

최 종  
연구보고서

활성칼슘을 이용한  
기능성 세척수 개발 및 산업화

Development and industrialization of  
functional washing water using  
active calcium

연구기관

에코바이오텍 주식회사

농림수산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발 및 산업화” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

2008년 4월 24일

주관연구기관명 : 에코바이오텍 주식회사

총괄연구책임자 : 구 자 준

세부연구책임자 : 구 자 준

연 구 원 : 이 규 현

연 구 원 : 박 성 기

연 구 원 : 문 병 우

연 구 원 : 박 중 길

연 구 원 : 임 혜 현

연 구 원 : 서 옥 명

연 구 원 : 안 경 자

연 구 원 : 문 귀 주

연 구 원 : 김 환 구

연 구 원 : 김 은 경

연 구 원 : 최 정 옥

협동연구기관명 : 한국농업대학

협동연구책임자 : 이 병 영

# 요 약 문

## I. 제 목

활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발 및 산업화

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

○ 현재, 우리나라에서는 과채류의 기능성 세척수 개발이 극히 미비한 상태이므로, 국내 원천기술의 활성칼슘을 기본으로 하는 과채류를 포함한 원예산물의 기능성 세척수의 개발이 반드시 필요한 현황이다.

○ 또한, 기능성 세척수를 사용함에 의해 원예산물의 유통/저장기간이 약 10%이상 증진되면, 재배농가와 유통회사들은 수확 후 처리를 통하여 유통/저장기간을 길게 할 수 있으므로 경제적 이익을 얻을 수 있으며, 판매자는 신선한 원예산물을 적정한 가격에 판매할 수 있고 폐기로 인한 경제손실을 줄일 수 있을 것이며, 소비자는 먼지나 균으로 오염되지 않은 신선한 원예산물을 섭취할 수 있으므로, 국가 전체에 큰 실익을 부여할 것이며 원천기술의 확보로 국가경쟁력을 제고할 수 있을 것이므로, 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수를 개발하고 이를 산업화하고자 한다.

### 1. 기술적 측면

○ 현재까지 과채류의 표면처리 기술은 물세척, 왁스코팅, 오존처리, 자화수처리, 농약의 소량사용 등의 방법으로 시행하고 있지만, 소비자들이 신뢰할 수 있고 가장 효과적인 과채류의 저장 및 유통기간 확대를 위한 천연물질의 개발은 미진한 상태이다.

○ 표면처리에 효과가 있다고 알려져 있는 칼슘을 이용하여 세척수로 사용한다면 과피에 묻어있는 먼지제거는 물론 칼슘이 과실로의 침투로 인한 저장력 증진 및 수확 후에 발생하는 생리장해 현상을 방지할 수 있을 것이다.

○ Conway와 Sams(1987)는 'Red Delicious'에서 염화칼슘 8%용액에 가압 침지처리하여 과육 내 칼슘농도를 5배 이상 높일 수 있다고 하였고 Johnson(1979)은 'James Griene'에서 처리방법에 따라 과실의 칼슘농도의 차이가 있으며, 감압처리가 더욱 효과적이라고 하였다.

○ 또한, 칼슘용액 처리 시 계면활성제를 첨가하면 과실의 칼슘흡수를 증가시킨다는

연구도 진행되어 왔으며, Mason(1975)은 사과 'Spartan'에서 염화칼슘에 thickener, keltrol을 첨가하면 칼슘흡수효과가 우수하다고 하였다.(Hardenburg와 Anderson, 1981; Choi, 1989; Moon, 1998; Roy, 1996)

## 2. 경제, 산업적 측면

- 현재 우리나라의 농촌실정으로 볼 때, 대부분의 농가가 저장 유통기술이 부족하여 원예산물의 수급 및 가격안정에 큰 문제를 가지고 있어, 어떻게 하면 원예산물이 원래 갖고 있는 영양분의 손실 없이 신선도를 유지시키는가가 매우 중요한 과제이다.
- 우리나라의 원예산물의 손실은 20~45% 선으로, 이를 선진국 수준인 20%이하로 줄인다면 자원절약, 쓰레기 발생량 감소 등으로 농가소득 증대는 물론 산업전반의 경쟁력을 제고시킬 수 있게 된다.
- 버려지는 폐화석 껍질을 원료로 활성칼슘을 제조하므로, 환경오염 방지는 물론 폐자원의 활용 측면에서도 본 기술개발은 절실히 요구되고 있다.

## 3. 사회, 문화적 측면

- 원예산물의 저장기간이 증대되면 생산자의 소득은 증가하며, 소비자는 우수한 품질이면서도 화학물질로 처리하지 않은 비교적 저렴한 농산물을 구매할 수 있어서, 소비증가가 기대되며 국민건강에도 일조할 수 있다.
- 농산물의 저장성 증대와 품목확대는 국가경쟁력을 향상시켜 신선농산물의 수출활성이 기대된다.
- 농산물저장 기술에 있어서 타국과 비교할 때, 독보적 선진기술을 보유할 수 있어 국제적으로 저장과 유통부문에서의 농업기술의 선도가 가능하다.

# III. 연구개발 내용 및 범위

## 1. 연구개발의 최종목표

- 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발
- 기능성 세척수의 효과 구명 및 검증
- 기능성 세척수를 이용한 주요 과채류의 현장적용 기술 설정

## 2. 연구개발 내용 및 범위

### (1) 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발 및 효과구명 연구

- 기능성 세척수 개발
- 기능성 세척수의 효과 구명 및 검증

## (2) 활성칼슘 세척수를 이용한 주요 과채류의 현장적용 기술 개발연구

- 기능성 세척수의 현장적용 기술개발 효과 구명 시험
- 부작용 도출여부 검증에 관한 시험
- 기능성 세척수의 현장적용 방법의 공정 흐름도 작성 및 Manual화

## IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

### 1. 활성칼슘의 양산조건 확립

- 폐각원료를 1,450℃이상의 온도에서 10시간 소성하였을 때, 개발목표로 하는 산화칼슘의 순도 99%이상의 소재가 생산되며, 이 조건에서 가장 경제적인 양산이 가능하였다.
- 상기의 소성조건과 120,000Volt에서 30분간 전기분해하는 조건에서, Conductivity는 7,200 $\mu$ s/cm이상, pH(1g/Liter수용액)는 12.5이상, ORP는 -500mV를 나타내었으며, 이때 원료투입대비 수율은 97%를 나타내었다.

### 2. 활성칼슘 유래 기능성 세척수의 개발

- 1에서 개발된 활성칼슘으로 1차년 실험을 수행하였을 때, 오존수/자화수/지하수/무처리군 등의 처리에서 우위 혹은 소폭 우위한 결과를 나타내었다.
- 감귤과 사과 등에서는 1차 개발된 활성칼슘 세척액 처리로 충분하나 딸기와 파프리카의 경우 더욱 강력하게 세척효과를 가지는 제제개발이 필요하여, 2차년에 활성칼슘에 OH<sup>-</sup>를 다량 함유시킬 수 있는 소재를 발굴하여, 예비시험 후 최종 개발소재로 확정하고 이를 공시물질로 사용하였다.
- 양산시설의 확보와 안전성의 확인으로 안정적인 활성칼슘 유래의 기능성 세척수 양산에 성공하였다.

### 3. 활성칼슘 유래 기능성 세척수의 감귤에 대한 처리효과

- 상온 및 저온저장 중 감모율/색도/호흡률/위해미생물발생/조직감 등에서 품질유지에 유의한 효과를 나타내었다.
- 오존수/자화수/지하수/무처리군 등과의 비교실험에서도 활성칼슘 세척수가 가장 우수한 효과를 나타내었다.
- 시료에서 검출된 잔류농약 4성분(Bifenthrin, Cypermethrin, Teflubenzuron, Thiophanate-methyl)의 제거효과가 있었다.

#### 4. 활성칼슘 유래 기능성 세척수의 딸기에 대한 처리효과

- 감모율/색도/호흡률/위해미생물발생/조직감 등에서 품질유지에 유의한 효과를 나타내었다.
- 저온에서 오존수/자화수/지하수/무처리군 등과의 비교실험에서도 활성칼슘 세척수가 가장 우수한 효과를 나타내었다.
- 상온에서 무처리군보다 각종 처리군에서의 효과가 떨어졌으며, 처리군 중에서는 활성칼슘>오존수>자화수>지하수의 순으로 효과를 나타내었고, 세균제거 목적으로 사용할 경우 활성칼슘이 가장 우수하였다.
- 수확직전에 재배시설이나 노지에서 활성칼슘 처리를 하는 것이 가장 바람직하다고 판단되었다.
- 검출된 농약 3성분(Deltamethrin, Difenconazole, Daizinon)은 허용기준치보다 낮아 큰 문제는 없었으며, 처리 간 큰 차이는 인정되지 않았고 활성칼슘 처리에 따른 농약잔류(안전성)에는 문제가 발견되지 않았다.

#### 5. 활성칼슘 유래 기능성 세척수의 사과에 대한 처리효과

- 상온 및 저온저장 중 감모율/색도/호흡률/위해미생물발생/조직감 등에서 품질유지에 유의한 효과를 나타내었다.
- 오존수/자화수/지하수/무처리군 등과의 비교실험에서도 활성칼슘 세척수가 가장 우수한 효과를 나타내었다.
- 시료에서 검출된 잔류농약 4성분(Chlorothalonil, Fenvalerate, Diflubenzuron, Methomyl)은 허용기준치 이하여서 문제는 없었으나, 활성칼슘에 의하여 4성분 모두 제거되었다.

#### 6. 활성칼슘 유래 기능성 세척수의 파프리카에 대한 처리효과

- 상온 및 저온저장 중 감모율/색도/호흡률/위해미생물발생/조직감 등에서 품질유지에 유의한 효과를 나타내었으며, 저온저장에서는 더욱 우수한 효과를 발휘하였다.
- 오존수/자화수/지하수/무처리군 등과의 비교실험에서도 활성칼슘이 가장 우수한 효과를 나타내었다.
- 수출 파프리카에서의 활성칼슘 처리를 통하여 수입국가에서의 품질에 대한 만족도가 향상될 것으로 기대된다.

7. 세척수에 의한 부작용 : 사람이나 농산물 및 기계에 활성칼슘 세척수에 의한 부작용은 나타나지 않았다.

8. 활용에 대한 건의 : 4종의 신선농산물에 대한 활성칼슘의 처리효과가 기존의 어떤 물질보다 우수하므로, 수출농산물은 물론 국내유통을 목적으로 하는 모든 신선농산물에의 적용이 시급하다고 판단된다.

# SUMMARY

## I. Subject

**Development and industrialization of functional washing water using active calcium**

## II. Goal and importance of research and development

O Currently, from with our country the not yet type functional characteristic washing possibility development sees excessively is the condition which is deficient, actively calcium with the functional characteristic washing veterinarian development of the gardening product which type includes not yet certainly is the present condition which is necessary in basic.

O Also, uses a functional characteristic washing possibility in compliance with if the custody duration of the gardening product increases of about 10% or more, with the cultivation farmhouse the circulation companies lead control after reaping and there will be a possibility the possibility of doing long is of earning circulation duration an economic profit, the sale person the gardening product which is fresh will be able to sell in the affordable price and the possibility of reducing the economic loss which is caused by with disuse will be, the consumer is distant and will be able to intake the gardening products which are fresh is not imbrued with the passing germ and, a thing which will give a big actual profit in the national whole, a national competitive power with security of sourceful technique will be able to raise Being is and, to develop the functional characteristic washing possibility of using the active calcium, under this industrializing boil.

### 1. Technical side

O Until with currently the not yet type surface preparation technique property tax tight, wax coating, ozone control and magnetization possibility control, is enforcing with the method of elementary quantity use etc. of the agricultural chemical, the consumers will be able to trust and most with the effective person the development of the natural material for a not yet type store and circulation

duration extension is the condition which is unsatisfactory.

O There is an effect to surface preparation, uses the calcium which is become known and that, if the washing waterway uses, the dust removal which is of course calcium the infiltration lane with the fruit after vase life increasing which is caused by and reaping will be able to prevent the physiological market year actual condition which occurs on the rind.

O Conway and Sams(1987) `Red Delicious' Says that from about under pressurization dipping controlling calcium consistency within the pulp of 5 or more times there is a possibility of raising to the ammonium calcium 8% solution, Johnson (1979) 'James Griene' From according to treat-ability there was a difference of calcium consistency of the fruit, the decompression control did as effect more.

O Also, when added the calcium solution control at the time of surfactant, increased the calcium absorption of the fruit also the research which wears out to be advanced, to come, Mason (1975) apple `Spartan' From thickener, when adds keltrol, said in the ammonium calcium that the calcium absorption effect is excellent. (Hardenburg and Anderson and 1981; Choi, 1989; Moon, 1998; Roy, 1996)

## **2. Economy and industrial side**

O When currently seeing in our country farming village actual condition, the farmhouse of most store circulation technique is insufficient and has a big issue in supply and price stability of the gardening product and when does how and the gardening product original loss of the nutrient which has without is the subject important to maintain a new freshness.

O If the loss of our country gardening product will be able to raise a competitive power in of course industrial whole with trash occurrence quantity decrement etc. and reduces below 20% where is this advanced nation level with 20~45% lines resources economy, farm income augmentation.

O With the materials manufactures the calcium environmental contamination



prevention of course lung resources the subject which sees earnestly is being demanded the plaque fossil powder which comes to throw away from the side which is application.

### **3. Society, cultural side**

O When the storage period is augmented, the productive voluntary income will increase, the consumer relatively even from the quality back which is excellent does not control with the chemical substance will be able to purchase the agricultural products which is cheap, also the increase in consumption will be expected and there is a possibility which will do even national healthily one morning.

O Increase of storage and item magnification of agricultural products national competitive power improves and the export activity of fresh agricultural products is expected.

O There is to a agricultural products store technique and when other country and comparing, will be able to possess a unique advanced technique and the freshness of agriculture technique from store and circulation section is possible with the international.

## **III. Research and development contents and scope**

### **1. Final objective of research and development**

O The functional characteristic washing possibility development which uses the active calcium

O Functional characteristic washing veterinarian effective rescuing and verification

O With the important which uses a functional characteristic washing possibility not yet type site application technical set

## 2. Research and development contents and scope

(1) **The functional characteristic washing possibility development which uses the active calcium and effective rescuing research**

**O The functional characteristic washing possibility development which uses the active calcium**

- Active calcium manufacture and side effect control engineering development
- Manufacture prescription and flow chart drawing up
- Functional characteristic washing veterinarian mineral, microbe and body burden analysis
- Test crops by proper washing possibility development
- The washing possibility development where the new surface mail is suitable in the foodstuffs
- The manufacture flow chart monitor ring for a mass production
- Functional characteristic washing veterinarian industrialization engineering development
- Functional characteristic washing veterinarian prime cost analysis

**O Functional characteristic washing veterinarian effective rescuing and verification**

- Within organizing the active calcium content calcium permeation calcium content and microbe occurrence quantity investigation
- With not yet type storage period and fresh
- With not yet type breath ratio (carbon dioxide and oxygen), ethylene occurrence quantity
- Structural difference of cell
- Consistency by effective verification
- Effective evaluation and control engineering development of fresh easy foodstuffs
- Safety assessment of corpse microbe and foodstuffs
- Quality rating

(2) **With the important which uses an active calcium washing possibility not yet type site application engineering development research**

#### **O Functional characteristic washing veterinarian site application technical development effective rescuing test**

- Washing veterinarian type: Active calcium washing possibility, magnetization possibility, ozone possibility
- Application emphysema: Automatic washer
- Application crops: Strawberry, feeling orange and apple, sweet pepper etc.
- Circulation (store) method: Normal temperature and low temperature
- Important investigation item: Circulation humidity, fresh (color and organization feeling (texture))Safety (respects microbe birth and condition), circulation duration etc.

#### **O About side effect whether to be escape verification test**

- The side effect in compliance with a washing possibility
- The side effect in compliance with a mechanical damage from washing process

#### **O Economical efficiency investigation**

#### **O Process flow chart drawing up and Manual anger of functional characteristic washing veterinarian site application method**

### **IV. About research and development result and application proposal**

#### **1. Umbrella conditional establishment of active calcium**

- When the plaque each materials 10 hour laughter doing from temperature of above 1,450°C, the subject matter of purity 99% or more of the calcium oxide which does with development aim was produced, most the umbrella which is economic was possible from this condition.
- Laughter condition of minute description and 30 minutes from the condition which electrolyzes, Conductivity 7,200 $\mu$ s/cm, pH(1g/Liter aqueous solutions) 12.6 and ORP put out -500mV indolently from 120,000Volt, this time the materials committed preparation yield put out 96% indolently.

## **2. Active calcium origin functional characteristic washing veterinarian development**

- When accomplishing a first year experiment with the active calcium which is developed from 1, high position produced a narrow range high position one result or indolently from control of ozone possibility/magnetization possibility/underground water/nothing control army etc.
- From the feeling orange and apple etc. sufficiency should with active calcium washing liquor control and case of the strawberry and the green onion [phu] car powerfully the sacrifice my development which has a washing effect was necessary the subject matter will be able to contain in  $\text{OH}^-$  the active calcium, at secondary year vast quantity with last development subject matter and with this public notification material excavated after preliminary examination decided upon used.
- Succeeded to the functional characteristic washing possibility umbrella of the active calcium origin which is stable with security of security and safety of umbrella facility.

## **3. About active calcium origin functional characteristic washing veterinarian feeling orange control effect**

- In normal temperature and cold storage depletion ratio/chromaticity/breath rate/respects had the effect which considers to a quality maintenance from microbe occurrence/organized feeling etc. indolently.
- Ozone possibility/magnetization possibility/comparison experiment of underground water/nothing control army etc. and the active calcium washing valence had the effect which is most excellent indolently.
- The remaining agricultural chemical 4 ingredient which is detected from the specimen(Bifenthrin, Cypermethrin, Teflubenzuron and Thiophanate–methyl) there was a removal effect.

## **4. About active calcium origin functional characteristic washing veterinarian strawberry control effect**

- Depletion ratio/chromaticity/breath rate/respects had the effect which considers to a quality maintenance from microbe occurrence/organized feeling etc. indolently
- Ozone possibility/magnetization possibility/comparison experiment of underground water/nothing control army etc. and the active calcium washing valence had the effect which is most excellent indolently from low temperature.
- The effect from the various control army the nothing control army to fall from

normal temperature, from in the control army active calcium > Ozone possibility > Magnetization possibility > Will have the effect, with of underground water indolently order the case active calcium which will use in germ removal goal most was excellent.

- Immediately before reaping the fact that calcium controls actively from cultivation facility or Roh wishes is directly under most, was judged.
- The agricultural chemical ingredient which is detected 3 ingredients (Deltamethrin, Difenoconazole and Daizinon) a big difference is not a problem which is bigger permission baseline lowly, control is not recognized, to agricultural chemical remaining (safety) which follows in the active calcium control not to be the problem was not discovered.

#### **5. About active calcium origin functional characteristic washing veterinarian apple control effect**

- In control effective normal temperature and cold storage depletion ratio/chromaticity/breath rate/respects had the effect which considers to a quality maintenance from microbe occurrence/organized feeling etc. indolently about the active calcium origin functional characteristic washing veterinarian apple.
- Ozone possibility/magnetization possibility/comparison experiment of underground water/nothing control army etc. and the active calcium washing valence had the effect which is most excellent indolently.
- The remaining agricultural chemical 4 ingredient(Chlorothalonil, Fenvalerate, Diflubenzuron and Methomyl) which is detected from the specimen was below permission baseline and the problem was removed was not but, in compliance with the active calcium 4 ingredients all.

#### **6. About active calcium origin functional characteristic washing veterinarian sweet pepper control effect**

- An normal temperature and cold storage depletion ratio/chromaticity/breath rate/respects had the effect which considers to a quality maintenance from microbe occurrence/organized feeling etc. the effect which is excellent from cold storage indolently, more displayed.
- Ozone possibility/magnetization possibility/comparison experiment of underground water/nothing control army etc. and the active calcium washing valence had the effect which is most excellent indolently.

– Active calcium control from the export sweet pepper leads and about quality from the importing nation with the fact that the satisfaction will improve.

**7. The side effect in compliance with a washing possibility:** The side effect in compliance with an active calcium washing possibility in the person or agricultural products and the machine did not appear.

**8. About application proposal:** The control effect of the active calcium what kind of material of existing excellence is, export agricultural products that the application in all fresh agricultural products which does of course domestic circulation in goal is urgent judges about the fresh agricultural products of 4 bells.

# CONTENTS

## **Chap. 1 Synopsis of research and development subject**

1. Goal and necessity of research and development
2. Contents and scope of research and development

## **Chap. 2 Domestic and foreign technical development present condition**

1. Domestic and foreign technical development present condition
2. Domestic and foreign research present condition

## **Chap. 3 Research and development accomplishment contents and result**

1. Introduction
2. The functional characteristic washing possibility development which uses the active calcium
3. Functional characteristic washing veterinarian effective rescuing and verification
4. Functional characteristic washing veterinarian site application technical development effective rescuing test
5. side effect whether to be escape verification test & Economical efficiency investigation & site application method

## **Chap. 4 Coherence in attainment of objective and relation field**

1. Year by research aim and attainment of objective
2. Coherence in technical advance of relation field

## **Chap. 5 Application on plan of research and development result**

1. Application in necessity and other research of additional research
2. Industrialization propulsion direction

## **Chap. 6 The overseas scientific technical intelligence which collects from research and development process**

## **Chap. 7 The bibliography**

# 목 차

## 제 1장 연구개발과제의 개요

제1절 연구개발의 목적 및 필요성

제2절 연구개발의 내용 및 범위

## 제 2장 국내외 기술개발 현황

제1절 국내외 기술현황

제2절 국내외 연구현황

## 제3장 연구개발수행 내용 및 결과

제1절 서론

제2절 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발

제3절 기능성 세척수의 효과구명 및 검증

제4절 기능성 세척수의 현장적용 효과구명 시험

제5절 기능성 세척수의 부작용/경제성조사와 현장적용 방법

## 제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제1절 연도별 연구목표와 목표달성도

제2절 관련분야의 기술발전예의 기여도

## 제5장 연구개발결과의 활용계획

제1절 추가연구의 필요성 및 타 연구에의 응용

제2절 산업화 추진방향

## 제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학 기술정보

## 제7장 참고문헌



# 제1장 연구개발과제의 개요

## 제1절 연구개발의 목적 및 필요성

### 1-1-1. 연구개발의 목적

○ 현재, 우리나라에서는 과채류의 기능성 세척수 개발이 극히 미비한 상태이므로, 국내 원천기술인 활성칼슘을 기본으로 하는 과채류를 포함한 원예산물의 기능성 세척수의 개발이 반드시 필요한 현황이다.

○ 또한, 기능성 세척수 사용에 의해 원예산물의 보관기간이 약 10%이상 증진된다면, 재배농가와 유통회사들은 수확 후 처리를 통하여 유통기간을 길게 할 수 있으므로 경제적 이익을 얻을 수 있으며, 판매자는 신선한 원예산물을 적절한 가격에 판매할 수 있고 폐기로 인한 경제손실을 줄일 수 있을 것이며, 소비자는 먼지나 균으로 오염되지 않은 신선한 원예산물을 섭취할 수 있으므로, 국가 전체에 큰 실익을 부여할 것이며 원천기술의 확보로 국가경쟁력을 제고할 수 있을 것이므로, 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수를 개발하고 이를 산업화하고자 한다.

○ 천연패각(새꼬막)을 고온소성하고 전기분해하여 제조하는 활성칼슘은, 식품첨가물로 수용액 상태에서  $Ca^{++}$ 이온과  $OH^-$ 기의 작용과 pH의 영향에 의하여 원예산물의 표면에 처리하였을 때, 잔류 미생물 사멸에 의한 저장성 증대효과 및 원예산물의 세포조직 강화를 통한 세포붕괴 방지효과를 가지고 있다.

○ 이에, 본 연구과제에서는 이러한 활성을 가지고 있는 활성칼슘의 양산공정을 개발하고 소성로 및 전기분해장치의 개발을 통한 B2B제품과 소비자제품을 개발하고자 하며, 또한 과채류 등에 적용하여 효능 검증시험과 Mechanism구명을 통하여 이론적인 실증 자료를 확보하고자 한다.

### 1-1-2. 연구개발의 필요성

○ 기술적 특성과 핵심기술

[고온전기분해방식에 의한 활성칼슘의 제조법과 특징]

● 패각류를 고온(1,300~2,000℃)에서 고전압(70,000Volt 이상)의 전기를 통전하여 전기분해해서 생산하는 산화칼슘이기에, 제품의 순도가 대단히 높고 독성이 전무하며,

분자 간 결합력(Ca와 O의 결합)을 약화시켜 생체 내 활성도와 용해도가 탁월함(특히 획득)

- 소성시간이 짧아 생산성이 매우 높으며, 기준량 사용 시 기존의 산화칼슘이 나타내는 독성이 전혀 발현되지 않으며, 고 순도/고 활성화를 실현(화학적인 처리함이 없이 CaO순도 99% 이상을 유지)
- 활성칼슘은 반응속도가 매우 빠르며(기준제품의 3배 이상), 높은 Conductivity를 나타내고(기존의 약 20배), 물의 Cluster를 작게 만들어 생체 내에서의 흡수율이 매우 높음
- 주성분인 활성칼슘 이외에도 여러 종류의 천연 미네랄이 함유되어 있어 인체에 유용
- 식품에서의 적용대상과 응용범위가 대단히 넓음
- 활성칼슘은 감균력 실험에 있어서 유의적인 효과를 발휘하여, 각종 식품과 농산물 유통 시 유해균 증식과 가스발생 억제효과 검증

[표 1: 활성칼슘의 제조법 (제3세대 제조공법)]

제조 방식	공법의 개요
제 1 세대 (직접소성 방식)	건조된 폐각류를 800~1,200°C로 직접 소성, 분말로 만든 후 급랭시켜 포장 소성로의 먼지와 그을음이 혼입되어 백색도가 떨어지고, 식용으로 사용할 수 없음
제 2 세대 (간접소성 방식)	폐각류를 담은 내열성 용기를 로 속에 넣어 예정된 온도까지 예열한 후, 본소(本燒)온도에서 5분~10분간 간접 소성하는 방법. 이물질의 혼입은 방지할 수 있지만, 순도가 낮고, 소성 시간이 길며 물에 대한 용해성이 떨어짐
제 3 세대 (고온전기분해)	폐각을 고온(1,200~2,000°C), 고전압(70,000Volt 이상)으로 소성/전기분해하는 방법. 순도가 매우 높고, 분자간의 결합력을 약화시켜 활성도와 용해도가 높음

[표 2: CaO의 특성 비교(활성칼슘제법 vs 기존제법)]

항 목	활성 칼슘 제법	기 준 제법
pH(1g/Liter수용액)	12.5이상	12.2이하
전도도(Conductivity)	7.20 ms/cm(기존의 약 18배)	430 $\mu$ s/cm ~ 3.0ms/cm이하
반응속도(g/hr)	4.375(기존의 약 3배)	1.485
용 해 성	거의 완전히 용해	CaO분말 입자가 수용액에 존재 >>>심각한 사용 제한

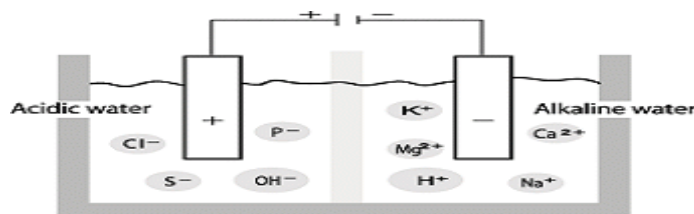
O 응용범위(무독성, 강 알칼리성, 고도로 활성화된 활성화칼슘의 적용범위)

- 무독성 보존제(식품 보존제 등)/각종 기능성 제제(기능성 이온음료, 알칼리 건강 보조식품, 화장품 등)/동식물 성장 촉진제(각종 작물 및 가축)/농약 대체물질(중자 소독용 등)/토양 개량제 등의 광범위한 효과

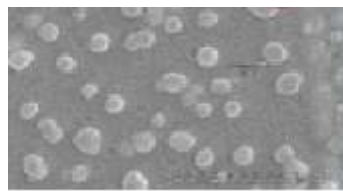
- 기존의 산화칼슘(CaO) 제조회사나 다른 원료로부터 만들어지는 이온화 산화칼슘과 비교해 보았을 때, 제법에 많은 차이가 있을 뿐만 아니라 최종제품에서도 큰 차이를 보임

- 일정조건의 온도와 시간에서 소성시킴으로 CaO의 독성을 완전히 제거하는 기술이나, 그 분말을 고전압의 상태에서 전기분해를 하는 공정과 분말을 100% 용해시킬 수 있는 기술은, 여타 회사나 제품들에서는 볼 수 없는 부분임. 결과적으로, 타 제품과의 가장 큰 차이점은  $Ca^{++}$ 와 미네랄들의 분자 간 결합력 약화에 기인한 용액의 활성도의 차이(Conductivity로 표기됨)와 순도 및 용해도의 차이라고 할 수 있음

또한, 화학적인 처리를 전혀 하지 않은 관계로 화학적으로 추출한 칼슘제와는 맛과 효과적인 면에서 많은 차이를 보임



<그림 1> 칼슘의 전기분해 원리



<그림 2> 침상형 입자칼슘과 구상형 입자칼슘

## 가. 기술적인 측면

- 우리나라의 원예산물의 유통단계는 수확, 꺾지치기, 1차선별, 예냉(예건), 저장, 2차선별(선과), 세척, 건조, 포장, 유통의 단계를 거쳐 소비자에게 공급된다.
- 원예산물은 수확한 후 어떤 방법으로 저장하고 유통하는 것에 대한 연구는 진행되고 있으나, 특히 과실류의 물리적인 저장기술에 관한 연구와 장치개발은 활발하게 현장에 접목되고 있지만 원예산물의 효과적인 표면처리기술의 개발은 미진한 상태에 있다.
- 현재까지 표면처리 기술을 정리하여 보면 기존의 과실류의 물세척, 왁스코팅, 오존처리, 자화수 처리, 농약의 소량사용 등의 방법으로 시행하고 있지만, 소비자들이 신뢰할 수 있고 가장 효과적인 과채류의 저장 및 유통기간 확대를 위한 천연물질의 개발은 미진한 상태이다.
- 표면처리에 효과가 있다고 알려져 있는 칼슘을 이용하여 세척수로 사용 한다면 과피에 묻어있는 먼지제거는 물론 칼슘이 과실로의 침투로 인한 저장력 증진 및 수확 후에 발생하는 생리장해 현상을 방지할 수 있을 것이다.
- 과실로의 칼슘 공급방법은 토양에 칼슘비료를 시용하여 공급하는 방법이 있으며, 환경조건이 불량할 때 즉 질소, 인산, 칼륨, 마그네슘의 과다, 건조, 다습, 저온, 고온, 일조량부족 등에 의하여 과실로의 칼슘축적이 어렵다. 이런 경우에는 생육기 동안 칼슘염을 수관살포하여 공급을 한다.
- 수확 후에는 칼슘을 공급하기 위하여 과실침지, 가압, 감압 등의 방법을 이용하고 있으나, 실용상 부패, 압력의 과부족에 의한 손상을 입을 수가 있다.
- Conway와 Sams(1987)는 'Red Delicious'에서 염화칼슘 8%용액에 가압 침지처리하여 과육 내 칼슘농도를 5배 이상 높일 수 있다고 하였고 Johnson(1979)은 'James Griene'에서 처리방법에 따라 과실의 칼슘농도의 차이가 있으며, 감압처리가 더욱 효과적이라고 하였다.
- 또한, 칼슘용액 처리 시 계면활성제를 첨가하면 과실의 칼슘흡수를 증가시킨다는 연구도 진행되어 왔으며, Mason(1975)은 사과 'Spartan'에서 염화칼슘에 thickener, keltrol을 첨가하면 칼슘흡수효과가 우수하다고 하였다.(Hardenburg와 Anderson, 1981; Choi, 1989; Moon, 1998; Roy, 1996)
- 생리장해의 발생을 방지하기 위하여 수확 후 과실 침지, 가압 및 감압처리는 과실의 칼슘함량을 높여 수확 후에 나타나는 고두병, 내부갈변, 밀병 등을 현저히 줄일 수 있다고 하였다.(Kim, 1991; Choi, 1989; Neilsen, 1985, Moon, 1998)
- 수확 후 과실의 칼슘공급은 *Penicillium expansum*, *Alternaria rot*, 점무늬낙엽병, 점무늬씩씩병, *Fusarium wilt* 등의 병균이 현저히 억제된다고 하였다.(변과 장, 1991; 윤과이; 1987; 문, 1998; 윤 등, 1989; Conway, 1994; Biggs 등, 1993)

- 세척기술에 있어서는, 아직까지 대부분의 농산물이 수확직후 그대로의 상태로 출하 또는 저장됨에 따라, 수확 전 재배지에서 오염된 미생물, 토양 및 해충 등에 의해 수확 후 질적 양적 손실이 크게 발생하고 있지만 이러한 오염제거를 통한 품질보존을 위해 세척기술이 농산물 특히, 신선 농산물의 현장적용 연구가 필요하다.
- 따라서 수확 후 관리과정에서 기존 세척제 대신 본 과제에서 개발된 활성칼슘 유래의 세척수를 이용하여 과실류를 세척한다면 환경오염 방지는 물론 칼슘이 많이 과실로 축적되어 생리장해 및 병해 방지효과에 아주 우수할 것으로 판단된다.

#### **나. 경제, 산업적인 측면**

- 원예산물의 생산량은 기후의 변화에 크게 영향을 받는 반면 소비량은 연중 꾸준히 증가하고 있으나 가격의 등락폭이 극심하여 저장의 중요성이 오래전부터 대두되고 있었다.
- 현재 우리나라의 농촌실정으로 볼 때, 대부분의 농가가 저장 유통기술이 부족하여 원예산물의 수급 및 가격안정에 큰 문제를 가지고 있어, 어떻게 하면 원예산물이 원래 갖고 있는 영양분의 손실 없이 신선도를 유지하는 가가 아주 중요한 과제이다.
- 최근 우수농산물생산제도(GAP) 지침에 따른 저농약 및 저감비료에 대한 인식이 점차 높아짐에 따라, 소비자 Needs가 1970년대에는 원예산물의 수량위주에서 1980중반부터 품질우선으로 바뀐에 따라, 품질향상에 대한 연구가 활발히 진행되었으며, 1990년대 이후에는 안전성에 대한 연구가 2000년대에는 기능성에 대한 관심이 많아지고 있다.
- 또한, APC(산지유통센터)가 각 지역마다 브랜드를 가지고 건축되고 있어, 생산자에서 소비자까지의 유통과정이 줄어들면서 신선한 원예산물을 연중 안심하게 공급할 수 있을 것이다.
- 우리나라의 원예산물의 손실은 20~45%선으로 이를 선진국 수준인 20%이하로 줄인다면 자원절약, 쓰레기 발생량 감소 등으로 농가소득 증대는 물론 산업전반의 경쟁력을 제고시킬 수 있게 된다.
- 버려지는 폐화석 껍질을 원료로 활성칼슘을 제조하므로 환경오염 방지는 물론, 폐자원 활용적인 측면에서도 본 기술개발은 절실히 요구되고 있다.

#### **다. 사회, 문화적 측면**

- 저장기간이 증대되면 생산자의 소득은 증가하며, 소비자는 우수한 품질이면서도 화학물질로 처리하지 않은 비교적 저렴한 농산물을 구매할 수 있어서, 소비증가도 기대되며 국민건강에도 일조할 수 있다.
- 농산물의 저장성 증대와 품목확대는 국가경쟁력을 향상시켜 신선농산물의 수출활성이 기대된다.

- 농산물저장 기술에 있어서 타국과 비교할 때, 독보적 선진기술을 보유할 수 있어 국제적으로 저장과 유통부문에서의 농업기술의 선도가 가능하다.
- 국민 건강상 rich 칼슘을 과채류에 공급함으로써 성인병 예방 및 스트레스 해소 등에 도움을 준다.

## 2절. 연구개발의 내용 및 범위

### 가. 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발 및 효과구명 연구

- 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발
- 기능성 세척수의 효과 구명 및 검증

### 나. 활성칼슘 세척수를 이용한 주요 과채류의 현장 적용 기술 개발연구

- 기능성 세척수의 현장적용 기술개발 효과 구명 시험
- 부작용 도출여부 검증에 관한 시험
- 경제성 조사
- 기능성 세척수의 현장적용 방법의 공정 흐름도 작성 및 Manual화

## 제2장 국내외 기술개발 현황

### 제1절 국내외 기술현황

#### 2-1-1. 국내의 기술현황

– 국내에서 폐각류를 사용하여 산화칼슘을 제조하는 회사들은 많으나 고 순도의 소성 산화칼슘(98% 이상)을 제조하는 회사도 드물며 또한, 이온화된 활성칼슘을 생산하는 기술력은 없으며, 품질이 저급하여 전량을 토양비료로만 만들어 사용하고 있는 현실(지식경제부 홈페이지 참조)이다.

#### 2-1-2. 국외의 기술현황

– 전 세계적으로, 화학적으로 처리함이 없이 소성만으로 98.5%이상 순도의 산화칼슘을 만들 수 있는 곳은 많지 않다.  
– 소성 산화칼슘의 순도를 99%이상으로 높게 제조할 기술을 가진 회사나 연구기관은 거의 찾을 수 없다.

#### 2-1-3. 세계적 수준

개념정립 단계	O	기업화 단계	X	기술 안정화 단계	X
---------	---	--------	---	-----------	---

O 활성칼슘 처리와 같은 수확 후 전처리 방법에 있어서는 세계적 수준과 국내수준은 큰 차이점을 보이지 않고 있으며, 수확 후 관리에 대한 종합적 평가를 2-1-4에 명기한다.

O 가장 개발이 활발한 일본의 폐각 소성산화칼슘 순도 98.0%이상의 제품이 국내로 많이 수입되고 있는 실정이나, 활성칼슘과 같은 산화칼슘의 순도가 99%이상이 되는 제품은 거의 없고 이온화된 산화칼슘이 아니며, 이온화 정도의 차이와 전도도/체내 흡수력/pH 등에서도 현격한 차이가 나는 제품만 개발되어 시판되고 있다.

#### 2-1-4. 수확 후 세척수의 개발 개황

O 수확 후 관리는 재배·생산에서부터 고품질이 확보되고 이를 소비자에게 전달하는 과정에서도 최고로 유지하는데 필요한 연계된 기술임에도 불구하고 작물생산 담당기관에서 오히려 그 비중이 절대적으로 적은 형편이다.

O 유통마진율이 생산자 수취가격비율의 약 2배나 되고 있지만, 수확 후 관리에 관한 논문은 전체의 15.7%에 그쳐 수확 후 관리기술은 산업적으로 비중이 큼에도 불구하고 관련 연구 결과가 상대적으로 매우 적다.

O 수확 후 관리 분야에 종사하는 인적자원이 절대적으로 열세이며, 투자 또한 상대적

으로 빈곤한 것으로 판단된다.

#### ○ 활성칼슘의 국내·외 기술 현황

- 새로운 특허물질로써 현재는 유일하게 주관기관에서만 양산할 수 있으며, 기초적인 임상실험 등을 통하여 그 효과를 여러 차례 실증한 바, 이를 천연물 야채세정제로 사용한다면 신선도유지 및 맛 향상으로 소비자가 안심하고 야채를 섭취할 수 있을 것으로 판단된다.

