

발간등록번호

11-1541000-001063-01

보안과제(), 일반과제(O) 과제번호 109070-02-2-SB010

복합 전해방식을 이용한
HACCP 적용형 연속식 신선편의
식품 살균-세척장치 개발

(Development of the continuous
sterilization-washing system for
HACCP application on fresh-cut
foodstuffs which uses a complex
electrolysis method)

(주)테크윈

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “농림기술개발사업에 관한 연구” 과제(세부과제 “복합 전해방식을 이용한 HACCP 적용형 연속식 신선편의 식품 살균-세척장치 개발”에 관한 연구)의 보고서로 제출합니다.

2011 년 04 월 08 일

주관연구기관명 : (주)테크윈

주관연구책임자 : 김 정 식

연 구 원 : 조 태 신

연 구 원 : 김 영 준

연 구 원 : 김 민 용

연 구 원 : 신 현 수

연 구 원 : 황 선 덕

연 구 원 : 이 은 경

연 구 원 : 이 정 현

연 구 원 : 박 상 훈

연 구 원 : 김 상 오

연 구 원 : 임 연 수

협동연구기관명 : 충북대학교

협동연구책임자 : 한 충 수

협동연구기관명 : 한국화학시험연구원

협동연구책임자 : 나 성 순

목 차

요 약 문	3
SUMMARY	5
CONTENTS	5
제 1 장 연구개발과제의 개요	9
제 1 절 연구개발의 목적	9
제 2 절 연구개발의 필요성 및 배경	10
제 3 절 연구개발의 범위	12
제 2 장 국내외 기술개발 현황	13
제 1 절 국내외 관련분야 환경변화	13
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	18
제 1 절 연구개발의 수행내용	18
제 2 절 연구개발의 내용 및 결과	22
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	176
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	178
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	181
제 7 장 참고문헌	182

요 약 문

I. 제 목

복합 전해방식을 이용한 HACCP 적용형 연속식 신선편의 식품 살균-세척장치 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 신선편이식품에 대한 식품의 소비가 급증함에 따라 원료에 대한 미생물 오염으로 식품의 안전성 확보가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 식품의 살균 및 세척을 위해 식약청이 인정한 HACCP 적용형 연속식 신선편의 식품 살균-세척 시스템 개발과 복합살균전해장치를 개발하였다. 또한 살균-세척 후 제품에 대한 미생물을 검증하여 살균시스템에 대한 안전성 및 제품의 Validation을 확보하여 설비의 성능을 평가하여 실규모의 장비구축으로 현장에 적용하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 개별 공정기술 (전해소독설비, Micro Bubble) 개발 및 최적화
 - 농산식품공정에 최적화된 전극소재 개발
 - 전해조의 구성 및 시스템 설계인자 확보
 - 마이크로버블 발생기 개발
2. 단위기계 공정기술 평가 및 연속식 시스템 공정설계
 - 시스템에서의 제품 이송장치 개발
 - 살균 및 세척 방식선정 및 최적화
 - 세척수 재활용 시스템 설계제작 평가
3. 개별 공정기술에 대한 안전성 및 성능평가
 - 살균시스템의 안전성 평가
 - 시스템의 살균성능 평가
 - 시스템의 잔류농약 제거특성 시험평가
4. 살균소독 생성장치 개발 및 현장평가
 - 현장적용형 살균소독제 생성장치 개발
 - 연속식 잔류염소량 모니터링 및 제어모듈 기술개발
 - 실규모 장비구축 및 현장적용평가
5. 살균소독 생성장치 특성평가 및 인증획득
 - 최종 제품의 저장성 연구 및 품질 특성 평가
 - 연속식 살균장치에 대한 Validation
 - 일체형 시스템에 대한 인증획득

IV. 연구개발결과

○ 개별 공정기술개발 및 최적화

- 농산식품공정에 최적화된 전극소재 개발 및 전해조의 최적화된 시스템을 개발하였고 마이크로 버블 발생기를 도입하여 살균 및 소독력을 증대시킴.

○ 단위기계 공정기술 평가 및 연속식 시스템 공정설계

- 살균 및 세척에 최적화된 이송방식을 선정하여 선정방식에 따른 특성을 분석 및 연속식 살균 세척 시스템을 디자인 설계함.
- 수위조절방식에 의한 세척수 재활용 시스템을 채택함.

○ 개별 공정기술에 대한 안전성 및 성능 평가

- 염소소독부산물 등 잔류염소의 잔류성 연구를 통하여 시스템의 안전성을 평가함.
- 식품공전의 관리대상 5개 균주에 대한 살균력 평가 및 최적 살균 조건 도출.
- 제품의 농약에 대한 잔류농약 제거특성 평가.

○ 살균소독 생성장치 개발 및 현장평가

- 현장적용형 살균소독 생성장치 개발
- 잔류염소 농도 200ppm(오차범위 ± 20 ppm) 측정방법 구축을 위한 연속식 잔류염소량 모니터링 방법 구축.
- 실규모 장비구축 및 참여기업에 적용하여 현장적용평가수행.

○ 살균소독 생성장치 특성 평가 및 인증획득

- 최종 제품의 포장방법 및 제품에 대한 저장성 연구 및 품질특성 평가.
- 연속식 살균장치에 대한 Validation 확보 및 K-마크 획득.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

신선편의 식품의 살균-세척을 위한 최적화된 공정개발 및 복합살균제조장치 개발을 통하여 식품의 미생물학적 안전성을 확보하며, HACCP 적용형 신선편의 식품 연속식 살균-세척 시스템을 개발하였다.

신선편의 가공업체의 참여와 현장평가를 통한 최적화 공정으로 즉각적인 사업화가 가능한 살균소독시스템으로, 농산품을 이용한 천연 Oil, 화장품의 향료, 식의약품의 원료 등의 다양한 건강기능성 제품공정에 확대 적용할 수 있고, 과일류 및 부산물로부터 향산화, 항염증 및 항비만 소재 및 제품 산업화 장비로 활용할 수 있다.

SUMMARY

I. Title

Development of the continuous sterilization-washing system for HACCP application on fresh-cut foodstuffs which uses a complex electrolysis method.

II. Object and necessity of R&D

In recent years, the consumption of fresh food is increased, so secure of food's safety from microbial contamination about raw material is urgently needed. Therefore, this research is development of continuous sterilization-washing system applied HACCP that received credit from FDA and complex sterilization electrolytic device. Also, there is a verification of microorganism about the product after sterilization-washing. Thus, we obtain sterilization system's safety and product's validation, estimate performance of system, and field application by construction of full-scale device.

III. Contents and scope of R&D

1. Development of individual process technology and optimization
 - Development of electrode material for process of agricultural produce
 - Constitution of electrolyzer and secure of system's design factor
 - Development of micro bubble generator
2. Estimation of unit machine process technology and process design of continuous system
 - Development of transfer device in the system
 - Selection of method for sterilization and washing and optimization
 - Estimation of design and produce for recycle system of washing water
3. Estimation of Safety and performance for individual process technology
 - Estimation of safety for sterilization system
 - Estimation of system's sterilization performance
 - Test for removal properties of system's pesticide residue
4. Estimation on field and development of sterilization-washing device
 - Development of sterilizer and antiseptic formation device for field application
 - Monitoring of continuous residual chlorine and development of control module technology

- Construction of full-scale equipment and estimation of field application
- Technical advice about counter plan of onsite deduction variable
- 5. Evaluation of characteristics for sterilization-washing device and acquisition of certification
 - Research of end article's storability and evaluation of quality properties (attainment of goal through application of expert)
 - Validation about continuous sterilization device
 - Acquisition of certification of all-in-one system

IV. Result of R&D

- Development of individual process technology and Optimization
 - To increase disinfective and sterilizing power through development of Electrode material that optimized for agricultural food process, development optimum system for electrolyzer, and introduction of micro bubble generator.
- Estimation of unit machine process technology and continuous system's process design
 - Selection of transfer method that optimized for sterilization and washing and estimate the properties depending on selection method. Also, we designed continuous sterilization washing system.
 - Selection of washing water recycling system by water level control method
- Evaluation of safety and performance about individual process technology
 - Estimation system's safety through residual research of residual chlorine like chlorine disinfection byproduct.
 - Assessment of sterilizing power about 5 culture of Korean Food Standards Codex's subject and deduction of optimum sterilization condition.
 - Estimation removal property of pesticide residue about pesticide of product
- Development of sterilization-washing device and field evaluation
 - Development of sterilization and washing generator for field application and construction of continuous residual chlorine's monitoring method for estimation method's construction of residual chlorine's 200ppm(margin of error ± 20 ppm) concentration.
 - Construction of full-scale equipment and fulfillment of estimation for field application with application for participated enterprise.
- Properties evaluation of Sterilization-washing device and acquisition of

certification

- Research about packaging method of end article and storability of product, Evaluation of quality properties
- Securing of validation about continuous sterilization device

V. R&D result and application plan

We development continuous sterilization-washing system applied HACCP with securing food's microbiological safety through development of process that optimized for sterilization-washing of fresh food and development of complex sterilization making apparatus.

It is sterilization-washing system that is possible to industrialize immediately by using optimum process through participation of fresh food processing enterprises and processed goods export business and field evaluation. Also, it can be applied for various health functional product processes like natural oil that using agricultural products, flavoring of cosmetics, and raw material of drug and food. It also can be utilized as a product industrialization equipment and antioxidants, anti-inflammatory, and anti-obesity material from fruits and byproducts.

CONTENTS

SUMMARY.....	3
CONTENTS.....	5
Chapter 1. Introduction on the project.....	9
Section 1 Object of research	9
Section 2 Need for research.....	10
Section 3 Scope of research.....	12
Chapter 2. Present state of technological development.....	13
Section 1 Overseas and domestic status of research results.....	13
Chapter 3. Results and Discussions.....	18
Section 1 Materials and Methods.....	18
Section 2 Results and discussions.....	22
Chapter 4. Achievement rate of study and contribution of similar field	176
Chapter 5. Outcome of study results.....	178
Chapter 6. Informations of overseas scientific research trend.....	181
Chapter 7. References.....	182

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

현대사회의 경제발전에 따른 소득의 증가와 생활수준의 향상으로 점차 식품의 소비패턴이 칼로리 및 영양 위주에서 건강지향과 편의성 중시로 변화하는 특성을 보인다. 특히 최근에는 핵가족화와 독신자의 증가, 여성의 경제활동 증가, 식사 준비시간의 단축, 조리의 편리성에 대한 욕구, 단체급식소 및 외식사업의 발달로 원형상태의 농산물 구입방식에서 탈피하여 구입 후 최소 가공과정만을 거치거나 그대로 섭취할 수 있는 신선편의식품에 대한 수요가 날로 증가하고 있다.

신선편의식품이란 식품공전의 '식품의 기준 및 규격 고시'에 의하면 "농·임산물을 세척, 박피, 전단 또는 세절 등의 가공공정을 거치거나 이에 단순히 식품 또는 식품첨가물을 가한 것으로서 그대로 섭취할 수 있는 샐러드, 새싹채소 등의 식품"으로 정의하고, 대장균, 황색포도상구균, 살모넬라, 장염비브리오, 바실러스 세레우스에 대한 규격을 관리대상으로 규정하고 있다. 이러한 신선편의식품 시장은 최근 국내외 식품산업 중 가장 빠른 성장을 보이는 품목으로 미국을 포함한 대부분의 나라에서 매년 20~40%의 증가를 보이고 있다. 국내에서는 2006년 기준 신선편의식품 시장은 대형할인점 1,140억원, 백화점 57.5억원, 단체급식 1,020억원, 패스트푸드업체 202.4억원, 패밀리레스토랑 130.2억원, 일반음식점 2,438억원으로 총 시장규모가 약 4,988억원에 달하는 것으로 추정되고 있으며 2011년에는 6,889억원 이상의 시장을 형성할 것으로 보고 있다. 특히 현재까지 샐러드류와 소포장 신선편의 채소류가 주요 시장을 잠식하고 있고 그 성장은 지속되어 연간 10~20% 증가할 것으로 전망되며, 과일류의 경우 Mixing 과일이나 Cutting 과일 등의 시장이 점차 확대되고 있는 추세로 매년 12~30% 이상 증가할 것으로 예측하고 있다.

따라서 본 연구에서는 복합 전해방식을 이용한 HACCP 적용형 신선편의 식품 연속식 살균-세척장치를 개발하여 식품 안전 기준에 준하는 세척장치를 현장에 설치하여 시스템의 안전성 및 성능을 평가하고 신선편의 농산물 가공업체들의 선진화로 식품의 안전성을 확보하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 필요성 및 배경

일반적으로 신선편의식품의 가공공정은 '원료→전처리(탈피, 세척)→소독→세절 또는 절단→포장'의 단계로 처리되고 있다. 원료물질에 부착된 이물질 즉 흙, 먼지, 유충, 농약 및 미생물 등을 전처리 공정에서 제거한다. 그러나 이러한 일반적인 세척공정으로는 농약이나 미생물들을 가시적인 효과를 기대할 수 있을 정도로 제거하지 못하기 때문에 다음의 소독공정을 적용하게 된다. 소독공정은 일반적으로 화학적 방법에 의해 살균을 수행하며 이때 사용되는 살균수는 대부분 유효염소 100~200ppm 정도의 차아염소산나트륨을 사용하게 된다. 이렇게 살균처리된 원물의 잔존 염소는 갈변현상 등의 관능적 품질저하와 영양소 분해 등의 원물의 손상 및 잔류 염소로 인한 2차적 위해요소를 초래할 수 있어 여러 번의 헹굼 과정을 거쳐 염소농도를 식수와 동일한 수준으로 낮추게 된다. 그 후 원물의 종류에 따라 세절 또는 절단의 과정을 거쳐 포장하여 완제품을 생산하는데 이러한 세절 또는 절단의 단계에서도 사용하는 기계기구에 의해 2차 미생물오염이 발생할 수 있으므로 주의를 요하여야 한다.

이와 같은 일련의 제품 생산의 과정을 과학적이고, 체계적으로 위험요소를 예방하기 위한 관리체계를 제도화 한 것이 HACCP이다. HACCP(위해요소중점관리기준)은 식품을 만드는 과정에서 생물학적, 화학적, 물리적 위해요소들이 발생할 수 있는 상황을 과학적으로 분석하고 사전에 위해요인의 발생여건들을 차단하여 소비자에게 안전하고 깨끗한 제품을 공급하기 위한 시스템으로 위해요소분석(Hazard Analysis)과 중요관리점(Critical Control Point)을 결합한 의미이다. 특히 식품위생법 제 32조의 2의 규정에 의거하여 어육가공품, 냉동수산물, 냉동식품, 빙과류, 비가열음료, 레토르트식품에 대해서는 2012년 까지 전 사업장에 대하여 HACCP 적용을 의무화하고 있으며, 특히 신선편의 농산물의 HACCP적용에 대해서는 정책적으로 모델 기준을 제시하고 식재료 전처리업소에 대한 시범사업을 통해 식재료 공급체계의 안전수준 향상과 집단급식소에서의 식중독 발생 예방 저감화를 추진하고 있다. 이러한 HACCP의 적용은 식품안전성을 보증하기 위한 관리기술로 실제적인 식품안전성을 확보하기 위해서는 식품별로 위해요소를 안전한 수준까지 감소시킬 수 있는 적합한 고유기술의 정립 및 적용이 무엇보다 중요하다. 특히 신선편의식품의 경우 소비자가 별도의 가공 없이 그대로 섭취하게 되므로 미생물에 대한 위해요소의 효과적인 제어가 가장 우선적으로 고려되어야 한다.

일반적으로 과채류 원물의 표면에서는 과일의 경우 $10^6 \sim 10^8$ CFU/g 채소의 경우 $10^4 \sim 10^8$ CFU/g의 미생물이 존재하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 대부분의 위해요소들은 간단한 세척과정으로는 거의 제거되지 않기 때문에 가시적인 살균효과를 부여할 수 있는 방법이 필요하다. 신선편의식품의 경우 제품의 특성상 가열살균을 비롯한 가혹조건에서의 살균처리가 어려워 대부분의 경우 차아염소산나트륨을 사용하여 유효염소 100~200ppm으로 희석한 살균수를 이용한 살균을 사용하고 있다. 이러한 차아염소산나트륨에 의한 살균은 그 광범위한 사용영역과 속효성에서 인정받고 있으나 약품이 시간에 따라 농도가 저감되고, 작업자가 임의로 희석하여 사용하므로 균일한 농도의 살균수 제조에 어려움이 있고, 과다사용에 따른 작업환경 악화, 과

채류의 과도한 손상 등을 초래할 수 있다. 또한 이러한 약품희석방식에 의한 살균 방식은 불균 일성, 비연속성 등으로 인해 HACCP 공정적용이 불가능한 공정이다. 이에 본 연구에서는 이러한 약품희석방식에 의한 살균수제조 방식을 대체할 수 있고 HACCP 적용이 가능한 전기분해 방식을 이용한 살균수제조 장치에 관한 연구를 수행하였다.

현재 식품첨가물공전에서 제시하고 있는 전기분해방식을 이용한 살균소독제는 차아염소산나 트륨수와 차아염소산수로 정의하고 있다. 차아염소산나트륨수는 식염수를 전기분해하여 제조된 것으로 유효염소가 100~200ppm의 차아염소산나트륨 제조장치에 관한 것이다. 차아염소산수는 염산 또는 식염수를 전기분해의 방법으로 얻어지는 것으로 유효성분으로 차아염소산을 함유하는 수용액을 말한다. 이 품목에는 pH 2.7 이하에 유효염소 20~60ppm을 갖는 강산성차아염소산수(0.2% 이하의 염화나트륨수용액을 격막으로 분리된 양극과 음극에 의해 구성된 유격막 전해조내에서 전해해서 양극 측으로부터 얻어지는 수용액)와 pH 5.0~6.5 범위에 유효염소 10~30ppm을 갖는 미산성차아염소산수(2~6%의 염산을 격막으로 분리되어 있지 않은 양극과 음극에 의해 구성된 무격막 전해조내에서 전해해서 얻어지는 수용액)로 나뉜다. 식품첨가물공전에서는 이와 같은 차아염소산나트륨수와 차아염소산수를 화학적합성품 및 기구 등의 살균소독제로 사용할 수 있도록 규정되어있다.

제 3 절 연구개발의 범위

본 연구에서는 주관기관이 보유한 전극 및 전해조 기술을 바탕으로 하여 신선편의식품에 적용가능한 전기분해식 살균소독기술을 개발을 이루기 위해 기초 요소기술인 전극개발을 수행하고, 이를 이용하여 유격막 및 무격막 방식의 전해조를 구성하여 각각의 특성을 평가하여 최적의 전기분해방식의 살균장치를 개발하고자 하였다. 또한 신선편의식품 원물의 특성상 세척시에 꼭지부분과 같은 굴곡부위, 홈이나 홈집 등의 부분에 살균제의 침투가 원활하지 못하여 살균이 제대로 이루어지지 않는 현상이 발생되는데 이를 해결하기 위해 마이크로버블 기술을 도입하고자 하였다. 마이크로버블은 직경 $50\mu\text{m}$ 이하의 초미세 기포로 일반기포에 비해 부상속도가 매우 늦으며 기포 생성 소멸과정에서 초고온 및 초고압 상태를 순간적으로 유도함으로써 세정효과를 극대화 할 수 있는 새로운 개념의 물리적 처리장치이다. 그리고 HACCP 적용을 위해 실제 현장에서의 살균소독장치의 적용에 있어서 가장 문제점이라 할 수 있는 균일하고 안정적인 살균수 제조를 위해서 본 연구에서는 연속식 잔류염소 모니터링시스템을 도입하여 항상 균일한 살균수를 생산할 수 있는 연속식 시스템을 구축하고자 하였다.

이와 같이 본 연구에서는 전해살균수 제조기술과 마이크로버블을 이용한 물리화학적 복합살균시스템을 도입하고자 하였고 이를 잔류염소 모니터링시스템을 도입하여 연속식 살균-세척 시스템을 구축하고자 하였다. 이에 본 연구는 농식품공정에 최적화된 전극소재기술을 개발하고 이를 적용하여 전해조 및 전해시스템을 설계 및 제작하여 시험평가를 수행하였고 마이크로버블 발생기술에 대한 연구를 통해 복합살균시스템의 적용가능성을 검토하였다. 또한 대학 및 연구소와 협동연구를 통해 HACCP 적용형 일체형 시스템에 대한 디자인설계를 추진하였고, 주관기관에서 개발된 시스템의 검정을 위해 살균성능평가, 시스템의 안전성평가(THMs 생성특성 연구 및 잔류염소제거 방안구축), 잔류농약제거 특성평가를 수행하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내외 관련분야 환경변화

1. 국내 관련분야

신선과채류의 소비증가로 미생물 원인의 식중독 발생도 함께 증가하고 있으며, 이러한 미생물학적 위해요소를 저감화시키기 위한 가공과정 중 세척 및 살균 공정 조건 확립 방법에 관심이 높아지고 있다. 살균제를 이용한 화학적 방법과 물리적인 방법이 활용되고 있는데, 화학적 살균소독제 중에서도 미생물 제어를 위해 “염소계가 가장 많이 사용되고 있으며, 염소계 중에서도 식품첨가물공전 상 허용되어 있고, 비용적 측면이나 사용의 편리상 측면에서 무기염소계인 차아염소산나트륨이 가장 널리 사용되고 있다.

- 한국식품영양학회지 17(4):436-441(2004) “살균제의 처리에 의한 신선엽채류의 미생물 감소” : 엽채류인 상추를 염소에 0.2%와 0.02%에서 각각 1분과 5분씩 처리한 다음 생균수를 계측한 결과 *L. monocytogenes*에서 90%의 미생물 감소 효과를 보였음.

- 한국조리과학학회지 21(5): 703-708(2005) “샐러드의 미생물학적 감소를 위한 세척 조건 확립” : 샐러드를 염소 100ppm에서 세척한 결과 10^6 cfu/g 수준으로 오염되어 있던 총균수는 2 log 이상(99% 이상) 감소시킬 수 있었으며, 10^1 cfu/g 수준으로 오염되어 있던 대장균군은 세척 후 전혀 발견되지 않았음.

- Journal of Food Science 66(9): 1368-1372(2001) “Pathogen Reduction and Quality of Lettuce Treated with Electrolyzed Oxidizing and Acidified Chlorinated Water” : 샐러드의 재료인 양상추를 염소 45ppm에 세척한 결과 *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes*가 2.41, 2.65 log cfu/g 의 감소 효과를 보였음.

- Food Microbiology and Safety 68(9): 2747-2751(2003) “Ozone and Chlorine Treatment of Minimally Processed Lettuce” 샐러드(양상추)를 염소 100-200 ml에 세척 시 총균수가 0.9-1.2 log₁₀ cfu/g 감소 효과를 보였음

신선편의 식품가공을 위한 세정의 목적은 표면에 부착된 이물질, 농약 등의 제거와 함께 균수의 저감, 선도 유지에 있다. 보통 세척공정은 세정과 함께 살균(염소수 등의 이용), 냉각(4℃ 이하 저온냉각수 이용)이 동시에 이어지게 되는데 시설은 주로 세척조와 살균수 공급시스템으로 구성되어 있다. 보통 차아염소산나트륨은 원수 수량에 비례하여 공급하고 식품첨가물로서 허가가 나 있는 초산, 염산, 구연산 등

을 이용하여 목표 pH 까지 주입하게 되어있다.

<표. 2-1> 2007년 조사결과에 의하면 우리나라 신선편의업체에서 사용되는 살균제<식품의약품안전청, 2008>.

Total	Chlorine	Electrolyzed	Ozonated Water	Combination of Cl and O ₃	No sanitizer	Other
100	54.8	16.1	6.5	6.5	9.7	6.5

<표. 2-2> 차아염소산나트륨의 국가별 기준 규격

원료명	한국	일본	미국	EU	Codex
차아염소산나트륨	차아염소산나트륨 및 함유제는 함께 사용해서는 안됨	함께 사용해서는 안됨	야채 과일 세척액	식품첨가물로 지정되지 않음	식품첨가물로 지정되지 않음

2007년 효율적인 위생관리체계구축 및 소비자의 안전을 확보하고자 식품에 살균목적으로 사용되는 오존수, 차아염소산수 및 이산화염소수에 대한 기준규격이 마련되었고, 최근 신선편의식품의 미생물기준규격이 입안예고(제2007-16호, 2007.1.29)됨에 따라 즉석섭취 야채류의 세척 시 살균효과를 위해 차아염소산나트륨 사용량이 증가할 것으로 보인다.

2006년 신선편의식품시장은 대형할인점 1,140억 원, 백화점 57.5억 원, 단체급식 1,020억 원, 햄버거전문점 92억 원, 피자 전문점 110.4억 원, 패밀리레스토랑 130.2억 원으로 일반음식점을 제외하고 2,550억 원 규모로 추정되었다. 미국이나 일본 등 선진국과 달리 우리나라의 신선편의식품 시장은 발전의 초기단계라 다른 부문에 비해 비교적 좋은 성장으로 보일 것으로 예상하며, 2011년에는 4,451억 원을 능가할 것으로 전망된다(농촌진흥청, 2008).

또한 마이크로버블기술은 현재 일본에서 가장 활발히 진행되고 있는 분야로 마이크로기포발생 장치, 응용장치 관련 등의 분야에서 1,147건의 특허가 출원되어 있으나 식품 적용기술 특허는 22건에 그치고 있다. 또한 일본의 마이크로버블기술은 환경정화, 수산양식, 전자 등에 치중되어 있다.

국내에서는 일본과 마찬가지로 마이크로버블 장치와 적용 기술의 개념정립 단계에 있으며, 주로 수입을 통해 피부미용을 위한 목욕기용으로 사용되고 있고, 수질정화방법에 관한 특허와 세탁기에 대한 특허가 있는 수준이다. 현재까지 일본에서도 농식품 및 세척농산물의 세척, 살균시스템 적용은 초기단계이며, 국내에서는 미비한 실정이다. 보통의 일반버블은 센티미터 단위의 큰 기포로 수면위로 빠르게 상승하여 파열하게 된다. 반면 마이크로버블은 마이크로미터 단위의 작은 기포로 50 μ m 이하의 미세한 기포를 말한다. 마이크로버블 발생 원리는 마이너스이온을 함유한 물에 0.1mm의 거품을 대량 넣어 강한 압력을 가하여 나팔모양의 구멍을 통과시키면 작은 버블이 나오는 원리이다.

2. 해외 관련분야

전기분해수의 응용분야는 이미 일본 등 선진 외국에서 병원, 의료관계에서의 병원성균 살균, 수술용 기구의 살균 및 소독, 조리실 청소 등에 사용하고 있고 도마, 행주 등의 주방세정에도 활용되고 있으며, 또한 식품가공 분야에서는 사용기기류의 세정 및 살균 공정, 식육 햄의 살균처리 등에 관한 시험적 연구가 일부 소개되고 있다.

신선편의 식품은 외국에서도 잠재적위험식품(Potentially Hazardous Foods, PHF), 고위험군식품군(High Risk Products)으로 분류하고 있으며, 신선편의 식품 중 리스테리아 등 식중독균의 검출과 식중독이 위협적인 상태이다. 최근 미생물관리의 중요성이 부각되면서 이러한 식중독 원인균의 증식억제 및 제거방법으로 potassium sorbate, benzoic acid, acetic acid 등의 organic acid, chlorine, ethanol, hydrogen peroxide 등과 같은 sanitizer를 이용한 화학적 방법이 편리함과 비용적인 측면을 고려할 때 널리 사용되고 있다. 신선식품의 살균효과를 내는 차아염소산나트륨 농도 연구는 일본을 중심으로 수행하고 있고, 미국 FDA, USDA, FAO/WHO, 영국 FSA 등 선진 외국, 국제기구 등에서는 이미 위해성 평가 원칙을 도입하여 안전기준 제·개정 시 평가결과를 반영하고 있으며, 국제적 통상마찰발생시 자국의 권익보호를 위해 위해성 평가 기술서를 제출하도록 되어있다.

신선편의 가공기술이 가장 앞선다는 미국에서도 1980년대 후반에 본격적으로 시작되었고, 처음에는 시장의 흐름을 파악한 산업체에서 먼저 기술개발을 시작하였으며, 이어 대학 및 연구기관에서 관심을 갖고 기술개발에 참여해 왔다. 우리나라에서 본격적으로 신선편의 연구를 시작한 것은 10년 이내로 아직 기술개발이 부족한 실정이며, 산업체의 기술수준이 업체간에 큰 차이가 있다.

현재 미국, 일본의 산업체에서 적용하는 신선편의 가공기술의 차이는 각 업체에 따라서 다르겠지만, 3개국의 일반적인 신선편의 가공기술의 차이는 다음과 같다.

<표. 2-3> 3개국의 신선편이 가공기술 비교

구분	미국	일본	한국
원료의 수확후 관리	- 품목별 적정 예냉 - 원료 냉장 유통	- 차압 예냉 - 원료 냉장유통	- 업체류예냉 도입 - 원료 상온 유통
선별(이물질 제거)	- 영상분석 장치	- 육안 선별 중심	- 육안 선별
살균소독 세척	- 염소, 오존 및 다양한 살균소독제	- 염소, 전해수	- 염소, 전해수
포장(소매용)	- 품목별 MA 포장	- 품목별 MA 포장	- 진공포장 중심
검사	- 금속 검출 - 진공도 폴립 검사	- 금속 검출	- 금속 검출
작업장 온도	2~4℃	10~12℃	12~15℃
유통온도	2~4℃	5~10℃	7~15℃
유통기간	5~10일	3~6일	3~5일
유통중 불량품 비율	5% 미만	10% 미만	15~20%

가. 미국

국제신선편의식품 생산자협회(International Fresh-cut Producers Association, IFPA)에 의하면 미국 소비자들은 소득증가와 함께 건강에 대한 관심이 높아지면서 과일 및 채소의 소비를 꾸준히 늘여왔다. 여성의 경제활동 증가, 가구당 가족 수의 감소, 식사 준비시간의 단축, 그리고 조리의 편리성에 대한 욕구는 신선편의식품의 구입을 자극하여 신선편의식품 시장을 지속적으로 성장시킨 동기가 되었다. 초기의 외식부문에서의 신선편의식품에 대한 수요가 점차 슈퍼마켓과 같은 소매점으로 확대되어 왔으나, 외식부문의 성장으로 인해 외식부문으로부터의 수요비중이 신선편의식품 시장에서 점차 확대되고 있다(농촌진흥청, 2008).

미국 IFPA(International Fresh-cut Produce association)는 「야채를 절단하여 100% 이용하도록 하며, 신선도를 유지하면서 소비자에게 고영양, 맛 및 간편함을 제공하는 신선물」로 신선편의 야채를 정의했다. PMA(Produce Marketing Association)는 1996년 미국의 총 판매액은 일본의 10배 가까운 70억 달러였으며 2003년에는 120억 달러로 발표했다.

미국의 신선편의 야채 산업은 1995년 이후 청과물이 원인으로 의심되는 식이성 질환의 급증으로, 품질 유지에서 미생물학적 안전성의 확보로 이행하였다. 미국에서는 위생규범으로 원료야채는 GAP가, 신선편의 야채는 HACCP 및 HACCP 인증 프로그램인 QTV가 실시되고 있다.

나. 일본

‘中食시장’의 확대에 따라 소비자가 가정에서 조리시간을 단축하고자 하는 경향이 강하여 소매용 커트야채 수요도 신장되고 있다. 한편 외식산업이나 도시락, 반찬 산업에 있어서도 회사 내에서 야채를 가공하기보다는 커트야채제조업체에서 구입하는 것이 합리적이라고 판단하는 기업이 증가하고 있어, 업무용 커트야채의 수요도 신장되고 있다.

일본커트야채협회 자료를 인용한 일본의 커트야채 시장규모는 1990년 322억 엔, 1993년 314.5억 엔, 1996년 435.5억 엔, 1999년 494.5억 엔으로 1993년 이후 꾸준한 증가추세를 보이는 것으로 나타났다. 또한 커트야채 수요처별 이용비율은 1999년에 식품소매업 30.6%, 외식산업 29.4%, 식품제조업 21.9%, 단체급식 18.1% 등으로 소매시장의 규모가 가장 큰 것으로 나타났다(농촌진흥청, 2008).

2004년 일본 농업신문에 의하면 일본의 커트야채 시장규모는 800억 엔으로 추정되고 있으며, 커트야채 시장이 계속해서 상장을 하고 있는 것으로 보도되고 있다. 따라서 일본의 커트야채 시장규모는 4년간 약 60%(연평균 12.8%) 이상의 성장을 지속한 것으로 추정된다. 일본의 식품유통구조조사에 의하면 신선야채의 식품산업의 업종별 구입량은 <표. 2-4>와 같이 2003년 12,266천 톤이었으며, 이 중 커트야채의 구입량은 344천 톤으로 2.7%가 커트야채로 가공되었다. 2006년에는 야채구입량이 12,174천 톤으로 감소하였으나 커트야채 구입량이 597천 톤으로 증가하여 커트야채 이용비율은 4.9%로 증가한 것으로 나타났다(농촌진흥청, 2008).

<표. 2-4> 일본 식품산업의 부문별 야채 구입량(2003년)

단위 : 천 톤

	구입량	국산		구입량	수입		총 구입량	커트야채 총 구입량
		커트야채 비율	추정량		커트야채 비율	추정량		
식품제조업	3,101	7.1	220	197	31.7	62	3,298	282
식품소매업	7,390	0.4	29	285	1.0	3	7,675	32
외식산업	1,270	2.2	28	23	8.7	2	1,293	30
계	11,761	2.3	277	13.3	13.3	67	12,266	344

자료 : 農林水産成, 「平成15年食品보

2002년 일본 후생노동성이 식품첨가물로 지정한 차아염소산수(산성전해수)는 저농도의 유효염소로도 살균 효과를 가지며 상기의 품질저하를 보충했다. 이는 pH 차이에 의해 비해리 차아염소산의 존재비율이 달라지기 때문이며, 산성전해수와 NaOCl용액의 pH와 유효염소량이 같을 때는 살균효과의 차이가 없었다고 한다. 이처럼 식품첨가물도 사용농도, 온도, 신선편이 야채 및 대상 미생물의 종류 등에 따라 그 효과는 다르며, 한종류의 첨가물에 의한 침지 처리보다도 복수의 첨가물 처리 쪽이 살균효과가 좋다고 한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 연구개발의 수행내용

연구범위	연구수행방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
농산식품 공정에 최적화된 전극소재 개발	<ul style="list-style-type: none"> 전극의 기초특성평가(경쟁사 비교) <ul style="list-style-type: none"> - 표면특성평가 : SEM, EDX - 전기화학적 기초물성평가 : LSV, CV 적용 수질분석 : IC, TOC, TDS, pH 등 전극에 대한 수질별 전해특성평가 : 전류 효율, 발생농도 등 수질에 대한 전극 수명평가(가속시험) 	<ul style="list-style-type: none"> 전극표면의 구조형태(SEM), 성분분석(EDX)과 전기화학적 특성평가를 통해 최적의 촉매물질과 코팅조건 선정 전해반응에 영향을 주는 현장수질변화(pH, 온도, TDS, TOC 등)에 대한 전해 특성평가를 통한 안정성 확보 가속전극수명평가를 통한 현장조건에 안정적인 전극수명 확보
전해조의 구성 및 시스템 설계인자 확보	<ul style="list-style-type: none"> 경쟁사 제품 성능평가 및 Lab Test용 개발 전해방식의 설계(유/무격막 전해조) 전해특성(전류효율 및 성능평가) 및 살균력 기초 평가 현장수질 조건에 따른 최적 살균제 생성 조건 확립(pH, 수온, TDS 변화에 따른 특성평가) 	<ul style="list-style-type: none"> 경쟁사 제품에 대한 자료조사를 바탕으로 한 비교우위를 확보 유격막 또는 무격막 전해조 등의 전해조 설계에 따른 전해특성평가(전류효율 및 성능평가) 및 기초 살균력평가(황색포도상구균) 대상제품군 세척액의 수질변화와 차염용액의 유효염소변화량에 대한 상관관계 시험
마이크로버블 발생기 개발	<ul style="list-style-type: none"> 마이크로버블 발생용 노즐부 개발(노즐의 크기/형태, 유체 혼합방식, 주입부 구경 등) 마이크로버블 특성분석법 조사 및 선정(음이온발생량, 버블크기, 산소농도측정) 마이크로버블 발생조건에 따른 특성평가(공기주입방식, 노즐위치, 펌프사양, 라인 구성 등) 최적 마이크로버블 발생장치의 시스템 구축 	<ul style="list-style-type: none"> 노즐형태(벤츨리, 오리피스, 사이클론) 및 구성에 따른 특성평가 수행 버블크기(외부기관의뢰), 레나드효과 검증(음이온발생량, 산소농도) 등의 분석방법 선정 노즐 및 시스템 구성에 따른 특성평가(일정용량에 유지시간측정-상승속도계산 등) 최적 마이크로버블 발생장치의 시스템 구축
시스템에서의 제품 이송장치 개발	<ul style="list-style-type: none"> 살균 및 세척에 최적화된 이송방식의 선정(콤페어 방식, 바스켓 방식 등) 살균소독제에 내구성이 강한 재질의 선정 	<ul style="list-style-type: none"> 제품군에 따른 최적 이송방식에 대한 설계도면 확보 차염 및 염소이온에 내부식성/내화화성을 가진 재질의 조사 및 선정

<p>살균 및 세척 방식선정 및 최적화</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 살균/세척 방식의 특성평가(분사식, 침지식) • 잔류 염소 제거를 위한 살수량 및 시간 확립 • 연속식 살균/세척 시스템의 디자인 설계 확립 	<ul style="list-style-type: none"> • 살균 및 세척에 있어서의 충분한 접촉시간을 확보하기 위한 살균 세척 방식의 기계설계 및 이를 조합한 일체형 시스템 디자인 설계
<p>세척수 재활용 시스템 설계제작 평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 수위조절방식의 세척수 재활용시스템 설계 • 살균 세척방식에 대한 재활용공정 설계 	<ul style="list-style-type: none"> • 최종 탈염소시스템의 세척수를 1차 원료 세척수 또는 1차 살균조로 유입되는 재활용시스템의 구성 및 설계
<p>살균시스템의 안전성 평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 염소소독부산물(THMs)의 EPA524.2 방법에 대한 생성 연구(접촉시간, 온도에 따른 관계 규명) • 염소제거 공정조건(침지, 분사)에 따른 잔류염소의 잔류성 연구 	<ul style="list-style-type: none"> • 제품군별 살균조 함침에 따른(접촉시간, 온도) 염소소독부산물 생성에 대한 연구(처리수 및 제품표면) • 세척공정에서의 제품군 표면에 잔류하는 잔류염소량 제거에 대한 최적 인자도출(침지 및 분사 공정에서의 접촉시간 등)
<p>시스템의 살균성능 평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 식품공전의 관리대상 5개 균주에 대한 살균력 평가(대장균, 황색포도상구균, 살모넬라, 장염비브리오, 바실러스 세레우스의 5종) • 제품군(사과/단감/딸기/포도)에 따른 살균력 평가 및 통계분석을 이용한 최적 살균조건 도출-전문가 활용 • 원료살균에 대한 영향인자와의 상관관계 규명-전문가 활용(유기농 및 수출용 농산품에 대한 적용성 평가) • 전해살균소독기 및 마이크로버블에 대한 각각 및 복합방식의 살균력 평가 	<ul style="list-style-type: none"> • 살균수 수질에 따른 차염용액의 살균특성의 평가(pH, 온도 등) • 전해살균소독기 및 마이크로버블을 이용한 복합방식에 대한 5개 균주의 살균력 시험($1\sim 9 \times 10^5$cfu/mL농도범위에서 대상제품군(사과/단감/딸기/포도)에 접종하여 감소율 측정) • 전문가 활용을 통해 원료살균에 대한 영향인자와의 상관관계 규명 및 통계분석방법을 통한 최적 살균조건 도출(유기농 및 수출용 농산품의 적용성 평가)
<p>시스템의 잔류농약 제거특성 시험평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 농약에 대한 잔류농약 제거 시험(수 ppm의 잔류농약 조건에서의 감소율 측정) • 제품군에 대한 잔류농약 제거특성 평가 • 전해살균소독기 및 마이크로버블에 대한 각각 및 복합방식의 잔류농약 제거특성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> • 전해살균소독기 및 마이크로버블을 이용한 복합방식에서 잔류농약제거 특성 평가 • 대상농약 : 주로 검출되는 잔류농약성분(6종) • 측정법 : 각 제품군에 인공오염(실사용량에 15분 침지) 후 처리방법별 제거율 시험

<p>현장적용형 살균소독제 생성장치 개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> 기초시험결과를 바탕으로 현장적용살균소독제 생성장치 개발(전해차아염소산나트륨+마이크로버블) 시스템의 전력공급 및 제어방식에 대한 디자인(정전류/정전압 선정, 제어방식의 선정 및 제어모듈 설계 및 제작) 시스템 시운전을 통한 장치의 특성평가 및 현장발생 돌출변수에 대한 방어체계 구축(전류효율, 발생 및 처리용량, 전력량, 발생농도의 오차범위 등) 개발 시스템에 대한 살균 및 잔류농약제거 특성평가 및 품질특성평가 의뢰 시스템 최적화 설계인자 확보 및 시스템 구축 	<ul style="list-style-type: none"> 전해차아염소산나트륨 발생장치에 마이크로버블 발생기를 추가하여 소독능력 향상 시스템의 제어용 PLC 와 정전류로 구동하면서 시스템의 잔류염소요구량이 목표요소로서 잔류염소제어 방식을 채택. 시스템 운전을 통한 80% 전류효율, 발생량 5m³/day, 전력량, 발생농도 ±20ppm 오차범위 구축으로 안전성 확보 협동기관에서 개발시스템에 대한 잔류농약제거 특성평가를 실시하여 데이터 확보 시스템의 최적화된 설계인자 확보를 위해 다양한 조건으로 실험을 진행하여 안전한 시스템 구축
<p>연속식 잔류염소량 모니터링 및 제어모듈 기술개발</p>	<ul style="list-style-type: none"> 잔류염소량 측정방법 구축(측정농도 200ppm 이하에서 오차범위 ±20ppm 이내의 측정모듈 구축) 전기전자식 농도 모니터링 설계(디지털 표시, 전기신호 변환방식 선정, 살균소독기와 연계) 설정농도범위에 대한 자동제어 장치 개발(shut off 기능 및 alarm 기능설정) 	<ul style="list-style-type: none"> 시료를 희석하여 DPD 비색방법으로 잔류염소농도를 측정하고, 전기전자식 모니터링으로 장치에 디지털로 표시 설정농도에 대한 자동제어 프로그램으로 농도 범위를 나타냄
<p>실규모 장비구축 및 현장적용형 평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> HACCP 적용형 연속식 실규모 장치 구축(5m³/day급, 살균소독제 생성장치 및 잔류염소모니터링기술+탈염소공정의 일체형 시스템) 참여기업(M사)에 적용하여 현장적용평가수행 장비에 대한 안전성 평가 및 경제성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> HACCP 적용형 연속식 실규모 장치를 구축하여 참여기업(M사)에 적용하고 현장적용평가를 협동기관과 함께 수행 잔류염소에 대한 소독부산물 및 잔류농약 측정등으로 장비의 안전성을 평가
<p>현장도출 변수의 대응방안에 대한 기술자문</p>	<ul style="list-style-type: none"> 1차년도 협동기관의 기술자문을 통한 공정변수에 따른 트러블 해결안 도출 1차년도 협동기관의 기술자문을 통한 장치의 대응량화 및 자동화 방안 구축 	<ul style="list-style-type: none"> 1차년도 협동기관의 기술자문을 통한 공정변수를 고려한 자동화 방안 구축
<p>최종 제품의 저장성 연구 및 품질 특성 평가(전문가 활용을</p>	<ul style="list-style-type: none"> 제품의 포장방법 및 제품군에 따른 저장성 및 품질특성 평가 저장조건에 따른 품질특성연구(수분함량, 중량, 당도 및 색도, 갈변도, 산도 등 변화 측정) Texture analyzer를 이용한 물성변화 	<ul style="list-style-type: none"> 제품의 저장성 및 품질특성을 평가하기 위해 과일 및 야채등의 제품군에 따른 총산도, 당도, 색도, pH 등의 변화를 측정 제품의 안전성 평가를 위해 이화학적 및 미생물학적 품질평가를 위해 6개의 균주

<p>통한 목표 달성)</p>	<p>측정을 통한 지표물질 안정화를 통한 품질특성연구</p> <ul style="list-style-type: none"> • 동물 및 세포수준에서의 안전성 평가(전극소재 등의 용출잔류물 독성평가 및 살균소독제에 대한 독성평가) • 식품저장 및 유통 분야의 전문가 활용을 통한 최적 살균 및 저장조건 확립 	<p>를 통한 생물학적 품질한계 설정</p>
<p>연속식 살균장치에 대한 Validation</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 멸균 Validation(EN 554준용) : ㉠ 일반요건, ㉡ 시운전(운전지침, 유지보수 매뉴얼 등), ㉢ 퍼포먼스 검증(PQ) : 포인트별 차아염소산의 함량측정 등, ㉣ 벨리데이션의 검증, ㉤ 재시운전, ㉥ 퍼포먼스 재검증, ㉦ 공정 제어 및 모니터링 : 정기모니터링 및 검사, ㉧ 멸균 후 제품 출하 • 현장적용형 살균 세척장치에 대한 매뉴얼 작성 	<ul style="list-style-type: none"> • 현장적용형 살균 세척장치에 대한 유효성 평가를 위해 EN 550에 준용하는 Sterilization validation을 작성 • 식품공전 일반시험법의 미생물 시험법을 통한 bio-burden test 진행 • 현장적용형 살균 세척장치를 실제 참여기업(M사)에 설치 가동하여 매뉴얼 작성
<p>일체형 시스템에 대한 인증획득</p>	<ul style="list-style-type: none"> • 현장평가를 통한 제품군에 대한 유효염소량, 농약잔류성, 염소잔류성에 대한 평가 • 현장평가를 통한 설비의 유효성 및 안정성 검증 • 인증에 따른 규격제정 : 제품의 기본 및 유효성 규격 및 규격에 따른 시험(인증의 신청 및 획득업무) 	<ul style="list-style-type: none"> • 참여기업(M사)에 살균 세척장치를 설치하여 설비의 안전성 및 유효성에 대한 검증을 통하여 결과 도출 • 살균제조장치에 대한 K-마크 획득

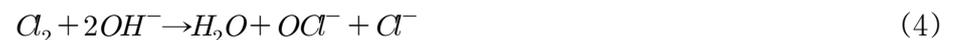
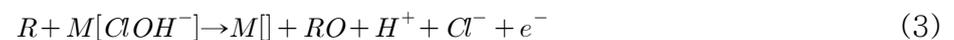
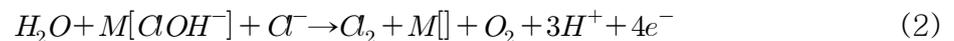
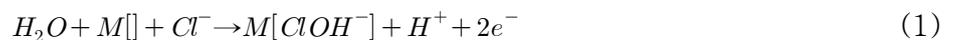
제 2 절 연구개발의 내용 및 결과

1. 전기분해 살균시스템 개발

전기분해방식을 이용한 살균소독제의 생성원리는 다음과 같다. 전기분해장치는 크게 양극과 음극으로 구성된 전해조와 각 전극에 전기를 공급하는 직류전원 공급부와 전해질생성 및 공급 부분 및 생성된 전해소독제를 저장 및 이송, 투입하는 부분으로 크게 나누어진다. 살균소독제의 생성은 일정한 전해질이 전해조로 유입되어 양극과 음극사이로 흐르게 된다. 이때 각 전극에 직류전원이 공급되면 양 전극사이에서 일어나는 전기화학적 반응에 의해 살균소독제가 생성되게 된다. 이러한 전극반응에 의해 생성된 살균소독제와 활성라디칼은 세포질에 작용하여 직간접 살균의 상호 상승 작용에 의해 빠르고 확실하게 살균력을 발휘한다.

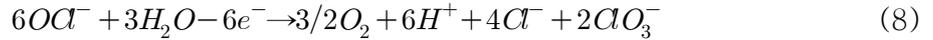
전해반응은 크게 전기화학적 산화 반응에 기초한 전기분해 반응으로, NaCl 수용액에서의 중추적 반응은 양극에서 염소이온(Cl^-)이 양극반응에 의해 전자를 주고 염소가스(Cl_2)로 발생되고 이는 물(H_2O)과 만나 차염소산염($NaOCl$, $HOCl$)으로 전환되며, 음극에서는 전자를 받아 수소가스(H_2)가 발생하게 된다. 이와 같이 식염수($NaCl$)를 전기분해하면 무격막 전해조에서는 pH 8~10의 차아염소산나트륨($NaOCl$)이 형성되고 유격막 전해조에서는 양극실에서 pH 2~3의 차아염소산($HOCl$)이 생성되게 된다. 이 반응의 원리를 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

NaCl용액 상에서 염소이온은 양극에서 전하가 방출되는 동시에 양극표면의 $M[]$ 의 활성점에 흡수되어 수산화염소 이온이 생성된다. 이때 형성된 수산화염소 이온은 다시 반응 (2)와 (3)에 의해 염소가스와 유기산화물을 형성하게 된다. 생성된 염소는 반응 (4), (5), (6)에 의해 차아염소산 이온과 평형상태를 이루게 된다. 이와 같이 1차 전기화학반응에서 염소, 산소, 차아염소산과 유기산화물(RO)가 생성된다.



위의 반응에서 용액내 산화제 농도가 높아지면 또 다른 2차 전기화학반응이 일어난다. 차염소산 농도가 높으면 상승된 온도와 난류상태, 물질전달 반응들은 다음과 같다

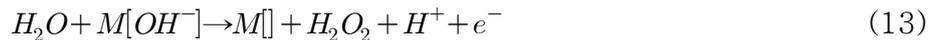
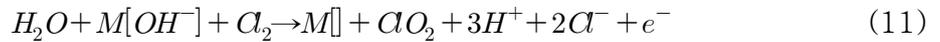
양극에서,



음극에서,



동시에 오존, 과산화수소와 이산화염소는 소금물에서 양극의 가수분해로부터 생성된 산화제 사이에서 나타난다. 아래와 같이 추측된 전기화학적 반응에 따라 산화제들이 생성된다.

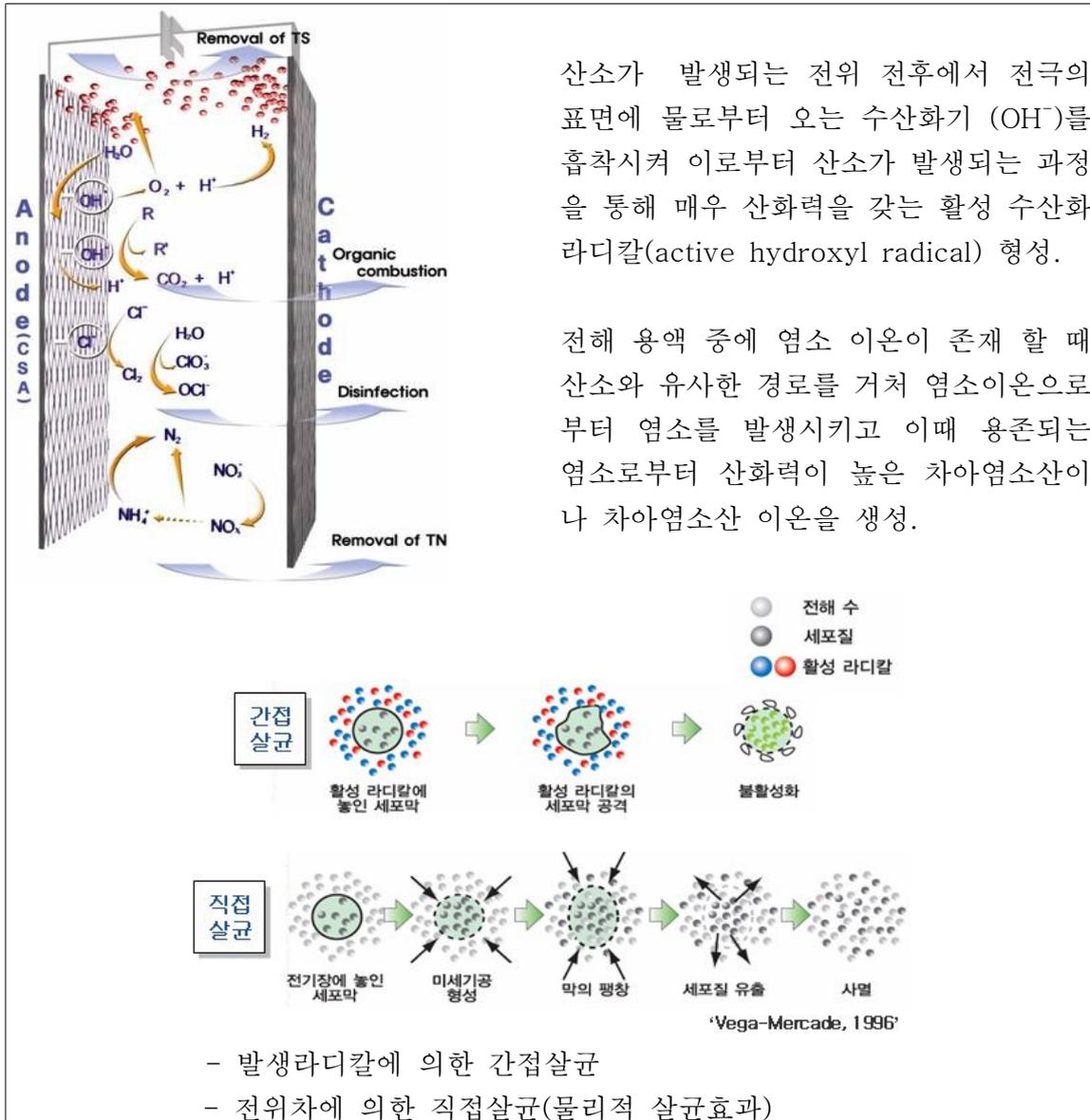


<표. 3-1> 전기화학 반응메커니즘

양극 (Anode)	1차 전기화학 반응 $H_2O + M[] + Cl^- \rightarrow M[ClOH^-] + H^+ + 2e^-$ $H_2O + M[] \rightarrow M[OH^-] + H^+ + e^-$ 2차 전기화학 반응 $6OCl^- + 3H_2O - 6e^- \rightarrow 3/2O_2 + 6H^+ + 4Cl^- + 2ClO_3^-$
음극 (Cathode)	1차 전기화학 반응 $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ 2차 전기화학 반응 $OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$
산화반응 (Oxidation reactions)	양극에서 가까운 면 $R + M[OH^-] \rightarrow M[] + RO + H^+ + e^-$ $R + M[ClOH^-] \rightarrow M[] + RO + H^+ + Cl^- + e^-$ $H_2O + M[OH^-] \rightarrow M[] + O_2 + 3H^+ + 3e^-$ $H_2O + M[ClOH^-] + Cl^- \rightarrow Cl_2 + M[] + O_2 + 3H^+ + 4e^-$ 전극에서 떨어진 곳 $R + O_2 + 2H^+ \rightarrow RO + H_2O - 2e^-$ $R + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl^- - e^-$ $R + OH^- \rightarrow RO + H^+ + 2e^-$ $RCl + OH^- \rightarrow RO + Cl^- + H^+ + e^-$
평형반응 (Equilibrium reaction)	$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + OCl^- + Cl^-$

M[] : 전극 표면의 활성 사이트, R: 유기성 물질

이온성분은 높은 산화력 때문에 수명이 매우 짧으며 다른 산화제(Cl_2 , O_2 , ClO_2 , O_3 , H_2O_2)나 유기물질을 직접분해에 의해 산화 분해시킨다. 염소와 산소 및 이들의 이온으로부터 생성된 2차 산화제들은 수명이 매우 길며 연속적으로 산화반응이 일어나 전극으로부터 멀리까지 확산되는 간접분해를 이룬다. 유기오염물의 직접분해속도는 양극의 촉매, 양극의 활성점에서 유기물질의 확산속도와 전류밀도에 따라 달라지며 간접분해속도는 2차 산화제의 확산속도, 온도, pH에 의한다. 아래 <표. 3-1>과 [그림. 3-1]에 이러한 전기화학적 반응 메커니즘을 나타내었다.



[그림. 3-1] 전극의 동작 원리 개념도.

이와 같이 전기화학반응에 의한 살균기술에 있어서 핵심요소는 전극의 표면반응에 있으며 이러한 전극기술은 화학적 활성을 높일 수 있는 전극표면에 촉매코팅 기술이다. 또한 이러한 전극소재를 어떠한 방식으로 구성하여 전해조를 설계하는가에 따라 전류의 효율과 산화제의

종류 및 생성량을 결정할 수 있다. 이에 본 연구에서는 농식품분야에 적용 가능한 최적화된 전극소재의 기술을 개발하고 이를 이용한 전해조 구성에 따른 특성평가를 수행하였다.

가. 농식품 적용형 전극소재 최적화

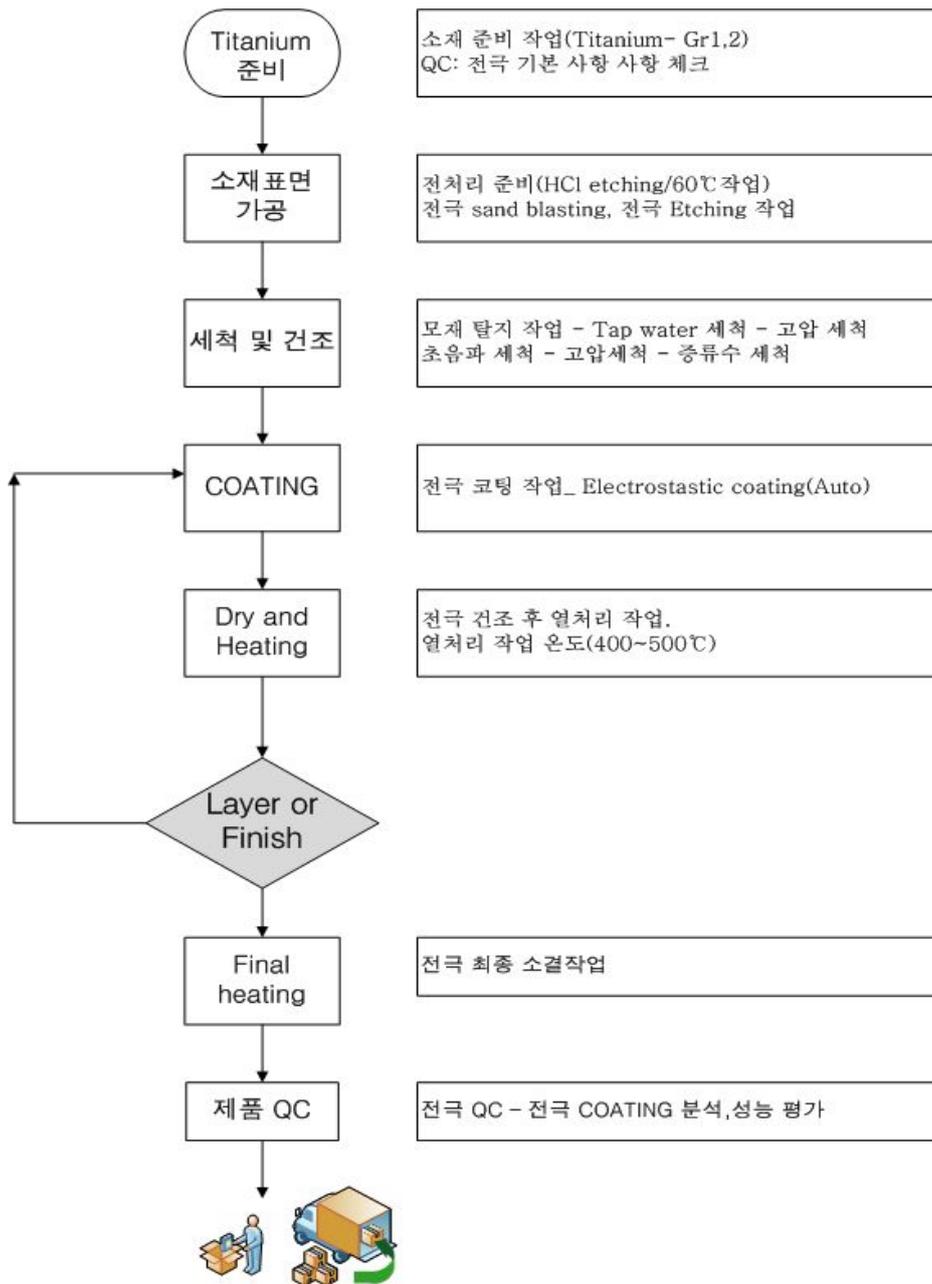
전해공정에 있어서의 전극제조기술은 양극의 성능확보가 주요 목적에 있다. 양극소재기술에 있어서 중요한 개발 지표는 전극의 수명확보와 전류효율을 통한 성능확보에 있다. 또한 사람이 먹는 농식품에 대한 살균처리에 사용되므로 소재에 대한 용출물이 발생하지 않아야 한다. 본 기술개발에 사용되는 양극은 불용성양극(DSA ; Dimensionally Stable Anode)으로 전기분해 반응 시 용출되지 않고 안정적인 전극을 말한다. DSA전극은 여러 단계로 구성된 제작 과정 즉, 촉매성 산화물질 종류, 첨가제의 종류 및 이들의 비율, 모재의 에칭이나 샌딩 등의 전처리 조건, 코팅 방법, 코팅 두께, 소결과정 및 소결 온도 등에 큰 영향을 받는다. 이러한 전극의 제조방법 및 특성에 대한 학문적인 연구에 관해서는 많은 문헌이 선진국을 중심으로 발표되고 있으나 전극의 실질적 제조과정에 대한 기술적 정보는 거의 발표가 되지 않고 있다. 따라서 전극제작 과정에 대하여서는 제조사만의 기술적 Know-how 그리고 전기화학과 재료적 특성 평가에 대해 고도의 기술적 지식이 요구된다. 또한 적용분야에 따라 전기화학적 활성을 달리함으로 대상 분야 및 수질에 따라 그 특성을 정확히 파악하여 정확한 목표성을 가지고 이에 맞는 전극의 선정과 활성, 전극 수명 및 대상목적에 대한 반응도를 종합적으로 만족시키는 전극을 제작하여야 한다.

