

고상(固相) 미세 추출법에 의한 축산 관리시설에서 발생하는 악취성 가스 화합물의 정량적 평가

김재혁 · 최홍림* · 권소영 · 임홍래 · Laura L. McConnell** · Susana Arispe*** · 박철휘 · 김현욱[†]

서울시립대학교 환경공학과 · *서울대학교 농업생명대학

**US Dept. of Agriculture, Agricultural Research Service, Environmental Quality Laboratory

***Department of Civil & Environmental Engineering, University of Maryland, College Park, MD USA

(2005년 11월 9일 접수, 2006년 1월 30일 채택)

Quantification of Odorants from Animal Husbandry using Solid-phase Microextraction

Jae-Hyuck Kim · Hong-Lim Choi* · So-Young Kwon · Hong-Lae Lim

Laura L. McConnell** · Susana Arispe*** · Chul-Hwi Park · Hyunook Kim[†]

Department of Environmental Engineering, University of Seoul · *School of Agricultural Biotechnology, Seoul National University

**US Dept. of Agriculture, Agricultural Research Service, Environmental Quality Laboratory

***Department of Civil & Environmental Engineering, University of Maryland, College Park, MD USA

ABSTRACT : Offensive odor from CAFO(concentrated animal feeding operation) and its control have become a significant issue in Korea. Control of odors from the CAFO requires to identify major odorant and their generation mechanisms. In this study, an easy method to collect gas sample and to quantify its odorants is proposed. The method involves on-site odorant extraction with solid-phase microextraction and quantitation with GC/MSD or GC/FID. Analytes of the current study include: trimethylamine(TMA), carbon disulfide(CS₂), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS), acetic acid(AA), propionic acid(PA) and n-butyric acid(BA). The resulting linearity(R²) of calibration curve for each analyte was good over the range from several ppbv to ppmv; 0.984 for TMA(0.056-1.437), 0.996 for CS₂(0.039-0.999), 0.994 for DMS(0.029-0.756), 0.995 for DMDS(0.024-0.623), 0.992 for AA(0.068-1.314), 0.955 for PA(0.047-0.940), and 0.976 for BA(0.036-0.712). Method detection limits were 5.67, 6.39, 5.78, 25.2, 0.098, 0.363 and 0.099 ppbv for AA, PA, BA, TMA, DMS, CS₂, and DMDS, respectively. With the developed method, odorants from poultry, swine, and cattle barns were analysed. All the compounds but DMDS were detected from the sample collected in the poultry barn, and their levels exceeded the representative published human olfactory threshold.

Key Words : SPME(Solid-phase Microextraction), CAFO(Concentrated Animal Feeding Operation), Animal odor, Gas-phase Analysis

요약 : 축산 관리시설로부터 발생하는 악취와 이를 저감하려는 연구들이 국내에서 활발히 진행되고 있다. 축산 관리시설로부터 발생하는 악취를 저감시키기 위해서는 주요 악취 기인 화합물 및 이들의 발생 메커니즘이 규명되어야 하는데, 이를 위해 정확하고 객관적인 악취 화합물의 분석 기술이 필수적이다. 이에, 본 연구에서는 고상(固相) 미세추출법(SPME; Solid-phase microextraction)을 이용하여 현장에서 대상 화합물을 흡착하고, GC/MSD 혹은 GC/FID를 이용하여 정량 분석하여 화합물의 손실을 최소화 하는 분석 방법을 소개하고자 한다. 본 연구에서의 대상 악취 화합물은 trimethylamine(TMA), carbon disulfide(CS₂), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS), acetic acid(AA), propionic acid(PA) 그리고 n-butyric acid(BA)이다. SPME-GC 검정곡선의 직선성을 나타내는 결과로 TMA의 결정계수(R²)는 0.984(0.056-1.437), CS₂는 0.996(0.039-0.999), DMS는 0.994(0.029-0.756), DMDS는 0.995(0.024-0.623), AA는 0.992(0.068-1.314), PA는 0.955(0.047-0.940), 그리고 BA는 0.976(0.036-0.712)이었다. 분석 검출한계는 AA, PA, BA, TMA, DMS, CS₂, DMDS에 대하여 각각 5.67, 6.39, 5.78, 25.2, 0.098, 0.363, 0.099 ppbv이었다. 본 연구에서 제한한 방법을 이용하여 계사, 돈사 및 우사에서 발생하는 악취화합물을 정량 분석하였다. 계사 내부에서 DMDS를 제외한 모든 화합물이 검출이 되었는데, 문헌에서 보고된 human odor threshold를 초과하였다.