- 칼슘제품 중에서 산화칼슘은 수용화시키기가 극히 어려운 물질로 알려져 있으나, 자연계에서 추출하는 활성칼슘은 비교적 물에 잘 녹으며, 이 용액을 활용하면 원예산물 처리소재로서의 적용범위가 대단히 넓다고 할 수 있다.

- 또한, 응용물질을 양산할 수 있는 생산기술과 각종 원예산물에 대한 필드에서의 적용실험이 필요하며, 농산물별 특성에 맞는 적정농도와 처리방법을 탐색해내는 연구가 조속히 이루어져야 될 것이다.

- 고도로 활성화된 칼슘만이 나타내는 특이적인 효과를 바탕으로, 무독성으로 안전하게 사용할 수 있는 과일과 과채류 및 야채세정제로 개발이 된다면, 국내·외에서 최초의 천연물 제품이 될 것이며, 이의 수요는 가히 폭발적이라 할 수 있을 것이다.

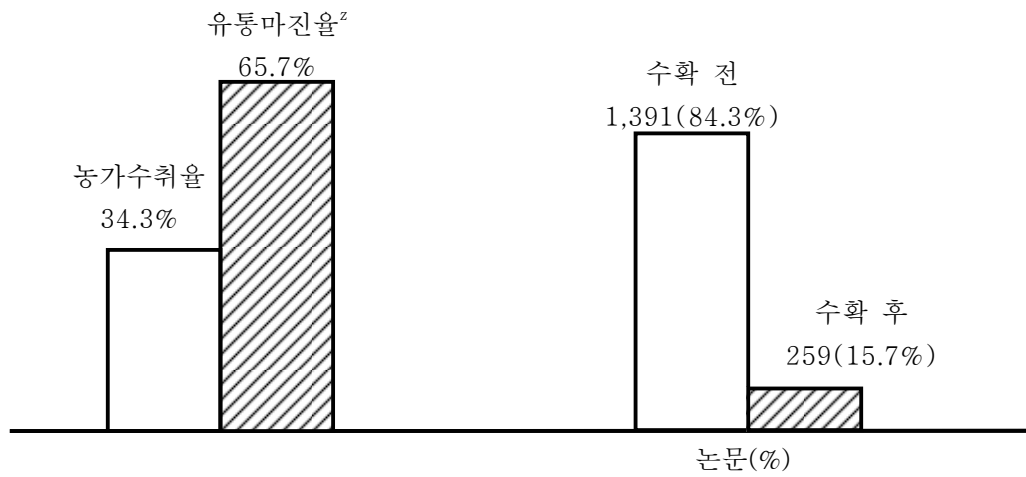
- 원료 등이 매우 저렴하며 높은 부가가치를 창출할 수 있다.

○ 활성칼슘과 그 용액의 제조에 관한 사항: 국내·외를 막론하고 동일한 물질은 현재까지는 존재하지 않는 것으로 조사되어 있고, 분말상태의 물질은 순도에서 매우 차이가 나는 제품들이 상용화되어 있으나, 이온화가 되어있는 정도가 떨어져 효과나 기능면에서 큰 차이를 보인다.

- 0.1%농도의 활성칼슘용액에서 *Colon bacillus*, *O-157*, *Salmonella*, *Staphylococcus aureus* 등의 생균들이 전부 10분 이내에 사멸됨을 공인기관에서 확인하였고, 분유에서 증식하는 사까자끼균에서도 0.1%의 활성칼슘 분말 혼합에 의하여 80%이상의 제균력이 있음을 확인함

- 활성칼슘과 관련하여 연구한 기관이나 단체가 많지는 않으나, 일본 감귤가공공장과 중국 춘장공장에서 Lab 및 Field Test로 활성칼슘 분말을 물에 1,000~2,000배 희석 첨가하여 감귤의 수확 후 처리와 춘장제조 시 0.1%양으로 분말을 사용한 결과, 곰팡이 등 잡균억제와 가스발생억제로 저장성이 증대됨을 확인하였고, 유통기간증대에 매우 유의한 결과를 얻었다.





<그림 1: 좌측> 가을무·고랭지 배추·토마토·양파·파·오이·당근의 평균 유통  
 마진율(농수산물무역정보, 2004)

<그림 2: 우측> 유통산업 비중에 대비되는 수확 후 관리 분야의 논문 비중

<표 1: 과실류, 과채류 관련 산업기술 및 연구개발 수준>

작업공정 및 관련기술	산업기술 수준			연구개발 수준		
	단순 기계화	시스템자동화	선진국수준	단순모방	응용 원리	선진국수준
예건, 예조	○			×		
예냉	○			○		
저 장	저온저장	○			○	
	CA저장	○		○		
	MA저장	×		○		
	이용기술	○		×		
	에너지절약기술	○		×		
전처리	세 정	○				
	세 척	○				
	와 싱	○				
선 별	중량선별		○			○
	색상선별		○			○
	당도선별	○			○	
	산도선별	×		○		
	속도선별	×		○		
	시스템설계	○			○	
포 장	계 량		○	×		
	봉 합		○	×		
수 송	보냉수송	○		×		

○ ×는 산업현장에서 이용되지 않으며 관련기업체/연구기관의 모방 연구도 없는 기술단계

○ 산업기술수준이란?

- 단순기계화 : 외국기계의 모방 또는 국산화 추진단계

- 시스템자동화 : 모방단계를 지나 설계를 위한 기초 자료와 설계기술이 확보되고, 가공 공정시스템 자동화기술이 접목된 단계

- 선진국 수준 : 이론을 바탕으로 한 설계기술이 확립되고, 능률이나 정밀도 측면에서 선진기술과 대등한 수준에 도달한 단계

○ 연구개발수준이란?

- 단순모방 : 외국에서 개발된 기계를 국산화하기 위한 수준의 연구

- 원리응용 : 외국에서 개발된 기술을 응용하여 우리나라 실정에 알맞은 기계장치를 개발하기 위한 기초연구를 포함하는 수준의 연구

- 선진국 수준 : 이론을 바탕으로 한 독창적인 아이디어가 가미되고, 학술적으로나 실용적인 측면에서 값어치가 인정되는 수준의 연구

○ 자료참조 : “농산물가공/유통기술 현황 및 발전방안” : 2005년 중앙대학교 김종기

<표 2: 업체류, 근경채류 관련 산업기술 및 연구개발 수준>

작업공정 및 관련기술	산업기술 수준			연구개발 수준		
	단 순 기계화	시스 템 자동화	선진국 수 준	단순모방	응용원리	선진국 수 준
큐 어 링	○			○		
예 냉	강제통풍	○			○	
	차압예냉	○			○	
	진공예냉	×			×	
	냉수냉각	○			○	
	예냉용포장설계	○				○
저 장	저온저장		○		○	
	MA 저장	○			○	
	에너지절약기술	×			×	
전처리	술 질	○			×	
	세 정	○			×	
선 별	크기선별	○			○	
	무게선별	○			○	
포 장	계 량		○		○	
	봉 합		○		○	
수 송	보냉수송	○			×	

## 제2절 국내외 연구현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
UC-Davis	Post-harvest Technology of Horticultural Crops	수확 후 처리전반에 활용

### 2-2-1. 활성칼슘과 그 용액의 제조에 관한 사항

- 국내·외를 막론하고 동일한 물질은 현재까지 존재하지 않는 것으로 조사되어 있고, 분말상태의 물질은 순도에서 매우 차이가 나는 제품들이 상용화되어 있으나, 효과나 기능면에서 큰 차이를 보인다.
- 국내 실험: 각종 농산물 저장 예비시험에서 매우 유의한 효과를 나타내었다.

### 2-2-2. 일본에서의 활성칼슘 이용 및 연구현황

- 현재, 일본에서는 기존의 고 순도 산화칼슘을 용액에 회석하여 식품보존제로 사용하거나, 어린이 성장촉진 제품에 사용하며, 국내의 다수 제약회사와 건강보조식품 회사도 이를 수입해서 사용 중이다.

#### ○ 활성칼슘의 생산 공정현황

필요기계 및 제품						
처리공정	원료선별	고온소성	전기분해	분말 제조	액상 제조	Filtering

○ 경쟁제품 상황: 기존 제품은, 품질이 저급하고 효과나 기능면에서 큰 차이를 보이며, 무기질비료로만 사용을 할 수 있고 야채의 저장이나 유통 시 직접 살포하는 용도로는 사용할 수 없다. (농산물 표면에 흰색반점이 잔류하기에 상품화 불가능)

### 2-2-3. 국내외의 연구현황

- 신선농산물의 선도를 저온저장에 비해 효과적으로 연장시킬 수 있는 CA저장기술 및 감압저장기술등은 선진국의 경우 실용화 되고 있으나 국내의 경우 이 기술의 실용화를 위한 연구가 진행되고 있으며 CA저장기술의 경우 선진국에서는 이미 일반화 되어 있는 기술임에도 불구하고 국내에서는 아직까지 실용화를 위한 기술기반 구축에 관한 연구수준에 머물러 있다.
- 에틸렌가스 제거제, 가스흡착 및 발생제, 조습제, 향균 및 정균제, 소생제, 유통 중 선도를 식별할 수 있는 선도표시제(TTT표)등에 관한 연구는 농산물의 유통 중 선도를 연장할 수 있는 기술로서 선진국의 경우 일부 실용화 되어있으며 국내에서도 최근 이에 관한 기술개발이 진행 중에 있다.
- 표면처리 기술개발로는 물세척, 왁스코팅, 오존수 처리, 자화수 처리, 농약의 소량 사용 등의 방법이 시행되고 있지만, 소비자들이 신뢰할 수 있고 가장 효과적인 과채류의 저장 및 유통기간 확대를 위한 천연물질의 개발은 세계적으로도 미진한 상태이다.

## 제3장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제1절 서론

○ 천연패각을 고온소성 전기분해방식으로 개발한 이온화된 활성칼슘은 원예산물에 대한 기능성 세척수로 탁월한 효과를 가지는데, 수용액 상태에서  $\text{Ca}^{++}$ 이온과  $\text{OH}^-$ 기의 작용과 강한 pH로 야채표면에 잔류하는 미생물을 사멸하여 저장성을 증대하고 야채의 세포조직을 강화하여 맛을 향상하는 효과가 있기 때문이며, 활성칼슘의 양산 공정개발과 소성로 및 전기분해장치의 개발을 통하여 B2B제품과 소비자제품을 개발하고, 실증시험을 통하여 이론적인 배경을 확보하고자 하였다.

○ 효과적인 원예산물 세척용 천연물질의 개발은 세계적으로도 미진한 상태이며, 소비자들이 생야채와 과일을 섭취하는데 많은 저항이 있으므로 활성칼슘 기능성 세척수가 개발되면, 유해균이 없으며 맛이 향상된 원예산물의 섭취가 가능하고 신선도를 장시간 유지하므로, 소비자/유통업자/생산자 모두가 경제적 이익을 얻을 수 있다.

○ 따라서 본 기술개발사업에서는, 활성칼슘의 품질확보와 제조공정개선 및 양산시스템 완비하고, 품질이 균일하게 제조된 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수를 개발하고 그 효과를 검증하고자 한다.(적용 작물: 감귤, 딸기, 사과, 파프리카 등)

○ 개발방법과 연구항목으로는, 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수를 개발 및 산업화함에 있어서, 제조 및 부작용 제어기술 개발/부작용 발생여부 검증/경제성 조사/현장적용방법의 공정 흐름도 작성 및 Manual화를 수행하고, 세척수의 효과 구명과 현장적용 기술을 개발하는데 그 목적을 두었다.

○ 기술개발을 완료한 후, 국내 APC 및 농산물 유통회사에 공동연구개발 및 마케팅을 전개하고, 소비자 제품개발을 통하여 일반 소비자들에게 활성칼슘 유래의 야채/과일세정제를 출시하여 마케팅을 전개할 예정이다.

(1.5g 분말 활성칼슘 소포장 30개들이 개발, 덕용포장 제품 출시)

○ 또한, 해외시장 특히 신선 농산물의 가격이 높은 일본/미국/유럽 등 선진국 시장에 우선 진출할 것이며, 농산물의 소비량이 급증하고 있는 이머징 마켓인 중국/인도/동남아 국가에 대리점을 통한 수출을 개시할 예정이다.

## 제2절 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발

연구범위	연구수행방법	구체적인 내용
○ 국내에서 유통되는 세척수 실태 조사	온/오프라인에서의 조사	- 현재 국내에서 사용되어지는 세척수의 대다수는 자화수, 오존수 등
○ 활성칼슘 제조 및 부작용 제어기술 개발	주관기업에서 확보하고 있는 기술로 개발완료	- 원료/소성온도/전압 등에 의한 pH, 전도도, 용해도 등을 측정함
○ 제조처방 및 공정도 작성	원료확정, 제조공정 확립	- 4종의 원료에서 사용원료 확정 - 제조 공정도와 제조조건 확립
○ 기능성 세척수의 무기물, 미생물 및 유해물질 분석	한국과 일본의 자가와 공인분석기관에서 측정	- 소재의 무기물 함량분석 완료 - 미생물과 농약에 대한 분석완료
○ 적정 세척수 개발	확정소재(패각)를 사용	- Fix된 조건하에서 제조된 패각소재를 1리터의 순수수에 1g을 용해한 용액을 제조한 후 최상급 NaOH 1g을 투입 - pH, 전도도 등을 측정하여 품질관리

### 3-2-1. 재료 및 방법

○ 국내에서 유통되는 세척수 조사(APC, 신선편이 식품회사)

○ 활성칼슘 세척수 1차 개발

- 공시재료: 패각 분말(패각(새꼬막), 난각, 해조, 산호석 등에서 선발)

- 분해방법: 전기분해법, 연소법 등(전기분해법에 의한 것은 주관기관 제품이며, 연소법은 외부회사의 제품)

- 조사내용: 활성칼슘의 수율, 칼슘함량 분석, 미네랄 및 유해물질 분석, 미생물 발생 억제 간이조사, pH, 부작용 조사, 제조공정도 작성, 제조원가 분석 등

- 순수수 제조: 주관기관이 확보하고 있는 RO Filter기를 가동하여 다른 이온이 함유되지 않은 순수한 물 제조

- 1차 공시물질: 순도 99%이상의 활성칼슘 분말을 1리터의 물에 각각 2g을 넣고 3차례 Filtering한 시료

○ 활성칼슘 세척수 대량생산을 위한 제조 공정도 모니터링

○ 활성칼슘 세척수 2차 개발과 산업화 기술 개발

- 공시재료: 폐각 분말로부터 제조된 순도 99%이상의 활성 산화칼슘 분말과 활성칼슘 용액, 식품첨가물용 최상급 NaOH 등

- 분해방법: 전기분해법, 연소법(전기분해법에 의한 것은 주관기관 제품이며, 연소법은 외부회사의 제품)

- 조사내용: 활성칼슘의 수율, 칼슘함량 분석, pH, 부작용 조사, 제조공정도 작성, 제조원가 분석, 전기력에 의한 칼슘이온 형성 정도 검증, 공시물질의 농약 제거능력, 다른 식품에서의 균 증식 억제효과 확인 등

- 2차 공시물질: 수산기(OH-)의 강화를 위한 NaOH의 첨가량 분석(OH기가 들어있는 각종 식품첨가물용 물질 중에서 가장 안전한 물질을 선발: 최상급 Sigma 제품), 사용가능 여부 법적검토 등

### 3-2-2. 조사 및 분석방법

○ 수율(Yield): 원료 투입량 대비 칼슘의 함량과 불순물을 제외한 활성칼슘(산화칼슘)의 제조량

○ 순도(Purity): 제조된 산화칼슘의 순도(100% 기준), 화학연구원 등 외부기관에서 분석시료의 순도를 측정

○ 전도도(Conductivity,  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ): 단위 면적당 전기가 통할 수 있는 힘을 말하며, 이 수치가 높을수록 칼슘이온의 양이 많은 것으로 측정되며, 조직 내의 칼슘흡수율과 밀접한 관계가 있고, 주관기관 소유의 전도도 측정기로 측정

○ pH: 알칼리도를 나타내는 수치로, 주관기관의 디지털식 pH측정기로 측정 후 필요에 따라 외부기관에서 측정한 수치를 사용

○ 전압: 전기의 압력으로, 주관기관이 보유하고 있는 고전압 발생기를 이용하여, 고전압을 발생시켜 선발된 시료를 전기분해하는 과정을 거친 후 시험시료인 활성칼슘 분말원료와 활성칼슘 세척수를 제조

○ 용해도(mg/Liter) : 순수수 제조기에서 제조된 다른 성분이 일절 함유되지 않은 순수한 물 1Liter에, 선발된 시료가 녹는 정도를 표시(주관기관에서 액상 활성칼슘을 제조해 나가면서 직접 측정)

○ 수산기(OH-)의 작용 검증과 활성칼슘과의 반응여부 확인 후 시험시료로 확정

○ ORP: 액상에서 나타나는 산화환원전위, ORP가 낮을수록 물 Cluster가 작다고 할 수 있음

### 3-2-3. 연구결과 요약(결과 및 고찰)

#### 1) 활성칼슘 함량

##### 1)-1. 폐각원료를 가공 처리한 산화칼슘의 함량분석(1년차)

[표 1: 소성시간과 온도에 따른 폐각유래 활성칼슘의 칼슘함량 분석]

(단위: %)

	6시간	8시간	10시간	12시간
900℃	68	70	75	76
1,100℃	80	83	85	85
1,300℃	82	88	94	95
1,400℃	92	94	98	98
1,450℃	96	98	99이상	99이상
1,500℃	96	98	99이상	99이상

\* 폐각원료인 경우, 1,450℃이상의 온도에서 10시간 이상을 소성하여야만, 본 연구에서 원하고 있는 산화칼슘순도 99% 이상의 소재가 만들어 짐

\* 최종적으로 제조된 활성칼슘에서, 칼슘 함량이 떨어지는 경우는 불순물이 잔류하게 되기에, 상기의 조건을 최적의 조건으로 선택함

\* 소성온도가 높아짐에 따라 활성칼슘의 제조원가가 기하급수적으로 상승하므로, 적절한 조건을 찾아나가는 것이 중요함

##### 1)-2. 폐각원료를 가공 처리한 산화칼슘의 함량분석(2년차)

[표 2: 소성시간과 온도에 따른 폐각유래 활성칼슘의 칼슘함량 분석]

(단위: %)

	6시간	8시간	10시간	12시간
900℃	65	71	78	82
1,100℃	82	84	87	85
1,300℃	85	89	92	90
1,400℃	91	93	96	92
1,450℃	94	97	99.4	99.0
1,500℃	94	97	99.2	98.7

\* 900~1,400℃의 범위에서 12시간을 소성한 경우, 활성칼슘이 얻어지는 것보다 탄화되는 원료의 양이 많아짐을 알 수 있었음

\* 1,450℃와 1,500℃에서도 12시간을 소성하였을 때, 순도가 오히려 떨어지는 것을 알 수 있었고 이는 경제적인 면이나 품질을 고려할 때, 소성온도와 시간을 1,450℃에서 10시간으로 하는 조건으로 Fix

#### 2) 칼슘 종류별 순도 등 항목

##### 2)-1. 소성원료 종류별 칼슘의 순도(1년차)



[표 3: 소성 원료와 소성 온도에 따른 활성칼슘의 순도]

(단위: %)

소성온도	패각	난각	해조	산호석
800℃	68	85	78	82
900℃	75	90	80	85
1,000℃	78	93	87	88
1,100℃	85	—	90	95
1,200℃	90	—	95	96
1,250℃	93	—	96	96
1,300℃	94	—	96	96
1,350℃	96	—	96	96
1,400℃	98	—	96	96
1,450℃	99이상	—	93	92
1,500℃	99이상	—	90	88

\* 각 원료별로 원료 고유의 맛이 남아 있고, 난각의 경우는 계란 고유의 구린내가 나며 1,000℃이상에서 소성하였을 때 녹는 현상이 있고, 해조나 산호의 경우 1,400℃이상에서 오히려 순도가 저하하는 경향을 보임

\* 각 원료의 고유의 맛을 고려하고, 산화칼슘의 순도를 높여서 불순물이 없는 상태의 활성칼슘 용액의 원료를 개발하고자 할 때, 패각원료를 사용하는 것이 가장 적정하다는 실험결과를 도출함

\* 소성시간은 표 1에서 검증된 10시간을 기준으로 설정함

\* 원료별 생산지 및 구매처 (패각: 남해안 여수 앞바다, 국내회사) (난각: 국내산 계란껍질) (해조: 아일랜드 Celtic사의 해조칼슘) (산호석: 뉴질랜드산 산호유래 칼슘)

2)-2. 소성원료 종류별 칼슘의 순도(2년차)

[표 4: 소성 원료와 소성 온도에 따른 활성칼슘의 순도]

(단위: %)

소성온도	패각	난각	해조	산호석
800℃	66	85	78	82
900℃	73	90	80	85
1,000℃	74	93	87	88
1,100℃	87	—	90	95
1,200℃	89	—	93	98
1,250℃	94	—	97	97
1,300℃	95	—	96	97
1,350℃	98	—	95	97
1,400℃	98	—	95	96
1,450℃	99.4	—	93	92
1,500℃	99.2	—	90	88

\* 각 원료별로 원료 고유의 맛이 남아 있고, 난각의 경우는, 식품첨가물의 기준인 CaO 순도 95%이상의 제품은 추출 불가능하였기에, 소재로서의 선택이 불가능

\* 해조칼슘의 경우 1,250℃가 가장 적정온도이고, 산호칼슘의 경우 1,200℃가 가장 적정온도였으나 각각 얻어지는 순도가 패각에는 이르지 못하고, 원재료가 고가이므로 패각보다는 조건이 열악함

\* 각 원료의 고유의 맛을 고려하고, 산화칼슘의 순도를 높여서 불순물이 없는 상태의 활성칼슘 용액의 원료를 개발하고자 할 때, 폐각원료를 사용하고 1,450℃에서 10시간 소성이 가장 효율적이라는 실험결과를 도출

\* 소성시간은 표 2에서 검증된 10시간을 기준으로 설정함

### 2)-3. 순도, 전도도, pH 등

#### 2)-3-1. 전기분해 공정에 투입한 활성칼슘 용액 시료의 항목별 수치(1년차)

[표 5: 각 조건의 활성칼슘의 비교항목 조사]

소성온도	산화칼슘의 순도(%)	전도도 (Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH (1g/Liter수용액)	수율 (%)
800℃	68	520	11.2	60
900℃	75	850	11.4	63
1,000℃	78	1,560	11.8	75
1,100℃	85	2,850	12.1	78
1,200℃	90	4,800	12.3	82
1,250℃	93	5,950	12.4	87
1,300℃	94	6,700	12.5	90
1,350℃	96	7,200	12.5	95
1,400℃	98	7,300	12.6	96
1,450℃	99이상	8,000	12.7	98
1,500℃	99이상	7,800	12.6	97

\* 활성칼슘 분말 1g을 120,000Volt에서 1시간 동안 전기분해하여, 1리터의 순수수에 용해

\* 수율은 원료 투입중량 대비 50%의 가득률을 100%로 보았을 때의 비율

#### 2)-3-2. 전기분해 공정에 투입한 활성칼슘 용액 시료의 항목별 수치(2년차)

[표 6: 각 조건의 활성칼슘의 비교항목 조사]

소성온도	산화칼슘의 순도(%)	전도도 (Conductivity, $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH (1g/Liter수용액)	수율 (%)
1,300℃	94	6,500	12.1	90
1,350℃	96	7,150	12.3	93
1,400℃	98	7,350	12.4	95
1,450℃	99.4	8,200	12.7	97
1,500℃	99.2	7,900	12.7	95

\* 1,300℃이상에서 소성한 폐각원료에 한하여, 120,000Volt로 1시간 전기분해 처리함

\* 표에서 나타내는 바와 같이 1,450℃에서 10시간 소성하여 제조된 활성칼슘의 원료를 물에 용해했을 때의 경우가 가장 바람직한 조건임

2)-4. 칼슘의 용해도

2)-4-1. 용해도 측정(1년차)

[표 7: 선발된 활성칼슘 종류별 원료함량에 따른 용해도]

산화칼슘의 순도(%)	용해도(mg/순수수 1Liter)
95.2(주관기관에서 개발한 활성칼슘)	870
97.5(주관기관에서 개발한 활성칼슘)	950
98.4(주관기관에서 개발한 활성칼슘)	1,020
99.4(주관기관에서 개발한 활성칼슘)	1,200

\* 산화칼슘의 경우, 순도가 95%이상의 제품만이 식품첨가물로 사용이 허용되기에, 95%이상 순도의 활성칼슘만을 측정대상으로 함

2)-4-2. 용해도 측정(2년차)

[표 8: 선발된 칼슘 종류별 원료함량에 따른 용해도]

산화칼슘의 순도(%)	용해도(mg/순수수 1Liter)
92.2(국내산 패각 산화칼슘)	580
96.5(미국산 패각 산화칼슘)	860
98.5(일본 Surfceras사의 패각(가리비)산화칼슘)	920
99.4(주관기관의 활성칼슘, 1,450℃소성)	1,208
99.2(주관기관의 활성칼슘, 1,500℃소성)	1,140

\* 1,450℃에서 10시간 이상을 소성하여 제조된 활성칼슘이 용해도가 가장 높음

\* 이에, 투명한 상태의 활성칼슘 세척수 용액의 제조에는, 1리터의 순수수에 2g의 활성칼슘 분말을 용해하여 3차례 Filtering한 용액으로 확정

2)-5. 타사의 천연 소성칼슘과의 항목 비교실험

2)-5-1. CD/ORP 등 비교

[표 9: 일본제 이온화칼슘 용액과의 비교시험과 활성칼슘 희석액의 pH/CD/ORP 등]

[활성칼슘과의 항목비교]					
1. 실험일자: 2007년 10월 06일~25일		2. 실험장소: 주관기관의 부설연구소			
3. 시료 및 시험방법 : 액상 활성칼슘과 일본산 칼슘용액의 pH/CD/ORP 측정					
시료	항목	pH	CD(전도도)	ORP(m Volt)	비교
일본 디와이에코		12.10	4.52 mS/cm	21	Sample 원액(용액상태)
일본 디와이에코		12.24	5.91 mS/cm	-231	일본제 이온화칼슘분말을 (1g/1L)용해

활성칼슘 용액	12.72	8.23 mS/cm	-503	활성칼슘 Powder(1g/1L)
10배액	11.48	1.11 mS/cm	235	원액을 10배로 희석
50배액	10.85	250 $\mu$ S/cm	692	원액을 50배로 희석
100배액	10.63	148.7 $\mu$ S/cm	940	원액을 100배로 희석
500배액	9.44	17.8 $\mu$ S/cm	1516	원액을 500배로 희석
1000배액	8.46	12.7 $\mu$ S/cm	1740	원액을 1,000배로 희석
정제수	7.02	5.7 $\mu$ S/cm	2330	RO정수기에서 제조한 물

\* 일본산 디와이에코 제품 등은 수치상의 차이 외에도 분말 및 액상의 맛에 관련하여서도 활성칼슘과는 많은 차이가 있음(입 끝에 닿는 맛에서 특 쓰는 맛이 나지 않고 환원정도(액상의 막 형성)도 느낌)

## 2)-5-2. pH/전도도 등 비교

- 실험개요: 주관기관의 부설연구소, 실험일자: 2007. 11. 22.

- 실험방법: 첨가 후 즉시/30분 후 측정

[표 10: 활성칼슘과 일본제 천연 가리비칼슘과 투여량에 따른 pH/전도도 비교실험]

1	정제수	pH	7.12	
		전도도	3.05 $\mu$ S	
			일본 소성칼슘 (CaO 98.5%이상)	활성칼슘 (CaO 99.0%이상)
2	산화칼슘1g/정제수1L	pH	11.61	12.71
		전도도 (ms/cm)	2.65	8.24
3	산화칼슘2g/정제수1L	pH	11.98	12.82
		전도도 (ms/cm)	5.28	9.52
4	산화칼슘3g/정제수1L	pH	12.11	12.83
		전도도 (ms/cm)	7.88	9.78
5	산화칼슘4g/정제수1L	pH	12.15	12.84
		전도도 (ms/cm)	8.76	10.08

[실험 결과]

1. pH: 초기 pH는 큰 차이가 나지 않았으나, 시간경과에 따른 용해도 차이로 인한 pH값의 차이가 확대됨
2. 전도도: 작은 양을 투여할 때는 차이가 많이 나나, 첨가량이 증가할수록 차이가 축소

2)-5-3. 온도에 의한 pH변화

[표 11: 활성칼슘 용액의 온도별 pH변화]

측정방법: 활성칼슘 용액의 온도를 올리면서 pH측정

No	온도(℃)	pH 값
1	20	12.7
2	30	12.5
3	40	12.2
4	50	11.9
5	60	11.7
6	75	11.6

\* 실험결과: 온도가 상승하면 pH값은 하강함

2)-5-4. 활성칼슘과 타사 소성 폐각칼슘의 전도도 비교 실험

- 실험일자 : 2007년 11월 30일
- 실험장소 : 주관기업 부설연구소
- 실험시료
A : 폐각 원료(탄산칼슘) --- 원료로 되는 폐각 탄산칼슘
B : 폐각원료 소성분 산화칼슘(CaO 함량 95%이상)
C : KANTO CHEMICAL CO.,INC. 산화칼슘(CaO 함량 98.5%이상)
D : SAMCHUN 산화칼슘(소성CaO 함량 98.5%이상)
E : 주관기업의 활성칼슘(CaO 함량 99%이상)
- 시료 준비/방법
각 시료(A, B, C, D, E)를 정제수 1리터에 1g씩 희석하여 전도도를 측정

[표 12: 실험 결과]

	A	B	C	D	E
0.1%(1g/1L)	27.8 $\mu$ s/cm	1.27 $\mu$ s/cm	1.83 ms/cm	2.68 ms/cm	8.22 ms/cm
0.2%(2g/1L)	41.8 $\mu$ s/cm	2.63 ms/cm	3.83 ms/cm	5.66 ms/cm	9.56 ms/cm
0.3%(3g/1L)	46.1 $\mu$ s/cm	4.02 ms/cm	5.14 ms/cm	7.77 ms/cm	9.88 ms/cm
0.4%(4g/1L)	49.2 $\mu$ s/cm	5.19 ms/cm	7.02 ms/cm	8.85 ms/cm	10.08 ms/cm
0.5%(5g/1L)	53.1 $\mu$ s/cm	6.39 ms/cm	8.30 ms/cm	9.15 ms/cm	10.12 ms/cm

\* 활성칼슘 용액의 전도도가 타 제품보다 월등히 전도도가 높음

3) 활성칼슘 용액 이외의 공시시료 개발

3)-1. 2차 공시시료 개발 및 제공(시료 4종)(시험일자 : 2007년 8월~12월, 4회 실험)

시료명	함유성분 및 함유량
고농도 활성칼슘(A1)	고농도 활성칼슘 세척수(10g/1Liter)
일반농도 활성칼슘(A2)	일반농도 활성칼슘 세척수(2g/1Liter)
활성칼슘+NaOH(B)	개발 활성칼슘 세척수(1g 활성칼슘 +1g NaOH)/1Liter
미산성액(C)	- 일본에서 최근에 개발되어, 일본에서 균 증식억제를 위하여 널리 사용되어지는 미산성 전해수(염소이용)기계로 만든 시료(제조한 후 1일 이내 사용권장: 실험 1시간 전 제조) - 본 시료는 1차/2차 실험에서만 시료로 사용함

- 각 시험 공허, 처리 농산물을 1분간 침지 처리
- 상온에서의 예비시험 후 효과가 있는 처리방법만 선택하여 재 실험
- 전 시료가 인체에 무해하고 식품 혹은 식품첨가물로 등재된 것임
- A1: 원액/10배액의 2군으로 처리
- A2: 원액 1군 처리
- B: 원액 1군 처리(활성칼슘 원액에 NaOH 0.1%희석액): pH 13.10, 전도도 9.56 sm/cm
- C: 원액 1군 처리

3)-2. 예비시험 결과: B>A1>A2>C의 순으로 과채류의 세척수로 효과적이거나, A1의 경우 대상 작물의 표피에 흰색 반흔이 많이 잔류하여, 적용하기에 부적절하여 B액을 3차 공시시료로 선택함

3)-3. 3차 공시시료 제공(시료 3종)

- 시험일자: 2007년 12월~2008년 4월, 4회 실험

[표 13: 공시시료의 종류 및 특징]

시료명	특징
오존수	- 경공업용 기계사용 - 제조한 후 1시간 이내 사용요망: 실험 시 동일방법 사용
자화수	- 자화육각수 제조기 - 제조한 후 12시간 이내 사용요망: 실험 1시간 전 제조하여 사용
활성칼슘 세척수	- 주관기관에서 직접 제조(NaOH는 Sigma의 식품용 분말로 구입) - 혼합비율: (1g 액티칼 + 1g NaOH)/정제수 1Liter - 특별한 보관방법이나 시간제약 등이 없이 자유롭게 사용 가능

3)-4. 시험결과: 주관기관의 시험성적서와 협동기관의 1년차와 2년차의 시험성적서로 평가

## 제 3절 기능성 세척수의 효과구명 및 검증

### 3-3-1. 기능성 세척수의 효과구명 및 검증(감귤)

#### 1) 재료 및 방법

- 공시재료 : 노지감귤
- 수확시기 및 생산지: 감귤: 2006년 12월 7일(제주도 남원)
- 처리 방법
  - 무처리(Control)
  - 수도물 세척(tap water)
  - 1/2 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
  - 1 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
- 저장온도 : 저온 (3-4°C)
- 저장기간 : 저온에서 60일간 저장하여 품질을 조사.
- 조사항목: 생체중 감소, 경도, 당도, pH, 부패율, 상품성 조사, 호흡률.

#### 2) 조사 및 분석 방법

○ 감모율 : 저장 전 과실의 중량을 기준으로 저장 후 감소된 무게를 백분율(%)로 환산하여 표시하였다.

○ 경도(Firmness) : 과실경도계(Atago 5kg, Japan)를 사용하여 과실의 최대 크기에 이르는 중앙부위를, 과피를 관통할 때 측정되는 최대값을 택하였으며 이 때 diameter가 0.8mm인 원형의 관통침(plunger)을 사용하였다.

○ 가용고형물 : 감귤의 과육을 blender로 파쇄한 다음 얻은 상등액을 당도계(Hand Refractometer, Attago, Japan)를 이용하여 측정하였으며 당도의 표시는 °Brix로 나타내었다.

○ 색도 : 과피의 색도 측정은 Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)을 사용하였으며 과실의 중앙부의 과피를 측정하여 L, a값을 표시하였다.

○ pH 측정 : 시료의 pH 측정은 10g의 과육에 증류수 10mL을 첨가하여 blender로 파쇄한 후 고형물을 pH meter로 3회 반복 측정하였다.

○ 호흡률 : 각 처리별로 3개체를 선별하여 7L 부피의 아크릴 용기에 옮겨 24시간 동안 밀폐하였다. 이때 생성된 이산화탄소를 용기의 상단으로부터 1mL 취하여 gas chromatography(TCD SHIMADZU model 8APF)를 이용하여 분석하였다.

○ 품질평가 : 5명의 panelist가 일정한 시간 간격으로 5단계로 나누어 다음과 같이 상품성을 평가하였다 (등급: 1=very poor, 2=poor, 3=moderate, 4=good, 5=very good).

○ 형광물질을 이용한 칼슘 추적 : 칼슘의 흡수 경로를 추적하기 위하여 apoplastic 형광 염료(1%w/w, USA)에 감귤을 5분 동안 침지 처리한 후 1시간, 5시간 후에 과실을 절단하여 UVP(Bioimaging, Subr Green)으로 영상을 촬영하였다.

○ 잔류농약분석 : 감귤을 각각 4 등분하여 활성칼슘 세척수 1 strength Ca solution에 5분간 침지 처리한 다음 다성분 동시분석법(경기도농업기술원, GC/ ECD 44성분, GC/ NPD 29성분, HPLC/ UVD 7성분, HPLC/ FLD 4성분)으로 Alachlor의 83성분을 분석하였다.

### 3) 연구결과 요약(결과 및 고찰)

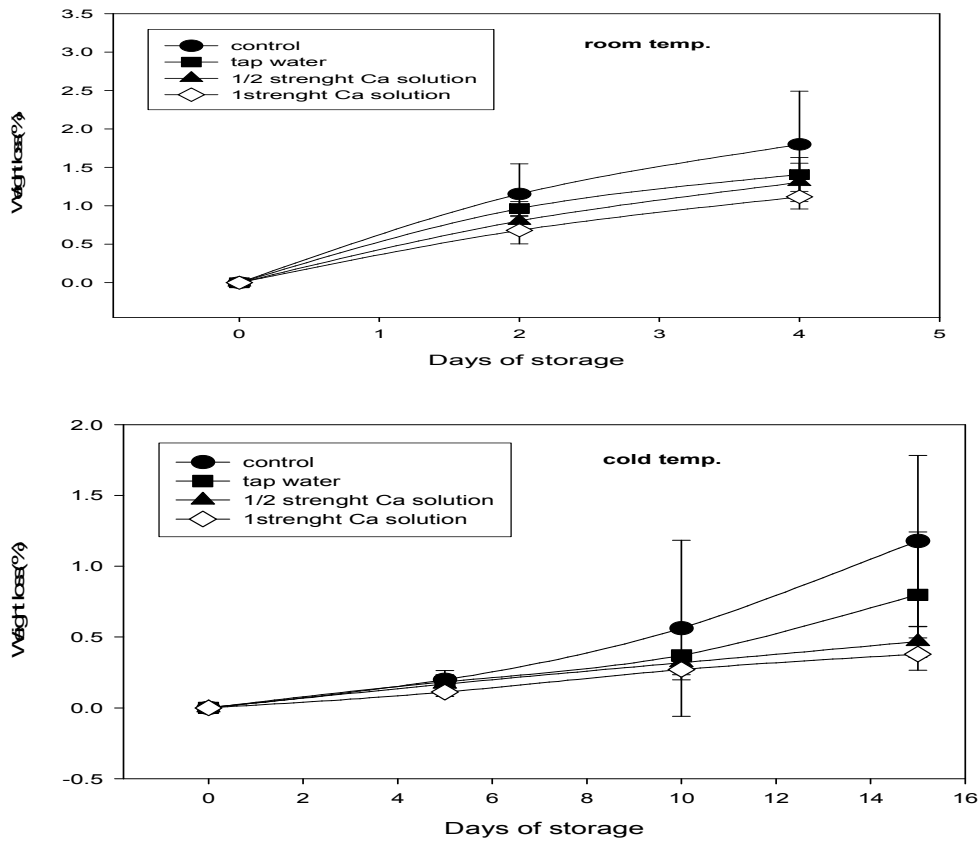


그림 1. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤의 저장 기간 동안 감모율의 변화



○ 활성칼슘 세척수에 의한 감귤의 저장 중 감모율에 미치는 효과를 조사한 결과 (그림 1), 상온 및 저온 저장 조건 중 대조구(control)에서 가장 크게 감소한 반면 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리에서 적게 감소하였다.

○ 감귤의 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 경도 유지효과를 조사하였다(그림 2). 활성칼슘 세척수를 처리한 경우 상온에서는 대조구보다는 1 strength Ca solution 처리한 것이 효과가 좋았다. 저온저장에서도 마찬가지로 1 strength Ca solution 처리와 1/2 strength Ca solution 처리의 경우 경도 감소율이 낮았다. 먼저 경도의 측정결과를 보면 과피를 벗긴 상태의 과육을 측정한 결과, 평균적으로 초기값이 0.90~0.95kg이었던 것이 상온처리 중 저장 3일 후 대체적으로 0.75~0.85kg으로 감소되었다. 반면 저온저장의 경우 초기값이 저장 3일 후 평균적으로 0.80~0.90kg으로 높은 경도값을 유지하였다.

