

최 종
연구보고서

플라즈마 방전수를 이용한 청과물 및 최소가공식품의
살균 장치 개발

주식회사 카보텍

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “플라즈마 방전수를 이용한 청과물 및 최소가공식품의 살균 장치 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 10 월 14 일

주관연구기관명 : 주식회사 카보텍

총괄연구책임자 : 임재신

연 구 원 : 이우석

연 구 원 : 서정석

연 구 원 : 류승민

협동연구기관명 : 셈테크놀로지

협동연구책임자 : 이상용

연 구 원 : 민정현

연 구 원 : 김대철

연 구 원 : 김용현

위탁연구기관명 : 충남대학교 농생대 식물자원학부 원예학과

위탁연구책임자 : 황용수

연 구 원 : 최성욱

연 구 원 : 강주영

요 약 문

I. 제 목

플라즈마 방전수를 이용한 청과물 및 최소가공식품의 살균 장치 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 신선한 농산물에 대한 소비자들의 관심이 높아지고 샐러드 소비가 증가하면서, 이용하기 편리한 상태로 부분 가공되거나 조리하기 쉽게 만들어진 편이식품의 유통과 소비가 증가하고 있으며, 특히, 요식업체에서 이러한 식품소재의 소비가 증가하고 있다. 이러한 추세에 따라, 신선편이식품들의 청정성과 위생적인 관리에 대한 관심도 급격히 증가하여, 잔류농약을 회피하면서 이들을 세척, 살균할 수 있는 방안에 대한 연구가 진행되어 왔다.

현재 이들의 살균, 세척에는 염소 소독을 주로 이용하고 있으나, 처리 후 세척이 불완전하거나 농도가 적절하지 않을 경우 변색되어 저장성이 낮아지고, 잔류하는 경우 독성이 있으므로 대체물질로 오존수가 가장 활용 가능성이 큰 것으로 검토되어 부분적으로 활용되고 있다.

오존을 함유하는 살균수의 제조방법은 계속적으로 연구개발이 이루어지고 있다. 그 중, 수중 플라즈마 방전방식이 효율이 좋고 장치가 간소해 지는 등의 장점을 가지는 것으로 여겨지고 있다. 물의 고압방전 처리는 오존, 과산화수소, radicals(OH^{*}, H^{*}) 등에 의해 살균, 탈색, 탈취 등의 효과를 얻을 수 있고, 오존발생기보다 효과적이며 경제적인 것으로 알려져 있다(Anpio 등, 1998; Kurahashi 등, 1997).

이에 따라, 살균능을 가지는 방전수 제조기술을 정립하고, 그 효과가 입증된다면, 보다 경제적이고 청정한 청과물 및 최소가공식품 처리수단을 확보할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 또한, 플라즈마 방전수의 특성을 고려할 때, 신선편이식품의 살균 뿐만 아니라, 재배와 수확이 동시에 이루어지는 작물에서 수확시기의 농약대체 물질 및 종자 또는 어린 묘의 살균 및 생육조절 등에도 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 고효율 플라즈마 방전수 제조기술의 개발

전극 및 전력원을 개발하고 실험실용 플라즈마 방전수 제조장치를 제작하였고, 생성된 방전수를 이용하여 미생물 살균, 폐수처리 및 음용수로서의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 농업적 활용을 고려한 저비용·고효율 플라즈마 방전수 발생장치 개발 및 모델 정립

플라즈마 방전수 발생장치의 최적 운전인자 도출을 위해, 전압과 주파수 변화에 따른 KI 농도 측정, 산소 공급과 질소 공급에 따른 오존 농도 변화 및 반감기 변화 등에 대한 연구를 수행하였다. 또, 고압전원부 개발을 위해 전원 및 전력 공급 변화 및 처리용량과 방전 시간, 순환유량 및 방전 절연체 종류에 따른 테스트와 2차 출력 peak 전압 변화 비교와 안정적 운전에 대한 실험을 진행하였다.

이를 바탕으로, PLC를 이용한 자동운전으로 사용자의 편의성을 높이고 안전성을 향상시킨 대용량 pilot plant를 제작하고, 실용적인 방전수 제조장치 시스템을 구성하였다.

3. 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안 극대화

부분 가공 원예산물의 유통실태를 조사하고, 우엉, 연근, 고사리 등 나물 및 부분가공 원예산물의 세균밀도 변화, 호흡량 변화 및 에틸렌 발생변화, 비타민 C 함량 변화 및 작물의 관능품질 등에 방전수 처리가 미치는 영향을 조사하여 세척 및 모의 유통성에 미치는 영향에 대해서 연구를 수행하였다. 또한, 방전수 처리 시, 몇 가지 종자의 발아와 육묘 중 초기 생육에 미치는 영향을 조사하고 딸기의 병 발생 억제에 미치는 영향을 검토하여, 대체 농약으로서의 가능성을 검토하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 고효율 플라즈마 방전수 제조기술의 개발

18 kV, 1 kHz의 장치에서 15 분 간 방전처리하여 생성된 방전수의 pH는 3~4 이하, 오존 등가농도는 30~40 mg/L 이상이었으며, 증류수와 희석하는 경우, 44 mg/L의 벤젠을 30분의 반응시간 동안 91.1 %의 효율로 처리할 수 있는 라디칼을 함유하고 있는 것으로 나

타났다.

생성된 방전수는 미생물 살균능에 있어, 황산수보다 우수하였고 살균능이 수일 이상 지속성되었으며, 침출수 중의 유기물 분해능은 오존수보다는 낮은 것으로 나타났다. 이에 따라, 방전수는 산화반응의 속도와 직접적인 산화능을 오존수보다 낮지만 산화력의 지속성이 매우 우수한 것으로 판단된다. 방전수의 pH 역시 5 일 간 큰 변화를 보이지 않았다.

상기 실험결과에서 밝혀진 방전수 특성과 방전수 질소화합물 분석 결과, 방전수의 살균력과 지속 효과는 오존과 OH^* 외에, 방전 처리 중에 공기 중에서 유입된 질소와 산소로부터 생성된 HNO_2 , HNO_3 등과, 이들이 해리되어 생성되는 NO_2^- , NO_3^- 등에 의한 것으로 판단된다.

2. 농업적 활용을 고려한 저비용·고효율 플라즈마 방전수 발생장치 개발 및 모델 정립

Alumina 전극을 사용하여 1300 mL의 3차 증류수에 15 분 간 방전하는 조건으로 실험한 결과, 최대의 KI 농도를 확보하기 위한 인가 전압과 주파수는 각각 18 kV 이상과 1 kHz 이었다. 이 조건에서 생성된 방전수의 KI 농도는 반감기가 약 10시간 가량으로 오존수보다 길어, 농업용 살균수로 사용하기에 매우 유리한 것으로 나타났다. 이 때, 주입가스의 질소 함량 및 공기유량과 KI 농도와는 큰 상관관계가 없었다.

플라즈마 방전수 발생장치는 alumina 전극을 사용하고 이계면(물과 공기층)을 형성하여 물을 연속 순환하는 방식의 플라즈마 방전관을 사용하고, 20 kV, 1 kHz의 전원으로 400 W의 전력을 공급하며, 1 회 처리용량은 1 L 이하, 1 회 방전 시간은 30 분, 순환유량은 약 0.3 LPM 이다. 고전압 전력원은 1차년도에 1 kHz, 30 kV의 장치를 개발하였고, 이를 개선하여 일반용 전원 220 V 단상에서도 전압이 일정하며, 고전력(3 kW 이상)을 발생하는 전력원을 개발하였다.

Pilot plant는 5 개의 반응기를 설치한 대용량의 장치로, 전 과정이 PLC로 제어되고 각 요소장치들을 격리·설치하여 사용자들 편의성과 안전성을 향상시켰다. 이 장치는 alumina 전극을 사용하고, 5 kW, 1 kHz, 펌프 용량 7 LPM 및 수조 용량 10 L이다. 수량 8 L에서 pilot plant 장치의 성능 및 안전성 평가 결과, 전극 수와 정격전압이 증가할수록 방전수 KI 농도는 높아졌으며, 인가전력 2 kW에서 20 분 방전할 경우, KI 농도는 20 mg/L 이상 이었다.

대용량 플라즈마 방전수 발생장치는 그 사양을 정립하여 조속한 상업화가 가능하도록 하였다.

3. 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안 극대화

고구마순 및 고사리 등에 방전수를 사용하여 처리한 결과, 살균효과가 나타났으며 생육 중인 딸기에서도 방제가가 있어, 살균수와 농약 대체물질로서의 가능성이 확인되었다. 또, 들깨, 아욱, 쑥갓, 오이 등의 종자에 방전수를 적용한 결과, 종자의 발아를 고르게 하는 효과와 발아력이 낮은 종자의 발아력을 향상시키는 보았다. 육묘 중인 배추와 토마토 등에서는 생장억제 효과가 있어, 이들의 출하기간을 연장할 수 있을 것으로 기대되며, 부분가공 채소류의 갈변 등 관능품질과 포장 내 공기의 성분 및 비타민 C 함량 등을 분석한 결과, 유통 및 저장성능이 향상되었다.

SUMMARY

I. TITLE

Development of Plasma Discharge System for Disinfection of Fresh Cuts and Agricultural Products

II. OBJECTIVES AND NECESSITIES

Recently, distribution and consumption of easy foods have been increased according to the higher needs for fresh agricultural products and increased consumption of salads. It leads to the interests in the clean and sanitary management of easy foods with new methods of washing and disinfection avoiding agricultural chemicals.

Chlorination has been the most prevalent for washing of agricultural products so far. However, it causes discoloration, which shortens storage period and it also causes toxicity when remains on the surfaces of the fruits or vegetables. Nowadays, ozone treatment has been suggested and begun to be applied as the best alternative for washing and disinfection of fresh cuts and agricultural products.

Many ozonated water production technologies have been under development. Among them, water discharge is regarded as an efficient and economic technology with simpler system.

Discharged water shows high efficiency of disinfection, color removal and odor removal with ozone, H_2O_2 and radicals(OH^* , H^*). And a plasma discharge system is known as more efficient and economic than ozone a generator.

Therefore, it is expected that we could secure more economic and cleaner technology for treatment of fruits, vegetables and their fresh cuts, when appropriate discharged water system was established. Furthermore, the discharged water has the possibility as

an alternative of agricultural chemicals for farm products with simultaneous cultivation and harvest, and has the opportunity of controlling the growth of young plants with disinfection.

III CONTENTS AND SCOPE

1. Development of high efficiency plasma discharge system

A plasma discharge system was manufactured with electrodes and power supply system, which were developed for this study. Generated water was tested to evaluate its potentials for disinfection, wastewater treatment and drinking water

2. Development of high efficiency, low cost plasma discharge system and the establishment of its specification

The effects of voltage, frequency and inlet gases to KI concentration were examined for the optimum operating condition of the discharge system. The half life of KI concentration was also investigated. Power supply system was developed and upgraded with analysing the relationships between voltage, supplied power, circulated flowrate, insulation materials and secondary peak voltage.

Based on those research, a larger discharge system was manufactured and the specification of plasma discharge system was established. The discharge system was practical, more convenient to operate with PLC control and safer.

3. Evaluation of the applicability of discharged water to agricultural products

Status of circulation structure of fresh cuts was investigated. And the effects of the application of the discharged water to disinfection, respiration, ethylene emission and vitamin C contents of herbs –including cocklebur, lotus root, bracken– were investigated. The effects of discharged water treatment to sprouting, initial growth and infection of several plants were also examined, to evaluate the opportunity as an alternative to agricultural chemicals.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

1. Development of high efficiency plasma discharge system

The developed discharge system of 18 kV, 1 kHz produced discharged water with pH of less than 3~4 and KI concentration of higher than 30~40 mg/L, with its discharge period of 15 min. Benzene concentration was decreased in 30 min from 44 mg/L to 3.9 mg/L with treatment with diluted discharged water

The discharged water showed higher efficiency of disinfection than sulphuric acid solution and it maintains the efficiency for several days of storage. However, it showed lower efficiency in leachate treatment than ozonated water. It is assumed that the oxidation potential of the discharged water was lower than ozonated water but lasts longer. the pH value of the discharged water did not change significantly during 5 days of storage, also.

Based on the analysis on the characteristics of the discharged water and its nitrogen compounds, it is clear that the oxidation potential and disinfection ability of the discharged water was caused not only by ozone and OH^* , but also by NO_2^- , NO_3^- and other unidentified compounds which were formed from the components of inlet gas.

2. Development of high efficiency, low cost plasma discharge system and the establishment of its specification

The highest KI concentration was achieved with the developed discharge system of 18 kV, 1 kHz and alumina electrodes with 15 min of discharge. The discharged water was very useful as a disinfectant agent for agricultural use because the half life of the KI was around 10 hr. There was no apparent relationship between nitrogen content of the inlet gas and KI concentration.

A plasma discharge system with alumina electrodes, double interface and water circulation was developed by upgrading lab. scale equipment. Its voltage, frequency, power, capacity, discharge period, circulation flow were 20 kV, 1 kHz, 400 W, 1 L, 30 min and 0.3 LPM, respectively. Power supply system of 220 V and 3 kW was also developed by improving former equipment.

A high capacity pilot plant with 5 discharge reactors was also developed, designed and manufactured. Its power, frequency and circulation flow were 5 kW, 1 kHz, and 7 LPM, respectively. Convenience and safety were improved by PLC control and separating components in the housing. Test showed that KI concentration increased with increasing voltage and 20 mg/L of KI concentration with 2 kW of permitted voltage and 20 min of discharge period.

The specification of high capacity plasma discharge system was suggested for faster commercialization.

3. Application of discharged water to agricultural products

The discharged water showed good efficiency in disinfection of sweet potato sprout and bracken and showed decreased infection of cultivating strawberry, to confirm the potential of its disinfection agent and an alternative of agricultural chemicals.