주제어 : 고상미세추출, 축산 관리시설, 축산악취, 악취성 화합물 가스분석

1. 서론

하수처리장, 퇴비화 시설, 공단 지역 및 축산 관리시설 등

에서 발생하는 악취로 인한 민원이 증가하고 있다. 특히 좁은 지역 안에 집중되어 있는 축산 관리시설(CAFO: Concentrated animal feeding operations)의 악취는 그 강도가 비교적 세고 불쾌한 정도가 심하여 주민의 건강상 및 심미적인 피해 등 나쁜 영향을 미치고 있다.^{1,2)} 뿐만 아니라, 가축 생육을 저하시키고 가축관리시설 주변의 환경 질을 악화시키는

[†] Corresponding author
E-mail: h_kim@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-5624

Fax: 02-2244-2245

등의 문제를 야기한다.^{3,4)} 더욱이, 2005년에 시행된 악취 관리법에 악취 발생 관리 대상 시설로 축산 분뇨 및 축산 관리시설이 포함되었다. 또한 화학비료의 투입절감 및 친환경농업 확산 유도를 위해 2003년부터 화학비료에 대한 차손보전을 단계적으로 감축하여 왔으며 2005년 7월부터는 화학비료에 대한 정부 보조금이 전액 삭감됨에 따라 각 지역 농가들에서 화학비료 대신 축산 분뇨의 사용은 더욱 늘어나고, 이에 따른 악취문제는 더욱 심각해질 것으로 예상된다.⁵⁾

최근 들어 가축시설로부터 발생하는 악취의 저감 기술개발을 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다.^{6~8)} 축산 관리시설로부터 발생하는 악취를 저감시키기 위해 사용되고 있는 기술로는 미생물제제, 은폐제, 중화제, 및 살균제 등의 생물/화학적 첨가제와 호기/혐기적 소화, 오존 산화, 바이오 필터 등과 같은 생물/화학적 처리와 흡착 및 덮개를 이용한 물리적 처리 등을 들 수 있다.^{9,10)}

효율적인 악취 저감 기술개발을 위해서는 먼저 개발된 악취 저감 기술들의 성능평가를 실시하여 단점을 보완하고 보다 안정적이며 효과적인 악취 저감 기술로 발전시켜 나가야 한다. 이를 위해 정확하고, 객관적인 악취성 화합물의 농도 측정 및 관능 측정 기술 개발이 선행되어야 한다. 전통적인 악취 측정 방법으로, 훈련된 사람의 후각을 이용하여 악취 세기, 취기 한계 농도, 그리고 심미도등의 관능측정방법을 들 수 있다. 그러나 관능법 만으로는 악취 발현 원인 화합물의 정보를 밝혀 낼 수 없고, 훈련된 평가자라 하더라도 완전하게 객관적인 평가를 수행할 수 없기 때문에 평가 결과에서 오차가 크게 발생한다.¹¹⁾ 평가자의 주관성에서 오는 오차를 제거하기 위해서 악취 센서를 이용하는 측정기술이 있다.¹²⁾ 사람의 코를 모방한 악취 센서는 가스센서 array에 의해 냄새를 감지하여 사람의 두뇌 패턴인식 학습능력을 모방한 artificial neural network를 통해 냄새를 측정하는 방법이다.¹³⁾ 이 방법은 사람의 심리적 변화나 건강상태 등의 영향을 받는 관능법과는 달리, 보다 객관적으로 일관되게 악취를 평가할 수 있다. 또한 모니터링에도 활용할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 악취센서는 온도와 습도 등 현장의 기상조건에 따라 센서의 감도가 떨어지기도 하며, 센서의 재현성이 낮아지는 문제점이 있다. 또한 관능법의 경우와 같이 악취 유발물질에 대한 정

확한 정보를 얻을 수 없다.¹⁴⁾

악취 발생 과정에 대해서 이해하기 위해서는 이를 위해서는 기계적 분석 방법을 통한 악취 발현 화합물을 밝혀내는 일이 필수적이다. 일반적으로 기계적 분석방법은 화합물에 따라 열 흡/탈착, 용매 추출법 또는 저온 농축 방법 등의 전처리 과정을 요구한다. 그러나 이와 같은 전처리 방법들은 많은 시간과 노동력을 요구하며 분석 비용을 증가시킨다.

