철 9.030 nmol/mol 순으로 높았다(Figure 14). 그리고 돈사방식별 비교결과에서는 $EnSc > EnSl > WiSl > WiSc$ 순으로 무창형스크레퍼방식에서 높은 농도를 나타내었다. 또 계절별로 각 돈사에서의 농도를 비교해 본 결과, 사계절 모두 무창형스크레퍼방식이 다른 돈사방식에 비해 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었다.

DMS는 계절별 평균농도가 겨울 8.53 nmol/mol, 가을 6.88 nmol/mol, 봄 6.32 nmol/mol, 여름철 3.35 nmol/mol로 DMS 성분 역시 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다(Figure 15). 또 돈사방식별로 농도를 비교해 본 결과에서는 $EnSc > WiSl > EnSl > WiSc$ 순으로 무창형스크레퍼에서 농도가 높았다. 또한 계절별로 각 돈사방식의 농도를 상호 비교한 결과에서는 DMS 농도가 겨울철에 무창형스크레퍼방식에서 높았으나 봄에는 개방형슬러리, 여름에는 개방형스크레퍼, 가을철에는 무창형슬러리 방식의 돈사에서 농도가 높게 나타나 계절별로 서로 다른 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

DMDS 성분은 4개 대상 돈사에서 대부분 검출한계 미만의 농도를 나타내었다. 그러나 겨울철에 무창형 스크레퍼방식에서는 미량이지만 검출한계 이상의 농도를 나타내었다. 그리고 여름철에 개방형스크레퍼, 가을철에 무창형스크레퍼와 개방형슬러리 방식에서도 미량의 DMDS가 검출한계 이상의 농도를 나타내었다(Figure 16). 이러한 DMDS는 극미량 농도로 약취공정시험방법에서 제시한 9 ppbv의 배출허용기준을 훨씬 밑도는 수준으로 조사되었다.

Table 15. Seasonal concentrations (nmol/mol) of sulfur compounds in four swine facilities.

	Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
H ₂ S	Winter	70.15 ±47.10	31.47 ±14.80	1734.10 ±453.72	25.11 ±10.34	505.22 ±801.99
	Spring	145.13 ±130.94	40.80 ±11.72	543.09 ±266.74	51.21 ±11.23	195.06 ±251.21
	Summer	64.63 ±22.27	10.45 ±4.52	515.73 ±75.43	40.96 ±32.42	157.94 ±215.61
	Fall	79.70 ±37.80	12.82 ±1.89	626.11 ±630.86	19.73 ±10.08	184.59 ±394.16
	Overall	89.90 ±75.62	23.89 ±15.85	854.76 ±647.03	35.08 ±22.14	255.50 ±479.80
CH ₃ SH	Winter	40.944 ±17.444	6.880 ±5.283	20.513 ±1.477	6.190 ±0.713	19.762 ±17.045
	Spring	21.757 ±14.397	8.029 ±2.887	7.947 ±5.781	9.751 ±4.237	11.871 ±9.621
	Summer	18.531 ±7.738	7.645 ±4.811	7.850 ±1.688	2.097 ±1.718	9.030 ±7.501
	Fall	19.474 ±9.456	4.128 ±1.064	7.308 ±4.450	10.068 ±9.908	10.244 ±8.920
	Overall	25.176 ±15.217	6.670 ±3.948	10.904 ±6.696	7.102 ±6.345	12.577 ±11.792
DMS	Winter	12.36 ±2.98	1.11 ±1.25	9.58 ±4.52	12.35 ±7.27	8.53 ±6.16
	Spring	8.69 ±5.50	3.27 ±1.07	3.50 ±3.59	9.82 ±4.39	6.32 ±4.79
	Summer	5.41 ±1.61	7.66 ±6.60	0.20 ±0.49	0.12 ±0.28	3.35 ±4.62
	Fall	6.70 ±1.59	5.19 ±1.91	10.67 ±16.54	4.97 ±3.87	6.88 ±8.34
	Overall	8.29 ±4.10	4.31 ±4.12	5.99 ±9.29	6.31 ±6.14	6.22 ±6.34
DMDS	Winter	0.962 ±0.859	-	-	-	0.262 ±0.607
	Spring	-	-	-	-	-
	Summer	-	0.642 ±1.010	-	-	0.161 ±0.550
	Fall	0.287 ±0.703	-	-	0.894 ±1.394	0.295 ±0.818
	Overall	0.312 ±0.655	0.161 ±0.550	-	0.244 ±0.793	0.178 ±0.580

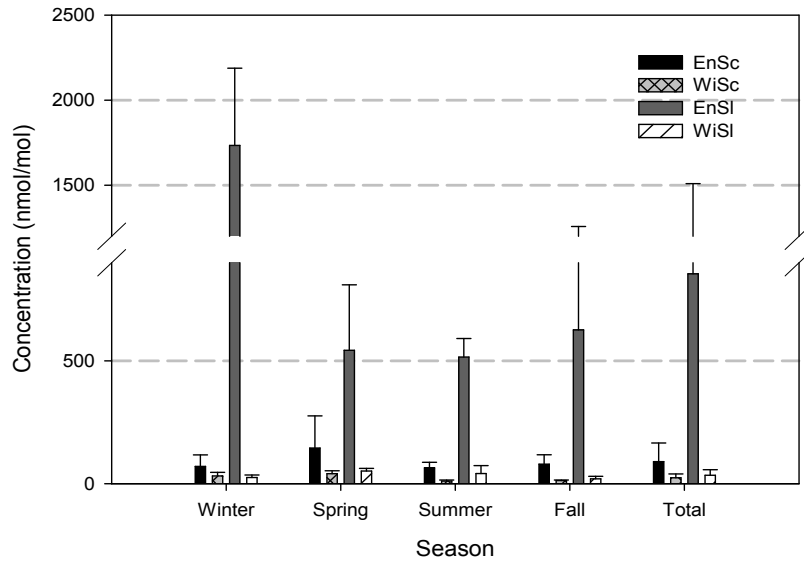


Figure 13. Seasonal comparison of hydrogen sulfide (H₂S) concentrations in four swine facilities.

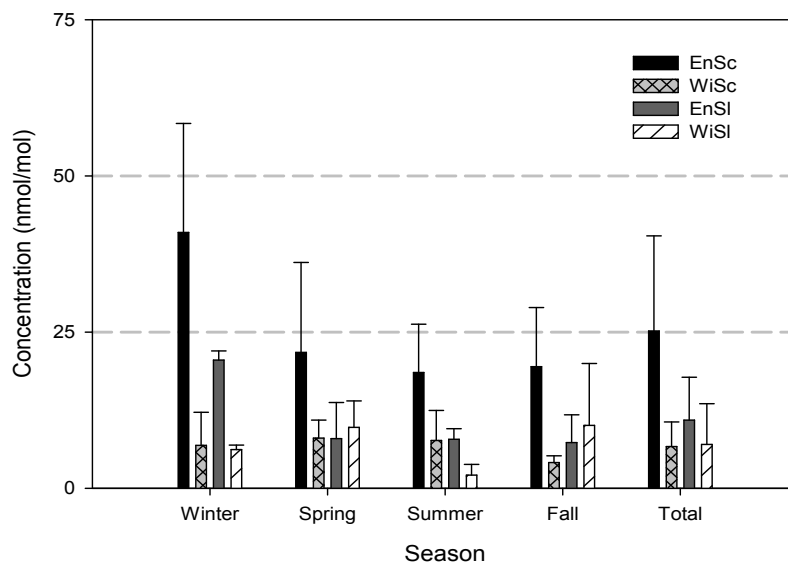


Figure 14. Seasonal comparison of methyl mercaptan (CH₃SH) concentrations in four swine facilities.

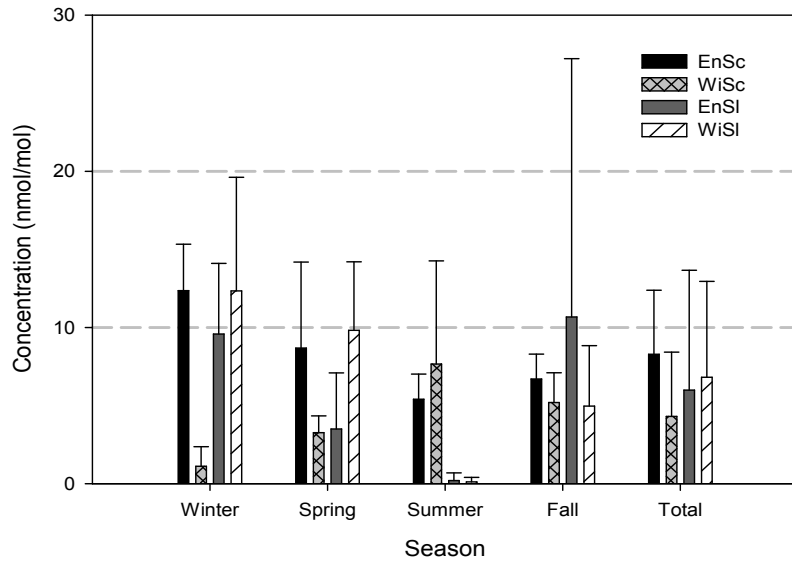


Figure 15. Seasonal comparison of dimethyl sulfide (DMS) concentrations in four swine facilities.

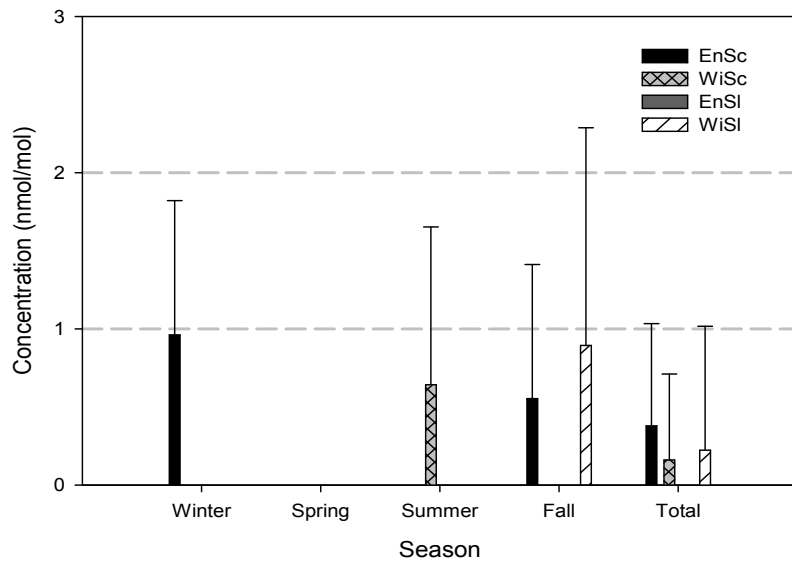


Figure 16. Seasonal comparison of dimethyl disulfide (DMDS) concentrations in four swine facilities.

4) 트리메틸아민 농도

트리메틸아민(TMA)은 무색의 자극성 가스로 용해도가 높은 물질이다. 이러한 트리메틸아민은 암모니아의 3개 수소가 메틸기로 바뀐 3차 아민의 형태로 N, N-다이메틸메탄아민 또는 N-트리메틸아민으로도 불린다. 트리메틸아민은 화학적으로 악취를 발생하는 것 이외에도 금속의 부식, 인체에 대한 자극성을 지닌 것으로 알려져 있다. 낮은 농도에서는 눈이나 피부에 영향을 줄 뿐만 아니라, 급성 중독 시에는 눈자극, 폐자극, 간장애 등에 영향을 준다. 또 고농도의 트리메틸아민 가스를 흡입하였을 경우 현기증과 두통, 호흡기 자극 및 눈의 각막을 손상시킬 우려가 있다(노기환, 2004). 국내에서는 트리메틸아민이 고농도로 배출되어 인체의 노출이 우려되는 작업환경에서 산업안전보건법에 따라 TWA 100 ppm (24 mg/m³), STEL 15 ppm (36 mg/m³)을 적용하고 있다.

4개 돈사에서 측정된 TMA 농도를 Table 16, Figure 17에 제시하였다. TMA 성분의 계절별 농도는 겨울에 52.983 nmol/mol로 가장 높았다. 그리고 다음으로 봄 32.512 nmol/mol, 가을 31.063 nmol/mol, 여름철 13.598 nmol/mol 순으로 높았으며, 동일한 질소 계열의 암모니아와 유사한 계절변화 추세를 나타내었다. 또한 돈사방식별 농도를 비교해 본 결과, 무창형스크레퍼(EnSc) > 개방형슬러리(WiSl) > 무창형슬러리(EnSl) > 개방형스크레퍼(WiSc) 순으로 무창형스크레퍼 방식에서 농도가 높게 나타났다. 또 계절별로 구분하여 각 돈사방식의 농도를 비교해 보면, TMA는 겨울, 여름, 가을철에 무창형스크레퍼에서 농도가 높고, 봄철에는 개방형슬러리 방식에서 높은 경향을 보였다. 그리고 봄철에 개방형슬러리가 무창형스크레퍼 방식보다 농도가 높은 것은 같은 질소계열의 암모니아와 트리메틸아민 성분이 동일한 기원에 의해 발생되기 때문인 것으로 판단된다.

이러한 두 물질의 기원을 확인하기 위하여 두 성분의 상관관계를 확인한 결과 상관관계수(r)는 0.88로 양호한 상관성 보였다. 이러한 결과로 보아 이들 두 성분은 배출원이 동일한 것으로 추정된다. 또한 트리메틸아민의 발생량은 암모니아 성분에 비해 매우 낮은 발생량을 나타내지만 트리메틸아민의 최소감지농도는 0.000032 ppmv로 암모니아 0.1 ppmv에 비해 훨씬 낮다. 따라서 트리메틸아민은 낮은 발생량에도 불구하고 인체에 미치는 영향은 암모니아에 비해 더 클 것으로 판단된다.

Table 16. Seasonal concentrations (nmol/mol) of trimethylamine in four swine facilities.

Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
Winter	84.708 ±29.301	20.491 ±9.333	41.202 ±25.207	71.805 ±38.041	52.983 ±35.770
Spring	30.521 ±10.728	18.609 ±8.339	16.624 ±14.168	64.296 ±19.551	32.512 ±23.403
Summer	23.773 ±2.717	16.863 ±14.145	6.670 ±1.335	7.087 ±2.574	13.598 ±10.015
Fall	45.117 ±25.731	16.207 ±6.208	25.327 ±7.362	37.602 ±32.999	31.063 ±23.014
Overall	46.029 ±30.654	18.043 ±9.424	22.456 ±19.017	42.779 ±34.971	32.104 ±27.785

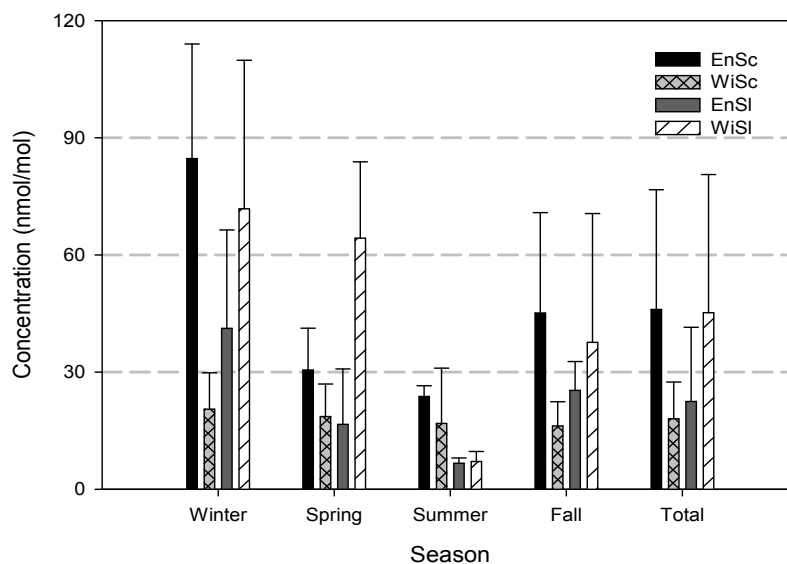


Figure 17. Seasonal comparison of trimethylamine (TMA) concentrations in four swine facilities.

5) 알데하이드화합물 농도

알데하이드화합물은 제지, 접착제 등의 제조공정이나 차량으로부터 직접 배출된다(Morrison and Nazaroff, 2002; Kelly *et al.*, 1999). 그리고 대다수는 광화학 반응에 의한 부산물로 생성되어 1차 또는 2차 대기오염물로 존재하게 된다. 이들 화합물은 ozone, peroxy acetyl nitrates (PANs), peroxy carboxylic acids를 포함하는 산화물과 카르복실산 형성 과정에서 기인자로 작용하며, 자유 라디칼과 유기성 에어로졸의 배출원이기도 하다(Grosjean *et al.*, 1996; Carter, 1995; Satsum-abayashi *et al.*, 1995). 또한 광분해, hydroxyl radical (OH·) 또는 nitrate radical (NO₃·)과의 반응, 그리고 건·습식 침적에 의해 대기 중에서 제거, 소멸되기도 한다. 따라서 대기 중에 ppb 수준의 저농도로 존재하는 알데하이드화합물의 측정은 대기 중 탄화수소의 cycles, PANs을 포함한 oxidant의 형성, 에어로졸 형성 및 침적에 의한 유기물 제거 과정을 이해하는데 중요한 의의를 지닌다(이병길, 2007). 또한 알데하이드화합물은 분자구조, 용해성, 화학적 반응성, 독성 등이 각기 다른 특성을 가지고 있다. 그리고 여러 종류의 알데하이드가 수용성이고 반응성이 크기 때문에 상기도 호흡기계의 점막이나 시신경, 지부 등을 자극하는 것으로 알려져 있다(WHO, 1995).

특히, 아세트알데하이드는 돌연변이원성 물질로 반응성이 매우 크기 때문에 점막을 자극하고 중추신경계에 마취작용을 일으킨다. 그리고 낮은 농도에서는 기관지염증 뿐만 아니라 눈, 코, 상부호흡기의 자극을 유발하며, 고농도에서는 두통, 마비, 기관지 및 폐의 수종을 일으킨다. 또한 섭취 시에는 멀미, 구토, 설사, 혼수상태, 호흡기 장애 등을 유발한다. 일부국가에서는 자동차의 연료로서 가솔린 대신 메탄올, 에탄올 등을 첨가한 대체연료를 사용하기 때문에 배기가스 중 아세트알데하이드의 농도가 증가하고 있다(Zhang and Liou, 1994; Williams and Grosjean, 1990; WHO, 1987).

환경부가 지정한 22종 악취물질 중 알데하이드화합물은 5 가지로 눈, 피부, 호흡기관에 자극을 주고, 피부발적, 기침, 폐수종, 세포괴사 등을 유발한다. 그리고 고농도로 노출 시 호흡기관을 마비시켜 사망에 이를 수도 있는 독성 및 발암성 물질로 보고되어 있다(이창원 등, 2012). 이러한 알데하이드화합물을 방식이 다른 4개의 돈사에서 채취하였다. 그리고 acetaldehyde (ACHO), propionaldehyde

(PCHO), *n*-butyraldehyde (*n*-BCHO), *iso*-valeraldehyde (*iso*-VCHO), *n*-valeraldehyde (*n*-VCHO) 성분을 분석하여 그 결과를 Table 17, Figure 18~22에 제시하였다. 먼저 ACHO 성분의 계절별 평균농도는 겨울에 16.23 nmol/mol로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 봄 13.54 nmol/mol, 가을 9.73 nmol/mol, 여름철 6.64 nmol/mol 순이었다. 또한 돈사방식별로는 무창형스크레퍼(EnSc) > 개방형슬러리(WiSl) > 무창형슬러리(EnSl) > 개방형스크레퍼(WiSc) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 계절별로는 겨울과 여름철에 무창형스크레퍼방식에서 ACHO가 더 높은 농도를 보이지만, 봄과 가을철에는 개방형슬러리방식에서 상대적으로 농도가 더 높은 것으로 조사되었다.

PCHO의 계절별 평균농도는 가을에 3.83 nmol/mol로 가장 높았다. 다음으로 봄 2.76 nmol/mol, 겨울 2.24 nmol/mol, 여름철 2.00 nmol/mol 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또한 돈사방식별 비교에서는 EnSl > EnSc > WiSl > WiSc 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또 계절별로 각 돈사별 농도변화를 비교한 결과에서는 PCHO가 겨울, 여름, 가을철에 무창형스크레퍼방식에서 농도가 높고, 봄철에는 개방형슬러리방식에서 높은 것으로 조사되었다. 이 때 PCHO는 봄철 무창형슬러리방식(4.32 nmol/mol)과 가을철의 무창형스크레퍼방식(4.54 nmol/mol)을 제외한 모든 돈사에서 최소감지농도인 3.7 ppbv 이하의 농도를 보였다. 또한 최소감지농도를 초과한 돈사도 최소감지농도에 거의 근접하였고, 이러한 결과로 보아 PCHO는 돈사에 미치는 영향이 그리 크지 않은 물질로 추정된다.

n-BCHO는 계절별 평균농도가 가을 2.911 nmol/mol, 봄 2.432 nmol/mol, 여름 2.226 nmol/mol, 겨울철 1.915 nmol/mol로 가을철에 가장 높은 경향을 보였다. 또 돈사방식별로 비교해 본 결과에서는 EnSc > EnSl > WiSl > WiSc 순으로 농도가 높았다. 그리고 계절별로 구분하여 각 돈사방식의 농도를 비교해 보면 *n*-BCHO는 겨울, 여름, 가을철에 무창형스크레퍼에서 높은 농도를 보였지만, 봄철에는 무창형슬러리 방식에서 농도가 더 높게 나타났다

iso-VCHO 성분의 계절별 평균농도는 가을철에 2.473 nmol/mol로 가장 높고, 다음으로 여름 1.992 nmol/mol, 봄 1.350 nmol/mol, 겨울철 0.924 nmol/mol 순으로 높았다. 그리고 돈사방식별 비교에서는 WiSl > EnSc > EnSl > WiSc 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또 계절별 비교 결과, *iso*-VCHO는 겨울과 가을철에

무창형슬러리에서 높은 농도를 나타내었다. 그러나 봄철에는 무창형슬러리, 여름철에는 무창형스크레퍼 방식에서 상대적으로 농도가 더 높은 특징을 보였다.

n-VCHO의 계절별 농도는 여름철에 2.299 nmol/mol로 가장 높게 나타났다. 그리고 다음으로 가을 2.251 nmol/mol, 봄 1.294 nmol/mol, 겨울철 0.829 nmol/mol 순으로 높은 농도 추세를 보였다. 또 돈사방식별로 VCHO 농도를 비교해 본 결과에서는 EnSc > EnSl > WiSl > WiSc 순으로 높은 경향을 나타내었다. 그리고 계절에 따른 각 돈사방식별 농도에서는 VCHO가 겨울과 여름철에 무창형 스크레퍼에서 높은 농도를 보이지만, 봄철에는 무창형슬러리, 가을철에는 개방형슬러리 방식의 돈사에서 더 높은 것으로 조사되었다.

이처럼 알데하이드화합물(ACHO, PCHO, *n*-BCHO, *iso*-VCHO, *n*-VCHO) 농도는 모든 성분이 악취공정시험방법에서 제시한 배출허용기준 이하의 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 따라서 이들 알데하이드화합물이 양돈시설에서 미치는 영향은 실질적으로 크게 문제가 되지 않는 것으로 판단된다.

Table 17. Seasonal concentrations (nmol/mol) of aldehyde compounds in four swine facilities.

	Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
ACHO	Winter	21.39±3.45	9.53±3.94	16.19±2.99	18.12±4.98	16.06±5.58
	Spring	14.73±3.21	12.46±2.10	11.72±2.98	15.25±4.34	13.54±3.39
	Summer	8.58±2.78	7.24±2.82	5.96±1.06	4.78±0.56	6.64±2.41
	Fall	10.08±0.95	7.86±1.26	9.53±2.66	11.42±4.49	9.73±2.86
	Overall	13.00±5.34	9.25±3.19	10.62±4.37	11.25±5.91	11.02±4.89
PCHO	Winter	3.03±0.48	1.36±0.80	2.55±0.43	1.99±0.63	2.29±0.84
	Spring	2.43±0.58	2.41±0.87	4.32±3.14	1.88±0.46	2.76±1.82
	Summer	2.20±1.14	2.05±0.80	1.84±0.91	1.92±1.06	2.00±0.93
	Fall	4.54±0.83	3.39±1.26	3.83±0.72	3.57±0.25	3.83±0.91
	Overall	3.05±1.24	2.39±1.15	3.16±1.91	2.41±1.00	2.77±1.41
<i>n</i> - BCHO	Winter	2.217 ±0.404	1.767 ±0.784	1.968 ±0.535	1.806 ±0.304	1.959 ±0.537
	Spring	2.275 ±0.511	1.939 ±0.516	3.340 ±2.123	2.173 ±0.651	2.432 ±1.220
	Summer	2.655 ±1.124	2.249 ±0.281	1.902 ±0.371	2.100 ±0.301	2.226 ±0.649
	Fall	3.331 ±0.298	2.605 ±0.776	2.715 ±0.270	2.992 ±0.567	2.911 ±0.564
	Overall	2.656 ±0.785	2.175 ±0.644	2.504 ±1.221	2.360 ±0.645	2.426 ±0.870
<i>iso</i> - VCHO	Winter	1.178 ±0.375	0.642 ±0.548	0.751 ±0.312	1.147 ±0.340	0.889 ±0.434
	Spring	0.938 ±0.386	0.808 ±0.532	2.254 ±1.375	1.399 ±0.462	1.350 ±0.941
	Summer	2.429 ±0.946	2.361 ±1.591	1.371 ±0.475	1.808 ±1.020	1.992 ±1.102
	Fall	2.228 ±0.767	2.004 ±0.688	2.342 ±0.541	3.317 ±1.485	2.473 ±1.018
	Overall	1.740 ±0.925	1.528 ±1.177	1.720 ±0.997	2.072 ±1.289	1.757 ±1.098
<i>n</i> - VCHO	Winter	0.897 ±0.343	0.984 ±0.604	0.935 ± 0.363	0.573 ±0.299	0.890 ±0.406
	Spring	1.039 ±0.255	0.972 ±0.314	2.157 ± 1.498	1.009 ±0.542	1.294 ±0.920
	Summer	2.839 ±1.548	2.565 ±0.990	1.728 ±0.442	2.064 ±0.673	2.299 ±1.034
	Fall	2.229 ±0.674	2.060 ±0.982	2.154 ±0.612	2.560 ±0.916	2.251 ±0.780
	Overall	1.829 ±1.180	1.705 ±1.019	1.779 ±0.950	1.747 ±0.990	1.766 ±1.021

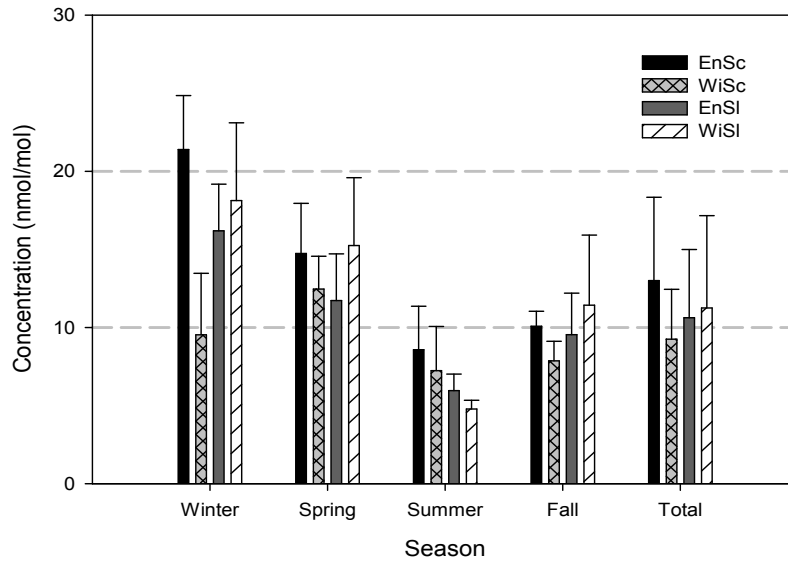


Figure 18. Seasonal comparison of acetaldehyde (ACHO) concentrations in four swine facilities.