It also increased regularity and sprouting of the seeds of green perilla, hollyhock and crown daisy and controlling growths of cultivating Chinese cabbage and tomato to extend shipping period. Visual quality, air composition of packages and vitamin C contents of fresh cut vegetables were also improved with discharged water treatment.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	20
Section 1. Scope and necessities of the study	20
Section 2. Contents of the study	22
Chapter 2. Status of related research and development	24
Chapter 3. Development of high efficiency plasma discharge system	26
Section 1. Introduction	26
Section 2. Materials and methods	27
1. Plasma discharge system	27
2. Ozone concentration analysis	28
3. E. Coli disinfection	31
4. Availability as drinking water	32
5. Evaluation of radical production	33
6. Oxidation potential of discharged water	34
7. Characteristics of discharged water with storage period	34
Section 3. Results and discussion	35
1. Characteristics of discharged water	35
2. Applications of discharged water	41
3. E. Coli disinfection	45
4. Oxidation potential of discharged water	46
5. Characteristics of discharged water with storage period	49
Chapter 4. Development of high efficiency, low cost plasma discharge system	54
Section 1. Introduction	54
Section 2. Development of plasma discharge system	54

1. Optimum operating condition	54
2. Development of discharge tube	61
3. Development of power supply	65
Section 3. Design and manufacture of pilot plant	71
1. Design and manufacture of pilot plant	71
2. Evaluation of performance	74
3. Evaluation of operation and safety	75
Chapter 5. Application of discharged water to agricultural products	80
Section 1. Introduction	80
Section 2. Materials and methods	81
1. Production of discharged water	81
2. Washing and disinfection of fresh cuts	81
3. Availability as an alternative of agricultural chemicals	82
Section 3. Results and discussion	83
1. Characteristics of discharged water	83
2. Status of fresh cut products distribution	86
3. Effects of discharged water treatment to washing and distribution of fresh cuts	88
4. Effects of discharged water treatment to initial growth of seeds and young plants	100
5. Availability as an alternative of agricultural chemicals	104
Chapter 6. Conclusions	112
Chapter 7. References	116

목 차

제 1 장 서론	20
제 1 절 연구의 목적 및 필요성	20
제 2 절 연구의 내용 및 범위	22
제 2 장 국내외 연구개발 현황	24
제 3 장 고효율 플라즈마 방전수 제조기술 개발	26
제 1 절 서론	26
제 2 절 재료 및 방법	27
1. 플라즈마 방전수 제조장치	27
2. 용존 오존 측정 방법	28
3. 대장균 살균능 실험	31
4. 응용 적합성 평가	32
5. 라디칼 생성능 평가	33
6. 방전수 산화능 평가	34
7. 방전수 저장기간에 따른 특성변화 평가	34
제 3 절 연구 결과	35
1. 방전수 특성 분석	35
2. 방전수 성능 평가	41
3. 플라즈마 방전수의 대장균 살균능 평가	45
4. 방전수 산화능 평가	46
5. 방전수 저장기간에 따른 특성 변화	49
제 4 장 플라즈마 방전수 발생장치 개발	54
제 1 절 서론	54
제 2 절 플라즈마 방전수 제조장치 개발	54

1. 최적 운전 인자 도출	54
2. 플라즈마 방전관 개발	61
3. 고전압 전력원 개발	65
제 3 절 Pilot plant 제작 및 성능 평가	71
1. Pilot plant의 설계 및 제작	71
2. 기계적 성능 및 평가	74
3. 조작성 및 안전성 평가	75
제 5 장 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안	80
제 1 절 서론	80
제 2 절 재료 및 방법	81
1. 플라즈마 방전수 생산	81
2. 부분가공채소 세척 및 살균 효과	81
3. 플러그 묘 및 농약대체 효과	82
제 3 절 연구 결과	83
1. 플라즈마 방전수의 특성	83
2. 부분가공 원예산물의 유통실태	86
3. 방전수 처리가 나물 및 부분가공 원예산물의 세척 및 모의 유통성에 미치는 영향	88
4. 플라즈마 방전수 처리가 몇 가지 종자의 발아와 육묘 중 초기 생육에 미치는 영향	100
5. 플라즈마 방전수의 대체농약으로서의 가능성 검토	104
제 6 장 결론	112
제 7 장 참고문헌	116

표 목 차

<표 3.1> 전기화학적 산화력	26
<표 3.2> Batch test를 위한 세 반응조의 조건	32
<표 3.3> 수중에서의 직접 반응(k_{O_3}) 및 OH 라디칼에 의한 간접 반응(k_{OH})의 2차 반응속도 상수	34
<표 3.4> 오존 농도	35
<표 3.5> pH와 ORP	38
<표 3.6> 플라즈마 방전처리가 처리한 물의 pH에 미치는 영향	38
<표 3.7> 오존수 및 방전수와 접촉한 벤젠의 농도	41
<표 3.8> 회석시간별 미생물의 제거율	41
<표 3.9> 공급가스로 순산소를 사용했을 때의 수질검사 결과	43
<표 3.10> 공급가스로 공기를 사용했을 때의 수질검사 결과	44
<표 3.11> 대장균 군수 및 살균능	46
<표 3.12> 대기의 주요 성분	46
<표 3.13> 플라즈마 방전처리 후, 저장기간에 따른 방전수의 질소산화물 변화	51
<표 4.1> 설계 제작된 플라즈마 방전수 제조장치의 제원	73
<표 5.1> 시중에서 판매되고 있는 부분가공 농산물 유형 형태	86
<표 5.2> 시판 중인 일부 부분가공 농산물의 세균 밀도 비교	87
<표 5.3> 건조 나물의 침지 과정과 모의 유통 중 세균 밀도 변화	89
<표 5.4> 플라즈마 방전수 처리에 따른 몇 가지 근채류 포장용기 내부 가스조성 변화	93
<표 5.5> 플라즈마 방전수 침지 처리가 몇 가지 부분가공 채소의 표피색변화(hue angle)에 미치는 영향	97
<표 5.6> 플라즈마 방전수 처리가 몇 가지 부분가공 채소의 관능 품질에 미치는 영향	98

<표 5.7> 플라즈마 방전수 및 오존 처리가 몇 가지 채소 종자의 발아에 미치는 영향	101
<표 5.8> 플라즈마 방전수 처리가 딸기 ‘장희’의 병 발생 억제에 미치는 영향	104
<표 5.9> 플라즈마 방전수 처리에 몇 가지 채소의 육묘 과정에서 엽폭, 엽장 및 초장에 미치는 영향	105
<표 5.10> 플라즈마 방전수 처리가 채소의 육묘 과정에서 지상부 및 지하부 생육에 미치는 영향	107
<표 5.11> 플라즈마 방전수 살포 처리가 상추 육묘 과정에서 초장, 엽폭, 엽장에 미치는 영향	108
<표 5.12> 플라즈마 방전수 살포 처리가 지상부 및 지하부 생장에 미치는 영향	108
<표 5.13> 플라즈마 방전수 처리가 배추의 생육에 미치는 영향	109

그 립 목 차

[그림 3.1] 플라즈마 방전수 제조장치	28
[그림 3.2] Indigo colorimetric method	30
[그림 3.3] 대장균 살균능 batch 실험	32
[그림 3.4] 방전 시간에 따른 방전수의 KI 산화력 변화	36
[그림 3.5] 방전시간에 따른 방전수의 pH 변화	36
[그림 3.6] pH에 따른 오존 농도 변화	37
[그림 3.7] 방전시간에 따른 방전수의 pH 변화	38
[그림 3.8] 방전 시간에 따른 방전수의 pH 변화	39
[그림 3.9] 방전 시간에 따른 방전수의 ORP 변화	39
[그림 3.10] 오존수 및 방전수 접촉 시, 시간에 따른 벤젠 농도 변화	40
[그림 3.11] 침출수 원수 처리효율	42
[그림 3.12] 방전 시간에 따른 방전수의 대장균 살균 효과	45
[그림 3.13] 시간에 따른 아질산염 및 질산염 농도의 변화	47
[그림 3.14] 방전수 저장기간에 따른 pH 변화	50
[그림 3.15] 방전수 저장기간에 따른 아질산염과 질산염 농도의 변화	50
[그림 3.16] 저장기간 및 반응시간에 따른 방전수의 살균효과	51
[그림 4.1] 원통형 반응기의 설계도면	55
[그림 4.2] 전원의 주파수에 따른 KI 농도와 pH 값의 변화	57
[그림 4.3] 플라즈마 방전수의 시간에 따른 오존 농도 변화	58
[그림 4.4] 정수물을 이용한 시간에 따른 농도 변화	59
[그림 4.5] 질소와 산소의 혼합가스에 의한 농도 변화	59
[그림 4.6] 전극 재료가 SUS304와 알루미늄일 때, 질소 가스의 flow 량에 따른 농도 변화	60
[그림 4.7] 전극 재료가 SUS304와 알루미늄일 때, 공기의 flow 량에 따른 농도 변화	61

[그림 4.8] 플라즈마 방전부	62
[그림 4.9] 플라즈마 반응기	64
[그림 4.10] 이계면 오존수 발생장치에 적용 된 전력원의 회로도	66
[그림 4.11] 플라즈마 방전장치에서 관찰된 전압파형	68
[그림 4.12] 고전압 전력원	70
[그림 4.13] 대용량 pilot plant 장치 개요도	71
[그림 4.14] Control module - PLC	72
[그림 4.15] 자동 제어 시스템의 wire distribution	72
[그림 4.16] 방전전극 수에 따른 수처리 결과	75
[그림 4.17] 플라즈마 방전모습	77
[그림 4.18] 플라즈마 방전수 pilot plant	77
[그림 4.19] 플라즈마 방전수 pilot plant의 플라즈마 반응기 및 순환계의 조립된 모습	78
[그림 5.1] 플라즈마 방전수 발생장치(시제품)	83
[그림 5.2] 플라즈마 방전시간에 따른 산화력 및 pH 변화	84
[그림 5.3] 플라즈마 방전 처리 후, 상온에서의 산화력 및 pH 변화	85
[그림 5.4] 취나물의 세균 밀도 비교	89
[그림 5.5] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 피망의 호흡량 변화	91
[그림 5.6] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 양상추의 호흡량 변화	91
[그림 5.7] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 피망의 에틸렌발생 변화	92
[그림 5.8] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 양상추의 에틸렌발생 변화	92
[그림 5.9] 플라즈마 방전수를 이용한 양상추 절편의 세척	93
[그림 5.10] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 당근의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향	94
[그림 5.11] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 피망의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향	95
[그림 5.12] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 양상추의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향	95
[그림 5.13] 부분 가공 우영의 갈변 변화	99

[그림 5.14] 부분 가공 연근의 갈변 변화	99
[그림 5.15] 오이의 묘 살포 처리 생육비교 결과	102
[그림 5.16] 플라즈마 방전수 종자 침지 처리가 오이와 대두의 초기 생육에 미치는 영향	103
[그림 5.17] 플라즈마 방전수의 딸기 처리 포장 현장	104
[그림 5.18] 플라즈마 방전수를 처리한 오이 유묘의 생육비교 결과	106
[그림 5.19] 플라즈마 방전수 처리가 상추 생육에 미치는 영향	108
[그림 5.20] 플라즈마 방전수 처리에 따른 상추 지상부 및 지하부 생육 비교	109

제 1 장 서론

제 1 절 연구의 목적 및 필요성

최근 경제발전과 더불어 곡류의 소비는 감소되고 육류와 청과물의 소비량은 날로 급증하고 있다. 특히 패스트푸드점의 확산으로 다양한 최소가공 원예산물의 소비가 늘고 있고 가정에서도 상추, 깻잎 등 쌈채류와 딸기, 토마토 등 과채류 등의 소비가 확대되고 있다. 우리나라는 전통적인 부분가공식품으로 연근, 도라지, 더덕, 우영, 고사리 등이 있으며 최근 간마늘, 간밤 등과 같이 소비하기에 쉬운 부분가공산물이 유통되고 있다. 이들 부분가공산물의 절단부위가 쉽게 변색되거나 부패하기 때문에, 이를 방지하고자 명반수 또는 깨끗한 물에 담아두거나 염소살균수로 세척하여 유통하는 방식을 취하고 있다. 그러나 변색방지가 되지 않고 경우에 따라 살균이 원활하지 못하여 유통과정에서 변질되는 사례가 흔한 반면, 소비자들은 보다 안전한 농산물에 대한 선호가 높기 때문에 이들을 기피하는 경우가 흔히 발생하고 있다.

부분가공 원예산물은 그 특성상 물리적 손상을 많이 받을 경우 조직내부의 페놀화합물이 polyphenol oxidase 효소의 작용으로 산화되어 멜라닌계 색소로 전환되어 갈변을 일으킨다(Martinez와 Whitaker, 1995). 이외에 미네랄의 산화에 의하여 갈색 색소를 형성하는 경우도 있다. 갈변장애는 근채류, 과일 및 채소 등 식물의 종류에 관계없이 발생하는데(Chubey와 Nylund, 1970; Sapers 등 1990; Abe와 Watada, 1991), 특히 가공과정에서의 갈변이 가공산물의 품질을 저하시키는 원인이 되기도 한다(Abe와 Watada, 1991; Sapers 등 1990). 신선조직에서도 갈변은 외적 품질을 손상시키고 절단면 또는 손상부위를 통해 부패성 미생물 감염이 쉬우므로 살균과 저온유통이 필수적이다. 그러나 이러한 산물은 세정 후 요리에 직접 이용하거나 그대로 소비하기 때문에 소비자는 보다 신선하고 위생적으로 처리된 상품을 선호한다.

반면 청과물은 재배과정에서 토양미생물과 시비 등 각종 오염원에 의하여 오염된 상태로 수확되어 저장 및 유통되는 것이 일반적이며, 이러한 오염원이 유통중 신선도 저하와 부패 촉진의 원인이 되어, 청과물의 수확 후 저장, 유통 중의 손실량이 20~30 %에 이르고 있는 실정이다. 이러한 손실량을 최소화하기 위해 수확된 청과물의 표면 오염원(미생물, 흙 등)을 전처리 과정에서 제거하여 줌으로써, 청과물의 신선도 유지와 위생성 향상, 오염원에

의한 유통 및 저장중의 손실을 감소시킬 수 있는 청과물의 표면 살균처리기술의 개발 및 상용화가 절실히 요구되고 있다.

원예식품이나 육가공식품의 세척 및 살균을 하기 위해서 기존의 오존수나 전해수에 의한 방식이 개발되어 이용되고 있다. 그러나, 오존수의 경우 처리하고 남은 잔류 오존을 제거하지 못하고 방치함으로써 식물과 인체에 피해를 줄 수 있고, 전해수 장치의 경우 전극 카트리지가 필터에 여러 가지 이물질이 삽입되어 장치의 오작동을 일으키고 물순환이 원활하지 못한 등의 구조적 결함을 지니고 있다.

이에 반해 플라즈마 방식 장치는 물과 직접 접촉되는 전극촉매를 사용하지 않기 때문에 이물질에 의한 오작동이 발생하지 않고 플라즈마에 의해 OH radical을 포함한 오존수를 생성한다. 그리고 오존가스의 농도는 1 ppm 이하로만 발생되기 때문에 인체와 식물에 무해한 장점을 가지고 있다.