Solid-Phase Microextraction(SPME)은 시료의 채취 및 농축이 한번에 이루어지는 추출법으로 매트릭스의 형태에 구애 받지 않고 유기 용매를 사용하지 않으며, 전처리 과정을 거치는 동안 발생할 수 있는 시료의 오염 및 부산물 발생을 줄일 수 있다.^{15,16)} 이 방법은 이미 가공 식품으로부터 발생하는 휘발성 화합물 측정,¹⁷⁾ 폐수처리장에서의 악취성 화합물 분석,¹⁸⁾ 토양 및 지하수로부터의 VOC 화합물 측정¹⁹⁾ 등에 폭 넓게 적용되고 있다.

본 연구에서 대상으로 한 trimethylamine(TMA), 황화물류 [carbon disulfide(CS₂), dimethyl sulfide(DMS), dimethyl disulfide(DMDS)] 및 휘발성유기산[acetic acid(AA), propionic acid(PA), butyric acid(BA)]는 폐수처리장, 음식물 처리 시설, 그리고 축산 관리시설로부터 발생하는 악취 발현 화합물중에서 대표적인 것 들이다.^{18,20)} 이 들 화합물들은 낮은 농도에서도 악취를 유발 할 수 있는데, BA 및 TMA의 경우에 후각에 의한 검지한계농도는 각각, 0.5 ppbv, 0.44 ppbv으로 매우 낮다. 본 연구의 목적은 축산 관리시설로부터 발생하는 악취 가스 중 존재하는 TMA, CS₂, DMS, DMDS, AA, PA, BA의 손실을 최소화하는 시료의 채취/추출 및 분석 방법을 소개하는데 있다. 이를 위해, 축산 관리시설에서 가스 시료를 Tedlar bag에 채집한 후, 현장에서 즉시 채집한 시료에 SPME fiber를 노출시킨 후 분석물질들을 추출한 fiber를 Cooler에 보관하여 실험실로 운반한 후 GC를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 표준 가스 생성

정확한 표준가스 제조를 위해서 테프론 재질의 permeation

Table 1. Physical properties, mass ions used for GC/MS, method detection limits, and human odor threshold of analytes

Compounds	Mol wt (g/mol)	BP. ^{a)} (°C)	Mass ions for GC/MS(m/e)	MDL ^{b)} (ppbv)	Odor threshold (ppbv)	Sensory and odor characteristics ^{c)}
Acetic acid	60	118	-	5.67	145 ^{c)}	irritant, pungent
Propionic acid	74	141.4	-	6.39	28 ^{d)}	irritant, pungent
n-Butyric acid	88	163.5	-	5.78	0.5 ^{d)}	irritant, sweaty rancid
Trimethylamine	59	2.87	58, 59	25.2	0.44 ^{d)}	fishy, ammoniacal
Carbon disulfide	76	46.5	76, 78	0.363	16 ^{d)}	sweet, pleasant ^{d)}
Dimethyl sulfide	62	37.3	47, 62	0.098	0.11 ^{d)}	stench, decayed
Dimethyl disulfide	94	109.7	45, 94	0.099	6.4 ^{d)}	putrid, garlic

^{a)} Ref 20. ^{b)} Method detection limit calculated according to EPA²³⁾ ^{c)} Ref 9, ^{d)} Ref 20, ^{e)} Ref 21, ^{f)} Ref 22(note : reagent grades are foul odor and odor like rotten eggs)

tubes(NIST traceable, VICI Metronics, Inc., Santa clara, CA)와 permeation chamber(a Model 230 Dynacalibrator: VICI Metronics, Inc.)를 이용하여 제조하였다.²⁰⁾ Permeation tubes를 이용한 표준가스 생성은 여러 연구자들에 의해 황화합물의 분석 등을 위해 이용되고 있는 방법이다.^{24,25)} Permeation tubes를 자동온도조절기능이 있는 permeation chamber 안에 넣고 일정한 온도를 유지시켰다(70°C±10°C for VFAs, 30°C±10°C for TMA and sulfur compounds). 고순도(99.999%) 헬륨을 운반 기체로 사용하였고 permeation tubes 안의 표준화합물들은 일정한 투과율(certified to 70°C±10% for VFAs, 30°C±5% for TMA and sulfur compounds)로 배출된다. 배출되는 표준 가스를 고순도 헬륨 가스를 이용하여 희석하여 다양한 농도의 표준가스를 제조하였다.