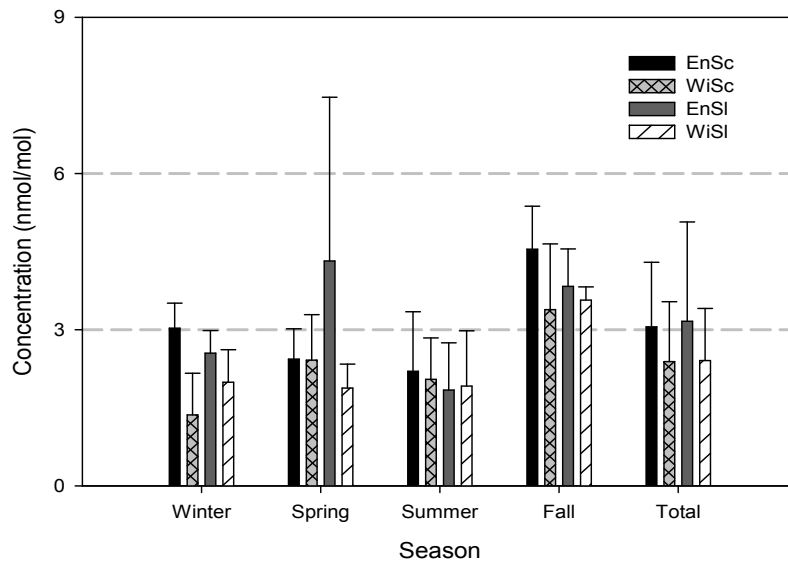


Figure 19. Seasonal comparison of propionaldehyde (PCHO) concentrations in four swine facilities.

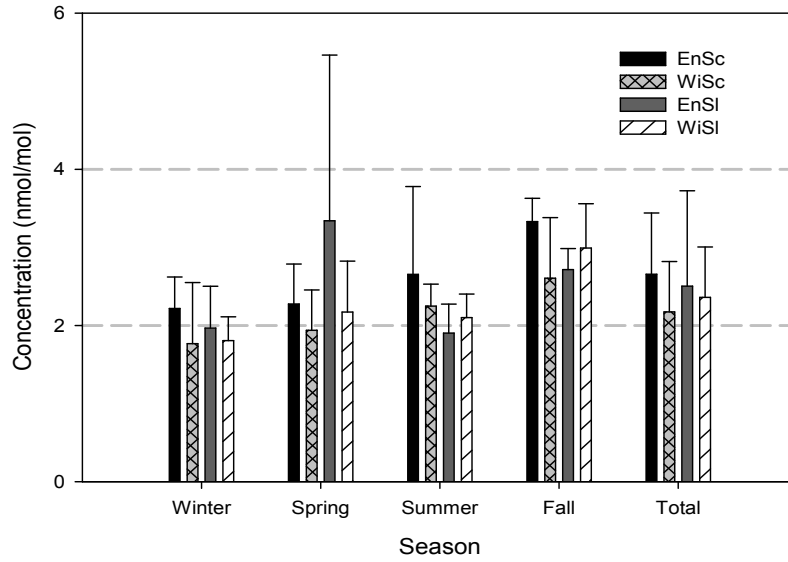


Figure 20. Seasonal comparison of *n*-butylaldehyde (*n*-BCHO) concentrations in four swine facilities.

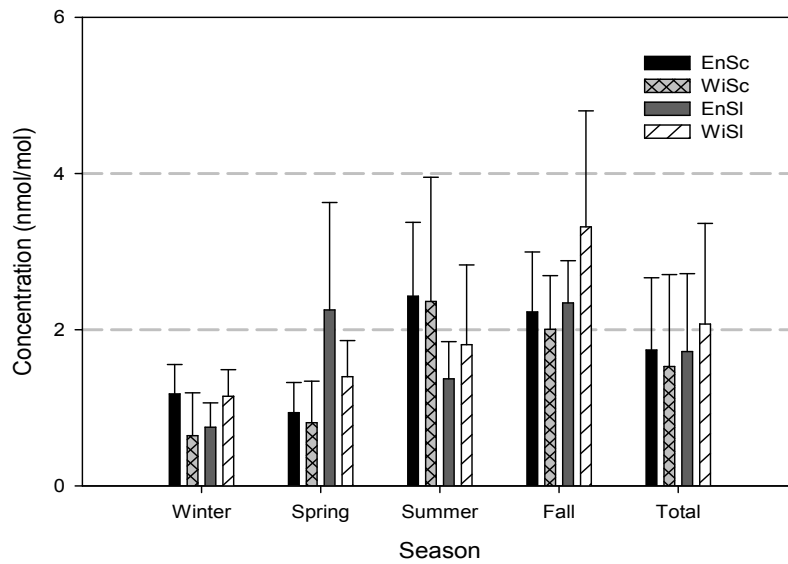


Figure 21. Seasonal comparison of *iso*-valeraldehyde (*iso*-VCHO) concentrations in four swine facilities.

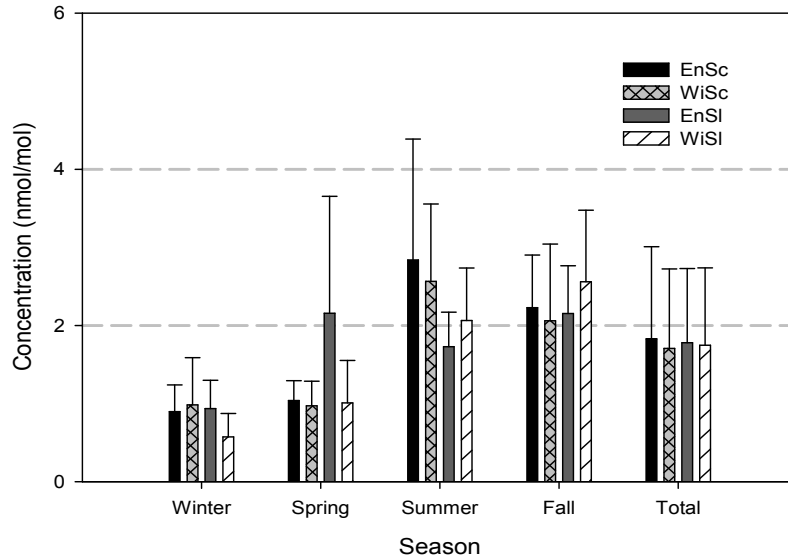


Figure 22. Seasonal comparison of *n*-valeraldehyde (*n*-VCHO) concentrations in four swine facilities.

6) 휘발성유기화합물 농도

대기 중의 대표적 유해물질인 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 대기환경의 오염여부를 판단하는 중요한 기준으로 활용된다. VOCs는 aldehyde, ketone, hydrocarbon과 같이 탄소기반으로 구성되어 있는 성분들을 포함한다(Ahn *et al.*, 2011). 이러한 VOCs의 배출원으로는 공업시설, 자동차, 전자제품 등의 생산과 취급을 포괄하는 인위적인 배출원의 역할이 중요하다. 환경대기에 존재하는 VOCs 성분들은 대류권 내에서 질소화합물과의 광화학반응을 촉진시키기 때문에 오존을 생성하는 광화학반응의 요인으로 작용한다(Wang *et al.*, 2008; Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2008).

이들 성분들은 유기용매를 대량으로 사용하는 공단지역, 자동차 등 교통 배출원이 밀집한 도심 환경대기에서 그 농도가 증가하는 추세에 있다(Hung *et al.*, 1998). 또한 새집증후군과 같이 실내환경에 대한 관심도가 증가하면서, VOCs 성분은 실내 공기질을 판단하는데 중요한 지표로 활용되고 있다(Bernstein *et al.*, 2008; Haghghat and Huang, 2003; Bodalal *et al.*, 2000). 이와 함께 땅속의 미생

물 또는 여러 가지 생물체들을 포괄하는 자연적인 배출원도 다양한 방식으로 VOCs 생성에 기여하고 있다(Su *et al.*, 2008; Leff and Fierer, 2008; Celebi and Vardar, 2008). Isoprene (C_5H_8), monoterpenes ($C_{10}H_{16}$) 등의 VOCs는 식물에 의해 생성되어 다량으로 대기 중으로 배출된다(Komenda *et al.*, 2001). 전세계적으로 유기물에 의한 VOCs의 생성 및 배출은 전체 VOCs의 86% 정도를 차지하는 것으로 보고되고 있다(Fedele *et al.*, 2007).

특히 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 비롯한 다양한 방향족 VOCs 성분들은 환경학적으로 중요한 의미를 갖고 있다. 아직까지 다수의 VOCs들에 대한 인체 유해성이 명확히 알려지지 않았다. 그러나 benzene, 1,3-butadiene 등과 같은 몇몇 성분들은 인체나 동식물에 축적될 경우, 생식기능의 손상, 암 발생 등과 같이 인체건강에 심각한 영향을 미칠 수 있는 것으로 보고되고 있다(Liu *et al.*, 2008; Hoshi *et al.*, 2008). 그리고 BTEX (benzene, toluene, ethyl-benzene, *m*-xylene)는 토양이나 지하수 오염, 인체 중추신경계에 영향을 미치는 주요 지표성분으로 알려져 있다(Sarafraz-Yazdi *et al.*, 2008).

환경대기에서의 일부 VOCs는 관리 대상 약취물질이다(Kim *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2000). 환경부에서는 2005년부터 styrene을 지정약취성분으로 정하여 관리하고 있다. 그리고 2008년에는 toluene, xylene, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, 2010년에는 *iso*-butyl alcohol 성분을 지정약취물질에 추가하였다.

본 연구에서는 환기방식과 수거방식이 다른 4개 돈사에서 휘발성유기화합물을 측정하였다. 그리고 methyl ethyl ketone (MEK), *iso*-butyl alcohol (*iso*-BuAl), methyl *iso*-butyl Ketone (MIBK), toluene, butyl acetate (BuAc), styrene, xylene의 측정 결과를 Table 18, Figure 23~29에 나타내었다. 우선 MEK의 농도를 보면, 겨울에 6.02 nmol/mol로 가장 높고, 다음으로 봄 4.63 nmol/mol, 가을 4.02 nmol/mol, 여름철 1.77 nmol/mol 순으로 높은 경향을 보였다. 그리고 돈사방식별로는 무창형슬러리(EnSl) > 개방형슬러리(WiSl) > 무창형스크레퍼(EnSc) > 개방형스크레퍼(WiSc) 순으로 무창형슬러리에서 농도가 높았다. 또 계절별로 각 돈사의 농도를 비교해 본 결과, MEK는 겨울과 봄철에 개방형슬러리에서 농도가 높고, 여름과 가을철에는 무창형슬러리 방식에서 상대적으로 농도가 높은 것으로

조사되었다.

iso-BuAl는 겨울에 2.14 nmol/mol, 가을 1.28 nmol/mol, 봄 1.25 nmol/mol, 여름철 0.78 nmol/mol로 겨울철에 가장 높은 결과를 나타내었다. 그리고 돈사별은 EnSc > EnSl > WiSl > WiSc 순으로 무창형스크레퍼 방식에서 농도가 높았다. 또 계절에 따라 구분한 돈사방식별 농도를 비교한 결과에서는 겨울철에 개방형슬러리에서 높은 농도를 보였다. 그러나 봄과 가을철에는 무창형스크레퍼, 여름철에는 무창형슬러리 방식에서 더 높은 농도를 나타내었다.

MIBK의 계절별 농도는 겨울에 0.58 nmol/mol로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 가을 0.39 nmol/mol, 봄 0.37 nmol/mol, 여름철 0.28 nmol/mol 순으로 높은 추세를 보였다. 또한 돈사별로는 EnSc > WiSc > WiSl > EnSl 순으로 스크레퍼 방식에서 농도가 높게 나타났다. 또한 MIBK의 계절별, 돈사방식별 농도를 비교해 본 결과, MIBK는 겨울과 가을철에는 무창형스크레퍼에서 농도가 높았지만, 봄철에는 개방형스크레퍼, 여름철에는 무창형슬러리 방식에서 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었다.

Toluene 성분의 계절별 농도는 가을에 1.64 nmol/mol로 높고, 다음으로 겨울 1.55 nmol/mol, 여름 1.02 nmol/mol, 봄철(0.96 nmol/mol) 순이었다. 이처럼 Toluene은 다른 성분들과 다르게 겨울철이 아닌 가을철에 높은 특징을 보였다. 그리고 돈사별 비교 결과에서는 WiSc > EnSc > EnSl > WiSl 순으로 개방형스크레퍼에서 농도가 높게 나타났다. 또한 계절별로 각 돈사 방식에 따라 비교한 농도는 겨울에 개방형 슬러리에서 높고, 봄과 가을철에는 개방형 스크레퍼, 여름철에는 무창형슬러리방식에서 더 높은 것으로 조사되었다.

BuAc의 계절별 농도는 겨울철에 0.61 nmol/mol로 가장 높고, 다음으로 여름 0.54 nmol/mol, 봄 0.50 nmol/mol, 가을 0.36 nmol/mol 순으로 높았다. 또한 돈사방식별로 BuAc 농도를 비교해 본 결과에서는 WiSc > EnSc > EnSl > WiSl 순으로 개방형스크레퍼 돈사에서 농도가 높게 나타났다. 계절별로는 겨울철에 무창형스크레퍼, 봄과 가을철에는 개방형스크레퍼, 여름철에는 무창형슬러리 방식에서 농도가 높게 나타났다.

Styrene의 농도는 가을에 0.71 nmol/mol, 겨울 0.56 nmol/mol, 여름 0.45 nmol/mol, 봄철 0.43 nmol/mol로 가을철에 높은 경향을 보였다. 그리고 다른 측

정성분들은 대부분 겨울철에 높은 농도를 보인 반면 styrene과 toluene은 상대적으로 가을철에 농도가 더 높았다. 또 돈사방식별로는 WiSc > EnSc > WiSl > EnSl 순으로 개방형스크레퍼에서 농도가 높게 나타났다. 계절에 따라 돈사별로 비교한 결과에서 styrene은 겨울, 봄, 여름철에 무창형스크레퍼에서 높은 농도를 보였지만 가을철에는 개방형스크레퍼 방식에서 상대적으로 더 높았다.

Xylene 성분은 *m*-xylene, *o*-xylene, *p*-xylene의 성분을 구분하여 분석한 후 세 성분을 합산하였다. 이렇게 산출한 xylene의 계절별 농도는 겨울에 1.35 nmol/mol로 가장 높았으며, 그 다음으로 가을 1.22 nmol/mol, 봄 0.66 nmol/mol, 여름철 0.58 nmol/mol 순이었다. 그리고 돈사방식에 따른 비교 결과에서는 WiSc > EnSc > WiSl > EnSl 순으로 개방형스크레퍼가 다른 방식의 돈사에 비해 농도가 높게 조사되었다. 또한 계절별로 각 돈사방식에 따라 농도를 조사한 결과, 겨울철에 개방형슬러리방식에서 높게 나타났다. 그러나 봄과 가을철에는 개방형스크레퍼, 여름철에는 무창형슬러리 방식에서 농도가 높은 것으로 조사되었다.

이러한 결과들을 종합해보면, toluene과 styrene 성분은 가을철에 높은 농도를 보이지만 나머지 성분들은 겨울철에 농도가 높은 경향을 보이고 있다. 또 돈사별로는 MEK는 무창형슬러리, *iso*-BuAl과 MIBK는 무창형스크레퍼 방식에서 각각 농도가 높았다. 그러나 toluene, styrene, xylene, BuAc는 개방형스크레퍼 방식에서 더 높게 나타났다. 그리고 측정된 휘발성유기화합물들은 모두 환경부에서 제시한 배출허용기준과 최소감지농도 이하의 농도 수준을 나타내었다. 이처럼 악취 공정시험방법에 제시된 휘발성유기화합물은 양돈시설에서는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었고, 향후 양돈시설의 악취 관리와 평가 시 다른 악취물질들에 비해 그 중요도가 그리 크지 않은 것으로 판단된다.

Table 18. Seasonal concentrations (nmol/mol) of VOCs in four swine facilities.

	Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
MEK	Winter	6.35±3.94	3.18±1.63	6.61±4.39	8.91±3.37	6.02±3.81
	Spring	3.39±0.86	3.92±1.43	5.15±4.55	6.08±2.13	4.63±2.69
	Summer	1.88±0.53	1.59±0.40	2.20±0.67	1.40±0.87	1.77±0.67
	Fall	4.21±2.04	3.09±1.23	4.97±3.18	3.82±2.47	4.02±2.29
	Overall	3.96±2.68	2.94±1.46	4.73±3.69	4.70±3.41	4.07±2.97
<i>iso</i> - BuAl	Winter	2.51±1.16	1.41±0.36	2.20±0.98	2.61±0.20	2.14±0.90
	Spring	1.48±0.60	1.08±0.23	1.16±0.53	1.26±0.26	1.25±0.43
	Summer	0.53±0.42	0.83±0.17	1.07±0.15	0.67±0.16	0.78±0.31
	Fall	1.71±1.00	1.26±0.63	1.28±0.80	0.87±0.73	1.28±0.81
	Overall	1.56±1.07	1.15±0.42	1.43±0.79	1.24±0.80	1.34±0.81
MIBK	Winter	0.82±0.34	0.39±0.22	0.45±0.17	0.68±0.02	0.58±0.28
	Spring	0.35±0.07	0.50±0.43	0.27±0.10	0.37±0.08	0.37±0.23
	Summer	0.25±0.16	0.26±0.04	0.38±0.18	0.24±0.07	0.28±0.13
	Fall	0.47±0.22	0.41±0.20	0.31±0.14	0.36±0.27	0.39±0.21
	Overall	0.47±0.30	0.39±0.26	0.35±0.16	0.39±0.21	0.40±0.24
Toluene	Winter	1.72±1.14	1.48±0.73	1.05±0.56	2.14±0.27	1.55±0.82
	Spring	0.56±0.28	1.90±2.30	0.61±0.25	0.78±0.35	0.96±1.23
	Summer	1.00±0.54	0.58±0.34	1.99±1.20	0.51±0.38	1.02±0.89
	Fall	1.89±1.75	3.26±2.36	0.80±0.24	0.63±0.22	1.64±1.75
	Overall	1.29±1.15	1.81±1.86	1.11±0.84	0.91±0.67	1.29±1.25
BuAc	Winter	0.67±0.17	0.61±0.09	0.56±0.11	0.61±0.03	0.61±0.12
	Spring	0.48±0.03	0.66±0.35	0.43±0.03	0.44±0.02	0.50±0.19
	Summer	0.53±0.19	0.52±0.17	0.60±0.16	0.52±0.17	0.54±0.16
	Fall	0.34±0.11	0.52±0.31	0.30±0.13	0.26±0.12	0.36±0.20
	Overall	0.50±0.18	0.58±0.24	0.47±0.16	0.45±0.16	0.50±0.19
Styrene	Winter	0.62±0.19	0.52±0.05	0.57±0.22	0.53±0.04	0.56±0.15
	Spring	0.48±0.06	0.39±0.04	0.40±0.02	0.45±0.13	0.43±0.08
	Summer	0.48±0.16	0.43±0.14	0.44±0.18	0.43±0.17	0.45±0.15
	Fall	0.66±0.37	1.06±0.54	0.54±0.25	0.58±0.42	0.71±0.44
	Overall	0.56±0.23	0.60±0.38	0.49±0.19	0.50±0.24	0.54±0.27
Xylene	Winter	1.42±0.82	1.33±0.54	1.21±0.65	1.51±0.22	1.35±0.59
	Spring	0.56±0.12	0.79±0.38	0.52±0.03	0.76±0.46	0.66±0.31
	Summer	0.56±0.19	0.52±0.12	0.72±0.27	0.53±0.15	0.58±0.20
	Fall	1.14±1.22	2.49±1.66	0.63±0.33	0.63±0.53	1.22±1.27
	Overall	0.92±0.79	1.28±1.14	0.77±0.45	0.80±0.51	0.94±0.79

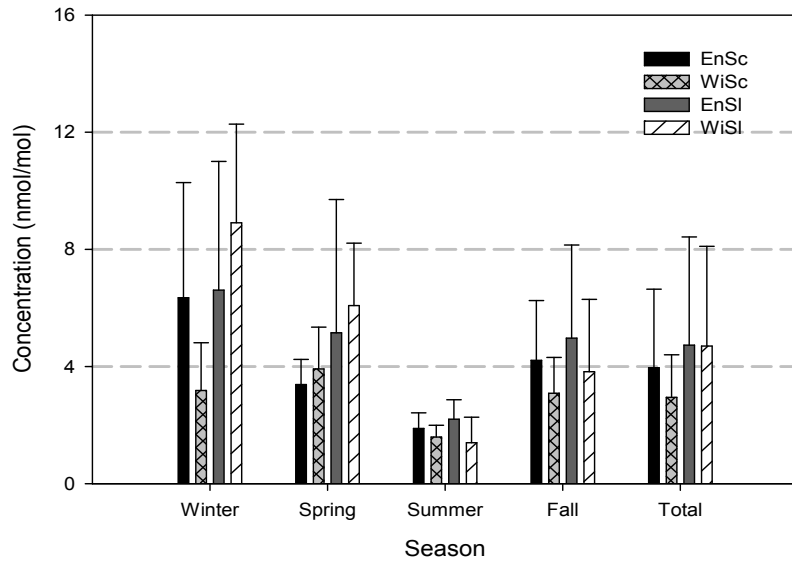


Figure 23. Seasonal comparison of methyl ethyl ketone (MEK) concentrations in four swine facilities.

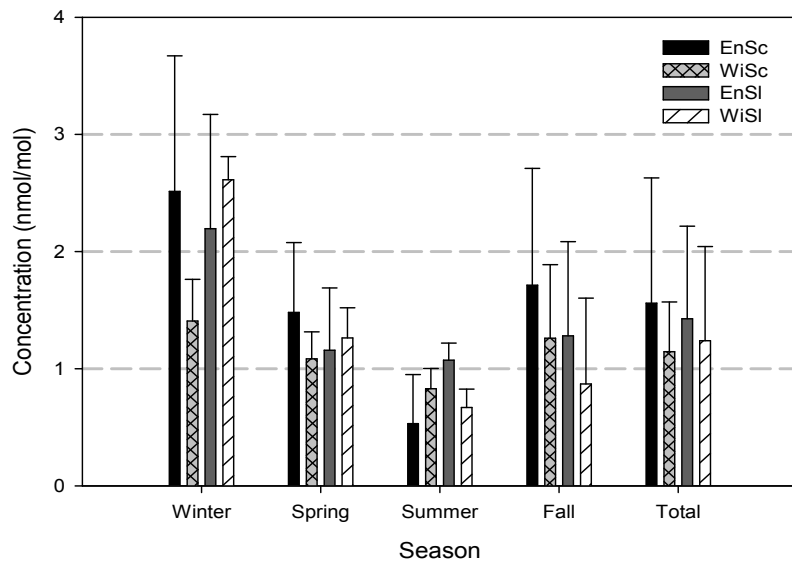


Figure 24. Seasonal comparison of *iso*-butyl alcohol (*iso*-BuAl) concentrations in four different type swine facilities.

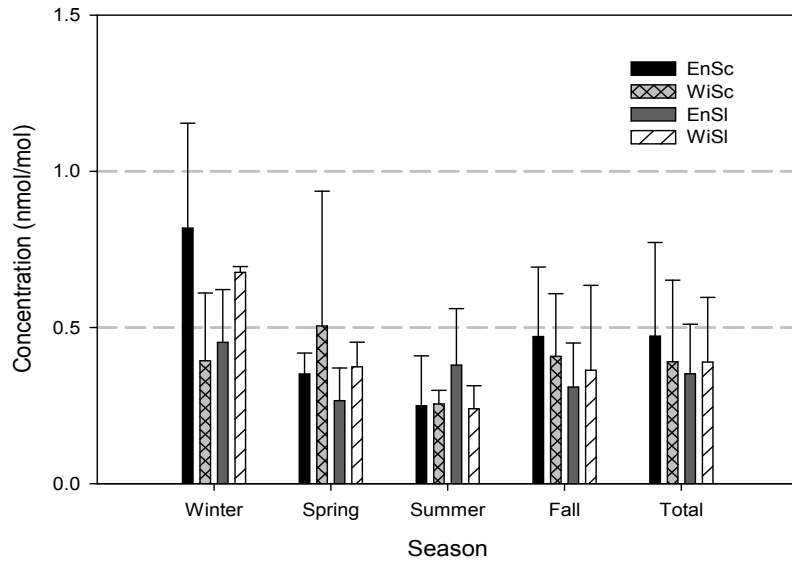


Figure 25. Seasonal comparison of methyl iso-butyl ketone (MIBK) concentrations in four swine facilities.

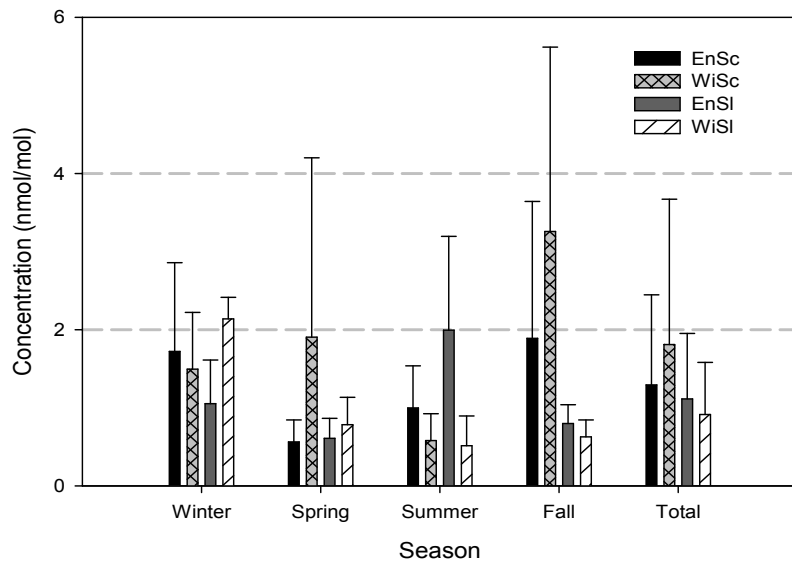


Figure 26. Seasonal comparison of toluene concentrations in four swine facilities.

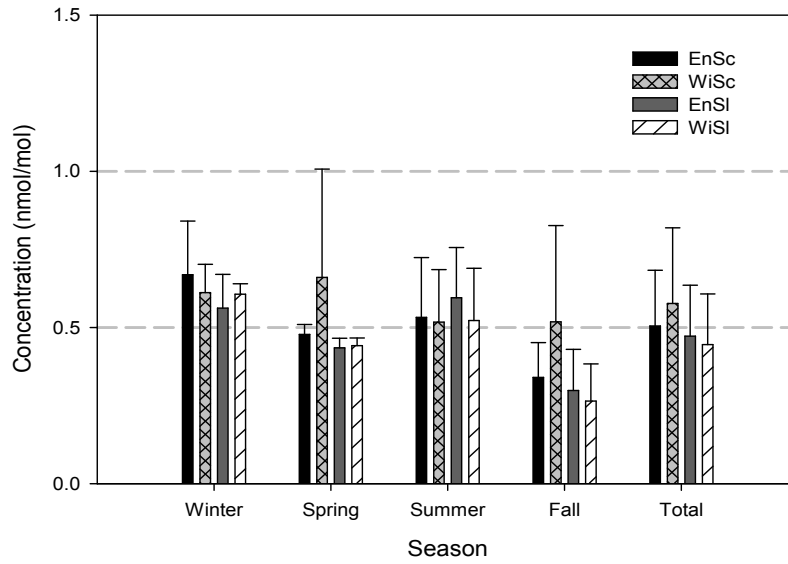


Figure 27. Seasonal comparison of butyl acetate (BuAc) concentrations in four swine facilities.

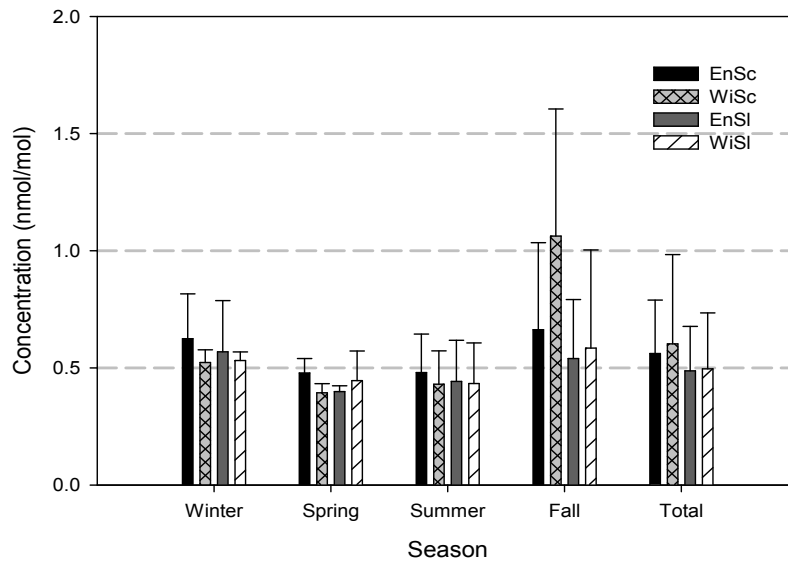


Figure 28. Seasonal comparison of styrene concentrations in four swine facilities.