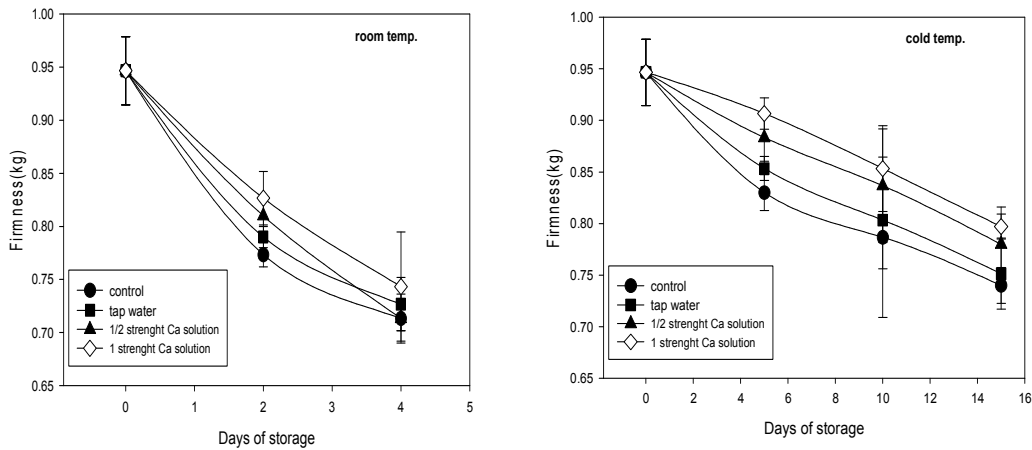


그림 2. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤의 저장동안 경도의 변화

○ 감귤의 저장 중 과육 pH값과 SSC(가용성고형물)값은 저장 중 증가하는 경향을 보이는데, 1 strength Ca solution 처리로 이들 값의 변화가 뚜렷하게 지연되는 것으로 나타나 상품성 유지에 가장 효과적인 처리로 판단되었다 (그림 3과 4).

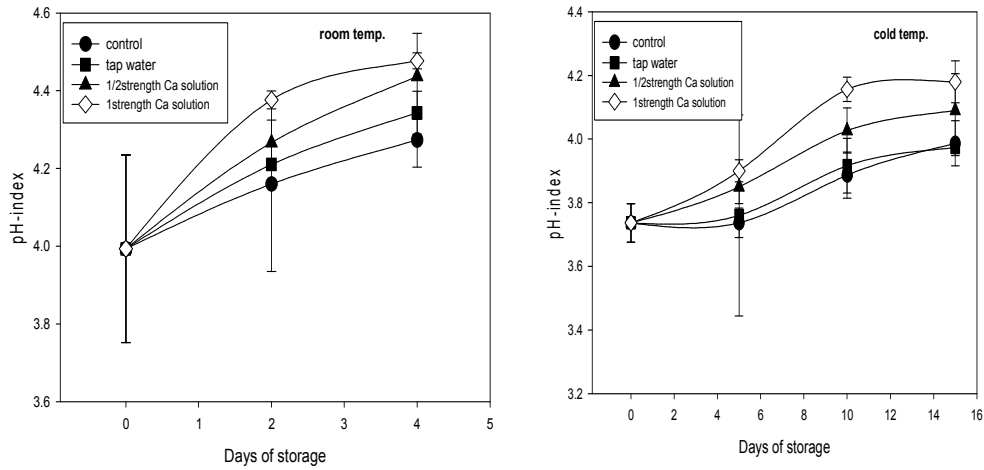


그림 3. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤의 저장동안 pH의 변화

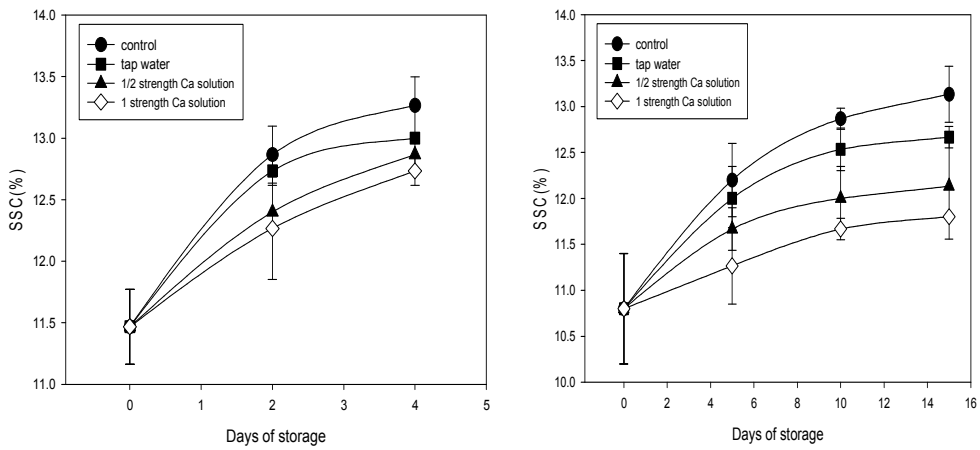


그림 4. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤의 저장동안 가용성고형물의 변화

O 감귤의 색도의 측정 결과 과피 L 값은 저장 중 감소하고 과피 a 값은 증가하였는데 초기 값을 지속적으로 유지하는 처리는 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 반면, 활성칼슘 세척수를 처리하지 않았을 경우와 비교할 때 뚜렷한 차이를 보였다(그림 5). 이는 활성칼슘 처리제는 과실 숙성과 노화과정의 지연 정도가 차이가 나는 결과로서 활성칼슘 세척수 처리로 수확 후 품질 유지에 유의한 효과를 나타내었다.

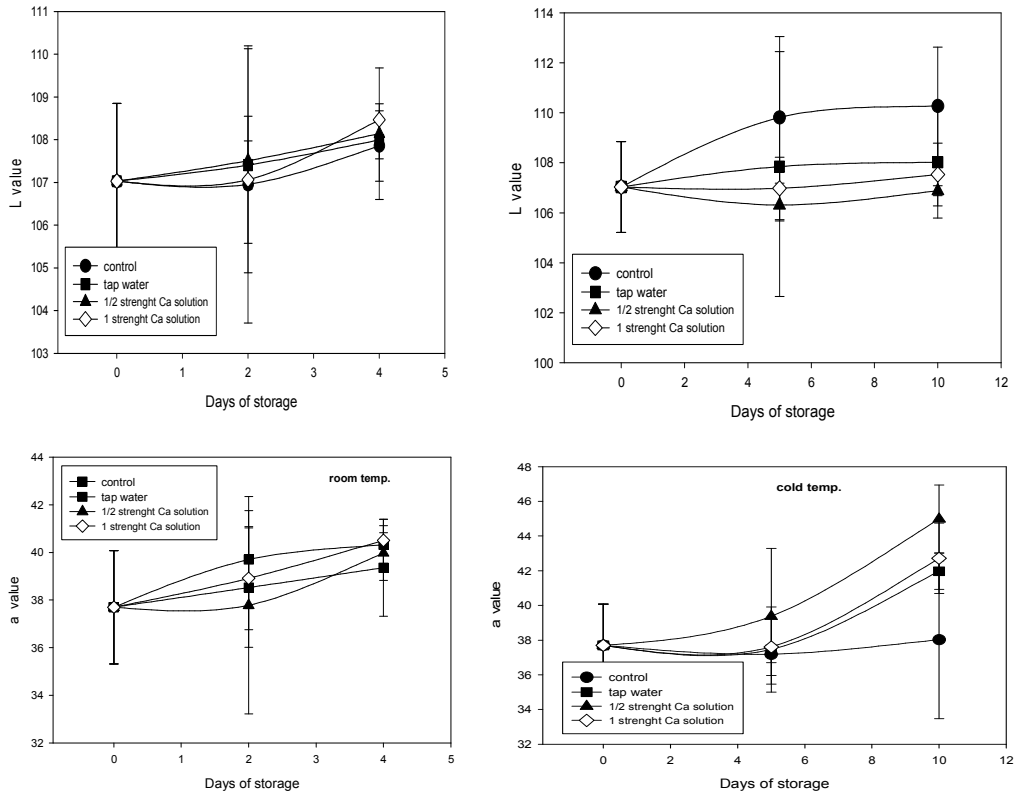


그림 5. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 감귤의 저장동안 과피 L과 a값의 변화

O 이산화탄소 발생량을 기준으로 한 호흡률 조사에서 감귤의 상온 저장 중 호흡량은 저온과 비교할 때 매우 높게 나타났으며, 칼슘세척수를 처리하여 두 가지 저장조건에서 그 효과를 조사한 결과 1 strength Ca solution에서 상대적으로 가장 낮았다(그림 6).

O 또한 활성칼슘 세척수 처리에 의한 감귤의 수확 후 시장성 유지효과는 표 1에 나타난 바와 같이, 저장 13일 후 활성칼슘 세척수에 의한 차이가 뚜렷하게 나타났으며 감귤외관의 변화와 일치하였다(그림 7).

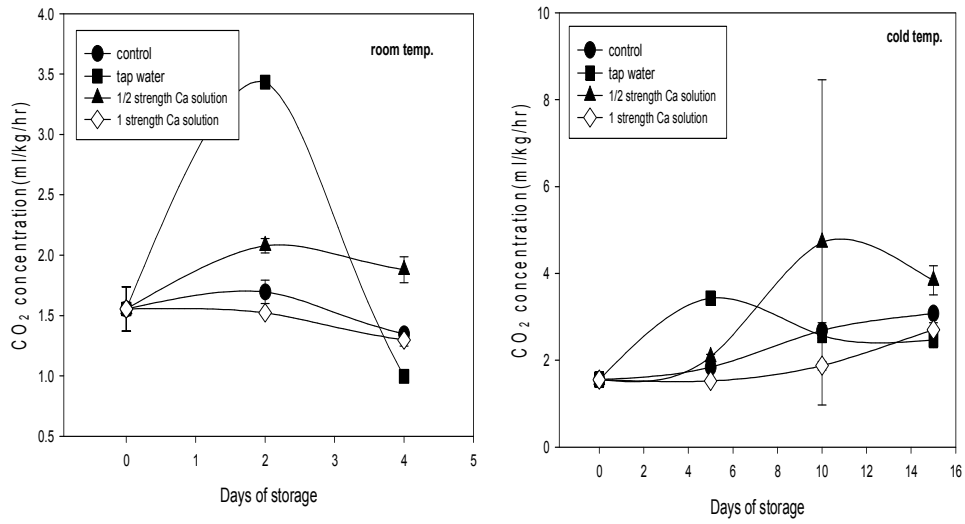


그림 6. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 감귤의 저장 동안 호흡량의 변화

표 1. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 감귤의 저장 동안 상품성의 변화

활성칼슘 세척수 처리	저장일수		
	3	7	13
세척하지 않음	4.7 <sup>z</sup>	3.6	2.7
수돗물 세척(tap water)	4.9	3.8	3.0
1/2 strength Ca solution	4.9	4.2	3.5
1 strength Ca solution	4.9	4.6	4.0

z: 5-상품성이 매우 좋음, 4-좋음, 3-상품성이 유지됨, 2-상품성이 상실함, 1-폐기

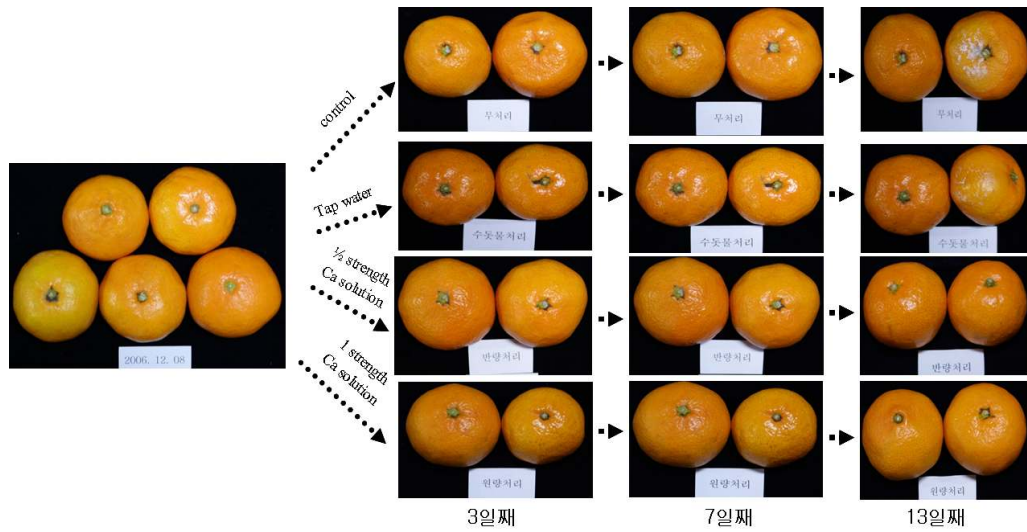
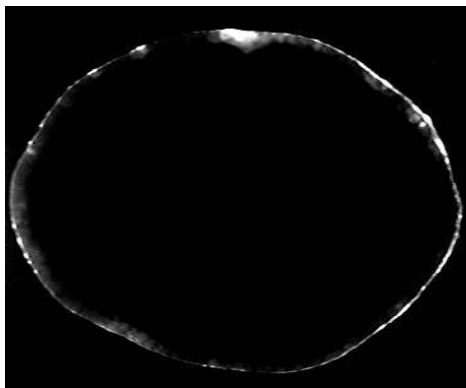
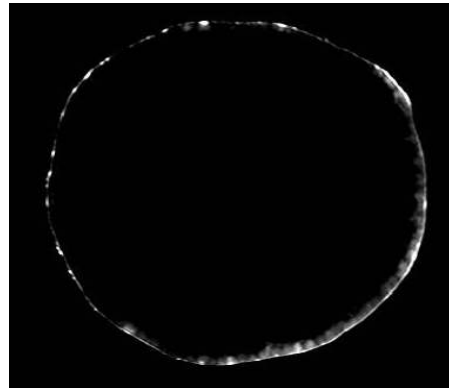


그림 7. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤 외관의 변화



침지 후 1시간 경과



침지 후 5시간 경과

그림 8. 형광물질 처리에 의한 감귤의 과피에서 과육으로의 칼슘 추적

O 형광물질을 침지 처리한 후 칼슘 흡수 추적을 한 결과 (그림 8), 1시간 후에는 소량이 과실 표피에 묻어 있었는데 5시간 후에는 점점 더 과육 쪽으로 흡수되어 그 양이 증가됨을 알 수 있었다.

표 2. 활성칼슘 세척수처리에 의한 감귤의 잔류농약에 미치는 영향

분석 성분 (ppm)	활성칼슘 세척수	무처리	허용기준치
Alachlor	-	-	-
Bifenox	-	-	-
Bifenthrin	0.008	0.017	0.3
Chinomethionat	-	-	-
Chlorfenapyr	-	-	-
Chlorothalonil	-	-	-
Cyfluthrin	-	-	-
Cyhalothrin	-	-	-
Cypermethrin	-	0.003	2.0
Deltamethrin	-	-	-
Dichlofluanid	-	-	-
Dicofol	-	-	-
Difenoconazole	-	-	-
Endosulfan	-	-	-
Esfenvalerate	0.004	0.003	-
Ethoprophos	-	-	-
Fenarimol	-	-	-
Fenpropathrin	-	-	-
Fenvalerate	-	-	-
Flucythrinate	-	-	-
Flufenoxuron	-	-	-
Fluvalinate	-	-	-
Folpet	-	-	-
Iprodione	0.004	0.004	0.5(감)
Isoprothiolane	-	-	-
Metribuzin	-	-	-
Oxadiazon	0.004	0.004	0.05(복숭아)
Oxyflurofen	-	-	-
Penoconazole	-	-	-
Permethrin	-	-	-
Phorate	-	-	-
Phosalone	-	-	-
Procymidon	-	-	-
Propargite	-	-	-
Prothiofos	-	-	-
Pyrazophos	-	-	-
Pyridaben	-	-	-
Tetradifon	-	-	-
Tolclofos-m	-	-	-
Tralomethrin	-	-	-
Triadimefon	-	-	-

Trifluralin	—	—	—
Triflumizole	—	—	—
Vinclozolin	—	—	—
Bitertanol	—	—	—
Buprofezin	—	—	—
Chlorpyrifos	—	—	—
Diazinon	0.007	0.009	0.1
Dimethoate	—	—	—
Edifenphos	—	—	—
EPN	—	—	—
Fenitrothion	—	—	—
Fenobucarb	—	—	—
Fenthion	—	—	—
Flusilazole	—	—	—
Hexaconazole	—	—	—
Iprobenfos	—	—	—
Malathion	—	—	—
Metalaxyl	—	—	—
Methidathion	0.007	0.005	5.0
Parathion	—	—	—
Pendimethalin	—	—	—
Phenthoate	—	—	—
Phosmet	—	—	—
Pirimicarb	—	—	—
Pirimiphos-m	—	—	—
Profenofos	—	—	—
Simazine	—	—	—
Tebuconazole	—	—	—
Torbufos	—	—	—
Thiobencarb	—	—	—
Benomyl	—	—	—
Carbendazim	—	—	—
Diflubenzuron	—	—	—
Dimethomorph	—	—	—
Imidacloprid	—	—	—
Teflubenzuron	0.082	0.157	0.7
Thiophanate-methyl	0.135	0.240	7.0
Carbaryl	—	—	—
Carbofuran	—	—	—
Methiocarb	0.437	0.359	0.5
Methomyl	—	—	—

\*"—": 불검출.

○ 감귤에서 활성칼슘 세척수를 처리한 후 잔류농약 84성분을 조사한 결과 (표 2), 검출된 농약성분은 허용기준치보다 낮아 큰 문제는 없었다. 활성칼슘 세척수처리에 의한 검출된 잔류 농약 제거 능은 Bifenthrin, Cypermethrin, Teflubenzuron, Thiophanate-methyl에는 효과가 있었다.

○ 그러나 Methiocarb는 오히려 함량이 증가되어 농약 성분에 따라 차이가 있었다. 따라서 활성칼슘 세척수 처리에 의한 잔류농약은 84성분 중 10개 성분이 검출되었으나 74성분은 전혀 검출되지 않았으며 잔류 농약이 검출된 10개 성분 중 4개 성분은 제거능이 있어 활성칼슘 세척수 처리에 따른 농약에 대한 안전성을 인정할 수 있을 것으로 생각되었다.



### 3-2. 기능성 세척수의 효과구명 및 검증(딸기)

#### 1) 재료 및 방법

- 공시재료 : 딸기(장희)
- 수확시기 및 생산지: 2006년 11월 21일(경남 진주)
  
- 처리 방법
  - 무처리(Control)
  - 수도물 세척(tap water)
  - 1/2 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
  - 1 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
  
- 저장온도 : 상온 (20-25°C), 저온 (0-1°C)
  
- 저장기간 : 상온에서는 8일간 저장하였고 저온에서는 12일 동안 저장하여 품질을 조사.
  
- 조사항목: 생체중 감소, 경도, 당도, pH, 부패율, 상품성 조사, 호흡률.

#### 2) 조사 및 분석 방법

- 감모율 : 저장 전 과실의 중량을 기준으로 저장 후 감소된 무게를 백분율(%)로 환산하여 표시하였다.
- 경도(Firmness) : 과실경도계(Atago 5kg, Japan)를 사용하여 과실의 최대 크기에 이르는 중앙부위를, 과피를 관통할 때 측정되는 최대값을 택하였으며 이 때 diameter가 0.8mm인 원형의 관통침(plunger)을 사용하였다.
- 가용고형물 : 딸기의 과육을 blender로 파쇄한 다음 얻은 상등액을 당도계(Hand Refractometer, Attago, Japan)를 이용하여 측정하였으며 당도의 표시는 °Brix로 나타내었다.
- 색도 : 과피의 색도 측정은 Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)을 사용하였으며 과실의 중앙부의 과피를 측정하여 L, a값을 표시하였다.
- pH 측정 : 시료의 pH 측정은 10g의 과육에 증류수 10mL을 첨가하여 blender로 파쇄한 후 고형물을 pH meter로 3회 반복 측정하였다.
- 호흡률 : 각 처리별로 3개체를 선별하여 7L 부피의 아크릴 용기에 옮겨 24시간 동안 밀폐하였다. 이때 생성된 이산화탄소를 용기의 상단으로부터 1mL 취하여 gas chromatography(TCD SHIMADZU model 8APF)를 이용하여 분석하였다.
- 품질평가 : 5명의 panelist가 일정한 시간 간격으로 5단계로 나누어 다음과 같이 상품성을 평가하였다 (등급: 1=very poor, 2=poor, 3=moderate, 4=good, 5=very

good).

○ 총균수 조사 : 딸기 무게의 2배량의 멸균 증류수를 첨가 후 2분간 homogenize 시킨 다음 filter한다. filter한 액을 멸균 증류수로 희석하여 총균수 조사용 배지인 plate count agar (PCA, Difco)에 0.1mL을 streak하여 30°C에서 2일간 배양하여 균수를 count하여 균수/g으로 표시하였다.

○ 무기성분 분석 : 적숙기에 수확한 딸기(육보, 고령 쌍립산)를 활성칼슘 세척수 (1 strength Ca solution)를 5분간 dipping 처리한 후 Dry oven 70-80°C에서 7일간 건조한 다음 20mesh 체로 분쇄하여 분석시료로 사용하였다. T-N은 시료 0.5g에 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12mL를 첨가하고 분해 촉진제(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +CuSO<sub>4</sub>) 2알을 넣어 360°C에서 1시간 동안 분해한 후 Kjeltec auto 1035 analyzer(Keltec system)로 측정하였다. K, Ca 및 Mg는 시료 0.5g에 ternary solution(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HClO<sub>4</sub>=10:1:4 volume 비)을 10mL 넣고 220°C에서 1시간 동안 분해한 후, 원자흡광분광광도계 (AA-6710)로 분석하였다. P는 Vanadate 법으로 비색계(UV/Vis recording spectrophotometer)를 사용하여 470nm에서 정량하여 측정하였다.

○ 잔류농약분석 : 딸기를 4 등분하여 활성칼슘 세척수 1 strength Ca solution에 5분간 침지 처리한 다음 다성분 동시분석법(경기도농업기술원, GC/ ECD 44성분, GC/ NPD 29성분, HPLC/ UVD 7성분, HPLC/ FLD 4성분)으로 Alachlor외 83성분을 분석하였다.

O 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기 “장희”의 무게 감량의 변화를 조사한 결과(그림 9), 상온 및 저온 저장조건 중 세척하지 않은 대조구에서 가장 크게 감소한 반면 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리에서 적게 감소하였다. 상온과 저온저장을 관찰하여 보면 대조구의 경우 저온저장의 생체중량의 감소가 크게 나타났다. 하지만 일반적으로 활성칼슘 세척수 조건인 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution에서는 큰 차이가 나타나지 않았다.

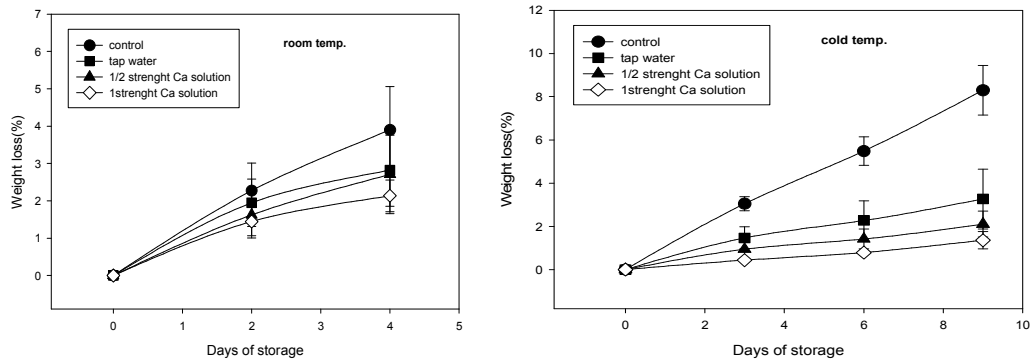


그림 9. 활성칼슘 세척수처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 무게감량의 변화

○ 딸기의 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 상품성의 제고 효과를 구명하기 위하여 경도, 과육 pH 그리고 가용성고형물을 분석하였다. 또한 활성칼슘 세척수에 처리한 경우 상온저장에서 세척하지 않은 대조구에서보다는 1 strength Ca solution 처리한 것이 효과가 좋았다 (그림 10).

○ 저온저장의 경우 경도 초기값이 저장 3일후 평균적으로 0.85~0.92 kg을 나타내고 있어 저장 초기값과 비슷한 값을 유지하였는데 처리 중 1 strength Ca solution 처리와 1/2 strength Ca solution 처리의 경우 경도유지 효과가 좋게 나타났다 (그림 10).

○ 딸기의 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 과육 pH, 가용성고형물, 과피 L과 a값을 분석한 결과, 과육 pH값과 가용성고형물은 저장 중 증가하는 경향을 보이는데, 1 strength Ca solution 처리로 이들 값이 뚜렷하게 지연되는 것으로 나타나 상품성 유지에 가장 효과적인 처리로 판단되었다(그림 11, 12, 13).

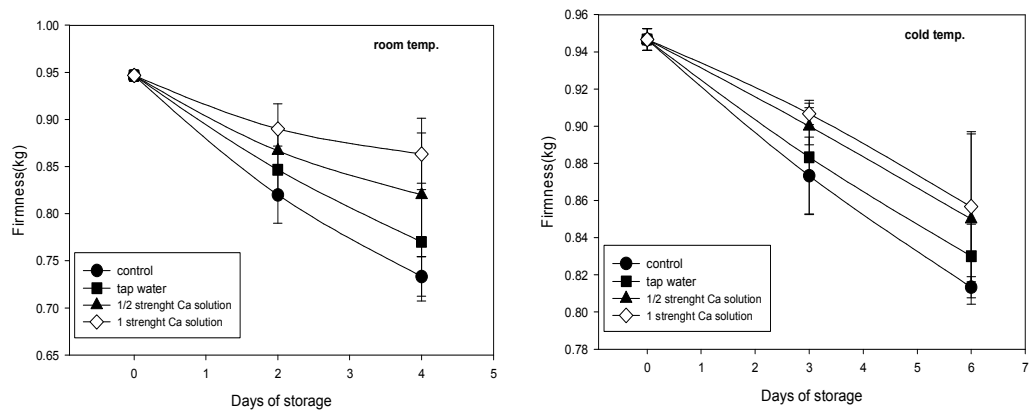


그림 10. 활성칼슘 세척수처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 과실경도의 변화

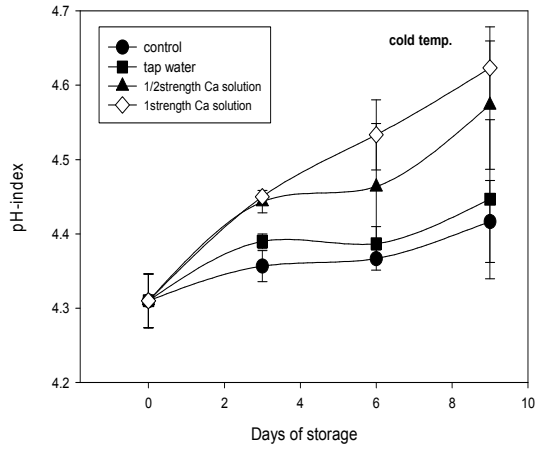
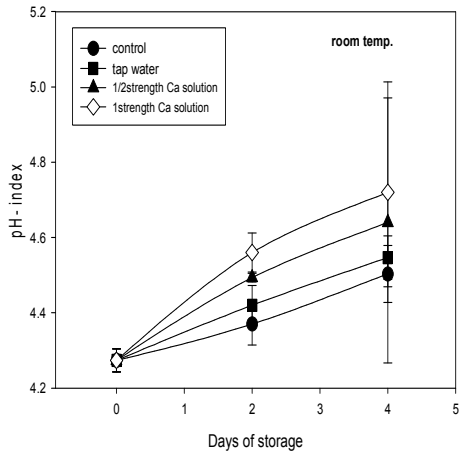


그림 11. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 과육 pH의 변화

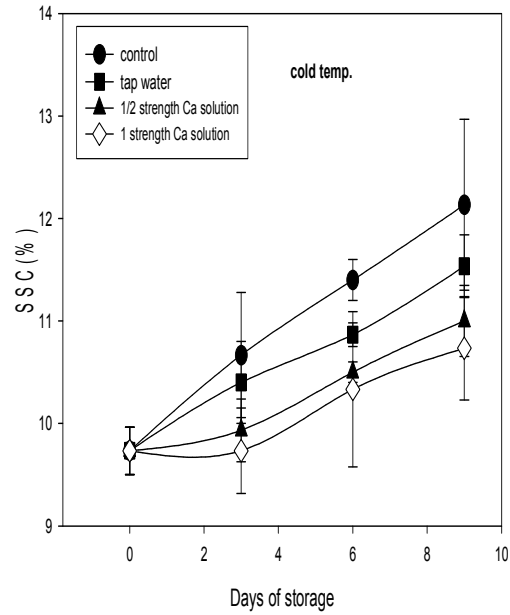
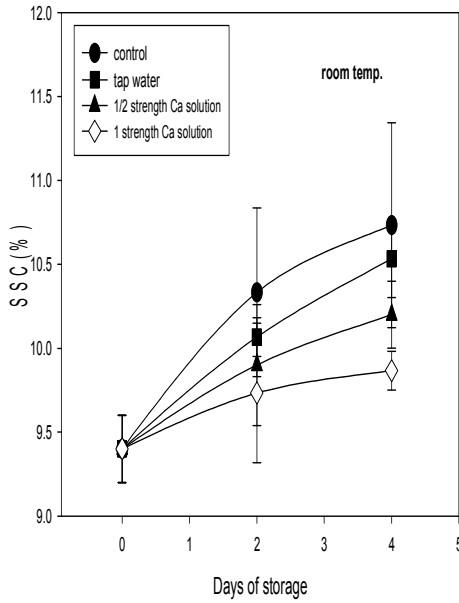


그림 12. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 가용성고형물의 변화

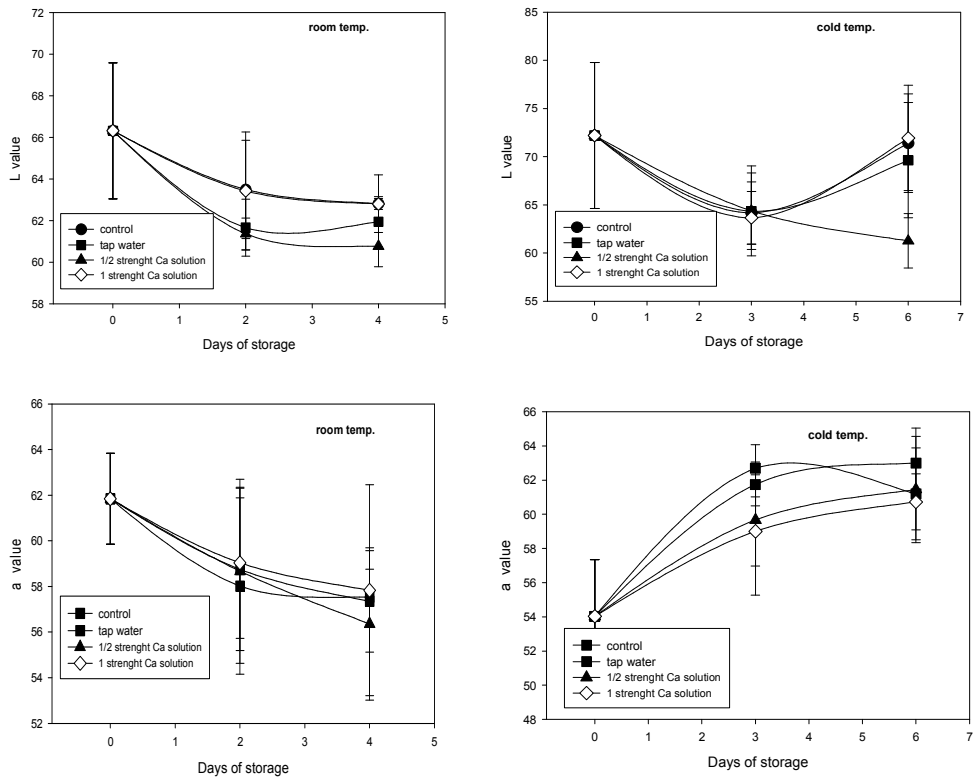


그림 13. 활성칼슘 세척수처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 과피 L과 a값의 변화

“장희” 딸기의 호흡량의 변화와 수확 후 상품성의 변화를 조사한 결과는 그림 14와 표 3에 나타내었다. 딸기의 저온 저장 중 활성칼슘 세척수를 처리한 결과가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 또한 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기의 수확 후 시장성 유지효과는 표 3에 나타난 바와 같이, 저장 13일 후 활성칼슘 세척수에 의한 차이가 뚜렷하게 나타났으며 감귤외관의 변화와 일치하였다 (그림 15).

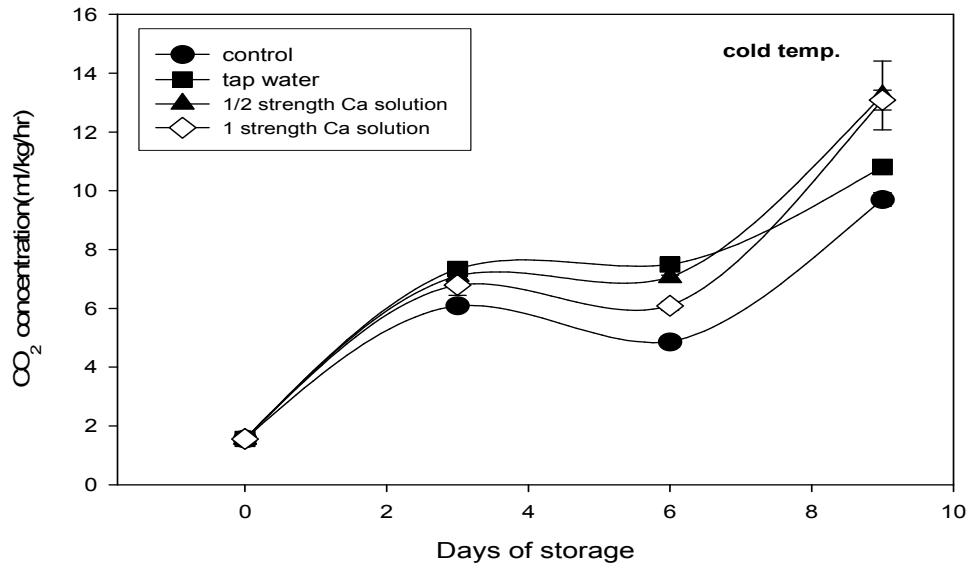


그림 14. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기 “장희”의 저장기간 동안 호흡량의 변화

표 3. 활성칼슘 세척수처리에 의한 “장희” 딸기의 저온 저장 중 상품성 변화

활성칼슘 세척수처리	저장일수		
	3	7	13
세척하지 않음	4.8 <sup>z</sup>	3.2	1.8
수돗물 세척(tap water)	4.9	3.5	2.6
1/2 strength Ca solution	4.9	4.2	3.0
1 strength Ca solution	4.9	4.3	3.3

z: 5-상품성이 매우 좋음, 4-좋음, 3-상품성이 유지됨, 2-상품성이 상실함, 1-폐기

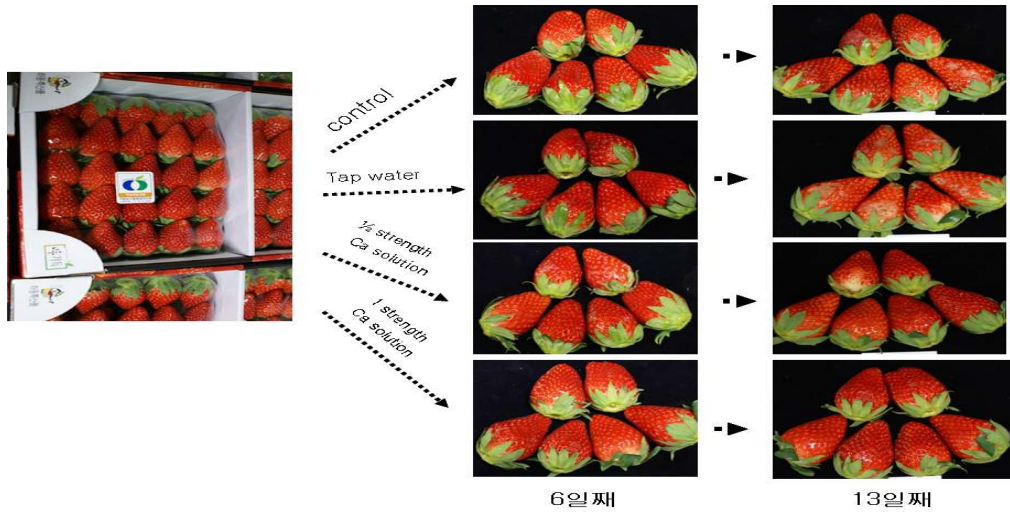


그림 15. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 딸기 “장희”의 과실의 외관 변화

○ 활성칼슘 세척수 처리에 의한 “장희”의 저장 13일 후 총 균수를 조사한 결과 (표 4), 상온 수돗물 처리 시 총 균수가 가장 많이 조사되었고 그 다음 상온에서 세척하지 않은 무처리에서 높았다.

○ 저온에서는 상온에서보다 비교적 총균수가 낮게 나타났으나 활성칼슘 세척수에 의한 처리 간 유의성은 없었다.