2.2. SPME 보정

두 종류의 SPME fiber가 사용되었는데 TMA, CS₂, DMS, DMDS의 분석을 위해서 Carboxen-polydimethylsiloxane(CAR/PDMS)가 코팅된 SPME fiber(Supelco, Bellefonte, PA, USA)를 AA, PA, BA 분석을 위해서는 polyacrylate이 코팅된 SPME fiber가 사용되었다. SPME fiber는 특수 제작한 원통형으로 된 테프론 챔버(I.d.=4.1 cm, Savillex, Co., Minnetonka, MN, USA)안에 대기압 1기압, 챔버 내부 온도 23°C의 조건에서 표준 가스에 노출시켰다(Fig. 1).

모든 실험 장치 및 부품은 화합물의 흡착을 최소화하기 위하여 테프론 및 스테인레스 재질을 사용하였다. 테프론 챔버 안을 통과하여 배출되는 가스유량은 Digital bubble 유량계(Optiflow 420, Agilent Tech. U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 테프론 챔버 내의 평형을 위해서 적어도 30분간 가스를 흘려보내 준 뒤에 일정하게 흐르고 있는 가스를 순간적으로 양 쪽 밸브를 닫아서 정지조건이 되도록 한 다음 SPME 바늘을 챔버내로 주입시키고 fiber를 1시간 동안 노출시켰다. 노출시킨 fiber는 곧바로 GC에 주입하여 분석하였고 각 농도에 대하여 duplicate로 실시하였다. 정지 상태에서 테프론 챔버 내의 평형이 이루어지는 시간은 Kim 등의 연구를 통하여 얻어졌다.²⁰⁾ 각각의 화합물에 대하여 EPA에서 제안한 표준

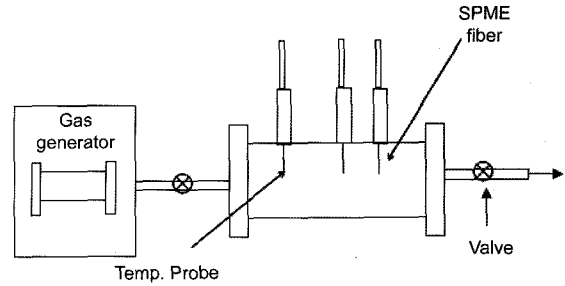


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for SPME calibration.

방법²³⁾을 사용하여 최소검출한계농도(Method detection limit, MDL)를 산정하였다.

2.3. 악취 가스 채집 및 분석

가스 샘플들은 수원에 위치한 축산 관리시설 [돈사, 계사(산란계), 우사(젖소)] 내부와 내부 공기가 방출되는 곳에서 1 m 떨어진 지점에서 모두 tedlar로 교체 bag을 이용하여 채집하였다. 모든 fiber는 사용하기 전에 280°C에서 30분 동안 열 탈착 시켜서 깨끗한 상태로 준비하였다. tedlar bag안의 채집된 가스 시료에 SPME fiber를 현장에서 1시간 동안 노출시킨 후, fiber는 cooler에 보관한 채로 실험실로 운반하여 GC를 이용하여 분석하였다. 모든 fiber는 분석물질의 손실을 최소화하기 위해서 24시간 이내에 분석하였다(Fig. 2).

2.4. 분석결과와 현장 관능 평가와의 비교

악취 가스를 채집한 동일한 장소에서 현장 관능 평가를 실시하였다. 현장 악취 세기 및 심미도 평가와 함께 Nasal Ranger(St. Croix Sensory, Lake Elmo, MN, USA)를 이용한 현장 공기희석 관능 평가도 실시하였다. Nasal Ranger는 현장에서 대기 중의 악취 농도(D/T: Dilution-to-threshold)를 측정할 수 있는 장비로써, 2, 4, 7, 15, 30, 그리고 60배의 희석을 수행할 수 있다. 특히, 유량 센서를 부착하여 흡입 표준 유량 속도가 16~20 L/min²⁰⁾이 되도록 하여 측정의 정확성을 높이고 있다.