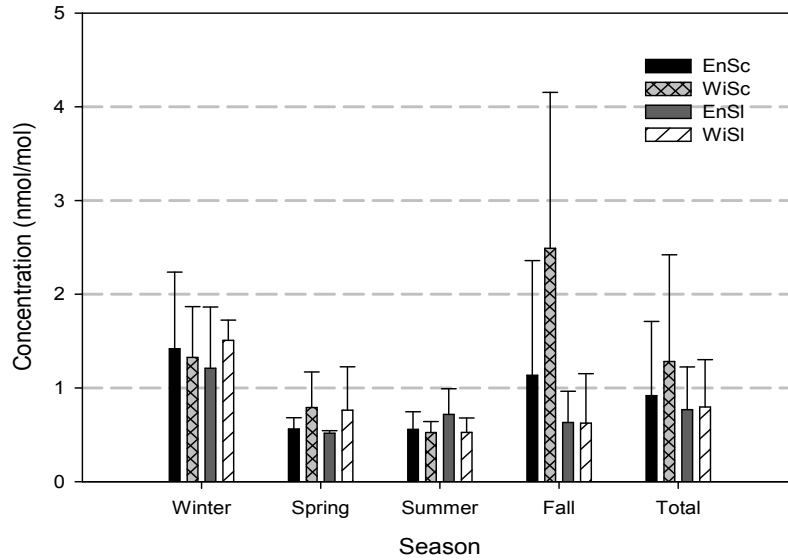


Figure 29. Seasonal comparison of xylene concentrations in four swine facilities.

7) 휘발성 지방산 농도

유지지방산은 탄소 수가 C2~C6인 저분자량의 카르복실산으로 대기압 상태에서 쉽게 기화되기 때문에 volatile acids라고도 불린다. 이들은 물에 대한 용해도가 비교적 높고 보통 상온에서 액상으로 존재한다(Spina *et al.*, 2007; Sawyer *et al.*, 2003; Cruwys *et al.*, 2002). 지방산은 유기체의 생물학적 혐기성 분해 과정에서 생성되기 때문에 하수처리장, 활성슬러지, 쓰레기 매립장 침출수, 동물의 배설물, 유기체의 부패, 생활폐수 등에서 주로 배출된다(Yun and Ohta, 2005; Lie and Welander, 1997; Narkis *et al.*, 1980). 이 중 formic, acetic, propionic acid는 자극적인 냄새, butyric acid와 valeric acid는 역겨운 냄새를 유발하며, 특히 butyric acid는 부패된 버터에서 발생하는 악취물질이다(Sawyer *et al.*, 2003). 이 중 propionic acid, *n*-butyric acid, *iso*-valeric acid, *n*-valeric acid 4종은 악취를 유발하는 대표적인 휘발성 지방산(volatile fatty acid, VFA)이며, 2010년부터 지정악취물질로 지정되어 관리되고 있다. 이들 휘발성 지방산은 최소감지농도가 매우 낮아서 악취공정시험법에서 배출허용기준도 수 ppbv 정도이다. 그리고 환경

학적으로 미량으로도 악취오염을 유발하는 주요 물질이다(Nagata, 2003).

돈사에서 발생하는 휘발성 지방산은 주로 탄수화물과 단백질의 분해 과정에서 아미노산의 탈아미노화(deamination) 반응에 의해 발생한다. 그리고 분뇨에서 발생하는 휘발성 지방산은 60% 정도가 아세트산이고, 나머지 성분들은 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 이소발레르산 등으로 알려져 있다. 이 중 아세트산, 프로피온산, 부티르산은 탄수화물이 발효되어 생성되고, 이소부티르산, 이소발레르산과 같은 이성체 지방산은 주로 단백질의 발효 과정에서 생성된다(이은영과 임정수, 2010; 이장훈 등, 2012; Spoelstra, 1980; Cooper and Cornforth, 1978; McGill and Jackson, 1977).

본 연구에서는 2010년에 새롭게 지정악취물질에 포함된 propionic acid (PA), *n*-butyric acid (*n*-BA), *iso*-valeric acid (*iso*-VA), *n*-valeric acid (*n*-VA) 4종의 휘발성 지방산(VFA)을 분석하였고, 그 결과를 Table 19와 Figure 30~33에 나타내었다.

먼저 PA 성분의 계절별 농도는 겨울철에 502.149 nmol/mol로 가장 높게 나타났다. 다음으로 봄 493.794 nmol/mol, 가을 297.076 nmol/mol, 여름 194.082 nmol/mol 순으로 높은 농도 추세를 보였다. 또한 돈사별로는 무창형스크레퍼(EnSc) > 무창형슬러리(EnSl) > 개방형슬러리(WiSl) > 개방형스크레퍼(WiSc) 순으로 무창형스크레퍼 방식에서 높은 경향을 나타내었다. 또 계절별로 구분한 돈사별 농도는 겨울철에 무창형슬러리에서 높은 농도를 보이지만, 봄, 여름, 가을철에는 무창형스크레퍼 방식에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

n-BA 성분의 계절별 평균농도는 겨울에 249.708 nmol/mol로 가장 높았고, 다음으로 봄 243.91 nmol/mol, 가을 200.99 nmol/mol, 여름철 99.46 nmol/mol 순으로 나타났다. 그리고 돈사방식별로 상호 비교해 본 결과에서는 EnSc > WiSl > WiSc > EnSl 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또한 각 계절에 따라 돈사별 농도를 비교한 결과에서는 사계절 모두 무창형스크레퍼가 다른 돈사방식에 비해 농도가 더 높았고, 이 때 *n*-BA는 CH₃SH와 동일한 농도변화 경향을 보였다.

iso-VA는 계절별 평균농도가 겨울 34.237 nmol/mol, 가을 33.731 nmol/mol, 봄 31.165 nmol/mol, 여름철 21.874 nmol/mol 순으로 겨울철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 또한 돈사별로 비교 결과는 EnSc > WiSl > EnSl > WiSc 순으로

높았다. 그리고 계절별로는 겨울, 여름, 가을철에 무창형스크레퍼에서 높은 농도를 나타내었다. 그러나 봄철에는 개방형슬러리에서 다른 방식에 비해 농도가 더 높은 것으로 조사되었다.

n-VA 성분의 계절별 평균농도는 겨울철에 20.0833 nmol/mol로 가장 높았고, 다음으로 가을 17.7355 nmol/mol, 여름 11.5247 nmol/mol, 봄 10.6866 nmol/mol 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 돈사별로는 EnSl > WiSl > EnSc > WiSc 순으로 높게 조사되었다. 또한 계절별로 구분한 돈사방식의 농도는 겨울과 가을철에는 무창형슬러리에서 높은 농도를 보이지만, 상대적으로 봄에는 개방형슬러리, 여름철에는 무창형스크레퍼 방식에서 더 높은 경향을 보였다. 특히 *n*-VA는 무창형슬러리 방식에서 더 높은 농도를 나타내어 다른 VFAs 성분과 다른 경향을 보였다.

이러한 휘발성 지방산의 농도 분석 결과를 종합해 보면, 겨울철과 무창형슬러리방식에서 높은 농도를 보인 *n*-VA를 제외한 나머지 PA, *n*-BA, *iso*-VA 성분들은 모두 무창형스크레퍼방식에서 농도가 더 높은 특징을 나타내었다. 이처럼 휘발성 지방산의 농도와 비율이 계절별, 돈사방식별로 차이를 보이는 것은 분뇨 중의 탄수화물과 단백질이 이화작용(catabolism)과 혐기적 분해를 거치는 과정이 서로 다르고, 혐기성 미생물들이 각기 다른 대사경로로 작용했기 때문인 것으로 추정된다(고한중 등, 2008; Rappert and Muller, 2005).

Table 19. Seasonal concentrations (nmol/mol) of volatile fatty acids in four swine facilities.

	Season	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl	Overall
PA	Winter	605.228	331.415	617.607	430.443	502.149
		±229.014	±68.613	±420.169	±257.586	±285.085
	Spring	742.382	473.355	271.943	487.495	493.794
		±206.006	±332.146	±130.219	±98.825	±260.955
	Summer	304.127	185.293	167.028	119.879	194.082
±51.418		±70.596	±46.172	±30.868	±84.471	
Fall	392.867	211.701	295.179	288.558	297.076	
		±157.411	±33.944	±120.208	±139.573	±131.637
Overall	511.151	300.441	337.939	322.607	369.001	
	±240.159	±199.758	±274.421	±196.788	±242.254	
<i>n</i> -BA	Winter	349.09	118.17	282.42	248.88	249.71
		±175.62	±37.95	±212.69	±255.81	±189.41
	Spring	373.43	215.15	112.80	274.28	243.91
		±109.14	±143.08	±44.53	±115.85	±140.38
	Summer	169.90	118.54	63.94	45.48	99.46
±24.25		±38.13	±35.56	±17.57	±57.13	
Fall	229.40	196.59	179.26	198.72	200.99	
		±86.56	±64.88	±97.74	±112.51	±87.82
Overall	280.45	162.11	159.61	186.65	197.43	
	±135.66	±89.65	±140.04	±155.88	±139.19	
<i>iso</i> -VA	Winter	44.627	14.769	39.398	40.116	34.237
		±19.548	±6.300	±25.879	±35.375	±24.330
	Spring	36.284	20.597	22.553	45.225	31.165
		±10.936	±10.454	±8.425	±20.953	±16.356
	Summer	38.160	19.759	16.565	13.013	21.874
±3.129		±7.010	±1.750	±2.808	±10.648	
Fall	40.715	22.553	32.459	39.198	33.731	
		±17.532	±4.902	±17.100	±18.111	±16.139
Overall	39.946	19.419	27.744	33.867	30.167	
	±13.719	±7.542	±17.496	±23.237	±17.818	
<i>n</i> -VA	Winter	21.0339	10.6966	28.1783	20.5949	20.0833
		±11.7391	±8.7107	±19.9353	±17.0157	±15.2009
	Spring	3.5921	9.2996	12.4128	17.4418	10.6866
		±5.6650	±14.6487	±10.9819	±14.2349	±12.2559
	Summer	16.0848	12.0935	13.7299	4.1908	11.5247
±4.2554		±6.4592	±6.4944	±5.5126	±7.0420	
Fall	14.4483	20.2756	20.5326	15.6856	17.7355	
		±4.9187	±4.0034	±9.8493	±10.5942	±7.8658
Overall	13.7898	13.0913	18.7134	13.9222	14.8995	
	±9.4040	±9.7298	±13.5624	±12.7880	±11.5257	

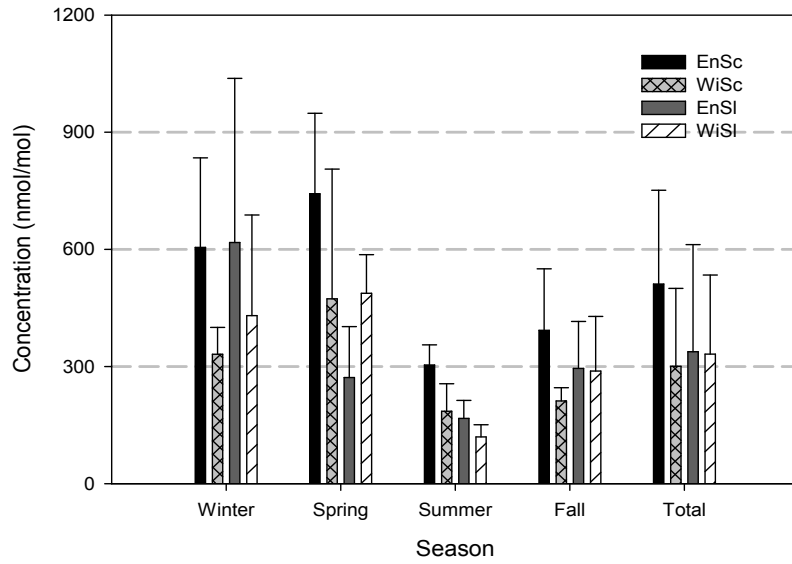


Figure 30. Seasonal comparison of propionic acid (PA) concentrations in four swine facilities.

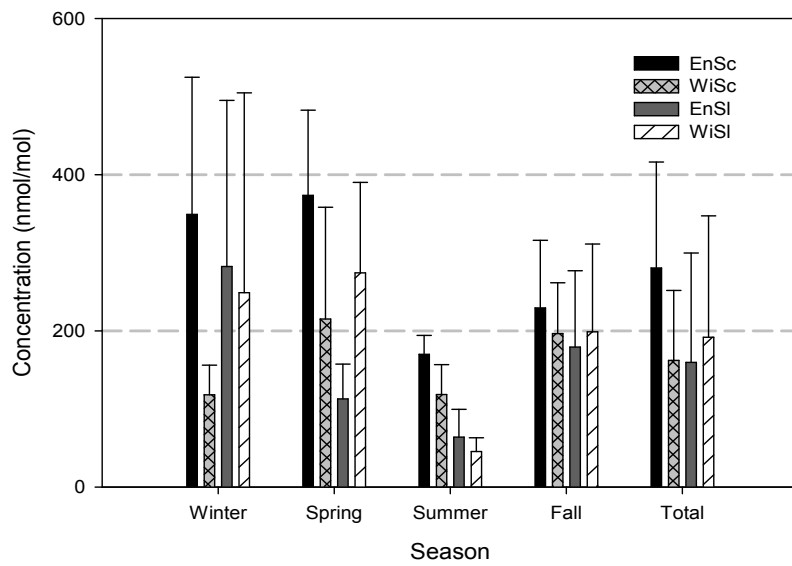


Figure 31. Seasonal comparison of *n*-butyric acid (*n*-BA) concentrations in four swine facilities.

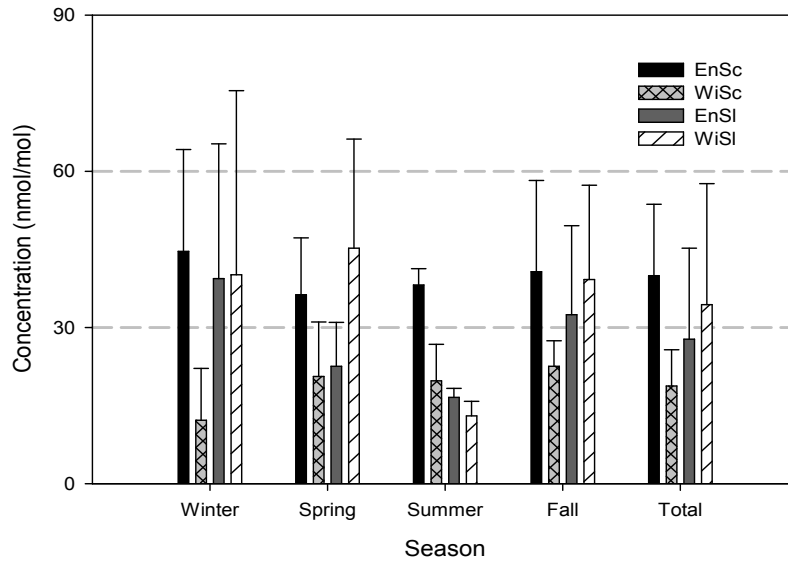


Figure 32. Seasonal comparison of *iso*-valeric acid (*iso*-VA) concentrations in four swine facilities.

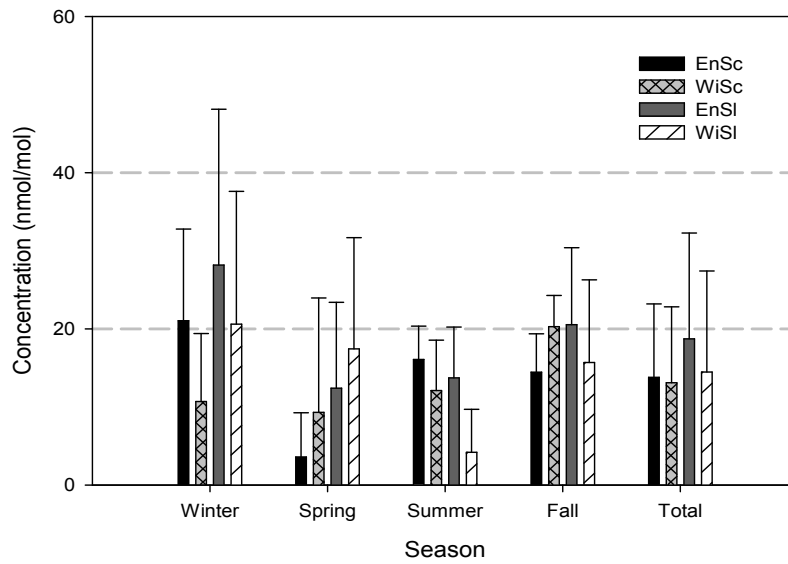


Figure 33. Seasonal comparison of *n*-valeric acid (*n*-VA) concentrations in four swine facilities.

8) 돈사 환기 및 분뇨 수거방식별 악취 농도 비교

우리나라에서 돈사는 환기방식에 따라 강제환기를 실시하는 무창형 돈사와 윈치커튼 방식의 개방형 돈사로 구분하고 있다. 그리고 분뇨 수거방식에 따라 슬러리와 스크레퍼 방식으로 구분된다. 본 연구에서는 악취물질의 농도를 돈사 환기방식과 수거방식에 따라 비교하였다. 먼저 환기방식에 따라 분석한 결과를 보면 22종 악취물질 중에서 17종은 개방형 돈사보다 무창형 돈사에서 높게 나타났고, 나머지 DMDS와 VOCs 4종은 대부분의 돈사에서 미검출되었다(Table 20). 이 중 NH₃는 무창형 돈사에서 1.5배, 황화합물은 1.4~16.2배, TMA는 1.1배, VFAs는 1.2~1.4배, 알데하이드화합물은 1.0~1.3배, VOCs 중 *iso*-BuAl과 MIBK가 각각 1.3, 1.1배 높았다. 이는 무창형 돈사가 개방형 돈사에 비해 외부 공기의 유입이 없기 때문에 악취성분들이 돈사 내부에 누적되어 농도가 높은 것으로 판단된다. 따라서 무창형 돈사에서 악취물질이 누적으로 작업자의 인체에 영향이 크기 때문에 돈사 내부의 적절한 환기 조절이 필요할 것으로 판단된다.

또한 분뇨 수거방식에 따라 농도를 비교한 결과에서는 슬러리방식이 스크레퍼방식에 비해 NH₃ 1.3배, H₂S 8.1배, *n*-VA 1.2배로 질소와 황 계열의 성분이 높게 나타났다. 이러한 원인은 슬러리방식이 분과 뇨가 혼합되어 처리되기 때문에 분뇨가 부패되어 악취가 더 많이 발생되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 돈분뇨의 경우 수거기간이 스크레퍼방식보다 길기 때문에 이에 따른 농도 증가도 다른 원인으로 작용할 수 있을 것으로 보인다. 반면에 스크레퍼방식에서는 농도가 CH₃SH 1.8배, PA 1.2배, *n*-BA 1.3배, 휘발성유기화합물(BuAc, *iso*-BuAl, MIBK, Toluene, Styrene, Xylene)은 1.0~1.5배 상승하여 상대적으로 휘발성 지방산과 휘발성유기화합물의 농도가 더 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다(Table 21). 이러한 원인은 스크레퍼방식에서 분뇨를 별도로 처리하기 때문에 상대적으로 분의 영향을 더 많이 받아서 농도가 높아진 것으로 사료된다. 그리고 휘발성 지방산과 휘발성유기화합물의 경우, 뇨보다는 주로 유기물 성분을 많이 포함하고 있는 분으로부터 더 많이 발생되기 때문인 것으로 추정된다.

Table 20. Concentrations and their ratios of odorous compounds in accordance with the ventilation system.

Compound	Concentration (nmol/mol)		
	Enclosed Ventilation (E)	Winch-curtain(W)	E/W Ratio
Ammonia (NH ₃)	20,311.8	13,366.0	1.5
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	472.3	29.2	16.2
Methyl mercaptan (CH ₃ SH)	18.0	6.9	2.6
Dimethyl sulfide (DMS)	7.1	5.3	1.4
Dimethyl disulfide (DMDS)	0.2	0.2	0.8
Trimethylamine (TMA)	34.2	29.9	1.1
Propionic acid (PA)	424.5	311.0	1.4
<i>n</i> -butyric acid (<i>n</i> -BA)	220.0	173.8	1.3
<i>iso</i> -valeric acid (<i>iso</i> -VA)	33.8	26.3	1.3
<i>n</i> -valeric acid (<i>n</i> -VA)	16.3	13.5	1.2
Methyl ethyl ketone (MEK)	4.3	3.8	1.1
Butyl acetate (BuAc)	0.5	0.5	1.0
<i>iso</i> -butyl alcohol (<i>iso</i> -BuAl)	1.5	1.2	1.3
Methyl <i>iso</i> -butyl ketone (MIBK)	0.4	0.4	1.1
Xylene	0.8	1.0	0.8
Toluene	1.2	1.4	0.9
Styrene	0.5	0.6	1.0
Acetaldehyde (ACHO)	11.8	10.2	1.2
Propionaldehyde (PCHO)	3.1	2.4	1.3
<i>n</i> -butyraldehyde (<i>n</i> -BCHO)	2.6	2.3	1.1
<i>iso</i> -valeraldehyde (<i>iso</i> -VCHO)	1.7	1.8	1.0
<i>n</i> -valeraldehyde (<i>n</i> -VCHO)	1.8	1.7	1.1

Table 21. Concentrations and their ratios of odorous compounds in accordance with the manure treatment system.

Compound	Concentration (nmol/mol)		
	Slurry (SL)	Scraper (SC)	SL/SC Ratio
Ammonia (NH ₃)	19,356.4	14,571.0	1.3
Hydrogen sulfide (H ₂ S)	462.7	56.9	8.1
Methyl mercaptan (CH ₃ SH)	9.1	15.9	0.6
Dimethyl sulfide (DMS)	6.1	6.3	1.0
Dimethyl disulfide (DMDS)	0.1	0.2	0.5
Trimethylamine (TMA)	32.2	32.0	1.0
Propionic acid (PA)	330.6	405.8	0.8
<i>n</i> -butyric acid (<i>n</i> -BA)	172.5	221.3	0.8
<i>iso</i> -valeric acid (<i>iso</i> -VA)	30.7	29.7	1.0
<i>n</i> -valeric acid (<i>n</i> -VA)	16.4	13.4	1.2
Methyl ethyl ketone (MEK)	4.7	3.5	1.4
Butyl acetate (BuAc)	0.5	0.5	0.8
<i>iso</i> -butyl alcohol (<i>iso</i> -BuAl)	1.3	1.4	1.0
Methyl <i>iso</i> -butyl ketone (MIBK)	0.4	0.4	0.9
Xylene	0.8	1.1	0.7
Toluene	1.0	1.6	0.7
Styrene	0.5	0.6	0.8
Acetaldehyde (ACHO)	10.9	11.1	1.0
Propionaldehyde (PCHO)	2.8	2.7	1.0
<i>n</i> -butyraldehyde (<i>n</i> -BCHO)	2.4	2.4	1.0
<i>iso</i> -valeraldehyde (<i>iso</i> -VCHO)	1.9	1.6	1.2
<i>n</i> -valeraldehyde (<i>n</i> -VCHO)	1.8	1.8	1.0

9) 악취 원인물질 기여도

악취물질은 각 성분별로 최소 감지농도가 다르기 때문에 악취물질의 농도만을 기준으로 악취 기여도를 파악하기에는 어려움이 따른다(박상진 등, 2005; 송복주 등, 2004). 따라서 분석기기에 의해서 검출된 개별 악취물질의 농도를 각 물질의 최소감지농도로 나누어 준 악취농도지수(Odor Quotient, OQ)를 이용하는 것이 유리하다. 그리고 악취농도지수를 이용하면 더 효과적으로 악취기여도를 파악할 수 있고, 주요 악취 원인물질별로 구분하여 평가할 수 있다. 이 때 OQ가 10 이상이면 약한 취기를 느끼고, 100 이상이면 취기를 감지하는 수준을 나타낸다. 따라서 OQ 값이 100 이상이면 이들 성분들은 주요 악취원인물질로 작용하고 있다고 평가할 수 있다(전준민 등, 2010; 김선태, 2004; Nagata, 2003). 또한 악취 기여도는 다음의 계산식 (1), (2)에 의해 산출할 수 있다(고한중 등, 2008). 그리고 악취물질의 전체 세기를 평가하기 위한 방법으로 총악취지수(sum of odor quotient, SOQ)를 적용할 수 있고, 식 (3)을 이용하여 이를 구할 수 있다. 본 연구에서는 각 돈사 방식별로 주요 악취 원인물질의 기여도를 이와 같은 방법으로 구하여 평가하였다. 이 때 악취 최소감지농도는 환경부에서 제시한 기준을 적용하였다(환경부, 2007).

$$\text{Odor Quotient}(OQ) = \frac{\text{Odor concentration (ppbv)}}{\text{Threshold value (ppbv)}} \quad (1)$$

$$\text{Contribution of Odor}(CO) = \frac{OQ}{\sum OQ} \times 100 \quad (2)$$

$$\sum \text{of Odor Quotient}(SOQ) = \sum \text{Odor Quotient}(OQ) \quad (3)$$

본 연구에서는 분뇨처리방식이 서로 다른 4개 돈사에서 측정된 악취 농도를 기초로 각 돈사별 악취농도지수(OQ)와 총악취농도지수(SOQ)를 구하였고, 그 결과를 Table 22에 수록하였다. 그리고 악취기여도 산출 결과를 Table 23, Figure 34에 제시하였다. 우선 각 돈사방식별로 SOQ를 비교한 결과를 보면, 무창형 스크레퍼방식(EnSc) > 무창형 슬러리방식(EnSl) > 개방형 슬러리방식(WiSl) > 개방형 스크레퍼방식(WiSc) 순으로 높은 결과를 나타내었다. 그리고 무창형스크레

폐방식은 다른 방식의 돈사에 비해 가장 높은 총악취농도지수(SOQ)를 나타내었다. 또한 악취지수(OQ)와 악취기여도를 각 돈사방식별로 비교해 본 결과, 무창형스크레퍼방식(EnSc)에서는 n -BA > iso -VA > TMA > PA > CH₃SH > NH₃ > H₂S > n -VA > DMS > BCHO > iso -VCHO > ACHO > n -VCHO > PCHO > DMDS > iso -BuAl > BuAc > Styrene > MEK > Xylene > MIBK > Toluene 순으로 높은 수치를 나타내었다. 이처럼 악취성분들 중에서는 휘발성지방산인 n -BA 성분이 다른 성분들에 비해 악취지수가 가장 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 김재혁 등(2012)이 선행 연구에서도 n -BA 성분이 돈사의 악취기여도가 가장 높은 것으로 보고한 결과와도 잘 일치한다. 그리고 화합물 종류별 악취기여도는 VFAs가 80.9%로 가장 높고, 다음으로 질소계열(NH₃, TMA) 10.6%, 황화합물 8.0%, 알데하이드화합물 0.4%를 나타내었다. 그러나 VOCs의 경우 악취기여도가 0%에 근접해 거의 영향을 미치지 않는 것으로 평가되었다.

무창형슬러리방식(EnSl)에서 악취물질의 악취지수는 n -BA > H₂S > iso -VA > TMA > n -VA > NH₃ > PA > CH₃SH > DMS > iso -VCHO > BCHO > ACHO > n -VCHO > PCHO > iso -BuAl > BuAc > Styrene > MEK > Xylene > MIBK > Toluene > DMDS 순으로 n -BA 성분이 가장 높게 나타났다. 그리고 악취기여도를 화합물 종류별로 비교해 보면, VFAs가 58.0%로 가장 높고, 다음으로 황화합물 34.1%, 질소계열이 7.4%, 알데하이드화합물 0.5%이었다. 그리고 VOCs는 무창형스크레퍼와 마찬가지로 악취기여도가 0%에 근접한 값을 나타내어 거의 영향이 없는 것으로 평가되었다. 특히 무창형슬러리 방식에서는 황화합물의 악취기여도가 34.1%로 다른 돈사에서 10%이하인 것에 비해 훨씬 높은 특징을 나타내었다. 이처럼 무창형슬러리방식은 다른 방식의 돈사에 비해 상대적으로 황화합물의 영향이 크게 나타나 황화합물에 대한 관리가 철저하게 이루어져야 할 것으로 평가되었다.

