

최 종
연구보고서

과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발
Agricultural Chemical Removal Processing System
Technical Development of fruit type

연구기관

주관연구기관	(주)에네코
협동연구기관	농업공학연구소
위탁연구기관	서울산업대학교
위탁연구기관	단국대학교

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발” 과제의
최종보고서로 제출합니다.

2004 년 10 월 14 일

주관연구기관명 : (주)에네코

연구책임자 : 이상건

연 구 원 : 신중철

연 구 원 : 이시정

연 구 원 : 이은경

연 구 원 : 최석중

협동연구기관명 : 농업공학연구소

연구책임자 : 조남홍

연 구 원 : 박종률

연 구 원 : 최동수

연 구 원 : 양길모

연 구 원 : 이선호

연 구 원 : 이영희

연 구 원 : 김혁주

연 구 원 : 김재규

위탁연구기관명 : 서울산업대학교

연구책임자 : 이태진

연 구 원 : 윤우현

연 구 원 : 성현주

협동연구기관명 : 단국대학교

연구책임자 : 김병기

연 구 원 : 최연미

연 구 원 : 한명륜

요 약 문

I. 제 목

과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

잔류농약이란 농작물에 뿌린 농약이 농토와 물에 남아 식품으로 먹는 부분에 흡수되는 농약을 칭하는 것이며, 잔류독성은 농약을 뿌림으로써 식물체 내에 잔류된 농약 성분을 사람이 사용 한도 이상으로 섭취함으로써 인체에 큰 부작용을 수반한다. 그러나 농약이 없다면 작물의 재배·저장기간 동안에 작물이 약 1/3이 이상이 손실되므로 이러한 손실을 줄여 수확량을 늘리면 가격의 안정에도 기여할 뿐만 아니라, 수송과정과 시장에서의 변질을 막기 위해서도 농약은 중요한 역할을 한다. 그러나 농약은 독성이 강하여 때로는 인간에게 발암성 물질로 작용하기 때문에 농작물 재배 측면에서는 필수적이나 인간의 건강을 위해 억제되어야 하는 물질이기도 하다.

농약의 독성은 실험동물이나 미생물 등을 이용하여 실험하는데 주요 검사항목은 급성독성, 만성독성, 차세대에 미치는 영향 또는 생체 내 대사, 변이원성을 근거로 인간이 비록 매일같이 농약이 잔류된 식품을 섭취한다 할지라도 인체에 악영향을 미치지 않는 정도의 양으로 평가한다.

현재 우리나라의 잔류농약의 관리는 농약 사용측면에서의 안전사용 기준과(농림부), 식품측면에서의 잔류허용기준을 설정·운영하는 방법(식품의약품안전청)으로 구분하여 식품의약품안전청에서의 식품위생법 제7조의 기준과 규격에 의거 농산물의 농약 잔류허용기준이 설정되어 있다. 이 기준을 초과할 경우에는 그 식품의 제조, 수입, 가공, 사용, 조리, 보존, 판매가 중지된다. 농림부는 농약관리법 제18조의 규정에 의거 잔류허용기준을 초과하지 않도록 농약의 안전 사용기준을 정하고 있다. 이 기준에 따라

농약을 사용하여 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과한 경우에는 시장에 출하할 수 없다. 따라서 농가의 실질적 수익보장과 소비자의 욕구를 충족할 수 있는 안정한 처리방법의 개발이 시급한 실정이다.

현재 통상적으로 사용되고 있는 오존처리방법은 학술적으로의 탁월성은 인정되나 오존처리시간별 농약제거율 및 살균, 등의 효능에는 기본적으로 오존농도, 처리시간에 따라 상이하여 관리가 어려울 뿐 아니라, 농산물이 자체적으로 함유하는 수분에 녹아들 경우 역겨운 냄새를 유발할 수 있는 개연성이 있으며, 오존노출에 따른 인체에 미치는 영향 등을 고려하면 그 적용이 매우 한정적일 수밖에 없다. 따라서 이차적인 부작용이 없고 운영이 간편한 UV광산화법과 같은 처리방법이 잔류농약 제거시스템 개발에 필수적으로 요구된다.

농약의 종류에는 대표적으로 유기염소계, 유기인계, 카바메이트계가 있다. 유기염소계 농약은 식물에 잔류성이 길고 유기인계 농약은 비교적 짧다. 일반적으로 농작물에 살포된 농약의 잔류상태는 농작물의 표면에 부착하고 있는 것, 실물 표면층에 용해되어 있는 것 그리고 식물체 내에 침투되어 있는 것으로 구분된다. 현재 사용되는 농약의 성분은 물에 잘 녹지 않는 유성이기 때문에 표면층에 용해되거나 흡수되어 씻어도 효과가 없다.

본 연구는 물에 잘 녹지 않아 농작물의 표면층에 용해되거나 흡수되어 물에 씻어도 잘 떨어지지 않으며, 일반적으로 과일의 껍질부분에 90%가 존재하는 유기성 농약을 자외선 조사와 촉매제를 가용한 고도산화를 이용하여 과일의 껍질 부분에 잔류하는 잔류농약을 최소 90% 이상 제거하는 시스템을 개발하는데 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발에 있어서 농약제거 최적인자 도출 및 농약제거시스템의 효율을 증대시키기 위하여 아래와 같은 내용 및 범위로 진행하였다.

1. 과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발
 - 가. 잔류농약제거인자 규명
 - 나. 과실류(사과) 특성에 따른 적용인자 정립
 - 다. 농약제거 처리부 개발

2. 과실류(사과) 자동공급 및 이송정렬장치 개발
 - 가. 과실류(사과) 자동공급 장치 개발
 - 나. 과실류(사과) 이송정렬 장치 개발
 - 다. 과실류(사과) 물리적 특성 규명

3. 과실류 멸균 및 저장성 증대 연구
 - 가. UV에 의한 미생물 살균 및 증식 규명
 - 나. UV에 의한 부패균 제거효능 규명.

4. 과일의 형질변화 및 식품안전성 연구
 - 가. UV에 의한 과실류(사과) 물리적, 화학적 변성 연구
 - 나. UV 처리 후의 과일 독성도 평가 연구

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과
 - 가. 과실류의 농약제거 가공시스템 기술개발
 - 1) 잔류농약제거인자 규명
 - 가) UV의 적정광량 정립
 - 나) 촉매제의 농도(ppm) 분석
 - 다) 시스템 성능 평가 및 최적화

- (1) 농약제거 적정시간
- (2) 온도변화
- (3) 과실류(사과)의 변성유무 평가

2) 농약제거 처리부 개발

- 가) UV 시스템 제작
- 나) 스프레이 시스템 제작
- 다) 농약제거 성능 평가 및 최적화

나. 과실류(사과) 자동공급 및 이송정렬장치 개발

1) 과실류(사과) 자동공급 장치 개발

- 가) 사과의 크기 및 형상 분석
- 나) 자동공급 장치 제작

2) 과실류(사과) 이송정렬 장치 개발

- 가) 기본 구조 및 개략 설계
- 나) 개체화 장치 설계 및 제작
- 다) 사과 자동공급 및 정렬장치 설계 및 제작

다. 과실류 멸균 및 저장성 증대 연구

과실류의 농약제거 가공시스템의 중요부인 UV 광분해 처리기술에 의한 농산물의 저장성을 증대시키는 미생물 관련 살균효과를 규명하기 위한 연구에서 약 2분의 UV 조사시간 만으로도 종속영양균과 진균류가 100% 살균이 가능하였다

H₂O₂와 옥살산염의 광산화 반응에 있어서 최적 주입 농도를 산정한 결과, Chlorothalonil와 Atrazine 모두 H₂O₂의 농도가 100ppm, 옥살산염인 경우에는 Chlorothalonil인 경우에는 1mM, Atrazine의 경우에는 2mM에서 최적의 분해효율을 나타냈다.

Atrazin UV 광분해에서는 주된 반응은 Dechlorination 및 Hydroxylation인 것으로 나타났고, UV/H₂O₂ 광분해에서Dechlorination 및 Hydroxylation 뿐만 아니라

Dealkylation도 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다. 최종 분해산물이 OAAT로 나타났으며 LC/MS로 확인한 Atrazin 분해산물들을 통해 Atrazin분해 pathway를 도출하였다

라. 과일의 형질변화 및 식품안전성 연구

1) UV에 의한 과실류(사과) 물리적, 화학적 변성 연구

가) 사과의 이화학적 특징 규명 연구

- (1) 중량
- (2) 색도
- (3) 기계적 조직감
- (4) 경도
- (5) 가용성 고형분
- (6) pH
- (7) 총산도
- (8) 가공적성

2) UV 처리 후의 과일 독성도 평가 연구

- 가) 총균수 분석
- 나) 효모/곰팡이 분석
- 다) 대장균수 분석

2. 연구개발 결과 활용에 대한 건의

국민들의 농산물 안전성에 대한 사회적 관심이 증대됨에 따라 농약 및 환경호르몬 물질에 따른 제거방안을 제시하여 국민들의 불안감을 해소할 수 있으므로 아래와 같은 활용건의의를 합니다.

가. 수확후 처리기술로 처리한 농산물에 대한 **안전농산물인증제** 도입

농림부, 식품의약품안전청, 농산물품질관리연구원, 한국식품개발연구원, 등을 공공기관을 통하여 수확후 처리기술로 개발된 제품에 한하여 안전농산물 인증제를 도입하여 소비자들이 농산물 안전성에 대한 강한 신뢰성을 바탕으로 안심하고 먹을 수 있도록 활용건의.

나. 유통농산물의 안전성 문제가 대두됨에 따라 농약잔류 허용기준 초과 농산물에 대하여는 전량 폐기처분되어 지는 실정이므로, 일부 문제시 되는 품목에 대하여 시책사업으로 활용건의.

다. 잔류농약제거시스템의 **시책사업** 건의

1) 국내 영농조합 및 유통업체에 농약제거시스템 설치

- 대외 수출시 경쟁력 향상(농약 문제가 있는 중국 및 아시아, 일본)
- 대외 수출시 기존 발생되던 잔류농약, 유해생물로 인한 국가 간의 마찰 및 크레임을 줄일 수 있어 대한민국의 국가 신뢰도에도 일임할 수 있다.

2) 국내에서만 유통되는 과일, 채소, 등 농산물의 양은 연간 1,296만톤 으로 거래액수로는 5조원에 달한다.(1999년기준) 거기에서 더해서 농산물 원재료를 이용해서 만들어지는 가공식품의 양은 거대한 시장구조를 가지고 있어서 식품회사의 단위공정으로서 설비 적용까지 감안하면 본 기술의 상업화 성공 전망은 매우 긍정적이라 하겠다.

SUMMARY

I . Title of research

Agricultural chemical removal processing system technical development of fruit type

II. Velum proposing objective and necessity

The virulence of the agricultural chemical uses the test animal or the microbe back and the test progress important prosecuting attorney item is acutely virulence and chronic virulence.

The possibility of decreasing an effect in next generation it is under the family based on the important matter and a mutation complaint inside the organism, when intaking the fruit (apple) where the human being remains the agricultural chemical everyday together, it evaluates occurrence harm as the sheep of degree in the human body.

Currently the civil official of the South Korea remaining agricultural chemical set with operation method (foodstuffs medical supply immediacy headquarters) classifies the remaining permission standard from immediacy use standard from the agricultural chemical use side (the Ministry of Agriculture and Forestry) and the foodstuffs side and the agricultural chemical remaining permission standard of conformity agricultural products is set in foodstuffs hygienic law 7th mourning standard and standard from the foodstuffs medical supply immediacy headquarters.

To the case which will exceed this standard manufacture, income, processing, use, logic, preservation and sale of that foodstuffs the middle finger.

The conformity remaining permission standard is set in agricultural chemical civil official law 18th mourning regulation.

Production ca_nun it follows in immediacy use standard of the agricultural chemical and uses to the case where the crops which it cultivates the agricultural chemical and exceeds a remaining permission standard it will not be able to ship to market.

Consequently craving of substantial benefit guarantee and the consumer of the farmhouse it will be sufficient and it is the actual condition where the development of the control method which is stabilized is urgent.

Currently the ozone control method which it applies plentifully is efficient Royal favor a scientifically. But to effect of ozone control hour star agricultural chemical removal ratio and sterilization and the back with basic ozone consistency, it follows at control hour and it differs and the civil official is difficult.

Also, in agricultural products the ozone ingredient melts in the surface and wild case nauseating smell the mortar there is also a possibility of doing.

It will follow in ozone exposure degree and there is a water service which will decrease a harm in the human body.

Advantage very limit only one there is not the application of consideration.

Consequently there is not a secondary side effect. The UV mine anger control method where the operation is simple demands essentially in remaining agricultural chemical removal system development.

To type of agricultural chemical representative organic chlorine total, organic hand-over and the car May thu there is taking count of crosses.

The organic chlorine total agricultural chemical remaining characteristic is long in the plant. My agricultural chemical which is organic comparison is short.

The remaining condition of the agricultural chemical which is scattered generally to the crops attaches in the surface of the crops.

Also it is solved in crops surface layer. And the classification which permeates

the inside the plant body. Ingredient of the most agricultural chemical which it uses the solubility against the water is low.

Because is a meteor in surface layer it attaches and absorbs water and property tax tight hour effect 30 is 50%.

The research which it sees in the water the greens not to be affix or absorbs water well in surface layer of the crops and the washing hour removal ratio complements a low-end weak point with the water.

The organic characteristic agricultural chemical which % over remains 90 generally in shell portion of the fruit ultraviolet rays investigation and it uses the altitude oxidation control law which uses at home catalyst me and the remaining agricultural chemical which remains in shell portion of the fruit the system which 90 is possible smallest % over removal the velum foot it completes.

III. Velum foot contents and scope

The research which it sees augments the efficiency of agricultural chemical removal optimum factor escape and agricultural chemical removal system in agricultural chemical removal processing system technical development of the fruit type at contents and the scope for advances.

1. Agricultural chemical removal processing system technical development of fruit type
 - A. Remaining agricultural chemical removal factor close examination
 - B. Fruit (apple) the application factor triangular position which it follows in quality
 - C. Agricultural chemical removal control vice- development

2. Fruits (apple) automatic supply and transfer alignment system development
 - A. Fruits (apple) automatic supply system development
 - B. Fruits (apple) transfer alignment system development

- C. Fruits (apple) physical characteristics close examination

- 3. Fruit type pasteurization and store sexual augmentation research
 - A. The microbe sterilization due to the UV and multiplication close examination
 - B. The putrefactive bacteria removal effect due to the UV it examines closely.

- 4. Character change and foodstuffs immediacy sexual research of fruit
 - A. The fruits (apple) due to the UV physical and chemical metamorphism research
 - B. The fruits virulence due to the UV evaluation research

IV. The proposal against a velum foot result and an application

- 1. Velum foot result
 - A. Agricultural chemical removal processing system technical development of fruit type.
 - 1) remaining agricultural chemical removal factor close examination
 - a. Enemy conditions light intensity triangular position of UV
 - b. catalyst proposal consistency (ppm) analysis
 - c. system efficiency evaluation and optimization
 - (1) agricultural chemical removal enemy conditions hour
 - (2) temperature change
 - (3) metamorphosis presence evaluation of fruit (apple)
 - 2) agricultural chemical removal control vice- development
 - a. UV system production
 - b. spray system production

c. agricultural chemical removal efficiency evaluation and optimization

B. Fruit (apple) automatic supply and transfer alignment system development.

1) fruit (apple) automatic supply system development

a. Size and form analysis of apple

b. automatic supply system production

2) fruit (apple) transfer alignment system development

a. Basic structure and summary plan

b. individual anger system plan and production

c. apple automatic supply and alignment system plan and production

C. Fruit type pasteurization and store characteristic augmentation research

Important secondary cause UV of agricultural chemical removal processing system of the fruit type store characteristic of the agricultural products due to the processor alcoholic beverage to make desperate efforts examine closely an augmentation microbe relation sterilization effect from the research for about 2 minutes the subordinate nutrition germ and eumycetes 100% sterilization are possible even at only UV investigation hour.

Optimum pouring consistency to the mine anger reaction of the H_2O_2 and the jade flesh mountain the consistency of mountaintop one result, the Chlorothalonil and Atrazine all H_2O_2 100ppm, to the case which is a jade flesh mountain to the case which is a Chlorothalonil 1mM, to case of the Atrazine 2mM from confirms the disjointing efficiency of optimum.

The Atrazin the UV it makes desperate efforts and from the reaction which

is principal it confirms that it is a Dechlorination and a Hydroxylation. The UV/H₂O₂ to make desperate efforts from, the Dechlorination and the Hydroxylation and Dealkylation confirmation.

The last disjoining product confirms as the OAAT, the Atrazin disjoining products which it confirms as the LC/MS to lead, Atrazin disjoining pathway escape.

D. Character change and foodstuffs immediacy characteristic research of fruit.

1) Fruit (apple) due to the UV physical and chemical metamorphosis research

a. Physics and chemistry feature close examination research of apple

- (1) weight
- (2) chromaticity
- (3) machine system feeling
- (4) longitude
- (5) solubility solid minute
- (6) pH
- (7) total parturient canal
- (8) processing aptitude

2) UV control kind fruit virulence evaluation research

- a. Total germ possibility analysis
- b. hyo wool/mold analysis
- c. general germ possibility analysis

2. The proposal against a velum foot result application

The agricultural products immediacy frost of the citizens the social interest

regarding is augmented to follow, the agricultural chemical and environment lake lu the sense of insecurity of the citizens it will present the removal plan which it follows in the material which it drives it could be solved.

Like lower part application it proposes.

A. After reaping **it is an immediacy agricultural products** against the agricultural products which it controls with the processor alcoholic beverage **cung my** introduction.

The Ministry of Agriculture and Forestry and the foodstuffs medical supply immediacy headquarters, the agricultural products quality control research worker and the Korean foodstuffs development research worker, the back the government offices it leads and after reaping is developed with the processor alcoholic beverage in the product which it limits and it is an immediacy agricultural products and **cung** it introduces me and the consumers confront and the agricultural products immediacy frost there is a possibility of having the reliability. Application it proposes.

B. The immediacy characteristic problem of circulation agricultural products raises its head to follow, against agricultural chemical remaining permission standard excess agricultural products it is the whole quantity disuse disposal actual condition. Against the part problem item application it proposes as the measure enterprise.

C. **Measure enterprise** proposal of remaining agricultural chemical removal system

1) in domestic engaging in agriculture union and circulation enterprise agricultural chemical removal system establishment

- Foreign export hour competitive power improvement (agricultural

chemical problem: China and Asia, Japan and other nation)

- Rubbing in the national for it is caused by with the remaining agricultural chemical where the foreign export hour existing occurrence is frequent and the corpse living thing and khu ley is and one even in national reliability of Republic of Korea there to be a possibility of reducing, it can be and.

2) the fruit which circulates from domestic, vegetable agricultural products the business volume waterway they are approximately 5,000,000,000,000 won. (1999 year standard) also, to use the agricultural products won material and the German silver of the processing foodstuffs which it produces forms the market structure which is enormous at 12,960,000 tons in year for. As unit operation of foodstuffs company until equipment application consideration. The commerce anger success view of the technique which it sees very is affirmative.

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	22
Section 1 Velum proposing necessity	22
1. Velum proposing necessity	22
Section 2 Velum proposing objective	23
Section 3 Velum proposing scope	24
Chapter 2 The inside and outside of the country technical development present condition	25
Section 1 The inside and outside of the country technical development present condition	25
Chapter 3 Velum foot accomplishment contents	26
Section 1 Agricultural chemical removal processing system development accomplishment contents	26
1. Selecting the agricultural chemical	26
2. The machinery and tools and the analysis for an agricultural chemical fixed quantity	27
3. Remaining agricultural chemical analysis method	30
4. Hydrogen peroxide consistency measurement and UV light intensity measurement method	33
5. Remaining agricultural chemical removal system plan contents	37
Section 2 Fruit automatic supply and alignment system development accomplishment contents	38
1. Apple automatic supply, alignment system plan and principal development	38
2. Fruit automatic supply alignment system development	40

3. Fruit automatic supply and agricultural chemical removal system union	41
Section 3 Fruit type pasteurization and store sexual augmentation research accomplishment contents	43
1. UV AOP fruit type store sexual augmentation test	43
2. Agricultural chemical disjoining efficiency and optimum factor escape test	43
3. Disjoining product close examination of the agricultural chemical due to a mine anger	47
4. Test method and system	47
Section 4 Character change and foodstuffs immediacy sexual research accomplishment contents of fruit	55
1. The quality characteristics analysis which it follows in surface treatment method of the apple	55
Chapter 4 Velum foot accomplishment result and investigation	60
Section 1 Remaining agricultural chemical removal processing system technical development result of fruit type	60
1. Remaining agricultural chemical removal system effect factor close examination	60
2. Remaining agricultural chemical removal processing system plan and production of fruit type	82
Section 2 Fruit automatic supply alignment system technical development result	
1. Geometric quality of apple	86
2. Fruit automatic supply alignment system VIP test equipment plan production	86
3. Fruit automatic supply and alignment system VIP test equipment plan workth	88

4. Roller transfer peripheral velocity star transfer distance and reversal examination	88
5. Apple individual anger reversal test	89
6. Fruit automatic supply and alignment system plan production	91
7. Agricultural chemical removal processing system of fruit type	99
8. Investigation	103
Section 3 System pasteurization control factor and store sexual augmentation research result	105
1. UV AOP fruit type store sexual augmentation test	105
2. Agricultural chemical disjoining efficiency and optimum factor escape test	124
Section 4 Character change and foodstuffs immediacy sexual research result of fruit	169
1. Quality characteristics analysis	169
Chapter 5 Coherence in attainment of objective and relation field	188
Chapter 6 Application plan of velum foot result	189
Section 1 Necessity of additional research	189
Section 2 Application in other research	189
Section 3 Enterprise anger propulsion plan technique	189
Chapter 7 The overseas scientific information technique which it collects from research process	189
Chapter 8 References	190
Chapter 9 Appendix	199

목 차

제 1 장 서론	22
제 1 절 연구개발의 필요성	22
1. 연구개발의 필요성	22
제 2 절 연구개발의 목적	23
제 3 절 연구개발의 범위	24
제 2 장 국내외 기술개발 현황	25
제 1 절 국내외 기술개발 현황	25
제 3 장 연구개발 수행내용	26
제 1 절 농약제거 가공시스템 개발 수행내용	26
1. 농약의 선정	26
2. 농약 정량을 위한 기기 및 분석	27
3. 잔류농약 분석방법	30
4. 과산화수소 농도 측정 및 UV광량 측정방법	33
5. 잔류농약제거 시스템 설계내용	37
제 2 절 과일 자동공급 및 정렬시스템개발 수행내용	38
1. 사과 자동공급, 정렬장치 설계 및 원리개발	38
2. 과일 자동공급 정렬시스템 개발	40
3. 과일 자동공급 및 농약제거시스템 조합	41
제 3 절 과실류 멸균 및 저장성 증대 연구 수행내용	43
1. UV AOP 과실류 저장성 증대 실험	43
2. 농약 분해효율 및 최적인자 도출 실험	43
3. 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명	47
4. 실험방법 및 장치	47

제 4 절 과일의 형질변화 및 식품안전성 연구수행 내용	55
1. 사과와 표면처리 방법에 따른 품질 특성 분석	55
제 4 장 연구개발 수행결과 및 고찰	60
제 1 절 과실류의 잔류농약제거 가공시스템 기술개발 결과	60
1. 잔류농약제거 시스템 영향인자 규명	60
2. 과실류의 잔류농약제거 가공시스템 설계 및 제작	82
제 2 절 과일 자동공급 정렬시스템 기술개발 결과	86
1. 사과와 기하학적 특성	86
2. 과일 자동공급 정렬시스템 요인 시험장치 설계 제작	86
3. 과일 자동공급 및 정렬시스템 요인시험장치 설계 제작	88
4. 롤러 이송 주속도별 이송거리 및 반전시험	88
5. 사과 개체화 반전 실험	89
6. 과일 자동공급 및 정렬시스템 설계 제작	91
7. 과실류의 농약제거 가공시스템	99
8. 고찰	103
제 3 절 시스템 평균 처리인자 및 저장성증대 연구 결과	105
1. UV AOP 과실류 저장성 증대 실험	105
2. 농약분해효율 및 최적인자 도출 실험	124
제 4 절 과일의 형질 변화 및 식품안전성 연구결과	169
1. 품질특성 분석	169
제 5 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	188
제 6 장 연구개발 결과의 활용 계획	189
제 1 절 추가연구의 필요성	189
제 2 절 타 연구에의 응용	189

제 3 절 기업화 추진 방안을 기술	189
제 7 장 연구과정에서 수집한 해외과학 정보기술	189
제 8 장 참고문헌	190
제 9 장 부 록	199

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 필요성

국민 생활수준이 향상되면서 깨끗하고 안전한 농산물에 대한 수요가 늘어나고, 건강에 대한 관심이 더욱 높아짐에 따라 국민의 식생활에서 중요한 위치를 차지하는 농산물의 안정성 및 품질에 대한 신뢰도가 요구된다. 하지만 농산물의 안전성에 대한 현실은 이러한 국민의 관심에 못 미치는 것이 현실이다.

농산물에 안전성에 악영향을 미치는 잔류농약 및 유해미생물의 문제성은 사회 문제화 된지 오래 되었고, 이제는 잔류농약 및 유해미생물의 저감 대책 연구에 박차를 가해야 할 시점인 것이다.

최근 국가에서는 품질인증제, 원산지표시제, 친환경농산물표시제 등을 통한 차별화가 시도되고 있다. 하지만 국내의 농산물 재배를 위한 기후, 환경(재배온도, 재배습도)이 문제화 되어 여러 가지 난제를 해결할 수 없는 것이 현실이다.

현재 우리나라의 잔류농약의 관리는 농약 사용측면에서의 안전사용 기준과(농림부), 식품측면에서의 잔류허용기준을 설정·운영하는 방법(식품의약품안전청)으로 구분하여 식품의약품안전청에서의 식품위생법 제7조의 기준과 규격에 의거 농산물의 농약 잔류허용기준이 설정되어 있다. 이 기준을 초과할 경우에는 그 식품의 제조, 수입, 가공, 사용, 조리, 보존, 판매가 중지된다. 농림부는 농약관리법 제18조의 규정에 의거 잔류허용기준을 초과하지 않도록 농약의 안전 사용기준을 정하고 있다. 이 기준에 따라 농약을 사용하여 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과한 경우에는 시장에 출하할 수 없다. 따라서 농가의 실질적 수익보장과 소비자의 욕구를 충족할 수 있는 안전한 처리방법의 개발이 시급한 실정이다.

제 2 절 연구개발의 목적

산업화가 진행되고 인구가 증가할수록 식량자원으로서 농산물의 필요량은 증가하며, 인구증가에 따른 농산물 필요량을 증대하기 위해서는 농작물을 병해충으로부터 보호하고 성정을 촉진하고 유통 중에 보존성을 높이기 위해서 일정량의 농약, 성장조정제 및 보존제, 등을 사용하는 것이 현실이다. 이러한 농업관련 화학물질들은 국민들의 먹거리에 대한 위험성을 증대시키고 보건 사회적으로 심각한 문제를 유발하고 있다, 하지만 수확량을 늘리고 가격의 안정에도 기여할 뿐만 아니라, 수송과정과 유통과정의 변질을 막기 위해서도 농약사용은 농업에서 필수불가결한 요소이다.

이에 농산물안전성에 대한 장기적인 대책 마련을 위하여 수확후처리 시스템개발을 진행하게 된 것이다.

과실류는 제품의 특성에 따라 생산, 수확, 선별, 저장, 수송 등 수확후처리가 잘 이루어지는지 여하에 따라서 농산물의 가치가 크게 달라질 수 있다. 따라서 최근에는 생산된 농산물의 세척 및 살균과 같은 전처리 과정을 통하여 발생하는 환경오염 심화를 줄일 수 있는 방법이 요구되고 있다. 현재 물과 오존수를 이용하여 과채류의 세척 및 살균을 하고 있는 데 방법은 2차 오염물 배출이라는 단점을 가지고 있다. 따라서 UV광산화법을 이용하여 과실에 손상을 주지 않고 농약을 제거하는 것뿐만 아니라, 부패원인인 진균 등을 제거함으로써 농산물의 안전성 및 저장성을 증대할 수 있는 친환경적인 청정기술 개발에 그 목적이 있다.

또, 과실류의 안전성 향상을 위한 잔류농약 제거 가공설비의 완성과 실용화 성공으로 농업시장개방에 따른 국내 농산물의 고부가 가치화 실현에도 그 목적이 있다.

제 3 절 연구개발의 범위

본 연구는 UV광산화법을 이용하여 과실에 손상을 주지 않고 농약을 제거하는 것 뿐만 아니라, 부패원인인 진균 등을 제거함으로써 농산물의 안전성 및 저장성을 증대할 수 있는 친환경적인 청정기술 개발에 있다.

UV광산화시스템의 UV 광 효율 최적범위를 규명하고, 성능을 향상시키기 위한 촉매 노즐의 인자정립, 잔류농약의 제거효율성, 미생물의 제거효율성, 과일 자동공급 정렬장치 개발에 역점을 두었다. 본 연구에서는 UV광산화시스템에 부응하여 과실의 외부 요인에 의한 손상 및 변형이 없도록 적정 속도에 맞춰 시스템을 통과하도록 하였으며, 이 과정에서 잔류농약제거, 유해미생물 살균 및 멸균, 과일 자동 공급, 과일 자동 정렬에 대하여 연구범위를 설정하고 인자를 규명하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 기술개발 현황

본 기술과 관련한 국내외 기술개발은 일반적으로 농작물 표면의 유해성분을 저감하기 위하여 수세척을 기본으로 하고 있으며, 수세척을 실시하면 많은 양의 유해성분이 저감 되는 것으로 알고 있다. 그러나 상업적 농업성분에 포함되는 점착제 성분 때문에 유해성분의 감소효과는 미미한 것으로 판단된다.

이러한 이유로 요즈음 국내외의 시장을 90%이상 형성하는 기술은 아래와 같은 기술이 범람하고 있는 것이 현실이다.

- 오존을 용해시킨 오존수에 대상작물을 침수시켜 유해성분을 저감하는 방법.
- 전기분해수(이온수)에 대상작물을 침수시켜 유해성분을 저감하는 방법.
- 수중에 대상작물을 침수시켜 초음파를 진동 유해성분을 저감하는 방법.
- 열수에 대상작물을 침수시켜 유해성분을 저감하는 방법.

그러나 이러한 기술은 기본적으로 대상작물을 침수시켜 유해성분을 저감하는 방법을 사용함으로써 일단 침수된 농산물은 저장성이 떨어지는 단점과 품질에 영향이 있는 것으로 판단되어 진다. 또한 상당한 양의 세척수와 약품을 사용함으로써 폐수가 발생함에 따라 환경학적인 2차오염의 문제가 대두되고 있다.

반면에 본연구에서 개발된 과실류의 농약제거 가공시스템은 UV 광산화에 의한 유해성분이 저감되므로, 2차 오염물의 발생이 없으며, UV 광산화에 의한 잔류농약 및 병원성 세균까지 살균 또는 멸균되는 다방면의 장점이 있다.

또한 사용되는 분해촉진제는 UV 광산화에 의하여 산소, 이산화탄소로 최종 분해되므로 잔류산화제등의 잔여물이 발생하지 않는다는 점에서도 안전한 기술이라 하겠다.

제 3 장 연구개발 수행내용

제 1 절 농약제거 가공시스템 개발 수행내용

본 연구는 잔류농약이 제거되는 과정에 있어서 UV광산화에 따른 UV역할과 효과 그리고 촉매제로써 과산화수소를 사용할 경우의 잔류농약의 제거효과를 살펴보기 위해서 다음과 같이 연구를 진행하였다.

1. 농약의 선정

실제 과일과 채소에 일반적으로 사용 빈도가 높고 잔류 허용기준이 설정되어 있는 현재 국내에서 권장되어 지는 농약을 중심으로 실험 대상 농약을 선정하였다. 농약 제거 실험을 알아보기 위해, 현재 국내에서 사용되는 희석 기준에 따라 특정 농약을 인위적으로 부착시킨 후, 농약 기계장치에서 처리된 시료와 처리하지 않은 시료의 잔류농약을 G.C로 분석하여 어느 정도 잔류농약이 경감되는지 실험하였다.

표 1. 과일류 및 채소류 분석 농약 종류

대상 과일 및 채소	분석 농약 종류	분석 농약 계통
복숭아, 사과, 귤, 포도, 오이, 고추	Chloropyrifos	유기염소계 살충제
	Triflumizole	트리아졸계 살균제
	EPN	유기인계 살충제
	Chlorothalonil	유기염소계 살균제
	Procymidon	디카보시미드계 살균제
	Carbendazim	카바메이트계

2. 농약 정량을 위한 기기 및 분석

대상 과일에 인위적으로 부착시킨 약제는 타로닐 수화제(클로로탈로닐, 경농), 프로파 수화제(프로시미돈, 동방), EPN(이피엔, 미성), 고추탄 수화제(카벤다즈, 동방 아크로), 터스반 수화제(클로로필리포스, 동부한농), 트리후민 수화제(트리플루미졸, 노바티스아크로 코리아)로 시중의 농약 판매점에서 구입하여 연구수행 하였다..

G.C의 Detector사용시 유기인계 분석에는 NPD(Nitrogen-Phosphorus Detector), 유기염소계 분석에는 PDD(Pulsed Discharge Detector)를 사용했다.

표 2. 잔류농약 분석 실험 분석기기 및 사용장제

사 용 기 기	모 델 / 형	규 격	사 용 용 도
농약제거 시작기	-	-	농약제거장치
농약제거 시스템	-	-	농약제거장치
Gas Cromatograph	M600D	NPD, PDD	물질분석
Balance	AD-2.5	0.1 - 2.5kg	농약무게 측정
Homogenizer	T25B	1,000 - 24,000rpm	시료 균질화
Rotary Vaccum Evaporator	N-1000	20-180rpm	추출용매농축
Aspirator	A-3S	10 liter	감압,배기펌프
Digital Ultrasonic Cleaner	D200H	10 liter	초음파진동기
UV Power Puck	plus-365	S/N 8847	UV 광량 측정
Specto Photometer	UV-1601	A1075883561	UV 광량 측정
Dry Oven	-	-	시료 건조용
초순수제조장치	HN-COMID	D3010513	R/O, 초순수제조
FURNANCE	LEF 103S	MAX 1200	강열용

가. NPD condition.

표 3. NPD condition

Instrument	Younglin M600D gas chromatograph				
Detector	Nitrogen- Phosphorus Detector , NPD				
Column	HP-1(30m*0.32mm*1.0um)				
Regent		Procymidon	Diazinon	EPN	Carbendazim
Oven(℃)	initial	60(2min)	60(2min)	60(2min)	60(2min)
	rate	20	20	20	20
	final	280(10min)	280(10min)	280(10min)	280(10min)
Injector(℃)	-	260	260	260	260
Detector(℃)	-	280	280	280	280
Flow rate (ml/min)	Splite	40.4	38.5	21	37.5
	Purge	5.38	3.26	3.72	3.6
Injection volume(μ l)	-	2	2	2	2
Retention time(min)	-	11.40	9.79	13.20	10.32

나. PDD condition.

표 4. PDD condition

Instrument	Younglin M600D gas chromatograph							
Detector	Pulsed Discharge Detector, PDD (Model D-1)							
Column	HP-1(30m*0.32mm*1.0um)							
Reagent		Chloropyrifos	Chlorothalonil	Triflumizole	Procymidon	Diazinon	EPN	Endosulfan
Oven(°C)	initial	60 (2min)	60 (2min)	60 (2min)	60 (2min)	60 (2min)	60 (2min)	60 (2min)
	rate	20	20	20	20	20	20	20
	final	280 (10min)	280 (10min)	280 (10min)	280 (10min)	280 (10min)	280 (10min)	280 (10min)
Injector(°C)		260	260	260	260	260	260	260
Detector(°C)		280	280	280	280	280	280	280
Flow rate (ml/min)	Split	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
	Purge	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Injection volume($\mu\ell$)		2	2	2	2	2	2	2
Retention time(min)		11.5	10.6	12.1	12.1	10.4	14.1	13.0

3. 잔류농약 분석 방법

잔류농약 분석 방법은 UV와 촉매를 통한 과일표면 잔류농약의 제거 실험 성격상 인위적으로 부착된 특정 농약의 제거효율을 빠른 시간 안에 분석하기 위하여 식품공전의 분석방법을 인용한 새로운 간이 측정법을 만들어 실험하였으며, 공정성을 기하기 위하여 경기도 보건환경연구원에 시험의뢰를 위탁하여 병행 하였다.

과일 표면 잔류농약 측정법의 측정 순서는 다음과 같다.(Eneco Method)

가. 과일 표면 잔류농약 측정법(간략법: G.C 분석)

- 1) 농약의 농도를 설정 전자저울을 이용 무게를 측정하여 초순수로 희석하여 농약 액을 제조한다.
- 2) 실험에 사용할 사과를 선별하는 방법으로는 외관상 상처(흠)가 없고 표면의 색상이 일관하며 균일하게 착색된 사과를 선택
- 3) 과일표면에 균일하게 농약이 흡착되도록 사과표면을 물을 이용 깨끗이 닦고 물기를 완전히 제거하기 위하여 Dry keeper 또는 실온(그늘진 곳)에서 두어 자연 건조시킨다.
- 4) 3)의 과정을 거친 후 사과를 흡착 용기에 넣고 만들어진 농약 액으로 침지 시킨다.(침지시간은 2분으로 설정하였다.)
- 5) 위의 과정을 거친 후 과일을 Dry keep 또는 실온(그늘진 곳)에 두고 자연 건조시킨다.
- 6) 전처리 전 과일 무게 측정한다.
 - 과일의 착색 상태, 고르기를 고려 균일하게 2등분한다.
- 7) Blank와 Sample를 잘 구분하여 껍질을 얇게 벗긴다.
- 8) 껍질을 Vial에 담은 후 DFBP Solvent 10ml를 넣고 흔들어 껍질에 흡착되어있는 농약이 Solvent에 잘 용리 되도록 한다.
- 9) 약 5분정도 mixing 후 스포이드로 용리된 Solvent를 Vial에 옮겨 담는다.
- 10) Vial 담으면 아래쪽에 침전이 형성되며, 이는 색소와 액 층으로 본 실험에서는 상등 액 만을 따로 Vial에 담는다.
- 11) Vial 시료의 수분을 제거(미량의 무수황산나트륨을 넣고 흔들어준다.)
- 12) 수분이 제거되면 filtering 한다.

13) filtering 후 G.C 분석(NPD, PDD 적용분석)

14) 농도 환산 후 무게로 농도 계산

본 실험에서는 G.C의 유량변화와 G.C condition의 변화에 따른 분석 오차를 줄이기 위하여 internal std. 물질을 사용하여 대조시험 하였으며, NPD 분석에는 Azobenzene 0.5ppm 사용, PDD 분석에는 DFBP (Decafluorobiphenyl) 0.1ppm 사용.

다음은 균질화 과정과 농축과정을 거친 일반적인 잔류농약 G.C 분석 방법 및 순서에 대한 설명이다.

나. 고·습윤, 저 지방 샘플 분석 균질화 및 농축 방법.

1) 샘플 무게 50g 준비. (건조 곡물등 : 수분함량 75%) 100ml Acetonitrile를 넣는다.

2) Homogenizer로 고속으로 2분 동안 균질화 시킨다.

3) 필터링 및 정제 후 10g NaCl를 넣는다.

4) 최소 1분 동안 흔들고, 10분간 분별깔때기에서 용매층과 물층을 분리시킨다.

5) 각각의 나누어지는 용매층 10.0ml CH₃CN (top phase)를 분리한다.

6) 농축장치의 수욕 온도 50℃ 정도에서 농축시킨다.

7) 농축된 침전층(바닥)에 3.0ml Acetone를 넣는다.

8) Filter 0.2μm PTFE로 필터링 한다.

9) G.C/NPD & PDD 분석

본 연구에서는 실제 과일의 잔류농약 측정 및 표면 잔류농약 측정과 함께 페트리디쉬에서의 잔류농약 제거효율을 측정함으로써, 농약의 분석시간 단축 및 UV와 촉매의 조건에 따른 제거효율을 측정할 수 있게 진행되었다. 페트리디쉬에서의 농약 제거 실험은 아래와 같이 진행되었다.

다. Petri-dish에서의 농약 제거효율 측정법

1) 농약액을 아세톤2:헥산8(부피비) Solvent에 설정 농도로 제조하여 100ml 정도 만든다. 이때 사용하는 Solvent에는 internal std.가 포함되지 않은 것임.

2) 100ml로 제조된 1ppm 농약액 5ml를 petri-dish에 얇게 깔아서 Dry Keeper에서 건조시켜 Solvent를 증발시킨다.

3) 농약제거 장치에서 제거 공정 진행 후 petri-dish를 꺼낸다. 제거효율을 측정하기 위해 공정을 거치지 않은 농약액 5ml를 넣은 petri-dish를 그늘진 건조대에서 건조시킨다. (대조 petri-dish는 5개 이상으로 한다.)

4) NPD, PDD G.C 분석법에 맞게 조제된 internal std.가 들어 있는 Solvent 5ml를 대조 petri-dish와 농약제거 공정을 마친 petri-dish에 각각 넣는다.

5) internal std.가 들어 있는 Solvent가 petri-dish의 물어 있는 잔류농약에 잘 녹을 수 있도록 잘 흔든 다음, 빠른 시간 안에 스포이드로 농약이 녹아든 Solvent를 10ml Vial에 담는다.

6) Filtering 후 G.C assay

라. 다. 에서 사용된 Solvent 제조 및 이용 방법.

특정 농도의 농약 검량선 및 농약의 농도를 G.C분석하기 위한 Solvent의 제조방법은 다음과 같고, 이 방법은 농약이 Solvent에 최대로 많이 녹으면서도, G.C 기기의 무리가 가지 않기 위해 ACETON(2):HEXAN(8) 부피비를 기본으로 하여 internal std.가 필요할 경우 Solvent에 녹여서 함께 사용하였다.

1) 아세톤2 : 헥산 8 (부피비)

- 세척용, petri-dish 제거효율 측정시 필요한 농약제조.

2) 아세톤2 :헥산8 (부피비) +0.1ppm DFBP

- PDD 검량선 작성 용액 제조시 사용.

3) 아세톤 2 : 헥산 8 +0.5ppm Azobenzen (부피비)

- NPD 검량선 작성 용액 제조시 사용.

마. NPD, PDD Solvent 제조 방법

1) 0.1ppm DFBP는 미리 제조된 DFBP 스톡 사용 - 아세톤2 + 헥산8로 조제된 Solvent 1리터에 1ml 넣으면 G.C 분석시 면적 100이하로 나옴

2) 0.5ppm Azobenzen은 미리 제조된 Azobenzen 100ppm 스톡 용액을 200배 희석하여 사용

- 아세톤2 + 헥산8로 조제된 솔벤트 1리터에 5ml 넣으면 G.C 분석시 면적 100 이하로 나옴

4. 과산화수소 농도 측정 및 UV 광량 측정 방법

가. 과산화수소 측정 방법

과산화수소는 수증에서 분해가 계속적으로 이루어짐으로, 과산화수소 분사량에 따른 잔류농약의 제거효율을 분석할 때 과산화수소 원액의 농도를 측정해야 하며, 분사후의 단위면적당 과수 분사량을 각각 측정하여야 한다. 본 실험에는 다음과 같은 방법을 통한 과수 농도 분석을 하였다.

1) KI 과산화수소 원액 농도 측정

가) $H_2O_2(0.1N)$ 25ml + $4N H_2SO_4$ 10ml(100ml flask에 조제) - 250ml beaker에 넣는다. ($4N H_2SO_4: 4g/l * 98g/2eg * 1000ml/1840g * 1/0.97 = 27ml/250ml$)

나) 1N KI 6ml (100ml에 조제) (진한 노란색) + 0.1N(1.03g/100ml) Potassium Biphtalate 3~5방울(0.5ml)

다) 0.1N $Na_2S_2O_3$ 를 이용하여 적정한다.

라) 무색으로 변하는 시점(종말점) 적정 완료

마) 계산식 : $NV = N'V'$

바) $0.1N(Na_2S_2O_3) * 적정량 = X * N(알고자 하는 과산화수소의 농도) * 25ml(과산화수소 초기량)$

2) Iodometric method

가) 농도범위 : 0(수 μM) ~ 수 백 μM

나) Sample 1.5ml + 0.1M(20.6g/L) Potassium Biphtalate 0.75ml + Iodide Reagent 0.75ml ==> 8ml 정도의 vial에 넣고 마개를 닫는다.(총: 3ml)

다) quartz cell을 이용하여 UV-Vis 352nm에서 측정

라) Iodide Reagent (500ml volumetric flask에 만든다. 암실에 보관.)

마) 0.4M(66.7g/L) KI + 0.06M(2.5g/L) NaOH + 10^{-4} M(0.61g/L)

Ammonium Molybdate

바) Potassium Biphtalate : 500ml Volumetric flask에 조제, 암실 보관

사) Calibration std sol. 0, 0.035, 0.07, 0.14, 0.28ppm - 과산화수소

아) 계산 : 흡광도 대비 농도 비로 계산.

나. UV광량 측정 방법

UV광량 측정법의 원리는 철3가가 oxalate solution 존재 하에서 UV 조사 시간을 늘림에 따라 철2가로 환원되는데, 환원되는 철 2가를 분석함으로써 UV의 광량을 측정할 수 있다는 원리를 이용한 것이다.

분석 방법 및 순서는 다음과 같다.

1) UV intensity actinometry method

Fe^{2+} + o-phenanthroline (pH 2)

→ complex (red, molar extinction coeff.= $11300 M^{-1}cm^{-1}$)

가) Ferrous ion 분석방법

(1) 시약제조 방법.

(가) Ammonium acetate buffer solution : 250g $NH_4C_2H_3O_2$ 를 물 150 mL 녹인 후 700 mL conc.(glacial) acetic acid 넣는다.

(나) Sodium acetate solution : 200g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ 를 800 ml에 녹인다.

(다). Phenanthroline solution : 1000 mg 1,10-Phenanthroline monohydrate, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ 를 물 1리터에 녹인 후 10ml conc. HCl을 넣는다.

(라) Std. stock solution (1mg/ml) : 720 mg Ammonium Iron(II) sulfate

hexahydrate를 물 100 ml에 녹인 후 2ml conc. HCl을 물에 넣는다.

(2) 분석 방법

<1,10-phenanthroline 2mL>+ <ammonium acetate 1mL> + <sodium acetate 0.1mL> + <HCl 0.1mL> + <원하는 농도의 sample 5 mL> 510nm에서 흡광도를 측정.

* Std 측정시 Sample에 15min 후 510nm에서 측정(UV-Vis).

* Std. Conc. : 0, 1, 10, 50, 100, 1000ppm에서의 ABS측정 검량선 작성

나) UV 광량 결정

(1) 시약 제조 방법

(가) ferric solution : 0.2 M Fe³⁺ solution in acidic pH

① Fe(ClO₄)_nH₂O or ferric sulfate

② 5.5 mL conc. H₂SO₄ adding

③ 0.1 L에 희석한다. (100mL 플라스크에 준비한다)

(나) oxalate solution : 1.2 M K₂C₂O₄ : 22.1076 g K₂C₂O₄ · H₂O을 물 100mL에 녹인다.

cf) $\epsilon_{510\text{nm}} = 11100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ from Hatchard and Parker

(2) 광량 측정법

(가) actinometer solution의 준비.

actinometer solution이 필요한데 제조는 다음과 같다, Fe³⁺(0.2 M)를 피펫 5 mL에 담고, K₂C₂O₄ solution 5 mL를 100 mL volume flask에 담아 증류수로 채워 희석시킨다.

⇒ [Fe(oxalate)₃] = 10 mM, 10 mM 의 Ferrioxalate 용액을 만드는 이유

6~150 mM의 ferrioxalate 농도에서는 파장 254 ~450nm 까지 quantum yield가 1.1~1.2로 거의 같기 때문이다.(이 용액은 냉장 보관하여 보관 : 1달간 사용 가능.)

(☆ 만약, 더 많은 양의 actinometer solution이 필요하면 희석배수를 동일히 하여 용액을 제조한다. 예로 200mL의 actinometer solution이 필요하다면, ipet 10mL of the Fe^{3+} (0.2 M) and 10mL of the $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution into a 200mL volume flask and dilute to the mark with water.)

(3) 실험 순서.

(가) 위에서 만든 용액을 빛 세기를 측정하려고 하는 반응기에 넣고 증류수로 채운다. volume은 자기가 실험하는 반응 용액의 것과 동일해야 한다.

(나) 그리고 빛을 조사하면서, 적당 시간에 sampling(1 mL) 해서 기존의 철 2가 측정법인 phenanthroline method로 측정한다.

(4) 참고사항.

(가) blank test도 위와 동일하게 한다. 즉, 빛만 없고 나머지는 이전과 완전히 동일한 상태에서 얼마나 Fe(II) 로 환원되는가를 확인해본다.

(나) Sampling 간격이나 시간은 실험적으로(trial and error) 결정해야 한다. 문헌에서는 흡광도가(510nm) 0.2~1.8 사이의 간격에서 시간에 따라 여러 값을 결정하도록 되어있다.

5. 잔류농약제거 시스템 설계 내용

가. 농약제거장치에서의 주요처리부 기술적 특징

자외선(UV)과 OH라디칼의 촉매제로 공급되는 과산화수소(H₂O₂)를 조합한 고도산화처리(AOP : Advanced oxidation process)를 이론이 아닌 연구에 의한 결과로 정립해 놓았으며, 현재 제작된 실증설비를 바탕으로 실제 농산물을 처리해보고 자외선(UV), 과산화수소 산화 인자의 공정 제어인자를 산출하고, 농약제거 장치의 화학적, 물리적 메카니즘을 바탕으로 한 UV 광산화 효율, 과산화수소 분사량에 관계해서 농약류의 제거 경향을 연구하였다. 이 시스템은 종래의 시스템과는 달리 2차오염물 생성이 전혀 없으며, 과일표면에 잔류하는 농약제거 및 유해성분을 저감하기 위하여 개발하였으며, 이에 따른 UV 관련인자, 과산화수소 관련인자, 농약제거 시 배경 매질로 작용하는 인자, 과일표면에 의한 효과 등을 조합해서 설계하였다.

시스템 처리부의 흐름을 1차 과수분사, UV광산화 처리부로 설계하였으며, 과일 표면에 잔류되는 농약성분을 제거하기 위하여 처리시간, 과수의 양 조절에 중점을 두었다.

나. 농약제거장치의 기본적 구성

주요처리부인 UV zone은 UV Lamp(고압, 저압), Cold mirror, Hot mirror, 이중 공조 system으로 구성하였으며, 열에 민감한 농산물의 영향을 최소화하기 위하여 급·배기 기능을 공랭식으로 하여 관리가 용이하며 제품의 열량을 식히는 효과와 AIR 커튼이 형성되어, 농산물의 표면온도를 일정하게 유지하여 과일 및 채소의 원 품질을 유지하면서 잔류농약을 제거하는 이점이 있다.

다. 주요처리부의 상세 구성인자

1. 자외선 처리부

1) Cold mirror, Hot mirror system으로 구성하여 열에 민감한 농산물에 영향을 최소화.

2) 이중공조 system(급·배기 기능) : 공랭식이므로 관리가 용이하며 제품의 열량을 식히는 효과와 AIR 커튼이 형성 표면온도를 일정하게 유지한다.

3) UV LAMP : 고압램프를 적용 40 ~ 80 W/cm를 사용하였다.

저압램프에 비해서 고압램프는 강한 에너지로 단시간에 높은 투과율로 처리가능하나 조사거리에 따라 과일표면 변화 등에 중요한 변수인자로 작용하므로 제 4장과 같은 연구를 통하여 결론을 도출하였음.

제 2 절 과일 자동공급 및 정렬시스템 개발 수행내용

1. 사과 자동공급, 정렬장치 설계 및 원리개발

가. 작업공정, 기본구조 및 원리설정

과실류는 제품의 특성에 따라 생산, 수확, 선별, 저장, 수송 등 수확후처리가 잘 이루어지는지 여하에 따라서 농산물의 가치가 크게 달라질 수 있다. 따라서 최근에는 생산된 농산물의 세척 및 살균과 같은 전처리 과정을 통하여 발생하는 환경오염 심화를 줄일 수 있는 방법이 요구되고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 자외선(UV) 시스템은 인력으로 과일을 트레이에 공급하여 상하로 자외선(UV)을 조사하는 방법으로 세척 능률이 낮은 실정이다. 따라서 자외선(UV)조사 효과를 높이고 성능을 향상시키기 위한 과일 자동공급정렬장치 개발이 필요하다. 본 연구에서는 UV시스템에 부응하여 과실의 외부 요인에 의한 손상 및 변형이 없도록 적정 속도에 맞춰 시스템을 통과하도록 과일 자동 공급, 정렬, 개체화에 대하여 설계인자를 규명하고자 작업공정의 기본구조와 원리를 설정하였다.

나. 사과의 기하학적 특성 구명

자동공급롤러, 이송 및 반전롤러를 설계하기 위하여 사과의 기하학적 특성을 구명하고자 하였다.

사과의 물성 등 특성을 측정하기 위하여 사과의 직경(장경, 단경), 높이를 기하학적 특성의 대표 값으로 설정하고 20개의 샘플을 추출하여 버어니어 캘리퍼스로 사과의 크기를 측정하였다.

다. 이송정렬 반전 및 과일 표면 물 분무 요인시험장치 제작

사과의 크기, 형상 등 기하학적 특성을 조사한 후 롤러의 크기 및 피치를 결

정하여 과일 자동공급 및 정렬시스템 요인시험 장치를 설계·개발하였다. 그리고 이송롤러에서 사과가 회전 및 직선운동 할 때 과산화수소의 도포 정도를 알아보기 위하여 물 분무장치를 제작하였다.

이를 이용하여 과일 자동공급 및 정렬시스템의 동작특성을 실험하였고 과산화수소 대신 물 분무장치를 이용하여 과일 표면에 충분히 물이 도포되는가를 실험하였다.

1) 요인시험장치 제작

사과는 한 쌍의 원형봉 롤러에 의하여 이송되며 공급부에서 사과를 공급하면 원형봉 위에 공급된 사과는 1열로 정렬한다. 자전 이송롤러 위에 있는 사과는 어떤 자세로 공급되어도 놓인 자세에 관계없이 일정하게 정렬 이송되며 360°로 회전하며 이송된다.

반전이송시험은 이송롤러의 주속도 3수준으로 사과가 한 바퀴 자전 회전하는 이송거리를 측정하였다. 노즐분무장치의 성능시험을 위해 fine fullcone nozzle의 분무 각도를 80도, 노즐압력을 4kg/cm², 20ℓ 용 압력탱크, AIR 자동기관 장치를 각각 이용하였다. 그리고 과일이 일렬로 이송시 물의 도포정도를 알아보기 위하여 롤러 주 속도는 3수준 공기압은 2수준으로 설정하고 물의 도포정도를 실험하였다.

2) 과일 자동공급 및 정렬시스템 요인시험장치 설계 제작

요인시험 장치 시험결과를 토대로 적정정렬 회전메커니즘을 구명하기 위하여 그림000과 같이 제작하였다.

가) 자동공급부는 정렬부의 몸체와 별도 분리될수 있는 구조로 제작하여 분해조립이 용이하도록 하였다.

나) 과일 정렬은 호퍼에 부어넣은 사과를 일정하게 날개로 공급하기위하여 경사도와 분할 가이드를 사용하여 과일이 날개로 정렬 공급되도록 하였으며 손상을 줄이기 위하여 공급부에 스폰지를 부착하였다.

다) 이송 및 정렬롤러는 원형봉 고무롤러방식으로 롤러의 크기는 $\phi 65\text{mm}$ 두께는 10mm며 롤러간격 피치는 127mm로 하였다.

2. 과일 자동공급 정렬시스템개발

가. 과일 자동공급부 구조

1) 자동공급부는 정렬부의 몸체와 별도 분리될수 있는 구조로 제작하여 분해가 조립이 용이하도록 하였다.

2) 과일 정렬은 호퍼에 부어넣은 사과를 일정하게 날개로 공급하기위하여 경사도와 분할 가이드를 사용하여 과일이 날개로 정렬 공급되도록 하였으며 손상을 줄이기 위하여 공급부에 스폰지를 부착하였다.

3) 자동공급부 성능시험 및 보완 제작

1차 년도의 요인 시험 장치시 롤러의 크기가 작아 크기가 작은 사과의 경우 손상이 나타나 롤러의 크기를 $\phi 65\text{mm}$ 에서 70mm로 수정 피치를 이송·정렬·반전 시스템과 맞추어 공급을 원활하도록 하였다. 또한 성능을 높이기 위하여 4조를 5조로 수정하였으며 자동공급 롤러는 체인 이송컨베어로 롤러를 일정간격으로 배열하였고 동력원은 공급속도를 조절하도록 속도조절 변속모터를 사용하였다.

나. 자동정렬 이송 반전 장치 제작

1) 자동반전 정렬시스템은 자동공급부에서 공급된 사과를 정렬, 반전부, 과산화수소 분사, 자외선조사부(UV), 과일 영상 획득부를 설치 시험하기위하여 크기를 5500mm, 이송 및 반전라인은 자외선조사에 맞추어 이송 롤러를 5개조로 하였다.

2) 이송·정렬·반전롤러는 1차 요인장치의 경우 반전이 한쪽방향으로 반전이 이루어져 이를 보완 설계하여 원형돌기 롤러로 재설계 제작 과산화수소 분사 및 자외선(UV) 조사 시 360도회전이 가능하도록 하였고 원형돌기롤러는 가이드가 없이 일렬로 정렬이 일정하도록 배열하였고 체인이송 컨베어로 롤러를 일정간격으로 배열하였고 롤러가 이송과 함께 자전하도록 스포 로켓을 별도설치, 콘트롤러를 설치하여 반전을 원활하도록 하였으며, 동력원은 공급 속도를 조절하도록 속도조절 변속모터를 사용하였다.

3) 과일의 반전상태를 정확히 분석하기위하여 영상입력센서를 롤러 상부에 설치하고 과일의 이송반전상태를 영상으로 획득할 수 있도록 하였으며 이송 스크류가 촬영이 끝난 후 다시 원상태로 되돌아오도록 위치감지센서를 설치하였다.

다. 자동공급 및 자동정렬 시스템 성능시험

2004년산 사과를 사용하여 주속도별 자동공급, 정렬, 반전시험과 손상률을 조사하였다.

3. 과일 자동공급 및 농약제거 시스템 조합

위에서 제작한 과일자동 공급 및 정렬 시스템에 과산화수소 분사부, 자외선(UV) 조사부, 영상획득부를 조합하였으며 과산화수소 분사부의 노즐은 Air-Automining nozzle로 분사각도는 80°며 각도를 상하좌우 조절형이며 Air 자동교반장치를 장착 하였으며 자외선(UV)조사부는 수은자외선으로 램프의 용량은 3500W며 자외선 챔버의 온도를 낮추도록 덕트용 에어컨을 사용하였고 온도센서를 설치하여 온도를 측정하는 시스템을 설치하는 농약제거 시스템을 개발 하였다.

1) 사과의 기하학적 특성 구명

사과의 물성 등 특성을 측정하기 위하여 사과의 직경(장경, 단경), 높이를 기하학적 특성의 대표 값으로 설정하고 20개의 샘플을 추출하여 버어니어 캘리퍼스로 사과의 크기를 측정하였다.

2) 사과 자동공급 및 정렬장치 설계 및 원리개발

가) 요인시험장치 제작 및 시험

사과는 한 쌍의 원형봉 롤러에 의하여 이송되며 공급부에서 사과를 공급하면 원형봉 위에 공급된 사과는 1열로 정렬한다. 자전 이송롤러 위에 있는 사과는 어떤 자세로 공급되어도 놓인 자세에 관계없이 일정하게 정렬 이송되며 360°로 반전하며 이송된다.

반전이송시험은 이송롤러의 주속도 3수준으로 사과가 한 바퀴 자전 반전하는 이송거리를 측정하였다. 노즐분무장치의 성능시험을 위해 fine fullcone nozzle의 분무각도를 80도, 노즐압력을 4kg/cm², 20ℓ 용 압력탱크, AIR 자동기관 장치를 각각 이용하였다. 그리고 과일이 일렬로 이송 시 물의 도포정도를 알아보기 위하여 롤러 주속도는 3수준 공기압은 2수준으로 설정하고 물의 도포정도를 실험하였다.

나) 과일 자동공급 및 정렬시스템 설계 제작

요인 시험결과를 토대로 사과와 자두의 자동 공급부와 자동정렬 시스템을 설계하였다.

제 3 절 과실류 멸균 및 저장성 증대 연구 수행 내용

1. UV AOP 과실류 저장성 증대 실험

UV AOP 처리장치를 적용하여 농산물에 존재할 수 있는 병원성 미생물 및 식품의 부패를 유발하는 부패균의 살균 효능을 검증했다. 또한 잔류 농약의 독성에 의한 미생물 활성 저해 정도를 실험하고, 식품 발효에 관여하는 미생물과 효소 등에 관한 연구를 수행함으로써, 고도산화처리(AOP) 장치를 적용하여 잔류농약을 처리한 농산물의 안전성을 위한 농약 제거 및 저장성을 위한 검증을 했다.

UV AOP 처리를 통한 세균의 inactivation 검증하기 위하여, AOP 산화처리를 수행한 농산물과 처리를 하지 않은 농산물의 병원성 세균 측정 결과를 비교 분석함으로써 AOP 산화처리에 따른 병원성 미생물의 살균력을 검증하였다.

그리고 살균에 따른 부패 억제 효과 실험을 위해서 AOP 산화처리를 수행한 농산물과 같은 종류의 농산물을 대조구로 설정하여 AOP 산화처리를 수행한 농산물과 AOP 산화처리를 하지 않은 농산물을 동일한 조건에서 보관하여 각각의 부패 진행정도를 비교한다.

발병 종류 비교, 증상 비교, 부패 진행정도 비교등의 항목을 시준으로 비교 작업을 통해 AOP 산화처리에 의한 부패 억제 작용을 검증하였다.

2. 농약 분해효율 및 최적인자 도출 실험

UV AOP 처리기술의 살균 뿐 만 아니라 농약제거 시스템의 적용가능 성을 평가하기 위해서 난분해성 유기화합물 중에서 농약 성분 중 구조별로 가장 많이 사용되고 있는 농약을 Target Compound로 선정하여 수중에서 각 성분을 포함하고 있는 폐수를 H₂O₂/UV공정을 적용하여 광산화 반응 시 산화제로 사용된 H₂O₂이외에 옥살산염을 적용하여 최적 주입농도, 온도와 pH변화에 따른 분해효율을 비교 검토함으로써 적용가능성 및 최적 운전조건을 도출하고자 하였다.