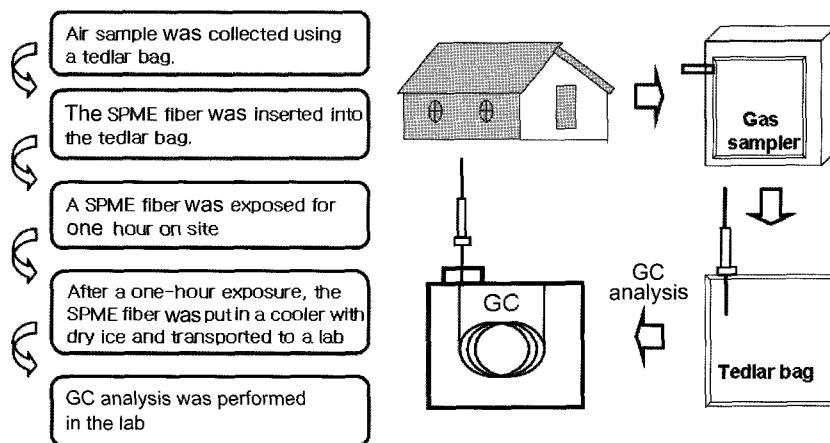


Fig. 2. Procedure to analyze odorants from livestock houses.

Table 2. GC column condition and temperature program for odorants analysis

Method	Analytical condition
G1800A GCD	Column : DB-1(60m × 0.25 mm × 1 μm)
	Column flow : 1.0 mL/min
	Oven condition : 32°C(5 min), 3.5°C/min to 118°C(5 min)
	Injection port temp. : 250°C
	Detector temp. : 270°C
HP 5890-FID	Spiltless mode
	Column : DB-Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
	Column flow : 1.0 mL/min
	Oven condition : 70°C(2 min), 4.5°C/min to 170°C(2 min)
	10°C/min to 200°C(1 min)
Injection port temp. : 250°C	
Detector temp. : 280°C	
Spiltless mode	

2.5. 가스 크로마토그래피

TMA, CS₂, DMS, DMDS의 분석을 위해서는 Hewlett-Packard GC/MS System(G1800A GCD, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA)을 사용하여 분석하였다. 분석은 SIM(Selected ion monitoring) 방법을 이용하였고, 각 화합물의 선택 이온은 Table 1에 제시하였다. AA, PA, BA분석을 위해서는 HP 5890-FID(Hewlett-Packard, Avondale, PA, USA)를 이용하였다. 분석 장치의 재현성을 확보하기 위해 SPME용으로 설계된 Merlin microseal septum(Supelco, Korea)을 각 GC 주입구에 장착하여 사용하였다. 각 GC의 온도 프로그램 및 분석 조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SPME 보정 결과

Fig. 3은 대상 화합물들의 SPME-GC 보정 결과를 나타내고 있다. TMA의 결정계수(R²)는 0.993(0.056~1.437 ppmv), CS₂는 0.991(0.039~0.999 ppmv), DMS는 0.992(0.029~0.756 ppmv), DMDS는 0.992(0.024~0.623 ppmv), AA는 0.992(0.077~0.759 ppmv), PA는 0.989(0.087~0.855 ppmv), 그리고 BA는 0.997(0.079~0.773 ppmv)이었다. PA를 제외하고 모든 화합물의 결정계수는 높은 경향을 보였다(R² = 0.991~0.997).

각 화합물에 대한 재현성은 TMA(6%, n=3), CS₂(8%, n=3), DMS(10%, n=3), DMDS(6%, n=3), AA(7%, n=3), PA(7%, n=3), 그리고 BA(10%, n=3)이었다.

3.2. 분석 검출 한계(MDL ; Method detection limit)

분석 화합물 검출한계농도는 AA, PA, BA, TMA, DMS, CS₂, 그리고 DMDS에 대하여 각각 5.67, 6.39, 5.78, 25.2, 0.098, 0.363 그리고 0.099 ppbv이었다(Table 1). 모든 분석 항목의 분석 한계가 문헌에 보고된 human odor threshold와 비슷하거나 낮은 수치를 나타내었다(Table 1).