티타늄기관으로 한 밸브 금속(탄탈, 니오브, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐, 티타늄 등)을 이용하는 DSA 전극이 각 종 전기화학적 분야에서 사용되고 있다. 특히 이들 전극은 염화나트륨의 전해에서 염소 발생 양극으로서 실제적인 용도에 광범위하게 사용되고 있다. 이와 같은 DSA 전극은 일반적으로 각 종 전기화학적 작용물질, 예로서 US 특허 제 3,632,498호 및 제3,711,385호에 기재된 바와 같은 백금족 금속 또는 이들의 산화물로 피복된 금속 티타늄으로 이루어진다. 상기 전극은 특히 염소 발생용 전극으로서 용도에 장시간 저 염소 과전압을 유지할 수 있다. 따라서 본 과제에서는 위와 같은 배경으로 제작된 전극을 가지고 각각의 내구성 실험과 전류 효율 특성 및 제작상의 특성에 대해서 연구를 수행하였다. 전극 제조에 있어 혼합 산화물 제조에 사용된 시약은 전극 제조용으로 시판되는 $\text{RuCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5 로 특급시약을 사용하였다. TiCl_3 시약은 순도 35%로 사용되었고, $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 로 순도는 약 99%를 가진 시약을 사용하였다. 그리고 금속산화물 전극을 제조하기 위한 substrate 금속으로는 내식성이 강한 순도 99%의 금속 Titanium을 사용하였으며 전해용 전극 특히 양극에서의 산소 방출을 수반하는 전해반응 동안 우수한 내구성을 가질 수 있도록 제작조건을 확립하였다.

개발 제품과 경쟁사 제품의 성능을 비교하기 위한 방법으로 전극 In-Situ, Ex-Situ 분석과 Service Life Time을 통한 전극의 내구성 및 전극성능평가를 수행하였다. 개발 제품은 하기 된 방법에 의해 제조된 전극을 사용하였으며 이를 대조군으로 하고 실험군으로는 이와 비교되는 경쟁사 제품을 비교 분석하였다.

(1) 전극제조 방법

[그림. 3-2]는 본 기술개발에서 제조된 혼합산화물 전극의 제조 과정 및 열처리 조건에 대해서 간략하게 나타냈다. 본 실험에서 사용한 전극의 Ti_plate와 산화물간의 접착력을 향상시키기 위해서 순도 99%의 Titanium을 SAND_#46으로 BLASTING작업으로 샌딩처리하거나 또는 36%의 농도를 가진 염산용액으로 $60.0^{\circ}\text{C} \pm 5$ 에서 30분 동안 에칭하여 전극 표면(Roughness)의 조도를 일정하게 조절하였다. 이렇게 조도를 조절하는 이유는 Ti-지지체 표면에 코팅되는 촉매 산화물과 산화물의 표면형태(Morphology)가 달라지며 산화물의 접착 강도가 다르기 때문이다. Ti-지지체의 표면 전처리 후 상온에서 초음파를 이용하여 약 10분간 Cleaning작업을 수행하였다. $\text{RuCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TaCl_5 의 염화물들은 IPA(Isopropylene Alcohol)로 용해시켜서 각각의 물질들의 조성을 조절하여 산화물전극을 제조하기 위한 혼합 산화물 용액을 제조하였다. 제조된 산화물 코팅 용액을 사용하여 전극 표면에 양호한 활성화 층이 얻어질 때까지 400°C 조건으로 코팅작업을 반복 수행하였다. 이 활성화 층이 염화물에서 산화물로 전환이 용이하도록 산소분위기 하에서 고온 열소성을 수행하였으며, 표면에 균일한 코팅층이 얻어지도록 일정한 온도감소 속도로 서냉 하였다. 코팅방법으로는 Brushing, Spraying, Dipping, Electrostatic 등의 여러 가지 방법이 있는데 이번 전극 테스트를 위해서는 현재 주관기관에서 제품 제조 시 사용되는 방법 중 Brushing과 Electrostatic 코팅방법을 사용하여 전극을 제조하였다. 혼합 촉매산화물의 조성 및 구체적인 제작공정은 본 과제의 주관기관의 Know-how로 구체적인 언급은 생략한다.



[그림. 3-2] 전극제작 공정흐름도.

(2) 전극의 기초물성평가

(가) In-Situ 분석

In-Situ분석은 전극의 표면에 대한 활성력을 평가하는 방법이다. 전극반응은 우선적으로 전극표면에서 일어나는 산화환원반응이 주요 반응으로 전극표면의 활성을 측정하는 것이 무엇보다 중요한 특성평가라 할 수 있다. 이러한 In-Situ 분석방법 중 대표적인 시험방법이 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 이다. 순환전압전류법은 전극 표면 또는 전극표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악 할 수 있는 방법의 하나이다. 그러므로 CV는 전기화학적으로 활성인 산화환원 화학종의 전극반응의 “초기진단법” 으로 유용

하여, 다른 전기화학적 측정법과 조합하여 이용하고 있다. 시험으로 얻어지는 전류-전위곡선을 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)이라 부르는데, 이것은 전위주사의 함수로서 산화환원 화학종에 관한 정보를 준다는 점에서 보통의 여러 스펙트럼과 유사하다.

본 연구에서 사용된 전극 셀은 전용 분석 셀을 이용하여 Ar가스로 De-aeration 된 150ml 0.5M H₂SO₄를 채워 사용하였으며, 참조전극으로는 은/염화은전극(Ag/AgCl전극)을 사용하였고, 대응전극으로는 Pt mesh전극을 사용하여 순환전압전류의 시험을 수행하였다. 염화은 전극은 보통 KCl의 포화 수용액에서 Ag/AgCl전극 전위를 표준수소전극(SHE) 기준으로 환산하면 다음과 같다.

$$+0.222 \text{ V vs. SHE } ([\text{Cl}^-] = 1.00 \text{수용액})$$

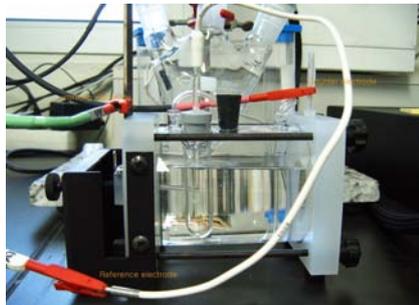
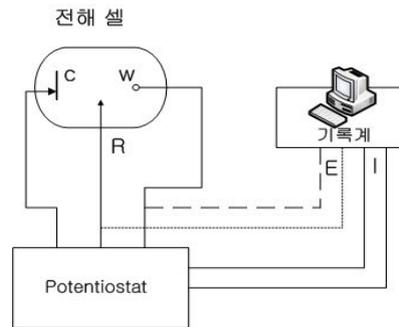
$$+0.199 \text{ V vs. SHE } (\text{포화 KCl수용액})$$

제조된 전극은 여러 가지 측정에 앞서 약 200mV/sec 주사속도로 양 전위 범위(+0.3V(0.0V)~+1.3V)에서 약 5분 정도 전해 세척(Electro-cleaning)을 수행하였다. 이후 전극의 전체적인 전기화학적 거동을 보기 위하여 산소와 수소가 발생하는 전위 영역인 +1.3V~-0.4V에서 Potentiostat(VersaSTAT3) 장치로 주사속도 0.02~0.2V/sec으로 하여 순환-전류 주사법을 사용하여 Cyclic Voltammogram(C-V)을 측정하였으며, 전극의 활성도는 주사속도 0.02~0.2 V/sec으로 +0.3V~+1.3V에서 측정된 전하량(Voltammetric Charge: Q*)을 비교하여 측정하였다. 아래의 [그림. 3-3]은 전극의 In-Situ 분석을 위한 시험장치 구성도와 시험장치 사진이다.

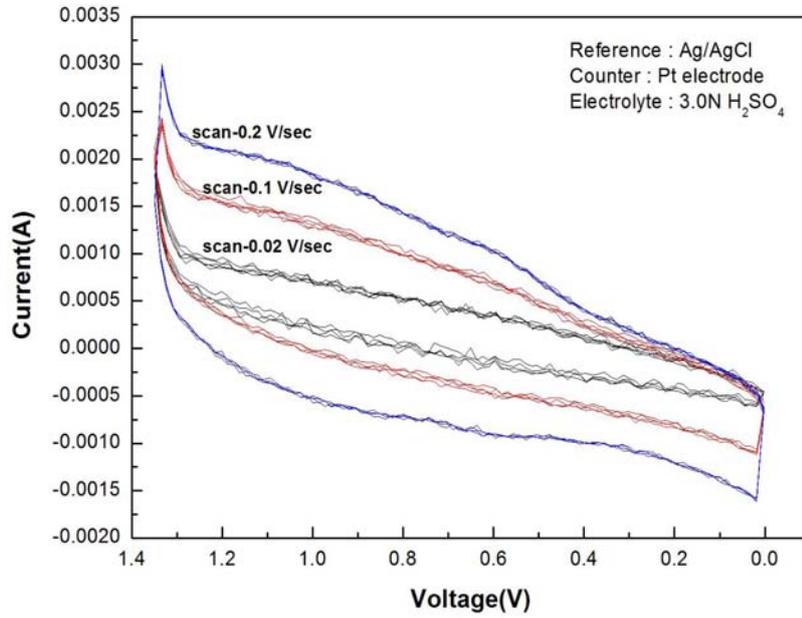
In-Situ의 특성시험으로 수행한 Cyclic Voltammogram에 대한 시험결과는 다음과 같다. 우선 [그림. 3-4]는 Ir을 단독으로 하여 제조된 전극의 C-V 선도이고 [그림. 3-5]는 복합산화물을 사용하여 제조한 전극에 대한 C-V 선도이다. 그림에서 보듯이 Valve 금속이 혼합된 전극은 단일 촉매산화물을 사용한 전극과 비교해서 potential 크기가 크며, 더욱 안정화된 전극반응을 일으킨다고 할 수 있다. Ir만 coating 되어진 전극은 활성이 낮고 모양 자체도 불균일한 모양을 나타내고 있다. 이런 특징은 백금족 금속만 가지고 전극의 활성을 좋게 할 수 없으며, 여기에 Valve 전이금속을 일정 비율 혼합 제조하는 것이 전극의 활성을 높일 수 있는 방안이라 판단되어 진다.

활성이 높은 조건의 전극을 가지고 Scan Rate를 조절하면서 적절한 전극의 활성이 나타나는지 알아보았다. [그림. 3-6]에서 전기화학적 특성을 보기위한 수소와 산소 발생영역 범위에서 Scan Rate 0.02~0.2V/sec의 주사속도를 가지고 측정한 Cyclic Voltammogram이 나타나 있다. 속도가 증가할수록 Voltammogram의 전류가 커지는데 이것은 전극 활성이 좋아지는 것을 의미한다. 여기서 P1과 P2의 피크와 P3와 P4의 피크는 전극 표면의 Oxyiridium group의 산화-환원전이(Redox Transient), 즉 Ir(III)/Ir(IV)와 Ir(IV)/Ir(VI)에 의한 것이다. 이것을 바탕으로 경쟁사 전극 샘플과 비교를 한 경우 [그림. 3-7]과 같이 전극의 특성이 각기 다르

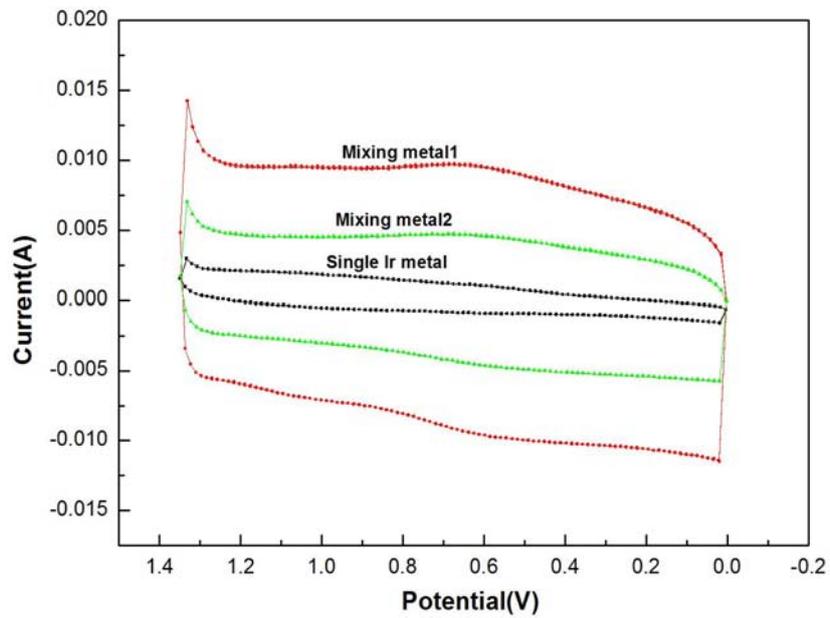
게 나타난다. 경쟁사 제품이 활성이 낮은 경우가 아니기 때문에 직접 비교하기에는 무리가 있다. 하지만 개발제품의 활성 데이터를 기준으로 샘플을 개선한 결과 그림과 같이 활성이 좋은 전극의 샘플을 제작 하게 되었다. 또한 제작 코팅량에 따른 활성을 알아보기 위해서 [그림. 3-8]과 같이 Mixing metal coating의 양을 높여 가며 전극의 활성을 알아보았다. 기본 제조 방법은 동일하게 하며 1.0g씩 증가 시켜가면서 CV를 측정한 결과 상대적으로 coating량이 많으면 활성도도 같이 커지는 것을 확인하였다. 이것은 Q^* 값(voltammetric charge capacity)은 표면 산화물에서 Ir이외의 성분에 따른 변화보다는 산화물내의 Ir함량에 비례함을 볼 수 있는데, 이는 일반적으로 문헌에서 Q^* 값은 산화물 층 내의 Ir의 절대 양에 비례하는 것으로 알려져 있다는 사실과 같은 현상이다. 하지만 coating량에 대해서는 경제적인 관점에서도 평가를 해야 하기 때문에 무한히 양을 늘릴 수는 없다. 본 과제에서는 경쟁사제품보다 활성이 높은 point까지 전극 제법을 연구했으며 이를 바탕으로 효율 실험을 병행하여 진행하였다.



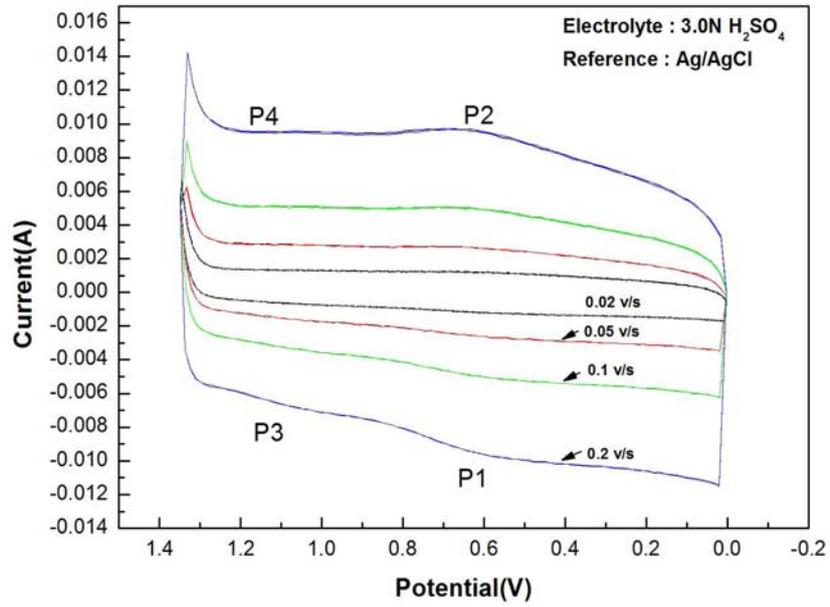
[그림. 3-3] In-Site 분석용 시험장치 구성도 및 사진



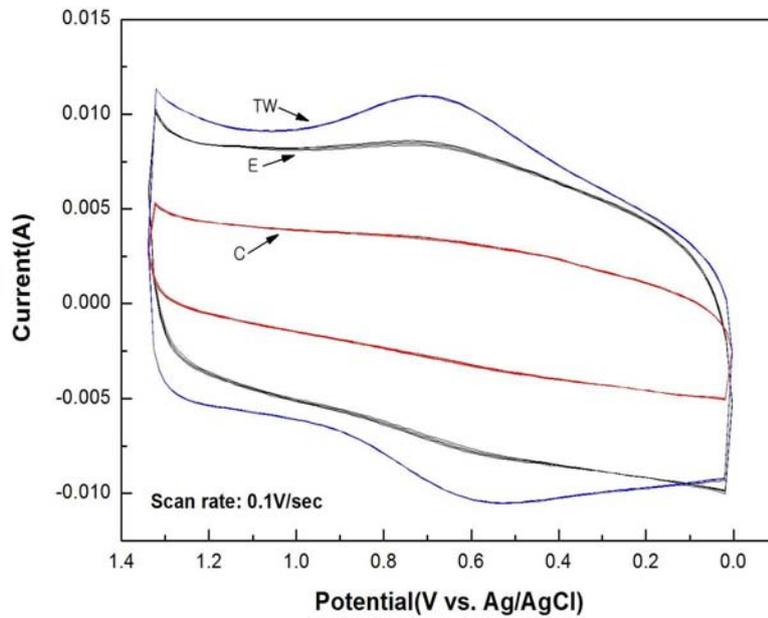
[그림. 3-4] Ir_coating전극의 C-V 곡선 그래프.



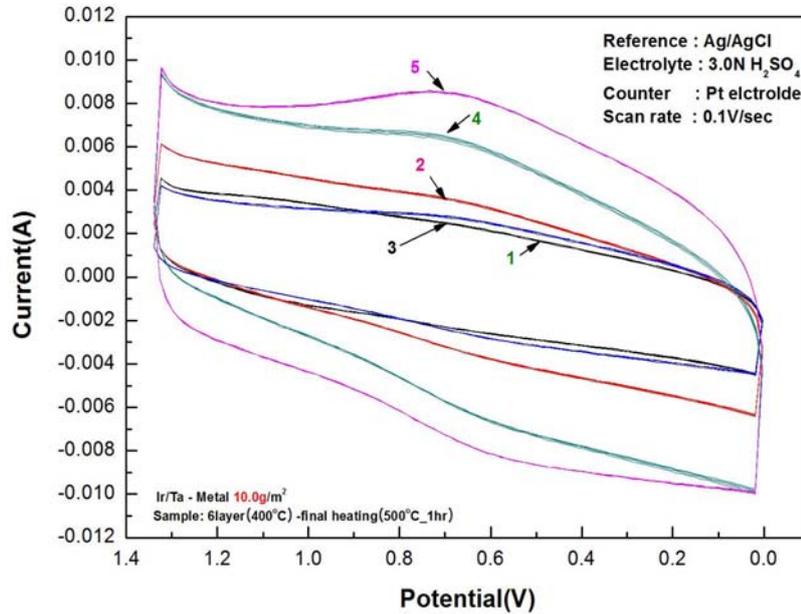
[그림. 3-5] Ir전극과 Mixing Metal전극의 C-V 곡선 그래프.



[그림. 3-6] Mixing Metal전극의 scan rate의 따른 C-V 곡선 그래프.



[그림. 3-7] 개발전극과 경쟁사 제품의 C-V 곡선 그래프.



[그림. 3-8] Mixing Metal전극의 Ir함량에 따른 전극 C-V 곡선 그래프.

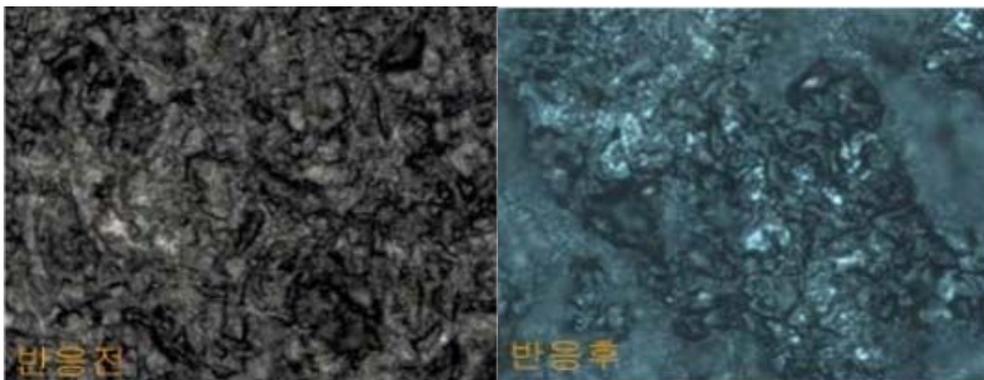
(나) Ex-Situ 분석

전극의 표면 조직의 성분 및 구조를 알 수 있는 분석방법이 Ex-Situ 분석법이다. 본 연구에서는 전극 표면의 미세구조를 확인하기 위하여 전극 표면에 대한 금속현미경, SEM(Scanning Electron Microscopy)의 분석을 통해 그 특성을 파악하였다. 경쟁사와 개발제품에 대한 비교평가를 위해 각각 SEM과 금속현미경을 통한 표면관찰을 통해 분석하였고, 또한 전극의 수명평가 후의 전극상태를 금속현미경으로 관찰하였다.

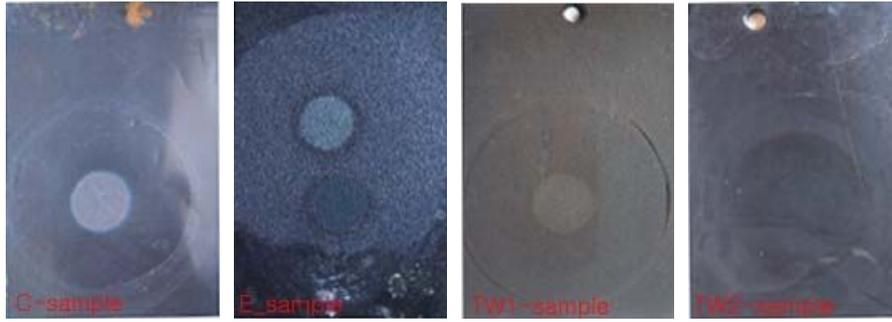
우선 주관기관이 보유한 금속현미경(OLIMPUS STM6)을 이용하여 개발 제품과 경쟁사 제품의 표면 구조를 비교하여 보았다. 또한 [그림. 3-9]에서는 개발 제품에 대한 전극의 가속수명평가(다음 단락에 기술되어 있음)를 수행한 전후의 표면을 비교하여 보았다. 그림에서 보듯이 표면 Coating 층의 색깔이 많이 바뀌었으며 반응 전에는 광택과 금속 노출부분이 발생되지 않았지만 반응 후에는 금속 표면에 coating층이 일부 파손된 흔적이 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 경쟁사 제품에서도 동일한 경향을 나타내는 것으로 확인되었다. [그림. 3-10]은 경쟁사 제품과 개발 제품에 대한 수명평가 후의 표면사진을 나타내었는데 그림에서와 같이 수명평가 후의 색 변화가 개발 제품보다 경쟁사 제품이 더욱 큰 것으로 보여진다(그림의 원형부분이 수명평가에 의해 반응이 진행된 부분 임). coating층이 변색되거나, 손

상이 되면 전압 상승에 의해 전극이 정상적으로 전극으로서의 역할을 수행하지 못한다.

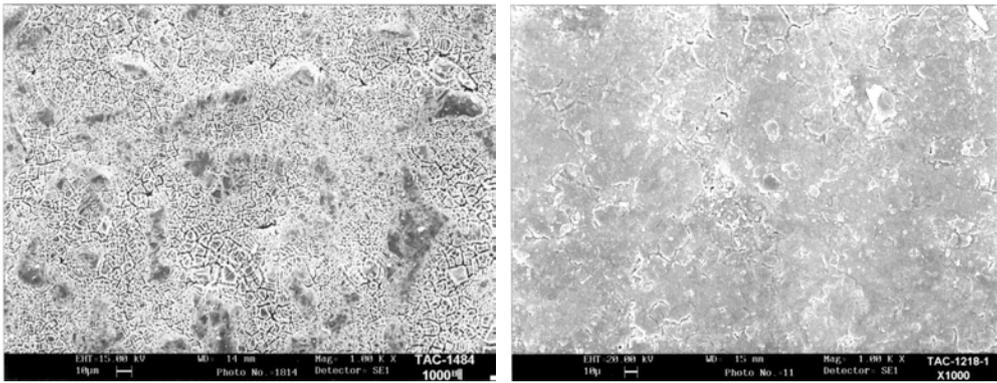
일반적으로 연소발생용 전극의 경우 표면에 미세한 Crack이 발달할수록 반응면적을 크게 하여 효율을 증가시킨다고 보고되고 있다. 그러나 이러한 깊고 큰 Crack의 발달이나 형태의 불균일성 및 너무나 과도한 형성은 오히려 수명을 단축시킬 수 있고 안정적인 효율을 저해하는 요인이 될 수 있다. 따라서 적절한 Crack의 형성이 전극의 성능을 높이는데 큰 영향을 준다고 할 수 있다. [그림. 3-11]은 개발제품과 경쟁사 제품의 표면을 SEM($\times 1,000$ 배)을 통해 관찰한 사진이다. 그림에서와 같이 전극의 표면은 약간의 균열이 존재하나 전체적으로 균일한 모습을 나타내고 있으며 거의 비슷한 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 구체적으로 (a)사진은 경쟁사 제품(E사)의 표면 구조로 전극 표면이 일정한 간격으로 갈라져 있으며, 매우 단단해 보인다. 또한 갈라진 구획에 대한 미세한 다공성 구멍이 형성되어 있다. 전극 표면 외형에 Mud Crack(macro structure)이 생성된 특징은 연소 전극의 특징에 잘 부합된다. 전극 표면 상태는 전극 면적과 밀접한 관계가 있어 바로 전극 활성화에 큰 영향을 줄 수 있고 전극의 물리적 강도에 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 주의 깊은 관찰이 필요하다. (b)와 같은 제품은 전극의 표면이 영성해 보이면서 단단한 모양을 이루지 못하고 있다(T1). 이와 같은 전극은 내구성도 떨어지면서 전극에 대한 효율도 떨어진다. 효율 실험은 전극 성능 평가에서 자세히 언급되어 있다. 그림 (c)는 crack의 발생이 이루어지지 않았다. 하지만 표면은 매우 단단하면서 구조가 조밀하게 형성되어 있다. 이러한 전극 표면은 전극 제작사에 따라 다르지만 열처리에 의한 방법이 다르기 때문에 발생하는 현상이다. 그림 (d)는 전극 구조가 다른 전극과 비슷한 모양을 하고 있지만 전체적으로 큰 모양을 형성하고 있다. 그림 (e), (f)는 개발 제품에 대한 표면을 분석한 것이다. 제품의 Crack모양은 동일하며, 성능에 대한 모양도 동일하다.



[그림. 3-9] 가속 수명 후 전극 표면구조변화.

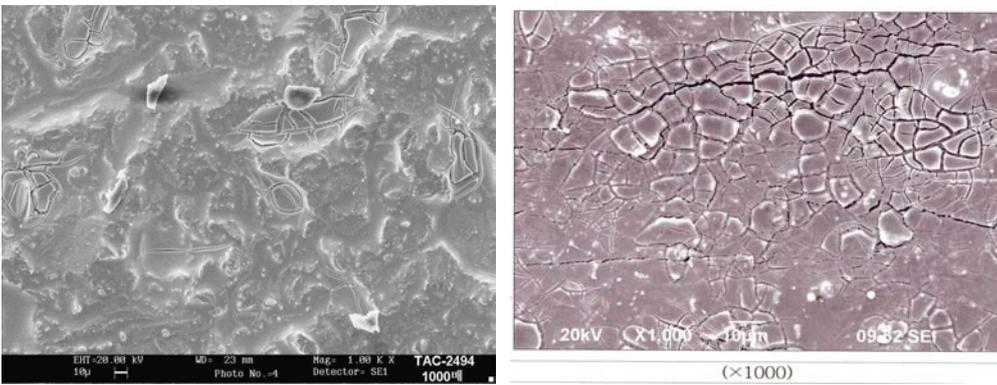


[그림. 3-10] 전극 수명평가(500hr, 1.0A/0.789cm²) 후 전극표면 사진.



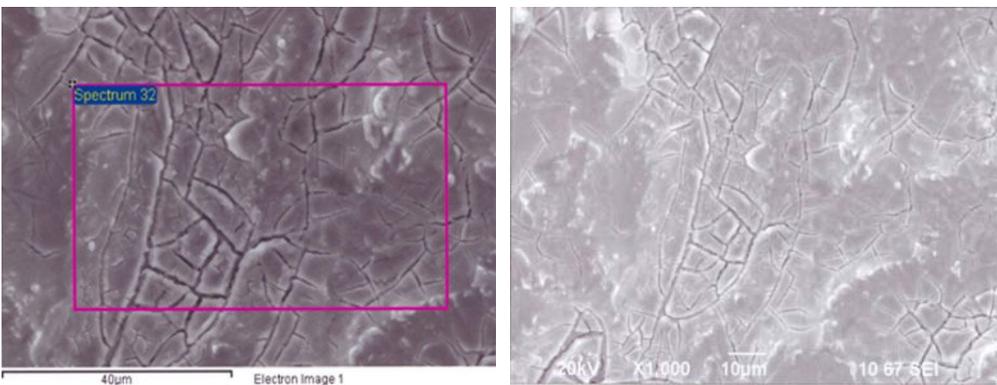
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

[그림. 3-11] 개발제품 및 경쟁사 제품의 SEM 이미지(×1,000배).

(다) 전극의 수명평가

실제 현장에서 적용되는 전극을 단기간에 수명을 예측한다는 것은 매우 어려운 일이며 시간적 투자가 많이 소모되는 시험이다. 이에 여러 연구에서는 전극에 실제 사용되는 조건보다 고전류를 인가하는 동안 일정한 전압범위를 초과하는 시간까지를 측정하여 수명을 예측하는 방법으로 전극의 수명을 판단하고 있다. 이에 본 연구에서도 [그림. 3-12]와 같은 전극의 수명장치를 구성하여 전극의 가속수명평가를 수행하였다. 시험을 통한 전극 가속 수명 계산에 대해 예를 들면, 투입되는 전류가 $6.0\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 전극 가속 수명 평가결과 260hr까지 성능을 나타내었다면 실 현장 적용조건이 전류밀도 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 전극의 수명은 다음과 같이 계산되어 진다.

$$260\text{hr} \times 6,000\text{mA}/\text{cm}^2 \div 100\text{mA}/\text{cm}^2 = 15,600\text{hr}$$
$$15,600\text{hr} \div 24\text{hr} \div 365\text{day} = 1.78 \text{ years}$$

TW1과 TW2제품은 Ir 단일 촉매를 사용한 것(TW1)과 복합 촉매를 사용하여(TW2) 제작된 전극이다. 전술한 전극 기초물성평가의 [그림. 3-5]와 [그림. 3-11]에서 알 수 있듯이 단일 촉매계에서는 조직이 영성하고 단단하지 않으며 Potential도 작게 나타났다. 이는 전극의 수명에도 영향을 주어 단일 촉매계가 복합 촉매계에 비해 수명이 매우 떨어지는 것으로 나타났다([그림. 3-13]). 이와 같이 전극의 촉매층이 Micro Crack이 일정하게 발달되고 Potential이 크게 형성이 되면 전극의 내구성도 향상된다는 것을 알 수 있다. 본 연구개발을 통해 개발된 복합 촉매계 전극(TW2)이 경쟁사 전극에 비해 월등히 전극 수명을 향상함을 알 수 있었다.

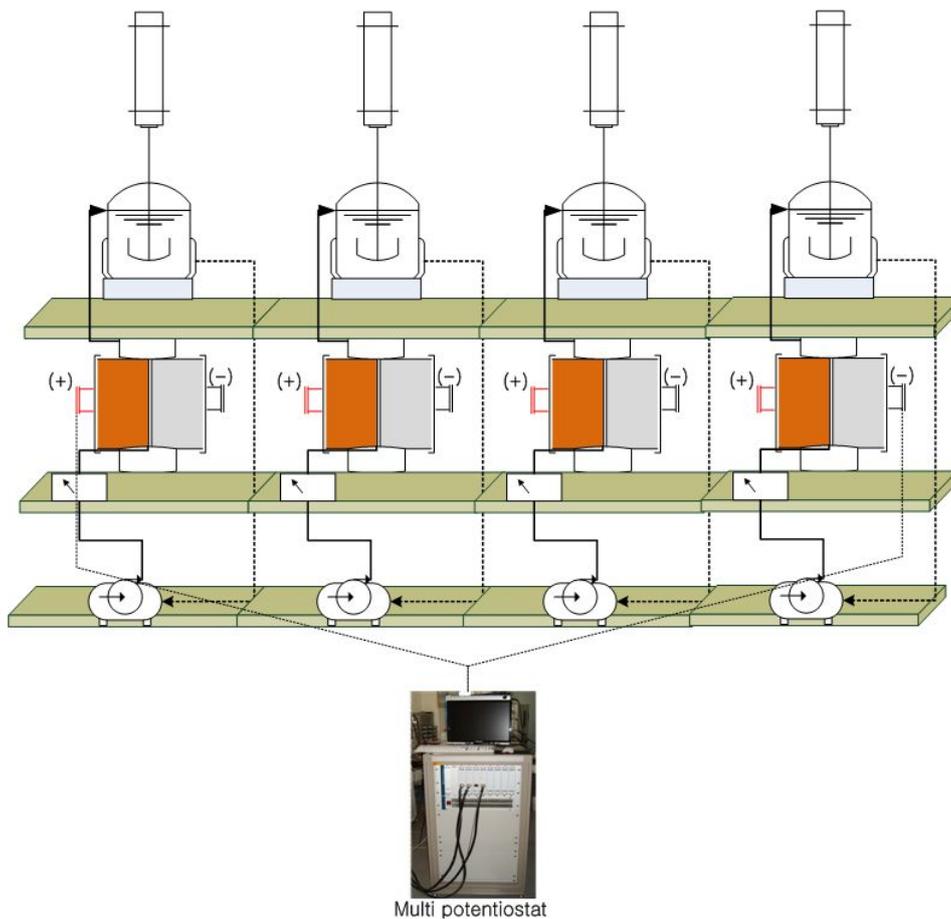
[그림. 3-14]는 위의 샘플(TW2)을 가지고 바닷물과 소금물(3.0%)을 가지고 내구성수명에 대한 비교 실험을 하였다. 그림에서 나타나듯이 바닷물보다 소금 조건에서 수명결과가 좋게 나타났는데 이는 전해질의 불순물에서 오는 영향으로 판단된다. 바닷물에는 경도 유발물질이 상대적으로 소금물보다 많으며 이러한 경도물질은 전극에 스케일을 형성하게 되고 이는 양극 반응에 영향을 주어 전극의 코팅층의 손실속도를 증가시키는 것으로 판단된다.

[그림. 3-15]와 [그림. 3-16]은 TW1과 TW2 전극 각각에 대하여 전류밀도에 따른 내구성을 평가한 결과이다. 그림에서와 같이 전류밀도에 따라 그에 부합되는 비율만큼 수명종료 시간도 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 TW1의 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 경우에는 다른 전류밀도에 비해 상대적으로 수명이 높게 나타났는데 이는 앞에서 표면 조직의 특성에서 보았듯이 일정한 표면을 유지하지 못함으로 발생하는 현상이라 판단된다.

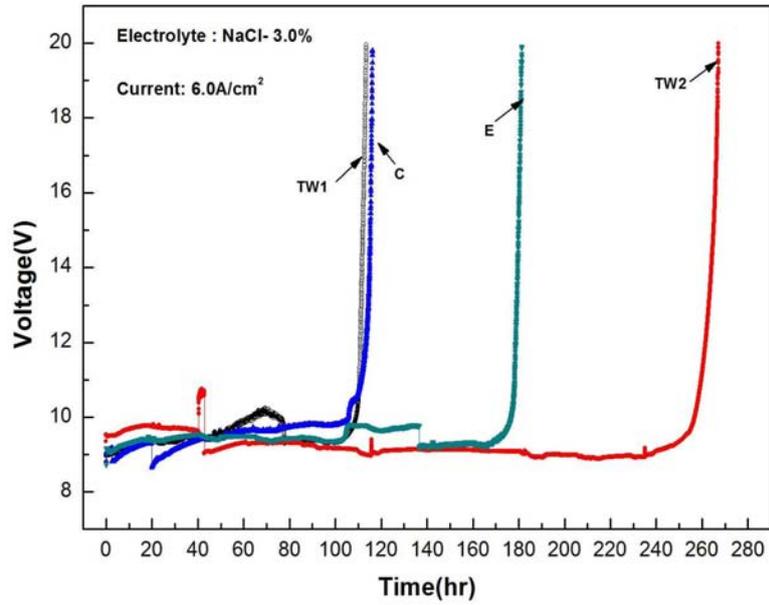
<표. 3-2> 전극 coating된 전극 비교 정리

코팅 조건	TW1(비교전극)	TW2(개선전극)	비교
코팅 무게	3.0g/m ²	3.0g/m ² 이하	코팅량변화
표면 물리적 처리	Sanding	샷트(Sanding) (5.0 kg/cm ²)	압력변화
표면 화학적 처리		에칭작업 (HCl-30min)	용액조성변화
표면 코팅 처리	heating-5min	heating-10min	소결변화
최종 수명 결과	2.0year	4.5year 이상	수명변화(80mA/cm ²)

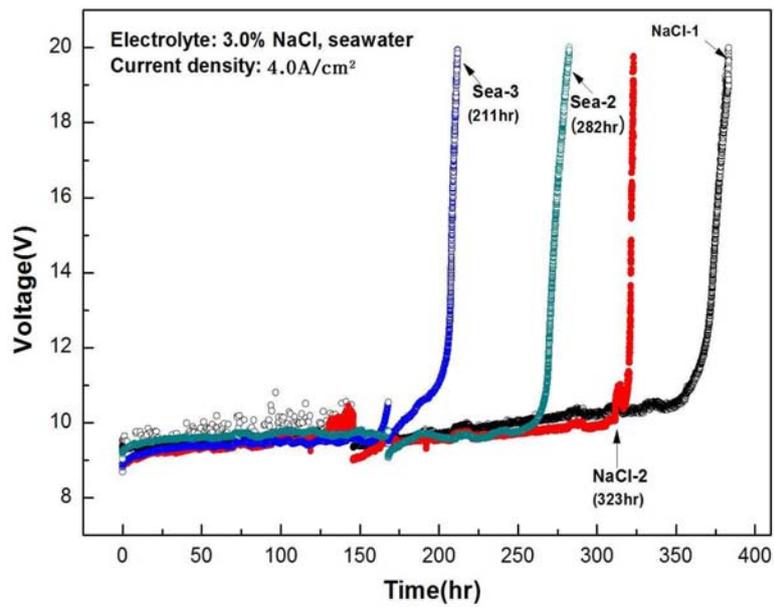
※ 타사제품 2종에 대해서 내구성 동시 평가.



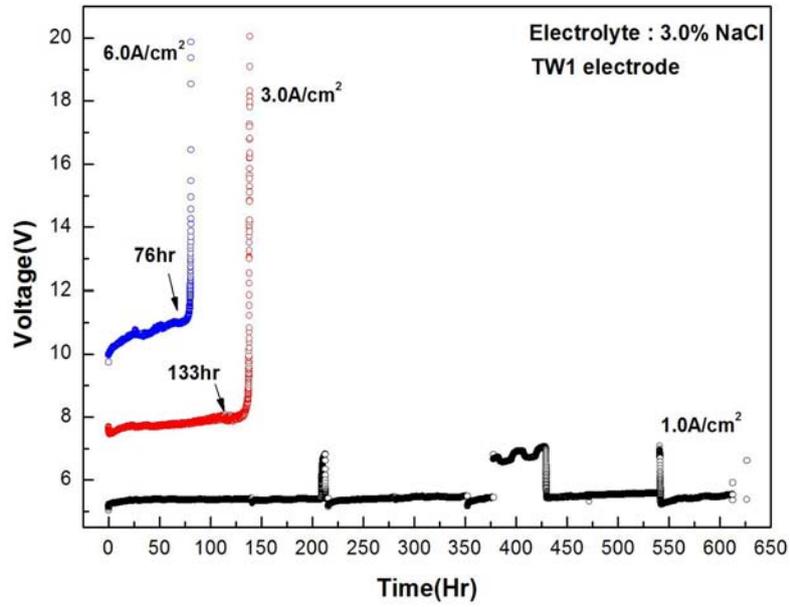
[그림. 3-12] 전극 가속 수명(accelerated life time) 장치 개략도.



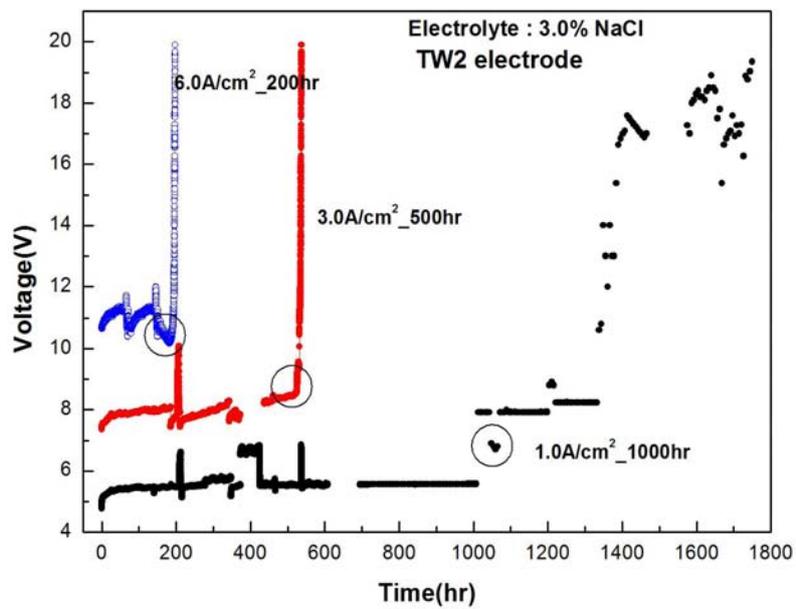
[그림. 3-13] 전극별 3% 소금물에 대한 가속 수명 결과.



[그림. 3-14] 염수와 해수에 대한 가속 수명 결과(TW2).



[그림. 3-15] TW1 제품에 대한 전류밀도별 가속 수명 결과.



[그림. 3-16] TW2 제품에 대한 전류밀도별 가속 수명 결과.

(라) 전극의 성능평가

개발된 전극의 성능을 평가하기 위해 전해반응에 대한 비이커 테스트를 진행하였다. 비이커 테스트는 전극자체에 대한 전류효율을 측정하기 위한 시험으로 아래의 [그림. 3-17]과 같이 구성되어 졌다. 비이커 시험은 이중 자켓으로 된 비이커에 NaCl 수용액 전해질을 500mL 채우고, 시험용 전극을 함침시켜 항온조건에서 전해질 농도 및 전류밀도에 따라 전해반응을 수행하였다. 이때 전극간 거리는 3cm로 하였고 전극의 반응면적은 40cm², 반응 온도는 25℃, 음극은 Sus316L의 조건에서 시험을 수행하였다. 직류전원공급은 DC Power Supply(10A_10V)를 이용하여 정전류 조건에서 시험을 수행하였다. 각 전극에 대하여 시간에 따른 잔류염소 발생량을 측정하여 전류효율을 비교 검토하였다. 잔류염소량은 티오황산나트륨을 이용한 적정법을 이용하였다. 전류효율은 패러데이법칙에 의해 다음과 같이 계산되어진다.

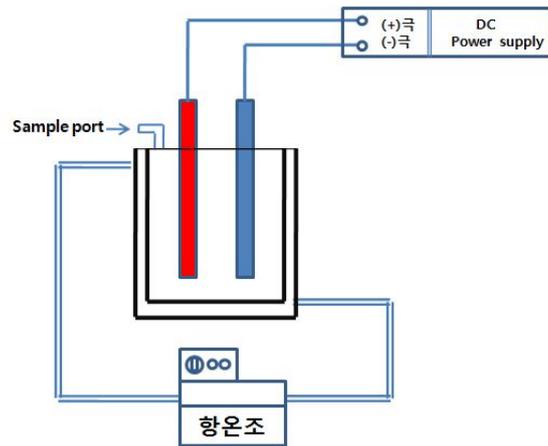


$$\begin{aligned} [\text{이론적염소발생량}(g - \text{Cl}_2/\text{Ah})] &= (71g - \text{Cl}_2/\text{mol}) \times (0.5\text{mol} - [e^-]/\text{mol} - \text{Cl}_2) / (26.8\text{Ah}) \\ &= 1.3246(g - \text{Cl}_2/\text{Ah}) \end{aligned} \quad (1)$$

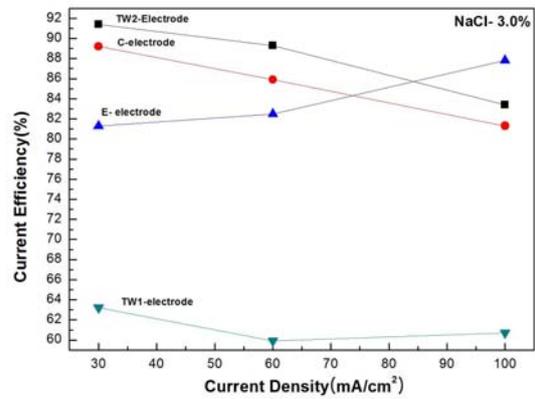
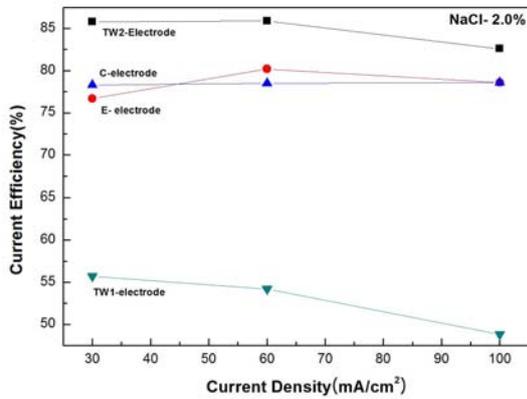
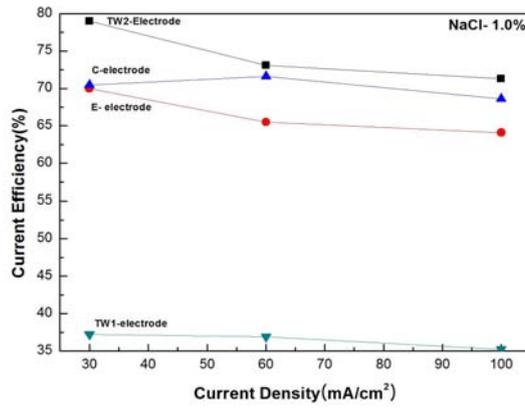
$$\begin{aligned} \text{전류효율}(\eta, \%) &= \frac{\text{실험적 염소발생량}(g - \text{Cl}_2/\text{Ah})}{\text{이론적 염소발생량}(g - \text{Cl}_2/\text{Ah})} \times 100 \\ &= \frac{\text{측정농도}(g - \text{Cl}_2/L) \times \text{시험용량}(L) / \text{전하량}(Ah)}{1.3246g - \text{Cl}_2/\text{Ah}} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

[그림. 3-18]에 전극에 대한 비이커 테스트 결과를 나타내었다. 전체적으로 전해질 농도가 높을수록 전류밀도가 낮을수록 높은 전류효율을 나타내었다. 전극에 따른 비교평가에서는 3% NaCl, 전류밀도 100mA/cm²의 경우의 한 제품을 제외하고는 개발된 전극 TW2가 경쟁사제품에 비해 성능이 우수한 것으로 나타났다. 본 과제의 수행으로 제조된 두 가지 TW1과 TW2에 있어서는 TW2가 월등하게 높은 효율을 나타내었는데 이는 앞에서 언급하였듯이 전극의 표면 조직에 대한 특성의 차이로 판단된다. 촉매성 산화물 전극은 산소 발생에 대한 과전압이 비교적 낮으며, 산소가 발생하는 전위에서 발생하는 강력한 산화력을 갖는다. 이러한 촉매성 산화물 전극으로는 Rutile구조의 촉매 산화물인 RuO₂/Ti와 IrO₂/Ti이 가장 대표적인 것으로 이들 금속 산화물 자체만으로는 장시간 사용 시 전극 자체가 용해되어 전극의 건전성을 유지할 수 없어, 전극이 적절한 전극활성을 유지하면서 긴 전극 수명을 가질 수 있게 보조 금속산화물 즉 전극 산화물 안정제나 조절제인 Sn, Ti, Ta, Ir 등을 함께 사용하는 것으로 알려져 있다. 산화물 전극의 표면의 상태(산화물 종류 및 조성, 전극의 morphology)는 전극자체의 물리적 강도 및 전극의 직접적인 영향을 주므로 반응 목적에 따른 촉매성 산화물 종류가 적절하게 선택이 되어야 한다. 이러한 변수는 독립적인 것이 아닌 서로 영향을 주는 관계이므로 한 가지 측면의

특성으로 전극을 평가 할 수 없고 전극으로서의 기능이 동시에 만족되는 전극 특성 조건을 찾아야 한다. 이에 본 연구를 통해 개발된 전극은 전류효율 및 수명 등의 성능 목표치를 충분히 달성하여 농식품분야에 적용 가능한 전극소재를 확보하게 되었다.



[그림. 3-17] 전극효율성능평가 시험장치 구성도.



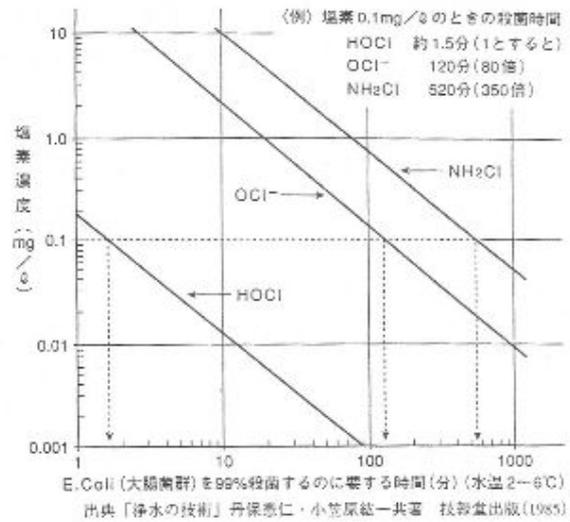
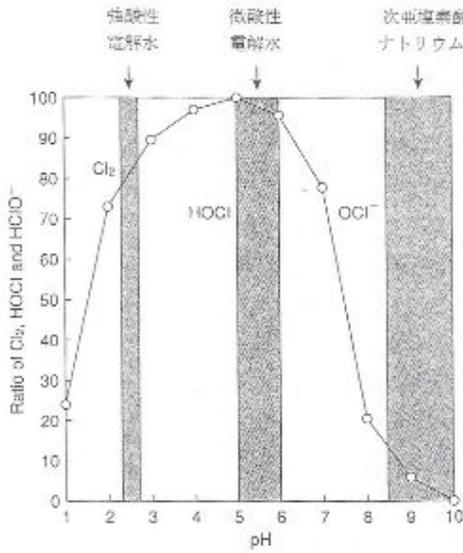
[그림. 3-18] 전극에 따른 NaCl농도 및 전류밀도에 따른 전류 효율.

나. 전해조구성에 따른 전해특성평가

농식품분야의 살균소독제로 사용되는 가장 범용적인 약품은 차아염소산나트륨수이다. 이러한 차아염소산나트륨은 광범위한 항균범위와 속효성, 적절한 안정성과 효과의 지속성, 물에 쉽게 용해되고 저렴하며 사용이 간편한 점, 독성이 낮고 불연성을 지닌다는 장점을 가지고 있다. 이러한 차아염소산나트륨의 살균효과는 유효염소 함양에 따라 결정되어 진다. 유효염소는 염소 (Cl_2), 차아염소산이온(OCl^-), 차아염소산($HOCl$)의 형태로 존재하며 이러한 유효염소 성분들의 조성은 pH에 의존적이라 할 수 있다. [그림. 3-19]의 (a)에 pH에 따른 유효염소의 성분비를 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 낮은 pH 영역에서는 차아염소산($HOCl$)이 비중을 차지하고 있으며, pH가 높은 영역에서는 차아염소산이온(OCl^-)이 주요 비중을 차지하고 있다(pH 2.5에서는 $HOCl : Cl_2 = 80 : 20$, pH 5에서는 $HOCl$ 100%, pH 8에서는 $HOCl : OCl^- = 20 : 80$ 정도의 조성비를 가짐). 이와 같은 유효염소들은 각각의 분자형태에 따라 살균력에 차이가 있어 차아염소산($HOCl$)이 차아염소산이온(OCl^-)에 비해 약 80배 정도 살균력이 높은 것으로 보고되고 있다. [그림. 3-19]의 (b)에 *E. Coli*의 살균력에 대한 차이를 나타내

었다. 이러한 살균력은 유효염소가 세균세포의 외부 세포막 침투를 통해 탄수화물 대사에서 중요한 Chlorine- Oxidizing Sulfhydryl 군 효소에 Glucose Oxidation 저해로 미생물을 사멸한다고 보고되고 있다. 그 외 다른 요인으로서는 단백질 합성의 저해, 대사의 불균형, Key 효소의 붕괴에 의한다고 보고된다. 차아염소산이온 자체도 살균력은 높으나 음이온으로, 세균이 음이온의 성질을 지니고 있어 서로간의 반발력으로 인해 접촉가능성이 줄어들게 되어 살균력에 차이를 보인다고 보고되고 있다. 염소이온에 대한 전해반응을 통해 생성되는 살균소독수에 있어서도 주요한 살균효과는 차아염소산 성분에 의해 이루어지지만 그 외에도 산소계 산화제를 복합적으로 발생시켜 살균효과를 배가되게 한다.

이러한 전기분해방식을 이용한 살균수제조에 있어서 식약청의 식품첨가물 규격기준에 전술하였듯이 차아염소산나트륨수, 미산성차아염소산수, 강산성차아염소산수의 3가지에 대하여 인정하고 있다. 이에 본 연구에서는 염화나트륨을 이용하여 무격막 전해조와 유격막 전해조를 구성하고 이를 이용하여 pH 8~10 범위의 차아염소산나트륨수와 pH 5~6.5 범위의 미산성차아염소산수 제조에 대한 평가를 수행하였다. 강산성차아염소산의 경우에는 차아염소산(HOCl)의 비율이 미산성과 비슷하게 존재하지만 나머지 비율을 차지하는 것이 염소(Cl_2)로 가스화 되어 냄새를 유발하고 주변 환경을 부식시키는 문제점을 유발함으로 본 연구에서는 배제하였다. 미산성차아염소산수의 제조방법은 염화나트륨을 전해질로 사용하고 유격막 전해조를 사용하여 제조하는 방법을 연구하였다. 이는 비록 식품첨가물 규격기준과는 차이가 있으나 생성수의 화학적 성상에 차이가 없고, 식품첨가물 인정규격이 생성장치가 아니라 전해수 그 자체가 인가된 것이므로 인가신청하지 않은 제조사의 생성장치에서 만들어진 전해수도 규격에 맞으면 사용가능하다고 한국과학기술정보연구원에서는 제시하고 있다. 따라서 본 연구에서 개발된 미산성차아염소산수 제조방법은 염산을 대신하여 식염수를 이용한 살균수제조 방법으로 현재 식품첨가물 규격기준에 제시하고 있는 미산성차아염소산수 제조방법보다 더욱 향상된 기술력이라 할 수 있을 것이다.



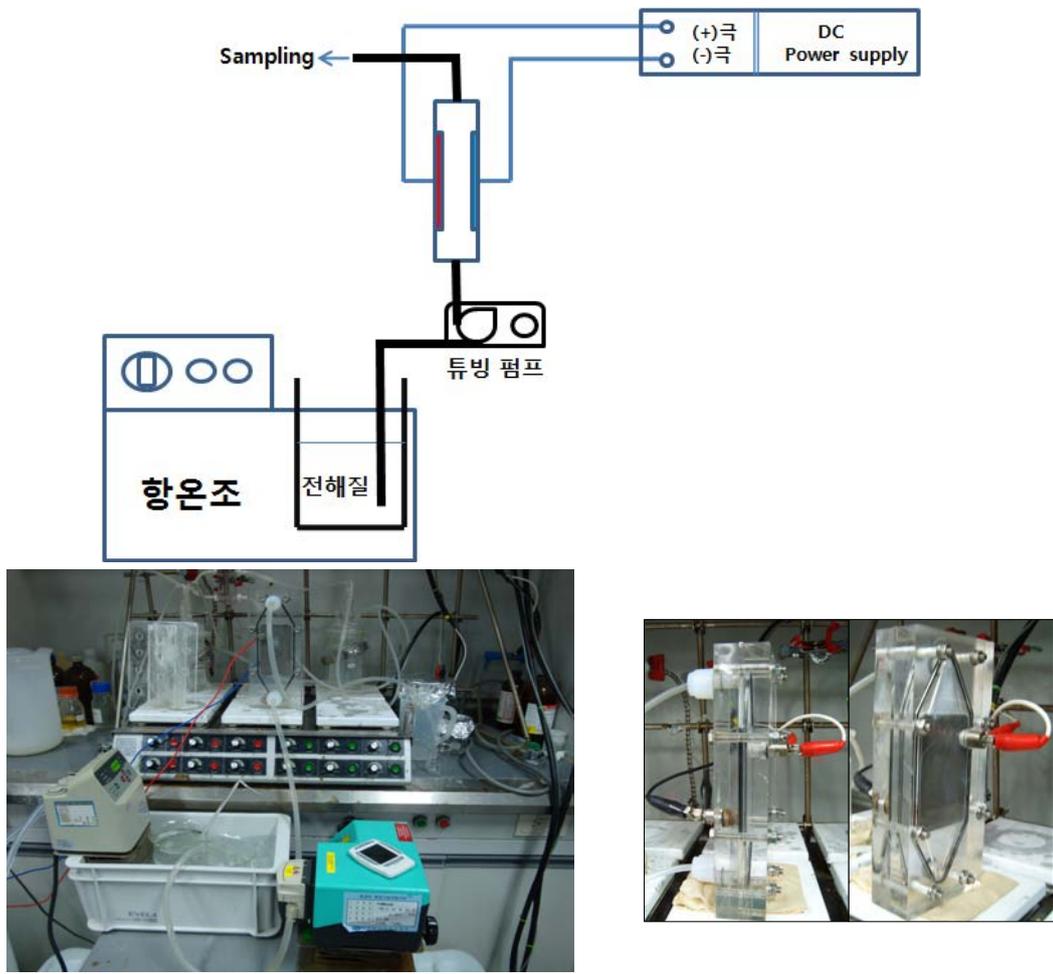
(a) 유효염소의 pH에 따른 성분구성비

(b) 유효염소별 살균력 비교

[그림. 3-19] 유효염소의 pH에 따른 성분비 및 살균력.