가. Target compound(Chlorothalonil, Atrazine)물질의 선정

본 연구의 시료로 사용된 Target compound는 유기 염소계 화합물질인 Chlorothalonil과 트리아진계 화합물질인 Atrazine을 선정하여 실험을 하였다.

Chlorothalonil은 EPA에서 내분비계 장애 추정물질로 지정되어있는 물질로서 광범위적으로 오래 사용된 살균제중 하나의 물질이다. 또한 Atrazine은 세계생태보전기금(WWF)에서 지정된 내분비계 장애물질로 선정되어 있는 물질이다.

두 물질 모두 EPA에서 암을 유발할 수 있는 물질로 분류하고 있다. 각 물질에 대한 일반적인 특성 및 구조는 Table 1과 Figure 1에 나타낸 것과 같다.

Chlorothalonil은 유기염소계 살균제로서 농업과학기술원에서 내린 위해성 농약 등록보류 17품목중 발암성(5)종 물질로 분류가 되어있으며 어독성 1급이므로 살포된 농약이 양어장, 저수지, 상수취수원, 해역등 바람에 날려 들어가거나 빗물에 씻겨 직접흘러 들어갈 우려가 있는 지역에서는 사용이 금지되어 있다.

Chlorothalonil이 인간에게 미치는 유해영향은 노출경로에 따라 흡입, 섭취와 눈 및 피부에 접촉하고 각종 증상은 시간이 경과한 후에 나타나며 눈 및 위장관에 강한 자극을 유발하며 피부염이나 광감작을 일으킬 수 있다.

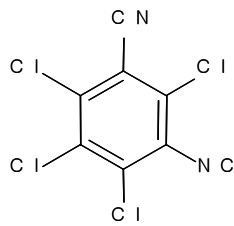
또한 수생이나 생태계에 미치는 영향은 Rainbow trout(담수, LC₅₀)가 76 μ g/L/96hr이고, Ictalurus punctatus(담수, LC₅₀)은 52 μ g/L/96hr이다. 토양에 누출되면 가수분해와 생분해를 통해 제거되며 일부는 건토표면에서 고아분해가 일어난다.

대기에 누출되면 증기상과 입자상으로 존재하며 증기상은 광화학적으로 생성된 히드록실라디칼과 매우 서서히 반응하여 분해되며(반감기:7년) 일부는 광분해를 통해 제거되고 입자상은 건식퇴적을 통해 제거된다.

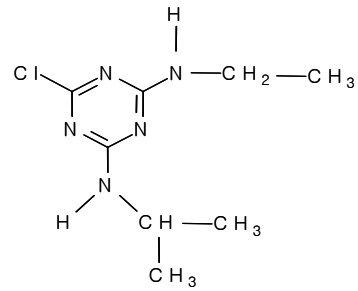
수계에 누출되면 빠르게 생분해되며 휘발과 가수분해를 통한 제거도 일어나지만 수생생물의 체내에도 다량 농축되며(BCF: 820) 침전물이나 부유물에 흡착된다. 비가역적인 영향을 미칠 가능성이 있으며 수생생물에 매우 유독한 물질이다.

표 5. The characteristics of target compound

	유기염소계	트리아진계
Common Name	Chlorothalonil	Atrazine
Chemical Name	Tetrachloro- isophthalonitrile	2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3, 5-triazine
Chemical Formula	C ₈ Cl ₄ N ₂	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Molecular Weight	265.92	215.69
Water Solubility	0.6mg/L at 25°C	33mg/L at 25°C
Melting Point	250~251°C	176°C



(a) Chlorothalonil



(b) Atrazine

그림 1. Structure of Target compound.

Atrazine은 오늘날 지상에서 가장 많이 사용되고 있는 잡초 제거제로도 유명하다. 화학명은 2-Chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1, 3, 5-triazine이다.

Atrazine의 Kow값은 약 10³이기 때문에 큰 문제를 일으키지 않는다 할지라도 생체내의 농축이 일어나 영향을 끼친다. 또한 주로 콩 및 옥수수농장에서 잡초를 제거하기 위해 매년 대략 2,700만톤이 미국 전역에 살포되고 있다.¹⁾ 아직 국내에서는 사용량이 정확한 집계는 되지 않았지만 국내 전역에서 사용되는 제초제의 총 사용량은 5,000톤이 넘는다는 보고가 있었으며 그 사용량은 점차 증가 추세에 있다고 한다.

이 물질은 매우 유독한 물질($LOD_{50} : 1,870\text{mg/kg}$)이라 생각되지는 않지만 높은 농도로 노출된 농부나 기타 사람들의 건강에 대한 임신통계에 따르면 높은 암발생률, 기형아 출산률과의 뚜렷한 관계가 나타나고 있다. 또한 이 농약을 2온스만 마시면 건강한 성인이 치사하며 체내에서 유전자변이를 초래할 수도 있다.

동물 실험에서는 동물의 간, 심장 그리고 신장의 기능을 파괴하는 것으로 나타났으며 무엇보다도 심각한 것은 이 화학물질이 호르몬의 변화를 초래해 유방이나 자궁에서 호르몬을 방해하여 그 부분의 암세포의 급속한 증가를 보인다는 것이다.

잔류허용농도는 WHO에서 0.002ppm, 미국에서는 0.003ppm으로 규정하고 있으며 국내 잔류허용농도는 1999년 10월 서울특별시 수질감시 추가 10개 항목중 1개로 지정되어 0.002ppm으로 규정이 되어있다.

나. 광산화 반응 시 H_2O_2 와 옥살산염 농도 변화에 의한 분해효율을 비교하여 적정 주입 농도 도출

본 산화공정에서 H_2O_2 는 자체적으로도 강한 산화력을 가지고 있으며, AOP공정에서 광산화시 1몰의 H_2O_2 에 대해서 2몰의 OH radical이 생성된다. 또한 H_2O_2 는 과량 존재할 경우 오히려 OH radical을 소모시키는 scavenger로 작용을 하므로 UV/ H_2O_2 산화에 의한 물질에 대한 제거효율을 관찰하여 H_2O_2 의 최적 주입량을 결정하였다. 또한 일반적으로 Fenton 산화공정에서 촉진제로 사용되어지는 옥살산염을 적용하여 옥살산염의 분해 시 유기 radical에 의한 분해효율을 비교함으로써 H_2O_2 이외의 산화제로서의 사용가능 유·무를 판단하고자 분해효율을 보았다. 옥살산염의 농도 또한 UV 산화시 물질에 대한 제거효율을 관찰함으로써 최적 주입량을 결정하였다.

다. 광산화 반응의 영향인자 고려하여 최적의 운전조건 도출

촉진제로 사용된 옥살산염에 의한 유기 radical 반응에 분해가 이루어짐에 따라 옥살산염과 분자구조가 유사한 지방산을 선택하여 분자구조 변화 따른 분해효율에 미치는 특성을 평가하였다.

그리고 UV/ H_2O_2 공정에서 온도변화에 따라서 광산화 반응에 영향이 있을 것

으로 판단하여 온도변화에 따른 분해 특성을 비교하였으며 H₂O₂ 및 옥살산염에 첨가 시 pH 변화에 대해서도 OH radical의 생성반응 및 소모반응에 영향을 미칠 것으로 판단되므로 광산화 반응시 최적 pH 조건을 도출하였다.

3. 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명

본 연구에서는 Atrazin을 UV에 의한 광분해(H₂O₂/UV)로부터 강력한 사화제인 OH radical을 발생시키는 광화학적 유도산화(Photolytic induced oxidation)(6)(7)(8)(9)와 UV의 광 에너지를 이용하는 직접 광분해(Direct photolysis)를 시킴으로서 나타나는 반응의 특성을 살펴보고 기존의 연구와 비교하여 Atrazin의 분해 mechanism을 규명해 보았다.

가. 광산화 반응 시 나타나는 분해 특성 및 생성되는 분해산물의 연구

본 연구에서는 Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂에서 나타나는 잔류 농도 및 분해 물질의 생성을 확인하기 위하여 HPLC 및 Triple Quadrupole LC/MS를 이용하여 분석하였다.

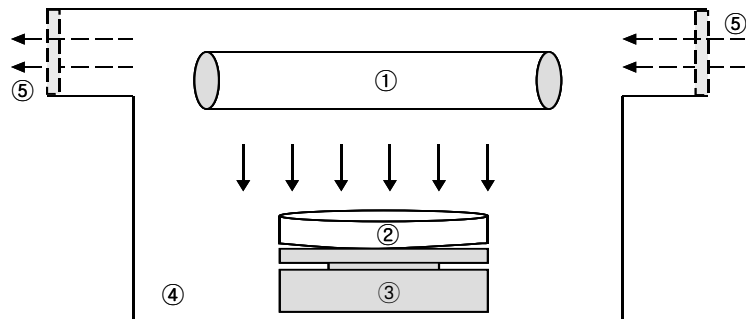
나. 광산화에 의한 Mechanism 규명

본 연구에서는 Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에서 나타난 LC/MS에 의해 확인된 Atrazin의 분해산물들도 동일한 방법으로 분해 특성을 살펴봄으로써 Atrazin의 분해 Mechanism 규명하고자 하였다.

4. 실험 방법 및 장치

가. 실험장치

- 1) UV AOP 과실류 저장성 증대 실험



- ① UV Lamp ③ Mixing reactor
 ② Reactor ④ Oxidation reactor ⑤ Cooling system

그림 2. Schematic diagram of photo-oxidation reactor.

본 연구에서 사용된 광산화 반응기는 그림 2와 같다. 반응기는 가로 50cm × 세로 40cm × 높이 30cm 규격인 직사각형의 구조로 제작을 하였다. 반응장치 상단부에 UV Lamp를 설치하였으며 좌우로는 환기장치(Cooling system)를 장착하여 Lamp의 발열로 인한 내부온도 상승을 방지하여 항상 상온이 유지될 수 있도록 하였다. 본 연구에 대한 기초실험으로서 살균력 증대 및 멸균처리인자의 가장 효과적인 파장을 선택하기 위하여 각 파장별로 UV Lamp의 세기를 측정하기 위한 광량 측정 실험을 실시하였다. 광량측정은 UV Intensity Actinometry Method를 이용하여 A bend(주파장 350nm), B bend(주파장 305nm), C bend(주파장 254nm)의 각기 다른 파장을 지닌 UV Lamp 3종류의 자외선의 세기를 측정하였다. 각 파장별로 UV Lamp의 세기를 측정하기 위한 광량 측정 실험결과로 도출된 C bend(주파장 254nm)를 각각 이용하였으며, Lamp의 출력은 15W ((주)한성자외선-TLD 15W/05, G15T8E, TUV 15W)를 사용하였다.

각 Target compound물질은 UV Lamp에 의한 광량과 효과적으로 접촉할 수 있게 하기 위해서 Lamp와 가깝게 위치를 시켜서 실험을 하였으며 시료 내부에서의 균일한 농도를 유지하기 위해 교반장치를 사용하여 sampling을 하였다.

2) 농약 분해효율 및 최적인자도출 실험

본 연구에서 사용된 광산화 반응기 및 UV Lamp의 파장은 과실류 저장성 증대 연구에서 도출된 내용을 참고하여 실험이 진행되었다.

3) 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명

본 연구에서 사용된 광산화 반응기 및 UV Lamp의 파장은 과실류 저장성 증대 연구 및 농약 분해효율 및 최적인자도출 연구에서 도출된 내용을 참고하여 실험이 진행되었다.

나. 실험방법

1) 과실류 저장성 증대 실험

본 연구에서 사용된 과일 및 채소류는 파프리카, 사과, 복숭아 그리고 자두의 4가지를 선정하였다.

본 연구에 대한 기초실험으로서 살균력 증대 및 멸균처리인자의 가장 효과적인 파장을 선택하기 위하여 각 파장별로 UV Lamp의 세기를 측정하기 위한 광량 측정 실험을 실시하였다. 광량측정은 UV Intensity Actinometry Method를 이용하여 350nm, 305nm, 254nm 의 각기 다른 파장을 지닌 UV Lamp 3종류의 자외선의 세기를 측정하였다.

균수 측정 실험은 실험구와 대조구를 각각 멸균된 용기에 담고 멸균한 증류수 100ml씩을 넣어 blender로 완전히 균질화 시켜 실시하였다.

균질화 시킨 시료를 일정량 취하여 원심분리(13000rpm, 10sec)한 후 일정량의 상등액(100 μ m)씩 취하여 배지에 접종하였다. 이 때 사용된 배지는 fungi를 제외한 일반세균 측정용으로는 범용적으로 사용 가능한 PCA(Plate count agar)를 사용하였으며, fungi 측정용으로 선택배지인 ARGDA(Aureomycin rose bengal glucose peptone agar)를 사용하였다.

각 배지는 일정한 온도 및 습도를 유지할 수 있는 항온 항습실에서 실험을 수행하였으며, 다른 미생물에 의한 오염을 최대한 배제하였다.

PCA배지는 35 $^{\circ}$ C에서 2~3일간 배양하고, ARGDA배지도 역시 35 $^{\circ}$ C에서 5일간 배양시킨 후 각 배지의 균수를 측정하였다.

배지의 조성은 표6, 표7에 각각 나타내었다.

표 6. Plate count agar(PCA)

Compounds	Concentration(g/L)
Tryptone	5.0
Yeast extract	2.5
Glucose	1.0
Agar	15.0
D.W	1L

표 7. Aureomycin rose bengal glucose peptone agar(ARGDA)

Compounds	Concentration(g/L)	Compounds	Concentration
Glucose	10.0	Aureomycin hydrochloride	70.0mg
Peptone	5.0	D.W	200ml
KH ₂ PO ₄	1.0		
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5		
Rose bengal	0.035		
Agar	20.0		
D.W	800ml		
800ml + 200ml => 1L			

2) 농약 분해효율 및 최적인자도출 실험

본 실험은 우리나라에서 가장 보편적으로 많이 사용되고 있는 물질을 선정하여 그 대상물질로 하여 각 물질별로 수중에 존재시켜 시료를 약 7cm의 반응조에 반응기 내부에서 UV를 조사시키는 방법으로 진행하였다.

실험은 UV Lamp의 파장에 따른 광량변화 측정, UV 조사없이 자연상태에서의 분해효율을 알아보기 위한 자체 분해효율조사, UV 단독 조사에 따른 각 물질

에 대한 분해효율 조사, UV/H₂O₂산화를 이용한 H₂O₂의 최적 주입량 결정, UV/옥살산염 공정에서의 옥살산염의 최적 주입량 결정, pH 변화와 온도변화에 따른 분해효율 조사 및 산화제로 사용된 H₂O₂와 옥살산염의 최적 농도 주입 시 각 물질에 따른 분해효율 비교하여 수중에 존재하는 난분해성 유기물질(농약)을 제거하기 위한 UV/H₂O₂/Oxalate 공정의 최적 운전조건을 도출하고자 하였다. 또한 옥살산염과 유사한 구조를 가지는 지방산을 선택하여 지방산의 구조변화에 따른 분해효율을 비교하고자 하였다.

3) 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명

9.6ppm atrazin을 UV 254nm 파장에서 실험이 진행되었다. 실험은 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 실험으로 나누어 시간에 따른 분해 특성을 살펴보았다. 그리고 LC/MS에 의해 확인된 Atrazin의 분해산물들도 동일한 방법으로 분해 특성을 살펴봄으로써 Atrazin의 분해 mechanism을 규명하였다.

본 실험에서 사용한 시약은 표8과 같고, UV광분해에 촉진제로 사용되는 H₂O₂는 Samchum Chemical, extra pure 시약을 사용하였다.

본 실험에서 사용한 H₂O₂ 최적 주입량 및 적정 Column 선택은 과실류 저장성 증대 연구 및 농약 분해효율 및 최적인자도출 연구에서 도출된 내용을 참고하여 실험하였다.

표 8. Reagent which is used Degradation of Atrazin by UV or UV/H₂O₂,

common name	chemical name	abbreviation	CAS number	purchase
atrazin	2-chloride-4-ethylamino-6-isopropylamino s-triazin	CIET (C ₈ H ₁₄ ClN ₅)	1912-24-9	Dr Ehrenstorfer
hydroxy atrazin	2-hydroxy-4-ethylamino-6-isopropylamino s-triazin	OIET (C ₈ H ₁₅ N ₅ O)	2163-68-0	SUPELCO
deisopropyl atrazin	2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino s-triazin	OIAT (C ₆ H ₁₁ N ₅ O)	19988-24-0	Sigma-Aldrich
ammeline	2-hydroxy-4,6-diamino-s-triazin	OAAT (C ₃ H ₅ N ₅ O)	645-92-1	Sigma-Aldrich
deethyldeisopropylatrazin	2-chloride-4,6-diamino-s-triazin	CAAT (C ₃ H ₄ N ₅ Cl)	3397-62-4	Sigma-Aldrich

다. 분석방법

1) UV AOP 과실류 저장성 증대 실험

저장성실험은 대상 과일 및 채소류의 외형과 무게변화로 판단하였다. 외형과 형태가 비슷한 살균 처리하지 않은 대조군과 처리한 실험군으로 나누어 5일단위로 파프리카의 무게를 측정하였으며, 외형은 사진으로 촬영하여 육안으로 비교하여 분석하였다.

2) 농약 분해효율 및 최적인자도출 실험

수중에 존재하는 Chlorothalonil과 Atrazine의 분해에 따른 농도는 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)를 이용하여 분석하였다. HPLC의 운전조건은 표9에 나타내었으며 분석을 위해 각 물질에 맞는 적정 Column 및 파장을 사용하였으며, 이동상으로 Chlorothalonil의 경우에는 methanol 70%을 이용하였으며 Atrazine의 경우에는 Acetonitrile 60%를 사용하였다. 각 시료는 교반기를 사용하여 수중에서의 일정 농도로 유지시켜 sampling 시간에 따라 20 μ l를 분취하여 분석하였다.

표 9. Chromatographic condition HPLC analysis

Target compound	Chlorothalonil	Atrazine
Column	Waters PAH C18 4.6×150mm	Waters XTerra™ 18 ^{3.5μm} 3.0 ×150mm
Mobile Phase	Methanol 70%	Acetonitrile 60%
Flow rate	1.0ml/min	0.3ml / min
Injection volume	20 μ l	20 μ l
UV detector	254nm	222nm

라. 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명

1) HPLC 및 Triple Quadrupole LC/MS분석

Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에 의한 잔류 농도 및 분해물질의 생성을 확인하기 위하여 HPLC 및 Triple Quadrupole LC/MS를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 표10과 같다.

Triple Quadrupole LC/MS분석에서 HPLC의 분석조건은 농약 분해효율 및 최적인자도출 실험에서 도출된 분석조건으로 실험하였으나, 분해산물의 분리도를 높이기 위해 Mobile Phase에서 Acetonirile의 비율을 20% 줄이고, 물의 비중을 높여 실험하였다. 시료는 교반기를 사용하여 수중에서의 일정 농도로 유지시켜 sampling 시간에 따라 20 μ l를 분취하여 분석하였다. 또한 Atrazin으로부터 Dechlorination을 측정하기 위하여 Metrosep C2 150 Column을 이용하여 IC로 분석하였다.

표 10. Chromatographic condition HPLC 및 Triple Quadrupole LC/MS analysis

Target compound	Atrazine
Column	Waters XTerra™ 18 ^{3.5μm} 3.0 ×150mm
Mobile Phase	Acetonirile 20%
Flow rate	0.3ml / min
Injection volume	20 μ l
UV detector	222nm
Ionization	ESI mode
Capillary	3.8 KVolts
Cone	30 Volts
entrance	50 Volts
exit	50 Volts
Source Block Temp.	70°C
Desolvation	200°C

2) 실험방법

본 연구에서 사용된 과일 및 채소류는 파프리카, 사과, 복숭아 그리고 자두의 4가지를 선정하였다. 본 연구에 대한 기초실험으로서 살균력 증대 및 멸균처리인자의 가장 효과적인 파장을 선택하기 위하여 각 파장별로 UV Lamp의 세기를 측정하기 위한 광량 측정 실험을 실시하였다. 광량측정은 UV Intensity Actinometry Method를 이용하여 350nm, 305nm, 254nm 의 각기 다른 파장을 지닌 UV Lamp 3종류의 자외선의 세기를 측정하였다. 균수 측정 실험은 실험구와 대조구를 각각 멸균된 용기에 담고 멸균한 증류수 100ml씩을 넣어 blender로 완전히 균질화 시켜 실시하였다. 균질화 시킨 시료를 일정량 취하여 원심분리(13000rpm, 10sec)한 후 일정량의 상등액(100 μ m)씩 취하여 배지에 접종하였다. 이 때 사용된 배지는 fungi를 제외한 일반세균 측정용으로는 범용적으로 사용 가능한 PCA(Plate count agar)를 사용하였으며, fungi 측정용으로 선택배지인 ARGDA(Aureomycin rose bengal glucose peptone agar)를 사용하였다.

각 배지는 일정한 온도 및 습도를 유지할 수 있는 항온항습실에서 실험을 수행하였으며, 다른 미생물에 의한 오염을 최대한 배제하였다.

PCA배지는 35 $^{\circ}$ C에서 2~3일간 배양하고, ARGDA배지도 역시 35 $^{\circ}$ C에서 5일간 배양시킨 후 각 배지의 균수를 측정하였다. 배지의 조성은 표11, 표12에 각각 나타내었다.

표 11. Plate count agar(PCA)

Compounds	Concentration(g/L)
Tryptone	5.0
Yeast extract	2.5
Glucose	1.0
Agar	15.0
D.W	1L

표 12. Aureomycin rose bengal glucose peptone agar(ARGDA)

Compounds	Concentration(g/L)	Compounds	Concentration
Glucose	10.0	Aureomycin hydrochloride	70.0mg
Peptone	5.0	D.W	200ml
KH ₂ PO ₄	1.0		
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.5		
Rose bengal	0.035		
Agar	20.0		
D.W	800ml		
800ml + 200ml => 1L			

저장성실험은 대상 과일 및 채소류의 외형과 무게변화로 판단하였다.

외형과 형태가 비슷한 살균 처리하지 않은 대조군과 처리한 실험군으로 나누어 5일단위로 파프리카의 무게를 측정하였으며, 외형은 사진으로 촬영하여 육안으로 비교하였다.

제 4 절 과일의 형질변화 및 식품안정성 연구 수행내용

1. 사과외 표면처리 방법에 따른 품질특성 분석

가. 표면처리 조건

1) 재료사과

2004년 9월 경북 영주지역에서 수확한 아오리 품종으로서 과피의 색상이 완전히 착색되지 않은 선명한 녹색이며 한 개당 평균무게는 256g이었으며 평균크기는 75(종축), 82(단축) mm이었다. 시료는 외관이 건전하고 평균무게와 크기에 가까운 사과만을 선별하여 사용하였다.

가) 실험처리 및 실험구 배치

(1) 사과 표면처리

본 연구에서 개발된 잔류농약 제거시스템을 이용하여 사과를 표면처리 하였다. 처리조건은 과산화수소 처리량을 1,100 ppm으로 하였으며, 모두 3개를 설치한 UV 조사램프의 빛의 강도는 각각 2,900 mJ/cm², 과원에서 피사체까지의 높이는 30 cm로 고정하였고, 실험처리의 변수로써 롤러 콘베어의 회전속도를 달리하여 UV광원을 통과하는 사과의 잔류시간을 1, 2, 3분이 되도록 조정하였으며 사과의 전 표면이 UV 조사 광원에 노출될 수 있도록 롤러 콘베어 구조를 특수 설계하였다.

(2) 포장

잔류농약 제거시스템의 출구에서 처리되어 나오는 사과를 식품포장용 ZiplocTM봉지(LDPE/LLDPE, Thai Griptech co., Ltd, Thailand; 크기 30×27 cm)에 2차 오염을 최대한으로 방지하면서 봉지 당 4개씩 담아 봉합하였다. 미생물조사용 사과는 기포장된 형태 그대로, 일반 이화학적품질 분석을 위한 사과는 저장 중 호흡에 따라 발생하는 응축수증기로 인한 표면손상을 방지하기 수분통과가 용이한 서류보관용 소포장 지대(크기 24.5×33.0 cm)에 2개씩 옮겨 담아 저장하였다.

(3) 저장

온도 10℃, 상대습도(relative humidity) 75%로 조정된 냉장실(KMC 1302L, 비전과학) 하단에 포장된 사과를 고르게 배치하였다.

(4) 저장상태 기록

온도측정용 온습도계(HygrologTM-D, Rotronic AG, Switzerland)를 설치하여 자료 수집 장치를 이용하여 저장기간 중 온도와 상대습도를 측정하였다.

2) 시료채취

저장기간 중 1주일 간격으로 각각의 포장에서 시료를 채취하여 실험구 별로 혼합한 후 아래와 같은 항목에 걸쳐 분석하였다.

나. 품질특성 분석

1) 이화학적 특성

가) 중량

전자식저울(CAS computing scale, (주) 카스)을 사용하여 무게를 측정하여 초기중량을 기준으로 저장 후 중량을 측정하여 얻은 중량손실을 백분율로 나타내었

다.

나) 색도

사과의 외관색도는 색도계(CR-300, Minolta, Japan)를 사용하여 측정하였으며 측정 전 white calibration plate를 사용하여 L=95.86, a=-0.07, b=2.02로 보정시켰다. 이때 L 값은 100=perfect white, 0=black, a값은 +=redness, -=greenness 그리고 b값은 +=yellowness, -=blueness을 나타내며 사과 한 개당 각각 3회씩 측정하여 평균치를 구하였다.

다) 기계적 조직감

Texture Analyzer(TA-XT2, Stable micro system Ltd., England)에 부착된 probe를 사용하여 사과껍질(P/5, 5 mm dia. cylindrical probe) 및 과육(P/0.5S, 12.5 mm dia. spherical probe)의 경도, 그리고 사과로 제조한 잼의 표면경도 및 부착성(adhesiveness) (P/0.5S, 12.5 mm dia. cylindrical probe)을 측정하였다. 이때 모든 시료 공히 crosshead speed 10 mm/sec, distance 5 mm로 하였다. 과피의 강도측정은 cylindrical probe가 사과의 중심을 향하여 횡축방향으로 수직으로 이동할 수 있도록 사과의 방향을 고정시키고 probe가 껍질을 관통할 때 받는 조직의 저항감을 g으로 나타내었다. 과육측정은 사과를 종축 방향으로 1/2 절단한 다음 절단면 상의 중간위치 원상의 3부분에 대해 spherical probe를 수직으로 5 mm 깊이까지 눌렀을 때 받는 힘의 크기를 나타내었다.

라) 가용성 고형분(°Brix)

껍질을 포함한 사과를 원심분리를 이용한 착즙기(Professional juice extractor, Waring Co., USA)를 사용하여 얻어진 사과즙을 Whatman #2 여과지를 거쳐 이물질 제거 후 용액 중에 용해된 고형분의 양을 Abbe Refractometer (Number 106 Improved Advanced Model, Shubuya Optical co.,Japan)로 상온에서 측정하여 °Brix로 나타내었다.

마) pH

사과즙을 실온에서 pH meter(model 900-9050, Precisa Co., Switzerland)로 측정하였다.

사) 총산도

사과즙 1 mL를 0.1N NaOH 용액으로 phenolphthalein 변색점인 pH 8.3 까지 중화적정 하는데 소요된 0.1N NaOH의 소비 mL를 lactic acid 함량으로 환산하여 총산(% , w/v)으로 표시하였다.

* 총산(%) = $A \times f \times F \times 10$

* a = 0.1N NaOH 용액의 소비 mL

* f = 0.1N NaOH 용액의 농도 factor

* F = 0.1N NaOH 용액의 1 mL에 해당하는 유기산 계수 (lactic acid의 경우 0.009)

2) 가공적성 분석

가) 사과젤리의 제조

사과즙 무게의 50%에 해당하는 설탕과 0.1%(w/v) 펙틴을 넣고 프로펠러 교반기(Ing Buro CAT, Zipper GmbH, Germany)를 사용하여 잘 저어주면서(250 rpm) 전기 hot plate(동양매직 Co.) 위에서 가열('강' 눈금)을 계속하면서 수분을 증발시켜 농축액의 온도가 104℃에 도달하면 가열을 멈추고 정치하여 gel을 형성시켰다.

나) 사과젤리의 기계적 조직특성 측정

50 mL의 비커에 담겨진 젤리를 실온에서 Texture Analyzer에 부착된 cylinder probe(25 mm, diameter)를 사용하여 compression test를 실시하였다. 이 때 crosshead speed 10 mm/sec, distance 5 mm로 하였으며 force-distance 곡선에서 중심선 위에 나타난 커브 면적을 경도(hardness), 아랫부분 면적을 부착(adhesiveness)으로 나타내었다.

3) 미생물학적 특성분석

가) 총균수

총호기성균(aerobic mesophilic bacteria)은 무균적으로 일정한 넓이(3 cm², 약 0.1g)의 사과의 표면 부분을 취하여 0.85% saline으로 단계 희석한 후 1 mL씩 멸균 페트리접시에 무균적으로 배치하였다. 가압살균 후 균지 않은 상태로 냉각한 총균수 배지(Plate Count Agar, Difco Lab., USA) 약 15 mL를 무균적으로 분주하여 고르게 섞은 다음 30±1℃에서 48시간 배양하여 1평판 당 30~300개의 집락을 생성한 평판을 선택하여 colony 수를 측정(SPC, standard plate count)하여 colony forming

unit(CFU/mL)로 표시하였다.

나) 효모, 곰팡이수

총균수 및 대장균수 측정을 위해 희석한 시료 1mL를 10% lactic acid로 pH를 3.5로 조정된 potato dextrose agar(Difco Lab.)에 접종(pour plate method)한 다음 30±1℃에서 140시간 배양하여 1평판 당 30~300개의 집락을 생성한 평판을 선택하여 colony 수를 측정하여 colony forming unit(CFU/0.1g)으로 표시하였다. 모든 균수 측정은 3반복하여 평균치를 얻었다.

다) 대장균균수

총균수 측정을 위해 채취한 시료희석액을 10% tartaric acid로 acidify시킨 대장균균수용 배지(Desoxycholate lactose agar, Difco Lab.) 약 15 mL에 무균적으로 접종(pour plate method)하여 고루 섞은 다음 35±1℃에서 5일간 배양하여 1평판 당 30~3007R의 집락을 생성한 평판을 선택하여 colony 수를 측정하여 colony forming unit(CFU/0.1g)으로 표시하였다.

4 장 연구개발 수행결과 및 고찰

제 1 절 과실류의 잔류농약제거 가공시스템 기술개발 결과

1. 잔류농약제거 시스템 영향인자 규명

가. UV램프 파장에 따른 제거율 시험

1) 자외선의 분류

본 실험은 UV램프 파장에 따른 광량 변화와 거리에 따른 온도상승, 농약의 제거효율의 상관관계를 밝힘이 목적이다.

자외선은 파장의 길이와 용도에 따라서 여러 가지로 분류되어지며 일반적인 특성을 살펴보면 다음과 같다. 파장이 짧을수록 에너지는 강하고 침투력이 약하며, 가시광선보다 단위에너지가 매우 높으므로 세균의 살균효과가 높다. 또 화학반응을 일으켜 새로운 물질을 합성할 수 있으며 가장 에너지가 센 자외선은 공기 중의 산소를 오존으로 치환할 수 있을 만큼 에너지가 강하다. 자외선은 일반적으로 파장에 따라서 UV-A, UV-B, UV-C로 분류되며 보라색을 기준으로 가까이 있는 것은 근자외선, 멀리 있는 것은 원자외선, 그 중간에 있는 것을 중자외선이라고 분류하기도 하며 종류별 특징 및 방사되는 각 파장에 따른 명칭, 효과 등을 아래의 표로 기술하고자 한다.

표 13. UV 종류별 특징

파 장 Wave Length(nm)	명칭 및 효과
184.9	오존발생선
253.7	살균선
296.7	홍반선
365.0	블랙라이트
403.0	경화선(보라)

표 14. UV 파장에 따른 명칭, 효과

종류(Terms)	파장 Wave length(nm)	단위에너지 Energy Level	침투력 Permeability
UV-A	315 ~ 420	약 함	강함
UV-B	280 ~ 315	중 간	중간
UV-C	180 ~ 280	강 함	약함

2) 연구에 사용된 램프의 사양

본 연구에서는 고압수은램프와 저압오존램프를 적용하여 잔류농약제거 인자들을 생성하였으며 실험에 사용된 램프의 사양에 대하여 밑의 표에 도식화하였다.

주 파 장	365 nm
와 트(W)	40, 60, 80
발 광 장	11 cm
전 장	23 cm

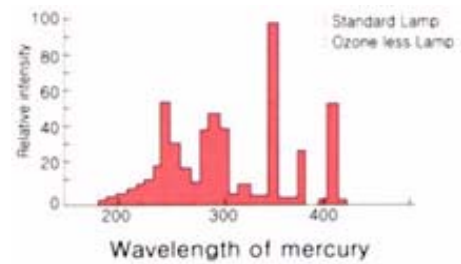


그림 3. 고압수은램프의 사양 및 스펙트럼 영역

표 15. 저압오존램프의 사양

주 파 장	253nm + 187nm	오존선과 살균선을 주파장으로 함
와 트(W)	50W	-
발 광 장	70cm	-
조 사 량	11.1 mw/cm ²	표면에서 측정시의 조사량 기준
	6 ~ 7 mw/cm ²	거리(약 5cm) 간격을 두었을 때 기준

3) 램프선정을 위한 실험방법

본 실험방법은 고압수은램프 vs 저압오존램프의 적용성에 따른 시스템 적용기법을 위한 선택성에 목적이 있는 실험 방법이다.

가) 냉각장치가 완비된 고압수은램프와 저압오존램프의 spec.을 확인하고 완전 발광될 때까지 20~30분 정도를 기다린다.

나) 고압수은램프의 온도상승 비교실험 시, 램프와 실험대상의 표면과의 거리를 확인하고 거리에 따른 광량(조사량)을 측정한다. 광량 측정에는 UV peak intensity(W/cm^2) 및 total UV energy($Joules/cm^2$) 측정이 가능한 UV Power Puck을 사용한다.

다) 거리가 a일때, 실험대상의 처리전 온도를 확인하고, 각각의 처리시간이 경과한 후의 온도를 확인하여 동일거리 상에서 처리시간의 경과에 따른 온도상승폭을 알아본다.

라) 거리가 b, c 일 때도 동일한 방법으로 각각의 거리에서 처리시간의 경과에 따른 온도상승폭을 확인한다.

마) 저압오존램프는 5cm 이내의 거리로 검체와 밀착하여 처리시간의 경과에 따른 온도변화를 확인한다.

사) 거리와 시간에 따른 잔류농약 제거효율 비교 실험은 온도상승 비교실험과 동일하게, 램프와의 거리를 측정하여 광량을 측정하고, 일정한 처리시간을 두고 처리한 후 G.C.로 분석하여 제거효율을 확인한다.

4) 램프선정을 위한 실험진행

가) UV램프에 의한 온도상승효과 비교실험

표 16. 실험에 사용된 고압수은램프 사양 및 실험조건

구 분	1차 실험조건	2차 실험조건	3차 실험조건
종 류	고압수은램프	고압수은램프	고압수은램프
주 파 장	365nm	365nm	365nm
와 트	80W/cm	80W/cm	80W/cm
발 광 장	11cm	11cm	11cm
전 장	23cm	23cm	23cm
실험조건	햇미러, 반사판, 콜드미러,급배기×	햇미러, 급·배기, 반사판, 콜드미러×	햇미러, 급·배기, 반사판, 콜드미러×

표 17. 실험에 사용된 저압수은램프 사양 및 사과 적용실험 결과

구 분	1차 실험조건	비 고
종 류	저압오존램프	
주 파 장	253nm + 187nm	오존선과 살균선을 주파장으로 함
와 트	50W	
발 광 장	70cm	
조 사 량	11.1mW/cm ² 6~7mW/cm ²	▷표면에서 측정하였을 때 조사량 ▷거리(약5cm)를 띄웠을 때 조사량

조사시간	조사거리	실험조건	조사량	조사전	조사후	온도상승	비 고
5min	5cm	급배기	6mW/cm ²	18.8℃	20.2℃	+1.4℃	

표 18. 고압수은램프 실험 사과외 표면 온도 변화 실험 결과

조사시간	조사거리	1차실험		2차실험		3차실험	
		온도상승	조사량	온도상승	조사량	온도상승	조사량
1min	15cm	+18.2℃	88mW/cm ²	-		-	
	20cm	-		+9℃	32mW/cm ²	+8.6℃	33mW/cm ²
	25cm	+5℃	38mW/cm ²	-		+4.4℃	21mW/cm ²
	30cm	-		-		+4.8℃	15mW/cm ²
2min	20cm	-		+11℃	32mW/cm ²	-	
3min	25cm	-		-		+13.4℃	32mW/cm ²
5min	25cm	+15.6℃	38mW/cm ²	-		-	
6min	20cm	-		+24℃	32mW/cm ²	-	

나) UV램프에 의한 농약 제거실험 비교

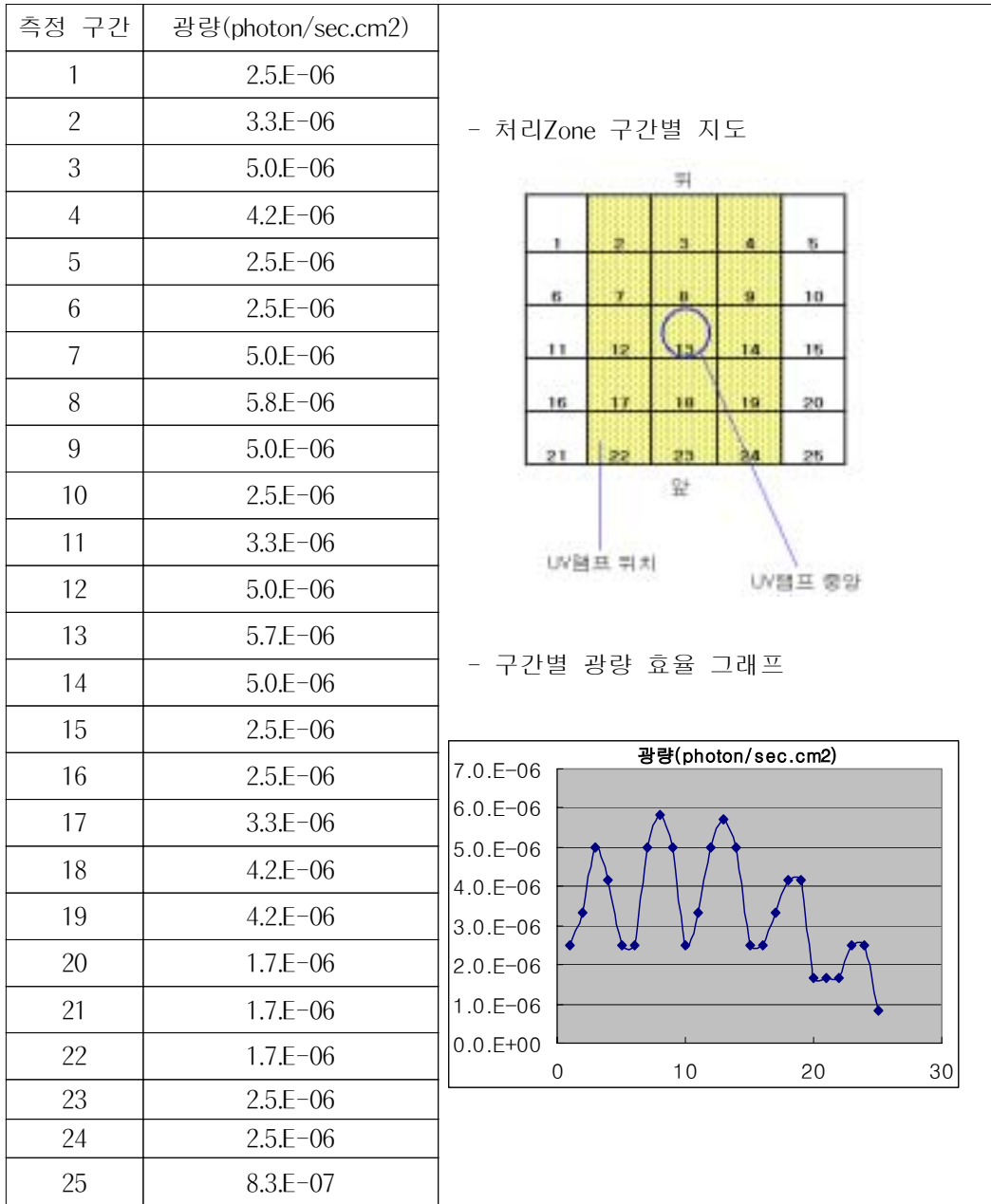
표 19. 조사시간과 거리에 따른 잔류농약제거효율 비교실험 결과

조사시간	조사거리	실험조건	분석방법	종류	제거율(%)	비 고
2 min	30cm	고압UV 램프	NPD	이피엔	85.2	
				다이아지논	75.1	
				프로시미돈	78.7	
"	5cm	저압오존 UV 램프	NPD	이피엔	37.0	
				다이아지논	27.7	
				프로시미돈	19.2	
"	30cm	고압UV 램프	PDD	클로로피리포스	88.3	
				클로로타로닐	65.7	
				트리플루미졸	78.2	
"	5cm	저압오존 UV 램프	PDD	클로로피리포스	70.0	
				클로로타로닐	16.3	
				트리플루미졸	58.3	

다) 조사위치에 따른 광량 측정

램프의 발산광에 대한 적용범위를 알기 위하여 처리 존을 25등분하여 각각에 발산되는 광량을 측정하여 램프 한 개당 적용 가능한 가용범위를 설정하기 위한 실험을 실행하였으며 밑의 표와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

표 20. 조사zone의 구간별 광량측정 결과



5) UV램프의 선정

위의 실험을 근거로 램프를 선정함에 있어 농약의 제거효율, 대상물질의 온도변화, 조사시간, 조사거리에 유념하여 UV램프의 선정은 주파장 영역이 365nm인 고압수은램프로 하였다.

6) 램프의 선정에 따른 시스템 설계인자 정립 및 제작

기초실험을 통하여 고압수은램프에 대한 실증적인 기술적 자료를 토대로 시스템적용 가능한 처리장치를 만들기 위하여 다음과 같은 사항을 고려 연구 추진.

가) 램프에서 발산하는 열을 제어하기 위한 급·배기 시스템 추가

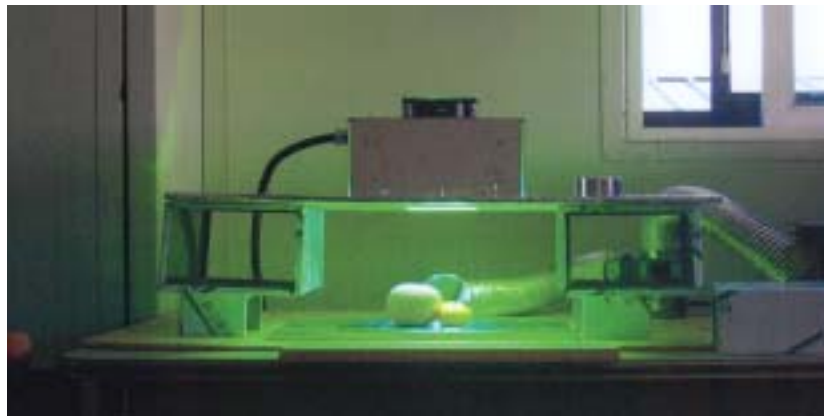
나) 적외선 파장을 흡수하고 자외선 파장을 선택적으로 반사하는 쿨드미러 시스템 추가

다) 자외선 파장을 흡수하고 적외선 파장을 선택적으로 반사하는 핫미러 시스템 추가

라) 위의 항목을 시스템에 추가하여 PILOT설비를 만들어 실험을 진행.

마) 밑의 그림3-3은 최적의 UV램프 시스템을 구축 TEST하는 모습임.

그림 4. UV램프 시스템 적용 실험(사과, 귤)



7) UV램프 시스템 적용 실험결과

UV 최적시스템에 대한 설비인자를 이용 실험 진행에 따른 실험결과를 기술하였다.

가) 고압램프 조사거리, 조사시간에 따른 과일(사과)의 온도변화, 표면변화, 광량 측정

- (1) 디지털 적산광도계를 이용 광량을 측정
- (2) 디지털 적외선온도계를 이용 과일(사과)의 온도변화 측정
- (3) 조사거리, 조사시간에 따른 과일(사과)의 표면변화 측정

표 21. UV lamp 거리에 따른 온도 및 광원의 변화

UV lamp 거리에 따른 온도 변화 및 광원측정(40w 사용)						
조사거리 (cm)	조사시간 (min)	초기온도 (℃)	반응온도 (℃)	온도차 (℃)	광원 (mw/cm2)	표면변화
15	1	17.2	6.8	24.0	40	특이상무
15	3	17.8	12.8	30.6	40	특이상무
15	5	15.6	19.2	34.8	40	특이상무
20	1	16.2	22.8	6.6	18	특이상무
20	3	15.4	25.6	10.2	18	특이상무
20	5	18.8	31.4	12.6	18	특이상무
30	1	13	16.4	3.4	13	특이상무
30	3	13.4	18.8	5.4	13	특이상무
30	5	13.2	20.4	7.2	13	특이상무

나) 농약제거 실험

위의 항목에서 도출된 인자를 이용 UV램프만으로 제거될 수 있는 농약의 제거 효율을 페트리디쉬 적용 실험을 진행하여 결과를 도출하였으며 농약의 대상은 유기염소계 살균제인 클로로탈로닌((주)경농-75%수화제)을 사용하였다.

- (1) 농약의 조제에 사용된 조제액은 아세톤(2): 헥산(8)조성비로 조제

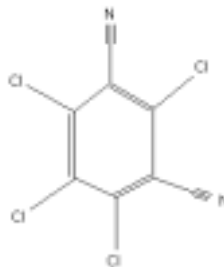
- (2) 농약액은 적용농도를 정하여 조제액에 용리하여 검체로 사용하였다.
- (3) UV램프의 설정은 40W 20cm 조건에서 실시하였다.
- (4) 제거율 측정을 위한 조사시간은 30sec, 1min, 2min, 3min을 설정 진행하였다.
- (5) 제거대상은 제거인자에 대한 영향인자를 최소화하기 위해서 페트리디쉬를 이용하였으며, 시료의 양은 5ml를 분취 페트리디쉬에 평량하여 완전히 휘산시키고 처리조건에 맞춰 진행하였다.
- (6) 처리가 끝난 후 페트리디쉬에 다시 조제액으로 사용된 Solvent를 5ml 분취하여 페트리디쉬의 성분을 완전 용출시킨 후 G.C(pdd method)적용 분석하였다.

표 22. 클로로탈로닌 제거 실험표

처리시간	농도(mg/l)	처리효율(%)
blank	5.98	
30 sec	3.18	46.8
1 min	2.65	55.7
2 min	1.42	76.3
3 min	0.75	87.5

나. 촉매 농도에 따른 농약 제거율 시험

1) 농약의 대상은 클로로탈로닐로 설정하였으며 아래그림에서 보는바와 같이 다른 농약에 비해 분자의 구조가 매우 안정적이며 제거가 잘 안되는 농약이다.



농약제거율 향상비교를 위하여 조사시간은 3min으로 설정하여

진행하였다.

2) 농약 제거를 위한 촉매 최적농도 설정 실험 결과

실험결과는 아래와 같으며 촉매의 최적농도는 0.11%(1,100PPm)인 것으로 나타났다.

표 23. 촉매 농도변화에 따른 클로로탈로닐의 제거효율

구 분	대상면적	농도(mg/l)	처리효율(%)
Blank	40.10	1.23	
과수 0.1 %	18.65	0.44	63.08
과수 0.5 %	25.65	0.52	56.49
과수 1.0 %	24.12	0.60	49.76
과수 3.0 %	21.45	0.46	62.06
과수 5.0 %	20.45	0.47	60.76

다. Nozzle의 최적조건 시험

1) 기존설비 및 대체설비 장·단점 비교

가) 기존의 원형분사노즐의 단점

- (1) 분사 각이 작다.($\angle 30^\circ$)
- (2) 분사 량이 불안정하여 처리효율 및 제품 미관에 악영향.

나) Gun type nozzle

- (1) 분사 각이 크다.($\angle 45^\circ$)
- (2) 분사반경이 부채꼴 모양으로 도포되어짐.

2) Gun type nozzle을 적용 적정 분사 량 조절을 위하여 실험 진행

가) 연구결과 노즐의 분사량을 최적으로 만들기 위해서는

- (1) Gun type nozzle 분사시 과수의 상·하 분사율이 양호하였음
- (2) 적용제품(사과)에 맞는 과수의 탈착량은 0.4~0.5ml가 최적조건.

그림 5. 노즐의 분사량 최적조건 도출장면



3) 제품 1개당 촉매 분사존에서의 체류시간이 개당/3sec로 하여 좀더 확실한 결과를 얻고자 다음과 같은 실험을 실시하였음.

가) 분사지점에 따른 과수의 분사량(탈착율)

: 분사지점은 그림에서와 같이 지정하여 실시하였음.

그림 6. 노즐의 분사 반경에 따른 확산 모델링



표 24. 노즐의 분사지점에 따른 축매의 탈착 농도

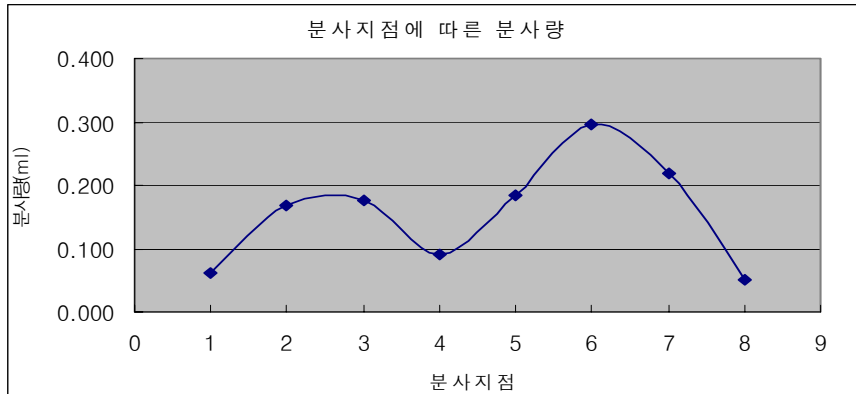
분사지점	농도(ppm)	분사량(mg)	분사량(mg/l.cm2)-2	ABS	환산농도(mg/l)	분사농도(mg/cm2)
1	1000	0.062	9.67E-06	0.551	1.29	0.0101
2	1000	0.169	2.66E-05	0.690	1.61	0.0127
3	1000	0.175	2.75E-05	0.817	1.91	0.0150
4	1000	0.092	1.45E-05	0.547	1.29	0.0101
5	1000	0.183	2.88E-05	1.006	2.35	0.0185
6	1000	0.296	4.65E-05	1.474	3.44	0.0270
7	1000	0.218	3.43E-05	0.870	2.03	0.0160
8	1000	0.051	8.02E-06	0.363	0.85	0.0067

분사지점	농도(ppm)	분사량(m)	분사량(mg/l.cm2)-2	ABS	환산농도(mg/l)	분사농도(mg/cm2)
1	3000	0.062	9.67E-06	1.256	2.93	0.0230
2	3000	0.169	2.66E-05	2.635	6.14	0.0482
3	3000	0.175	2.75E-05	2.063	4.81	0.0378
4	3000	0.092	1.45E-05	2.767	6.44	0.0507
5	3000	0.183	2.88E-05	2.165	5.04	0.0396
6	3000	0.296	4.65E-05	2.232	5.20	0.0817
7	3000	0.218	3.43E-05	3.612	8.41	0.0661
8	3000	0.051	8.02E-06	1.291	3.01	0.0237

분사지점	농도(ppm)	분사량(m)	분사량(mg/l.cm2)-2	ABS	환산농도(mg/l)	분사농도(mg/cm2)
1	5000	0.062	9.67E-06	1.521	3.55	0.111
2	5000	0.169	2.66E-05	1.823	4.25	0.134
3	5000	0.175	2.75E-05	2.533	5.90	0.185
4	5000	0.092	1.45E-05	1.054	2.46	0.077
5	5000	0.183	2.88E-05	1.589	3.70	0.116
6	5000	0.296	4.65E-05	3.135	7.30	0.230
7	5000	0.218	3.43E-05	2.016	4.70	0.148
8	5000	0.051	8.02E-06	0.741	1.73	0.054

(1) 분사지점에 따른 분사량 및 분사농도는 위의 표와 같이 나타났으며, 분사지점에 따른 분사량을 그림으로 나타내보면 다음과 같다.

그림 7. 노즐의 분사지점에 따른 분사량



4) 촉매의 잔존율 실험

가) 실제 설비에서의 상태를 예측하기 위하여 촉매(과수5%) 분사 후 UV처리시간에 따른 촉매의 잔류량을 측정하였다.

표 25. 시간경과에 따른 촉매의 잔존율

시간(min)	과수양(ml)	과수환산농도(mg)	ABS	환산농도(mg)	제거효율(%)	잔류량(%)
1	0.0594	0.59	2.872	0.11721	80.27	19.73
2	0.0477	0.48	0.107	0.00222	99.53	0.47
3	0.0917	0.92	1.344	0.01647	98.20	0.32
4	0.0460	0.46	0.143	0.00089	99.81	0.19
5	0.0552	0.55	0.116	0.00048	99.91	0.09

나) 촉매(과수5%)분사 후 UV처리 시간에 따른 촉매의 잔류량을 측정 한 결과 아래의 그래프와 같이 1분처리시의 잔류량 19.73%, 2분처리 0.47%, 3분처리

0.32%, 4분처리 0.19%, 5분처리 0.09%로 나타났으며 이는 처리후 곧바로 잔류량을 측정 한 결과이므로 실제 농약제거시스템 통과후의 측매 잔류량은 0%라고 할 수 있다.

라. 과실류의 잔류농약 제거효율 결과

국내에서 많이 유통되며 소비자들이 선호하는 과실류에서 사과를 대표적으로 하여 연구를 진행 하였으며, 기타 과실류로는 포도, 복숭아, 귤, 고추, 오이를 선택하여 이의 사용빈도가 높고 잔류허용기준이 설정되어 있는 Chlorothalonil, Chlorpyrifos, EPN, Triflumizole, Procymidon, Carbendazim,의 농약 6종을 이용 연구대상 농산물에 적용 1종씩 인위적으로 부착시킨 후 농약의 잔류농도를 측정하여 잔류농약제거 시스템에서 제거 공정을 거친 후 잔류농약의 경감효과를 확인하여 보다 확실하고 안전한 농약제거 방법을 찾고자 하였다.

1) 사과에 대한 잔류농약 제거효율

본 연구를 수행함에 있어 농약의 제거율 실험은 자체실험을 수행함과 동시에 경기도 보건환경연구원에 시험 의뢰하여 결과를 도출하였음.

가) 사과에 대한 자료 조사

사과의 재배에 있어 농약 사용은 필수적이다. 전 세계에 알려져 있는 사과의 기생성 병해는 모두 97종인데 그중 36종이 우리나라에서 발생하는 것으로 기록되어져 있다. 현재 우리나라는 기생성병해의 원인들을 규명하고 그 대책을 강구하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 농약의 사용빈도를 최저 10~15회까지로 떨어뜨린 재배기술이 널리 점진적으로 활용되어지고 있다. 전국에서 사과를 재배하는 농가 중 병해충종합관리(Integrated Pest Management : 즉 친환경농업 실천을 위한 기본적인 수단과 방법입니다. 농약을 적게 치면서 환경을 보전하고 수확량을 높이기 위해 해충유인트랩, 천적 등 모든 종합적인 방제방법을 강구하여 보다 환경과 인체에 안전한 농산물을 생산하기 위한 기술입니다.)를 시행하고 있는 농가 20여 곳을 채택하여 농약의 실 사용빈도를 조사 통계하여 나)와 같이 자료를 만들게 되었다.

나) 사과 농약 종류별 통계

(1)사과 농약 사용 비중표

(가) 살균제 전체 사용의 32.6% 추정

(나) 살충제 전체 사용의 34.8% 추정

(다) 살비제 전체 사용의 15.7% 추정

(라) 기타 전체 사용의 16.9 % 추정

표 26. 사과 재배 시 적용된 농약의 분류 : 살균제

	농약명	농약 분류	적용병해	사과규제농도(ppm)	제품명	비 고
1	Azoxystrobin	스트로빌루린계	-검무늬 섞음병 -갈색 무늬병 -점무늬 낙엽병 -역 병	0.5	아미스타	
2	Captan		-검무늬 섞음병 -탄 저 병 -점무늬낙엽병	5.0	캡탄	
3	Chlorothalonil	유기염소계	-탄저병 -점무늬 낙엽병	1.0	다코닐	
4	Dithianon	퀴논계	-검무늬 섞음병 -탄 저 병 -검은별 무늬병	5.0	델란	
5	Fenazaquin	퀴나졸린계	-응애	0.1	보라매	
6	Folpet		-탄저병 -검무늬 섞음병	5.0	홀펫	
7	Iminoctadine - triacetate	구아니딘계	-부란병 -점무늬 낙엽병 -갈색 무늬병 -검무늬 섞음병	0.3	베푸란	
8	Myclobutanil Mancozeb	트리아졸계 + 유기유황계	-붉은별 무늬병 -점무늬 낙엽병	0.5	시스템엠	
9	Tebuconazole	트리아졸계	-검무늬 섞음병 -점무늬 낙엽병 -탄저병	0.2	실바코	
10	Thiophanate -methyi	카바메이트 계	-탄저병 -갈색 무늬병 -자주날개무늬병	2.0	지오판	
11	Mancozeb	유기유황계	-탄저병 -갈색 무늬병 -자주날개무늬병	-	다이센엠	
12	Propineb	유기유황계	-탄저병 -갈색 무늬병 -자주날개무늬병	-	안트라콜	
13	Difenoconazole	트리아졸계	-갈색무늬병 -검무늬섞음병	1.0	푸르젠	

표 27. 사과재배시 적용된 농약의 분류 : 살충제

	농약명	농약의 분류	적용병해	사과규제농도(ppm)	제품명	비 고
1	Acetamiprid	클로로니코티닐계	-진딧물	0.3	모스피란	
2	Chloropyrifos	유기인계	-잎말이나방 -진딧물	1.0	더스반	
3	Dichlorvos	유기인계	-잎말이나방	0.1	DDVP	
4	Fenitrothion Fenvalerate	유기인계 + 합성피레스로이드계	-사과굴나방 -잎말이나방 -진딧물	0.5	파마치온	
5	Fenvalerate	합성피레스로이드계	-사과굴나방	2.0	수프라사이드 스미사이딘	
6	Flufenoxuron	아셀우레아계	-사과응애 -점박이응애 -사과굴나방 -잎말이나방	0.7	카스케이드	
7	Phosphamidon		-진딧물	0.5	다이메크론	
8	Propargite	아유산에스텔계	-사과응애 -점박이응애	5.0	오마이트	
9	Tebufenozide	벤조일하이드라진계	-잎말이나방	0.7	미믹	
10	Teflubenzuron	요소계	-사과굴나방	0.3	노몰트	
11	Imidacloprid	이미다졸린계	-진딧물	0.5	코니도	
12	Etoxazole	옥사졸린계	-응애	0.5	주움	
13	Bifenthrin	합성피레스로이드계	-응애 -진딧물	0.5	타스타	혼연제
14	Acetamiprid	클로로니트릴계 + 페닐 피라졸계	-응애	0.3	페로팔	
15	Furathiocarb	카바메이트계	-진딧물 -사과굴나방 -잎말이나방	-	델타네트	
16	Fenpropathrin	합성피레스로이드계	-진딧물 -사과굴나방 -잎말이나방	5.0	다니톨	혼연제

표 28. 사과재배시 적용된 농약의 분류 : 기타 농약

	농약명	농약의 분류	적용병해	사과규제농도(ppm)	제품명	비 고
1	Azocyclotin	유기주석제-살충제	-사과응애 -접락이응애	-	페포칼	
2	Calcite	착색제(색장조정제)	-	-	크레프논	

다) 사과의 잔류농약 제거 결과

(1) 공시농약 : Chlorothalonil, Chlorpyrifos, Triflumizole, Carbendazim

(2) 잔류농약제거조건

(가) UV lamp : 40W/cm²

(나) H₂O₂ con' : 1,100ppm

(다) UV 조사거리 : 25cm

(라) UV time : 1min, 2min

(마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²

(3) 사과의 잔류농약 Triflumizole 제거

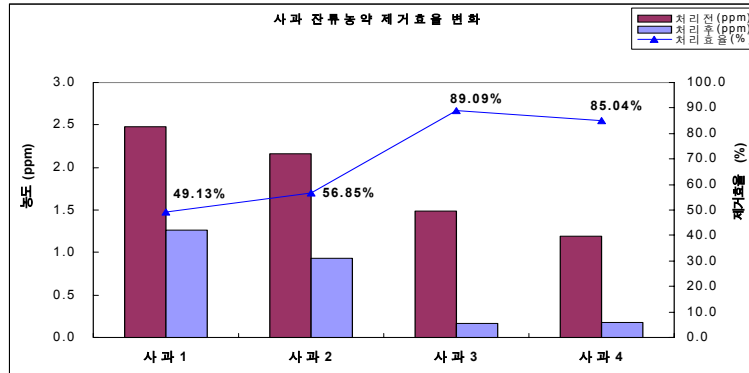
그림 8. 과실류의 잔류농약제거시스템 시작기 시연모습



표 29. 사과의 잔류농약 Triflumizole 제거결과

사과 농약분석 결과 (처리대상물질; Triflumizole)				
시료	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	UV 조사시간
사과 1	2.49	1.26	49.13	처리시간 1min
사과 2	2.16	0.93	56.85	처리시간 1min
사과 3	1.49	0.16	89.09	처리시간 2min
사과 4	1.19	0.18	85.04	처리시간 2min

그림 9. 사과 잔류농약 Triflumizole 제거결과 그래프



(4) 사과의 잔류농약 Chlorothalonil 제거
경기도 보건환경연구원 의뢰하여 분석 진행

표 30. 사과의 잔류농약 Chlorothalonil 제거결과

사과 농약분석 결과 (처리대상물질; Chlorothalonil)				
시료	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	UV 조사시간
사과 1	0.08	0.04	50.00	처리시간 1min
사과 2	0.50	0.20	60.00	처리시간 2min

(5) 사과의 잔류농약 Chlorpyrifos 제거
경기도 보건환경연구원 의뢰하여 분석 진행

표 31. 사과의 잔류농약 Chlorpyrifos 제거결과

사과 농약분석 결과 (처리대상물질; Chlorpyrifos)				
시료	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	UV 조사시간
사과 1	0.22	0.09	59.10	처리시간 1min
사과 2	0.30	0.04	86.66	처리시간 2min

(6) 사과와 잔류농약 Carbendazim 제거
경기도 보건환경연구원 의뢰하여 분석 진행

표 32. 사과와 잔류농약 Carbendazim 제거결과

사과 농약분석 결과 (처리대상물질; Carbendazim)				
시료	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	UV 조사시간
사과	0.20	불검출	100.00	처리시간 1min

2) 기타 과실류의 잔류농약 제거효율

시판 약제를 농약상회에서 구입하여 일정농도에 맞게 물에 희석시킨뒤 고시된 허용기준에 부합되도록 포도에는 Chlorothalonil을, 오이 Procymidon, 귤 EPN, 복숭아 Chlorpyrifos, 고추 Carbendazim을 각각 흡착 시켰다. 인위적인 흡착방법은 농약 희석액에 시료를 2분간 침지 시킨 후 플라스틱 바구니에 담아 표면의 농약액이 흐르게하여 완전히 뽕건 시킨 후 각각의 적용기법에 맞게 시료를 채취하여 SOLVENT (아세톤2 : 노말헥산8)로 용출하여 G.C를 이용 분석하였다.