3.3. 축산 관리시설의 악취 가스 분석 결과

계사 내부에서 DMDS를 제외한 모든 화합물이 검출되었는데, 그중 AA를 제외하고는 모두 human odor threshold를 초과하였다. TMA 및 AA는 계사 내부에서만 검출되었다. 계사 외부에서는 PA와 BA가 검출되었다(Table 3). 돈사 내부에서는 TMA와 AA를 제외한 모든 화합물들이 검출되었다. 돈사 외부에서는 DMS와 CS₂만 검출되었다.

우사에서는 DMS가 공통적으로 검출되었고, 우사 내부에서 PA와 BA가 검출되었다. 악취 화합물 분석을 통하여 검출 한계농도와의 관계를 통해 도출해 낸 Odor Index(Odorant concentration/Odor threshold)를 통한 악취 세기는 계사 내부 > 돈사 내부 > 돈사 외부 > 우사 내부 > 우사 외부 > 계사 외부 순으로 나타났으나, 실제로 Nasal Ranger를 이용한 현장 악취 평가 결과를 보면, D/T 수치가 돈사 내부 > 계사 내부 > 돈사 외부 > 우사 내부 > 우사 외부 > 계사 외부 순으로 약간의 차이를 보였다. 또한 악취 세기도 및 악취 불쾌정도 또한 돈사 내부가 제일 크게 평가되었다. 이는 본 연구에서 분석한 악취 화합물 이외의 다른 화합물들의 영향이 있음을 나타낸다. 돈 분의 악취를 유발시키는 대표 화합물이지만 본 연구에서 분석되지 않은 것들로 Indole이나 Skatole 등을 들 수 있는데, 이 두 화합물들이 돈사의 악취에 크게 기여한다는 연구가 보고된 바 있다.²²⁾ 특이한 결과로 계사 내부에서 odor index를 통한 악취 세기가 가장 강하였으나, 계사 외부에서는 실제 현장 악취 평가 결과 가장 낮게 평가되었다. 이는 본 연구의 대상이 되었던 계사는 배출구에 필터가 설치되어 있어서 배출 가스가 filter를 통과하면서 악취 세기가 저감된 것으로 판단된다.

Table 3. Odorant compounds detected from inside and outside of different livestock house

Compounds(ppbv) Sampling Site	TMA	CS ₂	DMS	DMDS	AA	PA	BA	Sum of Odor Index ^{b)}	D/T ^{c)}	Odor intensity	Hedonic tone
Inside chicken house	78.0	54.8	2.3	N.D.	95.3	67.2	30.7	266.1	45	4	-6.5
Outside chicken house	N.D. ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	28.2	6.3	13.6	5.5	2	-4.5
Inside swine house	N.D.	55.3	6.0	31.9	N.D.	13.1	11.4	124.8	60	5	-8.5
Outside swine house	N.D.	54.9	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	47.6	22.5	3.5	-6
Inside cow house	N.D.	N.D.	3.4	N.D.	N.D.	24.6	0.7	33.2	15	3	-4
Outside cow house	N.D.	N.D.	2.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19.1	7	3	-2

^{a)} N.D. = not detected. ^{b)} Odor index = odorant concentration / Odor threshold. ^{c)} D/T = Dilution/Threshold(Volume of odor free air/Volume of Odorous air) by Nasal Ranger