표 4. 활성칼슘 세척수처리에 의한 딸기 “장희”의 저장 13일 후 총 균수의 변화

활성칼슘 세척수처리		총 균 수
저장 전		$9.4 \times 10^4 / g$
상온	무 처리	$4.3 \times 10^6 / g$
	수 도 물	$9.3 \times 10^6 / g$
	반 량	$2.1 \times 10^6 / g$
	원 량	$2.0 \times 10^6 / g$
저온	무 처리	$1.3 \times 10^6 / g$
	수 도 물	$2.5 \times 10^6 / g$
	반 량	$1.2 \times 10^6 / g$
	원 량	$1.5 \times 10^6 / g$

표 5. 활성칼슘 세척수처리에 의한 딸기의 잔류농약에 미치는 영향

분석 성분 (ppm)	활성칼슘 세척수	무처리	허용기준치
Alachlor	—	—	—
Bifenox	—	—	—
Bifenthrin	—	—	—
Chinomethionat	—	—	—
Chlorfenapyr	—	—	—
Chlorothalonil	—	—	—
Cyfluthrin	—	—	—
Cyhalothrin	—	—	—
Cypermethrin	—	—	—
Deltamethrin	0.015	0.013	0.05
Dichlofluanid	—	—	—
Dicofol	—	—	—
Difenoconazole	0.004	0.003	0.5
Endosulfan	—	—	—
Esfenvalerate	—	—	—
Ethoprophos	—	—	—
Fenarimol	—	—	—
Fenpropathrin	—	—	—
Fenvalerate	—	—	—
Flucythrinate	—	—	—
Flufenoxuron	—	—	—
Fluvalinate	—	—	—
Folpet	—	—	—
Iprodione	—	—	—
Isoprothiolane	—	—	—
Metribuzin	—	—	—
Oxadiazon	—	—	—
Oxyfluorfen	—	—	—
Penoconazole	—	—	—
Permethrin	—	—	—
Phorate	—	—	—
Phosalone	—	—	—
Procymidon	—	—	—
Propargite	—	—	—
Prothiofos	—	—	—
Pyrazophos	—	—	—
Pyridaben	—	—	—
Tetradifon	—	—	—
Tolclofos-m	—	—	—
Tralomethrin	—	—	—
Triadimefon	—	—	—



Trifluralin	—	—	—
Triflumizole	—	—	—
Vinclozolin	—	—	—
Bitertanol	—	—	—
Buprofezin	—	—	—
Chlorpyrifos	—	—	—
Diazinon	0.006	0.004	0.1
Dimethoate	—	—	—
Edifenphos	—	—	—
EPN	—	—	—
Fenitrothion	—	—	—
Fenobucarb	—	—	—
Fenthion	—	—	—
Flusilazole	—	—	—
Hexaconazole	—	—	—
Iprobenfos	—	—	—
Malathion	—	—	—
Metalaxyl	—	—	—
Methidathion	—	—	—
Parathion	—	—	—
Pendimethalin	—	—	—
Phenthoate	—	—	—
Phosmet	—	—	—
Pirimicarb	—	—	—
Pirimiphos-m	—	—	—
Profenofos	—	—	—
Simazine	—	—	—
Tebuconazole	—	—	—
Torbufos	—	—	—
Thiobencarb	—	—	—
Benomyl	—	—	—
Carbendazim	—	—	—
Diflubenzuron	—	—	—
Dimethomorph	—	—	—
Imidacloprid	—	—	—
Teflubenzuron	—	—	—
Thiophanate-methyl	—	—	—
Carbaryl	—	—	—
Carbofuran	—	—	—
Methiocarb	—	—	—
Methomyl	—	—	—

\* “—”: 불검출

O 딸기에서 활성칼슘 세척수를 처리한 후 잔류농약 84성분을 조사한 결과 (표 5), 검출된 농약성분은 3성분(Deltamethrin, Difenoconazole, Daizinon)이었으며 허용기준치보다 낮아 큰 문제는 없었다. 그리고 81개 성분은 검출되지 않았다. 또한 처리 간 큰 차이를 인정할 수 없었으며 농약 제거능은 없었다. 따라서, 활성칼슘 세척수처리에 따른 농약잔류(안전성)에는 큰 문제를 발견하지 못하였다.

### 3-3. 기능성 세척수의 효과구명 및 검증(사과)

#### 1) 재료 및 방법

##### <1차 시험>

- 작물 종류 : 사과(후지)
- 수확시기 : 적숙기에 수확하여 저장된 과실을 2007년 12월 27일 시험 실시
- 처리 방법
  - 무처리(Control)
  - 수도물 세척(tap water)
  - 1/2 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
  - 1 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
- 저장온도 : 상온 (20-25°C), 저온 (0-1°C)
- 저장기간 : 상온에서 40일간 저장 하였고, 저온에서는 60일 동안 저장 하였다.
- 조사항목 : 생체중 감소, 경도, 당도, pH, 색도, 호흡률, 에틸렌, 상품성 조사, 총 균수 등

##### <2차 시험>

- 재료 : 사과(후지)
- 시험과실 : 충북 충주에서 생산된 과실을 2008년 1월 3일 구입 시험실시
- 처리 방법
  - 무처리(Control)
  - 수도물 침지(5분 침지)
  - 개발된 칼슘 세척수 원액(5분 침지)
  - 개발된 칼슘 세척수 반액(5분 침지)
- 저장조건 : 상온 (21.5-23.7°C), 상대습도 (30-40%)
- 저장기간 : 20일간 상온 저장
- 조사항목 : 감량, 경도, 가용성고형물, 산도, Hunter 값, 부패과율, 과피 및 과육의 무기성분 함량, 형광물질을 이용한 칼슘추적, 농약 세척능 등

#### 2) 조사 및 분석 방법

##### <1차 시험>

- 감모율 : 저장 전 과실의 중량을 기준으로 저장 후 감소된 무게를 백분율(%)로 환산하여 표시하였다.
- 경도(Firmness) : 과실경도계(Atago 5kg, Japan)를 사용하여 과실의 최대 크기에 이르는 중앙부위를, 과피를 관통할 때 측정되는 최대값을 택하였으며 이 때 diameter가 0.8mm인 원형의 관통침(plunger)을 사용하였다.

- 가용고형물 : 사과와 과육을 blender로 파쇄한 다음 얻은 상등액을 당도계 (Hand Refractometer, Attago, Japan)를 이용하여 측정하였으며 당도의 표시는 °Brix로 나타내었다.
- 색도 : 과피의 색도 측정은 Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)을 사용하였으며 과실의 중앙부의 과피를 측정하여 L, a값을 표시하였다.
- pH 측정 : 시료의 pH 측정은 10g의 과육에 증류수 10mL을 첨가하여 blender로 파쇄한 후 고형물을 pH meter로 3회 반복 측정하였다.
- 호흡률과 에틸렌 : CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량은 각 처리별로 3개체를 선별하여 7L 부피의 아크릴 용기에 옮겨 24시간 동안 밀폐한 후 가스시료를 3ml씩 취하여 gas chromatography(TCD, Shimadzu Model 8APF)와 gas chromatography(FID, Shimadzu Model 17A)를 이용하여 CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 각각 분석하였다.
- 품질평가 : 5명의 panelist가 일정한 시간 간격으로 5단계로 나누어 다음과 같이 상품성을 평가하였다(등급: 1=very poor, 2=poor, 3=moderate, 4=good, 5=very good).

<2차 시험>

- 감량 : 처리전 과실무게 - 조사시기별 과실무게 g으로 표시
- 경도 : 스탠드형 과실경도계(Wagner FTK 100, USA) 직경 11mm를 사용하여 과실의 최대 크기에 이르는 중앙부위를 2곳 측정.
- 가용성고형물 : 사과와 과육을 blender로 파쇄 한 다음 얻은 상등액을 당도계 (Hand Refractometer, Attago, Japan)를 이용하여 측정하였으며 당도의 표시는 °Brix로 나타내었다.
- 산도 : 사과와 과육을 blender로 파쇄 한 다음 얻은 상등액을 산도측정계 (GMK-845(사과용), Korea)으로 측정하였으며, 단위는 %로 표시하였다.
- Hunter 값 : 과피의 색도 측정은 Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)을 사용하였으며 과실의 중앙부의 과피를 측정하여 L, a, b값을 표시하였다.
- 부패과율 : 총과수 - 부패된 과수를 백분율로 표시
- 과피 및 과육의 무기성분 함량: 적숙기에 수확하여 저장된 사과(후지)를 칼슘 세척수를 5분간 dipping 처리한 후 과피와 과육을 분리하여 Dry oven 70-80°C에서 7일간 건조한 다음 20mesh 체로 분쇄하여 분석시료로 사용하였다. T-N은 시료 0.5g에 conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12mL를 첨가하고 분해 촉진제(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +CuSO<sub>4</sub>) 2알을 넣어 360°C에서 1시간 동안 분해한 후 Kjeltac auto 1035 analyzer(Keltac system)로 측정하였다. K, Ca 및 Mg는 시료 0.5g에 ternary solution(HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : HClO<sub>4</sub> = 10 : 1 : 4, volume 비)을 10mL 넣고 220°C에서 1시간 동안 분해한 후, 원자흡광분광광도계 (AA-6710)로 분석하였다. P는 Vanadate 법으로 비색계(UV/Vis recording

spectrophotometer)를 사용하여 470nm에서 정량하여 측정하였다.

○ 형광물질을 이용한 칼슘 추적 : 칼슘의 흡수 경로를 추적하기 위하여 apoplasic 형광 염료(1%w/w, USA)에 과실을 5분 동안 침지 처리한 후 1시간, 5시간 후에 과실을 절단하여 UVP(Bioimaging, Subr Green)으로 영상을 촬영하였다.

○ 잔류농약분석 : 과실을 칼슘 세척수 원액, 수돗물에 5분간 침지 처리한 다음 완전 건조한 과실을 다성분 동시분석법(경기도농업기술원, GC/ ECD 44성분, GC/ NPD 29성분, HPLC/ UVD 7성분, HPLC/ FLD 4성분)으로 Alachlor의 84성분을 분석하였다.

○ 과피의 SEM 관찰 : 과실을 수돗물, 칼슘세척수 원액을 5분간 침지 처리한 다음 완전히 건조시킨 후 과실의 중앙부분을 SEM(Hitachi, S-3500N)으로 관찰하였다.

### 3) 연구결과 요약(결과 및 고찰)

#### 3)-1. 사과 (1차 시험)

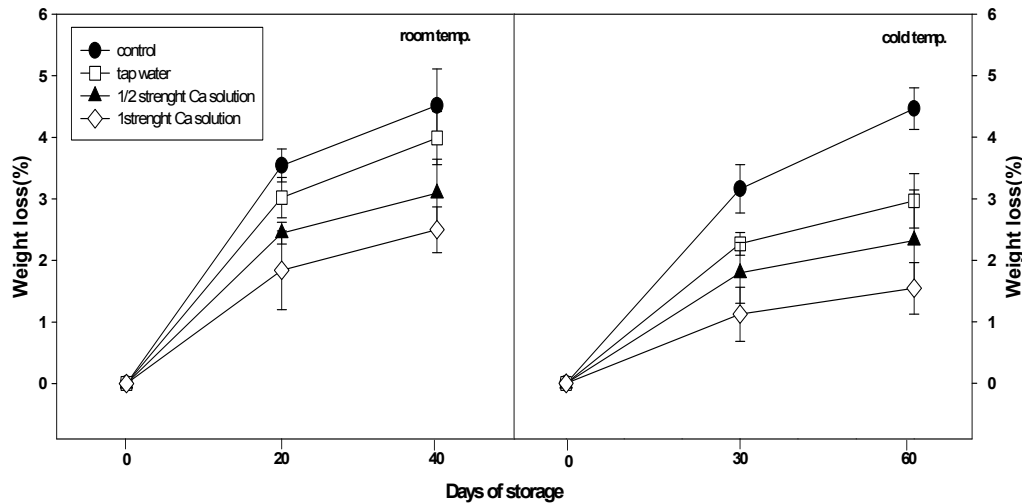


그림 16. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과의 저장 중 생체중의 변화

○ 사과 ‘후지’의 생체중은 상온에서 대조구(control)의 경우 저장 20일후 초기값에 비하여 4~5%정도 감소하였고, tap water 3~4%, 그 다음으로 활성칼슘 세척수 중 1/2 strength Ca solution보다는 1 strength Ca solution의 감소율이 가장 적게 감소하였다. 저온에서도 세척하지 않은 대조구에서 가장 크게 감소한 반면 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리에서 적게 감소하였다.

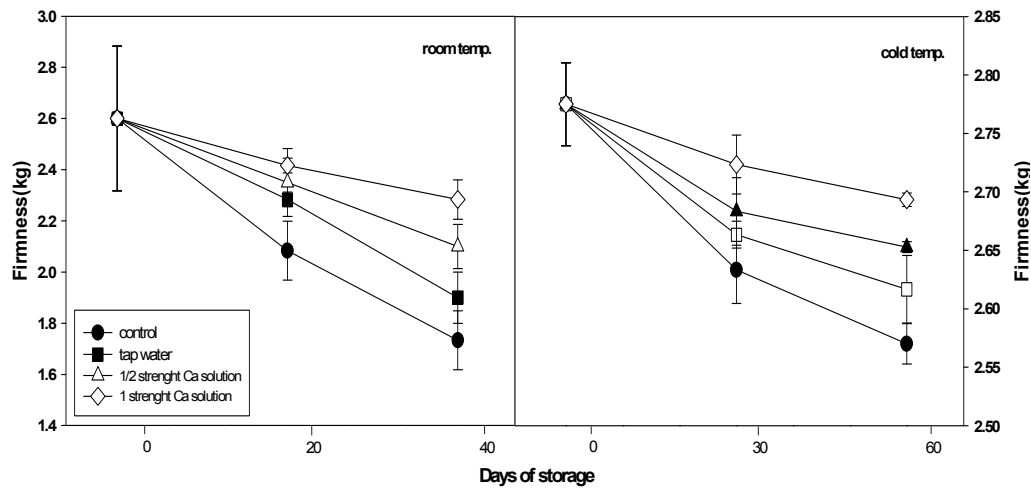


그림 17. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과 저장 중 경도의 변화

O 사과의 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 경도 유지효과를 조사한 결과(그림 17), 활성칼슘 세척수를 처리한 경우 상온에서는 대조구 보다는 1 strength Ca solution 처리한 것이 효과가 좋았으며, 저온저장에서도 마찬가지로 1 strength Ca solution 처리와 1/2 strength Ca solution 처리의 경우 경도 감소율이 낮았다. 먼저 대조구 경도의 측정결과를 보면 초기 값이 2.60kg이었던 것이 상온처리에서 저장 40일 후 대체적으로 1.7kg, 1 strength Ca solution 처리의 경우 2.3kg 정도로 감소되었다. 반면 저온저장 대조구의 경우 초기 값이 2.78kg에서 저장 60일 후 2.57kg로 감소되었고, 1 strength Ca solution 처리는 2.69로 다른 처리구에 비해 높은 경도값을 유지하였다.

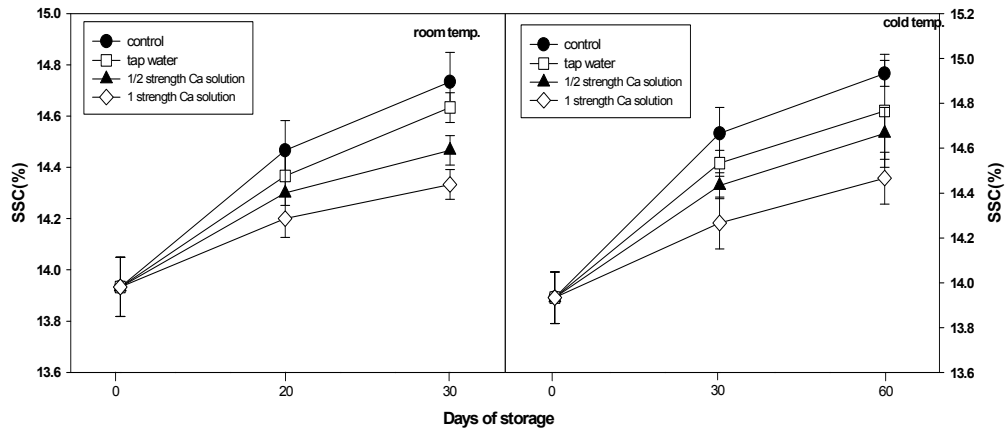


그림 18. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과 저장 중 SSC의 변화

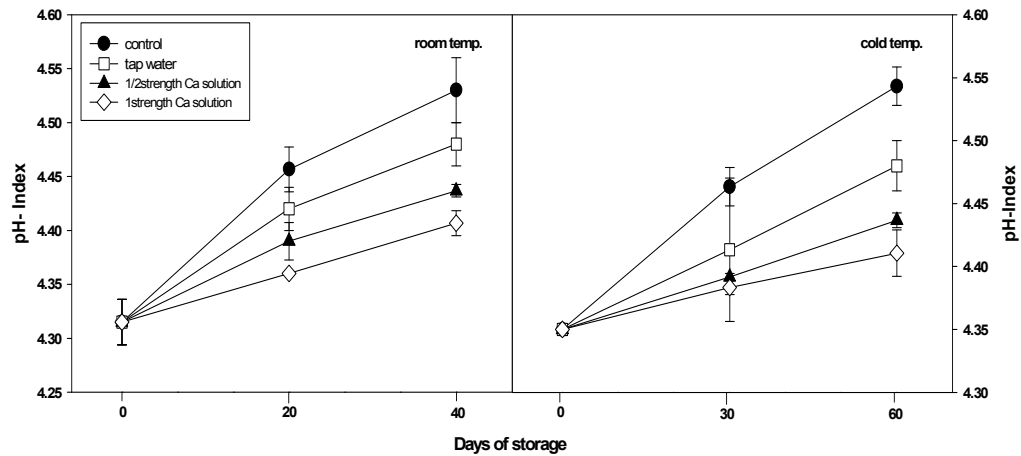


그림 19. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과 저장 중 pH의 변화

O 사과의 SSC(가용성고형물) 함량은 저장 초기에 13.9%로 저장기간이 지날수록 증가하는 경향을 보였으며, 처리구 중에서도 1 strength Ca solution 처리가 SSC함량의 변화가 적었다. pH 값의 경우 저장 중 증가하였으나, 1/2 strength Ca solution 처리와 1 strength Ca solution 처리의 경우 SSC와 pH 값의 변화가 지연되는 것으로 나타나 상품성 유지에 가장 효과적인 처리로 판단되었다 (그림 18, 19).

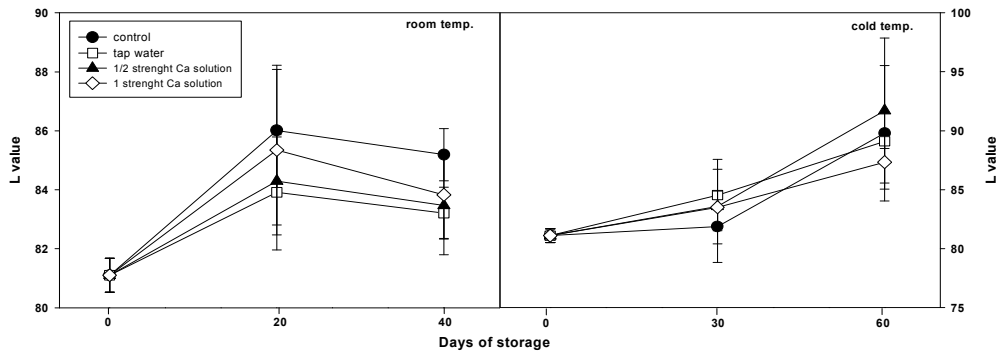


그림 20. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과 저장 중 과피 L값의 변화

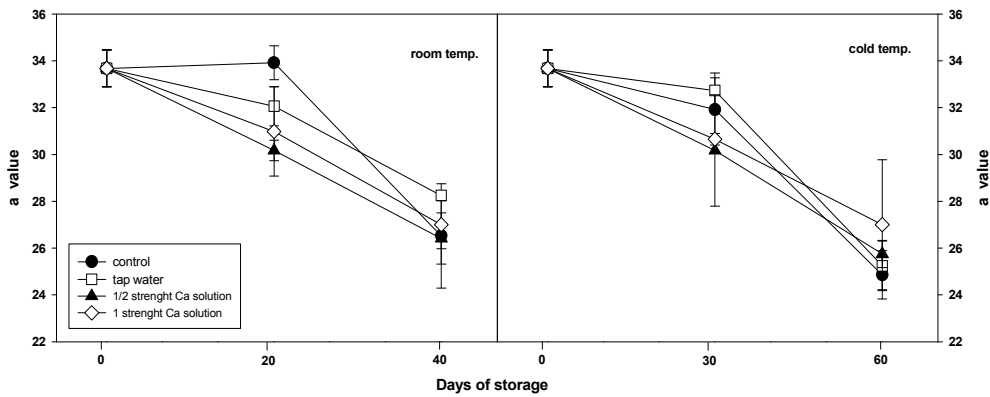


그림 21. 활성칼슘 세척수처리에 의한 사과 저장 중 과피 a값의 변화

O 사과의 색도 측정 결과 과피 L 값은 상온의 경우 저장 20일째 증가하였고, 저장 40일째에서 대조구에 보다 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리구의 과피 L값이 적게 감소하였다. 반면 저온의 경우 저장 30일째 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리구는 증가 증가하는 경향이 보였지만 대조구의 경우 변화량은 적었다. 저장 60일째 tap water, 1 strength Ca solution 처리에 비해 대조구와 1/2 strength Ca solution 처리의 경우 L값이 크게 증가하였다.

O 반면 a값은 대조구와 tap water에 비해 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리가 저장 40일과 60일째 감소하는 경향이 적었으므로 활성칼슘 세척수 처리로 수확 후 품질 유지에 유의한 효과를 나타내었다(그림 20, 21)



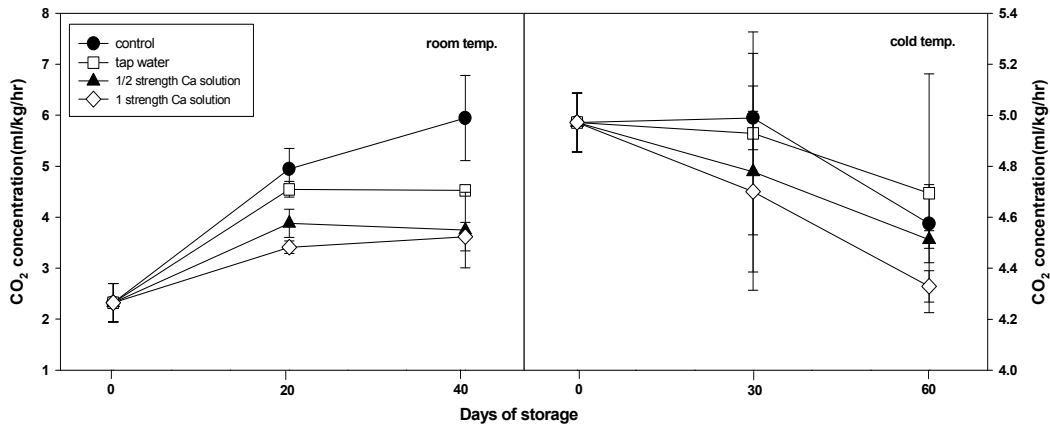


그림 22. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 사과 저장 중 호흡량의 변화

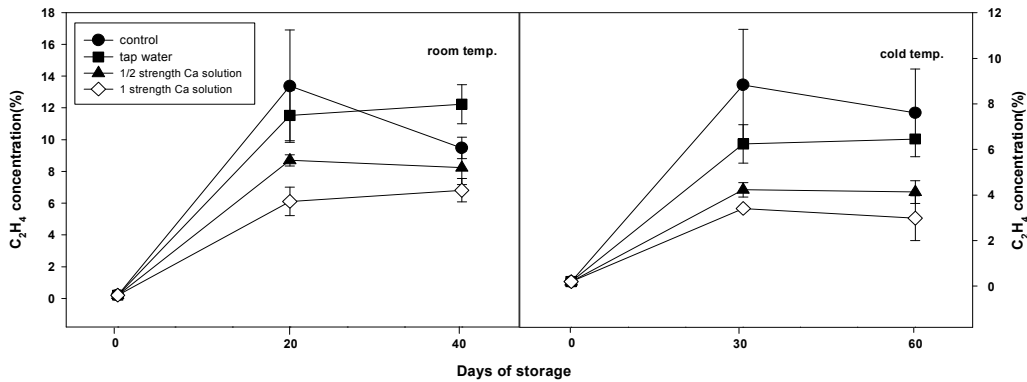


그림 23. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 사과 저장 중 에틸렌의 변화

O 사과의 호흡률은 상온저장 20일째 증가하였고, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution의 감소하는 경향이 나타났다. 저온저장의 경우 저장 초기에 비해 저장 30일째와 60일째 감소하였으며, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리에 의한 호흡률 억제효과가 뚜렷이 나타났다(그림 22).

O 에틸렌은 상온저장 20일째 모든 처리에서 증가하였고, 저장 40일째 감소하는 경향이 나타났다. 반면 저온저장에서는 저장 30일째 모든 처리구에서 증가하였고, 저장 60일째에서는 감소하였다(그림 23).

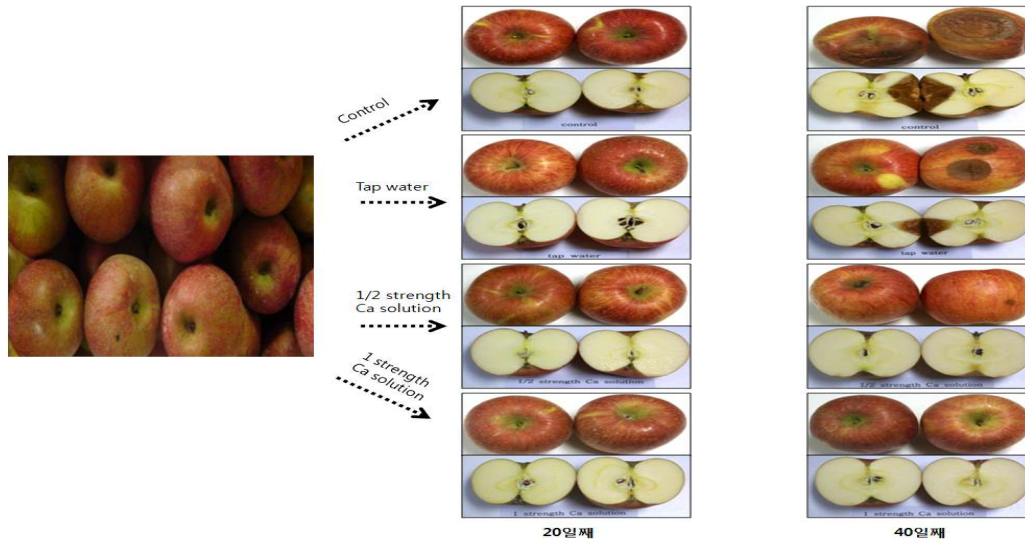


그림 24. 활성칼슘 세척수처리에 의한 상온저장 중 사과 외관의 변화

“후지” 사과의 상온저장 중 외관의 변화를 조사한 결과, 그림 24와 같이 저장 40일째 대조구와 tap water에서 부패한 것이 나타났으며 1/2 strength Ca solution 처리는 작은 갈색반점이 생겼으며, 1 strength Ca solution 처리에서는 부패의 변화가 나타나지 않았다. 사과의 저온저장 중 활성칼슘 세척수를 처리한 결과는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 또한 활성칼슘 세척수에 의한 사과의 상품성 변화를 보면(표 6), 저장 40일째에서 대조구와 tap water는 상품성을 상실하였고, 1/2 strength Ca solution 처리보다 1 strength Ca solution 처리가 가장 뚜렷하게 나타났다.

표 6. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 “후지” 사과의 상온 저장 중 상품성 변화

활성칼슘 세척수 처리	저장일수	
	20	40
세척하지 않음	4.8 <sup>z</sup>	1.7
수돗물 세척(tap water)	4.8	2.5
1/2 strength Ca solution	4.8	3.4
1 strength Ca solution	4.9	4.2

: 5-상품성이 매우 좋음, 4-좋음, 3-상품성이 유지됨, 2-상품성이 상실함, 1-폐기

4) 사과시험(2차 시험)

4-1) 칼슘 세척수 처리에 의한 과실품질 및 부패과율

O 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 따른 과실의 감량을 시기별로 조사한 결과(표 7)를 보면, 처리 20일 후 무처리는 29.7g/과로 가장 많이 감량되었고 수돗물 및 칼슘 세척수 원액과는 큰 차이가 없었으나 칼슘 세척수 반액과는 현저한 차이를 보였다.

표 7. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 감량에 미치는 영향

처 리	과실 무게(g)					
	침지시(A)	5일 후	10일 후	15일 후	20일 후(B)	A-B
수 돛 물	309.4 a	304.1	298.8	294.1	289.4	20.0 ab
칼슘 세척수 원액	313.5 a	305.4	299.1	295.9	288.3	25.2 a
칼슘 세척수 반액	309.2 a	303.3	298.0	297.4	292.7	16.5 b
무 처 리	307.4 a	301.4	295.1	290.1	277.7	29.7 a

\*DMRT, 5%

표 8. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과실 경도에 미치는 영향

처 리	과실 경도(kg)				
	침지 시	5일 후	10일 후	15일 후	20일 후
수 돛 물	2.70	2.78	3.12	2.90	2.90a
칼슘 세척수 원액	2.83	3.01	2.88	2.84	2.84a
칼슘 세척수 반액	2.54	2.87	2.81	2.93	2.93a
무 처 리	2.48	2.78	2.84	2.67	2.69a

\*DMRT, 5%

O 침지 처리 후 과실 경도, 가용성고형물, 산도, 과피색(Hunter L, a, b값)를 조사한 결과(표 8, 표 9, 표 10, 표 11)는 무처리에 비하여 처리 간 큰 차이를 인정할 수 없었다.

표 9. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과실의 가용성고형물에 미치는 영향

처 리	과실의 가용성고형물 (°Bx)			
	침지 시	5일 후	10일 후	15일 후
수 dot 물	14.8	13.6	14.1	13.0a
칼슘 세척수 원액	14.0	14.5	13.9	13.2a
칼슘 세척수 반액	14.2	14.3	13.8	13.9a
무 처 리	14.1	13.3	13.6	13.4a

\*DMRT, 5%

표 10. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과실의 산도에 미치는 영향

처 리	과실의 산도(%)			
	침지 시	5일 후	10일 후	15일 후
수 dot 물	0.25	0.18	0.24	0.23a
칼슘 세척수 원액	0.19	0.21	0.16	0.16a
칼슘 세척수 반액	0.20	0.21	0.21	0.20a
무 처 리	0.20	0.20	0.20	0.25a

\*DMRT, 5%

표 11. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과피색에 미치는 영향

처 리	Hunter 값		
	L	a	b
수 dot 물	44.19a	25.75a	23.37a
칼슘 세척수 원액	41.71a	26.75a	22.26a
칼슘 세척수 반액	42.55a	26.86a	21.22a
무 처 리	41.01a	26.38a	19.01a

\*DMRT, 5%

표 12. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 부패과 발생에 미치는 영향

처 리	부패과 발생율(%)			
	5일 후	10일 후	15일 후	20일 후
수 닷 물	0	3.6	14.3	14.3ab
칼슘 세척수 원액	0	3.6	7.1	7.1b
칼슘 세척수 반액	0	3.6	10.7	14.3ab
무 처 리	7.1	10.7	21.4	21.4a

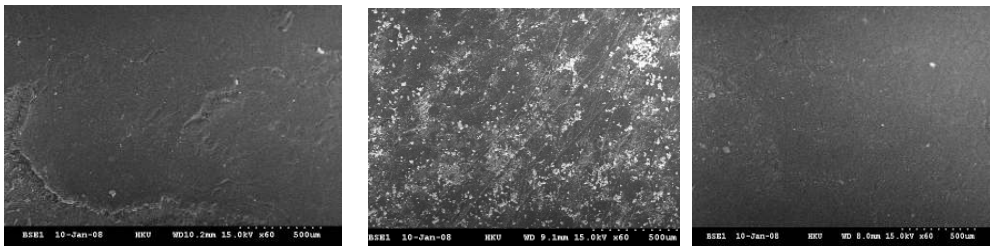
\*DMRT, 5%

- 표 12는 칼슘 세척수를 처리한 후 시기별 부패과 발생율을 조사한 결과로 5일 후 무처리에서는 7.1% 발생하였으나 다른 처리는 전혀 발생되지 않았으며 10일, 15일 후까지는 점차 발생율이 많았다. 그리고 20일 후에는 무처리는 21.4% 발생에 비하여 칼슘 세척수 원액 처리는 7.1%로 현저하게 낮은 발생율을 나타내었다. 이러한 결과는 칼슘이 사과 저장 중 부패과 발생과 관련이 있는 것으로 생각되며, 문 등(1999)은 액상칼슘을 수관살포 한 후 저장한 과실은 부패과 발생이 현저하게 감소되었다는 보고와 일치하였다.

- 이상의 결과를 요약하여 보면 칼슘 세척수 침지 처리에 의한 감량이 적게 되고 부패과 발생율이 감소되는 것으로 미루어 볼 때 칼슘 세척수로의 사과 과실 세척은 별 문제가 없을 것으로 생각되었다.

4-2) 칼슘 세척수 처리에 의한 과피의 관찰

0 세척수를 '후지' 과실표면에 침지 처리한 후 전자현미경으로 관찰한 결과(그림 25)에서와 같이 무처리와 수돗물 처리는 과피 표면에 칼슘이 묻어 있는 것을 발견하지 못하였으나 칼슘 세척수 처리구는 백색의 알갱이들이 골고루 분포되어 있는 것을 발견할 수 있었다. 이와 같은 결과는 칼슘 세척수 처리 후 건조된 상태로 전자현미경을 관찰하였고 칼슘 세척수에 용해되어 있는 칼슘이 산화되어 나타난 결과로 생각되었다.



무처리

칼슘 세척수처리

수돗물처리

그림 25. 칼슘 세척수를 침지 처리한 후 완전 건조시킨 다음 과피에 묻어 있는 칼슘 (품종 : 후지), 배수 : 60배, 전자현미경

#### 4-3) 활성칼슘 세척수 처리에 의한 잔류 농약분석

O 사과 '후지' 품종에서 과실을 칼슘세척수와 수돗물에 침지한 후 84항목의 농약 성분별 검출함량을 분석한 결과(표 13), 무처리에서 Chlorothalonil(살균제) 0.012 mg/kg, Fenvalerate(살충제) 0.057 mg/kg, Diflubenzuron(살충제) 0.111 mg/kg, Methomyl(살충제) 0.026 mg/kg 검출되었으나 수돗물 및 칼슘 세척수 처리는 이들이 검출되지 않았다. 그러나 무처리에서 검출된 농약은 모두 허용기준치 2.0 및 1.0 mg/kg 이하 이었다.

표 13. 칼슘 세척수 처리에 의한 잔류 농약 제거능

분석법	분석 성분		무 처리	수돗물 처리	칼슘 세척수	허용기준치
GC/ ECD 44 성분	Alachlor	제초제	-	-	-	
	Bifenox	제초제	-	-	-	
	Bifenthrin	살충제	-	-	-	
	Chinomethionat	살균제	-	-	-	
	Chlorfenapyr	살충제	-	-	-	
	Chlorothalonil	살균제	0.012	-	-	2.0이하
	Cyfluthrin	살충제	-	-	-	
	Cyhalothrin	살충제	-	-	-	
	Cypermethrin	살충제	-	-	-	
	Deltamethrin	살충제	-	-	-	
	Dichlofluanid	살균제	-	-	-	
	Dicofol	살비제	-	-	-	
	Difenoconazole	살균제	-	-	-	
	Endosulfan	살충제	-	-	-	
	Esfenvalerate	살충제	-	-	-	
	Ethorprophos	살충제	-	-	-	
	Fenarimol	살균제	-	-	-	
	Fenpropathrin	살충제	-	-	-	
	Fenvalerate	살충제	0.057	-	-	2.0이하
	Flucythrinate	살충제	-	-	-	
	Flufenoxuron	살충제	-	-	-	
	Fluvalinate	살충제	-	-	-	
	Folpet	살균제	-	-	-	
	Iprodione	살균제	-	-	-	
	Isoprothiolane	살균제	-	-	-	
	Metribuzin	제초제	-	-	-	
	Oxadiazon	제초제	-	-	-	
	Oxyfluorfen	제초제	-	-	-	
	Penconazole	살균제	-	-	-	
	Permethrin	살충제	-	-	-	
	Phorate	살충제	-	-	-	
	Phosalone	살충제	-	-	-	
	Procymidone	살균제	-	-	-	
	Propargite	살비제	-	-	-	
	Prothiofos	살충제	-	-	-	
	Pyrazophos	살균제	-	-	-	
	Pyridaben	살충제	-	-	-	
	Tetradifon	살비제	-	-	-	
	Tolclofos-m	살균제	-	-	-	
	Tralomethrin	살충제	-	-	-	
	Triadimefon	살균제	-	-	-	
	Triflumizole	살균제	-	-	-	
	Trifluralin	제초제	-	-	-	
	Vinclozolin	살균제	-	-	-	

GC/ NPD 29성분	Bitertanol	살균제	-	-	-	-
	Buprofezin	살충제	-	-	-	-
	Chlorpyrifos	살충제	-	-	-	-
	Chlorpyrifos-m	살충제	-	-	-	-
	Diazinon	살충제	-	-	-	-
	Dimethoate	살충제	-	-	-	-
	Edifenphos	살균제	-	-	-	-
	EPN	살충제	-	-	-	-
	Fenitrothion	살충제	-	-	-	-
	Fenobucarb	살충제	-	-	-	-
	Fenthion	살충제	-	-	-	-
	Flusilazole	살균제	-	-	-	-
	Hexaconazole	살균제	-	-	-	-
	Iprobenfos	살균제	-	-	-	-
	Malathion	살충제	-	-	-	-
	Metalaxyl	살균제	-	-	-	-
	Methidathion	살충제	-	-	-	-
	Myclobutanil	살균제	-	-	-	-
	Parathion	살충제	-	-	-	-
	Pendimethalin	제초제	-	-	-	-
	Phenthoate	살충제	-	-	-	-
	Phosmet	살충제	-	-	-	-
	Pirimicarb	살충제	-	-	-	-
	Pirimiphos-m	살충제	-	-	-	-
	Profenofos	살충제	-	-	-	-
	Simazine	제초제	-	-	-	-
	Tebuconazole	살균제	-	-	-	-
	Terbufos	살충제	-	-	-	-
	Thiobencarb	제초제	-	-	-	-
HPLC/ UVD 7성분	Benomyl	살균제	-	-	-	-
	Carbendazim	살균제	-	-	-	-
	Diflubenzuron	살충제	0.111	-	-	1.0이하
	Dimethomorph	살균제	-	-	-	-
	Imidacloprid	살충제	-	-	-	-
	Teflubenzuron	살충제	-	-	-	-
	Thiophanate-methyl	살균제	-	-	-	-
HPLC/ FLD 4성분	Carbaryl	살충제	-	-	-	-
	Carbofuran	살충제	-	-	-	-
	Methiocarb	살충제	-	-	-	-
	Methomyl	살충제	0.026	-	-	1.0이하

\*품종: 후지



4-4) 칼슘 세척수 처리에 의한 무기성분 함량 및 칼슘 추적

O 칼슘 세척수 침지처리에 의해 칼슘이 얼마나 축적되는지를 구명하기 위하여 처리 5일, 10일 후에 과피 및 과육의 무기성분을 조사한 결과(표 14, 표 15), T-N, P, K, Mg 함량에는 큰 차이가 없었으나, 칼슘 함량은 차이를 인정할 수 있었는데 과피에서는 처리 5일후 무처리 및 수돗물처리에 비하여 칼슘 세척수 원액 및 반액처리가 현저하게 증가되었고 10일 후에도 그 경향은 비슷하였다. 5일 후 과육의 칼슘함량은 그 함량 차이가 미미하였으나 칼슘 세척수 처리가 축적량이 많았다. 10일 후에는 칼슘 세척수 반액처리가 현저하게 높았다.

표 14. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과피의 무기성분 함량에 미치는 영향

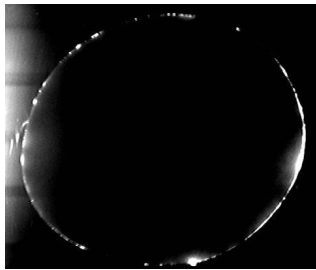
처 리	T-N (%)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
5일 후					
수 돛 물	0.34	571	723	679 c	694
칼슘 세척수 원액	0.36	546	648	930 a	784
칼슘 세척수 반액	0.31	503	614	822 b	664
무 처 리	0.32	569	602	715 c	633
10일 후					
수 돛 물	0.41	547	664	834 b	814
칼슘 세척수 원액	0.40	524	677	929 a	784
칼슘 세척수 반액	0.41	502	677	894 a	814
무 처 리	0.38	565	697	822 b	784

\*DMRT, 5%.