(1) 무격막 전해조에 대한 전해특성 평가

[그림. 3-20]에 무격막 전해조에 의한 시험장치 구성도를 나타내었다. 그림에서와 같이 아크릴로 제작된 시험용 전해모듈을 이용하여 시험을 수행하였다. 시험에 사용된 전해질은 전해 모듈의 하단부로 유입되어 양극과 음극사이로 흐르게 되고 이때 양쪽 전극으로는 DC Power Supply(10A_10V)에 의해 직류전원이 공급되어진다. 전해질은 양쪽 전극 사이를 통과하면서 전기분해반응이 이루어지며 반응 후 생성된 전해수는 전해모듈의 상단부의 출구에서 배출되게 된다. 이 전해조의 양극과 음극은 3mm 간격으로 설치하였으며, 전해질인 염화나트륨(NaCl)은 한주소금에서 생산되는 정제염(98% 이상)을 사용하였고, 유량은 튜빙펌프를 이용하여 10 mL/min으로 고정하여 항온조건에서 시험을 수행하였다. 양극은 앞 절에서 개발된 TW2 전극을 음극은 sus316L을 유효반응 면적 60cm²로 하여 사용하였다. 전해조의 특성평가는 전해질의 농도, 전류밀도, 전해질 온도, 전해질의 pH변화와 경도물질의 함량에 따른 전해특성을 평가하였다. 평가항목은 생성된 전해수의 잔류염소 생성량, pH, ORP, 생성전압을 측정하였고 이러한 평가를 통해 전류효율 및 전력량을 계산하여 비교분석하였다. 이때 잔류염소 생성량은 티오황산나트륨을 이용한 적정법으로, pH는 TOADKK사의 pH meter(HM-21P)를, ORP(Oxidation Reduction Potential; 산화환원전위)는 Thermo Electron Co.의 ORION 4STAR로 측정하였으며, 원수에 대한 TDS(Total Dissolved Solid; 총용존고형물)는 HACH의 Sension5를 이용하여 측정하였다.

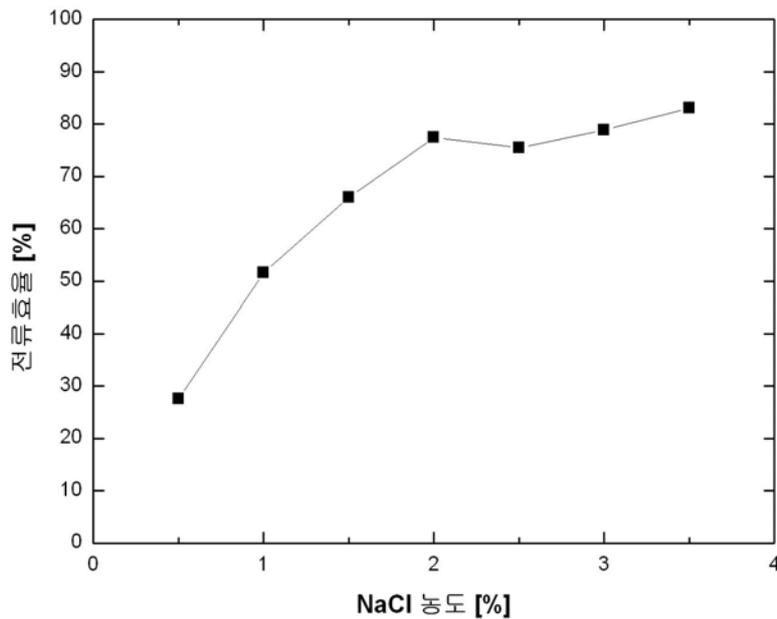


[그림. 3-20] 무격막전해조의 전해특성 평가 시험장치 구성도.

(가) 전해질 농도에 따른 전해특성

전해질인 NaCl을 증류수에 녹여 0.5~3.5%까지 0.5% 간격으로 전해반응액을 제조하여 그 특성을 평가하였다([그림. 3-21]). 이때 전해질의 온도는 20℃의 항온조건으로 전류밀도는 100 mA/cm²로 고정하여 시험평가 하였다. 아래의 그림에서 보듯이 NaCl 농도가 2%까지는 효율이 증가하는 것을 보이다가 그 이상의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 앞 절의 전극의 비이커 테스트에서와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 전류효율에 있어서는 비이커 테스트보다 낮은 값을 나타내었는데(비이커 테스트의 경우 전류효율이 72~92%로 나타남) 이는 비이커 테스트의 경우 전극자체의 효율을 판단할 수 있으나 전해조를 이용한 Flow Test의 경우에는 전해질흐름, 전극의 간격과 구성에 따른 전해조 특성, 발생열, 발생가

스의 영향 등의 변수를 가지고 있어 효율감소가 발생하게 된다. 따라서 이러한 요인을 최소화하여 전극자체의 효율을 실현하는 것이 전해조 개발의 목적이라 할 수 있다. 전력량은 NaCl의 농도가 올라갈수록 전해질이 풍부하여 전도성이 좋아짐으로 전압이 낮아지게 되고 이로 인해 전력량은 감소하는 경향을 보였으며 이 역시 2% 이상에서 그 감소폭이 둔화됨을 알 수 있었다. 일반적으로 차아염소산나트륨 생성장치는 3%의 NaCl을 전해질로 사용한다. 본 연구결과로는 2% 이상에서 거의 일정한 전류효율과 전력량을 나타내므로 2%가 최적의 농도라 할 수 있으나 시스템 상에서 농도오차 발생조건과 전력사용량 등을 고려하여 일반적인 3%를 기준으로 설계하는 것이 유리하다고 본다. 3%의 NaCl을 이용한 전해반응의 결과 전류효율은 78.9%, 전력량은 4.28 Wh/Cl₂-g, ORP는 768.1 mV, pH는 10.61을 나타내었다.

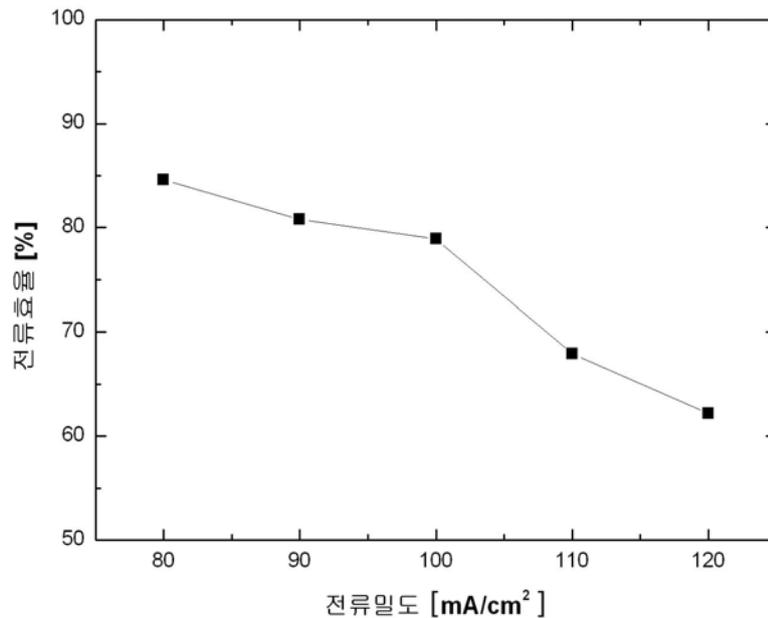


[그림. 3-21] 무격막전해조의 NaCl 농도에 따른 전류효율.

(나) 전류밀도에 따른 전해특성

[그림. 3-22]에 무격막 전해조의 전류밀도에 따른 전해특성을 나타내었다. 이때 전해질은 3% NaCl을, 온도는 20℃의 항온조건으로 하여 시험을 수행하였다. 전류밀도가 높아질수록 전류효율은 감소하는 것으로 나타났고 이는 앞 절의 전극시험에서와 동일한 경향을 나타내었다. 그림에서 보듯이 80~100 mA/cm²까지는 완만하게 떨어졌으나 100 mA/cm² 이후에는 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 전류밀도가 80~120 mA/cm²까지 증가할수록 ORP는

653.9~895.8 mV까지 점차 증가하였고, pH는 10.85~10.08까지 점차 감소하였으며, 전력량은 3.48~5.19 Wh/Cl₂-g로 증가하는 경향을 나타내었다. 전류효율 면에서 전류밀도가 낮을수록 유리하겠으나 실제 공정설계에 있어서 발생량과 전극의 수명 등을 고려하여 전류밀도는 80~100 mA/cm²로 설계하는 것이 바람직하다고 보여 진다.

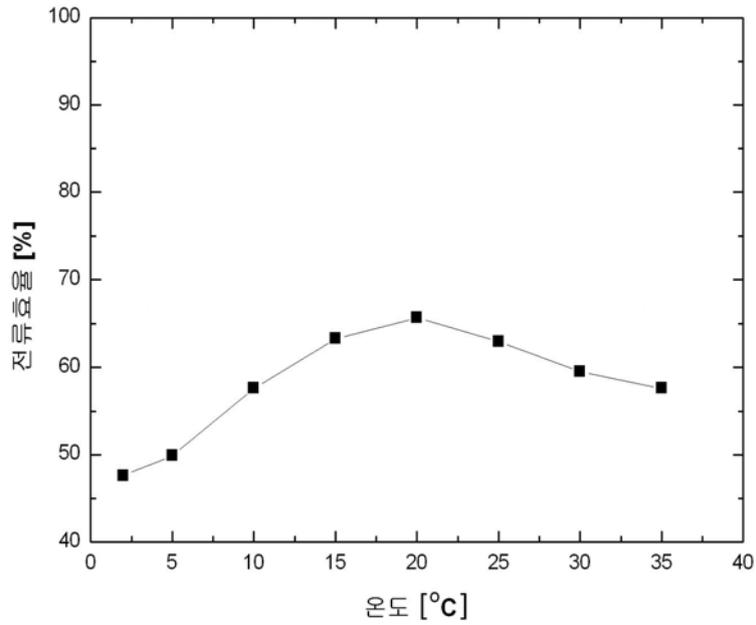


[그림. 3-22] 무격막전해조의 전류밀도에 따른 전류효율.

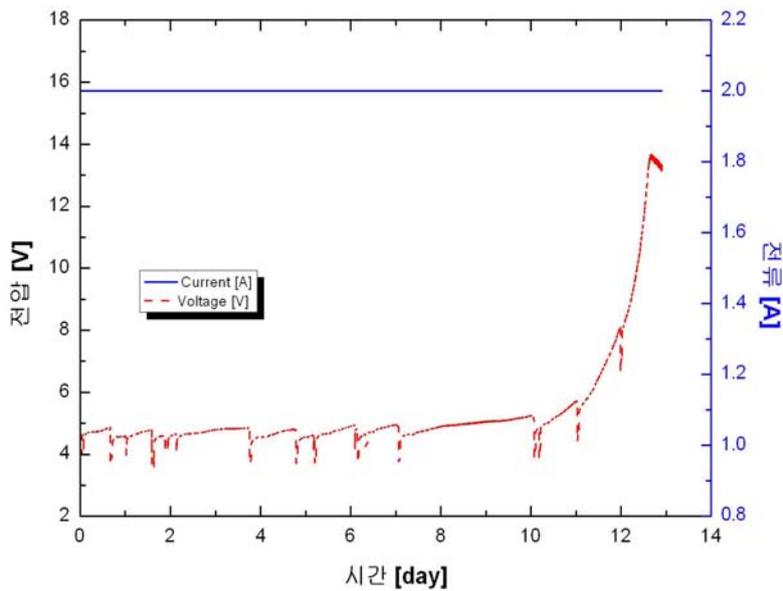
(다) 온도에 따른 전해특성

[그림. 3-23]은 무격막 전해조에서 전해질 유입온도에 따른 전해특성을 평가하였다. 이때 전해질은 3% NaCl을 전류밀도는 100 mA/cm²로 하여 시험을 수행하였다. 그림에서 보듯이 온도에 대한 전류효율은 20℃에서 가장 높은 효율을 나타내었으며 그보다 높거나 낮은 온도에서는 전류효율이 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 10℃ 이하에서는 전류효율이 50% 미만으로 매우 낮게 나타나는 것을 볼 수 있었으며 전극의 수명 또한 매우 단축되는 것을 확인할 수 있었다. [그림. 3-24]에 실제 운전조건으로 유입수의 온도를 3±1℃로 하여 전극의 수명을 평가한 결과이다. 그림에서 나타나듯이 저온조건에서의 전극수명이 일반 상온에서 평가한 결과에 비해 약 12.5배 가량 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 이에 주관기관은 추가적으로 저온에 대한 내구성과 효율이 확보가 가능한 전극의 개발을 진행 중에 있다. 실제 현장에서는 전해조로 유입되는 물을 10℃ 이상으로 유지하여 주어야 할 것으로 보이며, 특히 농식품분야에서는 세척 등의 과정에서 저온수를 사용하는 것이 일반적이므로 현장에 전해반응기를 설

치할 경우 주의를 요하여야 할 것이다. 시험결과 ORP는 482.4~827.6 mV, pH는 8.86~10.89, 전력량은 4.83~5.41 Wh/Cl₂-g(10℃ 이하제외, 10℃ 이하에서는 7.0 Wh/Cl₂-g 이상의 전력소비량을 보임)로 나타났으며 온도에 따라 뚜렷한 경향성은 보이지 않았다.



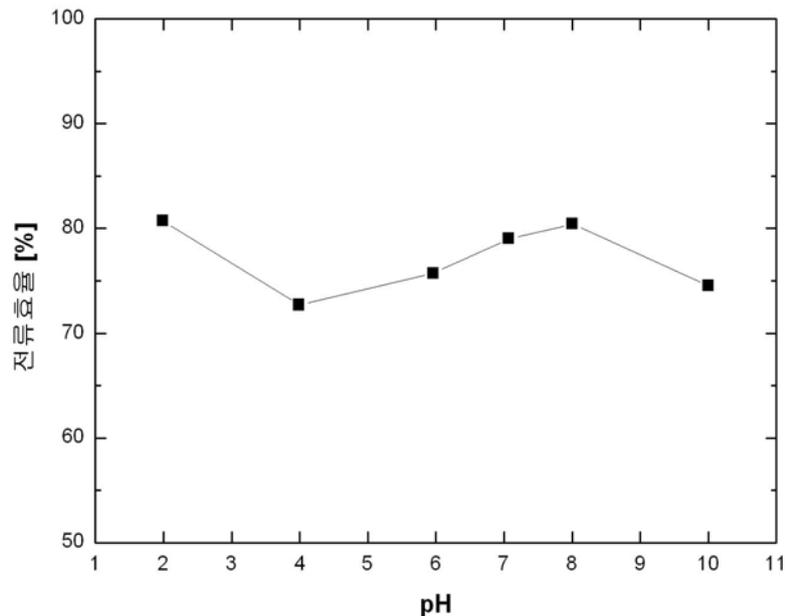
[그림. 3-23] 무격막전해조의 온도에 따른 전류효율.



[그림. 3-24] TW2 전극의 저온수명평가.

(라) pH에 따른 전해특성

무격막 전해조에서 유입수의 pH를 2~10까지 조절하여 전해특성을 평가하여 [그림. 3-25]에 나타내었다. 이때 전해질은 3% NaCl을, 전류밀도는 100 mA/cm^2 로, 유입수 온도는 20°C 로 하여 시험을 수행하였다. 또한 pH는 1N HCl과 1N NaOH를 이용하여 조절하였다. 이러한 pH 조절용액의 투입은 염소이온(Cl^-)이나 나트륨이온(Na^+)의 증가를 가져올 수 있으나 매우 소량의 투입으로 시험에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 본다. 그림에서 볼 수 있듯이 유입수의 pH에 따른 생산된 전해수의 경향은 크게 관련이 없는 것으로 나타났다. 생산된 전해수의 pH에서도 유입수 pH가 2일 때를 제외하고는(pH 2일 때 생산수 pH는 8.12) 생산수 pH는 9.19~ 10.87로 나타났으며 그 경향성이 뚜렷하게 나타나지 않았다. 이는 유입수의 pH보다 전해반응을 통해 상승되는 pH의 영향이 더욱 크게 작용하는 것으로 판단된다. ORP의 경우 633.7~ 1089.9 mV로 경향성을 보이지는 못하였으나 앞의 시험보다는 매우 큰 폭의 차이를 나타내었다. 전력량은 $4.2 \pm 0.3 \text{ Wh/Cl}_2\text{-g}$, 전류효율은 $76 \pm 4\%$ 로 거의 일정하게 나타났다.

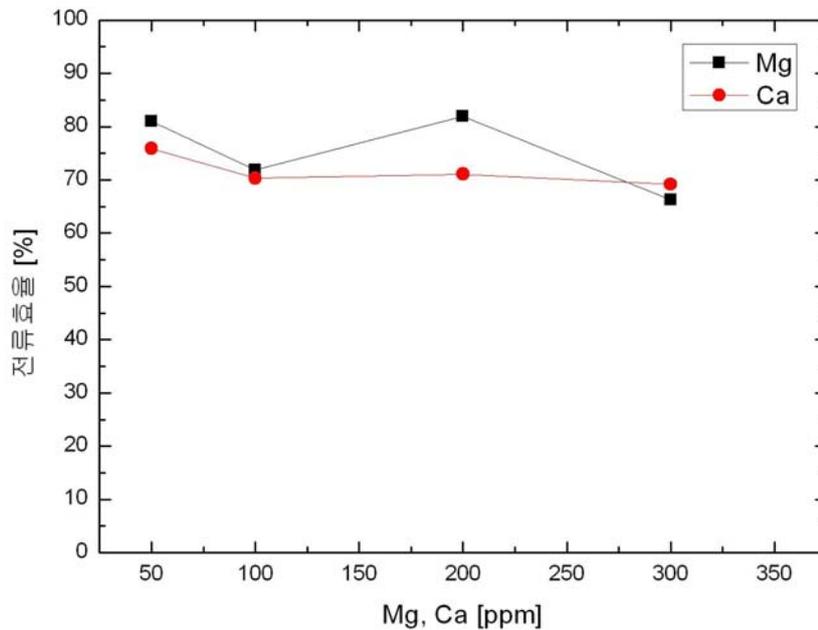


[그림. 3-25] 무격막전해조의 pH에 따른 전류효율.

(마) 경도성분에 대한 전해특성

전해조에 투입되는 전해질 내에 칼슘(Ca)이나 마그네슘(Mg)과 같은 경도물질이 포함되어 있을 경우 전해반응의 저해요소로 작용한다. 특히 음극쪽에서는 이러한 경도물질에 의해 스케일을 형성하게 되고 이는 전류효율이 감소하게 하여 상대적으로 양극의 수명을 단축시키게 된

다. 앞 절에서 전극의 수명평가 결과에 있어서 [그림. 3-14]에서 해수조건에서의 수명이 염수에 비해 떨어지는 이유가 여기에 있다. 일반적으로 신선편의식품 가공공장에서는 대부분 공정수로 수도수를 이용하고 있으며 일부에서는 지하수를 사용하는 것으로 나타난다. 수도수의 경우 경도에 대한 법적 기준치는 300 mg/L 이하로 하고 있으나 일반적으로 60 mg/L 정도로 나타나며 지역과 계절에 따라 일정하지는 않지만 칼슘이 마그네슘에 비해 약 3배 정도 많은 것으로 나타나고 있다. 지하수의 경우에는 지역적, 계절적 차이가 매우 크지만 일반적으로 수도수에 비해 경도물질이 매우 높고 우리나라의 지형적 특성상 칼슘성분이 더욱 높게 나타나는 것으로 조사되어 졌다. 이에 본 실험에서는 칼슘 및 마그네슘의 경도를 300 mg/L까지 임의로 전해 유입수에 첨가하여 전해특성을 평가하였다. 이때 칼슘은 CaCO_3 을 마그네슘은 MgSO_4 을 이용하여 경도를 조절하여 시험을 수행하였다. [그림. 3-26]에서 보는 바와 같이 경도성 물질의 농도가 증가할수록 전류효율이 다소 떨어지는 경향을 보였으며 칼슘과 마그네슘의 물질적인 차이는 크지 않았다. 경도물질의 농도에 따라 감소하는 전류효율의 변화폭이 크지는 않았으나 전술하였듯이 경도물질은 음극에 스케일을 유발하여 장시간 가동하였을 경우 효율의 감소가 심각하게 작용할 것이라 예상되어 진다. 이에 실제 시스템의 제작에 있어서는 연수시설을 통해 경도를 제거하거나 전해조 내에 유속을 증가시켜 스케일을 최소화하는 방안을 마련하여야 할 것이다.



[그림. 3-26] 무격막전해조의 경도물질에 따른 전류 효율.

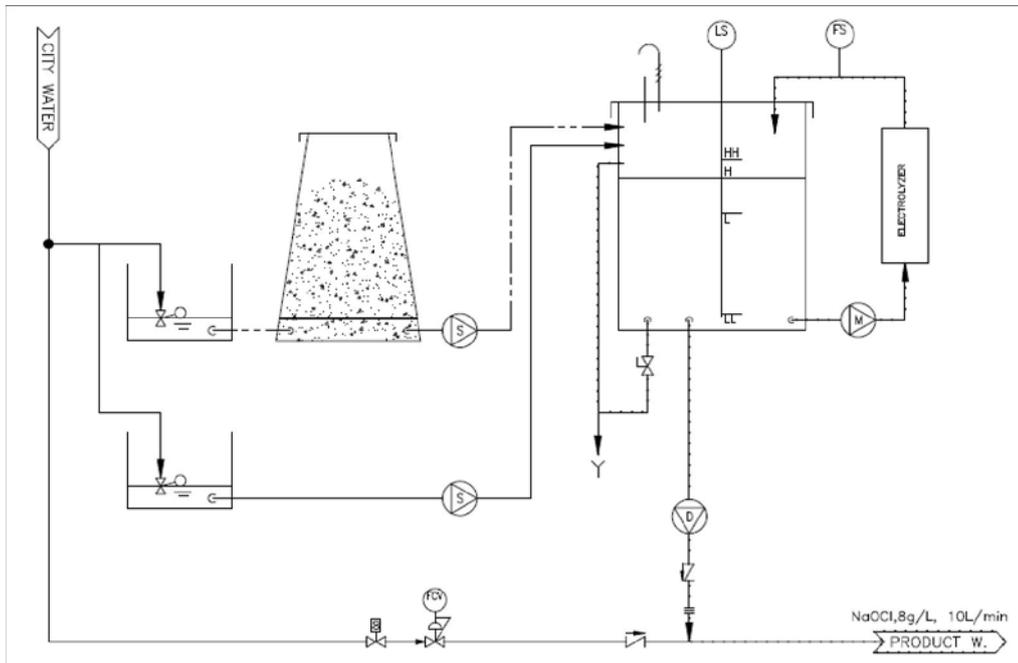
(바) Pilot Test

상기한 Lab Test의 결과를 바탕으로 하여 무격막 전해조를 이용한 차아염소산나트륨 발생 장치에 대한 Pilot 장치를 구축하고 시험평가 하였다. 아래 [그림. 3-27]에는 무격막 전해조를 이용한 차아염소산 발생용 Pilot 장치의 구성도를 나타내었다. 전해조로 유입되는 전해질은 포화소금물과 원수를 희석하여 $2.8 \pm 0.2\%$ 로 조절하여 주입되도록 하였다. 그리고 본 장치는 소형화를 위하여 별도의 연수시설을 사용하지 않고 전해생성수인 차아염소산나트륨을 전해조 내로 빠른 유속으로 순환하는 구조로 구성하여 유입되는 경도물질에 대하여 음극 스케일 발생을 최소화 할 수 있도록 설계하였다. 만약 대용량 설비로 제작될 경우에는 별도의 연수장치를 구성하여야 할 것이며, 전술한 시험평가 결과에서 보여주듯이 유입수의 온도가 너무 낮을 경우에는 별도의 히터를 설치하여 최소 온도를 10°C 이상으로 조절하여야 할 것이다. 전해조는 직육면체 형태로 제작하였으며 전극간격은 1.5 mm로 하였고 총 전극의 유효반응 면적은 210 cm^2 로 하였다. 최종 생산되는 차아염소산나트륨의 유효염소량은 8,000 mg/L로 설정하였고 투입전류는 21A로 정전류 운전이 되도록 설정하였다. 투입되는 살균수의 유효염소농도는 100, 150, 200 mg/L로 변환사용 가능하도록 설계하였고, 생산수량은 10 L/min으로 설계하였다. 제작된 Pilot 장치는 200 mg/L로 사용할 경우 약 1.5 hr 동안 연속사용 가능한 용량이다. 상기한 3가지 농도에 대한 설정치는 살균력 시험평가 결과를 반영한 것으로 이에 대한 자세한 내용은 다음 절에서 다루도록 하겠다.

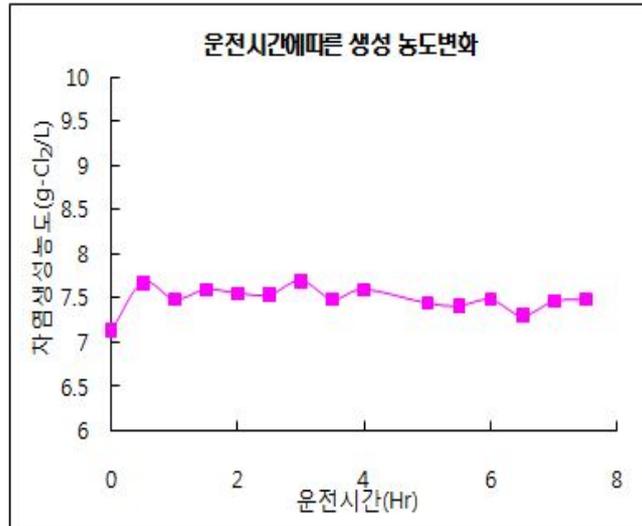
[그림. 3-28]에 Pilot 시험장치에 대한 시험가동의 결과이다. (a)는 가동되는 동안 차아염소산나트륨 저장조에 생성된 차아염소산나트륨 용액의 유효염소농도를 측정한 값이다. 실제 설계치인 8,000 mg/L에는 다소 미치지 못하였으나 $7,500 \pm 200\text{ mg/L}$ 로 일정하게 생산되는 것을 확인할 수 있었다. (b)는 설정치 100 mg/L에 대하여 투입되어 사용하는 실제 농도치의 변화량을 관찰한 결과이다. 약 1달 동안 가동하였을 때 최대 105.2 mg/L, 최소 93.2 mg/L, 평균 98.1 mg/L로 설정치 100 mg/L에서 7% 이내의 범위에서 일정하게 생산되는 것을 확인할 수 있었다. (c)는 생성된 살균소독수를 1L의 시료병에 채취하여 시간이 지남에 따라 저감되는 유효염소의 농도를 측정하였다. 일반적으로 차아염소산나트륨은 장기보관에 따라 농도가 떨어지는 것으로 나타나며 이러한 현상은 농도가 높을수록 더욱 큰 감소폭을 보이는 것으로 보고되고 있다. 본 시험장치에서 생산된 살균소독수의 경우에도 시간이 지남에 따라 농도가 감소하였고 농도의 반감기는 약 2개월로 나타났다. 실제 현장에서 사용될 경우 생산되는 8,000 mg/L의 차아염소산나트륨수에 대하여 장기보관 될 경우는 발생될 수 있으나 직접 사용되는 희석살균소독수는 발생 즉시 사용하는 경우가 대부분이므로 이러한 농도저감이 큰 문제시되지는 않을 것으로 사료된다. 생산된 8,000 mg/L의 차아염소산나트륨의 농도저감에 대비하여 저장소에서 생성되는 차아염소산나트륨수는 일정시간에 한 번씩 주기적으로 반응기가 가동될 수 있도록 설계 변경하였다.

이렇게 제작된 차아염소산나트륨 발생장치를 실제 현장에 적용평가를 위해 신선편의 야채류를 생산하는 L사에 설치하여, L사에서 현재까지 사용된 시약용 차아염소산나트륨과의 살균성

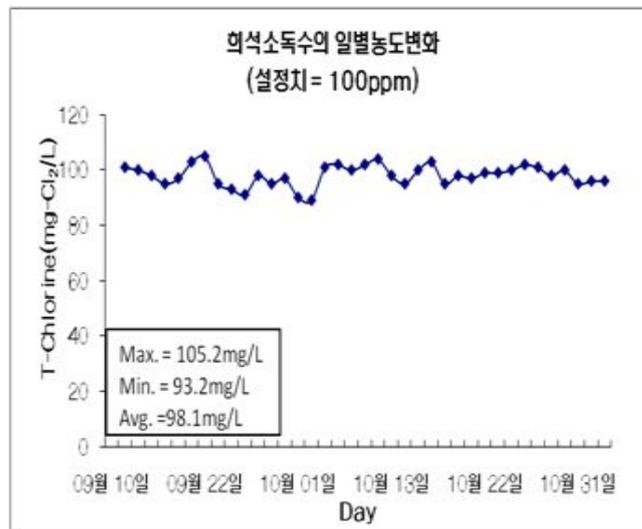
능에 대하여 비교 평가하였다. 이 평가는 본 과제의 주관기관이 Pilot 설비를 제공하였고, 살균력 시험평가는 L사 연구소에서 직접 수행하였으며 그 결과를 <표. 3-3>에 나타내었다. 시험은 총 4차에 걸쳐 진행되었으며 양상추, 비타민, 치커리, 적근대, 로메인의 제품에 대한 평가가 수행되었다. 표에서 나타나듯이 시약용 차아염소산나트륨 희석액과 개발된 Pilot 장치의 전해 차아염소산나트륨수의 살균력이 거의 동일한 것으로 나타났으며 시범 운전한 L사에서는 경제성과 안정성 등을 고려하여 구매의사에 대하여 긍정적인 검토가 진행 중에 있다. 이렇게 제작 평가된 차아염소산나트륨 발생장치는 현재 본 과제와 별도로 급식시설 등에 적용될 수 있도록 소용량 설비로 구축하여 사업화하기 위해 시제품을 제작 중에 있다. 또한 한국식품연구원과는 본 장치에 대한 농산물 중 야채류 살균소독, 과일류 살균소독, 수산물 살균소독 부분에 있어 성능평가를 수행하고자 별도의 기술이전계약을 실시하였다.



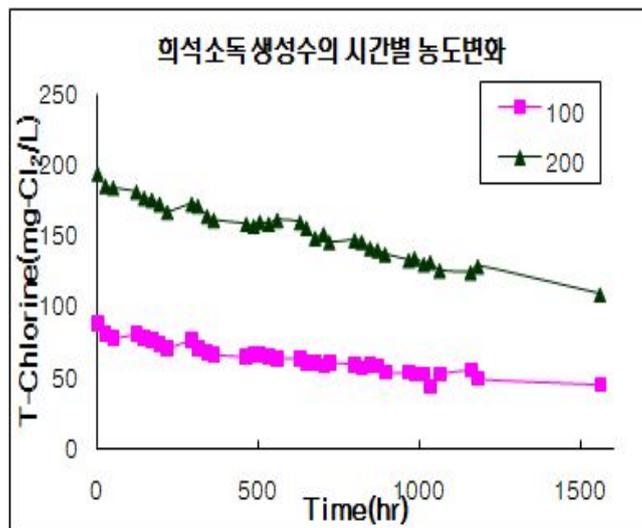
[그림. 3-27] 차아염소산나트륨 발생장치 구성도.



(a)



(b)



(c)

[그림. 3-28] 무격막전해방식의 Pilot 성능평가

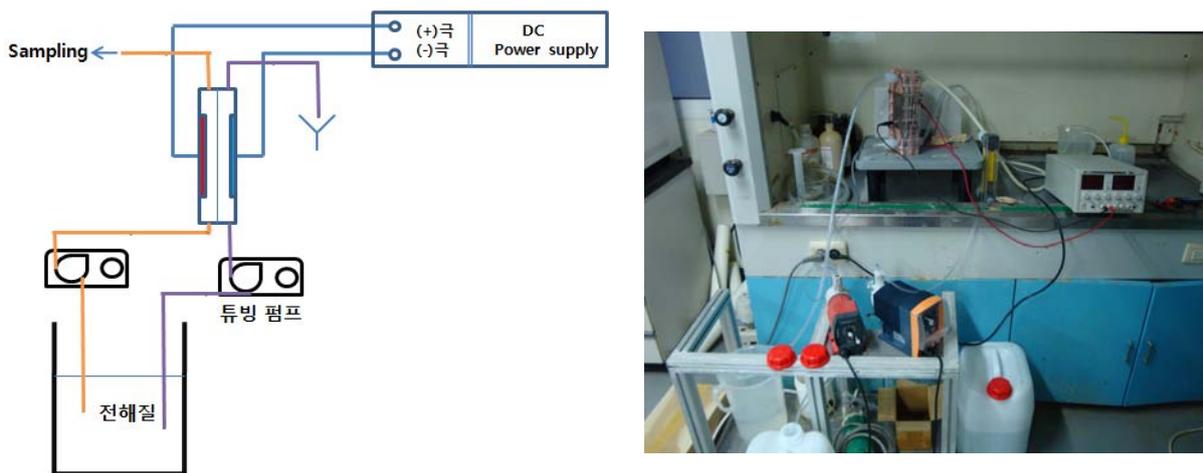
<표. 3-3> 무격막전해방식의 Pilot 시험장치에 대한 현장평가 결과

구분				0 hr	48 hr	72 hr	108 hr
원료	살균 방식	살균 항목 및 규격	입고 통급 (성상) 중	대장균군 : 1×10^5 일반세균 : 1×10^6 대장균 : 음성	대장균군 : 1×10^6 이하 일반세균 : 1×10^8 이하 대장균 : 음성		
양상추	차아염소산나트륨 발생기	대장균군	대장균군 $8 \times 10^7/g$ 일반세균 $5 \times 10^7/g$	5×10	8×10	2×10^2	7×10^2
		일반세균		9×10	1×10^2	2.4×10^2	5×10^2
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 양상추 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : 음성 - $1 \times 10^7/g$ (대장균군)			
	기존 살균방식 (락스 희석)	대장균군		4×10	1×10^2	1×10^2	7×10^2
		일반세균		1×10^2	3×10^2	2×10^2	3×10^2
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 양상추 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : 음성 - $1 \times 10^7/g$ (대장균군)			
비타민	차아염소산나트륨 발생기	대장균군	대장균군 $1 \times 10^7/g$ 일반세균 $7 \times 10^7/g$	2×10^3	4×10^3	9×10^3	7×10^4
		일반세균		1×10^4	2×10^4	8×10^4	3×10^5
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 비타민 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : $1.1 \times 10^7 - 7 \times 10^7/g$ (대장균군)		초기 것무를 현상 시작	일부분 것무를 현상 진행
	기존 살균방식 (락스 희석)	대장균군		8×10^2	1×10^2	1×10^4	1.2×10^5
		일반세균		1×10^4	3.3×10^4	6×10^4	6×10^5
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 비타민 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : $1.1 \times 10^7 - 7 \times 10^7/g$ (대장균군)		초기 것무를 현상 시작	일부분 것무를 현상 진행
치커리	차아염소산나트륨 발생기	대장균군	대장균군 $1.3 \times 10^7/g$ 일반세균 $1 \times 10^7/g$	4×10^3	1×10^4	3×10^4	1×10^5
		일반세균		1.2×10^4	3×10^4	7×10^4	1.5×10^5
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 치커리 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : $1 \times 10^7 - 1.3 \times 10^7/g$ (대장균군)		시름 및 것무를 현상 시작	
	기존 살균방식 (락스 희석)	대장균군		3×10^3	5×10^3	3×10^4	8×10^4
		일반세균		1×10^4	2×10^4	5×10^4	2×10^5
		성상 및 관능		변색 및 무름 현상 없음 ● 치커리 반분물(0hr) 초기균수 수(이) : $1 \times 10^7 - 1.3 \times 10^7/g$ (대장균군)		시름 및 것무를 현상 시작	

(2) 유격막 전해조에 대한 전해특성 평가

유격막 전해조는 무격막 전해조와 동일한 형태의 아크릴로 제작되었고 유효반응 면적은 60 cm²로 하였다. 단 유격막 전해조는 무격막 전해조와 달리 양극수와 음극수를 별도로 공급할 수 있도록 구성하였다. 전류공급장치 및 전극 등은 무격막 전해조의 시험과 동일하게 구성하였으며, 전극간 거리는 5mm로, 양극수 및 음극수의 주입은 ProMinent의 정량펌프를 이용하여 주입하도록 하였다. 양극과 음극 사이에는 양이온교환막을 설치하였고 사용된 양이온교환막은 중국산 불균질이온교환막을 사용하였다. 사전 시험의 결과 중국산 불균질이온막은 ASTOM 사의 막과 Nafion 막에 비해 내구성이나 전도도 및 선택도가 다소 떨어지는 경향을 보였으나 경

제적인 측면에서 중국산 막을 선정하게 되었다. 전해조 특성평가는 전해질의 농도, 전류밀도, 유입수 유량에 따라 특성을 평가하였으며 측정항목은 무격막 전해조의 평가와 동일하게 진행하였다. 본 유격막 방식을 이용한 미산성영역의 차아염소산수 생성장치는 무격막 방식과는 다르게 차아염소산수를 생성 즉시 별도의 저장조를 두지 않고 생산수 라인에 직접 주입하여 희석하는 방식을 채택하였다. 일반적으로 원수의 pH가 7~8사이의 영역에 존재함으로 생산되어 희석되어진 살균수가 pH 5~6.5의 미산성영역을 확보하기 위해서는 전해조에서 생성되는 차아염소산수는 강산성영역인 pH 2~3 사이에서 제조되어야 한다. 따라서 이렇게 제조된 차아염소산수를 저장조에 보관하게 되면 pH 영역 상 유효염소가 염소(Cl_2)가스 비율이 높게 되며 이로 인해 냄새 유발 및 부식 환경을 유발하게 됨으로 필연적으로 직접 주입방식을 채택하게 되었다. 저장조가 없는 직접 주입방식은 장치의 규모가 커지는 문제점이 있으나 차아염소산나트륨에 비해 살균수 사용농도가 3배 이상 낮은 농도에서 사용하므로 크게 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 아래의 [그림. 3-29]에 유격막 전해조에 대한 시험장치 구성도를 나타내었다.

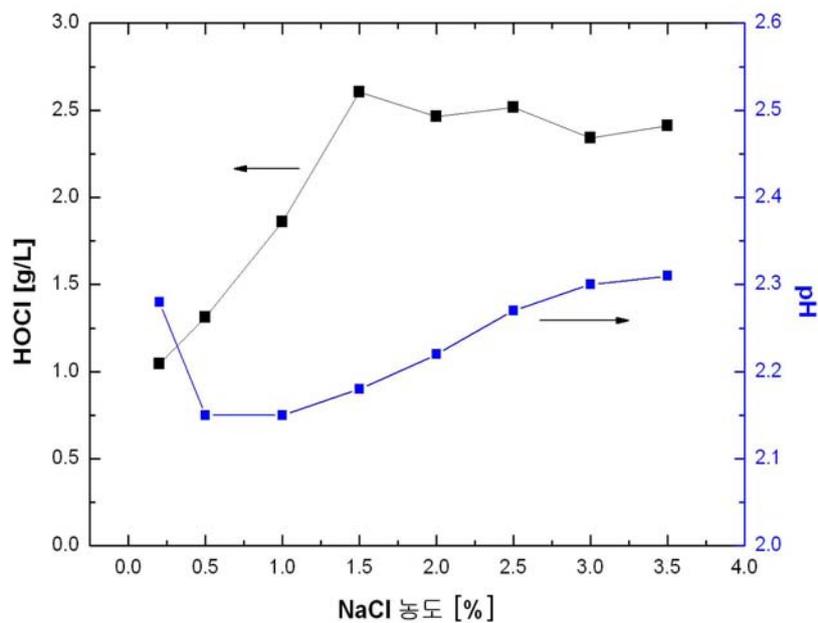


[그림. 3-29] 유격막 전해조에 대한 시험장치 구성도.

(가) 전해질 농도에 따른 전해특성

유격막 전해조를 이용한 전해질 농도에 따른 전해특성평가를 [그림. 3-30]에 나타내었다. 전해질의 농도는 0.5~3.5%까지 0.5% 간격으로 전해반응액을 제조하여 평가하였으며, 이때 전류밀도는 100 mA/cm^2 로 정전류 운전하였고, 양극 및 음극수량은 $32 \pm 5 \text{ mL/min}$ 으로 동일한 유량으로 주입하였으며, 유입수의 온도는 별도의 조절 없이 시험을 수행하였다. 그림에서 나타나듯이 차아염소산의 농도는 전해질이 1.5%까지는 증가하다가 그 이후의 농도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. pH의 변화는 전해질 농도에 따라 증가하였으나 $\text{pH } 2.2 \pm 0.1$ 정도로 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 발생농도에 대한 전류효율을 계산하였을 때

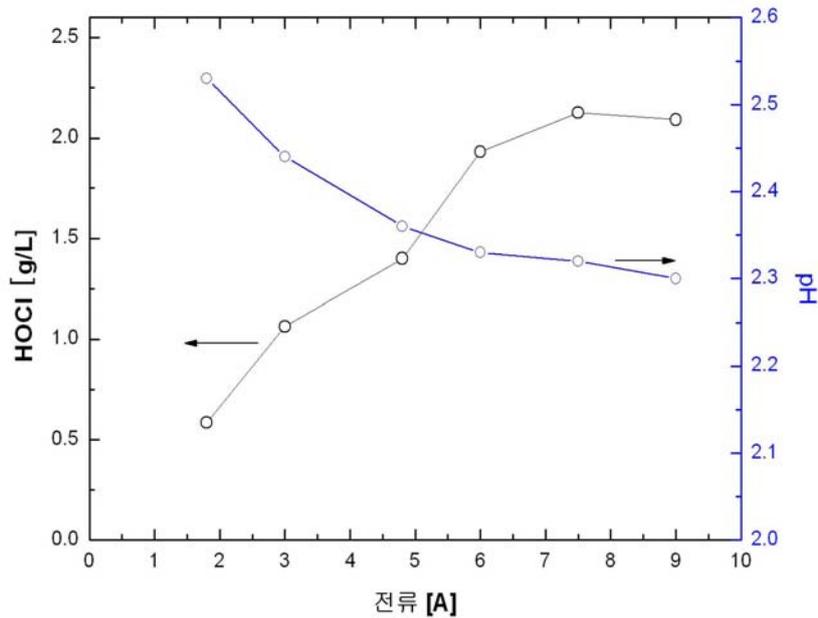
22.1~59.0%로 무격막 전해에 비해 매우 낮은 효율을 나타냈는데 이는 강산성 pH 영역에서 유효염소가 염소(Cl_2) 가스로 발생하는 비율이 높아 차아염소산이 용액에 녹아있지 못하고 가스로 배출되어 나타난 현상이라 보인다. 이는 실험수행 중에 염소의 냄새가 많이 발생하는 것을 통해 간접적으로 확인할 수 있었다. ORP 값은 양극수 1212.5~1184.9 mV로, 음극수 (-882.3)~(-926.2) mV로 전해질 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. pH는 양극수 2.2 ± 0.1 , 음극수 12.2 ± 0.3 으로 전해질 농도에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 전력량의 경우, 전해질 농도가 증가할수록 61.46 Wh/ Cl_2 -g에서 9.85 Wh/ Cl_2 -g로 큰 차이를 보이며 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 전해질 농도가 높아질수록 생성되는 차아염소산의 농도는 올라가고, 상대적으로 전해질의 증가에 의해 전압은 낮아지게 되어 나타나는 현상이라 할 수 있다. 무격막 전해조에 비해 상대적으로 높은 전력소비량을 나타낸 것은 앞에서 언급한 낮은 전류효율과 격막으로 인한 전압의 상승으로 기인한 것으로 생각된다.



[그림. 3-30] 유격막전해조의 NaCl 농도에 따른 농도변화.

(나) 전류밀도에 따른 전해특성

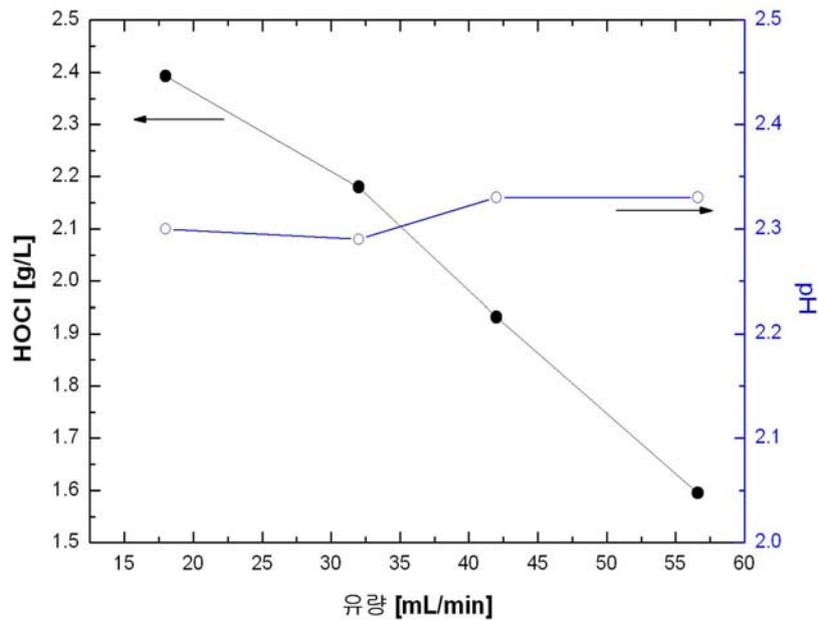
[그림. 3-31]은 유격막 전해조에 있어 전류밀도의 변화에 따른 전해특성을 나타낸 것이다. 전류밀도는 30~150 mA/cm²로 변화시켜가며 특성을 평가하였으며 이때 전해질 농도는 1.5% NaCl로 고정하였고, 양극 및 음극수량은 32±5 mL/min으로 동일한 유량으로 주입하였으며, 유입수의 온도는 별도의 조절 없이 시험을 수행하였다. 그림에서 나타나듯이 전류밀도 100 mA/cm²까지는 전류밀도가 증가함에 따라 생성되는 차아염소산의 유효염소 농도가 증가하였고, pH는 감소하는 경향을 나타냈으나 그 이상의 전류밀도에서는 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 공정설계 시에 유격막 전해반응을 통한 미산성영역의 차아염소산수 제조장치에서는 100 mA/cm²의 전류밀도로 설계하는 것이 합당하다고 판단된다. 전류밀도별 평가에서 ORP는 양극수 1163.1~1185.1 mV, 음극수 (-247.5)~(-930.5) mV의 범위로 변화하였는데 전류밀도 30 mA/cm²를 제외하고는 유의적인 차이는 보이지 않았다. pH는 양극수가 2.4±0.1, 음극수는 12.4±0.1의 범위로 역시 유의적인 차이는 보이지 않았다. 또한 전류효율은 41.0~69.1 %, 전력량은 4.13~15.55 Wh/Cl₂-g 범위로 나타나 상기 시험과 같이 무격막 전해조와의 차이를 나타내었다.



[그림. 3-31] 유격막전해조의 전류에 따른 농도 변화.

(다) 양극수 유량변화에 따른 전해특성

다음은 전해질 농도는 1.5% NaCl로 하고, 전류밀도는 100 mA/cm²로, 음극수 유량은 32 mL/min으로 고정하고 양극수의 유량을 음극수 대비 0.5~1.75배까지 변화시켜 가면서 전해특성을 평가하였다. [그림. 3-32]에서 나타나듯이 양극수의 유량이 클수록 발생하는 차아염소산의 농도는 감소하는 것으로 나타났으나 양극수의 유량이 증가함에 따라 전류효율은 41.02%에서 68.15%로 증가함을 알 수 있었다. 양극수 유량 변화에 따른 pH는 2.3에서 거의 변화를 보이지 않았으며, ORP는 양극수가 1188.6~1177.9 mV로, 음극수는 (-927.5)~(-929.0) mV로 감소하는 경향을 나타냈으나 유의적인 차이라 볼 수는 없다. 이 처럼 유효염소의 농도 감소에 따른 pH의 변화가 거의 없는 것을 보았을 때 양극수의 유량조절과 전류밀도의 조절로 차아염소산수의 농도조절이 어느 정도 가능할 것으로 생각된다.

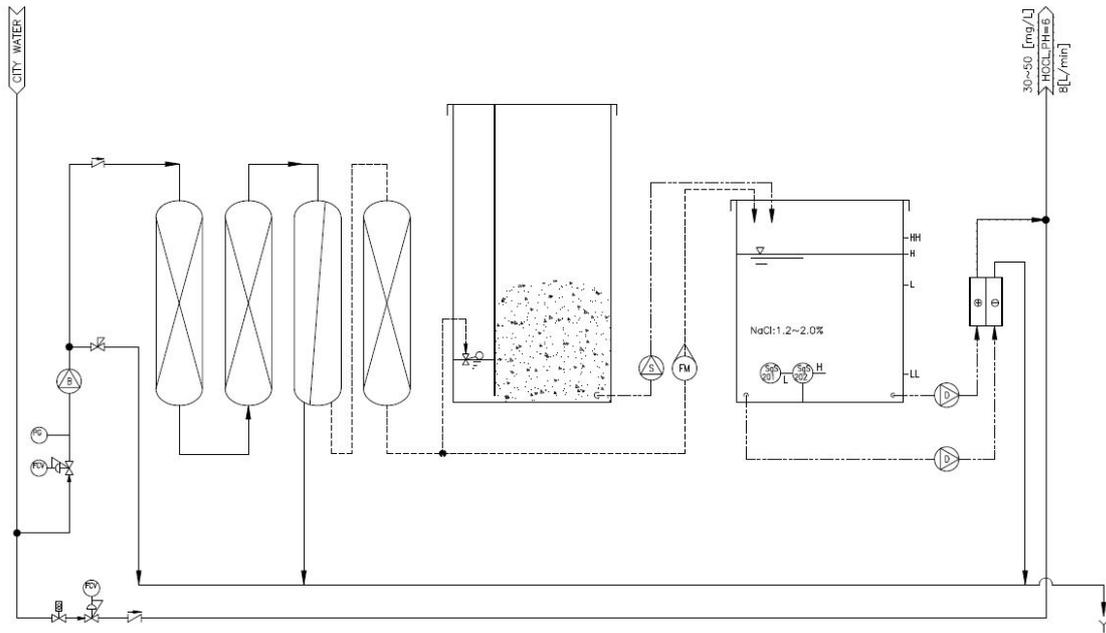


[그림. 3-32] 유격막전해조의 유량에 따른 농도변화.

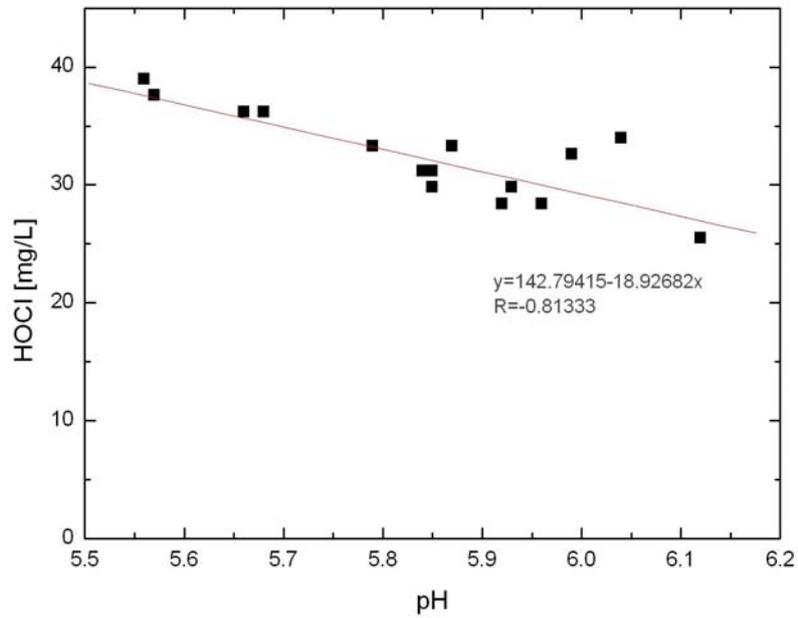
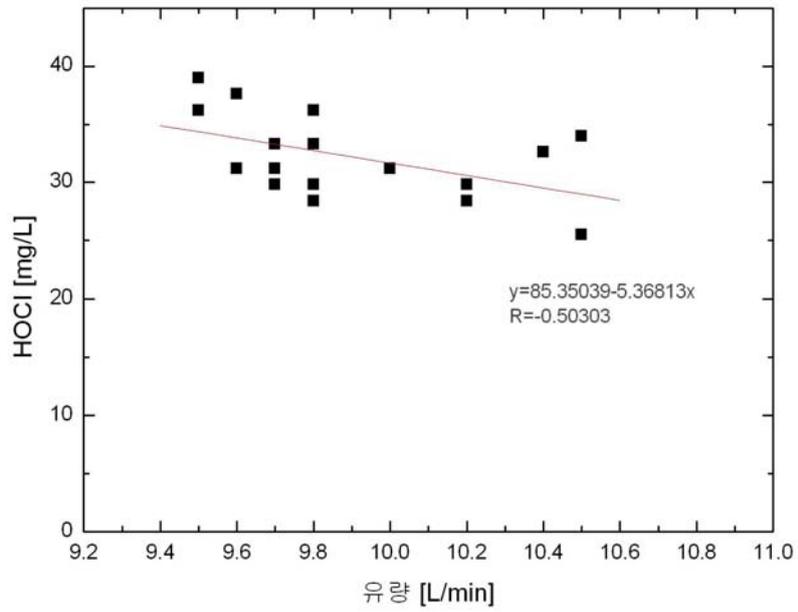
(라) Pilot Test

상기한 Lab Test의 결과를 바탕으로 하여 유격막 방식을 이용한 즉시 주입식 미산성영역의 차아염소산수 생성장치를 [그림. 3-33]과 같이 Pilot 설비로 구축하여 평가를 진행하였다. 유입원수는 경도물질을 제거하기 위해 일반 정수기용 Sediment Filter와 선카본필터 및 RO필터를 사용하여 전처리하였다. 유격막 전해조에서는 무격막 전해조와 달리 음극실에서 생성되는 생성수의 pH가 높아 스케일의 축적이 과다할 소지가 있으므로 별도의 경도제거 설비를 갖추도록 하였다. 전해조로 유입되는 전해질은 포화소금물과 원수를 희석하여 $1.8 \pm 0.3\%$ 로 조절하였다. 이는 전해조로 유입되는 유입수량이 소량이고 전해질의 농도가 무격막에 비해 상대적으로 낮아 소금물 생성 후 직접 주입 시 농도조절에 어려움이 발생할 소지가 있으므로 별도의 저장조를 설치하였다. 양극수와 음극수는 동일한 전해질을 사용하였고 각각의 유량을 조절할 수 있도록 하였다. 생성된 음극수는 폐수로 버려지도록 하였으나 필요에 따라서 세정수로 사용할 수 있다. 전해조는 양극과 음극이 한 쌍으로 이루어 졌으며 각각의 전극실은 3mm 공간을 확보할 수 있게 설계하였다. 격막은 중국의 불균질 양이온막을 사용하였으며 반응 유효면적은 312 cm^2 로 하였고 양극은 TW2 전극, 음극은 Sus316L을 사용하였다. 투입되는 전류는 전류 밀도 100 mA/cm^2 로 하여 31.2 A로 정전류 공급이 가능하도록 하였으며 전류값 또한 변환이 가능하도록 설계하였다. 생산수량은 10 L/min으로 설계하였으며 가동과 동시에 pH 6에 유효염소 $30 \pm 5 \text{ mg/L}$ 로 생산될 수 있도록 설계하였다. 반응을 정지하였을 경우에는 전류의 주입을 정지하고 약 30sec 동안 펌프를 가동하여 전해조 내부에 축적된 차아염소산수를 제거하도록 하여 막의 내구성을 확보할 수 있도록 설계하였다.

[그림. 3-34]는 Pilot 장치에 대한 시험평가 결과이다. 생산수의 유량이 설정치인 10 L/min에서 $\pm 1 \text{ L/min}$ 의 범위에서 유효염소농도 28~38 mg/L 범위로 안정적으로 생산되는 것을 확인할 수 있었고, 이때 pH의 범위도 5.5~6.1로 미산성영역에 만족하게 조절되는 것을 확인할 수 있었다. 전류효율에서는 Lab Test에서와 달리 80% 이상의 효율을 나타냈는데 이것은 Lab Test에서는 전해조에서 생성된 유효염소의 일부가 염소(Cl_2)가스로 배출되어 효율이 낮았으나 라인에 직접 주입하였을 때는 염소(Cl_2)가스가 물과 반응하여 물에 녹아들어가 차아염소산(HOCl)으로 변환되어 나타난 현상이라 보여 진다. 전력량은 3.2 Wh/ Cl_2 -g 내외로 계산되어져 무격막 방식에 비해 전력소비량이 낮게 나타났는데 이는 격막에 의해 전압은 상승하였으나 전류효율이 대폭 증가함에 따라 유효염소발생에 대한 전력소비량이 낮아진 것으로 판단된다.



[그림. 3-33] 미산성영역의 차아염소산수 발생장치 구성도.

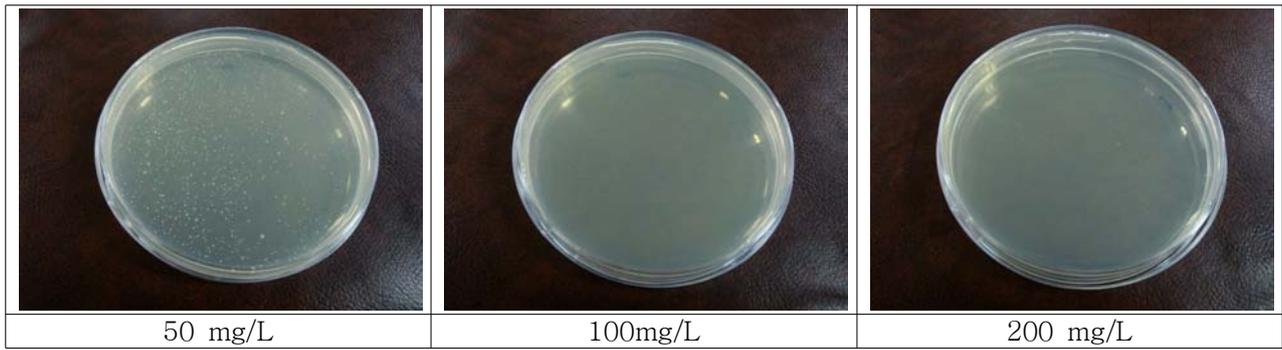


[그림. 3-34] 유격막전해방식의 Pilot 성능평가.

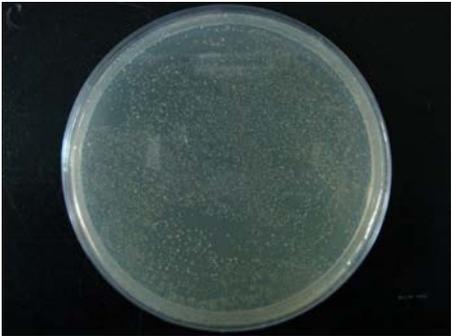
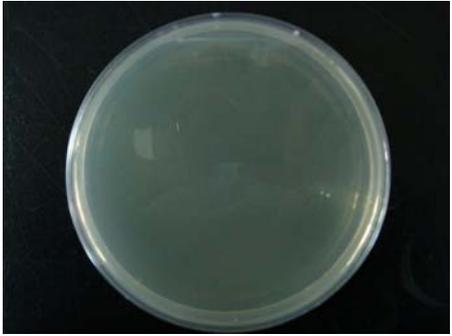
다. 살균력 기초특성평가

앞 절에서 제작된 전해반응기의 실질적인 살균효과를 확인하기 위해 주관기관에서 기초적 살균력을 평가하였다. 살균력 시험은 '식품의약품안전청 고시 제2008-62호 [별지3] 36. 살균소독력 시험법 제1법 현탁액시험법'에 따라 수행하였으며 현탁액시험법의 2가지 시험방법 중 희석중화시험법을 이용하였다. 이 시험법은 기구 등의 살균소독제의 살균소독력을 평가하는 방법으로 초기균수에 대한 생균수의 감소율을 측정하여 살균소독력을 평가하는 방법이다. 본 시험에서는 고시에서 제시된 2개의 표준균주 중에 상대적으로 유효염소에 대한 내성이 큰 것으로 보고되고 있는 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 균주만을 대상으로 하여 현탁액 계수를 1.98×10^8 CFU/mL로 제조하여 시험을 수행하였다. 보다 구체적인 살균소독력의 평가는 본 과제의 협동기관인 화학시험연구원에서 수행하였으며 이에 대한 시험결과는 후술하였다. 살균시험에 사용된 시험액은 전술한 무격막 전해조로 구성된 차아염소산나트륨 발생용 Pilot 장치에서 직접 생산되어 사용되어지는 50, 100, 200 mg/L의 살균소독수를 각각 채취하여 사용하였다. 이때 측정된 실제 차아염소산나트륨수의 유효염소 농도는 각각 48.21, 101.33, 194.27 mg/L로 나타났다. 살균력 시험결과 100, 200 mg/L의 시료에서는 충분한 살균효과를 보여주고 있으나 50 mg/L의 시료에서는 살균효과가 떨어진다는 것을 [그림. 3-35]를 통해 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 하여 앞 절에서 제작된 무격막 방식의 차아염소산나트륨수 제조장치에 대한 농도 설정치를 변경하여 100, 150, 200 mg/L로 살균소독수를 생산할 수 있게 설계 변경하였다.

pH에 대한 살균성능을 확인하기 위해 상기한 시험방법과 동일한 시험방법으로 살균성능을 평가하였다. 사용한 시험액은 상기와 동일한 반응기에서 제조된 50 mg/L의 설정치로 생산된 희석살균소독수를 이용하였고 pH의 조절은 HCl과 NaOH를 이용하여 pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 조절하여 살균소독력을 평가하였다. 이때 실제 유효염소량은 45.2~52.5 mg/L의 범위로 나타났다. 측정결과 시험균주 현탁액 계수는 2.15×10^8 CFU/mL, 현탁희석액 계수 2.56×10^3 CFU/mL, 검증시험 1(시험조건)은 2.30×10^3 CFU/mL, 검증시험 2(중화제 독성)는 2.78×10^3 CFU/mL, 검증시험 3(희석중화)은 3.00×10^3 CFU/mL으로 나왔으며 이는 시험법 기준에 적합한 것으로 적절한 시험이 수행되었음을 알 수 있었다. 시험결과 아래 [그림. 3-36]에서 보여주듯이 pH 구간이 4~6의 범위에서 살균력을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과를 바탕으로 미산성영역의 차아염소산수의 살균력이 우수하다는 것을 검증할 수 있었다.