개방형스크레퍼방식(WiSc)에서 각 악취물질의 악취지수(OQ)는 n -BA > iso -VA > TMA > PA > n -VA > NH₃ > CH₃SH > H₂S > DMS > iso -VCHO > BCHO > ACHO > n -VCHO > PCHO > DMDS > iso -BuAl > BuAc > Styrene > Xylene > MEK > Toluene > MIBK 순으로 높게 나타났

다. 이처럼 개방형스크레퍼방식의 돈사 역시 VFAs 성분들이 대부분 높게 조사되었다. 그리고 개방형스크레퍼방식의 돈사에서 악취성분들의 기여도는 VFAs가 87.4%로 다른 방식의 돈사에 비해 훨씬 높게 나타났다. 그 다음으로 질소계열 7.3%, 황화합물 4.6%, 알데하이드화합물 0.7%이었고, VOCs는 앞의 무창형스크레퍼와 마찬가지로 거의 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

개방형슬러리방식(WiSI)의 악취지수는 n -BA > *iso*-VA > TMA > NH₃ > PA > *n*-VA > CH₃SH > H₂S > DMS > *iso*-VCHO > BCHO > ACHO > *n*-VCHO > PCHO > DMDS > *iso*-BuAl > BuAc > Styrene > MEK > Xylene > MIBK > Toluene 순으로 개방형슬러리방식의 돈사 역시 휘발성 지방산 *n*-BA가 가장 높은 경향을 보였다. 또 NH₃의 악취지수는 다른 돈사에서는 낮은 악취지수를 보인 반면에 개방형슬러리방식에서는 높은 경향을 보였다. 그리고 악취기여도에서는 VFAs가 80.8%, 질소계열이 14.0%, 황화합물이 4.5%, 알데하이드화합물 0.6%이었고, VOCs는 다른 돈사와 동일하게 0%에 가까운 수준을 유지하였다.

일반적으로 돈사의 주요 악취 원인물질은 질소와 황 계열로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 2010년 악취공정시험방법에 새롭게 추가된 휘발성 지방산의 악취기여도가 질소와 황 계열에 비해 훨씬 높은 결과를 나타내었다. 이는 휘발성 지방산이 돈사에서 관리가 필요한 주요 악취물질임을 의미한다. 따라서 돈사의 악취 문제 해결 및 악취 저감을 위해서는 질소와 황화합물 계열은 물론 휘발성 지방산 물질의 관리가 함께 이루어져야 할 것으로 평가된다.

또한 페놀계열 *p*-cresol과 질소계열 skatole, indole 성분들은 현재 국내에서는 지정악취물질에 포함되어 있지 않지만 일부 국외 연구자들에 의해 돈사의 주요 악취물질로 분류되고 있다. 이들 성분들은 돈사 내부에서 대량 배출되는 물질로 돼지의 생산성 감소와 작업자들의 호흡기 질환을 유발하는 것으로 알려지고 있다. 따라서 우리나라의 경우도 양돈시설의 악취 원인을 좀 더 명확하게 파악하고 체계적으로 관리하기 위해서는 현재의 지정악취물질 외에도 이들 물질들을 포함시켜야 할 것으로 사료된다. 그리고 이들 악취성 물질의 평가 및 관리를 위한 사전 연구도 함께 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 22. Odor quotient (OQ) and sum of odor quotient (SOQ) of 22 designated odorous compounds in four swine facilities.

EnSc		WiSc		EnSl		WiSl	
compound	OQ	compound	OQ	compound	OQ	compound	OQ
1 <i>n</i> -BA	4006	<i>n</i> -BA	2316	<i>n</i> -BA	2280	<i>n</i> -BA	2666
2 <i>iso</i> -VA	799	<i>iso</i> -VA	388	H ₂ S	1710	<i>iso</i> -VA	677
3 TMA	460	TMA	180	<i>iso</i> -VA	555	TMA	428
4 PA	256	PA	150	TMA	225	NH ₃	203
5 CH ₃ SH	252	<i>n</i> -VA	131	<i>n</i> -VA	187	PA	161
6 NH ₃	222	NH ₃	70	NH ₃	185	<i>n</i> -VA	139
7 H ₂ S	180	CH ₃ SH	67	PA	169	CH ₃ SH	71
8 <i>n</i> -VA	138	H ₂ S	48	CH ₃ SH	109	H ₂ S	70
9 DMS	83	DMS	43	DMS	60	DMS	63
10 BCHO	9	<i>iso</i> -VCHO	8	<i>iso</i> -VCHO	9	<i>iso</i> -VCHO	10
11 <i>iso</i> -VCHO	9	BCHO	7	BCHO	8	BCHO	8
12 ACHO	6	ACHO	5	ACHO	5	ACHO	6
13 <i>n</i> -VCHO	3	<i>n</i> -VCHO	2	<i>n</i> -VCHO	3	<i>n</i> -VCHO	2
14 PCHO	2	PCHO	1	PCHO	2	PCHO	1
15 DMDS	1	DMDS	1	<i>iso</i> -BuAl	0	DMDS	1
16 <i>iso</i> -BuAl	0	<i>iso</i> -BuAl	0	BuAc	0	<i>iso</i> -BuAl	0
17 BuAc	0	BuAc	0	Styrene	0	BuAc	0
18 Styrene	0	Styrene	0	MEK	0	Styrene	0
19 MEK	0	Xylene	0	Xylene	0	MEK	0
20 Xylene	0	MEK	0	MIBK	0	Xylene	0
21 MIBK	0	Toluene	0	Toluene	0	MIBK	0
22 Toluene	0	MIBK	0	DMDS	0	Toluene	0
SOQ	6425	SOQ	3417	SOQ	5505	SOQ	4508

Table 23. Odor contribution (%) of 22 designated odorous compounds in four swine facilities.

	Compound	EnSc	WiSc	EnSl	WiSl
N-Class	NH ₃	3.4	2.0	3.3	4.5
	TMA	7.2	5.3	4.1	9.5
	Total	10.6	7.3	7.4	14.0
S-Class	H ₂ S	2.8	1.4	31.1	1.5
	CH ₃ SH	3.9	1.9	1.9	1.6
	DMS	1.3	1.3	1.1	1.4
	DMDS	0.0	0.0	0.0	0.0
	Total	8.0	4.6	34.1	4.5
VFAs	PA	4.0	4.4	3.1	3.6
	<i>n</i> -BA	62.4	67.8	41.4	59.1
	<i>iso</i> -VA	12.4	11.4	10.1	15.0
	<i>n</i> -VA	2.1	3.8	3.4	3.1
	Total	80.9	87.4	58.0	80.8
Aldehyde	ACHO	0.1	0.1	0.1	0.1
	PCHO	0.0	0.1	0.0	0.0
	<i>n</i> -BCHO	0.1	0.2	0.2	0.2
	<i>iso</i> -VCHO	0.1	0.2	0.2	0.2
	<i>n</i> -VCHO	0.1	0.1	0.0	0.1
	Total	0.4	0.7	0.5	0.6
VOCs	MEK	0.0	0.0	0.0	0.0
	<i>iso</i> -BuAl	0.0	0.0	0.0	0.0
	MIBK	0.0	0.0	0.0	0.0
	Toluene	0.0	0.0	0.0	0.0
	BuAc	0.0	0.0	0.0	0.0
	Styrene	0.0	0.0	0.0	0.0
	Xylene	0.0	0.0	0.0	0.0
	Total	0.0	0.0	0.0	0.0
Total		100.0	100.0	100.0	100.0

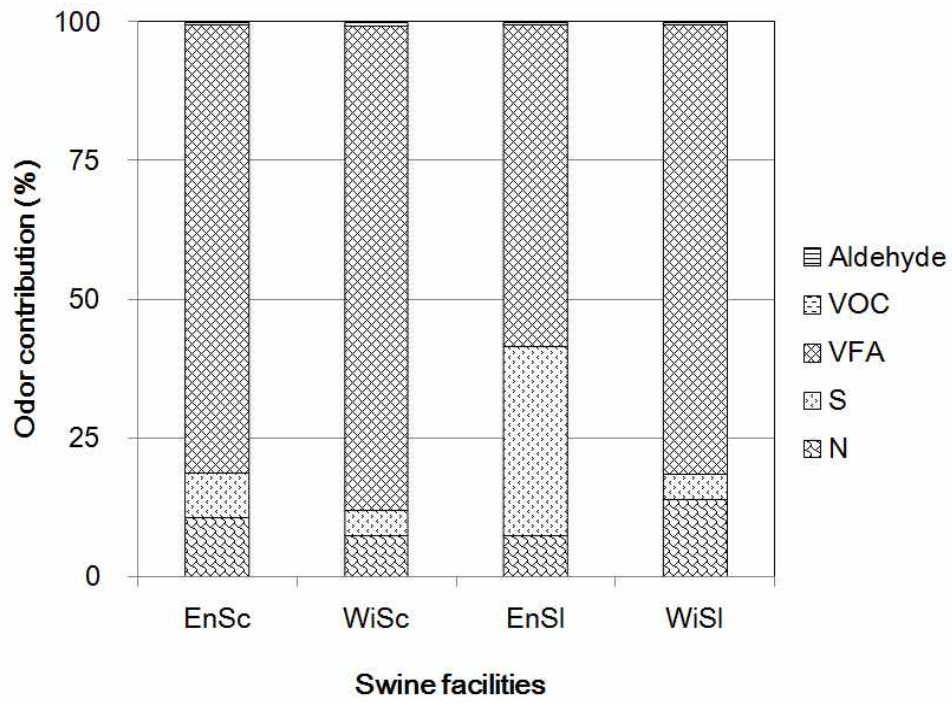


Figure 34. Comparison of odor contributions by 22 designated odorous compounds in four swine facilities.

10) 입자상 물질과 악취성분들 간 상관성

돈사의 유형별로 입자상 물질과 악취성분들 간의 연관성을 확인하기 위하여 무창형 돈사와 개방형 돈사에서 두 성분 간의 상관성을 분석하였고, 각 성분들 간 상관계수(r)를 Table 24~25에 수록하였다. 먼저 무창형 돈사에서 입자상 물질과 악취성분들 간의 상관성을 비교한 결과, 조대입자인 TSP와 PM_{10} 의 상관계수(r)는 0.77로 양호한 상관성을 보였고, 미세입자인 $PM_{2.5}$ 와 PM_1 은 0.98로 각 입자 크기별로 좋은 상관성을 나타내었다. 또한 악취물질 중 질소계열인 NH_3 와 TMA의 상관계수(r)는 0.84로 동일한 기원에서 발생하는 것으로 추정된다. 또 휘발성 지방산 중 PA, n -BA, iso -VA 성분 간 상관계수가 0.77 이상으로 비교적 높게 나타났다. 그리고 악취성분들 간 상관성에서 NH_3 는 CH_3SH , PA, n -BA, iso -VA와의 상관계수가 각각 0.74, 0.64, 0.66, 0.64로 황화합물, 휘발성 지방산과 좋은 상관성을 보였다. 또한 입자상 물질과 각 악취성분 간의 상관성을 조사한 결과, 조대입자 중 TSP는 NH_3 , H_2S 와 각각 0.57, 0.56의 높은 상관성을 보였고, PM_{10} 은 NH_3 와의 상관계수가 0.64로 비교적 좋은 상관성을 나타내었다. 그리고 미세입자인 $PM_{2.5}$, PM_1 역시 NH_3 와의 상관계수가 0.62, 0.63을 보였으며, 이러한 결과로 보아 NH_3 는 입자크기에 무관하게 돈사에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 또 미세입자 $PM_{2.5}$, PM_1 은 CH_3SH 와의 상관계수가 각각 0.52, 0.53을 보였고, TMA와는 0.58, 0.59로 조대입자에 비해 상대적으로 미세입자에 영향을 많이 받는 것으로 사료된다.

한편 개방형 돈사에서 발생한 입자상 물질과 악취 물질들 간의 상관성을 살펴보면, 조대입자(TSP, PM_{10})와 미세입자($PM_{2.5}$, PM_1)들 간의 상관계수가 각각 0.93, 0.99로 무창형 돈사에 비해 상대적으로 높은 상관성을 보였다. 그리고 질소계열인 NH_3 와 TMA의 상관계수가 0.97로 높게 나타났다. 또 NH_3 는 CH_3SH , DMS, iso -VA와의 상관계수가 각각 0.55, 0.79, 0.56으로 높아 무창형 돈사와 서로 다른 경향을 보였다. 또한 VFAs 성분들 간의 상관계수도 0.64 이상으로 비교적 높은 상관성을 보였다. 그리고 입자상 물질과 악취성분 간의 상관성을 보면, 조대입자는 NH_3 와 TMA, 미세입자는 TMA와 높은 상관성을 나타내는 것으로 보아 개방형 돈사에서는 입자상 물질이 질소계열의 영향을 받는 것으로 추정된다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 두 형태의 돈사 모두 입자상 물질은 입자 크기

에 관계없이 서로 양호한 상관성을 나타내었고, 그 발생기원이 서로 동일한 것으로 평가된다. 그리고 질소 계열인 NH_3 와 TMA는 두 형태 모두에서 서로 높은 상관성을 보여 발생기원이 동일한 것으로 추정된다. 또한 VFAs 성분들 간의 상관성은 개방형 돈사가 무창형 돈사에 비해 높아 개방형 돈사에서 발생기원이 더 유사한 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

돈사는 분뇨 수거방식에 따라 스크레퍼 처리방식과 슬러리 처리방식으로 구분된다. 이 때 각 처리방식별로 발생하는 악취성분들이 주로 어떠한 성분들과 연관되었는지 확인하기 위하여 스크레퍼와 슬러리 처리방식 간 상관성을 비교하였고, 그 결과를 Table 26~27에 제시하였다. 우선 스크레퍼 처리방식에서 입자상 물질 간 상관성을 살펴보면, 조대입자인 TSP와 PM_{10} 의 상관계수가 0.93, 미세입자인 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_1 의 상관계수가 0.99로 입자 크기별로 높은 상관성을 보였다. 또한 주요 악취성분간의 상관관계에서는 질소계열인 NH_3 와 TMA의 상관계수가 0.92로 동일한 기원에서 발생하는 것으로 추정된다. 그리고 NH_3 와 H_2S , CH_3SH , DMS, PA, *n*-BA, *iso*-VA와의 상관계수는 각각 0.59, 0.93, 0.77, 0.63, 0.68, 0.77로 황화합물과 휘발성 지방산과도 비교적 좋은 상관성을 나타내었다. 또 황화합물 H_2S , CH_3SH , DMS 성분들 간의 상관계수 역시 0.54 이상으로 높은 상관성을 보였다. 또 VFAs 성분들은 *n*-VA를 제외한 나머지 성분들 간의 상관계수가 0.66 이상으로 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 반면에 *n*-VA 성분은 다른 VFAs 성분들 뿐만 아니라 질소화합물, 황화합물과도 낮은 상관성을 나타내었다. 그리고 입자상 물질과 악취성분 간 상관관계를 비교해 본 결과, 조대입자는 NH_3 , H_2S , CH_3SH , TMA, PA, *n*-BA, *iso*-VA 성분들과 높은 상관성을 보였고, 미세입자는 NH_3 , CH_3SH , TMA 성분들과 높은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 조대입자가 미세입자에 비해 질소화합물, 황화합물, 휘발성 지방산의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

한편 슬러리 처리방식에서 입자상 물질과 악취 성분들 간의 상관성을 조사한 결과, 조대입자(TSP, PM_{10})와 미세입자($\text{PM}_{2.5}$, PM_1)들 간의 상관계수가 각각 0.79, 0.97로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 악취성분들 간의 상관성을 비교한 결과에서는 질소화합물 NH_3 와 TMA의 상관계수가 0.89로 높은 상관성을 보였다. 또 NH_3 는 CH_3SH , PA, *n*-BA, *iso*-VA와의 상관계수가 각각 0.71,

0.60, 0.51, 0.54로 높은 상관성을 보였으나, 스크레퍼 처리방식에서 상관계수가 0.59인 H₂S와는 다소 상관성이 떨어지는 것으로 조사되었다. 또한 황화합물 중 H₂S와 CH₃SH는 상관계수가 0.65로 서로 상관성이 비교적 크지만, 나머지 성분들과는 상관성이 낮은 것으로 확인되었다. 그러나 휘발성 지방산 PA, *n*-BA, *iso*-VA, *n*-VA 성분들 간의 상관계수는 0.74 이상으로 양호한 상관성을 보였고, 스크레퍼 처리방식과는 다소 다른 경향을 나타내었다. 또한 입자상 물질과 약취성분 간의 상관성을 확인해 본 결과에서는 입자상 물질이 NH₃ 성분을 제외한 나머지 성분들과는 상관성이 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 슬러리 방식에서 돈분뇨가 서로 혼합되어 처리되기 때문에 입자상 물질의 영향이 상대적으로 더 적게 나타난 것으로 추정된다.

이처럼 돈사의 분뇨 수거방식에 따라 상관성을 비교한 결과에서는 NH₃와 TMA가 두 처리방식 모두 높은 상관성을 보여 발생기원이 동일한 것으로 평가되었다. 황화합물에서는 스크레퍼 방식이 슬러리 방식에 비해 성분들 간의 높은 상관성을 보였지만, 휘발성 지방산은 슬러리 방식에서 상대적으로 성분들 간의 상관성이 높게 나타났다. 그리고 입자상 물질과 약취성분들 간의 상관성에서는 스크레퍼 방식이 슬러리 방식에 비해 높은 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 스크레퍼 방식이 돈분뇨를 분리하여 처리하는 시스템이기 때문에 돈사 내 분의 건조화로 발생하는 분진의 영향을 받은 원인으로 추정된다.

Table 24. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with enclosed ventilation system.

	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	NH ₃	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	TMA	PA	<i>n</i> -BA	<i>iso</i> -VA	<i>n</i> -VA
TSP	1.00													
PM ₁₀	0.77	1.00												
PM _{2.5}	0.27	0.24	1.00											
PM ₁	0.23	0.21	0.98	1.00										
NH ₃	0.57	0.64	0.62	0.63	1.00									
H ₂ S	0.56	0.42	0.22	0.22	0.29	1.00								
CH ₃ SH	0.17	0.20	0.52	0.53	0.74	-0.09	1.00							
DMS	0.13	0.05	0.24	0.21	0.30	-0.04	0.38	1.00						
DMDS	0.03	0.01	0.47	0.51	0.52	-0.22	0.74	0.26	1.00					
TMA	0.32	0.42	0.58	0.59	0.84	-0.10	0.86	0.32	0.82	1.00				
PA	0.43	0.42	0.46	0.45	0.64	0.16	0.58	0.20	0.30	0.59	1.00			
<i>n</i> -BA	0.38	0.42	0.41	0.41	0.66	0.02	0.66	0.20	0.44	0.72	0.96	1.00		
<i>iso</i> -VA	0.33	0.42	0.30	0.31	0.64	0.03	0.66	0.08	0.49	0.77	0.77	0.86	1.00	
<i>n</i> -VA	0.46	0.55	0.32	0.30	0.36	0.35	0.29	-0.08	0.33	0.46	0.34	0.42	0.62	1.00

Table 25. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with winch-curtain system.

	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	NH ₃	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	TMA	PA	<i>n</i> -BA	<i>iso</i> -VA	<i>n</i> -VA
TSP	1.00													
PM ₁₀	0.93	1.00												
PM _{2.5}	0.65	0.75	1.00											
PM ₁	0.63	0.72	0.99	1.00										
NH ₃	0.67	0.77	0.50	0.49	1.00									
H ₂ S	0.46	0.38	0.17	0.10	0.27	1.00								
CH ₃ SH	0.29	0.24	0.26	0.23	0.55	0.20	1.00							
DMS	0.43	0.56	0.33	0.35	0.79	-0.07	0.46	1.00						
DMDS	-0.19	-0.14	0.00	0.00	0.28	-0.15	0.72	0.35	1.00					
TMA	0.66	0.76	0.54	0.53	0.97	0.23	0.63	0.80	0.35	1.00				
PA	0.44	0.29	0.19	0.16	0.40	0.26	0.56	0.23	0.10	0.40	1.00			
<i>n</i> -BA	0.22	0.04	-0.05	-0.06	0.33	0.11	0.55	0.23	0.21	0.35	0.86	1.00		
<i>iso</i> -VA	0.22	0.11	-0.06	-0.07	0.56	0.20	0.62	0.37	0.36	0.52	0.67	0.87	1.00	
<i>n</i> -VA	0.16	0.04	-0.05	-0.03	0.36	-0.05	0.59	0.35	0.30	0.39	0.64	0.82	0.81	1.00

Table 26. Cross correlation between the odorous compounds in the swine facilities equipped with scraper manure treatment system.

	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	NH ₃	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	TMA	PA	<i>n</i> -BA	<i>iso</i> -VA	<i>n</i> -VA
TSP	1.00													
PM ₁₀	0.93	1.00												
PM _{2.5}	0.47	0.61	1.00											
PM ₁	0.44	0.57	0.99	1.00										
NH ₃	0.71	0.81	0.66	0.63	1.00									
H ₂ S	0.67	0.62	0.03	0.01	0.59	1.00								
CH ₃ SH	0.62	0.74	0.57	0.56	0.93	0.66	1.00							
DMS	0.38	0.51	0.39	0.37	0.77	0.54	0.77	1.00						
DMDS	0.12	0.22	0.39	0.43	0.59	0.10	0.57	0.70	1.00					
TMA	0.61	0.73	0.68	0.67	0.92	0.43	0.90	0.70	0.72	1.00				
PA	0.61	0.68	0.31	0.31	0.63	0.51	0.60	0.41	0.20	0.54	1.00			
<i>n</i> -BA	0.56	0.66	0.30	0.31	0.68	0.52	0.68	0.55	0.32	0.66	0.92	1.00		
<i>iso</i> -VA	0.49	0.57	0.29	0.29	0.77	0.58	0.82	0.64	0.48	0.79	0.66	0.79	1.00	
<i>n</i> -VA	0.08	0.11	0.33	0.38	0.31	0.04	0.45	0.38	0.47	0.51	0.20	0.39	0.54	1.00

Table 27. Correlation coefficient between the odorous compounds in the swine facilities equipped with slurry manure treatment system.

	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	NH ₃	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS	TMA	PA	<i>n</i> -BA	<i>iso</i> -VA	<i>n</i> -VA
TSP	1.00													
PM ₁₀	0.79	1.00												
PM _{2.5}	0.44	0.36	1.00											
PM ₁	0.37	0.30	0.97	1.00										
NH ₃	0.59	0.64	0.53	0.54	1.00									
H ₂ S	0.61	0.45	0.44	0.34	0.29	1.00								
CH ₃ SH	0.49	0.54	0.41	0.33	0.71	0.65	1.00							
DMS	0.26	0.14	0.25	0.24	0.42	0.03	0.19	1.00						
DMDS	-0.22	-0.12	-0.02	-0.03	0.19	-0.15	0.44	0.04	1.00					
TMA	0.36	0.45	0.43	0.45	0.89	-0.08	0.50	0.44	0.35	1.00				
PA	0.52	0.50	0.56	0.47	0.60	0.42	0.62	0.15	0.11	0.49	1.00			
<i>n</i> -BA	0.34	0.37	0.28	0.21	0.51	0.21	0.54	0.07	0.24	0.49	0.92	1.00		
<i>iso</i> -VA	0.27	0.31	0.09	0.05	0.54	0.11	0.55	0.05	0.33	0.54	0.82	0.95	1.00	
<i>n</i> -VA	0.46	0.48	0.08	0.00	0.39	0.31	0.51	0.00	0.21	0.39	0.74	0.81	0.82	1.00

2. 급이용 악취저감제 효능 조사

1) 급이용 악취저감제 선정

급이용 악취저감제는 돼지 사료와 혼합하여 사용되는 보조사료 저감제를 의미하며, 보조사료는 품질저하 방지 첨가제, 효용증대 첨가제, 혼합제 등 크게 3가지로 구분된다. 그리고 품질저하 방지 첨가제는 결착제, 유화제, 보존제로 세분되고, 효용증대 첨가제는 아미노산제, 비타민제, 효소제, 생균제, 향미제, 비단백태 질소화합물, 규산염제, 완충제, 착색제, 추출제, 올리고당제 등으로 세분된다. 또 혼합제는 품질저하 방지제와 효용증대 첨가제를 혼합한 형태의 사료 첨가제를 의미한다.

본 연구에서는 Table 28과 같이 급이용 악취저감제의 효능을 평가하기 위하여 제주지역 돈사에 유통 사용중인 악취저감제 20종을 선정하여 원형규모의 저감효율 시험을 실시하였다. 선정된 악취저감제 제품의 종류는 순수생균제 4개 제품(A, B, C, D), 그리고 생균제와 각기 다른 첨가제가 혼합된 16개 제품을 합하여 총 20개 제품을 사용하였다. 급이용 악취저감제는 사료와 혼합하여 자돈에 급여한 후 악취 제거효과를 조사하는 방법으로 효능시험을 실시하였다.

Table 28. Specification for the fed-type odor reducing agents.

No.	Sample	Components	No. of samples
1	A, B, C, D	Probiotics	4
2	E	Probiotics/Amino acid	1
3	F	Probiotics/Anticoagulant	1
4	G	Probiotics/Enzyme	1
5	H	Probiotics/Flavor	1
6	I, J	Probiotics/Extractant	2
7	K, L, M, N, O	Probiotics/Silicate	5
9	P, Q, R, S, T	Probiotics/By-product	5
Total			20

2) 약취 시료 채취

약취저감 효능 시험은 국립축산과학원 난지축산시험장 시험돈사에서 실시하였다. 앞에서 선정된 급이용 약취저감제 20종을 시험돈사에서 급여한 후 일주 간격으로 총 7주간에 걸쳐 양돈장에서 돼지 분뇨를 채취하여 조사하는 방법으로 효능을 확인하였다. 약취저감제의 효능 조사를 위한 분뇨 채취용 돼지는 5마리씩 다른 돈방에 나눠 분리시켜 사육하였다. 이 때 사용된 사료는 모든 시험 대상 돼지들에 대해 동일하게 급여하였다. 또 분과 뇨를 분리 채취하기 위하여 별도로 제작한 분뇨통을 각 돈방마다 설치하였다. 그리고 급이용 약취제감제의 효능 비교를 위한 대조군은 저감제를 급여하지 않고 사료만을 급여한 양돈분뇨를 채취하여 사용하였다.

수거된 분뇨 시료는 모두 슬러리 상태로 조제하였고, Table 29에 제시한 가축 분뇨 배출량 단위를 고려하여 분 200 g, 뇨 325 g, 세정수 550 g의 일정비율로 혼합하였다. 그리고 혼합된 슬러리 시료는 자체적으로 제작한 30 × 30 × 30 cm 크기의 챔버에 넣어 약취물질이 챔버 내부에서 포화될 때까지 약 5분 간 교반시켰다.

Table 29. Excretion quantities by farm animals.

	(kg/head/day, hen: g/head/day)				
	Cattle	Cow	Pig	Laying hen	Broiler
Fecal matter	10.1	24.6	1.6	127.4	90.5
Urine	4.5	11.0	2.6	-	-
Water	0.0	10.0	4.4	-	-
Total	14.6	45.6	8.6	127.7	90.5

Notified number by Ministry of Environment, 1999-109, July 1999.

3) 암모니아 약취저감 효능 평가

급이용 약취저감제 20종을 돼지에 급이한 후 배출된 분뇨를 7주에 걸쳐 채취하였다. 분뇨는 앞에서 제시한 비율에 따라 슬러리로 제조한 후 챔버에서 약취를 발생시켰고, 이 때 발생한 암모니아의 농도를 측정하였다. 그리고 일주일 간격으로 측정된 암모니아의 농도를 Table 30, Figure 35에 제시하였다. 또한 이를 대조군과 비교하여 약취제거 효과를 산출한 결과는 Table 31에 나타내었다.