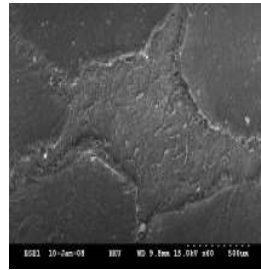
표 15. 수확한 사과 '후지'에서 칼슘 세척수 침지에 의한 과육의 무기성분 함량에 미치는 영향

처 리	T-N (%)	P (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
5일 후					
수 dot 물	0.16	720	752	220 ab	211
칼슘 세척수 원액	0.16	656	631	250 a	211
칼슘 세척수 반액	0.16	724	644	250 a	211
무 처 리	0.16	746	635	214 b	181
10일 후					
수 dot 물	0.14	601	590	221 b	181
칼슘 세척수 원액	0.17	634	636	257 ab	211
칼슘 세척수 반액	0.16	526	598	286 a	241
무 처 리	0.17	672	652	222 b	241

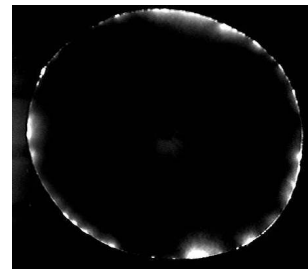
\*DMRT, 5%



침지 후 1시간 경과



사과의 과점



침지 후 5시간 경과

그림 26. 형광물질을 이용한 칼슘 추적 (품종 : 후지)

O 칼슘 세척수 처리에 의하여 어떤 경로 통하여 흡수되는 지를 보기 위하여 형광 물질을 이용하여 침지 1시간, 5시간 후 관찰한 결과(그림 26), 칼슘이 과점 및 어린 조직을 통하여 흡수되고 있는 사실을 발견할 수 있었다.

### 3-4. 기능성 세척수의 효과구명 및 검증(파프리카)

#### 1) 재료 및 방법

- 작물 종류 : 파프리카(스페셜)
- 수확시기 : 적숙기에 수확하여 저장된 과실을 2007년 12월 27일에 시험 실시
- 처리 방법
  - 무처리(Control)
  - 수돗물 세척(tap water)
  - 1/2 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
  - 1 strength Ca solution(개발된 활성칼슘 세척수)
- 저장온도 : 상온 (20-25°C), 저온 (12°C)
- 저장기간 : 상온에서 4주 저온에서는 6주일 동안 저장 하였다.
- 조사항목 : 생체중 감소, 경도, 당도, pH, 색도, 호흡률, 에틸렌, 상품성 조사, 총 균수 등

#### 2) 조사 및 분석 방법

- 감모율 : 저장 전 과실의 중량을 기준으로 저장 후 감소된 무게를 백분율(%)로 환산하여 표시하였다.
- 경도(Firmness) : 과실경도계(Atago 5kg, Japan)를 사용하여 과실의 최대 크기에 이르는 중앙부위를, 과피를 관통할 때 측정되는 최대값을 택하였으며 이 때 diameter가 0.8mm인 원형의 관통침(plunger)을 사용하였다.
- 가용고형물 : 파프리카의 과육을 blender로 파쇄한 다음 얻은 상등액을 당도계(Hand Refractometer, Attago, Japan)를 이용하여 측정하였으며 당도의 표시는 °Brix로 나타내었다.
- 색도 : 과피의 색도 측정은 Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)을 사용하였으며 과실의 중앙부의 과피를 측정하여 L, a값을 표시하였다.
- pH 측정 : 시료의 pH 측정은 10g의 과육에 증류수 10mL을 첨가하여 blender로 파쇄한 후 고형물을 pH meter로 3회 반복 측정하였다.
- 호흡률과 에틸렌 : CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 발생량은 각 처리별로 3개체를 선별하여 7L 부피의 아크릴 용기에 옮겨 24시간 동안 밀폐한 후 가스시료를 3ml씩 취하여 gas chromatography(TCD, Shimadzu Model 8APF)와 gas chromatography(FID, Shimadzu Model 17A)를 이용하여 CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 각각 분석하였다.
- 품질평가 : 5명의 panelist가 일정한 시간 간격으로 5단계로 나누어 다음과 같이 상품성을 평가하였다(등급: 1=very poor, 2=poor, 3=moderate, 4=good, 5=very good).

- 총균수 조사 : 파프리카 무게의 2배량의 멸균 증류수를 첨가 후 2분간 homogenize 시킨 다음 filter한다. filter한 액을 멸균 증류수로 희석하여 총균수 조사용 배지인 plate count agar (PCA, Difco)에 100 $\mu$ l씩 streak하여 33 $^{\circ}$ C에서 1-2일간 배양하여 균수를 count하여 균수/g으로 표시하였다.

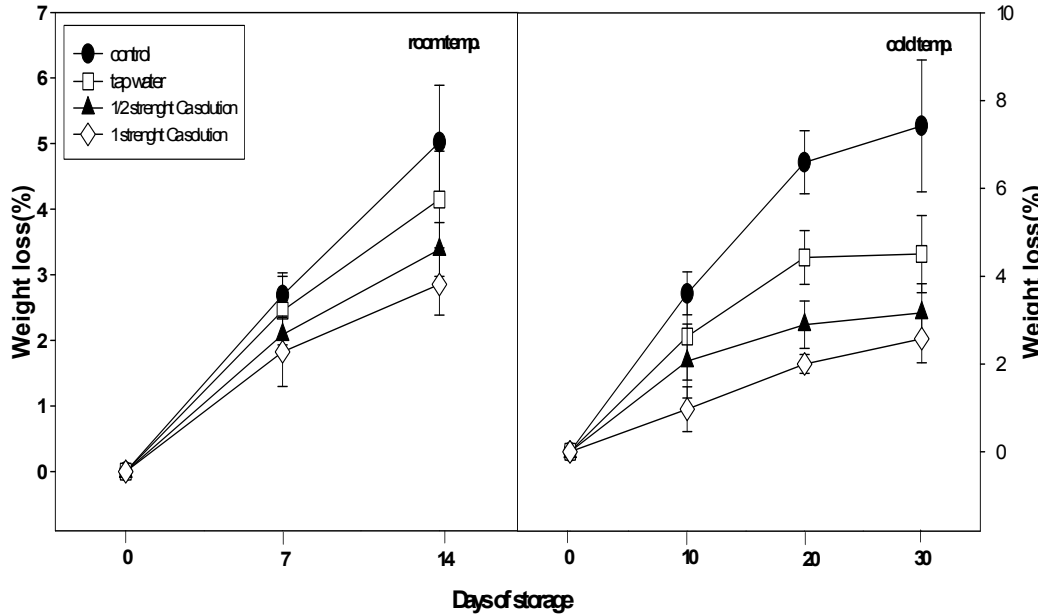


그림 27. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 생체중 변화

○ 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장기간 중 생체중 결과(그림 27), 상온 및 저온 저장에서 세척하지 않은 대조구에서 초기값보다 저장 기간이 지날수록 생체중 감량이 크게 감소한 반면 tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 순으로 적게 감소하였다. 활성칼슘 세척수 조건인 tap water보다 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution에서는 효과적인 것으로 나타났다.

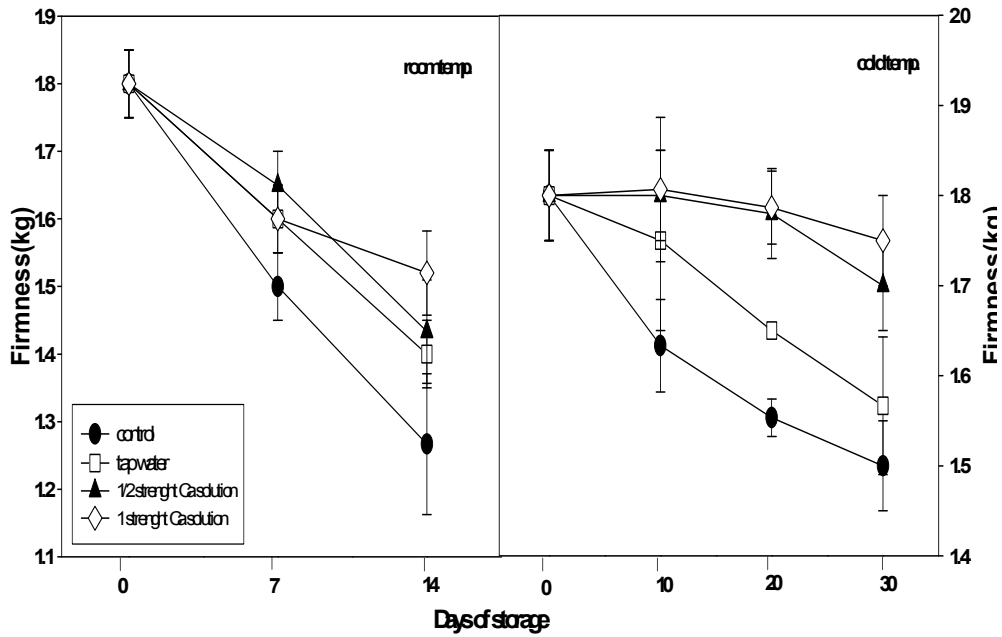


그림 28. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 경도의 변화

○ 파프리카의 경도는 저장기간 중 품질을 나타내는 중요한 특성 중 하나로 생체중 변화와 밀접한 연관성을 가지고 있다. 그림 10에 나타난 바와 같이 저장초기 1.8kg에서 저장기간이 지날수록 경도는 감소하였으며, 상온의 경우 저장 7일째부터 다른 처리구에 비하여 감소량이 컸다. 반면 1/2 strength Ca solution은 저장 7일째 1 strength Ca solution보다 1.68kg으로 높았으나, 저장 14일째에는 14.8로 감소하였다. ○ 저온저장은 저장 10일째 1.62로 대조구의 경도감소가 컸으며, tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 순으로 나타났다. 그중에서 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution은 저장 20일째까지 비슷한 경향이 나타났다가 저장 30일째 1 strength Ca solution의 경도가 1.76kg으로 감소하였다. 이것으로 보아 1 strength Ca solution처리와 1/2 strength Ca solution처리의 경우 경도유지 효과가 좋게 나타났다 (그림 28).

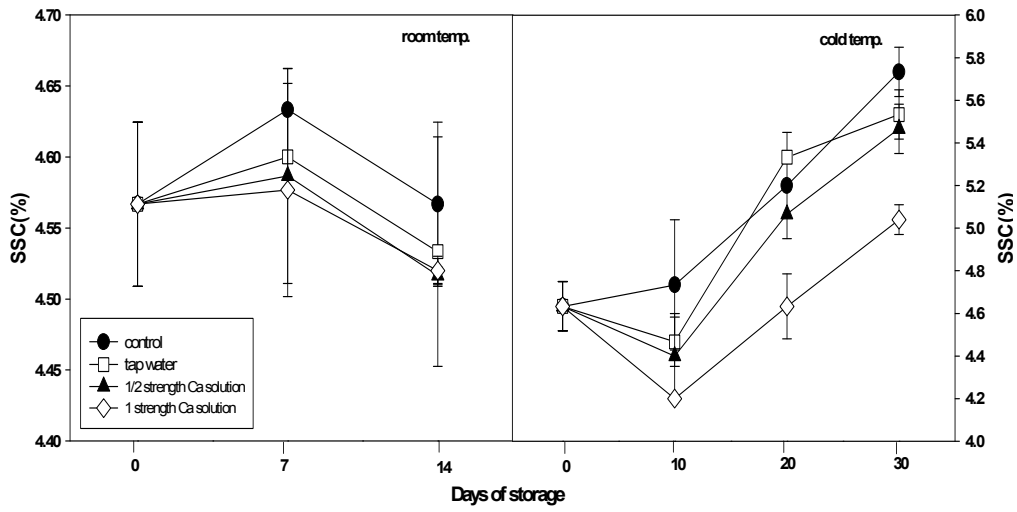


그림 29. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 SSC의 변화

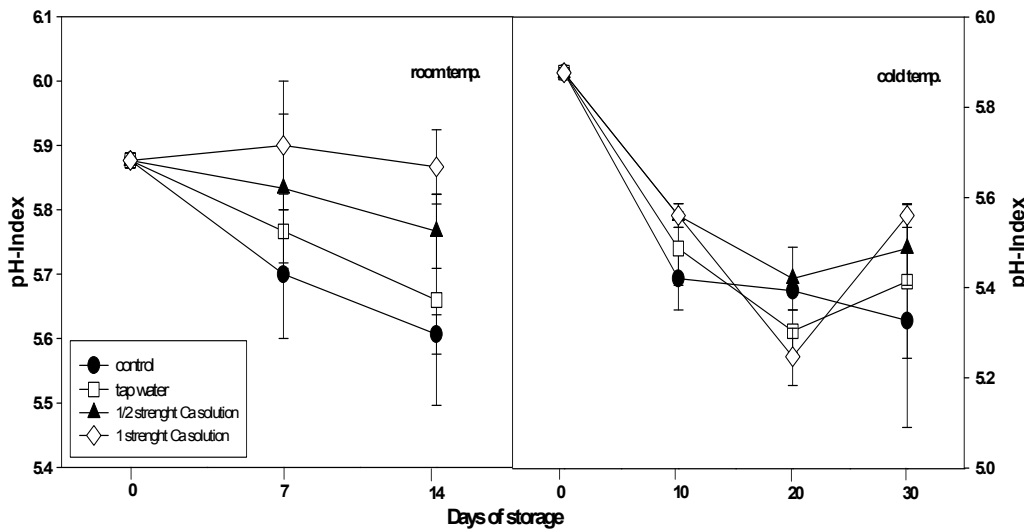


그림 30. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 pH의 변화

○ 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 상품성의 제고 효과를 구명하기 위하여 과육 가용성고형물 그리고 pH를 분석하였다.

○ 파프리카의 저장 중 기능성 활성칼슘 세척수에 의한 가용성고형물은 상온저장에

서 저장초기보다 저장 7일째 모든 처리에서 증가하였고, 저장 14일째 감소하였다. 반면 저온저장은 저장초기의 보다 저장 10일째 대조구보다 1 strength Ca solution 처리에서 가용성고형물이 감소하였다. 하지만 저장 20, 30일째에서 증가하는 경향이 나타났으며, 대조구, tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리 순으로 가용성함량은 증가하였다(그림 29).

O 파프리카의 pH 분석 결과, 상온저장에서는 저장 초기보다 대조구와, tap water, 1/2 strength Ca solution 처리는 감소하였고, 1 strength Ca solution 처리는 저장 7일째 증가하더니 감소하였다. 저온저장은 저장 20일째 감소하더니 저장 30일째 증가하는 경향이 나타났다(그림 30). 1 strength Ca solution 처리로 지연되는 것으로 나타나 상품성 유지에 가장 효과적인 처리로 판단되었다.

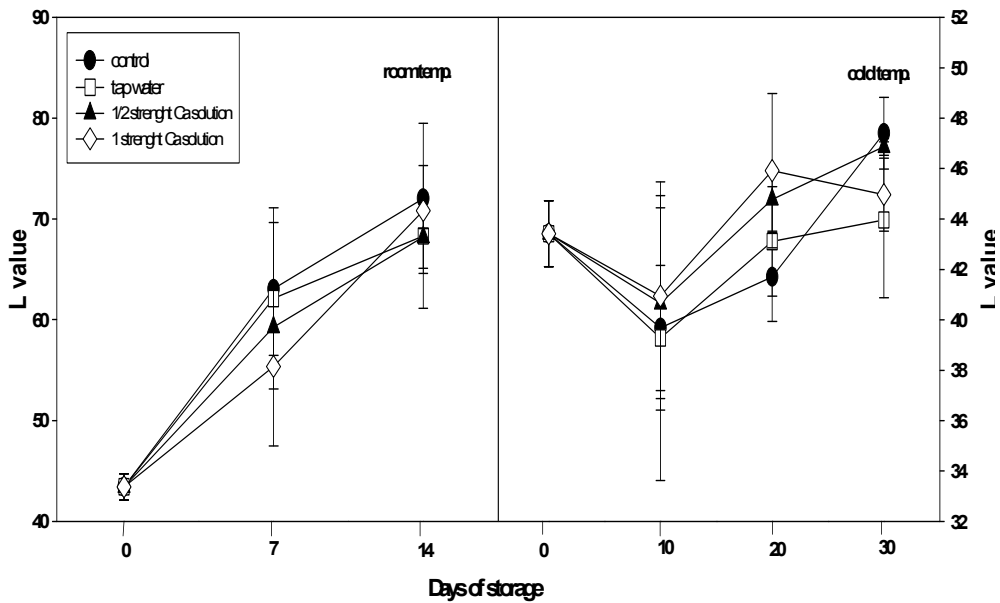


그림 31. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 과피 L값의 변화

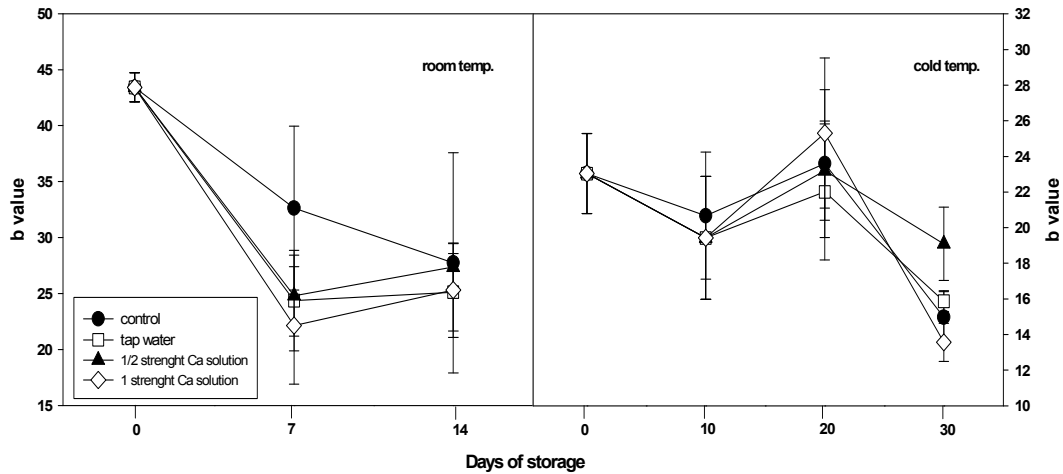


그림 32. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 과피 b값의 변화

O 파프리카의 색도 측정 결과 상온저장에서 L값은 모든 처리구에서 증가하였고, 저온저장은 저장 10일째 감소하다가 20일째 증가하는 경향이 나타나났다. b값은 상온 저장 7일째 1 strength Ca solution 처리가 감소되었으나 저장 14일에는 증가되었다. 반면 저온저장에서는 저장 기간 중 b값이 감소하였다(그림 31, 32). 처리구 중에서 1 strength Ca solution 처리가 품질유지에 유의한 것으로 나타내었다.

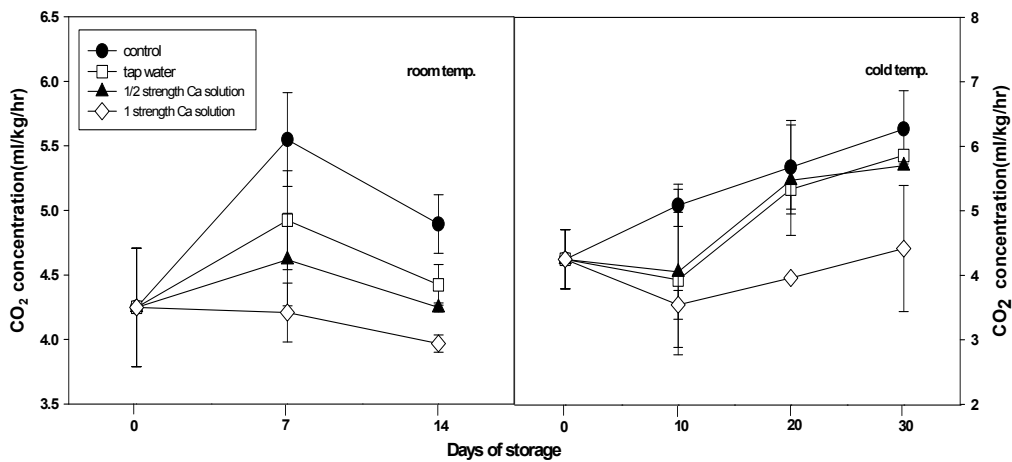


그림 33. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 호흡량의 변화



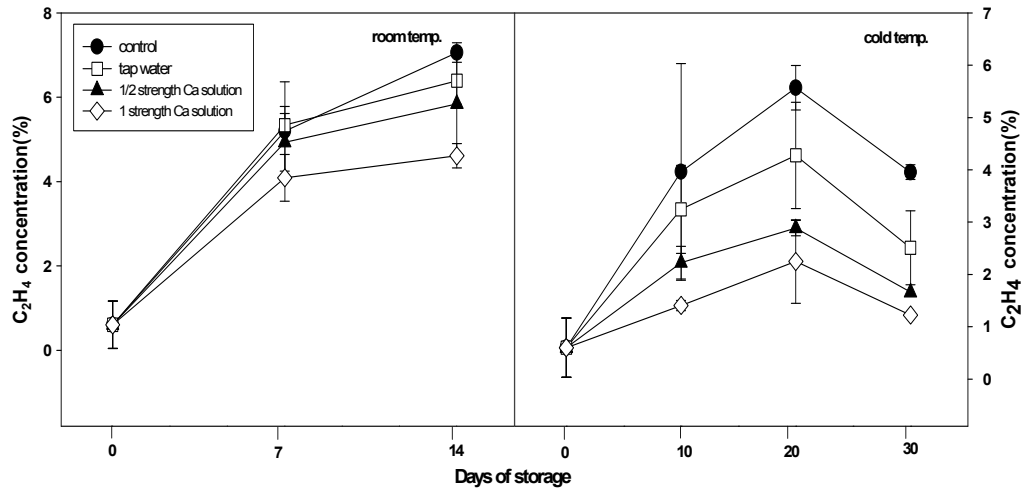


그림 34. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 중 에틸렌의 변화

O 파프리카의 호흡량은 상온저장과 저온저장에서 대조구, tap water, 1/2 strength Ca solution, 1 strength Ca solution 처리 순으로 낮았다(그림 33). 에틸렌은 상온저장 시 대조구와 tap water, 1/2 strength Ca solution 처리는 비슷한 양상을 보였으며, 1 strength Ca solution 처리의 에틸렌은 낮았다. 반면 저온저장은 저장초기에 증가하였고, 20일 이후 감소하였다. 처리구중에서 1 strength Ca solution 처리가 가장 낮았다(그림 34).

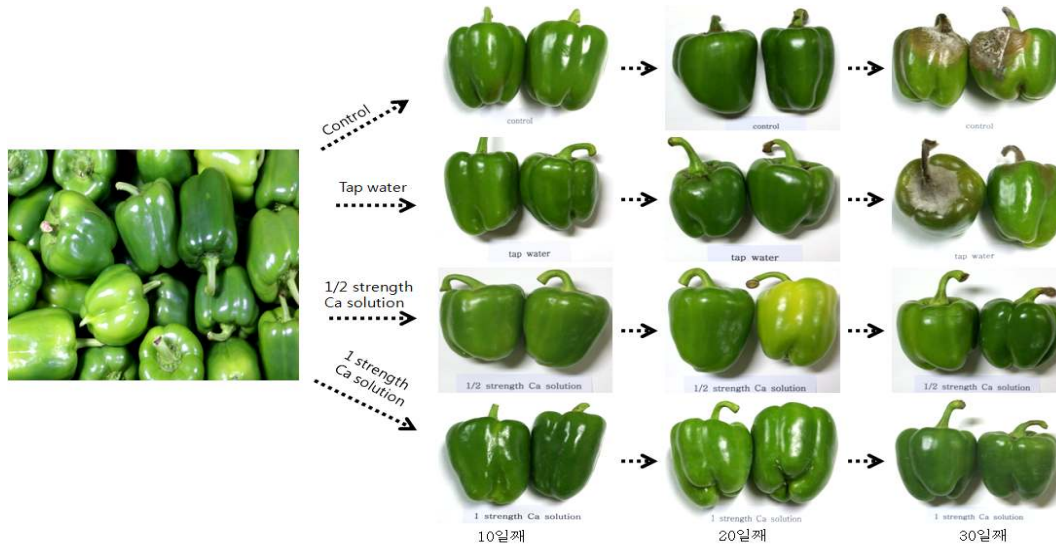


그림 35. 활성칼슘 세척수 처리에 의한 저온저장 중 파프리카 외관 변화

○ 파프리카의 저온저장 중 외관 변화를 조사한 결과(그림 35), 저장 10일째에서는 변화가 없었다. 하지만 저장 20일째에서 대조구와 tap water처리에서 파프리카의 꼭지부분에 곰팡이가 나타났고, 저장 30일째 대조구와 tap water처리 부패하기 시작하였다.

○ 1/2 strength Ca solution처리는 저장 20일째 과피의 색이 연한 노란색을 띄었으며, 저장 30일째 꼭지가 마르기 시작하였다. 반면 1 strength Ca solution처리에서는 과피의 색의 변화나 부패가 나타나지 않았다. 파프리카의 상품성유지 효과는 대조구와 tap water처리보다는 활성 칼슘 세척수가 효과적인데 이 중 1 strength Ca solution처리가 효과적인 것으로 나타났다.

표 16. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저온 저장 중 상품성 변화

활성칼슘 세척수처리	저장일수		
	10	20	30
세척하지 않음	4.9 <sup>z</sup>	3.0	1.2
수돗물 세척(tap water)	4.9	3.0	1.5
1/2 strength Ca solution	4.9	3.9	3.1
1 strength Ca solution	4.9	4.3	3.7

<sup>z</sup>: 5-상품성이 매우 좋음, 4-좋음, 3-상품성이 유지됨, 2-상품성이 상실함, 1-폐기

O 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카의 저장 14일 후 총 균수를 조사한 결과 (표 17), 상온저장 시 대조구에서 총 균수가 가장 많이 조사되었고 그 다음 1/2 strength Ca solution > 1 strength Ca solution 처리로 낮았다. 저온저장에서는 상온 보다는 비교적 총 균수가 낮게 나타났으며, 1 strength Ca solution 처리가  $1.0 \times 10^5/g$ 로 가장 적은 균이 자란 것으로 나타났다.

표 17. 활성칼슘 세척수처리에 의한 파프리카 균수의 변화

활성칼슘 세척수 처리		총 균 수
대조구 저장전		$5.3 \times 10^8/g$
상 온	control	$5.66 \times 10^7/g$
	1/2 strength Ca solution	$2.85 \times 10^6/g$
	1 strength Ca solution	$1.53 \times 10^7/g$
저 온	control	$2.5 \times 10^7/g$
	tap water	$3.2 \times 10^6/g$
	1/2 strength Ca solution	$8.5 \times 10^6/g$
	1 strength Ca solution	$1.0 \times 10^5/g$

## 4절. 기능성 세척수의 현장적용 및 효과구명시험

### ○ 시험방법 및 설계

- 공시 세척수: 본 시험에 사용된 세척수는 표 1과 같다.

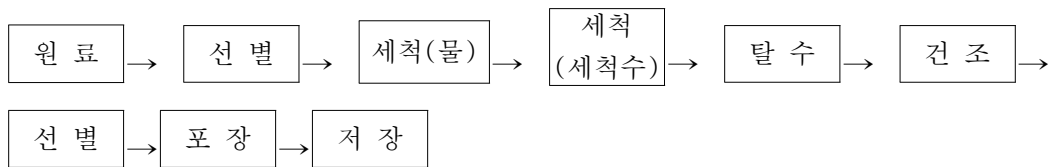
[표 1. 공시 세척수별 특징]

세척수	특 징
활성칼슘 용액	- 활성칼슘 용액 - 주관기관에서 직접 제조(NaOH는 식품용 분말 구입) - 특별한 보관방법이나 시간제한 등이 없이 자유롭게 사용 가능
오존수	- 경공업용 기계사용 - 오존수를 제조한 후 1시간 이내 사용요망: 실험 시 동일한 방법 사용
자화수	- 자화육각수 제조기로 제조 - 자화수를 제조한 후 12시간 이내 사용요망: 실험 1시간 전 제조

○ 공시 과채·과실류: 본 시험에 사용된 공시시료는 과채류로 딸기, 파프리카를 사용하였으며, 과실로 감귤은 제주도내의 감귤농가에서 생산하여 직송된 것을 구입 사용하였으며, 사과는 수원시내 농산물직판장에서 신선한 것을 선별 구입하여 사용하였다.

### ○ 처리내용

- 세척수 처리공정



<그림 1> 세척수 처리공정도

각 원료들은 1차선별한 후 브로웨식 3단 자동세척기내에 1차 물로 세척 후 2차 세척수의 종류별로 넣은 후 30초간 세척하여 바구니에 건져 탈수시킨 후 펼쳐 널어 표면에 있는 자유수를 제거하고 선별, 포장 및 저장하였다.

- 원료 포장: 세척수로 처리된 원료는 가로 30cm x 세로 40cm 크기의 0.1mm

polyethylene film봉지에 직경( $\phi$ )이 0.6mm인 구멍을 4개 뚫고 여기에 3kg씩 넣고 밀봉 후 상온과 저온(0℃)에 넣어 저장하면서 세척수의 세척효과를 저장성으로 조사하였다.

#### O 조사 내용 및 방법

- 저장고내의 온습도: 저장고내의 온습도는 Digital 온습도계를 이용하여 측정하였다.

- 중량(부패)감모율: 육안검증으로 미생물이 발생하여 부패된 과채류 및 과실류를 선별, 중량을 조사하여 공시량에 대한 100분율로 표시하였다.

- 조직감(texture : hardness): 본 실험에서 실시한 조직감(texture)은 texture analyser(stable micro systems Ltd, TA-XT2, England)로 측정하였는데 texture analyser의 측정조건은 Part No, P/2 cylinder probe( $\phi$ : 2mm)이용하였고, pre speed는 2.0mm/sec, test speed는 5.0mm/sec, post speed는 5.0mm/sec로 하였다.

- 색차: 색차(color difference)는 spectro color-meter(model JS555, techno system Co. LTD, Japan)를 사용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b), 색차( $\Delta E$ )를 측정하였으며, 여기서 각각의 수치가 크면 클수록 색은 선명하게 되고 0에 가까울수록 색이 탁해져 가는 것을 나타낸다. 색차( $\Delta E$ )는 표준시료와의 차를 나타내는 것으로 다음 식에 따라 산출되며, 색차계 내에서 전산처리 되었다.  $\sqrt{\Delta E} = \sqrt{(L_t - L)^2 + (a_t - a)^2 + (b_t - b)^2}$

#### [미생물의 조사]

##### (1) 일반미생물(진균류)

진균류는 조제된 시험용액을 1ml와 각 단계 희석액 1ml을 멸균 페트리디쉬에 무균적으로 취하여 약 40~45℃로 유지한 Potato Dextrose agar 약 15ml를 무균적으로 분주하고 페트리디쉬 뚜껑에 부착하지 않도록 주의하면서 페트리디쉬를 회전하면 좌우로 천천히 흔들어 검체의 배지를 잘 섞고 냉각, 응고시켰다. 냉각 응고시킨 페트리디쉬는 거꾸로 하여 25~35±1℃에서 5일간 배양한다. 배양 후 즉시 집락 계산기를 사용하여 생성된 집락수를 계산한다.

##### (2) 병원성미생물

(가) 대장균 측정: 건조필름 배지(Model: 사니타균)를 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 혼합되어진 샘플의 용액에 희석액을 이용하여 희석하였다. 이 희석액을 1ml을 취하여 사니타균의 필름 커버를 위로 올려 용액을 배지에 분주하였다. 다시 필름 커버를 살짝 덮은 다음 배양기에서 35℃, 24시간 배양하였다. 청색의 집락으로 검출된

다.

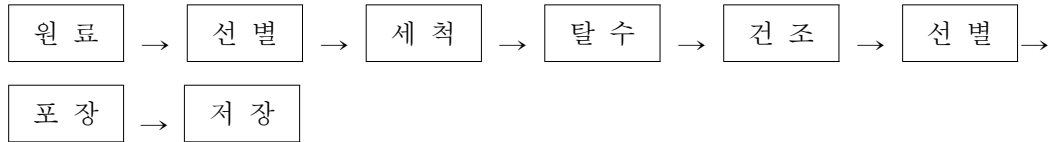
(나) 황색포도상구균 측정: 건조필름 배지(Model: 사니타군)를 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 혼합되어진 샘플의 용액에 희석액을 이용하여 희석하였다. 이 희석액을 1ml을 취하여 사니타군을 필름 커버를 위로 올려 용액을 배지에 분주하였다. 다시 필름 커버를 살짝 덮은 다음 배양기에서 35℃, 24~48시간 배양하였다. 연녹색이나 녹색의 집락으로 검출된다.

(다) 살모넬라 측정: 건조필름 배지(Model: 사니타군)를 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 혼합되어진 샘플의 용액에 희석액을 이용하여 희석하였다. 이 희석액을 1ml을 취하여 사니타군을 필름 커버를 위로 올려 용액을 배지에 분주하였다. 다시 필름 커버를 살짝 덮은 다음 배양기에서 35℃, 24시간 배양하였다. 흑색의 집락으로 검출된다.

### 3-4-1. 기능성 세척수의 현장적용(감귤)

가. 1차년도 시험

1) 세척수 처리과정



<그림 2> 감귤의 활성칼슘 처리과정

2) 감귤 저장 중 저장고내의 온습도변화

[표 2. 감귤의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 온습도]

구분	저장고	저 장 기 간 : (2006. 11~2007. 2월)						
		0	11월	12월	1월	2월	3월	4월
온도 (℃)	상 온	9	7	5	4	8	-	-
	저 온	0	0	0	0	0	-	-
습도 (%)	상 온	46	41	44	47	46	-	-
	저 온	79	81	83	80	79	-	-

3) 부패율, 경도 및 색깔

가) 부패율, 색깔 및 경도

○ 감귤의 세척수처리 후 부패율은 상온에서는 2007년 2월에 6.8~9.8%로 무처리가 처리보다는 부패를 많이 하였으나 세척수의 종류간에는 큰 차가 없었다. 그리고 저온저장에서는 부패가 일어나지 않았다.

○ 감귤의 색깔(노란색)은 세척수처리를 하여 상온에 저장한 처리구는 입고 시 31.14에서 2007년 2월에 23.24~27.22로 입고 시 31.14 보다 떨어졌으나 처리간에는 큰 차가 없음을 알 수 있다. 그리고 저온에 저장한 처리구는 2007년 2월에 28.21~28.24로 처리구간에 거의 차가 없으며, 상온보다 감소 폭이 적었다.

○ 감귤의 조직감 중 경도는 입고 시 946에서 2007년 2월 현재 상온에 저장한 처리구는 732~755의 범위 내이며, 저온에 저장한 처리구는 762~785의 범위로 처리간에는 차가 거의 없으나 상온과 저온간에 차가 있었다.

[표 3. 감귤의 활성칼슘 세척수처리 후 저장성]

저장고	처리내용		부패율(%)		색깔(황색도)		경도	
			입고시 (06년 11월)	07년 2월	입고시 (06년 11월)	07년 2월	입고시 (06년 11월)	07년 2월
상온	무 밀 봉	활성칼슘	0	8.8	31.14	27.22	946	732
		오존수	0	6.8	“	26.21	“	755
		자화수	0	9.5	“	25.23	“	744
		무처리	0	9.8	“	26.24	“	736
	밀 봉	활성칼슘	0	0	“	24.22	“	747
		오존수	0	0	“	27.21	“	755
		자화수	0	0	“	23.24	“	738
		무처리	0	0	“	25.23	“	747
저온	무 밀 봉	활성칼슘	0	0	“	28.22	“	762
		오존수	0	0	“	28.21	“	785
		자화수	0	0	“	28.23	“	774
		무처리	0	0	“	28.24	“	766
	밀 봉	활성칼슘	0	0	“	28.22	“	777
		오존수	0	0	“	28.21	“	785
		자화수	0	0	“	28.24	“	768
		무처리	0	0	“	28.23	“	777



4) 병원성미생물 발생사항

[표 4. 감귤의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 병원성 미생물]

(단위 : 1x10CFU)

저장고	처리내용		입고시(2006. 11월)			2007. 2월		
			대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	5	3	1
		오존수	0	0	0	3	2	1
		자화수	0	0	0	8	6	4
		무처리	0	0	0	7	5	3
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	5	3	1
		오존수	0	0	0	3	2	1
		자화수	0	0	0	8	6	4
		무처리	0	0	0	7	5	3
저온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	2	2	1
		오존수	0	0	0	1	2	1
		자화수	0	0	0	5	4	2
		무처리	0	0	0	4	3	2
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	2	2	1
		오존수	0	0	0	2	2	1
		자화수	0	0	0	5	3	2
		무처리	0	0	0	4	3	2

○ 대장균 : 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 동안 대장균 발생수는 입고 시 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서 7 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구에서는 5 x 10CFU, 오존수 처리구에서는 3 x 10CFU가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서 4 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구에서는 2 x 10CFU, 오존수 처리구에서는 1 x 10CFU 가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다.

○ 황색포도상균 : 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 동안 대장균 발생 수는 입고 시 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서 5 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구에서는 3 x 10CFU, 오존수 처리구에서는 2 x 10CFU

가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서 3 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구에서는 2 x 10CFU, 오존수 처리구에서는 2 x 10CFU가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다.

○ 살모넬라균 : 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 동안 살모넬라균 발생수는 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서 3 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구와 오존수 처리구 공히 1 x 10CFU 가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 저장 4개월 후인 2007. 2월에 무처리에서 2 x 10CFU, 활성칼슘 세척수 처리구에서는 1 x 10CFU, 오존수 처리구에서는 1 x 10CFU 가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다.

이상의 세척수별 병원성미생물의 발생상황을 보아 현재 사용하고 있는 세척수의 병원성미생물에 대한 살균력은 만족할만한 수준에 미치지 못하는 것임을 알 수 있으며, 더 개발된 제제와 차년도 연구개발에 적용하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

5) 부작용 도출여부 검증에 관한 시험

5)-1. 세척수에 의한 부작용: 활성칼슘 세척수에 의한 부작용은 나타나지 않았다고 볼 수 있으며, 다만 선도유지 및 병원성미생물의 살균력 향상을 위한 추가개발의 필요성이 요구되어진다.

5)-2. 세척과정에서 기계적 손상에 의한 부작용

[표 5. 감귤/딸기/사과/파프리카의 활성칼슘 세척수 처리 후 기계적 손상률]

(단위 : %)

처리내용	육안에 의한 판별				현미경에 의한 판별			
	딸기	파프리카	사과	감귤	딸기	파프리카	사과	감귤
활성칼슘	0.8	0.3	0.2	0.3	2.3	0.7	0.7	0.9
오존수	0.6	0.3	0.1	0.2	2.5	0.6	0.5	1.0
자화수	0.7	0.4	0.1	0.3	2.4	0.7	0.6	0.8
평균	0.70	0.33	0.13	0.27	2.40	0.67	0.60	0.90
무처리	0	0	0	0	0	0	0	0

- 세척수 처리 시 기계적 손상은 딸기가 육안에 의한 판별 시 0.7%, 현미경에 의한 판별에서 2.4%로 가장 높으며, 파프리카, 사과 및 감귤은 육안판별 시 0.13~0.33, 현미경판별 시 0.60~0.90으로 처리간에 큰 차이 없이 낮았다. 이러한 결과 표피와 육질이 약한 과채류나 과실류는

세척 시 기계적 손상을 고려하여 세척기의 선정이 중요할 것이다.