물에 대한 고압방전 처리는 오존, 과산화수소, radicals(OH^{*}, H^{*}), 자외선 생성에 의한 살균 등의 효과를 얻을 수 있고 오존발생기보다 효과적이며 경제적인 것으로 보고되고 있다 (Anpio 등, 1998). Anpio 등은 방전에 의하여 발생하는 자외선 파장은 190~340 nm인 것으로 보고하였고 후속연구(Anpio 등, 2002)에서 방전처리수가 액상 식품에도 활용될 수 있는 것으로 보고하였다. 또한, Kurahashi 등(1997)은 물에 대한 방전처리는 H radical은 생성시키지 않지만 방전처리로 만들어지는 활성산소는 탈색, 탈취, 살균 등에 이용될 수 있다고 제시하였다.

고압의 방전처리는 대기 중의 번개현상과 유사하게 공기 중의 질소가스를 산화시켜 질소산화물을 생성시키며 이 때 생성되는 물질에는 NO, NO₂, O₃, OH^{*} 등이 포함되며, 따라서 방전처리수는 산화력 및 살균력을 지니므로(Pinart 등,1996; Samouilov 등, 1998) 산업용 폐수처리에서 오존보다 강력한 효과를 나타내어 COD, BOD 감소에 효과적이며 탈색효과도 우수한 것으로 보고하였다(Balakinam 등, 2002). 그러나 방전처리로 발생하는 질소산화물은 생체의 대사작용은 물론 면역체계도 영향을 미치는 것으로 제시된 바 있어 (Alexandre 등, 1998; Moorcroft 등, 2001) 이의 활용이 제한적일 가능성도 배제할 수 없다. 방전에 의한 다양한 질소산화물, 활성산소 등의 발생은 방전처리 과정에서 부여되는 current intensity, 방전시간 등의 영향을 받으며 대체적으로 동일한 조건에서 방전처리시간이 길어지면 질소산화물의 생성량도 증가한다(Pinart 등, 1996). 한편 코로나 방전 처리수를 sugar beet 종자에 처리하였을 때 종자의 발아력이 향상되어, 발아율이 낮은 종자의 발아력 향상에 이용할 수 있는 가능성도 제시된 바 있다(Szendro 등, 2002).

따라서, 상용화 수준의 플라즈마 방식의 방전수 발생장치가 개발되면, 전술한 최소가공 산물의 세척 및 갈변방지 뿐만 아니라, 종자의 소독, 육묘장의 접목묘 소독, 상토소독 등 다양하게 활용할 수 있는 가능성이 높은 새로운 개념의 기술로 기대된다. 또한 부분 가공 산물은 절단면의 갈변되어 품질이 저하되는 경우가 흔한데 이는 파괴된 세포로부터 누출된 페놀화합물 또는 철과 같은 무기이온의 산화에 의하여 발생하므로, 세척과정에서 절단 부위로부터 누출된 이러한 물질을 산화시키거나 제거하는 것이 필요하다. 오존수의 경우 효과가 있으나 물에 오존을 용존시킬 때 살균력이 유지되는 기간이 짧아 오존수 생산규모가 커질 수밖에 없어 실용화에 걸림돌이 되어 왔다.

본 연구에서 개발하고자 하는 플라즈마 방전수 제조장치는 지속성이 좋고 강력한 살균력 및 산화력을 지닌 활성수를 경제적이고 다량으로 생산할 수 있는 장치로, 농업 분야에 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

제 2 절 연구의 내용 및 범위

1. 고효율 플라즈마 방전수 제조기술의 개발

플라즈마 방전수 제조장치의 핵심인 낮은 방전 전압특성을 갖는 전극과 전력원을 개발하고 고효율 플라즈마 방전수 제조기술의 개발을 위하여 실험실용 장치를 제작하였다.

또한, 이 장치를 통해 생성된 방전수의 물리화학적 특성을 분석하여 살균력 및 산화력을 발현하는 메커니즘을 규명하였고, 살균능 실험을 통해 살균수로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 농업적 활용을 고려한 저비용·고효율 플라즈마 방전수 발생장치 개발 및 모델 정립

개발된 방전수 제조기술을 바탕으로 pilot scale의 방전수 제조장치를 설계 및 제작하였다. 이 장치에서 생성된 방전수의 특성을 검토하고, 이 방전수를 이용하여 최소가공 식품의 표면 미생물 오염원 제거능과 환경친화적인 종자소독용 살균능을 평가하였다. 또한, 개발된 방전수 제조기술, pilot plant 및 대용량 방전수 제조장치를 바탕으로, 실용적인 방전수 제조장치 시스템을 구성하였다.

3. 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안 극대화

개발된 방전수 제조장치 및 기술을 바탕으로, 대용량 방전수 제조장치를 설계 및 제작하

고 자동화 시스템을 정립하여 사용자들의 편의를 도모하였다. 여기에서 생성된 방전수의 예냉·살균 시스템에서의 효능과 모의유통성에 미치는 영향을 평가하기 위해 포장 내부의 가스 성분(CO₂, O₂ 및 에틸렌 등)과 원예산물의 비타민 C 함량 조사 및 갈변 등 관능품질을 조사하였다. 또, 육묘 중 초기 생육에 미치는 영향을 평가하여 방전수의 대체농약으로서의 가능성을 검토하였다.

제 2 장 국내외 연구개발 현황

플라즈마 방전에 의한 산화수 제조기술 개발은 최근 고급산화법의 발전으로 큰 진보를 이루었다. 살균 등 산화공정에 응용하기 위해서는 free radical이나 오존 등을 함유하는 산화수의 제조기술이 필요한데, 이는 수중방전법이 개발되면서 가속화되고 있다. 방전기법으로는 주로 코로나 방전에 대한 연구가 수행되었고, 최근에는 코로나 방전보다 에너지 효율이 높고 상용화의 가능성이 큰 절연체 격막 방식(Dielectric Barrier Discharge, DBD)에 대한 연구가 활발하다.

방전수 제조기술 분야는 현재, 반도체, 물 및 대기의 고도처리 등에서도 광범위하고 활발하게 그 응용기술이 개발되고 있다.

방전수를 농업에 활용하고자 하는 연구는 일부 진행되었으나, 아직까지 미미한 실정이다. 현재, 전해수 및 오존수를 원예산물의 세정수와 살균수로 활용하고자, 기초적 성능 연구와 오존수의 저장성 등 실용화 가능성에 대한 연구도 일부 이루어지고 있다.

구분	국내 연구개발 현황	해외 연구개발 현황
플라즈마 방전수 제조기술 및 장치 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 연면방전체의 방전으로 인한 오존의 생성이 온도, 압력, 습도, O₂ 농도와 관련있다고 보고(봉준근, 1994) - 전압증가에 따른 오존 발생특성을 방전선의 온도 변수가 있다고 보고(문재덕, 1996) - 펄스코로나 유도플라즈마를 이용한 가스중 TEC 처리 연구를 수행(윤갑성, 1999) - 연면방전 플라즈마를 이용한 톨루엔 처리에 관한연구 수행(부문자, 1997) 	<ul style="list-style-type: none"> - 코로나 방전을 물 표면에 직접 접촉시켜 오존 용해량 측정(I. Suarasan 등, 2002) - 2개의 평판 알루미늄 전극을 이용한 절연체 격막 방식(Dielectric Barrier Discharge, DBD) 사용(U. Kogelschata 등, 1997) - 평판 사이에 물을 채워 전극 부분에 국소적으로 높은 전계를 만들어 방전하는 수중방전법 개발(H.M. Jones 등, 1995) - 이온화공기 시스템을 이용한 고도정수 처리 장치 개발(D.Q. Hung 등, 2002) - 연면방전을 이용하여, 오존생성기와 접촉용기를 일체화시킨 오존수 생성시스템 제안(大江真人 등) - 기층 연면방전의 방전 기초특성 및 활성산소의 생성특성 연구(見市知昭 등)

구분	국내 연구개발 현황	해외 연구개발 현황
농업용 살균수 적용	<ul style="list-style-type: none"> - 오존수를 활용한 부분가공 원예산물의 청정화 및 유통성 증진 검토(황용수 등, 2003) - 오존수 침지처리가 복숭아 수확 후 선도에 미치는 영향 조사(조재욱 등, 2003) - 격막 방식에 따라 제조한 전해수의 세척 및 보관 효과 조사(김명호 등, 2004) - 식품첨가제를 첨가한 전해산화수의 세정효과 연구(정승원 등, 2002) - 세정수로서의 전해산화수 적용 특성에 따른 색도 및 미생물 측정(정진웅 등, 2000) 	<ul style="list-style-type: none"> - 방전수를 이용한 액체 살균능 시험(A.M. Anpilove 등, 2002) - 건조공기를 이용한 방전이 밀의 발아에 미치는 영향 연구(L. Mortensen 등, 1996) - 방전이 sugar beet 종자의 발아에 미치는 영향 연구(P. Szendro 등, 2002) - 가스상 오존 처리에 의한 포장된 오렌지의 살균 효과 연구(L. Palou 등, 2003)

제 3 장 고효율 플라즈마 방전수 제조기술 개발

제 1 절 서론

현재, 여러 응용분야에서 고급산화법(Advanced Oxidation Process, AOP)에 대한 관심이 높아져 많은 연구개발이 진행되고 있다. AOP는 철염, 오존, OH* 등의 산화력을 이용하여 (<표 3.1>) 살균 및 오염물질의 산화에 응용하는 방법으로, 최근 환경오염 정화시설이나 살균설비 등에 사용되기 시작하고 있다.

<표 3.1> 전기화학적 산화력(Electrochemical Oxidation Potential, EOP)

Oxidizing agent	EOP (V)	Oxidizing agent	EOP (V)
F ₂	3.06	HOCl	1.49
OH*	2.80	Cl ₂	1.36
O (atomic)	2.42	ClO ₂	1.27
O ₃	2.08	O ₂ (molecular)	1.23
H ₂ O ₂	1.78	-	-

원예산물의 세정은 통상적으로 이물질, 즉, 흙, 먼지, 유충, 농약, 세균 등의 제거를 목적으로 한다. 흙과 먼지는 일반적인 수처리로 효과를 볼 수 있으나, 미생물은 1 log cycle 이상의 효율을 보기 어렵다. 그러나, 오존 등 강한 산화화제를 함유하는 물은 색도 및 탁도 제거에 많은 장점을 가지고 있으며(Bruno Langlais 등, 1991), Cryptosporidium 등의 포낭 형성 미생물의 살균에 효과적인 것으로(Robert M. Clark 등, 2002) 알려져 있다. 또한, Multielectrode slipping surface discharge(SSD) 처리 시스템에 의해 발생된 용존 오존과 free radical이 수중의 대장균 처리에 효과적이라고(A.M. Anpiov, 2002) 보고된 바 있다. 오존 가스도 플라스틱으로 포장된 포장지 내에 침투하여, 이미 포장이 완료된 오렌지에도 Penicillium digitatum과 Penicillium italicum의 살균효과를 보이는(Lluis Palou 등, 2004) 것으로 알려져 있다.

이러한 산화력과 살균력은 용존 오존, OH* 등에 의한 것으로 알려져 있으며, pH가 낮을 수록 용존 오존의 농도가 낮은 것으로 알려져 있다. 용존 오존과 OH* 등을 생산하는 방법

으로는 화학약품에 의한 방법, 오존 기체를 발생시켜 수중에 용해시키는 방법, 전해산화법 및 플라즈마 방전법 등이 있다. 오존 기체를 용해시켜 제조한 오존수는 산화력은 강하나, 산화력이 오래 지속되지 않아 실용화에 제한이 있는 것으로 알려져 있으나, 방전수의 경우에는 오존 외에 산화력과 살균력을 가지는 화학종들이 존재하는 것으로 알려져 있어, 원예 산물 살균에 활용될 가능성이 크다.

본 장에서는 생성된 방전수의 특성과 응용가능성을 평가하였다.

방전수 특성 파악을 위해 방전시간에 따른 방전수의 용존오존 농도와 pH, ORP 등을 분석하여 용존 오존 생성효율을, 벤젠을 probe compound로 하여 방전수의 라디칼 생성능을 분석하였다. 또, 생성된 방전수는 미생물 살균, 폐수처리 및 음용수로서의 활용 가능성을 평가를 위해, 오존수와 방전수의 미생물 살균능을 비교하였고, 오존수와 방전수의 침출수 내 유기물질 산화효율을 비교하였으며, 음용수 수질기준에 따른 수질분석을 수행하여 음용 적합성을 평가하였다.

또, 본 연구의 주요 목적인 살균능 평가를 위해 대장균 살균시험을 수행하였다. 증류수, 증류수와 황산수의 혼합액 및 증류수와 플라즈마 방전수 혼합액을 사용하여 접촉시간에 따른 대장균 살균능을 검토하였다.

상기의 실험결과에서 밝혀진 방전수의 특성과 성능을 바탕으로, 방전수의 질소화합물 분석결과를 바탕으로, 방전수의 활성 메커니즘을 규명하였으며, 방전수를 농업 분야에 활용할 때 중요한 인자가 되는 살균력의 지속성을 평가하였다. 살균력의 지속성은 생산된 방전수를 5 일 간 저장하면서, 저장 기간에 따른 방전수의 pH, 질산염, 아질산염 및 대장균 살균능 분석을 통해 수행하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 플라즈마 방전수 제조장치

본 실험에 사용된 플라즈마 방전수 제조장치는 다음 [그림 3.1]과 같다.

이 플라즈마 방전수 제조장치는 alumina 전극 1개와 접지전극은 SUS304를 사용하며, 이 계면(물과 공기층)을 형성하여 물을 연속 순환하는 방식의 원통형 DBD(Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 방전관을 사용하고, 20 kV, 1 kHz의 전원으로 400 W의 전력을 공급한다. 1 회 처리용량은 1 L 이하, 1 회 방전 시간은 30 분 이하, 순환유량은 약 0.3 LPM 이다.



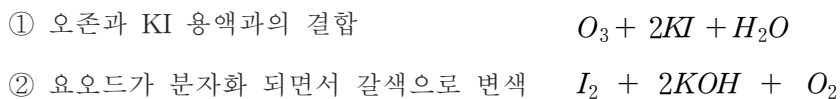
[그림 3.1] 플라즈마 방전수 제조장치

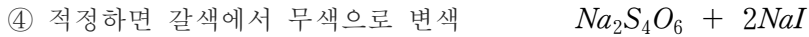
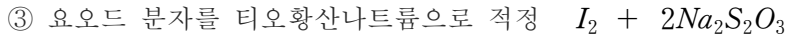
2. 용존 오존 측정 방법

가. KI 적정법

KI 적정법은 용존 오존의 발생량을 측정하는 방법으로 2 % KI 용액에 기체상태의 오존을 발생시켜 유입 오존량을 측정하고 반응조에서 유출되는 폐오존 기체도 KI 용액에 용존시켜 그 차를 용존오존의 발생량으로 계산하는 방법이다(Standard Methods 20th Edition, pp. 2-43~44).