[그림. 3-35] 유효염소 농도에 따른 살균력 평가사진.

시료	살균소독력 측정 사진	시료	살균소독력 측정 사진
pH 2		pH 4	
pH 6		pH 8	
pH 10			

[그림. 3-36] pH에 따른 살균력 평가사진(유효염소 50mg/L 기준).

라. 대상품목의 함침수에 대한 수질변화

본 과제는 신선편의식품의 살균소독에 적용하기 위한 전해소독장치 개발이 그 주요 목표라 할 수 있다. 따라서 앞 절에서 개발되어진 전해소독장치에서 생산된 살균소독수가 실제 생산현장에서 적용되었을 때 생성되는 문제를 미리 분석하고 대처방안을 모색하는 것이 필요하다. 이 절에서는 현장에 적용 시 발생하는 수질적인 문제점을 파악하고자 시험을 수행하였다. 물론 개발 장치를 이용하여 대상원물의 살균소독력 및 잔류농약제거 특성, 살균소독수가 원물에 미치는 영향, 원물의 신선도 유지를 통한 유통기간의 연장 등이 가장 중요한 평가항목이 될 것이나 이는 본 연구의 협동연구기관에서 자세히 수행하였고 그 결과는 후술하였다. 본 절에서는 장치적인 변수에 대처하고자 대상원물의 세척수행 이후 세척수의 수질변화를 관찰하고, 그 용액이 살균소독수에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 시험은 본 과제에서 선정한 대상원물인 사과, 단감, 포도, 딸기를 대상으로 하여 증류수와 앞 절에서 무격막 전해방식을 이용한 차아염소산나트륨 발생장치에서 제조된 유효염소 농도 100 mg/L의 살균소독수에 함침시켜 그 수질변화를 관찰하였다. 함침은 대상원물 무게의 10배로 함침수량을 조절하였고, 원물은 포장된 과일을 구입하여 흐르는 수도수로 1회 세척한 후 통과일 형태와 절단과일 형태로 각각 시험을 수행하였다. 함침조에는 수조관용 공기노즐을 설치하여 일정한 공기버블링을 수행하였다. 함침 후 시료를 5분, 1시간, 20시간 후의 함침수를 샘플링하여 분석을 수행하였다. 이러한 시료채취 시간은 박종숙의 학위논문과 실제 현장에서 사용되는 조건을 근거로 하여 5분은 과일류를 1회 살균할 경우, 1시간은 한 번 제조된 살균소독수를 교체하는 주기로, 20시간은 함침액에서 최대 발생될 수 있는 수질변화를 관찰하기 위해 샘플링 조건을 잡았다. 이 때 20시간의 함침 시에는 중간에 한 번 원물을 새것으로 교체하였다. 수질의 분석은 pH, TDS, ORP, TOC(Total Organic Carbon; 총유기탄소), 이온성 물질, THMs(Trihalomethane)을 각각 분석하였다. pH는 TOADKK사의 pH meter(HM-21P)를, ORP는 Thermo Electron Co.의 ORION 4STAR로, TDS와 Ion Conductivity는 HACH의 Sension5를 이용하여 측정하였다. TOC는 SHIMADZU사의 TOC Analyzer(TOC-V_{CPH})로, 이온성물질은 DIONEX 사의 Ion Chromatography(ICS-1,000)를, THM은 AGILENT사의 Gas Chromatography(GC 7890A)의 ECD(Electron Capture Detector) 검출기를 이용하여 측정하였다. THMs의 경우는 20시간 함침한 용액을 3% NaCl로 제조하여 전기분해를 수행한 것과, 사전에 제조된 살균소독수에 함침한 용액을 분석 비교하였다.

아래의 <표. 3-4>에 분석결과를 나타내었다. 5분 함침 후의 용액변화는 과일류를 1회 세척될 때에 용출되는 성분에 의한 것이다. 우선 증류수에 함침한 통과일의 경우에는 딸기를 제외한 제품군에서 큰 차이를 보이지 않았다. 원수에 비해 다소 증가한 분석데이터의 경우는 과일류의 유효성분이 용출된 것이 아니라 표면에 부착된 이물질에 의해 발생된 것으로 판단된다. 살균소독수에 함침한 용액의 경우 pH와 TDS의 증가는 생산된 살균소독수의 성분에 의한 것이며, TOC의 증가는 과일류 표면에 부착되어 있는 유기성 이물질들이 일부 분해 및 탈착으로

생성된 것이라 판단된다. 딸기의 경우 5분 함침 동안 pH가 떨어지고 TOC가 증가하는 경향을 보여 5분간 함침하는 동안 원물의 유효성분이 용출되는 것으로 판단된다. 이는 딸기 표면이 약한 과일의 특성에 기인한 것으로 원물의 품질을 유지하기 위해서는 에어버블의 량, 함침시간 등의 조절이나 세척방법에 있어서 침지식이 아닌 분사식의 도입 등의 방법이 강구되어야 할 것이다. 절단과일의 경우 모든 과일에서는 딸기에서와 동일한 결과를 나타내어 절단면에서 과일의 유효성분이 용출되는 것으로 판단된다. 특히 살균소독수에 함침한 것에서 포도를 제외하고는 유효염소량이 크게 감소되는 것을 나타내었다. 따라서 절단과일의 경우에는 침지식 세척 방법보다는 분사식 침지방법이 합당할 것으로 보여 진다. 분사식 방법의 경우 비록 과일류의 표면을 전체적으로 살균소독수의 접촉이 어려울 수 있으나 시험결과에서 보듯이 pH의 영역이 산성을 취하고 있으므로 살균소독력은 우수하게 나타날 수 있을 것이라 판단된다.

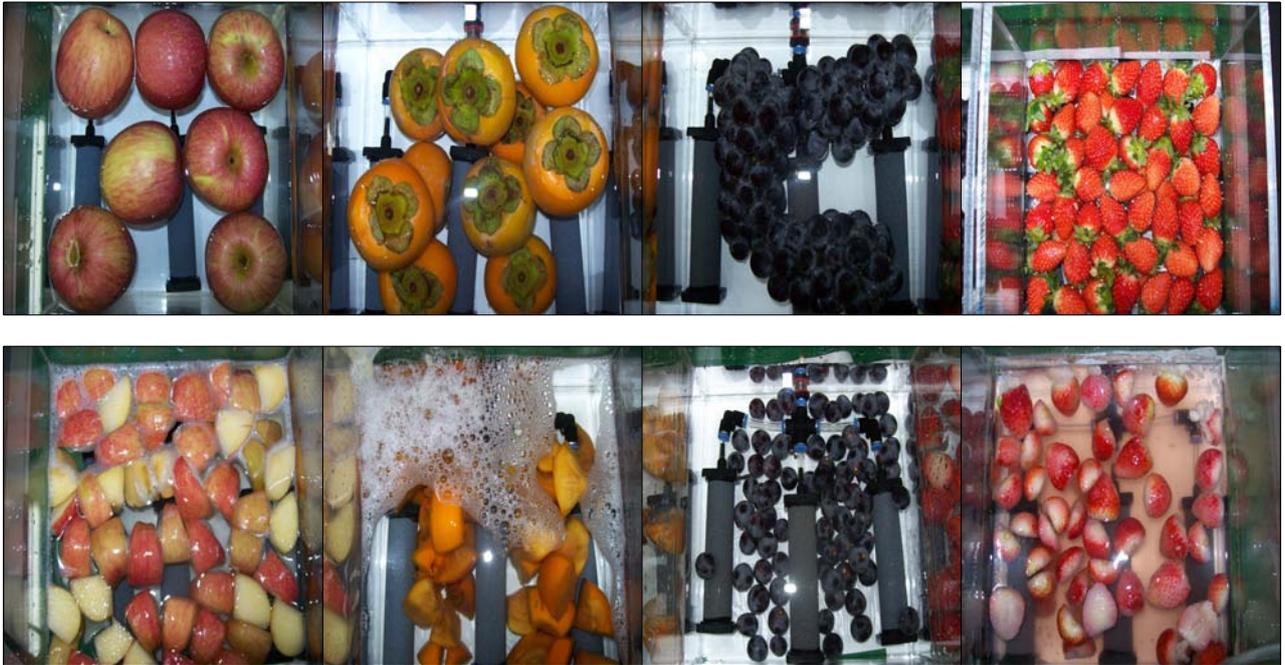
5분 함침의 경우 측정된 수질로 과일의 품질을 예측할 수 있다면 1시간 함침의 수질분석 결과는 살균소독수의 유효성을 평가할 수 있는 데이터라 할 수 있다. 절단과일의 경우에는 앞에서 언급하였듯이 살균소독수를 1회성으로 사용하여야 할 것으로 보인다. 포도의 경우에는 다른 과일에 비해 큰 변화가 없는 것은 엄밀히 포도는 절단이라기보다는 송이를 채하고 포도알의 함침으로 통과일과 상대적으로 변화가 적은 것이다. 통과일의 경우 1시간 함침액의 수질에서 주목할 점은 유효염소량의 감소이다. 초기의 살균소독수 농도에 비해 1시간 함침액은 약 10%의 유효염소 감소를 보였으며 이는 현장에서 1차 세척 등의 과정을 통해 수분이 추가된다면 더욱 큰 감소를 보일 것으로 예상된다. 이에 HACCP의 적용과 제품의 안전한 생산을 위해서는 잔류염소의 모니터링을 통해 항상 일정한 살균소독수의 농도유지 기술이 필요하다고 할 수 있다. 딸기의 경우에는 앞에서 언급하였듯이 살균세척 방법이나 방식을 달리 모색하여야 할 것으로 보인다. 유효염소량을 제외한 다른 특성에 있어서는 딸기를 제외한 다른 과일의 경우 초기 5분 담지 시와 큰 차이를 나타내지는 않았다. 20시간 함침액과 비교하였을 때에도 큰 변화는 나타내지 않았다. 단, 단감과 포도의 경우 TOC가 유효하게 증가한 것으로 나타나 이에 대한 살균소독수의 영향이 고려되어야 할 것이다. 이러한 TOC의 증가는 아래의 <표. 3-6>에서 20시간 후 용액을 전기분해 하였을 때 THMs의 발생의 요인으로 작용한 것으로 판단되어 진다.

<표. 3-5>는 20시간 함침 용액에 대하여 IC를 통해 이온성분을 분석한 결과이다. 여기서 딸기는 전술하였던 이유로 논의를 제외한다. 측정 이온 중 Li, Ni, NO₂, PO₄, SO₄는 관찰되지 않았다. 전체적으로 살균세척수의 나트륨이온(Na⁺)과 염소이온(Cl⁻)이 높은 농도로 측정된 것은 살균소독수를 소금을 전기분해하여 생성된 것이므로 살균소독수 내에 포함된 소금성분이라 할 수 있다. 이러한 소금의 함량은 극히 미량이고, 갈변억제를 위해 소금처리 방법에 대해 보고되고 있어 처리공정에 큰 문제는 없을 것으로 본다. 증류수에 함침한 용액에서의 용출성분이 살균소독수에 함침한 용액에 비해 높게 나타난 것은 살균소독수에서 나트륨과 염소이온의 피크가 높아 상대적으로 다른 성분의 피크가 Shift되어 나타난 현상으로 실제 용출된 농도는 크게 틀리지 않을 것으로 본다. 특이한 사항은 과일 함침액에서 암모니아(NH₄⁺) 이온이 발생되

는 것으로 나타났는데 살균소독수에서는 그 성분이 사라졌다는 것을 확인할 수 있다. 이는 살균소독제인 차아염소산이 암모니아를 분해하여 결합잔류염소인 클로라민을 형성하기 때문으로 판단된다. 클로라민 역시 살균소독력을 가지고 있으나 차아염소산에 비해 350배 정도 살균력이 떨어지지만([그림. 3-19] 참조) 소독부산물의 발생이 적다는 장점을 가지고 있는 소독제이다. 분석결과 과일에서 용출되는 성분은 칼륨이 가장 많이 포함되어 있으며, 그 외에 전기분해 반응 시에 음극의 스케일을 유발시키는 칼슘과 마그네슘도 일부 용출되는 것으로 나타났다.

<표. 3-6>은 증류수에 20시간 함침한 용액을 염화나트륨을 첨가하여 3% 수용액으로 제조하고 이것을 전기분해한 것과 살균소독수에 20시간 함침시킨 용액에 대한 GC-ECD 분석을 통해 THMs 발생량에 대하여 분석한 결과이다. 제조된 살균소독수에서는 THM의 생성이 없는 것으로 나타났으나 함침액을 전해분해 하였을 경우 일부의 THMs가 발생하는 것으로 나타났다. 특히 절단과일의 경우 사과나 단감의 경우 ppm단위의 Chloroform이 생성되는 것으로 나타났으며, 포도의 경우에는 브롬을 함유한 THMs 성분이 검출되는 것으로 나타났다. 통과일 함침액에서도 브롬을 함유한 THMs이 발생하는 것으로 나타났는데 이는 과일에서 브롬이 용출된다는 것과 전술하였듯이 TOC의 증가도 한 요인으로 작용했을 것으로 판단된다. 보다 자세한 THMs 발생에 대한 평가는 협동기관에서 수행한 결과를 후술하였다.

일반적으로 전기분해방식을 이용한 차아염소산나트륨 발생장치는 살균소독수 전량을 전기분해하는 직접전해방식과 본 과제와 동일한 형태로 고농도의 차아염소산나트륨을 생성하여 희석 주입하는 간접전해방식으로 나뉠 수 있다. 직접전기분해방식의 도입을 고려한 때 우선 침지식의 도입에 있어 함침용액의 유효염소의 감소를 해결하기가 쉽지가 못하다. 이를 해결하기 위해서는 침전조의 세척수를 대상작물의 세척 때마다 교환을 하여 주어야 함으로 용수의 사용량이 너무 과다하게 사용되고, 고농도의 유효염소 성분을 가진 폐수가 다량 발생된다는 문제점을 가지고 있다. 또한 대체 방법으로 세척조의 세척수를 주기적으로 전해장치로 순환시켜 농도를 유지하는 방법이 있으나 이 역시 전술하였듯이 스케일 유발물질의 증가로 인한 전극수명의 단축과 THM이 발생될 염려로 적용이 어렵다. 분사식으로 직접전해방식을 사용할 경우에는 전체 용수를 전해조로 보내 반응하여야 함으로 설비용량이 대용량화 하거나 저장조의 규모가 대형화 되어야 하는 문제점을 내포한다. 따라서 본 기술개발로 선정된 간접전해방식이 적절한 선정이었다고 판단된다.



[그림. 3-37] 대상품목의 함침수에 대한 수질변화 시험사진

<표. 3-4> 대상품목의 함침수에 대한 수질변화

(a) 증류수에 5분 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	7.55	7.44	7.28	7.04	4.81	6.35	6.24	4.55
TDS(mg/L)	19.6	14.1	18.0	19.4	25.3	18.3	5.1	31.5
ORP(mV)	118.1	127.9	118.7	146.3	327.7	256.9	261.4	306.6
TOC(mg/L)	2.81	0.18	3.27	14.69	395.0	226.3	17.47	196.5

(b) 살균소독수에 5분 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	8.09	7.88	7.89	7.91	7.87	7.95	7.94	6.85
TDS(mg/L)	410	408	413	410	254	415	328	364
ORP(mV)	764.3	775.7	781.8	771.4	752.1	710.9	742.7	794.1
TOC(mg/L)	38.76	25.71	8.80	14.61	419.9	320.7	21.03	221.0
[Cl ₂](mg/L)	82	91	95	96	74	55	96	47

(c) 증류수에 1시간 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	7.31	7.24	7.17	6.13	4.56	6.60	5.94	4.44
TDS(mg/L)	19.7	14.9	18.1	24.3	41.0	34.8	6.9	53.2
ORP(mV)	111.6	151.4	150.4	239.4	372.2	252.1	296.3	303.7
TOC(mg/L)		1.91	4.04	42.62	873.3	475.1	29.59	384.3

(d) 살균소독수에 1시간 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	7.58	7.53	7.52	7.43	7.26	7.55	7.59	4.89
TDS(mg/L)	410	407	412	412	241	224	248	301
ORP(mV)	801.1	765.8	792.1	793.7	805.9	665.8	790.7	712.5
TOC(mg/L)	48.97	30.02	13.50	36.51	952.6	36.00	42.06	635.9
[Cl ₂](mg/L)	86	82	84	88	33	26	101	18

(e) 증류수에 20시간 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	6.84	6.92	6.94	4.45	4.49	6.53	4.33	4.07
TDS(mg/L)	22.0	18.1	21.9	206	107.9	114.1	22.2	214
ORP(mV)	111.6	151.4	150.4	239.4	330.5	218.5	298.3	292.0
TOC(mg/L)	0.37	20.87	16.35	1,240	1,765	1,471	163.2	1,465

(f) 살균소독수에 20시간 함침한 세척수

	통과일				절단과일			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
pH	7.52	7.51	7.48	4.79	5.16	7.12	7.61	4.51
TDS(mg/L)	312	302	311	381	286	407	337	540
ORP(mV)	837.3	836.3	832.0	455.4	440.5	319.6	794.0	413.6
TOC(mg/L)		47.86	55.57	454.1				1,422
[Cl ₂](mg/L)	69	57	50	16	20	14	57	13

<표. 3-5> 대상품목의 함침수에 대한 IC 분석결과

	통과일								절단과일							
	증류수				살균세척수				증류수				살균세척수			
	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기
Na	2.31	1.86	2.06	2.00	19.72	16.97	17.04	16.54	1.74	1.78	1.19	2.15	13.09	13.65	14.10	12.43
NH ₄	0.52	0.79	0.87	3.10	N.D	N.D	N.D	0.73	0.69	0.56	0.66	3.84	0.38	N.D	N.D	1.14
K	5.09	6.63	6.17	232.8	1.36	1.36	0.09	13.54	132.7	131.6	18.91	214.9	6.47	8.50	2.85	23.30
Mg	1.53	1.10	1.30	9.18	0.08	0.20	0.03	0.55	2.49	1.99	0.62	12.46	0.20	0.26	0.20	1.06
Ca	6.78	0.09	6.10	17.87	0.41	0.51	0.12	1.60	4.30	2.32	3.09	17.42	0.40	0.44	0.34	1.10
F	0.02	0.05	N.D	0.61	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.50	0.06	0.73	3.92	3.92	N.D	4.10
Cl	3.85	2.57	2.50	5.05	24.93	32.91	28.07	29.09	2.03	5.26	1.08	4.55	18.20	19.60	19.28	19.49

<표. 3-6> 대상품목의 함침수에 대한 THM 분석결과

	통과일								절단과일					
	함침액 전기분해			살균소독수					함침액 전기분해				살균소독수	
	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기	사과	단감	포도	딸기	포도	딸기	
Chloroform	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	13,613	5,228	N.D	N.D	N.D	N.D	
Trichloroacetonitrile	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Dichlobromomethane	19.52	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Dichloroacetonitrile	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Dibromochloromethane	0.23	0.35	0.08	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	378.7	N.D	N.D	N.D	
Bromoform	0.66	1.54	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	961.4	N.D	N.D	N.D	
Dibromoacetonitrile	0.53	0.56	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	284.6	N.D	N.D	N.D	

2. 마이크로버블 발생장치 개발

본 기술개발에 있어 주 살균소독제인 차아염소산나트륨수의 소독살균력을 높이기 위해 결합된 기술이 마이크로버블이다. 마이크로버블은 직경 $50\mu\text{m}$ 이하의 초미세 기포로 물과 함께 공기를 주입하여 혼합하고 이를 좁은 관로를 통해 유속을 증가시켜 이를 통해 원심력과 구심력이 발생되어 순간적으로 미세기포가 발생하는 원리를 이용한 것이다. 이러한 마이크로 기포는 생성 소멸과정에서 초고온 및 초고압 상태를 순간적으로 유도함으로써 세정효과를 발생시키고, 음이온으로 대전되어 있어 대부분 양이온으로 대전되어 있는 오염물질들을 부상처리 할 수 있으며, 버블을 수축시키는 표면장력과 원상태를 회복하려는 공기의 힘에 의해 미세진동과가 발생되어 처리대상물질의 세포활성을 증가시켜 준다. 또한 버블이 표면장력에 의해 수축하게 되는데 이때 버블의 내부에 고온고압이 형성되고 이 버블이 파열되었을 때 자유라디칼을 형성하게 되어 세균 및 바이러스 등의 살균력을 발휘할 수 있다고 보고되고 있다. 이러한 결과는 한국원적외선 응용평가연구원에서 실시한 시험결과 일반 수질에서 대장균, 녹농균, 살모넬라균, 비브리오균이 99.9% 살균된 것으로 보고하고 있다.

마이크로버블은 수중에서 극히 느린 상승속도를 가지고 매우 뛰어난 기체 용해능력을 갖기 때문에 수중에서 축소되어 소멸되게 된다. 즉 마이크로버블은 발생과정에서 부압형성으로 버블 내부의 압력에 영향을 준다. 이에 의해 버블은 외부에서 정의 압력을 받아 수축하기 시작하고 그 내부압력을 높게 함으로써 내외 압력차를 해소시키려 한다. 여기서 특별한 원동력이나 수축에 의해 압력차가 해소되더라도 내부기체가 분출되려는 영향으로 결국은 소멸하게 된다. 이러한 수축 속도론은 다음의 3단계로 이야기되어진다. 첫째로 직경이 수십 μm 전후의 버블이 상승에 따르는 압력저하에 의해 팽창보다도 버블 자신에 의한 수축력이 더욱 크게 작용하여 수축이 일어난다. 이러한 팽창과 수축의 경계 버블 직경이 약 $65\mu\text{m}$ 이다. 둘째는 마이크로버블의 직경이 $40\mu\text{m}$ 보다 작아지면 수축 속도가 약 $1.3\mu\text{m/s}$ 의 일정한 속도로 수축하여 약 $8\mu\text{m}$ 까지 수축된다. 셋째로 이 $8\mu\text{m}$ 이하에서 수축 속도가 급증하여 버블은 마이크로나노 버블로 변화되고 소멸되게 된다. 이러한 수축운동은 (1) 곧바로 상승하면서 수축하고 소멸한다, (2) 수축과정에서 수평방향으로 요동을 동반하면서 수축 소멸한다, (3) 수축의 후기과정에서 회전하면서 수축 소멸한다의 3가지 패턴을 가진다. (2)와 (3)의 패턴은 기액계면에서 불균일성의 형성으로 인해 발생하는 버블 내부의 약한 부분에서 기체가 분출하는 것과 관계하여 일어나는 현상으로 보고되고 있다.

이러한 마이크로버블은 주로 피부미용이나 아토피 등의 피부질환 예방을 위한 목욕기용으로 주로 이용되고 있으며, 최근에는 폐수처리공정에서 부상처리, 산소수제조를 통한 음용수제조나 농산품재배, 액상반응을 통한 나노물질의 제조 등에 다양하게 활용되고 있다. 신선편의식품의 세정수로의 활용은 물속의 활성을 증대함으로 세척효율을 높여주며, 살균효과, 대상원료의 활성증가, 현장 작업자들의 작업환경개선을 통한 생산성향상 등의 효과를 기대할 수 있을 것이다. 이선아 등의 연구에 의하면 상추에 대한 마이크로버블 단독 세척처리를 통해 미생물 처리

효과를 확인하였고 잔류농약제거에도 대조군에 비해 2~3배 높은 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서는 앞 장에서 개발된 전해 살균수 제조기술과 접목하여 대상 작물에서 굴곡부위, 흠이나 흠집 등에 물의 침투가 용이하지 못한 부분에 있어 침투력과 접촉성을 증가시켜 그 살균력을 배가시키는 방향으로 연구를 진행하였다. [그림. 3-38]에 마이크로버블 효과에 대해 설명하였다.

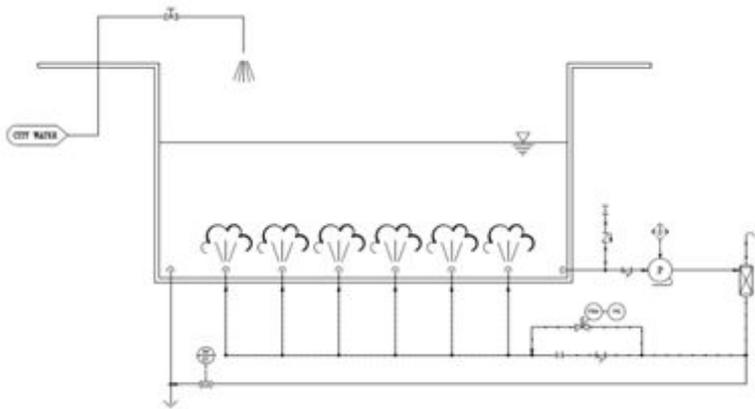
- 마이크로 버블에 의한 농식품 세척의 효과
- 초미세기포로 농산품의 내부에 증착된 농약잔류물 및 미세먼지, 해충알 등의 제거.
- 버블자체가 음전하로 대전되어 있어 양전하인 미세불순물을 부상처리하는 효과.
- 버블의 파열되면서 초고압/고온, 초음파발생의 효과로 세균에 대한 살균 효과발휘.
- 음이온수 생성, 산소증가, 수분증가 등의 효과로 인한 농산품의 신선도 극대화.
- 레나드 효과(Lenard Effect)를 통한 작업환경개선 및 생산성 향상

[그림. 3-38] 마이크로버블의 효과.

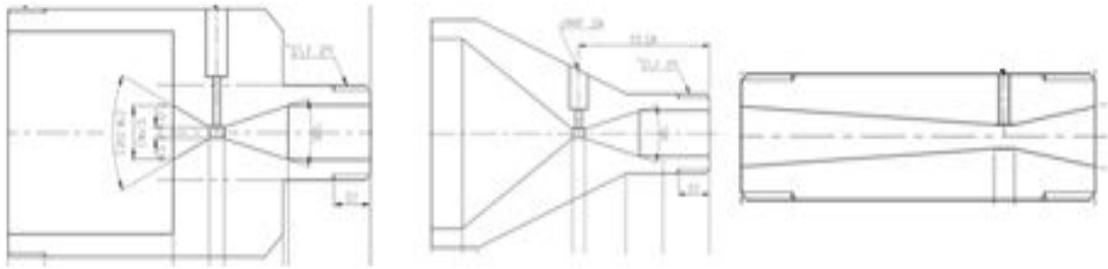
가. 마이크로버블 생성장치의 구성

마이크로버블의 발생원리는 펌프내부로 공기흡입 밸브를 통해 공기가 유입되고 흡입관을 통해 물이 동시에 흡입된다. 펌프내부로 각각 흡입된 물과 공기는 높은 압력으로 혼합되면서 헨리법칙에 따라 물속에 공기가 녹아 들어간다. 기체-액체 혼합 상태의 가압수는 노즐을 통해서 대기압 상태로 배출되면서 압력 급강하 현상이 발생하고 이때 미세기포가 발생되게 된다. 기포의 크기를 조절하는 현실적으로 가장 용이한 방법은 노즐로 유입되는 압력을 조절, 노즐의 구성, 공기주입량의 조절에 의한 방법이 가장 일반적이다. 기포의 크기는 압력에 따라 달라지는데 일반적으로 높은 압력에서 발생할수록 기포의 크기가 작아지나 일정압력(3.5 atm) 이상에서는 크게 변하지 않는다고 보고되고 있다. 마이크로버블 발생장치는 크게 저장조 순환방식, 직결형 연속생산 방식, 소형탱크 사용방식으로 나뉠 수 있다. 신선편의식품의 살균세척에 마이크로버블을 접목하여 최대의 효과를 보기위해 침지식 세정공정에 적용가능한 저장조 순환방식을 채택하였다. 장치의 구성은 아래 [그림. 3-39]와 같이 구성되었다. 침지식 세척조의 세척수를 펌프에 의해 순환하고 이때 펌프 전단에서 일부의 공기를 유입하여 주었으며 공기와 물이 혼합되어 펌프에 의해 노즐을 통과하여 마이크로버블이 생성되게 하였다. 이때 공기주입량이 너무 과다할 경우에는 펌프에서 자동으로 제거될 수 있도록 설계하였다.

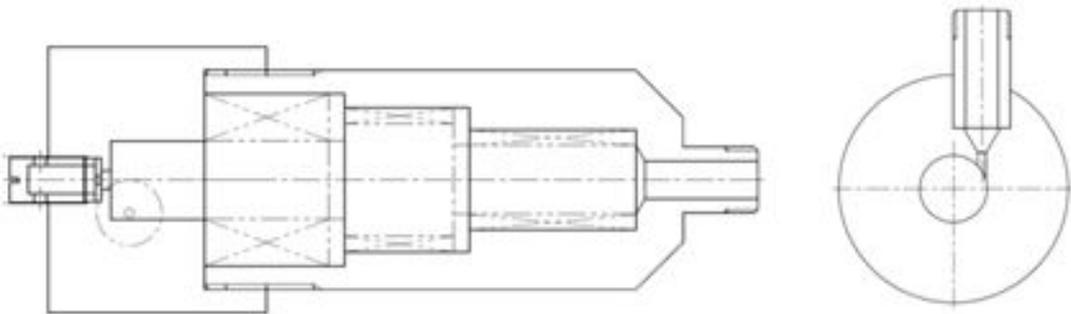
마이크로버블의 발생에 있어서 가장 중요한 역할을 수행하는 것이 노즐이다. 본 연구에서는 다양한 노즐을 제조하여 평가를 진행하였는데 그 대표적인 노즐의 형태를 [그림. 3-40]에 나타내었다. 노즐은 크게 벤츄리 형태와 사이클론 형태, 오리피스 형태로 제조하였다. 벤츄리는 유입관을 좁혀 발생하는 압력차를 이용하고 이때 외부에 공기흡입관을 설치하면 공기가 유입되어 벤츄리 출구에서 공기와 혼합된 물이 분출되게 된다. 그리고 이 용액이 아주 가는 메쉬로 된 필터를 지나면서 분쇄되어 마이크로버블이 발생되게 된다. 사이클론은 유입구의 구경이 작게 되어있어 공기와 혼합된 물이 노즐에 주입되면 나선형으로 노즐을 회전하게 되고 이때 용액이 서로 부딪치고 쪼개어져 버블을 형성하게 된다. 오리피스의 경우에는 원통형 노즐 내부에 매우 작은 크기의 구멍을 가진 격막을 설치하고 그 후 가는 메쉬의 필터를 설치하여 공기와 혼합된 물이 이 구멍을 통과하면서 압력차를 발생시키고 메쉬를 통과하면서 공기가 쪼개져 미세기포화 되는 것이다. 그 외에 영구자석의 추가, 교차회전방식 등의 여러 가지 노즐의 형태를 시험하였으나 큰 효과는 없었다.



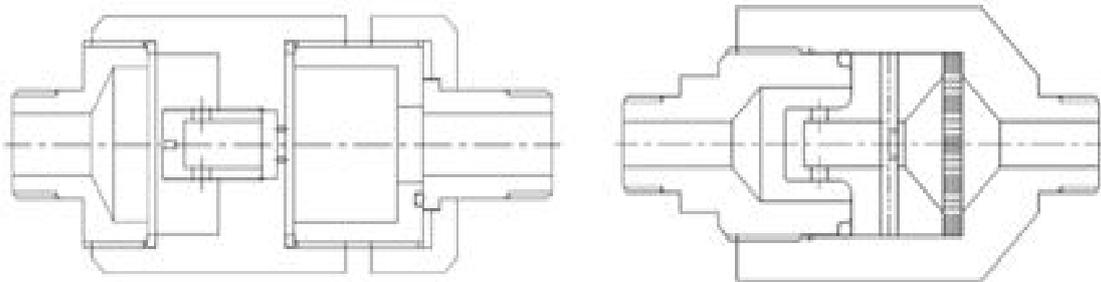
[그림. 3-39] 마이크로버블장치 구성도.



(a) Venturi Type



(b) Cyclone Type



(c) Orifice Type

[그림. 3-40] 마이크로버블 발생용 노즐 구성도.

나. 마이크로버블 특성분석

마이크로버블은 1995년에 일본에서 저수지의 수질정화, 수산양식장 분야의 수질정화의 목적으로 개발되어, 현재 건강, 의료, 식량, 바이오, 환경, 에너지 등의 분야에 착실히 발전을 이루어가는 최신 기술로 일본에서 개발을 주도하고 있다. 이러한 마이크로버블 기술을 이용한 농식품의 세척, 살균시스템의 적용에 있어서는 일본에서도 아직까지 초기 기술개발단계라 할 수 있다. 국내에는 마이크로버블 기술이 4~5년 전에 도입되어 아직까지는 초보단계로 미용 및 피부질환 개선을 위한 건강 의료용이나 오염물 부상처리를 위한 수질정화용으로 활용되고 있는 수준이지만 별도의 화학약품을 쓰지 않고 장치의 구성이 간단하며 우수한 물리화학적 특징으로 그 연구개발이 점차 증가하고 있는 추세이다.

마이크로버블에 있어서 가장 중요한 특성은 버블의 크기에 있다. 일반적인 마이크로버블은 기포의 직경이 50 μm 이하의 기포로 일반 기포와는 다른 특징을 가진다. 특히 어떤 조건에서 마이크로버블에 자극을 주면 100 nm 이하 크기의 상태로 장기간 안정하게 존재한다고 보고되고 있다. 각 공정에 맞는 최적의 입경에 대한 명확한 자료가 제시된 것은 없으나 일반적으로 버블의 크기가 작을수록 마이크로버블의 물리화학적 효과가 큰 것으로 생각되어지고 있다. 최근에는 이러한 마이크로버블의 크기가 수~10 μm 정도로 작아지고 분포가 일정한 제조설비가 제시되고 있다. 그러나 이러한 버블의 크기를 측정하는 방법은 버블의 소멸 및 결합성, 유동성 등으로 인해 측정기와 측정방법 및 측정위치에 따라 그 특성값을 달리하여 측정이 매우 어렵다. 또한 아직까지 규격화나 표준화가 이루어지지 않고, 버블용 크기분석 장치가 별도로 개발되어 있지 않아 각 업체 등에서 제시하는 수치에 신뢰를 떨어뜨리고 있다.

이러한 버블의 크기와 함께 중요한 특성이라 할 수 있는 것은 버블의 분포에 있다. 물 속에 녹아 있거나 주입되는 공기의 양이 주요한 요인이라 할 수 있으며 분포가 높을수록 마이크로버블의 효율은 증가함은 당연한 것이다. 특히 농식품분야에 적용되기 위해서는 버블의 크기와 함께 버블의 분포는 대상원물의 접촉횟수를 증가시키고, 원물에 일반 물의 침투가 어려운 부분의 처리효율을 증가시키는데 중요한 역할을 수행한다. 그 외의 부가적인 특성은 물속의 용존산소량의 증가와 레나드효과의 발생이라 할 수 있다. 이에 본 절에서는 개발된 마이크로버블에 대한 특성평가의 방법을 조사하고 이를 이용한 특성평가를 통해 마이크로버블 장치에 대한 검증을 수행하고자 하였다.

(1) 마이크로버블의 크기 및 분포

현재까지 조사된 바에 따르면 버블의 크기를 측정하는 방법은 크게 2가지 방법으로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 입자와 광원의 상호반응 중에 한 결과인 레이저광의 회절패턴을 이용하는 것이다. 단일구형입자에 대한 회절패턴은 전형적인 고리의 구조를 나타낸다. 아래의 [그림. 3-41]에서 가장 중심으로부터 첫 번째 고리까지의 거리인 r_0 은 입자의 크기에 따라 결정된다. 이 회절광의 강도분산그래프의 인식은 다원소광검출기에 의하여 실행된다. 1개 이상의 입자집단의 측정 시에 나타나는 동시다발적으로 생성되는 각각의 회절패턴은 입자의 이동에 따라 중첩되어 나타나는 각각 입자의 회절 패턴들 간의 분배(Time Resolution)에 의하여 결론지어진다. 이 방법에 의하면 0.1~8,000 μm 범위의 입도분석이 가능하다고 보고된다. 이 방법을 이용하여 버블의 크기를 측정하기 위해서는 발생된 버블을 별도의 주입장치를 이용하여 레이저광원이 있는 측정 장치 내부로 통과시켜 주어야 한다. 이 장치는 버블의 분포측정이 가능하다는 장점이 있으나, 버블의 특성상 발생 즉시 측정하여야 함에도 불구하고 측정 장치로 내부로 주입시켜 주어야 함으로 그 동안 버블이 소멸 또는 결합 등의 유체적 성질로 입도가 바뀌게 되는 문제점이 있어 정확한 크기분석에 어려움이 있다.

두 번째 방법은 가장 단순한 입도크기의 분석방법으로 전자현미경을 이용하여 영상을 측정하고 이를 입도분석 프로그램을 통해 크기를 분석하는 방법이다. 영상분석법은 계수통계의 방법이며, 최소 필요 입자 수는 분포의 최대오차의 관점에서 $N_{\min} > 1/E^2_{\max}$ 으로 요약된다. 이 의미는 계수통계의 방법에서는 1%의 최대표준편차를 실행하기 위해서는 적어도 10,000개 이상의 입자의 측정이 필요하다. 그러나 관련규정인 ISO 14488(2003)에 따르면 최소 입자수의 결정은 그 시료가 가지고 있는 입도의 분포에 따라 결정되며 일반적으로 무게/부피기준 분포에서 표준편차를 1% 미만으로 하기 위해서는 약 1,000,000개 이상의 입자의 측정이 필요하다고 제시한다. 이를 이용한 입도분석은 1~20,000 μm 범위의 측정을 권장하고 있다. 이 방법에 의한 측정은 발생 즉시 시료측정이 가능하지만 버블의 유동성 및 유체적 성질에 의해 정확한 초점을 맞추기가 어렵고, 이에 따라 영상의 번짐과 늘어짐 현상이 발생하는 문제점이 있어 주의하여 측정을 진행하여야 한다.

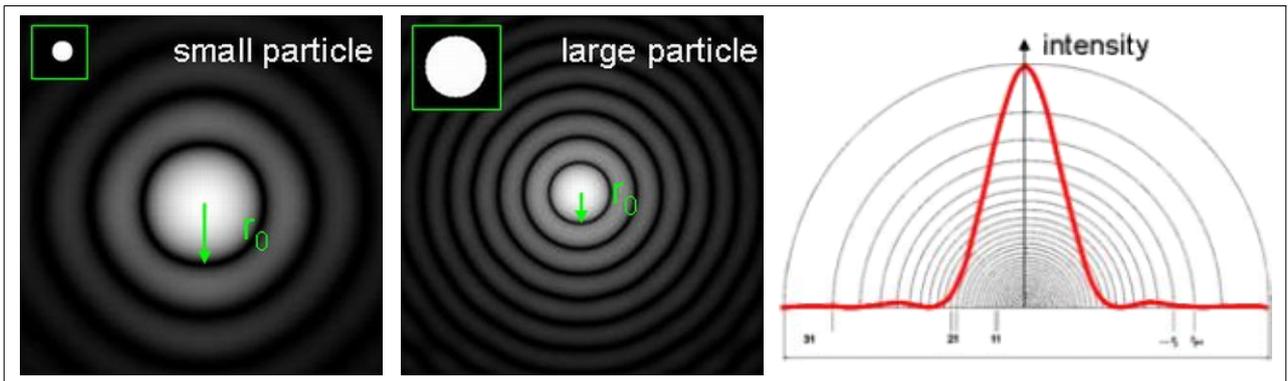
그러나 마이크로버블 개발에서 노즐의 종류, 장치 구성 및 펌프, 공기주입방식에 따라 다양한 조합이 이루어지고, 이를 즉각적으로 효과를 검토하여야 하였으므로 버블의 크기 및 분포에 대한 간접적 확인 방법을 아래 [그림. 3-42]와 같이 구성하여 측정하였다. 이 방법은 우선 버블의 크기가 작은 기포일수록 낮은 상승속도를 보인다는 것에 착안하여 일정한 높이의 유리셀에서 버블용액을 채우고 버블이 사라지는데 소요되는 시간을 측정하여 그 차이를 예측하였다. 또한 버블의 크기와 양의 종합적인 특성에 있어서는 버블이 우유빛을 띄우고 그 버블의 크기와 양에 따라 그 진하기가 틀려진다는 것을 감안하여 빛에 대한 조도의 차를 비교하여 그 특성을 평가하였다. 조도의 측정은 아래 그림과 같이 유리셀의 한쪽에 백열전구(60W)를 설치하고 다른 쪽에서 조도측정기를 설치하여 버블에 따른 조도값의 차이를 비교분석하였다. 버블유

지시간의 측정에서도 조도측정기를 이용하여 노즐이 설치되지 않았을 때의 측정된 조도값을 기준으로 하여 실제 버블가동에 따른 조도가 기준값의 90%에 도달하는 시간을 버블유지시간으로 선정하였다. 이에 대한 평가 결과를 <표. 3-7>에 나타내었다. 각 노즐의 형태에 따른 성능을 보면 '오리피스 > 벤츄리 > 사이클론'의 순으로 버블유지시간과 조도값이 우수한 값으로 나타남을 알 수 있었다. 사이클론의 경우 단독으로 사용할 경우 그 효과가 매우 낮아 육안으로도 확인 할 수 있을 정도이다. 사이클론에 오리피스를 연결한 장치에 대한 성능은 오리피스 단독과 거의 유사하게 나타나 사이클론의 효과가 크지 않는 것으로 보여 진다. 추가적으로 개선된 오리피스와 유체충돌형 노즐을 구성하여 시험을 수행하였고 그 결과 미세하지만 조금의 성능개선은 이루어진 것으로 보여 진다. 시험결과는 어느 정도의 일관성을 보이는 것으로 나타났으며, 램프의 선정 및 빛의 밝기를 일정하게 유지할 수 있도록 하고, 빛의 산란을 차단하며, 측정셀 구조의 개선을 한다면 좀 더 정밀하고 일관성 있는 데이터를 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

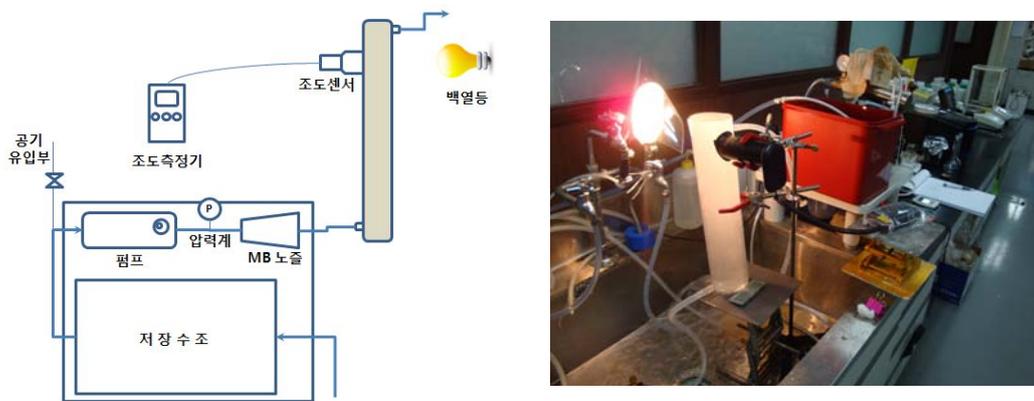
기기분석을 통한 버블의 크기와 분포의 측정은 상기한 두 가지 측정방법을 모두 이용하여 크기분석을 수행하였다. 개발된 노즐의 1차 3종류(벤츄리, 오리피스, 사이클론+오리피스)에 대하여 레이저 회절분석을 통한 버블의 크기를 Sympatec사의 HELOS Particle Size Analysis를 이용하여 측정하였다. 이때 분석장치 내부로 주입되는 마이크로버블은 분석장치의 후단에 튜빙펌프를 이용하여 유입하였다. 아래의 [그림. 3-43]에 시험 수행하는 장면을, [그림. 3-44]에는 시험분석을 수행한 결과를 나타내었다. 분석결과 벤츄리의 경우 평균입도는 50.92 μm 이고, 최고분포를 가지는 입도는 52.67 μm 이며, 가장 큰 입도는 약 200 μm 정도이며, 분포비율은 71% 정도로 나타났다. 오리피스의 경우 평균입도 45.74 μm 이고, 최고 분포를 갖는 입도는 48.85 μm 이며, 가장 큰 입도는 170 μm 정도로 나타났고, 분포비율은 70% 정도로 나타났다. 마지막으로 사이클론과 오리피스를 결합하여 시험한 경우에는 평균입도 55.89 μm 이고, 최고 분포를 갖는 입도는 73.61 μm 로, 가장 큰 입도는 600 μm 로, 분포비율은 87% 정도로 나타났다. 그림에서 나타나듯이 벤츄리와 오리피스 단독으로 사용하였을 경우에는 비슷한 분포도 곡선을 나타내고 있는데 사이클론과 오리피스를 결합하여 측정한 것에서는 분포곡선에서 200 μm 이상의 기포가 생성되는 것으로 나타났다. 이것은 사이클론에서 큰 기포가 형성되게 되고 이것이 오리피스에서 완전히 분쇄가 되지 못하기 때문에 생성된 것이라 판단된다. 성능은 '오리피스 > 벤츄리 > 사이클론+오리피스' 순으로 나타났으며 이는 간이 평가방법과 유사한 결과였다. 간이 평가방법에 의해 측정된 데이터와 비교하였을 때 버블의 상승속도 및 조도값 모두 버블의 크기에 좌우되는 것을 확인하였고 분포비율에는 크게 경향성을 나타내지는 못한 것으로 나타났다. 간이 시험평가를 전술한 방법으로 개선할 경우 간접적인 성능에 대한 평가가 충분히 가능한 것으로 판단된다.

다음으로 개선된 오리피스와 유체충돌형 방식을 인천대RIC에서 영상분석법으로 측정하였고 그 결과에 대한 성적서를 [그림. 3-45]에 나타내었다. 시험결과 개선 오리피스는 15 μm , 유체충돌형은 8 μm 로 나타났다(신뢰수준 95%, $\pm 1 \mu\text{m}$). 이는 비록 동일한 노즐을 이용한 것은

아니지만 광회절분석에 의해 측정된 수치와 크게 차이를 발생하였다. 광회절 분석에서 수치가 크게 나온 것은 전술하였듯이 마이크로버블이 발생 후 축소되는 것이 정상적이나 측정 시 별도의 라인을 통해 시험장치로 펌핑하여 투입함으로 투입라인 상에서 버블들 간의 결합이 발생되는 영향이 있을 것으로 본다. 반면 영상분석법에서는 발생장치에서 그대로 측정하므로 이러한 버블들의 결합 등의 발생이 없을 것이라 판단된다. 버블의 크기에 대한 분석은 앞으로 더욱 고민이 되어져야 할 것으로 보인다.



[그림. 3-41] 레이저 광회절에 따른 입도분석.



[그림. 3-42] 마이크로버블 간이 특성분석 시험장치.

<표. 3-7> 마이크로버블 간이 특성평가 결과

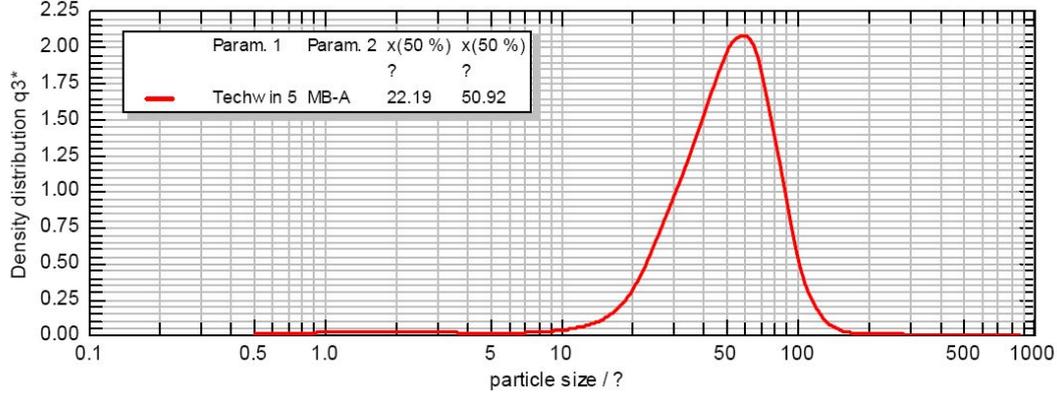
노즐의 형태	공기 주입량	압 력 (kgf/cm ²)	생성 유량 (L/min)	조 도 (Lux)	버블유지시간 (min° sec')
기준(노즐 ×)		1.2~2.0	6	860~930	
오리피스	소	5.5	4.8	18~20	7° 05'
	중	4.8	5.3	23~24	6° 54'
	대	4.5	5.2	25	6° 38'
벤츄리	소	5.2	5.4	35~36	7° 06'
	중	5.1	5.4	32~33	6° 15'
	대	4.9	5.6	38~39	6° 37'
사이클론	소	3.5	9.2	125~135	1° 26'
	중	2.5	8.3	175~190	1° 05'
	대	1.2	7.8	280~312	1° 05'
사이클론 + 오리피스	소	5.3	5.0	25~26	7° 27'
	대	4.6	5.4	27~28	6° 43'
개선 오리피스	소	4.6	5.3	15~18	7° 23'
유체충돌형	소	4.2	4.5	20~21	7° 12'



[그림. 3-43] HELOS Particle Size Analysis(Sympatec) 시험장치.

Unknowns

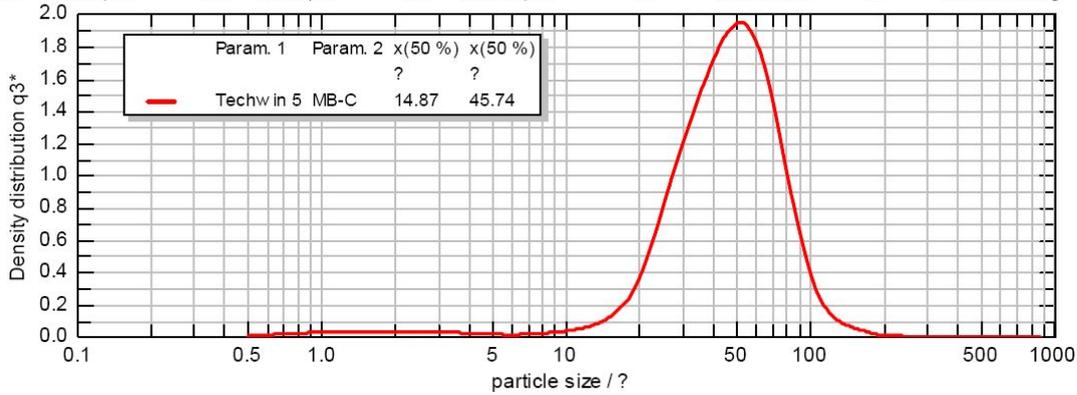
$x_{10} = 24.50 \mu\text{m}$ $x_{50} = 50.92 \mu\text{m}$ $x_{90} = 82.66 \mu\text{m}$ **SMD = 38.65 μm** **VMD = 52.67 μm**
 $x_{16} = 30.19 \mu\text{m}$ $x_{84} = 74.97 \mu\text{m}$ $x_{99} = 113.47 \mu\text{m}$ $S_V = 0.17 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = 1741.45 \text{ cm}^2/\text{g}$



(a) Venturi Type

Unknowns

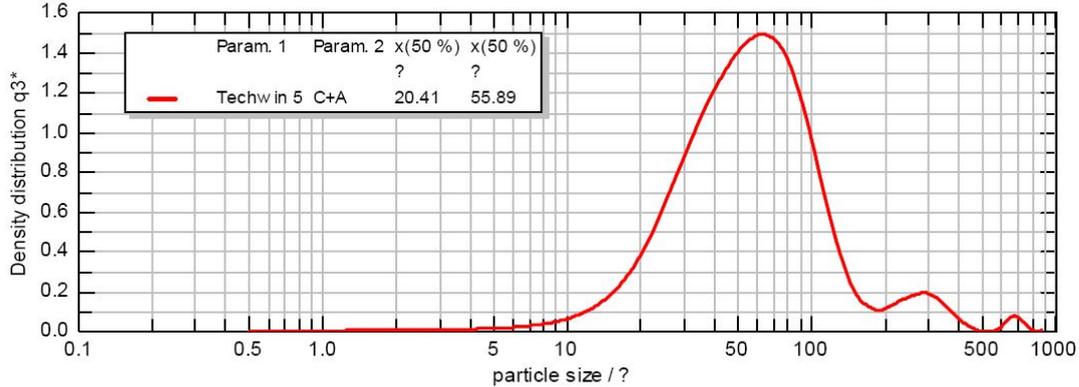
$x_{10} = 20.80 \mu\text{m}$ $x_{50} = 45.74 \mu\text{m}$ $x_{90} = 78.96 \mu\text{m}$ **SMD = 33.82 μm** **VMD = 48.85 μm**
 $x_{16} = 27.85 \mu\text{m}$ $x_{84} = 70.18 \mu\text{m}$ $x_{99} = 120.54 \mu\text{m}$ $S_V = 0.21 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = 2126.38 \text{ cm}^2/\text{g}$



(b) Orifice Type

Unknowns

$x_{10} = 24.05 \mu\text{m}$ $x_{50} = 55.89 \mu\text{m}$ $x_{90} = 128.26 \mu\text{m}$ **SMD = 43.92 μm** **VMD = 73.61 μm**
 $x_{16} = 29.12 \mu\text{m}$ $x_{84} = 100.76 \mu\text{m}$ $x_{99} = 368.47 \mu\text{m}$ $S_V = 0.14 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ $S_m = 1372.01 \text{ cm}^2/\text{g}$



(c) Cyclone Type + Orifice Type

[그림. 3-44] 레이저 광회절에 의한 마이크로버블 크기분포.

인천대 RIC

주소(주소) : 409-840 인천광역시 영수구 송도동 12-1번지 인천대기계·전자RIC TEL : 032-835-4229-1 FAX : 032-835-0790

시험성적서

접수번호 : 2010-0203
 피뢰자 : 신현수
 회사명 : 테크윈
 주소 : 충청남도 천안시 동남구 송계동 66-26번지
 접수일자 : 2010. 2. 1 시험일자 : 2010. 2. 2
 시료명 : 미분발생기 A, B Type 시료상태 : 양호

시험결과

시험항목	단위	결과치	시험방법	불확도 (신뢰수준=95%/k=2.0)
◆ 미분크기	μm	8 (A Type) 16 (B Type)	전자현미경 측정 (×150배율)	± 1 μm

참고사항 :

시료에 대한 설명
 - 마이크로버블 발생기
 - 시험시료(A, B Type)

용도 : 시험 검증용

확인	작성자 성명: 조진표 (서명)	승인자 직위: (기술책임자) 성명: 김내환 (서명)
----	---------------------	------------------------------------

* 위 내용은뢰자가 제공한 시료의 시험결과이고 모든 LOT를 대표하지 않음.

2010년 2월 5일

인천대 RIC 소장
 2 페이지 중 1페이지



TIC-QP 양식 27-03

인천대 TIC

Rev : 0



A Type



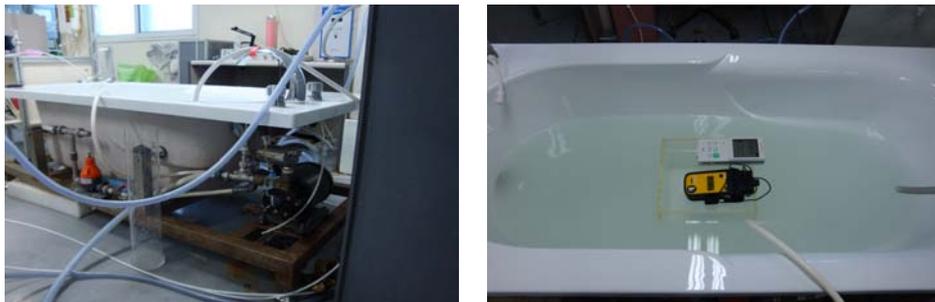
B Type

[그림. 3-45] 전자현미경에 의한 마이크로버블 크기측정 시험성적서.

(2) 기타 특성평가

상기한 시험결과를 통하여 연구개발 목표로 하였던 생산수량 5 L/min, 마이크로버블의 평균 입경 5~20 μm 를 충분히 달성할 수 있었다. 이에 일반적으로 제작되어진 오리피스형 노즐을 이용하여 수중의 용존산소량(DO)과 레나드 효과(Lenard Effect)를 검증하기 위해 수면위의 산소농도와 음이온발생량을 측정하였다. 수중의 용존산소의 증가는 앞에서 살펴보았듯이 마이크로버블의 원리에 의해 공기가 버블을 통해 분출되고 버블은 내부의 압력증가 및 기체확산에 의해 헨리의 법칙에 의해 물속으로 녹아들어가고 이로 인해 공기 중에 포함된 산소가 수중으로 녹아들어가게 되어 용존산소가 증가하게 된다. 일본에서는 마이크로버블을 이용한 산소수를 제조하여 딸기 등의 농산품 재배수로 활용된 사례가 보고되고 있는 등 용존산소의 증가는 세포의 활성을 증가시켜 주는 것으로 보고되고 있다. 이를 신선편의식품 가공에 적용된다면 제품의 질을 올려주는 긍정적인 효과를 기대할 수 있을 것이다. 레나드 효과(Lenard Effect)는 폭포수나 분수 등에서 물이 세차게 충격이 가해져 공기에 뿜어졌을 때 물분자가 순간적으로 분쇄현상을 일으키면서 공기층으로 음이온을 방출시키고 물방울 자신은 양이온으로 대전되는 현상을 말한다. 음이온은 동식물의 타고난 생체방어 기능과 자연치유력을 활발하게 하며 생체에 에너지를 활발하게 유지하는 역할을 가지고 있다. 이러한 레나드 효과를 신선편의식품의 가공공정에 적용된다면 제품의 신선도 유지뿐만 아니라 작업자들의 작업환경을 개선하는 역할을 하여 생산성 향상에 큰 도움이 될 것이라 판단된다.

아래 [그림. 3-46]에 용존산소와 레나드 효과를 확인하기 위해 욕조에 마이크로버블 장치를 장착하여 테스트한 내용을 나타내었다. 시험은 욕조에 물을 절반 정도 받고 용존산소량과 산소농도 및 음이온발생량을 각각 측정하였다. 산소농도와 음이온발생량은 수면위에 약 15cm 정도 떨어진 곳에서 측정하였다. 용존산소는 YSI In Corporated의 DO Meter(YSI 550A)를, 산소농도는 COSMOS사의 산소농도측정기(XO-326ALA)로, 음이온발생량은 INTI사의 Ion Counter (ITC-201A)를 이용하여 각각 측정하였다. 측정결과 용존산소는 가동 전 8.66 mg/L에서 30분 가동 후 13.47 mg/L로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 산소농도는 20.6%에서 변화가 없었으나 음이온은 약 70,000~130,000 ea/cc가 발생하는 것으로 측정되었다. 일반 자연 상의 폭포수에 의하면 약 10,000 ea/cc의 음이온이 발생된다고 하니 이에 약 10배 정도의 음이온을 발생시켜 레나드 효과가 충분히 발휘된다고 할 수 있다.