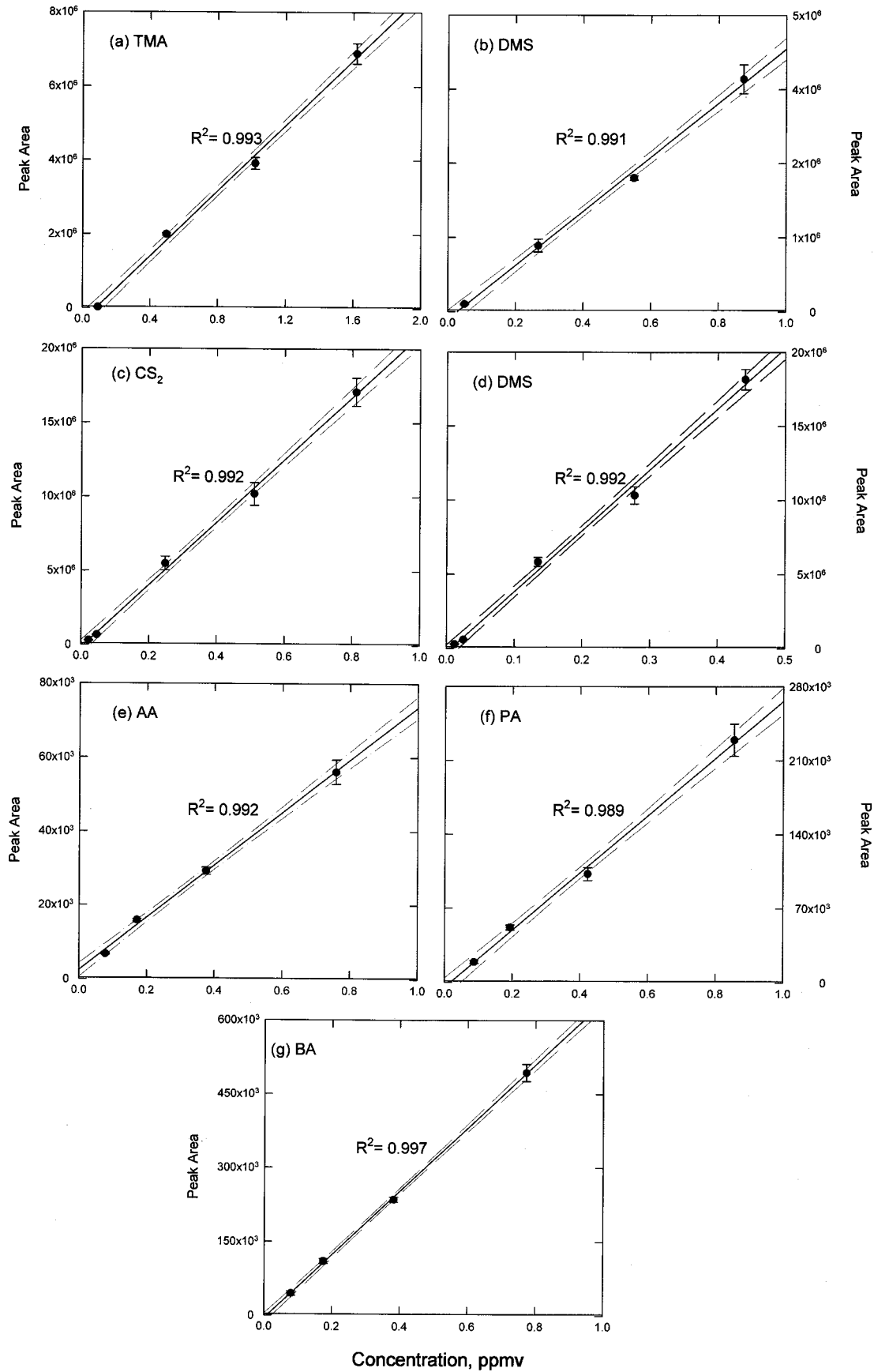


Fig. 3. Calibration curves for analytes under study.