가) 포도의 잔류농약 제거 결과

(1) 공시농약 : Chlorothalonil

(2) 잔류농약제거조건

(가) UV lamp : 40W/cm²

(나) H₂O₂ con' : 1,100ppm

(다) UV 조사거리 : 25cm

(라) UV time : 2 min

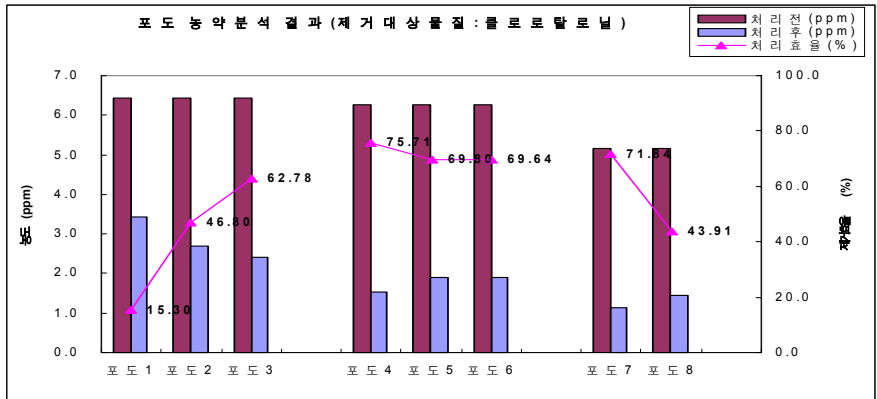
(마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²

(3) 포도의 잔류농약 Chlorothalonil 제거결과

표 33. 포도의 잔류농약 Chlorothalonil 제거결과

포도 농약분석 결과 (처리대상물질; Chlorothalonil)				
시료번호	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	실험조건
포도1	6.44	3.42	46.80	- 포도송이 전체 - 처리시간 2분
포도2	6.44	2.05	68.16	
포도3	6.44	2.40	62.78	
포도4	6.26	1.52	75.71	
포도5	6.26	1.89	69.80	
포도6	6.26	1.90	69.64	
포도7	5.15	1.45	71.84	
포도8	5.15	2.88	43.91	

그림 10. 포도의 잔류농약 Chlorothalonil 제거결과



나) 오이의 잔류농약 제거 결과

- (1) 공시농약 : Procymidon
- (2) 잔류농약제거조건
 - (가) UV lamp : 40W/cm²
 - (나) H₂O₂ con' : 1,100ppm
 - (다) UV 조사거리 : 25cm
 - (라) UV time : 2 min
 - (마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²
- (3) 오이의 잔류농약 Procymidon 제거결과

표 34. 오이의 잔류농약 Procymidon 제거결과

오이 농약제거 효율 분석 결과 (처리대상물질; Procymidon)				
시료번호	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	실험조건
오이-1	2.62	1.53	41.50	처리시간 2min
오이-2	2.40	1.19	50.59	

다) 귤의 잔류농약 제거 결과

(1) 공시농약 : EPN

(2) 잔류농약제거조건

(가) UV lamp : 40W/cm²

(나) H₂O₂ con' : 1,100ppm

(다) UV 조사거리 : 25cm

(라) UV time : 2 min

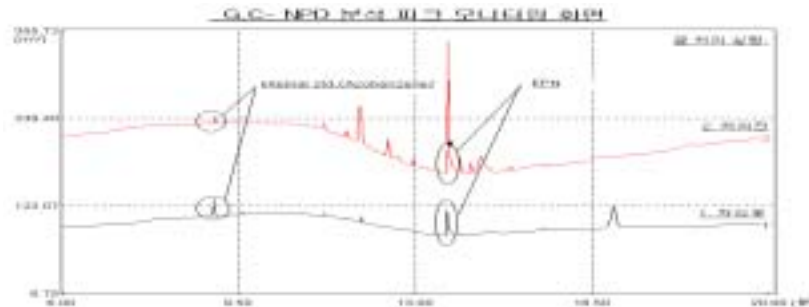
(마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²

(3) 귤의 잔류농약 EPN 제거결과

표 35. 귤의 잔류농약 EPN 제거결과

귤 농약분석 결과 (처리대상물질; EPN)				
시료번호	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	실험조건
귤1	0.15	0.05	66.73	처리시간 2min
귤2	0.13	0.03	79.74	
귤3	0.43	0.09	79.53	
귤4	0.52	0.07	87.19	
귤5	1.47	0.09	93.67	
귤6	1.63	0.05	97.12	

그림 11. 귤의 잔류농약 EPN 제거결과 그래프



라) 복숭아의 잔류농약 제거 결과

(1) 공시농약 : Chloropyrifos

(2) 잔류농약제거조건

(가) UV lamp : 40W/cm²

(나) H₂O₂ con' : 1,100ppm

(다) UV 조사거리 : 25cm

(라) UV time : 2 min

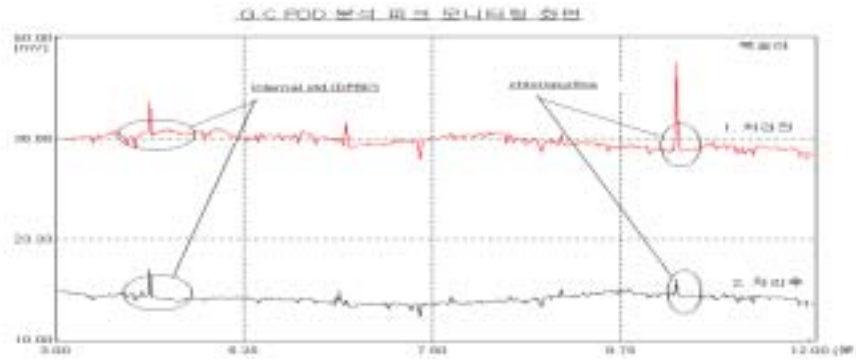
(마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²

(3) 복숭아의 잔류농약 Chloropyrifos 제거결과

표 36. 복숭아의 잔류농약 Chloropyrifos 제거결과

복숭아 농약분석 결과(처리대상 농약 : Chloropyrifos)				
시료번호	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	실험조건
복숭아1	3.24	1.55	52.16	처리시간 2 min
복숭아2	3.09	1.76	43.04	
복숭아3	0.80	0.17	79.38	
복숭아4	0.77	0.11	86.43	
복숭아5	0.57	0.10	81.77	
복숭아6	1.93	0.10	94.91	
복숭아7	1.93	0.07	96.42	

그림 12. 복숭아의 잔류농약 Chloropyrifos 제거결과 그래프



마) 고추의 잔류농약 제거 결과

(1) 공시농약 : Carbendazim

(2) 잔류농약제거조건

(가) UV lamp : 40W/cm²

(나) H₂O₂ con' : 1,100ppm

(다) UV 조사거리 : 25cm

(라) UV time : 2 min

(마) 거리 광효율 : 2,900 mj/cm²

(3) 고추의 잔류농약 Carbendazim 제거결과

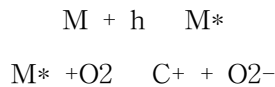
표 37. 고추의 잔류농약 Carbendazim 제거결과

고추 농약제거 효율 분석 결과 (처리대상물질; Carbendazim)				
시료번호	처리전(ppm)	처리후(ppm)	처리효율(%)	실험조건
고추1	24.83	11.20	49.13	처리시간 min
고추2	24.83	7.65	56.85	
고추3	5.30	0.12	89.09	
고추4	5.30	0.10	85.04	

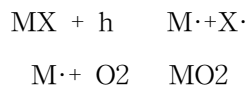
2. 과실류의 잔류농약제거 가공시스템 설계 및 제작

가. 제거시스템 제거의 메커니즘

본 연구는 자외선 조사에 의해 과일의 껍질 부분에 잔류하는 잔류농약 90%를 제거하는 시스템을 개발 하는 것으로 그 이론적 배경은 다음과 같다. 잔류농약이 광입자와 충돌하여 제거되는 광산화 공정은 두 가지의 경로로 제거될 수 있음을 알 수 있는데, 첫째 잔류농약 M이 광에너지를 흡수하여 들뜬 상태로 전환되며 용존산소와 반응하여 라디칼 이온 등의 생성경로를 통해 제거된다.



또한 잔류농약 M이 homolysis로 분해되어 라디칼을 생성한 다음 라디칼이 산소와 결합 반응하는 경로이다.



광산화 반응에 있어서 잔류농약이 직접 광분해되는 속도는 잔류농약에 조사된 UV파장에 대해 에너지를 흡수하는 흡수성(molar absorptivity)과 분해수율에 의존한다. 광산화에 사용되는 범위는 190-280nm정도인데 파장이 짧을수록 높은 에너지를 방출하므로 짧은 파장의 조사가 광분해에 유리하다고 볼 수 있다. 광산화분해에서 라디칼의 형성은 과산화수소 또는 다른 물질에 의해 생성이 촉진되는 경우가 있다.



Hydroxyl Radical(수산기)은 불소 다음으로 강력한 산화력을 지니고 있으며 난분해성 유기물질을 최종적으로 물이나 이산화탄소로 분해한다.

이렇게 광산화 반응에 추가되는 산화제는 광산화 반응을 매개하여 라디칼의 형성이 원활하게 일어날 수 있도록 보조적 역할을 수행하거나 그 자신이 라디칼을 형성하기도 한다. 일부 유기물은 광산화 반응을 통하여 유기 라디칼이 형성되기도 하는데 본 연구에서 개발하고자 하는 잔류농약제거시스템은 과산화수소를 산화제로 사용하는 광산화반응도 이러한 유기 라디칼의 형성을 그 목표로 한다. 이 때 생성된 유기 라디칼은 농산물 표면 상 잔류농약을 제거하게 된다.

또한 본 기술은 자외선 산화처리 후 농산물 표면에서 병원성 세균(바이러스, 리케차, 세균, 진균, 원충)과 농산물 부패균 (겉무늬썩음 병, 푸른 곰팡이 병, 잿빛 곰팡이병, 과일 흑색썩음증상, 역병, 잿빛무늬병, 탄저병)을 생성된 라디칼에 의해 살균하게 됨으로써 저장성을 증대하게 되는 것이다.

과산화수소를 광분해하여 OH 라디칼을 생성하는 방법으로 과산화수소와 광전자 가 물 대 물로 반응하여 2몰의 OH 라디칼을 생성하는 반응으로, 유기물을 산화시킬 수 있는 OH 라디칼을 생성하는 반응 메카니즘은 아래의 그림과 같다.

그림 13. 잔류농약제거시스템 메커니즘



나. 시작기 설계 및 제작

농약제거장치的主 처리부는 자외선부(UV LAMP), 과수분사부로 나뉘어 설계하였다.

1) 설계도

그림 14. 농약제거 시작기 도면

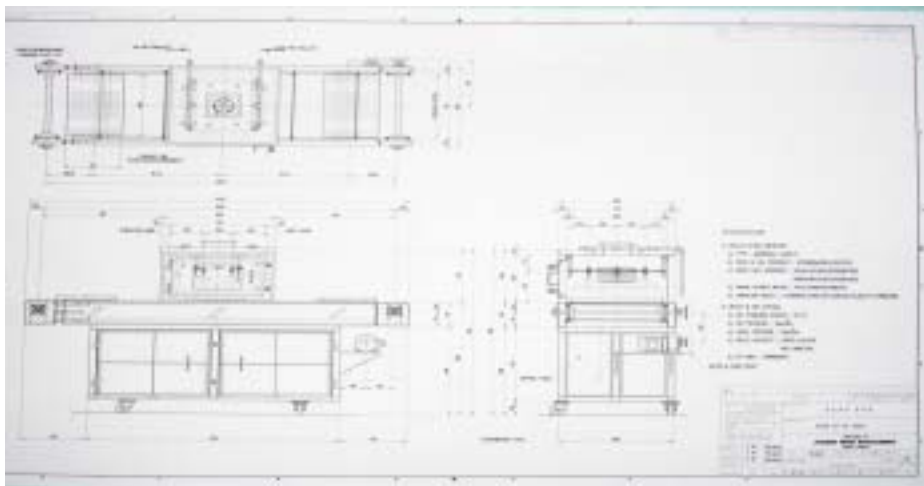
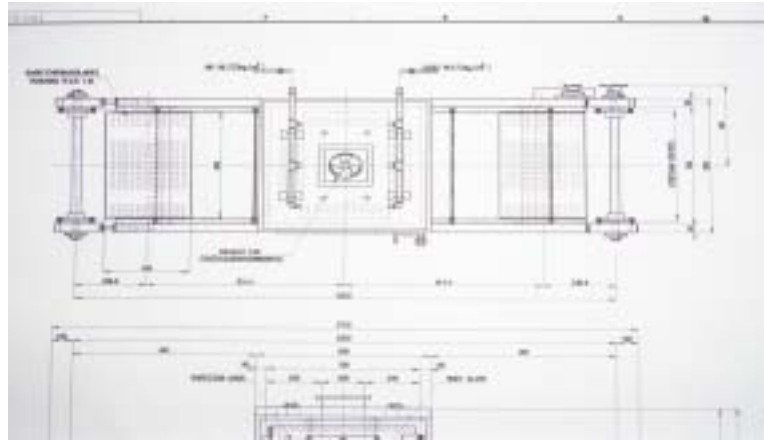


그림 15. 농약제거 시작기 도면



2) 농약제거시스템 시작기 제작

위의 설계에 따라 시스템 시작기를 제작 하여 아래와 같이 잔류농약의 제거 효율을 연구 진행 하였다.

그림 16. 농약제거 시작기 실험장면



그림 17. 농약제거 시작기 도면



다. 과실류의 제거가공시스템의 설계 및 제작

협동연구기관인 농업공학연구소와 공동 제작 하였으며 본 연구와 관련된 시스템 내용은 제 2절에 기술하였다.

그림 18. 과실류 농약제거 가공 시스템



제 2 절 과일 자동공급 정렬시스템 기술개발 결과

1. 사과외 기하학적 특성

가. 사과외의 물성

사과외 자동공급 장치의 물리 형상 및 물리간의 피치를 결정하기 위하여 농산물 표준 출하규격의 중, 대에 대한 사과(후지)외의 기하학적 특성을 조사한 결과 장경은 87.4~91.9mm, 단경 82.8~87.3mm, 높이 78.9~85mm, 무게는 283.4~327.1g으로 나타났다으며, 이때 직경과 높이에 대한 표준편차는 각각 2.47~5.07mm, 3.57~4.96으로 나타났다.

표 38. 사과외의 기하학적 특성

구 분		최 대	최 소	평 균	표준편차
대	장경(mm)	104.1	86.8	91.9	5.07
	단경(mm)	96.2	81.0	87.3	4.43
	높이(mm)	92.2	9.3	85.0	3.57
	무게(g)	356.3	303.3	327.1	16.42
중	장경(mm)	91.8	82.8	87.4	2.47
	단경(mm)	86.1	80.2	82.8	1.70
	높이(mm)	86.0	67.0	78.9	4.96
	무게(g)	297.1	253.3	283.4	10.54

2. 과일자동공급정렬시스템 설계 및 원리설정

가. 작업공정 기본구조 및 원리설정

과실류는 제품의 특성에 따라 생산, 수확, 선별, 저장, 수송 등 수확후처리가 잘 이루어지는지 여하에 따라서 농산물의 가치가 크게 달라질 수 있다. 따라서 최근에는 생산된 농산물의 세척 및 살균과 같은 전처리 과정을 통하여 발생하는 환경오염 심화를 줄일 수 있는 방법이 요구되고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 자외선(UV) 시스템은 인력으로 과일을 트레이에 공급하여 상하로 자외선(UV)을 조사하는 방법으로 세척 능력이 낮은 실정이다. 따라서 자외선(UV)조사 효과를 높이고 성능을 향상시키기 위한 과일 자동공급정렬장치 개발이 필요하다. 본 연구에서는 UV시스템에 부응하

여 과실의 외부 요인에 의한 손상 및 변형이 없도록 적정 속도에 맞춰 시스템을 통과 하도록 과일 자동 공급, 정렬, 개체화에 대하여 설계인자를 규명하고자 작업공정의 기본구조와 원리를 설정하였다.

나. 과일 표면 물분무 요인시험

사과를 이용하여 물 분무 도포 상태를 시험한 결과는 표4와 같다. 주속도 0.0075~0.0155m/sec, 공기분무압력 5kg/cm²에서 사과를 3개와 4개씩 1열로 공급시 물 도포 상태가 양호하였으나 5개씩 공급할 경우 도포상태가 불량하게 나타났다. 이는 4 개씩 1열로 과일을 공급 이송할 수 있음을 의미한다. 이때 처리능력은 시간당 1,250~ 2,000개 정도로 나타났다.

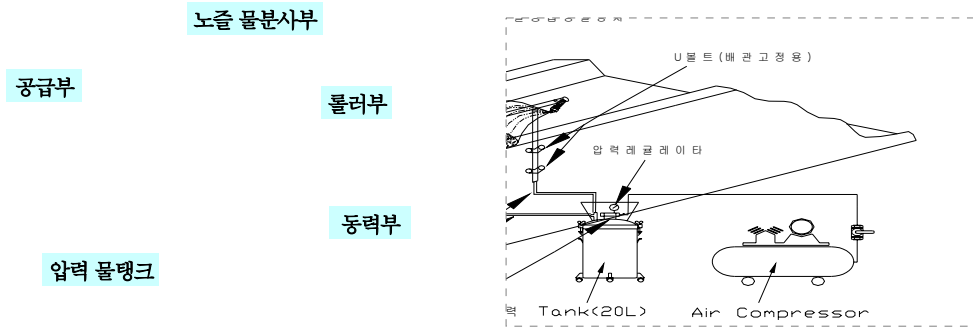


그림 19. 자동정렬 및 물 분무 요인시험장치

표 39. 주속도별 사과 공급 갯수에 따른 물 분무 상태

롤러주속도 (sec/m)	공기압 (kg/cm ²)	1열 사과 공급 갯수			손상 정도	비 고
		3	4	5		
0.0075	3	◎	◎	×	없음	- 사과 : 후지 - 노즐구경 : 2mm - 노즐갯수 : 좌우 각각 2개 - 노즐분무각도 : 80°
	5	◎	◎	×		
0.0115	3	◎	△	×	"	
	5	◎	◎	×		
0.0155	3	◎	△	×	"	
	5	◎	◎	×		

주) ◎ : 양호, △ : 보통, × : 불량

3. 과일 자동공급 및 정렬시스템 요인시험장치 설계 제작

요인시험 장치 시험결과를 토대로 적정정렬 반전메커니즘을 구명하기 위하여 그림2-2와 같이 제작하였다.

가. 자동공급부는 정렬부의 몸체와 별도 분리될 수 있는 구조로 제작하여 분해가 조립이 용이하도록 하였다.

나. 과일 정렬은 호퍼에 부어넣은 사과를 일정하게 날개로 공급하기 위하여 경사도와 분할 가이드를 사용하여 과일이 날개로 정렬 공급되도록 하였으며 손상을 줄이기 위하여 공급부에 스폰지를 부착하였다.

다. 이송 및 정렬롤러는 원형봉 고무롤러방식으로 롤러의 크기는 $\phi 65\text{mm}$ 두께 10mm며 롤러간격 피치는 127mm로 하였다.

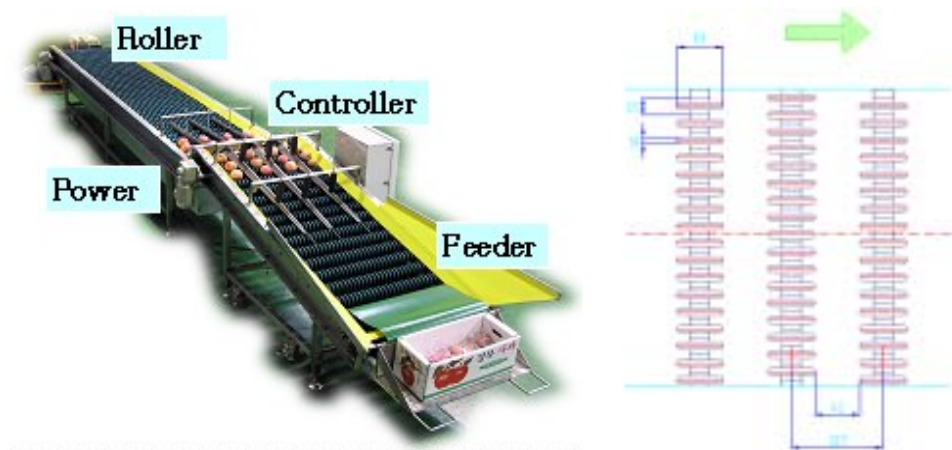


그림 20. 과일 자동공급 정렬 요인 시험장치

4. 롤러 이송 주속도별 이송거리 및 반전시험

과일 이송 및 반전상태는 그림에서 보는 바와 같이 이송롤러의 주속도별 반전상태는 사과의 크기 및 주속도에 따라 사과 1회전시 이동거리를 나타낸 것이다. 시험결과를 요약하면 그림21~24에 나타난바와 같이 직경이 99.9mm인 대형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 29.2cm, 횡방향 이동거리는 평균 29.3cm였고, 직경이 90.5mm의 중형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 28.5cm, 횡방향 이동거리는 평균 28.2cm였으며, 직경이 82.7mm의 소형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 25.5cm, 횡방향 이동거리는 평균 25.1cm를 보였다.

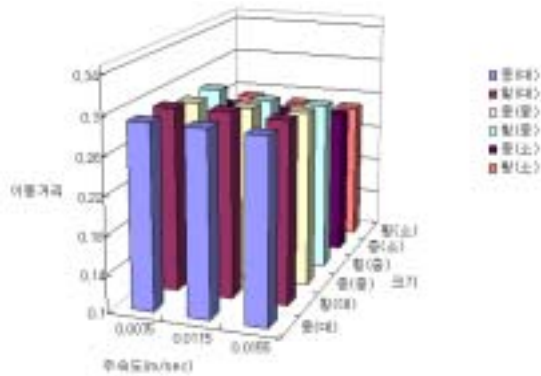


그림 21. 사과 크기에 따른 주속도별 반전 및 이동거리

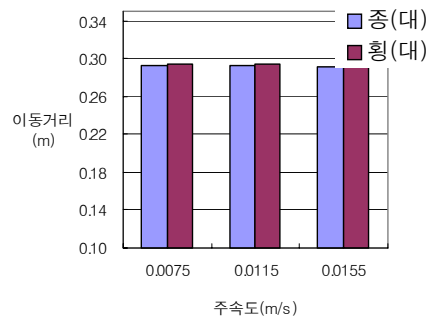


그림 22. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(대)

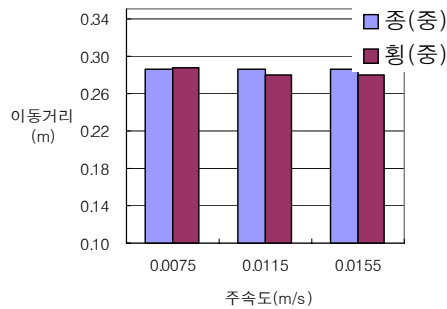


그림 23. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(중)

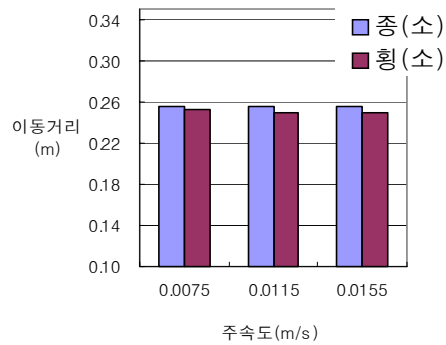


그림 24. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(소)

5. 사과 개체화 반전 시험

이송 · 정렬 · 반전롤러는 과산화수소 분사 및 자외선(UV)조사시 360도회전 상태를 분석하기 위하여 사과의 외경 둘레의 4면에 A, B, C, D를 표시하고 사과 꼭지면은 E, 사과 밑부분(사과 배꼽쪽)은 F로 6개 면을 표시 해준 다음 정렬, 이송 및 반전 요인 시험장치에 3개열로 정렬시켜놓고 UV장치를 통과하는 시간동안 주속도별로 과일 배열별 반전이 제대로 이루어지는지를 실험해 보았다. 실험 결과 사과가 그림25에서 처럼 사과가 처음 공급부에서 공급된 상태로 횡방향 또는 종방향으로 롤러에서 대부분 한 방향으로만 반전이 이루어져 사과의 전체 면이 골고루 나타나지 않음을 알 수 있다. 그림25를 살펴보면 사과의 A, B, C, D면에서만 반전이 이루어진 것을 알 수 있다.

며, 사과회전수는 약 13회인 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해서 사과가 1분 가량 UV 장치를 통과하게 될 때 A~D 각 면이 약 13회에 걸쳐서 UV에 노출이 되지만 꼭지면과 밑면은 전혀 UV에 노출이 되지 않아 농약 제거가 거의 이루어지지 않을 것이라는 것을 예측할 수 있다.

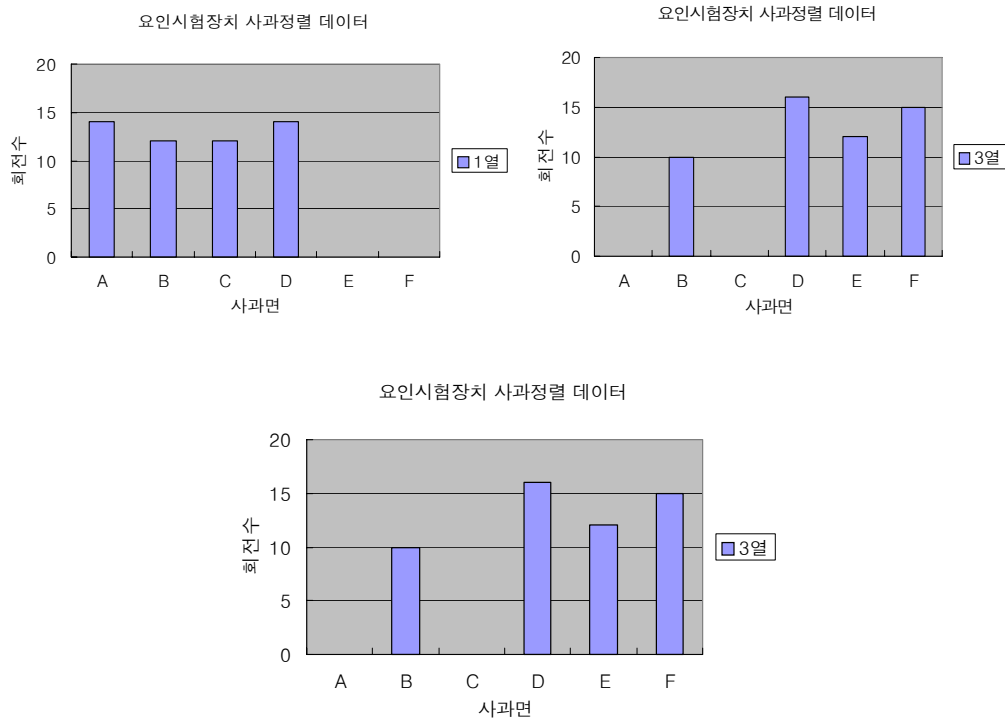


그림 25. 사과 정렬에 따른 사과표면 반전 상태



그림 26. 일반 롤러형 사과 반전상태

6. 과일 자동공급 및 정렬시스템 설계 제작

가. 과일 자동공급 장치 제작

1차 년도의 요인장치 시험 시 롤러의 크기가 작아 크기가 작은 사과의 경우 손상이 나타나 롤러의 크기를 $\phi 65\text{mm}$ 에서 70mm로 수정 피치를 이송·정렬·반전 시스템과 맞추어 공급을 원활하도록 하였다. 호퍼는 공급 장치 밑 부분에 설치하였다. 또한 성능을 높이기 위하여 4조를 5조로 수정하였으며 가이드를 위쪽으로 갈수록 좁혀주어 하나씩 자동 공급하도록 제작하였으며 자동공급 롤러는 체인 이송컨베어로 롤러를 일정간격으로 배열하였고 동력원은 공급속도를 조절하도록 속도조절 변속모터를 사용하였다.

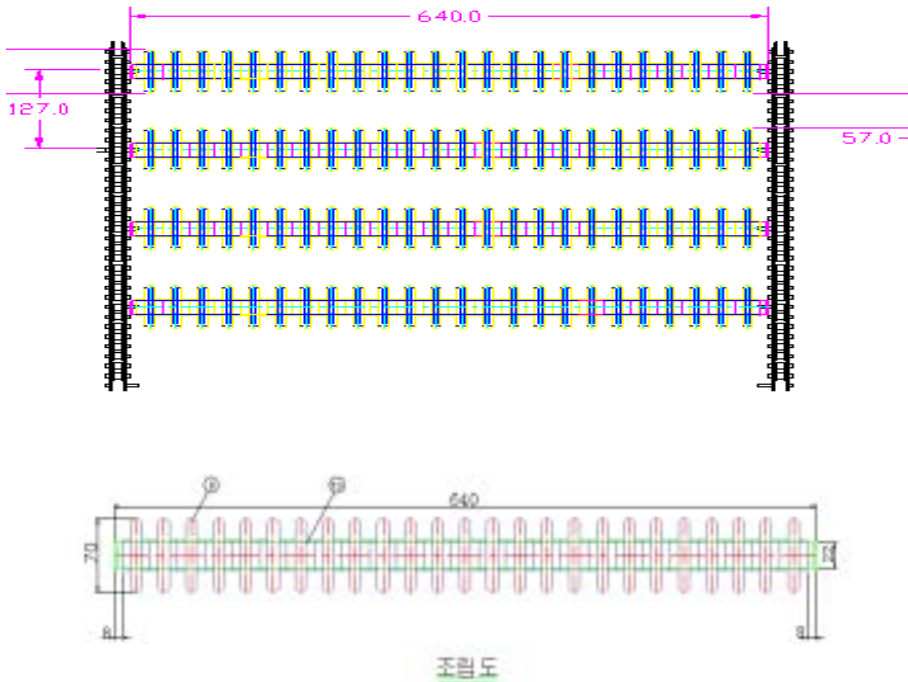


그림 27 자동공급롤러 롤러조립도

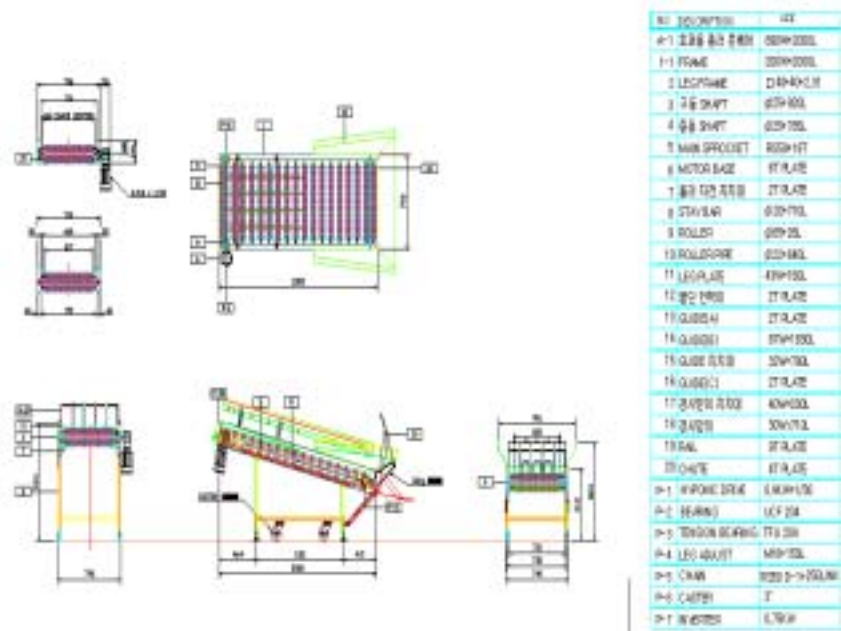


그림28 과일 자동공급 장치 조립도



그림 29 과일 자동공급장치

나. 자동공급장치 성능시험

1)공시재료

시험에 사용된 사과는 2004년 10월 경북능금조합에서 구입한 것으로 표40과 같이 사과의 형상 및 무게를 분류하여 사용하였다

표 40. 공시재료

구 분		크 기			비 고
		상	중	하	
사과 (후지)	장경(mm)	91~96	89~90	83~89	
	단경(mm)	87~91	85~89	78~84	
	높이(mm)	83~93	80~88	75~79	
	무게(g)	331~372	293~325	240~274	

2) 사과 자동공급시험

사과의 자동공급 정도를 보기위하여 자외선 조사기준으로 롤러 주속도를 0.011~ 0.030m/sec 시험한 결과 표42와 같이 롤러 주속도가 0.011m/sec~0.017m/sec 일때 98~98%로 나타났으며 손상이 없었다. 롤러 주속도가 0.030m/sec일때 87%, 손상도는 5%로 나타났다.

표 41. 주속도별 사과 공급 시험

롤러주속도 (sec/m)	자외선 조사 시간기준	작업정도(%)			손상 정도(%)	비 고
		양호	보통	불량		
0.011	3분	98	2	0	-	- 사과 : 후지
0.017	2분	95	4	1	-	
0.030	1분	87	8	5	5	

다. 과일 정렬시스템 설계 제작

1)자동반전 정렬시스템은 자동공급부에서 공급된 사과를 정렬, 반전부, 과산화수소분사, 자외선조사부(UV), 과일 영상획득부를 설치 시험하기위하여 크기를 5500mm, 이송 및 반전라인은 자외선조사에 맞추어 이송롤러를 5개조로 하였다.

2) 이송·정렬·반전롤러는 1차 요인장치의 경우 반전이 한쪽방향으로 반전이 이루어져 이를 보완 설계하여 원형돌기 롤러로 재설계 제작 과산화수소 분사 및 자외선(UV)조사시 360도회전이 가능하도록 하였고 원형돌기롤러는 가이드가 없이 일렬로 정렬이 일정하도록 배열하였고 체인 이송컨베어로 롤러를 일정간격으로 배열하였고 롤러가 이송과 함께 자전하도록 스포로켓을 설치, 별도 컨트롤러를 설치하여 반전을 원활하도록 하였으며, 동력원은 공급속도를 조절하도록 속도조절 변속모터를 사용하였다.

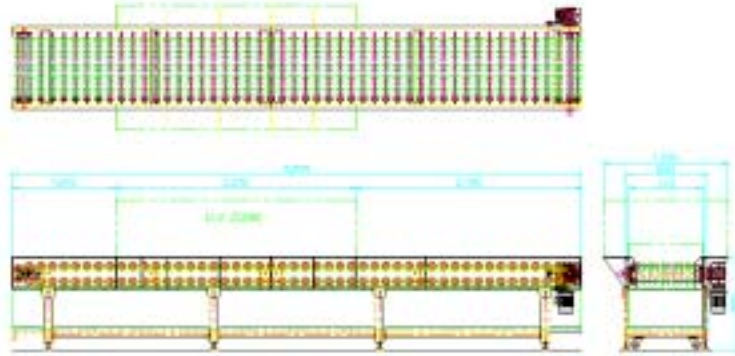


그림 30 과일 정렬시스템 구조

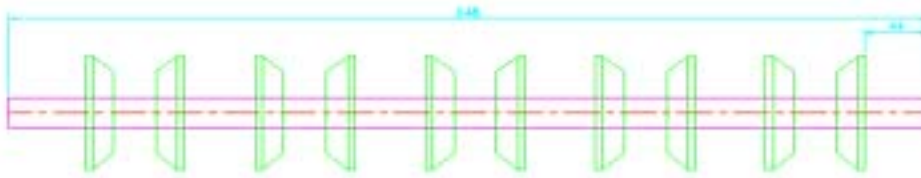


그림 31 원형 돌기형 이송, 정렬, 반전롤러 조립도

라. 과일표면 영상획득장치 제작

과일의 반전상태를 정확히 분석하기 위하여 영상입력센서를 이송반전롤러 1m상부에 설치하고 과일의 이송반전상태를 영상으로 획득할 수 있도록 하였으며 이송스크류가 촬영이 끝난 후 다시 원상태로 되돌아오도록 위치감지센서 및 컨트롤러를 제작 설치하였다.

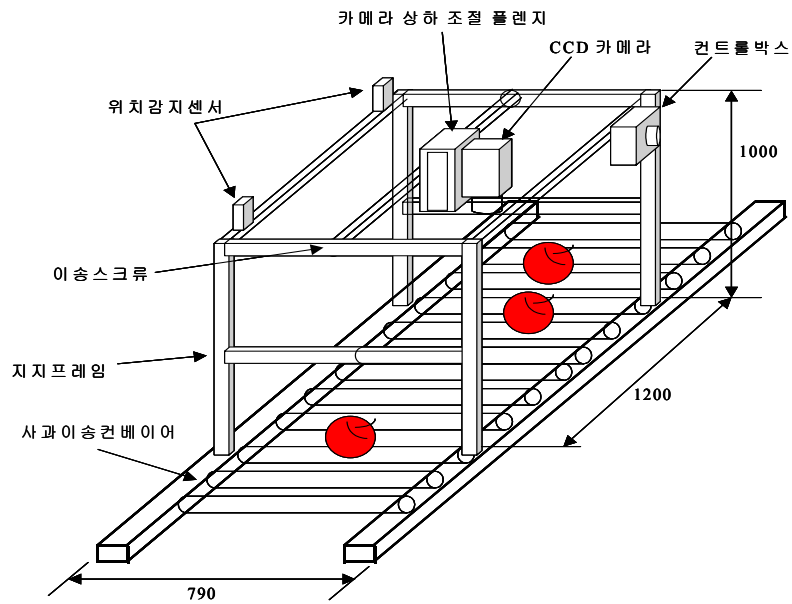


그림 32 과일표면 영상획득장치 개략도



그림 33. 과일표면 영상획득 장면

표 42. 시작기 제원

구 분		제 원
크 기(L×W×H)		7,500×800×2030
자동공급부	크기(L×W×H)	2,000×800×900
	롤러형식 롤러크기(Ø×W)	원형 롤러식 70×20mm
이송, 정렬 및 반전롤러	크기(L×W×H)	5500×800×900
	롤러형식 롤러크기(Ø×W) 과일개체화	원형돌기 롤러식 80×20mm 날개이송+자세반전
영상획득장치	크기(L×W×H)	1200×790×1000
	영상입력센서	NTSC motorize
	PLC	Input 8점 Oupt 8점
	위치감지센서	Fiber optic sensor
구 동 부	구동방식 구동모터	체인구동형 속도조절형

마. 이송·정렬·반전장치 성능시험

과일의 반전상태를 정확히 분석하기위하여 영상입력센서를 이송반전롤러 1m상부에 설치하고 과일의 이송반전상태를 영상으로 획득할 수 있도록 하여 시험을 실시 하였다. 이송·정렬·반전롤러는 과산화수소 분사 및 자외선(UV)조사시 360도회전 상태를 분석하기 위하여 사과외경 둘레의 4면에 A, B, C, D를 표시하고 사과 꼭지면은 E, 사과 밑부분(사과 배꼽쪽)은 F로 6개 면을 표시 해준 다음 정렬, 이송 및 반전 요인 시험장치에 3개열로 정렬시켜놓고 UV장치를 통과하는 시간동안 반전이 제대로 이루어지는 지를 실험해 보았다.

실험결과 사과 위치 및 부위별 반전 시험 결과 중앙에 위치한 열일 수록 사과면의 노출 횟수가 골고루 분포되어 사과 반전 성능이 좋았고, 그 외 다른 열에서도 일정 횟수 이상의 꼭지 면과 옆면의 노출 횟수가 나타남을 알 수 있었다. 각 열에서 사과의 6면들 중 꼭지 부위 E, F면보다 사과 옆 부위인 A~D면의 노출 횟수가 좀 더

높았고, 사과 모양과 반전 성능의 상관관계는 사과 표면의 굴곡이 클수록 반전 성능이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이를 통해서 사과가 1분30초 가량 UV 장치를 통과하게 될 때 A~E 각 면이 5~20회에 걸쳐서 골고루 노출이 되며 일반형 롤러의 경우 꼭지면과 밑면은 전혀 UV에 노출이 되지 않아 농약 제거가 거의 이루어지지 않으나 새로 개발한 돌기형 롤러에서는 정렬 및 반전이 원활히 이루어졌다.

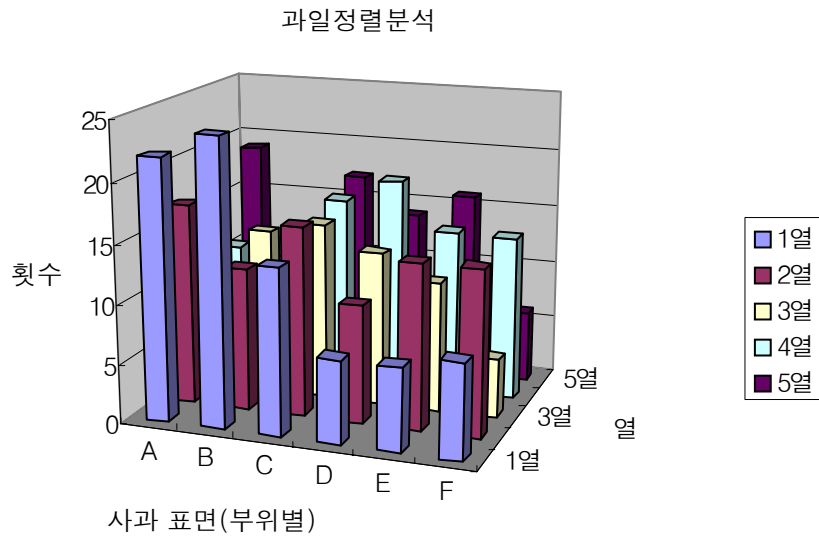
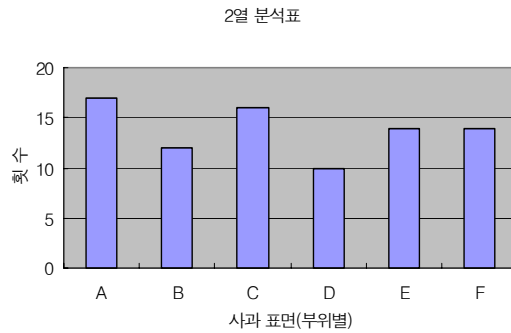


그림 33. 사과 위치 및 부위별 반전 시험 결과



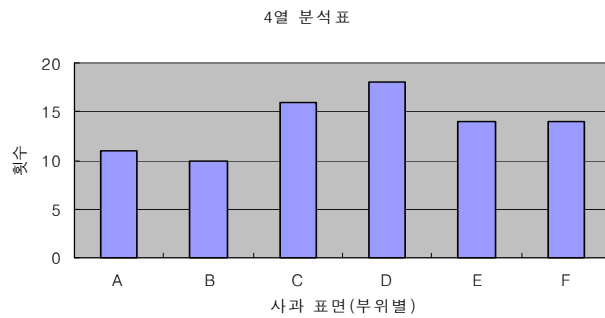


그림 34. 2열, 4열에서의 부위별 반전시험 결과



그림 35. 사과정렬 및 반전시험 결과

7. 과실류의 농약제거 가공시스템

가. 유해인자(잔류농약, 미생물) 제거 메커니즘

과산화수소를 광분해하여 OH 라디칼을 생성하는 방법으로 과산화수소와 광전자가 물 대 물로 반응하여 2몰의 OH 라디칼을 생성하는 반응으로, 유기물을 산화시킬 수 있는 OH 라디칼을 생성하는 반응 메커니즘은 아래의 그림과 같다.



그림 36. 농약제거가공시스템 반응 메카니즘

나. 과실류의 농약제거 가공시스템

본 연구는 과일의 농약 등 유해물질 제거시 대상과일 전표면에 과산화수소 용액의 촉매가 도포 되고나서 자외선(UV)을 골고루 받아야 좋은 효과를 나타내기 위하여, 과일의 자동공급, 개체화, 정렬, 반전에 대한 설계요인을 구명하고 시스템을 개발하고자 하였다. 본 시스템은 과일 자동공급부, 과산화수소 분사부, 자외선 조사부, 냉각장치, 영상획득부, 배출부로 구성하여 그림 37와 같이 조합하여 개발하였으며 재원은 표 43과 같다.





<과산화수소 분사부>



<자외선 조사부>

그림 37. 과실류 농약제거 가공 시스템

표 43. 농약제거 가공 시스템 제원

구 분		제 원	
크 기(L×W×H)		7,500×800×2030	
자동공급부	크기(L×W×H)	2000×800×900	
	롤러형식 롤러크기(Ø×W)	원형 롤러식 70×100mm	
이송, 정렬 및 반전롤러부	크기(L×W×H)	5,500×800×900	
	롤러형식 롤러크기(Ø×W) 과일개체화	원형돌기 롤러식 80×20mm 날개이송+자세반전	
물분사부		노즐 형식 분사각도 분사위치 압력탱크	Air-Automining nozzle 80°, 사용압력: 4kg/cm ² 각도조절형(상하좌우) 20ℓ, Air 자동교반장치 장착
자외선(UV) 조사부	냉각 장치	형식 용량	덕트용 에어컨 3R-T
	조사부	형식 램프용량	수은 자외선(uv)등 3500W
영상획득장치		크기(L×W×H)	1200×790×1000
		영상입력센서	NTSC motorize
		PLC	Input 8점 Oupt 8점
		위치감지센서	Fiber optic sensor
구동부		구동방식 구동모터	체인구동형 속도조절형

8. 고찰

본 연구는 과일의 잔류 농약 제거시 대상과일 표면에 촉매가 도포 되고 자외선(UV)을 끌고루 받아야 함으로 이를 위해서 과일의 자동공급, 개체화, 반전, 정렬장치에 대한 설계 요인을 구명하고 시스템을 개발하고자 시험을 실시하였다.

가. 사과 자동공급 장치의 롤러 형상 및 롤러간의 피치를 결정하기 위하여 농산물표준 출하규격의 중, 대에 대한 사과(후지)의 기하학적 특성을 조사한 결과 장경은 87.4~91.9mm, 단경 82.8~87.3mm, 높이 78.9~85mm, 무게는 283.4~327.1g으로 나타났다으며, 이때 직경과 높이에 대한 표준편차는 각각 2.47~5.07mm, 3.57~4.96으로 나타났다

나. 사과는 한 쌍의 원형봉롤러에 의하여 이송되며 공급부에서 사과를 공급하면 원형봉 위에 공급된 사과는 1열로 정렬한다. 자전 이송롤러 위에 있는 사과는 어떤 자세로 공급되어도 놓인 자세에 관계없이 일정하게 정렬 이송되며 360°로 반전하며 이송하는 시스템을 개발하였다.

다. 과일이 이송시 물의 도포정도를 알아보기 위하여 노즐분무장치는 fine fullcone nozzle의 분무각도를 80도, 과일표면 물 분무 요인시험장치를 제작 시험한 결과 주속도 0.0075~0.0155m/sec, 공기분무압력 5kg/cm²에서 사과 1열 공급시 3개와 4개에서는 물 도포 상태가 양호하였으나 5개에서는 도포상태가 불량하게 나타났다. 이는 1열에 4개까지 과일을 공급 이송할 수 있음을 의미한다. 이때 처리능력은 시간당 1,250~2,000개정도로 나타났다.

라. 롤러 이송 주속도별 반전상태는 사과의 크기 및 주속도에 따른 사과 1회 전시의 이동거리를 나타낸 것이다. 시험결과를 요약하면 직경이 99.9mm인 대형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 29.2cm, 횡방향 이동거리는 평균 29.3cm였고, 직경이 90.5mm의 중형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 28.5cm 횡방향 이동거리는 평균 28.2cm였으며, 직경이 82.7mm의 소형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 25.5cm 횡방향 이동거리는 평균 25.1cm를 보였다.

마. 따라서 전체적으로 평균직경 8~10cm 크기의 사과에 대한 1회전시 이동거리는 25~30cm 정도가 되었으며 사과의 크기가 클수록 이동거리가 큰 것으로 나타났다

다. 그러나 컨베이어 주속도별 이동거리는 큰 차이가 없는 것으로 나타났는데 이는 시험범위 내에서 주속도별 회전롤러의 슬립차이가 없기 때문인 것으로 나타났다. 또한 사과와 종방향회전 이송과 횡방향회전 이송시의 1회전당 이동거리에 큰 차이는 없는 것으로 나타나 사과와 투입자세와 관계없이 전체부위의 반전이 일정한 것으로 판단된다.

바. 과일자동공급 작업정도는 롤러주속도가 0.11m/sec에서 양호하였으며 손상은 없는 것으로 나타났다.

사. 농약 제거시 대상과일 표면에 촉매가 도포 되고 자외선(UV)을 곁고루 받아야 살충, 살균 및 농약제거가 이루어지므로 과일 표면의 반전상태를 알아보기 위하여 영상 획득장치를 사용하여 새로 개발한 돌기형 고무러형으로 주속도별 시험해본결과 정렬이 양호하였으며 반전상태도 360°회전으로 사과 면과 꼭지부 하단 배꼽부도 곁고루 회전하는 것으로 나타났다.

제 3 절 시스템 멸균처리인자 및 저장성증대 연구 결과

1. UV AOP 과실류 저장성 증대 실험

가. 적정 UV 램프의 선정

부패균 살균 실험 시 UV 램프 파장에 따라 살균에 영향을 미칠 것으로 예상되므로 UV 램프의 파장별 광량의 세기를 비교하여 최적 UV 램프를 선정하기 위하여 UV Intensity Actinometry Method를 이용한 램프의 세기 측정결과는 다음과 Figure 38, 39, 40와 같다.

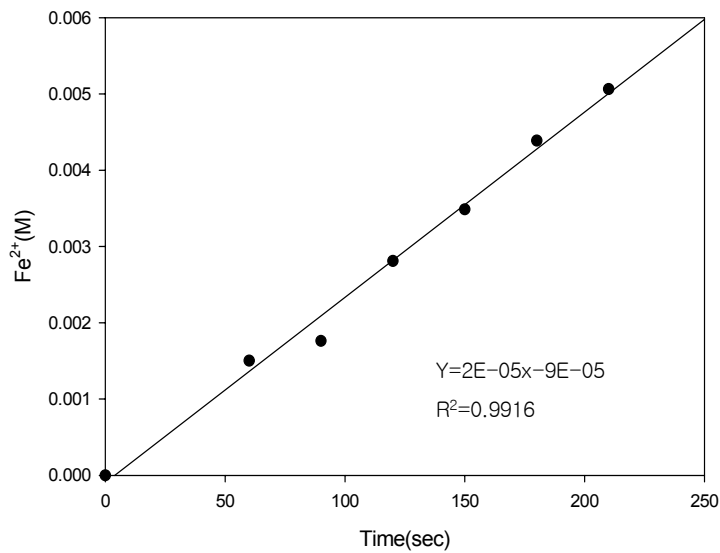


그림 38. A band lamp (λ 350nm)

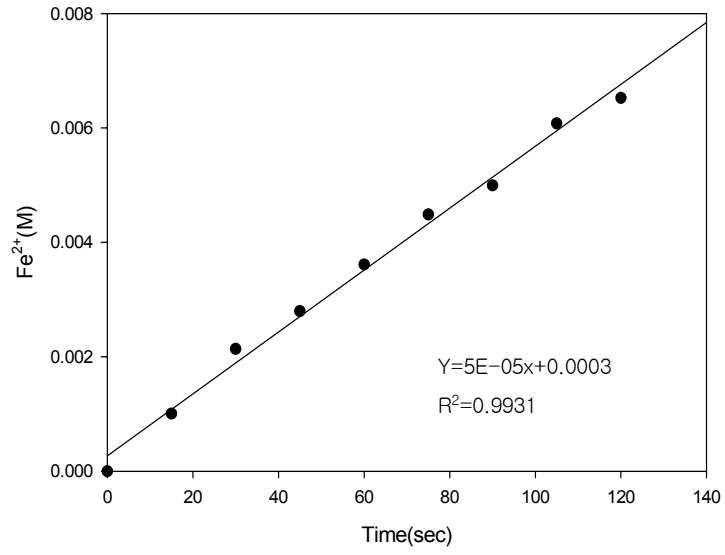


그림 39. B band lamp (λ 305nm)

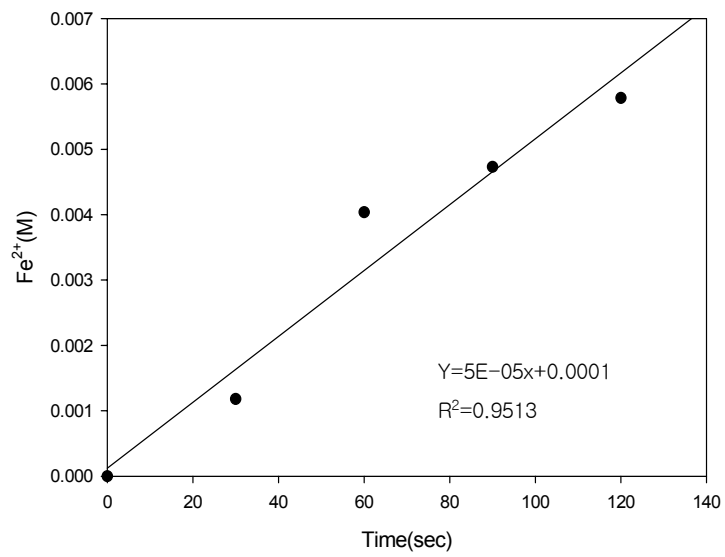


그림 40. C band lamp (λ 254nm)

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} (mol/sec, \ell) = \phi \times I_0 (mol/sec, \ell)$$

(단, $\Phi_{300\sim400} = 1.2$, $\Phi_{254} = 1.25$)

위 식에 따라 계산한 결과,

lamp A의 $I_0 = 1.67 \times 10^{-5}$ mol/sec,liter,

lamp B의 $I_0 = 5 \times 10^{-5}$ mol/sec,liter,

lamp C의 $I_0 = 8 \times 10^{-5}$ mol/sec,liter

으로 계산되었다.

이를 $E = hv = h \frac{c}{\lambda}$ 의 식을 이용하여 단위면적 당 세기로 환산하였으며 그 결과는 표 44에 나타내었다.

표 44. 각 파장에 따른 단위면적 당 램프의 출력

UV- A Lamp (350nm)	2.21 MW/cm ²
UV- B Lamp (305nm)	7.65 MW/cm ²
UV- C Lamp (254nm)	14.69 MW/cm ²

단위 면적당 램프의 출력은 파장이 254nm인 UV - C Lamp가 가장 큰 것으로 확인되었다. 광산화 반응에서 반응속도는 어느 정도까지 광량에 비례하므로, 광량을 측정 한 결과, 광량이 가장 큰 것으로 나타난 UV- C Lamp를 사용하여 실험을 수행하였다.

나. 적정 UV조사 시간 및 산화제의 선정

적정 UV 파장을 선택한 후 UV 및 산화제의 따른 부패균의 살균 실험을 실시하였다. 산화제로는 과산화수소와 옥살레이트를 선정하였으며 UV의 영향을 살펴보기 위하여 UV 조사를 하지 않은 것과 각각 1, 2, 4분 동안 조사한 것을 비교하였다. 대상

시료는 활성슬러지조의 상등수를 사용하였다.

UV를 조사하지 않고 산화제에 의해서만 살균력을 측정된 결과 아래 표에서와 같이 일반 종속영양균에서는 산화제로 과산화수소를 단독으로 사용하였을 경우에는 약 78%의 살균력을 보였고, 옥살레이트를 단독으로 사용하였을 경우에는 약 65%의 살균력을 나타냈다. 이는 산화제 단독으로 사용을 하여도 일정한 살균력을 나타낼수 있음을 확인 할 수가 있었다.

다음으로 UV를 조사한경우를 살펴보면 아래 표와 같이 약 2분 이상의 조사만으로도 100% 사멸 되는 것으로 나타났다. 이는 산화제와 UV간의 작용으로 라디칼이 형성되어 부패균을 살균하는 것으로 판단된다.

표 45. 종속영양균 UV 조사전 (100배 희석한 시료)

	1	2	3	평균	CFU/ml	C/Co
시료	23	42	44	36.33	36333	1
시료 + 과산화수소	5	15	4	8	8000	0.22
시료 + Oxalate	12	14	13	13	13000	0.358

* CFU : colony forming units

표 46. 종속영양균 UV 조사후 (원액 시료)

	UV 조사(1min)			UV 조사(2min)			UV 조사(4min)		
	plate 수	1	2	1	2	1	2	1	2
시료	plate 수	1	2	1	2	1	2	1	2
	colony 수	1	1	0	1	0	0	0	0
시료 + 과산화수소	plate 수	1	2	1	2	1	2	1	2
	colony 수	1	1	0	0	0	0	0	0
시료 + Oxalate	plate 수	1	2	1	2	1	2	1	2
	colony 수	2	2	0	0	0	0	0	0

* TNTC : too numerous to count

다음으로 진균류에서의 살균률을 측정하였다. 살균률을 측정한 결과 아래 표에서와 같이 진균류에서는 산화제로 과산화수소를 단독으로 사용하였을 경우에는 약 19%의 살균력을 보였고, 옥살레이트를 단독으로 사용하였을 경우에는 약 24%의 살균력을 나타냈다. 이는 앞절의 종속영양균과는 다르게 낮은 살균력을 나타내고 있다. 다음으로 UV를 조사한경우를 살펴보면 아래 표와 같이 약 2분 이상의 조사만으로도 100% 사멸 되는 것으로 나타났다. 이는 종속영양균에서와 같이 산화제와 UV간의 작용으로 라디칼이 형성되어 부패균을 살균하는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 토대로 하여 산화제와 UV의 조사시간을 선정할 수가 있었다. 적정 UV의 조사 시간은 종속영양균과 진균류가 100% 제거 되는 시간이 거의 비슷하였으며 확실한 살균을 하기 위하여 본 실험에서는 4분의 조사 시간을 선정하였다.

산화제의 선정은 과산화수소와 옥살레이트로 실험을 하였으며 과산화수소가 종속영양균에서는 높은 효율을 보이고 진균류에서는 비슷한 효율을 보였다. 그래서 2차 오염의 우려가 없는 과산화수소를 본 연구에서는 산화제로 선정하였다.

표 47. 진균류 UV 조사전

	1	2	3	평균	CFU/ml	C/Co
시료	7	5	9	7	70	1
시료 + 과산화수소	6	3	8	5.67	56.7	0.81
시료 + Oxalate	4	7	5	5.33	53.3	0.764

* CFU : colony forming units

표 48. 종속영양균 UV 조사후

	UV 조사(1min)			UV 조사(2min)			UV 조사(4min)			
	plate 수	1	2	3	1	2	3	1	2	3
시료	plate 수	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	colony 수	0	0	0	0	0	0	0	0	0
시료 + 과산화수소	plate 수	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	colony 수	0	0	0	0	0	0	0	0	0
시료 + Oxalate	plate 수	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	colony 수	1	0	0	0	0	0	0	0	0

* TNTC : too numerous to count

다. 파프리카의 저장성

1) 종속영양균

앞절에서의 실험방법을 토대로 하여 종속영양균의 수를 직접적으로 계수하였다. 처리조건은 파프리카를 파장이 254nm인 UV를 사용하여 3분간 조사하였으며 이때 3%의 H₂O₂(JUNSEI) 일정량을 산화제로 분사하여 주었다. 사용한 배지는 PCA 배지를 사용하였으며 실험조건은 온도 35℃, 습도 60%에서 수행하였다.

그림 41은 3일 후 각각 총 4개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 표 49에서 나타나듯이 대조구는 평균 colony 수가 약 209를 나타내고 있으며 CFU/ml는 3327를 나타내고 있다. 그리고 살균 처리를 한 경우에는 평균 colony수가 약 150를 나타내고 있으며 CFU/ml는 2389를 나타내고 있다. 이때의 종속영양균의 사멸율은 28.2%를 나타내고 있다. 종속영양균의 사멸률이 낮은 것은 일차적으로 시료(파프리카)가 살균처리를 하였으나 본 실험을 수행하기까지 약 2일의 방치시간이 있어 사멸되지 않은 종속영양균들이 재 성장하거나 주위 환경에 의한 2차 오염 등으로 인하여 처리률이 낮은 것으로 판단된다.

표 49. 실험구와 대조구에서 종속영양균의 수 및 사멸율

	1	2	3	4	평균	CFU/ml	사멸율(%)
대조구	198	189	237	213	209.25	3327.08	-
실험구	176	137	139	149	150.25	2389	28.2

* CFU : colony forming units

$$\cdot \text{대조구} : \text{CFU/ml} = \frac{209.25 \times 1.59 \text{배}}{0.1} = 3327.08$$

$$\cdot \text{실험구} : \text{CFU/ml} = \frac{150.25 \times 1.59 \text{배}}{0.1} = 2389$$



그림 41. 접종 3일 후 대조구와 실험구의 Colony(상: 대조구, 하: 실험구)

2) 곰팡이

중속영양균과 동일한 실험조건으로 하여 곰팡이의 발현도 계수하였다. 이때 사용된 배지는 곰팡이만 선별적으로 이용할 수 있는(ARGDA)를 사용하였으며 다른 조건은 동일하였다.

그림 42는 5일 후 각각 총 4개의 실험구와 대조구에서 곰팡이를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 표 50에서 나타나듯이 대조구는 평균 곰팡이 수가 약 235를 나타내고 있으며 CFU/ml는 3605를 나타내고 있다. 그러나 살균 처리를 한 경우에는 평균 곰팡이수가 약 68를 나타내고 있으며 CFU/ml는 1073을 나타내고 있다. 이때

의 곰팡이의 사멸율은 71.21%를 나타내고 있다. 이는 곰팡이에서는 본 살균방법이 짧은 처리 시간(3min)에도 불구하고 매우 높은 효율을 나타내고 있다고 판단된다.

이로써 본 연구에서 사용된 UV와 과산화수소를 이용한 살균 처리방법은 일반세균인 종속영양균에서는 조금 낮은 처리효율을 나타내고 있으나 곰팡이에서는 짧은 처리시간이지만 높은 처리 효율을 나타낼 수 있다고 판단된다.