Table 30의 결과에서 보듯이 7주간 측정된 암모니아의 평균농도는 제품별로 10.4~66.3 $\mu\text{mol/mol}$ 의 범위를 나타내었고, 대조군의 농도는 35.4 $\mu\text{mol/mol}$ 이었다. 그리고 암모니아 제거효과를 제품별로 비교한 결과, 13개 제품의 암모니아 농도가 대조군에 비해 낮은 농도를 나타내었다. 또 제품별 약취 제거효율은 0.0~68.9% 범위를 보였고, 이 중 E, F, N, P, R 제품이 다른 제품에 비해 50%가 넘는 제거효율을 나타내었다. 반면에 B, C, T 제품은 5% 미만의 제거효율을 나타내어 앞의 제품들보다는 효능이 낮은 것으로 평가되었다. 그리고 첨가제별로 암모니아 제거효과를 상호 비교한 결과에서는 생균제/항응고제 > 생균제/아미노산제 > 생균제/추출제 > 생균제/규산염제 > 생균제/부산물 > 생균제/효소제 > 생균제/향미제 > 순수생균제 순으로, 이들 중에는 생균제와 항응고제를 혼합한 제품이 높은 암모니아 제거효능을 보이는 것으로 조사되었다.

급이용 약취저감제 사용 전후의 효과를 비교하기 위하여 독립표본 T-검정(SPSS 18.0)을 실시하였다. 그 결과 실험에서 암모니아 제거효율이 높게 나타난 E, F, N, P, R 제품의 유의수준이 모두 $p < 0.05$ 의 값을 나타내었고, 이들 제품들은 비교적 유의한 수준의 암모니아 제거효과를 나타낸 것으로 평가되었다.

Table 30. Weekly variation of ammonia concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Concentration ($\mu\text{mol/mol}$)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	60.4	97.1	98.8	10.6	18.8	35.0	18.3	48.4
B	37.6	55.6	51.9	28.0	51.9	81.4	60.3	52.4
C	54.8	96.7	47.3	62.4	40.1	38.0	98.5	62.5
D	14.5	97.5	39.2	6.9	36.6	15.7	96.9	43.9
E	17.0	3.9	7.2	2.4	6.0	17.6	18.9	10.4
F	12.7	11.3	35.5	0.2	1.0	2.4	19.3	11.8
G	7.1	46.3	20.1	19.3	81.4	30.2	64.0	38.3
H	63.2	15.6	39.2	25.0	36.6	28.8	88.1	42.4
I	43.6	15.9	1.4	4.3	18.1	22.1	18.0	17.6
J	11.1	17.4	9.1	27.3	44.7	50.9	2.7	23.3
K	19.4	15.0	11.2	3.5	19.2	35.8	12.0	16.6
L	7.0	46.6	13.7	12.6	23.1	21.5	57.5	26.0
M	35.5	36.5	8.1	3.7	27.6	45.0	28.9	26.5
N	30.7	51.4	3.2	1.0	3.7	7.0	33.2	18.6
O	14.0	31.1	16.5	5.9	9.4	26.4	23.5	18.1
P	6.1	43.2	5.5	1.9	3.1	13.7	24.5	14.0
Q	25.8	39.6	22.2	4.2	5.6	36.2	25.4	22.7
R	66.2	35.4	8.1	21.0	2.1	10.0	4.3	21.0
S	77.8	18.3	6.6	8.0	6.9	33.4	73.3	32.0
T	49.9	78.9	94.3	18.8	74.5	88.6	59.3	66.3
Control	21.7	63.9	37.3	11.8	15.5	35.3	62.1	35.4

Table 31. Removal effect of ammonia by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.9	70.5	11.6
B	0.0	13.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	2.3
C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
D	33.3	0.0	0.0	41.1	0.0	55.6	0.0	18.6
E	21.7	93.8	80.7	79.8	61.3	50.0	69.6	65.3
F	41.8	82.4	4.8	98.2	93.3	93.2	68.9	68.9
G	67.2	27.5	46.1	0.0	0.0	14.4	0.0	22.2
H	0.0	75.6	0.0	0.0	0.0	18.3	0.0	13.4
I	0.0	75.2	96.1	63.1	0.0	37.3	71.0	49.0
J	49.1	72.8	75.6	0.0	0.0	0.0	95.6	41.9
K	10.6	76.5	70.1	70.2	0.0	0.0	80.7	44.0
L	67.7	27.0	63.2	0.0	0.0	39.2	7.3	29.2
M	0.0	42.8	78.3	68.8	0.0	0.0	53.4	34.8
N	0.0	19.5	91.5	91.5	76.4	80.3	46.5	57.9
O	35.7	51.3	55.9	49.5	39.3	25.2	62.1	45.6
P	71.8	32.4	85.3	83.7	79.9	61.1	60.5	67.8
Q	0.0	38.0	40.6	64.7	63.7	0.0	59.0	38.0
R	0.0	44.6	78.2	0.0	86.2	71.7	93.1	53.4
S	0.0	71.4	82.5	32.0	55.8	5.4	0.0	35.3
T	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.5	0.6

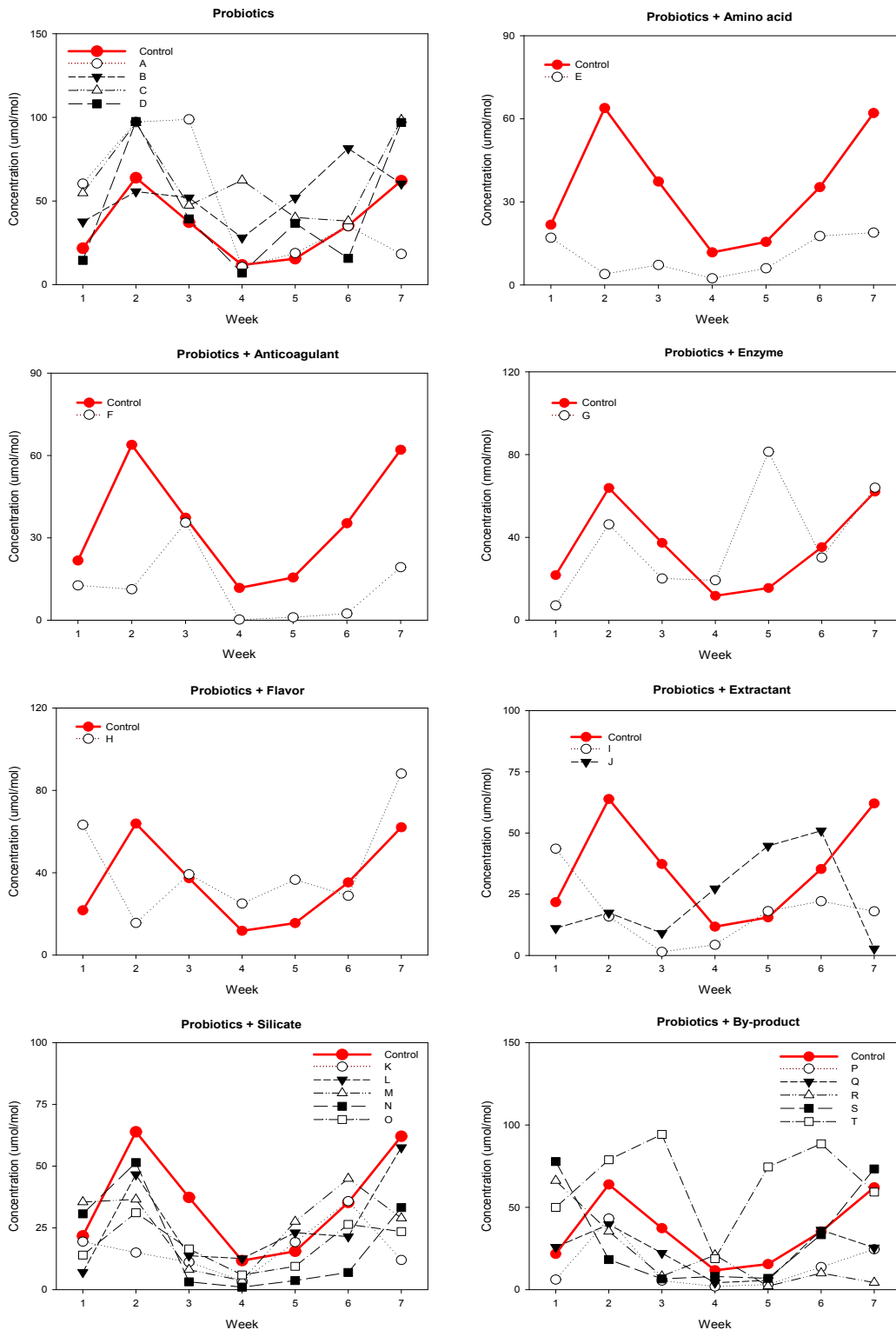


Figure 35. Weekly variations of ammonia concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

4) 황화합물 악취저감 효능 평가

앞에서와 동일한 방법으로 급이용 악취저감제 20종을 급여한 돼지의 배출분뇨 슬러리로부터 발생한 황화합물(H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS)의 농도를 일주일 간격으로 측정하였다. 그리고 이러한 방법으로 황화합물의 농도를 측정한 결과를 Table 32~35와 Figure 36~39에 나타내었다. 그리고 이를 대조군과 비교한 각 제품별 황화합물 제거효율을 Table 36~39에 제시하였다.

각 악취저감제 제품들에 대해 7주간에 걸쳐서 측정한 H_2S 의 평균농도는 0.43~4.16 $\mu\text{mol/mol}$ 의 범위를 보였고, 대조군은 3.14 $\mu\text{mol/mol}$ 이었다. 그리고 제품별로는 D와 N 제품을 제외한 나머지 제품들이 대조군보다 낮은 H_2S 농도를 나타내었다. 또한 제품별 H_2S 제거효율은 6.3~78.5%의 범위를 보였고, 이 중 E 제품이 78.5%로 가장 좋은 제거효율을 나타내었다($p < 0.05$). 그리고 첨가제별 H_2S 제거효과를 비교한 결과, 생균제/아미노산제 > 생균제/향미제 > 생균제/항응고제 > 생균제/추출제 > 순수 생균제 > 생균제/규산염제 > 생균제/부산물 > 생균제/효소제 순이었다. 이와 같이 H_2S 제거효과는 생균제와 아미노산제가 혼합된 제품이 가장 높은 제거효과를 나타내는 것으로 평가되었다.

CH_3SH 측정 농도는 0.126~0.691 nmol/mol 의 범위를 보였고, 대조군은 0.260 $\mu\text{mol/mol}$ 이었다. 그리고 제품별 CH_3SH 제거효과 비교 결과에서는 E 제품을 포함한 10개 제품이 대조군보다 낮은 농도를 나타내었다. 또한 제품별 CH_3SH 저감효율은 0.0~58.1%의 범위를 보였고, 이 중 E제품이 58.1%로 제거효율이 가장 높게 나타났다($p < 0.05$). 그리고 첨가제별로 CH_3SH 제거효과를 비교한 결과에서는 생균제/아미노산제 > 생균제/추출제 > 순수 생균제 > 생균제/규산염제 > 생균제/향미제 > 생균제/항응고제 > 생균제/부산물 > 생균제/효소제 순으로 CH_3SH 역시 생균제와 아미노산제가 혼합된 제품이 제거효과가 높은 것으로 조사되었다.

DMS의 평균농도는 22.15~79.86 nmol/mol 의 범위를 보였고, 대조군은 41.37 nmol/mol 이었다. 그리고 제품별 비교에서는 11개 제품이 대조군보다 낮은 농도를 보였고, 이 중 E 제품이 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또한 DMS는 제품에 따라 9.6~52.5%의 제거효율을 보였고, DMS 역시 E 제품이 52.5%로 저감효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 그리고 첨가제별로는 생균제/아미노산제 > 생균제/추출제 > 순수 생균제 > 생균제/규산염제 > 생균제/향미제 > 생균제/항응고제

> 생균제/부산물 > 생균제/효소제 순이었다. 이처럼 DMS 제거효과는 생균제와 아미노산제가 혼합된 제품이 높은 제거효과를 나타내는 것으로 평가되었다.

DMDS의 평균농도는 제품별로 2.797~10.713 nmol/mol의 범위를 보였고, 대조군은 5.587 nmol/mol의 농도를 나타내었다. 그리고 제품별 DMDS의 제거효율은 0.0~33.7%로 I 제품이 제거효율이 가장 높았지만, 다른 황계열 성분들에 비해 다소 낮은 제거효율을 보였다. 또한 첨가제별로 DMDS 제거효과를 비교한 결과에서는 생균제/추출제 > 생균제/규산염제 > 생균제/아미노산제 > 생균제/향미제 > 생균제/효소제 > 순수 생균제 > 생균제/부산물 > 생균제/항응고제 순으로 DMDS는 생균제와 추출제가 혼합된 제품이 높은 제거효과를 나타내었다. 그러나 측정된 DMDS 농도는 대부분 배출허용치 수준이거나 그 이하의 낮은 농도를 나타내어 제거효과를 판단하기에는 어려움이 있었다. 또한 T-검정 결과에서도 모든 제품이 대조군과 유의수준 미만의 효과를 나타낸 것으로 조사되었다($p>0.05$).

이러한 결과를 기초로 황화합물에 대한 급이용 악취저감제의 제거효과를 판단해 보면, 생균제와 아미노산제 혼합 제품이 황화합물 H_2S , CH_3SH , DMS에 대해 50% 이상으로 우수한 제거효율을 나타내었고, 이 제품은 양돈 황화합물 악취를 저감시키는데 적합한 것으로 평가되었다. 또한 생균제와 아미노산 혼합 제품은 암모니아 성분에서도 60% 제거효과를 나타내는 것으로 확인되었다. 따라서 급이용 악취저감제 중에서는 생균제와 아미노산제를 혼합한 제품이 다른 첨가제에 비해 돈사의 주요 악취물질인 암모니아와 황화합물을 동시에 저감시키는데 효과가 높을 것으로 사료된다.

Table 32. Weekly variation of H₂S concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Concentration (nmol/mol)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	3.5	33.1	0.4	1,766.7	3,482.3	515.0	30.6	833.1
B	1,760.5	11.7	1,271.8	1,826.7	652.6	1,057.5	240.5	974.5
C	1,227.0	2,975.2	2,314.0	2,220.6	7,100.0	1,328.3	3,021.0	2,883.7
D	281.0	73.3	1,709.2	2,025.5	8,469.8	8,115.9	1,800.9	3,210.8
E	672.1	13.8	45.1	14.9	338.4	744.3	1,175.2	429.1
F	782.7	3,078.7	688.8	580.5	2,039.2	1,850.0	8,583.1	2,514.7
G	2,625.7	2,083.4	2,271.7	1,558.7	125.5	6,632.3	6,566.1	3,123.3
H	6.7	2,478.6	115.1	1,585.5	1,425.7	5,946.4	448.2	1,715.2
I	245.8	2,323.4	1,430.1	607.4	567.0	1,599.9	1,340.7	1,159.2
J	2,307.6	2,515.3	1,613.8	141.1	41.4	287.9	5,068.3	1,710.8
K	340.6	2,960.5	793.7	2,165.3	894.6	653.6	5,139.0	1,849.6
L	1,410.9	229.1	562.2	1,771.1	1,979.2	1,692.4	3,902.4	1,649.6
M	840.1	1,839.0	1,899.2	2,296.6	402.0	3,561.5	9,271.7	2,872.9
N	2,451.1	3,026.4	2,051.7	1,576.1	4,228.0	7,654.1	8,241.9	4,175.6
O	3,095.6	2,332.0	1,645.0	196.8	1,709.8	866.9	7,207.0	2,436.1
P	2,037.3	2,459.1	1,339.7	3,210.8	4,872.9	1,768.2	5,671.8	3,051.4
Q	374.1	1,052.5	1,395.4	1,864.1	247.6	5,952.2	3,093.6	1,997.1
R	1,211.7	763.9	1,631.7	277.7	5,066.8	3,811.8	5,972.4	2,676.6
S	28.1	456.6	563.7	1,033.0	4,705.7	10,516.2	1,650.6	2,707.7
T	991.6	1,550.5	396.3	1,951.8	6,107.9	7,869.1	209.1	2,725.2
Control	2,274.8	477.6	1,872.0	1,509.7	7,568.6	7,133.8	1,149.3	3,140.8

Table 33. Weekly variation of CH₃SH concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Concentration (nmol/mol)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	19.3	79.6	3.8	126.9	370.7	396.5	106.4	157.6
B	681.4	109.0	83.1	151.6	238.6	351.1	119.3	247.7
C	413.1	488.5	303.8	228.0	451.0	305.9	254.5	349.3
D	72.4	116.7	109.2	100.5	635.8	692.0	442.3	309.8
E	229.9	37.1	13.9	45.4	135.4	108.6	313.4	126.3
F	497.9	831.6	60.2	83.0	275.2	638.1	1,185.1	510.2
G	629.0	473.1	300.0	115.4	182.0	321.8	1,027.3	435.5
H	39.9	244.4	84.3	120.7	313.9	642.2	256.4	243.1
I	167.9	318.5	131.0	89.0	145.2	932.6	356.6	305.8
J	296.5	263.6	92.9	81.9	56.6	153.6	297.3	177.5
K	357.5	421.3	62.9	278.8	216.1	581.1	808.0	389.4
L	316.4	68.4	53.5	262.3	162.9	353.7	271.3	212.6
M	151.5	410.7	60.8	414.5	146.7	187.6	332.1	243.4
N	427.1	575.1	110.9	98.8	493.7	266.6	647.1	374.2
O	668.8	145.1	109.9	107.1	197.2	110.0	477.9	259.4
P	530.9	579.2	394.8	492.8	1,385.3	468.5	985.7	691.0
Q	164.5	204.0	117.3	278.9	155.7	252.7	190.5	194.8
R	224.3	191.5	130.4	137.1	304.7	354.1	305.8	235.4
S	116.3	86.5	184.7	114.6	588.9	773.7	149.2	287.7
T	441.7	626.2	154.6	259.6	597.1	681.6	159.3	417.1
Control	486.2	189.1	225.9	128.4	328.6	248.4	212.5	259.9

Table 34. Weekly variation of DMS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Concentration (nmol/mol)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	31.6	23.7	20.7	82.0	75.3	54.8	53.4	48.8
B	9.3	18.3	31.1	39.0	103.9	36.5	46.7	40.7
C	167.5	34.3	107.6	78.5	46.5	23.7	39.1	71.0
D	17.6	19.7	42.6	32.9	63.6	32.9	26.0	33.6
E	32.2	9.8	6.2	15.0	31.0	8.5	52.4	22.1
F	44.5	127.4	8.6	14.6	8.9	31.0	48.4	40.5
G	30.3	21.0	10.7	52.5	48.4	53.0	96.9	44.7
H	65.2	46.0	17.2	25.2	48.5	45.7	56.6	43.5
I	15.9	13.7	7.4	15.4	38.2	48.4	32.9	24.6
J	17.3	30.5	17.9	63.0	30.5	50.2	25.9	33.6
K	29.2	51.6	10.5	18.2	36.8	15.4	62.5	32.0
L	20.4	13.4	6.1	52.1	70.8	53.4	62.3	39.8
M	36.3	104.7	18.7	100.2	46.1	35.8	52.5	56.3
N	26.7	69.5	11.5	15.0	28.1	20.3	34.3	29.3
O	42.6	27.7	38.5	23.4	25.6	16.4	15.2	27.1
P	81.2	69.1	25.9	58.4	92.8	28.8	60.9	59.6
Q	21.9	48.0	36.1	72.6	79.1	86.2	32.3	53.7
R	11.6	13.3	17.1	37.2	19.6	19.4	45.4	23.4
S	88.9	18.5	30.3	76.2	109.2	141.2	23.8	69.7
T	16.8	17.4	31.0	52.6	114.3	150.0	176.9	79.9
Control	40.5	26.5	48.5	38.1	70.7	42.9	22.5	41.4

Table 35. Weekly variation of DMDS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Concentration (nmol/mol)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	26.7	13.2	1.8	2.9	2.5	6.1	4.3	8.2
B	25.8	33.3	2.1	2.9	3.9	4.4	2.6	10.7
C	17.8	6.5	4.1	3.5	2.6	3.1	2.0	5.7
D	6.6	15.2	2.6	1.9	5.1	4.9	3.9	5.7
E	10.6	11.2	2.3	6.5	2.5	1.2	4.6	5.6
F	18.5	9.6	2.0	4.0	2.8	5.4	5.8	6.9
G	7.0	9.4	3.0	3.1	5.1	3.1	10.8	5.9
H	11.4	3.1	3.8	2.8	4.1	3.3	4.0	4.6
I	7.7	2.8	2.0	2.2	2.0	5.5	3.2	3.6
J	4.1	3.0	2.2	3.4	1.8	3.0	2.2	2.8
K	15.5	4.6	2.9	4.5	2.9	6.4	7.0	6.3
L	6.9	3.9	2.4	5.2	1.8	3.9	2.4	3.8
M	4.6	9.3	1.6	5.6	2.5	1.5	2.9	4.0
N	6.4	6.5	1.8	2.7	5.3	2.8	4.3	4.2
O	8.1	2.6	2.5	8.5	2.0	1.3	3.0	4.0
P	13.3	9.4	6.5	10.4	14.1	4.2	6.6	9.2
Q	9.0	6.1	2.5	6.3	4.2	1.9	1.7	4.5
R	5.9	4.9	2.3	4.0	2.8	2.9	2.1	3.5
S	19.1	3.8	4.3	3.5	4.4	4.6	1.8	5.9
T	21.5	17.4	5.5	4.7	5.5	6.2	4.4	9.3
Control	15.1	9.0	4.3	3.2	2.9	2.3	2.2	5.6

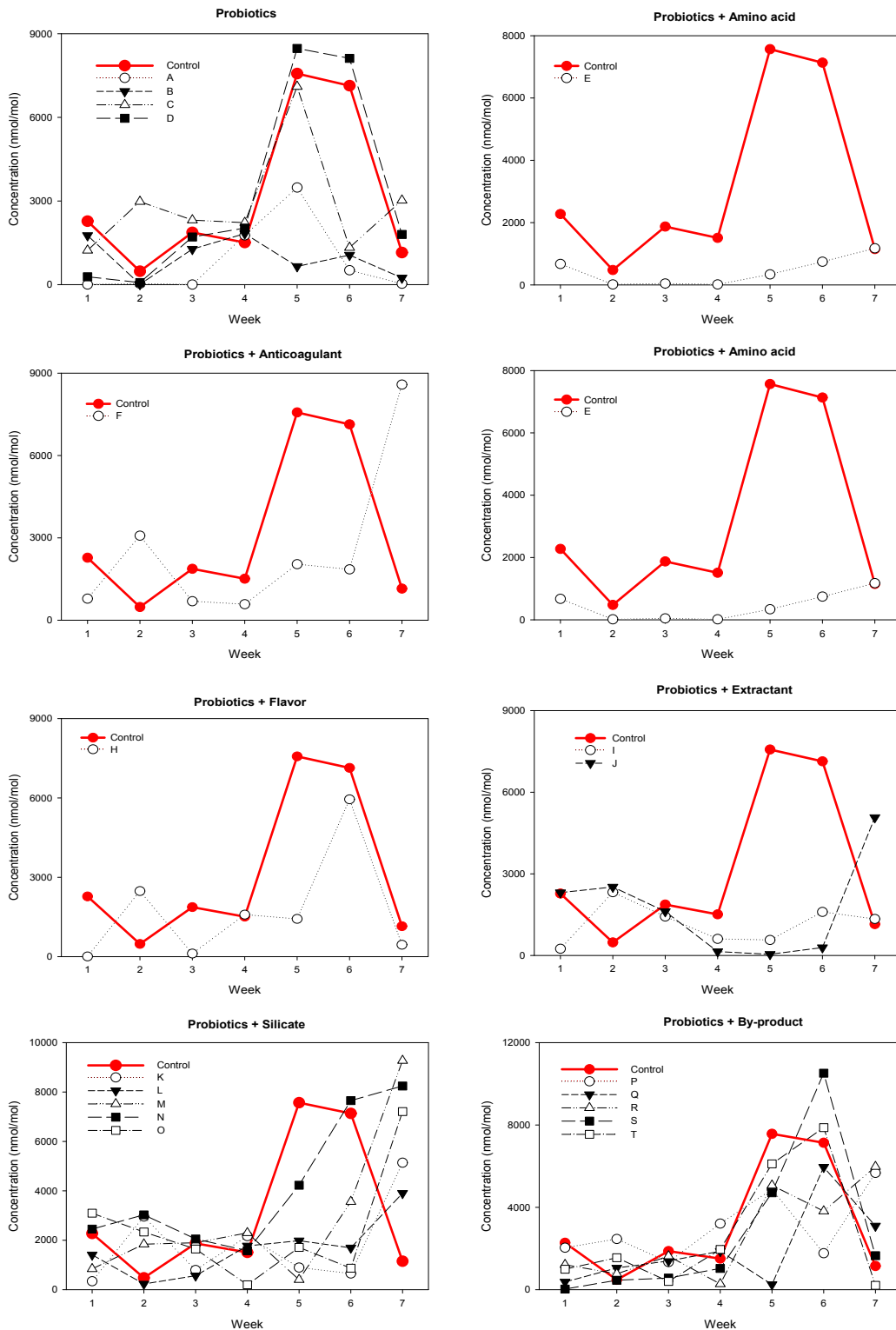


Figure 36. Weekly variations of H₂S concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

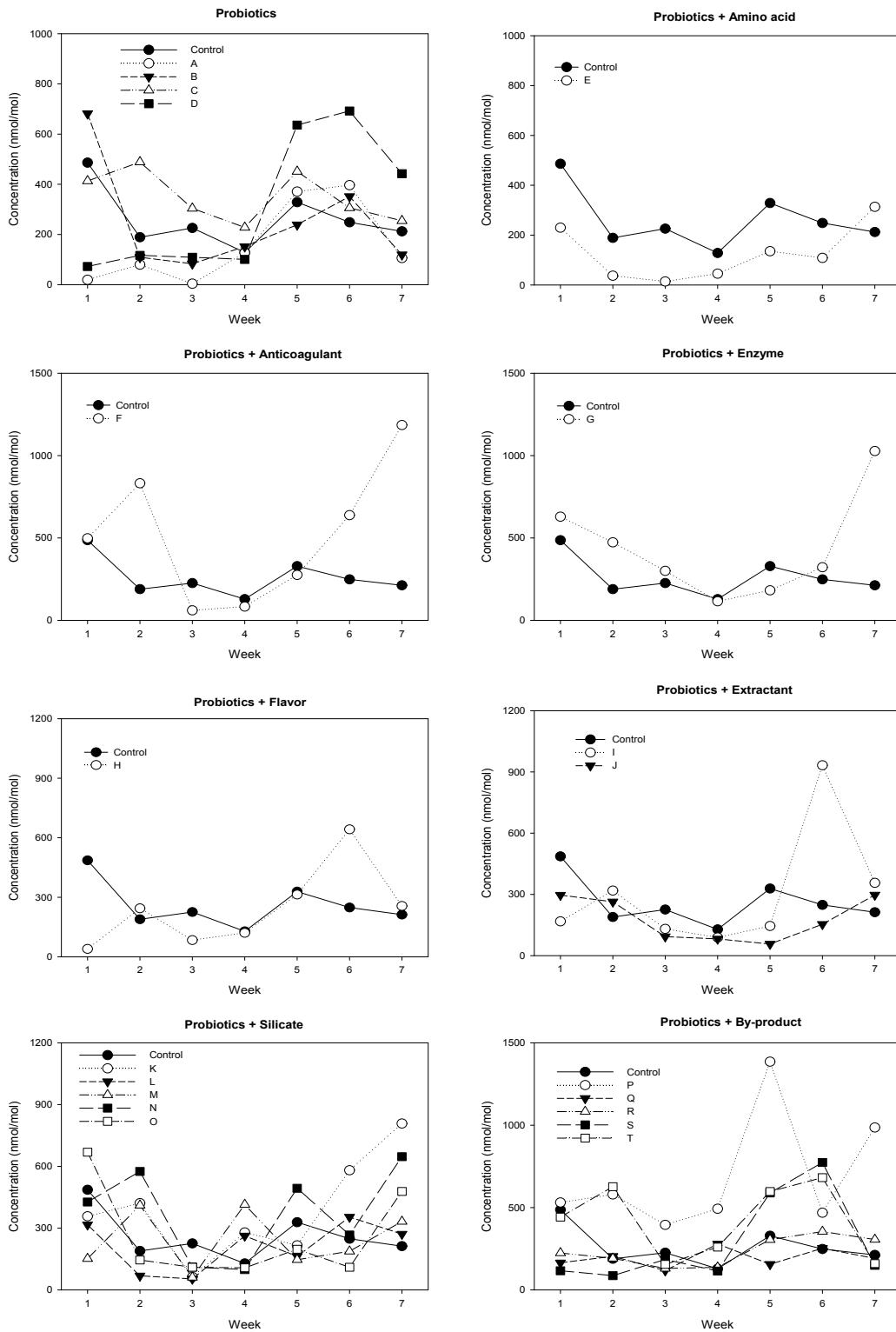


Figure 37. Weekly variations of CH_3SH concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