[그림. 3-46] 마이크로버블 장치의 레나드효과 검증 시험.

3. 연속식 살균-세척 시스템의 설계

본 장에서는 현장평가의 기초자료로 활용하고자 신선편의과일에 대한 살균-세척장치의 디자인 설계를 본 연구의 협동기관인 충북대에서 자료조사 및 현장분석을 통해 수행하였다. 물론 과일의 종류와 가공공정에 따라 살균세척에 대한 시스템의 설계의 구성과 인자들을 달리하여야 할 것이나 전체 신선편의과일 공정에 일반적이고 개괄적으로 적용가능한 시스템의 구축을 고려하여 설계하였다. 우선 연속식 살균세척시스템은 침지식과 살수식에 대하여 각각 설계를 도출하였고 살균 후 세척에 대한 조건을 선정하였다. 또한 폐수발생량을 줄이고, 물속의 잔류 유효염소를 최대한 활용하여 경제적, 환경적 기대효과를 볼 수 있도록 세척수의 재활용 시스템을 구축하였다. 본 과제의 대상품목으로 선정된 제품군에 대한 운영에 대한 유의사항을 검토하였고, 기타 살균수 및 세척수의 사용에 대한 최적설계안을 마련하고자 하였다.

가. 연속식 살균 및 세척장치

(1) 살수방식에 대한 살균-세척장치

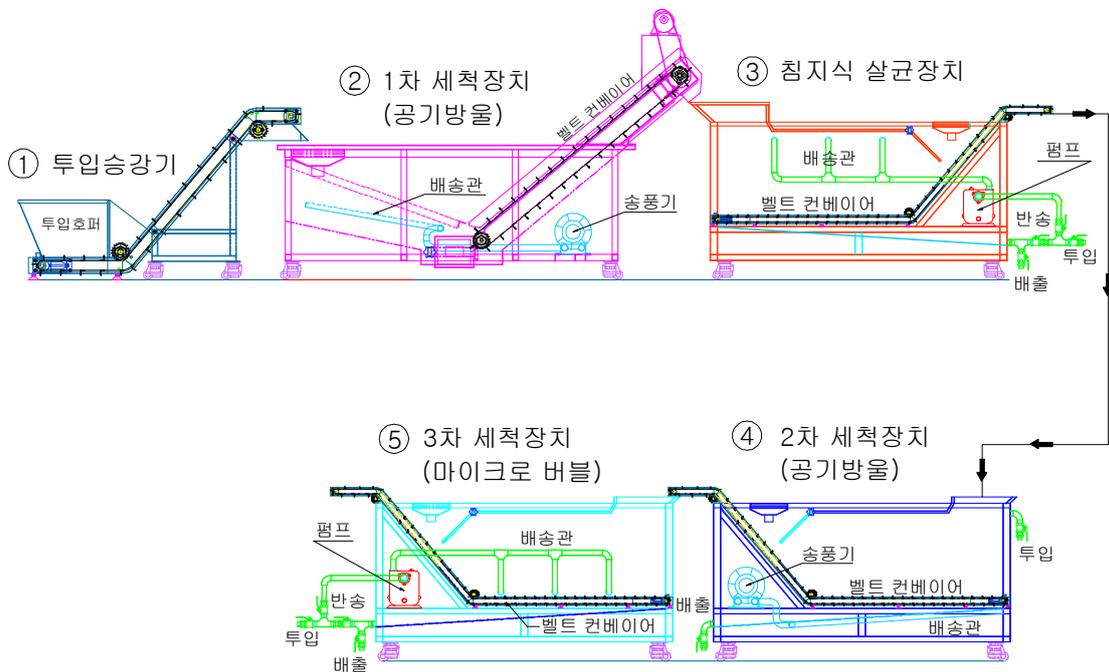
[그림. 3-47]은 침지식 살균 및 세척장치의 예상 공정도를 나타낸 것이다. [그림. 3-47]에 나타낸 바와 같이 투입 호퍼에 원료가 투입되면 투입 승강기(경사 벨트컨베이어로 벨트에 등간격으로 미끄럼방지 칸막이 설치)로 이송하여 1차 세척기에 투입이 된다. 1차 세척기는 벨트 컨베이어, 송풍기, 배송관 등으로 구성되며 송풍기를 이용하여 공기방울을 발생시켜 원료 표면에 부착된 이물질을 세척함과 동시에 표피의 작은 홈에 부착되어 있는 이물질을 불리는 역할도 한다. 1차 세척이 종료되면 배출 벨트컨베이어를 이용하여 침지식 살균장치인 차아염소산나트륨수 살균소독조(차아염소산나트륨수 제조장치는 세척조 외부에 설치)로 투입된다. 침지식 살균장치는 주요 구성요소로서 펌프, 벨트 컨베이어, 배송관로 이루어져 있고 3개의 밸브를 이용하여 차아염소산나트륨수의 투입, 배출 및 되돌림을 수행할 수 있다. 침지식 살균장치에 살균이 종료되면 벨트식 컨베이어에 의해 2차 침지식 세척장치에 투입되어 잔류 염소를 제거한다. 2차 침지식 세척장치의 구성요소는 1차 세척장치와 동일하다. 마지막 세척공정으로서 버블을 이용한 3차 세척장치는 펌프, 벨트 컨베이어, 배송관 등으로 구성되어 있어 2차 침지식 세척장치에서 제거하지 못한 차아염소산나트륨수를 완전히 제거하는 작업을 수행한다.

이때 세정 및 살균조의 버블을 마이크로버블을 적용하여 살균 및 세척효과를 배가하도록 설계가 될 것이며 이는 본 과제의 수행결과와 현장여건을 감안하여 적용하는 것으로 한다. 바람직하다고 예상되는 안은 1차와 3차의 세척은 일반 버블을 사용하고, 살균수와 2차 세척조에 마이크로버블을 사용하는 것이다. 살균조에 사용되는 마이크로버블은 제품의 꼭지부분이나 홈 집 등의 홈부분에 살균수의 접촉횟수와 시간을 증가시켜(일부 보고에 의하면 마이크로버블이

일반버블에 비해 접촉면적은 20~2,000배, 접촉시간은 80~8,000배 이상의 효과를 가진다고 한다) 살균력을 극대화 할 수 있도록 하며, 2차 세척조에 마이크로버블의 도입은 제품에 묻은 잔류염소의 제거를 원활하게 수행하고, 이에 의해 소독부산물인 THMs의 발생을 최소화하며, 마이크로버블에 의한 제품의 신선도를 증가시키는 효과를 볼 수 있을 것이라 판단된다.

상기 주관에서 수행한 결과를 바탕으로 차아염소산나트륨수는 100ppm 이상으로 하고 살균조의 1차 세척과정에서 유입되는 처리수 및 시간에 따른 농도저감을 고려하여 별도의 잔류염소모니터링 시스템을 도입하고 이의 신호를 통해 차아염소산나트륨수 발생장치의 운전조작을 조정하여 살균조의 유효염소량을 항상 일정하게 유지하는 시스템을 구성한다. 또한 마이크로버블의 경우 사전시험에서 발생하는 열을 제어하기 위해 적절한 살균수 교체주기와 냉각기를 이용한 순환라인의 온도제어나, 냉각설비를 갖춘 탱크식 발생장치의 도입 등에 대한 고려가 있어야 할 것으로 본다. 이와 같은 침지식 살균세척장치의 경우에는 표면에 껍질을 가지고 있는 품목으로 사과와 감이나 포도와 같은 제품에 적용하고, 원물을 그대로 살균세척하는 공정에 적용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

단위기계의 재질은 침지식 살균장치의 경우 내식 내산화성이 강한 스테인리스강 SUS 316(18Cr-12Ni-2.5Mo)을 사용하여 제작하고, 그 이외의 단위기계는 스테인리스강 SUS 304(18Cr-8Ni-0.05Mo)로 사용하여 제작하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.



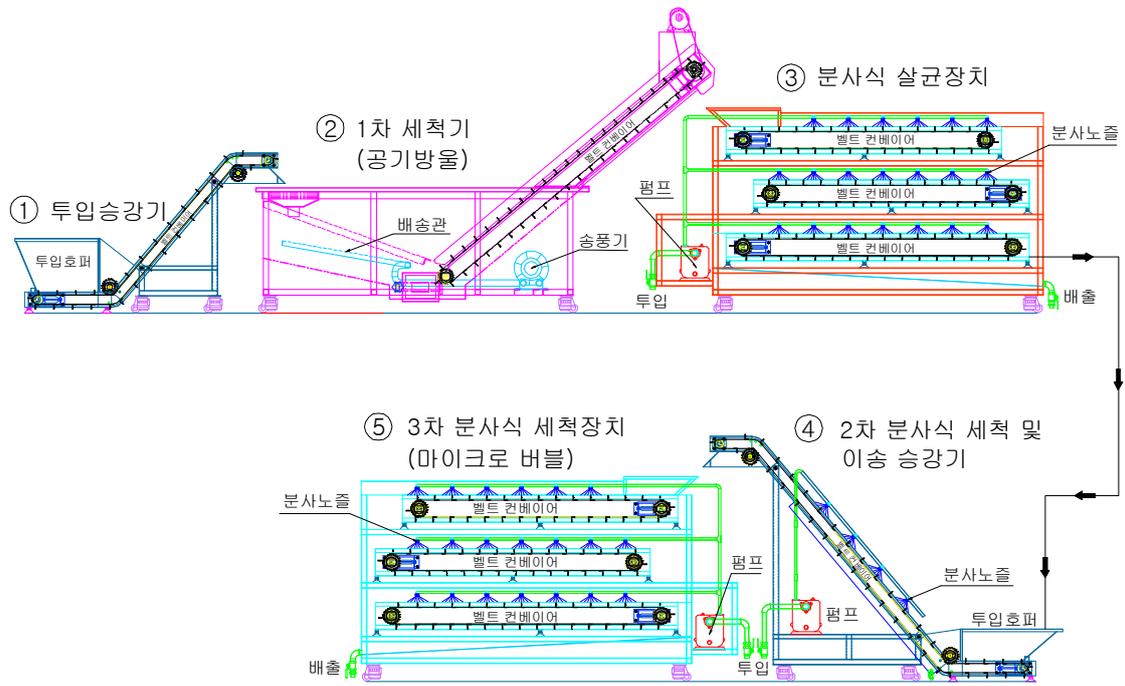
[그림. 3-47] 침지식 살균 및 세척장치의 예상 공정도.

(2) 분사식 살균 및 세척장치

[그림. 3-48]은 분사식 살균 및 세척장치의 예상 공정도를 나타내었다. [그림. 3-48]에서 보는 바와 같이 투입 승강기 및 1차 세척기는 침지식 살균 및 세척장치에서 설명한 단위기계와 동일하다. 원료는 1차 세척이 종료되면 배출 벨트컨베이어를 이용하여 분사식 살균장치로 이송된다. 분사식 살균장치(차아염소산나트륨수 제조장치는 세척조 외부에 설치)는 3단의 벨트 컨베이어, 분사노즐, 배송관, 펌프 등으로 구성되어 있다. 살균은 원료가 1단 벨트 컨베이어에 의해 이송되는 동안 차아염소산나트륨수를 노즐로 분사시켜 원료의 상부에 대해 1차 살균작업을 수행하고, 원료가 2단 벨트 컨베이어로 이송되는 동안 1단에서 살균하지 못한 하부에 대해 살균작업을 수행한다. 동일한 원리로 3단에서 최종 살균작업을 수행한 후 2차 분사식 세척 및 이송장치로 투입된다. 2차 분사식 세척 및 이송장치는 분사식 살균장치에서 나온 원료 표면의 고농도 차아염소산나트륨수를 제거하는 작업을 수행한다. 그 후 염소 농도가 저하된 원료는 3차 분사식 세척장치로 이송되어 분사식 살균장치와 동일한 원리에 의해 세척물의 상부와 하부에 남아 있는 잔류 염소를 완전히 제거한다. 한편, 잔류 염소 제거를 위한 살수량과 통과시간은 일일 세척량에 대한 벨트 컨베이어의 속도를 기준으로 살균시 실제로 사용된 차아염소산나트륨수의 용량(세척물 표면에 분사되어 묻어있는 실제 용량)을 계산하여 이것을 완전히 희석하는데 필요한 세척수 양을 기준으로 산정한 후 공정상의 세척효과에 따라 조정한다.

이때 각 공정에 사용되는 살균 및 세척수는 침지식과 동일하게 마이크로버블을 사용할 수 있는데 이때 사용되는 마이크로버블장치는 직결형 생성장치로 구성될 수 있으며 이는 현장여건을 감안하여 진행한다. 이러한 직결형 마이크로버블은 수온상승은 크지 않으나 상대적으로 마이크로버블에 대한 효과는 떨어진다고 본다. 분사식 살균세척장치가 이용되는 제품은 절단과 일이나 껍질이 없이 원물이 매우 약한 상태로 되어있는 딸기와 같은 제품에 적용하는 것이 바람직하다. 분사식의 경우에는 잔류염소모니터링 시스템이 꼭 필요한 요소는 아니지만 만약에 설치가 된다면 차아염소산나트륨수가 발생되어 분사노즐로 투입되는 라인 상에 설치하는 것이 바람직 할 것이다.

각각의 단위기계 재질은 분사식 살균장치와 2차 분사식 세척 및 이송장치의 경우 내식 내산 화성이 강한 스테인리스강 SUS 316(18Cr-12Ni-2.5Mo)을, 그 이외의 단위기계는 스테인리스강 SUS 304 (18Cr-8Ni-0.05Mo)로 제작하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.



[그림. 3-48] 분사식 살균 및 세척장치의 예상 공정도.

(3) 적정 세척시간 및 분무량 제어 방법

세척시간 및 분무량 조절은 다음과 같이 2가지 방법을 제시할 수 있다.

○ 이송장치의 모터 제어

이송장치 모터에 전압조절장치(인버터)와 감속기어를 부착하여 과실의 종류 및 잔류 염소 농도에 따라 이송장치의 이송속도를 제어 조절하고, 분사식의 경우 분사노즐에서 분사되는 세척수로 잔류 염소를 제거한다. 한편 단위시간당 처리량이 증가하면 이송장치의 구동모터 용량도 증가하고, 이에 따른 인버터의 용량도 증가하므로 제작비용이 증가된다.

○ 펌프의 압력 제어

플런저 펌프를 이용하여 펌프내의 압력을 조절하고, 과실의 종류 및 잔류 염소 농도에 따라 단위시간당 살균수 및 세척수의 분무량과 침지시간을 제어한다. 한편 이송장치의 이송속도 제어와 펌프내의 압력을 제어하는 방법을 병행하여 사용할 수도 있으나, 제어방법이 복잡하므로 이송속도를 일정하게 하고, 세척 대상물의 종류에 적합하게 잔류 염소를 제거할 수 있는 세척수량 및 침지시간을 조절하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

(4) 피세척물에 따른 물분사량

잔류 염소가 잔존하는 사과를 연속식으로 5분 세척할 경우 잔류 염소 오염도는 84.0% 감소되었고, 물 사용량은 18.7 L/min 이었다. 포도와 단감의 경우 연속식으로 5분 세척할 경우 잔류 염소 오염도는 62.1, 77.9% 감소되었고 물 사용량은 18.7 L/min 이었다. 한편 딸기는 연속식으로 5분 세척할 경우 잔류 염소 오염도는 각각 75.0, 87.5% 감소되었고 물 사용량은 4.1 L/min 이었다.

비연속식 및 침지식 세척방법은 연속식에 비해 잔류 염소 오염도 제거율이 낮았다. 그러나 전체적인 세척공정에서 수도수에 잔류하는 염소농도의 범위 안에서 제어되는 것으로 나타나 잔류염소의 제어량에 대한 제어보다는 각 대상원물에 대한 특성을 고려하여 세척공정을 적용하는 것이 바람직 할 것으로 보인다. 따라서 사과, 포도, 단감 등은 연속식 세척 살균방식으로 세척시간은 5분 이상으로 하고, 딸기의 경우는 3분 이상으로 조절하여 분무량과 조합한 후 적정한 오염도 제거 조건을 확립할 필요가 있다.

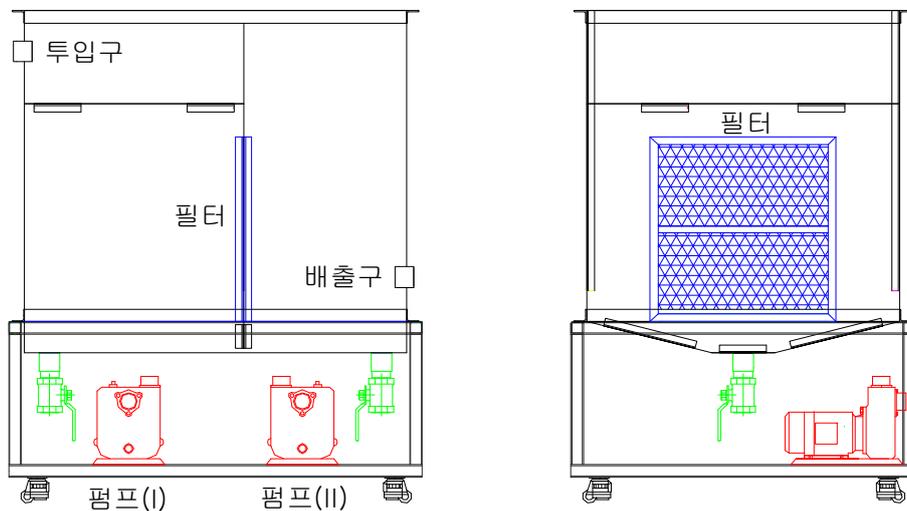
한편 사과와 단감은 세척 및 살균 시 과육이 단단하여 큰 문제는 없지만 단위 공정이 종료되어 다음 공정으로 이송될 때 충격에 의해 품질 손상이 우려되므로 공정과 공정 사이의 간격 및 기울기를 작게 하고 완충 장치를 부착할 필요가 있다. 포도와 딸기의 경우 사과와 단감에 비해 과육이 부드럽고, 강도가 약하여 이송 중에 품질 손상이 매우 높으므로 공정과 공정 사이의 기울기와 간격을 정밀하게 조정하여 이송 시 손상을 낮추고, 완충 장치로는 물을 이용하여 낙하 시 충격을 완화하는 방법을 고려할 필요가 있다.

나. 세척수 재활용시스템

(1) 세척수 재활용 장치 구성도

[그림. 3-49]는 세척수 재활용 장치를 나타낸 것이다. [그림. 3-49]에서 나타낸 바와 같이 세척수 재활용 장치는 2개의 수조로 구성되어 있고 세척과정에서 발생하는 배출수를 저장하면서 필터링 할 수 있도록 설계하였다. 한편 2개의 수조 사이에는 3차(또는 2차) 세척기(침지식 또는 분사식)로부터 나온 배출수를 필터링할 수 있는 필터 2장이 장착되어 있다. 필터는 필터링 시 필터에 부착되는 과일 등의 이물질을 청소할 경우에 들어오는 배출수를 막지 않고 연속적으로 필터링을 하기 위해서 필터를 2장 장착하였다. 펌프(I)은 2차 또는 3차 세척장치에서 배출되는 세척수를 세척수 재활용 장치로 이송시킨다.

펌프(II)의 경우에는 세척작업 초기에 세척수 재활용 장치에서 필터링된 세척수를 1차 또는 2차 세척장치로 이송시키고, 만약 1차 또는 2차 세척장치의 수위가 만수위일 경우에는 보조 물탱크로 이송시켜 필터링된 세척수를 저장시킨다. 또한, 1차 또는 2차 세척장치의 세척수가 부족할 경우 보조 물탱크에 저장해 놓은 세척수를 1차 또는 2차 세척장치로 재순환시키는 기능을 수행한다.

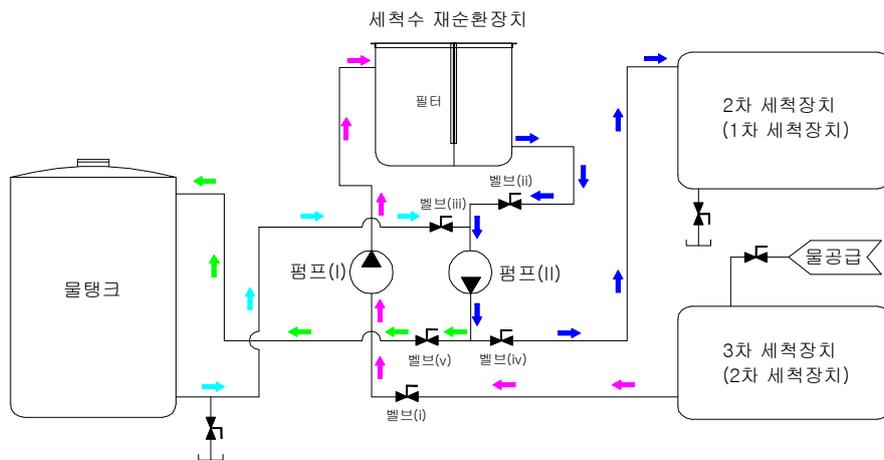


[그림. 3-49] 세척수 재활용 장치 예상 개략도.

(2) 세척수 재순환 장치의 세척수 흐름도

[그림. 3-50]는 세척수 재순환 장치의 세척수 흐름도를 나타낸 것이다. [그림. 3-50]에 나타낸 바와 같이 세척수 재순환 장치는 세척수 재활용 장치, 펌프 2대, 물탱크 및 5개의 밸브로 구성되어 있고, 세척기로부터 나오는 배출수를 필터링하여 1차 세척조 또는 물탱크로 이송시키는 장치이다. 세척수 재순환 장치의 흐름을 보면 3차(또는 2차) 세척장치(침지식 또는 분사식)에서 발생한 배출수는 밸브(i)와 펌프(I)을 통과하여 세척수 필터링 장치로 유입된다. 유입된 배출수는 필터링 후

- A. 필터링한 정수를 1차 세척조로 이송시킬 경우에는 밸브(iii)과 밸브(v)를 잠근 상태에서 밸브(ii)와 펌프(II) 및 밸브(iv)를 통하여 1차 세척조로 이송된다.
- B. 1차 세척조가 만수 상태인 경우에는 밸브(iii)과 밸브(iv)를 잠근 상태에서 밸브(ii)와 펌프(II) 및 밸브(v)를 통하여 정수가 물탱크로 이송된다.
- C. 만약 물탱크의 저장되어있는 물을 1차 세척조로 이송시킬 경우에는 밸브(ii)와 밸브(v)를 잠근 상태에서 밸브(iii)과 펌프(II) 및 밸브(iv)를 통하여 1차 세척조로 이송된다.



[그림. 3-50] 세척수 재순환장치의 세척수 예상 흐름도.

(3) 세척수 재순환장치 안전성 확보

세척수 재순환 장치의 필터는 작업 종료 후 또는 휴무일 등에 장시간 사용하지 않으면 곰팡이류나 균류가 발생하여 오염될 수 있으므로 작업 종료 후 또는 장시간 사용하지 않을 경우 전라인의 이물질 등을 제거하고, 재순환 장치의 라인 내부를 살균수로 채울 수 있도록 살균수 제조 장치와 연결하고 밸브의 개폐 레버 조작으로 살균수를 유입시킨다.

세척수를 필터링 하는 필터는 탈부착이 용이하도록 원터치방식을 채택하여 청소가 용이하도록 한다.

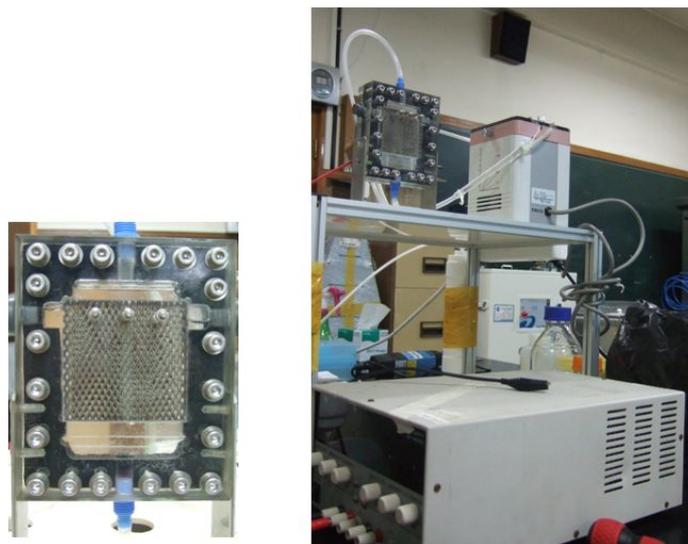
4. 살균소독기의 성능 및 안전성 평가

본 장에서는 주관기관에서 개발된 무격막 전해조로 구성된 전기분해방식의 차아염소산나트륨수 발생장치와 마이크로버블장치에 대하여 각각 및 복합시스템에 대한 신선편의식품의 적용 가능성을 검토하였다. 이에 본 연구에서 대상품목으로 선정한 과일류 사과, 단감, 포도, 딸기와 채소류 방울토마토, 깻잎, 상추, 미니배추에 대하여 각각의 살균성능, 잔류농약 제거특성을 평가하였다. 그리고 제품의 안전성을 확인하기 위해 세척공정에서의 잔류염소제거 특성을 평가하였고, 처리 후 발생될 수 있는 소독부산물인 THMs(Trihalomethane)의 생성에 관한 연구를 수행하였다. 시험수행에 있어서 차아염소산나트륨수 발생장치와 마이크로버블장치는 주관기관에서 제작한 시험용 장치를 사용하였으며, 신선편의식품에 적용시험은 협동기관인 화학시험연구원에서 수행하였다.

가. 살균소독기의 살균성능평가

(1) 전기분해 차아염소산나트륨수의 살균력 평가

실험실 조건에서 최적조건 및 여러 변수들의 영향을 연구하기 위하여 만들어진 차아염소산 생성장치(Lab scale)는 [그림. 3-51]과 같으며 이를 이용하여 생성된 차아염소산나트륨수의 특성은 <표. 3-8>과 같았다. 이를 이용하여 신선편의식품에서 규제하고 있는 bacillus, staphylococcus, E. coli, vibrio, Enterobacter의 균주를 대상으로 살균력을 평가하여 <표. 3-9>와 같은 결과를 얻었다.



[그림. 3-51] Electrolysed water production system.

<표. 3-8> Comparison of physicochemical properties of electrolyzed water manufactured from various concentrations of sodium chloride.

con. of NaCl(%)	Current(A)	Voltage	available chlorine(mg/L)	pH	ORP(mV)
0.001	2	5.5	24.2±1.5	7.94	781.9
0.05	2	3.5	50.5±0.6	8.29	774.3
0.2	2	3	99.5±0.1	8.4	766.3
0.3	2	2.7	201.2±1.3	8.95	743.7

사과, 단감, 포도, 딸기를 농수산물시장(청주)에서 구매하여 시험당일에 사용하였다. 시험 전 시료는 무게가 일정한 것을 선별하여 사용하였고 무게는 사과 237.8 ± 2.9g, 단감 97.8 ± 1.3g, 딸기 90.6 ± 3.3g, 포도 100.3 ± 0.8g 이었다. 식품공전 신선편의식품에서 현재 규제하고 있는 5가지 균은 bacillus, staphylococcus, E. coli, vibrio, Enterobacter를 분양받아 냉동고에 보관하면서 시험의 균주로 사용하였고, 균의 배양 및 배지는 식품공전시험법에 따라 시험을 실시하였다.

먼저 5가지 균주와 전기분해 차아염소나트륨수의 유효염소농도와 접촉시간에 따른 살균력의 효과를 알아보기 위하여 각 균주에 대해 초기 균수를 broth에서 최대한 많이 증식시킨 다음 초기균수를 측정하였고, 단계희석을 하면서 전기분해 차아염소산나트륨수를 넣어 살균력을 시험하였다. 그 결과 <표. 3-9>에서와 같이 포자형성균인 bacillus균이 다른 균과 비교해 볼 때 유효염소농도가 적은 약 50 mg/L에서는 살균력이 다소 떨어지는 결과를 보였다. 이는 다른 연구자들의 결과와도 일치하며 낮은 유효염소 농도에서 살균 시 bacillus균에 대한 주의를 하여야 할 것으로 생각되어진다.

외국 신선편의식품의 병원체별 발생사례를 살펴보면 1위가 E. coli O157:H7(35.5%), Salmonella(27.4%), E. coli(6.5%), Cryptosporidium(6.5%), Shigella(6.5%), Hepatitis(3.2%), Cyclospora(3.1%), 기타 Staphylococcus aureus, L. monocytogenes, Clostridium spp. V. cholerae등이 각 1.6%정도 차지한다. 본 결과를 보면 포장형성균인 bacillus균에 있어서 5.7 Log CFU/mL의 균수 이하의 살균에 있어서 유효염소 농도 약 50 mg/L의 전기분해 차아염소산나트륨수에서 3분 이상 접촉하면 균이 모두 사멸하는 결과를 보였다.

<Ⅴ. 3-9> A comparison of bactericidal effects on bacteria strains treated with electrolyzed water.

Bacterial species	Surviving bacterial population after exposing(Log CFU/mL)					EO water property			
	0 min	3 min	5 min	10 min	15 min	Available chlorine (mg/L)	pH	ORP (mV)	Temp. (°C)
<i>Bacillus</i>	7.7	4.7	4.4	4.3	4.7	50.5	8.29	774.5	23
	6.7	4.0	3.3	3.6	3.6				
	5.7	0	0	0	0				
	4.7	0	0	0	0				
	11.8	3.1	2.8	2.0	2.7				
	10.8	3.0	3.3	3.3	0	99.5	8.40	766.4	23
	9.8	0	0	0	0				
	8.8	0	0	0	0				
	7.8	0	0	0	0				
	12.0	2.6	2.3	2.6	0				
11.0	0	0	0	0	201.2	8.95	743.7	23	
10.0	0	0	0	0					
9.0	0	0	0	0					
8.0	0	0	0	0					
11.9	2.3	2.3	0	0					50.5
10.9	0	0	0	0					
9.9	0	0	0	0					
8.8	0	0	0	0					
7.8	0	0	0	0					
<i>Staphylococcus</i>	12.0	2.3	0	0	0	99.5	8.40	766.4	23
	11.0	0	0	0	0				
	10.0	0	0	0	0				
	9.0	0	0	0	0				
	8.0	0	0	0	0				
	12.1	0	0	0	0	201.2	8.95	743.7	23
	11.1	0	0	0	0				
	10.1	0	0	0	0				
	9.1	0	0	0	0				
	8.1	0	0	0	0				
<i>Enterobacter</i>	12.7	5.3	3.7	3.8	2.8	50.5	8.29	774.5	23
	11.7	0	0	0	0				
	10.7	0	0	0	0				
	9.7	0	0	0	0				
	8.7	0	0	0	0				
	12.2	0	0	0	0	99.5	8.40	766.4	23
	11.2	0	0	0	0				
	10.2	0	0	0	0				
	9.2	0	0	0	0				
	8.2	0	0	0	0				
12.4	0	0	0	0	201.2	8.95	743.7	23	
11.4	0	0	0	0					
10.4	0	0	0	0					
9.4	0	0	0	0					
8.4	0	0	0	0					
<i>E. coli</i>	11.9	4.5	3.6	3.3	2.6	50.5	8.29	774.5	23
	10.9	0	0	0	0				
	9.9	0	0	0	0				
	8.9	0	0	0	0				
	7.9	0	0	0	0				
	12.2	0	0	0	0	99.5	8.40	766.4	23
	11.2	0	0	0	0				
	10.2	0	0	0	0				
	9.2	0	0	0	0				
	8.2	0	0	0	0				
12.2	0	0	0	0	201.2	8.95	743.7	23	
11.2	0	0	0	0					
10.2	0	0	0	0					
9.2	0	0	0	0					
8.2	0	0	0	0					
<i>Vibrio</i>	9.8	0	0	0	0	50.5	8.29	774.5	23
	8.8	0	0	0	0				
	7.8	0	0	0	0				
	6.8	0	0	0	0				
	9.2	0	0	0	0				
	8.2	0	0	0	0	99.5	8.40	766.4	23
	7.2	0	0	0	0				
	6.2	0	0	0	0				
	9.7	0	0	0	0				
	8.7	0	0	0	0				
7.7	0	0	0	0	201.2	8.95	743.7	23	
6.7	0	0	0	0					

(2) 복합시스템에 대한 과일표면 살균력 평가

복합시스템은 전기분해 차아염소산수 생성장치와 마이크로버블 생성장치가 결합된 것으로 살균수를 제조한 후 마이크로버블 장치를 장착한 전기분해장치가 마이크로버블을 발생시켜 상태로 과일표면에 접촉하여 살균하는 시스템이다.

복합살균시스템의 살균력을 평가하기 위하여 과일표면에 먼저 미생물 오염을 시켰다. Nutrient broth 액상 배지에 E. coli를 접종 하여 초기균수 $8.2 \pm 0.26 \times 10^8$ 의 배지에 포도알에서 약 5mm 정도 줄기를 포함해서 각각 자른 포도알과 사과(전체), 단감(꼭지제거), 딸기(전체)을 약 10분간 침지 한 후 배지에서 분리하여 클린벤치 안에서 약 1시간 정도 건조한 과일을 인위적으로 균에 오염시킨 시료로 사용하였다.

세척, 살균시스템의 살균력을 비교하기 위해 먼저 수도수에 단순히 담구어 두는 침지방식, 수도꼭지에 샤워기를 장착한 shower방식, 실험실용 sonicator를 작동하여 실험한 초음파 세척방식 그리고 마지막으로 주관기관에서 소형으로 제작한 microbubble 장치를 이용한 마이크로버블 방식으로 하여 각 방식에 대하여 3분, 5분간 처리한 후 과일을 분리하여 클린벤치에서 건조한 후 표면 미생물의 수를 측정하기 위하여 종이필터가 장착된 멸균비닐봉지를 이용하여 과일표면의 미생물수를 정량분석하기 위하여 shaking incubator에서 과일에 상처가 나지 않도록 1분 정도 흔든 후 그 액을 EMB배지에 배양하여 균수를 측정하였다.

그 결과 <표. 3-10>에서와 같이 수도수를 사용한 세정방법에 따른 미생물의 감소는 인위적인 오염을 시키는 과정에서 과일표면에 broth와 함께 묻어 균이 있는 것이어서 수세과정 중 broth와 함께 떨어져 나오는 것으로 생각되어지며 세정에서 효과가 큰 초음파가 가장 큰 미생물 감소를 보이고 있다. 본 시험은 차아염소농도에 따른 실제 과일 matrix에서 살균력을 보고자 하는 실험으로 주관기관에서 제작한 차아염소산나트륨수 생성장치에 있어서는 유효염소 100 mg/L, 150mg/L, 200mg/L의 세 단계로 농도를 조절할 수 있게 만들어진 장치로 그 중 100mg/L와 200mg/L의 두 가지 농도를 선정하여 마이크로버블과 전기분해 차아염소산나트륨수의 복합방식에서의 살균력을 보고자 하였다. 또한 과일표면에 초기균수를 오염시키는 과정에서 최고 6.1 Log의 미생물을 오염시킬 수밖에 없어 그 이상의 농도시험은 진행하지 않았다. 이를 대상으로 실험을 한 결과 <표. 3-10>에서와 같이 전기분해 차아염소산나트륨수의 유효염소 농도에 따라 단순 침지와 마이크로버블의 혼합사용에 따라 모두 사멸하여 차이점은 실험적으로 볼 수 없었으며 과일의 종류와는 무관하게 유효염소 100mg/L의 차아염소산나트륨수가 과일 표면살균에 유용한 것으로 생각되어진다.

<표. 3-10> Change of total microbial counts of fruits during immersion cleaning in different cleaning method.

Washing water	Washing method	Contact time(min)	Cell number(log cfu/g)			
			Apple	Sweet persimmon	Strawberry	Grape
-	Initial (contamination)	-	5.2±1.2	4.6±1.0	6.1±1.6	5.6±1.3
	Dipping	3	3.5±0.8	3.3±0.8	4.1±0.9	3.6±0.5
Tap water	showing	5	3.6±0.5	3.2±0.7	4.2±0.8	3.7±0.6
		3	3.5±0.6	2.3±0.5	3.5±0.8	3.3±0.9
	Microbubble	5	2.1±0.8	2.6±0.6	2.8±1.0	3.1±0.8
		3	3.7±0.4	3.6±0.5	3.9±0.7	3.4±0.8
	Sonication	5	3.2±0.3	3.7±0.7	3.5±0.8	2.9±0.6
		3	2.2±0.5	4.1±0.5	2.9±0.7	3.8±0.6
E.O water 101 mg/L	Dipping	5	1.6±0.4	2.8±0.6	2.6±0.6	2.4±0.7
		3	N.D	N.D	N.D	N.D
	Microbubble	5	N.D	N.D	N.D	N.D
		3	N.D	N.D	N.D	N.D
	Dipping	5	N.D	N.D	N.D	N.D
		3	N.D	N.D	N.D	N.D
E.O water 186 mg/L	Microbubble	5	N.D	N.D	N.D	N.D
		3	N.D	N.D	N.D	N.D

* E.O water : available chlorine 186 mg/L, pH 8.9, ORP 756.4 mV
available chlorine 181 mg/L, pH 8.4, ORP 778.4 mV

(3) 복합시스템에 대한 과일, 채소류 표면 살균력 평가

과일 뿐 아니라 채소류의 살균력을 비교 분석하기 위하여 사과, 방울토마토, 포도, 깻잎, 상추, 미니배추에 대한 성능평가를 수행하였다. 대상원물은 청주농수산물시장에서 구매하여 시험당일에 사용하였고 시험 전 시료는 무게가 일정한 것을 선별하여 사용하였다. 1회 측정에 사용한 원물의 무게는 사과 218.8±2.9, 방울토마토 9.2±1.3 g, 포도 125.6±1.5 g, 깻잎 4.3±0.8 g, 상추 5.1±0.3 g, 미니배추 5.7±0.9 g 이었다. 본 실험에 인위적으로 오염시키기 위해 사용된 균주는 E. coli KCTC 1467, Bacillus cereus KCTC 3674이며 한국생명공학연구원 생물자원센터에서 분양받아 3회 계대 배양하여 사용하였다. 시료는 우선 18L/min의 속도로 분사되는 수돗물에 1분간 분사 수세후 Clean beach(BC-11, JEIO TECH, Korea)에 건조시켰다. 건조 후 각 시료의 예상 살균 취약부분에 인위적으로 균을 오염시키기 위하여 E.coli와 B.cereus를 NB(Nutrient broth, Difco, USA)에 배양 후, 초기 오염균이 10⁵~10⁶이 되도록 접종하였고, 균이 접종된 시료를 다시 건조시켜 미생물에 오염된 시료로 사용하였다. 시험은 수돗물 및 전기분해수에 침지시킨 것과 수도수와 전기분해수를 마이크로버블시스템

에 적용한 것으로 하여 시험을 진행하였다. 그 결과 전기분해수와 마이크로버블이 가동된 전기분해수와 과일과의 접촉시간에 따른 전기분해수의 물리적 특성변화를 본 결과는 <표. 3-11, 12> 와 같이 1, 5분 접촉에도 큰 변화가 발견되지 않았다.

다음으로 살균력을 살펴본 결과 수도수를 사용한 단순 침지와 마이크로 버블 수도수 사이에 살균력 차이는 나타나지 않고 두 처리군 모두 약 1~2 log CFU/g의 미생물 감소 효과를 나타내었다.

살균력에 대한 시험은 <표. 3-13, 14 15>에서와 같이 마이크로버블이 가동되지 않고 전기분해수를 이용한 단순침지의 살균 효과에서는 유효염소 농도가 100mg/L일때 과일에서는 E.coli와 B. cereus 모두 2~3 log CFU/g의 감소 효과를 나타낸 반면, 채소에서는 E.coli의 경우 미니배추를 제외한 깻잎과 상추는 처리시간이 각각 1분과 5분만에 미생물이 검출되지 않았다. B. cereus에서는 깻잎을 제외한 상추와 미니배추에서 처리시간 5분만에 미생물이 검출되지 않았다. 그리고 유효염소 농도가 200mg/L인 전기분해수 단순 침지의 경우 과일은 1분만에 미생물이 검출되지 않았으나 채소에서는 깻잎과 상추는 처리시간 1분만에 미생물이 검출되지 않은 반면 미니배추는 처리시간 3분만에 미생물이 검출되지 않았다.

다음으로 마이크로버블이 가동된 전기분해수의 유효염소 농도가 100mg/L일 때 과일에서는 E.coli와 B. cereus 모두 2~4 log CFU/g의 감소 효과를 나타내어 전기분해수 단순 침지와 비슷한 살균 효과가 나타났지만 채소의 경우 깻잎과 상추는 처리시간 1분, 미니배추는 5분만에 미생물이 검출되지 않았으며 B. cereus는 깻잎, 상추, 미니배추 모두 처리시간 1분만에 미생물이 검출되지 않아 전기분해수 단순침지에 비해 짧은 처리시간에 효과적인 살균이 된 것으로 나타났다. 유효염소 농도가 200mg/L인 전기분해수 마이크로 버블의 경우 과일과 채소 처리시간 1분만에 미생물이 검출되지 않았다.

이와 같은 결과로 토대로 마이크로버블이 가동된 전기분해수의 경우 표면이 거칠고 단단한 과일에서는 그 효과가 전기분해수 단순 침지와 별 차이가 없었으나 에어버블 처리시 표면이 약해 제품에 상처가 나서 품질이 떨어질 수 있는 채소류와 같은 신선편의 식품이나 세절과일에는 적합한 살균 기술로 생각된다.

<表. 3-11> Comparison of physicochemical properties of Electrolysis water of 100 mg/L chlorinated water by treated microbubble.

Sample	Treatment time (min)	EO 100 ¹⁾			MB + EO 100 ²⁾		
		AC ³⁾ (mg/L)	pH	ORP (mV)	AC ³⁾ (mg/L)	pH	ORP (mV)
Apple	Initial value	102	8.63	754.8	102	8.62	754.9
	1	102	8.62	755.1	102	8.61	755.2
	5	101	8.62	755.1	102	8.61	755.2
Grape	Initial value	106	8.63	754.9	105	8.58	768.2
	1	106	8.63	768.5	105	8.58	768.3
	5	104	8.63	768.4	105	8.58	768.3
Cherry tomato	Initial value	103	8.61	768.8	103	8.60	768.9
	1	103	8.61	768.5	102	8.61	768.7
	5	103	8.60	768.4	102	8.61	768.7
Sesame leaf	Initial value	99	8.47	768.8	101	8.52	768.2
	1	99	8.47	768.5	101	8.51	768.1
	5	99	8.49	768.4	100	8.53	768.2
Lettuce	Initial value	101	8.64	768.8	102	8.50	771.2
	1	101	8.5	768.5	101	8.50	771.1
	5	100	8.5	768.4	101	8.50	771.2
Mini-cabbage	Initial value	97	8.46	769.3	98	8.47	769.2
	1	97	8.47	769.3	98	8.47	769.2
	5	96	8.47	769.3	98	8.46	769.1

1) EO 100 : Electrolysis water of 100 mg/L chlorinated water

2) MB + EO 100 : Electrolysis water of 100 mg/L chlorinated water treated microbubble

3) AC : Available chlorine

<表. 3-12> Comparison of physicochemical properties of Electrolysis water of 200 mg/L chlorinated water by treated microbubble

Sample	Treatment time (min)	EO 200 ¹⁾			MB + EO 200 ²⁾		
		AC ³⁾ (mg/L)	pH	ORP (mV)	AC ³⁾ (mg/L)	pH	ORP (mV)
Apple	Initial value	198	8.87	744.8	201	8.87	744.5
	1	198	8.87	744.7	200	8.87	744.4
	5	198	8.88	744.4	201	8.88	744.5
Grape	Initial value	201	8.89	743.8	202	8.89	744.2
	1	201	8.89	743.5	202	8.87	744.1
	5	201	8.89	743.4	202	8.87	744.1
Cherry tomato	Initial value	204	8.90	742.8	196	8.84	743.9
	1	203	8.90	742.6	196	8.83	743.8
	5	203	8.90	742.5	196	8.84	743.9
Sesame leaf	Initial value	195	8.84	747.9	205	8.92	743.9
	1	194	8.84	747.9	205	8.92	743.8
	5	194	8.82	747.7	205	8.91	743.8
Lettuce	Initial value	202	8.91	743.1	201	8.89	743.5
	1	201	8.90	742.9	201	8.87	743.6
	5	201	8.90	742.9	201	8.88	743.6
Mini-cabbage	Initial value	203	8.92	742.8	204	8.93	742.5
	1	203	8.93	742.7	204	8.93	742.4
	5	203	8.92	742.7	204	8.91	742.4

1) EO 200 : Electrolysis water of 200 mg/L chlorinated water

2) MB + EO 200 : Electrolysis water of 200 mg/L chlorinated water treated microbubble system

3) AC : Available chlorine

<Ⅴ. 3-13> Sterilization effect of tap water and tap water treated microbubble on the surface of fresh fruits and vegetables

Microorganism	Treatment method	Treatment time (min)	Sample (Log CFU/g)					
			Apple	Grape	Cherry tomato	S e s a m e leaf	Lettuce	Mini-cabb age
<i>E. coli</i> KCTC 1467	NT ¹⁾	-	5.90	6.27	5.66	6.04	5.51	6.30
	T.W ²⁾	1	5.37	4.25	5.00	4.27	4.27	5.43
		3	5.25	4.25	4.86	3.81	4.22	5.38
		5	5.18	4.03	4.72	3.75	4.11	4.79
	T.W + MB ³⁾	1	4.92	4.50	5.18	4.17	4.20	5.32
		3	4.87	4.35	5.03	3.98	4.04	5.07
		5	4.27	3.97	3.97	3.37	3.64	5.02
	<i>B. cereus</i> KCTC 3467	NT	-	5.30	5.49	5.27	5.18	5.83
T.W ²⁾		1	4.57	4.62	4.93	4.06	4.69	4.58
		3	4.55	4.48	4.82	3.75	4.59	4.57
		5	4.26	4.43	4.75	3.69	4.54	4.30
T.W + MB ³⁾		1	4.65	4.55	4.41	3.72	4.60	4.67
		3	4.50	4.31	4.41	3.63	4.37	4.52
		5	4.28	4.07	4.33	3.54	4.18	4.2

1) NT : Not treated

2) T.W : Tap water

3) T.W + MB : Tap water + Microbubble

<Ⅴ. 3-14> Sterilization effect of electrolysis water on the surface of fresh fruits and vegetables

Microorganism	Chlorine concentration (mg/L)	Treatment time (min)	Sample (Log CFU/g)						
			Apple	Grape	Cherry tomato	S e s a m e leaf	Lettuce	Mini-cabbage	
<i>E. coli</i> KCTC 1467	NT ¹⁾		5.90	6.27	5.66	6.04	5.51	6.30	
	EO100 ³⁾	1	4.00	3.22	4.60	ND ²⁾	2.80	3.00	
		3	3.59	3.08	3.91	ND	2.58	2.74	
		5	3.11	2.81	3.38	ND	ND	1.24	
	EO200 ⁴⁾	1	ND	ND	ND	ND	ND	2.09	
		3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	<i>B. cereus</i> KCTC 3467	NT		5.30	5.49	5.27	5.18	5.83	5.64
		EO100	1	3.56	2.92	4.18	1.98	1.15	1.85
3			3.20	2.77	3.90	1.90	1.15	1.7	
5			2.57	2.32	3.40	1.15	ND	ND	
EO200		1	ND ²⁾	ND	ND	ND	ND	ND	
		3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
		5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

1) NT : Not treated

2) ND : Not determined

3) EO100 : Electrolysis water of 100 mg/L chlorinated water

4) EO200 : Electrolysis water of 200 mg/L chlorinated water

<表. 3-15> Sterilization effect of electrolysis water treated microbubble on the surface of fresh fruits and vegetables

Microorganism	Chlorine concentration (mg/L)	Treatment time (min)	Sample (Log CFU/g)					
			Apple	Grape	Cherry tomato	Sesame leaf	Lettuce	Mini-cabbage
NT ¹⁾			5.90	6.27	5.66	6.04	5.51	6.30
<i>E. coli</i> KCTC 1467	<i>EO100+MB</i>	1	2.76	3.15	4.65	ND	ND	2.46
		3	2.70	2.98	4.01	ND	ND	1.91
		5	2.66	2.74	3.86	ND	ND	ND
	<i>EO200+MB</i>	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		5	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NT ¹⁾		5.30	5.49	5.27	5.18	5.83	5.64	
<i>B. cereus</i> KCTC 3467	<i>EO100+MB</i>	1	2.75	2.14	3.13	ND	ND	ND
		3	2.02	2.02	2.98	ND	ND	ND
		5	1.92	1.24	2.72	ND	ND	ND
	<i>EO200+MB</i>	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		5	ND	ND	ND	ND	ND	ND

1) NT : Not treated

2) ND : Not determined

3) EO100+MB : Electrolysis water of 100 mg/L chlorinated water treated microbubble system

4) EO200+MB : Electrolysis water of 200 mg/L chlorinated water treated microbubble system

나. 살균소독기의 잔류농약제거특성 평가

(1) 복합시스템의 과일류의 잔류농약제거특성 평가

본 시험에 사용한 대상과일은 사과, 단감, 딸기, 포도이며 농산물시장(청주)에서 구매한 후 당일 시험에 사용하였으며 구입 후 농약 잔류여부를 확인하기 위해 식품공전 농산물의 농약잔류허용기준시험법에 따라 시험을 진행하였다. 농약은 검출빈도가 높은 6종인 세미그로포수화제(Chloropyrifos:25%), 타코닐수화제(Chlorothalonil:75%), 지오릭스유제(Endosulfan: 35%), 이피엔유제(EPN: 45%), 스미치온(Fenitrothion:50%), 스미렉스수화제(Procymidone: 50%)를 농약상사에서 구매하여 사용하였다. 이 농약을 사용하여 <표. 3-16>의 사용기준농도에 따라 희석시킨 다음 대상과일에 대하여 10분간 침지시킨 후 후드 안에서 건조한 과일을 농약에 오염된 과일시료로 사용하였다.

세척방법에 따른 잔류농약 제거를 연구하기 위하여 증류수에 3, 5분 침지 시킨 과일과 전기분해 차아염소산나트륨수 100, 200 mg/L를 마이크로버블장치를 가동한 전기분해수에 3, 5분 각각 처리한 과일은 후드 안에서 표면의 물기를 건조하였으며 이 과일에 대해 농약 잔류량 측정을 위하여 시료를 약 100g acetonitie 100ml를 가해 homogenizer로 2,000 rpm으로 1분간 마쇄 추출하였다. 여기에 NaCl 20g을 넣고 10분간 shaking 한 후 -20℃ 냉동실에 1시간 정치 후 상등액 20 ml를 취하여 진공회전농축기에서 농축하여 hexane(20% acetone) 2ml에 용해하였으며, 정제과정은 생략하였다. 이렇게 전처리된 시료를 식품공전시험법에 따라 GC/ECD, GC/NPD로 정량 분석하였다. 농약제거율 계산은 아래와 같이 계산 하였으며, Endosulfan은 α -, β -, -sulfate를 합한 수치로 계산하였다.

$$\text{농약제거율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{처리군의 잔류농도(mg/kg)}}{\text{대조군의 잔류농도(mg/kg)}}\right) \times 100$$

과일 4품목 대상작물에 인위적으로 6종의 농약을 각각의 평균농도 Endosulfan, 8.2mg/kg, Procymidon, 13.3mg/kg, Chlorprifos, 16.7mg/kg, Chlorothanlonil, 16.0mg/kg, EPN, 10.6 mg/kg, Fenitrothion 13.3mg/kg의 수준으로 오염시켜 이렇게 오염된 과일을 시료로 하여 마이크로버블을 가동한 것에 대한 잔류농약제거율 시험을 진행 하였다. 그 결과 <표. 3-17>에서와 같이 사과의 경우 증류수에서 EPN이 최소 7.3%, Chlorothanlonil에서 최고 69.2%의 잔류농약제거율을 보였고, 전기분해 차아염소산나트륨수에서는 유제인 Endosulfan이 가장 낮은 63.9%를 보였고, 유기염소계 수화제인 Chlorothanlonil에서 최고 96.9%의 잔류농약 제거율을 보였다.

단감의 경우, 증류수에서 EPN이 최소 2.8%, Chlorothalonil에서 최고 53.5%의 잔류농약제거율을 보였고, 전기분해 차아염소산나트륨수에서는 유제인 Chlorprifos가 가장 낮은 61.7%를 보였고, 유기염소계 수화제인 Chlorothalonil에서 최고 92.6%의 잔류농약 제거율을 보였다. 딸기의 경우는, 증류수에서 EPN이 최소 8.8%, Procymidon에서 최고 40.3%의 잔류농약제거율을 보였고, 전기분해 차아염소산나트륨수에서는 유제인 Endosulfan가 가장 낮은 40.1%를 보였고, 유기염소계 수화제인 Chlorothalonil에서 최고 91.2%의 잔류농약 제거율을 보였다.

마지막으로 포도의 경우는 증류수에서 EPN이 최소 8.4%, Procymidon에서 최고 35.3%의 잔류농약제거율을 보였고, 전기분해 차아염소산나트륨수에서는 유제인 Endosulfan가 가장 낮은 4.5%를 보였고, 유기염소계 수화제인 Chlorothalonil에서 최고 90.6%의 잔류농약 제거율을 보였다. 전기분해 차아염소산나트륨수의 유효염소 농도에 따라서는 차이를 보이지 않았다.

Chlorothalonil, Procymidone은 유기염소계 농약으로 다른 유기인계 농약인 Fenitrothion과 EPN에 비해 높은 제거율을 보였다. 이는 다른 연구자들과 같이 유기인계 농약은 지용성이기 때문에 대상작물에 흡착, 침투가 일어나기 쉬워 제거율이 낮게 나타난 것으로 생각되어 진다. 농약 제형의 특성에 따라 수화제인 Chlorthalonil, Procymidon, Chlorpyrifos 등이 높은 제거율을 보였고, Endosulfan은 유기염소계 농약으로 유제로써 Fenitrothion, EPN 등과 함께 다른 농약들보다 낮은 제거율을 보였다. 마이크로버블로 수용성농약의 제거는 90%이상 제거 할 수 있으나, 유기인계 지용성농약과 제형이 유제인 것의 제거는 최소 34.5%로 낮은 결과를 보였으며, 증류수의 침지상태에서 최소값인 2.8%보다는 많은 농약의 제거율을 보이고 있다.

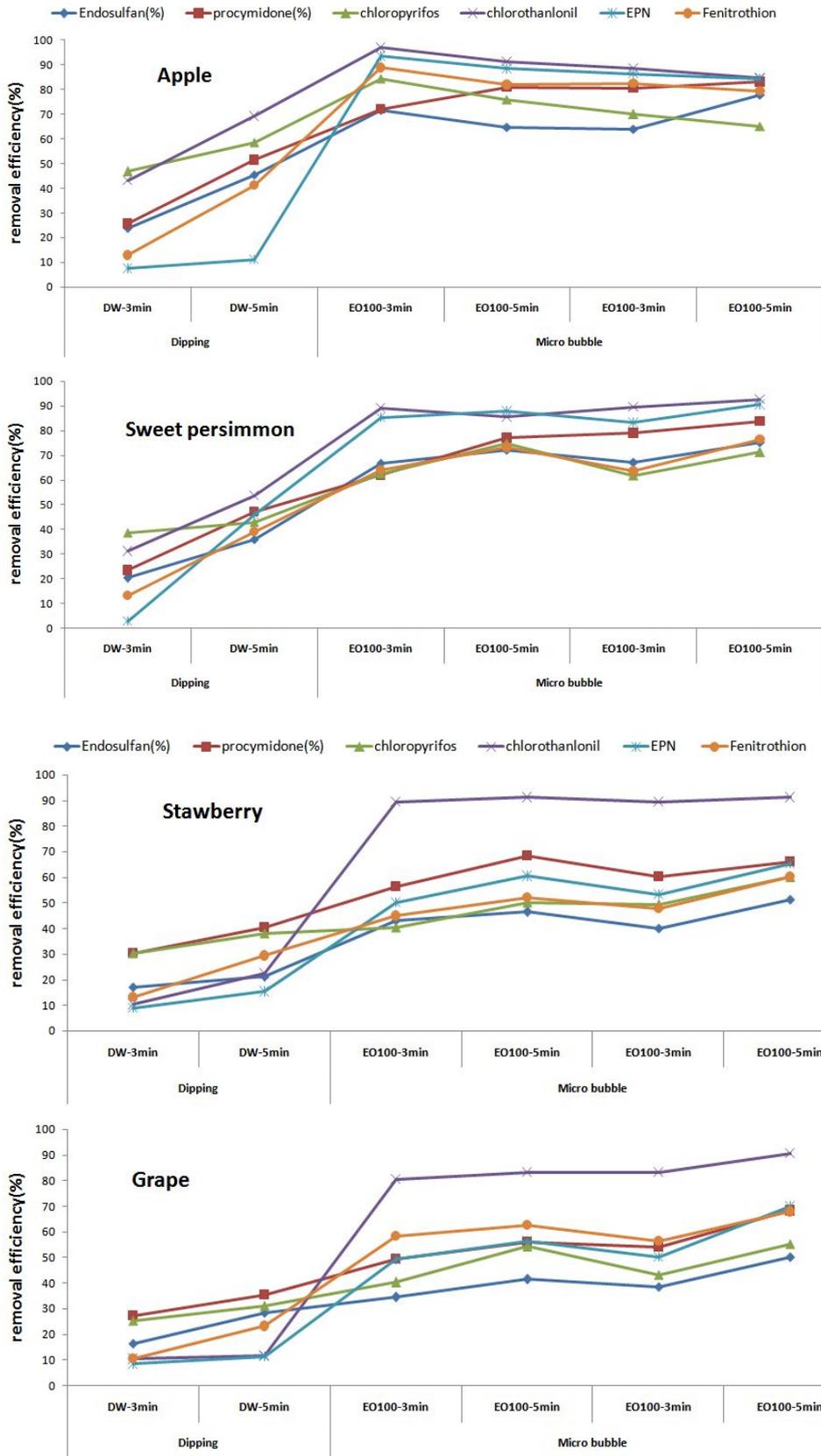
<표. 3-16> The characteristics of pesticides

Common name	standard consumption	MRL* (mg/kg)	ADI* (mg/kg/day)	Soil Half-life (day)
Chlorprifos	20g/20L	0.01~2.0	0.01	30
Chlorothalonil	25g/20L	0.05~7.0	0.03	30
Endosulfan	40ml/20L	0.1~2.0	0.006	50
EPN	20ml/20L	0.05~0.2	-	15
Fenitrothion	20ml/20L	0.02~6.0	0.00	54
Procymidon	20g/20L	0.1~10.0	0.1	7

*MRL (Maximum Residue Limit), ADI(Acceptable Daily Intake)

<表. 3-17> The average of removal efficiency of pesticides washed by microbubble and dipping with fruits

Fruits	Wash Method	washing solution & time (min)	Removal efficiency(%)				
			Endosulfan	procymidone	chloropyrifos	chlorothalonil	EPN
Apple	Dipping	DW-3min	23.8	25.6	46.8	43.2	7.4
		DW-5min	45.4	51.4	58.6	69.2	11.1
	Micro bubble	EO100-3min	71.7	72.0	84.5	96.9	93.5
		EO100-5min	64.8	81.0	76.0	91.4	88.4
		EO200-3min	63.9	80.6	69.9	88.7	86.4
		EO200-5min	77.8	83	65.1	84.8	84.3
Sweet persimmon	Dipping	DW-3min	20.2	23.4	38.6	31.1	2.8
		DW-5min	35.8	47.1	42.8	53.5	45.9
	Micro bubble	EO100-3min	66.6	61.9	62.6	89.2	85.3
		EO100-5min	72.1	76.9	74.9	85.4	87.7
		EO200-3min	67.2	78.9	61.7	89.4	83.1
		EO200-5min	75.3	83.7	71.2	92.6	90.4
Strawberry	Dipping	DW-3min	17.2	30.2	30.3	10.3	8.8
		DW-5min	21.2	40.3	38.2	22.3	15.3
	Micro bubble	EO100-3min	43.2	56.4	40.5	89.3	50.2
		EO100-5min	46.4	68.4	50.2	91.2	60.4
		EO200-3min	40.1	60.2	49.2	89.3	53.2
		EO200-5min	51.3	66.2	60.1	91.2	65.3
Grape	Dipping	DW-3min	16.3	27.3	25.3	10.3	8.4
		DW-5min	28.3	35.3	31.2	11.6	11.3
	Micro bubble	EO100-3min	34.5	49.3	40.3	80.5	49.2
		EO100-5min	41.4	55.8	54.3	83.2	56.4
		EO200-3min	38.6	54.2	43.3	83.2	50.3
		EO200-5min	50.3	68.3	55.3	90.6	69.8



[그림. 3-52] Changes of removal efficiency of pesticides washed micorbubble system.