표 50. 실험구와 대조구에서 곰팡이의 수 및 사멸율

	1	2	3	4	평균	CFU/ml	사멸율(%)
대조구	263	206	241	228	234.5	3605.325	-
실험구	51	64	70	85	67.5	1073.25	71.21

CFU : colony forming units

· 대조구 : CFU/ml = $\frac{226.75 \times 1.59\text{배}}{0.1} = 3605.325$

· 실험구 : CFU/ml = $\frac{67.5 \times 1.59\text{배}}{0.1} = 1073.25$



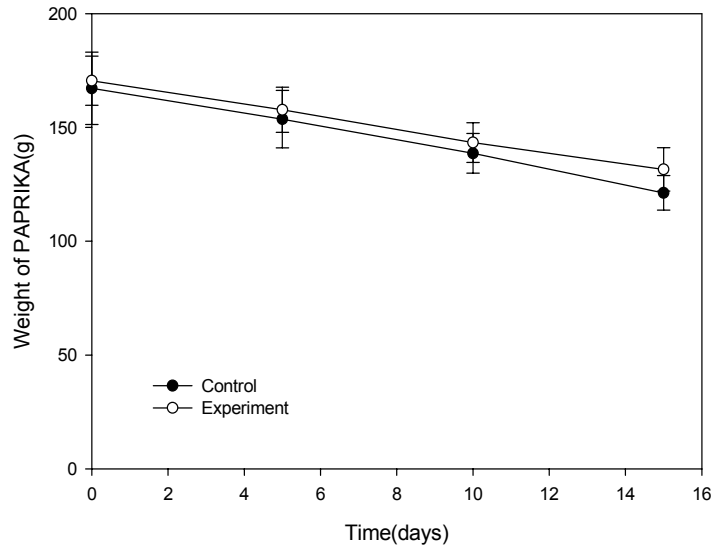


그림 42. 접종 5일 후 대조구와 실험구의 곰팡이(상: 대조구, 하: 실험구)

3) 무게변화

다음으로 크기와 모양 그리고 무게가 비슷한 파프리카 5개를 선택하여 실험구와 대조구를 구성하여 무게변화를 살펴보았다. 온도는 $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하였으며, 통풍이 잘되고 직사광선이 비치지 않는 곳에 방치하였다.

실험구와 대조구의 초기의 평균무게는 $170.52\pm 10.81\text{g}$, $167.18\pm 15.89\text{g}$ 이었다. 시간이 경과됨에 따라 실험구와 대조구의 파프리카 무게는 공히 줄어들었다. 실험구에서 최종적으로 종결된 15일 후에는 대조구에서는 $121.24\pm 7.57\text{g}$ 으로 나타났으나, 실험구에서는 $131.57\pm 9.54\text{g}$ 이었다. 실험구와 대조구의 최종적인 무게차이는 앞질의 종속영양균이나 곰팡이에 의한 분해 작용에 의한 결과로 판단되어진다. 종속영양균과 곰팡이의 처리효율을 높이면 본 무게실험에서 대조구와 실험구와 무게 차이는 더욱더 확연히 나타날 것으로 판단된다.



실험구와 대조구에서 파프리카의 무게변화

라. 사과

1) 종속영양균

표 51 는 2일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 13.67를 나타내고 있으며 CFU/ml는 1367를 나타내고 있다. 대조구는 3개중 2개가 계수하기가 어렵게 되어 1개만 계수하였다. 그래서 평균 colony 수가 135, CFU/ml는 13500이었다.

이 때, 대조구와 비교했을 때 실험구의 사멸률은 89.87%이었다

표 51. 실험구와 대조구에서 종속영양균의 수 및 사멸율

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸률(%)
실험구	16	16	9	13.67	1367	89.87
대조구	135	obs	obs	135	13500	-

* obs : obscured

· 실험구 : CFU/ml = $\frac{13.67 \times 10^{\text{백}}}{0.1} = 1367$

· 대조구 : CFU/ml = $\frac{135 \times 10^{\text{백}}}{0.1} = 13500$

2) 곰팡이

표 52은 5일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 0.33을 나타내고 있으며 CFU/ml는 33을 나타내었다. 대조구는 평균 colony 수가 약 1.33을 나타내었고, CFU/ml는 133을 나타내었다. 사멸율은 75.19%이었다.

표 52. 실험구와 대조구에서 곰팡이의 수 및 사멸율

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸율(%)
실험구	0	0	1	0.33	33	75.19
대조구	1	1	2	1.33	133	-

· 실험구 : CFU/ml = $\frac{0.33 \times 10^{\text{백}}}{0.1} = 33$

· 대조구 : CFU/ml = $\frac{1.33 \times 10^{\text{백}}}{0.1} = 133$

3) 무게변화

사과 3개씩을 실험구와 대조구로 나누어서 실험하였다.

실험구와 대조구의 초기의 평균무게는 267.8±18.3g, 302.5±30.5g이었으며, 17일 후 실험구와 대조구의 평균무게는 239.72±4.14g, 260.71±35.61로 나타났다.



그림 43. 초기사과모습 (상: 대조구, 하: 실험구)



그림 44. 17일 후 사과 모습
(상: 대조구, 하: 실험구)

마. 복숭아

1) 종속영양균

표 53은 2일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 22.67을 나타내고 있으며 CFU/ml는 2267를 나타내고 있다. 대조구는 3개 모두 colony수가 300개이상으로 계수를 하지 못하였다.

표 53. 실험구와 대조구에서 종속영양균의 수 및 사멸률

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸율(%)
실험구	22	15	31	22.67	2267	-
대조구	TNTC	TNTC	TNTC	-	-	-

* TNTC : too numerous to count

$$\cdot \text{실험구 : CFU/ml} = \frac{22.67 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 2267$$

2) 곰팡이

표 54은 5일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 1.67을 나타내고 있으며 CFU/ml는 167을 나타내었다. 대조구는 평균 colony 수가 약 6.67을 나타내었고, CFU/ml는 667을 나타내었다. 사멸률은 74.96%이었다.

표 54. 실험구와 대조구에서 곰팡이의 수 및 사멸율

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸율(%)
실험구	2	2	1	1.67	167	74.96
대조구	8	4	8	6.67	667	-

$$\cdot \text{실험구 : CFU/ml} = \frac{1.67 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 167$$

$$\cdot \text{대조구 : CFU/ml} = \frac{6.67 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 667$$

3) 무게변화

복숭아 3개씩을 실험구와 대조구로 나누어서 실험하였다.

실험구와 대조구의 초기의 평균무게는 148±9.5g, 173.03±20.35g이었으며,

17일 후 실험구와 대조구의 평균무게는 $12.98 \pm 5.31\text{g}$, 35.507 ± 23.18 로 나타났다.



그림 45. 초기 복숭아 모습
(상: 대조구, 하: 실험구)



그림 46. 17일 후 복숭아 모습
(상: 대조구, 하: 실험구)

바. 자두

1) 종속영양균

표 55는 2일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 13.67을 나타내고 있으며 CFU/ml는 1367를 나타내고 있다. 대조구는 3개중 1개가 계수하기가 어려워 2개만 계수하였다. 그 결과 평균 colony 수는 약 182를 나타내었으며, CFU/ml는 18200이었다.

표 55. 실험구와 대조구에서 종속영양균의 수 및 사멸율

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸율(%)
실험구	9	21	11	13.67	1367	92.49
대조구	174	190	obs	182	18200	-

· 실험구 : CFU/ml = $\frac{14.00 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 1400$

· 대조구 : CFU/ml = $\frac{182 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 18200$

2) 곰팡이

표 56는 5일 후 각각 총 3개의 실험구와 대조구에서 colony를 직접 계수한 결과를 나타내었다. 그 결과 실험구는 평균 colony 수가 약 14을 나타내고 있으며 CFU/ml는 1400을 나타내었다. 대조구는 평균 colony 수가 약 33.67을 나타내었고, CFU/ml는 3367을 나타내었다. 사멸율은 58.42%이었다.

표 56. 실험구와 대조구에서 곰팡이의 수 및 사멸율

	1	2	3	평균	CFU/ml	사멸율(%)
실험구	18	14	10	14.00	1400	58.42
대조구	31	44	26	33.67	3367	-

· 실험구 : CFU/ml = $\frac{14.00 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 1400$

· 대조구 : CFU/ml = $\frac{33.67 \times 10^{\text{배}}}{0.1} = 3367$

3) 무게변화

자두 3개씩을 실험구와 대조구로 나누어서 실험하였다.

실험구와 대조구의 초기의 평균무게는 $81.27 \pm 8.825\text{g}$, $74.68 \pm 6.395\text{g}$ 이었으며, 17일 후 실험구와 대조구의 평균무게는 $37.8 \pm 12.79\text{g}$, 30.84 ± 16.65 로 나타났다.



그림 47. 초기 자두 모습
(상: 대조구, 하: 실험구)



그림 48. 17일 후 복숭아 모습
(상: 대조구, 하: 실험구)

2. 농약 분해효율 및 최적인자도출 실험

가. Target compound 물질의 자연상태에서의 분해

본 공정에서 수용액상에서의 각 물질에 대한 자연상태에서의 분해효율을 알아보기 위해서 H_2O_2 또는 옥살산염 중 어떠한 산화제도 첨가하지 않고, UV를 조사하지 않은 상태에서의 Blank test를 실시하였다. 각 물질을 수중에 잔류시켜 시간별로 측정하여 Figure 15.과 같이 도식하여 나타냈다. 먼저 각 물질에 대한 자연 상태에서

의 blank 실험한 결과, Chlorothalonil과 Arazine 모두 반응 50분 경과 후에도 반응 속도 상수값(k)이 각각 0.0007, 0.0002 로 거의 분해가 이루어지지 않았다. 이것으로 보아 유기염소계 농약물질인 Clorothalonil 과 트리아진계 농약물질인 Arazine 모두 자연 상태에서 존재하는 경우 그 구조가 매우 안정적이어서 자연 조건에서는 쉽게 분해가 이루어지지 않는 것으로 나타났다.

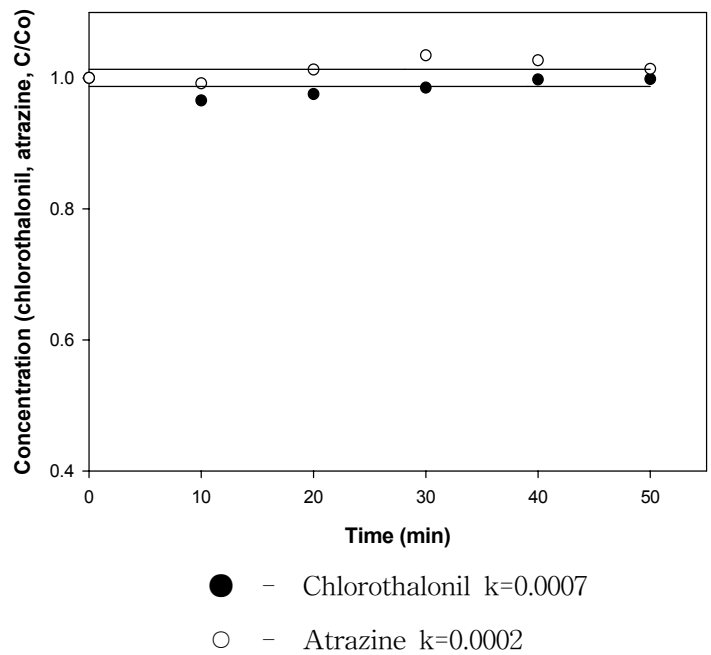


그림 49. Target compound concentration profiles with dark reaction.

나. Clorothalonil에 대한 광산화 반응

유기 염소계 농약 물질인 Clorothalonil을 UV를 이용한 광산화에 있어서 본 공정에서 사용되어지는 산화제인 H₂O₂와 옥살산염의 최적 주입농도를 산정 및 광산화반응에 있어서의 영향인자(pH, 온도)에 의한 분해효율을 비교 검토하고자 하였다.

1) 산화제의 적정주입농도 산출

가) H_2O_2 최적 주입농도 산정

본 광산화 반응에 있어서의 H_2O_2 의 적정 주입농도를 산출하기 위하여 H_2O_2 의 농도를 2ppm(V/V)부터 1000ppm(V/V)까지 변화시키며 실험을 실시하였다. 각 농도변화에 따른 분해효율을 pseudo-first-order kinetic 식을 이용하여 반응속도 상수값을 구하여 도식화한 결과 Figure 16와 같이 나타났다.

H_2O_2 의 농도가 2ppm에서는 반응속도 상수값(k)이 0.192으로 나타났으며, 100ppm까지 농도를 증가할수록 반응속도가 급격히 빨라지는 경향을 보였으며, 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.3219로 나타났다. 그러나 100ppm 이후 400ppm까지 농도 변화시에는 반응속도 상수값(k)이 0.3634로 완만한 증가 경향을 보였으며 이후 1000ppm으로 농도를 증가시킬 경우 오히려 반응속도 상수값(k)이 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이것으로 보아 100ppm 이 후 부터는 그렇게 큰 반응속도의 증가를 보이지 않으므로 본 실험에서는 최적 주입농도를 100ppm으로 산정하였다.

400ppm 이후 반응의 감소되는 경향을 나타낸 것으로 보아 과량의 H_2O_2 가 주입될 경우 H_2O_2 가 radical의 반응을 저해시키는 scavenger로 작용한다는 기존의 결과도 확인 할 수가 있었다.

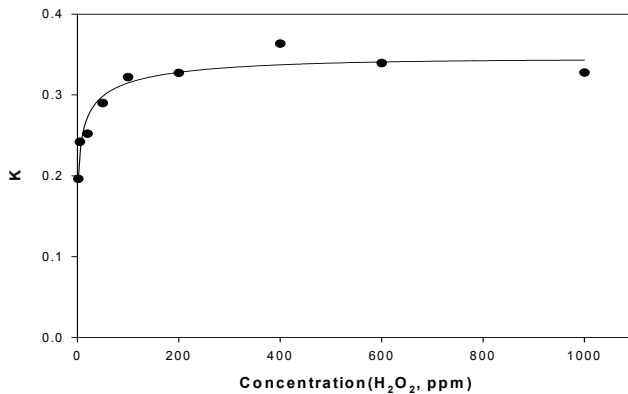


그림 50. Variation of k values at variable H_2O_2 concentration.

나) 옥살산염의 최적 주입농도 산정

본 광산화 반응에 있어서의 Fenton 산화공정에서 분해촉진제로 사용되는 옥살산염의 적정 주입농도를 산출하기 위하여 옥살산염의 농도를 0.1mM 부터 5mM로 단계적으로 변화시키며 실험을 실시하였다. 각 농도변화에 따른 분해효율은 H_2O_2 와 같은 방법으로 pseudo-first-order kinetic 식을 이용하여 반응속도 상수값을 구하여 도식화한 결과, 그림 51과 같이 나타났다.

옥살산염의 농도가 0.1mM에의 반응 속도상수값(k)은 0.236으로 나타났으며, 1mM로 농도를 증가시킨 경우에는 반응속도가 급격히 빨라지는 경향을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.7071로 나타났다. 그러나 1mM 이후 5mM까지 농도변화 시에는 반응속도 상수값(k)이 0.379로 오히려 크게 감소하는 경향을 나타냈다.

이것으로 보아 1mM 이후부터는 큰 경향을 나타내며 반응속도가 감소하는 것으로 보아 본 실험에서는 최적 주입농도를 1mM로 도출할 수 있었다. 이는 H_2O_2 최적 주입농도 적용시 반응 속도 상수값(k)인 0.3219보다 약 2.2배 반응이 빠른 경향이 나타났다.

본 연구를 통해 옥살산염만을 단독으로 이용할 경우에도 충분한 유기라디칼의 생성과 그 이용을 통해 효과적인 제거를 할 수 있음을 알 수 있었다.

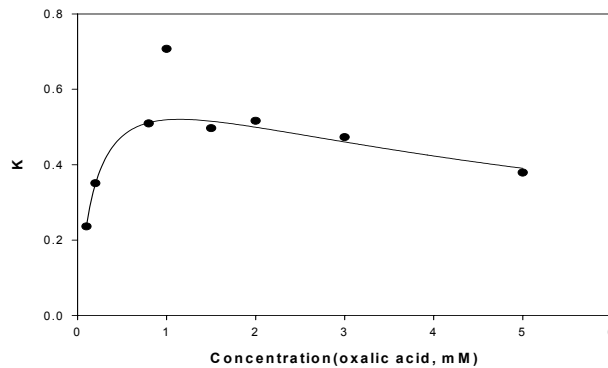


그림 51. Variation of reaction constant (k) values at variable oxalate concentration.

2) Chlorothalonil의 광산화에 의한 분해

광산화 반응을 이용한 Chlorothalonil 물질 분해실험 시 UV 단독조사, H₂O₂, 옥살산염의 최적 주입 농도를 적용 그리고 H₂O₂와 옥살산염을 혼합 첨가시 Chlorothalonil의 분해효율을 비교검토 하여 그림 52에 도식화해 나타내었다.

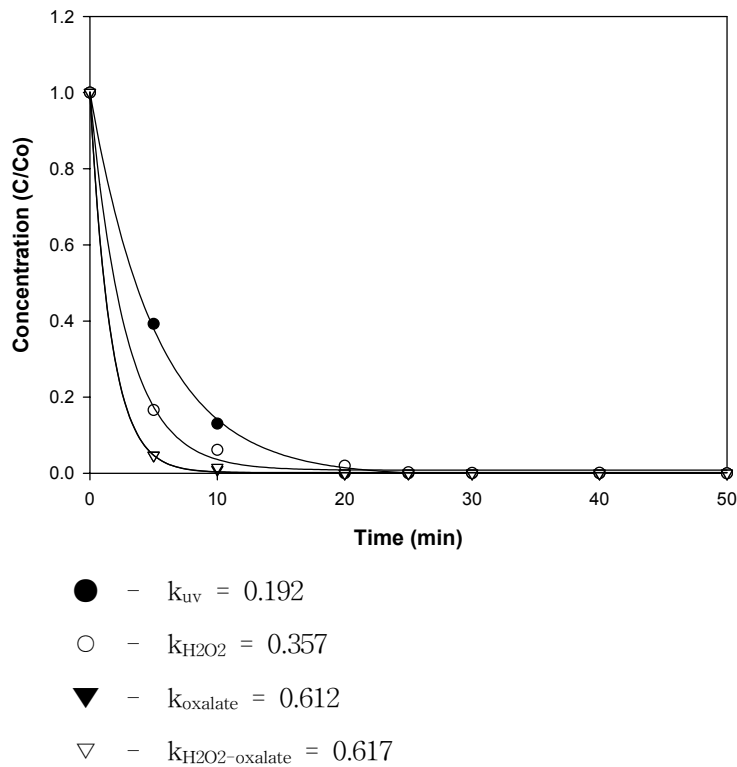


그림 52. Chlorothalonil degradation with various experimental conditions. (C_{Chlorothalonil} : 0.6mg/L, C_{H₂O₂} : 100mg/L, C_{oxalate} : 1mM, pH 4, Temp 30°C)

그 결과 UV를 단독 조사한 경우 반응후 약 20분 경과 후 완전한 분해가 이루어졌으며 이 때의 반응 속도상수값(k)은 0.192로 나타났다. 산화제로 사용된 H₂O₂를 주입한 경우 약 20분 경과 후 완전한 분해되는 경향을 나타냈으며 반응 속도상수값(k)은 0.357로 나타났으며 H₂O₂를 사용할 경우 UV만 단독 조사(k=0.192)한 경우보다 약 1.8배 빠른 분해효율을 보였다. 그리고 옥살산염 단독 주입시에는 반응 10분 경

과 후 완전한 분해를 나타냈으며 이 때의 반응속도상수는 0.612로 UV단독 조사시보다 약 3.5배 빠른 분해효율을 보였다. 또한 H₂O₂와 옥살산염의 혼합 사용할 경우에는 반응 속도상수값(k)이 0.617로 옥살산염의 단독 사용한 경우보다 조금 더 빠른경향을 나타냈다. 이를 통해서 UV단독조사 및 H₂O₂를 적용한 광산화 반응에 비해 옥살산염과 같은 유기 라디칼의 생성을 이용한 광산화 반응이 보다 효과적임을 알 수가 있었으며 H₂O₂와 옥살산염 모두 광산화 반응의 효율을 증대시키는 촉진제로서의 역할을 충분히 수행할 수 있는 것으로 판단된다.

3) 온도에 의한 광산화 반응에 미치는 영향

광산화 반응시 온도는 일반적으로 H₂O₂의 자체 분해, 광산화 반응에 영향을 주는 요인중에 하나로 알려져 있다.⁵⁾ 따라서 본 공정에서 Chlorothalonil의 광산화 반응시 온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 온도의 변화를 10-40°C로 주었을 때 Chlorothalonil의 분해효율을 비교하여 그림 53에 나타내었다.

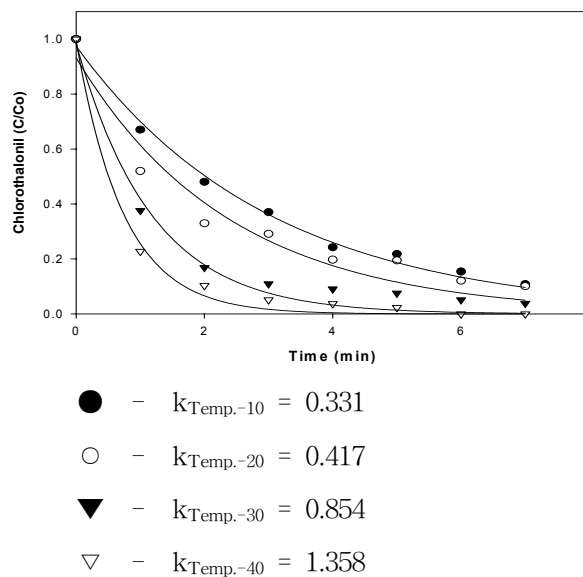


그림 53. Influence of temperature on the evolution of chlorothalonil concentration in photo-oxidation reaction. ($C_{Chlorothalonil} : 0.6\text{mg/L}$, $C_{H_2O_2} : 100\text{mg/L}$, $C_{oxalate} : 1\text{mM}$, pH 4)

그 결과, 온도가 10℃일 경우 반응속도 상수값(k)은 0.331로 나타났으며 20℃인 경우에는 반응속도 상수값(k)이 0.417로 10℃인 경우보다 약 1.26배 빠른 경향을 보였으며 30℃인 경우에서의 반응속도 상수값(k)은 0.854으로 10℃인 경우보다는 약 2.58배 빠르게 반응이 일어나는 것을 알 수가 있었다. 온도를 40℃로 높여 반응시킨 결과 6분경과 후 완전한 분해가 일어났으며 이때의 반응속도 상수값(k)은 1.358로 다른 온도보다도 가장 빠른 분해효율을 보였다.

이를 통해서 광산화 반응에 있어서 온도에 의하여 많은 영향을 받음을 확인 할 수가 있었다. 낮은 온도에서 반응을 시키는 경우 산화제로 쓰인 H₂O₂와 옥살산염이 UV와 반응 시 OH radical 또는 유기 radical 생성에 있어서 저해를 받아 반응하는 속도가 느리게 되는 것으로 판단된다.

4) pH 변화에 의한 Chlorothalonil의 광산화 반응

광산화 반응시 온도뿐만 아니라 pH 또한 H₂O₂의 자체 분해 및 광산화 반응에 영향을 주는 요인중에 하나로 알려져 있다.⁶⁾ 용액의 pH가 유기염소계화합물질인 Chlorothalonil 분해반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl(0.1-1N)과 NaOH(0.1-1N)을 사용하여 용액의 pH를 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 및 12.0(±0.05)으로 변화시켜 그 결과를 그림 54에 나타내었다.

이 결과, pH가 2.0일 경우 반응시간 7분동안 약 40%의 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.078로 나타났다. 그러나 pH를 4.0으로 변화를 주었을 경우 7분 경과후 약 96%의 높은 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.804로 pH가 2.0일 경우보다 약 10배 이상의 빠른 분해 경향을 보였다. pH의 범위를 6.0으로 변화를 주었을 경우 반응 6분 경과 후 완전한 분해가 이루어졌으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 1.695로 pH가 4.0인 경우보다도 약 2배 이상의 빠른 분해경향을 나타내었다. 그 후 pH의 범위를 8.0, 10.0 그리고 12.0으로 변화를 주었을 경우에는 약 3분 반응 후 완전한 분해가 일어났으며 각각의 반응속도 상수값(k)은 2.294, 2.428 그리고 4.099로 pH가 12.0인 경우가 가장 빠른 분해 경향을 보였다.

이로 인하여 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil은 산성인 조건보다는 염기성조건으로 진행될수록 분해효율이 뛰어난 것을 확인 할 수가 있었다. 이러한 결과는 Yang 등

이 광촉매를 사용하여 유기인계 농약인 다이아지논과 클로르피리포스를 이용한 pH변화에 의한 광분해 실험결과에서도 산성조건보다는 염기성조건에서 분해율이 뛰어났다고 하였으며, 이러한 결과는 유기염소계 화합물도 유기인계 농약과 마찬가지로 산성조건에서보다는 염기성조건에서 분해효율이 더 뛰어났다고 보고하였다. 이러한 결과로 인하여 본 실험에서 사용된 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil도 분해에 있어서 기존 문헌내용과 동일한 결과를 확인할 수가 있었다.

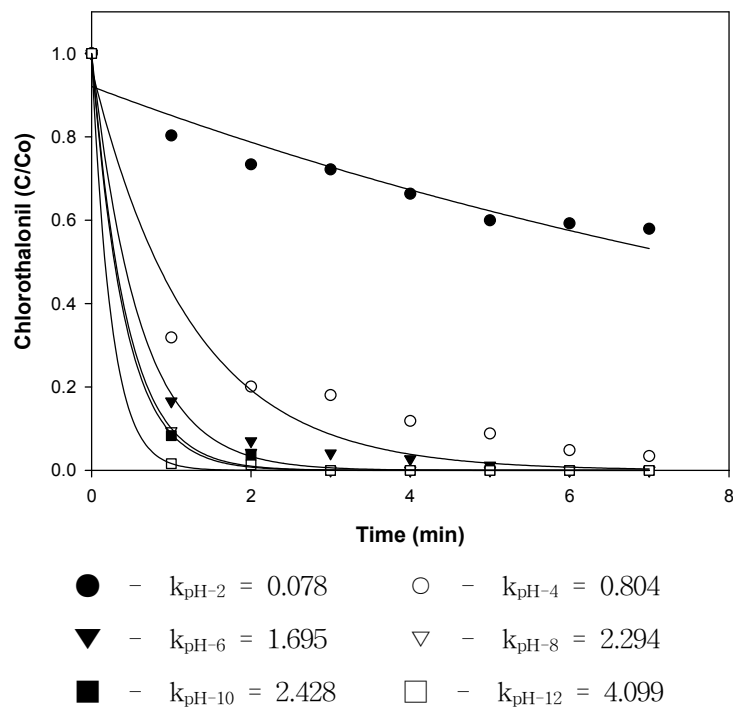


그림 54. Effect of pH on the photodegradation of Chlorothalonil. ($C_{\text{Chlorothalonil}}$: 0.6mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 100mg/L, C_{oxalate} : 1mM, Temp. 30°C)

이 결과, pH가 2.0일 경우 반응시간 7분동안 약 40%의 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.078로 나타났다. 그러나 pH를 4.0으로 변화를 주었을 경우 7분 경과후 약 96%의 높은 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.804

로 pH가 2.0일 경우보다 약 10배 이상의 빠른 분해 경향을 보였다. pH의 범위를 6.0으로 변화를 주었을 경우 반응 6분 경과 후 완전한 분해가 이루어졌으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 1.695로 pH가 4.0인 경우보다도 약 2배 이상의 빠른 분해경향을 나타내었다. 그 후 pH의 범위를 8.0, 10.0 그리고 12.0으로 변화를 주었을 경우에는 약 3분 반응 후 완전한 분해가 일어났으며 각각의 반응속도 상수값(k)은 2.294, 2.428 그리고 4.099로 pH가 12.0인 경우가 가장 빠른 분해 경향을 보였다.

이로 인하여 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil은 산성인 조건보다는 염기성조건으로 진행될수록 분해효율이 뛰어난 것을 확인 할 수가 있었다. 이러한 결과는 Yang등이 광촉매를 사용하여 유기인계 농약인 다이아지논과 클로르피리포스를 이용한 pH변화에 의한 광분해 실험결과에서도 산성조건보다는 염기성조건에서 분해효율이 뛰어났다고 하였으며, 이러한 결과는 유기염소계 화합물도 유기인계 농약과 마찬가지로 산성조건에서보다는 염기성조건에서 분해효율이 더 뛰어났다고 보고하였다.⁶⁾ 이러한 결과로 인하여 본 실험에서 사용된 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil도 분해에 있어서 기존 문헌내용과 동일한 결과를 확인할 수가 있었다.

5) 산화제(H₂O₂, oxalate) 농도변화에 의한 광산화 분해효율

가) H₂O₂ 농도 변화에 따른 분해 거동

본 실험에서는 H₂O₂와 옥살산염의 혼합첨가한 경우 가장 빠른 분해효율을 보였다. 그리하여 옥살산염의 농도를 고정하여 H₂O₂의 농도를 변화를 주었을 때 Chlorothalonil의 분해효율에 미치는 영향을 알아보려고 실험을 하였다. 옥살산염의 농도는 최적 농도인 1mM로 고정을 시켰으며, H₂O₂의 농도만 각각 20ppm, 100ppm 그리고 400ppm으로 변화를 주어 실험한 결과를 그림 55에 나타내었다.

이 결과, H₂O₂ 20ppm을 주입하여 반응을 시킨 결과 4분 경과 후 약 90%의 분해효율을 나타냈으며 7분 경과 후 약 98%의 분해효율을 나타냈다. 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.797이었으며, H₂O₂ 최적 농도인 100ppm을 주입한 경우에는 반응 후 6분 경과 후 완전한 분해경향을 보였으며 이때의 반응속도 상수값(k)은 1.673으로 H₂O₂ 20ppm을 주입한 경우보다 약 2.1배의 빠른 반응이 일어났음을 알 수가 있었다. 그러나 H₂O₂ 400ppm을 주입한 결과 반응속도 상수값(k)이 0.791로 100ppm 주

입한 경우보다 오히려 반응속도가 감소하였다.

이로 인하여 비록 일정한 농도의 H₂O₂의 첨가는 Chlorothalonil의 분해속도를 증가시켰지만, 과잉의 H₂O₂의 첨가는 분해를 저해시키는 scavenger로 작용하여 오히려 Chlorothalonil의 분해를 감소시켰다. 그러므로 고급산화공정의 적용시 가장 좋은 처리효율을 얻기 위해 적절한 H₂O₂의 농도의 결정이 중요하게 나타났다.

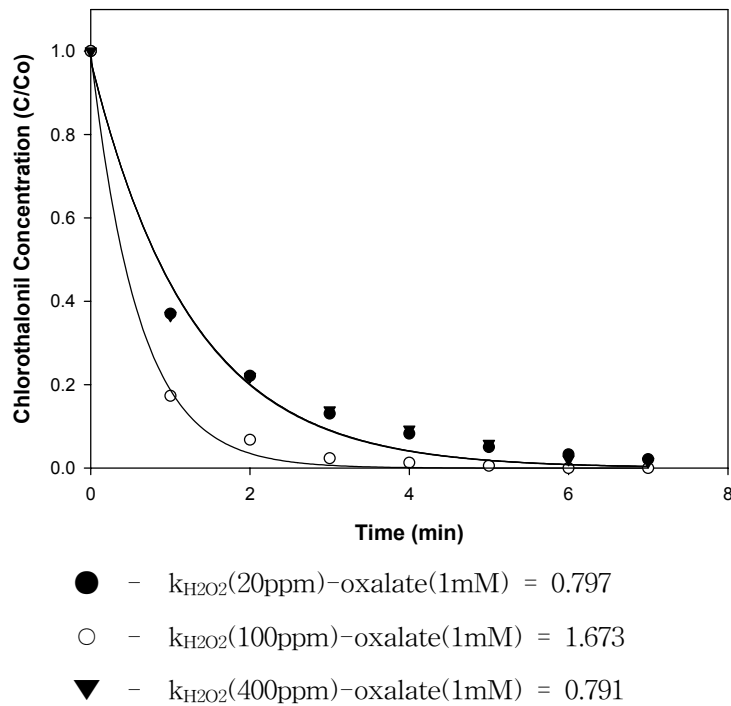


그림 55. Decomposition rates of Chlorothalonil under different H₂O₂ concentration.(pH 4, Temp. 30℃)

나) 옥살산염의 농도 변화에 의한 분해 거동

H₂O₂와 옥살산염의 혼합사용하였을 때 H₂O₂의 농도를 고정하여 옥살산염의 농도를 변화를 주었을 때 Chlorothalonil의 분해효율에 미치는 영향을 알아보고자 실험을 하였다. H₂O₂은 최적 농도인 100ppm으로 고정을 시켰으며, 옥살산염의 농도만 각각 0.2mM, 1.0mM 그리고 5.0mM으로 변화를 주어 실험한 결과를 그림56에 나타내었다.

그 결과, 옥살산염의 농도를 0.2mM로 주입한 경우 반응시간 3분 경과 후 약 90%의 분해효율을 보였으며 6분 경과 후에는 약 98%의 높은 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.746으로 나타났다. 그리고 옥살산염의 농도를 최적 농도인 1.0mM로 주입한 경우에는 반응속도 상수값(k)은 1.673이었으며 옥살산염의 농도를 5.0mM로 주입한 경우에는 최적 주입농도인 1.0mM 보다 반응이 빠르게 진행이 되었으며 그 때의 반응속도 상수값(k)은 1.921로 나타났다.

이 결과는 H₂O₂에 의한 OH radical 이외에도 과량 첨가된 옥살산염이 UV 및 H₂O₂와의 반응에 의하여 보다 많은 유기 radical의 생성으로 반응이 빠르게 진행된 것이기 때문인 것으로 판단된다.

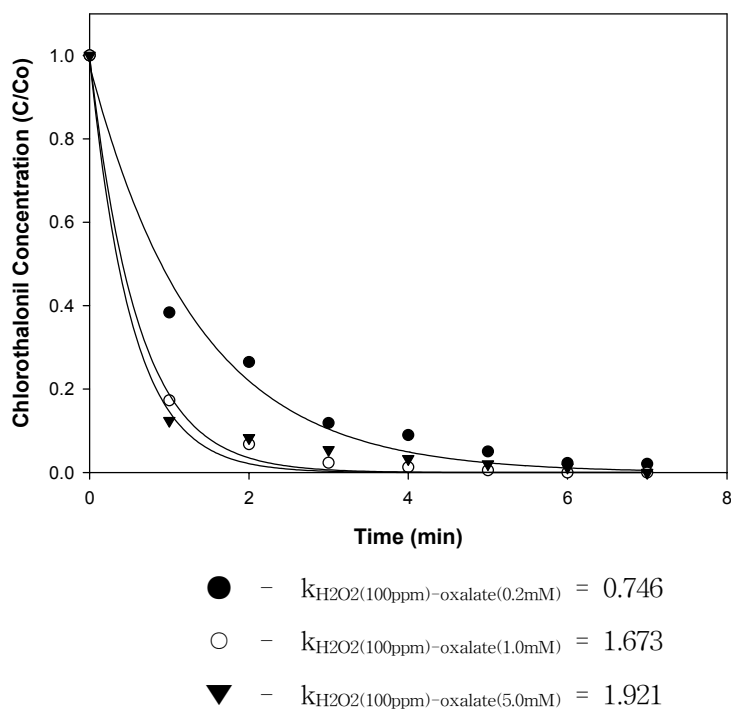


그림 56. Decomposition rates of Chlorothalonil under different oxalate concentration. (pH 4, Temp. 30°C)

다. Atrazine에 대한 광산화 반응

앞서 실험을 하였던 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil물질에 대한 실험과 마찬가지로 트리아진계 화합물질의 하나인 Atrazine을 UV를 이용한 광산화에 있어서 본 공정에서 사용되어지는 산화제인 H_2O_2 와 옥살산염의 최적 주입농도를 산정하고 광산화반응에 있어서의 온도 및 pH에 대한 영향을 알아보하고자 각 조건에서의 분해효율을 비교 검토하였다.

1) 산화제의 적정주입농도 도출

가) H_2O_2 최적 주입농도 산정

Atrazine의 광산화 반응에 있어서 H_2O_2 의 적정 주입농도를 산출하기 위하여 H_2O_2 의 농도를 2ppm(V/V)부터 600ppm(V/V)까지 변화시키며 실험을 실시하였다. 각 농도변화에 따른 분해효율을 pseudo-first-order 식을 이용하여 반응속도 상수값을 구하여 도식화한 결과 그림 57과 같이 나타났다.

H_2O_2 의 농도가 2ppm에서는 반응속도 상수값(k)이 0.151로 나타났으며, 100ppm까지 농도를 증가할수록 반응속도가 급격히 빨라지는 경향을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.5439로 나타났다. 그러나 100ppm 이후 600ppm까지 농도 변화시에는 반응속도 상수값(k)이 0.5869로 완만한 증가 경향을 보였다. 이것으로 보아 100ppm 이후부터는 그렇게 큰 반응속도의 증가를 보이지 않으므로 본 실험에서는 최적 주입농도를 100ppm으로 산정하였다.

600ppm 까지는 꾸준한 증가 경향을 나타낸 것으로 보아 600ppm까지는 H_2O_2 의 반응에 있어서 저해를 시키지 않는 것으로 판단되어진다.

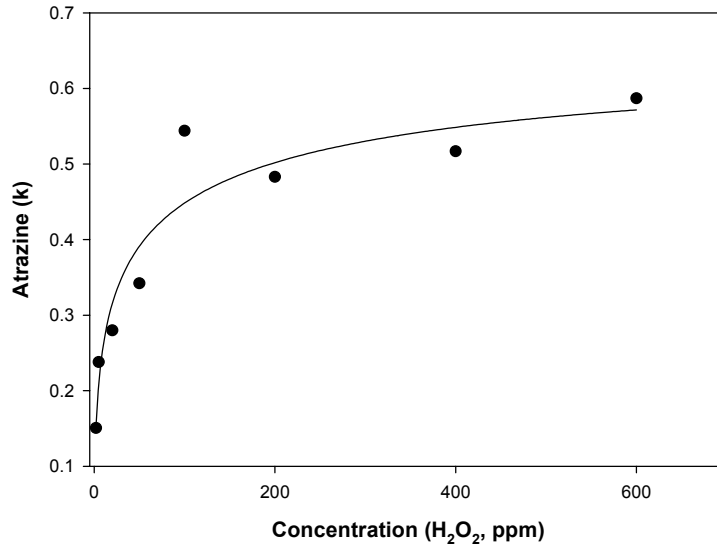


그림 57. Variation of k values at variable H₂O₂ concentration.

나) 옥살산염의 최적 주입농도 산정

본 실험에서는 Chlorothalonil의 광분해 실험시 촉진제로써 사용이 가능하다는 것을 확인하여 Atrazine의 광분해 실험에서도 사용하여 그 분해효율을 알아보고자 적용을 하였다. 먼저 옥살산염의 적정 주입농도를 산출하기 위하여 옥살산염의 농도를 0.1mM 부터 5mM로 단계적으로 변화시키며 실험을 실시하였다. 각 농도변화에 따른 분해효율은 H₂O₂와 같은 방법으로 pseudo-first-order 식을 이용하여 반응속도 상수값을 구하여 도식화한 결과, 그림 58와 같이 나타났다.

옥살산염의 농도가 0.1-1.0mM까지 반응은 반응속도 상수값(k)이 0.146정도로 비슷한 경과를 나타내고 있었으며 2.0mM을 주입한 경우 속도상수값(k)은 0.1859로 반응속도가 급격히 빨라지는 경향을 보였으며, 5.0mM을 주입한 경우에는 반응속도 상수값(k)이 0.1125로 2.0mM이후 부터는 오히려 반응속도가 감소하는 경향을 보였다. 2mM 이후부터는 큰 경향을 나타내며 반응속도가 감소하는 것으로 보아 본 실험에서는 최적 주입농도를 2.0mM로 도출할 수 있었다. 이는 H₂O₂와 비교할 경우 상당히 느리게 반응이 이루어지고 있음을 확인할 수가 있었다.

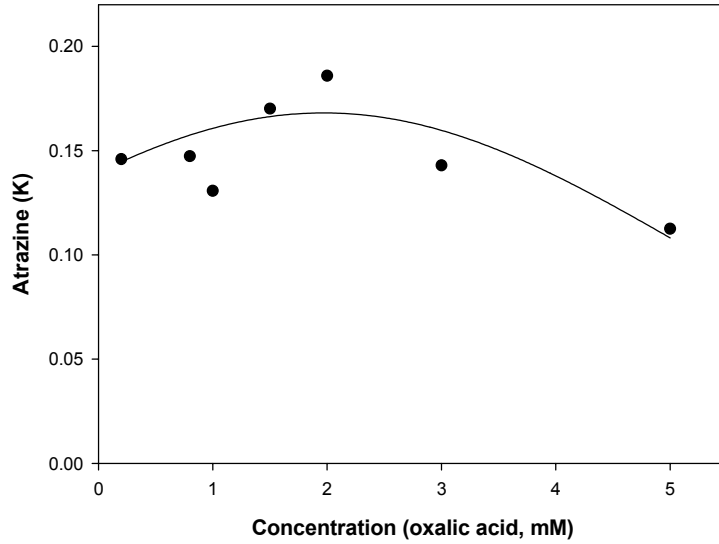


그림 58. Variation of reaction constant (k) values at variable oxalate concentration.

2) Atrazine의 광산화에 의한 분해

광산화 반응을 이용한 Atrazine 물질 분해 실험 시 UV 단독조사, H_2O_2 , 옥살산염의 최적 주입 농도를 적용 그리고 H_2O_2 와 옥살산염을 혼합첨가 하였을 때 Atrazine의 분해효율을 비교 검토하여 그림 59에 도식화해 나타내었다.

그 결과, UV를 조사하지 않은 자연상태에서의 Blank test에서는 반응속도 상수값(k)이 0.0006으로 거의 자연상태에서는 분해가 이루어지지 않았으며, UV를 단독 조사한 경우 반응후 약 30분 경과 후 거의 완전한 분해가 이루어졌으며 이 때의 반응속도상수값(k)은 0.135로 나타났다. 산화제로 사용된 H_2O_2 를 주입한 경우 약 20분 경과 후 완전한 분해 경향을 나타냈으며 반응 속도 상수값(k)은 0.353으로 나타났으며 H_2O_2 를 사용할 경우 UV만 단독 조사(k=0.135)한 경우보다 약 2.6배 빠른 분해효율을 보였다. 옥살산염 단독 주입한 경우에는 30분 경과 후 거의 완전한 분해를 나타냈으며 이때의 반응속도상수는 0.149로 UV만 단독 조사한 경우와 비슷한 경향을 나타냈

다. 또한 H_2O_2 와 옥살산염의 혼합 사용할 경우에는 반응 속도상수값(k)이 0.376으로 H_2O_2 단독 주입한 경우보다 조금 빠른 경향을 보였다.

이를 통해서 UV단독조사 및 옥살산염을 적용한 광산화 반응에 비해 H_2O_2 의 단독 사용하여 OH radical의 생성을 이용한 광산화 반응이 보다 효과적임을 알 수가 있었으며, 옥살산염은 atrazine의 분해시 촉진제로서 효과적이지 못한 것으로 나타났다.

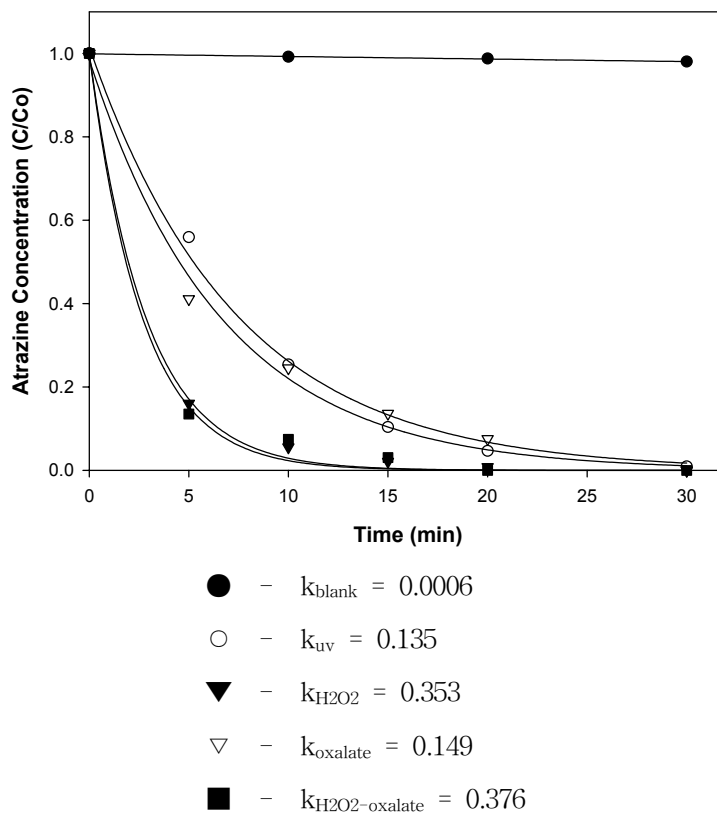


그림 59. Atrazine degradation with various experimental conditions. ($C_{Atrazine}$: 15.2mg/L, $C_{H_2O_2}$: 100mg/L, $C_{oxalate}$: 2mM, pH 4, Temp. 30°C)

3) 온도에 의한 광산화 반응에 미치는 영향

Chlorothalonil에서 온도에 의한 영향으로 광분해에 영향을 받는 것으로 확인되어 Atrazine 또한 광산화 반응에 있어서 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 온도 범위를 10-40°C로 변화를 주어 총 반응시간은 18분으로 하여 분해효율을 비교 검토한 결과는 그림 60에 나타내었다.

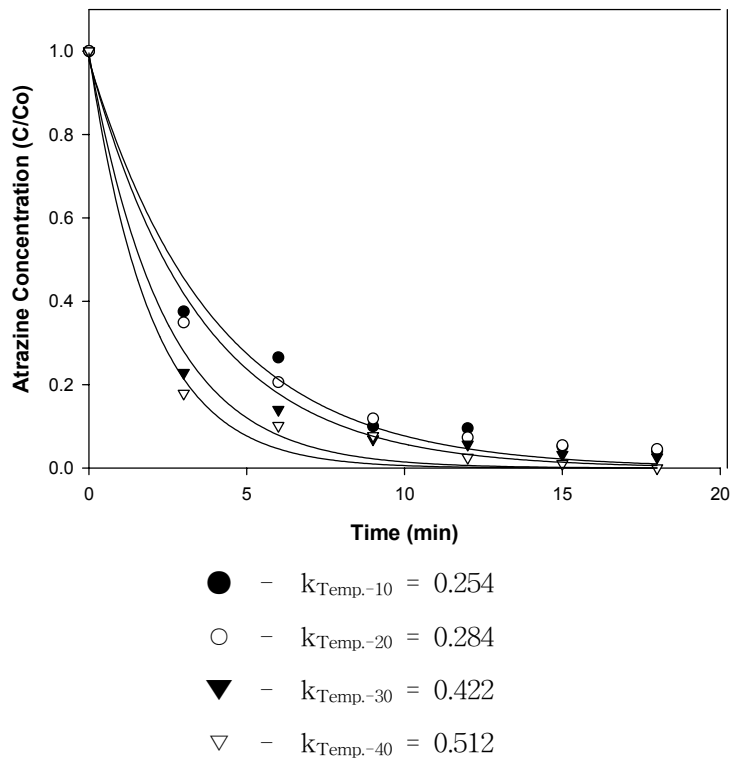


그림 60. Influence of temperature on the evolution of Atrazine concentration in photo-oxidation reaction.

(C_{Atrazine} : 16.8mg/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 100mg/L, C_{oxalate} : 2mM, pH 4)

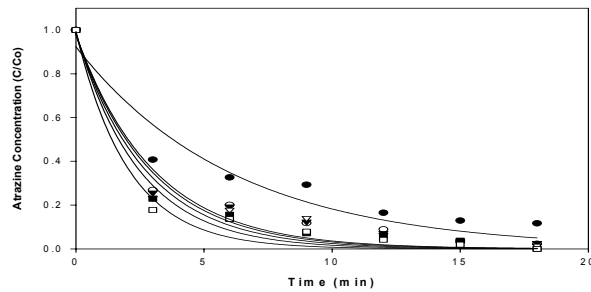
그 결과, 반응기 내부의 온도가 10°C인 경우 반응 9분 경과후 약 90%의 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.254로 나타났다. 20°C인 경우에도 9분경과 후 약 90%의 분해효율을 보였다. 반응속도 상수값(k)은 0.284로 10°C인

경우와 비슷한 반응속도를 보였으며, 30℃인 경우에서의 반응속도 상수값(k)은 0.422로 10℃인 경우보다 약 1.66배 빠르게 반응이 일어나는 것을 알 수가 있었다. 온도를 40℃로 높여 반응시킨 결과 9분 경과후 약 95%의 분해효율을 보였으며 18분이 경과 후에는 완전한 분해가 일어났다. 이때의 반응속도 상수값(k)은 0.512로 다른 온도와 비교 시 가장 빠른 분해효율을 보였다.

이를 통해서 Atrazine물질을 광분해함에 있어서도 Chlorothalonil과 마찬가지로 온도에 의하여 많은 영향을 받음을 확인 할 수가 있었다. Chlorothalonil에서와 같이 낮은 온도에서 반응을 시키는 경우에는 산화제로 쓰인 H₂O₂와 옥살산염이 UV와 반응 시 OH radical 또는 유기 radical 생성에 있어서 저해를 받아 반응하는 속도가 느리게 되는 것으로 판단된다.

4) pH에 의한 광산화 반응에 미치는 영향

용액의 pH가 트리아진계 화합물질인 Atrazine 분해 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 HCl(0.1-1N)과 NaOH(0.1-1N)을 사용하여 용액의 pH를 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 및 12.0으로 변화시켜 그 결과를 그림 61에 나타내었다.



- - $k_{pH-2} = 0.162$ ○ - $k_{pH-4} = 0.330$
- ▼ - $k_{pH-6} = 0.344$ ▽ - $k_{pH-8} = 0.36$
- - $k_{pH-10} = 0.409$ □ - $k_{pH-12} = 0.489$

그림 61. Effect of pH on the photodegradation of Atrazine. ($C_{Atrazine} : 17.1\text{mg/L}$, $C_{H_2O_2} : 100\text{mg/L}$, $C_{oxalate} : 2\text{mM}$, Temp. 30℃)

그 결과, pH가 2.0일 경우 반응초기 3분 경과하는 동안 약 60%의 분해효율을 보였고 반응 종료 시점에서는 약 90%의 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.162로 나타났다. 그러나 pH를 4.0으로 변화를 주었을 경우 반응초기 3분 경과 후 약 75%의 분해효율을 보였으며 반응 종료시점인 18분에서는 약 98%의 높은 분해효율을 나타냈으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.330으로 pH가 2.0일 경우보다 약 2배 빠른 분해 경향을 보였다. pH의 범위를 6.0~8.0으로 변화를 주었을 경우 각각 반응속도 상수값(k)이 0.344, 0.369로 pH4인 경우와 비슷한 경향을 보였다. 그 후 pH의 범위를 10.0 그리고 12.0으로 변화를 주었을 경우에는 약 3분 반응 후 각각 79%, 83%의 분해효율을 보였으며 이 때 각각의 반응속도 상수값(k)은 0.409와 0.489로 pH가 12.0인 경우가 가장 빠른 분해 경향을 보였다.

이로 인하여 유기염소계 화합물질인 Chlorothalonil과 같이 트리아진계 화합물질인 Atrazine 또한 산성인 조건보다는 염기성조건으로 진행될수록 분해효율이 뛰어난 것을 확인할 수가 있었다. 유기염소계와 유기인계 화합물질 이외에도 트리아진계 화합물질도 산성이나 중성조건보다는 염기성조건에서의 분해효율이 빠르게 진행되는 것을 알 수가 있었다. 이 결과는 높은 pH조건에서 H₂O₂가 쉽게 해리되어 광에너지에 의해 OH radical의 생성을 촉진시키는 것으로 판단된다.

5) 산화제(H₂O₂, oxalate) 농도변화에 의한 광산화 분해효율

가). H₂O₂ 농도 변화에 따른 분해 거동

본 실험에서는 Chlorothalonil 과 마찬가지로 H₂O₂와 옥살산염의 혼합 첨가한 경우 가장 빠른 분해효율을 보였다. 그리하여 옥살산염의 농도를 고정하여 H₂O₂의 농도를 변화를 주었을 때 Atrazine의 분해효율에 미치는 영향을 알아보고자 실험을 하였다. 옥살산염의 농도는 최적 농도인 2mM로 고정을 시켰으며, H₂O₂의 농도만 각각 20ppm, 100ppm 그리고 400ppm으로 변화를 주어 실험한 결과를 그림 62에 나타내었다. 그 결과, H₂O₂ 20ppm을 주입하여 반응을 시킨 결과 9분 경과후 약 80%의 분해효율을 나타냈으며 18분 경과후 약 95%의 분해효율을 나타냈다. 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.186이었으며, H₂O₂ 최적 농도인 100ppm을 주입한 경우에는 반응 9분 경과후 약 95%의 분해효율을 보였고 반응 15분 경과후에는 완전한 분해경향

을 보였으며 이때의 반응속도 상수값(k)은 0.439로 H₂O₂ 20ppm을 주입한 경우보다 약 2.4배의 빠른 반응이 진행되었음을 알 수가 있었다. 그러나 H₂O₂ 400ppm을 주입한 결과 반응속도 상수값(k)이 0.258로 100ppm 주입한 경우보다 오히려 반응속도가 감소하였다. 이는 Chlorothalonil의 분해와 비슷한 경향을 보이는 것으로 비록 일정한 농도의 H₂O₂의 첨가는 속도를 증가시켰지만, 과잉의 H₂O₂의 첨가는 분해를 저해시키는 scavenger로 작용하여 오히려 Atrazine의 분해를 감소시킨 것으로 판단되어진다.

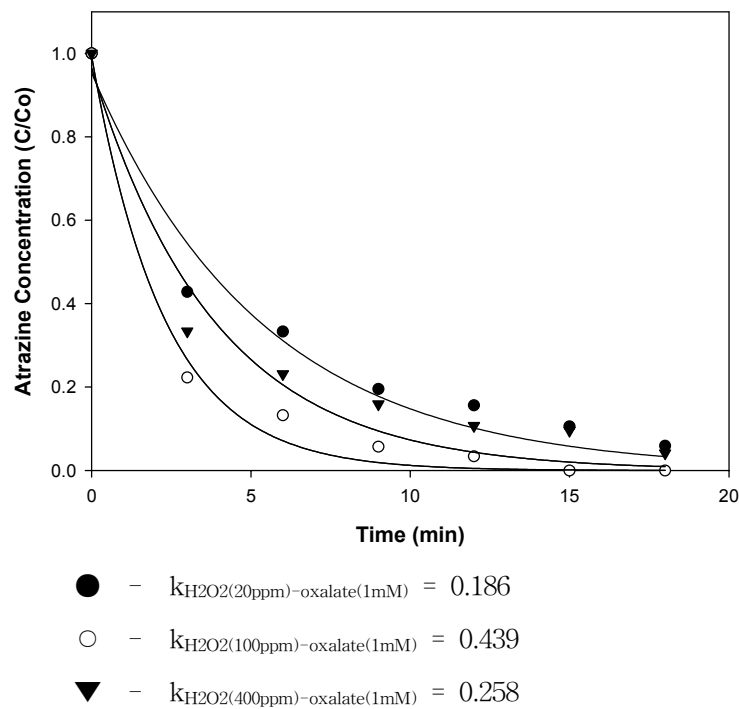


그림 62. Decomposition rates of Atrazine under different H₂O₂ concentration. (pH 4, Temp. 30°C)

나). 옥살산염의 농도 변화에 의한 분해 거동

H₂O₂와 옥살산염의 혼합사용하였을 때 H₂O₂의 농도를 고정하였을 때 옥살산염의 농도 변화시 Atrazine의 분해효율에 미치는 영향을 알아보하고자 실험을 하였다. H₂O₂는 최적 농도인 100ppm으로 고정을 시켰으며, 옥살산염의 농도만 각각

0.2mM, 1.0mM 그리고 5.0mM으로 변화를 주어 실험한 결과를 그림 63에 나타내었다. 그 결과, 옥살산염의 농도를 0.2mM로 주입한 경우 반응시간 9분 경과후 약 70%의 분해효율을 보였으며 반응종료 시간인 18분 경과후 약 85%의 분해효율을 보였으며 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.119로 나타났다. 그리고 옥살산염의 농도를 최적 농도인 2.0mM로 주입한 경우에는 반응시간 9분 경과동안 약 95%의 분해효율을 보였으며 15분 경과시에는 완전한 분해가 이루어졌다. 이 때의 반응속도 상수값(k)은 0.439이었으며 0.2mM주입한 경우와 비교시 약 3.69배 빠른 반응이 이루어졌다. 그러나 옥살산염의 농도를 5.0mM로 주입한 경우에는 최적 주입농도인 2.0mM 보다 오히려 반응이 느리게 진행이 되었으며 그 때의 반응속도 상수값(k)은 0.241로 나타났다.

이 결과는 과량 첨가된 옥살산염이 OH radical을 소모시키는 scavenger 역할을 하여 오히려 분해가 느리게 진행된 것으로 판단되어진다.

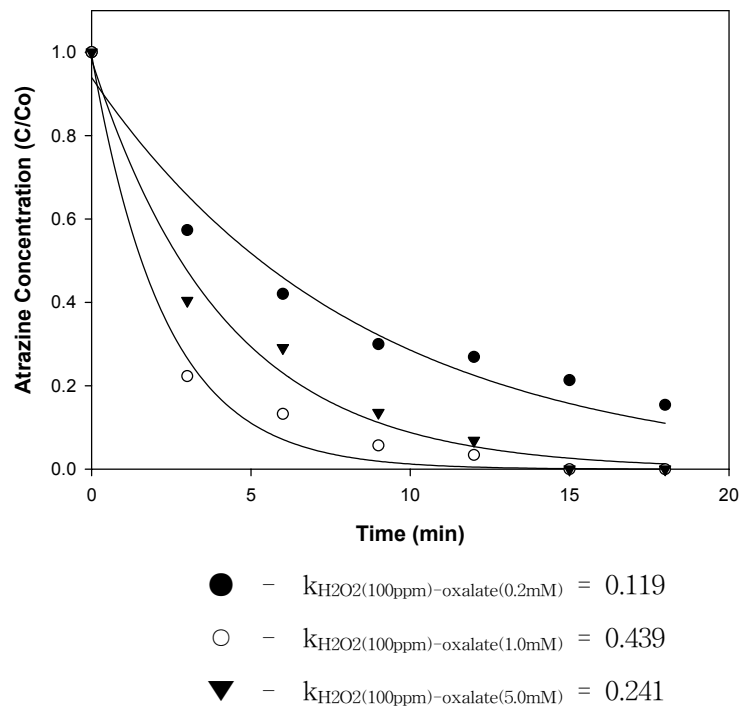


그림 63. Decomposition rates of Atrazine under different H_2O_2 concentration.(pH 4, Temp. 30°C)

라. 옥살산염과 유사한 구조를 가진 지방산에 따른 분해효율 비교

옥살산염의 구조와 유사한 불포화 지방산인 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid 그리고 Lactic acid 지방산을 선택하여 각 구조별로 Target compound 물질의 분해에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

1) Chlorothalonil 지방산 첨가 시 분해효율

가) 지방산 첨가시 자연상태에서의 Blank test.

각기 구조가 다른 지방산을 첨가시 UV를 조사하지 않은 자연상태에서 수용액상의 Chlorothalonil 성분의 분해정도를 알아보기 위해 blank 실험을 하여 그림 64에 나타내었으며 본 실험에서 지방산의 농도는 옥살산염의 최적농도와 같은 1mM로 적용하여 실험을 하였다. 그 결과, 반응 시간 50min 경과후에도 전체적으로 Chlorothalonil의 농도 감소 경향은 나타나지 않았다. 이것으로보아 지방산을 첨가하였더라도 Chlorothalonil 성분은 aromatic fungicides의 화학적 구조를 가진 매우 안정한 물질로서 반응시간동안 자연적인 조건에서의 분해가 거의 일어나지 않는 난분해성 물질임을 확인할 수 있었다.

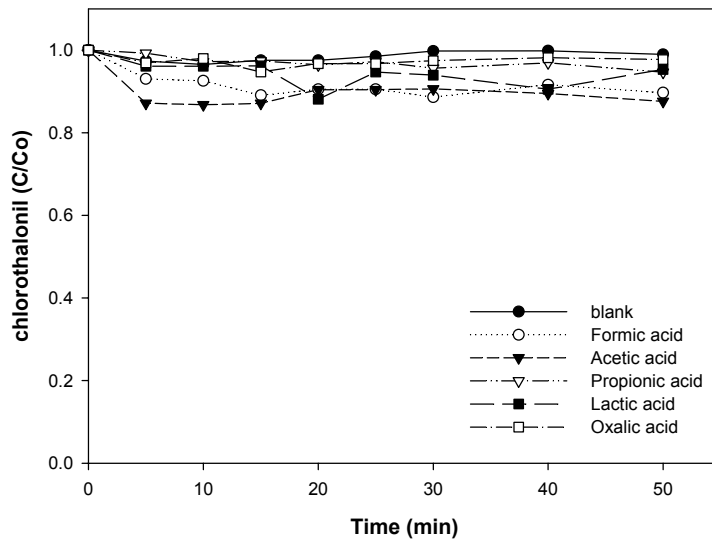


그림 64. Chlorothalonil concentration profiles with dark

나) 지방산 첨가시 광산화 반응에 의한 분해.

Chlorothalonil성분에 UV를 단독으로 조사시켰을 경우와 분해촉진제인 옥살산염과 유사한 구조를 가진 각 지방산을 첨가하였을 경우의 광분해에 의한 분해 효율을 알아보기 위해 실험을 하였다.