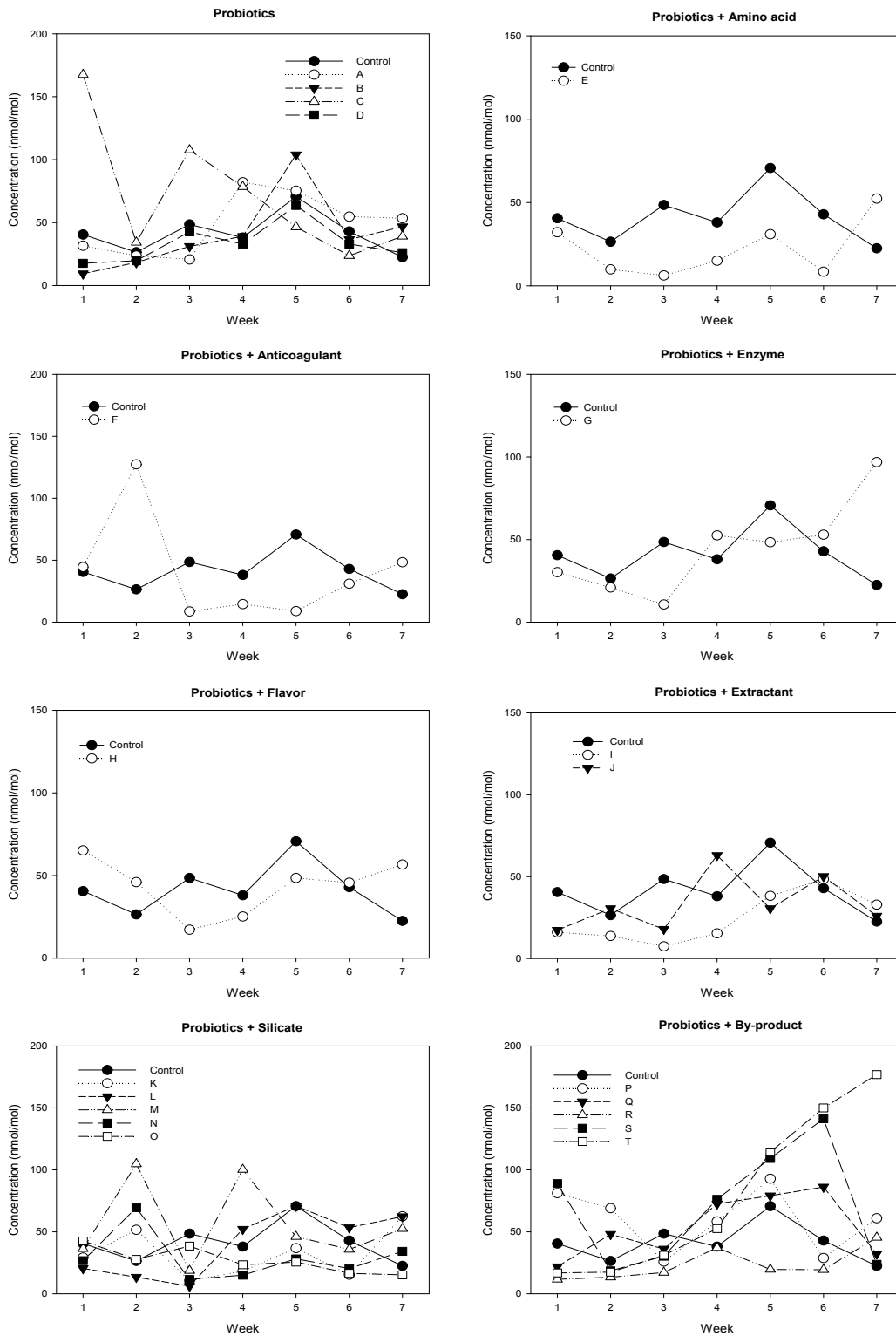


Figure 38. Weekly variations of DMS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

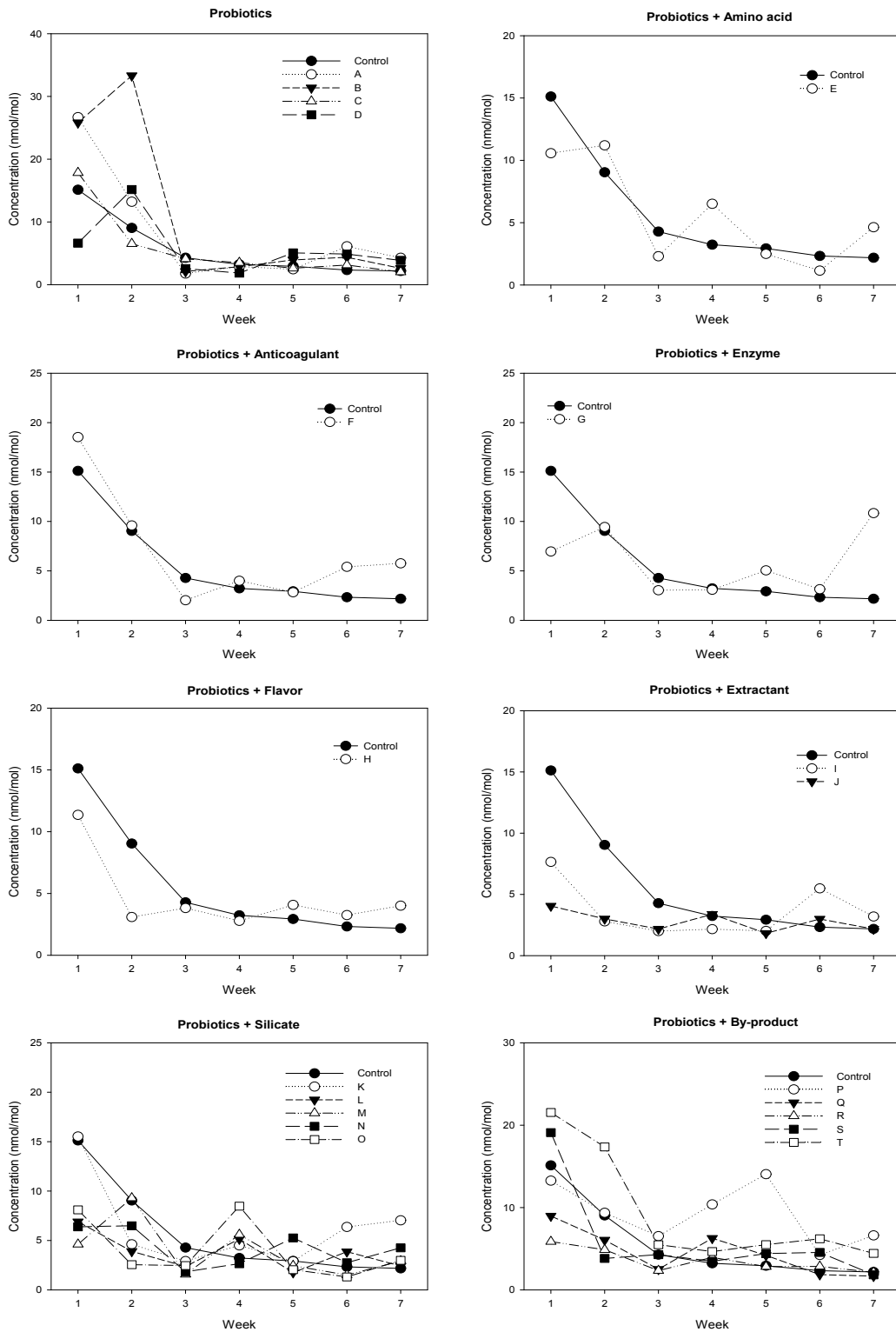


Figure 39. Weekly variations of DMDS concentrations by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Table 36. Removal effect of H₂S by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	99.8	93.1	100.0	0.0	54.0	92.8	97.3	76.7
B	22.6	97.5	32.1	0.0	91.4	85.2	79.1	58.3
C	46.1	0.0	0.0	0.0	6.2	81.4	0.0	19.1
D	87.6	84.6	8.7	0.0	0.0	0.0	0.0	25.9
E	70.5	97.1	97.6	99.0	95.5	89.6	0.0	78.5
F	65.6	0.0	63.2	61.5	73.1	74.1	0.0	48.2
G	0.0	0.0	0.0	0.0	98.3	7.0	0.0	15.1
H	99.7	0.0	93.9	0.0	81.2	16.6	61.0	50.3
I	89.2	0.0	23.6	59.8	92.5	77.6	0.0	48.9
J	0.0	0.0	13.8	90.7	99.5	96.0	0.0	42.8
K	85.0	0.0	57.6	0.0	88.2	90.8	0.0	45.9
L	38.0	52.0	70.0	0.0	73.8	76.3	0.0	44.3
M	63.1	0.0	0.0	0.0	94.7	50.1	0.0	29.7
N	0.0	0.0	0.0	0.0	44.1	0.0	0.0	6.3
O	0.0	0.0	12.1	87.0	77.4	87.8	0.0	37.8
P	10.4	0.0	28.4	0.0	35.6	75.2	0.0	21.4
Q	83.6	0.0	25.5	0.0	96.7	16.6	0.0	31.8
R	46.7	0.0	12.8	81.6	33.1	46.6	0.0	31.5
S	98.8	4.4	69.9	31.6	37.8	0.0	0.0	34.6
T	56.4	0.0	78.8	0.0	19.3	0.0	81.8	33.8

Table 37. Removal effect of CH₃SH by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	96.0	57.9	98.3	1.1	0.0	0.0	49.9	43.3
B	0.0	42.4	63.2	0.0	27.4	0.0	43.8	25.3
C	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1
D	85.1	38.3	51.7	21.7	0.0	0.0	0.0	28.1
E	52.7	80.4	93.8	64.6	58.8	56.3	0.0	58.1
F	0.0	0.0	73.3	35.3	16.2	0.0	0.0	17.8
G	0.0	0.0	0.0	10.1	44.6	0.0	0.0	7.8
H	91.8	0.0	62.7	6.0	4.5	0.0	0.0	23.6
I	65.5	0.0	42.0	30.6	55.8	0.0	0.0	27.7
J	39.0	0.0	58.9	36.2	82.8	38.2	0.0	36.4
K	26.5	0.0	72.2	0.0	34.2	0.0	0.0	19.0
L	34.9	63.8	76.3	0.0	50.4	0.0	0.0	32.2
M	68.8	0.0	73.1	0.0	55.4	24.5	0.0	31.7
N	12.2	0.0	50.9	23.1	0.0	0.0	0.0	12.3
O	0.0	23.3	51.3	16.6	40.0	55.7	0.0	26.7
P	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Q	66.2	0.0	48.1	0.0	52.6	0.0	10.3	25.3
R	53.9	0.0	42.3	0.0	7.2	0.0	0.0	14.8
S	76.1	54.3	18.2	10.7	0.0	0.0	29.8	27.0
T	9.2	0.0	31.6	0.0	0.0	0.0	25.0	9.4

Table 38. Removal effect of DMS by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	22.1	10.4	57.3	0.0	0.0	0.0	0.0	12.8
B	76.9	30.9	35.9	0.0	0.0	15.0	0.0	22.7
C	0.0	0.0	0.0	0.0	34.3	44.5	0.0	11.3
D	56.5	25.6	12.1	13.6	10.0	23.3	0.0	20.2
E	20.6	62.8	87.2	60.5	56.2	80.3	0.0	52.5
F	0.0	0.0	82.3	61.8	87.4	27.7	0.0	37.0
G	25.3	20.6	78.0	0.0	31.6	0.0	0.0	22.2
H	0.0	0.0	64.6	33.9	31.4	0.0	0.0	18.6
I	60.7	48.1	84.7	59.7	45.9	0.0	0.0	42.7
J	57.3	0.0	63.1	0.0	56.9	0.0	0.0	25.3
K	27.9	0.0	78.3	52.2	47.9	64.2	0.0	38.6
L	49.7	49.3	87.3	0.0	0.0	0.0	0.0	26.6
M	10.4	0.0	61.5	0.0	34.8	16.7	0.0	17.6
N	34.0	0.0	76.2	60.6	60.2	52.7	0.0	40.6
O	0.0	0.0	20.6	38.5	63.9	61.7	32.4	31.0
P	0.0	0.0	46.5	0.0	0.0	32.9	0.0	11.3
Q	46.1	0.0	25.5	0.0	0.0	0.0	0.0	10.2
R	71.4	49.6	64.7	2.3	72.2	54.8	0.0	45.0
S	0.0	30.1	37.5	0.0	0.0	0.0	0.0	9.6
T	58.5	34.1	36.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.4

Table 39. Removal effect of DMDS by dosing with the fed-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)							Mean
	1st Week	2nd Week	3rd Week	4th Week	5th Week	6th Week	7th Week	
A	0.0	0.0	58.4	10.8	16.0	0.0	0.0	12.2
B	0.0	0.00	50.7	11.5	0.0	0.0	0.0	8.9
C	0.0	27.9	4.2	0.0	10.9	0.0	7.3	7.2
D	56.2	0.0	40.2	42.7	0.0	0.0	0.0	19.9
E	30.9	0.0	46.3	0.0	15.0	50.6	0.0	20.3
F	0.0	0.0	52.6	0.0	3.4	0.0	0.0	8.0
G	54.0	0.0	29.0	4.3	0.0	0.0	0.0	12.5
H	24.9	65.8	10.7	13.9	0.0	0.0	0.0	16.5
I	49.4	69.1	53.3	33.1	31.1	0.0	0.0	33.7
J	73.2	66.8	49.3	0.0	37.9	0.0	0.5	32.5
K	0.0	49.0	31.8	0.0	1.0	0.0	0.0	11.7
L	54.4	56.9	44.9	0.0	40.3	0.0	0.0	28.1
M	69.5	0.0	63.3	0.0	16.4	35.6	0.0	26.4
N	57.8	28.2	57.2	18.0	0.0	0.0	0.0	23.0
O	46.4	71.8	42.5	0.0	30.4	43.8	0.0	33.6
P	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8
Q	40.7	33.0	41.6	0.0	0.0	20.2	23.9	22.8
R	61.2	46.1	45.3	0.0	3.8	0.0	2.3	22.7
S	0.0	57.7	0.0	0.0	0.0	0.0	16.1	10.5
T	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

3. 살포용 악취저감제 효능 조사

1) 살포용 악취저감제 선정

살포용 악취저감제는 돈사 내부에 직접 살포하여 돈사 내부의 악취를 제거하고 있다. 제주지역 양돈농가에서 많이 사용하고 있는 살포용 악취저감제의 효능을 비교, 평가하기 위하여 제주지역에 유통되고 있는 제품 7종을 선정하였고, 각 제품의 특성을 Table 40에 수록하였다. 선정한 악취저감제 제품의 종류는 화학제가 2종(A와 B)이며, 나머지 5종은 미생물제제 제품이다.

Table 40. Specification for the spray-type odor reducing agents.

No.	Sample	Characteristic
1	A	Chemical
2	B	Chemical
3	C	Microorganism
4	D	Microorganism
5	E	Microorganism
6	F	Microorganism
7	G	Microorganism

2) 악취 시료 채취

앞에서 선정한 살포용 악취저감제 7종의 효능을 비교하기 위하여 제주지역 고성리소재 무창형 슬러리처리방식의 돈사에서 이를 살포한 후 그 효능을 조사하였다. 저감제의 효능은 일일 간격으로 3일에 걸쳐 양돈장 돈사 내부에서 악취 물질 시료를 포집하여 조사하였다. 그리고 악취저감제의 효능은 대조군과의 비교를 통해 확인하였고, 대조군은 악취저감제 살포 전에 돈사 내부에서 채취한 악취 성분의 농도를 기준으로 정하였고, 시료는 악취저감제 살포 직전에 채취하였다.

3) 암모니아 약취저감 효능 평가

살포용 약취저감제의 암모니아 제거 효능은 화학제 2종(A, B 제품)과 미생물 제제 5종(C, D, E, F, G 제품), 총 7개 제품에 대해 평가하였다. 시료는 약취저감제 살포 후 일일 간격으로 3일간 채취하였고, 각 제품별 암모니아 발생량을 분석하여 그 결과를 Figure 40에 수록하였다. 그리고 이로부터 산출한 일별 암모니아 제거효과를 Table 41에 제시하였다. 이 때 제거효과 산출을 위한 비교용 대조군은 약취저감제 살포 직전에 시료를 채취하였고, 이를 분석한 암모니아 농도를 적용하였다.

결과에서 보듯이 3일간 측정된 암모니아의 평균농도는 제품별로 차이를 보였다. 먼저 화학제 A 제품의 암모니아 저감효과를 보면, 살포 후 1~3일 동안 대조군과 비교한 암모니아 제거효율이 12.0~36.9%이었고, 7종의 살포형 약취저감제 중에 제거효과가 가장 빠른 것으로 나타났다. 또한 화학제 B 제품은 1일차에는 9.5% 제거효과를 보였으나, 2일과 3일 차에는 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다.

미생물제 C 제품의 암모니아 제거효율은 살포 후 2일차에 11.3%를 나타내었고, 1일과 3일 차에는 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다. 또 D 제품의 경우 암모니아 제거효율은 1일차 29.5%에서 2일차 38.2%로 증가하였으나 3일차에는 다소 감소하는 경향을 보였다. 이처럼 D 제품의 암모니아 제거효율이 평균 28.0% 정도로 다른 약취저감제에 비해 좋은 제거효과를 보였으며, 제거효과의 지속성도 다른 약취저감제 제품에 비해 가장 좋은 것으로 확인되었다. 또 미생물제 E, F, G 제품의 암모니아 제거효율은 3개 제품 모두 살포 후 1일과 2일차에는 거의 효과가 없고, 3일차에 각각 13.9%, 26.4, 1.3%의 효율을 나타내었다. 그리고 이들 제품들은 다른 제품에 비해 비교적 늦게 저감효과가 나타나는 특징을 보였다.

이처럼 7종의 살포형 약취저감제를 돈사에 적용한 결과를 정리해 보면, 화학제 2종은 암모니아 제거효과가 1일차에 높게 나타난 반면에 미생물제제는 2일과 3일차에 상대적으로 더 높은 제거효율을 보이는 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 화학제가 미생물제제에 비해 작용효과가 빠르기 때문으로 판단된다. 그러나 이에 비해 미생물제제는 저감제의 미생물이 분뇨 약취물질과 작용하기 전까지

증식 등에 필요한 시간이 소요되기 때문에 효과가 늦게 나타나는 것으로 추정된다. 그리고 살포용 미생물제제 제품의 제거효율과 최대 제거 시점이 제품마다 다르게 나타나는 이유는 살포 후 미생물이 돈사에서 증식하여 우점종이 되는 시간이 필요하고, 또 제품별로 우점종 시간이 각기 다르게 때문인 것으로 사료된다.

그리고 살포용 미생물제제 사용에 대한 연구결과를 보면, Kim 등(2008)의 연구에서는 미생물제제 살포 후 암모니아 제거효과가 약 19%이었으며, 살포 5시간에 초기농도의 36%가 저감되고, 이후부터 제거효율이 감소하여 24시간에 11%로 감소한 것으로 나타났다. 또한 이소진과 이은영(2010)은 미생물제제를 분사했을 때 암모니아 농도가 빠르게 감소하였고, 그 이유는 암모니아가 수용성 기체로서 빠르게 반응하기 때문인 것으로 보고하고 있다. 또 암모니아는 저감제를 분사하는 것만으로도 빠르게 저감은 되나 그 지속성은 다르게 나타난다. 따라서 그 효과를 유지하기 위해서는 2~3일에 한번 추가 분무를 하는 것이 도움이 된다고 보고하고 있다. 반면에 Kim 등(2006)은 미생물제제의 살포가 악취저감에 지속적인 효과가 없는 것으로 보고하였다. 그 이유는 환기에 의해 돈사 내부에 잔존해 있는 첨가제가 외부로 배출되거나 외부 공기가 유입되어 희석효과가 나타나기 때문이라고 보고하였다(박선영, 2012).

따라서 본 연구 결과와 타 연구 결과들을 비교하여 고찰해 보면, 미생물제제의 경우 저감효율을 높이고 지속성을 유지하기 위한 개선이 필요하고, 이를 위한 다각적인 연구 개발이 이루어져야 할 것으로 평가된다.

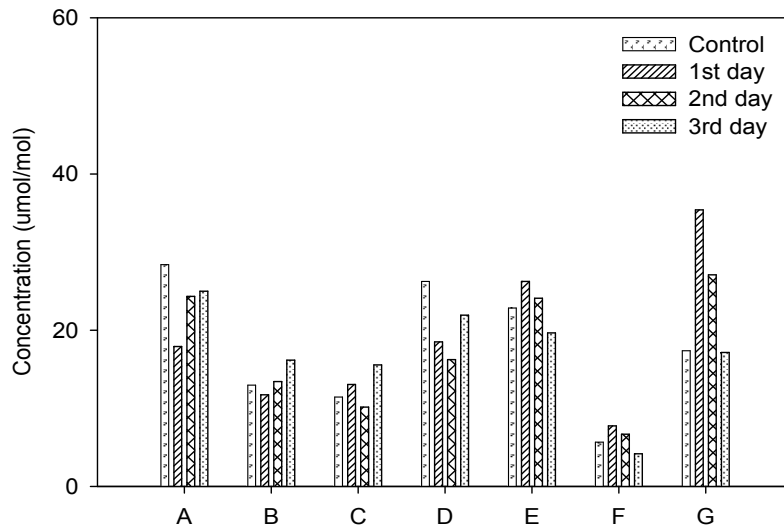


Figure 40. Daily comparison of ammonia concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Table 41. Daily removal effect of ammonia by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)			Mean
	1st day	2nd day	3rd day	
A	36.9	14.3	12.0	21.1
B	9.5	0.0	0.0	3.2
C	0.0	11.3	0.0	3.8
D	29.5	38.2	16.5	28.0
E	0.0	0.0	13.9	4.6
F	0.0	0.0	26.4	8.8
G	0.0	0.0	1.3	0.4

4) 황화합물 악취저감 효능 평가

살포용 악취저감제의 황화합물 제거 효능을 평가하기 위하여 살포 후 일일 간격으로 3일간 H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS을 채취 및 분석하였고, 그 결과를 Figure 41~44에 나타내었다. 그리고 이로부터 산출한 일별 황화합물 제거효과를 Table 42~45에 제시하였다. 이 때 비교용 대조군은 살포형 악취저감제 실패 직전에 채취하여 비교하였다.

H_2S 의 제거효과를 제품별로 비교한 결과는 Figure 41, Table 42에 나타내었다. 먼저 화학제 A 제품은 1일 45.2%, 2일 18.2%, 3일차 5.4% 순으로 1일차에 높은 제거효과를 보였다. 또한 화학제 B 제품은 1일차에만 33.0% 제거효과를 보였고, 2일과 3일차에는 제거효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 이처럼 화학제 A와 B 제품 모두 암모니아 제거효과와 동일하게 1일차에 높은 것으로 조사되었다.

미생물제 C 제품을 살포한 후 제거효율은 1일 43.0%, 2일 58.8%, 3일차 40.9%로 2일차에 높은 제거효과를 보였다. 또 D 제품의 경우 1일 43.2%, 2일 55.6%, 3일 73.1%로 제거효율이 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 이처럼 D 제품의 H_2S 제거효율은 평균 57.3% 정도로 다른 악취저감제에 비해 높은 제거효과를 보였으며, 저감제의 지속성도 다른 제품에 비해 가장 좋은 것으로 확인되었다. 그리고 미생물제 E와 F 제품은 살포 후 3일 동안 H_2S 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다. 또 G 제품은 1일과 2일차에는 거의 제거효과가 없지만, 3일차에는 3.9%의 제거효율을 나타내었다. 이처럼 제품별 황화수소 제거효과에서는 화학제 제품이 1일차에 높은 제거효과를 보였지만, 미생물제제는 2일과 3일차에 상대적으로 더 높은 제거효율을 나타나는 것으로 조사되었다.

CH_3SH 의 제거효과를 제품별로 비교한 결과를 Figure 42, Table 43에 나타내었다. 화학제 A 제품의 CH_3SH 제거효과를 보면, 1일 29.0%, 2일 14.8%, 3일차 5.4%로 1일차에 가장 높은 제거효과를 보인 후 점점 감소하는 경향을 보였다. 또한 화학제 B 제품 역시 1일 42.5%, 2일 12.0%, 3일차 18.4%로 1일차에 가장 높은 제거효과를 나타내었다. 이처럼 두 화학제 제품의 CH_3SH 제거효과는 황화수소의 제거효과와 동일한 경향을 보였다.

미생물제제 C 제품의 CH_3SH 제거효과는 1일차 37.4%에서 2일차 64.1%로 증가하였으나 3일차에는 27.7%로 감소하는 경향을 나타내었다. D 제품의 경우 1일

25.0%, 2일 37.0%, 3일차 59.5%로 CH₃SH 제거효과가 점점 증가하였고, 이는 황화수소 제거효과와 동일한 경향을 보였다. 그리고 E와 F 제품은 1일과 2일차에는 제거효과가 거의 없었지만, 3일차에 각각 19.4%, 1.5%의 제거효율 나타내었다. 또 G 제품에서는 CH₃SH 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다.

DMS의 제거효율을 평가하기 위하여 악취저감제를 살포한 후 시료를 채취하였으며, 농도를 측정된 결과는 Figure 43, Table 44와 같다. 먼저 화학제 A 제품은 1일차에 50.5%의 제거효율을 보였지만, 2일과 3일차에는 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다. 또한 B 제품은 1일차 18.4%에서 2일차 56.7%로 증가하였으나 3일차에는 40.4%로 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이처럼 A 제품은 H₂S, CH₃SH의 제거효과와 비슷한 경향을 보였으나 B 제품의 DMS 제거효과는 상대적으로 다른 경향으로 조사되었다.

미생물제제의 DMS 제거효과를 제품별로 비교해 보면, C 제품은 1일차 11.9%에서 2일차 4.2%로 제거효과가 감소하였으나 3일차에 15.8%로 다시 증가하는 경향을 보였다. 그리고 D와 E 제품 역시 C 제품과 동일한 제거효과의 경향을 보였고, D와 E 제품은 3일차 각각 58.8%, 40.4%로 높은 제거효과를 나타내었다. 또한 F와 G 제품에서는 1일과 2일차에 제거효과가 거의 없었지만, 3일차에 각각 18.3%, 29.8%의 DMS 제거효과를 나타내었다. 이와 같이 DMS 제거효율을 평가한 결과, 화학제 B 제품과 미생물제제 D 제품이 각각 38.5%, 36.6%의 높은 제거효율을 나타내었다. 이 때 화학제 B 제품은 2일차에 높은 제거효율을 보였지만, 미생물제 D 제품은 3일차에 높은 것으로 조사되었다.

제품별로 DMDS 제거효율을 비교한 결과는 Figure 44, Table 45와 같다. 먼저 화학제 A 제품은 1일차에만 4.2% 제거효과를 보였지만, 2일과 3일 차에는 제거효과가 거의 없는 것으로 조사되었다. 그리고 B 제품의 경우, 1일 19.7%, 2일 3.0%, 3일차 16.7%로 1일차에 높은 DMDS 제거효과를 보였다. 그리고 미생물제제 C와 F 제품은 지속적으로 제거효율이 증가하였고, 3일차에 각각 15.1%, 47.2%로 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 또 D 제품은 1일차 19.1%에서 2일차 13.3%로 감소하였으나, 3일차에 100%로 DMDS 제거효율이 증가하였다. 이처럼 D 제품의 제거효율이 평균 44.1% 정도로 다른 악취저감제에 비해 가장 높은 것으로 확인되었다. 또한 미생물제제 E와 G 제품은 1일, 2일차에 제거효과가 거의 없었

지만, 3일차에 각각 6.0%, 4.7%로 다소 낮은 제거효과를 나타내었다. 이러한 DMDS 제거효과를 제품별로 비교한 결과를 종합해 보면, 모든 제품에서 DMDS 농도가 배출허용기준 9 ppbv 이하로 나타내었고, 이는 DMDS 제거효과를 정확히 판단하는 데에는 어려움 있었다.