나. 2차년도 시험

1) 감귤 저장 중 저장고내의 온습도변화

- 감귤의 활성칼슘 세척수 사용 세척 후 저장기간 동안 저장고내의 온습도는 1차년과 동일한 장소에서 동일한 기간 내에 실시하였으므로 표 2와 같다.

2) 중량감모율(부패율)

- 감귤을 세척수별로 세척 후 저장하였을 때 저장기간에 따른 중량감모율을 표 6에서 보면 상온에서는 저장 3개월째까지는 부패가 일어나지 않았으나 저장 3개월째에 0.8~1.8%로 세척수 간에 거의 차이가 없었으며 감모율도 매우 낮았다. 그리고, 저장 4개월째인 익년 1월에 2.5~3.3%로 감모율이 높지 않았으나 외형으로 보아 감귤의 천연색깔이 떨어져 신선함이 없어져 상품가치가 없었으나 활성칼슘 처리가 약간 양호하였다. 저온저장에서는 저장 5개월째인 익년 2월까지의 세척수별로 큰 차이 없이 1.0~1.8%로 부패 감모하였으며, 익년 3월부터 활성칼슘, 오존수, 자화수, 물세척 순으로 육안으로 분별할 수 있을 정도로 부패와 외관이 떨어짐을 알 수 있었다.

[표 6. 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 부패율(%)]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(월) : (2007. 11~2008. 4)						
		입고시	11	12	1	2	3	4
상온	활성칼슘	0	0	0.8	2.5	7.7	-	-
	오존수	0	0	1.1	2.8	8.5	-	-
	자화수	0	0	1.5	2.8	9.6	-	-
	물세척	0	0	1.8	3.3	10.4	-	-
저온	활성칼슘	0	0	0	0	1.0	2.1	7.1
	오존수	0	0	0	0	1.1	2.5	8.5
	자화수	0	0	0	0	1.7	3.7	10.6
	물세척	0	0	0	0	1.8	3.8	12.4

3) 감귤의 색차(황색도)

[표 7. 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 색차(황색도)변화]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(월) : (2007. 11~2008. 4)						
		입고시(10)	11	12	1	2	3	4
상온	활성칼슘	68.24	68.03	67.89	67.01	66.26	-	-
	오존수	"	68.01	67.35	66.22	65.38	-	-
	자화수	"	67.98	67.32	65.53	64.29	-	-
	물세척	"	67.91	67.25	65.14	64.05	-	-
저온	활성칼슘	68.24	68.24	68.20	68.00	67.34	67.04	66.27
	오존수	"	68.24	68.14	67.94	67.14	66.99	65.36
	자화수	"	68.24	68.04	67.86	66.89	66.44	64.81
	물세척	"	68.24	68.00	67.84	66.74	66.36	64.32

- 감귤의 세척수 처리 후 색차 중 황색도의 변화를 표 7에서 보면 황색도는 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였는데, 상온저장 4개월째인 익년 1월에 입고 시 68.24에서 활성칼슘, 오존수, 자화수 및 물세척이 각각 67.01, 66.22, 65.53, 65.14로 감소하였다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 익년 2월까지의 모든 처리구가 입고 시와 거의 유사하며, 저장 7개월째인 익년 4월에는 활성칼슘과 오존수는 각각 66.27 및 65.36으로 크게 감소하지 않았으나, 자화수, 물세척은 각각 64.81 및 64.32로 약간 감소폭이 컸다. 이러한 결과로 보아서 감귤의 세척수로 활성칼슘을 사용하였을 때 저장성이 다소 좋다는 것을 알 수 있었다.

4) 조직감(경도)

[표 8. 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 조직감(경도)변화]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일) : (2007. 11~2008. 4)						
		입고시	11	12	1	2	3	4
상온	활성칼슘	980	781	779	610	600	-	-
	오존수	"	767	763	580	540	-	-
	자화수	"	682	686	510	480	-	-
	물세척	"	679	665	475	367	-	-
저온	활성칼슘	980	880	880	880	880	803	780
	오존수	"	880	880	880	880	797	700
	자화수	"	880	880	880	880	654	610
	물세척	"	880	880	880	880	589	509

- 감귤 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 조직감 중 경도의 변화는 표 8과 같다. 감귤 경도

는 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 상온에서는 저장 4개월째인 익년 1월에 입고 시 980에서 활성칼슘과 오존수는 각각 610 및 580으로 감소하였는데 자화수와 물세척은 510 및 475로 감소하였다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 익년 2월까지의 입고 시 980과 같았으며, 저장 6개월부터 약간 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 보아 활성칼슘 세척수처리로 감귤을 세척 유통 시 품질보존의 효과를 가져올 수 있음을 알 수 있었다.

5) 미생물발생사항

5)-1 일반세균(진균류)

- 감귤의 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 일반미생물(진균류) 발생상황을 표 9에서 보면 입고 시  $1.7 \times 10^2$  CFU/g였는데, 상온저장 4개월째인 1월에  $5.9 \times 10^2 \sim 9.0 \times 10^2$  CFU/g로 입고 시와 큰 차이가 없었으나 저장 5개월째인 익년 2월에는  $3.0 \times 10^3 \sim 9.7 \times 10^3$  CFU/g로 증가 폭이 약간 컸으며, 활성칼슘으로 세척 시 일반세균인 진균의 발생이 가장 적었다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 2월에도 입고 시와 거의 유사한 수준이었으며, 저장 7개월째인 익년 4월에  $4.2 \times 10^3 \sim 9.4 \times 10^3$  CFU/g로 약간 증가추세였으며, 활성칼슘 세척수로 세척하여 저장한 감귤의 일반세균수가 가장 적었다.

[표 9. 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 일반세균(진균류) 발생상황]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(월)			
		입고시(2007. 10)	2008. 1	2	4
상온	활성칼슘	$1.7 \times 10^2$	$5.9 \times 10^2$	$3.0 \times 10^3$	-
	오존수	"	$7.9 \times 10^2$	$5.4 \times 10^3$	-
	자화수	"	$8.3 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	-
	물세척	"	$9.0 \times 10^2$	$9.7 \times 10^3$	-
저온	활성칼슘	$1.7 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$	$5.7 \times 10^2$	$4.2 \times 10^3$
	오존수	"	$1.7 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	$5.2 \times 10^3$
	자화수	"	$1.7 \times 10^2$	$8.7 \times 10^2$	$8.8 \times 10^3$
	물세척	"	$1.7 \times 10^2$	$9.4 \times 10^2$	$9.4 \times 10^3$

5)-2 병원성 미생물

[표 10. 감귤의 세척수 처리 후 저장기간 병원성 미생물]

(단위 : 1x10CFU)

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간								
		입고시			저장 5개월 후			7개월 후		
		대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	활성칼슘	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	오 존 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	자 화 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	물 세 척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
저온	활성칼슘	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	오 존 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	자 화 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	물 세 척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성

- 감귤의 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 병원성미생물의 발생상황을 표 10에서 보면 모든 세척수 처리에서 저장기간에 대장균, 황색포도상균, 살모넬라균이 음성으로 나타났다.

[감귤 현장적용시험 사진: 상온]

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~12월 18일



### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~12월 18일



### 실험시료의 경시변화사진 ①

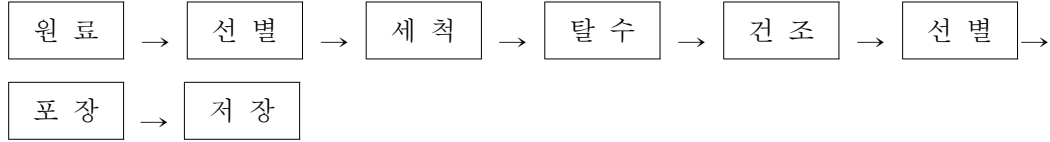
2007년 12월 01일 ~12월 18일



### 3-4-2. 기능성 세척수의 현장적용(딸기)

가. 1차년도 시험

1) 세척수 처리과정



<그림 3> 딸기의 활성칼슘 처리과정

O 딸기를 1차 선별한 후 브로워식 자동세척기내에 세척수를 종류별로 넣은 후 세척한 후 바구니에 건져 탈수시킨 후 펼쳐 넣어 표면에 있는 자유수를 제거하고 0.1mm-polyethylene film봉지에 넣은 후 무밀봉 또는 밀봉 후 0.3mm pin-hole를 5개/kg 뚫고 상온과 저온에 넣어 저장성을 조사하였다.

2) 딸기 저장 중 저장고내의 온·습도변화

[표 11. 딸기의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 온·습도]

구분	저장고	저 장 기 간(일) : (2006. 7월)						
		0	5	10	15	20	25	30
온도 (℃)	상 온	21	20	22	23	22	23	24
	저 온	0	0	0	0	0	0	0
습도 (%)	상 온	67	60	65	67	65	69	64
	저 온	78	80	82	79	78	80	81



3) 딸기의 증량감모율(부패), 경도 및 색깔조사

[표 12. 딸기의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 증량감모(부패)율(%)]

저장 고	처리내용		저 장 기 간(일) : (2006. 7월)										
			입고시	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
상 온	무 밀 봉	활성칼슘	0	0	2.0	8.3	29.1	-	-	-	-	-	-
		오 존 수	0	0	1.7	8.5	36.7	-	-	-	-	-	-
		자 화 수	0	0	7.2	25.8	89.6	-	-	-	-	-	-
		무 처 리	0	0	8.5	26.5	91.6	-	-	-	-	-	-
	밀 봉	활성칼슘	0	0	1.7	5.3	53.1	-	-	-	-	-	-
		오 존 수	0	0	1.3	3.5	40.5	-	-	-	-	-	-
		자 화 수	0	0	6.2	21.7	87.6	-	-	-	-	-	-
		무 처 리	0	0	6.5	22.3	88.1	-	-	-	-	-	-
저 온	무 밀 봉	활성칼슘	0	0	0	0	0	0	1.2	3.0	6.7	10.1	23.1
		오 존 수	0	0	0	0	0	0	0.5	1.7	5.6	10.6	21.6
		자 화 수	0	0	0	1.8	3.0	4.7	6.8	10.2	15.7	37.6	42.6
		무 처 리	0	0	0	2.5	3.9	5.5	7.0	10.3	15.6	38.7	43.7
	밀 봉	활성칼슘	0	0	0	1.1	0	0	0	1.3	2.2	8.1	13.1
		오 존 수	0	0	0	1.0	0	0	0	0.7	1.6	7.6	16.6
		자 화 수	0	0	0	1.5	3.0	4.7	5.8	10.2	14.7	26.6	37.6
		무 처 리	0	0	0	2.3	3.9	5.5	6.7	10.3	15.6	28.2	38.7

○ 딸기의 세척수 무처리의 부패율(증량감모)은 상온저장 6일에 8.5%였으며, 9일에는 26.5%로 급변하였고, 저온저장에서는 저장 9일에 2.5%였으며, 21일에는 10.3%였으며, 저장 27일에 38.7%로 부패가 급증하였다.

○ 딸기의 활성칼슘 세척수처리에 의한 부패율(증량감모)은 상온에서는 저장 6일에 2.0%로 매우 낮았으며, 저장 9일에는 8.3%였고 저장 12일에 29.1%였다. 그리고 저온저장에서는 저장 15일까지는 부패가 일어나지 않았으나, 저장 18일에 1.2%, 21. 3.0%, 27일에 10.1%였는데 저장 30일에 23.1%로 부패가 급증하였다.

○ 오존수처리는 활성칼슘 세척수처리와 유사하였으며, 자화수는 무처리와 거의 유사하였다.

[표 13. 딸기의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 조직감(경도)]

저장고	처리내용		저장기간(일) : (2006. 7월)										
			입고시	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
상온	무밀봉	활성칼슘	283	283	277	266	195	-	-	-	-	-	-
		오존수	283	283	266	254	186	-	-	-	-	-	-
		자화수	283	283	265	185	168	-	-	-	-	-	-
		무처리	283	283	263	183	169	-	-	-	-	-	-
	밀봉	활성칼슘	283	283	280	270	229	-	-	-	-	-	-
		오존수	283	283	276	264	216	-	-	-	-	-	-
		자화수	283	283	270	173	173	-	-	-	-	-	-
		무처리	283	283	269	170	179	-	-	-	-	-	-
저온	무밀봉	활성칼슘	283	283	283	283	283	283	274	264	260	260	253
		오존수	283	283	283	283	275	266	257	241	238	235	216
		자화수	283	283	283	278	265	247	238	222	215	197	166
		무처리	283	283	283	278	263	250	236	223	216	190	167
	밀봉	활성칼슘	283	283	283	283	283	283	276	268	265	265	260
		오존수	283	283	283	283	279	276	267	252	248	245	236
		자화수	283	283	283	279	272	257	248	233	224	215	206
		무처리	283	283	283	279	273	260	245	233	226	217	197

○ 딸기의 세척수 무처리의 조직감(경도)은 입고 시 283에서 상온저장 3일까지는 입고 시와 동일하였으나, 9일에는 183으로 급감하였고, 저온저장에서는 저장 6일까지는 입고 시와 동일하였으나 저장 9일부터 감소하기 시작하여 저장 30일에는 감소하였다.

○ 딸기의 활성칼슘 세척수처리에 의한 조직감(경도)은 상온에서는 저장 9일에 266%로 입고 시와 거의 같은 수준이었으나, 저장 12일에는 195로 감소폭이 컸다.

○ 활성칼슘 세척수처리가 오존수처리구 보다 경도의 감소폭이 낮은 경향이었으며, 자화수는 무처리와 거의 수준이었다.

○ 각 처리 후 P.E film에 봉지에 넣고 밀봉 또는 무밀봉 저장 시 밀봉구의 감소폭이 약간 낮았다.

이상의 결과로 딸기에 활성칼슘 세척수처리로 선도유지의 효과를 오존수처리와 거의 같은 수준임을 알 수 있었다.

4) 색깔(적색도)

[표 14. 딸기의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 색깔(적색도)]

저장 고	처리내용		저 장 기 간(일) : (2006. 7월)										
			입고시	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
상 온	무 밀 봉	활성칼슘	9.16	9.10	9.06	8.76	6.15	-	-	-	-	-	-
		오 존 수	“	9.08	8.66	8.54	6.06	-	-	-	-	-	-
		자 화 수	“	8.89	8.65	6.01	5.48	-	-	-	-	-	-
		무 처 리	“	8.91	8.63	6.03	5.56	-	-	-	-	-	-
	밀 봉	활성칼슘	9.16	9.15	9.10	9.01	6.87	-	-	-	-	-	-
		오 존 수	“	9.12	9.09	8.99	6.85	-	-	-	-	-	-
		자 화 수	“	9.00	8.87	6.44	6.01	-	-	-	-	-	-
		무 처 리	“	9.09	8.88	6.50	6.00	-	-	-	-	-	-
저 온	무 밀 봉	활성칼슘	9.16	9.16	9.14	9.09	9.01	8.88	8.76	8.68	8.56	8.44	8.05
		오 존 수	“	9.15	9.14	9.07	8.98	8.86	8.75	8.67	8.52	8.43	7.99
		자 화 수	“	9.09	9.00	8.82	8.48	8.21	8.00	7.97	7.58	7.34	6.25
		무 처 리	“	8.91	8.93	8.83	8.56	8.22	8.01	7.95	7.60	7.30	6.30
	밀 봉	활성칼슘	9.16	9.16	9.16	9.15	9.15	9.10	9.06	9.01	8.85	8.58	8.17
		오 존 수	“	9.16	9.16	9.15	9.14	9.08	9.03	9.00	8.84	8.54	8.39
		자 화 수	“	9.16	9.10	9.02	8.95	8.90	8.78	8.62	8.56	8.41	7.04
		무 처 리	“	9.16	9.11	9.00	8.94	9.90	8.77	8.61	8.57	8.40	7.10

○ 딸기의 세척수 무처리의 색깔(적색도) 입고 시 9.16에서 상온저장 6일까지는 8.63로 큰 차이가 없었으나, 저장 9일에는 6.03으로 급감하였고, 저온저장에서는 입고 시 9.16에서 저장 27일까지는 감소폭이 적어 7.30이었으나 저장 30일에 6.30으로 감소폭이 컸다.

○ 딸기의 활성칼슘 세척수처리에 의한 색깔(적색도)은 상온에서는 저장 9일까지는 입고 시 9.16과 거의 같은 수준이었으나, 저장 12일에는 6.15로 감소폭이 컸다.

○ 활성칼슘 세척수처리가 오존수처리구 보다 경도의 감소폭이 낮은 경향이었으며, 자화수는 무처리와 거의 수준이었다.

○ 각 처리 후 P.E film에 봉지에 넣고 밀봉 또는 무밀봉 저장 시 밀봉구가 약간 감소폭이 낮았다.

5) 병원성 미생물(총 균수)발생 사항

[표 15. 딸기의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 병원성 미생물(총 균수)]

저장 고	처리내용		저장기간		
			입고시	3일	15일
상 온	무밀봉	활성칼슘	9.0 x 10 <sup>4</sup> /g	2.4 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		오 존 수	“	1.5 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		자 화 수	“	4.3 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		무 처 리	“	4.2 x 10 <sup>6</sup> /g	-
	밀 봉	활성칼슘	“	2.0 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		오 존 수	“	1.4 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		자 화 수	“	4.0 x 10 <sup>6</sup> /g	-
		무 처 리	“	4.1 x 10 <sup>6</sup> /g	-
저 온	무밀봉	활성칼슘	9.0 x 10 <sup>4</sup> /g	-	1.1 x 10 <sup>6</sup> /g
		오 존 수	“	-	1.1 x 10 <sup>6</sup> /g
		자 화 수	“	-	1.6 x 10 <sup>6</sup> /g
		무 처 리	“	-	1.6 x 10 <sup>6</sup> /g
	밀 봉	활성칼슘	“	-	1.1 x 10 <sup>6</sup> /g
		오 존 수	“	-	1.0 x 10 <sup>6</sup> /g
		자 화 수	“	-	1.5 x 10 <sup>6</sup> /g
		무 처 리	“	-	1.4 x 10 <sup>6</sup> /g

○ 딸기의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 동안 총 균수는 입고 시 9.0 x 10<sup>4</sup>/g에서 상온에서는 저장 3일에 1.4 x 10<sup>6</sup> /g~4.2x 10<sup>6</sup> /g, 저온에서는 저장 15일에 1.0 x 10<sup>6</sup> /g~1.6 x 10<sup>6</sup> /g으로 세척수 처리와 무처리간에 차이가 있음을 알 수 있으며, 상온 보다는 저온에서, 무밀봉 보다는 밀봉포장에서 발생률이 낮았다.

○ 이상의 결과로 딸기에 활성칼슘 세척수 처리로 선도유지의 효과는 오존수 처리와 거의 같은 수준임을 알 수 있었으며, 무처리에서는 상온에서 3일간, 저온에서는 9일간 선도를 유지하면서 저장이 가능하나 활성칼슘 세척수 처리로 상온에서는 3일간, 저온에서는 15일간 선전도를 유지하면서 저장이 가능한 것으로 나타났다.

나. 2차년도 시험

1) 딸기 저장 중 저장고내의 온·습도변화

[표 16. 딸기의 세척수처리 후 저장기간 저장고내 온·습도변화]

구분	저장 온도	저장 기간(일)			
		0	5	10	15
온도(℃)	상 온	19	20	20	21
	저 온	0	0	0	0
습도(%)	상 온	37	40	35	37
	저 온	79	80	81	79

- 딸기에 세척수를 사용하여 세척 후 저장기간 동안 저장고내의 온습도는 표 16과 같다. 딸기 저장 중 온도는 상온은 19~21℃를 유지하여 저장기간 온도변화가 거의 없었다. 그리고 저온저장은 0℃를 유지하였다. 습도는 상온저장고는 35~40%를 유지하였으며, 저온저장고는 79~81%를 유지하였다. 이러한 결과로 세척수처리 후 딸기 저장기간 동안 저장고내의 온도 및 습도는 상온과 저온 간의 차는 있었으나 저장 기간 동안 동일저장고내의 온도 및 습도의 차는 거의 없었음을 알 수 있다.

2) 중량감모율(부패)

[표 17. 딸기의 세척수처리 후 저장기간 중량감모율]

(단위 : %)

저장 온도	세척수 종류	저장 기간(일)					
		입고시	3	4	7	12	15
상온	활성칼슘	0	4.0	15.3	33.1	-	-
	오존수	0	5.5	13.5	40.5	-	-
	자화수	0	9.2	21.7	87.6	-	-
	물세척	0	10.7	22.3	88.1	-	-
저온	활성칼슘	0	0	0	1.0	1.3	2.2
	오존수	0	0	0	1.0	1.7	2.6
	자화수	0	0	0	1.5	10.2	14.7
	물세척	0	0	0	2.3	10.3	15.6

- 딸기를 세척수별로 세척 후 저장하였을 때 저장기간에 따른 중량감모율을 표 17에서 보면 상온에서는 저장 3일 후부터 미생물이 발생하여 4.0~10.7%의 중량감모율을 나타냈으며, 저온에서는 저장 7일 에 육안으로 미생물이 발견되면서 1.0~2.3%의 감모율을 나타냈으며, 저장 12일에는 활성칼슘과 오존수가 각각 1.3 및 1.7% 로 자화수 10.2%, 물세척 10.3% 보다 감모율이 낮았다.

[표 18. 딸기의 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 조직감(경도)]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일) : (2006. 7월)					
		입고시	3	4	7	12	15
상온	활성칼슘	281	283	280	270	229	-
	오 존 수	“		276	264	216	-
	자 화 수	“		270	173	173	-
	물 세 척	“		269	170	179	
저온	활성칼슘	281	283	283	273	259	243
	오 존 수	“	283	280	268	229	230
	자 화 수	“	283	273	259	209	227
	물 세 척	“	283	273	259	203	220

- 딸기의 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 조직감 중 경도의 변화는 표 18과 같다. 딸기의 경도는 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였으며, 상온에서는 활성칼슘과 오존수는 저장 4일째까지도 각각 280 및 276으로 입고시 281과 큰 차 없으나 자화수와 물세척에서는 저장 7일째에 170~173으로 감소하였다. 그리고 저온에서는 저장 12일에 활성칼슘과 오존수가 각각 259 및 229인데 자화수와 물세척은 각각 209 및 203으로 낮았다. 이러한 결과는 활성칼슘으로 세척 시 활성칼슘에 의해 딸기 조직 내의 펙틴의 파괴를 보호하였기 때문으로 생각된다.

#### 4) 색깔(적색도)

- 딸기의 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 색차(적색도)의 변화를 표 19에서 보면 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였는데, 상온에서 자화수와 물세척은 저장 9일에 각각 6.44 및 6.50으로 입고시 9.16에 비해 많이 떨어졌는데 활성칼슘과 오존수는 각각 9.01 및 8.99로 입고시와 큰 차가 없었다. 그러나 육안으로 볼 때는 붉은색의 선명도가 떨어져 신선감이 없어 상품성은 6일 이상 저장하기는 곤란함을 관찰할 수 있었다. 그리고 저온 저장에서는 저장 15일까지 적색도의 차가 모든 처리구에서 8.90~9.10으로 입고시 9.16과 큰 차이가 없었으나 육안으로 보기에 활성칼슘과 오존수 처리구는 12일 정도까지 붉은색에서 선명도를 유지하며, 신선도를 유지하여 상품성이 인정되었다. 이러한 결과로 활성칼슘을 세척수로 이용하므로 색깔에서 딸기 본래 선명한 적색과 신선함유지할 수 있는 기간 1~2일 연장시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[표 19. 딸기의 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 색차(적색도)]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일)					
		입고시	3	6	9	12	15
상온	액 티 칼	9.16	9.15	9.10	9.01	6.87	-
	오 존 수	"	9.12	9.09	8.99	6.85	-
	자 화 수	"	9.00	8.87	6.44	6.01	-
	물 세 척	"	9.09	8.88	6.50	6.00	
저온	액 티 칼	9.16	9.16	9.16	9.15	9.15	9.10
	오 존 수	"	9.16	9.16	9.15	9.14	9.08
	자 화 수	"	9.16	9.10	9.02	8.95	8.90
	물 세 척	"	9.16	9.11	9.00	8.94	8.90

5) 미생물발생사항

5)-1 일반세균(진균류)

- 딸기의 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 일반미생물(진균류) 발생상황을 표 20에서 보면 입고시  $1.6 \times 10^3$  CFU/g이었는데, 상온저장 6일에 활성칼슘처리 8.0 $\times 10^4$ CFU/g로 가장 낮으며, 오존수 9.4 $\times 10^4$  CFU/g, 자화수 7.9 $\times 10^5$ CFU/g, 물세척 8.7 $\times 10^8$  CFU/g의 순으로 일반세균의 발생이 많았다. 그리고 저온저장에서는 자화수와 물세척이 각각 3.7 $\times 10^5$ CFU/g, 1.4 $\times 10^8$ CFU/g로 급증하였으며, 활성칼슘과 오존수는 저장 12일에 각각 2.6 $\times 10^5$ CFU/g, 7.3 $\times 10^5$ CFU/g으로 급증하였다. 이러한 결과로 상온이나 저온에서 활성칼슘이 다른 세척수보다 일반세균의 발생량이 적음을 알 수 있었으며, 활성칼슘의 살균력이 있다는 것을 알 수 있었다.

[표 20. 딸기의 세척수 처리 후 저장기간 일반세균(진균류) 발생상황]

(CFU/g)

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일)					
		입고시	3	6	9	12	15
상온	액 티 칼	$1.6 \times 10^3$	$8.9 \times 10^3$	$8.0 \times 10^4$	$6.1 \times 10^5$	-	-
	오 존 수	"	$8.9 \times 10^3$	$9.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^5$	-	-
	자 화 수	"	$9.3 \times 10^4$	$7.9 \times 10^5$	$5.2 \times 10^6$	-	-
	물 세 척	"	$9.5 \times 10^4$	$8.7 \times 10^8$	$8.9 \times 10^{10}$	-	-
저온	액 티 칼	$1.6 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3$	$8.7 \times 10^3$	$2.2 \times 10^4$	$2.6 \times 10^5$	$2.6 \times 10^6$
	오 존 수	"	$4.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^4$	$7.2 \times 10^4$	$7.3 \times 10^5$	$7.3 \times 10^6$
	자 화 수	"	$5.7 \times 10^3$	$3.7 \times 10^5$	$1.8 \times 10^6$	$4.7 \times 10^8$	$7.7 \times 10^8$
	물 세 척	"	$7.2 \times 10^3$	$1.4 \times 10^8$	$1.4 \times 10^{10}$	$5.6 \times 10^{10}$	$9.6 \times 10^{10}$

5)-2 병원성 미생물

표 21. 딸기의 세척수 처리 후 저장기간 병원성 미생물

(단위 : 1x10CFU)

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간								
		입고시			6일			12일		
		대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	액 티 칼	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	오 존 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	자 화 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	물 세 척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
저온	액 티 칼	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	오 존 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	자 화 수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	물 세 척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성

- 딸기의 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 병원성미생물의 발생상황을 표 21에서 보면 모든 세척수 처리에서 저장기간에 대장균, 황색포도상균, 살모넬라균이 음성으로 나타났다.

- 이상의 결과로 딸기에 활성칼슘으로 세척 시 오존수나 자화수 또는 물로 세척하였을 때 보다 다소 저장성에 효과를 볼 수 있었으나, 딸기는 육질부를 보호하는 표피가 약하고 육질이 약하여 수확 후 유통과정에서 변질이 빨리되어 유통기간이 짧다는 점을 감안하고, 수확 후 세척을 한다면 세척 시 표피 또는 육질부의 손상으로 품질유지기간이 단축될 수 있으므로 활성칼슘의 살균력 또는 펙틴의 유지력이 인정된다면 수확 1~2일전에 포장에서 살포하는 것이 가장 효과적이라 판단된다.



[딸기 현장적용시험 사진: 상온]

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~ 2월 6일

	실험초기	실험중기(10일 후)	실험말기(15일 후)
A			
A <sub>10</sub>			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~ 2월 6일

	실험초기	실험중기(10일 후)	실험말기(15일 후)
B			
C			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~ 2월 6일

	실험초기	실험중기(10일 후)	실험말기(15일 후)
물세척			
무처리			

### 3-4-3. 기능성 세척수의 현장적용(사과)

가. 1차년도 시험

1) 사과의 세척수 처리과정

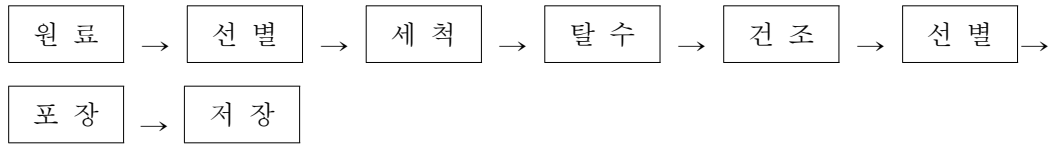


그림 4. 사과의 활성칼슘 처리과정

2) 사과 저장 중 저장고내의 온습도변화

[표 22. 사과의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 온습도]

구분	저장고	저 장 기 간 : (2006. 11~2007. 2월)						
		0	11월	12월	1월	2월	3월	4월
온도 (℃)	상 온	9	7	5	4	8	-	-
	저 온	0	0	0	0	0	-	-
습도 (%)	상 온	46	41	44	47	46	-	-
	저 온	79	81	83	80	79	-	-

3) 부패율, 경도 및 색깔

3)-1 부패율

[표 23. 사과의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 부패율(%)]

저장고	처리내용	부패율(%)		색깔(적색도)		경 도		
		입고시	2월	입고시	2월	입고시	2월	
상 온	무밀봉	활성칼슘	0	0	1.69	1.19	3001	2750
		오 존 수	0	0	"	1.18	"	2690
		자 화 수	0	0	"	1.20	"	2688
		무 처 리	0	0	"	1.21	"	2676
	밀 봉	활성칼슘	0	0	"	1.20	"	2677
		오 존 수	0	0	"	1.22	"	2669
		자 화 수	0	0	"	1.21	"	2680
		무 처 리	0	0	"	1.19	"	2675
저 온	무밀봉	활성칼슘	0	0	"	1.21	"	2869
		오 존 수	0	0	"	1.20	"	2876
		자 화 수	0	0	"	1.19	"	2885
		무 처 리	0	0	"	1.22	"	2871
	밀 봉	활성칼슘	0	0	"	1.19	"	2862
		오 존 수	0	0	"	1.20	"	2886
		자 화 수	0	0	"	1.22	"	2864
		무 처 리	0	0	"	1.21	"	2873

○ 사과와 활성칼슘 세척수, 오존수, 자화수 무처리 및 처리구, 상온 및 저온, PE film 밀봉 후 밀봉, 무밀봉간에 공히 부패되지 않았다.

○ 사과와 적색도는 모든 처리구가 2007년 2월 현재 1.18~1.22로 입고 시 1.69 보다 약간 감소하였으나 각 처리 간에 차가 거의 없었다.

○ 사과와 조직감 중 경도는 입고 시 3001에서, 2007년 2월 현재 상온에 저장한 처리구는 2669~2750의 범위내이며, 저온에 저장한 처리구는 2862~2886의 범위로 처리간에는 차가 거의 없으나 상온과 저온간에 차가 있었다.

### 3)-2 병원성 미생물발생사항

[표 24. 사과와 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 병원성 미생물]

(단위 : 1x10CFU)

저장고	처리내용		입고시(2006. 11월)			2007. 2월		
			대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	1	2	2
		오존수	0	0	0	1	1	2
		자화수	0	0	0	2	2	4
		무처리	0	0	0	2	3	3
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	1	2	1
		오존수	0	0	0	1	1	1
		자화수	0	0	0	2	3	2
		무처리	0	0	0	2	2	2
저온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	0	0	0
		오존수	0	0	0	0	0	0
		자화수	0	0	0	0	0	0
		무처리	0	0	0	0	0	0
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	0	0	0
		오존수	0	0	0	0	0	0
		자화수	0	0	0	0	0	0
		무처리	0	0	0	0	0	0

○ 대장균

- 사과와 세척수 처리 후 저장기간 동안 대장균 발생수는 입고 시 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서  $2 \times 10^6$  CFU, 활성칼슘 세척수처리구에서는  $1 \times 10^6$  CFU, 오존수처리구에서는  $1 \times 10^6$  CFU가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 대장균이 발견되지 않았다.

○ 황색포도상균

- 사과와 세척수 처리 후 저장기간 동안 대장균 발생수는 입고 시 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서  $3 \times 10^6$  CFU, 활성칼슘 세척수처리구에서는  $2 \times 10^6$  CFU, 오존수처리구에서는  $1 \times 10^6$  CFU가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 황색포도상균이 발견되지 않았다.

○ 살모넬라균

사과와 세척수 처리 후 저장기간 동안 살모넬라균 발생수는 11월에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 4개월 후인 2007년 2월에 무처리에서  $3 \times 10^6$  CFU, 칼슘세척수처리구에서는  $2 \times 10^6$  CFU, 오존수처리구에서는  $2 \times 10^6$  CFU가 발견되었으나 각 처리간에 유의차가 없는 것으로 나타났다. 그리고 저온저장에서는 살모넬라균이 발견되지 않았다.

나. 2차년도 시험

1) 사과 저장 중 저장고내의 온습도변화

[표 25. 사과의 세척수 처리 후 저장기간 동안 저장고내의 온습도]

구분	저장고	저 장 기 간(월) : (2007. 10~2008. 4)						
		2007.10	11	12	2008.1	2	3	4
온도 (℃)	상 온	20	19	18	18	18	19	20
	저 온	0	0	0	0	0	0	0
습도 (%)	상 온	46	41	44	47	46	43	45
	저 온	79	81	83	80	79	78	80

- 사과 세척수사용 세척 후 저장기간 동안 저장고내의 온습도는 표 25와 같다. 사과 저장 중 온도는 상온은 19~20℃를 유지하여 저장기간 온도변화가 거의 없었다. 그리고, 저온저장은 0℃를 유지하였다. 습도는 상온저장고는 41~47%를 유지하였으며, 저온저장고는 78~83%를 유지하였다. 이러한 결과로 세척수처리 후 사과 저장기간 동안 저장고내의 온도 및 습도는 상온과 저온 간의 차는 있었으나 저장 기간 동안 동일저장고내의 온도 및 습도의 차는 미미하였음을 알 수 있다.

2) 중량감모율(부패율)

- 사과를 세척수별로 세척 후 저장하였을 때 저장기간에 따른 중량감모율을 표 26에서 보면 상온저장에서는 저장 3개월째까지는 부패가 일어나지 않았으나 저장 4개월째인 익년 1월에 상온의 활성칼슘, 오존수, 자화수 및 물세척에서 각각 1.3, 1.5, 2.7 및 3.3%였으며, 저장 5개월째인 2월에 각각 5.1, 6.5, 7.6 및 8.1로 부패감모율은 활성칼슘이 가장 낮았다.

- 저온저장에서는 저장 6개월째인 익년 3월까지 부패로 인한 감모율은 전 처리구에서 없었으며, 저장 7개월째인 4월에 자화수와 물세척에서 각각 4.8 및 5.9%의 부패감모율을 보였다. 이러한 결과로 볼 때 사과는 세척수별에 따른 저장효과는 미미하게 나타났음을 알 수 있었다. 그러나 상온저장 시 육안 또는 미생물에 의한 부패손실 또는 중량감은 적으나 육질부의 영양손실은 저장 3개월째인 익년 2월 초에 심함을 알 수 있었으며, 저장 4개월째는 상품성을 상실하였다. 그러나 활성칼슘 처리구가 육질부의 품질은 가장 양호하였다. 그리고 저온 저장에서는 모든 처리구가 저장 7개월째인 익년 4월에도 부패는 야간 일어나나 상품성은 있으며, 특히 활성칼슘로 세척한 사과가 가장 양호하였다.

[표 26. 사과와 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 부패율(%)]

저장 온도	세척수 종류	저장 기간(월) : (2007. 10~2008. 4)						
		입고시 (2007.10)	11	12	2008. 1	2	3	4
상온	활성칼슘	0	0	0	1.3	5.1	-	-
	오존수	0	0	0	1.5	6.5	-	-
	자화수	0	0	0	2.7	7.6	-	-
	물세척	0	0	0	3.3	8.1	-	-
저온	활성칼슘	0	0	0	0	0	0	0
	오존수	0	0	0	0	0	0	0
	자화수	0	0	0	0	0	0	4.8
	물세척	0	0	0	0	0	0	5.9

3) 색차(적색도)

- 사과와 활성칼슘 세척수 처리 후 색차 중 적색도의 변화를 표 27에서 보면 적색도는 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였는데, 상온저장 4개월째인 익년 1월에 입고 시 38.10에서다 활성칼슘, 오존수, 자화수 및 물세척이 각각 37.10, 37.10, 35.10, 35.10로 감소하였다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 익년 2월까지 모든 처리구가 입고 시와 거의 유사하며, 저장 7개월째인 익년 4월에는 활성칼슘은 37.20으로 크게 감소하지 않았으나, 오존수, 자화수, 물세척은 각각 36.10, 35.50 및 35.20으로 감소폭이 약간 컸다. 이러한 결과로 보아서도 세척수로 활성칼슘을 사용하였을 때 저장성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

[표 27. 사과와 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 색차(적색도)변화]

저장 온도	세척수 종류	저장 기간(월) : (2007. 11~2008. 4)						
		입고시(10)	11	12	1	2	3	4
상온	활성칼슘	38.10	38.10	37.70	37.10	36.10	-	-
	오존수	“	38.10	37.30	37.10	35.10	-	-
	자화수	“	38.00	36.70	35.10	34.10	-	-
	물세척	“	38.00	36.60	35.10	33.10	-	-
저온	활성칼슘	38.10	38.10	38.10	38.00	38.00	37.50	37.20
	오존수	“	38.10	38.10	38.00	37.90	37.38	36.10
	자화수	“	38.10	38.10	37.70	37.30	36.84	35.50
	물세척	‘	38.10	38.10	37.20	37.10	36.38	35.20

4) 조직감(경도)

[표 28. 사과와 세척수 처리 후 저장기간 조직감(경도)변화]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일) : (2007. 11~2008. 4)						
		입고시	11	12	1	2	3	4
상온	활성칼슘	2880	2780	2780	2610	2780	-	-
	오 존 수	“	2760	2760	2560	2660	-	-
	자 화 수	“	2680	2680	2510	2480	-	-
	물 세 척	“	2675	2605	2475	2367		-
저온	활성칼슘	2880	2880	2880	2880	2880	2803	2780
	오 존 수	“	2880	2880	2880	2880	2797	2700
	자 화 수	“	2880	2880	2880	2880	2654	2610
	물 세 척	“	2880	2880	2880	2880	2589	2609

- 사과와 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 조직감 중 경도의 변화는 표 28과 같다. 사과와 세척수별 조직감은 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였으며, 상온에서는 저장 4개월째인 익년 1월에 입고 시 2880에서 활성칼슘과 오존수는 각각 2610 및 2560로 감소하였는데 자화수와 물 세척은 2510 및 2475로 감소하였다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 익년 2월까지 입고 시 2880과 같았으며, 저장 6개월부터 약간 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 보아 세척수 활성칼슘처리 사과를 세척 유통 시 품질보존효과를 가져올 수 있음을 알 수 있었다.