(2) 복합시스템의 채소류의 잔류농약제거특성 평가

본 시험에 사용한 대상채소는 깻잎, 미니배추, 상추이며 농산물시장(청주)에서 구매한 후 당일 시험에 사용하였으며 구입 후 농약 잔류여부를 확인하기 위해 식품공전 농산물의 농약잔류허용기준시험법에 따라 시험을 진행하였다. 농약은 엘산(phenthoate:47.5%), 리바이젯드(Fenthion:50%), 수프라사이드(methidathion:40%), 지오릭스(Endosulfan:35%), 이피엔(EPN: 45%), 스미치온(Fenitrothion:50%), 다코닐(Chlorothalonil:75%), 스미렉스(procymidone :50%), 그로포(chlorotha:25%)를 농약상사에서 구매하여 사용하였다. 이 농약을 사용하여 사용기준농도에 따라 희석시킨 다음 대상과일에 대하여 10분간 침지시킨 후 후드 안에서 채소를 농약에 오염된 시료로 사용하였다.

세척방법에 따른 잔류농약 제거를 연구하기 위하여 증류수에 3, 5분 침지 시킨 채소와 전기분해 차아염소산나트륨수 100, 200 mg/L를 마이크로버블장치를 가동한 전기분해수에 3, 5분 각각 처리한 채소를 후드 안에서 표면의 물기를 건조하였으며 이 채소에 대해 농약 잔류량 측정을 위하여 시료를 약 100g acetone 100ml를 가해 homogenizer로 2,000 rpm으로 1분간 마쇄 추출하였다. 여기에 NaCl 20g을 넣고 10분간 shaking 한 후 -20℃ 냉동실에 1시간 정치 후 상등액 20 ml를 취하여 진공회전농축기에서 농축하여 hexane(20% acetone) 2ml에 용해하였으며, 정제과정은 생략하였다. 이렇게 전처리된 시료를 식품공전시험법에 따라 GC/ECD, GC/NPD로 정량 분석하였다. 농약제거율 계산은 앞절과 동일하게 계산하였으며, Endosulfan은 α -, β -, -sulfate를 합한 수치로 계산하였다.

채소 3품목 대상작물에 인위적으로 9종의 농약을 각각의 평균농도 Phenthoate, 9.5mg/kg, Fenthion, 10.0mg/kg, methidathion, 8.0mg/kg, Endosulfan, 7.0mg/kg, EPN, 9.0 mg/kg, Fenitrothion 10.0mg/kg, Chlorothalonil 15.0mg/kg, procymidone 10.0mg/kg, chlorotha는 5.0mg/kg의 수준으로 오염시켜 이렇게 오염된 과일을 시료로 하여 마이크로버블에 대한 잔류농약제거율 시험을 진행 하였다.

그 결과 <표. 3-18>에서와 같이 깻잎의 경우 수도수 침지에서 7.4~66.2%의 제거율을 보였으며 전기분해수 마이크로버블시스템에서는 69.8~98.9%의 농약제거율을 보였고, 상추의 경우 수도수 침지에서 2.8~59.3%의 제거율을 보였으며 마이크로버블이 가동된 전기분해수에서는 65.1~95.2%의 농약제거율을 보였다. 미니배추의 경우는 수도수 침지에서 8.8~41.9%의 제거율을 보였으며 마이크로버블이 가동된 전기분해수에서는 48.2~91.2%의 농약제거율을 보였다.

농약의 유형에 따른 제거율을 살펴보면 과일류와 마찬가지로 Chlorothalonil, Procy-midone은 유기염소계 농약으로 다른 유기인계 농약인 Fenitrothion과 EPN에 비해 높은 제거율을 보였다. 농약 제형의 특성에 따라 수화제인 Chlorthalonil,

Procymidon, Chlorpyrifos 등이 높은 제거율을 보였고, Endosulfan은 유기염소계 농약으로 유제로써 Fenitrothion, EPN 등과 함께 다른 농약들보다 낮은 제거율을 보였다. 과일에서와 같이 마이크로버블로 수용성농약의 제거는 90%이상 제거 할 수 있으나, 유기인계 지용성농약과 제형이 유제인 것의 제거는 최소 48.2%로 낮은 결과를 보였으며, 증류수의 침지상태에서 최소값인 2.8%보다는 많은 농약의 제거율을 보이고 있다.

<표. 3-18> The average of removal efficiency of pesticides washed by microbubble and dipping with vegetables

Vegetables	Wash Method	washing solution & time (min)	Removal efficiency(%)								
			Endosulfan	Phenthoate	fenthion	methidathion	Fenitrothion	procymidone	chlorpyrifos	chlorothanil	EPN
Sesame leaf	Dipping	DW-3min	31.7	29.8	30.4	31.1	30.4	27.4	45.6	41.7	7.4
		DW-5min	48.2	45.9	43.5	46.8	42.3	50.6	58.1	66.2	11.1
	Micro bubble	EO100-3min	71.7	69.8	71.1	70.9	72.1	74.8	86.5	98.9	93.5
		EO100-5min	74.5	73.4	75.3	76.2	77.8	85.2	79.3	94.4	88.4
		EO200-3min	71.1	70.1	70.1	69.9	70.3	79.2	74.9	89.3	86.4
		EO200-5min	78.2	79.3	75.2	75.8	76.1	85.7	73.1	85.9	84.3
Lettuce	Dipping	DW-3min	21.7	20.9	27.1	25.7	24.3	24.3	37.8	32.5	2.8
		DW-5min	35.2	34.2	36.2	34.8	27.5	45.3	46.8	59.3	45.9
	Micro bubble	EO100-3min	71.6	73.5	74.2	72.7	73.2	65.1	67.4	92.4	85.3
		EO100-5min	77.4	78.2	79.3	78.6	79.2	79.3	79.4	87.4	87.7
		EO200-3min	73.5	76.1	73.2	75.8	74.3	80.2	66.3	92.3	83.1
		EO200-5min	79.8	79.1	78.4	78.6	77.6	85.4	75.8	95.2	90.4
Mini-cabbage	Dipping	DW-3min	18.2	19.4	17.4	18.5	20.1	32.3	33.6	17.2	8.8
		DW-5min	22.6	23.1	21.5	23.3	24.6	41.9	41.2	28.3	15.3
	Micro bubble	EO100-3min	52.2	51.4	53.7	55.7	54.7	59.1	38.5	89.3	50.2
		EO100-5min	56.3	57.8	57.1	60.1	59.9	70.4	48.2	91.2	60.4
		EO200-3min	50.3	53.3	52.3	54.2	53.4	60.5	53.2	89.3	54.2
		EO200-5min	57.2	59.8	57.9	61.3	57.9	67.6	67.1	91.2	67.3

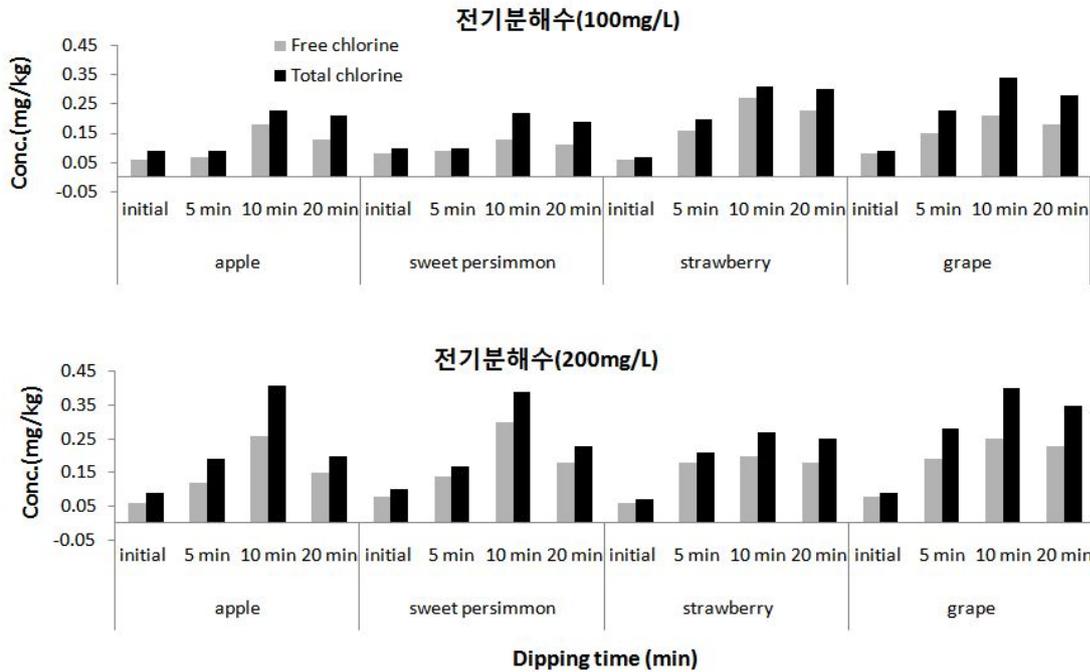
다. 전해소독설비의 안전성 평가

(1) 과일표면의 잔류염소 잔존

대상 과일 4종에 있어서 대조구로 침지하지 않은 과일과 무게중량의 3배의 전기분해 차아염소산수(약 200 mg/L, 100 mg/L)용량에 5, 10, 20분 침지한 후 후드 안에서 물기를 완전히 건조한 후 잔류염소를 측정하였다. 잔류염소측정방법은 침지 후 약 10분 건조된 과일에 대하여 폴리에틸렌 비닐팩에서 과일에 상처없이 shaking incubator에서 1분간 증류수 30 ml로 3회 추출하여 최종 100ml로 정용하여 EPA 330.5의 DPD spectrophotometric 분석법에 의하여 free chlorine 및 total chlorine 값을 구하였다. 그 결과는 <표. 3-19>과 같으며 대조구에서 free chlorine이 0.06~0.08 mg/L, Total chlorine이 0.07~0.10 mg/L의 염소가 측정되었고, 전기분해수 100 mg/L에 5분, 10분, 20분 침지에서 free chlorine이 0.07~0.31 mg/L, total chlorine이 0.09~0.41 mg/L의 염소가 측정되었고, 전기분해수 200 mg/L에서는 free chlorine이 0.12~0.46 mg/L, total chlorine이 0.17~ 0.62 mg/L의 염소가 측정되었다. 국내 연구자료에서 보면 양상추에서 200 mg/L의 차아염소산나트륨수(살균소독제)에서 5분 침지 후 행균 1분, 1회 후 잔류염소측정에서 free chlorine이 약 10 mg/L, total chlorine이 약 25 mg/L가 잔류한다고 보고되고 있다. 본 실험의 결과를 보면 과일이 상대적으로 염소의 잔존이 작음을 알 수 있다. 또한 딸기의 경우 표면이 다른 과일과 비교해 볼때 거친 면이 많으며 전기분해수와 접촉이 더 많이 이루어지기 때문에 표면과 반응에 있어서 고농도에서 시간이 증가할수록 잔류량이 사과, 단감, 포도와는 달리 감소하는 경향을 보였다. 국내연구보고에 의하면 전기분해수는 과일의 세포내로 들어가 신선도를 증가시킨다고 보고되고 있는데 이는 또한 과일 내 전기분해수의 침투가 잘되는 형태의 과일에 있어서는 침투 후 과일 내 유기물과 반응하여 염소농도가 낮아질 가능성이 있을 것이라 생각되어 진다.

<표. 3-19> Change of free and total chlorine concentration to dipping time

Fruit	Concentration of E.O water	Dipping time (min)	Free chlorine (mg/kg)	Total chlorine (mg/kg)
Apple	initial	0	0.06	0.09
		5	0.07	0.09
	100mg/L	10	0.18	0.23
		20	0.13	0.21
		5	0.12	0.19
	200mg/L	10	0.26	0.41
		20	0.15	0.20
Sweet persimmon	initial	0	0.08	0.10
		5	0.09	0.10
	100mg/L	10	0.13	0.22
		20	0.11	0.19
		5	0.14	0.17
	200mg/L	10	0.3	0.39
		20	0.18	0.23
Strawberry	initial	0	0.06	0.07
		5	0.16	0.20
	100mg/L	10	0.27	0.31
		20	0.23	0.3
		5	0.18	0.21
	200mg/L	10	0.2	0.27
		20	0.18	0.25
Grape	initial	0	0.08	0.09
		5	0.15	0.23
	100mg/L	10	0.21	0.34
		20	0.31	0.41
		5	0.19	0.28
	200mg/L	10	0.25	0.4
		20	0.46	0.62



[그림. 3-53] Changes in concentration of chlorine during dipping time.

(2) 과일표면의 잔류염소 제거연구

염소소독살균에 있어 살균 후 과일 중의 잔류염소는 완전히 제거되어야 한다고 식품첨가물공전에 규정되어 있다. 이에 과일 중 잔류염소를 제거를 시험하기 위하여 4종의 과일에 대하여 식품첨가물 공전에서는 전기분해장치로 제조된 차아염소산나트륨수에 있어서 유효염소 200 mg/L의 사용을 규제하고 있지만 본 실험에서는 앞서 실험한 잔류염소의 잔존량을 감안하여 그보다 사용농도를 2배 높게 하여 유효염소 396 mg/L의 차아염소산수에 10분 침지하여 시료를 오염시킨 후 풍건한 과일을 오염된 시료로 하여 잔류염소제거 실험을 실시하였다.

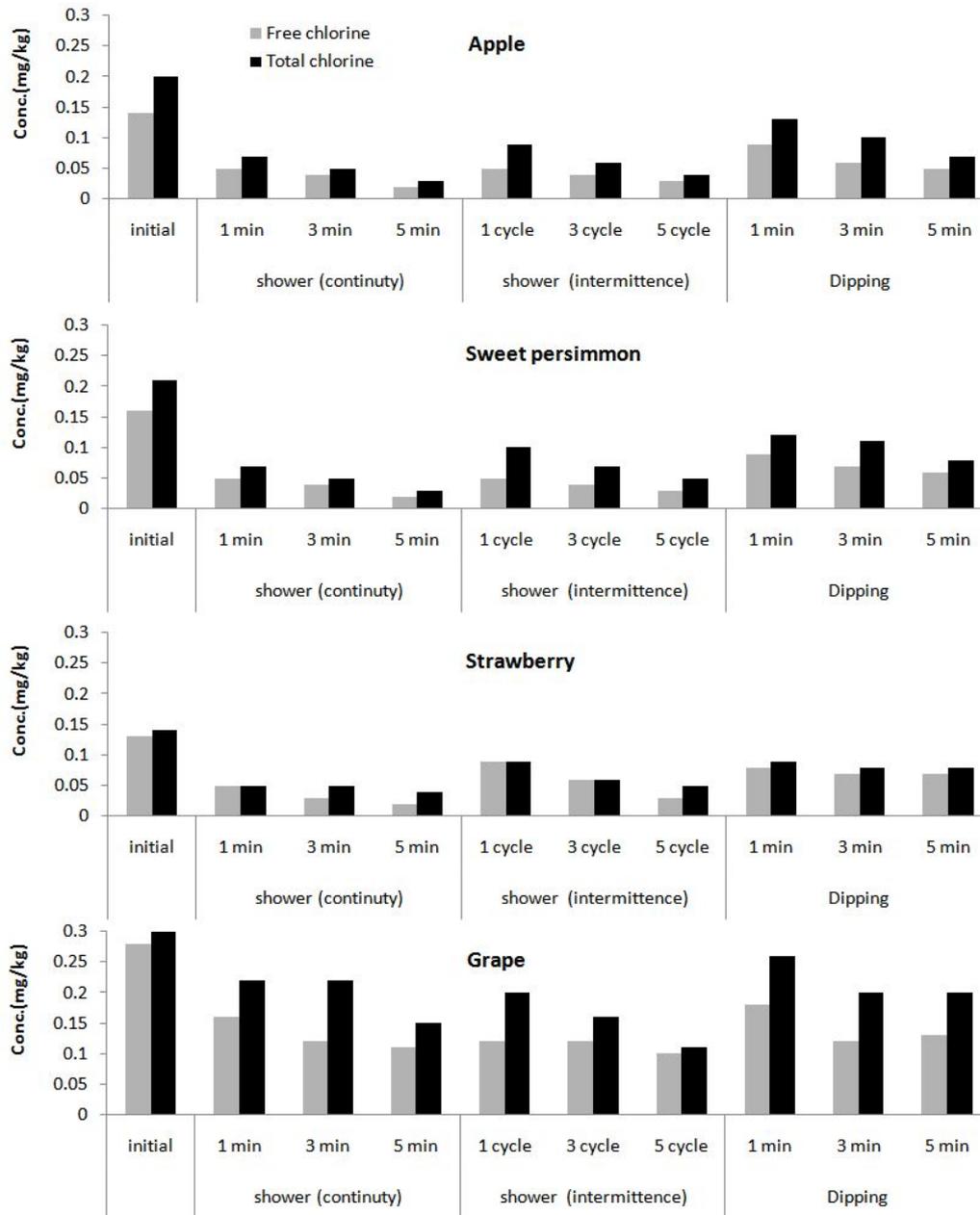
잔류염소 제거는 분사식(연속식, 간헐식)방법과 침지방식에 따라 비교분석하였다. 연속방식은 실험실 수도수에 샤워꼭지를 부착한 후 20 cm 거리에 과일을 물이 흘러내려 갈 수 있는 채반에 두어 1, 3, 5분 동안 노출시켰고, 간헐방식은 제조공정에서 컨베이어벨트를 타고 가면서 분사되는 물을 통과하는 것에 착안하여 30초 분사 후 30초는 분사하지 않는 것을 1cycle로 하여 1, 3, 5cycle 노출시켰으며, 마지막으로 침지방식은 시료무게의 약 3배 정도의 수도수에 1분, 3분, 5분 침지 후 자연 건조하여 상기의 잔류염소측정 방법과 동일하게 증류수 3회 표면에 있는 잔류 염소를 추출하여 free chlorine과 Total chlorien의 농도를 측정하였다.

그 결과는 <표. 3-20>에서와 같이 과일의 경우는 인위적으로 사용 허용량의 2배인 396 mg/L의 농도에서 10분 동안 침전을 시켰으나 초기 오염의 농도가 free chlorine 0.13~0.28 mg/L, total chlorine 0.14~0.42 mg/L로 다소 낮게 오염이 되었다. 이렇게 오염된 과일 4종을 사용하여 살균 후 잔류염소제거 공정에서 침지방식보다 shower 방식이 제거에 더 좋은 효과를 보이는 결과를 얻었다.

염소의 사용기준 및 잔류에 대한 법적사항을 보면 식품에서 케이크 및 카스테라 제조용 소맥분에 2.5 g/kg 이하로 사용하게 규제하고 있으며, 잔류에 대해서는 식품첨가물로 사용 후 반드시 제거되어야 한다고 되어 있지만 그 농도 및 시험방법은 아직 고시되어 있지 않고 있다. 다만 환경부에서 먹는물에서 염소이온(Cl^-)를 250 mg/L 이하, 수돗물에서 free residual chlorine를 4.0 mg/L 이하로 규제하고 있다. 일반적으로 연구되고 있는 fresh-cut 신선편의식품에서 잔류염소시험은 무게대비 10배의 증류수에 5 분~10 분 정도 용출한 후 잔류염소를 측정하고 있다. 이런 시험법으로 계산한다면 초기 오염농도가 가장 높은 포도가 0.28 mg/L로 낮게 존재하기에 전기분해수 살균 후 물기의 제거만으로도 염소는 대부분이 제거되며, 만약 제거공정을 적용한다면 침지방식보다는 shower 방식이 더 좋은 결과를 보였다.

<表. 3-20> Changes in concentration of chlorine with different kinds of washing treatment.

Fruits	Removal method	Time or cycle	Free chlorine (mg/kg)	Total chlorine (mg/kg)	Tap water volume	Fruit weight (g)
Apple	contamination ¹⁾	-	0.14	0.20	-	264.5
	Shower (continuity)	1 min	0.05	0.07	18.7 L/min	264.0
		3 min	0.04	0.05		253.0
		5 min	0.02	0.03		292.0
	Shower (intermittence)	1 cycle ¹⁾	0.05	0.09	18.7 L/min	247.0
		3 cycle	0.04	0.06		255.5
		5 cycle	0.03	0.04		272.0
	Dipping	1 min	0.09	0.13	900 ml	286.0
		3 min	0.06	0.10		278.5
		5 min	0.05	0.07		256.5
Sweet perisimon	contamination	-	0.16	0.21	-	139.5
	Shower (continuity)	1 min	0.05	0.07	18.7 L/min	141.0
		3 min	0.04	0.05		140.5
		5 min	0.02	0.03		138.0
	Shower (intermittence)	1 cycle	0.05	0.10	18.7 L/min	141.0
		3 cycle	0.04	0.07		142.0
		5 cycle	0.03	0.05		139.5
	Dipping	1 min	0.09	0.12	450 ml	141.5
		3 min	0.07	0.11		143.0
		5 min	0.06	0.08		139.0
Strawberry	contamination	-	0.13	0.14	-	93.5
	Shower (continuity)	1 min	0.05	0.05	4.1 L/min	91.0
		3 min	0.03	0.05		96.0
		5 min	0.02	0.05		97.5
	Shower (intermittence)	1 cycle	0.09	0.09	4.1 L/min	96.0
		3 cycle	0.06	0.06		95.5
		5 cycle	0.03	0.05		95.5
	Dipping	1 min	0.08	0.09	300 ml	100.0
		3 min	0.07	0.08		95.0
		5 min	0.07	0.08		111.5
Grape	contamination	-	0.28	0.42	-	103.0
	Shower (continuity)	1 min	0.16	0.22	18.7 L/min	99.5
		3 min	0.12	0.22		98.5
		5 min	0.11	0.15		98.0
	Shower (intermittence)	1 cycle	0.12	0.20	18.7 L/min	100.5
		3 cycle	0.12	0.16		100.5
		5 cycle	0.10	0.11		100.0
	Dipping	1 min	0.18	0.26	300 ml	101.0
		3 min	0.12	0.20		103.0
		5 min	0.13	0.20		101.5

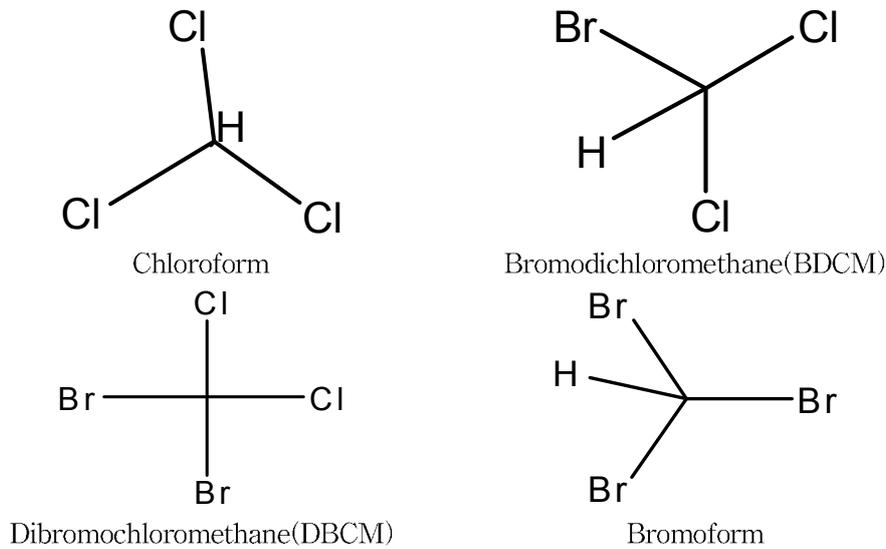


[그림. 3-54] Changes in concentration of chlorine with different kinds of washing treatment.

(3) 과일표면의 소독부산물(THMs) 생성연구

(가) 트리할로메탄(THMs; Thihalomethane) 이란?

THMs(Thihalomethane)이란 메탄에 4개의 수소원자 중 3개가 할로젠으로 치환된 화합물을 가르키며, 클로로포름(CHCl_3), 브로모포름(CHBr_3), 요오드포름(CHI_3)의 통칭으로 할로포름이라고도 한다. 트리할로메탄은 염소의 살균과정에 생성이 되는 것으로 클로로포름은 암을 유발하는 화합물이다. 여러 나라의 환경관리기관에서는 상수도 또는 천연 식수 중 총트리할로메탄의 최대허용량을 법으로 정하고 있다.



[그림. 3-55] structure of trihalomethanes.

<표. 3-21> Regulatory limits for trihalomethanes(THMs)

DBP's	WHO ug/L	USA ug/L	Japan	Korea	EU ug/L	Australia
Chloroform	200	-	60	80	-	-
Bromodichloromethane	60	-	30	30	-	-
Dibromochloromethane	100	-	100	100	-	-
Bromoform	100	-	90	-	-	-
Total trihalomethane	-	100	100	100	0.1	0.25

(나) 전기분해수의 과일과의 접촉 시 과일표면의 THMs의 잔존 및 생성

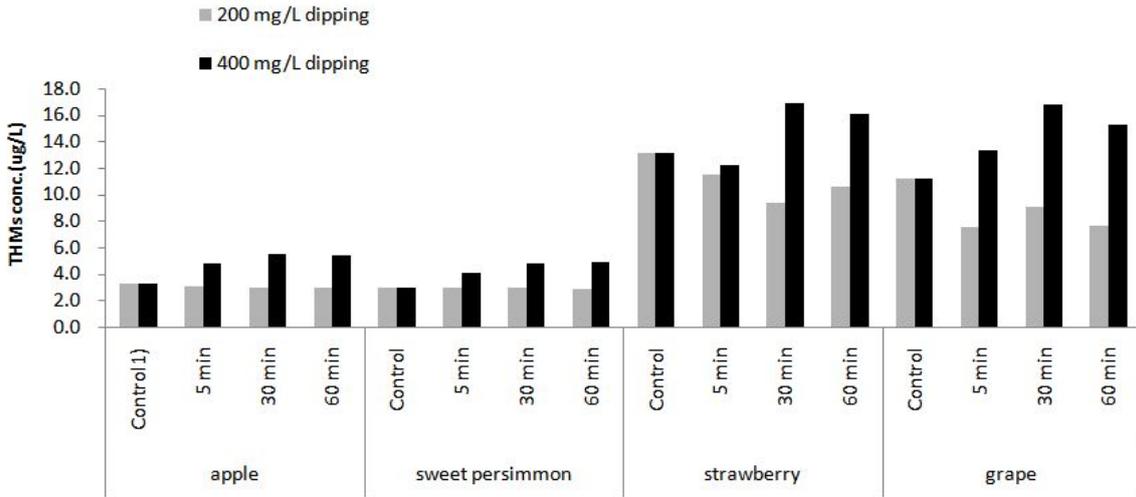
과일을 증류수에 60분 동안 침지한 과일을 대조구로 하여 전기분해 차아염소산나트륨수에(200, 400 mg/L) 5, 30, 60분 동안 침지한 과일에 있어서 과일표면에 THMs의 생성 또는 잔류를 분석하였으며, 일정시간 동안 침지한 과일을 물 또는 차아염소산나트륨수에서 분리하여 후드안에서 건조한 후 폴리에틸렌 비닐팩으로 과일에 상처없이 shaking incubator에서 1분간 티오황산나트륨액(625 mg/L) 25 mL로 2회 추출하여 최종 50 mL로 정용한 시험용액을 20 mL cap vial에 냉장보관하면서 headspace GC/MS 법에 의하여 기기분석 하였다.

그 결과는 <표. 3-22>과 같으며 증류수에 60분 침지한 대조구에서 THMs은 chloroform 만이 3.0~13.1 ug/kg 검출되었다. 이와 비교하여 200, 400 mg/L의 전기분해 차아염소산나트륨수에 접촉한 과일에 있어서는 낮은 농도인 200 mg/L에서는 대조구에 비해 증가하지 않았으나, 400 mg/L의 농도에서는 접촉시간이 길어짐으로 다소 증가하는 경향을 보이고 있다.

THMs의 생성과 관련해서는 접촉시간, 농도, 자연유기물(natural organic matter ; NOM)과 밀접한 관련이 있다고 보고되고 있다. NOM은 물에 대한 친화력에 따라서 소수성인 humic substance(humic acid, fluvic acid)와 친수성인 nonhumic substance(아미노산, 단백질등)로 구분한다. 이런 humic acid는 염소소독과정에서 소독부산물(disinfection by-product ; DBPs)을 생성할 수 있는 잠재적인 물질로 알려져 관심이 높아졌으며, 아울러 non humic substance도 양은 적지만 DBPs를 형성 될 수 있는 가능성이 보고되고 있다. 본 결과에서 보면 THMs의 생성에 있어 과일과의 접촉에서 차아염소산농도와 접촉시간에 따라 크지는 않지만 생성에 영향을 주는 것으로 생각되어진다.

<表. 3-22> Changes in concentration of THMs of surface fruits during dipping time in different solutions.

Fruits	Dipping solution	Dipping time (min)	Concentration (ug/L)				THMs
			chloroform	BDCM	DBCM	Bromoform	
Appel	D.W	60	6.5	0	0	0	6.5
	E.O (200mg/L)	5	6.2	0	0	0	6.2
		30	5.7	0	0	0	5.7
	E.O (400mg/L)	60	5.8	0	0	0	5.8
		5	9.5	0	0	0	9.5
		30	11.1	0	0	0	11.1
60		10.8	0	0	0	10.8	
Sweet persimmon	D.W	60	19.5	0	0	0	19.5
	E.O (200mg/L)	5	19.5	0	0	0	19.5
		30	18.2	0	0	0	18.2
	E.O (400mg/L)	60	19.6	0	0	0	19.6
		5	22.9	0	0	0	22.9
		30	23.8	0	0	0	23.8
60		35.9	0	0	0	35.9	
Strawberry	D.W	60	26.1	0	0	0	26.1
	E.O (200mg/L)	5	23	0	0	0	23
		30	18.8	0	0	0	18.8
	E.O (400mg/L)	60	21.3	0	0	0	21.3
		5	24.3	0	0	0	24.3
		30	39.7	0	0	0	39.7
60		32.1	0	0	0	32.1	
Grape	D.W	60	22.5	0	0	0	22.5
	E.O (200mg/L)	5	15.1	0	0	0	15.1
		30	18.2	0	0	0	18.2
	E.O (400mg/L)	60	15.1	0	0	0	15.1
		5	18.1	0	0	0	18.1
		30	33.6	0	0	0	33.6
60		32.1	0	0	0	32.1	



[그림. 3-56] Changes in concentration of THMs of surface fruits during dipping time in different solutions.

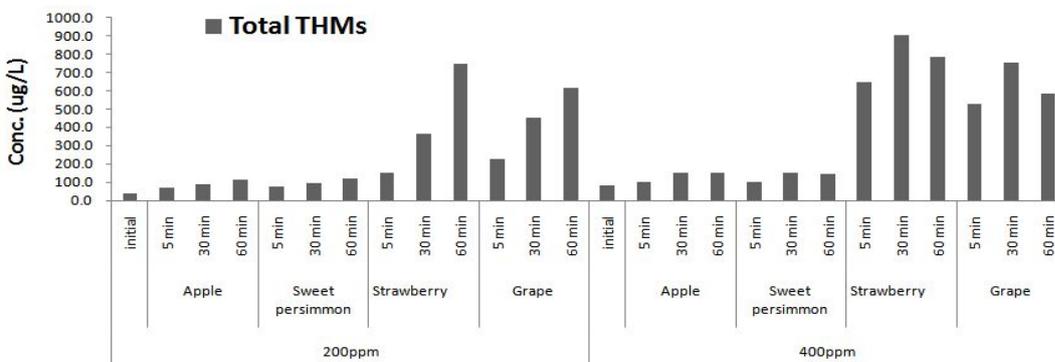
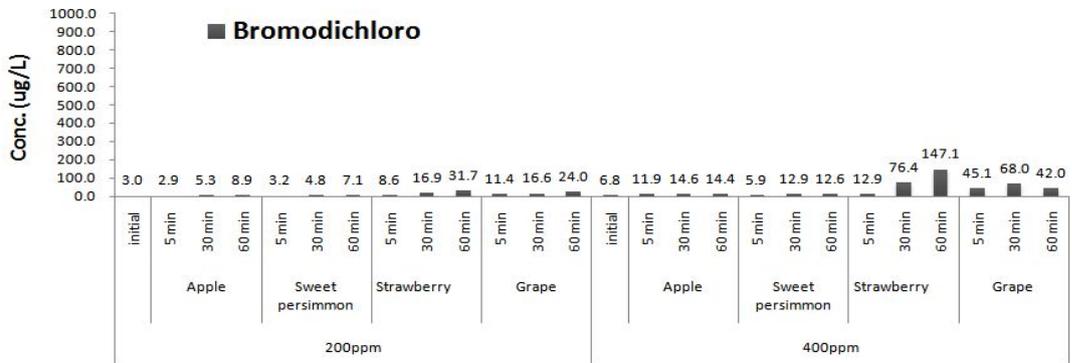
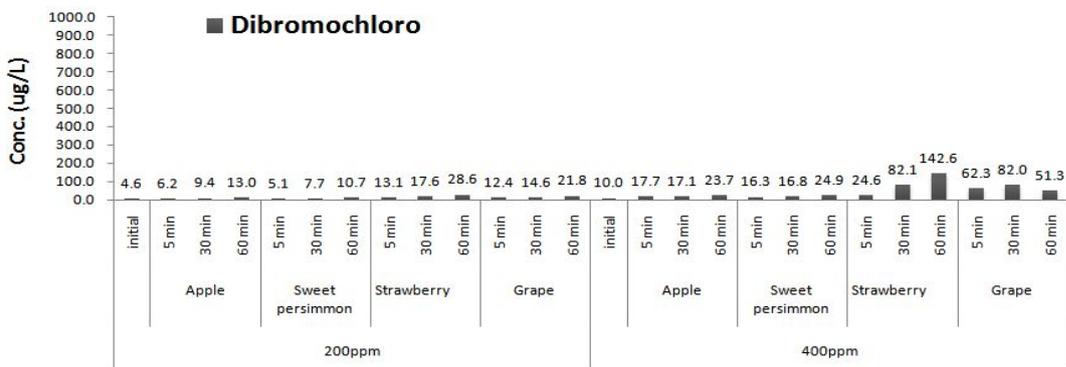
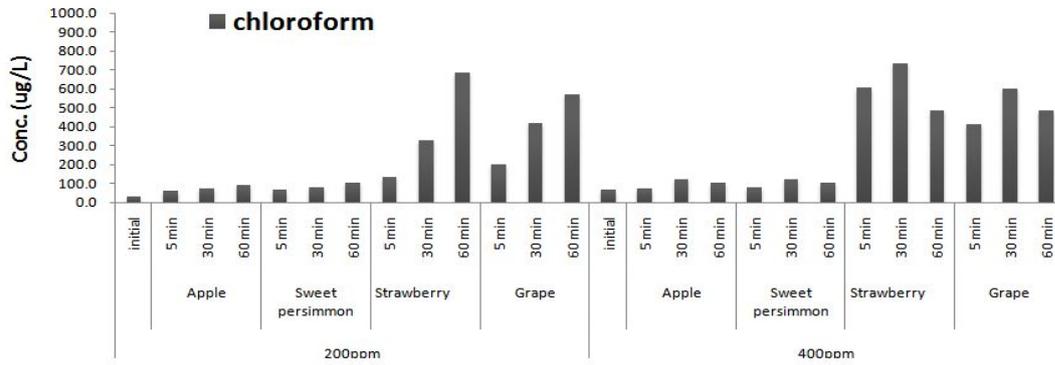
(다) 전기분해수의 과일과의 접촉 시 전기분해수의 THMs의 변화 및 특성변화

대상 과일 4종에 있어서 전기분해 차아염소산나트륨수(200, 400 mg/L)에 5, 30, 60 분 동안 과일 무게의 약 3배에 침지한 후 과일과의 접촉 후 차아염소산나트륨수의 THMs의 변화를 알아보기 위하여 그 용출액을 시료로 하여 환경부 먹는물수질공정시험 방법 중 휘발성유기화합물 시험방법에 따라 치오황산나트륨을 넣어 잔류염소를 제거한 후 20mL cap vial에 냉장보관하면서 headspace GC/MS 법에 의하여 기기분석 하였다.

그 결과 <표. 3-23>에서와 같이 과일별 접촉시간에 따른 변화에서 200 mg/L의 전기분해 차아염소산나트륨수에서 chloroform이 60.3~687.0 ug/L, BDCM, 2.9~31.7 ug/L, DBCM이 5.1~ 28.6 ug/L, 총 THM은 69.4~747.3 ug/L이 검출되었다. 400 mg/L의 전기분해 차아염소산나트륨수에서 chloroform이 72.6~737.1 ug/L, BDCM, 5.9~147.1 ug/L, DBCM이 0~6.8 ug/L, 총 THM은 102.2~901.6 ug/L으로 검출되었다. 접촉시간에 따라 과일과 접촉한 차아염소나트륨수는 증가하는 경향을 보이고 있으며, 사과나 단감처럼 표면이 매끄러운 것보다 표면이 다소 거칠거나 차아염소산나트륨수의 침투가 용이한 과일에 있어서는 THMs이 더 많이 생성되는 것을 볼 수 있으며, 차아염소산나트륨수의 농도의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 보이고 있다. 환경부에서 먹는물 수질기준으로 300 ug/L로 규제하고 있으며 그 TDI(tolerable daily intake)는 WHO에서 10 ug/kg of body weight로 설정되어 있다. 이처럼 과일을 살균한 차아염소산나트륨수를 그냥 방류하는 것은 환경오염의 원인이 될 수 있어 관리 되어야 할 것이다.

<表. 3-23> Changes in concentration of THMs of solution during dipping time in different solutions.

E.O water Conc.	Fruits	Dipping Time(min)	Concentration of E.O water after Dipping				THMs
			chloroform	BDCM	DBCM	Bromoform	
200 mg/kg	Initial	-	32.1	3.0	4.6	0.0	39.7
		5	60.3	2.9	6.2	0.0	69.4
	Apple	30	71.1	5.3	9.4	0.0	85.8
		60	93.4	8.9	13.0	0.0	115.3
	Sweet	5	68.2	3.2	5.1	0.0	76.5
	persimm	30	82.0	4.8	7.7	0.0	94.5
	on	60	101.2	7.1	10.7	0.0	119.0
	Strawber	5	132.0	8.6	13.1	0.0	153.7
	ry	30	330.1	16.9	17.6	0.0	364.6
		60	687.0	31.7	28.6	0.0	747.3
	Grape	5	203.6	11.4	12.4	0.0	227.4
		30	417.9	16.6	14.6	0.0	449.1
	60	568.5	24.0	21.8	0.0	614.3	
400 mg/kg	Initial	-	66.6	6.8	10.0	0.0	83.4
		5	72.6	11.9	17.7	0.0	102.2
	Apple	30	118.8	14.6	17.1	0.0	150.5
		60	105.5	14.4	23.7	5.2	148.8
	Sweet	5	81.4	5.9	16.3	0.0	103.6
	persimm	30	120.1	12.9	16.8	0.0	149.8
	on	60	101.2	12.6	24.9	4.8	143.5
	Strawber	5	604.8	12.9	24.6	5.2	647.5
	ry	30	737.1	76.4	82.1	6.0	901.6
		60	486.8	147.1	142.6	6.8	783.3
	Grape	5	414.7	45.1	62.3	5.5	527.6
		30	598.5	68.0	82.0	5.9	754.4
	60	486.6	42.0	51.3	5.4	585.3	

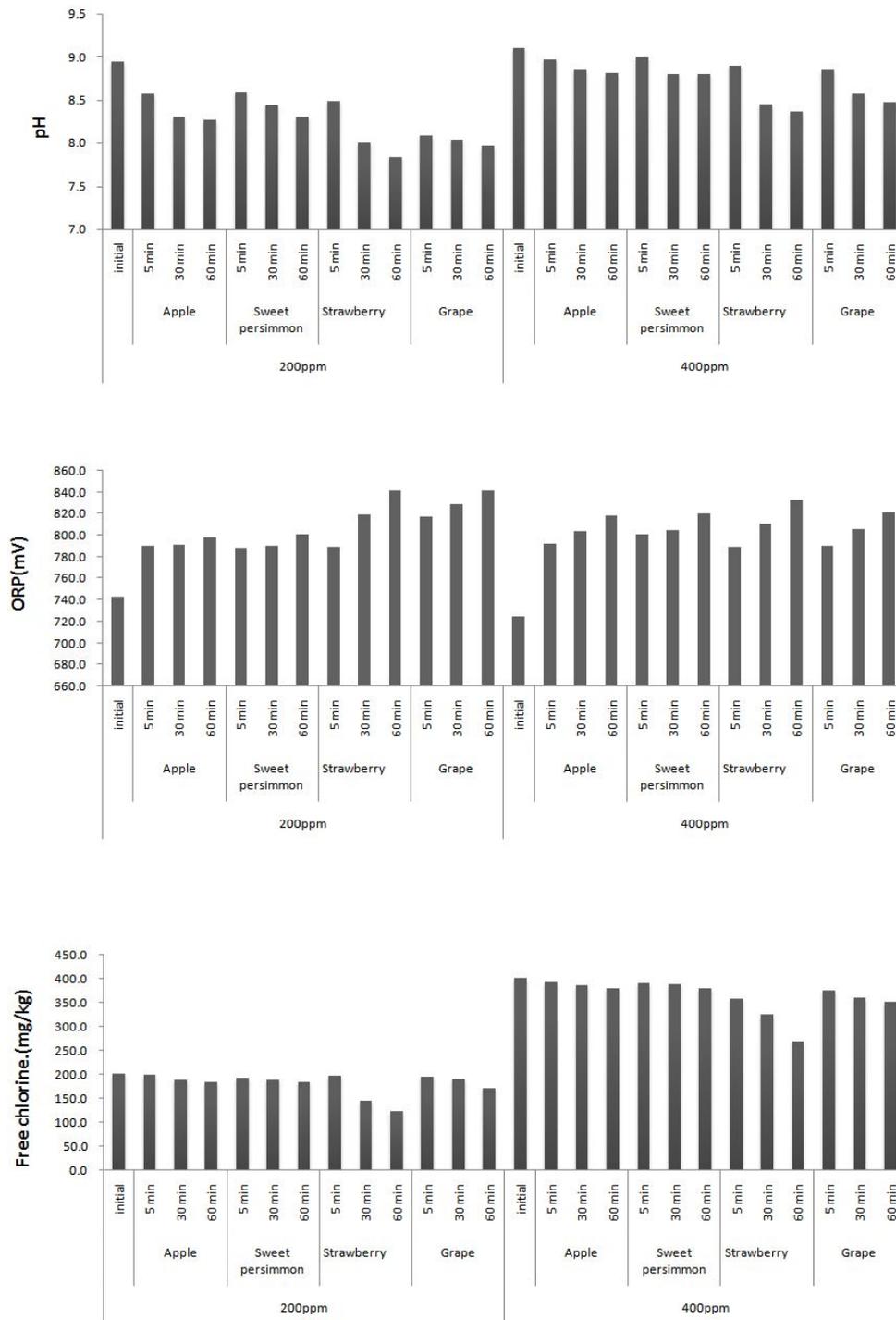


[그림. 3-57] Changes in concentration of THMs of solutions during dipping time in different solutions.

전기분해 차아염소산나트륨수에 있어서 과일과 접촉한 후 전기분해수의 특성은 <표. 3-24>에서 보듯이 pH는 3, 30, 60분 접촉시간이 증가 할수록 감소하는 경향을 보이고 있고, 산화환원전위를 나타내는 ORP 값에 있어서는 증가하는 경향을 보이고 있다. 마지막으로 잔류 유효염소에 있어서는 딸기와 포도에서 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 과일표면의 유기물과의 접촉이 많이 이루어지는 딸기와 포도에서 많은 접촉으로 인해 염소와의 반응에 의해 감소되는 것으로 생각되어 진다.

<표. 3-24> Changes in pH, ORP and Free chlorine of solutions during dipping time in different solutions.

E.O water Conc.(mg/kg)	Fruits	Dipping Time(min)	Character of E.O water		
			pH	ORP(mV)	Free chlorine(mg/L)
200	Initial	-	8.95	742.1	200.2
		5	8.62	795.7	200.1
	Apple	30	8.37	796.2	198.4
		60	8.32	801.2	197.2
	Sweet persimmon	5	8.63	785.3	199.2
		30	8.49	785.4	198.4
		60	8.36	802.2	197.8
			5	8.53	785.3
	Strawberry	30	8.12	821.4	157.4
		60	7.83	841.7	147.2
		5	8.24	820.4	192.3
			30	8.18	831.2
Grape	60	8.02	839.7	154.8	
	Initial	-	9.23	723.5	399.3
400		5	9.03	782.4	394.5
		30	8.72	802.1	393.2
	Apple	60	8.67	820.3	391.2
		5	9.01	800.4	395.1
	Sweet persimmon	30	8.68	802.3	394.2
		60	8.69	820.1	392.1
		5	8.83	795.7	350.2
			30	8.52	796.4
	Strawberry	60	8.38	822.1	252.2
		5	8.78	798.2	367.5
	Grape	30	8.51	803.6	348.7
		60	8.42	823.1	341.2



[그림. 3-58] Changes in pH, ORP and Free chlorine of solutions during dipping time in different solutions.

5. 연속식 잔류염소량 모니터링 및 제어모듈 기술개발

가. 연속식 잔류염소량 모니터링 구축 방법

(1) 잔류염소의 측정방법.

잔류염소의 측정방법은 크게 수동식 측정방식과 자동측정기 측정방식으로 나눌 수 있고 수동식 분석법으로는 orthotolidine (OT)법과 DPD법 등이 사용되고 있으며 자동측정 분석법으로는 여러 종류의 온라인 측정기가 개발되어 측정방법도 폴라로그래프전극법, 갈바닉 전극법, DPD 비색법, 전류적정법, 요오드적정법 등 다양하며 측정원리와 측정방법은 다음과 같다.

(가) 수동식 측정방법

우리나라의 경우는, 먹는물공정시험방법에서 정한 OT법 및 DPD법을 사용하고 있으며 OT법은 부정확성(윤제용 외) 및 발암성 때문에 대부분의 정수장 등에서는 사용하고 있지 않으며, DPD법을 주로 사용하고 있다. 현행 먹는물공정시험방법에 정한 시험방법은 아래와 같다.

① Orthotolidine(OT)법

Orthotolidine(OT)법은 O-톨리딘염산염 1.35g을 물 800ml에 녹이고 HCl 150ml와 물을 1L로 한 후 갈색병에 넣어 보존하고 6개월이내에 사용하여, O-톨리딘용액을 비색관용액(VmL)의 1/20에 상당하는 양을 취하여 비색관에 넣고 이에 검수를 비색관의 표시선까지 넣어 섞은 다음 즉시(약 5초 이내) 잔류염소표준비색표와 비교하여 검수의 유리잔류염소농도(mg/L)을 구하는 방법이다. 또한 잔류염소는 유리잔류염소의 액을 약 5분간 유지시킨 후 정색을 잔류염소표준비색표와 비교하여 검수의 잔류염소농도(mg/L)를 구하며, 잔류염소농도와 유리잔류염소농도와의 차이로부터 결합잔류염소농도를 구하는 방법이다.

② DPD(N,N-diethyl-P-phenylenediamine)법

DPD 시약 및 인산염완충용액, 잔류염소표준용액을 만들어 사용하고, 50ml의 마개있는 비색관에 인산염완충용액 2.5ml를 취하고, 이에 DPD 시약 0.5g을 넣는다. 다음에 검수(잔류염소 농도가 2mg/L 이하인 것)을 넣고 전량 50ml로 하여, 섞은 다음 즉시 잔류염소표준비색표와 옆면에서 비교하여, 유리잔류염소농도를 구하고, 유리잔류염소용액에 요오드칼륨 약 0.5g을 넣어 2분간 둔 후의 정색을 잔류염소표준비색표와 옆면에서 비교하여 검수의 잔류염소농도를 구한다. 이때 잔류염소농도와 유리잔류염소농도와의 차이로부

터 결합잔류염소농도를 구한다.

③ 티오황산나트륨 적정법

이 방법은 한국상하수도협회표준에서 수도의 수처리에 사용하는 차아염소산나트륨에 대하여 규정(KWWA M 106 : 2009)하는 것으로 이때의 유효염소를 측정하는 방법이다.

이 방법은 유효염소에 의해 요오드화칼륨에서 석출되는 당량의 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하여 유효염소의 양을 구하는 방법으로 시료 3g을 1 mg까지 정확히 달아서 300 mL 삼각플라스크에 넣고 정제수 50 mL를 가하고, 흔들어섞은 다음 요오드화칼륨 2g과 아세트산 5 mL를 가한 후 0.1 N 티오황산나트륨 용액으로 적정한다. 갈색이 담황색으로 변화되면 녹말용액 몇 방울을 가하고 청색이 없어질 때까지 다시 적정한다. 이때 소비된 티오황산나트륨 용액량으로부터 유효염소를 계산한다.

(나) 자동측정분석법

잔류염소의 자동측정분석법은 국립환경연구원의 환경측정기의 형식승인·정도 검사 등에 관한 고시(국립환경연구원고시 제2010-49호) 별표1 환경측정기의 구조·성능에 대한 기준에 측정방법은 폴라로그래프전극법, 갈바닉전극법, DPD 비색방식, 전류방식 또는 이와 동등 이상의 성능을 갖는 방법이어야 한다고 규정하고 있다. 이 방법들은 측정시 시약의 사용유무에 따라 시약식과 무시약식으로 나뉜다.

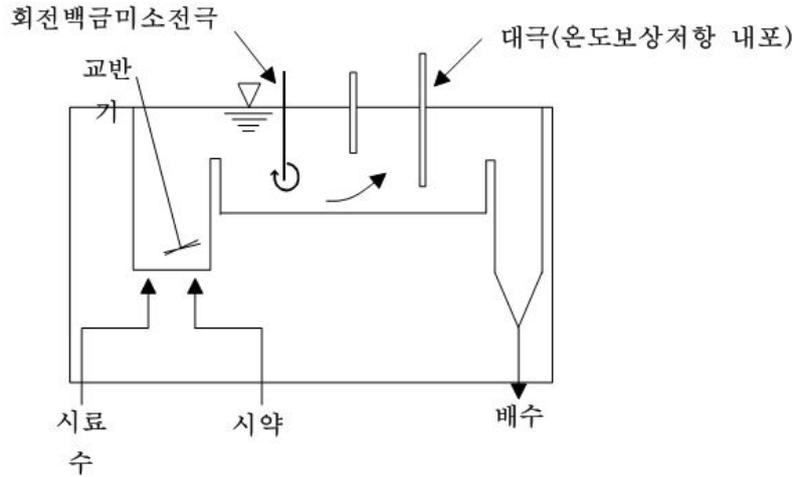
잔류염소 센서의 개발은 국가별로 특색이 있다. 일본의 경우는 폴라로그래픽법 전극식이 사용되고, 유럽의 경우는 독일 스위스 등에서 전압전류법 및 폴라로그래픽법 격막식을 개발하여 사용하고 있다. 미국의 경우에는 DPD 비색법과 폴라로그래픽법 격막식이 개발되어 사용되고 있다고 한다.

① 폴라로그래프전극법(환경관리공단)

폴라로그래프전극법을 이용하여 잔류염소를 측정하는 방법에는 시약을 사용하는 폴라로그래프법과 무시약형 폴라로그래프법이 있다.

㉞ 폴라로그래프법

폴라로그래프법은 지시전극으로 적하수은 전극(Dropping Mercury)을 사용하는 것을 말한다. 이때 전압대 전류곡선을 폴라로그램이라고 한다. 폴라로그래프 전해용기에 흐르는 전류는 전극반응의 속도와 전기화학적 활성종의 전극표면으로의 이동속도에 의존된다. 충분히 큰 음전하에서는 전극반응의 속도가 매우 빠르므로 전극표면으로 이동되는 물질종의 이동속도가 전류의 결정인자로 된다.



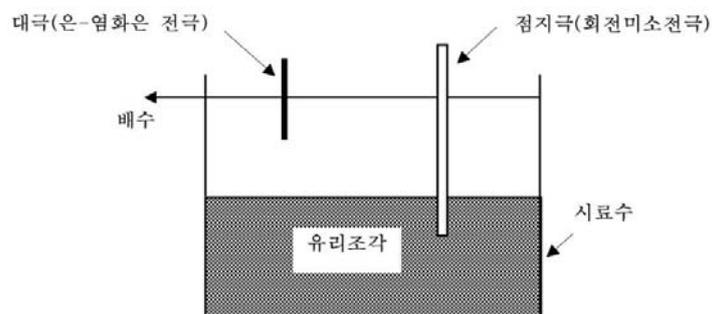
[그림. 3-59] 폴라로그래프법

폴라로그래프법은 시약을 변화시킴으로서 잔류염소와 유리유효염소를 분리하여 측정할 수 있는 장점이 있고, OT법에 비하여 정밀도와 재현성이 좋으나, pH의 영향을 받기 쉬운 단점이 있다.

㉔ 무시약형 폴라로그래프법

무시약형 폴라로그래프법은 시료수 중에 정지의 대극에 대하여 일정전압을 걸어 회전 미소 전극을 검지극으로하여 그때 흐르는 확산전류를 측정하는 것으로 유리염소농도를 측정하는 방법으로 [그림. 3-60] 와 같다.

무시약형 폴라로그래프법의 장점은 시약이 필요 없으며, 정수된 물의 유리잔류염소를 간편하게 측정할 수 있으나, 유리잔류염소 이외의 잔류염소를 측정할 수 없는 단점이 있다.

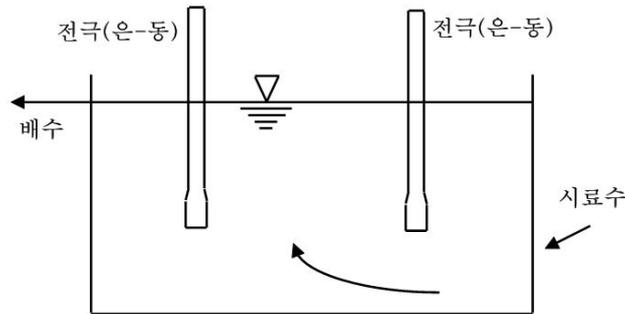


[그림. 3-60] 폴라로그래프법(무시약)

② 갈바닉전극법

갈바닉전극법은 시료수에 다른 종류의 금속을 담그면 갈바닉전지를 형성하여 잔류염소량에 비례하는 기전력이 발생하며, [그림. 3-61]과 같다.

갈바닉전극법의 장점은 구조가 간단하고 시료도 필요 없으며, 단점으로는 온도, pH, 염소농도, 공존이온의 영향을 받기 쉽다.



[그림. 3-61] 갈바닉 전극법

③ DPD 비색방식

DPD비색방식은 미국의 ASTM(American society of testing and materials) Method 408.E 에 근거를 둔 방법이며 유리잔류염소와 총잔류염소를 측정한다. 측정원리는 시료에 지시액인 N,N-diethyl-p-phenyldiamine(DPD)와 완충용액을 넣어 수소이온농도를 6.3~6.6로 조절한 후 혼합 반응하여 분광광도계(LED광원)로 510nm에서 흡광도를 측정하여 유리잔류염소 농도를 측정하는 방법이다.

또한 총잔류염소를 측정하기 위해서는 수소이온농도를 5.1정도로 조절하고 potassium iodide를 추가로 넣어 흡광도를 측정하여 구한다. 입증된 Colorimetric 방법은 산 또는 알칼리성 샘플내에서도 높은 감도와 속도, 정확도를 제공한다. DPD 지시약은 유리염소에 의해 산화되고, 존재하는 염소 농도에 비례해서 자홍색으로 변하게 되는데, 색의 강도를 측정하는 즉시 유리 또는 총 염소 농도를 계산한다. 세척하기 쉬운 셀, 작은 크기의 분석기는 신뢰성과 적은 유지 작동을 보장하며 최소한의 시약 소비와 아주 적은 유지로 탁월한 경제성을 제공하여 현재 가장 유용한 분석법으로 보인다.

④ 전류방식

전기 화학적 성질이 우수한 3-전극계 방식의 잔류염소센서 및 이를 이용한 측정장치에 관한 것으로, 이는 외부에서 입력되는 전류량을 측정하여 시료수 속에 들어있는 총 유리 잔류염소의 농도 (Cl_2 , HOCl , OCl^-)를 측정하는 잔류염소센서로서, 잔류염소 감응을 위한 작동전극(working electrode)과 전극체, 보조전극(reference electrode)과 전

극체, 기준전극(reference electrode) 및 플로우 셀로 이루어진 잔류염소센서로 흐르는 전류량을 측정하게 되며 물속에 존재하는 잔류염소농도의 양은 전극에 흐르는 전류량에 비례하므로 전극의 전류신호 측정을 통해 잔류염소농도를 측정하는 방식이다.

잔류염소센서는 초기 안정화 및 감응 시간이 빠르고 장시간 동안 전기 화학적으로 안정하며, 특히 시약을 사용하지 않는 무시약식의 자동 세정으로 정수장 등 산업 현장에서의 염소 소독시 수중에 잔류한 유효 염소 농도 측정에 유용하게 사용될 수 있으며, 측정 신뢰도를 한층 더 향상시킬 수 있다.

현재 국내에서도 다양한 환경업체가 수질측정기기를 출시하고 있지만, 자본의 영세성, 정보교류의 빈약성 등으로 인해 기술 경쟁력은 일본, 독일, 미국 등의 환경기술 선진국에 비해 상당히 떨어져 있는 실정이며, 또한 국산기기의 우수성 인식 부족 등의 문제로 인해 국내 수질측정기 시장은 외국기기에 대한 의존도가 높다.

(2) 실험 방법

본 연구는 수동식방법인 DPD법 과 자동측정방식인 폴라로그래프법과 DPD 비색방식을 실험하여 이를 비교하였다.

(가) 실험 방법

잔류염소측정기 성능을 평가하기 위하여 3% NaCl(중류수)를 전해질로하여 전류밀도 $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 유량 $80\text{ml}/\text{min}$, 무격막 셀을 이용하여 차아염소산나트륨(NaOCl) 8000ppm을 발생시켜, 10ppm ~ 250ppm을 초순수로 희석하여 각각의 측정방식에 의해 잔류염소량을 측정하였다.



[그림. 3-62] 실험 장치

○ 잔류염소 측정기

본 연구에 사용된 잔류염소 측정기기의 사양은 <표. 3-25> 과 같다.

<표. 3-25> 잔류염소 측정기기 사양

측정방식	티오황산나트륨 적정법	폴라로그래프법	DPD 비색방식	
측정범위 (mg/L)	50,000 이상	20~300	0~500	0~2
분석대상	total chlorine	total chlorine	total & free chlorine	total & free chlorine
제조사	-	DOAKAA	USA	USA
모델명	-	RC-27P	HANNA (HI 95771C)	HACH (DR 4000)
비고	-	비즈연마방식	525nm	530nm

(3) 실험 결과 및 고찰

(가) 티오황산나트륨 적정법에 의한 측정결과

2.5wt% 와 3wt% NaCl로 농도를 달리해서 차아염소산나트륨 8000ppm을 발생시킨 후 이를 희석하여 티오황산나트륨적정법에 의해 측정하였다. 전해질의 농도에 따른 적정값의 차이는 $\pm 3\sim 30$ ppm정도로 나타났으며, 측정값은 $\pm 3\sim 19$ ppm 정도로 나타났다.

<표. 3-26> 티오황산나트륨 적정법에 의한 잔류염소 농도

NaCl	2.5wt %	3 wt%
적정값	ppm	ppm
50	55	52.7
100	131	106.5
150	165	160.3
200	214	214.1
250	269	244

(나) 폴라로그래프법과 DPD 비색방식의 비교

본 연구에서 사용한 폴라로그래프법은 일본 TOADKK사 제품으로 센서에 시료를 묻혀 측정하는 것으로 측정결과가 즉시 디지털로 표시가 가능한 것으로, 시약을 사용하지 않아 비용절감 및 사용이 간편하다는 이점이 있다.

측정범위는 20~300mg/L 이고, 온도는 5~40℃, pH 8~10, 전기전도율 30~50mS/m(300~900uS/cm)이내에서 사용할 수 있다.