본 실험에서는 위의 방법을 이용하여 용존 오존농도를 계산하였다. 플라즈마 방전을 통하여 생성된 오존 용액에 KI를 2 % 투입하여 교반하면 요오드 분자가 생성되어 용액이 노란색으로 변한다. 이 용액을 티오황산나트륨으로 적정하여 노란색이 무색으로 될 때까지 사용된 티오황산나트륨의 양으로 오존의 농도를 대신할 수 있다. 오존을 티오황산나트륨으로 적정하면 오존 1 몰 당 2 몰의 티오황산나트륨이 반응하게 된다. 따라서 1 mg의 오존에 대해 티오황산나트륨은 6.58 mg이 필요하다. 적정을 할 때 0.1 N의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 사용하면 1 mL의 티오황산나트륨은 15.8 mg의 질량을 갖게 되는 것이고 이는 2.4 g의 오존과 반응하게 된다(L. Suarasan 등, 2002).





용존오존의 농도는 다음과 같이 산정할 수 있다.

$$\frac{[Na_2S_2O_3 \text{의 부피}(mL)] \times [Na_2S_2O_3 \text{의 } N \text{ 농도}]}{\text{샘플의 부피}(L)} \times 24$$

나. DPD 방법

본 실험은 Palintest Photometer 7000을 사용하여 DPD와 반응한 후 오존의 흡광도를 측정하여 오존의 농도를 계산하였다.

오존은 KI가 있는 용액에서 diethyl-p-phenylene diamine(DPD)와 반응하여 붉은색을 띠게 된다. 이 색의 흡광도를 측정하면 오존 농도를 알 수 있다. 하지만 DPD 방법으로는 최대 2.0 mg/L를 측정할 수 있다. 실험방법은 다음과 같다.

- ① Test tube에 샘플을 두세 방울 떨어 뜨려 튜브를 세척한다.
- ② DPD No4 tablet을 튜브에 넣고 알을 잘게 부순 후, 샘플 10 mL를 넣고 잘 혼합한다.
- ③ 흡광도계의 파장을 520 nm에 맞춘다.
- ④ Ozone free water를 튜브에 10 mL 넣어 blank를 찍는다.
- ⑤ 준비된 오존수의 농도를 측정한다.

다. Indigo colorimetric 방법

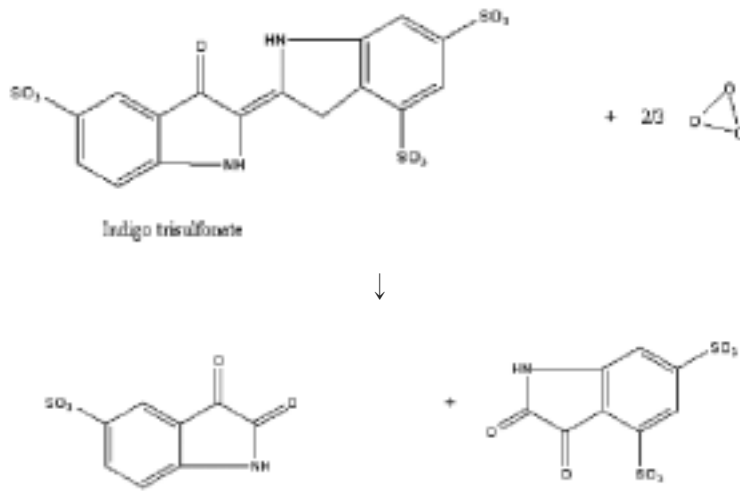
Indigo colorimetric 방법은 흔히 Indigo blue 방법이라고 불린다. 산성수에서 오존은 Indigo를 빠르게 탈색시킨다. 흡광도의 감소는 오존의 농도에 따라 선형적이므로 정량적으로 오존의 농도를 계산할 수 있다. 오존이 Indigo trisulfonate와 반응하는 구조식은 아래 [그림 3.2]와 같다.

KI 적정법이 DPD 방법이나 Indigo blue 방법에 비해 고농도의 오존 측정에 적합하고 오존은 화학적으로 불안정하여 희석으로 농도를 측정하기가 어렵기 때문에, 본 연구에서는 수중의 용존 오존 측정을 위해 KI(potassium iodide) 적정법을 사용하였다. 실험방법은 다

음과 같다.

(1) 측정 농도 범위 0.01~0.1 mgO₃/L

- ① 10.0 mL indigo reagent I 를 100 mL 플라스크에 각각 넣는다.
- ② 하나의 플라스크(blank)에는 증류수를 채워 100 mL를 만들고 다른 하나에는 시료를 채워 100 mL를 만든다.
- ③ 가능한 한 빨리 ±10 nm에서 두용액의 흡광도를 측정한다.
- ④ 시료와 blank의 흡수도의 차이로 오존의 농도를 계산한다.



[그림 3.2] Indigo colorimetric method

(2) 측정 농도 범위 0.05~0.5 mgO₃/L

- ① 10.0 mL indigo reagent II를 사용하여 위와 같은 절차로 측정한다 (4~5 cm cell 을 사용하는 것이 좋다.)

(3) 측정 농도 범위 0.3 mgO₃/L 이상

- ① Indigo reagent II 방법을 사용하되, 시료의 양을 조금만 사용한다. Dilute resulting mixture가 100 mL가 되도록 한다.

위의 방법에 의한 오존농도 계산법은 다음과 같다.

$$\text{오존 농도}(mgO_3/L) = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V}$$

여기서,

- ΔA : 시료와 blank의 흡광도 차이
- b : cell의 통과 길이 (cm)
- V : sample의 부피 (mL)
- f : 0.42

3. 대장균 살균능 실험

방전수의 살균능을 평가하기 위해 다음 아래와 같은 방법으로 대장균의 살균능 실험을 수행하였다.

가. Batch test 실험 준비

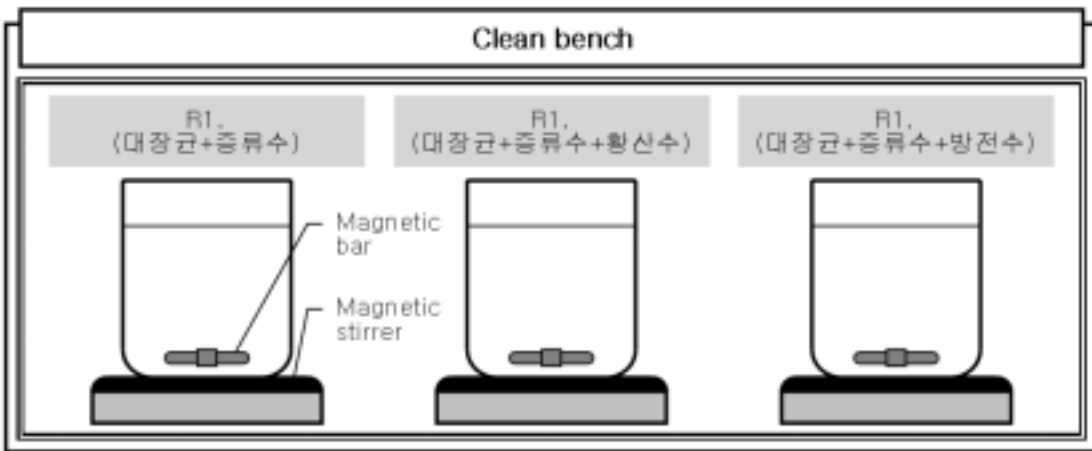
- ① 실험에 사용되는 모든 초자 기구를 170 °C에서 50 분간 소독한다.
- ② Sample bottle은 autoclave 121 °C에서 15 분간 멸한다.
- ③ 모든 초자 기구는 2 mg/L이상의 방전수에 1 시간 동안 담근 후 다음에 110 °C의 오븐에서 5 시간 동안 건조시킨다.
- ④ 증류수에 오존 기포를 1시간동안 폭기하여 ozone demand free water 2 mg/L 이상을 만든후 1 시간 동안 끓인다.
- ⑤ 상온에서 대장균의 사멸이나 증식을 막기 위해 Buffer water를 준비한다. Buffer water에서는 미생물은 부유된 상태로 존재하며, 1000 mL의 증류수에 NaCl 8.5 g을 넣어 0.85 % 생리식염수를 만든다.

나. Batch test 실험방법

- ① R1(반응조 1 : 증류수) : 실험동안 변화된 대장균량을 측정한다.
- ② R2(반응조 2 : 증류수+황산) : 산성수로 인한 대장균의 살균능을 측정한다.
- ③ R3(반응조 3 : 증류수+방전수) : 방전수에 의한 대장균의 살균능을 측정한다.
- ④ 1 L의 대상수로 반응조를 채우고 3 mL의 배양된 대장균을 주입하여 clean

bench에서 교반을 시작한다.

- ⑤ 시작과 동시에 각 반응조에서 1 mL을 샘플링하여 9 mL 생리식염수에 주입한다.
- ⑥ 10 배로 희석된 생리식염수를 교반하여 다시 1 mL을 취해 9 mL의 생리 식염수에 넣어 결과적으로 100 배가 희석되도록 한다.
- ⑦ 위의 과정을 반복하여 10, 10², 10³, 10⁴의 배로 희석된 샘플을 준비한다.
- ⑧ 10 분 후, 각각의 반응조에서 1 mL 씩을 채취하여 위의 과정대로 10, 10², 10³, 10⁴의 배로 희석된 샘플을 준비한다.
- ⑨ 준비된 샘플을 m-Endo 고체배지에 스프레드한다.
- ⑩ 고체배지를 1 일간 37 °C에서 배양한 뒤 colony의 수를 헤아린다.



[그림 3.3] 대장균 살균능 batch 실험

<표 3.2> Batch test를 위한 세 반응조의 조건

반응조	목 적	특 성
1	자연적인 대장균의 변화	증류수 + 대장균
2	낮은 pH에 의한 대장균의 사멸	증류수 + 황산수 + 대장균
3	방전수에 의한 대장균의 사멸	증류수 + 방전수 + 대장균

4. 응용 적합성 평가

방전수 발생장치에 수돗물을 넣고 공급가스로 순산소 또는 공기를 사용하여 18 kV의 전

압으로 15 분 간 방전시켜 방전수를 생성하였다. 생성된 방전수는 음용수 적합성 평가를 위하여 대전시 보건환경연구원에 먹는물 수질기준검사를 의뢰하여 44개 항목에 대해 측정하였다.

5. 라디칼 생성능 평가

일정시간 노출되는 OH radical-ct/O₃-ct의 비로(ct = 잔류농도 × 접촉시간) 정의된 R_{ct}를 이용하여 오존 분해시 일정시간 동안의 OH radical 생성능을 확인할 수 있다(Elovitz와 Gunten, 1999).

$$R_{ct} = \frac{\int [OH \cdot] dt}{\int [O_3] dt}$$

OH radical을 간접적으로 확인하기 위해서는 OH radical-probe compound를 이용할 수 있는데 이는 오존과 반응성이 거의 없고 상대적으로 OH radical과 반응성이 큰 화합물을 말한다. <표 3.3>을 살펴보면, OH radical과의 반응성이 오존과의 반응성보다 훨씬 좋은 물질을 찾을 수 있는데, 본 실험에서는 벤젠을 probe compound로 선정하여 실험을 실시하였다. 실험방법은 아래와 같다.

가. 오존수 제조

- ① 증류수에 고순도 산소를 이용하여 생성시킨 오존 기체를 폭기시킴으로써 오존수를 만든다. 이는 기존 오존 발생기를 이용하여 방전수를 만드는 방법이다.(오존폭기식)
- ② 증류수를 대상으로 방전을 통한 고농도 오존수를 만든다. 이는 현재 개발중인 저비용 고효율 방전수 발생 장치를 이용한 것이다.(플라즈마 방전식)

나. OH radical 분해 실험

- ① OH 라디칼을 함유한 두 종류의 오존용액(오존폭기식, 방전식) 20 ml를 40 ml vial에 넣고, benzene 1 μL를 주입하여 초기 농도 44 mg/L의 benzene 수용액을 제조한다.
- ② 일정시간이 지난 후, 이 benzene 수용액의 headspace의 농도를 SPME/GC를 이용하여 분석한다.

- ③ Benzene의 농도는 Headspace를 Carboxen/PDMS로 코팅된 solid phase microextraction(SPME, Supelco, USA)을 이용하여 추출한 후 기체 크로마토그래피(GC, HP 6890)로 분석하였다.
- ④ GC분석을 위해 HP1(내경 : 0.25 mm, 길이 : 30 m) column을 사용하였으며, column의 온도는 40 °C에서 110 °C까지, 10 °C/min으로 가열하였으며, 시료주입부와 검출부의 온도는 250 °C로 설정하였다.

<표 3.3> 수중에서의 직접 반응(k_{O_3}) 및 OH 라디칼에 의한 간접 반응(k_{OH})의 2차 반응속도 상수

Compound	$k_{O_3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (at pH 2)	$k_{OH} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (at pH 6.5~7.5)
Chloroform	0.1	8.5×10^6
1,1-Dichloroethylene	110	6.2×10^9
Trichloroethylene (TCE)	17	4.2×10^9
Tetrachloroethylene	< 0.1	2.6×10^9
Benzene	2	7.8×10^9
Chlorobenzene	0.75	5.5×10^9
Phenol	1300	1.6×10^9
Chlorophenol	1100	1.2×10^9

6. 방전수 산화능 평가

플라즈마 방전에 의한 질소화합물 생성 모델이 제시된 바 있으며(Pinart 등, 1996), 이들 질소화합물 고유의 살균력과 이들의 해리반응에 의한 pH 저하 효과가 살균력을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. 그러므로, 방전시간 및 방전 후 상온 보관 중의 질소화합물 농도와 pH 변화를 조사하고 상기 실험결과들을 검토하여, 방전수의 산화력 발현 메커니즘을 규명하였다. 질산염 및 아질산염 분석은 ion chromatography(Metrom 761IC Compact)를 이용하였다.

7. 방전수 저장기간에 따른 특성변화 평가

오존수의 경우, 산화력의 지속시간이 매우 짧아, 현장에 적용하기 위해서는 운송기간을 최대한 단축시키거나, 현장에 오존발생기를 설치해야 하는 문제점이 있다. 그러므로, 살균

수의 산화력을 장기간 지속시킬 수 있다면, 실용화에 큰 장점이 있다.

상기한 바와 같이, 방전수는 질소화합물에 의해 낮은 pH가 유지되고, 낮은 pH에 의해 오존 농도가 유지되어, 살균력을 장기간 보존할 수 있는 가능성이 있으므로, 5 일 가량의 저장기간 동안의 pH 및 질소화합물 변화를 분석하였다.