5) 미생물발생사항

5)-1. 일반세균(진균류)

- 사과와 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 일반미생물(진균류) 발생상황을 표 29에서 보면 입고 시  $0.7 \times 10^2$  CFU/g이었는데, 상온저장 4개월째인 1월에는  $3.9 \times 10^2 \sim 9.0 \times 10^2$  CFU/g로 입고 시와 큰 차이는 없었으나 저장 5개월째인 익년 2월에는  $1.0 \times 10^3 \sim 4.7.0 \times 10^3$  CFU/g로 증가 폭이 약간 컸으며, 활성칼슘으로 세척 시 일반세균인 진균의 발생이 가장 적었다. 그리고 저온에서는 저장 5개월째인 2월에도 입고 시와 거의 유사한 수준이었으며, 저장 7개월째인 익년 4월에  $2.2 \times 10^3 \sim 5.4 \times 10^3$  CFU/g로 약간 증가추세였으며, 활성칼슘 세척수로 세척하여 저장한 사과와 일반세균 수가 가장 적었다.

[표 29. 사과 세척수 처리 후 저장기간 내 일반세균(진균류) 발생상황]

저장 방법	세척수 종류	저장 기간(월)			
		입고시(2007. 10)	2008. 1	2	4
상온	활성칼슘	$0.7 \times 10^2$	$3.9 \times 10^2$	$1.0 \times 10^3$	-
	오존수	"	$4.9 \times 10^2$	$1.4 \times 10^3$	-
	자화수	"	$8.3 \times 10^2$	$3.9 \times 10^3$	-
	물세척	"	$9.0 \times 10^2$	$4.7 \times 10^3$	-
저온	활성칼슘	$0.7 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$	$3.7 \times 10^2$	$2.2 \times 10^3$
	오존수	"	$1.2 \times 10^2$	$4.7 \times 10^2$	$3.2 \times 10^3$
	자화수	"	$1.7 \times 10^2$	$6.7 \times 10^2$	$4.8 \times 10^3$
	물세척	"	$2.2 \times 10^2$	$7.4 \times 10^2$	$5.4 \times 10^3$

5)-2 병원성 미생물

[표 30. 사과 세척수 처리 후 저장기간 병원성 미생물]

(단위 :  $1 \times 10^6$ CFU)

저장 온도	세척수 종류	저장 기간								
		입고시			저장 5개월 후			7개월 후		
		대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	액티칼	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	오존수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	자화수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
	물세척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	-	-	-
저온	액티칼	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	오존수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	자화수	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성
	물세척	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성	음성

- 사과 세척수 처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 병원성미생물의 발생상황을 표 30에서 보면 모든 세척수 처리에서 저장기간에 대장균, 황색포도상균, 살모넬라균이 음성으로 나타났다.



[사과 현장적용시험 사진: 상온]

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 1월 11일 ~12월 26일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(24일 후)
A			
A10			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~12월 26일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(24일 후)
B			
C			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 12월 01일 ~12월 26일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(24일 후)
물 세척			
무처리			

### 3-4-4. 기능성 세척수의 현장적용(파프리카)

#### 가. 1차년도 시험

##### 1) 세척수 처리과정

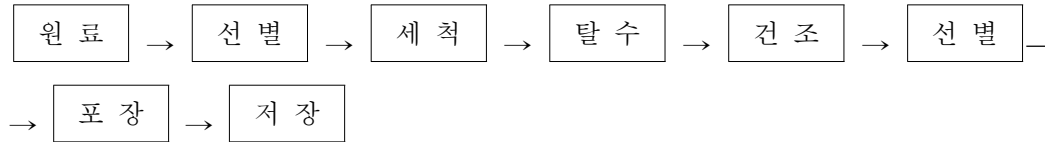


그림 5. 파프리카의 활성칼슘 처리과정

- 파프리카의 세척수 처리과정은 딸기공정과 동일한 방법으로 하였다.

##### 2) 파프리카 저장 중 저장고내의 온습도변화

[표 31. 파프리카의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 온습도]

구분	저장고	저 장 기 간(일) : (2006. 9. 20 - 2006. 12. 31)						
		0	15	30	45	60	75	90
온도 (℃)	상 온	20	20	21	20	22	21	22
	저 온	0	0	0	0	0	0	0
습도 (%)	상 온	45	40	43	46	45	44	43
	저 온	78	80	82	79	78	80	81

3) 중량감모(부패율) 및 경도

[표 32. 파프리카의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 중량감모(부패)율(%)]

저장고	처리내용		저장기간(일) : (2006. 9. 20 - 2006. 12. 31)									
			입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상온	무밀봉	활성칼슘	0	0	1.3	7.3	28.1	-	-	-	-	-
		오존수	0	0	1.1	7.5	35.7	-	-	-	-	-
		자화수	0	0	1.7	14.8	38.6	-	-	-	-	-
		무처리	0	0	1.8	15.5	40.6	-	-	-	-	-
	밀봉	활성칼슘	0	0	0.7	4.3	22.1	-	-	-	-	-
		오존수	0	0	0.3	5.5	21.5	-	-	-	-	-
		자화수	0	0	5.2	10.7	26.6	-	-	-	-	-
		무처리	0	0	5.5	11.3	27.1	-	-	-	-	-
저온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	0	0	0	0	2.6	5.7	9.1
		오존수	0	0	0	0	0	0	0	2.0	4.6	9.6
		자화수	0	0	0	0	0	0	0	4.2	10.7	16.6
		무처리	0	0	0	0	0	0	0	4.3	14.6	17.7
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	0	0	0	0	1.7	4.2	7.1
		오존수	0	0	0	0	0	0	0	1.5	4.6	6.6
		자화수	0	0	0	0	0	0	0	3.2	9.7	14.6
		무처리	0	0	0	0	0	0	0	3.3	13.6	15.2

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수 무처리의 부패율(중량감모율)은 상온저장 15일에 1.8%였으며, 20일에는 15.5% 급증하였고, 저온저장에서는 저장 50일에 1.7%였으며, 55일에는 4.2%였으며, 저장 60일부터 증가하기 시작하였다.

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수처리에 의한 부패율(중량감모율)은 상온에서는 저장 15일에 1.3%로 매우 낮았으며, 저장 20일에는 7.3%였고 저장 25일에 28.1%로 급증하였다. 그리고 저온저장에서는 저장 45일까지는 부패가 일어나지 않았으나, 저장 50일에 2.6%, 55일 1.7%, 55일부터는 부패가 급증하였다.

○ 오존수처리는 활성칼슘 세척수처리와 유사하였으며, 자화수는 무처리와 거의 유사하였다.

[표 33. 파프리카의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 조직감(경도)]

저장 고	처리내용		저 장 기 간(일) : (2006. 9. 20 - 2006. 12. 31)									
			입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상 온	무 밀 봉	활성칼슘	1887	1885	1850	1710	1589	-	-	-	-	-
		오 존 수	1887	1887	1850	1710	1610	-	-	-	-	-
		자 화 수	1887	1886	1800	1650	1500	-	-	-	-	-
		무 처 리	1887	1883	1800	1670	1506	-	-	-	-	-
	밀 봉	활성칼슘	1887	1885	1866	1740	1623	-	-	-	-	-
		오 존 수	1887	1886	1879	1769	1745	-	-	-	-	-
		자 화 수	1887	1884	1856	1670	1548	-	-	-	-	-
		무 처 리	1887	1885	1850	1671	1550	-	-	-	-	-
저 온	무 밀 봉	활성칼슘	1887	1884	1882	1881	1884	1885	1888	1842	1702	1580
		오 존 수	1887	1885	1883	1883	1885	1884	1886	1841	1702	1602
		자 화 수	1887	1882	1886	1884	1886	1883	1882	1792	1643	1491
		무 처 리	1887	1883	1883	1882	1884	1885	1883	1789	1661	1497
	밀 봉	활성칼슘	1887	1885	1887	1885	1886	1889	1886	1858	1732	1614
		오 존 수	1887	1889	1882	1887	1888	1887	1885	1871	1761	1736
		자 화 수	1887	1885	1884	1886	1885	1888	1886	1848	1661	1539
		무 처 리	1887	1886	1885	1885	1884	1885	1884	1841	1663	1542

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수 무처리의 조직감(경도)은 입고 시 1887에서 상온저장 15일까지는 입고 시와 거의 차이가 없었으나, 저장 20일에는 1670으로 급감하였고, 저온저장에서는 저장 50일까지는 입고 시와 거의 차이가 없었으나 저장 55일에는 1661로 급격히 감소하였다.

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수처리에 의한 조직감(경도)도 무처리와 같은 경향을 보였으나, 감소폭은 무처리보다 약간 적었다.

○ 활성칼슘 세척수처리가 오존수처리구 보다 경도의 감소폭이 높은 경향이었으며, 자화수는 무처리와 거의 동일한 수준이었다.

○ 각 처리후 P.E film에 봉지에 넣고 밀봉 또는 무밀봉 저장 시 밀봉구가 약간 감소폭이 낮았다.

이상의 결과로 파프리카에 활성칼슘 세척수처리로 선도유지의 효과는 무처리 보다 약간 있음을 알 수 있었다.

4) 색깔

[표 34. 파프리카의 활성칼슘 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 색깔(황색도)]

저장 고	처리내용		저 장 기 간(일) : (2006. 9. 20 - 2006. 12. 31)									
			입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상 온	무 밀 봉	활성칼슘	31.05	30.09	30.04	29.05	26.82	-	-	-	-	-
		오 존 수	“	30.09	30.08	29.88	27.06	-	-	-	-	-
		자 화 수	“	30.06	30.03	28.00	26.08	-	-	-	-	-
		무 처 리	“	30.05	30.04	27.98	26.10	-	-	-	-	-
	밀 봉	활성칼슘	“	31.04	30.08	29.09	26.86	-	-	-	-	-
		오 존 수	“	31.04	30.12	29.91	27.10	-	-	-	-	-
		자 화 수	“	31.02	30.07	28.03	26.11	-	-	-	-	-
		무 처 리	“	31.01	30.07	28.02	26.14	-	-	-	-	-
저 온	무 밀 봉	활성칼슘	“	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	29.67	23.15
		오 존 수	“	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	30.12	25.88
		자 화 수	“	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	29.22	22.08
		무 처 리	“	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	29.23	22.10
	밀 봉	활성칼슘	“	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	30.17	23.55
		오 존 수	“	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	30.65	26.89
		자 화 수	“	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	31.04	29.55	22.56
		무 처 리	“	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	31.05	29.54	22.52

○ 파프리카의 세척수 무처리의 색깔(적색도)은 입고 시 31.05에서 상온저장 15일까지는 30.04로 큰 차이가 없었으나, 저장 20일에는 27.98로 급감하였고, 저온저장에서는 입고 시 31.05에서 저장 55일까지는 감소폭이 적어 29.23이었으나 저장 60일에 22.10으로 감소폭이 컸다.

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수처리에 의한 색깔(적색도)은 상온에서는 저장 15일까지는 입고 시 31.05와 거의 같은 수준이었으나, 저장 25일에는 26.82로 감소폭이 컸다. 저온저장에서는 입고 시 31.05에서 저장 55일까지는 감소폭이 적어 29.67이었으나 저장 60일에 23.15로 감소폭이 컸다.

○ 활성칼슘 세척수처리가 오존수처리구 보다 경도의 감소폭이 높은 경향이었으며, 자화수는 무처리와 거의 같은 수준이었다.

○ 각 처리 후 P.E film에 봉지에 넣고 밀봉 또는 무밀봉 저장 시 밀봉구가 약간 감소폭이 낮았다.

5) 병원성미생물 발생사항

[표 35. 파프리카의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 저장고내의 병원성미생물]

(단위 : 1x10CFU)

저장고	처리내용		저장기간								
			입고시			25일			60일		
			대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라	대장균	황색포도상균	살모넬라
상온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	2	9	7	-	-	-
		오존수	0	0	0	1	7	5	-	-	-
		자화수	0	0	0	5	15	12	-	-	-
		무처리	0.4	0.2	0	8	19	11	-	-	-
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	4	8	8	-	-	-
		오존수	0	0	0	3	5	5	-	-	-
		자화수	0	0	0	7	17	12	-	-	-
		무처리	0.4	0.2	0	6	19	11	-	-	-
저온	무밀봉	활성칼슘	0	0	0	-	-	-	2	11	7
		오존수	0	0	0	-	-	-	1	7	3
		자화수	0	0	0	-	-	-	5	15	12
		무처리	0.4	0.2	0	-	-	-	8	17	11
	밀봉	활성칼슘	0	0	0	-	-	-	4	11	7
		오존수	0	0	0	-	-	-	3	5	5
		자화수	0	0	0	-	-	-	5	17	10
		무처리	0.4	0.2	0	-	-	-	6	19	9

○ 파프리카의 활성칼슘 세척수처리 후 저장기간 동안 대장균 발생수는 입고 시에는 발견되지 않았으나, 상온저장에서는 저장 25일에 무처리에서는 8 x 10CFU가 발견되었는데, 활성칼슘 세척수처리구에서는 2 x 10CFU, 오존수처리구에서는 1 x 10CFU가 발견되었다. 그리고, 저온저장에서는 저장 60일에 무처리에서는 8 x 10CFU가 발견되었는데, 활성칼슘 세척수처리구에서는 2 x 10CFU, 오존수처리구에서는 1 x 10CFU가 발견되었다.

○ 황색포도상균 발생수는 입고 시에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 25일에 무처리에서는 19 x 10CFU가 발견되었는데, 칼슘세척수처리구에서는 9 x 10CFU, 오존수처리구에서는 7 x 10CFU가 발견되었다. 그리고, 저온저장에서는 저장 60일에 무처리에서는 17 x 10CFU가 발견되었는데, 칼슘세척수처리구에서는 11 x 10CFU, 오존수처리구에서는 7 x 10CFU가 발견되었다.

○ 살모넬라균 발생수는 입고시에는 발견되지 않았으나 상온저장에서는 저장 25일에 무처리에서는  $11 \times 10\text{CFU}$ 가 발견되었는데, 활성칼슘 세척수처리구에서는  $7 \times 10\text{CFU}$ , 오존수처리구에서는  $5 \times 10\text{CFU}$ 가 발견되었다. 그리고, 저온저장에서는 저장 60일에 무처리에서는  $11 \times 10\text{CFU}$ 가 발견되었는데, 활성칼슘 세척수처리구에서는  $7 \times 10\text{CFU}$ , 오존수처리구에서는  $3 \times 10\text{CFU}$ 가 발견되었다.

○ 이상의 결과로 파프리카에서의 활성칼슘 세척수처리로 선도유지의 효과는 무처리보다 약간 높은 편이나 큰 차이는 보이지 않으며, 파프리카의 안전 저장기간은 상온에서는 10일간이며, 저온에서는 45일임을 알 수 있었다.

나. 2차년도 시험

1) 파프리카 저장 중 저장고내의 온습도변화

[표 36. 파프리카의 세척수 처리 후 저장기간 저장고내의 온습도]

구분	저장고	저 장 기 간(일) : (2007. 9. 1 - 2007. 11. 31)						
		0	15	30	45	60	75	90
온도(℃)	상 온	22	21	21	20	20	19	19
	저 온	0	0	0	0	0	0	0
습도(%)	상 온	46	44	43	43	42	40	40
	저 온	79	81	82	80	79	81	81

- 파프리카 세척수사용 세척 후 저장기간 동안 저장고내의 온습도는 표 36과 같다. 상온저장고내의 온도는 저장초기인 9월에 21~22℃를 유지하였으며, 10~11월에는 19~20℃를 유지하였다. 그리고 저온저장고의 온도는 저장기간 동안 0℃를 유지하였다. 습도는 상온저장고는 40~46%를 유지하였으며, 저온저장고는 79~82%를 유지하였다. 이러한 결과로 세척수처리 후 파프리카 저장기간 동안 저장고내의 온도 및 습도는 상온과 저온 간의 차는 있었으나 저장기간 동안 동일저장고내의 온도 및 습도의 차는 미미하였음을 알 수 있다.

2) 파프리카의 중량감모(부패율)

[표 37. 파프리카의 중량감모율]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일) : (2007. 9. 1 - 2007. 11. 31)									
		입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상온	활성칼슘	0	0	0.5	4.3	15.3	-	-	-	-	-
	오존수	0	0	1.5	7.5	25.6	-	-	-	-	-
	자화수	0	0	5.2	10.7	28.7	-	-	-	-	-
	활성칼슘	0	0	5.5	11.3	29.3	-	-	-	-	-
저온	액티칼	0	0	0	0	0	0	1.4	1.7	4.5	7.1
	오존수	0	0	0	0	0	0	2.5	3.2	7.6	10.6
	자화수	0	0	0	0	0	0	3.2	3.8	12.7	14.8
	물세척	0	0	0	0	0	0	3.3	4.0	13.6	15.3

- 파프리카를 세척수별로 세척 후 저장기간에 따른 중량감모율을 표 37에서 보면 상온 15일간 저장 시 활성칼슘 세척수로 세척하였을 때 0.5%, 오존수 1.5%, 자화수가 5.2% 그리고 물세척 시에 5.5%였으며, 저장 25일에는 각각 15.3, 25.6, 28.7 및 29.3%로 활성칼슘으로 세척하였을 때 부패율이 가장 낮았으며, 다음으로 오존수, 자화수, 물세척 순이었다. 저온저장에서도 활성칼슘으로 세척하였을 때 부패율이 가장 낮아 저장 60일에 7.1%였는데 오존수는 10.6%, 자화수 14.8%, 물세척 15.3%였다.



### 3) 파프리카의 경도변화

– 파프리카의 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 조직감 중 경도의 변화를 표 38에서 보면 파프리카의 경도는 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였는데, 상온 15일까지는 입고 시 1891에서 1860~1870으로 세척수별로 큰 차이 없이 변화가 없었으나 저장 25일 후에는 물 세척 시에는 1500으로 떨어졌으며, 자화수는 1548, 오존수는 1645, 활성칼슘은 1723으로 떨어졌다. 그리고 저온저장 시에는 저장 50일까지는 1811~1858로 세척수별로 큰 차이가 없었으나, 저장 55일부터 약간 감소폭이 커 저장 60일에 물세척이 1512로 감소하였으며, 자화수 1539, 오존수 1696 및 활성칼슘이 1714로 세척수별로 볼 때 활성칼슘으로 세척하였을 때 조직감의 변화가 가장 적음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 세척 시, 활성칼슘에 의해 파프리카의 펙틴의 파괴를 보호하였기 때문으로 생각된다.

[표 38. 파프리카의 세척수 처리 후 저장기간 조직감(경도) 변화]

저장 온도	세척수 종류	저 장 기 간(일) : (2007. 9. 1 - 2007. 11. 31)									
		입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상온	활성칼슘	1891	1889	1870	1810	1723	-	-	-	-	-
	오존수	“	1888	1869	1799	1645	-	-	-	-	-
	자화수	“	1884	1866	1790	1548	-	-	-	-	-
	물세척	“	1879	1860	1771	1500	-	-	-	-	-
저온	활성칼슘	1891	1887	1887	1885	1886	1879	1876	1858	1792	1714
	오존수	“	1887	1886	1885	1885	1877	1865	1841	1761	1696
	자화수	“	1886	1886	1883	1883	1868	1846	1828	1666	1539
	물세척	“	1886	1886	1882	1880	1865	1842	1811	1650	1512

### 4) 색차

– 파프리카의 세척수별 세척 후 저장기간에 따른 색차(적색도)의 변화를 표 39에서 보면 파프리카의 적색도는 저장기간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였는데, 상온 15일까지는 입고 시 34.11에서 33.07~33.28로 세척수별로 큰 차이 없이 변화가 없었으나 저장 25일 후에는 물세척 시에는 25.64로 떨어졌으며, 자화수는 25.71, 오존수는 27.10, 활성칼슘은 28.86으로 떨어졌다. 그리고 저온 저장 시에는 저장 55일까지는 29.54~31.17로 세척수별로 큰 차이 없었으나, 저장 60일에 약간 감소폭이 커 물세척이 27.55로 가장 감소를 많이 하였으며, 자화수 27.56 오존수 28.89 및 활성칼슘이 29.55 순이었다. 이러한 결과로 활성칼슘으로 세척하였을 때 적색도 변화가 가장 적음을 알 수 있으며, 선도유지의 효과를 기대할 수 있음을 알 수 있었다.

[표 39. 파프리카의 세척수 처리 후 저장기간 색깔(적색도)의 변화]

저장 온도	세척수 종류	저장 기간(일) : (2007. 9. 1 - 2007. 11. 31)									
		입고시	10	15	20	25	40	45	50	55	60
상온	활성칼슘	34.11	33.95	33.28	29.89	28.86	-	-	-	-	-
	오존수	"	33.84	33.12	29.81	27.10	-	-	-	-	-
	자화수	"	33.82	33.07	27.25	25.71	-	-	-	-	-
	물세척	"	33.81	33.07	27.04	25.64	-	-	-	-	-
저온	활성칼슘	34.11	34.05	34.05	33.05	33.05	32.05	31.95	31.65	31.17	29.55
	오존수	"	34.05	34.05	33.05	32.05	31.05	30.85	30.65	30.45	28.89
	자화수	"	34.04	34.04	33.04	31.94	30.04	30.04	29.94	29.55	27.56
	물세척	"	34.05	34.05	33.05	31.85	30.05	30.02	29.85	29.54	27.55

5) 미생물발생사항

5)-1. 일반세균(진균류)

- 파프리카의 세척수처리 후 저장기간에 따른 미생물발생상황 중에서 일반미생물(진균류) 발생상황을 표 39에서 보면 입고 시  $1.1 \times 10^2$  CFU/g였는데, 상온저장 25일 후에 활성칼슘처리가  $7.9 \times 10^3$  CFU/g로 가장 낮으며, 오존수  $5.9 \times 10^4$  CFU/g, 자화수  $6.3 \times 10^4$  CFU/g, 물세척  $7.0 \times 10^4$ 의 순으로 일반세균의 발생이 많았다. 그리고 저온저장에서는 저장 25일까지 세척수처리간에  $2.2 \times 10^3 \sim 7.2 \times 10^3$  CFU/g로 큰 차이가 없었으나, 저장 40일에  $8.7 \times 10^3 \sim 1.4 \times 10^8$  CFU/g로 세척수간에 큰 차를 보여 활성칼슘 처리구가 다른 처리구보다 일반세균의 발생이 낮았음을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 활성칼슘의 살균력이 있다는 것을 시사해 주고 있다.

[표 40. 파프리카의 세척수 처리 후 저장기간 일반세균(진균류)의 발생상황]

(단위 : CFU/g)

저장 온도	세척수 종류	저장 기간(일)			
		입고시	25	40	60
상온	활성칼슘	$1.1 \times 10^2$	$7.9 \times 10^3$	-	-
	오존수	"	$5.9 \times 10^4$	-	-
	자화수	"	$6.3 \times 10^4$	-	-
	물세척	"	$7.0 \times 10^4$	-	-
저온	활성칼슘	$1.1 \times 10^2$	$2.2 \times 10^3$	$8.7 \times 10^3$	$2.2 \times 10^4$
	오존수	"	$4.2 \times 10^3$	$2.7 \times 10^4$	$7.2 \times 10^4$
	자화수	"	$5.7 \times 10^3$	$3.7 \times 10^5$	$1.8 \times 10^6$
	물세척	"	$7.2 \times 10^3$	$1.4 \times 10^8$	$1.4 \times 10^{10}$



[파프리카 현장적용시험 사진: 상온]

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 1월 01일 ~ 12월 18일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(17일 후)
A			
A <sub>10</sub>			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 1월 01일 ~ 12월 18일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(17일 후)
B			
C			

### 실험시료의 경시변화사진 ①

2007년 1월 01일 ~ 12월 18일

	실험초기	실험중기(12일 후)	실험말기(17일 후)
물 세척			
무처리			

### 3-4-5. 부작용 도출여부 검증에 관한 시험

#### 가. 세척수에 의한 부작용

1) 기능성 세척수의 현장적용 기술개발 효과 구명시험에서 고찰된 결과로 보아 활성칼슘을 세척수로 하여 감귤, 딸기, 사과, 파프리카를 세척 시 세척수에 의한 부작용은 나타나지 않았다고 볼 수 있다.

2) 본 연구과제의 주관기관이 개발 1년차에 제공한 활성칼슘 세척수의 세척효과보다 2년차에 개발 제공한 활성칼슘 세척수가, 본 시험에서 세척효과가 인정되는 것으로 나타났다.

#### 나. 세척과정에서 기계적 손상에 의한 부작용

[표 42. 시험대상 고채류의 활성칼슘 세척수 처리 후 기계적 손상률]

(단위 : %)

처리내용	육안에 의한 판별				현미경에 의한 판별			
	딸기	파프리카	사과	감귤	딸기	파프리카	사과	감귤
활성칼슘	0.8	0.3	0.2	0.3	2.3	0.7	0.7	0.9
오 존 수	0.6	0.3	0.1	0.2	2.5	0.6	0.5	1.0
자 화 수	0.7	0.4	0.1	0.3	2.4	0.7	0.6	0.8
평균	0.70	0.33	0.13	0.27	2.40	0.67	0.60	0.90
물 세 척	0	0	0	0	0	0	0	0

1) 세척수처리 시 기계적 손상은 육안에 의해 판별 시 딸기가 육안에 의한 판별 시 0.7%, 현미경에 의한 판별에서 2.4%로 가장 높으며, 파프리카, 사과 및 감귤은 육안판별 시 0.13~0.33, 현미경판별 시 0.60~0.90으로 처리간에 큰 차 없이 낮았다. 이러한 결과 표피와 육질이 약한 과채류나 과실류는 세척 시 기계적 손상을 고려하여 세척기의 선정이 중요할 것이다.

2) 본 연구과제에 선정된 원료 중, 딸기는 표피와 육질부가 약하므로 세척공정을 거치는 동안 상처를 받아 저장성이 떨어질 우려가 있으므로 저장성 향상을 위해 사용하면 수확 직전에 재배포장에서 사용하는 것을 검토하는 것이 필요하다.

3) 활성칼슘 용액을 사용하여 세척 시 경제성을 고려하여, 다음과 같은 공정으로 하는 것이 바람직하다.

3)-1. 1차 물(水)으로 청결하게 세척한 후 마지막 단계에서 별도의 활성칼슘 세척조 장치로 세척한다.

3)-2. 1차 세척된 원료를 롤러콘베어식 또는 드럼식 이송기를 통해 이동과정에서 활성칼슘을 적절한 시간동안 원료의 표면에 고르게 분사되도록 스프레이식 분무장치를 설치하여 스프레이 세척하며, 사용된 활성칼슘을 재활용할 수 있도록 여과장치를 설치하는 것이 필요하다.

### 3-4-6. 현장적용 연구개발 결과 요약 및 경제성 분석

○ 활성칼슘 용액 세척수의 세척효과를 구명하기 위해 감귤, 딸기, 사과 및 파프리카를 세척 대상 공시시료로 하고, 대조 세척수를 오존수, 자화수 및 물로 하였다. 그리고 세척공정은 원료선별, 1차 물세척, 2차 활성칼슘세척, 건조, 포장의 순으로 하여 상온과 저온에 저장하면서 활성칼슘 세척의 저장성 효과를 조사한 결과 다음과 같다.

1) 활성칼슘 용액으로 세척하여 저장한 감귤, 딸기, 사과 및 파프리카의 저장 중 감모율, 색깔변화 및 조직감 변화가 상온 및 저온에서 오존수나 자화수 또는 물세척보다 적었다.

2) 활성칼슘 용액 세척으로 저장 중 일반세균의 발생을 오존수나 자화수보다 많이 줄일 수 있었으며, 저장기간 중 병원성미생물인 대장균, 황색포도상균, 살모넬라균은 음성으로 나타났다.

3) 활성칼슘 용액을 세척수로 하여 감귤, 딸기, 사과 및 파프리카를 세척 시 세척수에 의한 부작용은 나타나지 않았다고 볼 수 있다.

3)-1. 딸기는 표피와 육질부가 약하므로 세척공정을 거치는 동안 상처를 받아 저장성이 떨어질 우려가 있으므로 저장성 향상을 위한 목적으로 사용한다면 수확 직전에 재배포장에서 사용하는 것이 바람직하다.

3)-2. 활성칼슘 용액을 사용하여 세척 시 경제성을 고려하여, 다음과 같은 공정으로 하는 것이 바람직하다.

가) 1차 처리로써 물로 청결하게 세척한 후 마지막 단계에 별도의 활성칼슘 용액 세척조를 장치하여 세척한다.

나) 1차 세척된 원료를 롤러콘베어식 또는 드럼식 이송기를 통해 이동과정에서 활성칼슘 용액이 적절한 시간동안 원료의 표면에 고르게 분사되도록 스프레이식 분무장치를 설치하여 마지막 세척을 행한다.

다) 마지막 세척 시 사용된 활성칼슘 용액을 재활용할 수 있도록 여과장치를 설치한다.

4) 경제성 분석: 우선, 현재 많이 사용하고 있는 오존수나 자화수에 비교할 때 효과가 우수하므로, 안전성과 효과를 감안할 때 활성칼슘 세척수를 사용하는 것이 이익일 것이다. 또한, 오존수나 자화수의 경우는 기계를 구입하여야 하며 제조 즉시 내지 빠른 시간 안에 사용하여야 하는 문제점도 있으며, 리사이클이 불가능하다는 점도 간과할 수 없다. 세척수별로 용량 당 제조원가를 비교하는 것은 기계의 감가상각과 인건비 등 여러 사항들을 고려해야 할 것이므로 여기에서는 활성칼슘 용액의 사용량과 공시재료의 무게 당 활성칼슘 처리량을 제시하고 이에 소비되는 소비자 가격만을 제시하고자 한다.

- 활성칼슘 세척수처리 시의 농산물 1kg당 실제 용액소비량: 약 100cc(10회 재활용)

- 100cc의 공급가격: 약 150원, 즉 1kg의 농산물을 처리하는데 약 15원이 소요됨

## 제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제1절 연도별 연구목표와 목표달성도

#### 4-1-1. 1차년도

연구 목표	연구개발 수행내용	달성도 (%)
○ 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 국내에서 유통되는 세척수 실태 조사</li> <li>- 활성칼슘 제조 및 부작용 제어 기술개발</li> <li>- 제조처방 및 공정도 작성</li> <li>- 기능성 세척수의 무기물, 미생물 및 유해물질 분석</li> <li>- 시험 작물별 적정 세척수 개발</li> <li>- 신선편이 식품에 적합한 세척수 개발</li> </ul>	100
○ 기능성 세척수의 효과 구명 및 검증	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 활성 칼슘 함량의 조직 내 칼슘 침투·칼슘함량과 미생물 발생량 조사</li> <li>- 과채류의 저장 기간 및 신선도</li> <li>- 과채류의 호흡율(이산화탄소, 산소), 에틸렌 발생량</li> <li>- 세포의 구조적 차이</li> <li>- 농도별 효과 검증</li> </ul>	100
○ 활성칼슘 세척수의 현장적용을 위한 기초 기술 개발 및 효과 평가(기능성 세척수의 현장적용 기술 개발 효과 구명 시험)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 세척수의 종류 : 활성칼슘 세척수, 자화수, 오존수</li> <li>○ 적용기종 : 자동 세척기</li> <li>○ 적용 작물 : 딸기, 감귤, 사과, 파프리카 등</li> <li>○ 유통(저장) 방법 : 상온 및 저온</li> <li>○ 주요조사항목 : 유통(저장) 온습도, 신선도(색깔, 조직감(texture)), 안전성(위해미생물 생육상태), 유통기간 등</li> </ul>	100

[평가의 착안점에 따른 목표달성도에 대한 자체평가]

평가의 착안점	자 체 평 가
○ 사전조사	- 현재 사용되어 지는 세척수의 종류와 논문을 확보함
○ pH와 산화·환원 전위력 등	- 소재를 1차 개발 완료, 활성칼슘 용액 제조
○ 활성칼슘의 수율과 칼슘함량분석 및 세척수 개발	- 산화칼슘 순도 99%이상 제조 가능 - 온도/시간/전압에 의한 활성칼슘의 실험실적 제조조건을 확립 완료함
○ 미생물 발생억제 조사와 성분 분석	- 활성칼슘 용액의 기본적인 균 증식억제 작용의 검증완료와 함유된 미네랄의 종류 분석 완료
○ 부작용 조사와 제조원가 분석	- 농약제거 능력 등의 측정 - 효율적인 제조방법에 의해 제조공정도를 작성하고 현 단계에서의 제조원가 계산 완료
○ 효과구명 및 검증(딸기, 감귤)	- 딸기, 감귤에서의 효과를 1차 실험, 실제적 효과를 확인함
○ 호흡률/에틸렌 발생량 등 검증	- 효과를 확인함
○ 세척수 처리 후 선도유지 효과 유무 구명	- 선도유지효과를 구명하였음
○ 병원성미생물 발육상태를 조사	- 작목별 세척수별 세척처리 후 저장하면서 병원성 미생물인 대장균, 황색포도상구균, 살모넬라균의 생육상황조사
○ 부작용 여부조사	- 현미경 및 육안에 의한 상처와 파쇄상태 판별
○ 세척과정에서 기계적 손상에 의한 부작용	- 현미경 및 육안에 의한 상처와 파쇄상태 판별 - 저장 시 상처에 의한 연부현상 판별



4-1-2. 2차년도

연구 목표	연구개발 수행내용	달성도 (%)
○ 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 대량 생산을 위한 제조 공정도 모니터링</li> <li>- 기능성 세척수의 산업화 기술 개발</li> <li>- 기능성 세척수의 원가 분석(기존 세척수 비교)</li> </ul>	100
○ 기능성 세척수의 효과 구명 및 검증	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 신선 편이 식품의 효과 평가 및 제어기술 개발</li> <li>- 유해 미생물 및 식품의 안전성 평가</li> <li>- 종합적인 품질 평가</li> </ul>	100
○ 활성칼슘 세척수의 산업화를 위한 현장적용 공정 흐름도 작성 및 Manual화	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 수동, 자동 세척기 적용 기술 개발 및 평가</li> <li>- 사과, 파프리카에 적용기술 개발</li> <li>- 유통기간 및 신선도 조사</li> <li>- 과실 품질, 살균력, 안전성 검증</li> <li>- 부작용 제어 기술 개발</li> <li>- 경제성 조사</li> <li>- 종합적인 평가 및 사용 Manual 작성</li> <li>- 사과 및 파프리카에 대한 처리 방법 공정 흐름도 작성 및 Manual화</li> <li>- 부작용 조사</li> </ul>	100

[평가의 착안점에 따른 목표달성도에 대한 자체평가]

평가의 착안점	자 체 평 가
O 활성칼슘 대량생산 기술개발	- 양산조건을 확립하였으며, 이의 공정도를 완성하고 문제점이 발생할 시 조치를 취할 수 있음
O 대량생산된 활성칼슘의 pH와 ORP 등	- pH 12.6, ORP -400mVolt이하의 소재개발이 완료 - 전기분해법과 연소법에 의한 생산소재의 Spec비교 완료
O 수율/칼슘함량/미네랄 및 유해물질 등	- 수율과 칼슘함량 및 중금속 등의 유해물질 함유량과 미생물발생 억제작용 효과검증 완료 - 산화칼슘 순도 99%이상 제조 가능 - 온도/시간/전압에 의한 활성칼슘의 양산 제조조건을 확립 완료함
O 부작용 조사/제조공정도 작성/제조원가 분석	- 제조 Flow Chart를 완성하고 원료별 제조원가 계산을 확정함
O 기능성 세척수의 효과구명 및 검증 (사과, 파프리카)	- 사과/파프리카에 대한 효과를 확인하고 그에 따른 칼슘함량 및 미생물 발생정도를 측정하였으며, 저장기간과 신선도 측정을 통하여 효과를 확인하고, 농약제거 능력까지 측정 완료함
O (사과, 파프리카): 호흡률/에틸렌 발생량 등	- 사과/파프리카에서의 호흡률/에틸렌 발생량/세포의 구조적 차이/과신품질변화/안전성 검증 등을 완료
O 기능성 세척수의 현장적용 기술개발 효과 구명 시험	- 활성칼슘 유래 개발물질/자화수/오존수/지하수/비교군 처리 후 상온 및 저온에서의 효과검증 완료 - 활성칼슘 세척수의 세척효과가 가장 탁월 - 병원성 미생물인 대장균, 황색포도상구균, 살모넬라균의 생육상황 조사
O 부작용 도출여부 검증 시험	- 별도의 부작용은 발견되지 않음
O 현장적용 방법	- 활성칼슘 기능성 세척수의 제조원가 분석 - 현장적용 방법과 공정흐름도 작성 및 Manual화 완료 - 논문발표 및 특허출원 준비

## 제2절 관련분야의 기술발전예의 기여도

○ 식품첨가물인 활성칼슘이 친환경 유기농자재 등록되었다. (2008년 4월)

– 분말제품 친환경 유기농자재 번호 : 08-유기-2-067

– 액상제품 친환경 유기농자재 번호 : 08-유기-2-067

– 식품첨가물로 사용되어지고 있는 활성칼슘은 작물재배에 있어 칼슘의 보급에도 아주 적절한 소재이다. 실제, 3년 이상 5종 이상의 작물실험을 통하여(1주일에 1,000배액으로 1회 투여) 작물별로 15~30%의 증수효과를 실증한 바 있으며, 현재는 비료성분을 소량 함유한 미량요소비료로 시판하고 있다.

– 친환경 유기농자재로 등록이 완료되었기에, 친환경농업에는 물론이고 콩나물 재배시 물 처리를 통하여 농약을 사용하는 것을 억제할 수 있으며, 각종 농작물에 안심하고 사용할 수 있는 배경이 마련되었다.

○ 버섯에도 칼슘이온이 필요할 뿐만 아니라, 이온화된 활성칼슘이 버섯에 양분과 수분을 이송해 주는 역할을 감당하기에, 버섯증산제로도 적절하게 사용할 수 있다.

○ 활성칼슘을 투여한 작물과 버섯 등의 식물체는, 내병성이 강하고 상품성이 아주 높아지기에 생산자에게 큰 이익을 부여할 수 있다.

○ 2차년도 실험결과와 같이, 많은 원예산물에 잔류해 있는 화학농약을 제거하는 능력을 겸비하고 있는 바, 이 분야로의 심도있는 연구개발을 통하여 미래지향적인 웰빙상품을 개발하는 것이 바람직하다 하겠다.

○ 원예산물의 표면처리에 균 증식억제 작용으로 저장기간과 신선도를 연장시킨 바와 같이, 일반 식품에 분말을 직접 첨가하거나 침지함으로 인하여, 균의 증식을 억제하여 식품의 선도유지는 물론이고 맛의 향상까지 기대할 수 있기에, 새로운 분야의 연구개발이 필요하다고 할 수 있다.

○ 기술개발 가능 수준

– 패각류에서 활성칼슘을 제조하는 기술을 자체 확보하고 있으며, 이의 대량생산을 위한 기계의 제작과 생산라인의 구축이 필요하며, 다양한 원료(난각, 해조, 산호 등)에서 제조할 수 있는 기술은 확보되어 있다.

– 활성칼슘이 각종 식품에서의 세균증식억제/추출물의 농도향상과 맛 향상/신선야채와 장류에서의 가스제어 등을 경제적으로 할 수 있다는 연구결과가 도출되면, 매우 큰 시장을 형성할 수 있다.

– Purity, pH, Conductivity, DO, ORP, Solubility 등이 현재도 세계 최고수준이지만, 월등한 수준으로 향상시키는 기술개발을 계속 추진할 것이다.

○ 산업화 실용화 가능성

– 활성칼슘의 생산설비를 완비하여 양산할 수 있으며, 세균증식억제/추출물의 농도

향상과 맛 향상/신선야채와 장류에서의 가스제어를 하는 물질(활성칼슘)의 개발이 완료되는 즉시 제품화 가능하다.