그림 65에서 보는 바와 같이 1차 반응식으로 도식화한 결과, UV 단독조사 시 Chlorothalonil의 반응속도상수(k)값은 0.1963으로 15분만에 완전히 분해가 종결되었고, 분해촉진제인 Oxalic acid의 첨가 시에 반응속도상수(k)값은 0.6983으로 10분만에 완전한 분해가 이루어졌다. Oxalic acid와 유사한 구조를 가진 각 지방산의 1차 반응속도상수(k)값은 각각 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid, Lactic acid가 0.1879, 0.1616, 0.1532, 0.1819으로 이들 지방산은 25분경과 이후 거의 분해가 이루어졌다. UV 단독조사한 경우와 비교해 보았을 때 옥살산염을 첨가한 경우 분해속도가 약 3.6배 정도로 빠른 것을 확인할 수 있었으며 그 밖의 옥살산염과 유사한 구조를 가진 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid, Lactic acid의 첨가 시에는 UV를 단독으로 조사하였을 경우보다 오히려 저해되는 경향을 보였으며 메틸기(Methyl group, $-CH_3$)의 증가에 따라 반응속도가 감소하는 경향을 보였다. 이는 수용액상에서 UV의 광에너지와 유기라디칼의 생성으로 인한 Chlorothalonil의 분해에 옥살산염의 첨가는 촉진제의 역할을 한 반면에 이와 유사한 구조를 지닌 그 밖의 지방산은 UV 단독조사 시의 분해효율보다 그 속도가 낮은 것으로 보아 구조적으로 메틸기의 증가에 따라 분해를 감소시키는 scavenger의 역할을 한 것으로 판단된다.

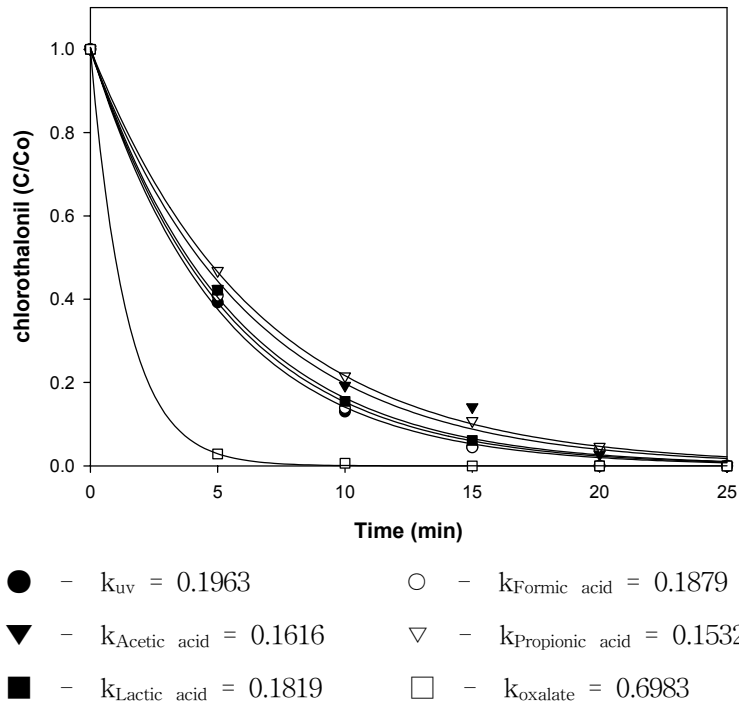


그림 65. Chlorothalonil concentration profiles with UV radiation in the presence of Fatty acid.

2) Atrazine 지방산 첨가 시 분해효율.

가) 지방산 첨가시 자연상태에서의 Blank test.

그림 66은 각 지방산을 첨가하였을 때 UV를 조사하지 않은 자연상태에서의 atrazine의 분해효율을 비교 하기 위해 Blank test하여 그래프로 도식화하였다. 그 결과, 반응시간은 총 80min으로 하였을 때 반응 종료 시간동안 Atrazine의 농도 감소는 거의 일어나지 않았으며 이것은 Chlorothalonil 과 같은 결과를 얻었다. 이것으로 보아 Chlorothalonil과 같이 그 구조가 매우 안정적이어서 지방산 첨가하여도 자연상태에서의 분해가 없는 것으로 판단된다.

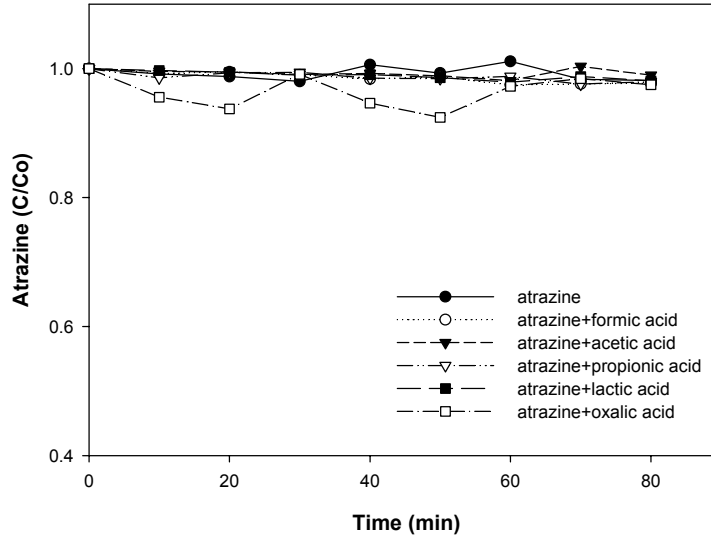


그림 66. Atrazine concentration profiles with dark reaction in the presence of Fatty acid.

나) 지방산 첨가시 광산화 반응에 의한 분해.

Chlorothalonil과 마찬가지로 Atrazine의 옥살산염과 유사한 구조를 가진 각 지방산을 첨가하였을 경우의 광분해에 의한 분해효율을 알아보기 위해 실험을 하였다. 그림 67은 광산화 반응을 위한 각 지방산의 농도를 1mM로 하여 실험한 결과, UV만 단독조사한 경우 반응속도 상수(k)값은 0.1467로 나타났으며 각 지방산인 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid, Lactic acid 그리고 옥살산염 첨가한 경우 반응 속도상수(k)값은 각각 0.1563, 0.1565, 0.1642, 0.1316 그리고 0.1232인 경향을 보였다. Lactic acid와 옥살산염을 첨가한 경우 UV단독조사보다 오히려 반응이 감소되는 경향을 보였으며, 다른 지방산인 Formic acid, Acetic acid 그리고 Propionic acid의 경우는 반응이 각각 6.5%, 6.7%, 11.8%정도로 높은 반응속도로 나타났다. 이는 Chlorothalonil과는 달리 메틸기가 증가함에 따라 광반응에 촉진제로서 작용한 것으로 판단되어진다.

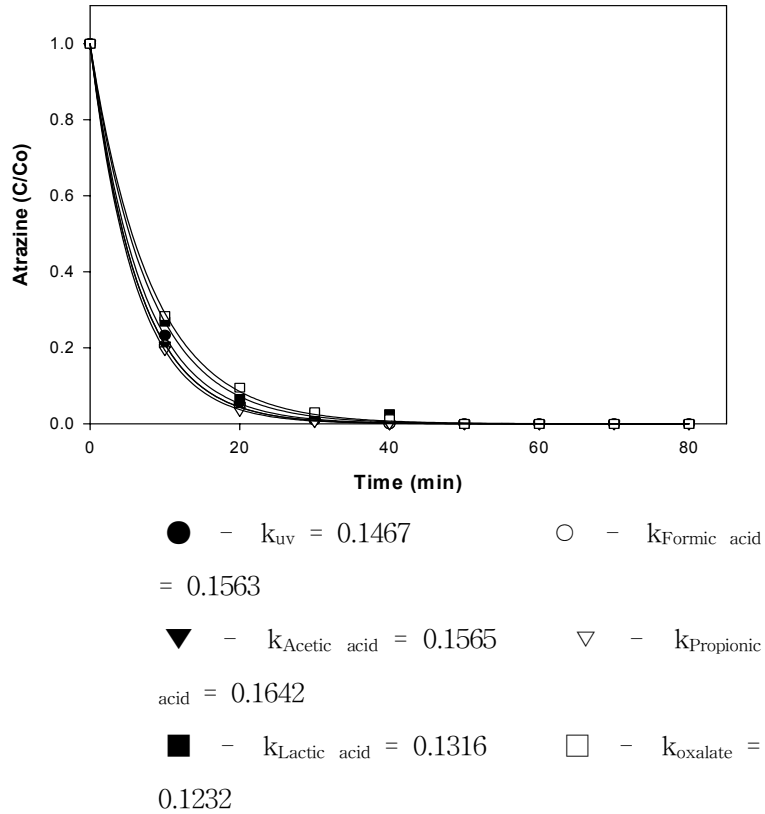


그림 67. Atrazine concentration profiles with UV radiation in the presence of Fatty acid.

3. 광산화에 의한 농약의 분해산물 규명

가. Atrazin UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 특성

그림 68 및 68는 UV에 의한 Atrazin의 분해 특성을 알아보기 위하여 9.6ppm의 Atrazin을 254nm 파장에서 단독조사 시켰을 때 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프 및 HPLC chromatogram이다.

UV 광분해는 Atrazin이 30분 안에 90%정도가 분해가 되고 반응 120분 안에 모두 분해 되었음을 확인 했다. 분해 속도식은 $Y=108.5186e^{-0.0780x}$ ($R^2=0.9994$)라는 반응식을 도출하였고, 반응상수(K)값은 0.0780으로 나타났다. 이러한 Atrazin의 광분해됨에 따라 생성되어지는 분해 산물은 크게 두 가지로 나타나고 있고, LC/MS와

분해산물로 예상되어지는 물질의 standard RT(retention time)를 비교해 봄으로써 확인한 OIET와 확인작업이 좀 더 필요한 U₁이라는 물질로 나타났다. OIET은 Hydroxylated group의 분해산물로서 Atrazin의 구조에서 Cl⁻가 떨어져 OH기가 붙은 상태의 물질로서 Area가 최대 51 정도 생성되었다. 또 아직은 확인 작업 중에 있는 U₁은 LC/MS로 확인한 결과 분자량이 153인 것과 독특한 massspectrum으로 Cl⁻가 떨어져 나간 물질로 예상되어지고 Area가 최대 9 정도로 생성되었다. Atrazin을 UV 광분해 하는 120분 동안 그 외 다른 분해 산물들은 나타나지 않았다.

이로써 UV에 의한 Atrazin의 분해에서 주된 반응기작은 Hydroxylation 및 De-chlorination인 것으로 판단되어진다.

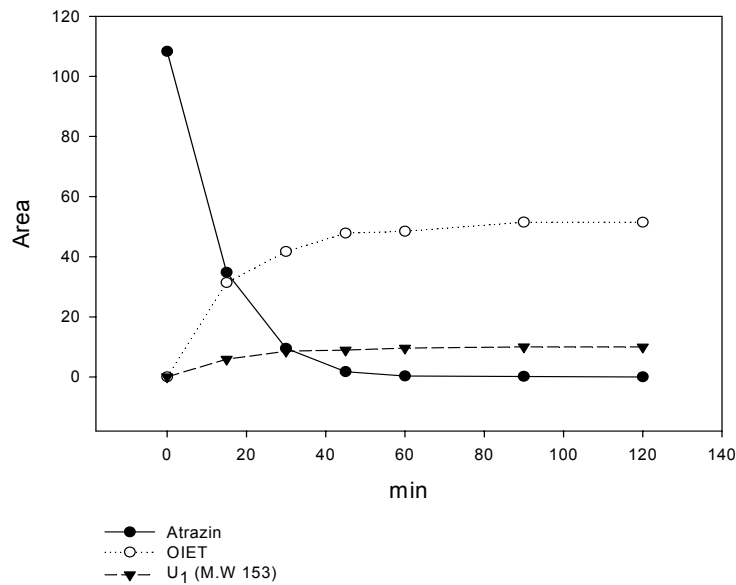
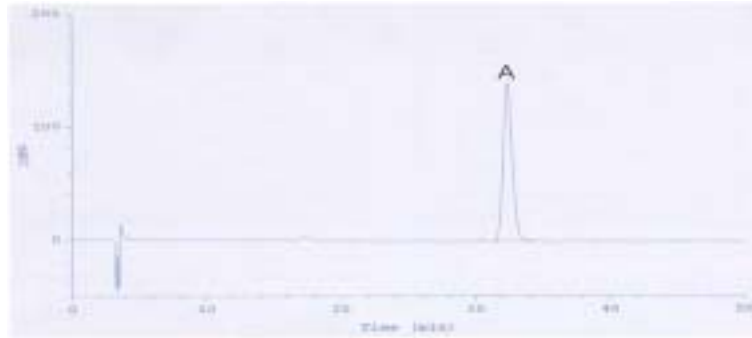


그림 68. Degradation of Atrazin by UV .

[Atrazin]₀ = 9.6mg/L, UV wavelength= 254nm.



(2) 30 min



(3) 60min

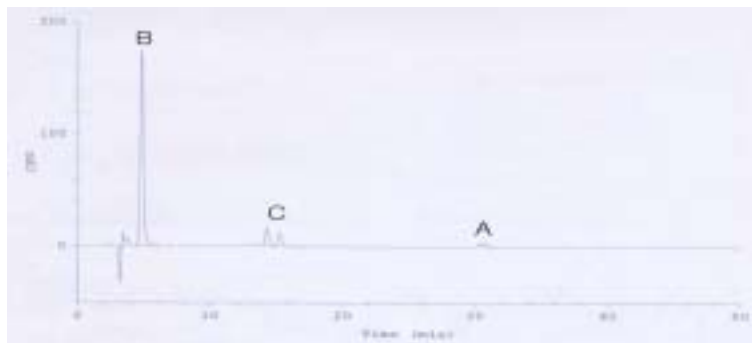


그림 69. HPLC chromatogram of Atrazin and their products by UV.. (A): Atrazin, (B): OIET, (C): U₁(M.W-153)

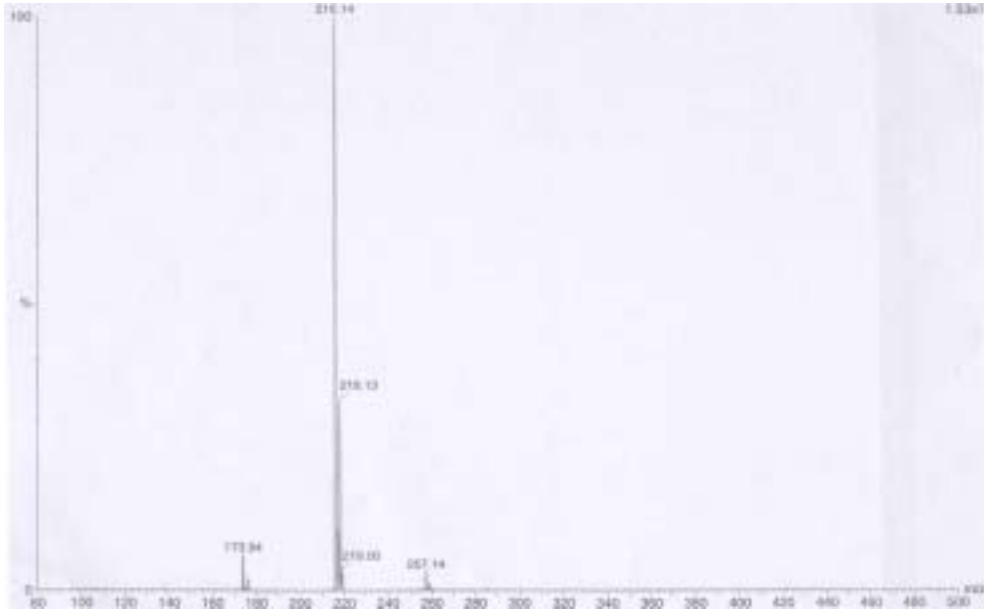


그림 70. Mass spectrum of Atrazin (A)

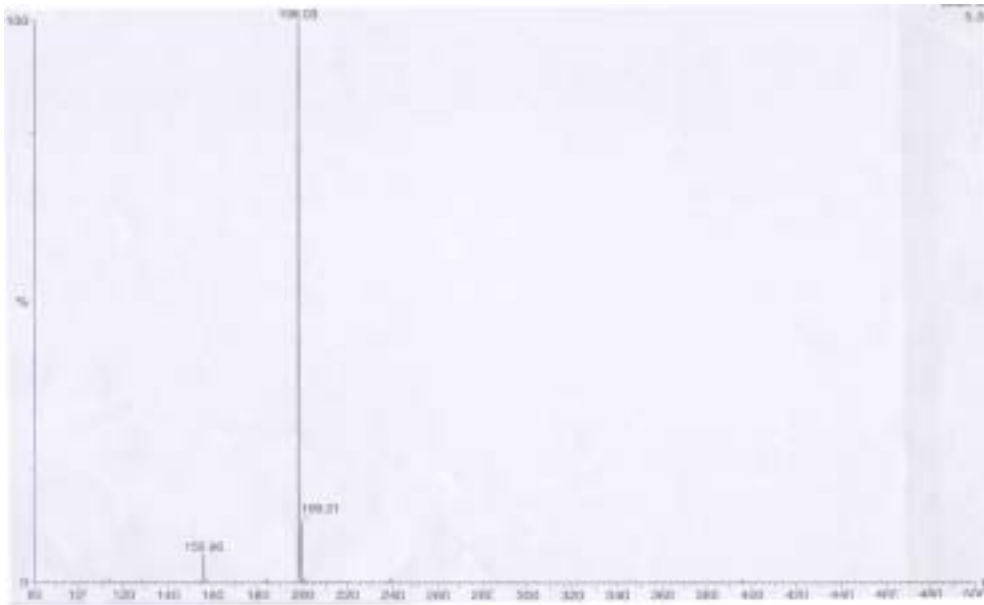


그림 71. Mass spectrum of OIET (B)

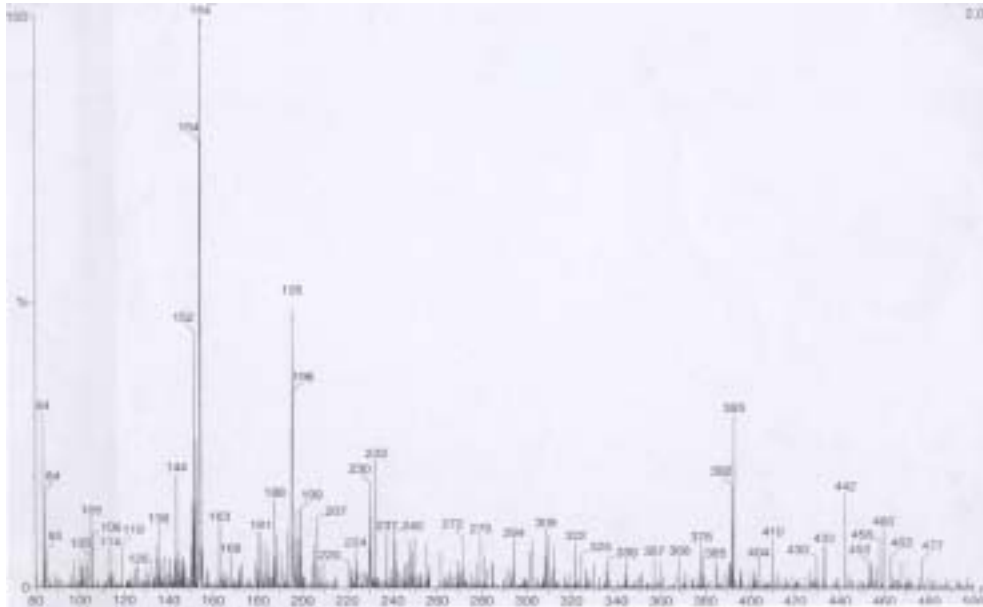


그림 72. Mass spectrum of U₁(M.W-153) (C)

그림 70은 Atrazin의 Mass spectrum을 나타내고 있으며 그림 71과 72은 Atrazin의 UV 광분해에 의한 분해산물들의 Mass spectrum을 나타낸 것이다.

그림 73 및 75은 UV에 의한 H₂O₂의 광분해로부터 강력한 산화제인 OH radical을 발생시키는 광화학적 유도 산화에 의한 Atrazin의 분해 특성을 알아보기 위하여 9.6ppm Atrazin을 100ppm H₂O₂를 넣어 254nm파장의 UV로 광분해 시켜 시간에 따른 분해 특성 및 HPLC chromatogram을 살펴본 그래프이다. Atrazin은 UV/H₂O₂ 광분해 5분만에 80% 정도가 분해됐고, 광분해 30분 안에 Atrazin이 모두 분해 됨을 확인했다. 분해속도식은 $Y=100.5817e^{-0.3576X}$ ($R^2=0.9999$)로서 반응상수(K)값은 0.3576으로 도출 할 수 있었고, Atrazin 광분해 보다 4.6배정도 빠른 분해 효율을 나타냈으며, 다양한 분해 산물들이 나타났다. 이것 역시 LC/MS와 분해산물로 예상되어지는 물질의 standard R.T를 확인하였다.

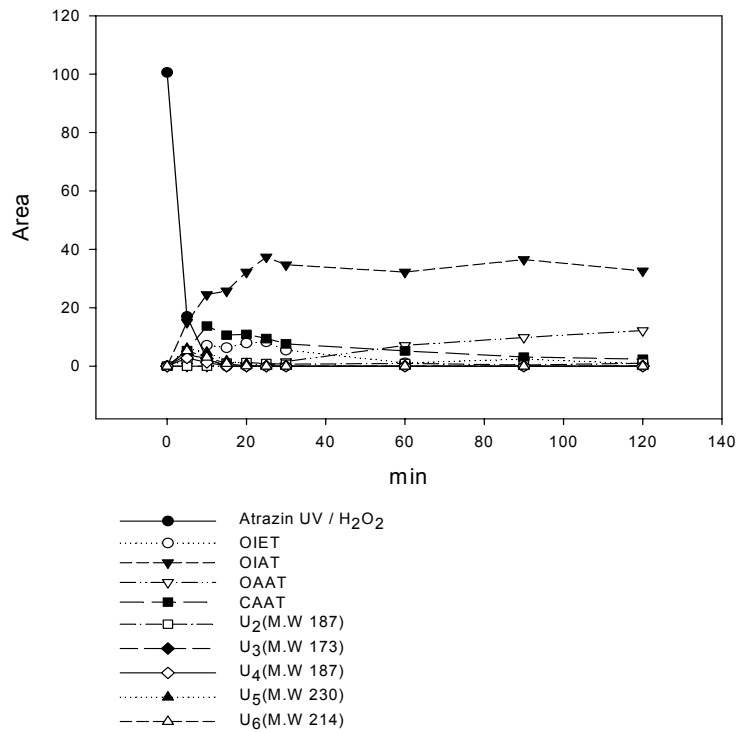


그림 73. Degradation of Atrazin by UV or UV/H₂O₂.

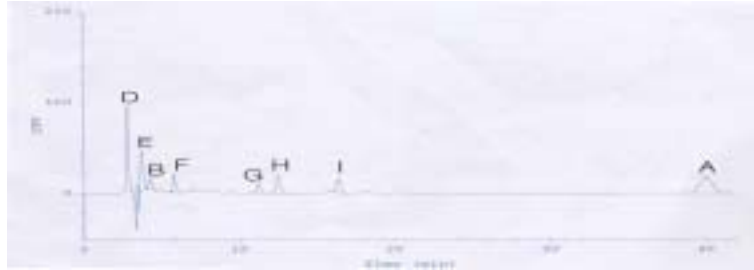
[Atrazin]₀ = 9.6mg/L, UV wavelength = 254nm,

[H₂O₂]₀ = 100mg/L.

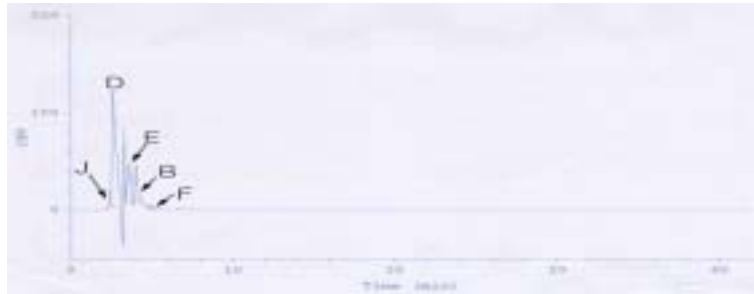
(1) 0min



(2) 5min



(3) 30min



(4) 120min



그림 74. HPLC chromatogram of Atrazin and their products by UV/H₂O₂. (A): Atrazin, (B): OIET, (D): OIAT, (E): CAAT, (F): U₂(M.W-187), (G): U₃(M.W-173), (H): U₄(M.W-187), (I): U₅(M.W-230), (J): OAAT(M.W-127).

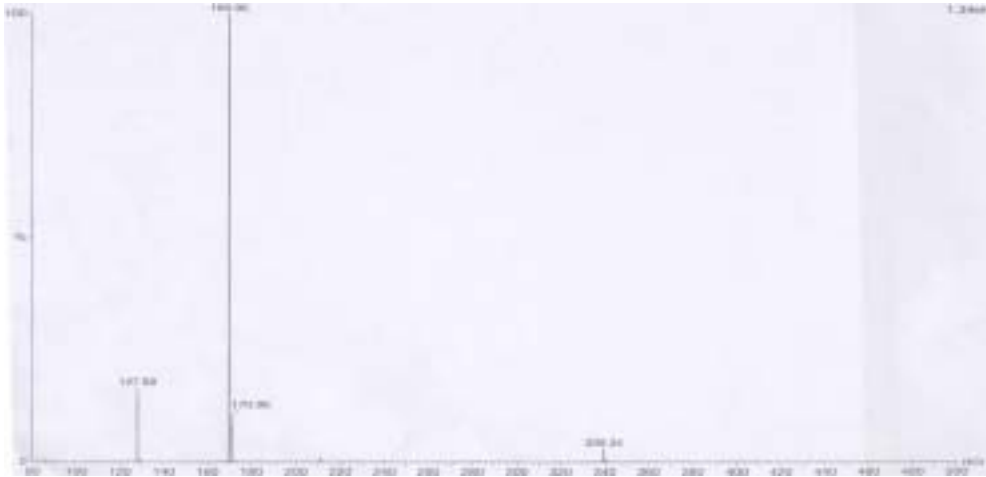


그림 75. Mass spectrum of OIAT (D)

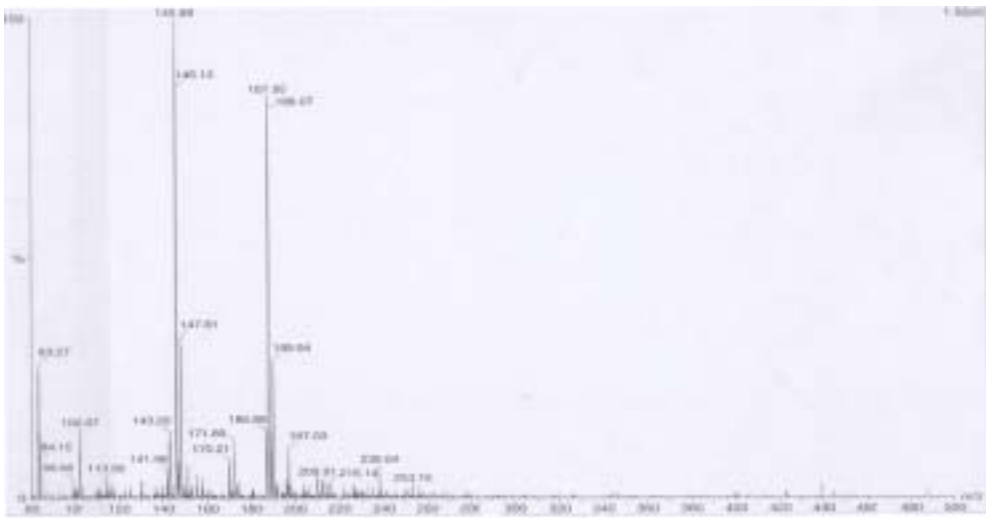


그림 76. Mass spectrum of CAAT (E)

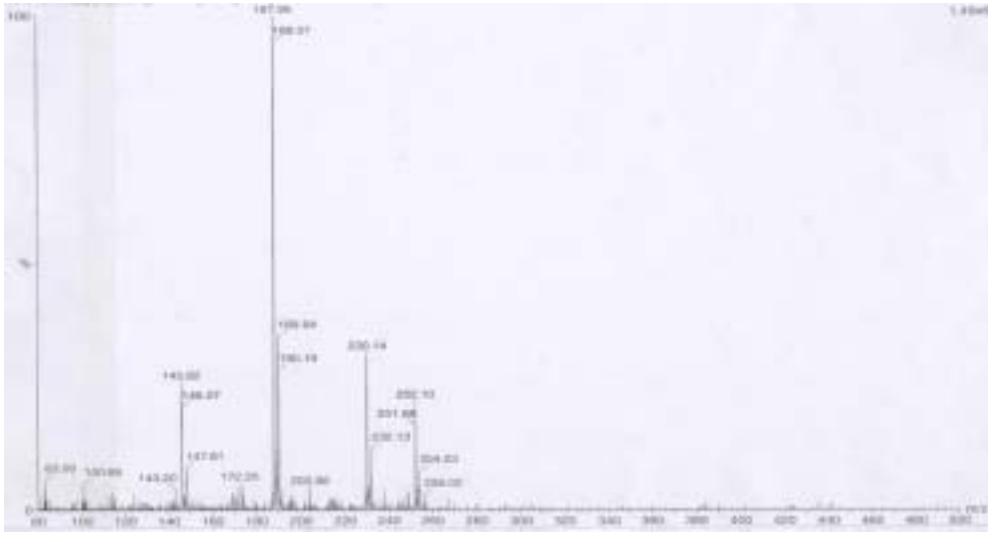


그림 77. Mass spectrum of U_2 (M.W-187) (F)

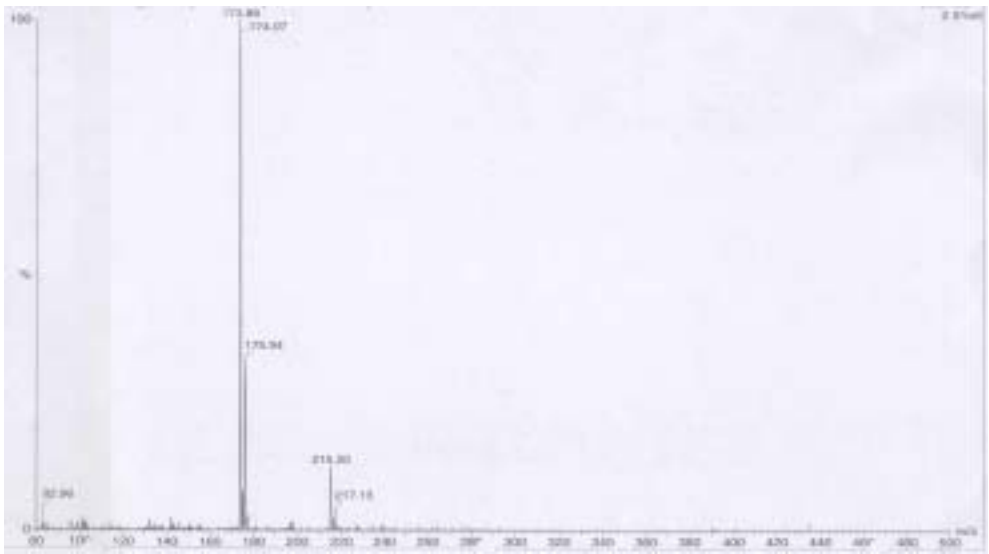


그림 78. Mass spectrum of U_3 (M.W-173) (G)

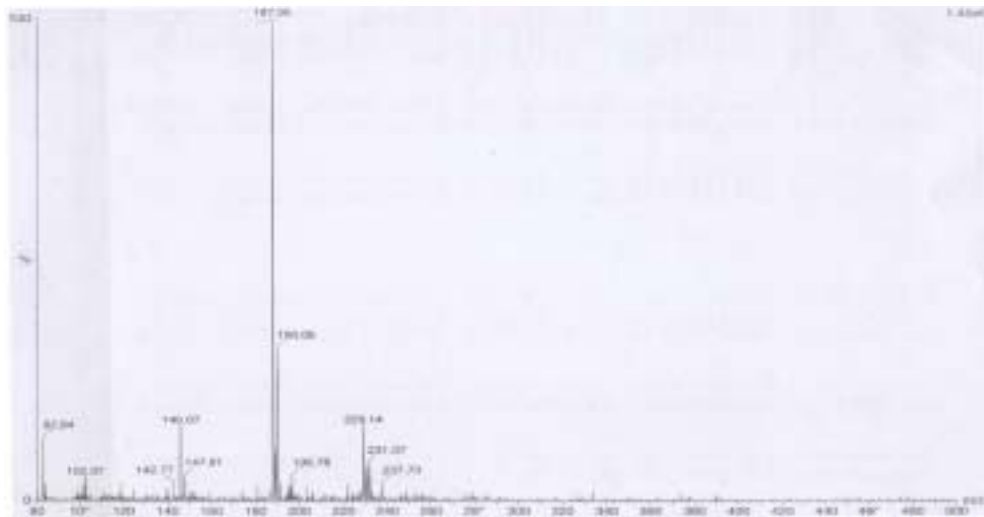


그림 79. Mass spectrum of U₄(M.W-187) (H)

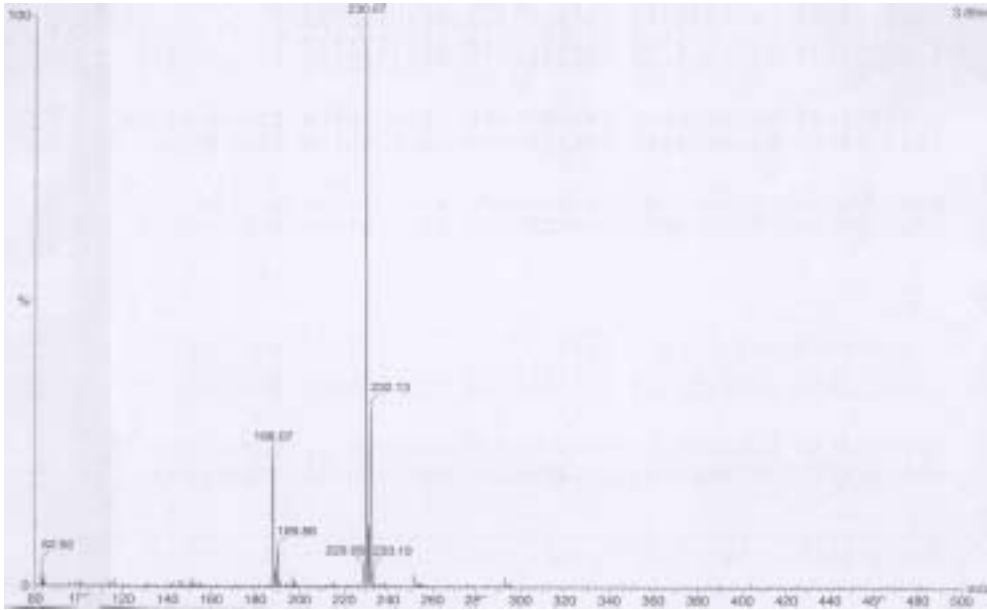


그림 80. Mass spectrum of U₅(M.W-230) (I)



그림 81. Mass spectrum of OAAT (J)

UV광분해에서 주된 분해산물로 나타났던 OIET는 UV/H₂O₂ 광분해에서는 증가량이 대체적으로 낮게 나타났으며, 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향이 나타났다. UV/H₂O₂ 광분해에서 주요한 물질로 나타나는 OIAT(Figure 41)는 광분해 20분에 Area가 최대 37정도로 나타나고, 시간이 지남에 따라 점차 감소하나 반응이 종료된 120분 후에도 Area가 32정도 잔존하는 것으로 나타났다. 반면 Hydroxylated group인 OIET나 OIAT같은 물질들이 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이는데 반하여 OAAT(Figure 47)는 광분해 60분부터 생성되기 시작하여 점차 증가하는 경향을 보였다.

UV/H₂O₂ 광분해에서는 UV 광분해에서 생성되지 않았던 Chlorinated group 분해산물이 나타났다. UV/H₂O₂ 광분해 5분에는 확인 작업이 좀더 필요한 Chlorinated group 분해산물이 다양하게 생성되어 졌으며, Cl⁻가 붙어있는 독특한 mass spectrum으로 Chlorinated group이라는 것을 확인하였다. 또 이러한 Chlorinated group의 분해산물들(Figure 43, 44, 45, 46)은 반응 30분 안에 거의 모두 분해 되고, CAAT(Figure 42)와 U₂는 30분이후에 잔존하여 있으나 반응이 종료되는 120분에는 이 물질들 역시 분해 되는 것을 확인할 수 있었다.

이로써 UV 및 UV/H₂O₂광분해에서 주된 반응기작은 Dechlorination 및 Hydroxylation 뿐만 아니라 Dealkylation인 것으로 판단되어진다.

나. Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 시 Chloride release와 TOC

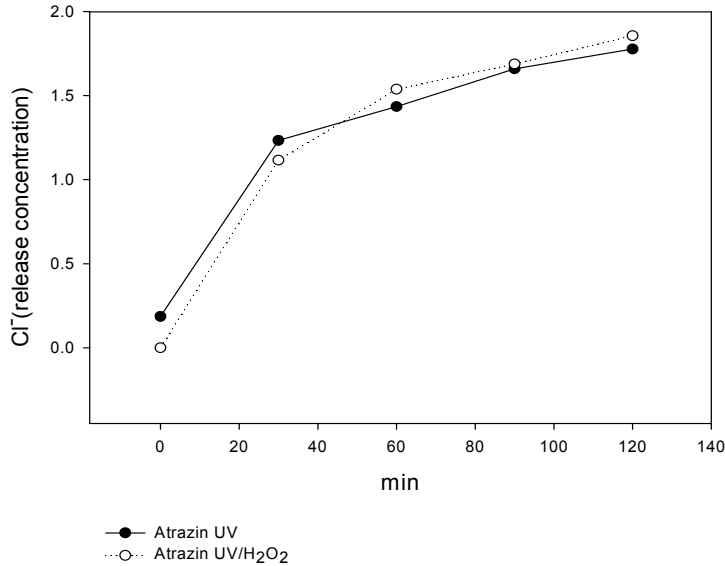


그림 82. Chloride Release Concentration of Atrazin.

by UV or UV/H₂O₂. [9.6ppm Atrazin의 Cl⁻]₀ = 1.6mg/L,

UV wavelength = 254nm, [H₂O₂]₀ = 100mg/L.

토양이나 지하수에서 잔존하는 Atrazin 및 그 분해산물에 관한 연구와 Atrazin처리 하는 기존의 연구에서 Chlorinated group의 분해산물이 중요하게 다루어지고 있다. 왜냐하면 Chlorinated group의 분해산물이 Atrazin만큼 독성이 강하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 Atrazin의 aromatic 구조에서 Cl⁻의 제거를 확인하기 위하여 IC를 통하여 Cl⁻의 release를 살펴보고 그 결과는 그림 82에 나타났다. UV 및 UV/H₂O₂ 광분해의 초기 9.6ppm의 Atrazin 용액에서는 Cl⁻의 농도는 거의 존재하지 않았으나 시간이 지남에 따라 증가하기 시작했고 반응이 종료되는 120분 후에는 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해로 인하여 반응 용액에서 Cl⁻의 농도가 약 1.7ppm 정도로 나타나 Atrazin의 Dechlorination이 확인되었다.

그림 83은 UV 및 UV/H₂O₂ 광화학적 산화처리에 의한 Atrazin의 TOC농도 변화 측정된 그래프이다. 이 그래프를 통해 TOC농도가 반응 종료 120분까지 일정한 TOC농도를 유지하고 있는 것으로 보아 Atrazin이 최종적으로 CO₂나 H₂O

로 분해되는 무기화(Mineralization)는 관찰되어지지 않음을 확인하였다.

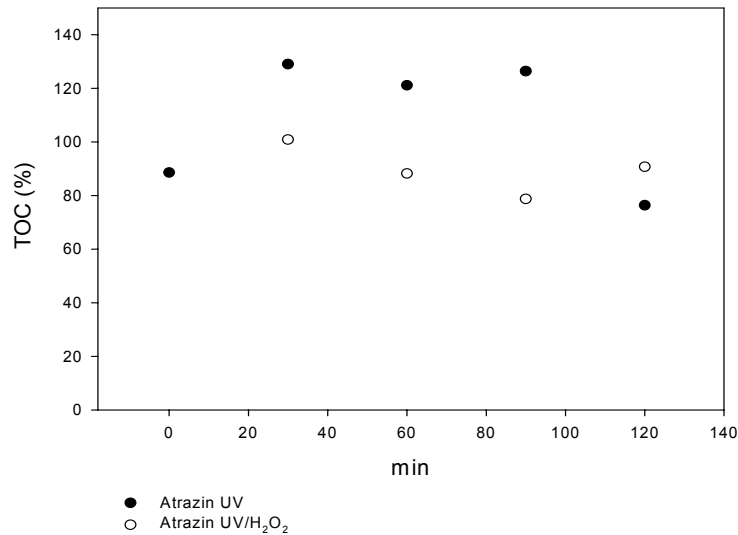


그림 83. TOC (%) of Atrazin by UV or UV/H₂O₂.

[TOC of 9.6ppm Atrazin] ₀ = 4.27mg/L,

UV wavelength = 254nm, [H₂O₂] ₀ = 100mg/L.

다. Atrazin 분해 산물에 대한 UV 및 UV/H₂O₂의 분해특성

1) Hydroxy atrazin (OIET)

Atrazin의 분해 mechanism을 살펴보기 위하여 UV 및 UV/H₂O₂의 분해산물로 확인된 물질들을 같은 방법으로 살펴보았다. UV 광분해의 주요한 분해산물로 확인된 OIET(6ppm)을 UV 및 UV/H₂O₂의 광분해한 결과는 그림 84에 나타나 있다. OIET는 Atrazin에서 Cl⁻이 떨어져나가고 OH기가 붙은 분자구조를 가진 물질로서 분자량은 197이다. OIET는 UV 광분해에서는 시간에 따른 분해가 거의 일어나지 않았다. 반면에 UV/H₂O₂의 실험에서는 OIET는 반응이 종료되는 30분 안에 90%이상이 분해가 되어 주요하게 나타나는 분해산물로 OIAT가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

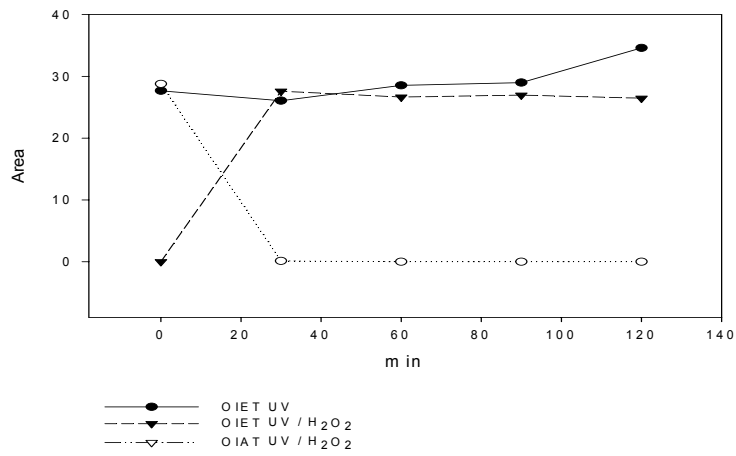


그림 84. Degradation of Hydroxy atrazin(OIET)
by UV or UV/H₂O₂. [OIET]₀ = 6mg/L,
UV wavelength = 254nm, [H₂O₂]₀ = 100mg/L.

3-3-3-2. Hydroxydeethyl atrazin(OIAT)

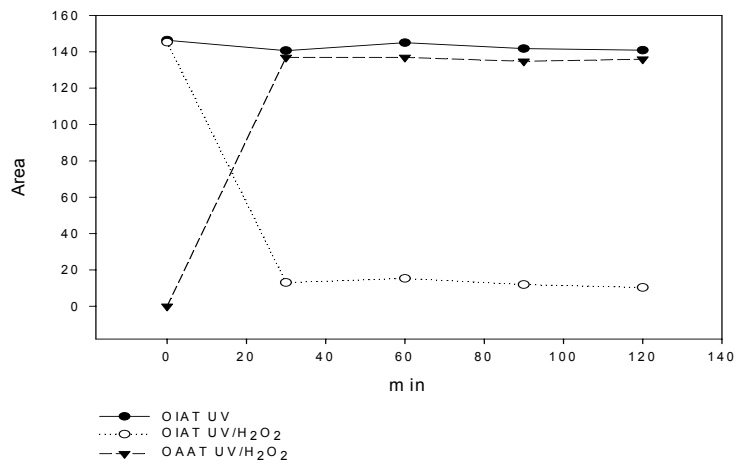


그림 85. Degradation of Hydroxydeethyl atrazin(OIAT)
by UV or UV/H₂O₂. [OIAT]₀ = 31mg/L,
UV wavelength = 254nm, [H₂O₂]₀ = 100mg/L.

Atrazin과 OIET의 UV/H₂O₂ 광분해에서 주요한 분해산물로 나타난 OIAT(31ppm)의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 시 나타나는 분해특성은 그림 85에 나타나 있다. OIAT UV 광분해 120분 동안에 거의 분해가 되지 않았으나 UV/H₂O₂ 광분해에서는 90%가 제거되었고 분해산물로는 OAAT가 생성되는 것으로 나타났다.

1) Deethyldeisopropyl atrazin(CAAT)

그림 86은 Atrazin UV/H₂O₂ 광분해에서 Chlorinated 분해산물로서 확인된 CAAT(7.5ppm)의 UV 및 UV/H₂O₂의 광분해를 나타낸 그래프이다. CAAT는 두 광분해에서 모두 Cl⁻가 제거됨에 따라 OAAT가 생성되는 결과를 나타내고 있으며, 각각의 분해효율을 반응상수로 비교해 보면 UV 광분해에서는 K=0.0113이고 UV/H₂O₂ 광분해에서는 K'=0.0137으로 비슷한 경향을 나타냈다. 그리고 최종적으로 생성되는 OAAT량은 비슷하게 나타나고 있다.

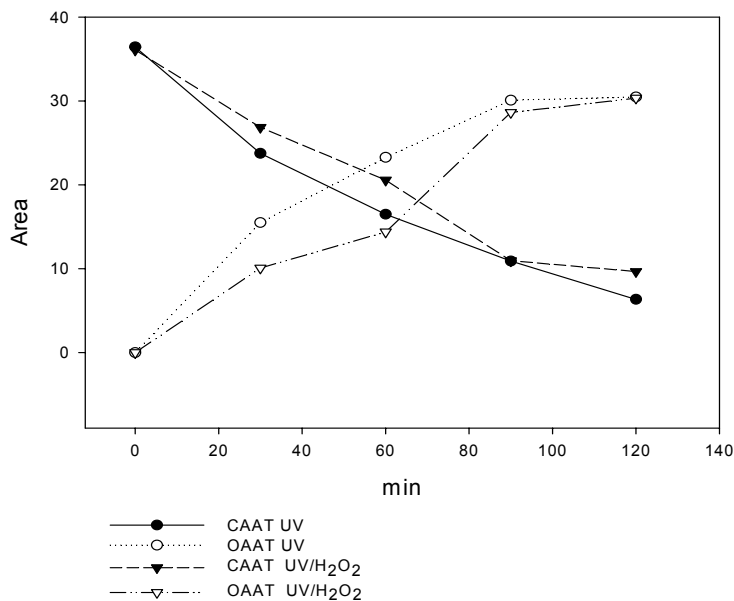


그림 86. Degradation of Deethyldeisopropylatrazin (CAAT) by UV or UV/H₂O₂. [CAAT]₀ = 7.5mg/L, UV wavelength = 254nm, [H₂O₂]₀ = 100mg/L.

4) Ammeline(OAAT)

OAAT(18ppm)의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해는 그림 87에 나타났고, 반응 120분 동안에 거의 분해 되지 않았다. 그리고 OOAT(ammelide), OOOT(cyanuric acid) 같은 분해산물들도 검출되지 않았다.¹⁾ 이로써 Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에 OAAT가 최종 분해산물로 나타났다.

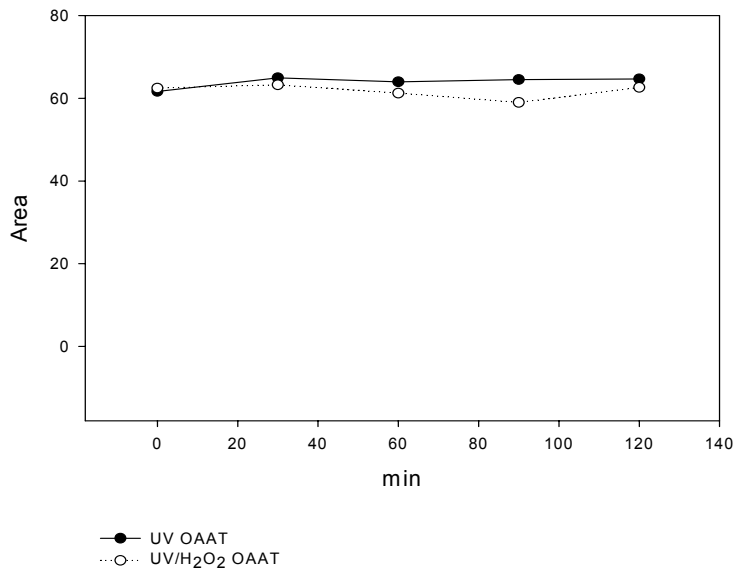


그림 87. Degradation of Ammeline(OAAT)

by UV or UV/H₂O₂. [OAAT]₀ = 22mg/L,
UV wavelength = 254nm, [H₂O₂]₀ = 100mg/L.

5) Atrazin의 분해 Mechanism

본 연구에서는 Atrazin의 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 반응의 특성을 살펴 보고, LC/MS에 의해 확인된 Atrazin의 분해산물들도 동일한 방법으로 분해 특성을 살펴봄으로써 그림 88에 Atrazin의 분해 pathway를 도출하였다. UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에 의한 주요한 분해산물들은 Hydroxylated group의 OIET, OIAT, OAAT 나타났다. Chlorinated group 분해산물들은 UV/H₂O₂ 광분해에서 다양하게 나타났으나 반

응이 종료되는 120분에는 거의 분해되는 것으로 나타났다. Chlorinated group의 정확한 pathway에 관한 연구는 현재 진행 중이며, Figure 54에서 나타난 LC/MS로 확인된 Chlorinated group의 분해산물들의 pathway는 기존의 연구를 참고하여 완성하였다.⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾

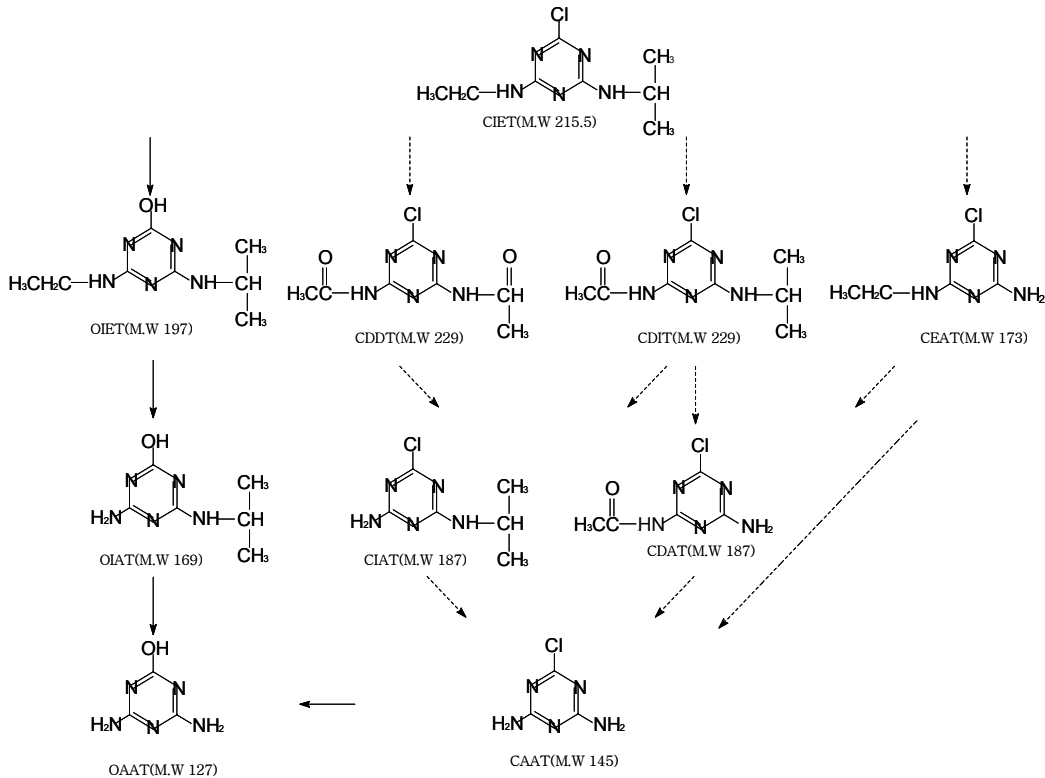


그림 88. Degradation paof Atrazin by UV or UV/H₂O₂

4. 결론

UV AOP 처리기술에 의한 농산물의 저장성을 증대시키는 미생물 관련 살균효과를 규명하기 위한 연구에서는 파프리카, 사과, 복숭아 그리고 자두 등의 과일 및 채소류의 살균 시 UV의 영향과 산화제의 영향을 검토하여 각각의 과일 및 채소류에 적용 실험하였다. 그리고 이러한 기술을 이용한 잔류 농약 직접 처리 시 적용가능성 및 영향인자를 고려한 최적 처리 인자를 도출하기 위해서는 난분해성 유기화합물중에서 농약 성분 중 구

조별로 사용빈도가 가장 높은 물질들을 Target Compound로 선정하여 수중에서 각 성분을 포함하고 있는 폐수를 H₂O₂/UV공정을 적용하여 실험 하였다.

마지막으로 농약 분해 시 생성되는 분해산물을 통한 분해 특성 및 mechanism을 규명하기 위해 Target Compound 중 Atrazin을 UV 및 UV/H₂O₂ 공정을 적용하여 실험 하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

가. 수중에 조사되는 광량을 조사한 결과, 최적 파장은 254nm로 선정되었으며 최적의 파장 선정 시 장파장에 비해 단파장에서 광 활성도가 증가한다는 사실을 확인 하였다.

나. 산화제 선정은 과산화수소와 옥살레이트를 대상으로 실험하였으며, 종속영양균에서는 과산화수소가 옥살레이트 보다 15% 이상의 높은 살균 효율을 나타냈으며 진균류에서는 옥살레이트가 과산화수소 보다 10%의 높은 효율을 나타냈으나, 2차 오염의 우려가 없는 과산화수소를 산화제로 선정하였다.

다. UV 조사시간은 패트리디쉬에서는 약 2분의 조사시간 만으로도 종속영양균과 진균류가 100% 살균이 가능하였다.

라. Target Compound로 선정된 대상물질에 UV를 조사하지 않은 자연상태에서의 분해효율을 비교해본 결과, Chlorothalonil과 Atrazine물질 모두 그 구조가 매우 안정적이어서 반응시간 동안 자연적인 분해가 거의 일어나지 않았으며 잔류시간이 길다는 기존의 문헌의 내용을 확인할 수가 있었다.

마. H₂O₂와 옥살산염의 광산화 반응에 있어서 최적 주입 농도를 산정한 결과, Chlorothalonil와 Atrazine 모두 H₂O₂의 농도가 100ppm이 존재할 때 활발한 분해반응을 일으키는 것을 관찰할 수 있었으나 옥살산염인 경우에는 Chlorothalonil인 경우에는 1mM에서 최적의 분해효율을 보였으며 반응을 촉진시키는 역할을 충분히 할 수 있는 물질이라는 것을 알 수가 있었으나 Atrazine의 경우에는 2mM에서 최적의 분해효율을 보였지만 급격한 반응을 보이지는 않았다.

바. 광산화 반응을 이용한 Chlorothalonil성분 분해 실험인 경우에는 H₂O₂에 비하여 옥살산염이 유기 라디칼의 생성을 이용한 광산화 반응이 보다 효과적임을 알 수가 있었으며 H₂O₂와 옥살산염 모두 광산화 반응의 효율을 증대시키는 촉진제로서의 역할을 충분히 수행할 수 있을 것으로 판단되며, Atrazine의 경우에는 옥살산염

에 의한 광산화 반응보다는 오히려 H₂O₂에 의한 광산화 반응이 더 효율적이었으며 두 물질 모두 혼합하여 사용할 경우 처리 시간단축으로 인한 경제적 이점도 높일 수 있을 것으로 판단된다.

사. Chlorothalonil과 Atrazine 모두 광산화 반응에 있어서 온도에 의하여 많은 영향을 받음을 확인 할 수가 있었으며 낮은 온도에서는 산화제로 쓰인 H₂O₂와 옥살산염이 UV와 반응할 경우 OH radical 또는 유기 radical 생성에 있어서 저해를 받아 반응하는 속도가 느리게 되는 것으로 판단된다. 그리고 광산화 반응에 있어서 pH에 대한 영향에 대해서 조사한 결과, Chlorothalonil과 Atrazine물질 모두 산성인 조건보다는 염기성 조건에서 빠른 분해효율을 보이는 것으로 보아 산성 및 중성조건보다는 염기성인 조건에서 광분해 반응에 있어서 OH radical 생성 및 유기 radical의 생성에 효과적인 것으로 판단되며 이는 기존 문헌과 동일한 결과를 얻을 수가 있었다.

아. 광산화 반응시 UV와 H₂O₂, 옥살산염 또는 H₂O₂와 옥살산염의 조합하여 사용할 경우 각 물질에 따라 주 반응이 각기 달랐으며 옥살산염과 유사한 구조를 가지고 있는 지방산에 의한 분해 실험에서도 각 물질에 따라 각각 다른 분해경향을 나타낸 것으로 보아 이에 대한 해석이 좀더 필요할 것으로 판단된다.

자. Atrazin UV 광분해를 통하여 $Y=108.5186e^{-0.0780X}$ ($R^2=0.9994$)라는 반응식을 도출하였고, 반응상수(K)값은 0.0780으로 나타났고, UV 단독조사에서 나타난 분해산물들은 OIET와 확인 작업이 좀더 필요한 U₁(M.W 153)으로 나타났으며 주된 반응이 Dechlorination 및 Hydroxylation인 것으로 나타났다. 그리고 Atrazin은 UV/H₂O₂ 광분해에서 분해속도식이 $Y=100.5817e^{-0.3576X}$ ($R^2=0.9999$)로서 반응상수(K)값은 0.3576으로 도출 할 수 있었고, Atrazin 광분해 보다 4.6배정도 빠른 분해 효율을 나타냈다. 이는 UV가 H₂O₂를 촉진시켜 생성된 반응성이 강한 OH radical에 의한 것이라고 판단되며, UV/H₂O₂ 광분해에서 주된 반응은 Dechlorination 및 Hydroxylation 뿐만 아니라 Dealkylation도 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다.

차. TOC농도가 일정 농도를 유지하고 있는 것으로 보아서 UV 및 UV/H₂O₂ 광화학적 산화처리에 의한 Atrazin의 무기화(Mineralization)는 관찰되지 않았고, Atrazin만큼 독성이 강하기 때문에 중요하게 살펴보아야 하는 Chlorinated

group의 분해산물 분해 여부를 확인하기 위해 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에서 Dechlorination을 살펴본 결과, 반응 종료 120분 안에 거의 모든 Cl⁻가 Dechlorination 됨을 확인 할 수 있었다. 기존의 O₃/H₂O₂과 Fenton's처리에서 나타나는 Chlorinated group의 분해산물과 다소 차이가 있다.

카. 본 실험에서는 최종 분해산물이 OAAT로 나타났으며 또 다른 기존의 연구 Pelizztti et. Al. 등에서 최종분해산물로 나타나OOAT(ammelide),OOOT(cyanuric acid) 같은 분해산물들은 검출되지 않았다.

타. LC/MS로 확인한 Atrazin 분해산물들을 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해 시킴으로써 Atrazin의 분해 mechanism을 규명하고자 하였으며, 그 결과 UV 및 UV/H₂O₂ 광분해에 의한 Atrazin분해 pathway를 도출하였다.

파. 농약 직접제거 및 유해세균 살균에 우수한 효율을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며 특히, 처리 후 보존성을 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있는 UV AOP 처리기술에 의한 농산물의 저장성을 증대시키는 미생물 관련 살균효과를 규명 하고 이러한 기술을 이용한 잔류 농약 직접 처리 시 적용가능성 및 영향인자를 고려한 최적 처리 인자를 도출하며, 더 나아가 잔류 농약 분해 시 생성되는 분해산물을 통한 분해 특성 및 mechanism을 규명하는 연구를 통해 .UV AOP 처리기술의 살균 및 농약제거 시스템은 실용화가 가능성이 큰 것으로 판단되며, 앞으로 효율을 향상시키는 지속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

제 4 절 과일의 형질변화 및 식품안전성 연구결과

사과의 경우 2002년도 우리나라 과실생산량은 2,500천톤이었는데 그 중 사과는 433천톤이 생산되어 전체과실류 생산량의 17%를 차지는 중요한 과실이다. 품종으로는 주로 홍옥, 부사, 아오리, 뉴조나골드 등의 품종이 재배되며, 소비형태는 생과일 중심의 소비 이외에 주스류, 넥타, 사과주, 잼, 젤리 등의 원료로 이용되고 있다. 우리나라산 사과의 주요 성분으로서는 수분 85~88%, 비타민 C 4.9~9.8 mg%, 펙틴 0.26~0.77%, 당도 9.9~14.1%, 회분 0.2~0.3%, 향기 성분으로서 butyl alcohol, ethyl alcohol, ethyl butyrate, butyl bytyrate 등인 것으로 알려져 있다.

사과는 7월 말에 생산되어 11초까지 수확을 하는데 단기출하하는 경우도 있지만 대부분은 저장을 통해 연중 공급되고 있다. 이렇게 대량생산되고 있는 사과는 생산량의 2.5% 정도가 가공용으로 이용되고 나머지는 생과로 소비되고 있으며 저장을 통한 감모율은 10~15%로 추산되고 있는데 저장 중에 일어나는 과실의 수분증발을 억제하고 균류에 의한 피해를 줄일 수 있다면 원활한 수급으로 인한 가격안정과 품질을 유지하게 되어 소비자와 생산자를 동시에 만족시킬 수 있고 대외적인 경쟁력 향상에 도 도움 될 것으로 여겨진다.

1. 품질특성 분석

시험재료인 사과를 대상으로 잔류농약 및 미생물제거 시스템으로 처리한 시험구와 원료상태 그대로 인 무처리구를 5주간 저장하면서 저장시간에 따른 제품의 이화학적 및 미생물학적 품질변화를 비교, 조사하였다.

가. 이화학적 특성

과실은 즙이 많기 때문에 (사과의 경우, 85~88%) 수확에서 소비되기까지 신선도 유지가 힘들며 성분변화도 빨리 일어나는 편이다. 특히 저장을 통해 비타민 C의 감소, 천연색소, 당, 산, 펙틴질 등의 변화로 품질적 재료가치가 상실되는 경우가 많다. 또한 일반적인 과실과 마찬가지로 사과는 수확 후에도 호흡을 계속하여 세포생명을 유지하며 이 과정에서 성분의 분해대사가 계속적으로 일어나 점차 과실성분이 변하게 된다. 즉, 수확 후 점점 익어가면서 단맛이 증가하고 신맛이 감소하는 성분변화가 일어나게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 과실류의 표면처리가 과실제품의 재

료적 가치에 미치는 영향을 판단하기 위해 사과를 시료로 선정하여 아래와 같은 항목에 나타나는 영향을 조사하였다.