이러한 결과를 종합해 보면, 황화합물에 대한 살포용 악취저감제의 제거효과는 생균제와 추출물 혼합 제품이 전반적으로 황화합물 H₂S, CH₃SH, DMS, DMDS에 대해 각각 57.3%, 40.5%, 36.6%, 44.1%의 양호한 평균 제거효율을 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 순수 생균제 C 제품도 H₂S, CH₃SH에 대해 47.5%, 43.0%로 좋은 제거효율로 보였고, 이들 제품은 양돈 황화합물 악취를 저감시키는데 적합한 것으로 평가되었다. 또한 악취 제거효과를 지속적으로 유지하기 위해서는 주기적인 악취저감제 살포와 돈사에 따라 적절한 악취저감제를 선택하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

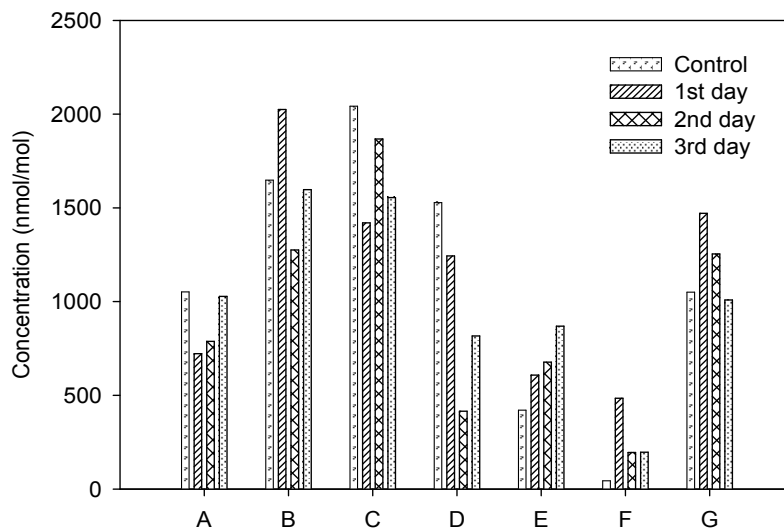


Figure 41. Daily comparison of H₂S concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.

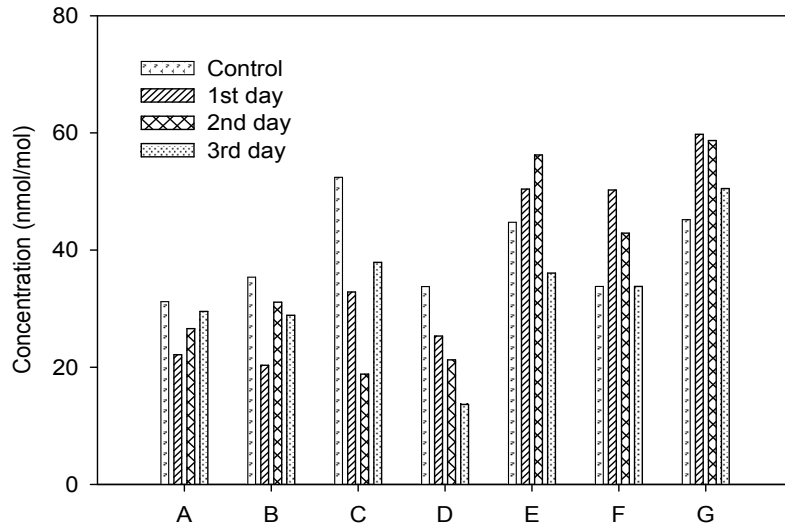


Figure 42. Daily comparison of CH₃SH concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.

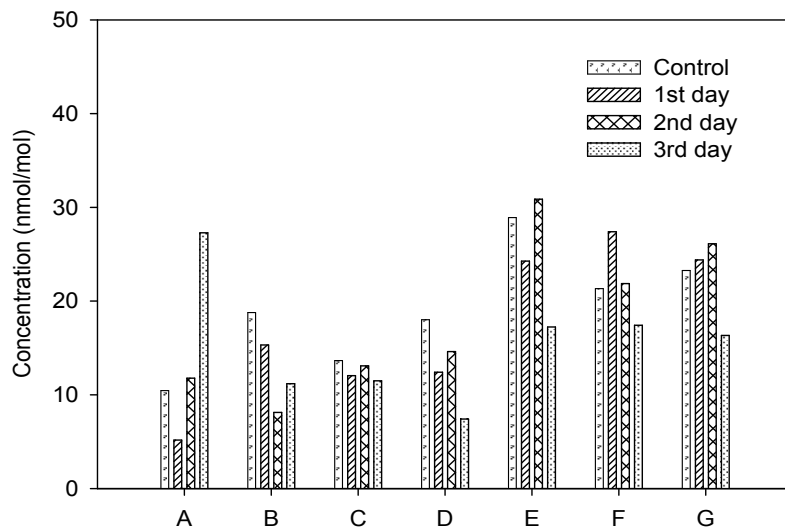


Figure 43. Daily comparison of DMS concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.

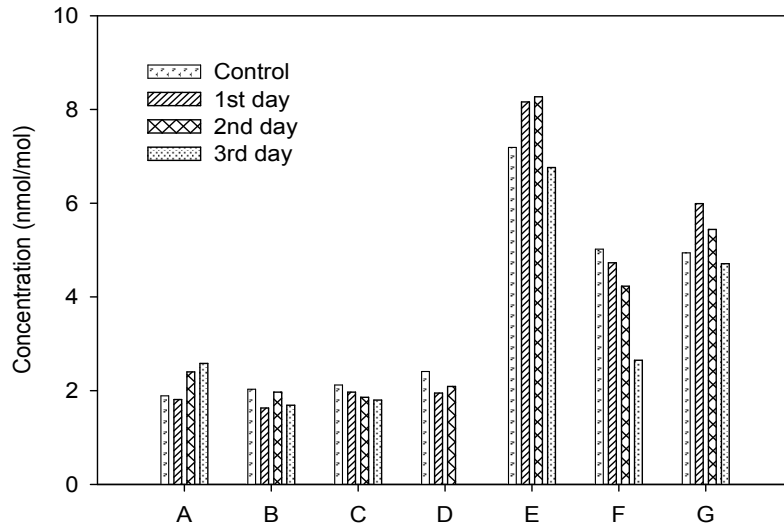


Figure 44. Daily comparison of DMDS concentrations by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Table 42. Daily removal effect of H₂S by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)			Mean
	1st day	2nd day	3rd day	
A	45.2	18.2	0.0	21.1
B	33.0	0.0	0.0	11.0
C	43.0	58.8	40.9	47.5
D	43.2	55.6	73.1	57.3
E	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	0.0
G	0.0	0.0	3.9	1.3

Table 43. Daily removal effect of CH₃SH by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)			Mean
	1st day	2nd day	3rd day	
A	29.0	14.8	5.4	16.4
B	42.5	12.0	18.4	24.3
C	37.4	64.1	27.7	43.0
D	25.0	37.0	59.5	40.5
E	0.0	0.0	19.4	6.5
F	0.0	0.0	1.5	0.5
G	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 44. Daily removal effect of DMS by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)			Mean
	1st day	2nd day	3rd day	
A	50.5	0.0	0.0	16.8
B	18.4	56.7	40.4	38.5
C	11.9	4.2	15.8	10.6
D	31.1	18.9	58.8	36.6
E	16.0	0.0	40.4	18.8
F	0.0	0.0	18.3	6.1
G	0.0	0.0	29.8	9.9

Table 45. Daily removal effect of DMDS by dosing with the spray-type odor reducing agent.

Sample	Removal effect (%)			Mean
	1st day	2nd day	3rd day	
A	4.2	0.0	0.0	1.4
B	19.7	3.0	16.7	13.1
C	7.1	12.3	15.1	11.5
D	19.1	13.3	100.0	44.1
E	0.0	0.0	6.0	2.0
F	5.8	15.7	47.2	22.9
G	0.0	0.0	4.7	1.6

4. 악취 저감시설 효율 조사

1) 악취 저감시설 선정

제주지역 양돈시설에서는 현재 다양한 저감시설을 이용하여 돈사 내부의 악취를 제거하고 있다. 본 연구에서는 이러한 여러 종류의 저감시설 중에서 방식이 다른 악취 저감시스템 2개를 선택하였으며, 선택된 저감시스템에서 악취 제거효과를 조사하였다. 선택한 저감시스템의 종류는 미생물 처리방식과 열을 이용한 물리적 처리방식이며, 선정된 두 가지 시스템의 처리과정은 Figure 45와 같다.

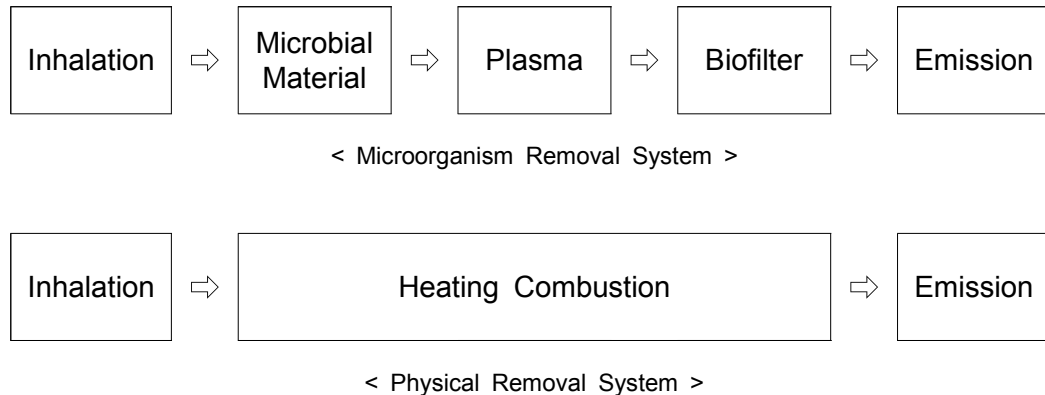


Figure 45. Schematic diagram of microorganism and physical removal systems.

2) 악취 시료 채취

저감시설에 따른 악취 제거효과를 비교하기 위하여 처리방식이 다른 2개 돈사에서 악취시료를 채취하였다. 이 때 미생물 처리방식 시스템은 구좌읍 동복리 소재 S 농장과 물리적 처리방식 시스템은 애월읍 고성리소재 N 농장에서 실시하였다. 그리고 시료는 2012년 8월~10월에 저감시설별로 각각 2회씩 채취하였다. 악취 성분은 NH_3 , H_2S , CH_3SH , DMS, DMDS, propionic acid(PA), *n*-butyric acid(*n*-BA), *iso*-valeric acid(*iso*-VA), *n*-valeric acid(*n*-VA)를 대상으로 조사하였고, 악취 제거 처리 전과 후에 시료를 채취하여 서로 비교하였다.

3) 악취 저감시설 효율 평가

미생물 처리방식의 제거효과를 조사하기 위하여 악취 처리 전과 후에 시료를 채취하였으며, 측정 결과를 Table 46, Figure 46에 나타내었다. 먼저 미생물 처리 방식에서 악취 제거 처리 전과 후의 암모니아 농도는 각각 4,046.95 nmol/mol과 3,068.75 nmol/mol로 24.2%의 제거효과를 나타내었다. 또한 황화합물의 경우를 보면, H₂S, CH₃SH, DMS의 악취 제거효과가 각각 73.6%, 72.7%, 100.0%로 높게 나타났고, DMDS 성분은 검출한계 미만의 농도를 나타내어 그 효과를 판단하는데 어려움이 따랐다. 그리고 휘발성 지방산 중 PA, *n*-BA, *n*-VA는 각각 88.4%, 95.7%, 58.3%로 높은 제거효과를 보였지만 *iso*-VA 성분은 다른 성분들에 비해 낮은 제거효율을 보이는 것으로 조사되었다.

물리적 처리방식에서 처리 전후의 농도를 비교한 결과는 Table 47, Figure 47과 같다. 암모니아 성분은 처리 전후의 농도가 각각 8,651.95, 3,100.64 nmol/mol로 64.2%의 높은 제거효과를 보였고, 이는 미생물 처리방식에 비해 상대적으로 제거효율이 더 높은 것으로 나타났다. 또한 황화합물 H₂S와 CH₃SH는 각각 33.0%와 29.2%의 제거효과로 보였다. 그리고 휘발성 지방산 PA, *n*-BA, *n*-VA는 각각 78.5%, 85.7%, 51.6%로 높은 제거효과를 나타내었고, 이는 미생물 처리방식과 동일한 경향을 보였다. 또한 *iso*-VA 역시 미생물 처리방식과 동일하게 다른 성분들에 비해 낮은 제거효율을 나타나는 것으로 평가되었다.

또한 미생물 처리방식과 물리적 처리방식에서 악취제거 후의 농도를 비교하였고, 그 결과를 Table 48, Figure 48에 제시하였다. 우선 NH₃는 미생물과 물리적 처리방식에서 각각 3,100.64, 3,068.75 nmol/mol로 악취 제거 후의 농도 수준이 비슷한 것으로 조사되었다. 그리고 황화합물 중 H₂S와 CH₃SH는 미생물 처리방식이 물리적 처리방식에 비해 각각 1.7, 1.8배 낮은 농도를 보였다. 또한 휘발성 지방산 중 *n*-BA 역시 미생물 처리방식에서 1.3배 낮은 농도를 나타냈다. 그러나 *n*-VA는 상대적으로 물리적 처리방식에서 2.3배 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 미생물 처리방식은 암모니아 제거효과가 높고, 물리적 처리방식에서는 황화합물 제거효과가 우수한 것으로 평가되었다. 또한 휘발성 지방산의 제거효율은 두 처리방식 모두 제거효과가 높은 것으로 조사되었

다. 그러나 두 가지 처리방식의 악취 제거효율을 이러한 방법으로 단순히 비교하는 것만으로는 한계가 있어 보인다. 보다 정밀하고 타당성 있는 비교를 위해서는 축사형태, 분뇨처리방식, 사육규모가 동일한 상태에서 비교, 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 차후 이러한 다른 변화 요인들을 모두 감안한 조건에서 세밀한 비교, 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 46. Removal effect of the odorous compounds by microorganism removal system

Odorous Compound	Concentration (nmol/mol)		
	Before Removal	After Removal	Removal Effect (%)
NH ₃	4,046.95±519.40	3,068.75±180.51	24.2
H ₂ S	96.87±15.48	25.58±16.06	73.6
CH ₃ SH	4.25±2.16	1.16±1.64	72.7
DMS	1.13±1.60	0.0±0.0	100.0
DMDS	N.D	N.D	-
PA	86.65±88.00	10.07±5.37	88.4
<i>n</i> -BA	45.53±58.50	1.94±2.75	95.7
<i>iso</i> -VA	139.87±175.45	147.89±195.94	0.0
<i>n</i> -VA	10.06±7.11	4.19±2.20	58.3

Table 47. Removal effect of the odorous compounds by physical removal system.

Odorous Compound	Concentration (nmol/mol)		
	Before Removal	After Removal	Removal Effect (%)
NH ₃	8651.95±6328.94	3100.64±1613.87	64.2
H ₂ S	64.26±10.84	43.04±9.98	33.0
CH ₃ SH	2.90±1.65	2.05±2.90	29.2
DMS	1.38±1.96	1.40±1.98	0.0
DMDS	N.D	N.D	-
PA	46.05±37.58	9.90±2.33	78.5
<i>n</i> -BA	17.49±21.99	2.50±3.53	85.7
<i>iso</i> -VA	146.33±186.96	147.77±201.19	0.0
<i>n</i> -VA	3.71±3.71	1.80±0.17	51.6

Table 48. Concentrations of odorous compounds after applying microorganism removal system and physical removal system.

Odorous Compound	Concentration (nmol/mol)		M/P Ratio
	Microorganism (M)	Physical (P)	
NH ₃	3,068.75±180.51	3100.64±1613.87	1.0
H ₂ S	25.58±16.06	43.04±9.98	0.6
CH ₃ SH	1.16±1.64	2.05±2.90	0.6
DMS	0.0±0.0	1.40±1.98	-
DMDS	N.D	N.D	-
PA	10.07±5.37	9.90±2.33	1.0
<i>n</i> -BA	1.94±2.75	2.50±3.53	0.8
<i>iso</i> -VA	147.89±195.94	147.77±201.19	1.0
<i>n</i> -VA	4.19±2.20	1.80±0.17	2.3

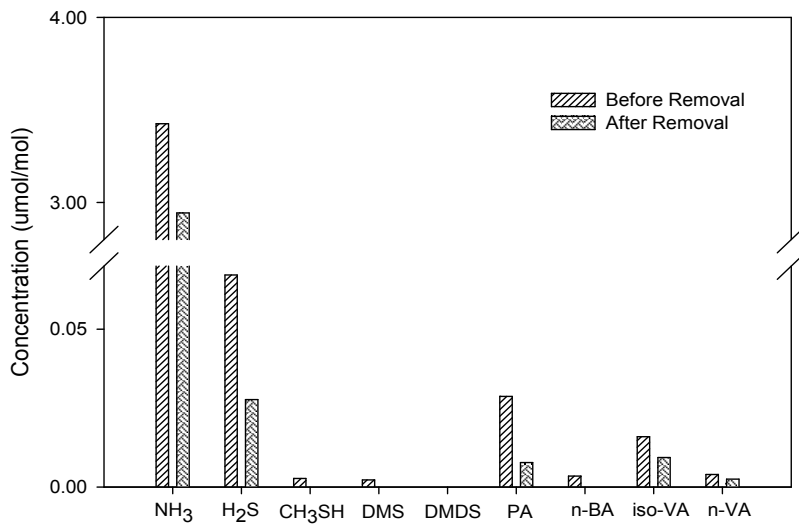


Figure 46. Removal effect comparison of the odorous compounds by microorganism removal system.

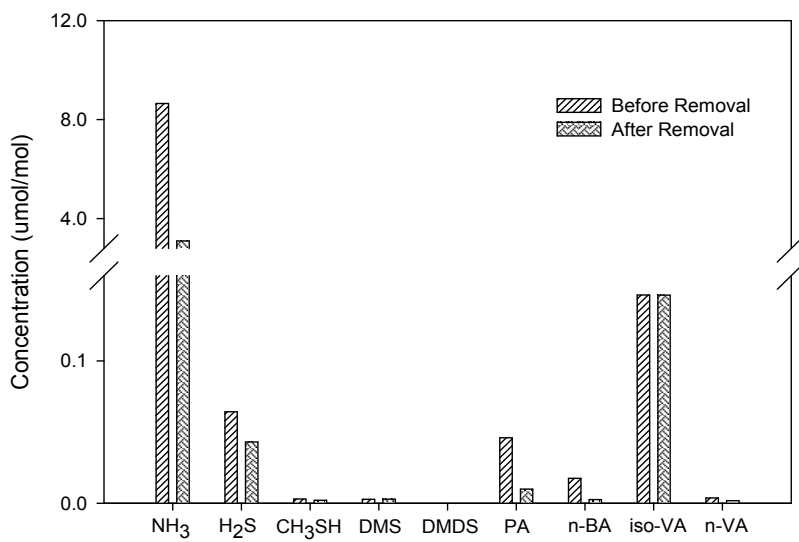


Figure 47. Removal effect comparison of the odorous compounds by physical removal system.

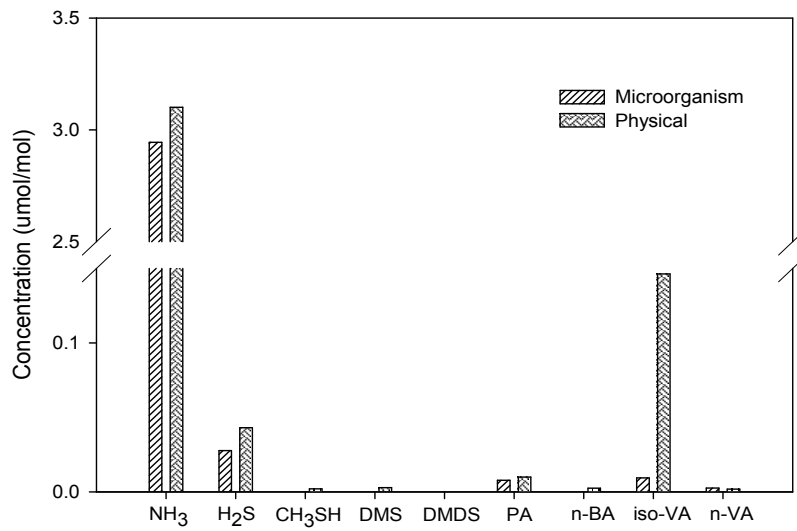


Figure 48. Concentration comparison of odorous compounds after applying microorganism removal system and physical removal system.

V. 결 론

제주지역 양돈 돈사에서 악취물질을 채취, 분석하여 돈사 유형별로 악취의 발생 특성과 악취저감제의 효능을 조사하였고, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

입자상 물질의 농도는 겨울철에 가장 높았고, TSP와 PM₁₀은 무창형슬러리방식, PM_{2.5}와 PM₁은 무창형스크레퍼방식에서 더 높은 농도를 나타내었다.

암모니아 농도는 겨울철이 여름철보다 3.0배 높고, 무창형스크레퍼방식이 22.2 $\mu\text{mol/mol}$ 로 개방형스크레퍼에 비해 3.2배 높았다. 그리고 트리메틸아민 농도 또한 겨울철에 높았고, 여름철에 비해 3.9배 차이를 보였다. 또한 돈사별로는 무창형스크레퍼방식이 개방형스크레퍼에 비해 2.6배 높았다. 또 NH₃와 TMA는 높은 상관성($r=0.88$)을 보여 두 물질이 동일한 기원에 의해 발생하는 것으로 판단된다.

황화합물 H₂S, CH₃SH, DMS는 겨울철이 여름철보다 2.2~3.2배 더 높은 농도를 보였고, DMDS는 배출허용기준치(9 ppbv) 이하의 농도를 나타내었다. 또 H₂S는 무창형슬러리가 개방형스크레퍼방식에 비해 35.8배 농도가 높았고, CH₃SH와 DMS는 무창형스크레퍼방식이 개방형스크레퍼에 비해 각각 1.9, 3.8배 높았다.

알데하이드화합물 ACHO는 겨울철에 16.06 nmol/mol, PCHO, *n*-BCHO, *iso*-VCHO는 가을철에 각각 3.83, 2.911, 2.473 nmol/mol, *n*-VCHO는 여름철에 2.299 nmol/mol로 더 높은 농도를 나타내었다. 또 ACHO, *n*-BCHO, *n*-VCHO는 무창형스크레퍼방식이 개방형스크레퍼에 비해 1.1~1.4배 높고, PCHO와 *iso*-VCHO는 무창형슬러리와 개방형슬러리 방식에서 농도가 더 높은 것으로 조사되었다. 그리고 이들 알데하이드화합물은 모두 배출허용기준 이하의 농도를 나타내어 돈사에 미치는 영향이 미미한 것으로 평가되었다.

휘발성유기화합물 MEK, *iso*-BuAl, MIBK, BuAc, Xylene의 농도는 각각 6.02, 2.14, 0.58, 0.61, 1.35 nmol/mol로 겨울에 높고, Toluene과 Styrene은 가을철에 높았다. MEK는 무창형슬러리방식에서 4.73 nmol/mol로 개방형스크레퍼에 비해 1.6배 높았다. 또 *iso*-BuAl과 MIBK는 무창형스크레퍼에서 낮은 농도를 보인 돈사에 비해 각각 1.4, 1.3배 높게 조사되었다. 그러나 Toluene, BuAc, Styrene, Xylene의 농도는 각각 1.81, 0.58, 0.60, 1.28 nmol/mol로 개방형스크레퍼가 슬러리방식에 비해 1.2~2.0배 더 높았다. 그리고 휘발성유기화합물은 모든 돈사에서 최소감지농도 이하의 농도를 보여 그 영향은 그리 크지 않은 것으로 추정되었다.

휘발성 지방산 PA, *n*-BA, *iso*-VA, *n*-VA의 농도는 겨울철에 각각 502.149, 249.71, 34.237, 20.0833 nmol/mol로 여름철보다 1.6~2.6배 높게 나타났다. 돈사 방식별로는 PA, *n*-BA, *iso*-VA가 무창형스크레퍼방식에서 더 높은 농도를 보였고, *n*-VA는 상대적으로 무창형슬러리방식에서 더 높은 경향을 나타내었다.

악취지수(OQ)는 *n*-BA 성분이 가장 큰 것으로 조사되었고, 총악취지수(SOQ)는 무창형스크레퍼가 6,425로 개방형스크레퍼방식에 비해 1.9배 더 크게 나타났다. 그리고 황화합물의 악취기여도는 무창형슬러리방식에서 34.1%, 질소화합물의 기여도는 개방형슬러리방식에서 14.0%로 높았다. 또한 휘발성 지방산의 악취기여도는 58.0~87.4%로 개방형스크레퍼방식이 가장 높은 기여율을 보였고, 이는 휘발성 지방산이 양돈시설에서 중요한 악취 원인물질임을 확인할 수 있었다.

급이용 악취저감제의 암모니아 제거효과는 생균제/항응고제, 생균제/부산물 혼합 제품이 높고, 황화합물(H₂S, CH₃SH, DMS) 제거효과는 생균제/아미노산제 혼합 제품이 높게 나타났다. 또한 살포용 악취저감제에서는 생균제/추출물 혼합 제품이 암모니아와 황화합물 모두에서 양호한 제거효율을 보였다. 그리고 저감시설별 효능 비교 결과, 미생물 처리방식의 시스템은 황화합물의 제거효과가 높았고, 물리적 처리방식의 시스템에서는 암모니아 제거효과가 높은 것으로 조사되었다.

따라서 본 연구를 통해 22종 지정악취물질 중 암모니아, 트리메틸아민, 황화합물, 휘발성 지방산이 돈사의 중요한 주요 악취물질로 확인되었고, 알데하이드 화합물과 휘발성유기화합물은 돈사에 영향이 크지 않은 물질로 조사되었다. 그리고 휘발성 지방산의 악취기여도가 비교적 큰 것으로 조사되어 질소와 황 계열과 함께 주요 악취물질에 포함시켜 관리할 필요가 있고, 악취저감제의 효능검증 및 제품개발 시에 이를 추가하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

또한 급이용 및 살포용 악취저감제의 효과를 극대화시키기 위해서는 돈사의 유형별 악취물질 기여도를 파악하여 적절한 악취저감제를 선택하는 것이 효율적임을 확인할 수 있었다. 그리고 악취저감시설 역시 악취기여도 파악과 외부적 여건 고려가 우선되어야 할 것으로 판단된다. 또한 악취저감제와 저감장치의 효율성과 지속성을 확보하기 위해서는 무엇보다도 적절한 돈사 관리가 수반되어야 할 것으로 사료된다.

또한 양돈시설의 악취 원인을 더 정확하게 파악하기 위해서는 현재 국내에서는 비지정 악취물질인 p-cresol, skatole, indole 등을 포함하여 좀 더 종합적이고 체계적인 방법으로 악취 기여도를 평가할 필요가 있을 것으로 사료된다.