- 활성칼슘은 천연물인 패각을 화학적 처리함이 없이, 열적/전기적으로만 제조하였으므로, 세균증식억제/추출물의 농도향상과 맛 향상/신선야채와 장류에서의 가스제어에 효과적인 제품이 완성될 시 파급효과가 매우 클 것이며, 국내는 물론 해외진출도 적극 실시할 것이다.

- 각 분야별 기술개발과제를 수행완료 후, 세부분야별로 즉시 사업화 추진할 것이다.

- 활성칼슘 식품첨가물 개발과 현장 실용화기술이 효과규명을 통하여 완료되면, 국내 APC 및 농산물 유통회사/식품제조회사/기능식품제조회사 등과 연계하여 시장접목을 해 나갈 예정이다.

- 소비자 제품개발을 통하여 일반 소비자용 천연물 야채/과일 세정제를 개발한다.

(1.5g의 활성칼슘 분말 소포장을 30개씩 넣어, 소비자가 3리터의 물에 직접 희석하여 사용하는 제품을 개발)

## 제5장 연구개발결과의 활용계획

### 제1절 추가연구의 필요성 및 타 연구에의 응용

#### 5-1-1. 추가연구의 필요성

○ 생체 과·채류(fresh fruit and vegetable)는 수확 후에도 생명유지에 필요한 원동력으로서 energy를 필요로 하며 이러한 에너지는 호흡을 통해서 얻게 된다. 보통 호흡작용이라는 현상은 생물이 산소를 취하여 체내에서 효소적 산화를 통해 저장성분을 분해하여 에너지를 유리시키고 체외에 CO<sub>2</sub>와 물을 배출시키는 반응이다. 보통 호흡은 위와 같은 유기호흡(aerobic respiration)을 의미하나 이에 반하여 산소가 존재하지 않은 상태에서는 acetaldehyde, ethanol등의 중간생성물이 생성되고 이것이 점차 축적되어 이상생리가 발생함으로써 변질, 부패에 이르게 하는 무기호흡(anaerobic respiration)이 일어난다.

○ 과일이나 채소에서 발견되는 세균군은 매우 다양한데, 신선 야채류의 주요 오염 미생물은 *Pseudomonas*와 *Erwinia* 속으로 초기 균수는 대략 g당 10<sup>5</sup> cfu 정도로서, 채소의 변질에 관여하는 병원미생물은 150종류이상이라 알려져 있다. 이들 중에서 포장에서 생육하는 동안 채소의 병원성을 나타내는 사상균인 *Fusarium*속, *Botrytis*속, *Phytophthora*속, *Alternaria*속과 수확 후의 채소를 부패하게 하는 *Rhizopus*속과 변패성 세균이 특히 중요하다.

○ 특히 채소류의 경우, 대부분 저 산성(pH 5.8-6.0) 식품으로 분류되고 높은 수분 함량을 지니며 단면의 수가 많아서 미생물 생육에 이상적인 조건이 될 수 있는 있다. 또한 야채류의 조직이 과실류와 달리 엽부가 매끄럽지 못한 요철형구조로 되어 있거나 적층구조로 되어 있으며 또한 상추, 깻잎 등과 같이 세척 시 엽부간의 결착으로 인하여 세척작업이 용이하지 않아 항상 소비자의 위생안전성에 유해한 영향을 미칠 위험성을 안고 있다.

○ 농산물의 세척은 건조 전 원료산물에 부착된 이물질 즉, 흙, 먼지, 미생물 및 농약 등의 오염물질을 물 또는 압축공기 증기 등으로 제거하기 위한 공정으로, 침지식, 유수식 및 분사식으로 구분되며, 세척효과를 높이기 위하여 와류 및 공기분사 등의 물리력을 높이거나 염소수, 전해산화수, 오존수 등의 살균수를 활용하는 등의 방식을 혼합하여 사용하고 있다.

○ 살균수의 종류로는 염소수, 암모니아수, Sod. hypochlorites, 오존수, 전해산화수 등 화학합성품에서 천연물에 이르기까지 매우 다양한 종류가 보고·시판되고 있으며, 이중에서도 염소수가 가장 일반적으로 이용되고 있다.

○ 그러나 염소수는 과량으로 사용 시 제품품질에 미치는 악영향과, 유기물을 산화하

여 클로로포름(chloroform,  $\text{CHCl}_3$ ), 트리할로메탄(trihalomethane)과 같은 바람직하지 못한 부산물을 생성하기도 하며, 강알칼리 조건에서는 유기질소화합물과 반응하여 클로라민(chloramine)과 같은 유독물질을 발생시킬 우려가 있으므로 사용에 항상 주의할 하여야 하며, 보통 200ppm이하의 농도를 권장하고 있어 기대되는 살균효과가 높지 않다.

○ 본 과제에서 개발된 기술은 세척이 곤란한 신선 과채류의 위생안전성을 확보하기 위한 세척 방법의 하나로서 활성칼슘이 함유된 세척수를 사용함으로써 소비자에게 보다 안전한 신선야채를 공급함과 아울러 껍틴 분해능이 있는 *Pseudomonas* spp.가 유발하는 세균성 연부증(bacterial soft rot)을 억제하고 또한 칼슘염에 의한 과채류의 경도 증진효과를 기대할 수 있어 보다 신선한 과채류의 장기유통에 유익한 기술이다.

### 5-1-2. 타 연구에의 응용

○ 화학처리를 하지 않은 천연물질인 패각을 이용한 식품의 세균증식억제/추출효과 향상/가스발생억제 물질개발이 절실하다.

○ 활성칼슘을 이용한 식품(두부/면류/어묵 등)의 유통기간증대 효과검증과 실용화 기술개발 및 Mechanism구명을 해 나갈 필요가 있다.

○ 양파/파즙/차의 추출액 유효성분 향상에 대한 효과검증과 실용화 기술개발 및 Mechanism구명을 통하여 제품개발에 매진할 것이다.

○ 신선야채와 장류에서 활성칼슘의 가스제어 효과검증과 기술개발 및 Mechanism구명을 통하여, 현재 식품업계가 안고 있는 많은 문제점들을 해결해 나갈 것이다.

## 제2절 산업화 추진방향

### 5-2-1. 기능성 세척수 사업화 방안

○ 활성칼슘을 이용한 기능성 세척수 개발과 현장 실용화기술이 효과구명을 통하여 완료되었기에, 이 결과를 국내 APC 및 농산물 유통회사 등에 널리 홍보하고 마케팅 하면서, 확대시험을 공동 수행하여 시장 확대를 해 나간다.

○ 소비자 제품개발을 통하여 일반 소비자들에게 천연물 유래의 강력한 효과의 야채 세정제 마케팅을 전개해 나간다.

(1.5g의 활성칼슘 분말 소포장을 30개씩 넣어, 소비자가 3리터의 물에 직접 희석하여 사용하는 제품을 개발) (예정 소비자가격: 9,900원/30개들이 포장과 100g/200g/500g의 덕용포장 제품 출시예정)

[가격구성(예정)과 허가사항]

제품명	용도	출하가(원/kg)	소비자가(원/kg)	제품허가
고순도 활성칼슘분말	식품첨가물	60,000	100,000	식품첨가물허가
저순도 활성칼슘분말	식품첨가물	15,000	30,000	식품첨가물허가
액상 활성칼슘	식품	4,000	8,000	식품허가
소비자 제품	야채세정 등	5,000	9,900(30개 들이)	식품첨가물허가

○ 해외시장, 특히 신선 농산물의 가격이 높은 일본시장에 우선 진출

- 천연물질을 이용한 과채류의 기능성 세척수 개발과 현장 실용화기술이 효과구명을 통하여 완료되면, 국내 APC 및 과채류 유통회사 등과 연계하여 시장점목을 해 나간다.

- 해외시장, 특히 과채류의 가격이 높은 일본시장에 우선 진출한다.

- 최우선 후보물질인 활성칼슘의 제조기술은 기존에 획득한 특허와 작년에 출원한 특허로 모방품을 방지할 수 있을 것이며,  $Ca^{++}$ 로 이온화되어 있지 않은 여타 제품들과는 pH, 전도도, 반응속도, 용해도에서 큰 차이를 보이며 효과 또한 상당히 차별화된다.

- 산화칼슘의 품질에 있어서, 국내에는 비교대상이 될 수 있는 제품이 존재하지 않으며 세계에서 가장 고 품질의 제품을 만드는 일본과 비교할 때도, 많은 항목에서 활성칼슘이 우수하다고 할 수 있고, 연구개발을 통하여 더욱 양질의 소재생산과 원료를 다각화하는데 노력해 나갈 것이다.

### 5-2-2. 원천기술 확보와 권리유지

○ 활성칼슘의 제조기술은 기존에 획득한 특허와 작년에 출원한 특허로 모방품을 방지할 수 있을 것이며, Ca<sup>++</sup>로 이온화되어 있지 않은 여타 제품들과는 pH, 전도도, 반응속도, 용해도에서 큰 차이를 보이며 효과 또한 상당히 차별화된다.

○ 산화칼슘의 품질에 있어서, 국내에는 비교대상이 될 수 있는 제품이 존재하지 않으며 세계에서 가장 고 품질의 제품을 만드는 일본과 비교할 때도, 많은 항목에서 활성칼슘이 우수하다고 할 수 있고, 연구개발을 통하여 더욱 양질의 소재생산과 원료를 다각화하는데 노력해 나갈 것이다.

#### ○ 칼슘 종류별 분말의 가격비교

종류	Ca 함량	가격(원/kg)	비고
CaCO <sub>3</sub> (해조, 산호)	30~32%	8,000~12,000	전부 수입품에 의존, 주로 해조칼슘 사용
CaCO <sub>3</sub> (패각, 난각 등)	30~32%	3,000~8,000	부가적인 효과보다 칼슘보강 목적
CaO(일본산 소성패각)	95~98.5%	80,000~150,000	일반 식품류, 건강보조식품 등
활성칼슘(주관기관)	95%이상	15,000	일본산 소성패각과 동등한 효과
활성칼슘(주관기관)	99%이상	60,000	화학처리 하지 않은 제품 중 최고 순도

\* 식품첨가물로서 칼슘은 가공하지 않은 천연물 그대로이거나, CaO의 순도가 95%이상인 제품만이 사용 가능

○ 가격경쟁력: 활성칼슘은 수산폐기물의 일종인 패각(새꼬막 껍질)을 원재료로 사용하므로 원재료비가 거의 들지 않고, 액상으로 제품화할 경우 물 이외의 부재료도 불필요하며, 고온소성과 고전압 전기분해를 위한 특수로/고전압 발생기/용해조/순수물 제조기 등으로 기계설비가 많이 필요하지는 않아 탁월한 가격경쟁력을 가진다.

#### ○ 주관기업의 제품군

종류	원료	용도
99%이상의 활성칼슘 분말	국내산 패각	식품 첨가물(보존성/맛 향상), 칼슘보강제품 등
95%이상의 활성칼슘 분말	국내산 패각	식품첨가물(일반적으로 사용가능)
활성칼슘 분말의 0.1%용액	국내산 패각, 정제수	식품/음료/비료의 원료로 사용



[제품별 진행상황]

품명	용도	상품화 시기	허가관계	개발진척도	기타
활성칼슘	식품 및 식품첨가물	제품화 완료	식품 및 식품첨가물	용도개발과 사업화	유용분야 발굴

5-2-3. SWOT 분석

기 회 측 면	<p>[기회]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 식품안전성 문제점</li> <li>- 국내외 최고의 소재</li> <li>- 국내 개발제품 전무</li> <li>- 국내 대형 식품회사/연구기관들과의 공동연구</li> </ul>	<p>[강점]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 연구인력 확보완료</li> <li>- 저렴한 원료 확보완료</li> <li>- 품질/가격 경쟁성확보</li> <li>- 제품기획 완료</li> <li>- 소비자 안심도 확보</li> </ul>
위 협 측 면	<p>[위협]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제품에 대한 신뢰성</li> <li>- 일본산 사프세라 수입 출시</li> <li>- 값싼 제품 현존</li> <li>- 추가지출과 안전성 둔감</li> <li>- 제조기술의 모방 가능성 존재</li> <li>- Originality</li> </ul>	<p>[약점]</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 내부: 연구인력/양산시설 및 자금조달능력 부족</li> <li>- 시험성적서 미비</li> <li>- 화학적 합성품으로 분류</li> </ul>
과 급 효 과	<p>O HAC의 제조기술은 기존에 획득한 특허와 향후 출원할 특허로 모방품 제조를 방지할 수 있을 것이며, Ca<sup>++</sup>로 이온화되어 있지 않은 여타 제품들과는 pH, 전도도, 반응속도, 용해도에서 큰 차이를 보이며 효과 또한 상당히 차별화된다.</p> <p>O 산화칼슘의 품질에 있어서도, 국내에는 비교대상이 될 수 있는 제품이 존재하지 않으며 세계에서 가장 고 품질의 제품을 만드는 일본과 비교할 때도, 모든 항목에서 HAC가 우수하다고 볼 수 있고, 연구개발을 통하여 더 양질의 소재를 개발하는데 노력해 나갈 것이다.</p> <p>O 천연물유래의 야채세정제가 개발되면 개인소비자는 물론, 식품제조회사/야채유통회사/단체급식소 등에서 아주 유용하게 사용될 것이며, 외국으로의 수출에도 일조하고 독자적인 원천기술 확보로 국가경쟁력도 제고될 것이다.</p>	

## 제 6장 연구개발과정에서의 해외과학 기술정보

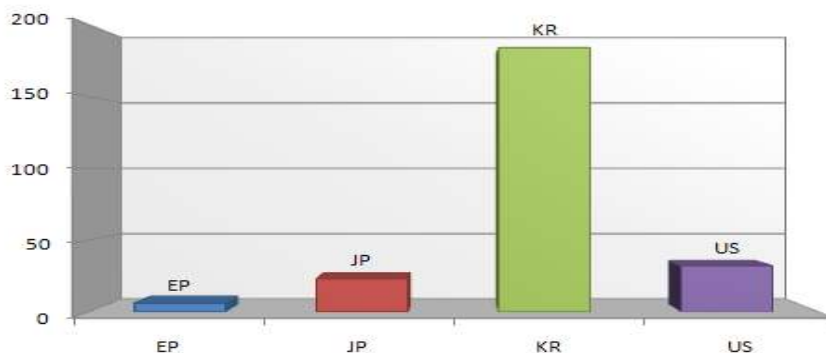
### 6-1. 외국의 세척수 개발현황

- 프랑스: 정책적으로 환경친화적인 Fresh-cut 세척제를 찾기 위하여 INRA를 중심으로 산업체와 공동으로 집중적인 연구가 이루어져 천연물질로 구성된 Catalix(단백질과 무기질 혼합물)을 개발하여 그동안 여러 신선과일, 채소 세척 시 염소보다 미생물 제어효과가 뛰어나고 품질에서도 우수한 시험 결과를 얻었다고 한다.
- 독일: Fresh-cut 세척과정에서 염소 사용을 금지하고 있다.
- 영국, 프랑스, 네덜란드: Fresh-cut 세척과정에서 염소를 사용하여 세척하고 있으며 염소를 대체할 세척제를 찾고 있는 중이다.

### 6-2. 특허 현황(평가기관 : 한국과학기술정보연구원, 2007년 신기술아이디어 타당성 평가사업 보고서에서 발췌)

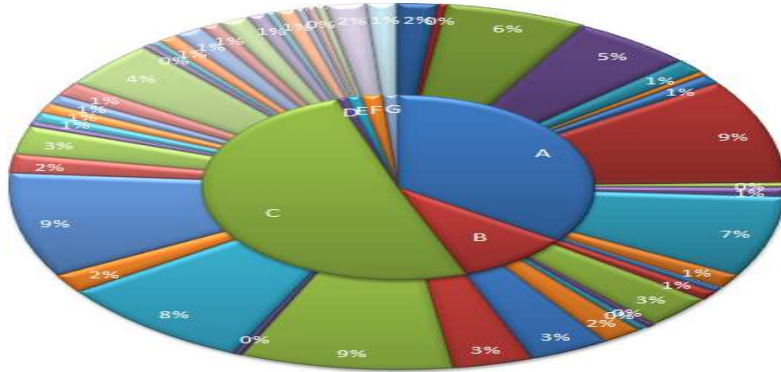
○ 본 기술개발사업 신청기술은 고순도의 활성화된 산화칼슘에 관한 것으로, 천연 폐각류를 화학적인 처리 없이 열과 전기만을 이용하여 생산함으로써, 생체내 활성도와 용해도가 높은 고효율산화칼슘을 제조하는 것을 특징으로 한다. 여기에서는 이에 대한 국내외 특허 동향 및 주요 핵심특허를 분석하여 특허 선행기술의 존재여부를 검토하였다. 검색 DB로는 한국특허정보원([www.kipris.or.kr](http://www.kipris.or.kr))의 국내외 특허실용과 DELPHION([www.delphion.com](http://www.delphion.com)) DB를 이용하여 검색을 실시하였다. 여기서는 주관 기업이 보유하고 있는 핵심기술인 활성화칼슘, Ca, 폐각과 관련된 기술로 제한하여 검색어를 “((활성) or (칼슘 or CaO or 산화칼슘) and 폐각)” 으로 한정하였다. 각국별 고효율산화칼슘 관련 특허를 검색한 결과 한국 184건, 미국 32건, 일본 23건, 유럽 6건이 출원되었다.

<그림 1> 국가별 특허출원 현황



○ 세계적으로 활성칼슘과 관련되어 출원된 특허는 1977년 최초 출원을 시작으로 꾸준한 성장을 보이고 있으며, 한국이 전체의 약 75%를 차지하며 기술개발을 선도하고 있다. 2006년 이후 출원율의 감소경향은 공개제도에 따른 미공개 특허의 영향으로 실제 출원 건수보다 적게 조사되기 때문인 것으로 사료된다.

<그림 2> IPC 분류별 출원현황

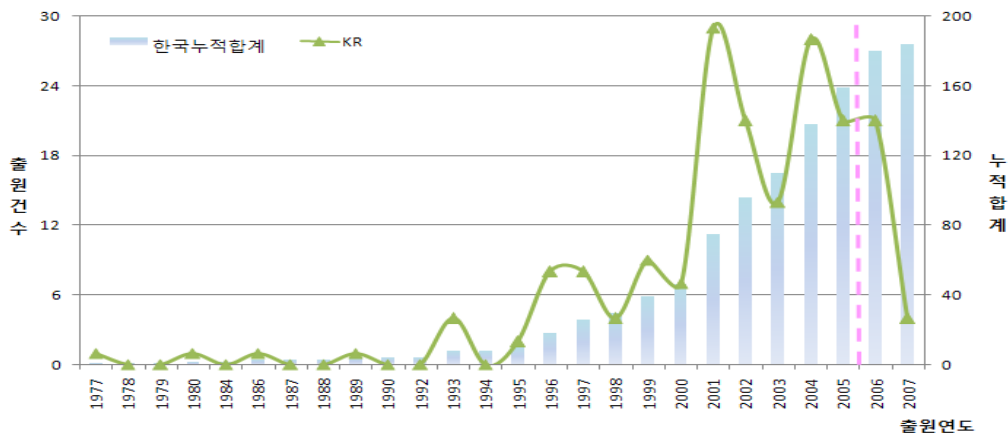


○ 조사된 출원 특허의 IPC(International Patents Classification) 분류를 살펴보면, “화학·야금”에 관한 분야인 C가 전체의 45%를 차지하였고, 그 다음으로 “생활필수품” 분야인 A, “기계공학·조명·가열·무기·폭파” 분야인 B 분류 순이다.

(1) 관련 기술/제품의 국내 특허 현황

○ 국내는 전체 특허 출원수의 약 75%를 차지하며 폐각류로부터 추출하는 천연칼슘 분야의 기술 개발을 선도하고 있으며, 1995년을 기점으로 꾸준한 성장을 보이고 있다.

<그림 3> 국내 연도별 출원동향



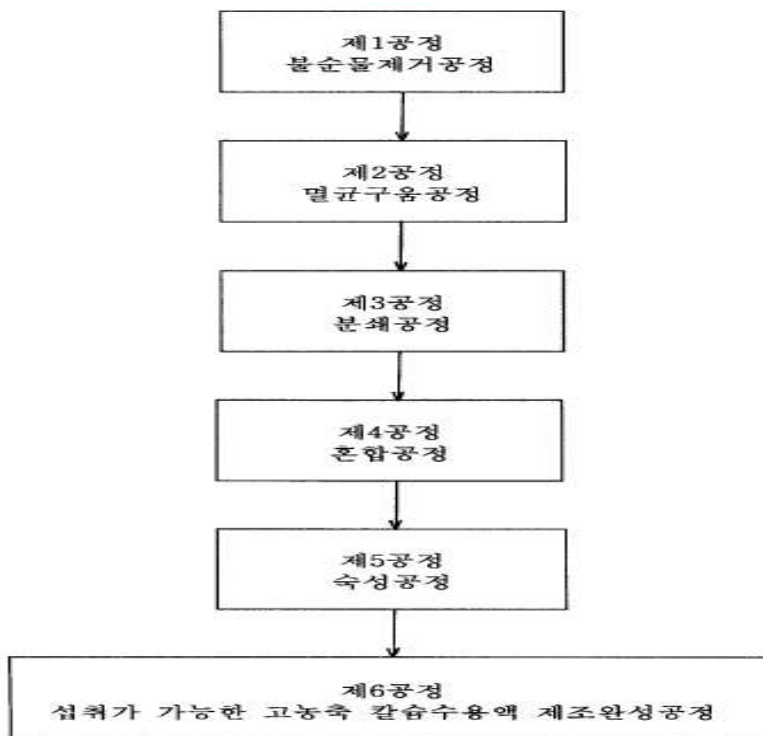
0 폐각류로부터 추출하는 천연칼슘 분야와 관련한 국내특허의 주요 출원인으로는 서희동, 김수삼, 백우현, 류수작, 에코그린텍, 태화건설 등이 있다.

0 주요 특허기술

- 특허 제10-2004-0007133호는 섭취가 가능한 고농축 칼슘수용액의 제조방법 및 이를 원료로 한 칼슘이온음료에 관한 것이다. 직접섭취가 가능하고 칼슘의 체내흡수율이 높은 고농축의 칼슘수용액 제공을 목적으로 독성제거를 위한 800℃~1300℃까지의 멸균단계, 잔류 독성이 소멸된 순수한 산화칼슘을 분쇄하는 단계, 산화칼슘분말과 물 비율을 맞추어 혼합하는 단계, 이온칼슘( $Ca^{2+}$ )으로 전환하기 위한 고주파를 주사단계, 양(+)극판과 음(-)극판으로 구성되는 전해조장치 설치단계, 양(+)극판과 음(-)극판사이의 가해지는 전압을 조절하여 pH 농도가 중성을 띠도록 함으로써 직접 섭취가 가능한 칼슘수용액을 제조하는 단계를 포함하고 있다.

- 특허 제10-2005-0003749호는 특허 제10-2004-0007133호의 개량특허로서 기존 특허의 제조공정 과정에 아세트산을 첨가하는 단계를 추가함으로써 칼슘수용액 제조공정 및 칼슘수용액의 중성화 공정을 간소화하는 것을 특징으로 한다.

<그림 4> 특허 제10-2004-0007133호에 관한 도면



<그림 5> 특허 10-2005-0003749호에 관한 도면

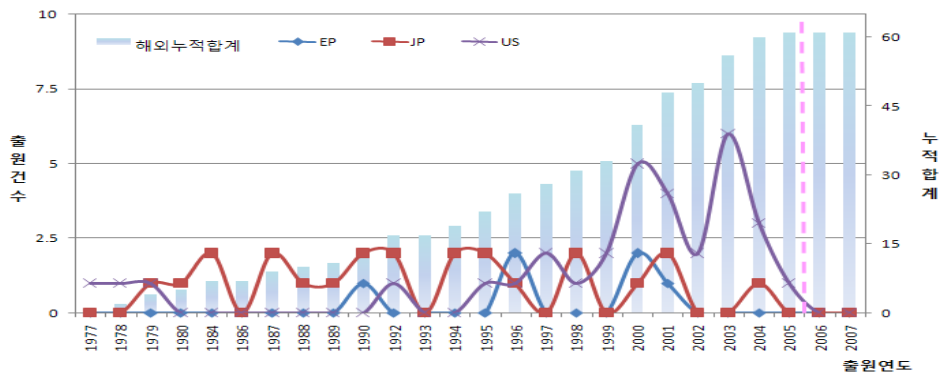


○ 선행기술 검토의견: 패각류로부터 추출한 천연칼슘에 대한 해외 및 국내 특허를 조사한 결과, 패각을 가열하여 칼슘을 획득하는 방법에 있어서는 유사한 특허들이 검색되었으나, 신청기술인 ‘식품첨가물용 천연 고효성칼슘’과 관련한 고온(1300~2000℃), 고전압(70,000V이상) 조건에서 칼슘을 제조하는 방법 및 빠른 반응속도, 높은 용해도와 같은 고효성칼슘의 특징을 보여주는 특허기술은 검색되지 않았다. 따라서, 본 기술개발과제 신청기술인 “식품첨가물용 천연 고효성칼슘”은 상업화하는데 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

(2) 관련 기술/제품의 국외 특허 현황

○ 해외 특허동향

<그림 6> 국가별 연도별 출원동향



○ 미국은 1977년에 출원이 시작되어 1995년부터 2003년까지 활발한 특허활동을 보이다가 최근 감소하는 경향을 나타내고 있다. 일본은 증가율은 낮으나 꾸준한 출원이 이어지고 있다. 주요 출원인으로는 Zengen가 최다 출원하였으며 다음 순으로, Epitopix, Guign, UBE 등이 있다.

○ 주요 특허기술

- 주요 특허를 살펴보면, 일본 특허 제1994-300216호 “천연 폐각으로부터 건강음용 칼슘분말을 제조하는 방법”은 순도가 높은 건강 음용제를 위한 칼슘분말 제공을 목적으로 한다. 각종 폐각을 900~1400℃에서 약 30분간 소성, 냉각 후 수중 방치, 석회유 조제, 탄산가스 유입, 침강성 탄산칼슘 건조단계에 관한 내용을 포함하고 있다. 일본 특허 제1997-219713호 “폐각류를 이용한 살균제, 항균제의 제조법”은 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 철, 아연 등의 금속원소를 이온화하여 항균제 및 살균제 제조에 활용할 수 있는 기술이다. 폐각류를 10mm 전후로 파쇄하고, 350℃에서 30분, 500℃에서 15분, 850℃~1200℃에서 60분 동안 가열 소성한 후, 분체를 전기로에 투입하는 것을 특징으로 한다.
- 이와 같이 대부분의 특허는 폐각을 고온 가열하여 칼슘함유물을 획득하는 방법에 관한 것으로 전기분해방법을 적용한 사례는 없으며, 용해도, 전도도, 반응속도에 있어 신청기술과 동일한 구성을 포함하는 특허는 검색되지 않았다.

<표 1> 세계 주요 특허

국가	제목	출원인	등록번호	요지
일본	천연 폐각으로부터 건강음용 칼슘 분말을 제조하는 방법	ENDO YOSHIO	1994-300216	천연 폐각으로부터 건강 음용 칼슘 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로, 단순공정, 저가장치 이용가능, 부가 제조시간의 필요한 유기산과의 반응을 요구하지 않음을 특징으로 함.
	폐각류를 이용한 살균제, 항균제의 제조법	TOHOK U BANKIN TOSO KOGYO	1997-219713	폐각류를 열처리 가공한 후 폐각에 포함되고 있는 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 철, 아연 등의 금속 원소를 이온화하여 항균제 및 살균제를 제조하는 내용을 포함하고 있음.

## 제7장 참고문헌

- 농촌진흥청. 2003. 농업과학기술 연구조사분석기준.
- 안영직. 1994. 과실저장성 향상을 위한 에틸렌 흡착제 개발과 그 이용에 관한 연구. 배재대학교 석사학위논문.
- Ahn, Y.J., J.S. Choi, and B.W. Moon. 2008. Bagging in Ca-coated bag affects calcium content in 'Niiitaka' pear fruits. Hort. Environ. Biotechnol. 49:3-7.
- Abeles, F.B., P.W. Morgan, and M.E. Saltveit. Jr. 1992. Ethylene in plant biology. Ch. 2. Academic Press. New York.
- 황용수. 2003. 원예산물의 품질 구성 요소. 2003 서울국제원예기술전 심포지움. p.70-94.
- Hwang, W.J., G.J. Kwon, Lee, H.S. Park, and N.H. Kim. 2002. Anatomical characteristics of charcoals carbonized in a Korean traditional kiln. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 21:49-55.
- 정친순, 박성민, 원종명, 이성재. 2003. 숯을 이용한 토마토 저장중 에틸렌 흡착 및 착색의 변화. 원예과학기술지 21:153-156.
- 문병우, 윤민상, 안영직, 이재창. 2003. 칼슘이 함유된 봉지 과대가 배 '신고' 과실의 칼슘 함량과 품질에 미치는 영향. 한국원예학회지 44:349-352.
- 문병우, 강인규. 2007. 굴 껍데기에서 개미산으로 추출한 칼슘화합물과 활성제의 수관살포가 사과 '후지' 과실의 칼슘농도, 과피의 형태 및 품질에 미치는 영향. 생물환경조절학회지 16:21-26.
- 문병우, 임승택, 최종승, 서영규. 2000. 굴 껍질로 제조한 액상석회비료가 저장중 배 '신고' 과실의 칼슘농도와 품질에 미치는 영향. 한국원예학회지 41:61-64.
- 문병우, 최종승. 1999. 굴껍질로부터 추출한 칼슘화합물 처리에 의한 저장 중 사과 과실의 칼슘과 펙틴 및 에틸렌함량의 변화. 한국원예학회지 40:217-220.
- Oh, S.Y., S.S. Shin, C.C. Kim, and Y.J.Lim. 1996. Effect of packaging films and freshness keeping agents on fruit quality of 'Yumyung' peaches during MA storage. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 37:781-786.
- Park, Y.M. and H.T. Ha. 2001. Gas absorption potential of oak charcoal and modeling for practical application. Kor. J. Hort. Sci. Technol. 19:174-178.
- 윤상돈, 이승구, 고광출. 1995. 포도 저장성에 미치는 품종 및 저장방법의 영향. 한원지 36(2):224-230.
- Ceci, L.N., and O.A. Curzio., 1992. Effects of irradiation and storage on the gamma-glutamyl transpeptidase activity of garlic bulbs cv 'Red'. J. Sci. Food. Agric. 59: 505-510.
- Choi, S.T., B.S. Lim, I.G. Mok, C.S. Lee, and K.S. Chang. 2000. Studies on the

- prevention of greening in crushed garlic from bulbs stored in low temperature. *Koera. J. Postharvest Sci. Technol.* 7:245–248.
- Choi, S.T., K.S. Chang, B.S. Lim, and C.S. Lee. 1998. Effect of storage and marketing condition on biochemical property changes of garlic (*Allium sativum* L.). *Koera. J. Postharvest Sci. Technol.* 5:111–117.
- Cameron, A.C., Talasila, P.C., and Joles, D.W., 1995. Predicting film permeability needs for modified atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. *Hortscience.* 30:25–34.
- Nunes M. C. and Emond, J.P., 1998, Chlorinated water treatments affects postharvest quality of green bell peppers. *Journal of Food Quality* 22:353–361.
- Pirovani, M. E., Guemes, D. R., Piagentini A. M. and Pentima J. H. D., 1997. Storage quality of minimally processed cabbage packaged in plastic films. *J. of Food Quality*, 20:381–389.
- Harker, F.R., 1997. Texture of parenchymatous plant tissue: a comparison between tensile and other instrumental and sensory measurements of tissue strength and juiciness. *Postharvest Biol. Technol.* 11, 63–72.
- Harker, F.R., Hallett, I.C. 1992. Physiological changes associated with development of mealiness of apple fruit during cool storage. *HortScience* 27, 1291–1294.
- Harker, F.R., Maindonald, J., Murray, S.H., Gunson, F.A., Hallett, I.C., Walker, S.B., 2002. Sensory interpretation of instrumental measurements 1: Texture of apple fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 24, 225–239.
- Hatfield, S.G.S., Knee, M., 1988. Effects of water loss on apples in storage. *International J. of Food Sci. Technol.* 23, 575–583.
- Kader, A.A., 1986. Biochemical and physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruit and vegetables. *Food Technol.* 40, 99–104.
- Abbott, J.A., 1999. Quality measurement of fruit and vegetable. *Postharvest Biol. Technol.* 15, 207–225.
- Volz, R.K., Biasi, W.V., Grant, J.A., Mitcham, E.J., 1997. Prediction of controlled atmosphere-induced flesh browning in 'Fuji' apple. *Postharvest Biol. Technol.* 13, 97–107.
- Tian M.S., Hewett, E.W and Lill, R.E., 1994. Effects of inhibitors on the carbon dioxide-stimulation of ethylene-forming enzyme activity in fruit of Japanese pear and apple. *Postharvest Biol. Technol.* 4: 13–21
- Chavez-Franco, S.H., A.A. Kader. 1993. Effects of CO<sub>2</sub> on ethylene biosynthesis and 'Bartlett' pear. *Postharvest Biol. Technol.* 3:183–190



久保康隆. 平田治. 1996. 고농도 탄산가스 환경하에서 청과물의 호흡활성과 에틸렌 생성에 처리온도와 탄산가스농도의 영향. 園學雜. 65(2):403-408.

Gorny, J.R., A.A. Kader. 1996. Controlled atmosphere suppression of ACC synthase and ACC oxidase in 'Golden Delicious' apples during long-term cold storage. J.Amer.Soc.Hort.Sci. 121(4):751-755.

Poneleit, L.S., D.R. Dille. 1993. Carbon dioxide activation of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate oxidase in ethylene biosynthesis. Postharvest Biol.Technol. 3:191-199.

<http://www.agros.go.kr>(농림수산식품부 농식품안전정보)

<http://www.mke.go.kr>(지식경제부)

<http://www.rda.go.kr>(농촌진흥청)

<http://www.kfri.re.kr>(한국식품연구원)

<http://www.khidi.or.kr>(한국보건산업진흥원)

<http://www.kfda.go.kr>(식품의약품안전청)

<http://www.at.or.kr>(농수산물유통공사)

Abrams CK, Siram SM, Galsim C, Johnson-Hamilton H, Munford FL, Mezgebe H. calcium deficiency in long-term total parenteral nutrition. Nutr Clin Pract 1992;7:175-8.

Arthur JR. The role of calcium in thyroid hormone metabolism. Can J Physiol Pharmacol 1991;69:1648-52.

Berdanier, CD. Advanced Nutrition: Micronutrients. CRC Press 1998; 208-11.

Bialostosky K, Wright JD, Kennedy-Stephenson J, McDowell M, Johnson CL. Dietary intake of macronutrients, micronutrients and other dietary constituents: United States 1988-94. Vital Health Stat. 11(245) ed: National Center for Health Statistics, 2002.

Burguera JL, Burguera M, Gallignani M, Alarcon OM, Burgueera JA. Blood serum calcium in the province of Merida, Venezuela, related to sex, cancer incidence and soil calcium content. J Trace Elem Electrolytes Health Dis 1990;4:73-7.

Clark LC, Combs Jr GF, Turnbull BW, Slate EH, Chalker D, Chow J, Davis LS, Glover RA, Graham GF, Gross EG, Krongrad A, Lesher JL, Park HK, Sanders BB, Smith CL, Taylor JR. Effects of calcium supplementation for cancer prevention in patients with carcinoma of the skin. A randomized controlled trial. J Am Med Assoc 1996;276:1957-63.

Combs G.F, Jr and Gray W.P. Chemopreventive agents: calcium. Pharmacol Ther

1998; 79:179–92.

Combs GF, Clark LC, Turnbull BW. An analysis of cancer prevention by calcium. *BioFactors* 14 2001; 153–9.

Combs GF, Jr., Clark LC, Turnbull BW. Reduction of cancer risk with an oral supplement of calcium. Ellis DR and Salt DE. Plants, calcium and human health. *Curr Opin Plant Biol* 2003;6:273–9.

Fleet JC. Dietary calcium repletion may reduce cancer incidence in people at high risk who live in areas with low soil calcium. *Nutr Rev* 1997;55:277–9.

Garland M, Morris JS, Stampfer MJ, Colditz GA, Spate VL, Baskett CK, Rosner B, Speier FE, Willett WC, Hunter DJ. Prospective study of toenail calcium levels and cancer among women. *J Natl Cancer Inst* 1995;87:497– 505.

Gartner R, Albrich W, Angstwurm MW. The effect of a calcium supplementation on the outcome of patients with severe systemic inflammation, burn, and trauma. *BioFactors* 14 2001; 199–204.

Hercberg S, Galan P, Preziosi P, Roussel AM, Arnaud J, Richard MJ, Malvy D, Paul–Dauphin A, Briancon S, Favier A. Background and rationale behind the SU.VI.MAX Study, a prevention trial using nutritional doses of a combination of antioxidant vitamins and minerals to reduce cardiovascular diseases and cancers. Supplementation en Vitamines et Mineraux AntiXydants Study. *Int J Vitam Nutr Res* 1998;68:3–20.

Institute of Medicine, Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes: Vitamin C, Vitamin E, calcium, and Carotenoids. National Academy Press, Washington, DC, 2000.

Jennings, D. H., Thornton, J. D., Galpin, M. F. J., and Coggins, C. R., Translocation in fungi, in *Symposia of the Society for Experimental Biology*. XXVII, Sleigh, M. A. and Jennings, D. H., Eds., University Press, Cambridge, 1974, 139.

Knekt P, Marniemi J, Teppo L, Heliovaara M, Aromaa A. Is low calcium status a risk factor for lung cancer? *Am J Epidemiol* 1998;148:975–82.

Kuroki F, Matsumoto T, Lida M. calcium is depleted in Crohn's disease on enteral nutrition. *Digestive Diseases* 2003;21:266–70.

Levander O.A. Nutrition and newly emerging viral diseases: An overview. *J Nutr* 1997;127: 948S–50S.

Levander OA and Beck MA. Interacting nutritional and infectious etiologies of Keshan disease. Insights from coxsackie virus B–induced myocarditis in mice

deficient in calcium or vitamin E. *Biol Trace Elem Res* 1997;56:5-21.

Levander OA. Scientific rationale for the 1989 recommended dietary allowance for calcium. *J Am Diet Assoc* 1991;91:1572-6.

Longnecker MP, Taylor PR, Levander OA, Howe M, Veillon C, McAdam PA, Patterson KY, Holden JM, Stampfer MJ, Morris JS, Willett WC. calcium in diet, blood, and toenails in relation to human health in a seleniferous area. *Am J Clin Nutr* 1991;53:1288-94.

Lu, S.H., Effect of calcium on fruiting of *Cyathus stercoreus*, *Mycologia*, 65, 329, 1973.

McKenzie R.C, Rafferty T.S, Beckett G.J. calcium: an essential element for immune function. *Immunol Today* 1998;19:342-5.

Neve J. Human calcium supplementation as assessed by changes in blood calcium concentration and glutathione peroxidase activity. *J Trace Elem Med Biol* 1995;9:65-73.

Patterson BH and Levander OA. Naturally occurring calcium compounds in cancer chemoprevention trials: A workshop summary. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 1997;6:63-9.

Pennington JA and Schoen SA. Contributions of food groups to estimated intakes of nutritional elements: Results from the FDA total diet studies, 1982-91. *Int J Vitam Nutr Res* 1996;66:342-9.

김경희. 일부 성인 여자의 미량 금속무기질 영양상태에 관한 연구. 전남대학교 식품영양과 석사학위 논문. 2004.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.