1) 중량

수확한 과실은 과실조직이 끊임없이 호흡과 대사 작용을 하여 과실수분의 일부가 증발하게 되며 이 작용은 저장실 조건에서도 천천히 진행된다. 이러한 증산작용은 저장 중 과실의 중량감소 및 신선도를 저하시켜 상품적 가치를 저하시키는 중요한 원인이 된다. 과실과 같은 신선작물은 수분손실이 2%만 일어나도 팽압(osmotic pressure)이 감소하여 외관이 쪼그라드는 부작용이 발생하게 되며 생체중량의 5~10%가 감소하게 되면 상품성이 상실되는 것으로 알려져 있다. 증산작용은 저장시 온도, 습도, 공기순환, 기압 및 포장상태 등 환경요소에 따라 변하는데 사과, 귤 등은 온도가 낮아지면 증산이 잘 일어나지 않는다. 또한 과실주위의 공기조성도 과실의 호흡에 영향을 미치는데 특히 주위 탄산가스의 농도가 너무 높으면 혐기호흡(anaerobic respiration)이 일어나는데 적당한 농도의 탄산가스(보통 2~5%) 그리고 저온조건(보통 0~4%) 하에서는 최소한의 생리대사만 지속하여 호흡이 크게 감소하는데 이 원리를 저온 CA저장(controlled atmospheric storage)에이용하기도 한다.

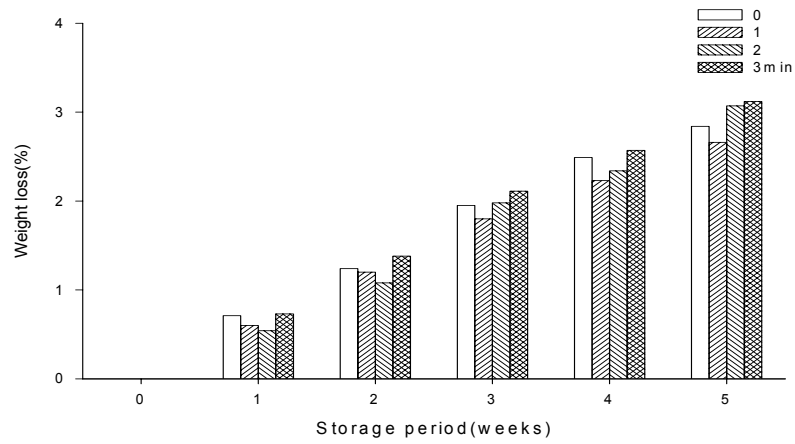


그림 89. UV조사시간별 사과 10°C저장에 따른 과일중량 손실률의 변화.

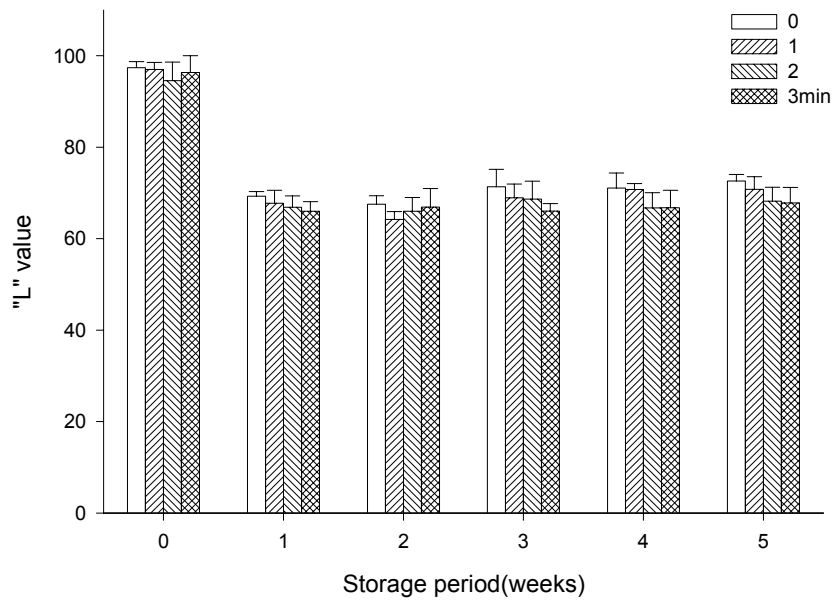


그림 90. UV조사시간별 사과 10°C저장에 따른 과일표면 색도'L'값의 변화.

저장 중 일어나는 중량손실은 사과같은 과실류에서 일어나는 품질변화의 대표적인 요소로 알려져 있다. 표면에 1,100 ppm 과산화수소(H₂O₂) 및 2,900 mJ(3 ea) 로 UV처리한 사과의 저장기간에 따른 중량변화는 그림 89와 같았다.

저장기간을 통해 사과중량은 전 처리구를 통해 거의 일정한 비율로 감소하였으며 무처리구에 비해 처리구가 특별히 중량감소가 많이 일어난 증거는 없었으나 3분 처리구의 경우 다른 처리구에 비해 중량손실율이 전반적으로 다소 높은 것으로 나타났다. 1, 2분 처리구만 비교하면 저장 2주째까지는 2분처리구의 중량손실이 오히려 1분처리구에 비해 낮았으나 3주 이후부터는 2분처리구의 중량손실이 더 컸으며, 특히 5주째에 접어들어서는 2분처리구의 중량손실율이 3분처리구에 근접하는 수준에 도달하였다. 이러한 중량손실율의 차이가 표면처리로 인해 나타난 결과인지, 아니면 시료 사과 간의 개체차이인지에 대해서는 앞으로 추가의 실험을 통해 정확한 결론을 내릴 수 있을 것으로 생각된다.

일반적으로 과실의 중량감소율이 5%를 넘으면 상품적 가치가 없어진다고 하는데 사과를 20℃(상대습도 75%)에 저장했을 때 저장 7일 후부터 급격한 중량감소를 보여 저장 45일 후에는 6.1%의 손실이 나타내었고, 10℃(상대습도 85%) 저장에서는 저장 60일 후에 2.8%의 중량손실, 그리고 4℃(상대습도 95%) 저장에서는 저장 120일 이후 2.9%의 중량손실이 났다는 연구보고(박 등, 2000)와 비교할 때 본 실험에서 저장 온도 10℃에서 5주간 저장했을 때 표면처리구에 있어서 2.7~3.1%의 중량손실이 일어난 것은 보고된 실험결과에 비해 다소 높은 수치이다. 다만 무처리구도 5주간의 저장을 통해 2.8%의 중량손실이 발생하였고, 본 실험에서 사용한 저장실 내의 상대습도가 75%인 것을 고려하면 무처리구에 비해 표면처리가 전반적인 중량손실을 촉진한 것은 아니라고 판단된다.

2) 색도

식품의 색깔은 식품의 품질(food quality)를 결정하는 중요한 척도(measure)가 되며 소비자들이 그 식품을 받아들이는지(accept), 또는 거절하는지(reject)를 결정하는데 있어서 중요한 근거가 된다. 특히 원예식품의 색은 품질에 매우 중요한 기여를 하며 색소의 양이나 분포에 따라 달라지는데 보통 사람들은 밝고 선명한 식품들이

색깔이 흐리며 회색(gray) 또는 갈색(brown)이 섞인 어두운 색깔을 가진 식품보다 그 품질이 더 우수한 것으로 판단한다.

표면에 과산화수소(H_2O_2) 및 UV처리한 사과와 저장기간에 따른 색도변화는 그림 90~92와 같았다. 색도계(colorimeter)를 이용하여 제품의 색깔(color characteristics)을 객관적인 수치로 나타낸 결과 중 "L" 값은 제품의 밝기(brightness)를 나타낸 것으로서 값이 큰 것은 색도가 더 밝은 것을 의미한다. 표면처리한 사과는 무처리구에 비해 대체적으로 색도가 약간 어두워지는 경향을 보이고 있으나 그 정도는 3분처리구의 경우라도 무처리구에 비해 최대 3°이상의 범위를 넘지 않았으며 실제 육안으로는 차이를 식별하기는 어려웠다 (그림 90). 다만 UV조사시간이 길어짐에 따라 "L"값이 더 감소하는 경향은 확인할 수 있었다.

한편 사과시료를 저장했을 경우에는 'L'값의 변동이 많이 일어나, 저장직후(0주)에 비해 1주일 저장구에서 전 처리구 모두 "L"값이 상당 폭 감소하였으며 이후 5주 저장까지는 거의 비슷한 값을 유지하였다. 이러한 경향은 무처리구의 경우에도 표면처리구와 비슷하게 일어나고 있어 사과표면의 명도변화는 표면처리보다는 저장기간 및 저장용 포장에 따라 더 많은 영향을 받은 것으로 생각된다.

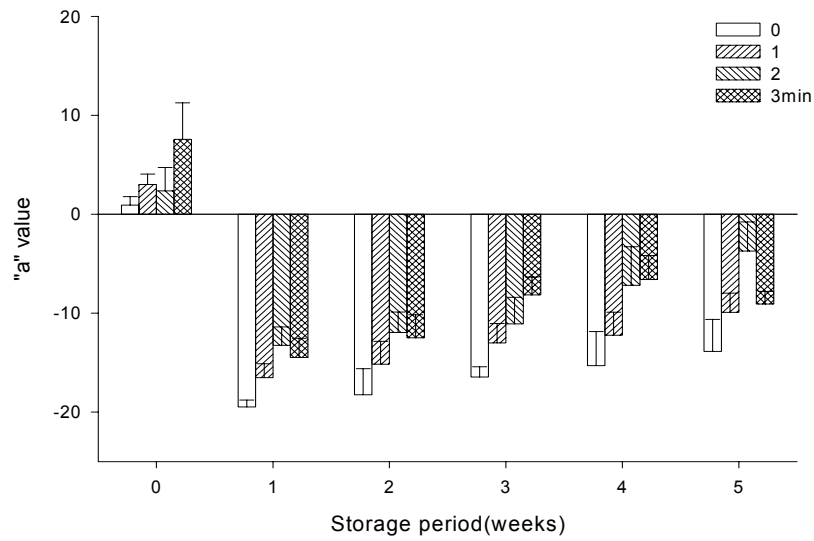


그림 91. UV조사시간별 사과의 10℃저장에 따른 과일표면 색도 'a' 값의 변화.

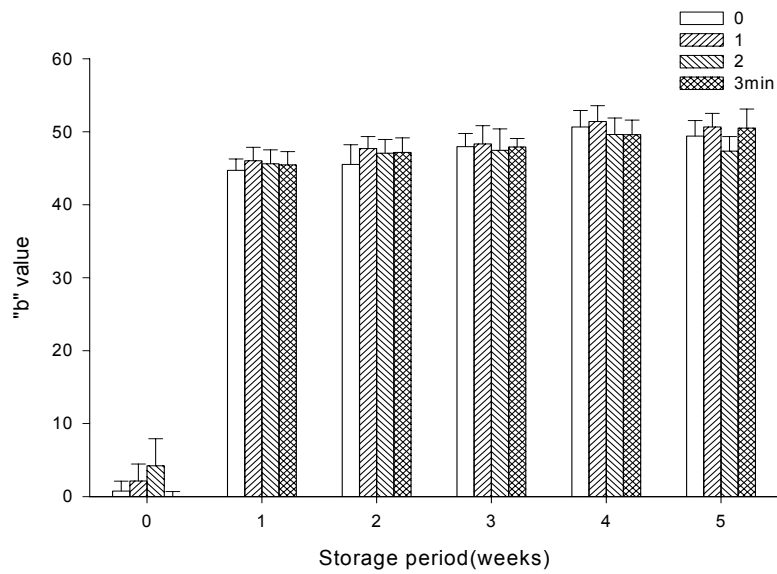


그림 92. UV조사시간별 사과의 10℃저장에 따른 과일표면 색도 'b' 값의 변화.

"a" 값은 제품의 적색도(redness)를 나타낸 것으로서 그 값이 큰 것은 적색, 그리고 마이너스 값이 큰 것은 초록색에 가까운 것을 나타낸다. 사과와 배의 붉은 색을 나타내는 원인은 주로 안소사이아닌(anthocyanin)계의 색소에 의한 것인데 산성(pH 2.4~4.0)에서는 빨간색(red), 그리고 중성영역(pH 7.0~9.0)에서는 회색질은 자색(grayish purple), 그리고 알칼리성(pH 9.0 이상)에서는 녹색(green)을 나타내는 바와 같이 pH에 따라 색깔이 크게 달라지는 천연색소이다. 표면처리(0주) 사과표면의 "a"값을 증가시키는 역할을 하였으며 처리시간이 길어질수록 그 폭이 큰 것을 알 수 있었다(그림 91). 이것은 과산화수소 및 UV에 의한 표면의 산화처리가 산성환경을 제공하여 산성영역에서 붉은 색이 진해지는 anthocyanin같은 색소에 영향을 미친 것으로 판단된다.

"b"값은 제품의 황색도(yellowness)를 나타낸 것으로서 그 값이 크면 황색, 그 값이 작으면 푸른색에 가까운 것을 나타낸다. 식품중의 노란색들은 주로 카로티노이드계 색소에서 유래하는데 카로티노이드는 식물에 따라 붉은 색을 나타내기도 한다. 카로티노이드계 색소는 pH에 의한 영향을 거의 받지 않으나 산화, 또는 광선에 의해서는 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그림 92에서 나타난 바와 같이 황색도는 저장을 통해 저장 1주 쯤부터 급격히 증가하였으며 그 이후에도 전 저장기간을 통해 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 표면처리구는 처리 직후 (0주) 무처리구에 비해 UV조사시간에 비례하여 황색도가 증가하는 경향이 있었으나 저장기간을 통해 일어나는 UV조사시간에 따른 황색도의 증가현상은 확인되지 않았다. 다만 무처리구에 비해 표면처리구는 전반적으로 황색이 약간 증가하는 경향은 뚜렷하였다.

3) 기계적 조직감

사과 같은 과실류의 조직감(texture)은 일반농산물과 마찬가지로 단단함(경도), 부드러움, 아삭거림, 다즙성 등에 의하여 결정된다. 즉, 사과의 경우 먹을 때 과육이 아삭거리면서 어느 정도 과즙이 많아야 조직감이 우수해진다. 신선작물을 이용하는 원예산물은 조직감을 구성하는 여러 요소들 중에서 조직의 단단한 정도를 나타내는 경도가 전반적인 조직감을 나타내는 기준이 되는 경우가 많으며 이에 따라 표면처리 사과와 과육부분의 껍질강도와 과육의 경도를 저장기간에 따라 측정하였다.

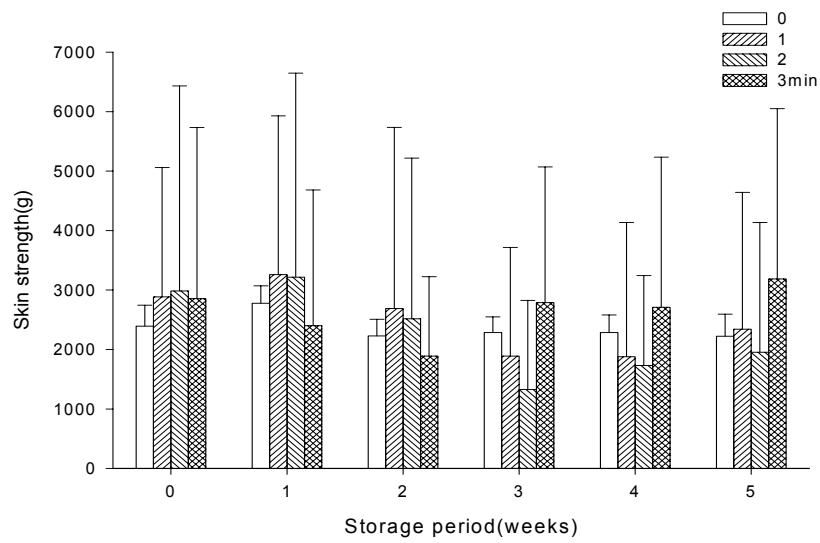


그림 93. UV조사시간별 사과의 10℃저장에 따른 껍질강도(skin strength)의 변화.

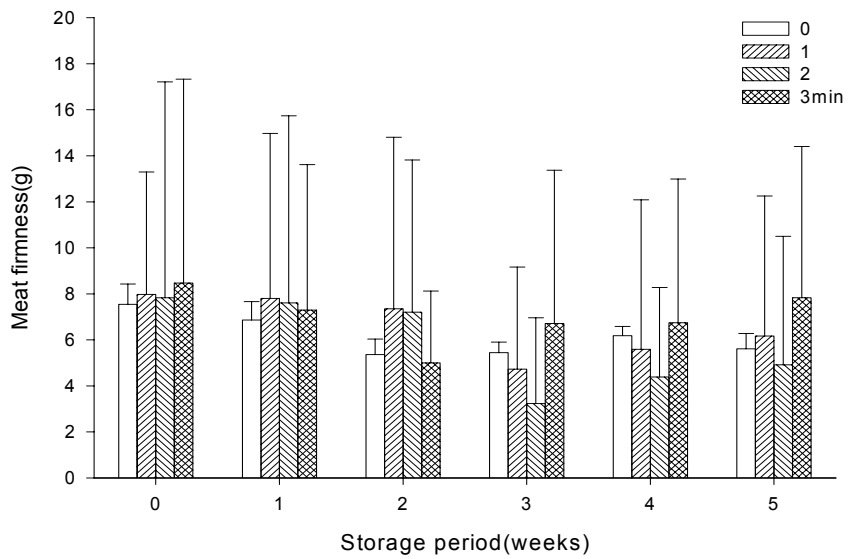


그림 94. UV조사시간별 사과의 10℃저장에 따른 과육경도(meat firmness)의 변화.

가) 껍질강도

사과의 표면처리가 껍질의 단단한 정도에 미치는 영향을 Texture Analyzer를 사용하여 측정하기 위해 사과 표면에서 종축의 중간지점을 직경 0.5 mm의 금속 probe가 관통하는 힘을 측정한 결과는 그림 93와 같았다. 5주간의 저장기간을 통해 전반적으로 사과껍질의 견고성이 다소 감소하는 경향이 조사되었고 표면처리구 간에는 일관적 경향은 없었으나 전체적으로 처리구의 강도가 약간 더 높은 경향이 있었다. 사과의 표면처리가 껍질부근에 존재하는 pectin esterase나 polygalacturonase 같은 효소활성에 영향을 미쳐 전체적으로 펙틴분해를 지연시켜 강도의 변화를 가져올 수 있을 것이라는 이론적 추론은 가능하나 본 실험에서 확인을 위한 시도는 되지 않았다. 다만 무처리구에 비해서 표면처리구는 측정부위 및 개체에 따른 측정치 오차가 일관성 있게 매우 큰 것으로 나타나 표면처리가 껍질의 견고성에 어떤 형태로든 영향을 미치고 있음을 시사하고 있으며 표면처리가 효소활성에 미치는 영향 등 이에 대한 추가의 연구가 필요한 것으로 판단된다.

나) 과육경도

과실의 경도(firmness)는 세포막을 구성하는 펙틴질 등의 가용화와 밀접한 관계가 있다. 추숙과정(post-harvest process)에서 펙틴질의 급격한 감소가 인정되고 그것에 따라 수용성 펙틴질이 증가되어 육질은 연화된다. 과실의 연화(softening)는 펙틴질의 분해에 의하여 일어나는데 이것은 주로 과실중에 함유된 펙틴 에스테르 가수분해효소(pectin esterase)와 polygalacturonase같은 펙틴 분해효소의 작용에 의하여 수행된다. 이들 효소작용에 의해 펙틴질이 분해됨에 따라 과육의 세포막이 얇아지고 세포가 둥그렇게 됨과 동시에 세포막의 붕괴가 일어나 과육이 연화된다. 또한 과실의 경도는 성숙초기에는 증가하나 녹숙기 이후에 감소하여 완숙기 이후에는 급속히 감소한다는 연구보고가 있으며 과실의 성숙 중에 생성된 세포벽 분해효소의 작용에 의한 것이라 알려져 있다.

사과의 표면처리가 이러한 펙틴 분해효소에 영향을 미쳐 펙틴질의 사과과육에 영향을 미쳤는가 알기 위해서 Texture Analyzer에 부착된 지름 25 mm의 cylindrical probe로써 절단면에서 5 mm 깊이로 눌러 경도(firmness)를 조사한 결과는 그림 94과 같았다. 결론적으로, 사과껍질의 경우와 마찬가지로 과육의 경도는 개체에

따른 차이가 측정되었을 뿐 표면처리로 인한 뚜렷한 영향은 발견되지 않았다. 사과
 과의 표면처리의 UV조사시간에 따른 과육의 경도에 나타나는 일관성 있는 차이도 확
 인되지 않았을 뿐만 아니라 저장에 따른 영향도 확인하기가 어려웠다. 다만 과피
 와 마찬가지로 과육의 경우에도 표면처리구는 미처리구에 비해 경도측정치의 오차 폭
 이 매우 컸으며 이것은 표면처리에 의해 부위에 따라 단단한 정도가 매우 달라졌음을
 의미한다.

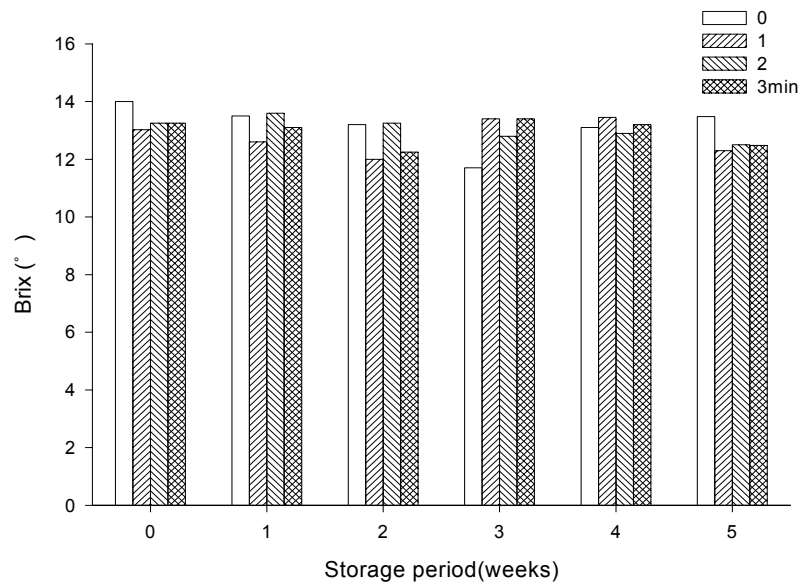


그림 95. UV조사시간별 사과의 10°C저장에 따른 가용성고형분 (°Brix)의 변화.

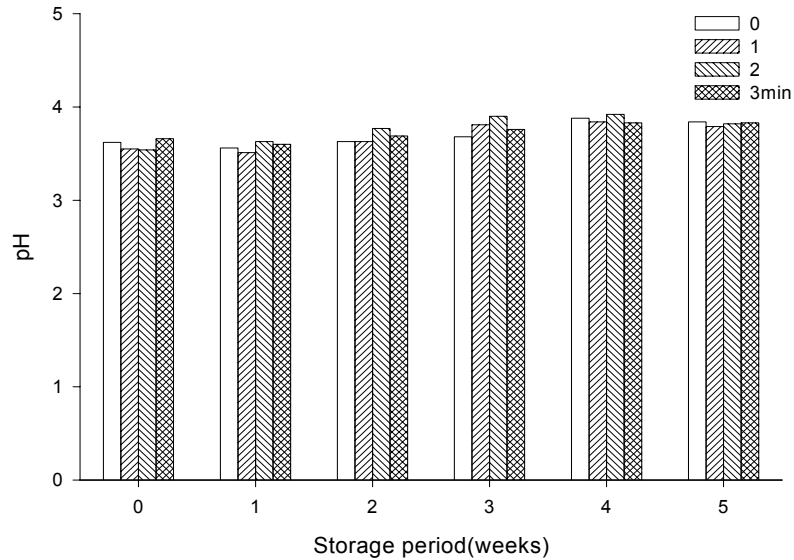


그림 96. UV조사시간별 사과 10°C저장에 따른 과즙 pH의 변화.

4) 가용성 고형분(。Brix)

일반적으로 과일은 숙성이 진행됨에 따라 단맛이 증가하는데 그 이유는 전분의 분해와 포도당으로부터 단맛이 더 강한 과당으로의 전환 때문인 것으로 알려져 있다. 그러나 당분은 또한 호흡기질로 사용되어 소실되기도 하므로 CA저장의 경우 저장 90일까지는 당도가 증가하다가 그 이후 감소하였다는 연구결과 보고(이 등, 1995)도 있다. 후지사과 중에는 sucrose(3.8%), fructose(7.3%), glucose(2.1%)가 유리당으로 존재하는 것으로 보고되고 있다.

측정한 사과즙의 당도는 13~14°범위의 값을 나타내었다(그림 95). 가용성 고형분으로 대표되는 당함량 역시 사과 10°C 표면처리로 인한 즉각적인 영향이 나타나지 않았으며 (0주), 5주의 저장기간을 통해 전 시료에서 당함량이 약간씩 증가하였고 개체차이로 인해 각 측정치간에 양적 차이가 나타났으나 처리구 간의 특별한 변화는 확인되지 않았다. 따라서 사과 10°C 표면처리가 당 함량에 미치는 영향은 나타나지 않는 것으로 판단되었다.

5) pH

시료 사과즙의 pH 측정결과는 그림 96과 같았다. 표면처리 직후 사과즙의 pH는 시료로 채택한 아오리 사과의 특성상 pH 3.5~3.6의 비교적 산성이 강한 값을 나타내었으나 표면처리로 인한 처리구 간 pH 값의 즉각적인 영향은 발견되지 않았다. 그러나 저장기간을 통해 전 시료의 pH는 조금씩 높아져 pH 3.7~3.8에 도달하여 신맛이 다소 줄어드는 경향을 나타내었지만 처리구 간의 특별한 차이나 경향은 인식되지 않았다. 다만 전반적으로 표면 처리구의 pH 값이 미처리구에 비해 약간 낮았는데 표면처리에 의한 영향인지 개체 차이에 의한 결과인지는 확인되지 않았다.

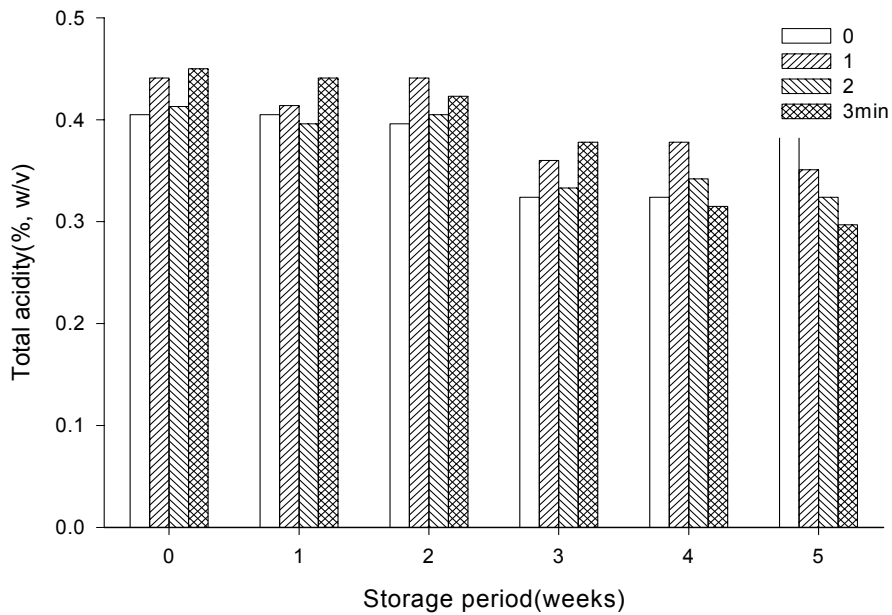


그림 97. UV조사시간별 사과의 10°C저장에 따른 과즙산도(total acidity)의 변화.

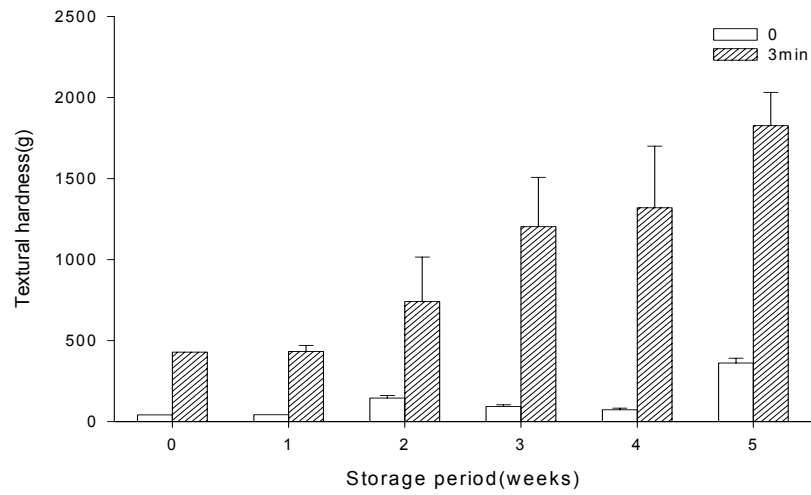


그림 98. UV조사시간별 사과 10℃저장에 따른 사과젤리 경도 (textural hardness)의 변화.

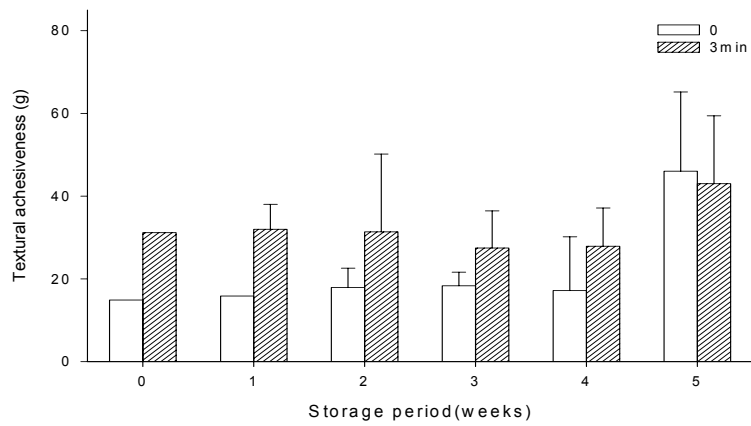


그림 99. UV조사시간별 사과 10℃저장에 따른 사과젤리 부착성 (textural adhesiveness)의 변화.

6) 총산도

과실의 맛은 그 속에 함유된 당류(sugars)에 의한 단맛과 그 속에 함유된 유기산(organic acid)에 의한 신맛으로 구성되어 있는데 유기산으로는 구연산(citric acid), 사과산(malic acid), 주석산(tartaric acid), 호박산(succinic acid) 등이 있는데 사과 속에는 사과산이 약 2.2% 함유되어 있고 사과 전체 산 함량의 97%로서 대다수를 차지하고 있다. 레몬을 제외한 대부분의 과실류에서는 저장에 따라 유기산의 함량이 줄어든다.

표면처리된 사과에서 추출한 과즙의 총산도 변화는 그림 97와 같았다. 저장 기간을 통해 과즙의 pH가 증가한 반면 과즙의 산도는 감소하는 경향을 보여 전체적으로 유기산의 함량이 줄어들어 신맛이 감소함을 보여주고 있다. 특히 3주째부터 산도의 감소폭이 증가하였음을 알 수 있다. 산도 역시 처리구 간의 일정한 경향이 나타나지 않았으나 전반적으로 표면처리구의 산도가 미처리구에 비해 다소 높은 경향이 있어 pH 값에 있어서 표면처리구가 약간 낮았던 현상을 간접적으로 뒷받침해 주고 있다. 그러나 처리구 간에서 처리시간에 따른 일정한 경향이 나타나지 않고 있는 현상으로 미루어 이 역시 처리조건에 의한 결과인지 시료 개체 차이에 의한 결과인지는 한정된 시료처리 양으로 인해 결론 내리기가 쉽지 않은 것으로 생각된다.

(1) 가공적성

과실은 높은 수분함량 때문에 보존기간이 짧다. 따라서 저장성을 향상시키고 다양한 용도로 사용할 수 있도록 과일의 특성에 맞추어 건조과일, 냉동과일, 통조림, 과즙, 잼, 과일주스, 과실주, 소스 등으로 가공하기도 한다. 정의상 젤리란 과즙(fruit juice)에 설탕을 가하여 끓인 다음 농축한 것으로 적당한 점조성을 갖는 제품을 말한다. 젤리의 기본구조인 펙틴이 물에서 교질용액을 형성하기 위해서는 보통 펙틴 1.0~1.5%, 산 0.3%, 당분 60~65%가 존재하여야 한다.

본 연구에서는 표면처리된 사과의 가공적성을 비교하기 검토하기 위해 이미 이화학적 성질이 검토된 사과즙 이외에 대표적인 사과가공 제품인 사과젤리(jelly)를 제조하여 기계적 조직감에 대해 조사한 결과는 그림 98, 99와 같았다. 이론적으로 과즙이 gel을 형성하기 위해서 요구되는 적정 pH 값은 3.2~3.5 또는 그 이하가 좋지만

지나치게 pH값이 낮아 2.8이하가 되면 젤리화가 안 일어나며 또한 수분분리현상 (syneresis)가 일어나는데 본 실험에서 얻어진 과즙의 저장 후반기의 pH 값은 3.5~3.8 범위로 적정 pH 값에 비해 약간 높아 젤리화를 촉진하기 위해 외부에서 50%(w/w) 설탕 이외에 일정량(0.1%)의 펙틴을 첨가하여 젤리를 만들었다.

사과젤리의 경도는 (그림 98) 원료사과의 표면처리 및 저장기간에 따라 많은 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 전체적으로 표면처리 사과의 과즙을 이용하여 제조한 젤리는 미처리구로써 제조한 젤리에 비해 훨씬 단단했으며 미처리구 젤리의 경도가 5주 저장의 경우를 제외하고는 원료사과의 영향을 거의 안 받는데 비해 저장기간이 길어질수록 경도 값이 큰 폭으로 증가하였다. 과일젤리의 gel형성 강도에 영향을 미치는 원료의 산도, 펙틴함량, 당 농도의 영향 중에서 표면처리 및 저장기간을 통해 3가지 요인 중 어떤 인자가 영향을 받아서 gel형성에 영향을 미쳤는지는 확실하지 않으나 pH 및 당함량의 변화에 따른 영향이 나타난 것으로 추정된다.

젤리의 부착성(그림 99)은 경도에 비해 원료사과의 저장 및 표면처리의 영향을 덜 받는 것으로 나타났다. 그러나 표면처리 사과의 경우 미처리구에 비해 전반적으로 제조된 젤리의 부착성이 강했으며, 5주 저장한 사과는 표면처리구 및 미처리구 모두 전반적으로 부착성이 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 젤리의 절단면이 날카롭게 잘라지는 “short paste”가 점착성 및 부착성이 강해서 나타나는 “long paste” 보다 바람직한 성질이므로 이러한 long paste가 일어나는 원인규명을 위한 연구가 필요한 것으로 판단한다.

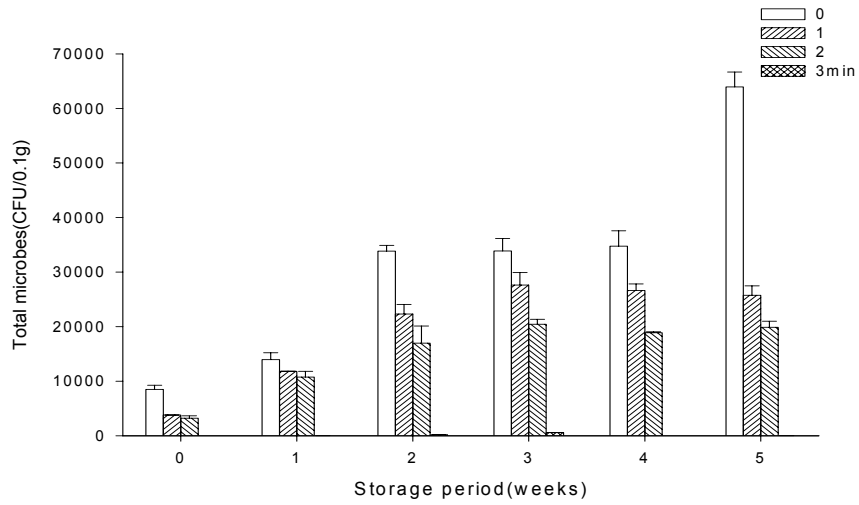


그림 100. UV조사시간별 사과 10°C저장에 따른 과일표면 총균수 (total microbes)의 변화.

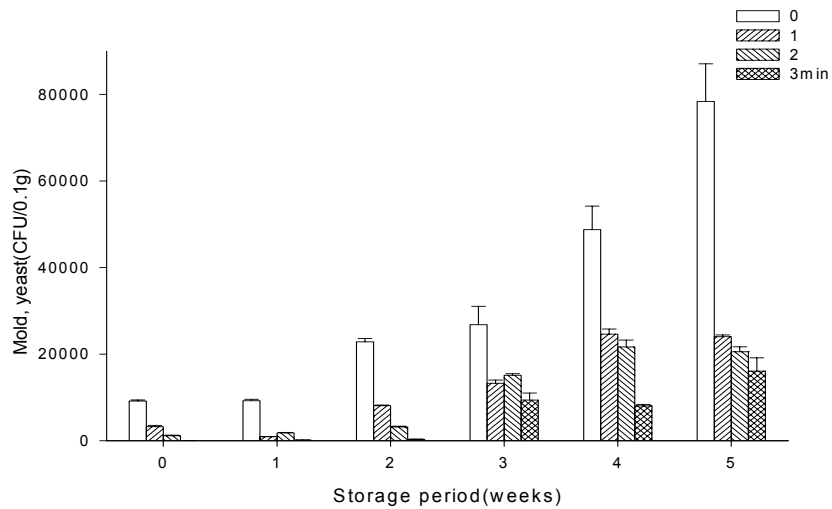


그림 101. UV조사시간별 사과 10°C저장에 따른 과일표면 효모, 곰팡이(mold, yeast)수의 변화.

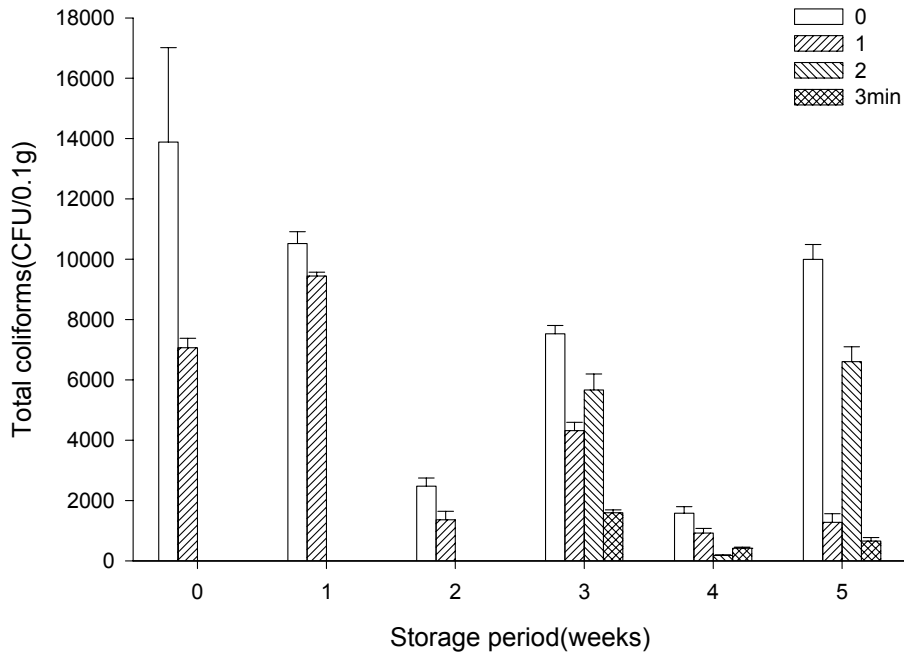


그림 102. UV조사시간별 사과의 10℃저장에 따른 과일표면 총대장균군수 (total coliforms)의 변화.

8) 미생물학적 특성분석

과실류는 재배특성상 수확기가 한정되어 있으므로 소비에 대한 공급의 탄력성이 적어 잉여생산 과일을 대상으로 저장을 하게 된다. 그러나 과실류는 자체 수분함량이 높은 만큼 수분증발에 의한 중량손실 및 수축현상 그리고 표면오염 미생물에 의한 부패 및 연부현상으로 인해 수확후 일어나는 손실이 다른 작물에 비해 20~50% 정도 더 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 과실 표면의 균류를 제거 또는 감소시켜 균류에 의한 피해를 줄일 수 있다면 제품의 경제성 제고에 큰 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

청과물은 곡류에 비하여 수분함량이 높으나 세균에 의한 피해는 적은 편이다. 그 원인은 청과물이 유기산, 페놀성 화합물, 알칼로이드와 같은 화합물을 함유하기 때문이다. 과실의 부패 미생물에는 *Penicillium*속, *Fusarium*속, *Alternaria*속,

*Sclemtinia*속, *Chladosporium*속, *Lysopus*속, *Botrytis*속 등의 곰팡이가 주로 관여한다. 또한 청과물의 미생물에 의한 저장병해를 방지하기 위해서는 수확이나 유통 중에 일어난 물리적인 상처를 입은 것을 선별 제거하여야 한다.

가) 총균수

표면처리 사과와 표면에 잔존하는 총호기성균(aerobic mesophilic microbes)의 숫자는 그림 100와 같았다. 구입한 사과와 표면처리 전의 총 호기성균의 경우 8.5×10^5 CFU/g 정도를 나타내었다. 그러나 표면처리 사과에서는 2분 처리의 경우 3.2×10^5 CFU/g로 줄어들었으며 3분처리구의 경우는 무시할 정도로 거의 검출되지 않았다. 따라서 본 처리시스템에 의한 UV조사시간은 최소한 3분이 되어야 zero수치에 근접하는 미생물수 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 저장과 더불어 미처리구 및 1, 2분 처리구의 경우 미생물 군총이 점점 늘어나 2주째부터는 증가폭이 커졌으며 특히 무처리구는 5주째에 접어들면서 급격한 숫적 증가를 보였다.

무처리구는 처리구에 비해 항상 높은 미생물 오염 수치를 보였으며 처리구는 처리시간에 따라 미생물 수치가 낮아지는 일관된 경향을 나타내어 본 처리시스템이 미생물 사멸능력이 있음을 보여주었다. 3분 처리구의 경우 저장 2주째까지 거의 검출이 되지 않았으나 3주째에 들어 그래프의 'X'축에 거의 닿을 정도로 약간 (5.9×10^3 CFU/g)의 수치적으로 존재가 나타났는데 이는 사과 꼭지와 같이 깊이 파여진 부분이 표면처리를 덜 받았거나 부위에 따라 일부 잔존한 미생물이 시간이 지나면서 증식되어 검출되었을 가능성이 있는 것으로 추정된다.

이상의 결과에 나타난 바와 같이 사과와 같이 가식부위 외부표면 전체가 바깥으로 노출된 과실에 있어서 개발된 표면처리 장치는 오염미생물 수를 효과적으로 제어하여 위생성 및 저장성을 향상시킬 수 있는 기능이 있는 것으로 판단되었다. 다만 이러한 기능은 보관기간이 길어지면서 미생물의 재오염이 발생하여 효능을 감소/상쇄시킬 수 있으므로 유통 및 저장과정에서의 포장 및 저장조건에 따른 추가의 연구가 수행되어야 효과적으로 적용이 가능할 것으로 판단한다.

나) 효모/곰팡이수

효모/곰팡이(yeast/mold)의 수는 미처리구의 경우 9.1×10^4 CFU/g을 보였으나 저장기간을 거쳐 거의 일정한 비율로 증가하여 저장 5주 째에는 7.8×10^5 CFU/g의 수치를 나타내었다(그림 101). 표면처리구는 총균수와 마찬가지로 1, 2분 처리구의 경우 효모/곰팡이 수치가 감소고 3분 처리에 의해서는 거의 사라졌으며 저장 2주 째까지 이와 비슷한 경향을 유지하였다. 그러나 3분처리구의 경우에도 효모/곰팡이 역시 3주 저장에서부터 계수 되었으며 이후 증가가 계속되었으나 1, 2분 처리구에 비해 증가경향이 완만하였다.

이상과 같은이 효모/곰팡이 숫자의 변이패턴은 총균수의 경우와 매우 유사하였으며 총균수 및 효모/곰팡이 수 모두 측정치 표준편차의 폭이 비교적 적어 결과의 재현 및 신뢰성을 높여주고 있다. 무처리구의 경우 저장 5주 째 들어 균총수가 급격히 늘어났으나 표면처리구의 경우 여전히 소폭의 증가 패턴을 보여주고 있음이 주목된다.

다) 대장균균수

예상과는 달리, 사과시료는 처리 전부터 상당량의 대장균균에 의해 오염되어 있었는데 수확 및 운반에서 비위생적으로 취급된 과정이 있었음을 시사하고 있다. 대장균(*E. coli*)을 포함한 대장균의 경우 1분 처리에서는 여전히 잔존하였으나 2분처리에 의해서 효과적으로 제거가 되는 것을 알 수 있었다(그림 102). 다만 대장균균의 경우 앞의 경우와 달리 저장기간에 따라 특이한 증가 패턴은 나타나지 않았으며 3주 저장에서부터는 3분 처리구의 경우에도 미량이기는 하지만 약간의 계수치를 보였는데 새로운 오염원과 격리된 상태에서 대장균균이 나타났음은 사과표면의 지역적 분포차이에 의한 결과인 것으로 추정된다. 다른 균총과는 달리 저장기간에 따른 대장균균수의 괄목할 만한 증가의 경향은 관찰되지 않았다.

제 5 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

연도별	연구목표	목표달성도	관련분야 기여도
2002. 10. 15 ~ 2004. 10. 14	잔류농약제거시스템 영향인자규명	<ul style="list-style-type: none"> - UV램프 파장에 따른 광량변화. - UV 조사거리에 따른 사과 온도변화 규명. - UV 조사거리 및 조사시간에 따른 잔류농약 제거효율 검증 	- 국내의 농산물 UV 기술 정립
	과일 자동공급 및 정렬시스템 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 과일정렬장치 설계 : 일렬정렬 방식, 원형봉 및 컨베이어 속도 조절형 - 사과의 개체화 장치 설계 - 개체화장치 제작 - 동력전달장치 설계 및 제작 - 자동공급 및 정렬장치 시작기 설계 및 제작 	- 사과의 개체화 자동 공급 및 정렬 기술 정립
	과실류 멸균 및 저장성 증대 연구	<ul style="list-style-type: none"> - UV 광산화처리 후의 세균의 제거 인자 규명 - UV 광산화처리 후의 부패균 제거효능 인자규명 	<ul style="list-style-type: none"> - 미생물 사멸을 확인 - 농산물 안전성 확립
	과일의 형질변화 및 식품 안전성 연구	<ul style="list-style-type: none"> - 과일의 독성도 평가 - 물리적 화학적 변화 규명 - 식품안전성 검사 및 품질관리 기법 제시 	- 농산물 식품 안전성 모델 제시

제 6 장 연구개발결과의 활용계획

1. 추가 연구의 필요성

본 연구를 진행한 결과 과실류의 잔류농약제거 가공시스템의 요소기술이 확립되었고, 그 요소기술을 종합한 과실(사과)류의 잔류농약 제거시스템이 개발되었으며, 이를 이용한 사과의 수확후 처리기술로서 그 실효성은 매우 좋은 것으로 판단된다.

하지만 본 연구결과가 국내외 적으로 처음으로 시도된 만큼 이 결과물의 실용화, 활용화를 위해 농가 현장에서 그 적응성 시험을 통한 이용기술을 확립하여 농가 보급을 촉진할 추가의 연구기간이 필요하다.

2. 타 연구에의 응용

본 연구결과로 얻어진 과실(사과)류 잔류농약제거 가공시스템의 확대 기술 보급을 위하여, 그동안 문제점이 제기되던 농산물(파프리카, 고추, 배, 기타농산물)에 적용하여 본 시스템을 확대 적용할 계획이다.

3. 기업화 추진 방안을 기술

본 연구결과를 활용한 기업화 방안에는 본 연구의 주관기관인 (주)에네코에서 사업화 추진을 위해서 노력을 기울이고 있으며, 본연구의 추정방안에는 농림부의 적극적인 기술검토와 시책사업으로의 홍보가 절실히 필요한 시점이다.

국내 농산물의 유통화활성화 사업부분 중 수확후안전기술로도 선행이 요구된다.

제 7 장 연구과정에서 수집한 해외과학 정보기술

“ 해당사항 없음”

제 8 장 참고문헌

- 조병하, 1985, 대학물리학. P142~143. 교문사
- 川村登외 9인, 1986, 農業機械學. p90~92. 文永當
- 손재룡, 1995. 영상처리식 사과 선별기 개발. P13. 경북대학교 대학원
- 노상하, 조성인, 배영환, 박윤문. 1996. 농산물 포장센터 시설 기본모델 개발에 관한 연구. P57. 서울대학교 농업생명과학대학 농업개발연구소
- 최승묵, 1997. 농업기계화 시험연구 보고서. P407~420. 농업기계화 연구소
- 강충관. 친환경농업경영 육성방안에 관한 연구. 농업경영연구보고 2001년도 연구사업 보고서 70: 116-148 (2002)
- 강호진, 권용정, 변명우, 김현구, 정현식, 최종욱, 권중호. 감마선과 methyl bromide 처리가 사과의 검역해충 및 물리적 품질에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 35(5): 783-790 (2003)
- 고정삼. 식품가공학. 광일문화사 (1994)
- 권현중, 김호열, 류인하, 변재균. CA 및 저온저장후 '쓰가루' 과실의 품질변화. 한국원예학회지, 39(4), 449-453 (1998)
- 권혁동, 구평태, 조현철 외 2인. 부산지역 유통 농산물의 농약 잔류실태 조사연구(I). 부산광역시 보건환경연구원보 10: 66-86 (2000)
- 김경식, 오석률, 두옥주 외 11인: 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태 조사. 서울특별시 보건환경연구원논문집 35: 151-158 (1999)
- 김규섭: 忠南地域의 菜蔬類에 대한 農藥殘留實態 및 農業人들의 農藥에 대한 認知度 調査 研究. 한밭대학교 석사논문 (2003)
- 김복순, 이상미, 이성득 외 13인. 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태 조사(IV). 서울특별시 보건환경연구원논문집 38: 251-261 (2002)
- 김순희, 정규철. 사과 중 Diazinon, Fenitrothion, EPN의 잔유량과 저장, 박피 및 세척에 의한 잔류농약 제거에 관한 연구. 대한위생학회지 6(2): 89-108 (1991)
- 김영국, 임태곤, 박상수, 허남철, 홍석순. 시중 유통 과채류 중의 잔류농약에 관한 연

- 구. 한국식품과학회지, 32(4): 763-771 (2000)
- 김영국, 임태곤, 박상수, 허남철, 홍석순: 시중 유통 과채류 중의 잔류농약에 관한 연구. 한국식품과학회지, 32, 763 - 771 (2000)
- 김용화, 김혜남, 김상순, 이서래. 현미의 도정 및 취반 과정에서 BHC 잔류분의 제거. 한국식품과학회지, 11(1): 18-26 (1979)
- 김재욱. 과실류. 한국식품 연구문헌총람 2: 2077-2111
- 김진탁, 양승준, 신태하 외 3인. 엽경채류의 잔류농약 오염에 관한 조사연구. 충청북도 보건환경연구원보 (2000)
- 박광순, 민홍기, 황은주, 김종숙, 이종국: 딸기의 농약잔류량에 미치는 세척의 효과. 충청북도보건환경연보, 3, 35 (1993)
- 박노풍, 김년진, 김성기, 이종욱. 사과 저장에 관한 연구 무기영양이 사과의 저장에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 9(1): 13-19 (1977)
- 박노풍, 최연호, 이옥희, 김영무. 사과의 저장에 관한 연구 I. 사과저장에 미치는 감마선의 영향과 Polyethylene Film 포장의 병용효과. 한국식품과학회지, 2(1): 1081-1080 (1970)
- 박성민. 도내 유통되는 농산물의 농약 잔류량 조사. 농산물의 농약 잔류량 조사와 안전성연구. 충남보건환경연구원보 (2000)
- 박주성, 강희곤, 김복순 외 8인. 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 연구(VI). 서울특별시 보건환경연구원논문집 34: 140-154 (1998)
- 박주성, 강희곤, 김일영 외 13인 · 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 연구(VII). 서울특별시 보건환경연구원논문집 35: 127-135 (1999)
- 박홍섭, 임형택, 박운문. '쓰가루□□사과의 저장력 증진을 위한 수확적기 결정 및 유통 중 품질
- 배인태. 농약산업현황과 농약관리정책. 나라경제 10월호, pp.31-35 (2003)
- 변재균, 허진수, 장경호, 강인규. 사과 과실성숙과 저장중 펙틴질 및 세포벽 분해효소의 변화. 한국원예학회지, 34(1), 46-53 (1993)
- 손영아, 신승렬. 매실의 성숙중 향기 성분과 유기산의 변화. 식품산업과 영양, 7(2): 40-44 (2002)
- 손태화 등. 식품가공학. 형설출판사 (1996)
- 손태화. 과실류. 한국식품 연구문헌총람, 4: 4083-4123
- 송낙수, 이미영, 박성민, 김종대, 강현각, 박일숙, 이천용, 유갑봉. 도내 유통되는 농산물의 농약 잔류량 조사. 보건환경연구원보 11: 21-34 (2001).
- 송병훈. 우리나라 농산물 중 잔류농약과 안전성, 한국식품위생학회지 7: S21-S32, (1992)

- 송병훈: 우리나라 농산물중의 잔류농약과 안전성. Kor. J. Food Hygiene, 7, S21-S32 (1992)
- 송재철. 식품재료학. 교문사 (1992)
- 식품의약품안전청. 식품의 농약잔류 허용기준, 행정간행물등록번호 11-1470000-000217-01 (2003)
- 신승렬, 김남우. 수출용 절임가지의 저장중에 품질변화. 식품산업과 영양, 8(3): 34-39 (2003)
- 신승렬, 김진구, 김순동, 김광수. 감과실의 성숙과 추숙중의 Polygalacturonase활성 변화 및 특성. 한국식품영양과학회지, 19(6): 596-604 (1990)
- 신승렬, 문광덕. 감 과실의 연화중 효소활성, 펙틴 및 조직의 변화. 한국식품영양과학회지, 22(5): 611-616 (1993)
- 신승렬, 문광덕. 토마토 과실의 성숙중 세포벽 성분 및 조직의 변화. 한국식품영양과학회지, 25(2): 274-278 (1996)
- 심애련, 최언호, 이서래: 과일 채소중 말라치온 잔류분의 세척효과. 한국식품과학회지, 16, 418 (1984)
- 심태흠, 유미정, 신인철, 정경진, 이태준, 한규석, 오홍석, 최규열, 정의호: 강원도산 농산물중 잔류농약에 관한연구(V) 강원도보건환경원보 9, 25-31(1998)
- 양희천. 과실 채소류의 성분: 일반성분, 단백질 및 아미노산. 한국식품 연구문헌총람, 5: 5062-5094
- 오경석, 임양빈, 오홍규, 이병무, 경기성, 김남숙, 김백연, 김정원, 류갑희: 농약사용 지표개발을 위한 과채류 농약사용실태 조사분석. 한국농약과학회지, 7, 66-73 (2003)
- 오현덕: 최소가공야채류의 미생물적 안전성. 식품산업과 영양, 4, 48-54 (1999)
- 용금찬, 오문석, 김종화 외 5인. 시설재배 채소류의 잔류농약에 관한 조사. 경기도 보건환경연구원보 14: (2002)
- 원경풍, 황인균, 최동미 외 6인. 식품 중 잔류농약 모니터링. 식품의약품안전청 연구보고서 5: 491-492 (2001)
- 원경풍, 황인균, 최동미, 이강봉, 오금순, 서정혁, 박성수, 최영미, 진영선, 서동원, 이은경, 최수미. 식품중 잔류농약 1일 섭취량 조사연구(1). 식품의약품안전청연구보고서, 5, 53-65 (2001)
- 윤광섭, 이준호, 최용희. 사과와 감의 삼투건조시 유리당과 유기산의 변화. 한국식품과학회지, 28(6): 1095-1103 (1996)
- 이광희, 김광수. 딸기의 유통·저장시 연화현상에 관한 연구 (1) 세포벽 성분, 단백질 및 효소의 변화. 한국식품영양과학회지, 27(1): 29-34 (1998)
- 이동석, 이상규, 양차범. 한국산 주요과실류의 화학성분에 관한 연구 ; 매실, 복숭아,

- 포도, 사과 및 배의 주요품종별 계절적 비휘발성 유기산 및 당의 함량변화. 한국식품과학회지, 4(2): 134-133, 1972
- 이미경, 이서래. 국내 식품 중 유기인계 잔류농약의 위해성 평가. 한국식품과학회지, 29(2): 240-248 (1997)
- 이미경, 이서래. 식품중 잔류농약에 의한 인체피폭 평가에서의 문제점. 한국환경농학회지, 12, 255-263 (1993)
- 이미경: 국내 농약잔류 허용기준의 현황분석과 대처방안. 한국환경농학회지, 20, 34-43 (2001)
- 이서래, 이미경, 김남형. 한국인에 의한 농약의 이론적 최대섭취량 및 안전지표의 산정. 한국식품과학회지, 27(4): 618-625 (1995)
- 이서래, 이미경. 국내 농약잔류 허용기준의 현황분석과 대처 방안. 한국환경농학회지 20(1): 34-43 (2001)
- 이서래, 이미경. 한국인에 의한 유기인계 농약의 식이섭취량 추정. 한국환경농학회지 13(1): 66-75 (1994)
- 이서래. 한국식품중 유기염소계 잔류농약에 관한 종합평가. 한국식품과학회지, 14(1): 82-101 (1982)
- 이성희, 이현자, 변명우. 고춧가루의 오염미생물 제거 및 이화학적 특성에 관한 오존 처리와 감마선 조사의 영향. 한국식품영양과학회지, 26(3): 465-467 (1997)
- 이승연. 학교급식의 채소 샐러드 생산과정에서 미생물학적 품질관리를 위한 전해수의 적용에 관한 연구. 단국대학교 박사학위논문 (2003)
- 이승철, 육현균, 배성문, 황용일, 최정선, 조용진. Exo - polygalacturonase를 이용한 사과박의 펙틴 추출. 한국식품과학회지, 31(1): 68-73 (1999)
- 이양희. 채소류 및 과일류. 한국식품 연구문헌총람, 1: 1187-1291
- 이영춘. 과일 및 채소. 한국식품 연구문헌총람, 3: 3072-3124
- 이은주, 김장억, 최종욱. Postharvest 약제가 처리된 사과의 저장조건에 따른 품질변화. 농산물저장유통학회지, 2(2): 233-242 (1995)
- 이재창, 권오원, 류명상. 피막제 Prolong 처리가 사과 쓰가루의 저장력 및 ethylene 관련물질의 변화에 미치는 영향 한국원예학회지, 27(4), 347-352 (1986)
- 이종미, 이해란, 남상민. 수세방법에 따른 깻잎의 잔류농약 제거율 연구. 한국식품과학회지, 35(4): 586-591 (2003)
- 이해정, 박은령. 사과의 품종별 휘발성 향기성분. 한국식품영양과학회지, 29(4): 597-605 (2000)
- 임병선, 최선대, 이종석, 김영배, 문병우. 피막제 Rowax-F 처리가 상온 및 저온저장 중 사과 쓰가루의 품질, CO₂ 및 ethylene 발생에 미치는 영향. 원예논문집, 40(1), 96-100 (1998)

- 장경호, 변재균. 수확후 갈습 공급방법에 따른 사과 과실저장성 품종간 차이. 한국원예학회지, 32(3), 335-359 (1991)
- 장규섭, 허상선, 최용희. 과실주스 가공산업에서의 막분리 기술. 식품과학과 산업, 32(3): 14-21 (1999)
- 장미라, 정애희, 윤용태 외 10인. 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태 조사(III). 서울특별시 보건환경연구원논문집 37: 178-186 (2001)
- 전옥경, 강희곤, 신기영 외 11인. 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 연구(IX). 서울특별시 보건환경연구원논문집 37: 164-171 (2001)
- 전옥경, 이경문, 신재용. 식품처리에 따른 농약 잔류량 변화에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 25, 83 (1999)
- 정승원, 박기재, 박병인, 정진웅. 전해산화수를 이용한 김치의 초기 미생물 제어 효과. 한국식품영양과학회지, 25(5): 761-767 (1996)
- 정신교, 최용희, 손태화, 최종욱. 사과의 건조조건에 따른 건조특성. 한국식품과학회지, 18(1): 61-65 (1986)
- 정용진. 경북 특산물(감과실, 사과, 포도)을 이용한 과실식초 및 음료의 생산. 식품산업과 영양, 5(2): 53-59 (2000)
- 정희곤, 염걸, 오명철, 이극로: 최신 식품위생학. 광문각 (2002)
- 조성환, 정진환. 천연 향균제처리를 병용한 과채류의 자연 저온저장기술 개발에 관한 연구. 한국식품영양과학회지, 23(2): 315-321 (1994)
- 조용진, 김종태, 김철진, 황재관. 사과박의 펙틴 추출을 위한 압출 공정 모형화. 한국식품과학회지, 31(4): 1011-1016 (1999)
- 조준일, 김근성, 박경진, 하상도. 양배추의 미생물오염도 및 평가. 한국식품과학회지, 36(1): 162-168 (2004)
- 조태희, 강희곤, 김복순 외 13인. 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 연구(VIII). 서울특별시 보건환경연구원논문집 36: 157-165 (2000)
- 조한빈, 김정현, 김연천 외 18인. 시중 유통 농산물 중의 농약 잔류 실태 연구(X). 서울특별시 보건환경연구원논문집 38: 184-193 (2002)
- 채제천. 농산물 품질평가와 관리. 향문사 (2004)
- 최지현 · 이계임, 주요 농축산물 안전성의 효율적 관리 방안. 한국농촌경제연구원 연구보고서(R425) (2001)
- 한두봉. 식품안전의 가치와 정책방향. 농정연구포럼 월례세미나시리즈 54호 (1997)
- 홍무기, 원경풍, 황인균, 최동미, 이강봉, 오금순, 허수정, 서정혁, 임무혁, 정석윤, 유정림, 이경진, 이은경. 식품중 잔류농약 모니터링 - 소면적 재배 채소류, 견과 종실류, 콩류 및 서류를 대상으로. 식품의약품안전청 연구보고서 6: 67-75 (2002)
- 홍석인, 차환수, 박종대, 조재선. 온도 및 수확시기에 따른 청매실의 호흡특성 변화.