제 3 절 연구 결과

1. 방전수 특성 분석

방전수의 생성 특성을 파악하기 위해, 방전시간에 따른 방전수의 오존생성 효율과 pH, ORP 등의 수질 인자들을 분석하였다.

가. 용존 오존 생성효율 평가

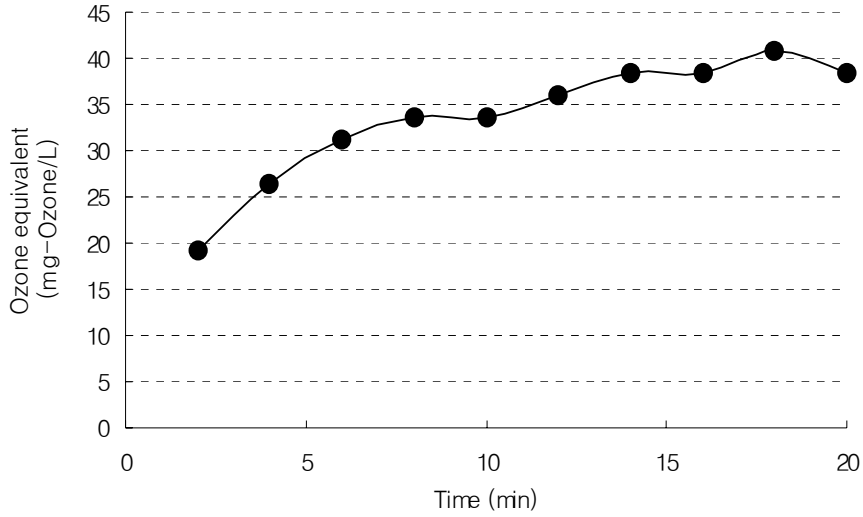
다음 <표 3.4>는 증류수를 대상으로 오존 폭기식 및 플라즈마 방전식으로 생성된 오존수와 방전수 내의 오존 농도를 분석한 것이다. 10 회 반복하여 분석한 결과를 평균한 결과, 오존폭기식 방법으로 생성된 오존수는 KI를 이용한 오존농도 측정과 Indigo Blue법을 이용한 농도측정이 약 10 % 정도의 오차를 보이고 있으며, 이는 납득할 만한 수준으로 여길 수 있다.

하지만 플라즈마 방전식으로 생성된 방전수의 경우, KI 방법으로 측정한 결과와 DBD 및 Indigo Blue법으로 측정한 결과의 차이가 매우 컸다. KI 방법은 오존임이 증명된 오존수에서 발생한 오존을 측정하는 것으로, 플라즈마 방전에서 발생한 물질을 모두 오존이라고 간주할 수는 없으므로, KI 방법 플라즈마 방전식 방전수의 측정에는 적합하지 않은 것으로 생각된다. 따라서 위의 플라즈마 방전으로 발생한 물질들에는 오존 이외에 또 다른 산화제들이 존재하고 있는 것으로 생각할 수 있고, 이는 라디칼 및 각종 이온성분 등으로 생각된다.

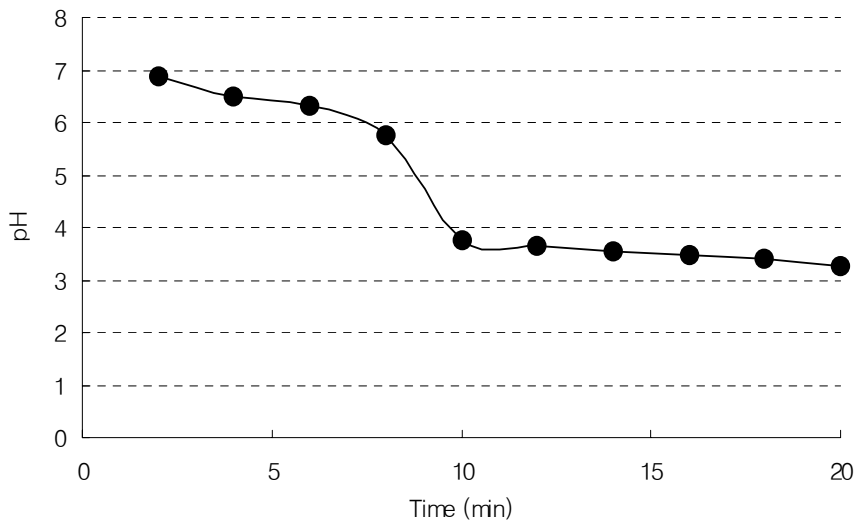
<표 3.4> 오존 농도 (단위 : mg/L)

분석 방법	오존폭기식 오존수	플라즈마 방전식 방전수
KI	22	75
DBD	Over the range	0.45
Indigo blue	19.4	0.42

다음 [그림 3.4] 및 [그림 3.5]는 방전시간에 따른 방전수의 오존 농도와 pH의 변화를 도
시한 것이다.



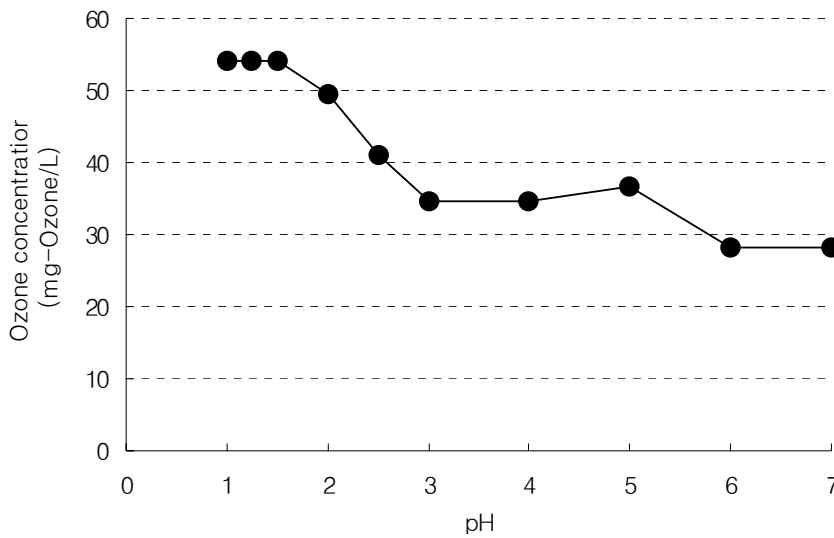
[그림 3.4] 방전 시간에 따른 방전수의 KI 산화력 변화



[그림 3.5] 방전시간에 따른 방전수의 pH 변화

[그림 3.4]에서 알 수 있듯이, 방전시간 10 분까지는 오존농도가 급속히 증가하지만, 이후 오존 농도 상승 곡선이 완만해지는 것으로 나타났다. 이는 방전시간에 따른 pH 변화곡선 ([그림 3.5])에서도 확인할 수 있듯이, 방전 시간 이후 10 분을 전후하여 pH가 급속한 감소를 보이지만, 이후에는 감소곡선이 완만하게 나타나는 결과와 일관성을 보이고 있다.

이와 같은 결과는 플라즈마 방전을 통한 오존의 농도는 pH 변화와 밀접한 관련이 있음을 시사하고 있으며, 이는 본 실험에서 확인되었다([그림 3.6]). 이는 곧, 대상수 내 오존생성 초기에는 initiator로 작용하는 OH^- 기가 오존과 반응하고 소모되어 pH를 저하시키고, 오존과 반응할 OH^- 기가 대상수 내에 감소함으로써 오존이 축적됨을 의미하는 것으로 해석할 수 있다.



[그림 3.6] pH에 따른 오존 농도 변화

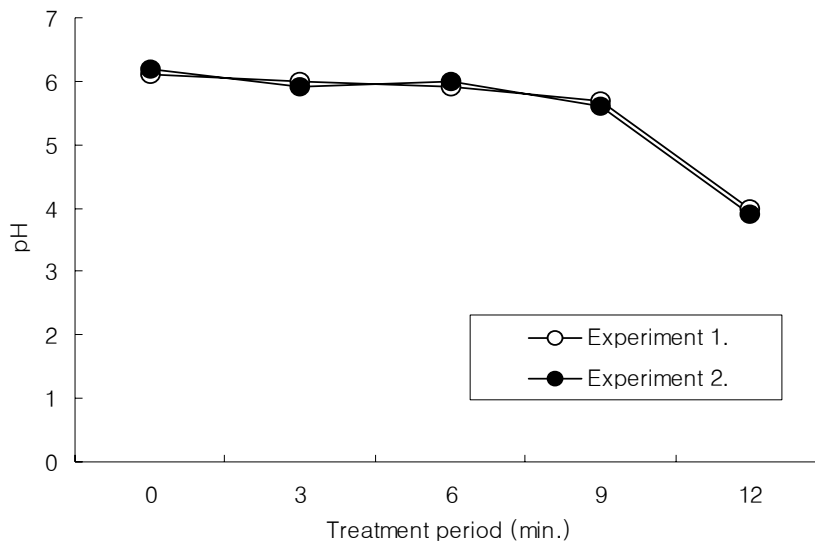
나. pH 및 ORP

15 분간 오존을 용존시킨 오존폭기식과 플라즈마 방전식으로 생성된 방전수에 대하여 pH 및 ORP를 측정된 결과는 다음 <표 3.5>와 같다. <표 3.5>에서 알 수 있듯이, 플라즈마 방전수의 pH는 오존수의 pH 보나 낮으며, ORP는 오존수가 플라즈마 방전수보다 높다. 플라즈마 방전수는 오존수보다 ORP가 높고 pH가 낮으므로, H^+ 에 의해 자연적으로 분해되는 오존의 양을 감소시켜 오존의 반감기를 연장할 수 있다.

<표 3.5> pH와 ORP

구분	오존폭기식 오존수	플라즈마 방전식 방전수
pH	6.58	2.84
ORP	978 mV	567 mV

[그림 3.7]과 <표 3.6>은 12분간 방전처리하여 생산된 방전수의 pH 변화를 보여준다. pH는 상기 실험결과([그림 3.4])와 유사한 경향으로 보이고 있으며, 방전시간 9 분까지는 완만하게 감소하다가, 9 분 이후에 급격한 감소를 보이고 있다.



[그림 3.7] 방전시간에 따른 방전수의 pH 변화

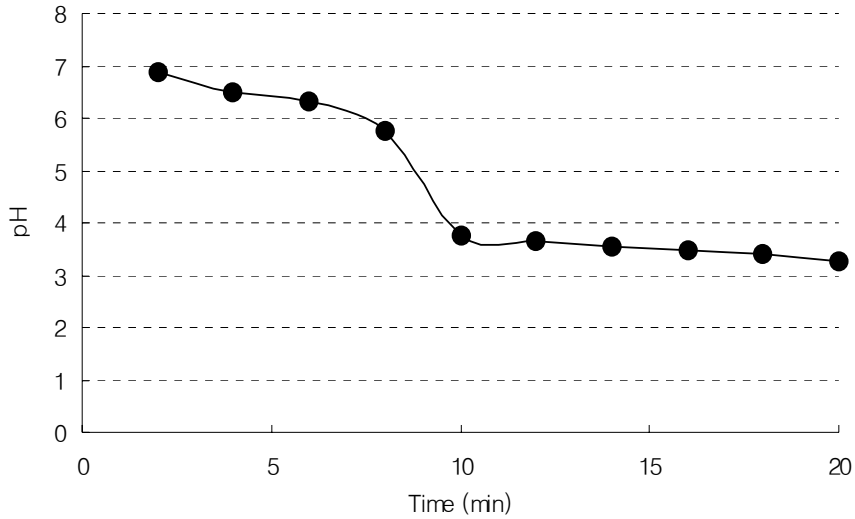
<표 3.6> 플라즈마 방전처리가 처리한 물의 pH에 미치는 영향

구분 ¹	처리시간 (분)				
	0	3	6	9	12
실험 I	6.1 (6.0~6.2) ²	6.0 (6.0~6.1)	5.9 (5.8~6.1)	5.7 (5.6~5.8)	4.0 (3.9~4.2)
실험 II	6.2 (6.1~6.4)	5.9 (5.8~6.1)	6.0 (5.9~6.1)	5.6 (5.4~5.8)	3.8 (3.6~4.0)

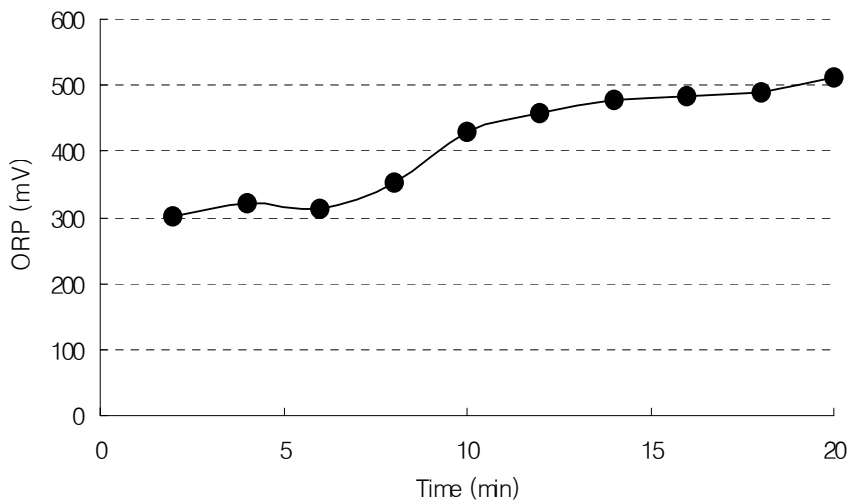
[주] 1. 실험 I, II는 각각 시제품 I, II를 나타냄.

2. () 안의 수치는 실측 범위임.

[그림 3.8]과 [그림 3.9]는 방전시간을 20 분까지 연장하여 관찰한 결과이다. pH는 방전 시간 10 분 이후에 급격히 감소하였고 ORP는 방전시간 10 분 이후에 급격한 증가 경향을 보였으며, ORP는 방전시간 10 분에서 15 분 사이에 가장 많이 증가하였다.