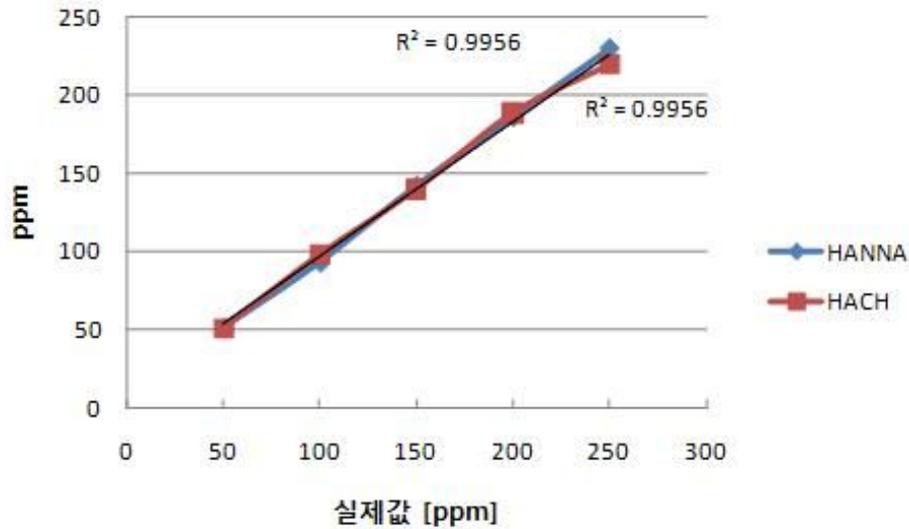
이에 폴라로그래프법과 DPD 비색방식을 사용하여 3wt% NaCl을 이용한 전기분해에 의해 NaOCl 약 8000ppm을 생성한 후 이것을 초순수로 50, 100, 150, 200ppm, 250ppm으로 희석한 후 잔류염소량을 측정하여 비교하였다.

폴라로그래프법과 DPD 비색방식에 사용한 시료의 양은 50ml을 사용하였고, 폴라로그래프법에 의한 잔류염소 측정은 3번에 걸쳐 측정하여 평균값으로 나타냈다. 아래 표에서 볼 수 있듯이, 폴라로그래프법에 의한 평균 잔류염소 농도값은 실제값과 무려 ±24~248ppm 까지 차이가 났다. 이는 소금을 전기분해하여 얻은 NaOCl의 전기전도율이 측정기기 사양의 전기전도율값 보다 커서 잔류염소 농도값에 큰 차이를 나타내는 것으로 보인다.

반면, DPD 비색방식에 의한 측정값은 실제값과 ±1~30ppm의 차이를 보이면서 [그림. 3-63]로 보면 HANNA와 HACH 모두 3wt% NaCl일 때 $R^2=0.99$ 이상으로 선형을 나타냈다.

<표. 3-27> 3 wt% NaCl을 이용한 전기분해에 의한 Cl₂ 측정.

ppm	폴라로그래프법				DPD 비색방식	
	1차	2차	3차	평균	HANNA	HACH
50	133	134	136	134	51	51
100	227	234	236	232	93	98
150	344	348	348	347	142	140
200	446	451	446	448	186	189
250	523	536	539	533	230	220



[그림. 3-63] DPD 비색방식 측정 그래프

(다) 그 밖의 다른 측정기기를 이용한 잔류염소 농도 예측 및 측정

① TDS, ORP, Conductivity와 잔류염소 농도와의 상관관계

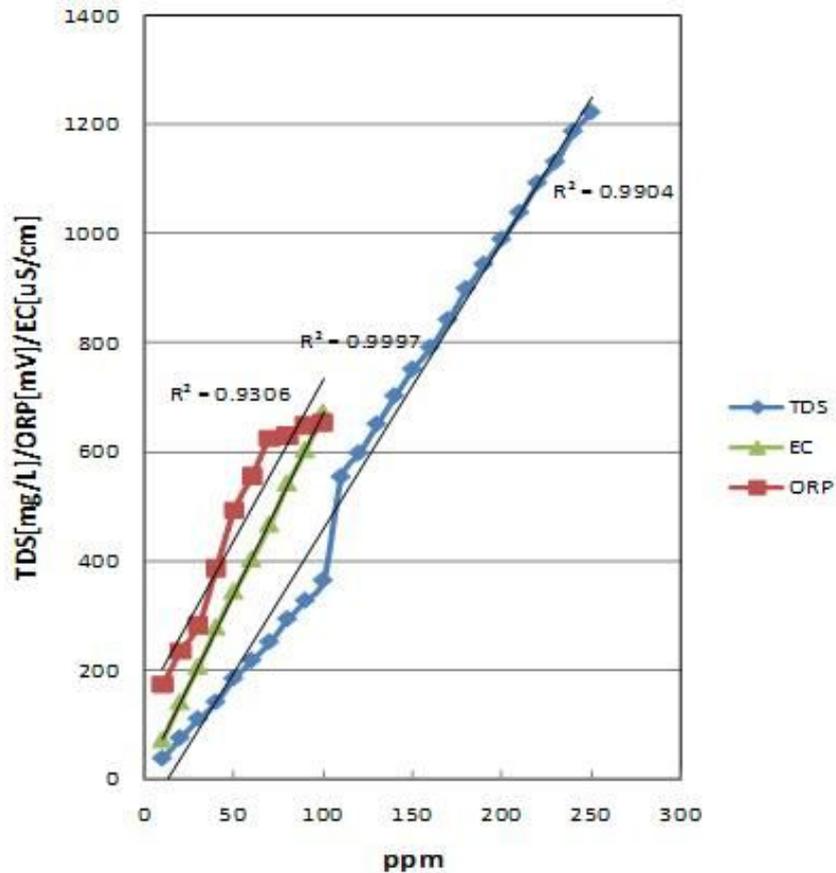
다음은 저농도 잔류염소를 측정할 수 있는 기기는 많이 보급되어있으나, 고농도 잔류염소를 측정할 수 있는 측정기기가 많지 않아 TDS(Total Dissolved Solids), ORP(Oxidation Reduction Potential), Conductivity와 같은 다른 측정방법들과의 상관관계를 통하여 잔류염소 농도를 예측가능한지 살펴보았다.

다음은 3 wt% NaCl을 이용하여 전기분해한 NaOCl 8000ppm을 이용하여 초순수로 희석하여 10ppm에서 250ppm 까지 만들어 TDS, ORP, Conductivity를 측정하여 그 값을 나타냈다.

각각의 측정값들과 잔류염소 농도의 상관관계는 <표. 3-28>와 같으며, 그 값들을 그래프로 그렸을 때 선형으로 보이면서 어느 정도의 상관관계를 가지고 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만, 본 연구실에서 보유하고 있는 측정장비의 한계범위를 넘어 더 이상의 관찰은 할 수 없었지만, 이를 토대로 전자식으로 잔류염소를 모니터링 할 수 있는 방법을 구축하는데 참고자료가 될 수 있을 것으로 생각된다.

<표. 3-28> TDS, EC, ORP vs. 잔류염소 농도

ppm	TDS (mg/L)	Conductivity (uS/cm)	ORP	
			RmV	mV
10	37.1	70.7	371.4	171.8
20	74.6	140.8	434.4	234
30	109.7	206	480.5	281.4
40	140.4	278	587.7	386.4
50	184.2	344	690	492.8
60	217	403	756.7	555.1
70	251	467	829.6	624.5
80	293	543	828.3	629.5
90	327	604	846	647.3
100	364	673	852.3	653.7
110	554	-	-	-
120	598	-	-	-
130	651	-	-	-
140	703	-	-	-
150	752	-	-	-
160	792	-	-	-
170	843	-	-	-
180	900	-	-	-
190	945	-	-	-
200	991	-	-	-
210	1040	-	-	-
220	1094	-	-	-
230	1133	-	-	-
240	1189	-	-	-
250	1224	-	-	-



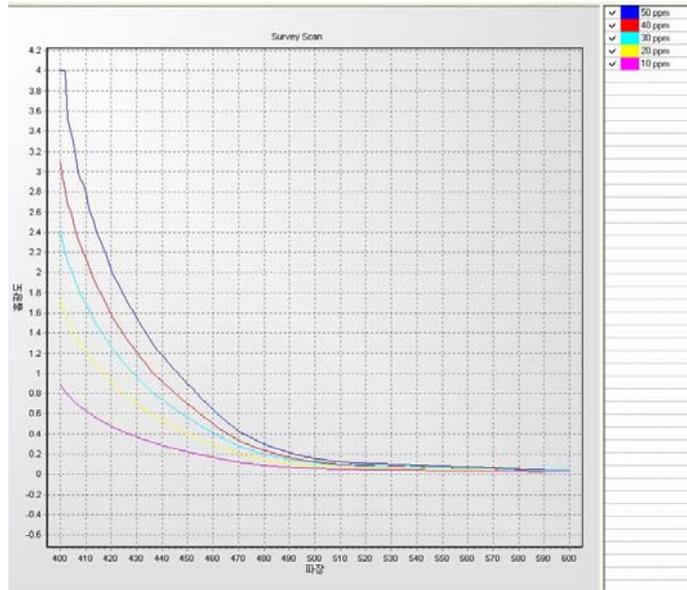
[그림. 3-64] TDS, ORP, EC와 잔류염소농도의 상관관계

② UV-Vis spectrophotometer를 이용한 잔류염소 농도 측정

다음은 차아염소산나트륨을 증류수로 희석하여 10, 20, 30, 40, 50ppm의 잔류염소에 potassium iodide를 첨가하여 가시광선 영역인 400~600nm 범위에서 파장스캔 결과에 따라 측정 파장을 결정하였다.

다음의 그림은 농도별로 흡광도를 나타낸 것으로 409~412nm 영역에서의 흡광도를 나타냈다. 잔류염소농도 70ppm이상에서는 흡광도영역을 벗어나면서 측정이 불가하므로 이 방법으로는 잔류염소 70ppm 이하에서만 측정가능하다.

이 영역에서의 흡광도를 그래프로 그린 결과 그래프의 기울기 값이 $y=0.056 \cdot C$ 를 나타냈으며, 고농도의 차아염소산나트륨을 적정하였을 때 값이 7940.8ppm이 었고, 차아염소산나트륨 원액을 106배 희석하여 측정한 후 UV 측정시 7740.239ppm으로 나타나면서 어느 정도의 경향성은 보이나 정확한 값으로 보기는 어려울 것으로 판단된다.

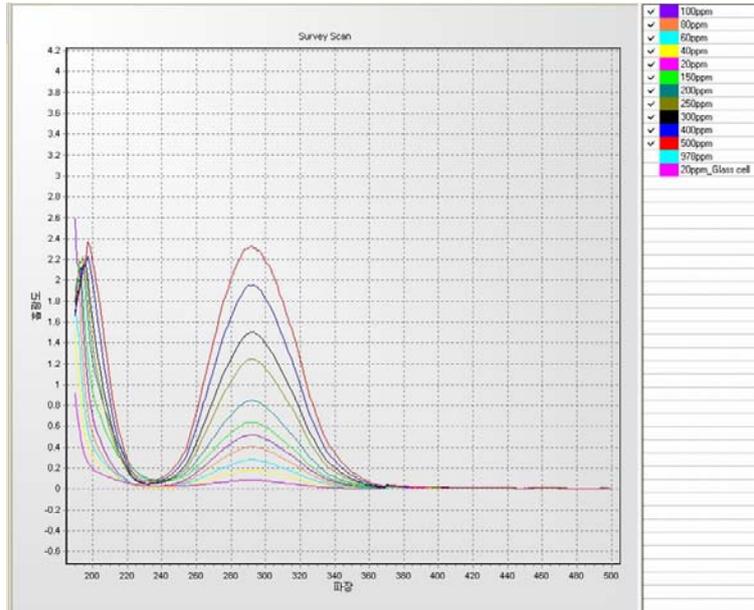


[그림. 3-65] 잔류염소와 KI의 UV-Vis spectrophotometer.

<표. 3-29> 잔류염소 농도별 흡광도

ppm \ 파장 (nm)	409	410	411	412
10	0.651	0.632	0.514	0.596
20	1.256	1.220	1.183	1.148
30	1.742	1.693	1.640	1.588
40	2.208	2.137	2.076	2.000
50	2.886	2.796	2.658	2.569

다음은 차아염소산나트륨을 희석하여 20, 40, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500ppm의 잔류염소 농도 용액을 potassium iodide 첨가없이 UV 영역인 190~400nm 범위에서 파장스캔 하여 측정하였다. 240nm 이하의 파장에서 검출된 피크는 NaCl의 영향에 의한 것이며, 290nm 파장영역을 중심으로 잔류염소농도가 증가함에 따라 스캔 파장의 값도 비례하여 증가하는 것을 보여, 잔류염소 농도 900ppm을 측정하였으나, 피크가 불안정하였다. 이로써, 잔류염소 농도 900ppm 이하에서는 희석없이 잔류염소를 직접 측정할 수 있는 이점이 있으나, 이 측정법 역시 정확한 값으로 보기는 어려울 것으로 보인다.



[그림. 3-66] 잔류염소의 UV-Vis spectrophotometer.

③ pH 시험지를 이용한 잔류염소 농도 측정

pH 시험지를 이용해서 50, 100, 120, 150, 170, 200ppm의 잔류염소 농도를 현장에서 발생시킨 전기분해수와 시약용 차아염소산나트륨을 각각 측정하였다.

<표. 3-30>은 전기분해수와 시약용 차아염소산나트륨을 티오황산나트륨 적정법을 이용하여 잔류염소농도를 각각 측정하였고, 이때의 잔류염소 농도를 pH 시험지를 이용하여 측정하였다.

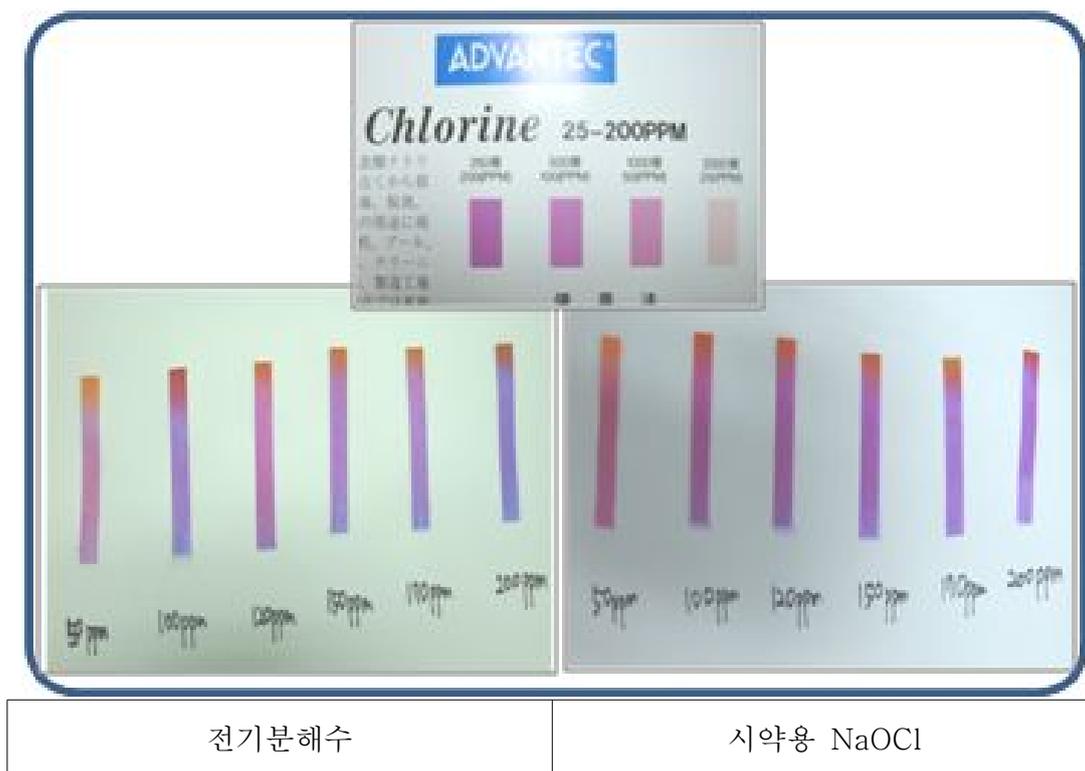
<표. 3-30> 전기분해수와 시약용 NaOCl의 잔류염소 농도.

ppm	전기분해 NaOCl	시약NaOCl
	적정값[ppm]	적정값[ppm]
50	55	49.6
100	110	97.8
120	126	109.2
150	165	138.96
170	187	161.65
200	200	194.27

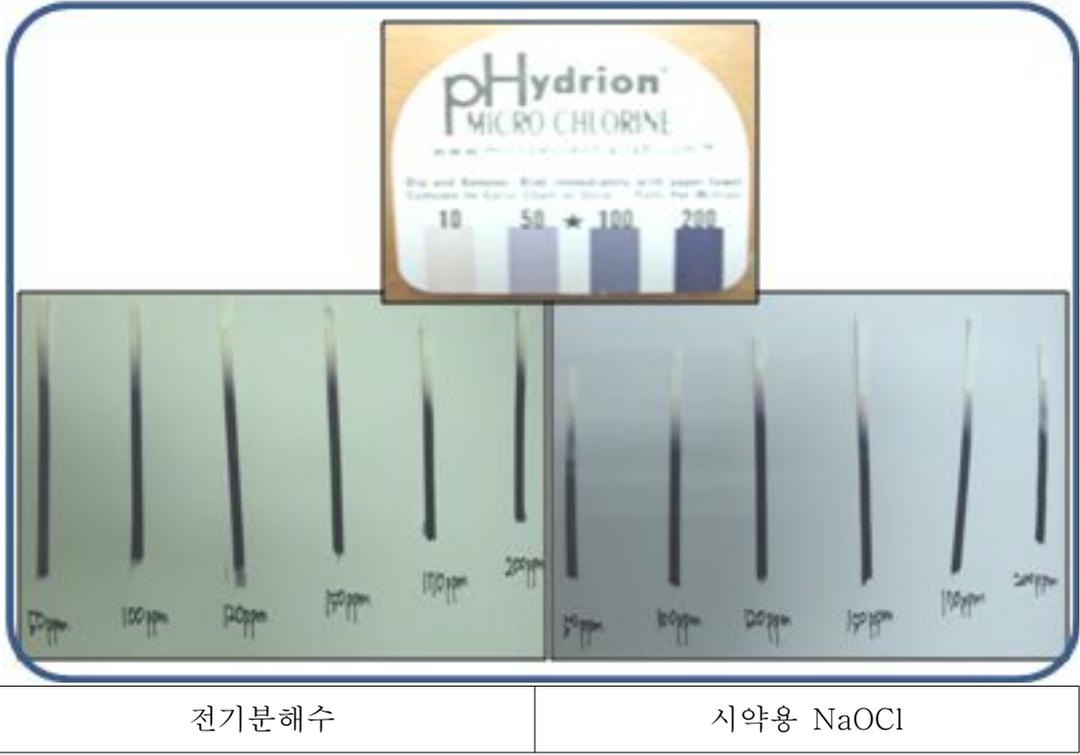
다음의 [그림. 3-67, 68]은 2종류의 pH 시험지로 측정된 것을 나타낸 것으로, 하나는 ADVANTEC사(JAPAN)의 chlorine test paper로 잔류염소농도 측정범위가 25~200ppm 이고, 다른 하나는 MICRO(U.S.A)의 CHLORINE pHHydrion으로 잔류염소 측정범위가 10~200ppm이다. 2종류의 pH 시험지를 이용해서 전기분해수와 시약용 차아염소산나트륨을 각각 측정하여 비교하였다.

ADVANTEC사의 pH 시험지는 시료에 담가서 바로 눈으로 확인할 때는 50ppm, 100ppm, 200ppm 에서 pH 시험지의 색변화로 어느정도 구분이 되었지만, 120ppm, 150ppm, 170ppm에서는 쉽게 구분이 되질 않았다. 반면 MICRO사의 pH 시험지는 모든 농도 범위에서의 구분이 어려웠다.

이로써, pH 시험지는 현장에서 바로 측정하기에 간편한 장점이 있지만, 색변화로 잔류염소 농도를 측정하기가 어려운 단점으로 현장에서 적용하기가 어렵다. 이처럼, 현재 식약청에서 인정하는 pH 시험지 측정방식은 부정확하고, 측정자가 판단하기 어려운 문제점이 있다.



[그림. 3-67] pH 시험지를 이용한 잔류염소 농도 측정 I.



[그림. 3-68] pH 시험지를 이용한 잔류염소 농도 측정 II.

④ 연속식 잔류염소량 측정기 선정.

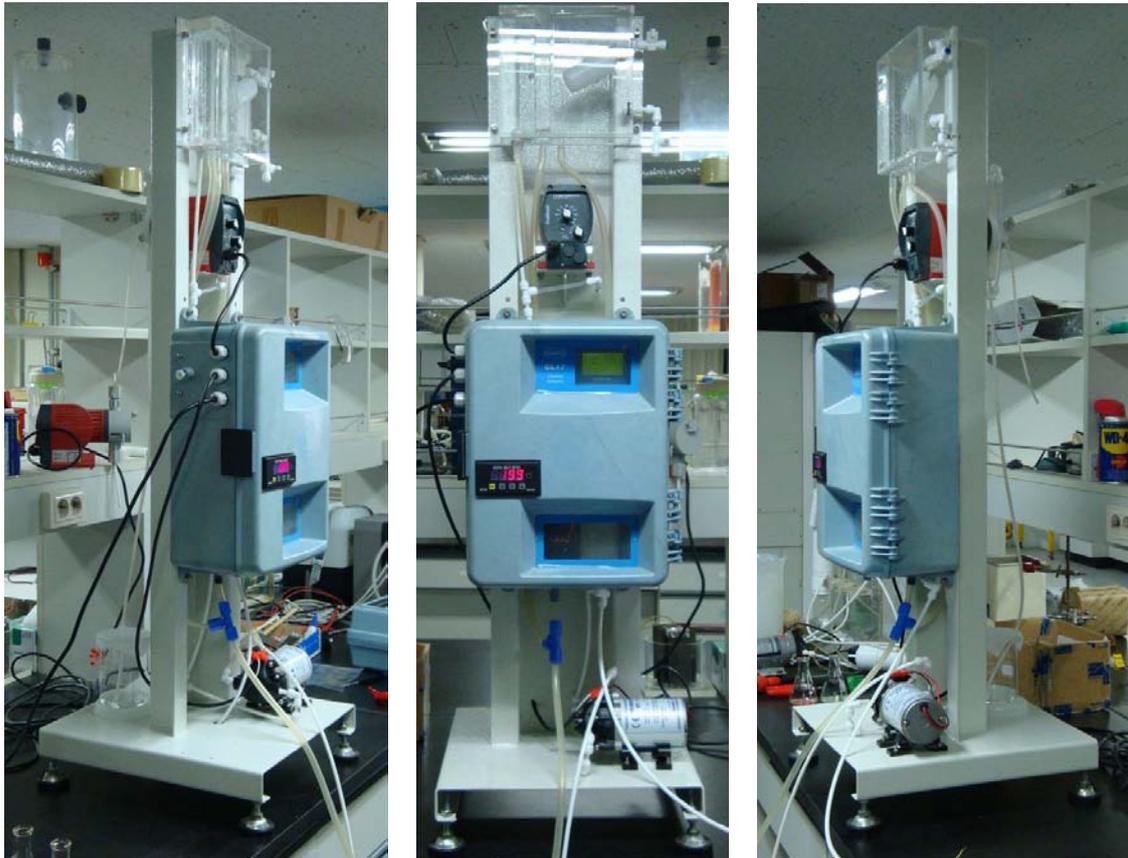
잔류염소의 측정에 영향을 미치는 인자는 수소이온농도, 수온, 유속 등이 있다. 그러므로 수처리 공정에서는 측정목적에 적합하게 가급적 수소이온농도나 잔류염소의 방해가 적은 측정기기를 선정하는 것이 좋다.

무시약식으로 간편한 전극식 방법이 있으나, 현재 잔류염소 측정 기기가 200ppm 내외로 측정가능한 상용화된 장비가 없고, 현재 상용화된 측정기기는 잔류염소 농도범위가 10ppm 이하로 낮고, 전기분해수의 전기 전도도의 사양 범위를 벗어나 사용할 수 없는 실정이다. DPD 비색방식에 의한 방법도 잔류염소 농도가 2mg/L 이하의 범위로 낮아 직접 사용하기엔 무리가 있다.

따라서 본 연구에서는 시약식 방법을 응용한 방법으로 시료를 희석하여 모니터링 및 자동제어가 가능한 방법으로 ±20 ppm 범위를 충족하였다. 하지만, 이 방법은 설치공간의 확보가 필요하고 장비의 고비용 및 유지관리의 어려움이 있어, 실제 현장적용에 가능한 경제적 모니터링 및 자동제어 설비의 구축을 위해서는 별도의 연구개발이 필요하다고 사료된다.

나. 연속식 잔류염소량 모니터링 장치 개발

기존의 연속식 잔류염소량 측정 장치들은 측정 범위가 10ppm 이하이므로 최대 200ppm 까지 사용하는 차아염소산나트륨수의 측정에는 적합하지 않다. 하지만 차아염소산나트륨수 발생 장치에서 생성 농도에 대한 피드백 컨트롤을 사용하려면 200ppm 정도의 용액을 연속으로 측정하는 장치가 필요하고, 이것을 위해 이번 과제에서는 기존의 측정 장치에 희석 장치를 결합하여 200ppm 이상의 농도까지 연속으로 측정이 가능한 장치를 개발하였다. 해당 장치의 사진은 [그림. 3-69] 에 나타내었다.



[그림. 3-69] 연속식 잔류염소량 모니터링 장치

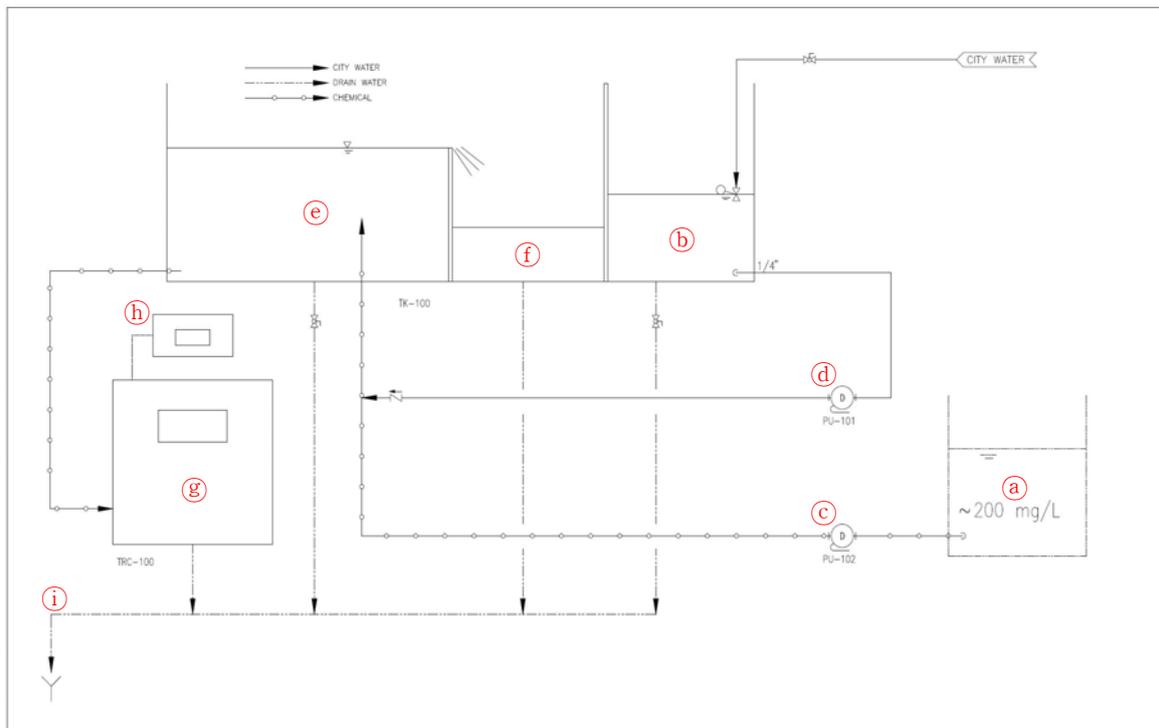
(1) 연속식 잔류염소량 모니터링 장치의 구성

연속식 잔류염소량 모니터링 장치는 크게 차아염소산나트륨수 희석 장치와 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치의 2 가지 부분으로 나뉜다. 우선 차아염소산나트륨수 희석 장치는 200ppm 이상의 용액을 1ppm 이하의 유입수와 섞어 5ppm 이하로 낮춰 주는 HACH CL 17 CHLORINE ANALYZER 장치이다. 이 장치의 기본사양은 아래 표와 같다.

<표. 3-31> HACH CL 17 장치 사양

항 목	내 용
작동 범위	0~5 mg/L free or residual chlorine
정확도	±5 % or 0.035 ppm 이상
정밀도	±5 % or 0.005 ppm 이상
검출한계	0.035 ppm
순환시간	2.5 min
저장온도 범위	-40~60℃
작동온도 범위	5~40 ℃

이 희석장치에 의해 농도가 낮아진 용액은 일반적인 연속식 잔류염소량 측정 장치들로 측정이 가능하고, 이러한 장치를 이용해 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치를 구성하였다. 해당 장치에 대한 전체적인 구성도는 [그림. 3-70] 와 같다.



[그림. 3-70] 연속식 잔류염소량 모니터링 장치의 구성도

(2) 차아염소산나트륨수 희석 장치

차아염소산나트륨수 희석 장치의 용도는 200ppm 이상의 용액을 유입수와 섞어 5ppm 이하로 낮춰 주는 것이다. [그림. 3-71]에서 측정할 용액은 ㉠이고, 펌프 ㉢를 통해 저장통 ㉡로 들어간다. 또한 유입수는 볼탑 밸브를 통해 저장통 ㉡로 일정한 수위를 유지하도록 공급되고 이 물은 펌프 ㉣를 통해 저장통 ㉡로 들어가며, 그 안에서 펌프 ㉢와 펌프 ㉣의 유량 비율에 비례해서 측정 용액의 농도가 낮아지게 된다. 여기서 펌프 ㉣는 유량이 고정된 펌프이고, 펌프 ㉢는 유량 조절이 가능한 펌프를 사용했다. 해당 장치에서 펌프 ㉣의 유량은 760ml/min이고, 펌프 ㉢는 유량을 12.5ml/min으로 조절하여 희석 후 농도가 5ppm 이하가 되게 하였다. 저장통 ㉡의 수위가 용기 ㉦와의 격벽보다 높아지면 희석된 용액은 드레인 배관에 직접 연결된 용기 ㉦로 넘어가고, 이것은 바로 드레인 배관 ㉩로 버려진다. 이것에 의해 저장통 ㉡는 일정한 수위를 유지하며, 잔류염소량을 측정하는 장치 ㉧에서 필요할 때에만 저장통 ㉡의 희석된 용액을 뽑아가게 된다. ㉢ ~ ㉦에 해당하는 사진은 [그림. 3-71] 과 같다.



[그림. 3-71] 차아염소산나트륨수 희석 장치

(3) 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치

차아염소산나트륨수 희석 장치에서 희석된 용액은 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치에 의해 농도가 측정되고 이것이 직접 ppm 단위로 디스플레이되며, 농도의 피드백이 필요한 경우 차아염소산나트륨수 발생 장치의 제어부로 송신한다. [그림. 3-72]에서 측정 장치 ㉧는 저장통 ㉡에서 측정에 필요한 용액을 2분 30초의 간격으로 샘플링하고, 측정에 필요한 시약과 희석하여 농도를 측정한 후 드레인 배관 ㉩에 버린다. [그림. 3-72]에 해당 장치의 외형과 내부 사진을 나타내었는데, 이 중 ㉩가 측정에 사용되는 시약이다.

㉧에서 측정된 농도는 희석 후의 농도이므로 희석 전의 농도로 환산을 해줘야 한다. 차아염소산나트륨수 발생 장치의 제어부의 경우 자체적으로 받은 신호에 대해서 환산을 하면 되고, ㉧에 결합된 ㉨의 경우 해당 장치의 표시 값의 범위를 조정하면 된다. 그런데 만약 유입수가 수돗물과 같이 소독 처리된 물일 경우 자체적으로 잔류 염소량을 갖게 되고, 이러한 유입수의 잔류염소량 C_{in} 은 환산된 잔류염소량 C'_{con} 에 다음과 같이 영향을 준다.

$$C'_{con} = C_{con} \frac{C_{ori}F_{ori} + C_{in}F_{in}}{C_{ori}F_{ori}} \quad (1)$$

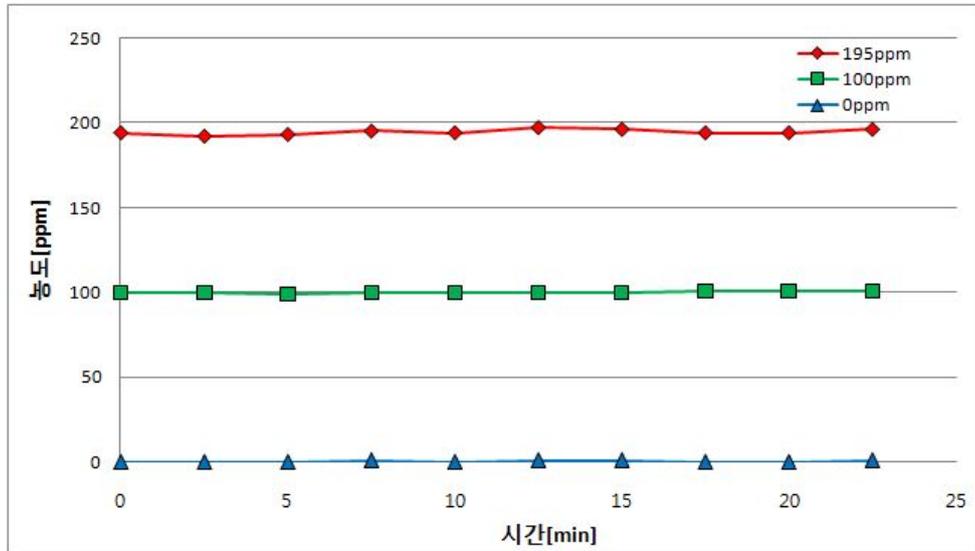
여기서 C_{con} 은 유입수에 잔류염소가 없을 경우의 환산 잔류염소량이고, C_{ori} 는 희석 전 용액의 농도, F_{ori} 는 희석 전 용액의 희석 유량, F_{in} 은 유입수의 유량이다. 여기서 F_{in} 의 값이 상대적으로 크므로 유입수의 잔류 염소량이 결과에 미치는 영향은 크고, 이러한 영향을 없애기 위해서는 장치를 설치 시 우선 유입수의 잔류염소량을 측정 후 그 값에서 0ppm이 되도록 조정할 필요가 있다. 이러한 조정 작업이 끝난 후 미리 농도를 알고 있는 용액의 농도에 환산 값을 맞추면 유입수의 잔류염소량에 의한 오차 발생을 제거할 수 있다.



[그림. 3-72] 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치

(4) 잔류염소량 측정 결과

연속식 잔류염소량 모니터링 장치를 사용하여 농도를 미리 알고 있는 0ppm, 100ppm, 195ppm 용액을 측정해보았다. 각 데이터의 샘플 간 시간차는 2분 30초이며, 각 농도별 측정 결과에 대한 그래프는 [그림. 3-73]에 나타냈다.



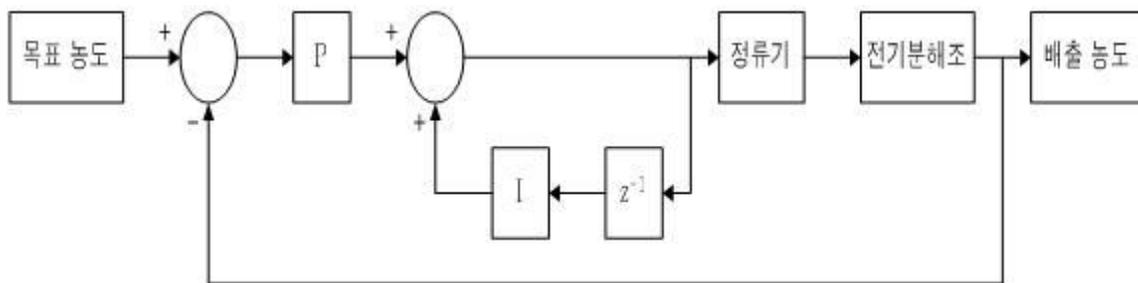
[그림. 3-73] 잔류염소량 측정 결과

[그림. 3-73] 측정 용액의 잔류염소량 변화에 대한 그래프

각 농도당 측정은 10회이며, 오차범위는 $\pm 1.5\%$ 로 나타났다.

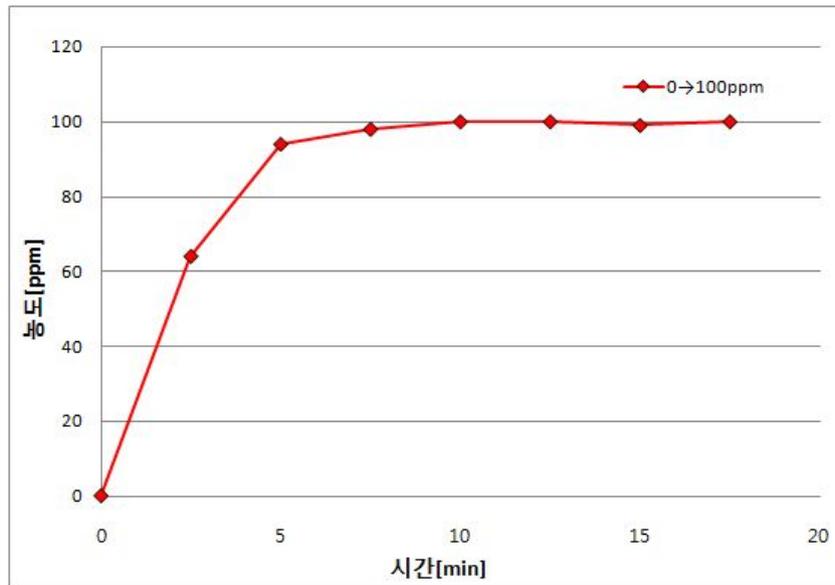
(5) 잔류염소량 피드백을 이용한 농도제어

차아염소산나트륨수 발생 장치에서 생성한 차아염소산나트륨수는 잔류염소량 측정 및 디스플레이 장치에 의해 측정되고, 이 값은 다시 차아염소산나트륨수 발생 장치로 피드백된다. 이 값은 해당 장치의 제어기가 읽어 들어서 전기분해 시 사용되는 전류의 양을 조절하고, 이것에 의해 발생 농도를 제어한다. 여기에 사용된 제어기는 디지털 PI 구조를 가지고, 이것의 블록선도는 [그림. 3-74]에 나타내었다.



[그림. 3-74] 잔류염소량 측정 장치를 이용한 피드백 제어 시스템 블록선도

제어기의 이득 값 조정 후 장치를 동작시킨 결과 [그림. 3-75]과 같이 정착시간 15분, 정상상태 오차 $\pm 5\%$ 이내로 잘 동작함을 확인하였다.

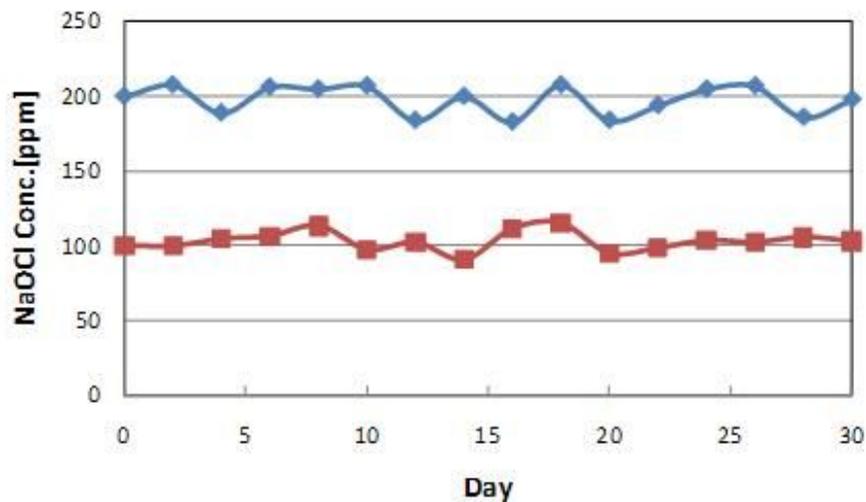


[그림. 3-75] 피드백 제어를 이용한 차아염소산나트륨수(100ppm) 생성 결과

6. 현장 적용형 살균소독제 생성장치 개발 및 현장 평가

개발된 복합 살균소독장치는 살균제조장치와 잔류염소모니터링 장치로 구분되어 있으며 이를 하나의 장비로 통합하여 현장에서 시험 운용되어 신선편이 농산식품들을 살균 소독하였다.

개발 장치가 설치된 장소는 본 과제의 참여기업인 M사이며, 현장에 설치한 복합 살균소독장치의 성능을 평가하기 위해 장치를 가동하여 잔류염소의 농도를 모니터링하였다. 현장에 설치 전 주관기관에서 30일 동안 하루에 3시간 가동하면서 잔류염소 농도 100ppm, 200ppm을 모니터링을 한 결과를 [그림. 3-76]에 나타냈다. 보는 바와 같이 30일 동안 잔류염소농도 100ppm, 200ppm의 설정값에 따른 농도유지가 $\pm 8\text{ppm}$ 으로 유지되는 것을 볼 수 있었고, M사에서도 잔류염소농도 범위가 설정값의 $\pm 4\text{ppm}$ 을 유지하는 것을 볼 수 있었다.



[그림. 3-76] 복합 살균장치의 잔류염소 100ppm, 200ppm 설정값 변화

다음은 M사에 설치된 복합살균소독장치의 도면과 현장설치된 장치 및 세척조의 그림이다. 시스템의 현장운전을 통한 장치의 특성 평가를 수행한 결과, 전류를 정전류로 34.7A로 운전하면, 전압은 13.7V, 차아염소산나트륨은 $8000 \pm 50 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 가 발생되었고, 이때의 전류효율은 약 80%, 전력량은 $12.95 \text{ kWh/kg-Cl}_2$ 로 나타났다. 이것을 수도수로 희석하여 차아염소산나트륨 100ppm, 200ppm을 오차범위 $\pm 0.9\text{ppm}$ 으로 발생량은 15L/min 로 $4.32\text{kg-Cl}_2/\text{day}$ 인 것을 확인하였다.

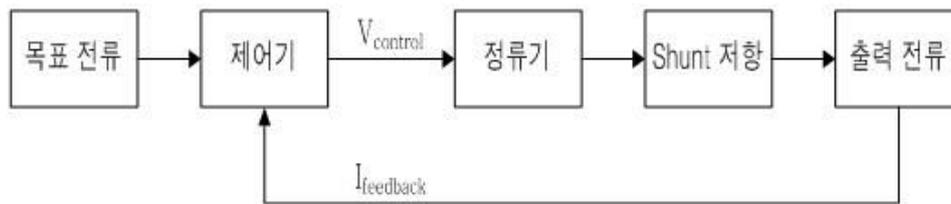
다음은 현장에 설치된 복합살균소독장치의 전력공급 및 제어방식에 관한 내용으로 아래와 같이 서술하였으며, 설치된 살균소독장치 및 세척조는 [그림. 3-78]과 같다.

○ 제어용 PLC

- 작업조건이나 자동으로 운전이 가능
- 원터치 제어로 인해 사용자의 작업성이 편리해짐
- 터치 스크린에 공정이 표현되어 작동하기 편함
- 전기분해시 공급되어야 할 전류 값이 정확히 공급되도록 자동으로 제어함
- 살균수를 0~200ppm 범위 내에서 자동으로 농도 제어함

○ 정전류 제어 방법

차아염소산나트륨의 생성량은 동일한 생성효율을 갖는 조건일 경우 전기분해시 공급되는 전류의 양에 비례하므로, 본 장비에서는 전기분해에 사용되는 전원을 정전류로 구동한다. 정전류 구현을 위한 부분은 [그림. 3-77]과 같이 구성하였고, 제어기에서 출력하는 정류기의 전압 제어신호에 의해 출력되는 전류의 값을 shunt 저항을 통해 피드백하여 출력 전류와 목표 전류가 일치하도록 동작한다.



[그림. 3-77] 정전류 공급을 위한 피드백 제어 시스템 블록선도

○ 배출농도 제어 방법

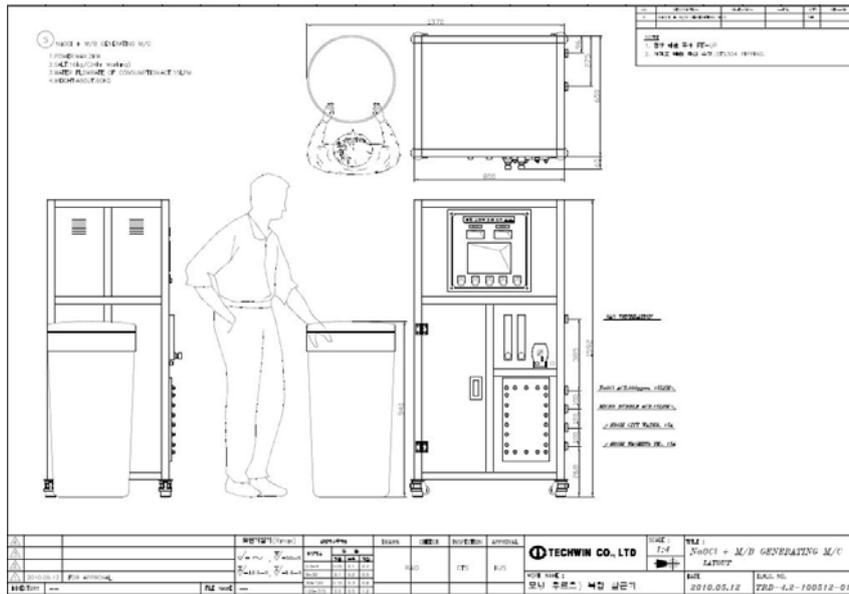
차아염소산나트륨의 주입제어에는 유량비례제어 및 잔류염소제어, 복합비례제어(유량신호와 잔류염소신호)가 있으며, 설비의 규모 및 유지관리방법에 따라 적절한 방식으로 제어한다.

- 수동량제어 : 처리수량과 염소요구량의 변화가 적고 거의 일정량의 염소 주입을 목표로 하는 제어가 가능한 경우에 사용되는 제어방식
- 유량비례제어 : 처리수량은 변화하나 수질의 변화가 적어 염소 요구량이 거의 일정할 때에 처리수량의 변화에 상응하는 염소량을 주입하면 표류하는 잔류염소가 유지되는 경우에 사용되는 제어 방식
- 잔류염소제어 : 처리수량과 염소요구량이 변화하는 경우에 잔류염소농도를 기준으로 하여 주입량을 제어하는 방식
- 복합비례제어 : 잔류염소측정기의 전기 출력신호와 유량계에 의한 복합 비례하여 염소의 주입량을 제어하는 방식

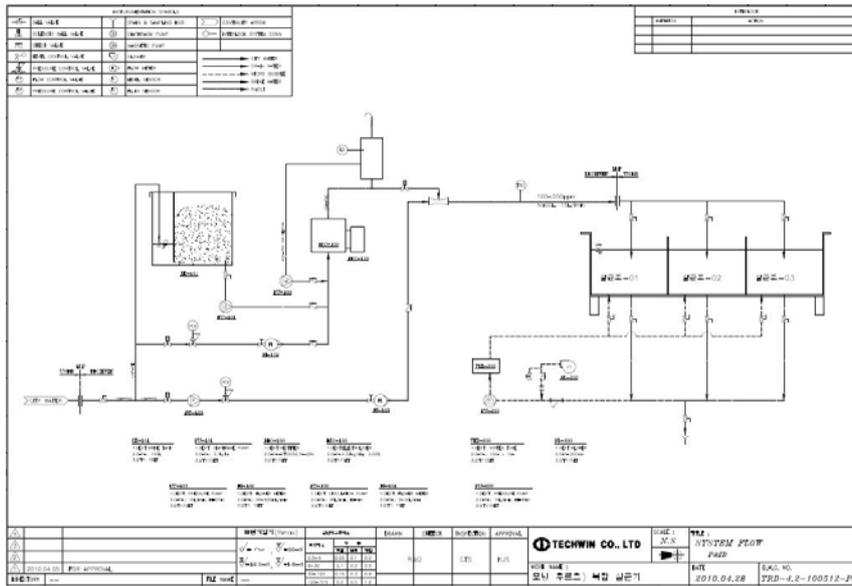
이들 중 본 장치에서는 잔류염소요구량이 목표 요소이므로 잔류염소제어 방식을 적용하였다.



[그림. 3-78] 현장설치된 복합 살균소독장치 및 세척조



[그림. 3-79] 복합 살균소독장치 도면 I



[그림. 3-80] 복합 살균소독장치 도면 II

7. 전해소독설비의 처리 제품의 저장성 연구 및 품질 특성 평가

가. 제품의 포장에 따른 저장성 및 품질특성 평가.

실험 결과보고서 요약				
제목	방울토마토(신선편의식품)의 유통기한 설정			
실험구분	자체실험(◎) 의뢰실험()			
실험기간	2011년 02월 28 일 ~ 2011년 3 월 15 일			
실험수행 기관	기관명	한국화학융합시험연구원	대표자	조 기 성
	주소	충북 청원군 오창읍 양청리 685-1	연락처	043-211-6144
실험 참여자	책임자	이창현 책임연구원	연구원	이운중 연구원
	연구원		연구원	
	연구원		연구원	
	연구원		연구원	
실 험 결 과	요약			
	<p>방울토마토는 일반적으로 작업자가 수작업으로 제거한 후 살균 및 포장을 진행한다. 하지만 이 수작업으로 인해 일일 생산량과 인건비로 인해 제품의 단가가 상승할 수밖에 없는 실정이다. 이에 본 연구에서는 방울토마토를 꼭지채로 수세하지 않은 대조구와 마이크로버블이 가동된 전기분해수 시스템에 유효 염소 농도별로 5분 침지한 것을 실험구로 하여 4 및 10℃에서 7일 동안 저장하면서 이화학, 생물학적 품질을 시험한 결과 수세하지 않은 대조구와 100 mg/L 마이크로버블이 가동된 전기분해수 처리구에서는 2일후에 황색포도상구균이 품질기준을 초과하였지만 마이크로버블이 가동된 전기분해수 200 mg/L 처리구에서는 7일간 저장시에도 미생물이 검출되지 않았다. 이화학적 품질 시험 결과, 색도의 경우 저장기간 동안 L,a,b값 모두 감소하였고 pH의 경우 전체적으로 저장기간이 길어질수록 낮아졌으며, 이에 따른 총산은 증가하는 경향을 나타냈다. 당도의 경우 저장 기간동안 변화하지 않았으며 이화학적 품질에는 저장기간 중 품질기준 내에서 큰 변화가 없었다. 따라서 200 mg/L의 유효염소농도에서 처리한 제품은 유통기한이 7일 이상이 됨을 알 수 있었고 100 mg/L의 유효염소농도에서 처리한 제품은 유통기한이 2일 이내의 결과를 얻었다.</p>			

(1) 제품의 특성

- 식품유형 : 신선편의식품
- 성상 : 고체식품 (붉은색)
- 사용원료 : 방울토마토
- 제조·가공과정 : 전기분해수(차아염소산나트륨수) 살균하여 포장
- 포장재질 및 방법 : 합성수지제, 밀봉포장
- 보존 및 유통온도 : 냉장(4℃)



[그림. 3-81] 신선편의 식품 포장 및 저장 상태

(2) 실험방법

○ 검체채취 및 취급방법

시험에 사용한 시료는 위의 사진과 같으며 1개의 무게가 약 20g인 방울토마토를 600×500×300 mm 구멍이 뚫린 스테인레스 스틸(stainless steel) 트레이(tray)에 약 10kg을 넣은 후 전기분해수 살균공정을 하지 않은 대조구와 전기분해수 유효염소농도 100, 200 mg/L에 침지 또는 마이크로버블 시스템에 살균한 방울토마토를 시험군으로 하여 10개를 넣어 실링 포장하여 4 및 10℃에 각각 저장하면서 7일 동안 이화학, 생물학적변화를 분석하였다.

○ 지표별 시험방법

색도는 색차계(CR-400, KONICA MINOLTA SENSING, INC., Japan)를 사용하여 L(lightness), a(redness), b(yellowness) 값을 측정하였고, 총산도는 발효액을 중화시키는데 필요한 0.1N NaOH의 소요량(ml)을 주석산의 상당량으로 표시하였고, 당도는 당도계(JT/TAL-1, ATAGO, JAPAN)를 사용하여 측정하였고, pH는 pH meter(B19502, THERMO SCIENTIFIC, 싱가포르)를 사용하여 측정하였다. 색도는 과일을 일정위치에 놓고 측정하였으며, 총산도, 당도, pH는 착즙한 즙액을 사용하여 측정하였다. 그리고 미생물시험은 착즙한 즙액 0.1ml를 취한 후 각 균주의 선택 배지에 도말 후 37 ℃ 배양기에서 24시간 동안 배양 후 각 배지의 colony를 계수하였다.

○ 저장조건

무처리군, 처리군(100, 200 mg/L)으로 분리된 3개의 시험군으로 나누어 각 군당 16개의 완제품을 항온항습기(VS-9111H-30, 비전과학, 대한민국)에 4 ± 0.3 ℃와 10 ± 0.2 ℃에 보관하면서 시험을 진행하였다.



[그림. 3-82] 제품군들을 보관한 항온항습기

○ 품질한계

이화학적, 관능적 품질한계는 M사의 자사 기준을 따라 정하였고 미생물학적 품질한계는 식품공전 신선편의식품에서 규정된 시험항목과 기준을 반영하여 작성하였다.

	설정시험지표	품질한계
이화학적	색도	초기값 \pm 10%이내
	총산도	
	당도	
	pH	
미생물학적	대장균	1g당10이하
	황색포도상구균	1g당100이하
	살모넬라	음성
	바실러스 세레우스	1g당1000이하
	대장균 O157:H7	음성
	클로스트리움 퍼프리젠스	1g당100이하
관능적	성상, 외관, 물성	변형이 없을 것

(3) 실험결과

○ 생물학적 품질 측정

전기분 해수 처리	염소 농도 (mg/L)	저장 온도	저장 기간	시험항목(CFU/g)							
				대장균	황색 포도상구 균	클로스 트리움 피프리 겐스	바실러스 세레우스	살모넬라	대장균O157:H7		
무처리 리군	Not treated	4℃	초기	ND*	ND	ND	ND	음성	음성		
			2일	0	50	ND	ND	음성	음성		
			5일	50	100	ND	ND	음성	음성		
			7일	1	320	ND	ND	음성	음성		
		10℃	초기	ND	ND	ND	ND	음성	음성		
			2일	ND	480	ND	ND	음성	음성		
			5일	300	1650	ND	ND	음성	음성		
			7일	720	3220	ND	ND	음성	음성		
		처리군	100	4℃	초기	ND	ND	ND	ND	음성	음성
					2일	ND	ND	ND	ND	음성	음성
					5일	ND	ND	ND	ND	음성	음성
					7일	ND	ND	ND	ND	음성	음성
10℃	초기			ND	ND	ND	ND	음성	음성		
	2일			ND	100	ND	ND	음성	음성		
	5일			210	150	ND	ND	음성	음성		
	7일			420	570	ND	ND	음성	음성		
200	4℃			초기	ND	ND	ND	ND	음성	음성	
				2일	ND	ND	ND	ND	음성	음성	
				5일	ND	ND	ND	ND	음성	음성	
				7일	ND	ND	ND	ND	음성	음성	
	10℃	초기	ND	ND	ND	ND	음성	음성			
		2일	ND	ND	ND	ND	음성	음성			
		5일	ND	ND	ND	ND	음성	음성			
		7일	ND	ND	ND	ND	음성	음성			

* ; ND; <101 CFU/g

○ 이화학적 품질 측정

전기분 해수 처리	염소 농도 (mg/L)	저장 온도	저장 기간	시험 항목					
				색도 (Hunter)			총산도	당도 (Brix)	pH
				L	a	b			
무처리군	-	4℃	초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31
			2일	39.4±1.8	32.4±4.6	30.6±0.9	45.0	5.8	4.28
			5일	38.7±1.5	31.8±2.8	26.7±1.4	44.0	5.7	4.25
			7일	40.0±1.5	29.4±1.1	25.2±1.3	45.0	5.8	4.16
		10℃	초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31
			2일	40.9±2.2	37.9±5.7	32.7±4.3	45.0	5.7	4.22
			5일	37.7±4.8	40.5±2.9	34.0±5.8	45.0	5.7	4.18
			7일	34.4±1.6	38.1±2.8	33.2±5.3	51.0	5.7	4.11
처리군	100	4℃	초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31
			2일	41.4±6.0	32.8±3.4	34.7±6.0	44.0	5.8	4.3
			5일	42.2±1.4	36.9±2.2	36.6±3.2	45.0	5.8	4.28
			7일	45.2±3.5	34.7±2.7	40.5±6.7	45.0	5.7	4.25
		10℃	초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31
			2일	44.0±4.5	34.3±2.1	34.2±8.1	45.0	5.7	4.24
	5일		41.9±0.3	31.2±1.3	27.2±0.2	45.0	5.7	4.22	
	7일		44.0±3.3	34.4±1.3	36.3±5.8	45.0	5.7	4.19	
	200	4℃	초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31
			2일	43.1±4.5	38.0±6.1	34.4±2.5	44.0	5.8	4.32
			5일	42.8±2.6	35.9±2.0	31.4±2.8	44.0	5.8	4.3
			7일	41.2±1.4	31.1±1.6	25.7±3.3	44.0	5.8	4.29
10℃		초기	43.4±2.0	35.6±0.8	31.0±0.7	44.0	5.8	4.31	
		2일	38.4±2.6	33.3±4.3	26.9±3.7	45.0	5.8	4.3	
	5일	40.2±0.9	35.0±2.4	28.6±3.9	45.0	5.8	4.29		
	7일	41.9±2.7	35.1±1.3	32.9±6.8	44.0	5.8	4.28		

○ 결론

방울토마토를 꼭지채로 수세하지 않은 대조구와 마이크로버블을 가동한 전기분해수 시스템에 유효 염소 농도별로 5분 침지한 것을 실험구로 하여 4 및 10℃에서 7일 동안 저장하면서 생물학적, 이화학 품질을 시험한 결과 먼저 이화학적 품질 평가에 있어 색도는 무처리군에서 저장기간이 길어질수록 L, a, b값 모두 감소하는 경향을 나타내고, 처리군에 있어서는 무처리군과 마찬가지로 L, a, b값 모두 감소하였지만 감소되는 속도는 무처리군에 비하여 완만하게 감소하였다. pH의 경우 전체적으로 저장기간이 길어질수록 낮아졌고, 이에 따른 총산은 증가하는 경향을 나타냈다. 반면 당도는 저장 기간 동안 변화하지 않았다.

미생물학적 품질평가에서는 수세하지 않은 대조구와 마이크로버블이 가동된 전기분해수 100 mg/L 처리구를 10℃에서 저장시에는 2일후에 황색포도상구균이 품질기준을 초과하여 유통기한이 2일 이내 였으며, 마이크로버블이 가동된 전기분해수 200 mg/L 처리구에서는 4℃와 10℃에서는 7일간 저장시에도 미생물이 검출되지 않았다. 따라서 생물학적 품질한계를 기준으로 볼 때 마이크로버블이 가동된 전기분해수 200 mg/L 사용한 살균은 저장기간이 7일 이상이었다.

8. 개발 살균시스템의 기존제품 성능비교

본 기술개발은 소금물 전기분해에 의해 차아염소산나트륨을 생산하여 신선편이식품의 살균을 목적으로 사용하는 장치로 자동화가 용이하고, 유지관리가 편리하며, 균일성과 연속성이 확보된 HACCP 적용형으로 최적화된 설비이다. 또한, 추가로 마이크로버블장치를 도입함으로써 살균력을 높이고, 원물의 살균이 어려운 꼭지나 흠집 및 굴곡부위의 살균력을 높임으로 살균능을 향상시키고, 더불어 잔류농약제거 특성을 향상시켜 신선편의류 살균-세척에 최적의 시스템을 제공하고자 하였다.