- 산업식품공학, 2(3), 178-182 (1998)
- 홍윤표, 최성진, 김영배. 저온 및 CA 저장중 사과와 품종별 저장 특성에 관한 연구. 한국원예학회 논문발표 요지, 12(1), pp.90-91 (1994)
- 황영숙, 김양숙, 이성득 외 12인. 서울시 강북지역 유통 농산물 중의 농약잔류실태 조사(II). 서울특별시 보건환경연구원논문집 36: 201-211 (2000)
- 황용수, 김요안, 이재창. 수확후 키토산 및 왁스처리와 에틸렌제거가 쓰가루 사과와 저장중 품질에 미치는 영향. 한국원예학회지, 39(5), 579-582 (1998)
- 황은주. 도내 생산 과채소류의 잔류농약에 관한 연구조사. 충청북도 보건환경연구원보 (1999)
- Ama, T., Ueda E., Matsue H., and Shinoki H. Determination of brix in intact apple by NIRS, Abstract of the 6th Non-destructive Measurement Symposium, pp98-102 (1990)
- Beckett, S.T.(ed). Physico-chemical aspects of food processing. Blackie Academic & Professional, London (1995)
- Beuchat, L.R., Nail, B.M., Adler, B.B., Clavero, M.R.S. Efficacy of spray application of chlorinated water in killing pathogenic bacteria on raw apple, tomatoes, and lettuce. J. Food Prot. 61: 1305-1311 (1998)
- Bowers, J.(ed) Food theory and applications(2nd edn). Macmillan Publishing Co., New York, NY (1992)
- Brackett, R.: Microbiological spoilage and pathogens in minimally processed refrigerated fruits and vegetables. In "Minimally processed refrigerated Fruits and Vegetables" Wiley, R.C.(ed). Chapman and Hall, New York, pp.269-312 (1994)
- Eskin, N.A.M. Biochemistry of foods(2nd edn). Academic Press, Inc., San Diego, USA (1990)
- Fennema, O.W.(ed) Food Chemistry (3rd edn.). Marcel Dekker, Inc., NY (1996)
- Francis, G.A., Thomas, C. and O'Beirne, D.O.: The microbiological safety of minimally processed vegetables. International Journal of Food Science and Technology, 34 1-22 (1999)
- Groth III, E., Benbrook, CM, Lutz, K. Do you know what you're eating? - An analysis of U.S. Government data on pesticide residues in foods. pp.36-39. Consumers Union of United States, Inc. (1999)
- Johnson, D.S. and Ertan, U. Interaction of temperature and oxygen level on the respiration rate and sugar quality of Idared apples. J. of Horticultural

- Science. 58(4), 527-533 (1983)
- Man, C.M.D. and Jones, A.A. Shelf life evaluation of foods. Blackie Academic & Professional. London (1994)
- Marchetti, R., Casadei, M.A. and Guerzoni, M.E.: Microbial population dynamics in ready-to-use vegetable salads. Italian Journal of Food Science, 4, 97-108 (1992)
- Miller, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent determination of reducing sugar. Anal. Chem., 31: 426 (1958)
- Mohsenin, N.N. Rheology and texture of food materials. In "Physical properties of plant and animal materials. Gordon and Breach Sci. Pub., New York, NY. pp383-480 (1986)
- Pomeranz, Y. and Meloan, C.E. Food analysis: theory and practice. Avi Publishing Co., Inc, CN, USA
- Pourie, W.D. and Skura, B.J. Modified atmosphere packaing of fruit and vegetables. In Modified atmosphere packaging of food. B. Ooraikul and M.E. Stiles (eds.). Ellis Horwood. pp169-245 (1991)
- Sapers GM. Efficacy of washing and sanitizing methods for disinfection of fresh fruit and vegetable products. Food Technol. Biotechnol. 39(4): 305-311(2001)
- Sugiyama, H. and Yang, K.H.: Growth potential of *Cl. botulinum* in fresh mushrooms packaged in semi-permeable plastic film. Applied Microbiology, 30, 964-969 (1975)
- Toivonen PMA, Stan S. The effect of washing on physicochemical changes in packaged, sliced green peppers. International Journal of Food Science & Technology 39(1): 43 (2004)
- Webb, T.A. and Mundt, J.O.: Molds on vegetables at the time of harvest. Applied and Environmental Microbiology, 35, 655-658 (1994)
- Wood, R.C., Hedberg, C. and White, K.: A multistate outbreak of *Salmonella jejara* infections associated with raw tomatos. In "CDC Epidemic Intelligence Service 40th Annual Conferance Abstracts", pp. 69 Atlanta Centers for Disease Control (1991)
- Beuchat, L.R., Nail, B.M., Adler, B.B., Clavero, M.R.S. Efficacy of spray application of chlorinated water in killing pathogenic bacteria on raw apple, tomatoes, and lettuce. J. Food Prot. 61: 1305-1311 (1998)
- Kams, J. S. and R. W. Eaton. 1997. Genes encoding s-triazine degradation are plamid-borne in *Klebsiella pneumoniae* strain 99. *J.*

- Agric. Food. Chem.* 45, 1017-1022.
- Chung, D. Y., Kim. E. H., Shin, Y. J., Yoo, J. H., " Decomposition of Oxalate by Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution", *J. Radional Nucl. Chem., Letters*, 201(6), 495-507(1995).
- Bruce C. Faust and Jurg Hoigne " Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 2(1992).
- Von Sonntag, C. and Schuchmann, H. P. *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, 1229(1994).
- Bruce C. Faust and Jurg Hoigne " Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 2(1992).
- Yang, J. G., Kim, J. H., and Kim, B. K., "Photodegradation of organophosphorus insecticides using TiO₂ supported zeolite", *J. of KSSE*, 17(12), pp1279~1288(1995)
- Pelizzetti, E.; Maurino, V.; Minero, C.; Carlin, V.; Parmauro, E.; Zerbinati, O.; Tosato, M. L., "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides". *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559-1565, (1990).
- Scott M, Arnold, William J. Hickey, Robin F. Harrs "Degradation of Atrazin by Fenton's Reagent : Condition optimization and product quantification" *Environ. Sci. Technol.* 29, 2083-2089(1995).
- Sylvie N.; Lucien K.; Jacques E. "Degradation of Atrazin into Ammeline by Combined Ozone/Hydrogen Percxide Treatment in Water", *Environ. Sci. Technol.* 34, 430-437, 2000
- Adams, C. D.; Randtke, S. J. "Removal of atrazine from drinking water by ozonation". *Journal American water works Association*: 284 NO.1; pp 91-102
- Antonio D. C.; Carlo C.; Ettore G.; Roberto S. "Ultratrace degradation oh atrazin

and it's six major degradation products in water by solid-phase extraction and LC-electrospray-MS", Environ. Sci. Technol. 31, 1658-1663(1997).

Alba T.; Brent G. A.; Susanna B.; W. Edward J.; Cathleen J. H. "Atrazin photolysis" Environ. Sci. Technol. 31, 1476-1482(1997).

(Website)

농림부 농산자료실

http://www.maf.go.kr/asp/05_data/data01_05.asp

농산물(채소류) 안전성 실태조사 결과

<http://www1.cpb.or.kr/data/report/text/000936>

이규승. 농산물 안전성의 개요.

<http://www.maf.go.kr/mafboard/policy/3869>

Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1997

<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/pes97rep.html>

Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1998

<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/pes98rep.html>

Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 1999

<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/pes99rep.html>

Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2000

<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/pes00rep.html>

Food and Drug Administration Pesticide Program: Residue Monitoring 2001

<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/pes01rep.html>

The European Commission Consumer Policy and Consumer Health Protection Committee Report. Monitoring for Pesticide Residues in Products of Plant Origin, in the European Union and Norway - Report 1997 (1999)

<http://www.pestlaw.com/X/international/EC-19990800A.html>

경상남도 농업기술원

<http://www.knrda.go.kr/tech/cgi-bin/bj020208.htm>

U.S. Food and Drug Administration Pesticide Program : Residue Monitoring 2002
Food Safety Inspection Service. FSIS National Residue Program Date, 2000
Report, USA

<http://www.fluoridealert.org/pesticides/fda.residu.monitor.2002.htm>

국립농산물 품질관리원

<http://www.naqs.go.kr/>

제 9 장 부록

제1절 농산물표면에 잔류하는 농약제거방법(등록번호10-0358037)

제2절 과일외피의 잔류농약제거장치(공개특허특2003-0072121)

제3절 옥살레이트를 이용한 잔류농약 제거방법(공개특허 특2003-0078971)

제4절 UV광산화 처리후 FDA 사과 독성검사 Report

제5절 발표논문 내용

※ 한국농업기계학회

2004년 하계 학술대회 논문집 pp245~249(Vol. 9, No.2)

2004년 7월 9일 발표

제1절 농산물 표면에 잔류하는 농약 제거 방법(등록번호 10-0358037)

[요약]

본 발명은 농산물 표면에 잔류하는 농약 제거방법에 관한 것으로, 특히 농약 유효 성분이 잔류하는 농산물을 과산화수소 수용액으로 처리한 결과 생성되는 OH 라디칼을 이용하여 농약 성분을 제거하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 농약 유효성분이 잔류하는 농산물을 과산화수소 수용액으로 처리하는 단계, 및 과산화수소 수용액이 처리된 농산물에 자외선을 조사하여 OH 라디칼을 생성하는 단계를 포함하는 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 단시간에 간단한 방법으로 농산물의 잔류 농약을 제거함으로써 무공해 농산물을 다량 유통하게끔 할 수 있다.

[대표도]

도 3

[색인어]

잔류농약, 과산화수소 수용액, 자외선 산화, 무공해 농산물, OH 라디칼

[명세서]

[도면의 간단한 설명]

도 1은 비교 예 1의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀(농약)의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 2는 비교 예 2의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 3은 본 발명의 실시 예 1의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 4는 비교 예 3의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 실시 예 2의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 6은 본 발명의 실시 예 3의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시 예 4의 방법으로 얻어진 사과 시간대별 베노밀의 무게 변화를 도시한 그래프이고, 도 8은 본 발명의 실시 예 3의 방법으로 얻어진 사과 수분함량 변화를 관찰하기 위하여 사과 외관을 측

정한 사진이다.

[발명의상세한설명]

[발명의목적]

[발명이속하는기술및그분야의종래기술]

본 발명은 농산물 표면에 잔류하는 농약을 제거하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 농약 유효성분이 잔류하는 농산물 표면에 과산화수소 수용액의 처리와 자외선을 조사하여 생성되는 OH 라디칼과 농약 유효성분을 반응시켜 잔류농약을 제거하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 농작물에 뿌린 농약은 완전히 제거되지 않은 채 농작물에 잔류되기 때문에 이러한 농작물을 섭취 시 농약이 인체에 섭취되기 쉽다. 이와 같이 잔류되기 쉬운 농약의 대표적인 예로는 유기염소제, 유기인제, 카바메이트계가 있다.

이와 같은 잔류농약의 문제로 1960년대부터 국내에서도 농약 등록, 농약 사용 등에 관한 엄한 규제들이 시행되기 시작하였다. 또한 현재까지 체계적인 연구나 논의가 이루어지지 않았음에도 불구하고 잔류 농약에 대한 두려움이 상당히 현실적인 것으로 받아들여지고 있는 실정이다.

현재 식품의약품 안전청에서 식품위생법 제7조 기준과 규격에 의거 농산물의 농약 잔류허용기준을 설정하고 있으며, 농림부 또한 농약관리법 제18조의 규정에 의거하여 농약의 안전사용기준을 정하고 이 기준에 따라 농약을 사용하여 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과할 경우에는 시장에 출하할 수 없도록 하고 있다.

그러나 농가에서는 출하기간에 발생하는 농산물의 변질을 막기 위해 농약을 과다하게 사용하고, 그 결과 소비자는 농가 불신으로 농산물 소비가 위축되는 악순환이 되풀이 되어온 것이 현실이다.

이와 같이 농작물에 살포된 농약의 잔류상태는 농작물의 표면에 부착, 농작물 표면층에 용해, 및 농작물 내에 침투 등 3 가지 상태로 구분되는데, 현재 일반적으로 사용되고 있는 농약의 성분은 대부분 물에 불용성이기 때문에 물로 세척 하더라도 잘 제거되지 않으며, 특히 이와 같은 잔류농약의 90 % 이상이 껍질 부분에 존재하는 것으로 알려져 있다.

따라서 농산물 표면에 잔류하는 농약성분을 제거하는 것이 가장 문제가 되고 있으

며, 이를 해결하기 위하여 오존처리법((주)오존스코리아), 전기분리법(열림기술, 대한민국 특허 제 280038호), 수세법((주)-호동전자, 이온샘청수기) 등이 일반적으로 사용되고 있다.

이 중에서 오존처리법은 그 처리효율은 우수하나 탈기되는 오존가스로 인하여 관리하기 어려우며 상기 오존가스가 농산물 자체에 함유된 수분에 녹아들면 이-취미를 유발할 가능성이 있으므로 그 적용처가 매우 한정된다는 단점이 있다.

또한 전기분리법은 계면활성제를 첨가하고 직류전기를 사용하여 농작물 표면에 잔류하는 농약성분과 계면활성제를 결합시켜, 이를 전극 쪽으로 이동시켜 농약성분을 제거하는 방법으로서, 그 적용 난이도가 높아 상용화하기 어려우며, 상기 수세법 또한 과량의 잔류농약을 함유하는 유해성 폐수를 발생할 가능성이 있으며 수세에 의해서는 농약을 완전하게 제거하지 못한다는 단점이 있다.

상기 종래의 방법들은 모두 물을 사용하는 방법으로 폐수를 발생시키는 문제점을 가지고 있으므로, 물을 거의 사용하지 않으면서 처리효율이 탁월한 동시에 운영이 간편한 새로운 기술의 개발이 요망되고 있는 실정이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여 농산물 자체 고유성은 지속하면서 과산화수소 수용액과 자외선에 의해 생성된 OH 라디칼을 사용하여 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분을 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또한 본 발명은 단시간내에 농산물 표면에 잔류하는 다량의 농약 성분을 효과적으로 처리할 수 있을 뿐만 아니라 운영이 간편한 잔류 농약 제거 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[발명의 구성 및 작용]

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, a) 농약 유효성분이 잔류하는 농산물을 1~30 중량%의 과산화수소 수용액으로 처리하는 단계 및 b) 상기 과산화수소 수용액이 처리된 농산물에 자외선을 조사하여 OH 라디칼을 생성하는 단계를 포함하는 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법을 제공한다.

또한 본 발명의 제거방법은 상기 과산화수소 수용액 처리 단계와 자외선 조사 단계를 동시에 실시할 수도 있다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 농산물 표면이나 상태에 변성을 주지 않고 농약을 효과적으로 빠르게 제거하기 위해서 산화력은 강하지만 아주 짧은 반감기를 가지는(7×10^{-8} 초 미만) OH 라디칼이 생성되도록 유도하여 잔류 농약을 처리하는 방법을 연구하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명은 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거하기 위해서 농산물 표면에 OH 라디칼 생성을 유발할 수 있는 과산화수소 수용액을 처리한 후 OH 라디칼 생성량을 촉진시킬 수 있는 자외선을 조사한다.

상기 과산화수소 수용액은 상기 과산화수소를 물에 용해시켜 제조한 것을 사용할 수도 있고, 이와 같이 제조하여 시판되고 있는 것을 그대로 사용할 수도 있다.

상기 과산화수소 수용액에서 과산화수소의 농도는 농약 유효성분의 잔류량 및 사용하는 과산화수소의 종류에 따라 필요하면 그 농도를 적절하게 조정하여 사용할 수 있으나, 농약처리 후 잔류 과산화수소를 남기지 말아야 하는 농도가 바람직하다.

상기 과산화수소 수용액은 자외선을 조사시켜 병합 처리할 경우 OH 라디칼을 생성할 정도의 과산화수소이면 특히 한정되지 않으며, 과산화수소 수용액 중 과산화수소의 함량은 1-30 중량%인 것이 바람직하며, 분사량과 분사횟수를 조절해서 처리효율을 조정한다. 상기 과산화수소 수용액 중 과산화수소 농도가 1 중량% 미만일 경우에는 잔류 농약 제거가 미미하고, 30 중량%를 초과할 경우에는 과산화수소 수용액의 안정성과 경제성이 떨어진다.

상기 농약 유효성분은 일반적으로 육안으로 식별하기 어려운 양의 화학물질 상태로 존재하며, 통상의 농약 또는 농약제제에 사용되고 있는 유효성분 화합물을 모두 의미하는 것으로, 그 예를 들면 다음과 같다.

그룹 1-(살충제류)

제충국제, 데리스(derris)제, 니코틴제, 송지(松脂)합제, 데메톤-S-메틸디메토에이트(demeton-S-methyldimethoate), 론넬(Ronnel), 코-랄(Co-Ral), 클로로피크린(chloropicrin), 메틸 브로마이드(methyl bromide), 시안화수소 가스, 디아지논(diazinon) 훈연제, 디클로르보스(dichlorvos) 훈연제, 테르펜유(terpene), 메틸 유게놀(methyl eugenol), 디메틸 프탈레이트(dimethyl phthalate), 나프탈렌(naphthalene) 등

그룹 2-(살균제류)

석회보르도액, 만코제브(mancozeb)제, 프로피넵(propineb)제, 시스탄(systhane), 페나리몰(fenarimol), 3-벤즈 이미다졸계 살균제 등

그룹 3-(제초제류)

2,4-디클로페녹시 아세트산(dichlorophenoxy acetic acid(D)), MCPB(4-2(methyl-4-chlorophenoxy)butyricacid), 프로판일(propanil), 세톡시딤(Sethoxydim) 등, 이외에도 아토닉, 지베렐린, 토마토톤, 투톤, 에세폰, 2,4,5-TP, 말레산히드라이드 등의 식물 성장 조정제도 본 발명에 의한 방법으로 처리가능하다.

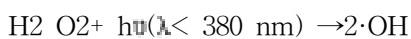
본 발명을 실시함에 있어서, 농약 유효성분이 잔류하는 농산물을 과산화수소 수용액으로 처리하는 방법으로는 과산화수소 수용액을 분사하여 농산물 표면에 접촉시키거나, 고정시키거나 또는 피막형으로 접착시키는 방법으로 농산물 표면의 잔류농약을 제거할 수 있다. 또한 분사 시에는 농약처리 효율을 높이기 위해서 과산화수소 수용액을 가온 또는 냉각하여도 좋다.

상기 과산화수소 수용액을 분사할 경우, 도포량은 농산물 표면 1 cm² 당 0.12-1.08 mg이 되도록 하는 것이 바람직하며, 상기와 같은 경우 처리 후 잔류 수용액이 남지 않으며 용액 입자가 응축되게 되어 표면에서 흘러내리는 문제가 발생하지 않는다. 이어서, 과산화수소 수용액으로 처리한 농약 유효성분이 잔류하는 농산물에 자외선을 조사한다.

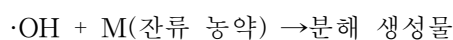
상기 자외선 조사에 따라 과산화수소 수용액은 하기 반응식 1과 같이 OH 라디칼을 형성하게 되고, 이 라디칼에 의해서 하기 반응식 2와 같이 농약 유효성분 입자가 분해되기 시작한다.

상기 자외선의 주파장은 OH 라디칼을 형성하는 능력이 있는 180-380 nm이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 태양가시광 영역에서 이용하여 안전하고 효율적인 330-370 nm이다.

반응식 1



반응식 2



이와 같이, 과산화수소 수용액으로 처리한 후 자외선 조사를 실시할 수도 있으나, 시간 효율면에서 볼 때 자외선 조사는 과산화수소 수용액을 적용하는 순간부터 조사하면, 즉 과산화수소 수용액 처리 공정과 자외선 조사를 동시에 실시하는 것이 더욱 바람직하다.

이때 조사시간은 농약의 농도에 따라 좌우되는 인자이므로 잔류 농약을 측정할 다음에야 정확한 조사시간이 산출될 것으로 여겨지나, 30 분을 초과하여 조사하게 되면 과일 표면에 물리적, 화학적 변성이 올 수 있으므로 1-30 분이 바람직하다.

또한 처리 효율로 볼 때 허용 잔류량이 소진될 수 있는 시간이면 충분히 바람직하며, 과산화수소 수용액이 완전하게 증발되는 시간만큼 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어 사과를 처리할 경우에는 과산화수소 수용액을 분사한 후 14 분정도 자외선을 조사하는 것이 적당하다.

그러나 농산물 표면에 적용한 과산화수소 수용액이 다 소진되면 그 결과 OH 라디칼이 소진되게 되므로 더 이상 농약의 유효성분을 분해시키지 않는다. 따라서 과산화수소 수용액을 연속적으로 일정한 간격으로 분사하는 단계를 통해 라디칼의 생성을 지속시킬 수도 있다. 여기서 규칙적이라면 0.12-1.08 mg/cm²의 과산화수소 수용액을 도포하는 경우 5-10분이 적절하고, 그 예를 들면 2 mg/cm²의 과산화수소 수용액을 도포하는 경우 20 분 내외인 것이다.

이와 같은 처리시간은 농약의 유효성분의 존재량을 감안하면 계산될 수 있는 것으로, 예를 들어 지름 7 cm인 150 g 사과에 농약으로 베노밀을 사용한 경우에 최대 허용 농도만큼 농약이 잔류한다고 가정하면, 베노밀의 법정 허용 잔류 농도는 2 ppm이고 90 %가 표면에 잔류하므로, 사과 표면 1 cm²에는 1.754 μ g이 잔류하는 것으로 계산되며, 따라서 본 발명에서의 처리 시간은 약 14 분이 소요될 것을 예측할 수 있다.

상기한 방법에 의하면, 과산화수소 수용액 분사와 자외선 조사를 최대한 단시간 반복함으로써 농산물 표면에 잔류하는 농약을 완전히 분해시킬 수 있다. 또한 본 발명의 방법을 수행함으로써 법정 허용기준치 농도를 초과하는 농산물에서 법정허용기준치 농도 이하로 농약 잔류량을 감소시킬 수 있으며 또한 기준치 이하이더라도 미량으로 존재하는 농약을 완전히 분해, 제거할 수 있다.

이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예

는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<실시예

이하, 실시예 및 비교예에서는 지름 7 cm인 국내산 150 g 사과를 그 처리대상으로 사용하였으며, 농약으로는 벤조이미다졸계 살균제의 일종인 VENOMIL(동부한농화학 주식회사, 베노밀 50 중량%, 첨가제인 계면활성제, 경계제, 증량제의 합계가 나머지 50 중량%)을 사용하였다.

비교예 1-별도의 처리를 거치지 않은 사과 표면의 베노밀 무게 변화비교예 1-별도의 처리를 거치지 않은 사과 표면의 베노밀 무게 변화하기 표에 나타난 시간대별로 베노밀 중량을 측정하고 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

[표 1]

시간 (분)	0	20	40	60
베노밀 중량 (µg/cm ²)	3.5	3.7	3.2	3.4

상기 표 1 및 도 1에서 알 수 있듯이, 무게 변화가 거의 없다.

비교예 2-20 중량% 과산화수소 수용액만을 분사 후 사과표면의 베노밀 무게 변화
 비교예 2-20 중량% 과산화수소 수용액만을 분사 후 사과표면의 베노밀 무게 변화
 20 중량% 과산화수소 수용액만을 분사한 다음 베노밀의 무게 변화를 시간대별로 측정하고 그 결과를 하기 표 2 및 도2에 나타내었다.

[표 2]

장류시간 (분)	0	5	10	15	30	25	30
베노밀 중량 (µg/cm ²)	2.2	1.98	1.96	2.0	1.63	2.38	1.8

상기 표 2 및 도 2에서 알 수 있듯이, 그 제거 효율은 그다지 개선되지 않음을 확인하였다.

실시예 1- 과산화수소 수용액과 자외선을 모두 처리한 경우 사과 표면의 베노밀의 무게 변화
 실시예 1- 과산화수소 수용액과 자외선을 모두 처리한 경우 사과 표면의 베노밀의 무게 변화
 사과 표면에 20 중량% 과산화수소 수용액을 도포한 다음 350 nm로 자외선 조사하고, 시간대 별 베노밀의 제거량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3 및 도 3에 나타내었다.

[표 3]

조사시간 (분)	0	10	20	30
베노밀 농량 (g)	1.86	0.82	0.18	0.24

상기 표 3 및 도 3에서 알 수 있듯이, 본 발명의 잔류농약 제거방법은 커다란 농약 무게 감소를 보여서 그 제거 효과를 확인할 수 있었다.

비교예 3- 자외선(350 nm)만을 조사한 다음 사과표면의 베노밀무게변화 비교예 3- 자외선(350 nm)만을 조사한 다음 사과표면의 베노밀무게변화 주파수 350 nm만을 조사한 다음 시간대 별 베노밀의 무게 변화를 표 4 및 도 4에 나타내었다.

[표 4]

관류시간 (분)	0	5	10	15	20	25	30
베노밀 농량 (μg/cm ²)	1.4	1.25	1.58	1.6	1.55	1.58	1.26

상기 표 4 및 도 4에서 알 수 있듯이, 잔류농약 제거효과가 뚜렷하지 않았다.

실시예 2-과산화수소 수용액의 농도에 따른 사과표면의 베노밀 제거 효과실시예 2-과산화수소 수용액의 농도에 따른 사과표면의 베노밀 제거 효과하기 표 5에 나타난 농도의 과산화수소 수용액을 도포한 것을 제외하고는 실시예 1의 실험을 반복하고, 시간대 별 베노밀의 제거량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 5와 도 5에 나타내었다.

[표 5]

H ₂ O ₂ 농도 (ml/v)	0	5	10	15	20	25	30
베노밀 농량 (μg)	1.66	1.29	0.39	0.24	0.0	0.03	0.41

상기 표 5 및 도 5에서 알 수 있듯이, 20 중량% 과산화수소 수용액을 사용하는 경우에 분석오차 범위를 넘는 감소를 보여 농약성분을 완전히 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다.

실시예 3-20 중량% 과산화수소 수용액 분사 및 254 nm 자외선 조사시 베노밀의 무게 변화 실시예 3-20 중량% 과산화수소 수용액 분사 및 254 nm 자외선 조사시 베노밀의 무게 변화20 중량% 과산화수소 수용액을 분사하고 254 nm에서 자외선을 조사한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 반복하고 잔류시간대별 베노밀의 중량을 254 nm에서 측정하고 그 결과를 하기 표 6 및 도 6에 나타내었다.

[표 6]

공통시간 (분)	0	10	20	30	40	50	60
베노밀 농량 (ppm)	2.7	2.2	2.1	1.65	1.52	1.3	1.3

상기 표 6 및 도 6에서 알 수 있듯이, 그 제거율은 $0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 으로서 베노밀의 제거효과를 확인할 수 있었다.

실시에 4- 20 중량% 과산화수소 수용액을 분사한 다음 자외선을 조사하면서 상기 과산화수소 수용액을 재공급하는 경우 베노밀의 무게 변화 실시예 4- 20 중량% 과산화수소 수용액을 분사한 다음 자외선을 조사하면서 상기 과산화수소 수용액을 재공급하는 경우 베노밀의 무게 변화하기 표 7에 나타난 시간간격으로 과산화수소 수용액을 공급한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 실험을 수행하고 그 결과를 하기 표 7과 도 7에 나타내었다.

[표 7]

조사시간 (분)	0	5	10	15	20
베노밀 농량 (ppm)	2.5	1.88	1.17	0.80	0.48

상기 표 7 및 도 7에서 알 수 있듯이, 5 분 간격으로 과산화수소 수용액을 재조사한 경우에 상당히 바람직한 제거 효율을 얻는 것을 확인할 수 있었다. 또한 과산화수소 수용액을 1 번 분사하고 자외선을 조사하면서 재공급하지 않은 경우(실시예 1)에 비하여 47 %의 개선 효과를 나타내었다.

따라서 과산화수소 수용액을 추가로 분사, 공급하고 자외선 조사 조건을 조절하여 처리함으로써 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분을 완전히 제거할 수 있을 것으로 결론 지을 수 있었다.

또한, 상기 실시예 4에서 15 분간 자외선을 조사한 후 사과외관을 측정된 결과를 도 8에 나타내었다.

도 8에서 보듯이, 별도의 측정을 거치지 않고도 외관상으로도 수분함량에는 전혀 변화가 없는 것을 확인할 수 있으며, 별다른 물리적, 화학적 변성이 없었다. 따라서 본 발명의 방법에 의하면 농산물 자체의 고유 특성에는 전혀 영향을 끼치지 않으면서 효과적으로 표면에 잔류하는 농약 성분을 제거할 수 있을 것으로 결론지을 수 있다.

[발명의 효과]

상기한 바와 같이 과산화수소 수용액과 자외선 조사를 통해 OH 라디칼을 생성시켜 농산물 표면에 잔류하는 농약을 제거하는 방법은 단시간에 간단한 방법으로 농산물의 잔류 농약을 효과적으로 제거할 수 있고, 처리대상의 수분함량과 같은 자체 고유 특성을 유지할 수 있다.

(57)청구의 범위

청구항1.

(정정)

a) 농약 유효성분이 잔류하는 농산물을 1~30 중량%의 과산화수소 수용액으로 처리하는 단계; 및

b) 상기 과산화수소 수용액이 처리된 농산물에 자외선을 조사하여 OH 라디칼을 생성하는 단계를 포함하는 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

청구항2.

(정정)

a) 농약 유효성분이 잔류하는 농산물 표면에 과산화수소 수용액을 처리하는 동시에

b) 자외선을 조사하여 OH 라디칼을 생성하는 단계를 포함하는 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

청구항3.

(삭제)

청구항4.

(삭제)

청구항5.

(정정)

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 a) 단계는 농산물에 과산화수소 수용액을 분사, 고정, 또는 접착하는 방법으로 적용됨을 특징으로 하는 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

청구항6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 자외선은 180-380 nm의 파장을 갖는 것인 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

청구항7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 자외선은 1-30 분 동안 조사하는 것인 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

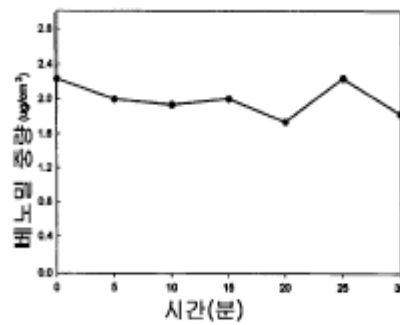
청구항8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 a) 단계 및 b) 단계를 반복하여 실시하는 것인 농산물 표면에 잔류하는 농약 성분 제거방법.

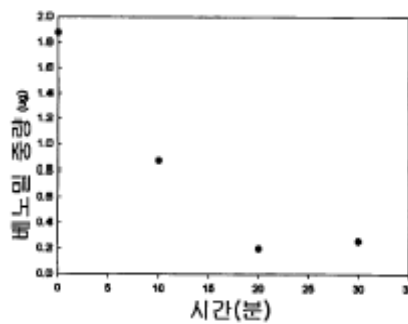
청구항9.

(삭제)

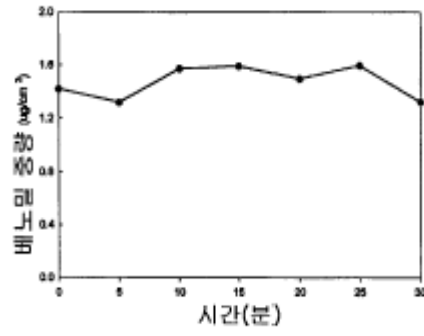
도면2



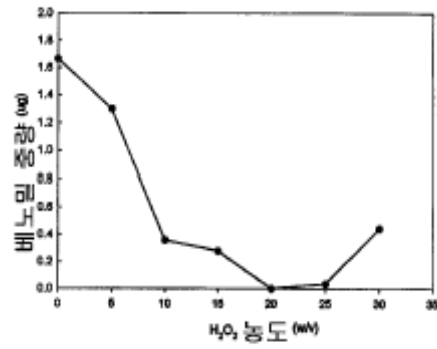
도면3



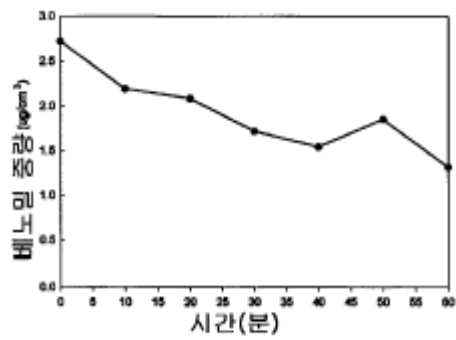
도면4



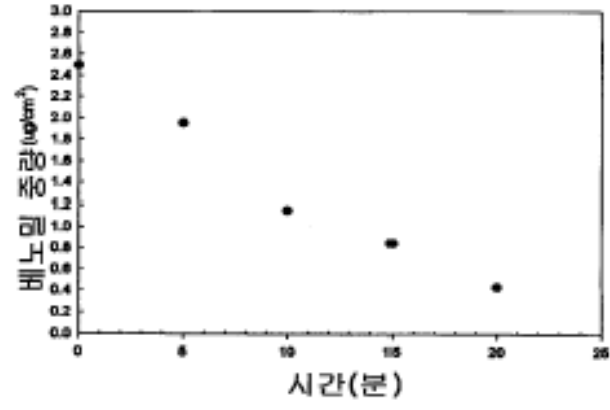
도면5



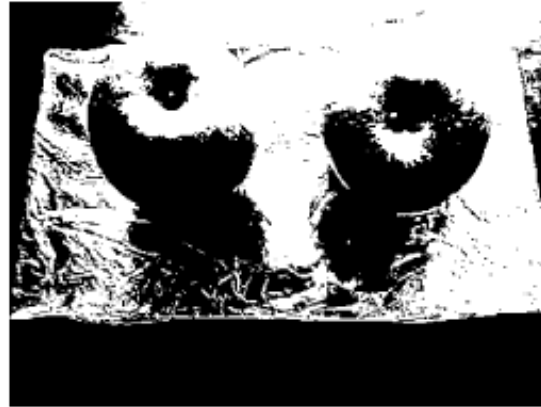
도면6



도면7



도면8



제2절 과일 외피의 잔류농약 제거장치((공개특허특2003-0072121))

[요약서]

[요약]

본 발명의 목적은 과일 자체 고유성은 지속하면서 산화제용액과 자외선에 의해 생성된 OH 라디칼을 사용하여 과일표면에 잔류하는 농약 성분을 효과적으로 제거할 수 있도록 된 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공함에 있다.

이에 본 발명은 과일이 이송되는 컨베이어 라인의 일측에 설치되어 이송되는 과일에 산화제용액을 분사하기 위한 산화제용액 분사부와 자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부를 포함하는 과일의 잔류 농약 제거장치에 있어서, 상기 과일의 이송라인을 따라 상기 산화제용액 분사부와 자외선 조사부가 차례로 배치되고, 상기 자외선 조사부는 두 개로 분리되며 분리된 두 개의 자외선 조사부 사이에 별도의 산화제용액 분사부가 배치된 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공한다.

[대표도]

도 1

[색인어]

UV램프, 분무노즐, 구동모터, 광필터, 에어공급관

[명세서]

[도면의 간단한 설명]

도 1은 본 발명에 따른 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 도시한 사시도,
도 2는 본 발명에 따른 잔류 농약 제거장치의 자외선 조사부를 도시한 측 단면도,
도 3은 본 발명에 따른 잔류 농약 제거장치의 산화제용액 분사부를 도시한 측 단면도이다.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10 : 산화제용액 분사부

11,21 : 프레임구조물

12 : 과수관

- 13 : 분무노즐
- 14 : 공급관
- 15,27 : 브라켓
- 16,28 : 가이드봉
- 17,29 : 가이드홀더
- 18,30 : 구동모터
- 19,31 : 피니언기어
- 20 : 자외선 조사부
- 22 : 하우징
- 23 : UV램프
- 24 : 광필터
- 25 : 에어공급관
- 26 : 냉각기
- 50 : 컨베이어

[발명의상세한설명]

[발명의목적]

[발명이속하는기술및그분야의종래기술]

본 발명은 과일 표면에 잔류하는 농약을 제거하는 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 농약 유효성분이 잔류하는 과일 표면에 산화제 수용액의 처리와 자외선을 조사하여 생성되는 OH 라디칼과 농약 유효성분을 반응시켜 잔류 농약을 제거하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치에 관한 것이다.

일반적으로 과일에 뿌린 농약은 완전히 제거되지 않은 채, 과일에 잔류되며, 이러한 과일을 섭취시 농약이 인체에 섭취되기 쉽다. 이와 같이 잔류되기 쉬운 농약의 대표적인 예로는 유기염소제, 유기인제, 카바메이트계가 있다.

이와 같은 잔류농약의 문제로 1960년대부터 국내에서도 농약 등록, 농약 사용 등에 관한 엄한 규제들이 시행되기 시작하였다. 또한 현재까지 체계적인 연구나 논의가 이루어지지 않았음에도 불구하고 잔류 농약에 대한 두려움이 상당히 현실적인 것으로 받아들여지고 있는 실정이다.

현재 식품의약품안전청에서 식품위생법 제 7 조 기준과 규격에 의거 과일의 농약 잔류허용기준을 설정하고 있으며, 농림부 또한 농약관리법 제 18 조의 규정에 의거하여 농약의 안전사용기준을 정하고 이 기준에 따라 농약을 사용하여 재배한 과일이 잔류허용기준을 초과할 경우에는 시장에 출하할 수 없도록 하고 있다. 그러나 농가에서는 출하기간에 발생하는 과일의 변질을 막기 위해 농약을 과다하게 사용하고, 그 결과 소비자는 농가불신으로 과일 소비가 위축되는 악순환이 되풀이되어온 것이 현실이다.

이와 같이 과일에 살포된 농약의 잔류상태는 과일의 표면에 부착, 과일 표면층에 용해, 및 과일 내에 침투 등 3가지 상태로 구분되는데, 현재 일반적으로 사용되고 있는 농약의 성분은 대부분 물에 불용성이기 때문에 물로 세척하더라도 잘 제거되지 않으며, 특히 이와 같은 잔류농약의 90 % 이상이 껍질 부분에 존재하는 것으로 알려져 있다.

따라서 과일 표면에 잔류하는 농약성분을 제거하는 것이 가장 문제가 되고 있으며, 이를 해결하기 위하여 오존처리법((주)오존스코리아), 전기분리법(열림기술, 대한민국 특허 제280038호), 수세법((주)-호동전자, 이온샘청수기) 등 일부 기술적 시도가 있으나 기존에 제시된 상기한 방법들은 현재 일반적으로 실용화되어 있지는 않다.

이 중에서 오존처리법은 그 처리효율은 우수하나 탈기되는 오존가스로 인하여 관리하기 어려우며 상기 오존가스가 과일자체에 함유된 수분에 녹아 들면 이-취미를 유발할 가능성이 있으므로 그 적용처가 매우 한정된다는 단점이 있다.

또한 전기분리법은 계면활성제를 첨가하고 직류전기를 사용하여 과일 표면에 잔류하는 농약성분과 계면활성제를 결합시켜, 이를 전극 쪽으로 이동시켜 농약성분을 제거하는 방법으로서, 그 적용 난이도가 높아 상용화하기 어려우며, 상기 수세법 또한 과량의 잔류농약을 함유하는 유해성 폐수를 발생할 가능성이 있으며 수세에 의해서는 농약을 완전하게 제거하지 못한다는 단점이 있다.

이에 본 발명자들은 자외선과 OH라디칼의 촉매제로 공급되는 산화제를 조합 한 고도산화처리로 물을 거의 사용하지 않으면서 처리효율이 탁월한 동시에 운영이 간편한 과일 외피의 잔류 농약 제거장치의 개발을 시도하였으며, 그 개발과정에서 실용화에 지장이 생기지 않는 장치를 얻기 위하여 다음과 같은 기술적 과제를 해결할 필요

가 있음을 발견하였다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

첫째, 잔류 농약 처리시간과 처리되는 과일의 양을 최적화하기 위한 배치구조 즉, 자외선 조사부와 산화제용액 분사부의 조합구조를 적절히 조절할 필요가 있다. 이 경우 자외선 조사부와 산화제용액 분사부의 구조 및 크기는 처리대상 과일의 양에 따라서 가변적으로 조정될 수 있어야 한다.

둘째, 열에 민감한 과일의 특성상 자외선 광량을 일정하게 제어해서 과일 표면에 가해지는 열 발생을 차단하고 일정하게 유지시키기 위한 수단이 필요하다.

셋째, 자외선과 산화제용액이 과일의 표면에 고르게 조사 및 분사되도록 하여 과일 표면 전체에 걸쳐 잔류 농약을 제거할 수 있어야 한다.

넷째, 과일의 종류와 과일의 크기에 따라 조사되는 자외선의 세기와 산화제용액의 양을 임의로 조절할 수 있어야 한다.

이에 본 발명은 상기와 같은 제반 요구사항에 부응하기 위하여 안출된 것으로,

첫째 과일 자체 고유성은 지속하면서 산화제용액과 자외선에 의해 생성된 OH 라디칼을 사용하여 과일 표면에 잔류하는 농약 성분을 효과적으로 제거할 수 있도록 된 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공함에 그 목적이 있다.

둘째, 본 발명은 과일 표면에 가해지는 자외선의 온도를 일정하게 유지시킬 수 있도록 된 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공함에 또 다른 목적이 있다.

셋째, 본 발명은 자외선과 산화제용액이 과일 표면에 고르게 조사 및 분사될 수 있고, 특히 산화제용액의 경우 과일표면에 물방울로 맺혀져 자외선의 효과를 떨어뜨리지 않도록 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공함에 또 다른 목적이 있다.

넷째, 본 발명은 과일의 종류에 따라 과일에 조사되는 자외선과 산화제용액의 세기를 임의로 조절할 수 있도록 된 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 제공함에 또 다른 목적이 있다.

[발명의구성및작용]

본 발명은 상기 첫째 목적을 달성하기 위하여 과일이 이송되는 컨베이어 라인의 일측에 설치되어 이송되는 과일에 산화제용액을 분사하기 위한 산화제용액 분사부와

자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부를 포함하는 과일의 잔류 농약 제거장치에 있어서, 과일의 이송라인을 따라 상기 산화제용액 분사부와 자외선 조사부가 차례로 배치된 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명의 또 다른 실시 예에 따르면 상기 자외선 조사부가 두 개로 분리되고 분리된 두 개의 자외선 조사부 사이에 산화제용액 분사부가 별도로 배치된 것을 특징으로 한다.

여기서 상기 자외선 조사부는 과일 이송 컨베이어의 상부에 위치하여 자외선을 조사하기 위한 UV램프와, UV램프에 전원을 공급하기 위한 전원공급부를 포함한다.

그리고 상기 산화제용액 분사부는 내측으로 과일 이송 컨베이어가 통과하는 프레임구조물과, 프레임구조물 내측에 설치되어 과일에 산화제용액을 분무시키기 위한 분무노즐을 포함한다.

상기 산화제용액은 자외선을 조사시켜 병합처리할 경우 OH라디칼을 생성하는 산화제인 것 이외에 특히 한정되지 않으며, 예컨대 과산화수소, 오존 등의 산화수단이나 기타 촉매물질이 사용될 수 있고 바람직하게는 과산화수소(이하, 과수라 칭한다)가 사용된다.

둘째 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 자외선 조사부에 장착되는 하우징 내부에 UV램프를 설치하고, 하우징 하부에 광량을 조절하고 특정과장 범위의 광을 차단하기 위한 광필터를 장착하며, 상기 하우징 일측에 연결되어 하우징 내부를 일정 온도 이하로 냉각시키기 위한 급냉수단을 포함한다.

따라서 UV램프로부터 발산되는 빛과 열은 광필터와 급냉수단에 의해 일정하게 유지될 수 있게 된다.

여기서 상기 급냉수단은 공냉식 또는 수냉식 등 다양한 냉각방식이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 냉각용 에어에 의한 공냉식이 사용될 수 있다.

셋째 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 과일이 이동되는 컨베이어의 상단과 하단에 상호 대향되도록 자외선 조사부와 산화제용액 분사부를 설치하여 과일의 상단과 하단으로 각각 자외선과 산화제용액이 조사/분무되는 것을 특징으로 한다.

특히, 본 발명은 산화제용액의 고른 분사를 위해서 상기 산화제용액 분사부의 분무노즐은 산화제용액을 안개와 같은 최소 입도로 분무시킬 수 있도록 된 것을 특징으로

로 한다.

넷째 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 상기 산화제용액 분사부와 자외선 조사부가 과일에 대한 UV램프와 산화제용액 분무노즐의 간격을 임의로 조절할 수 있는 승하강수단을 더욱 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 승하강수단은 상기 UV램프의 하우징 상부에 수직설치되어 유압 또는 공압에 의해 작동되는 구동실린더가 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않으며 회전력을 하우징의 승하강운동으로 전환시키기 위한 구동모터, 랙 및 피니언기어가 사용될 수 있다.

그리고 상기 승하강수단은 컨베이어의 상단에 위치한 자외선 조사부 뿐만 아니라 컨베이어의 하단에 위치한 자외선조사부에도 동일하게 적용될 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 과일 외피의 잔류 농약 제거장치를 도시한 사시도이고, 도 2는 본 발명에 따른 잔류 농약 제거장치의 자외선 조사부를 도시한 측 단면도이며, 도 3은 본 발명에 따른 잔류 농약 제거장치의 산화제용액 분사부를 도시한 측 단면도이다.

상기한 도면에 의하면, 본 발명의 잔류 농약 제거장치는 과일이 이송되는 이송 컨베이어(50)의 일측에 설치되어 이송되는 과일 표면에 과수를 분사하기 위한 산화제용액 분사부(10)와, 산화제용액 분사부(10) 후단에 위치하여 산화제용액 분사부(10)를 거친 과일 표면에 자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부(20)를 포함하여 이루어지며, 상기 자외선조사부(20)는 두 개로 나뉘어 직렬배열되며 두 개의 자외선 조사부(20) 사이에 별도의 산화제용액 분사부(10)가 설치된 구조로 되어 있다.

따라서 상기 잔류 농약 제거장치는 1기의 산화제용액 분사부(10)와 1기의 자외선 조사부(20)가 분리되거나 또는 결합되어 1조를 이루고, 과일 이송라인을 따라 1조 이상이 연결된 구조를 갖게 된다.

그리고 상기 산화제용액 분사부(10)는 설비 바닥에 설치되고 전후면에 통로가 관통형성되어 과일 이송 컨베이어(50)가 지나가도록 된 프레임구조물(11)과, 프레임구조물(11) 내측 상부와 하부에 위치하여 컨베이어(50)의 폭 방향으로 놓여지는 과수관(12), 각 과수관(12)을 따라 일정간격을 두고 설치되어 과일 쪽으로 과수를 분무시키기 위한 과수 분무노즐(13), 상기 과수관(12) 일측에 연결되어 과수를 공급하기 위한

공급관(14) 및 상기 분사노즐의 위치를 승하강시켜 분무노즐(13)과 과일과의 간격을 임의로 조절하기 위한 승하강 수단을 포함한다.

여기서 상기 프레임구조물(11)은 입측과 출측에 일정 높이의 통로가 형성되어 과일이 지나가도록 되어 있고 그 나머지 측면과 상,하단은 밀폐되어 분사되는 과수가 프레임구조물(11) 외부로 비산되는 것을 방지할 수 있도록 되어 있다.

상기 산화제용액 분사부(10)에서 과일 표면으로 분무되는 과수의 양과 입자크기는 분무노즐(13)에 의해 조절되며, 이때 분무되는 과수의 입도는 과일의 종류나 과일 표면의 상태 등에 따라 달라질 수 있다.

바람직하게는 상기 분무노즐(13)은 과수 분사량 약 0.001-10ml/cm², 분사각도 약 15-90°, 과일과의 분사거리 약 10-80cm를 유지하여 미스트 형태로 분무되도록 함으로써 분무되는 과수 입자가 과일 표면에 고르게 묻을 수 있도록 한다.

과수에 대한 위의 조건 중 가장 중요한 것은 분무되는 과수의 입도가 작아야 한다는 것으로, 이는 분무 조건이 상기한 조건보다 클 경우 과일 표면에서 촉매제인 과수가 방울 형태로 응집되어 빛과 열의 간섭현상을 일으키게 되고 자외선 조사시 자외선의 효과를 떨어뜨리게 된다.

또한 과수의 적용 농도는 분사전 수용액에서의 농도가 약 0.001-15%(w/w) 범위로 적절히 조절함이 바람직하다. 과수 농도는 제품의 특성에 따라 달리 적용해야 하는데 이는 제품에 따라 표피에 탈색 반응인자를 최소화하고 제품의 특성에 따른 처리 효율을 증대시키기 위함이다.

그리고 상기 승하강수단은 상기 과수관(12)이 고정설치되는 브라켓(15) 상부에 수직설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉(16)과, 상기 프레임구조물(11)에 고정설치되어 상기 가이드봉(16)이 지지안내되는 가이드홀더(17), 상기 프레임구조물(11) 일측에 설치되는 구동모터(18)와 상기 구동모터(18)의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉(16)의 랙에 치합되는 피니언기어(19)를 포함한다.

따라서 구동모터(18)를 제어작동시키게 되면 피니언기어(19)에 치합된 랙을 매개로 가이드봉(16)이 가이드홀더(17)를 따라 승하강되어 과일에 대한 분무노즐(13)의 높이를 조절할 수 있게 된다.

여기서 상기 승하강수단은 컨베이어(50) 하부에 위치한 분무노즐에도 동일한 구조

로 적용될 수 있으며 이하 설명을 생략한다.

한편, 상기 자외선 조사부(20)는 박스형으로 설치되고 전후면에 통로가 관통형성되어 과일 이송 컨베이어(50)가 지나가도록 된 프레임구조물(21)과, 프레임구조물(21) 내측 상부와 하부에 위치하여 컨베이어(50)의 폭방향으로 놓여지는 다수개의 하우징(22)과, 각 하우징(22) 내에 설치되어 과일에 빛을 조사하기 위한 UV램프(23), 상기 하우징(22)에 장착되어 UV램프(23)로부터 과일로 조사되는 빛을 조절하기 위한 광필터(24), 상기 하우징(22) 일측에 설치되어 하우징(22) 내부로 냉각용 에어를 공급하기 위한 에어공급관(25)과 냉각용 에어배출관(도시되지 않음), 상기 에어공급관(25)과 에어배출관에 연결되어 냉각용 에어를 순환시키기 위한 냉각기(26) 및, 상기 하우징(22)을 승하강시켜 UV램프(23)와 과일과의 간격을 임의로 조절하기 위한 승하강 수단을 포함한다.

이에 따라 산화제용액 분사부(10)를 거친 과일은 컨베이어(50)를 따라 자외선 조사부(20)로 이송되고 UV램프(23)로부터 방사되는 자외선에 의해 표면 잔류 농약이 제거 처리된다.

여기서 상기 승하강수단은 UV램프(23)가 설치된 하우징(22)을 승하강 시킨다는 것 이외에는 상기 산화제용액 분사부(10)의 승하강수단과 그 구조가 동일하다. 즉, 상기 승하강수단은 상기 하우징(22)이 장착되는 브라켓(27) 상부에 수직 설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉(28)과, 상기 프레임구조물(21)에 고정 설치되어 상기 가이드봉(28)이 지지 안내되는 가이드홀더(29), 상기 프레임구조물(21) 일측에 설치되는 구동모터(30)와 상기 구동모터(30)의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉(28)의 랙에 치합되는 피니언기어(31)를 포함한다.

따라서 구동모터(30)의 작동에 따라 브라켓(27)이 이동되어 과일과 UV램프(23)의 간격을 조절할 수 있게 된다.

또한, 상기 자외선 조사부(20)는 구동모터(30) 작동으로 브라켓(27)이 승하강함에 따라 하우징(22)에 설치되어 프레임구조물(21) 쪽으로 연장된 에어공급관(25)과 에어배출관이 프레임구조물(21)과 상호 간섭을 일으킬 수 있는 데, 이를 방지하기 위하여 상기 에어공급관(25)과 에어배출관은 표면에 주름이 형성되어 신축가능한 주름관으로 이루어지도록 한다.

또한, 상기 프레임구조물(21)은 입측과 출측의 컨베이어(50) 이동통로 상부에 외측으로 소정길이 연장된 덮개(32)가 설치되어 UV램프(23)로부터 방사된 빛의 유출을 방지할 수 있는 구조로 되어 있다.

이하 본 발명의 작용에 대해 설명한다.

본 발명은 산화력이 강하지만 잔류성이 없는 안전한 OH라디칼 생성을 유발할 수 있는 산화제 수용액을 과일 표면에 처리한 후 OH라디칼 생성량을 촉진시킬 수 있는 자외선을 조사함으로써 과일의 표면에 변성을 주지 않고 잔류 농약을 효과적으로 빠르게 제거할 수 있게 된다.

즉, 컨베이어(50)를 따라 이송되어온 과일은 먼저 산화제용액 분사부(10)의 프레임구조물(11) 내로 진입하게 되고, 프레임구조물(11) 내의 상,하부에 설치된 분무노즐(13)로부터 과수가 안개처럼 분무되어 상기와 같이 이송되어온 과일 표면에 과수를 도포하게 된다.

일정 속도로 컨베이어(50)가 이동됨에 따라 과일은 과수가 도포된 상태로 산화제용액 분사부(10)를 빠져나오게 되고 이어서 자외선 조사부(20)의 프레임구조물 (21)내로 진입하게 된다.

따라서 과수가 도포된 과일은 자외선 조사부(20) 내에 설치된 UV램프(23)로부터 방사된 자외선 빛을 조사받게 되고, 이때 과일 표면에 묻어 있는 과수가 반응하여 OH라디칼을 형성하게 되며 이 라디칼에 의해서 과일 표면에 잔류하고 있는 농약의 유효성분 입자가 분해 제거되는 것이다.

이와같이 산화제용액 분사부(10)와 자외선 조사부(20)를 거치면서 잔류농약이 제거된 과일은 선별 포장 등 최종 출하과정을 거쳐 제품화된다.

여기서 상기 UV램프(23)로부터 방사된 빛은 하우스(22) 하부에 설치된 광필터(24)를 거쳐 과일로 조사되는 데, 상기 광필터(24)에 의해 빛의 세기가 감소되고 특정 파장의 빛을 차단할 수 있어 자외선이 과일 표면에 미치는 영향을 최소화할 수 있게 된다. 또한 상기 하우스(22) 내부로는 냉각기(26)로부터 만들어진 냉각용 에어가 에어공급관(25)과 에어배출관을 통해 연속적으로 순환됨으로써, 자외선에 의한 하우스(22) 내부 열기를 배출시키게 된다.

상기와 같이 자외선 조사부(20)를 거치면서 과일 표면에 도포된 과수가 다 소진되

면 그 결과 OH라디칼이 소진되어 더 이상 잔류 농약의 유효성분을 분해시키지 못하게 되는 데, 이 경우 본 발명의 또 다른 실시 예에서와 같이 산화제용액 분사부(10)와 자외선 조사부(20)를 추가로 연속배치하거나 자외선 조사부(20) 사이에 산화제용액 분사부(10)를 추가함으로써 과수 분사와 자외선 조사를 단시간 내에 최대한 반복함으로써 잔류 농약의 완전 제거를 얻을 수 있다.

한편, 과일의 크기나 종류에 따라 자외선의 조사위치와 과수의 분사위치를 조절할 필요성이 있으며, 작업자는 각 구성부에 설치된 구동모터(18,30)를 제어작동함으로써 과일에 대한 UV램프(23)와 분무노즐(13)의 간격을 조절할 수 있게 된다.

즉, 자외선 조사부(20)의 구동모터(30)에 전원을 인가하게 되면 구동모터(30)가 작동되면서 피니언기어(31)를 회전시키게 되고, 피니언기어(31)에 랙으로 맞물려 있는 가이드봉(28)이 가이드홀더(29)에 지지된 채 승강하게 된다.

따라서 가이드봉(28)에 연결설치되어 있는 브라켓(27)이 승강되면서 브라켓(27)에 설치된 하우징(22)이 과일로부터 이격되어 하우징(22) 내의 UV램프(23)와 과일과의 간격을 벌리게 되는 것이다. 이때 하우징(22) 상부에 설치된 에어공급관(25)과 에어배출관은 주름관형태로 되어 자체적으로 신축됨으로서 길이를 보상하게 된다.

상기한 작동과정은 자외선 조사부(20)의 하단에 설치된 UV램프(23) 및 산화제용액 분사부(10)의 상하단에 설치된 분사노즐(13)에 대해서도 동일하게 적용되므로 이하 설명을 생략한다.

이와 같이 과일에 따라 자외선의 조사거리 및 과수 분사거리를 최적화하여 과일 표면의 탄화현상을 방지하고 처리효율을 극대화시킬 수 있게 된다.

[발명의 효과]

이상 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 과일 외피의 잔류 농약 제거장치에 의하면, 과일 표면에 잔류하는 농약 성분을 효과적으로 제거할 수 있다.

또한, 자외선의 파장과 광량을 제어하여 과일 표면에 가해지는 온도를 일정하게 유지시킴으로서 과일 표면의 탄화현상을 방지할 수 있다.

또한, 과수를 과일 표면 전체에 미립화시켜 도포시킬 수 있게 되어 자외선에 의한 OH라디칼 생성효과를 높일 수 있다.

또한, 과일의 종류에 따라 과일에 조사되는 자외선과 산화제용액의 세기를 임의로

조절할 수 있게 되어 농약 제거효율을 극대화시킬 수 있다.

[청구항1]

과일이 이송되는 컨베이어 라인의 일측에 설치되어 이송되는 과일에 산화제용액을 분사하기 위한 산화제용액 분사부와 자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부를 포함하는 과일의 잔류 농약 제거장치에 있어서, 상기 과일의 이송라인을 따라 상기 산화제용액 분사부와 자외선 조사부가 차례로 배치되고, 상기 자외선 조사부는 두개로 분리되며 분리된 두 개의 자외선 조사부 사이에 별도의 산화제용액 분사부가 배치된 것을 특징으로 하는 과일외피의 잔류 농약 제거장치.

[청구항2]

제 1 항에 있어서, 상기 산화제용액 분사부와 상기 자외선 조사부는 각각 1기가 분리되거나 또는 결합되어 1조를 이루고, 상기 과일의 이송라인을 따라 적어도 1조 이상이 배치된 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

[청구항3]

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 산화제용액 분사부는 전후면에 통로가 관통형성되어 과일 이송 컨베이어가 지나가도록 된 박스형태의 프레임구조물과, 상기 프레임구조물 내측 상부 또는 하부에 위치하여 컨베이어의 폭방향으로 놓여지는 과수관, 각 과수관을 따라 일정간격을 두고 설치되어 과일 쪽으로 과수를 분무시키기 위한 과수 분무노즐, 상기 과수관 일측에 연결되어 과수를 공급하기 위한 공급관을 포함하는 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약제거장치.

[청구항4]

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 자외선 조사부는 전후면에 통로가 관통형성되어 과일 이송 컨베이어가 지나가도록 된 박스형태의 프레임구조물과, 프레임구조물 내측 상부 또는 하부에 위치하여 컨베이어의 폭 방향으로 놓여지는 다수개의 하우징과, 각 하우징 내에 설치되어 과일에 빛을 조사하기 위한 UV램프, 상기 하우징에 장착되어 UV램프로부터 과일로 조사되는 광량을 조절하고 특정과장의 빛을 차단하기 위한 광필터 및 상기 UV램프로부터 발산되는 열을 냉각시키기 위한 급냉수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

[청구항5]

제 3 항에 있어서, 상기 분무노즐은 과수 분사량 약 0.001-10ml/cm², 분사각도 약 15-90°, 과일과의 분사거리 약 10-80cm를 유지하여 미스트 형태로 분무되도록 함으로써 분무되는 과수 입자가 과일 표면에 고르게 묻을 수 있도록한 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

[청구항6]

제 3 항에 있어서, 상기 과수관이 고정설치되는 브라켓 상부에 수직설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉과, 상기 프레임구조물에 고정 설치되어 상기 가이드봉이 지지 안내되는 가이드홀더, 상기 프레임구조물 일측에 설치되는 구동모터와 상기 구동모터의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉의 랙에 치합되는 피니언기어로 이루어져 과일과 분무노즐의 간격을 조절하기 위한 승하강수단이 더 옥 포함 된 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

[청구항7]

제 4 항에 있어서, 상기 급냉수단은 상기 하우징 일측에 설치되어 하우징 내부로 냉각용 에어를 공급하기 위한 에어공급관과 냉각용 에어배출관, 상기 에어공급관과 에어배출관에 연결되어 냉각용 에어를 순환시키기 위한 냉각기를 포함하는 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

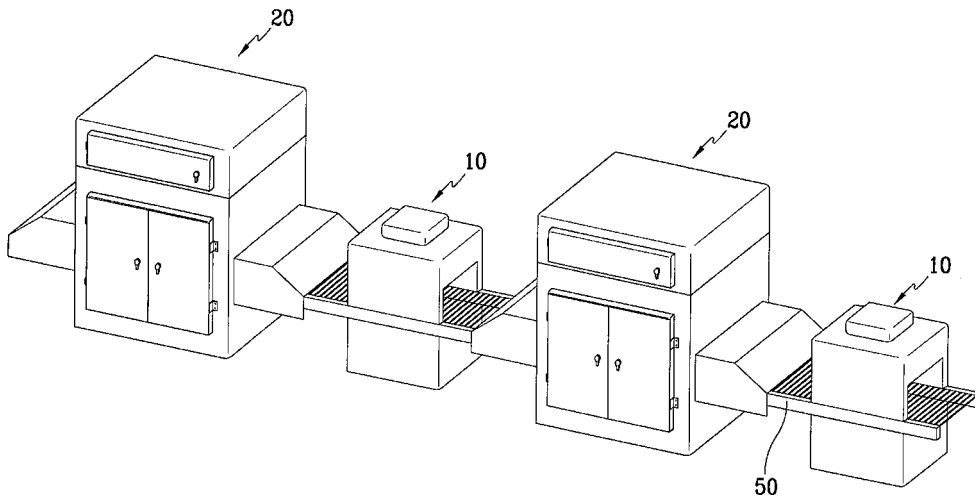
[청구항8]

제 4 항에 있어서, 상기 하우징이 장착되는 브라켓 상부에 수직설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉과, 상기 프레임구조물에 고정설치되어 상기 가이드봉이 지지안내되는 가이드홀더, 상기 프레임구조물 일측에 설치되는 구동모터와 상기 구동모터의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉의 랙에 치합되는 피니언기어로 이루어져 UV램프와 과일과의 간격을 조절하기 위한 승하강 수단을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 과일 외피의 잔류 농약 제거장치.