[그림 3.8] 방전 시간에 따른 방전수의 pH 변화



[그림 3.9] 방전 시간에 따른 방전수의 ORP 변화

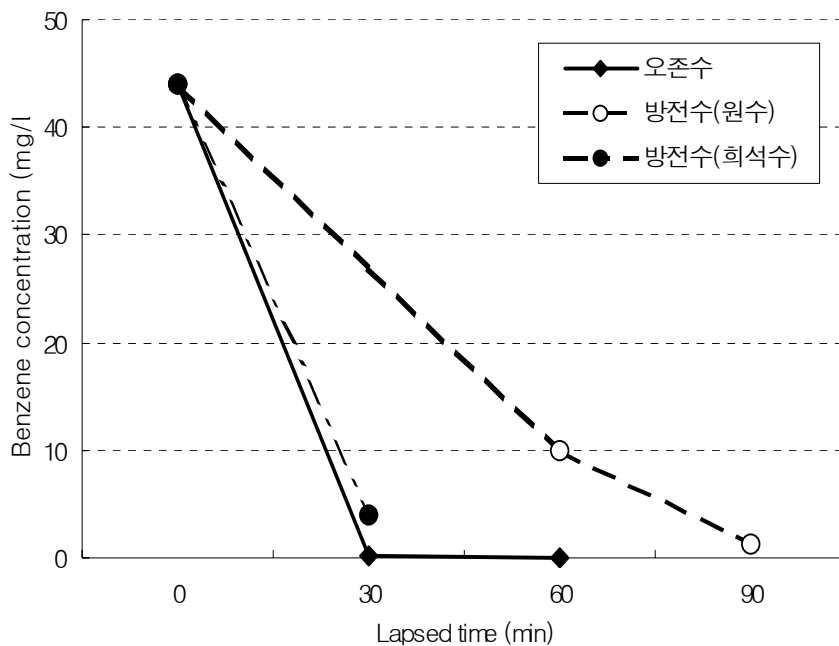
본 실험결과로 판단할 때, 4.0 미만의 방전수 pH를 달성하려면, 방전시간은 10 분 이상 지속하여야 함을 알 수 있으며, 방전시간을 하며, 15 분 이상 지속하여도 더 이상 pH 저하가 없음을 알 수 있으며, 이에 따라 KI 농도도 더 이상 증가하지 않을 것을 알 수 있다. 그러나, 플라즈마 방전장치의 사양(인입전압 및 주파수 등)에 따라 pH는 3 미만으로 낮아질 수 있다.

다. 라디칼 생성능

SPME/GC를 이용한 실험결과는 아래 [그림 3.10] 및 <표 3.7>과 같다.

본 실험으로 방전수(원수)는 오존수 보다는 반응속도가 낮지만, 벤젠 44 mg/L를 반응시간 60분 안에 76.1 %, 90 분 안에 97.5 %까지 산화시킬 수 있는 산화력을 갖고 있음을 알 수 있었다.

방전수를 희석했을 때에는 원수보다 산화력이 더 증가하여 30 분 안에 91.1 %의 처리효율을 보였다. 이는 물과의 희석을 통해 생겨난 OH⁻가 오존의 자기분해에 의해 OH radical을 생성시켜 산화력을 더욱 증가시켰기 때문으로 판단된다.



[그림 3.10] 오존수 및 방전수 접촉 시, 시간에 따른 벤젠 농도 변화

<표 3.7> 오존수 및 방전수와 접촉한 벤젠의 농도

대상수	농도	오존농도 (mg/L)	벤젠농도 (mg/L)			
			0 분	3 0분	60 분	90 분
오존수		20	44.000	0.181	0.000	-
방전수(원수)		0.26	44.000	-	10.052	1.255
방전수(회석수)		0.13	44.000	3.927	-	-

2. 방전수 성능 평가

방전수의 살균능, 유기물 산화능 및 음용수로서의 적합성을 분석하여, 원예산물 살균 및 기타 용도로의 활용 가능성을 알아보았다.

가. 미생물 살균능

<표 3.8>은 오존폭기식 오존수와 플라즈마 방전식 방전수를 이용하여 하수처리장 방류수의 살균효과를 평가한 것이다. 플라즈마 방전수가 오존수에 비해 살균효율은 낮으나 살균력은 입증됐으며, 장치의 성능향상을 통해 보다 높은 살균력을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 상기의 실험 결과에서 플라즈마 방전수의 용존 오존의 반감기가 오존수보다 길 것으로 생각되므로, 살균력의 지속성에서 유리할 것으로 판단된다.

<표 3.8> 회석시간별 미생물의 제거율 (단위 : %)

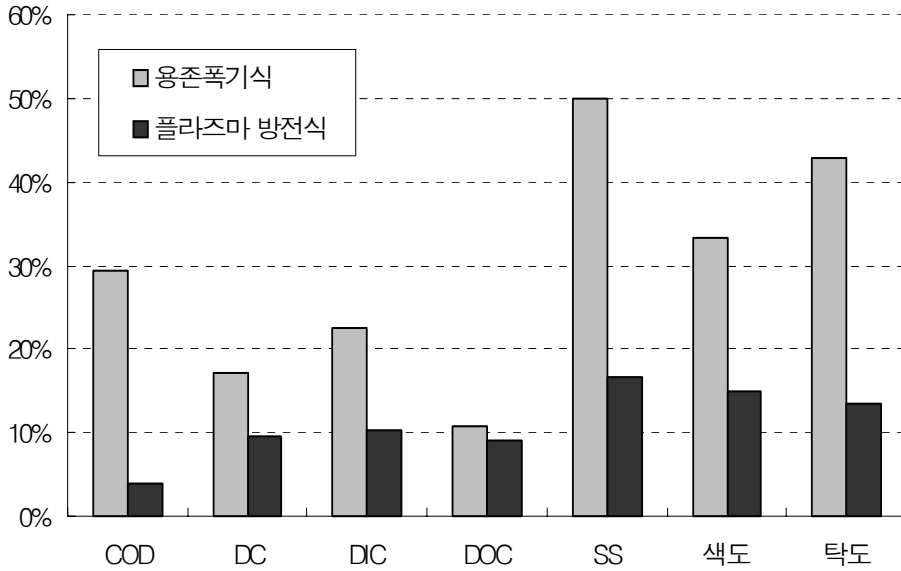
시간(분)	오존폭기식 오존수	플라즈마 방전식 방전수
1	98.2	79
5	100	85
10	100	100

나. 유기물 분해, 색도 및 탁도 제거능

[그림 3.11]은 침출수 원수를 대상으로 하여, 오존수와 방전수의 COD, SCOD, DOC, SS, 색도 및 탁도 제거능을 측정한 결과이다. 침출수 원수 처리효율은 오존폭기식이 플라즈마 방전식보다 우수한 것으로 나타났다.

플라즈마 방전수는 용존유기물(Dissolved Organic Carbon, DOC) 처리효율에 있어서는

오존수와 비슷하나, SS, 색도, 탁도 등의 처리효율은 낮은 것으로 나타나, 분해가 용이한 유기물에서는 처리효율이 상대적으로 높고, 색도 등 분해가 어려운 유기물에 대한 산화력은 낮은 것으로 판단된다.



[그림 3.11] 침출수 원수 처리효율

상기 <표 3.8>을 살펴보면, 방전수는 오존수에 비해 반응속도는 느리지만, 살균력은 오존수와 유사함을 알 수 있다. 그러므로, 방전수의 산화력은 오존 등 산화력이 매우 높은 화학종 보다는 질산염 등 보다 산화력이 낮은 화학종에 의한 것으로 생각할 수 있다.

다. 음용 적합성

<표 3.9>와 <표 3.10>은 공급가스를 순산소로 했을 경우와 공기를 사용했을 경우에 생성된 방전수를 대상으로, 음용수 수질기준 항목을 분석한 결과이다.

순산소와 공기를 사용한 방전수 모두에서 대부분의 항목은 음용수 수질기준에 적합한 것으로 나타났으나, 순산소를 사용한 방전수는 과망간산칼륨소비량과 pH가 기준에 맞지 않았고, 공기를 사용한 방전수는 구리, 알루미늄, pH 및 질산성질소 등이 기준치를 초과하였다.

<표 3.9> 공급가스로 순산소를 사용했을 때의 수질검사 결과

검사항목	기준	검사결과	검사항목	기준	검사결과
일반세균	100CFU/ml이하	3	벤젠	0.01mg/l이하	불검출
대장균군	불검출/50ml	불검출	톨루엔	0.7mg/l이하	불검출
납	0.05mg/l이하	불검출	에틸벤젠	0.3mg/l이하	불검출
불소	1.5mg/l이하	불검출	크실렌	0.5mg/l이하	불검출
비소	0.05mg/l이하	불검출	1,1-디클로로 에틸렌	0.03mg/l이하	불검출
세레늄	0.01mg/l이하	불검출	사염화탄소	0.002mg/l이하	불검출
수은	0.001mg/l이하	불검출	경도	.00mg/l이하	33mg/l
시안	0.01mg/l이하	불검출	과망간산칼륨 소비량	10mg/l이하	22.4mg/l
6가크롬	0.05mg/l이하	불검출	냄새	무취	적합
암모니아성 질소	0.5mg/l이하	불검출	맛	무미	적합
질산성 질소	10mg/l이하	8.5mg/l	동	1mg/l이하	0.312mg/l
카드뮴	0.01mg/l이하	불검출	색도	5도이하	1
페놀	0.005mg/l이하	불검출	세제(음이온 계면활성제)	0.5mg/l이하	불검출
다이아지논	0.02mg/l이하	불검출	수소이온농도	5.8~8.5	3.6
파라티온	0.06mg/l이하	불검출	아연	1mg/l이하	0.546mg/l
말라티온	0.25mg/l이하	불검출	염소이온	250mg/l이하	14mg/l
페니트로티온	0.04mg/l이하	불검출	증발잔유물	500mg/l이하	153mg/l
카바랄	0.07mg/l이하	불검출	철	0.3mg/l이하	불검출
1,1,1-트리 클로로에틸렌	0.1mg/l이하	불검출	망간	0.3mg/l이하	0.011mg/l
테트라클로로 에틸렌	0.01mg/l이하	불검출	탁도	1 NTU이하	0.31
트리클로로 에틸렌	0.03mg/l이하	불검출	황산이온	200mg/l이하	8mg/l
디클로로메탄	0.02mg/l이하	불검출	알루미늄	0.2mg/l이하	불검출

<표 3.10> 공급가스로 공기를 사용했을 때의 수질검사 결과

검사항목	기준	검사결과	검사항목	기준	검사결과
일반세균	100CFU/ml이하	0	벤젠	0.01mg/l이하	불검출
대장균군	불검출/50ml	불검출	톨루엔	0.7mg/l이하	불검출
납	0.05mg/l이하	불검출	에틸벤젠	0.3mg/l이하	불검출
불소	1.5mg/l이하	불검출	크실렌	0.5mg/l이하	불검출
비소	0.05mg/l이하	불검출	1,1-디클로로 에틸렌	0.03mg/l이하	불검출
세레늄	0.01mg/l이하	불검출	사염화탄소	0.002mg/l이하	불검출
수은	0.001mg/l이하	불검출	경도	.00mg/l이하	56mg/l
시안	0.01mg/l이하	불검출	과망간산칼륨 소비량	10mg/l이하	6.8mg/l
6가크롬	0.05mg/l이하	불검출	냄새	무취	적합
암모니아성 질소	0.5mg/l이하	0.10mg/l	맛	무미	적합
질산성 질소	10mg/l이하	35.8mg/l	동	1mg/l이하	1.099mg/l
카드뮴	0.01mg/l이하	불검출	색도	5도이하	1
페놀	0.005mg/l이하	불검출	세제(음이온 계면활성제)	0.5mg/l이하	불검출
다이아지논	0.02mg/l이하	불검출	수소이온농도	5.8~8.5	2.7
파라티온	0.06mg/l이하	불검출	아연	1mg/l이하	0.760mg/l
말라티온	0.25mg/l이하	불검출	염소이온	250mg/l이하	12mg/l
페니트로티온	0.04mg/l이하	불검출	증발잔유물	500mg/l이하	311mg/l
카바랄	0.07mg/l이하	불검출	철	0.3mg/l이하	불검출
1,1,1-트리 클로로에틸렌	0.1mg/l이하	불검출	망간	0.3mg/l이하	불검출
테트라클로로 에틸렌	0.01mg/l이하	불검출	탁도	1 NTU이하	0.31
트리클로로 에틸렌	0.03mg/l이하	불검출	황산이온	200mg/l이하	9mg/l
디클로로메탄	0.02mg/l이하	불검출	알루미늄	0.2mg/l이하	0.46mg/l

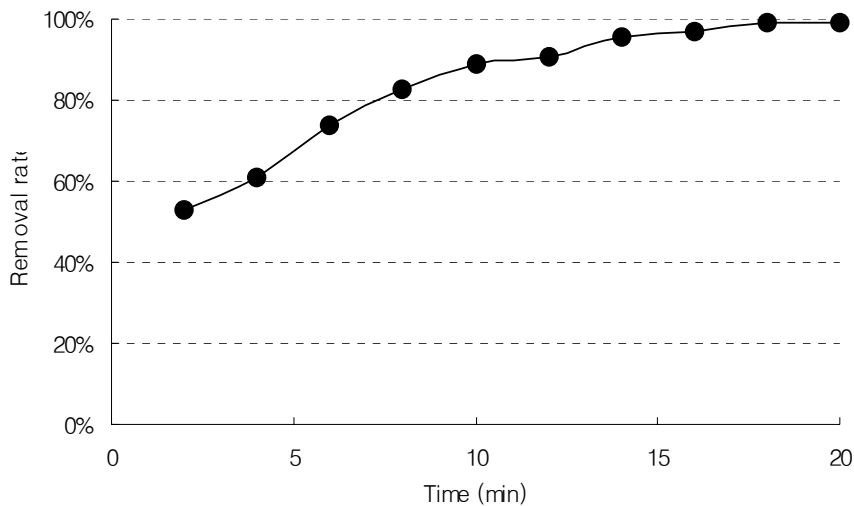
위의 플라즈마 방전수 발생장치는 전극으로 알루미늄을 사용하였는데, 방전 시 알루미늄 성분이 오존수에 유입되어 방전수 중 알루미늄의 농도를 증가시킨 것으로 생각된다. 질산성 질소는 기체를 공급가스로 했을 경우, 대기 중의 질소 성분과 이온성 오존(O₃⁻)이 결합하여 질산염을 생성한 것으로 판단된다.

3. 플라즈마 방전수의 대장균 살균능 평가

방전수를 원예산물 살균에의 활용가능성을 검토하기 위해, 증류수, 황산수 및 방전수의 대장균 살균능을 비교·검토하였다.

다음 [그림 3.12]는 방전 시간에 따른 방전수의 대장균 살균능을 나타낸다. 방전시간이 증가할수록 살균효율은 높아졌으며, 방전시간이 14 분 이상이면 90 % 이상의 처리효율을 보이는 것으로 나타났다.