VI. 참고문헌

1. 감동환, 정종원, 최희철, 송준익, 홍준택, 이대원, 유용희 (2007) 돈사 내에서 계절별 악취 발생 농도 조사 연구, 축산시설환경학회, 13(3), 187-194.
2. 김기현, 반신영, 김선태 (2005) 대기 중 암모니아 성분의 분석법 연구: UV/VIS 분광계를 이용한 간이비색계의 상대 성능평가, 한국분석과학회, 18(5), 425-430.
3. 김소진, 이진세, 최호준 (1997) 흡광광도법을 이용한 작업환경중 암모니아 분석법, 산업보건, 116, 44-49.
4. 김은하, 이재훈 (2000) 대기 중 암모니아 가스 및 암모늄 에어로졸의 실시간 측정 방법 개발, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 96-97.
5. 김재혁, 유경선, 오제범, 정주영 (2012) 양돈시설에서 발생하는 악취특성에 관한 연구, 대한환경공학회지, 34(7), 439-444.
6. 김희강, 이용근, Hashimoto. Y. (1982) 대기중의 암모니아 및 암모늄염의 필터포집법에 관한 연구, 대한화학회지, 26(1), 36-42.
7. 김혜원, 김수연, 전희중, 에이콘리서치코리아 (2012) 축산 악취저감 기술 동향 보고서 - 주요 기술 및 사업체를 중심으로 -, 농업기술실용화재단, 53-54.
8. 고한중, 김기연, 김현태, 고문석, 히구치 다카시, 우메다 미키오 (2008) 메탄발효와 퇴비화 공정이 연계된 가축분뇨 처리시설에서 발생하는 악취물질 특정조사, 한국동물자원과학회지, 50(3), 391-400.
9. 김선태 (2004) 학취 후각측정의 기술적 과제 및 국내성과, 첨단 환경기술, 12(7), 134, 5-14.
10. 노기환 (2004) 매리장에서 발생하는 Trimethylamine의 분석 및 배출특성 연구, 환경관리학회지, 10(4), 241-248.
11. 박상진, 민태홍, 허귀석 (2005) 지정산업폐수 처리 사업장에서 발생하는 악취물질 및 휘발성 유기화합물 조사, 한국냄새환경학회지, 4(4), 216-222.
12. 박선영 (2012) 혼합생균제에 의한 가축분뇨의 악취저감 효과, 건국대학교 대학원, 석사학위논문.

13. 백현동, 정민용, 정황영, 김원석, 김기태 (2002) 식품용 프로바이오틱 비스루트균의 주요 생균제 특성, 한국식품과학회지, 34(1), 73-78.
14. 안민호 (2010) 암모니아와 황화수소 동시 측정 시스템 개발에 관한 연구, 수원대학교 대학원, 석사학위논문.
15. 양성봉, 이성화 (1994) 약취의 성분분석, 동화기술.
16. 양성봉, 정연만, 서홍원, 김현정 (1998) 약취의 관능측정, 도서출판 북.
17. 양성봉, 유미선, 황희찬 (2003) GC/FPD에 의한 대기 중 황화합물 농도분포에 관한 연구, 한국분석과학회 16(3), 240-248.
18. 오민환 (2010) 축산악취저감을 위한 미생물제제의 개발과 현장 활용에 관한 연구, 수원대학교 대학원, 석사학위논문.
19. 오영숙, 김기현, 구윤서, 김명수, 설미진, 전승세, 최여진, 안대회 (2006) 축산 분뇨처리시설 발생 악취 특성, 한국냄새환경학회지, 5(1), 1-9.
20. 월간축산. (2006) 효율성과 경제성 동시 만족하는 탈취법.
21. 유용희, 김태일, 정중원, 곽정훈, 최희철, 송준익, 양창범, 장영기, 김호정, 송기봉 (2005) 돈사 내 및 부지경계에서 악취물질 발생 조사 연구, 축산시설환경, 11(1), 45-54.
22. 윤덕훈, 강동우, 남기웅 (2009) 효모 첨가에 따른 돈분뇨의 악취제거 및 오염물질 감소효과, 한국환경농학회지, 28, 47-52.
23. 이강훈, 조성백, 박규현, 양승학, 이준엽, 오상집, 김인호, 최동윤, 유용희, 황옥화 (2012) 모형 슬러리 돈사 활용한 분뇨의 저장기간별 악취물질 농도 조사, 축산시설환경학회, 18, 29-34.
24. 이병길 (2007) 알데하이드 악취물질 측정 신뢰도 향상, 충북대학교 대학원, 석사학위논문.
25. 이은영 (2008) 축산 환경개선제로 생산·유통되는 생균제의 문제점 및 검증방안, 한국미생물·생명공학회지, 36(2), 87-95.
26. 이은영, 이소진 (2010) 돈분뇨로부터 발생하는 암모니아의 배출 특성, 한국미생물·생명공학회지, 38(3), 308-314.
27. 이은영, 임정수 (2010) 양돈 분뇨의 악취특성 및 문제 해결을 위한 환경개선제 사용 현황 및 전망, 한국미생물·생명공학회지, 38(3), 244-254.

28. 이종국 (2011) 분뇨순환 돈사의 악취특성 및 제거에 관한 연구, 조선대학교 박사학위 논문.
29. 이종혜, 민병훈, 문동민, 김진석 (2000) 이온크로마토그래피를 이용한 암모니아 가스의 정량화에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 352-353.
30. 이창원, 유재홍, 이은영 (2012) 돈분뇨 처리과정에서 발생하는 알데히드 화합물의 발생특성, 한국냄새환경학회. 11(4), 174-183.
31. 송복주, 정재은, 정승열, 지기원 (2004) 음식물쓰레기 처리설비의 악취성분에 관한 연구, 한국폐기물자원순환학회지, 21(2), 107-116 (2004).
32. 송정민, 양효선, 고한중, 김영주, 김기연, 강창희 (2013) 제주지역 양돈시설에서 발생하는 악취물질의 계절별 농도 및 배출 특성, 한국분석과학회지, 26(6), 364-374.
33. 장영기, 송기봉, 김호정, 유용희 (2004) 축산시설에서 발생하는 악취의 축종별 특성에 대한 설문조사, 한국환경영향평가학회지, 13(1), 33-40.
34. 전경동 (1999) 비스루트균의 미생물학적인 특성 및 생산최적화, 경남대학교 대학원, 석사학위논문.
35. 전경동, 김혜진, 이광호, 백현동, 강재선 (2002) *Bacillus polyfermenticus* SCD의 생균체로서의 특징. 한국미생물생명공학회지, 30(4), 359-366.
36. 전종길, 최홍림, 이인복, 김경원, 옥행지 (2004) 무창 슬러지 돈사내 오염물질 정량화 및 이동경로 추적, 한국냄새환경학회지, 3(3), 160-165.
37. 전준민, 서병량, 허당, 정만호, 서성규 (2007) 2003년과 2006년의 여수 석유화학산단지역 지정악취물질 배출실태조사 비교, 한국냄새환경학회지, 6(1), 10-19.
38. 전준민, 서윤섭, 정만호, 이학성, 이민도, 한진석, 강병욱 (2010) 환경기초시설의 악취물질 배출특성 - 5개 시설[하·폐수, 축산·분뇨 및 음식물] 처리장 중심으로 -, 한국냄새환경학회, 9(2). 80-89.
39. 조덕희, 송일석, 김인구, 김웅수, 김종보, 김태현, 황선민, 남우경 (2006) 반월·시화산업단지의 화학공장을 대상으로 한 악취물질 배출특성에 관한 연구, 한국냄새환경학회지, 5(4), 207-216.

40. 최정은 (2009) 축산환경개선제의 검증방안과 황화계 악취저감 미생물의 분리, 수원대학교 대학원, 석사학위논문.
41. 통계청 (2013) 가축동향.
42. 홍중팔, 주광태 (2005) 양돈 시설에서 발생하는 악취 및 분진의 특성, 한국대기환경학회 춘계학술대회, 374-375.
43. 환경부 (2007) 악취관리업무편람.
44. 환경부 (2007) 악취공정시험방법.
45. 환경부 (2008) 2006년도 화학물질 배출량 조사결과.
46. 환경부 (2012) 2011년 악취민원 실태분석 보고서.
47. Ahn, J. W., S. K. Pandey, and K. H. Kim (2011) Comparison of GC-MS calibration properties of volatile organic compounds and relative quantification without calibration standards, *Journal of Chromatographic Science*, 49(1), 19-28.
48. Amon, M., M. Dobeic, T. M. Misselbrook, B. F. Pain, V. R. Phillips, and R. W. Sneath (1995) A farm scale study on the use of De-Odorase[®] for reducing odour and ammonia emissions from intensive fattening piggeries, *Bioresource Technology*, 51, 163-169.
49. Baek, B. H., V. P. Aneja, and Q. Tong, (2004) Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles, *Environ.mental pollution*, 129(1), 89-98.
50. Berg, R. D. (1998) Probiotics, prebiotics or conbiotics?. *Trends in Microbiology*. 6, 89-92.
51. Berico M., A. Lucinni, and M. Formignani (1997) Atmospheric aerosol in an urban area-measurement of TSP & PM₁₀ standards and pulmonary deposition assessments, *Atmospheric Environment*, 31(21), 3659-3665.
52. Bernstein, J. A., N. Alexis, H. Bacchus, I. L. Bernstein, P. Fritz, E. Horner, N. Li, S. Mason, A. Nel, J. Oullette, K. Reijula, T. Reponen, J. Seltzer, A. Smith, and S. M. Tarlo (2008) The health effects of non-industrial indoor air pollution, *Journal of Allergy and Clinical*

Immunology, 121(3), 585-591.

53. Bodalal, A., J. S. Zhang, and E. G. Plett (2000) A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials, *Building and Environment*, 35(2), 101-110.
54. Buijsman, E., H. F. M. Mass, and W. A. H. Asman (1987) Anthropogenic NH₃ emission in europe, *Atmospheric Environment*, 21(5), 1009-1022.
55. Burnett, W. E. (1969) Air pollution from animal wastes: determination of malodors by gas chromatographic and organoleptic techniques. *Environmental Science & Technology*. 3, 744-749.
56. Carter, W. P. L. (1995) Computer modeling of environmental chamber studies of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 29, 2513-2527.
57. Celebi, U. B. and N. Vardar (2008) Investigation of VOC emissions from indoor and outdoor painting processes in shipyards, *Atmospheric Environment*, 42(22), 5685-5695.
58. Charai, M., M. Mosaddak, and M. Fail (1996) Chemical composition and antimicrobial activities of two aromatic plants: *Origanum majorana* L. and *O. compactum* Benth, *Journal of Essential Oil Research*, 8(6), 657-664.
59. CIGR-Commission International de Genie Rural (1994) Aerial environment in animal housing. Eoncentration in and Emissions from farm buildings. Working Group report seroes NO. 94. 1.
60. Coleman, R. N., J. J. R. Feddes and B. S. West (1991) What is odour and the potential for its control? in proceedings of western branch meeting, *Canadian Society of Animal Production*, Chilliwack(Abs.).
61. Collington, G. K., Parker, D. S., Ellis, M. and Armstrong, D. G. (1998) The influence of probiotics or tylosine on growth of pigs and development of the gastro-intestinal tract, *Animal Production*, 46(Abs.), 521.
62. Cooper, P. and I. S. Cornforth (1978) Volatile fatty acids in stored animal

- slurry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 29(1), 19-27.
63. Cruwys, J. A., R. M. Dinsdale, F. R. Hawkes, and D. L. Hawkes (2002) Development of static headspace gas chromatographic procedure for the routine analysis of volatile fatty acids in wastewaters, *Journal of Chromatography A*, 945, 195-209.
 64. Delgado-Saborit, J. M. and V. J. Esteve-Cano (2008) Assessment of tropospheric ozone effects on citrus crops using passive samplers in a western Mediterranean area, *Agriculture Ecosystems & Environment*, 124, 147-153.
 65. Duchaine, C., Y. Grimard, and Y. Cormier (2000) Influence of building maintenance, environmental factors, and seasons on airborne contaminants of swine confinement buildings, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 61, 56-63.
 66. Dorman, H. J. D., and S. G. Deans (2000) Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oils, *Journal of Applied Microbiology*, 88(2), 308-316.
 67. Fedele, R., I.E. Galbally, N. Porter, and I.A. Weeks (2007) Biogenic VOC emissions from fresh leaf mulch and wood chips of *Grevillea robusta* (Australian Silky Oak), *Atmospheric Environment*, 41(38), 8736-8746.
 68. Fuller, R. (1989) Probiotics in man and animals. a review. *Journal Appl. Bacteriol*, 66(5), 365-378.
 69. Grieshop, C. M., D. E. Reese, and G. C. Fahey. (2001) Nonstarch polysaccharides and oligosaccharides in swine nutrition. page 107 - 130 in *Swine Nutrition*, 2nd ed. A. J. Lewis, and L. L. Southern, ed. CRC Press, Washington, DC.
 70. Grosjean, E., D. Grosjean, M. P. Fraser, and G. R. Cass(1996) Air quality model evaluation data for organics. 3. peroxyacetyl nitrate and peroxypropionyl nitrate in Los Angeles air, *Environmental science and Technology*, 30(9), 2704-2714.
 71. Gustafsson, G. (1999) Factors affecting the release and concentration of

- dust in pig houses, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 74, 379-390.
72. Haghghat, F. and H. Huang (2003) Integrated IAQ model for prediction of VOC emissions from building material, *Building and Environment*, 38, 1007-1017.
73. Hao, O. J., J.M. Chen, L. Huang and R.L. Buglass (1996) Sulfate-reducing bacteria, *Critical Reviews in Environment Science and Technology*, 26(2), 155-187.
74. Hayes, E. T., A. B. Leek, T. P. Curran, V. A. Dodd, O. T. Carton, V. E. Beattie, and J. V. O'Doherty (2004) The influence of diet crude protein level on odour and ammonia emissions from finishing pig houses, *Bioresour Technol*, 91(3), 309-315.
75. Headon, D. R. and G. Walsh, (1994) Biological control of pollutants principle of pig science. In biotechnology in the feed industry, D. J. A. Cole, J. Wiseman, And M. A. Varley, Nottingham University press, Nottingham, U.K.
76. Heber, A. J., M. Stroik, J. L. Nellssen, and D. A. Nichols (1988) Influence of environmental factors in concentrations and inorganic content of aerial dust in swine finishing building, *Transactions of the ASAE*, 31, 875-881.
77. Hobbs, P. J., T. H. Misselbrook and B. F. Pain. (1998) Emission rates of odorous compounds from pig slurries. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 77:341-348.
78. Hoshi, J. Y., S. Amano, Y. Sasaki, and T. Korenaga (2008) Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo, *Atmospheric Environment*, 42, 2383-2393.
79. Hung, I. F., S. A. Lee, and R. K. Chen (1998) Simultaneous determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in urine by thermal desorption-gas chromatography, *Journal of Chromatography B*, 706, 352-357.
80. Iversen, M., R. Dahl, J. Korsgaard, T. Hallas, and E.J. Jensen (1988) Respiratory symptoms in Danish farmers: an epidemiological study of risk

- factors. *Thorax*, 43(11), 872-877.
81. Kaur, I. P., K. Chopra, A. Saini (2002) Probiotics: potential pharmaceutical applications. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15(1), 1-9.
 82. Kato, I., T. Yokokura, and M. Mutai (1983) Macrophage activation by *Lactobacillus casei* in mice, *Microbiology and Immunology*, 27(7), 611-618.
 83. Kelly, T. J., D. L. Smith, and J. Satola (1999) Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes. *Environmental science and Technology*, 33, 81-88.
 84. Kim, K. Y., H. L. Choi, H. J. Ko, Y. G. Lee, and C. N. Kim (2006) Evaluation of odor reduction in the enclosed pig building through spraying biological additives, *Journal of Animal Science Technology*, 48(3), 467-478.
 85. Kim, K. Y., H. J. Ko, H. T. Kim, Y. S. Kim, Y. M. Roh, C. M. Lee, and C. N. Kim (2008) Odor reduction rate in the confinement pig building by spraying various additives. *Bioresour Technol*, 99(17), 8464-8469.
 86. Kim, K. H., Z. H. Shon, M. Y. Kim, Y. S. Woo, E. C. Jeon, and J. H. Hong (2008) Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 754-764.
 87. Klarenbeek, J. V. and M. A. Bruins (1998) Ammonia emissions from livestock farming and sewage operations. Edited by Nielsen, V. C., J. H. Voorburg and P. L'Hermite. *Elsevier Applied Science*, London, 73-84.
 88. Komenda, M., E. Parusel, A. Wedel, and R. Koppmann (2001) Measurement of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration, *Atmospheric Environment*, 35(12), 2069-2080.
 89. Jin, L. Z., Ho, Y. W., Abdulllah, N. and Jalaudin, S. (1996) Influence of dried *Bacillus subtilis* and *Lactobacillus* cultures on intestinal microflora and performance in broilers. Asian-Aust. *Journal of Animal Science*, 9, 397-403.
 90. Le, P. D., A. J. A. Aarnink, N. W. M. Ogink, P. M. Becker, and M. W. A. Verstegen (2005) Odour from animal production facilities: its relation to diet, *Nutrition Research Reviews*, 18(1), 3-30.

91. Leff, J. W. and N. Fierer (2008) Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples, *Soil. Biol. Biochem.*, 40, 1629–1636.
92. Lie, E. and T. Wellander (1997) A method for determination of the readily fermentable organic fraction in municipal wastewater, *Water Research*, 31(6), 1269–1274.
93. Lim, T. T., A. J. Heber, J. Q. Ni, A. L. Sutton and P. Shao (2003) Odor and gas release from anaerobic treatment lagoons for swine manure. *Journal of Environment Quality*, 32, 406 - 416.
94. Liu, C., Z. Xu, Y. Du, and H. Guo (2000) Analysis of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China, *Atmospheric Environment*, 34, 4459–4466.
95. Liu, P. W. G., Y. C. Yao, J. H. Tasi, Y. C. Hsu, L. P. Chang, and K. H. Chang (2008) Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of southern Taiwan, *Science of the Total Environment*, 398, 154–163.
96. Luo, C., C. S. Zender, H. Bian, and S. Metzger (2007) Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions, *Atmospheric Environment*, 41, 2510–2533.
97. Mackie, R. I., P. G. Stroot, and V. H. Varel (1998) Biochemical identification and biological origin of key odor components in livestock waste, *Journal of Animal Science*, 76, 1331–1342.
98. Manou, I., L. Bouillard, M. J. Devleeschouwer, A. O. Barel (1998) Evaluation of the preservative properties of *Thymus vulgaris* essential oil in applied formulations under a challenge test, *Journal of Applied Microbiology*, 84(3), 368–376.
99. Maraziotis, E., L. Sarotis, C. Marazioti, P. Marazioti (2008) Statistical analysis of inhalable (PM₁₀) and fine particles (PM_{2.5}) concentration in urban region of Patras, Greece. *Global NEST Journal*, 10(2), 123–131.
100. McCrory, D. F., and P. J. Hobbs (2001) Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: A review. *Journal of Environment Quality*, 30(2), 345–355.

101. McGill, A. E. J. and N. Jackson (1977) Changes in short chain carboxylic acid content and chemical oxygen demand of stored pig slurry, *Journal Science of Food and Agriculture*, 28(5), 424-430.
102. Miner, J. R. (1977) Characterization of odors and other volatile emissions, *Agriculture and Environment*, 3, 129-137.
103. Muehling, A. J. (1970) Gases and odors from stored swine wastes, *Journal of Animal Science*, 30, 526-531.
104. Mollgarrd, H. (1946) On phytic, its importance in metabolism and its enzymatic cleavage in bread supplemented with calcium, *Biochemical Journal*, 40(4), 589-603.
105. Morrison, G. C. and W. W. Nazaroff (2002) Ozone interactions with carpet, secondary emissions of aldehydes. *Environmental science and technology*, 36(10), 2185-2192.
106. Nagata, Y. (2003) Odor intensity and odor threshold value, Bulletin of Japan, *Environmental sanitation Center*, 17-25.
107. Narkis, N., S. Henefeld-Fourrier, and M. Rebhun (1980) Volatile organic acids in raw wastewater and in physico-chemical treatment, *Water Research*, 14(9), 1215-1223.
108. Nordstrom, G. A. and J. B. McQuitty (1976) Manure Gases in the Animal Environment, Department of *Agricultural Engineering*, University of Alberta.
109. O'Neill, D. H. and V. R. Phillips (1992) A review of the control of odour nuisance from livestock buildings: Part 3, properties of the odorous substances which have been identified in livestock wastes or in the air around them, *Journal of Agricultural Engineering Research*, 53, 23-50.
110. Paoletti, L., B. D. Berardis, and M. Diociaiuti (2002) Physicochemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM₁₀) in an urban area: an analysis of the seasonal trend, *The Science of the Total Environment*, 292(3), 265-275.
111. Paster, N., M. Menasheov, U. Ravid, B. Juven (1995) Anti-fungal activity of oregano and thyme essential oils applied as fumigants against fungi

- attacking stored grain. *Journal Food Protection*, 58, 81-85.
112. QUARG (1996) Airborne particulate matter in the UK, 3rd Report of the QUARG (Quality of Urban Air Review Group).
 113. Rappert, S. and R. Muller (2005) Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Manage*, 25(9), 887-907.
 114. Ritter, W. F. (1981) Chemical and biochemical odour control of livestock wastes: A review, *Can. Agric. Eng.*, 23, 1-4
 115. Ritter, W. F. (1989) Odour control of livestock wastes: state-of-the-art in North America, *Journal Agricultural Engineering Research*, 42(1), 51-62.
 116. Sarafraz-Yazdi, A., A. H. Amiri, and Z. Es'haghi (2008) BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector, *Chemosphere*, 71, 671-676.
 117. Satsumabayashi, H., H. Kurita, Y. S. Chang, G. R. Carmichael, and H. Ueda (1995) Photochemical formation of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan, *Atmo. Environ.*, 29(2), 255-266.
 118. Sawyer, Clair N., Perry L. McCarty, and Gene F. Parkin (2003) *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill, fifth edition, 231-232, 689-698.
 119. Schaefer J. (1997) Sampling, characterization and analysis of malodours, *Agriculture and Environment*, 3, 121-127.
 120. Schaefer, J., J. M. H. Bemelmans, and M. C. ten Noever de Brauw (1974) Onderzoek naar de voor de stank van varkensmestrijen verantwoordelijke componenten (Research into the components responsible for the smell of piggeries), *Landbouwkundig Tijdschrift*, 86(9), 228-232.
 121. Schenk, M. and J. Wehrmann (1979) The influence of ammonia in nutrient solution on growth and metabolism of cucumber plants, *Plant and soil*, 52(3), 403-414.
 122. Scheuermann, S. E. (1993) Effect of the probiotic paciflor on energy and

- protein metabolism in growing pigs. *Anim. Feed Sci. Technol.* 41, 181-189.
123. Schiffman, S. S., J. L. Bennett and J. H. Raymer (2001) Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agricultural and Forest Meteorology*, 108, 213-240.
124. Shah, S., P. Westerman, G. Grabow (2007) Additives for improving hog farm air quality. AG-686W. North Carolina Cooperative Service. NC state University, Raleigh, NC.
125. Spina, L., F. cavallaro, N. I. Fardowza, P. Lagoussis, D. Bona, C. Ciscato, A. Rigante, and M. Vecchi (2007) Butyric acid: pharmacological aspects and routes of administration, *Digestive and Liver Disease Supplements* 1, 7-11.
126. Spoelstra, S. F. (1980) Origin of objectionable odorous components in piggery wastes and the possibility of applying indicator components for studying odour development. *Agriculture and Environment*, 5:241-260.
127. Su, Y. C., C. C. Chang, and J. L. Wang (2008) Construction of an automated gas chromatography/mass spectrometry system for the analysis of ambient volatile organic compounds with on-line internal standard calibration, *Journal of Chromatography A*, 1201, 134-140.
128. Varel, V. H. (2002) Carvacrol and thymol reduce swine wastes odor and pathogens: stability of oils. *Current Microbiol.*, 44. 38-43.
129. Wang, Q., Z. Han, T. Wang, and R. Zhang (2008) Impacts of biogenic emissions of VOC and NO_x on tropospheric ozone during summertime in eastern China, *Science Total Environment*, 395, 41-49.
130. Warburton D. J., J. N. Scarborough, D. L. Day, A. J. Muehling, S. E. Curtis, and A. H. Jensen (1980) Evaluation of commercial products for odor control and solids reduction of liquid swine manure, *American Society of Agricultural Engineers*, 306-313.
131. WHO (1987) Air quality guidelines for Europe, WHO European Series NO 23, Copenhagen, Denmark.
132. WHO (1995) Acetaldehyde, Environmental Health Criteria 167, World

Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Suisse.

133. Williams, C. M., Schiffman, S. S. (1996) Effect of liquid swine manure additives on odor parameters. In Proc. International Conference on Air Pollution from Agricultural Operation. Kansas City, Mo: Midwest Plan Service. 409-412.
134. Williams, E. L. and D. Grogjean (1990) Removal of atmospheric oxidants with annular denuders, *Environment Science Technolohgy*, 24, 811-814.
135. Yasuhara, A., K. Fuwa, and M. Jimbu (1984) Identification of odorous compounds in fresh and rotten swine manure, *Agricultural Biological Chemistry*, 48, 3001-3010.
136. Yun, S. I. and Y. Ohta (2005) Removal of volatile fatty acids with immobilized rhodococcus sp. B261, *Bioresource Technology*, 96, 41-46.
137. Zahn, J. A., J. L. Hatfield, Y. S. Do, A. A. Dispirito, D. A. Laird and R. L. Pfeiffer (1997) Characterization of volatile organic emissions and wastes from a swine production facility, *Journal of Environmental Quality*, 26(6), 1687-1696.
138. Zhang, J., Q. He, and P. J. Liroy (1994) Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments, *Environmental science technology*, 28(1), 146-152.
139. Zhu, J., G. L. Riskowski, and M.T. Torremorell (1998) Volatile fatty acids as odor indicators in swine manure—a critical review, *Trasactions of the ASAE*. 42(1): 175-182.
140. Zhu, J. and L. D. Jacobson (1999) Correlating microbes to major odorous compounds in swine manure. *Journal of Environmental Quality* 29, 737-744.
141. Zhu, J. (2000) A review of microbiology in swine manure odor control. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 78(2), 93-106.

감사의 글

이 논문이 완성되기까지 그 동안 옆에서 항상 저를 아껴주시고 도와주신 모든 분들께 감사의 말씀을 드립니다.

먼저 부족한 저에게 화학이라는 학문을 일깨워 주시고 지금 이 자리에 있기까지 이끌어주시고 격려해주신 강창희 지도교수님에게 다시 한 번 머리 숙여 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 항상 옆에서 저에게 많은 조언과 관심을 아끼지 않고 해주신 김원형 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 그리고 논문 심사하면서 많은 조언과 격려 해주신 정덕상 교수님, 변종철 교수님, 그리고 저에게 많은 가르침을 주신 김덕수 교수님, 이선주 교수님, 이남호 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 바쁜 와중에도 논문심사를 위해 멀리 제주까지 내려오신 김인환 교수님과 고한중 박사님께도 진심으로 감사드립니다.

또 분석방에서 항상 많은 조언을 아끼지 않고 해주신 신찬성 선생님, 홍상범 선배님, 그리고 대학원생활 뿐만 아니라 지금도 항상 옆에서 도와주고 있는 고희정 고맙다. 그리고 논문을 쓰면서 힘이 되어준 분석방 식구들 희철이형, 박사과정에 중현이형, 기주형, 승준이, 석사과정에 동림이, 성현이, 승혁이, 학부생에 재윤, 은옥, 통일이을 포함한 모든 분석방 식구들 고맙습니다. 그리고 늦은 나이이지만 박사과정 입학과 졸업을 같이하게 된 이동은 선생님, 늦은 시간까지 논문 쓰면서 고생한 윤상이에게도 고마운 마음을 전합니다.

그리고 학부때 부터 지금까지도 항상 실험실 후배이상으로 도와주고 챙겨주신 한충훈 선배님께 감사드립니다. 그리고 화학과 생활을 하면서 항상 도움을 주신 화학과 선배, 후배님들께 감사드립니다. 제가 악취를 할 수 있게 도와주신 김영주 박사님, 항상 옆에서 조언을 해주신 송관필 박사님에게도 감사드립니다. 또 논문 쓴다고 옆에서 항상 응원을 아끼지 않고 해주던 친구들 충호, 동희, 권빈, 동범, 경만이 등 알고 있는 모든 친구들과 대학 동기들 정말 고맙다.

마지막으로 이 논문이 나오기까지 무한한 사랑으로 격려해 주신 아버지, 항상 간절한 마음으로 기도해주신 어머니에게 감사드립니다. 그리고 장인어른, 장모님을 비롯한 처형, 처제, 처남, 조카들에게도 감사드립니다. 그리고 이 논문이 나오

기까지 포기하지 않도록 옆에서 힘이 되어준 효선아 덕분에 내가 무사히 졸업을 할 수 있는거 같다. 고맙다. 사랑한다. 그리고 주말에도 일하러 간다고 투덜대는 큰딸 주현이, 아빠 보고싶어 하는 작은딸 수현이, 우리 사랑스러운 두 딸 사랑한다. 또 항상 옆에서 응원해주는 형제 미경이, 정현이, 매제 경민이, 조카들 고맙다. 박사 학위는 새로운 시작이라고 합니다. 제가 아는 모든 사람들의 누가 되지 않도록 열심히 살겠습니다. 감사합니다.