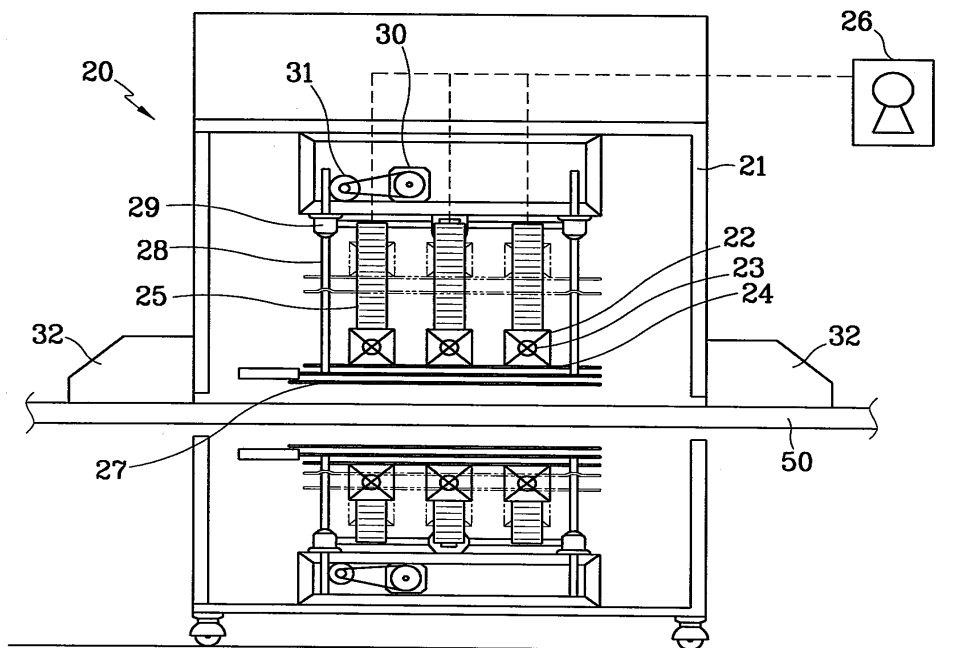
[청구항9]

제 7 항에 있어서, 상기 에어공급관과 에어배출관이 자체 신축가능한 주름관으로 이루어진 것을 특징으로 하는 과일외피의 잔류 농약 제거장치.

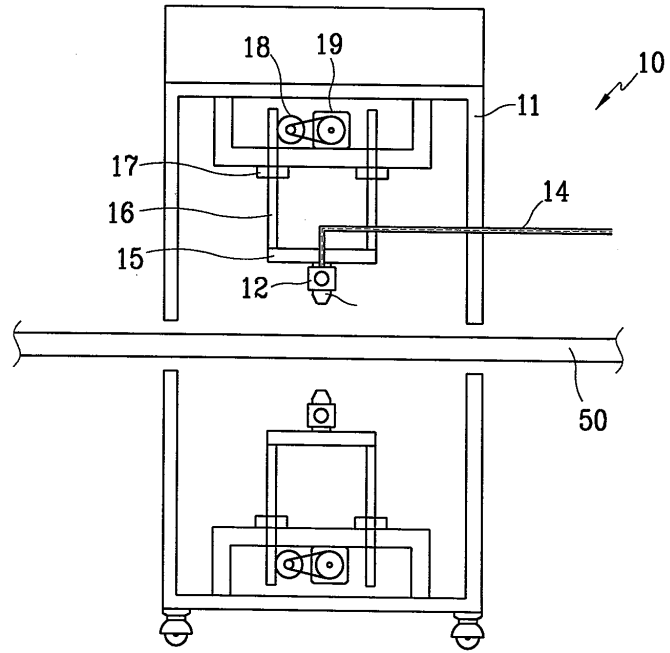
【도 1】



【도 2】



【도 3】



제3절 옥살레이트를 이용한 잔류농약 제거방법(공개특허 특2003-0078971)

[요약]

본 발명은 옥살레이트를 이용하여 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약의 제거방법에 관한 것으로, 특히 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 적용한 후, 여기에 자외선을 조사하여 생성된 라디칼을 잔류농약과 반응시킴으로써 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약을 제거하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 농산물 또는 물에 무해하며 단시간에 간단한 방법으로 잔류농약을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 처리대상 자체의 고유성을 유지하면서 무공해 농산물을 다량 유통시킬 수 있다.

[대표도]

도 7

[색인어]

잔류농약, 농산물, 물, 옥살레이트, 옥살레이트 유도체, 과산화수소, 자외선 조서, 라디칼, 무공해 농산물

[명세서]

[도면의 간단한 설명]

도 1은 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치를 도시한 사시도이다.

도 2는 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치의 자외선 조사부를 도시한 측 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 분사부를 도시한 측 단면도이다.

도 4는 본 발명의 처리를 거치지 않은 경우 시간대별 클로로타노닐(염소계 살균제) 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 5는 자외선(254 nm) 조사만 실시한 후 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 6는 20 mg/L의 과산화수소 용액과 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 조사시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 7은 20 mg/L의 과산화수소 용액과 1.0 mM의 옥살레이트 용액의 혼합용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 8은 0.1 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 9는 0.5 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 10은 1.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도 11은 2.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 시간대별 클로로타노닐의 농도 변화를 도시한 그래프이다.

도면의주요부분에 대한부호의설명

- 10 : 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부
- 11,21 : 프레임구조물
- 12 : 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관
- 13 : 분무노즐
- 14 : 농산물 공급관
- 15,27 : 브라켓
- 16,28 : 가이드봉
- 17,29 : 가이드홀더
- 18,30 : 구동모터
- 19,31 : 피니언기어
- 20 : 자외선 조사부
- 22 : 하우징
- 23 : UV램프
- 24 : 광필터

25 : 에어공급관

26 : 냉각기

50 : 컨베이어

[발명의상세한설명]

[발명의목적]

[발명이속하는기술및그분야의종래기술]

본 발명은 옥살레이트를 이용하여 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약의 제거방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 농산물 또는 물에 무해하며 단시간에 간단한 방법으로 잔류농약을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 처리대상 자체의 고유성을 유지하면서 무공해 농산물을 다량 유통시킬 수 있는 잔류농약의 제거방법에 관한 것이다.

농약은 농산물 생산에 가장 큰 장애 요인인 병해충, 잡초 등의 생물을 방제하는데 사용되는 약제로 종류에 따라 다소 간 차이는 있으나 어느 정도의 독성을 가지고 있다. 따라서 농약을 잘못 사용 한다면 과다하게 사용하면 농작물에 약해를 일으키거나, 농산물 중에 과량의 농약이 잔류되어 우리의 먹거리를 오염시키고, 환경을 오염시키는 등의 부작용을 일으킬 가능성이 있다. 이와 같은 잔류농약의 문제로 1960년대부터 국내에서도 농약 등록, 농약 사용 등에 관한 엄한 규제들이 시행되고 있으며, 현재까지 체계적인 연구나 논의가 이루어지지 않았음에도 불구하고 그 위해성 때문에 잔류농약에 대한 두려움이 상당히 현실적인 것으로 받아들여지고 있는 실정이다.

현재 식품의약품안전청에서 식품위생법 제7조 기준과 규격에 의거하여 농산물의 농약잔류허용기준을 설정하고 있으며, 농림부 또한 농약관리법 규정에 의거하여 농약의 안전사용기준을 정하고, 이 기준에 따라 농약을 사용하여 재배한 농작물이 잔류허용기준을 초과할 경우에는 시장에 출하할 수 없도록 하고 있다.

그러나 농가에서는 농산물의 생산성 향상과 농촌의 노동력의 절감, 농산물의 품질 향상으로 인한 농가소득 증대와 같은 농약사용의 순기능으로 인해 사용량은 매년 증가되고 있고, 소비자들은 그 사용량으로 인한 인체 위해성으로 농산자와 소비자가 서로 불신하게 되는 악순환이 계속 되고 있는 실정이다.

따라서 농산물 또는 물에 잔류하는 농약성분을 제거하는 것이 현실적으로 가장 문제가 되고 있으며, 이를 해결하기 위하여 오존처리법((주)오존스코리아), 전기분리법(열림기술, 대한민국 특허 제 280038호), 수세법((주)-호동전자, 이온샘청수기), 자외선-과산화수소 처리법(대한민국특허출원 제 2000-36179호) 등이 일반적으로 사용되고 있다. 이 중에서 오존처리법은 그 처리효율은 우수하나 유독가스를 사용하므로 관리하기 어려우며, 상기 유독가스가 농산물 자체에 함유된 수분에 녹아들면 역겨운 냄새를 유발할 가능성이 있으므로 그 적용처가 매우 한정된다는 단점이 있다. 또한 전기분리법은 계면활성제를 첨가하고 직류전기를 사용하여 잔류농약을 이동시키는 방법으로, 그 적용이 매우 까다로워 상용화하기 어려우며, 상기 수세법 또한 과량의 잔류농약을 함유하는 유해성 폐수를 발생시킬 가능성이 있으며, 유기 농액을 제거하기 용이하지 않다는 문제점이 있다.

또한 자외선-과산화수소 처리법은 처리효율이 대체적으로 안정적이고 2차적인 부작용을 유발하지 않으며 운영기간편하다는 장점이 있으나, 제거가능 물질이 과산화수소로 한정되어 있고 그 방법상 OH·라디칼만이 작용하므로 고효율의 제거능을 가지지 못한다는 단점이 있다.

따라서 처리대상에 무해하며, 단시간에 간단한 방법으로 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약을 효과적으로 분해, 및 제거할 수 있는 잔류농약 제거방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

[발명이 이루고자 하는 기술적 과제]

상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 농산물 또는 물에 무해하며 단시간에 간단한 방법으로 잔류농약을 효과적으로 제거할 수 있는 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약의 제거제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 농산물 또는 물에 무해하며 단시간에 간단한 방법으로 잔류농약을 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 처리대상 자체의 고유성을 유지하면서 무공해 농산물을 다량 유통시킬 수 있는 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약의 제거방법을 제공하는 것이다.

[발명의 구성 및 작용]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 옥살레이트 용액, 옥살레이트 용액과 과

산화수소 용액의 혼합용액, 옥살레이트 용액과 산화제2철 용액의 혼합용액, 및 옥살산 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 포함하는 잔류농약 제거제 조성물을 제공한다.

또한 본 발명은 a) 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를함유하는 용액을 부가처리하는 단계 및 b) 상기 a)단계의 부가처리된 농산물 또는 물에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 잔류농약의 제거방법을 제공한다.

또한 본 발명은 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리하면서 동시에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 잔류농약의 제거방법을 제공한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 종래 잔류농약 제거기술의 미비점을 해결하고, 농산물 또는 물에 무해하며 잔류농약을 효과적으로 분해, 제거할 수 있는 방법에 대하여 연구하던 중, 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리하고, 여기에 자외선을 조사한 결과 생성된 라디칼이 잔류농약과 반응하여 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약을 효과적으로 분해, 및 제거함을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명은 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리하고, 여기에 자외선을 조사하여 형성된 라디칼을 잔류농약과 반응시킴으로써 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약을 제거하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 잔류농약 제거과정을 자세히 설명하면 다음과 같다.

제1단계:옥살레이트또는그의유도체를함유하는용액부가처리

본 단계는 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가 처리하는 단계이다.

본 발명에 사용되는 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액으로는 옥살레이트 용액, 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액, 옥살레이트 용액과 산화제2철 용액의 혼합용액, 또는 옥살산 용액 등을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 바람직하게는 옥살레이트 용액, 또는 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액

을 사용하는 것이다.

또한 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액은 농약 유효성분의 잔류량이나 사용되는 용액의 종류에 따라 그 농도를 적절하게 조정할 수 있으며, 시판하는 용액을 희석하여 사용할 수도 있다.

상기 옥살레이트 용액은 해리 후 옥살산 이온, 및 옥살산을 생성하는 물질을 사용하는 것이 바람직하며, 그 농도는 0.1 내지 2.0 mM의 범위인 것이 바람직하다. 상기 농도가 0.1 mM 미만일 경우에는 옥살레이트 용액의 함량 증가에 따른 잔류농약 제거 효과가 미미하며, 2.0 mM을 초과할 경우에는 옥살레이트 용액의 함량이 증가에 따른 잔류농약 제거 효율이 감소하는 문제점이 있다.

상기 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액은 옥살레이트의 농도가 0.1 mM~0.5 M이고, 과산화수소의 농도가 0.0001~30 중량%를 함유하는 것이 바람직하며, 이때 상기 과산화수소의 농도는 0.001~10 중량%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.002 중량%(20 mg/L)인 것이다.

상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 분사할 경우, 그 도포량은 농산물 표면 1 cm²당 0.01~200 μ l이 되도록 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 2 μ l이 되도록 하는 것이다. 상기 도포량이 0.01 μ l 미만일 경우에는 도포가 완전하게 되지않아 기대하는 반응이 완전하게 진행되지 않으며, 200 μ l을 초과할 경우에는 용액이 응축되어 표면에서 흘러내리는 문제점이 있다.

본 발명을 실시함에 있어서, 잔류농약이 존재하는 농산물에 상기 라디칼을 생성하는 물질을 부가 처리하는 방법으로는 분사, 피복하거나, 균일한 외부층형으로 부착, 고정시키거나, 또는 피막형으로 접착하는 방법 등을 사용할 수 있으며, 잔류농약이 존재하는 물에는 상기 라디칼을 생성하는 물질의 적정 농도가 용해되도록 하는 방법을 사용할 수 있다. 또한 상기 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액 분사시 필요에 따라 가온 또는 냉각하여도 좋다.

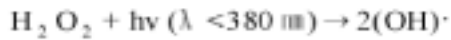
제2단계: 자외선조사

본 단계는 상기 제1단계의 부가처리된 농산물 또는 물에 라디칼 생성을 촉진시키기 위하여 자외선을 조사하는 단계이다.

상기 자외선 조사에 따라 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액은 하기 반응식 1~9와 같이 (OH)·, (CO₂)⁻·, (H₂O)·, (C₂O₄)⁻· 등의 라디칼을 형성하고, 이 라디칼과 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약이 반응하여 농약 유효성분 입자가 분해되기 시작한다.

상기 자외선은 전 영역을 모두 사용할 수 있으나, 라디칼을 형성할 수 있는 200~380 nm 범위의 파장인 것이 바람직하고, 다른 파장에 비하여 효과적으로 라디칼을 생성할 수 있는 254 nm인 것이 더욱 바람직하다. 또한 자외선 조사시간은 1 초~1 시간 동안 실시하는 것이 좋다.

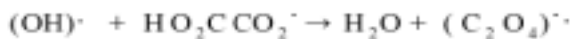
【반응식 1】



【반응식 2】



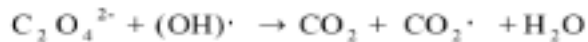
【반응식 3】



【반응식 4】



【반응식 5】



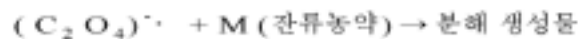
【반응식 6】



【반응식 7】



【반응식 8】



【반응식 9】



상기와 같이, 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 상기 a)단계의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리한 후 상기 b)단계의 자외선 조사를 실시할 수 있으나, 시간 효율면에서 본 발명은 상기 a)단계의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 부가처리 단계와 상기 b)단계의 자외선 조사 단계를 동시에 실시할 수 있다.

상기 제1단계, 및 제2단계를 통하여 농산물 또는 물에 부가처리한 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 다 소진하게 되면 더 이상의 라디칼을 생성할 수 없어 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약을 제거할 수 없게 된다.

따라서, 상기 제2단계의 자외선 조사 이후, 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 규칙적으로 부가처리하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법으로 제거할 수 있는 잔류농약은 통상의 농약 또는 농약 제제에 사용되고 있는 유효성분 화합물을 모두 의미하는 것으로, 그 예로는 제충국제, 데리스(derris)제, 니코틴제, 송지(松脂)합제, 데메톤-S-메틸디메토에이트(demeton-S-methyl dimethoate), 론넬(Ronnel), 코-랄(Co-Ral), 클로로피크린(chloropicrin), 메틸브로마이드(methyl bromide), 시안화수소 가스, 디아지논(diazinon) 훈연제, 디클로르보스(dichlorvos) 훈연제, 테르펜유(terpene), 메틸 유게놀(methyl eugenol), 디메틸 프탈레이트(dimethyl phthalate), 나프탈렌(naphthalene) 등의 살충제류; 클로로티아노닐(chlorothalonil), 석회보르도액, 만코제브(mancozeb)제, 프로피넵(propineb)제, 시스탄(sythane), 페나리몰(fenarimol) 등의 살균제류; 또는 2,4-디클로로페녹시 아세트산(dichlorophenoxy acetic acid(D)), MCPB(4-2(methyl-4-chlorophenoxy)butyric acid), 프로판일(propanil), 세톡시딤(sethoxydim) 등의 제초제류가 있으며, 이외에도 말레산 히드라지드 등의 식물 성장 조정제도 처리가능하다.

상기와 같은 본 발명의 잔류농약 제거방법에 의하면, 간단한 공정을 통하여 규제치 이상의 잔류농약을 함유하는 농산물 또는 물의 잔류농약을 완전히 분해, 및 제거할 수 있다. 또한 본 발명의 방법을 수행함으로써 법정 허용 잔류 농도에 맞지 않는 농산물에서도 엄격한 법정허용 잔류 농도를 충족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 잔류농약 제거방법과 비교하여 그 처리효율이 현저히 향상되는 효과가 있다.

본 발명의 농산물 또는 물에 존재하는 잔류농약의 제거하기 위한 장치로는 도 1,

도 2, 및 도 3에 도시한 잔류농약 제거장치를 사용할 수 있다.

도 1은 본 발명에 따른 잔류농약이 존재하는 농산물의 잔류농약 제거장치를 도시한 사시도이고, 도 2는 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치의 자외선 조사부를 도시한 측 단면도이며, 도 3은 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 분사부를 도시한 측 단면도이다.

상기한 도면에 의하면, 본 발명의 잔류농약 제거장치는 농산물이 이송되는 이송 컨베이어(50)의 일측에 설치되어 이송되는 농산물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 분사하기 위한 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)와, 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10) 후단에 위치하여 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)를 거친 농산물에 자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부(20)를 포함하여 이루어지며, 상기 자외선 조사부(20)는 두 개로 나뉘어 직렬배열되며 두 개의 자외선 조사부(20) 사이에 별도의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)가 설치된 구조로 되어 있다.

따라서 상기 잔류농약 제거장치는 1기의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)와 1기의 자외선 조사부(20)가 분리되거나 또는 결합되어 1조를 이루고, 농산물 이송라인을 따라 1조 이상이 연결된 구조를 갖게 된다.

그리고 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)는 설비 바닥에 설치되고 전후면에 통로가 관통 형성되어 농산물 이송 컨베이어(50)가 지나가도록 된 프레임구조물(11)과, 프레임구조물(11) 내측 상부와 하부에 위치하여 컨베이어(50)의 폭방향으로 놓여지는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관(12), 각 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관(12)을 따라 일정간격을 두고 설치되어 농산물 쪽으로 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 분무시키기 위한 농산물 분무노즐(13), 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관(12) 일측에 연결되어 농산물을 공급하기 위한 농산물 공급관(14) 및 상기 분사노즐의 위치를 승하강시켜 분무노즐(13)과 농산물과의 간격을 임의로 조절하기 위한 승하강수단을 포함한다.

여기서 상기 프레임구조물(11)은 입측과 출측에 일정 높이의 통로가 형성되어 농산물이 지나가도록 되어 있고 그 나머지 측면과 상,하단은 밀폐되어 분사되는 옥살레

이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 프레임구조물(11) 외부로 비산되는 것을 방지할 수 있도록 되어 있다.

상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)에서 농산물로 분무되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 양과 입자크기는 분무노즐(13)에 의해 조절되며, 이때 분무되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 입도는 농산물의 종류나 농산물의 상태 등에 따라 달라질 수 있다.

바람직하게는 상기 분무노즐(13)은 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사량 약 0.001~10 mL/cm², 분사각도 약 15~90°, 농산물과의 분사거리 약 10~80 cm를 유지하여 미스트 형태로 분무되도록 함으로써 분무되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 입자가 농산물에 고르게 묻을 수 있도록 한다.

옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액에 대한 위의 조건 중 가장 중요한 것은 분무되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 입도가 작아야 한다는 것으로, 이는 분무 조건이 상기한 조건보다 클 경우 농산물에서 촉매제인 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 방울 형태로 응집되어 빛과 열의 간섭현상을 일으키게 되고 자외선 조사시 자외선의 효과를 떨어뜨리게 된다.

또한 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 처리 농도는 분사전 수용액에서의 농도가 약 0.001~15%(w/w) 범위로 적절히 조절함이 바람직하다. 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 농도는 제품의 특성에 따라 달리 처리해야 하는데, 이는 제품에 따라 표피에 탈색 반응인자를 최소화하고 제품의 특성에 따른 처리 효율을 증대시키기 위함이다.

그리고 상기 승하강수단은 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관(12)이 고정 설치되는 브라켓(15) 상부에 수직 설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉(16)과, 상기 프레임구조물(11)에 고정 설치되어 상기 가이드봉(16)이 지지 안내되는 가이드홀더(17), 상기 프레임구조물(11) 일측에 설치되는 구동모터(18)와상기 구동모터(18)의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉(16)의 랙에 치합되는 피니언기어(19)를 포함한다.

따라서 구동모터(18)를 제어작동시키게 되면 피니언기어(19)에 치합된 랙을 매개로 가이드봉(16)이 가이드홀더(17)를 따라 승하강되어 농산물에 대한 분무노즐(13)의 높

이를 조절할 수 있게 된다.

여기서 상기 승하강수단은 컨베이어(50) 하부에 위치한 분무노즐에도 동일한 구조로 적용될 수 있으며, 이하 설명을 생략한다.

한편, 상기 자외선 조사부(20)는 박스형으로 설치되고 전후면에 통로가 관통형성되어 농산물 이송 컨베이어(50)가 지나가도록 된 프레임구조물(21)과, 프레임구조물(21) 내측 상부와 하부에 위치하여 컨베이어(50)의 폭방향으로 놓여지는 다수개의 하우스징(22)과, 각 하우스징(22) 내에 설치되어 농산물에 빛을 조사하기 위한 UV램프(23), 상기 하우스징(22)에 장착되어 UV램프(23)로부터 농산물로 조사되는 빛을 조절하기 위한 광필터(24), 상기 하우스징(22) 일측에 설치되어 하우스징(22) 내부로 냉각용 에어를 공급하기 위한 에어공급관(25)과 냉각용 에어배출관(도시되지 않음), 상기 에어공급관(25)과 에어배출관에 연결되어 냉각용 에어를 순환시키기 위한 냉각기(26) 및, 상기 하우스징(22)을 승하강시켜 UV램프(23)와 농산물과의 간격을 임의로 조절하기 위한 승하강수단을 포함한다.

이에 따라 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)를 거친 농산물은 컨베이어(50)를 따라 자외선조사부(20)로 이송되고 UV램프(23)로부터 발사되는 자외선에 의해 표면 잔류농약이 제거 처리된다.

여기서 상기 승하강수단은 UV램프(23)가 설치된 하우스징(22)을 승하강시킨다는 것 이외에는 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)의 승하강수단과 그 구조가 동일하다. 즉, 상기 승하강수단은 상기 하우스징(22)이 장착되는 브라켓(27) 상부에 수직설치되고 표면에는 길이방향을 따라 랙이 형성된 가이드봉(28)과, 상기 프레임구조물(21)에 고정설치되어 상기 가이드봉(28)이 지지안내되는 가이드홀더(29), 상기 프레임구조물(21) 일측에 설치되는 구동모터(30)와 상기 구동모터(30)의 회전축에 설치되고 상기 가이드봉(28)의 랙에 치합되는 피니언기어(31)를 포함한다.

따라서 구동모터(30)의 작동에 따라 브라켓(27)이 이동되어 농산물과 UV램프(23)의 간격을 조절할 수 있게 된다.

또한, 상기 자외선 조사부(20)는 구동모터(30) 작동으로 브라켓(27)이 승하강함에 따라 하우스징(22)에 설치되어 프레임구조물(21) 쪽으로 연장된 에어공급관(25)과 에어배출관이 프레임구조물(21)과 상호 간섭을 일으킬 수 있는 데, 이를 방지하기 위하여

상기 에어공급관(25)과 에어배출관은 표면에 주름이 형성되어 신축가능한 주름관으로 이루어지도록 한다.

또한, 상기 프레임구조물(21)은 입측과 출측의 컨베이어(50) 이동통로 상부에 외측으로 소정길이 연장된 덮개(32)가 설치되어 UV램프(23)로부터 방사된 빛의 유출을 방지할 수 있는 구조로 되어 있다.

상기와 같은 본 발명에 따른 잔류농약 제거장치는 산화력이 강하지만 잔류성이 없는 안전한 라디칼 생성을 유발할 수 있는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 농산물에 처리한 후 라디칼 생성량을 촉진시킬 수 있는 자외선을 조사함으로써 농산물의 표면에 변성을 주지 않고 잔류농약을 효과적으로 빠르게 제거할 수 있게 된다.

즉, 컨베이어(50)를 따라 이송되어온 농산물은 먼저 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)의 프레임구조물(11) 내로 진입하게 되고, 프레임구조물(11) 내의 상,하부에 설치된 분무노즐(13)로부터 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 안개처럼 분무되어 상기와 같이 이송되어온 농산물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 도포하게 된다.

일정 속도로 컨베이어(50)가 이동됨에 따라 농산물은 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 도포된 상태로 산화제용액 분사부(10)를 빠져나오게 되고 이어서 자외선 조사부(20)의 프레임구조물(21)내로 진입하게 된다.

따라서 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 도포된 농산물은 자외선 조사부(20) 내에 설치된 UV램프(23)로부터 방사된 자외선 빛을 조사받게 되고, 이때 농산물에 묻어 있는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 반응하여 라디칼을 형성하게 되며, 이 라디칼에 의해서 농산물에 잔류하고 있는 농약의 유효성분 입자가 분해제거되는 것이다.

이와 같이 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)와 자외선 조사부(20)를 거치면서 잔류농약이 제거된 농산물은 선별 포장 등 최종 출하과정을 거쳐 제품화된다.

여기서 상기 UV램프(23)로부터 방사된 빛은 하우스(22) 하부에 설치된 광필터(24)를 거쳐 농산물로 조사되는데, 상기 광필터(24)에 의해 빛의 세기가 감소되고 특정 파

장의 빛을 차단할 수 있어 자외선이 농산물에 미치는 영향을 최소화할 수 있게 된다.

또한 상기 하우스(22) 내부로는 냉각기(26)로부터 만들어진 냉각용 에어가 에어공급관(25)과 에어배출관을 통해 연속적으로 순환됨으로써, 자외선에 의한 하우스(22) 내부 열기를 배출시키게 된다.

상기와 같이 자외선 조사부(20)를 거치면서 농산물에 도포된 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 다 소진되면 그 결과 라디칼이 소진되어 더 이상 잔류농약의 유효성분을 분해시키지 못하게 되는데, 이 경우 본 발명의 또 다른 실시예에서와 같이 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부(10)와 자외선 조사부(20)를 추가로 연속배치하거나 자외선 조사부(20) 사이에 산화제용액 분사부(10)를 추가함으로써 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사와 자외선 조사를 단시간 내에 최대한 반복함으로써 잔류농약을 완전히 제거할 수 있다.

한편, 농산물의 크기나 종류에 따라 자외선의 조사위치와 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액의 분사위치를 조절할 필요성이 있으며, 작업자는 각 구성부에 설치된 구동모터(18,30)를 제어작동 함으로써 농산물에 대한 UV램프(23)와 분사노즐(13)의 간격을 조절할 수 있게 된다.

즉, 자외선 조사부(20)의 구동모터(30)에 전원을 인가하게 되면 구동모터(30)가 작동되면서 피니언기어(31)를 회전시키게 되고, 피니언기어(31)에 랙으로 맞물려 있는 가이드봉(28)이 가이드홀더(29)에 지지된 채 승강하게 된다.

따라서 가이드봉(28)에 연결설치되어 있는 브라켓(27)이 승강되면서 브라켓(27)에 설치된 하우스(22)이 농산물로부터 이격되어 하우스(22) 내의 UV램프(23)와 농산물과의 간격을 벌리게 되는 것이다. 이때 하우스(22) 상부에 설치된 에어공급관(25)과 에어배출관은 주름관형태로 되어 자체적으로 신축됨으로써 길이를 보상하게 된다.

상기한 작동과정은 자외선 조사부(20)의 하단에 설치된 UV램프(23) 및 산화제용액 분사부(10)의 상하단에 설치된 분사노즐(13)에 대해서도 동일하게 적용되므로 이하 설명을 생략한다.

이와 같이 농산물에 따라 자외선의 조사거리 및 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사거리를 최적화하여 농산물 표피의 탄화현상을 방지하고 처리효율을 극대화시킬 수 있게 된다.

본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

비교예 1. 별도의 처리를 하지 않은 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 4, 및 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.81	1.44	1.38	1.47	1.37	1.39

상기 표 1, 및 도 4를 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 별도의 처리를 하지 않은 경우, 클로로타노닐의 농도 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

비교예 2. 자외선(254 nm) 조사만 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 254 nm의 자외선을 조사하여 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 5, 및 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.53	0.98	0.47	0.31	0.21	0.09

상기 표 2, 및 도 5를 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 자외선 조사만 실시한 경우, 별도의 처리를 하지 않은 비교예 1에 비하여 클로로타노닐 제거효과가 있으나 그 효과가 미미하며, 이때 반감기는 약 15 분 정도임을 알 수 있다.

비교예 3. 20 mg/L 과산화수소 용액, 및 자외선(254 nm)을 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 20 mg/L의 과산화수소 용액 15 mL를 도 1에 도

시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리 디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다. 그 다음 254 nm의 자외선을 조사하여 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 6, 및 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.46	0.79	0.26	0.13	0.07	0.07

상기 표 3, 및 도 6을 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 과산화수소 용액과 자외선 조사를 모두 실시한 경우, 별도의 처리를 하지 않은 비교예 1, 및 비교예 2에 비하여 클로로타노닐 제거효과가 빠르게 일어났으며, 이때 반감기는 약 11 분 정도임을 알 수 있다.

실시에 1. 20 mg/L의 과산화수소 용액과 1 mM의 옥살레이트 용액의 혼합용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 20 mg/L의 과산화수소 용액과 1 mM의 옥살레이트 용액을 혼합한 용액 15 mL를 도 1에 도시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리 디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다. 그 다음 254 nm의 자외 선을 조사하고, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 7, 및 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.41	0.17	0.06	0.01	0.005	0.00

상기 표 4, 및 도 7을 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 과산화수소 용액과 옥살레이트용액의 혼합용액, 및 자외선 조사를 모두 실시한 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시한 비교예 3과 비교하여 반응이 더욱 빠르게 일어났으며, 클로로타노닐 제거효율도 우수함을 확인할 수 있었다. 이때 반감기는 약 3 분 정도였다.

실시에 2. 0.1 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 1 mM의 옥살레이트 용액을 혼합한 용

액 15 mL를 도 1에 도시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다. 그 다음 254 nm의 자외선을 조사하고, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 8, 및 하기 표 5에 나타내었다.

[표 5]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.50	0.47	0.24	0.22	0.17	0.15

상기 표 5, 및 도 8을 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 0.1 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선 조사를 실시한 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시한 비교예 3과 비교하여 반응이 더욱 빠르게 일어났으며, 이때 반감기는 약 5 분 정도임을 알 수 있다.

실시예 3. 0.5 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254nm) 조사를 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 0.5 mM의 옥살레이트 용액 15 mL를 도 1에 도시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리 디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다. 그 다음 254 nm의 자외선을 조사하고, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 9, 및 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.52	0.38	0.13	0.051	0.035	0.027

상기 표 6, 및 도 9를 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 0.5 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선 조사를 모두 실시한 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시한 비교예 3과 비교하여 반응이 더욱 빠르게 일어났으며, 이때 반감기는 약 3 분 정도임을 알 수 있다.

실시예 4. 1.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 1.0 mM의 옥살레이트 용액 15 mL를 도 1에 도시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리 디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다.

그 다음 254 nm의 자외선을 조사하고, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐

농도를 측정하고, 그 결과를 도 10, 및 하기 표 7에 나타내었다.

[표 7]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.67	0.83	0.087	0.022	0	0

상기 표 7, 및 도 10을 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 1.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선 조사를 모두 실시한 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시한 비교예 3과 비교하여 반응이 더욱 빠르게 일어났으며, 이때 반감기는 약 3.5 분 정도로 나타났다.

실시예 5. 2.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선(254 nm) 조사를 실시한 경우 지름 8 cm인 페트리 디시(petri dish)에 염소계 살균제인 클로로타노닐(아벤티스크롭사이언스 코리아, 원액 75%)을 가한 후, 여기에 2.0 mM의 옥살레이트 용액 15 mL를 도 1에 도시한 장치를 이용하여 주입하여 페트리 디시 바닥에 고르게 퍼지도록 하였다.

그 다음 254 nm의 자외선을 조사하고, 0, 10, 20, 30, 40, 50 분 후의 클로로타노닐 농도를 측정하고, 그 결과를 도 11, 및 하기 표 8에 나타내었다.

[표 8]

구분	0분 후	10분 후	20분 후	30분 후	40분 후	50분 후
클로로타노닐 농도 (mg/L)	1.41	0.87	0.17	0.068	0.048	0.045

상기 표 8, 및 도 11을 통하여, 염소계 살균제인 클로로타노닐이 첨가된 페트리 디쉬에 2.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선 조사를 모두 실시한 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시한 비교예 3과 비교하여 반응이 더욱 빠르게 일어났으나, 1.0 mM의 옥살레이트 용액, 및 자외선을 조사한 실시예 4와 비교하여 반감기가 약 5 분 정도로 늘어남을 확인할 수 있었다.

상기와 같은 결과를 통하여, 본 발명에 따라 과산화수소 용액과 옥살레이트 용액의 혼합용액을 처리한 후, 여기에 자외선 조사를 실시한 경우, 과산화수소 용액, 및 자외선 조사를 실시할 때보다 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었고, 옥살레이트 용액, 및 자외선 조사를 실시한 경우에도 과산화수소 용액, 및 자외선 조사를 실시할 때와 상응하는 효과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 1.0 mM의 옥살레이트 용액을

사용할 경우, 과산화수소 용액과 자외선 조사를 실시할 경우보다 처리시간이 55 % 정도 짧아져 잔류농약 제거 효율이 개선됨을 알 수 있었다.

[발명의 효과]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 제조방법은 농산물 또는 물에 무해하며 단시간에 간단한 방법으로 잔류농약을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 동시에 처리대상 자체의 고유성을 유지하면서 무공해 농산물을 다량 유통시킬 수 있는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항1.

옥살레이트 용액, 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액, 옥살레이트 용액과 산화제2철 용액의 혼합용액 및 옥살산 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 포함하는 잔류농약 제거제 조성물.

청구항2.

a) 잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리하는 단계 및 b) 상기 a)단계의 부가처리된 농산물 또는 물에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 잔류농약의 제거방법.

청구항3.

제2항에 있어서, 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액이 옥살레이트 용액, 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액, 옥살레이트 용액과 산화제2철 용액의 혼합용액, 및 옥살산 용액으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 잔류농약의 제거방법.

청구항4.

제3항에 있어서, 상기 옥살레이트 용액과 과산화수소 용액의 혼합용액은 옥살레이트의 농도가 0.1mM~0.5 M이고, 과산화수소의 농도가 0.0001~30 중량%인 잔류농약의 제거방법.

청구항5.

제2항에 있어서, 상기 b)단계의 조사는 파장 200~380 nm의 자외선을 1 초~1 시간 동안 조사하는 잔류농약의 제거방법.

청구항6.

잔류농약이 존재하는 농산물 또는 물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 부가처리하면서 동시에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 잔류농약의 제거 방법.

청구항7.

제2항에 있어서, 상기 부가처리, 및 자외선 조사는 농산물이 이송되는 컨베이어 라인 일측에 설치되어 이송되는 농산물에 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 분사하기 위한 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부와 자외선을 조사하기 위한 자외선 조사부를 포함하고, 상기 농산물의 이송라인을 따라 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부와 자외선 조사부가 차례로 배치되고, 상기 자외선 조사부는 두 개로 분리되며 분리된 두 개의 자외선 조사부 사이에 별도의 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부가 배치되는 잔류농약 제거장치에서 실시되는 잔류농약 제거방법.

청구항8.

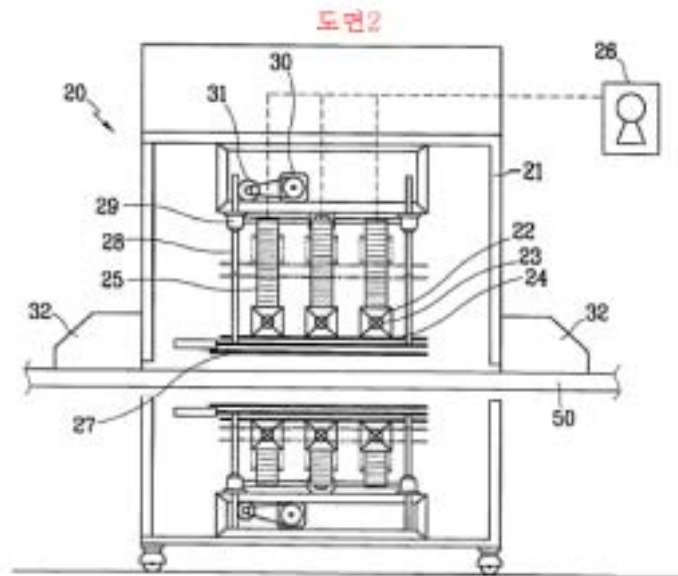
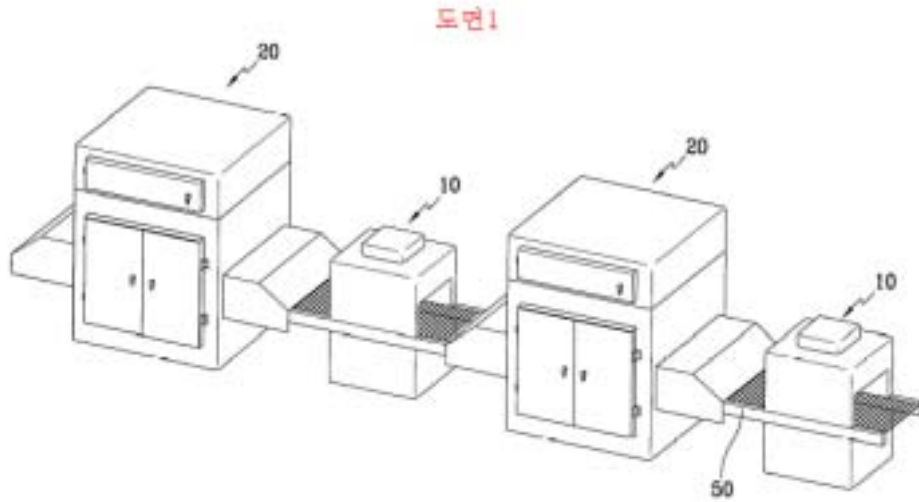
제7항에 있어서, 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분사부는 전후면에 통로가 관통형성되어 농산물 이송 컨베이어가 지나가도록 된 박스형태의 프레임구조물과, 상기 프레임구조물 내측 상부 또는 하부에 위치하여 컨베이어의 폭방향으로 놓여지는 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관, 각 공급관을 따라 일정간격을 두고 설치되어 농산물 쪽으로 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 분무시키기 위한 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 분무노즐, 상기 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액 공급관 일측에 연결되어 옥살레이트 또는 그의 유도체를 함유하는 용액을 공급하기 위한 공급관을 포함하는 잔류농약 제거방법.

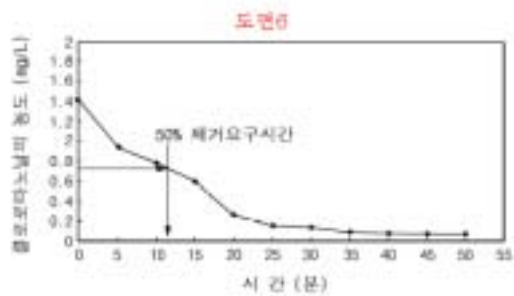
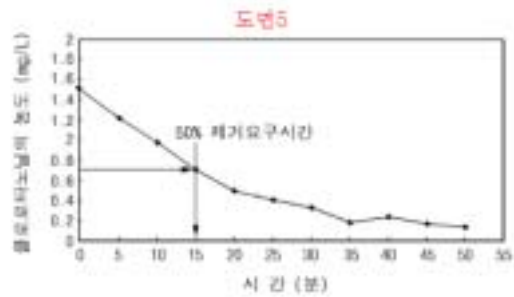
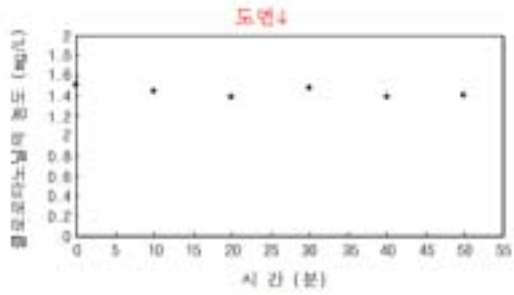
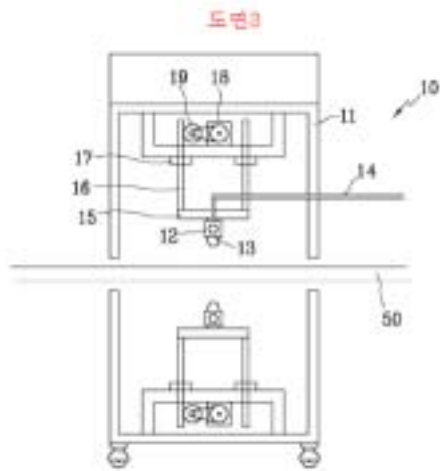
청구항9.

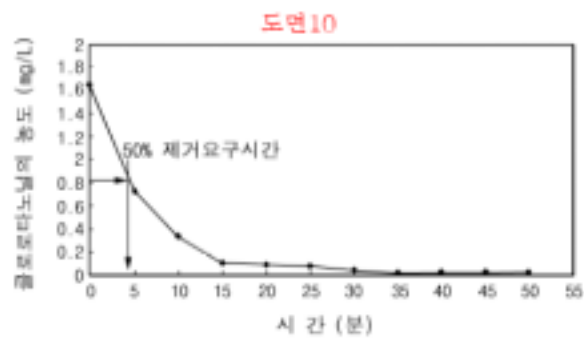
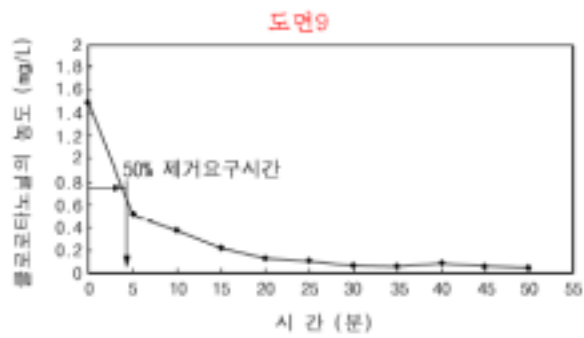
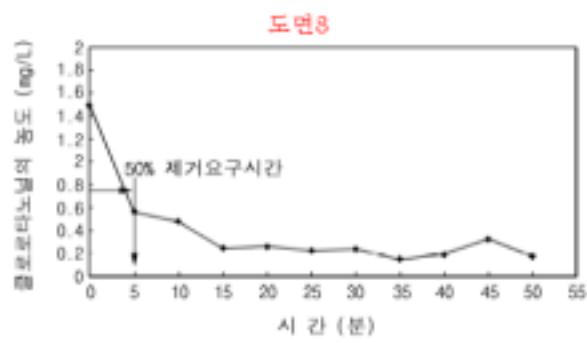
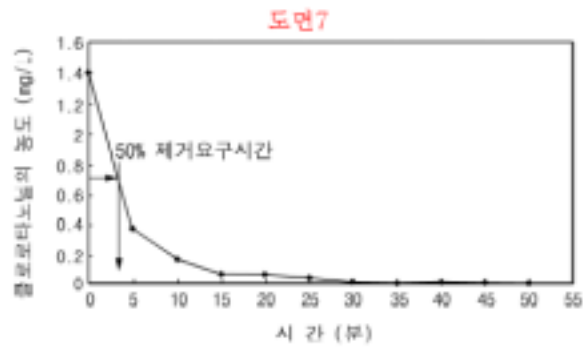
제7항에 있어서, 상기 자외선 조사부는 전후면에 통로가 관통형성되어 농산물 이송 컨베이어가 지나가도록 된 박스형태의 프레임구조물과, 프레임구조물 내측 상부 또는 하부에 위치하여 컨베이어의 폭방향으로 놓여지는 다수개의 하우징과, 각 하우징 내에 설치되어 농산물에 빛을 조사하기 위한 UV램프, 상기 하우징에 장착되어 UV

램프로부터 농산물로 조사되는 광량을 조절하고 특정파장의 빛을 차단하기 위한 광필터 및 상기 UV램프로부터 발산되는 열을 냉각시키기 위한 급냉수단을 포함하는 잔류 농약 제거방법.

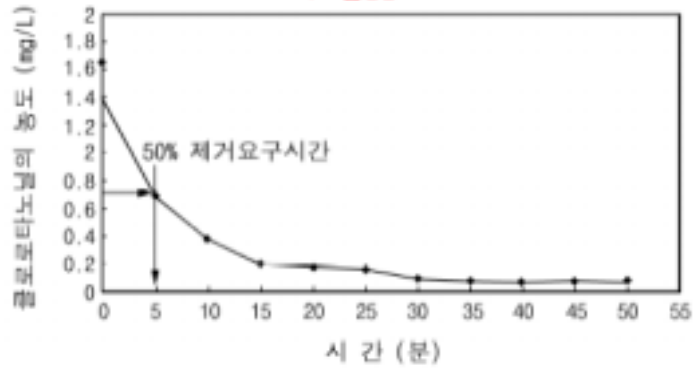
[도면]







도면11



제 4 절 UV광산화 처리후 FDA 사과 독성검사 Report

BTC
BIOLOGICAL TEST CENTER

10/16/2002

YUN HO CHUNG
B & C CORPORATION
ROOM NO. 1214, ELSUNG BLDG, 454-1 KIL-DONG, KANG DONG-KU
SEOUL 134-010, KOREA

BTC NUMBER: 85755
LOT NUMBER: N/A
SAMPLE DESCRIPTION: 12 APPLES

RESULTS SUMMARY:
220 - ACUTE ORAL TOXICITY-LIMIT TEST (10 RATS)
Sample Prep: One apple (skin, pulp, core with seeds) was chopped into cubes, weighed (330 grams), then water was added at a ratio of 1:1. Apple water mixture was homogenized well with a blender. Animals were dosed at 5mL/Kg body weight.

Results: Passes Test

Notes: CUSTOMER NAME: ENECO CO., LTD, 934-1 Pyongchon-Dong, Dongan-Gu, Anyang_Shi, Kyonggi-Do, Korea

APPROVED BY: *Yun Ho Chung* DATE: 10/16/02

Biological Test Center 2525 McGraw Avenue PO Box 19791 Irvine, CA 92712-9791 (949) 660-3185

CFR ACUTE ORAL TOXICITY (RATS)

Page 2 of 2

Customer: B n C CORPORATION
Attention: YUN HO CHUNG
BTC NO.: 85755
LOT NO.: N/A
SAMPLE DESCRIPTION: 12 APPLES

Rat No.	Item	Sex	Body Weights (g)		
			Initial	Day 7	Day 15
39203	Test	M	239	291	314
39204	Test	M	242	306	348
39205	Test	M	248	296	325
39206	Test	M	250	314	348
39207	Test	M	245	300	273
39208	Control	M	258	309	333
39222	Test	F	200	224	228
39228	Test	F	202	218	222
39229	Test	F	203	223	227
39236	Test	F	209	225	233
39238	Test	F	204	241	234
39232	Control	F	197	219	224

Necropsy:
All tissues appeared normal

COMMENTS: none

CONCLUSION: According to CFR Title 16, Part 1500.3, the test sample is nontoxic.

Reference: C225P6A0 p.84-87 Prepared By: Wilma B. Jalen Date: 10/14/02

Approved by: Karen Manchuk Date: 10/14/02

Biological Test Center 2525 McGow Avenue PO Box 19791 Irvine, CA 92713-9791 (949) 660-5185

CFR ACUTE ORAL TOXICITY (RATS)

Page 1 of 2

Customer: B n C CORPORATION
 Attention: YUN HO CHUNG
 BTC NO.: 85755
 LOT NO.: N/A
 SAMPLE DESCRIPTION: 12 APPLES

METHOD: CRF Title 16, Part 1500.3

METHOD SUMMARY:

This test was performed in accordance with BCLT 01-21-21-01-337. Ten healthy, white rats (five male and five female) were used for the test. Two rats (one male and one female) were used as controls. Food was withheld from the rats for 12 hours prior to the initiation of the test; water was provided *ad libitum*. The test article was administered by gavage, at a dose of 5 g/kg body weight. For the remainder of the observation period, the rats were fed regular rat chow *ad libitum*.

Rats were examined immediately after and four hours after administration of the test article and then daily for 14 days. Necropsies were performed on all survivors and on all of the nonsurvivors discovered before the onset of rigor mortis, and all lesions were noted. The test article was considered nontoxic if more than 50% of the rats survived at the administered dose.

INITIATION DATE: 9/30/02
 COMPLETION DATE: 10/14/02

RESULTS:

Rat No.	Item	Sex	Day 1 (Hour)		Day														
			0	4	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
39203	Test	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39204	Test	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39205	Test	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39206	Test	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39207	Test	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39208	Control	M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39222	Test	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39228	Test	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39229	Test	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39236	Test	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39238	Test	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39232	Control	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

KEY:
 0 = No toxic symptoms
 + = Toxic symptoms observed

제 5 절 발표논문 내용

(한국농업기계학회, 2004년 하계 학술대회 논문집 pp245~249(Vol. 9, No.2, 2004년 7월 9일 발표)

과일 자동공급정렬 장치 개발[†] Development of Automatic Feeding and Parading Equipment for Fruit

조남홍* 양길모* 박중률* 이영희* 이선호* 최동수* 김혁주* 김재규*
정회원 정회원 정회원 정회원 정회원 정회원 정회원
N.H. Cho G.M. Yang J.R. Park Y.H. Lee S.H. Lee D.S. Choi H.J. Kim J.G. Kim

1. 서 론

국민 생활수준이 향상되면서 깨끗하고 안전한 농산물에 대한 수요가 늘어나고, 건강에 대한 관심이 더욱 높아짐에 따라 국민의 식생활에서 중요한 위치를 차지하는 농산물의 안전성에 대한 품질·신뢰가 요구된다. 그에 따라서 최근 품질인증제, 원산지 표시제, 친환경농산물표시제 등을 통한 차별화가 시도되고 있다.

과실류는 제품의 특성에 따라 생산, 수확, 선별, 저장, 수송 등이 유통과정에서 잘 이루어지는지 여하에 따라서 농산물의 가치가 크게 달라질 수 있다. 따라서 최근에는 생산된 농산물의 전처리 과정을 통하여 환경오염 심화에 따른 영향을 줄일 수 있는 방법이 요구되고 있다. 이러한 방법 중 하나로 과일에 대한 물 세척 등이 이루어지고 있다. 그러나 이 방법은 2차 오염물 배출이라는 단점을 가지고 있어서 자외선(UV)을 이용하여 과일에 손상을 주지 않고 농약을 제거하는 것 뿐만 아니라, 부패원인인 진균 등을 제거함으로써 저장성을 증대할 수 있는 친환경적인 청정기술이 개발되었다. 그러나 현재 사용되고 있는 자외선(UV)시스템은 인력으로 과일을 트레이에 공급하여 상하로 자외선(UV)을 조사하는 방법으로 세척 능률이 낮은 실정이다. 따라서 자외선(UV)조사 효과를 높이고 성능을 향상시키기 위한 과일 자동공급정렬장치 개발이 필요하다. 본 연구에서는 UV시스템에 부응하여 과실의 외부 요인에 의한 손상 및 변형이 없도록 적정 속도에 맞춰 시스템을 통과하도록 과일 공급, 정렬, 개체화에 대하여 설계인자를 규명하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

가. 과일 자동공급정렬 시작기 제작

시작기 제작에 앞서 성능 검증을 위해 요인 시험장치를 제작하였다. 요인시험장치는 원형봉 위에 사과를 공급하면 한 쌍의 원형봉롤러에 의하여 사과가 이송되며 1열로 정렬 할 수 있도록 되어 있다. 이송롤러 위에 있는 사과는 어떤 자세로 공급되어도 놓인 자세에 관계없이 일정하게 정렬 이송되며 360°로 회전하며 이송된다. 노즐분무장치의 성능시험을 위해 사용한 노즐의 분무각도는 80도, 노즐압력은 5kg/cm²로 하였고 20ℓ용 압력탱크, 공기자동분사장치를 각각 이용하였다. 그림 1은 물 분무 요인시험 및 과일자동정렬 장치이고 이러한 요인시험장치의 개발을 토대로 그림 2와 같이 공급부, 이송 및 정렬롤러, 구동부로 구성되어 있는 시작기를 제작하여 반전이송시험을 이송롤러의 주속도 3수준으로 사과가 한 바퀴 자전 회전하는 이송거리를 측정하였다. 그 제원은 표 1과 같다.

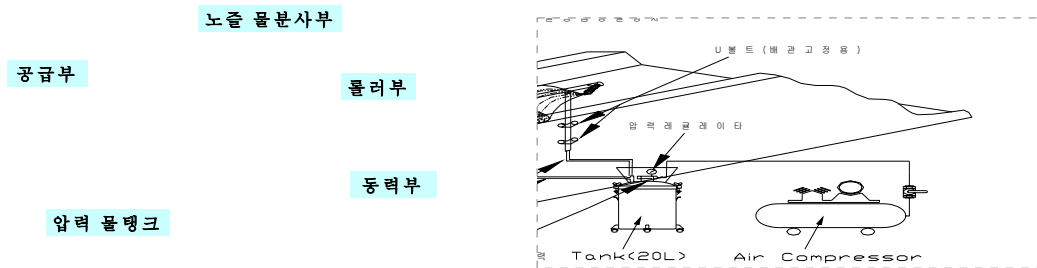


그림 1. 자동정렬 및 물 분무 요인시험장치



그림 2. 과일 자동공급 정렬 시험장치

표 1. 시작기 제원

구 분		제 원
크 기(L×W×H) mm		5,400×810×800
공급부	크기(L×W×H)mm	2000×800×800
	형 식	경사 분할 날개자동공급
	분할방식	가이드 분할방식
이송 및 정렬롤러	롤러형식 롤러크기(Ø×W) 과일개체화 롤러간격피치	원형봉 롤러식 65×25mm 날개이송+자세반전 111mm
구 동 부	구동모터	120W(속도조절형)

나. 성능시험

1) 공시재료

국립농산물 품질관리원의 농산물 표준출하 등급규격에 의하면 사과(후지)의 등급별 크기 기준은 4등급이며 무게에 따른 사과의 선별 규격은 표 2와 같다. 그 중에서 중, 대에 대한 사과의 기하학적 특성을 조사한 결과는 표 3과 같다.

표 2. 선별규격

구 분	특대	대	중	소
1개 무게 (g)	375이상	300	250	215

표 3. 사과의 물성

구 분		최 대	최 소	평 균	표준편차
대	장경(mm)	104.1	86.8	91.9	5.07
	단경(mm)	96.2	81.0	87.3	4.43
	높이(mm)	92.2	9.3	85.0	3.57
	무게(g)	356.3	303.3	327.1	16.42
중	장경(mm)	91.8	82.8	87.4	2.47
	단경(mm)	86.1	80.2	82.8	1.70
	높이(mm)	86.0	67.0	78.9	4.96
	무게(g)	297.1	253.3	283.4	10.54

다. 시험방법

물 분무시험은 사과를 공기분무압력 3과 5kg/cm²에서 3개, 4개 그리고 5개씩 1열로 공급하면서 물 도포 상태를 조사하였다. 롤러의 주속도, 반전상태, 설계요인시험 결과를 토대로 고무롤러의 원형형상과 롤러의 간격은 111mm로 하였으며, 롤러의 주속도는 0.0075, 0.0115, 0.0155m/s로 시험하였다. 구동모터는 롤러속도 조절이 가능한 변속모터를 사용하였으며, 주속도별 반전상태는 사과의 크기 및 주속도에 따라 사과

1회전시 이동거리를 측정하여 반전 및 이동거리를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 성능시험

(1) 노즐 물 분무시험

표 4. 주속도별 사과 공급 갯수에 따른 물 분무 상태

롤러주속도 (sec/m)	공기압 (kg/cm ²)	1열 사과 공급 갯수			손상 정도	비 고
		3	4	5		
0.0075	3	◎	◎	×	없음	- 사과 : 후지 - 노즐구경 : 2mm
	5	◎	◎	×		
0.0115	3	◎	△	×	"	- 노즐갯수 : 좌우 각각 2개
	5	◎	◎	×		
0.0155	3	◎	△	×	"	- 노즐분무각도 : 80°
	5	◎	◎	×		

주) ◎ : 양호, △ : 보통, × : 불량

사과를 이용하여 물 분무 도포 상태를 시험한 결과는 표4와 같다. 주속도 0.0075~0.0155m/sec, 공기분무압력 5kg/cm²에서 사과를 3개와 4개씩 1열로 공급시 물 도포 상태가 양호하였으나 5개씩 공급할 경우 도포상태가 불량하게 나타났다. 이는 4개씩 1열로 과일을 공급 이송할 수 있음을 의미한다. 이때 처리능력은 시간당 1,250~2,000개 정도로 나타났다.

(2) 롤러 이송 주속도별 반전상태

이송롤러의 주속도별 반전상태는 사과의 크기 및 주속도에 따라 사과 1회전시 이동거리를 나타낸 것이다. 시험결과를 요약하면 그림3~6에 나타난바와 같이 직경이 99.9mm인 대형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 29.2cm, 횡방향 이동거리는 평균 29.3cm였고, 직경이 90.5mm의 중형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 28.5cm, 횡방향 이동거리는 평균 28.2cm였으며, 직경이 82.7mm의 소형 사과의 경우 종방향 이동거리는 평균 25.5cm, 횡방향 이동거리는 평균 25.1cm를 보였다.

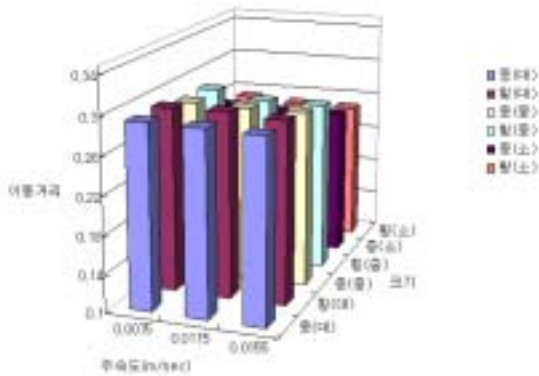


그림 3. 사과 크기에 따른 주속도별 반전 및 이동거리

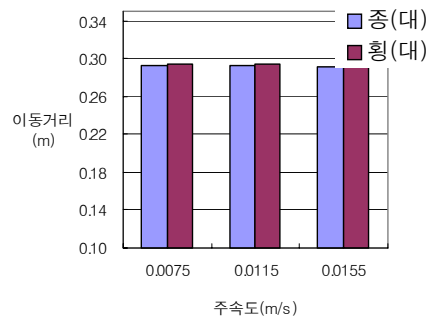


그림 4. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(대)

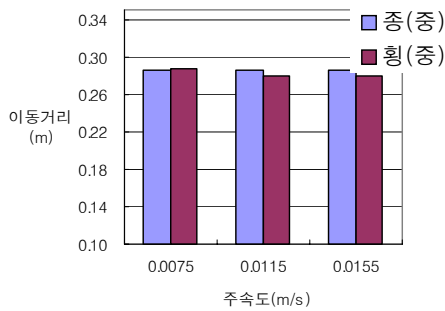


그림 5. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(중)

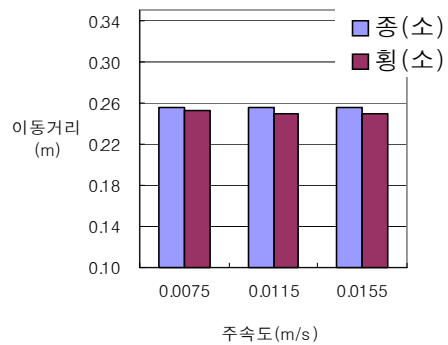


그림 6. 롤러 주속도별 사과 반전 및 이동거리(소)

4. 요약 및 결론

본 연구는 과일의 잔류 농약 제거시 대상과일 표면에 촉매가 도포 되고 자외선(UV)을 골고루 받아야 함으로 이를 위해서 과일의 자동공급, 개체화, 반전, 정렬장치에 대한 설계요인을 구명하고 시스템을 개발하고자 시험을 실시하였다.

가. 사과는 한 쌍의 원형롤러에 의하여 이송되며 공급부에 사과를 공급하면 원형롤러 위에서 사과는 1열로 정렬한다. 자전 및 직선이동을 하는 이송롤러 위에 위치한 사과는 어떤 자세로 공급되어도 놓인 자세에 관계없이 일정하게 정렬 이송되며 360°로 반전할 수 있다

나. 과일표면위에 물 분무 요인시험장치를 제작 시험한 결과 주속도 0.0075~

0.0155m/sec, 공기분무압력 5kg/cm²에서 사과 1열 공급시 3개와 4개에서는 물 도포 상태가 양호하였으나 5개에서는 도포상태가 불량하게 나타났다. 이때 처리능력은 시간당 1,250~2,000개 정도로 나타났다.

다. 이송롤러의 주속도별 반전상태는 사과의 크기 및 주속도에 따라 사과 1회전시 이동거리를 나타낸 것이다. 시험결과 전체적으로 평균직경 8~10cm 크기의 사과에 대한 1회전시 이동거리는 25~30cm 정도가 되었으며 사과의 크기가 클수록 이동거리가 큰 것으로 나타났다. 그러나 컨베이어 주속도별 이동거리는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 사과의 종방향 회전이송과 횡방향 회전이송시의 1회전당 이동거리에 큰 차이는 없는 것으로 나타나 사과의 투입자세와 관계없이 전체부위의 반전이 일정한 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 川村登 외 9인, 1986, 農産機械學. p 90~92. 文永當
2. 노상하, 조성인, 배영환, 박윤문. 1996. 농산물포장센터 시설 기본모델 개발에 관한 연구. p 57. 서울대학교
3. 최승목, 1997. 농업기계화 시험연구 보고서. p 407~420. 농업공학연구소
4. 우문식, 1994, 자동부품공급핸드북. 도서출판기술

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.