<표 3.11>은 대장균이 함유된 원수에 증류수, 증류수와 황산수 혼합액 및 증류수와 플라즈마 방전수 혼합액을 원수의 10⁴ 배 및 10⁵ 배로 혼합했을 경우의 대장균 균수를 나타낸다. 플라즈마 방전수 혼합액은 91.7~90.9 %의 살균효율을 보인 반면, 황산수 혼합액은 살균 효과는 53.9 % 미만으로 나타났다. 원수의 BOD는 분석하지 않았으나, 대장균 주입 시 영양분을 함께 주입했으므로, 높은 값을 보일 것으로 생각된다. 그러므로, 살균에 작용한 오존의 양은 원수 중의 유기물 산화에 사용된 오존의 양보다 작았을 것으로 추정된다.



[그림 3.12] 방전 시간에 따른 방전수의 대장균 살균 효과

<표 3.11> 대장균 군수 및 살균능

대상수 회석배수	대장균 군수 (개/mL)			살균능 (%)	
	증류수 (pH 7)	증류수+ 황산수(pH 3)	증류수+ 방전수(pH 3)	증류수+ 황산수(pH 3)	증류수+ 방전수(pH 3)
10 ⁵ 배	22×10 ⁵	23×10 ⁵	2×10 ⁵	-4.5	90.9
10 ⁴ 배	282×10 ⁴	130×10 ⁴	25×10 ⁴	53.9	91.1
10 ⁵ 배	1700×10 ³	1300×10 ³	311×10 ³	23.5	81.7

4. 방전수 산화능 평가

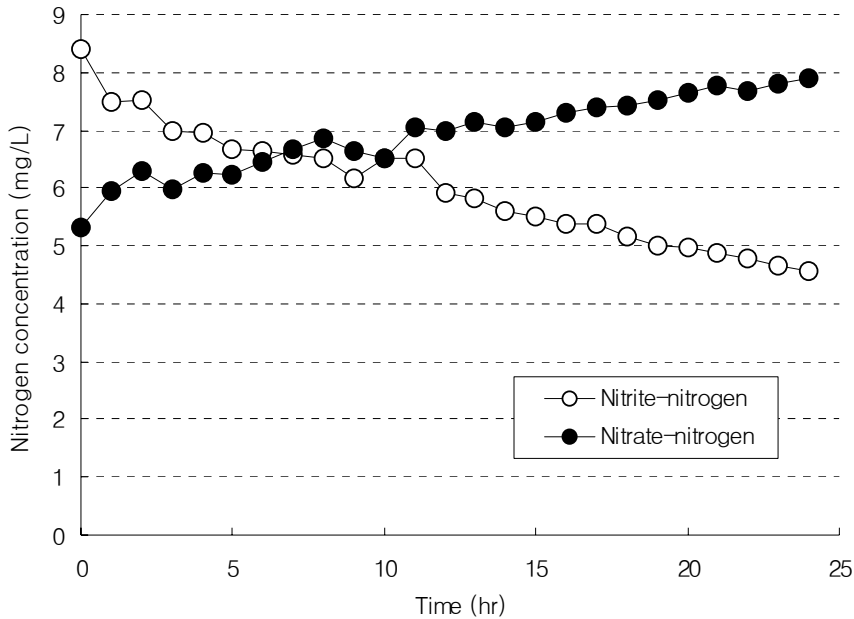
방전수는 오존과 각종 라디칼을 함유한 것으로 판단되며, 이에 의해 살균능과 유기물 분해능을 가지는 것으로 생각되고 있다.

본 방전수 제조 시스템은 공기를 공급 가스로 사용한다. 공기는 80 %의 질소와 20 %의 산소 및 가타 미량기체로 이루어져 있다(<표 3.12>). 그러므로, 방전에 의해 생성된 질소 산화물이 산화력을 가지는 것으로 생각된다. 이는 공기를 공급하여 생산된 방전수 질산성 질소 농도(35.8 mg/L, <표 3.10>)가 매우 높고 산소를 공급하여 생산된 방전수에서는 질산성 질소가 발견되지 않은 점(<표 3.9>)과, 질소가 차단된 상태에서 생성된 방전수에서는 질소산화물이 발견되지 않은 Kurahashi(1997) 등의 연구결과로 보아, 공기의 주성분인 질소와 산소의 반응에 의한 화합물인 질산염과 아질산염이 주로 발생하는 것으로 판단된다. 이는 본 연구 중에 생산된 15 분간 방전처리한 방전수의 질산염 및 아질산염의 농도 변화의 분석결과에서도 확인할 수 있었다([그림 3.13]).

<표 3.12> 대기의 주요 성분

성분	농도 (ppm)	구성비 (%)	
		체적	중량
N ₂	780900	78.048±0.004	75.5
O ₂	209400	20.946±0.002	23.1
Ar	9300	0.934±0.01	1.3
CO ₂	315	0.033±0.001	0.05
Ne	18	0.073	0.05

질소산화물 이외에 방전수에 포함될 가능성 있는 물질로 H_2O_2 , OH radical 등이 제시되어 이들을 측정하기 위하여 Anpiov 등(2001)과 Kurahashi 등(1997)이 제시한 방법에 의하여 이들 물질을 조사하였으나 두 물질 모두 정량 검출이 되지 않았다. 특히 H_2O_2 의 경우, 검출은 되지만 정량분석이 가능하지는 않았다.



[그림 3.13] 시간에 따른 아질산염 및 질산염 농도의 변화

플라즈마 방전 처리는 대기 중의 번개와 같은 방전현상과 유사하며 자연현상인 번개가 발생할 때 NO, N_2O 등을 포함한 질소산화물이 생성되고 이들은 비교적 빠르게 NO_3 로 전환되는 것으로 알려져 있다(Hopkin와 Huner, 2004). 아질산(NO_2^-) 등이 질산(NO_3^-)으로 전환되기 위해서는 이 과정을 중재할 수 있는 미생물이 필요한데(Tate, 1995) 토양 중의 이들 미생물은 효과적으로 질소화합물의 전환에 관여하여 토양에서 대기로 질소의 방출과 대기에서 합성된 질소산화물을 질산으로 전환시키는 역할을 한다. 그러나 본 연구에서 적용한 방전처리한 물에 이들을 중재할 미생물이 존재할 가능성이 적기 때문에 이들 물질의 전환은 다른 기작에 의한 것으로 설명되어야 한다.

Anpion 등(1998)과 Pinart 등(1996)이 제시한 모델에 의하면 방전과정에서 질소산화물 이외에 O_3 , free radical 생성이 가능하고 이들은 화학적으로 매우 활성이 강한 분자이므로

이들의 역할에 의한 것으로 추정된다. 타당성 있는 근거로 본 연구에서,

- 1) 생산한 방전수에서 NO₂가 검출되었고
- 2) 용존오존이 확인되었으며
- 3) 초기에는 NO₃의 농도가 낮았으나, 시간이 경과됨에 따라 NO₃ 농도가 증가한 점

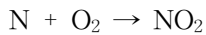
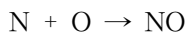
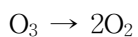
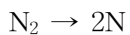
등에서 이러한 가설을 뒷받침하는 것으로 판단할 수 있다.

또한 Kurahashi 등(1997)은 방전기 내부에 질소가 차단된 상태에서는 질소산화물이 발생하지 않을 것으로 추정하여 플라즈마 방전 조건에 따라 질소화합물의 생성량에 차이가 있을 것으로 판단된다.

오존 처리한 물과 플라즈마 방전 처리한 물의 이러한 차이는 오존 처리의 경우 물에 오존이 용존 되는 효과에 의한 산화력을 지니지만, Anpion 등(1998)은 플라즈마 방전에 따른 반응생성물에 대한 연구결과에서 플라즈마 방전시 오존, 과산화수소, radicals(OH^{*}, H^{*}) 등이 생성된다고 하였고 Kurahashi 등(1997)은 H radical 생성은 관찰되지 않는다고 하였으며 Pinart 등(1996)은 공기 중의 질소가 산화되어 NO, NO₂, O₃, OH^{*} 등이 생성된다고 하였다. 연구자들 간에 견해 차이는 있지만 플라즈마 방전처리는 번개와 같은 자연현상에서 발생하는 질소산화물이 포함될 가능성이 있고(Hopkin와 Huner, 2004) 따라서 처리한 물의 pH가 낮아질 것으로 기대되었다.

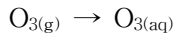
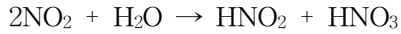
결론적으로, 방전수 생성 시, 대기 중의 질소 및 산소는 다음과 같은 반응에 의하여 수 중의 질산염, 아질산염, 오존 및 라디칼을 생성시킨다.

Gas phase :



Aqueous phase :





생성된 HNO_2 및 HNO_3 는 해리되어 pH를 저하시킨다. 이러한 반응에서 생성된 HNO_2 , HNO_3 , NO_2^- , NO_3^- , NO , $\text{O}_{3(\text{aq})}$ 및 OH^* 등은 살균 효과를 나타내는 물질들이다.

이러한 결과를 토대로 방전수의 특성을 고려하면 방전수 중의 산화물이 최종적으로 질산으로 전환되며 이러한 원인으로 방전처리한 물의 pH가 낮아지는 것으로 생각된다. 즉, 질소가 차단된 밀폐된 공간에서의 방전처리는 전술한 free radicals, 오존 등이 생성되지만 본 연구에서처럼 공기에 노출된 상태에서는 질소산화물이 생성되며 NO_2 의 경우 살균력이 높은 것으로 보고되어 있어(Moorcroft 등, 2001), 방전수의 살균력과 산화력은 이러한 이온의 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다. 이외에도 O_3 , free radicals, H_2O_2 등도 살균과 산화작용이 가능하므로 이들 물질이 모두 관여한다면 단순한 오존수에 비하여 산화, 살균, 탈색, 탈취 등의 효과가 우수할 것으로 판단된다.

5. 방전수 저장기간에 따른 특성 변화

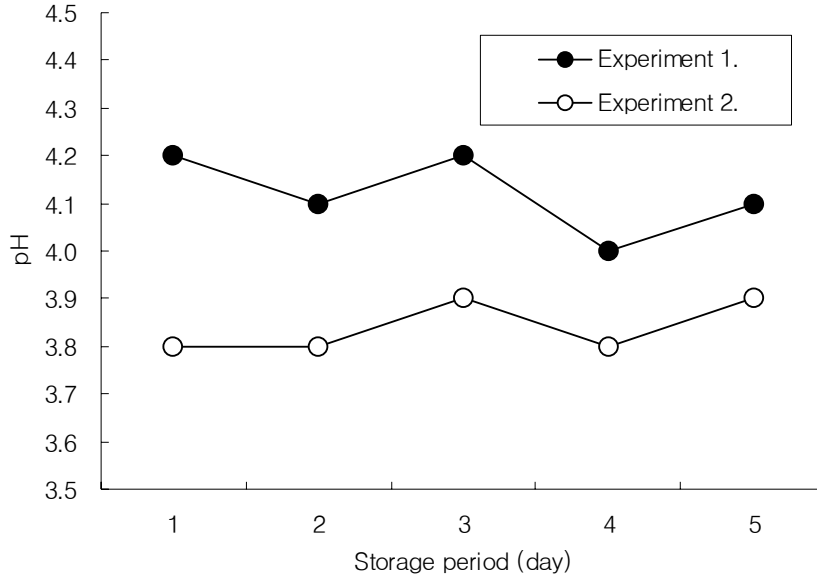
현재 농산물의 살균에 사용되고 있는 오존수는 용존된 오존이 장기간 지속되지는 않는데, 이는 용해된 오존이 산소로 전화되기 때문에 오존처리한 물을 장기간 저장하는 경우에는 오존에 의한 산화력은 기대할 수 없다. 따라서 오존처리한 물은 즉시 사용해야 된다. 따라서, 산화력과 살균효과를 장기간 지속시킬 수 있는 살균수는 그 활용도가 매우 높을 것으로 기대되고 있다. 본 연구에 의해 제작된 장치에 의해 생성된 방전수에 대한 저장기간의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

생산된 방전수를 5 일 간 저장하면서 pH를 측정한 결과, pH 3~4의 범위에서 저장기간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다([그림 3.14]). 따라서, 생산한 방전수의 효과는 상당기간 지속될 것으로 판단된다.

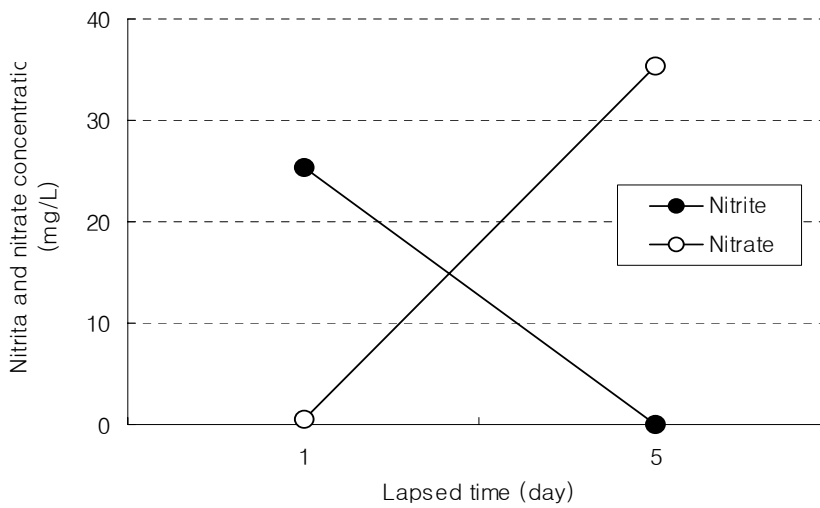
방전 처리 후, 1 일 및 5 일 경과 후의 질산염 분석결과는 다음 [그림 3.15] 및 <표 3.13>과 같다. 방전수에서는 예측한 바와 같이 두 종류의 질소산화물이 검출되었다. 처리 1 일에 조사한 결과 NO_2 수준이 25.4 ppm으로 나타났으며 반면에 NO_3 는 상대적으로 적었다. 그러나 처리 5 일 후에 조사한 결과, NO_2 는 검출되지 않았고 NO_3 만 검출되었다.

플라즈마 방전처리 후, 시간이 경과되어도 방전수의 pH 변화가 적은 것은 질산의 형성

과 관련이 있으며 생산한물의 산화력은 시간경과에 따라 감소하는데 이는 질소산화물 이외에 다른 물질, 예로 free radical, O₃ 등이 감소하기 때문인 것으로 추정된다.