이에 본 연구에서는 전기분해에 의한 차아염소산나트륨과 마이크로버블의 유무에 따른 살균특성을 평가하였고, 과일표면에 6.1 Log의 미생물이 오염되었을 때 마이크로버블 유무에서 모두 살균력을 확보하는 것을 확인할 수 있었다. 마이크로버블이 가동된 전기분해수의 경우 표면이 거칠고 단단한 과일에는 그 효과가 크게 나타나지는 않았으나, 표면의 손상이 쉬운 채소류나 세절과일의 경우에는 확연한 효과를 나타내는 것으로 보였다. 또한 잔류농약의 제거특성에서도 마이크로버블로 처리하지 않은 군보다 처리성능이 우수한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 현장실증평가를 통한 방울토마토의 처리를 통한 성능평가를 통하여 실제 M사의 기존 설비 운영에 따른 저장기간 3일에서 본 개발 설비를 통해 마이크로버블이 가동된 200mg/L 전해수 처리에 따른 저장성 평가에서 7일까지 연장되는 것으로 그 우수성이 평가됨을 확인할 수 있었다.

현장설비에 있어서 마이크로버블 크기가 지속적으로 유지되는지 여부에 대한 평가방법은 전술하였듯이 쉬운 문제는 아니다. 현재까지 공인된 버블의 측정수단이 마련되어 있지 않은 상황으로, 더욱이 현장에서 지속시간을 확인한다는 것은 더욱 난해한 일이라 할 수 있다. 이에 대한 대안은 앞 절의 마이크로버블 장치의 개발 및 시험방법에서 제시한 조도값의 측정을 통한 빛 산란도의 특성을 통해 확인이 가능할 것이라는 것을 제시한 바 있다. 이러한 방법은 추후 현장에서 살균조 외부 측정셀을 장착하고, 이의 측정수단을 설치함으로써 충분히 버블의 유지여부와 성능을 확인할 수 있을 것이라 본다. 그러나, 이러한 부분 역시 추가적인 기술개발요소라 할 수 있다.

이와 같이 본 연구를 통해 개발된 복합전해살균장치에 대한 특징은 전술한 결과에서 명확히 제시하였고, 요약된 기존 제품과의 차별성을 아래 표에 나타내었다.

<표. 3-31> 기존제품과 복합전해살균장치 비교

	복합전해살균수기 (자사 System)	일반 전해살균수기 (타사 System)	화학약품 (차이염소산나트륨수)
제어방법	- 정전류제어 방식 - 전류값제어 농도조절 (일정유량 생성)	- 정전압제어 - 원수량제어 농도조절 (생성농도에 따라 생성 유량이 틀려짐)	- 사용자가 수작업에 의 한 희석사용(약품농도변 화와 사용자에 따라 농 도가 틀려짐)
편리성	터치스크린 조작 (농도조절 자유로움)	스위치조작 (설정농도 포인터제어)	농도조절이 어려움
생성살균수	복합살균수 (NaOCl+ 마이크로버블)	NaOCl or HOCl	NaOCl
경제성 (원/ton)	1,489 (초기투자 필요)	1,670 (초기투자 필요)	3,000 (초기투자 적음)
특징	<ul style="list-style-type: none"> - 자사설비는 복합살균수제조로 원물의 굴곡, 흠집 등 살균소독이 어려운 부분도 살균소독이 충분히 이루어 질 수 있다. - 정전류제어를 통해 생성되는 살균수의 농도를 보다 일정하게 확보할 수 있다. - 전해조내에 유속을 증가시켜 생성함으로 소금사용이 까다롭지 않고, 원수조건에 따른 전극의 스케일 발생이 저감된다(전극내구수명 향상) - 전류제어에 따른 농도제어로 농도설정변화에 따른 생성수량의 변화가 없다. - 마이크로버블의 사용으로 생산제품의 질을 향상시키고, 저장기간을 연장할 수 있다. - 내장된 프로그램에 따라 생성수의 살균제 농도를 자유로이 조절할 수 있다. - 일반 천일염으로 사용가능하고, 소금사용량을 저감한 경제적 설비이다. 		

	가격&시장점유율		마케팅		제품/기술개발			핵심기술 보유력
	가격	시장 점유율	브랜드력	영업력	차별화	성능	R&D력 (대응력)	
자사	C	E	D	D	A	A	A	A
A사	C	B	C	B	C	B	D	D
B사	C	C	B	C	B	B	C	D

A. 매우 강함 B. 강함 C. 보통 D. 약함 E. 매우 약함

9. 연속식 살균장치에 대한 유효성 검증(Validation)

가. 머리말

이 보고서는 “(주) 테크윈”에서 제조된 아래의 제품에 대한 전기분해수 마이크로버블 살균장치의 유효성을 위한 것이다.

- 제목 : Validation report of micro bubble & electrolysis system sterilization
- 설비번호 : TW-E-0201
- 살균장치의 용적 : 800x650x1590(장치), 355x355x890(소금통)
- 시험기간 : 2011. 1~2011.3
- 검증방법(Validation method)
 - Sterilization validation by using medium to EN 550 [11/1994] 준용

나. 목 적

(주) 테크윈에서 제조한 마이크로버블 전기분해장치 시스템의 살균 유효성을 검증하여 사용자의 살균장치로서 적용에 있어 유효성을 보장함에 있다.

다. 자 격

살균 및 성능에 대해 검증하는 (주)테크윈의 신현수는 장치의 수행에 따른 적합성에 있어서 책임과 권한이 있으며 살균의 유효성확인에 있어서는 한국화학융합시험연구원 이창현 책임연구원에게 책임과 권한이 있다.

라. 살균공정의 전개와 제품의 적합성

(1) 제품의 구조

○ 제품명

No.	제품명	용 량	비 고
1	무격막 차아염 발생기	4.32kg/일	200ppm, 15L/min
2	마이크로 버블 발생기	10 μ m	12L/min
3	소금탱크	105L	
4	PLC자동 제어(터치 스크린)		

○ 제품의 구성

- 소금 탱크: 수도수를 일정 수위 유지하며 포화 소금물을 생성하고, 암염을 최고 100kg 저장할수 있으며 이는 24시간 연속 운전시 7일간 사용할 수 있는 양이다.
- 정량펌프 : 포화 소금물(26%)을 전해조내로 정량 공급한다.
- 유량계 및 감압밸브 : 시수의 일정량을 조절하여 정량펌프에서 유입된 포화 소금물과 희석하여 2.6~3%의 염도를 유지된 염수를 전해조 내로 투입한다.
- 자동 밸브 : PLC에 연동하여 운전 시작 및 정지시 유체의 흐름을 제어한다.
- 무격막 전해셀 : 희석된 소금물을 전해하여 0.8%의 차아염소산 나트륨을 생성한다.
- 기액 분리기 : 전해셀에서 전해시 생성된 수소 가스를 분리하여 대기중으로 방출한다.
- DC 파워서플라이 : 전해셀로의 DC전원을 인가한다.
- 벤츄리 이젝터 : 수도수와 전해셀에서 생성된 차아염소산 나트륨을 희석하여 제어된 농도의 0~200ppm의 소독수로 만들어 수조로 유입시킨다. 이때 수도수 유입후 펌프로 소독조내로 유입시 펌프 후단 감압밸브를 설치하여 항상 15L/min 유량이 유지 되도록 한다.
- 마이크로 버블 발생기 ; 1hp 펌프를 사용하여 공기펌프를 통한 미세량의 기포와 소독조내의 살균액을 흡입 가압하여 버블 발생 노즐을 통과시켜 미세 기포를 발생시킨다.
- 제어 판넬 : 운전의 자동 및 수동 운전에 대응할수 있으며 소독조내의 원하는 살균 농도를 제어한다.
- 순환펌프 : 소독수 생성 종료후 전해셀내에 축적된 금속염의 제거에 사용된다.



○ 살균 시 접촉이 가장 어려운 곳

- 과일류 (사과, 방울토마토, 포도) : 사과와 방울토마토는 꼭지 부분, 포도: 가지 부분
- 채소류 (깻잎, 상추, 미니배추) : 깻잎, 상추, 미니배추는 각각의 뒷면

○ 부품의 성분

- COMPORT

NO.	Parts	Mat'L	Component	Remark
1	전해셀	PMMA, PVC	KSM ISO 8257-1,2 KSM ISO 11833-2	-
2	배관 자재	C-PVC, PVC	KSM 3401	-
3	소금저장조	PE	KSF 4814	-
4	가압 펌프	STS-304	KSB ISO 6301	-

○ 살균/ 재살균시 제품에 끼치는 영향

- 과일류 : 포장과 제품의 기능에 유해한 것이 발견되지 않았다.
- 야채류 : 포장과 제품의 기능에 유해한 것이 발견되지 않았다.

(2) Bio-burden Test

○ 시험방법 :

“식품공전” 일반시험법 - 미생물 시험법

○ 측정 및 시험자 : 한국화학융합시험연구원 이운중 연구원

○ 측정결과

NO.	Products	LOT NO.	Result	Manufacturer
1	사과	110120	9.1×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠
2	방울토마토	110120	8.9×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠
3	포도	110120	8.8×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠
4	깻잎	110120	9.3×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠
5	상추	110120	8.1×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠
6	미니배추	110120	9.3×10 ⁵ /CFU	(주) 모닝후르츠

(※ 첨부 1 : “Report of bio-burden on products”)

마. 살균기와 설비의 설명

(1) 살균기의 일반 규격

○ 설비규격 및 작동규격

항 목	설 비 규 격	작 동 규 격
전해셀	4.32kg/일	15L/min, 200ppm
감압밸브(수도수)	1~6 bar	1.5bar
유량계(전해용 수도수)	0~15 L/min	15 L/min
유량계(회석용 수도수)	50~500 mL/min	380 mL/min
순환펌프	PM-150PM	20 L/min(동작유무)
DC과워서플라이	60A-20V	50A-16V
자동밸브(회석용 수도수)	HPW-154(N/C)	ON/OFF
자동밸브(전해용 수도수)	HDA-032L	ON/OFF
자동밸브(약품용)	HTV-0502-O	ON/OFF
정량펌프	CNPA-1002	40mL/min
소금탱크	BT-1435	105L
가압펌프(버블생성용)	SSA-2522	12 L/min
공기펌프	ZP-25	on/off

- 살균기 번호 : TW-E-0201
- 챔버용량 : 200L x 3조
- 챔버 제질 : ALL Stainless Steel
- 조절기 : PLC 자동제어
- 안전 : 비상스위치
- 온도범위 : 유입수 10~30℃
- 압력범위 : 5bar
- 보호등급 : E 등급
- Frequency 주파수 : 60Hz
- Voltage 볼트 : 220V

(2) 복합 살균기의 구조

- 살균기 규격:
 - 기장부 : 750x600x900H
 - 전장부 : 750x600x500H
 - 소금탱크 : 355x355x890H
- 살균 소독조 규격 : 2700x700x850H
- 제어 판넬(Control Pannel) :
 - PLC로 작동되어 작업조건이나 자동으로 운전이 가능
 - 원터치 제어
 - 터치 스크린에 공정이 표현되어 작동하기 편함

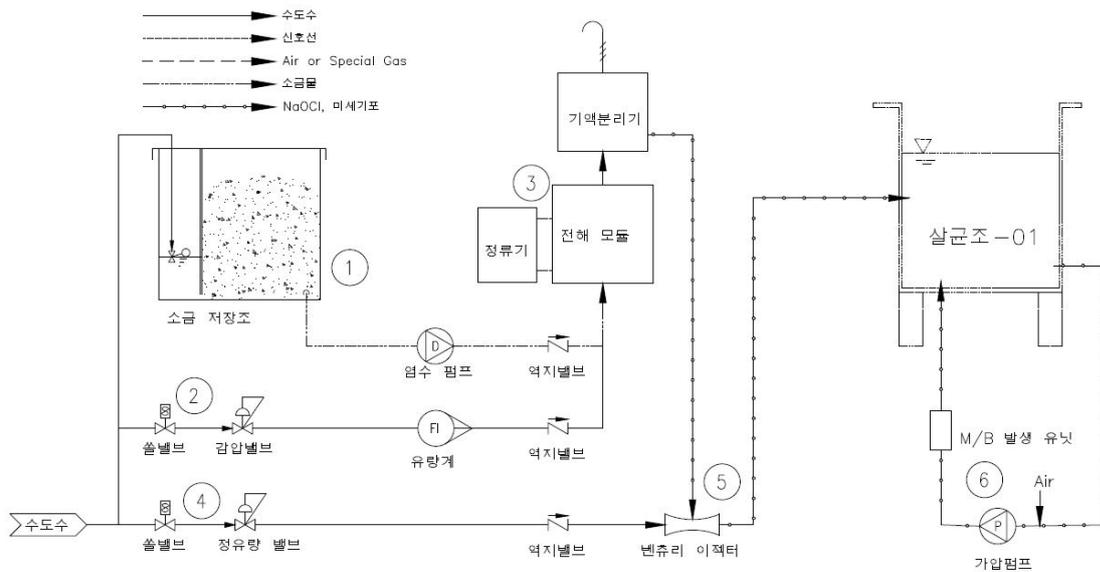
(3) 살균기의 특징

- PLC는 자동으로 컨트롤되며 살균수는 0~200ppm 범위내에서 농도를 제어 한다.
- 차아염소산 나트륨과 미세 기포를 동시에 살균 및 소독 공정에 사용하여 살균 효율 및 잔류농약을 제거한다.

(4) 운전 절차 (Operation Instruction)

- 전원 on
- 스위치 자동으로 전환
- 생성 농도 setting.(0~200ppm)
- (살균수 발생) 터치
- 소독수 생성 중지시-> (살균수 발생)을 한번더 터치

(5) 살균기의 작동원리



①	포화소금물 생성	④	수도수 투입
②	소금물 희석(2.8%)	⑤	약품 희석
③	차아염소산나트륨 생성	⑥	공기 주입 및 버블 생성

(6) 장비 설치시 요구되는 사항

- 전원 단상 220V가 공급될 것.
- 장비 주위에 화기 없을 것.
- 장비주위로 물이 비산되지 않을 것.
- 15L/min 이상의 수도수 라인이 있을 것.

(7) 살균기 운전시 주의사항(Safety Rules)

- 공장으로부터 운송된 후, 이 살균기는 모든 실험이 완료되고 승인되었다. 이 제품을 사용하는데 아무런 문제가 없다. 그러나 사용자의 편리를 위하여 최초에 설치할 때 당사의 특별공정 요원만이 운용하고 확인하도록 하며 이 제품을 사용하기 전에 모든 절차를 충분히 이해하도록 권유하는 바이다.
- 이 설비의 운전자는 젖은 손으로 장비를 조작하여서는 안된다.
- 지정된 작업자 외에는 작업장을 제한하며 단지 훈련된 작업자가 설치나 운영하도록 한다.
- 살균공정중에 균일한 살균 공정을 위하여, 수시로 설비의 알람 발생 여부를 확인한다.

- 살균기는 지상에 설치하여야 하며 사용하지 않을 때는 전원 스위치를 off한다.
- 설비 사용 전에 밸브, 물 공급 상태 등을 확인한다.
- 살균기 청소 할 때 쇠로된 솔, Steel이나 염산이 함유된 물체를 사용해서는 안된다.
- 살균기 사용 전에 밸브, 물 공급 상태 등을 확인한다.

(8) 살균 설명 (Instruction of Sterilization)

- 제품을 적재하기전에 살균기의 전원 스위치를 켜고 컨트롤 판넬에 있는 모든 스위치와 밸브를 확인한다.
- 살균기의 동작은 밸브 개폐부터 약품 생성까지 자동으로 진행된다.
- 운전 시작전 수도수 유입이 없거나 이상 알람 발생시는 설비는 작동하지 않는다.

(9) 설비의 정비

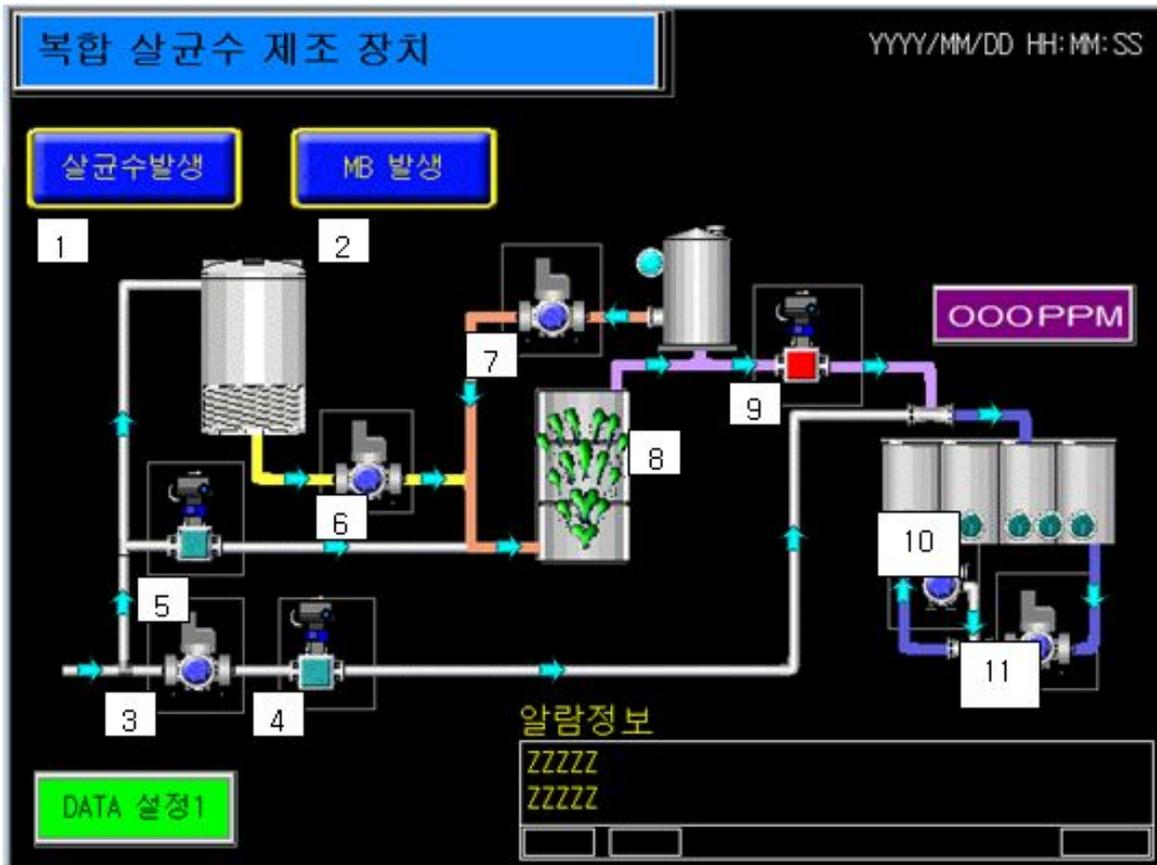
- 정비 : 사용전에 장비를 아래와 같이 점검하고 청소한다.
 - 청결, 손상 및 정돈 상태를 확인한다.
 - 전원을 켜고 조절판 위에 있는 모든 스위치와 계기들이 정상적으로 작동하는지를 확인한다.
- 챔버의 문 내부 잠김이 쉽고, 부품이 헐거운지를 확인한다.
- 마른 천을 사용해서 챔버 내부의 수분을 닦아낸다.
- 세척 후에 천인 실 조각이 남겨 있지 않는지를 확인한다.
- 전해셀 내부 금속염이 쌓이지 않았는지 확인한다.
- 소금탱크에 소금(maker 권장 사양)이 충분히 있는지 운전전 확인한다.
- 운전중 외부 유량계 유량이 적절한지 확인한다.
- 생성된 약품의 농도가 균일한지 검출지를 사용하여 수시 체크한다.

<조절판의 스위치 설명>

	스위치	Description
외 부 스위치	1. OFF/ON	전원 켜기 및 끄기
	2. 수동/자동	수동 운전 or 자동 운전 선택
	3. M/B 발생	미세 기포 발생
	4. 알람 리셋	알람 해제
	5. 비상정지	비상 정지 버튼



	스위치	Description
터 치 스크린	1. 살균수 발생	살균수 발생 자동 스위치
	2. MB 발생	미세 기포 발생
	3. 수도수 투입 펌프	수도수 투입 펌프 가동/정지
	4. 수도수 투입 밸브	수도수 투입 밸브 개폐
	5. 소금물 희석 밸브	소금물 희석 밸브 개폐
	6. 소금물 투입 펌프	소금물 투입 펌프 가동/정지
	7. 세척 펌프	세척펌프 가동/정지
	8. 정류기 스위치	정류기 가동/정지
	9. 약품 투입 밸브	약품 투입 밸브 개폐
	10. 공기 펌프	공기펌프 가동/정지
	11. 가압펌프	미세공기 발생펌프 가동/정지
	12. 알람정보	알람표시
	13. DATA 설정1	운전 데이터 설정



바. 임무능력 부여 (Commissioning)

임무능력 부여는 장비가 규격에 일치하는지를 확인하는 절차이며 설계범주에 잘맞게 설정하기 위하여 빈공간에서 시행된다.

○ 살균조의 사전 조건

사전조건은 살균실내에 있는 살균기 내부에서 시행되지만 살균기가 설치된 장소는 조립실이나 포장구역으로부터 분리되어야 한다. 모니터링하기 위한 시험횟수는 아래와 같이 선정되었다.

- 유효염소량 측정위치 (3개 장소)
- 온도센서 (1개 장소) : 2번째 살균조의 정중앙

사. Performance qualification – Physical 물리적 품질 실행
 살균을 위해 평상시처럼 품질 실행이 시행된다.

(1) 적재형식

○ 적재 제품 및 정보

No.	제 품 명	LOT NO.	시료 무게(g)	제 조 원
1	사과	110220	218.8±2.9	M사
2	방울토마토	110220	9.2±1.3	M사
3	포도	110220	125.6±1.5	M사
4	깻잎	110220	4.3±0.8	M사
5	상추	110220	5.1±0.3	M사
6	미니배추	110220	5.7±0.9	M사

○ 유효밀도 : 해당 사항 없음

○ 적재 제품의 침지 방법

- 200L 챔버에 마이크로 버블 전기분해수를 채우고 제품을 넣어 침지한다.

(2) 살균조의 사전 조정 및 조정

○ 살균장치의 유효염소농도 도표

- 실험은 TW-E-0201로 실행했다.
- 각 수조의 중앙에서 3회 취하여 실험했다.

▣ RESULT OF MEASUREMENT (Unit:mg/L) 측정결과 -: 설정치 (유효 염소 ; 100mg/L)과일, 채소 침지 전 전기분해수 측정

시간	10분	20분	30분	40분	60분
위치	측정치	측정치	측정치	측정치	측정치
①	101	100	98	97	98
②	102	98	98	98	100
③	98	103	100	101	96
MAX (mg/L)	102	103	100	101	100
MIN (mg/L)	98	98	98	97	96
RSD(%)	2.2	3.2	0.7	2.2	2.0

결과 : 전기분해장치에서 생성된 차아염소산나트륨수의 농도를 살균조에서 측정한 결과 설정치에서 상대표준편차 (3.2)% 이내에 생성됨을 확인하였다.

■ RESULT OF MEASUREMENT (Unit:mg/L) 측정결과 -: 설정치 (유효 염소 ; 200mg/L)과일, 채소 침지 전 전기분해수 측정

시간	10분	10분	30분	40분	60분
위치	측정치	측정치	측정치	측정치	측정치
①	202	198	200	198	200
②	200	197	203	199	201
③	198	200	202	199	200
MAX (mg/L)	202	200	203	199	201
MIN (mg/L)	198	297	200	198	200
RSD(%)	1.0	0.6	0.6	0.1	0.1

결과 : 전기분해장치에서 생성된 차아염소산나트륨수의 농도를 살균조에서 측정
 결과 설정치에서 상대표준편차 (0.6)% 이내에 생성됨을 확인하였다.

▣ RESULT OF MEASUREMENT (Unit:mg/L) 측정결과 : 유효 염소 -
100mg/L : 과일, 채소 침지 후 측정

시간	Initial value	1분	5분
침지과일	측정치(mg/L)	측정치(mg/L)	측정치(mg/L)
사과	102	101	102
방울토마토	105	104	105
포도	104	104	104
깻잎	101	101	101
상추	99	100	100
미니배추	100	100	100
MAX (mg/L)	105	104	105
MIN (mg/L)	99	100	100
RSD(%)	2	2	2

- ① 유효 염소 농도 : 100 mg/L
 ② 살균조 온도 : 10±5℃
 ③ 접촉시간 : 1, 3, 5 분
 ④ Worst area : 챔버 정 중앙

▣ RESULT OF MEASUREMENT (Unit:mg/L) 측정결과 : 유효 염소 - 200 mg/L : 과일, 채소 침지 후 측정

시간	Initial value	1분	5분
침지과일	측정치(mg/L)	측정치(mg/L)	측정치(mg/L)
사과	201	201	200
방울토마토	198	199	200
포도	203	202	201
깻잎	202	202	201
상추	200	200	201
미니배추	204	202	201
MAX (mg/L)	204	202	201
MIN (mg/L)	198	199	200
RSD(%)	1	0.6	0.2

- ① 유효 염소 농도 : 200 mg/L
- ② 살균조 온도 : 10±5℃
- ③ 접촉시간 : 1, 3, 5 분
- ④ Worst area : 챔버 정 중앙

아. 생물학적 품질 실행(Performance qualification – Microbiological)

(1) 미생물 오염

(가) Information of Microorganism

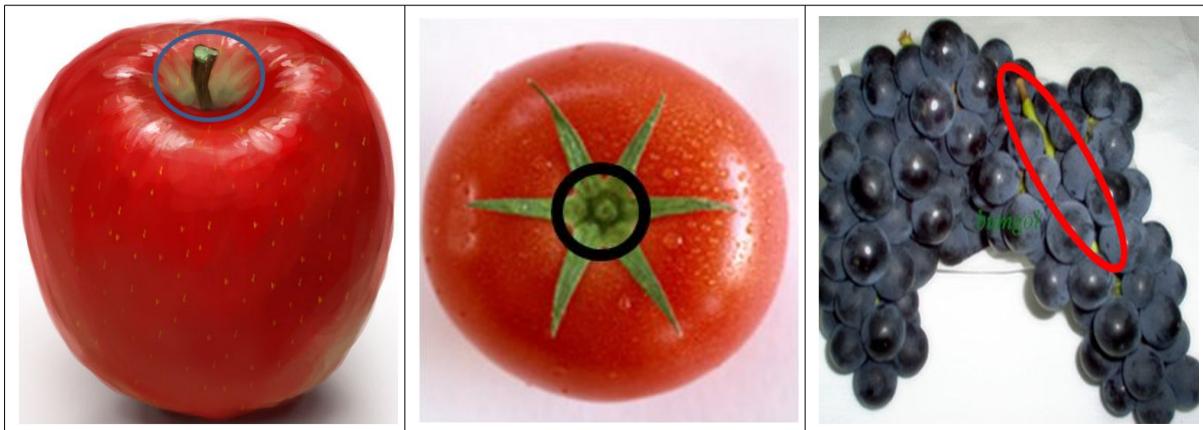
- ▶ Manufacturer : Korea Biological Resource Center
- ▶ Organism : E.coli KCTC 1467

(2) 실행 방법

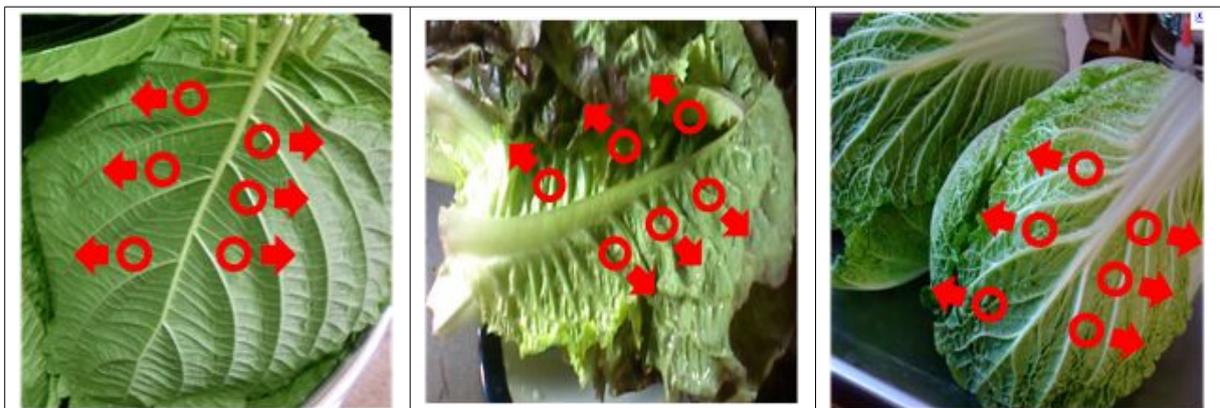
▶ 전기분해수 마이크로 버블기에서 전기분해수를 생성하면서 유효 염소가 100mg/L, 200mg/L이 되도록 조절한 후, 각각의 시료를 단순 침지시켰다. 마이크로 버블 처리는 마이크로 버블 생성 장치를 작동시켜 마이크로 버블을 생성 후 시료를 넣고 5분 동안 처리하였다.

(3) Location of Microorganism in products (worst case)

(가) 과일류(사과, 방울 토마토, 포도)



(나) 채소류 (깻잎, 상추, 미니배추) : 뒷면



(4) Test result of Sterilization 살균실험 효과

살균 공정 기록표 STERILIZER PROCESS RECORD	결 재			

DATE OF STERILIZATION : (2011)년 (01)월 (20)일

1. 살균기 작동사양 및 작동상태

순서	멸균기 작동사양	가동상태
1	전원 단상 220V가 공급한다.	전원 공급 유·무 (○)
2	스위치 자동으로 전환된다	스위치 자동 전환 확인 (○)
3	생성 농도 setting(0~200ppm)	Concentration (100, 200)ppm
4	터치 스크린에서 (살균수 발생) 터치한다	터치 후 살균수 발생 버튼 변화 확인 (○)
5	터치 스크린에서 (Microbubble) 터치한다	터치 후 Microbubble 발생 버튼 변화 확인 (○)
6	생성 농도 확인한다.	염소 농도 페이퍼로 확인 (○)
7	소독수 사용 후 중지 시 (Microbubble) 터치한다.	터치 후 살균수 발생 버튼 변화 확인 (○)
8	소독수 사용 후 중지 시 (살균수 발생) 터치한다.	터치 후 Microbubble 발생 버튼 변화 확인(○)

2. 멸균물

구 격	LOT NO.	수 량 (개)	비 고
1	Apple	12	
2	Cherry tomato	24	
3	Grape	24	
4	Sesame leaf	12	
5	Lettuce	12	
6	Mini-cabbage	12	

3. 유효염소농도 : (100±1.2, 200±0.8 mg/L)

Bio-burden Test

Microorganism (*E.coli* KCTC 1467)

측정일시	2011.01.20
측정자	이운중

Sample	배 양 기 록			평균균수 (CFU/g)
	1 회	2 회	3 회	
사과	9.2×10^5	8.8×10^5	9.4×10^5	9.1×10^5
방울토마토	9.0×10^5	8.7×10^5	8.9×10^5	8.9×10^5
포도	8.8×10^6	8.7×10^6	8.9×10^6	8.8×10^6
깻잎	9.2×10^6	9.5×10^6	9.4×10^6	9.3×10^6
상추	8.4×10^5	7.8×10^5	8.1×10^5	8.1×10^5
미니배추	9.5×10^6	9.1×10^6	9.4×10^6	9.4×10^6

실험 조건

- 1) 샘플 : 사과, 방울토마토, 포도, 깻잎, 상추, 미니배추
- 2) 배 지 명 : EMB agar
- 3) 배양온도 및 시간 : 37℃ 24hr

Sterilization Test

유효염소 농도 (100mg/L)

Microorganism (*E.coli* KCTC 1467)

측정일시	2011.01.20
측정자	이운중

Sample	배 양 기 록			평균균수 (CFU/g)
	1 회	2 회	3 회	
사과	2.1×10^2	3.4×10^2	1.4×10^2	2.0×10^2
방울토마토	3.2×10^2	2.8×10^2	2.9×10^2	2.9×10^2
포도	4.5×10^3	2.7×10^3	3.8×10^3	3.6×10^3
깻잎	ND*	ND	ND	ND
상추	ND	ND	ND	ND
미니배추	ND	ND	ND	ND

실험 조건

- 1) 샘플 : 사과, 방울토마토, 포도, 깻잎, 상추, 미니배추
- 2) 유효 염소 농도 : 100 mg/L
- 3) 처리시간 : 5분
- 3) 배 지 명 : EMB agar
- 4) 배양온도 및 시간 : 37℃ 24hr

* : ND; $<10^1$ CFU/g

Sterilization Test

유효염소 농도 (200mg/L)

Microorganism (*E.coli* KCTC 1467)

측정일시	2011.01.20
측정자	이운중

Sample	배 양 기 록			평균균수 (CFU/g)
	1 회	2 회	3 회	
사과	ND*	ND	ND	ND
방울토마토	ND	ND	ND	ND
포도	ND	ND	ND	ND
깻잎	ND	ND	ND	ND
상추	ND	ND	ND	ND
미니배추	ND	ND	ND	ND

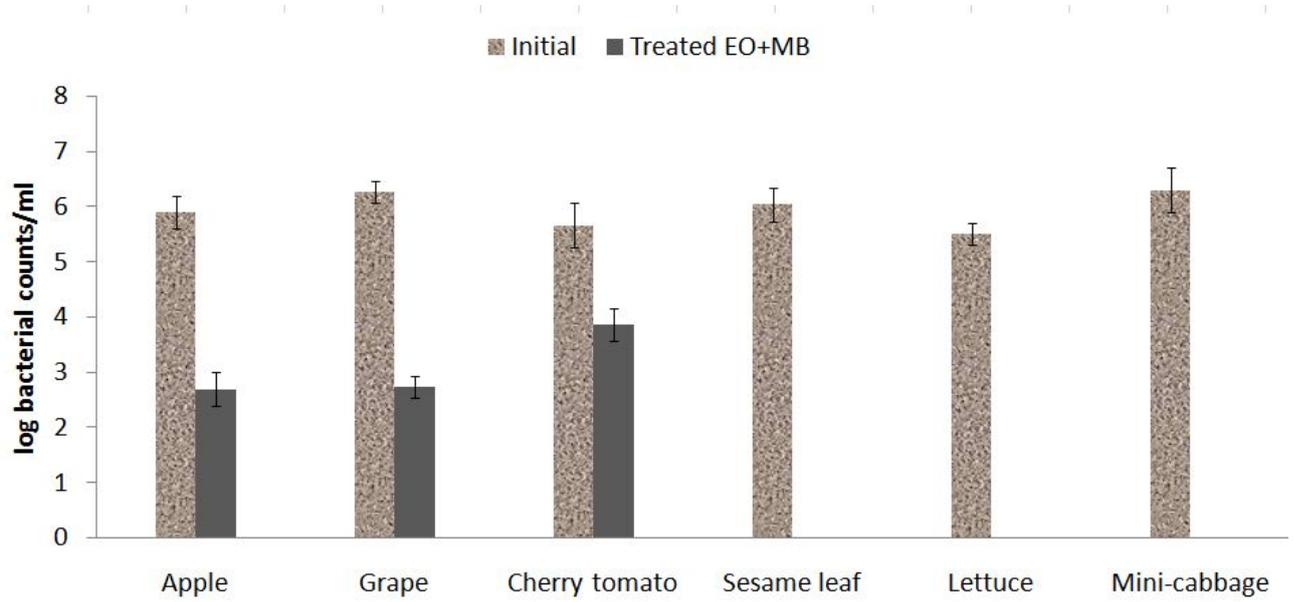
실험 조건

- 1) 샘플 : 사과, 방울토마토, 포도, 깻잎, 상추, 미니배추
- 2) 유효 염소 농도 : 200 mg/L
- 3) 처리시간 : 5 min
- 4) 1회 배양액 : 0.1ml
- 5) 배 지 명 : EMB agar
- 6) 배지 유효기간 : 2011.06.30
- 7) 배양온도 및 시간 : 37℃ 24hr

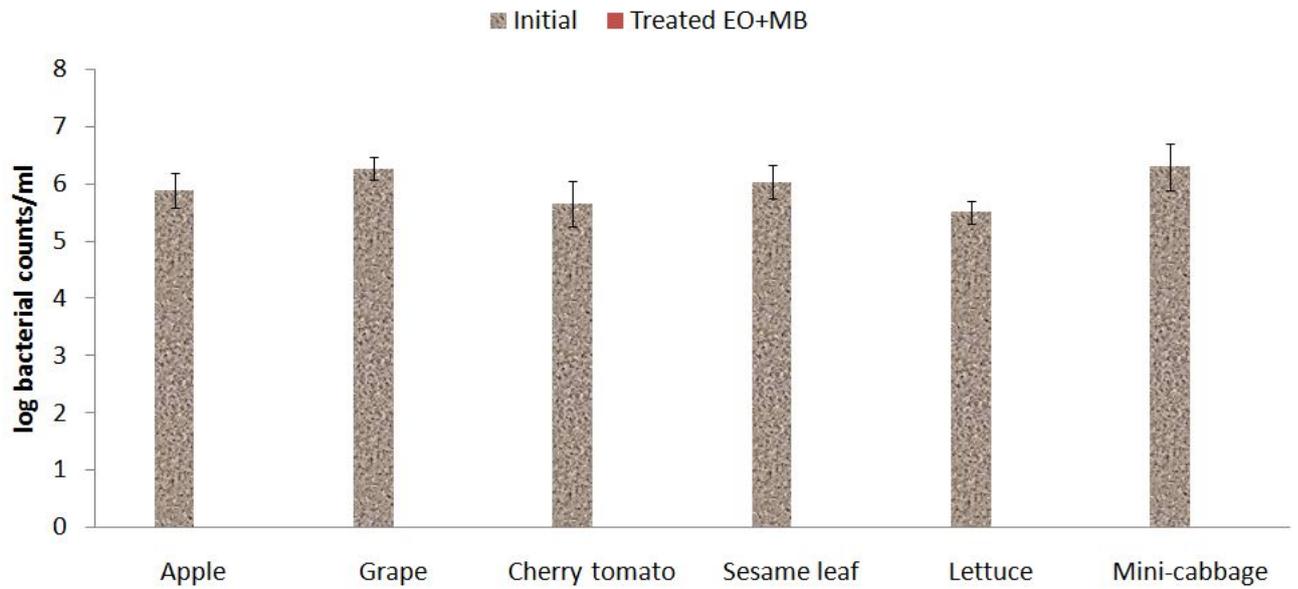
* : ND; $\lt; 10^1$ CFU/g

(5) 살균확인 수준

○ 유효염소 - 100 mg/L



○ 유효염소 - 200 mg/L



자. 결론

(1) 살균주기의 선택

○ 살균장치

살균장치는 설치 및 작동 매뉴얼에 따라 설치되고 임무능력이 부여되었으며, 임무 능력 부여와 품질 실행을 통해서 그들의 규격이 적절하게 작동되었다. 과일은 유효염소 100 mg/L의 농도에서 5분 처리 했을때 멸균 되지 않았으며, 200 mg/L의 농도 5분에서는 균이 모두 사멸하는 결과를 얻었다. 과일과 채소의 살균은 유효염소 200 mg/L의 농도에서 5분 이상 침지하는 것이 권장된다.

○ 적재형식

- 제품 : 과일(방울토마토, 사과, 포도), 채소(깻잎, 미니배추, 상추)

○ 살균주기 : 계획으로부터 매체시험의 첨가까지 다음과 같이 선택한다.

▶ 사전준비와 임무부여

- 온도 : $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$
- 유효염소농도 : $100 \pm 0.9 \text{ mg/L}$, $200 \pm 0.9 \text{ mg/L}$

▶ 살균

- 접촉시간 : 5min
- 유효염소농도 : $200 \pm 0.9 \text{ mg/L}$

차. 재검증(Revalidation)

○ 공장장은 최소 1년에 한번 정도 살균공정 검증중의 하나인 살균조건을 검토하여야 한다.

○ 다음 사항이 변경될때는 재검증(Revalidation)이 실행되어야 한다.

- 포장재의 변경
- 제품 구조의 변경 & 원자재의 변경
- 바이오버든 실험할 때 측정값이 반복적으로 갑자기 증가할 때
- 살균설비의 변경 & 살균기의 중요부품 수리시

○ 살균공정의 재검증은 미생물학적 재 품질확인이 포함되어야 한다.

카. 일반 관리 및 모니터링

: 살균공정기록은 다음 사항을 포함해야 한다.

- 사전조절 지역내에서의 온도와 습도
- 사전조절 지역내에서의 제품온도와 습도
- 사전조절의 시작과 종료시간

- 살균의 시작과 종료시간
- 사전조절로부터 살균까지의 경과 시간
- 염소 주입 증거 : 유효 염소 측정
- 접촉시간

타. 제품 출고

1단계. 전기분해수 살균공정 완료



2단계. 물리적 살균 공정과 생물학적 인디케이터를 위한 적절한 검증



3단계. 잔류염소를 포함한 최종 제품시험



4단계. 제품 출고

- 만약 물리적 살균공정 변수가 규격의 최소 오차 이하이거나 균의 성장이 관찰된다면 살균품은 출고되어서는 않된다.
- 만약 살균 적제의 격리 후 어떤 단계에서든 불일치 원인이 발생된다면 불일치 원인을 재검증해야 한다.
- 불일치가 일어난 경우 제품은 재 살균작업 또는 폐기 처리를 해야한다.

파. 정비프로그램

○ 살균장치

- 운전자나 팀장은 살균기 확인 목록에 명시된대로 일일, 월간을 확인한다.

○ 계측기 (온도센서, 습도센서, Timer, 압력센서 & 지시계, 기록계)

- 검교정 : 국가검정기관에서 연간 1회 이상 및 당사의 규정에 준한다.

○ 살균전후의 살균수의 유효염소 조건

- 온도 : 5℃ ~ 40℃이하
- 유효염소농도 : RH 20-60%

하. 관련 규격

○ EN 550 (1994)

Sterilization of medical devices – Validation and routine control of sterilization

○ Korea Food Code (2010)

Sterilization of food – Requirements for the estimation of population of micro-organisms on a product.

1) Part 4. Standard and specifications by food type

○ EN 866 (1997)

Biological systems for testing sterilizers and sterilization processes.

1) Part 1. General requirements

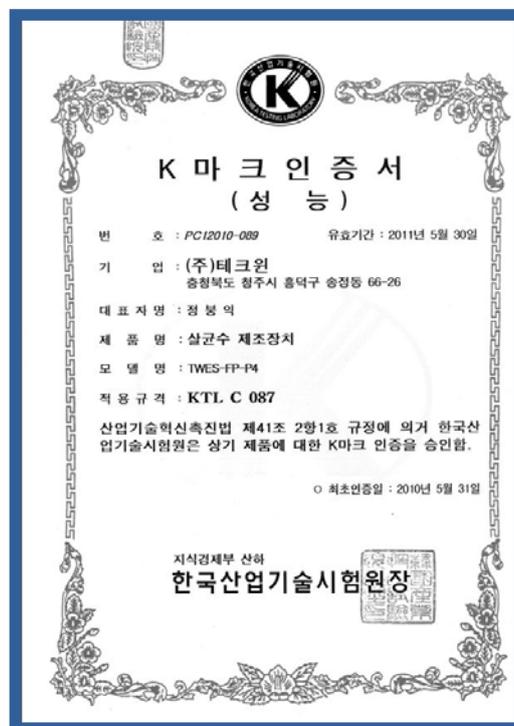
10. 살균소독제 생성장치에 대한 인증획득

현장평가를 통한 실장치의 안전성 및 유효성 검증 결과, 살균장치는 임무능력 부여와 설치 및 작동 매뉴얼에 따라 설치되었고, 임무 능력부여와 품질 실행을 통해서 그들의 규격이 적절하게 작동되어졌다. 유효성 검증을 살펴보면, 우선 미생물학적 안전성면에서 과일, 채소의 경우, 유효염소 100 mg/L의 농도에서는 5분 처리 했을때는 멸균이 되지 않았으며, 200 mg/L의 농도 1분에서는 균이 모두 사멸하는 결과를 얻었지만 미생물학적으로 보다 안전한 처리를 위해 과일, 채소의 살균에 있어서는 유효염소 200 mg/L의 농도에서 5분 이상 침지하는 것이 권장되며, M사의 실 공정을 통해 생산된 방울토마토 제품의 미생물학적, 이화학적 변화를 통한 저장성 시험 결과 200 mg/L의 유효염소농도에서 처리한 제품은 유통기한이 7일 이상 되는 것을 알 수 있었다.

저장 기간동안 이화학적 품질에는 저장기간 중 품질기준 내에서 큰 변화가 없었고, 잔류염소 측정 역시 200 mg/L의 농도에서 5분 이상 마이크로버블 처리시에는 잔류 염소가 검출되지 않았다.

복합시스템에서 잔류농약제거특성 평가 결과, 과일과 채소 모두 마이크로버블로 수용성농약의 제거는 5분이상 처리시 90%이상 제거된 것으로 나타났다.

위와같이 현장평가를 통한 설비의 안전성 및 유효성 검증을 토대로 주관기관에서는 살균수제조 장치에 대한 K-마크 인증을 획득하였다.



[그림. 3-83] 살균수 제조장치에 관한 K-마크 인증서

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	달성도 (%)	기술발전에의 기여도
1차 연도 (2009)	개별 공정기술 (전해소독설 비, Micro Bubble) 개발 및 최적화	농산식품공 정에 최적화된 전극소재 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> • 국산화된 전극제조기술 확보로 기술수준 향상. • 국내 유일의 자동화 전극제조설비를 구축함. • 전극부문에 시장점유율이 향상할 것으로 생각됨.
		전해조의 구성 및 시스템 설계인자 확보	100	<ul style="list-style-type: none"> • 전해소독기의 수질조건에 최적화된 전해조 구성. • 현장수질조건에 대하여 최적의 살균제 생성조건을 확립함.
		마이크로버 블 발생기 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> • 시스템 구성에 따른 최적의 발생조건을 확립. • 조건별 마이크로버블 발생에 대한 시험평가를 통한 입증.
	단위기계 공정기술 평가 및 연속식 시스템 공정설계	시스템에서 의 제품 이송장치 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> • 살균 및 세척장치에 대한 최적화된 이송방식으로 실제 현장에서 사용하는데 기여함.
		살균 및 세척 방식선정 및 최적화	100	<ul style="list-style-type: none"> • 실제 살균세척시스템 공정에서 제품별 시험을 통하여 제품군별 최적화된 세척방식을 선정 함.
		세척수 재활용 시스템 설계제작 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> • 세척수 재활용 시스템으로 세척수를 연속적으로 필터링함으로써 현장의 운영비 절감과 수질 환경문제에 기여를 함.
	개별 공정기술에 대한 안전성 및 성능평가	살균시스템 의 안전성 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> • 제품군별 살균조 함침에 따른 염소소독부산물 생성에 대한 연구 결과 국내 및 국외 수질기준에 적합한 결과 도출. • 과일류 제품에 따라 침지 및 분사식 공정에 따른 살균력 평가를 통해 안전성 입증.
		시스템의 살균성능 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> • 전해살균수 수질에 따라 식품공전 관리대상 5개 균주에 대한 살균력을 평가를 통해 최적의 잔류염소 농도범위와 대상제품군들의 세척시간 등을 도출하여 최적의 살균조건을 평가함.
		시스템의 잔류농약 제거특성 시험평가	100	<ul style="list-style-type: none"> • 전해살균수와 마이크로버블을 이용한 전기분해수에서 제품군들의 잔류농약제거 특성을 평가하여 최적의 농약 제거율을 나타내는 조건을 도출함.

2차 연도 (2010)	살균소독 생성장치 개발 및 현장평가	현장적용형 살균소독계 생성장치 개발	100	<ul style="list-style-type: none"> 1차년도 기초실험결과를 바탕으로 마이크로 버블을 이용한 전기분해수 장치를 개발. 장치의 시운전을 통한 시스템의 전력공급 및 제어방식, 잔류염소농도 오차범위 등의 최적 설계인자 확보 및 구축.
		연속식 잔류염소량 모니터링 및 제어모듈 기술개발	100	<ul style="list-style-type: none"> 기존장비들은 저농도의 잔류염소를 측정하는 것으로 고농도의 잔류염소측정에는 적합한 것이 전무하여 본 연구에서 고농도의 잔류염소를 모니터링 할 수 있는 디지털방식의 시스템을 개발하면서 전해살균수 장치와 연동할 수 있는 시스템을 구축함.
		실규모 장비구축 및 현장적용형 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> HACCP 적용형 연속식 마이크로버블을 이용한 전기분해수 장치를 개발하여 참여기업인 M사에 설치. 현장 가동 및 운전을 통하여 현장에서의 편리성 및 용이성을 입증함.
	살균소독 생성장치 특성평가 및 인증획득	최종 제품의 저장성 연구 및 품질 특성 평가	100	<ul style="list-style-type: none"> 본 연구는 한국화학시험연구원에서 살균 제품의 포장 및 저장에 따른 이화학적(색도, 총산도, 당도, pH 등) 및 미생물학적(6군주) 변화를 측정하여 최적의 저장조건을 도출. 한국화학시험연구원에서 전극가혹용출물에 대한 동물(토끼) 및 피부세포독성시험을 통한 안전성 확인. 전기분해수 시스템의 유효염소별 처리군 과 무처리군으로 나누어 이화학적 과 미생물학적 품질평가를 수행하여 전기분해수 시스템사용 시 저장온도별 저장기간에 대한 실험자료를 통해 각 제품들을 비교평가 함.
		연속식 살균장치에 대한 Validation	100	<ul style="list-style-type: none"> 마이크로버블을 이용한 전기분해수 장치의 유효성을 위한 것으로 측정방법은 EN 550에 준용하는 sterilization validation을 작성 bio-burden test는 식품공전 일반시험법의 미생물 시험법을 통하여 현장 평가 함, 현장적용형 살균 세척장치에 대한 매뉴얼을 작성함.
		일체형 시스템에 대한 인증획득	100	<ul style="list-style-type: none"> 현장평가를 통한 실장치의 안전성은 임무능력 부여와 품질 실행능력을 통해 적절하게 작동되었고, 유효성 검증은 미생물학적 및 이화학적 품질특성을 통해 과일과 채소 모두 5분이상 처리시 90%이상의 제거율을 보임.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 실용화 · 산업화 계획

식품의 소비경향은 여러 가지의 주변 환경여건에 따라 변화하는데 현재 우리는 산업의 고도화, 국제화 및 정보화시대를 맞이하였고, 핵가족화 및 도시화가 확대되고 있으며, 교육 및 생활수준이 향상되고 있다. 이러한 환경변화는 전통식생활이 변화되고, 소비자들의 식품관련 지식의 증가로 식품소비에 있어서도 종전에는 칼로리 및 영양성이 중요시되었으나, 최근에는 건강지향성과 편이성이 강조되면서 외관, 풍미, 위생적 요소 등의 품질요소들을 함께 강조하는 경향으로 바뀌고 있다.

따라서, 본 연구는 현재 유통되고 있는 신선편이 농산식품 제품에 대한 소비자의 요구 충족과 식품가공단체 및 업체에서 식품가공단계에서 품질 및 위생측면에서의 원료 및 공정관리 및 유통단계에서 품질 및 안전성을 확보할 수 있는 체계적인 관리기준을 마련하고자 하였다. 이를 위하여 식품가공업체의 제품 가공설비 운용 및 공정관리 수준을 평가하고 관련기술의 개선안을 제시하여, 가공제품의 살균-세척 및 미생물 수준 과 원료 및 처리단계별 공정상 위해 미생물 수준을 평가하여 이 결과를 토대로 위생적이고 안전한 신선편이 농산물가공 및 유통을 위한 HACCP 적용형 복합살균장치를 개발하였다.

이를 위한 실용화 및 산업화 계획으로 신선편이 농산물 가공업체와 유통업체의 시설 개선 및 살균-세척과 미생물 수준을 위해 HACCP 적용형 복합살균장치에 대한 시장조사 및 판매망에 관련하여 계획을 수립하고 있는 실정이며, 향후 활용방안 및 기대성과는 다음과 같다.

○ 활용방안

- 신선편의식품 가공업체의 현장평가를 통한 최적화 공정개발을 통한 과제 종료 후 즉각적 사업화 가능한 살균소독시스템
- 인증획득을 통한 식약청 HACCP 적용분야 및 농가보급형 장비로 활용
- 국외의 엄격한 위생관리기준에 부합되는 공정으로 수출형 농산품가공 장비로 활용
- 농산품을 이용한 천연 Oil, 화장품의 향료, 식의약품의 원료 등의 다양한 건강기능성 제품공정에 확대 적용
- 과일류 및 부산물로부터 향산화, 항염증 및 항비만 소재 및 제품 산업화 장비로 활용
- 엄격한 규정의 식품재 살균소독기 개발을 통한 다양한 분야의 살균소독기로 확대적용

○ 기대성과

- 고효율의 안정적 살균-세척 기술로 HACCP 적용형 에너지효율화 및 절감 공정기술
- 안정적 살균제 투입 및 재활용공정을 이용한 환경친화적 공정기술
- 위생 살균시스템 구축으로 세계적인 수준의 위생가공 처리기술 확보
- 전기분해수에 의한 포자 형성균까지 살균할 수 있는 살균공정시스템 개발로 안전한 신선편이 농산물(식품) 생산
- 전기분해수에 의한 효소 불활성화, 살균, 세포 내 수분함량 증가로 인한 유통기한 연장
- 전기분해수에 의해 과실표면의 잔류농약 제거로 인한 무농약 제품 생산기술 확보
- 전기화학과 물리화학적인 신개념의 복합 살균기술(전해소독+마이크로 버블)의 도입을 통한 세계적 기술력 선점
- 엄격한 관리기준의 확보를 통한 농산품 품질향상 및 저장성 증대가 확보되어 생산성 향상 및 수출증대효과 발생
- FTA에 대응하는 제품생산 기술 확보를 통해 자국 농가 보호 및 소득증대 효과
- 자동화 및 무인시스템의 구축과 약품사용량의 감소를 통한 운영비 절감
- 식중독 및 잔류농약으로부터 안전한 믿을 수 있는 농산품 가공기술개발을 통한 소비자인지도 상승으로 소비산업 활성화
- 소금과 전기만을 이용한 살균소독제의 생성이 가능하여 현장작업 환경개선 효과발생

2. 지식재산권 확보계획

본 과제를 통해 살균수 제조장치에 관한 국내특허를 3건 출원하였고, 살균수 제조장치에 대한 K-마크 인증서를 획득하였다. 또한 전기분해 차아염소산나트륨수에 관한 염소소독부산물과 세척 살균효과에 관한 논문을 투고한 성과를 이루었다. 향후 추가적인 연구가 이루어진다면, 많은 자료를 확보 할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 추가연구의 필요성

본 연구는 현재 유통되고 있는 신선편이 농산식품을 위주로 소비자 측면에서 가공 단계에서부터 품질 및 위생에 관한 공정관리를 개발하며, 유통단계에서 품질에 대한 안전성을 확보할 수 있는 체계적인 관리기준을 마련하여 공정의 개선안을 제시하였다. 본 연구는 과일 및 야채균에 대한 살균 및 농약의 잔류특성을 평가하고, 처리단계별

관련시설을 평가하여 위생적이고 안전한 신선편이 농산물가공 및 유통을 위하여 식약청이 인정한 HACCP 적용형 연속식 복합살균세척장치를 개발하였다.

본 연구개발에 의한 복합살균세척장치는 신선편이 농산식품 및 가공단계에 적용하기에는 현 과제에서 시행한 복합살균소독장치의 성능평가와 관련된 연구에 추가적으로 저장유통과 관련 신선편이 농산식품의 미생물 안전을 향상시킬수 있도록 식품의 안전관리규범을 확립하여 안전성이 확보된 고품질의 상품을 대량유통 할 수 있는 관리지침 등을 개발할수 있을 것으로 판단된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- Harris, L.H., Beuchat, L.R., Kajs, T.M., Ward, T.M., and Taylor, C.H., Efficacy and reproducibility of a produce wash in killing Salmonella on the surface of tomatoes assed with a proposed standard method for produce sanitizers, J. Food Prot., 64; 1477~1482(2001)

: 미국 CDS, EPA는 과채류 세척에 50~200ppm의 염소용액을 사용할 것을 권장하고 있다.

- Kiura H, Sano K, Morimatsu S, Nakano T, Morita C, Yamaguchi M, Sano K. 2002. Bactericidal activity of electrolyzed acid water from solution containing sodium chloride at low concentration, in comparison with that at high concentration. J Microbiol Methods 49; 285-293

: 산성전해수의 성질에 따른 살균효과.

- SUTHILUK Phunsiri ; NUMTHUAM Sonthaya ; SATAKE Takaaki , Reduction of Mmicroflora in Mixed Fresh-cut Vegetables Treated with Electrolyzed Water, Journal of the Society of Agricultural Structures, Japan v.38 no.1 , pp.9 - 20 , 2007

- Rahman S.M.E. ; Jin Y.G. ; Oh D.H., Combination treatment of alkaline electrolyzed water and citric acid with mild heat to ensure microbial safety, shelf-life and sensory quality of shredded carrots, Food microbiology v.28 no.3 , pp.484 - 491 , 2011

- Guidance for Industry, Guide to Minimize Microbial Food Safety Hazards of Fresh-cut Fruits and Vegetables, march 2007

- Koukichi H. Physico-chemical properties of electrolyzed functional water and its application. Fragrance Journal 3; 18-22, 1999

- Carson. S., Fundamentals of water disinfection . J. water SRT-Aqua 40:3.46~3.56, 1991

제 7 장 참고문헌

1. 환경부, 정수장 자동측정설비의 정도관리 방안 수립을 위한 연구, 환경부환경관리공단, 2003
2. 윤제용외 2인, 잔류염소 측정에서 OT법의 부정확성에 대한 연구, 최적염소처리 소독 부산물 제어기법연구, 환경부, A-19, 1996
3. “환경측정기기의 형식 승인.정도검사 등에 관한 고시(고시 제 2010-49호), 국립환경과학원
4. 식품위생 및 안전에 관한 제도, 한국과학기술정보연구원, 2006
5. 신선편이(fresh-cut)의 이해, 농촌진흥청, 2007
6. (주)에코시아의 에코마스타(ECOMASTER) 이산화염소수에 대한 신선편의 식품의 미생물 저감효과, 보건산업진흥원, 2009
7. 신선편이(Fresh-cut) 농산물 가공기술, 농업진흥청, 2007
8. 장문선, 세척 및 표면살균 처리에 의한 새싹채소의 미생물 저감 효과, 덕성여자대학교, 2007
9. , 한국식품연구원, Fresh-cut 채소제품의 안전성 및 고품질 확보를 위한 GMP 모델 개발, 농림부, 2007
10. 충남대학교, Non-thermal processing을 이용한 MPR(Minimally Process & Refrigerated) 신선채소 편의 가능성 셀러드 제조 가공 기술 개발, 농림부, 2005
11. 김영국, 신선편의 채소류의 품질 및 안전성 확보를 위한 전해수효능 및 생육예측모델 개발, 강원대학교, 2008
12. 박종숙, 학교급식에서 제공되는 과일류의 염소소독 및 세척 방법에 따른 품질 특성 연구, 경원대학교, 2008

13. 한국식품연구원, 2008, 신선편의식품 시장전망과 산지유통센터의 대응방안, 농촌진흥청
14. 오민희, 전해수와 유기산의 병용처리에 따른 신선편이 과채류의 미생물 저감화, 강원대학교, 2005,
15. 전도근, 안미숙, 이현수. (2005) 3색. 과워푸드, 토마토, 마늘, 녹차. 성안당, 성남, 대한민국, p.23-31
16. Moon, K.D., Lee, C.H., Kim, J.K. and Sohn, T.H. (1992) Storage of tomatoes by polyethylene film packaging and CO₂ treatment. Korean J. Food Sci. Technol., 24, 603-609
17. Park, S.W., Lee, J.W., Kim, Y.C., Kim, K.Y. and Hong S.J. (2004) Changes in fruit quality of tomato 'dotaerang' cultivar during maturation and postharvest ripening. Kor. J. Hort. Sci. Technol., 22, 381-387
18. Yu, Y.M., Suh, H.D., Kim, J.K., Kang, N.K. and Son, K.C. (1997) Fruit characteristics and quality of vine-ripened and room-ripened fruit in several cherrytomato cultivars. J. Kor. Soc. Hort. Sci., 38, 453-458
19. Park, W.P, Kim C.H, and Cho S.H. (2006) Quality characteristics of cherry tomato and unshiu orange packaged with box incorporated with antimicrobial agents. Korean J. Food Preserv., 13, 273-278
20. Jeong, S.W., Jeong, J.W., Lee, S.H., Changes in quality of crown daisy and kale washed with cooled electrolyzed acid water during storage. Korea J. postharvest Sci. Technol. Vol. 6, No. 4, pp. 417~423, 1999