4. 결론

축산 관리시설로부터 발생하는 악취 가스를 SPME를 이용하여 분석하였다. PA($R^2=0.989$)를 제외하고 모든 화합물의 결정계수는 높은 경향을 보였다($R^2=0.991-0.997$). 본 연구에서 제안한 고상 미세추출방법의 최소검출한계가 문헌에 보고된 값들과 비슷했는데, 이는 고상미세추출에 의한 악취 화합물 분석이 미래 악취 연구에 유용하게 이용될 수 있음을 나타낸다. SPME-GC 분석 시스템을 통하여 현장에서 악취 가스 시료의 포집과 동시에 악취 화합물을 SPME에 의해 농축시킨 후, 실험실로 운반하여 측정함으로써 운반 및 보관 과정에서 발생할 수 있는 손실을 최소화 할 수 있다. 본 분석 방법은 축산 관리시설뿐만 아니라, 매립장, 폐수처리장, 음식 폐기물 처리장, 그리고 공단지역 등의 악취/대기 질 평가 등에 사용되어 질 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학기술재단 “생물공학 기법을 이용한 축산 악취저감 기작 규명” 과제 연구비의 지원으로 수행된 연구결과와 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Esteban, E., The confinement animal feeding operation workshop, Centers for Disease Control and Prevention. National Center for Environmental Health. Atlanta, GA (1997).
2. Shusterman, D., “The health significance of environmental odour pollution revisited,” *Journal of Environmental Medicine*, **1**(4), 249~258(1999).
3. Wing, S. and Wolf, S., “Intensive livestock operations, health, and quality of life among eastern North Carolina residents,” *Environ. Health Perspect.*, **108**(3), 233~238(2000).
4. Donham, K. J., “The concentration of swine production. Effects on swine health, productivity, human health, and the environment,” *Veterinary Clinics of North America: Food Anim. Pract.*, **16**(3), 559~597(2000).
5. 농림부, 비료판매가격 차손보전 폐지에 관한 법률, 비료관리법 제8조(2005).
6. O'Neill, O. H. and Phillips, V. R., “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,” *J. Agri. Engin. Res.*, **53**, 23~50(1992).
7. Schiffman, Susan. S., “Livestock odors: implications for human health and well-being,” *J. Anim. Sci.*, **76**(5), 1343~1355(1998).
8. Stéphane, P. Lemay., “Barn management and control of odours,” *Adv. Pork Prod.*, **10**, 81~91(1999).
9. McCrory, D. F. and Hobbs, P. J., “Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: A review,” *J. Environ. Qual.*, **30**(2), 345~355(2001).
10. 류희욱, 조정숙, 이태호, 허목, “양돈 시설 악취 관리: III. 악취 제어 기술,” *한국냄새환경학회지*, **3**(1), 1~11(2004).
11. Gostelow, P., Parsons, S. A., and Stuetz, R. M., “Odour measurements for sewage treatment works,” *Water Res.*, **35**(3), 579~597(2001).
12. Sohn, J. H., Smith, R., Yoong, E., Leis, J., and Galvin, G., “Quantification of odours from piggery effluent ponds using an electronic nose and an artificial neural network,” *Bio. Engin.*, **86**(4), 399~410(2003).
13. Gopel, W., “Chemical imaging: 1. Concepts and visions for electronic and bioelectronic noses,” *Sensor and Actuators*, **52**(1-2), 125~142(1998).
14. Stuetz, R. M., Fenner, R. A., and EnGin, G., “Characterization of wastewater using an electronic nose,” *Water Res.*, **33**(2), 442~452(1999).
15. Pawliszyn, J., *Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York(1997).
16. Scheppers-Wiercinski, S. A., *Solid-Phase Microextraction; a practical guide*, Marcel Dekker; New York(1999).
17. Oscar. E., Begona, P., and Maria, T. T., “Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture,” *Journal of Chromatography A*, **1008**(1), 123~128(2003).
18. Kim, H., Murthy, S., McConnell, L. L., Peot, C., Ramirez, M., and Strawn, M., “Characterization of wastewater and solids odors using solid-phase microextraction at a large wastewater treatment plant,” *Water Sci. Technol.*, **46**(10), 9~16(2002).
19. Davoli, E., Gangai, M. L., Morselli, L., and Tonelli, L., “Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS,” *Chemosphere*, **51**(5), 357~368(2003).
20. Kim, H., Nochetto, C., and McConnell, L. L., “Gas-phase quantitative analysis of trimethylamine, propionic and butyric acids, and sulfur compounds using solid-phase microextraction,” *Anal. Chem.*, **74**(5), 1054~1060(2002).
21. Schiffman, S. S., Bennett, J. L., and Raymer, J. H., “Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina,” *Agri. and Forest Meteorol.*, **108**(3), 213~240(2001).
22. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Carbon disulfide(Update)*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta(1996).

23. Longbottom, J. E. and Lichtenberg, J. J., *Test Methods: Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater*, EPA-600/4-2-057; U.S. Government Printing Office: Washington, D.C.(1982).
24. Haberhauer-Troyer, C., Rosenberg, E., and Grasserbauer, M. J., "Evaluation of solid-phase microextracion for sampling of volatile organic sulfur compounds in air for subsequent gas chromatographic analysis with atomic emission detection," *J. Chromatogr.*, **848**(1-2), 305~315(1999).
25. Rosenfeld, P. E. and Henry, C. L., "Activated carbon and wood ash sorption of wastewater, compost, and bio-solids odorants," *Water Environ. Res.*, **73**(4), 388~393 (2001).
26. CEN, *Air Quality-Determination of Odom Concentration by Olfactometry Draft pr EN, 13725*. European Committee for Standardization(CEN) Central Secretariat: rue de Stassart, **36**, B-1050 Brussels(1999).