[그림 3.14] 방전수 저장기간에 따른 pH 변화

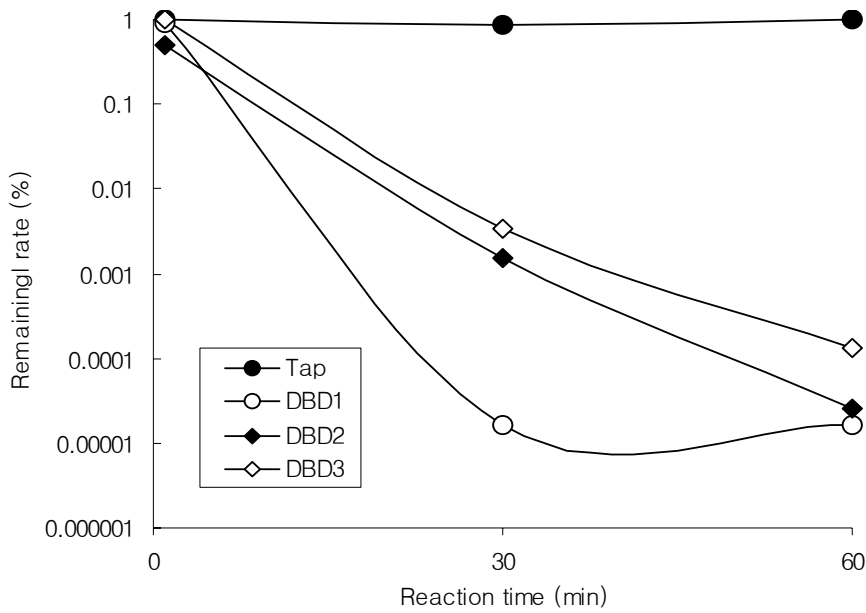


[그림 3.15] 방전수 저장기간에 따른 아질산염과 질산염 농도의 변화

<표 3.13> 플라즈마 방전처리 후, 저장기간에 따른 방전수의 질소산화물 변화

항목	처리후 일수	무처리(ppm)	방전처리(ppm)
NO ₂	0	nd	-
	1	nd	25.4
	5	nd	nd
NO ₃	0	nd	-
	1	nd	0.5
	5	nd	35.4
pH	0	5.9	-
	1	6.1	2.9
	5	5.8	2.8

생성된 오존수를 3일간 저장한 후, 매일 각각의 대장균 살균능을 조사한 결과는 다음 [그림 3.16]과 같다.



[그림 3.16] 저장기간 및 반응시간에 따른 방전수의 살균효과 (Tap:수돗물, DBD1~DBD3:제조 후 1~3 일 경과 후의 방전수)

수돗물을 대조군으로 하여, 각각의 방전수에 대해, 반응 초기, 30 분 경과 후 및 60 분 경과 후에 살균효율을 분석하였다. 수돗물은 살균 효과가 거의 없었으며, 반응시간 30 분 후에 방전수로 처리한 경우, 저장 후 1 일 경과한 방전수의 살균효율이 가장 우수한 것으로, 저장기간 2 일 및 3 일이 경과한 방전수는 큰 차이를 보이지 않았다. 반응시간 60 분 후에는 저장기간에 따른 살균효율에는 큰 차이가 없었다.

제 4 장 플라즈마 방전수 발생장치 개발

제 1 절 서론

오존수를 발생시키는 방법에는 여러 가지가 있으나, 현재 보편적으로 사용되는 것은 전기방전법이다. 전기방전법에는 펄스파 코로나 방전(pulsed corona discharge)과 절연체 방전(dielectric barrier discharge)이 있으며, 이 중, 절연체 방전이 장치설계의 유연성 측면에서 유리한 것으로 알려져 있다.

절연체 방전은 두 개의 전극 사이에 하나 또는 두 개의 절연체를 삽입하여 아크 방전을 일으키는 방법으로, 1857년 독일에서 처음 개발되었다. 이를 오존수 생성방법 중의 하나인 수중방전(water discharge)과 결합시키면 더욱 좋은 오존생성 효과를 기대할 수 있다.

수중방전은 오존의 발생과 용해를 동시에 달성할 수 있으므로, 오존접촉기 등 추가적인 설비를 생략할 수 있고 설비의 용량을 줄일 수 있다. M. Mikula 등(1997)은 산소기포 10 LPM을 첨가하여 약 10 kV/cm 전계로 방전 시, 1 kWh의 전력으로 6 mg/L 농도의 오존수 2 L/min를 생산할 수 있다고 보고한 바 있다. 수중 절연체 방전은 코로나 방전에 비해 높은 주파수가 가능하고, 오존의 용존 효율이 높으므로, 오존수 생성에 보다 유리하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 수중 절연체 방전을 사용하는 방전수 제조장치를 개발하였다. 주요 요소 부품인 플라즈마 방전관과 고전압 전력원을 개발하고, 최적 운전인자를 도출하였으며, KI 농도 30 mg/L 이상의 방전수를 20 L/hr 이상 생산할 수 있는 대용량 방전수 제조장치를 제작하였다.

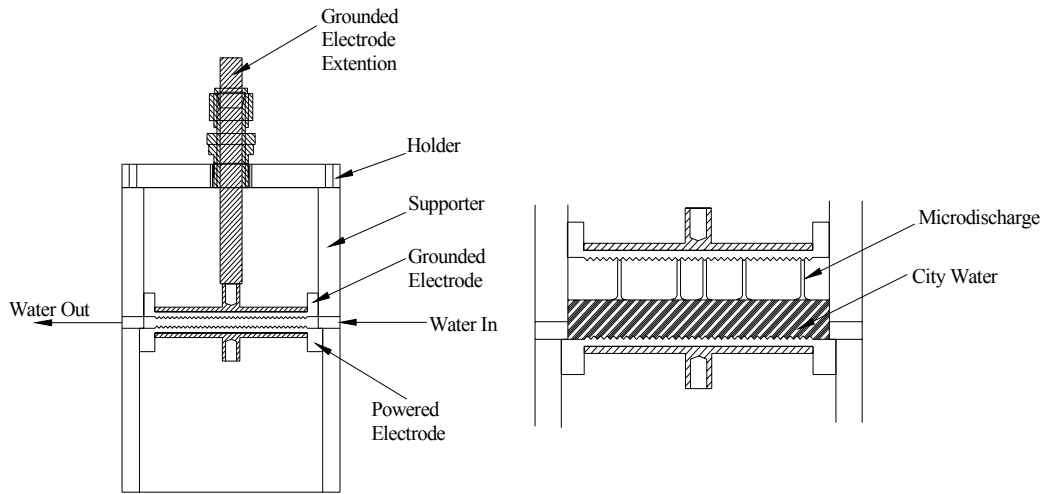
제 2 절 플라즈마 방전수 제조장치 개발

플라즈마 방전수 제조장치는 크게 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 방전부와 20 kV(peak to peak 40 kV)전압을 공급하는 전력원으로 나눌 수 있다. 개발된 방전수 제조장치를 최대 효율로 운전하기 위해 운전인자(전력원의 주파수, 전압, 절연물질의 종류 및 물리적 특성, 방전간격 등)들을 최적화 하는 실험을 동시에 수행하였다.

1. 최적 운전 인자 도출

최초의 방전수 제조장치는 아래의 그림과 같이 원통형 수조에 50 cc 이하의 물을 담아 방전을 일으켜서 방전수를 만들었다.

[그림 4.1]에서 보듯이 고전압 금속전극을 절연체로 감싸고 물을 전극사이에 주입 후 약 5 mm의 공기층을 만들어 방전 공간을 확보한다. 방전은 공기층에서 발생하여 물 표면에 서 방전이 끝난다. 방전 조건의 최적화를 위해 제일 중요한 인자는 공급되는 전압의 크기와 주파수이다.



[그림 4.1] 원통형 반응기의 설계도면

먼저 전압의 크기는 특별히 물리적으로 결정된 것은 아니다. 다만 전극에 고전압이 인가 되면 물이 극성분자이기 때문에 고전압에 의해 전극 표면에 달라붙는 현상이 일어난다. 이는 방전에 불리하게 작용되기 때문에 물이 전극에 달라붙지 않는 최소한의 가격으로 설정하였다. 공기층의 두께가 결정이 되면 공기의 절연파괴를 위한 최소한의 전압 30 kV/cm 이상이 방전에 필요한 전압으로 결정된다. 실험에서는 공기층의 두께를 5 mm 이상으로 유지하였으면 인가전압은 20 kV로 유지하였다.

방전효율이 최대인 경우에 소모 전력은 다음과 같다.

$$W = 4f_0 C_g V_0 \left[V_m - \frac{(C_a + C_g)}{C_g} V_0 \right]$$

여기서,

- C_a : 전극간의 거리 조절에 의한 정전용량.
- V_0 : 절연 파괴 전압.
- C_g : 절연체의 정전 용량.
- V_m : 최대 인가 전압.

운전 주파수의 최적화는 공기층이 갖는 정전 용량 값(C) 과 절연체의 종류 등에 민감하게 반응한다. 실험적으로 결정된 최적 운전주파수 f_0 는 정전용량 변화에 따라 다음과 같은 관계를 가진다.

$$f_0 = a + \beta \cdot \exp\left[-\frac{Cv}{\gamma}\right]$$

여기서,

- a : 초기 방전을 위한 전하 축적에 요구되는 주파수
- β : 유전체 특성 관련 값
- v : DBD 반응기 형태에 의해 결정되는 최소 정전용량의 크기

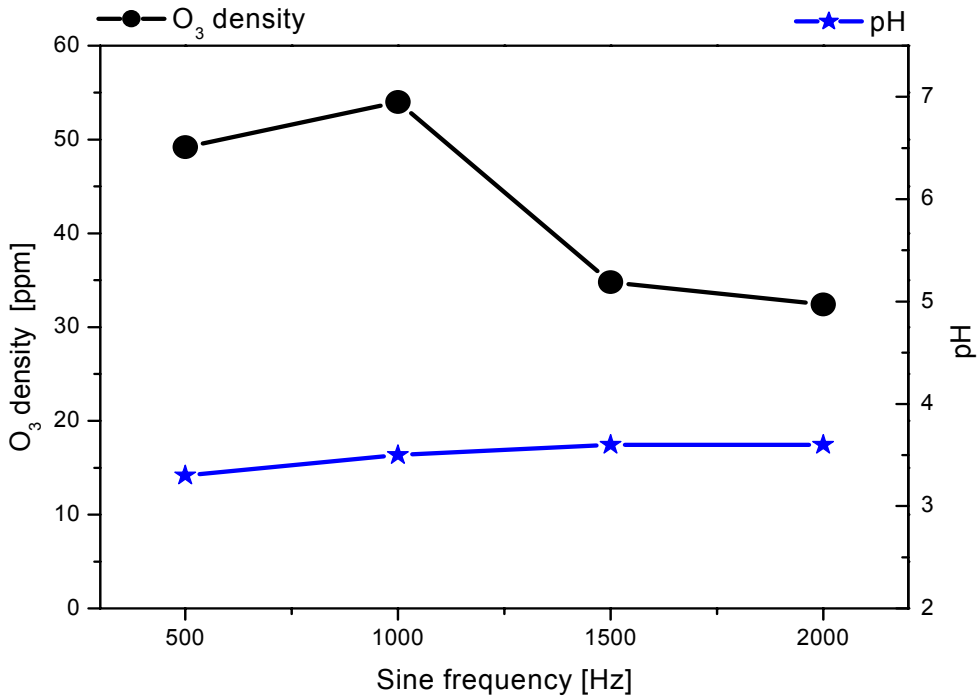
a 는 유전체의 크기, 두께, 전극의 크기, 종류, 동작가스에 의해 변화한다. β 는 유전체 두께에 의해 변화하고 전극의 종류와 동작 가스에는 무관하였다. v 는 유전체 두께 전극의 크기에 따라 변화하였고 결국 정전용량의 변화에 따른 최적운전 주파수의 변화정도이며 정전용량이 클수록 급격히 변화한다. 그 결과 최적운전 주파수의 변화로써 방전 인자들 a , β 및 v 는 한 가지의 변화요인으로 바뀌는 것이 아니라, 서로 상호 작용에 의해 변화하는 인자들이다.

최적의 주파수와 인가전압을 찾기위해 설치된 전력원은 TREK사 제품의 전원이며, 자체적으로 만든 전원을 사용하여 실험을 하고 있으나 그 효율 면에서 아직은 뒤쳐져있는 상태이다. 전원의 주파수도 방전시 오존수의 농도에 큰 변화를 주는데 현재로써는 1 kHz에서 가장 고농도의 오존수가 만들어진다. [그림 4.2]는 주파수 변조에 따른 방전수의 KI 농

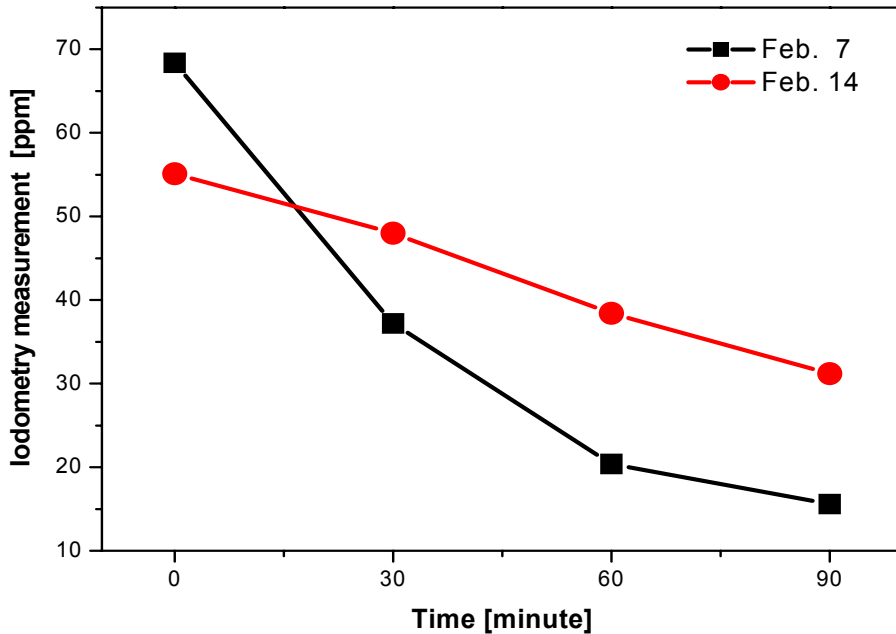
도 값과 pH 값의 변화를 나타낸 그림이다.

최적의 주파수는 인가신호(전압 및 전류)을 고전압 probe(1000:1)를 사용하여 오실로스코프로 측정하여 시간에 따른 방전 특성을 해석하여 방전시간의 손실을 최소화 하는 주파수를 찾는다. 또한 전압의 변화에 따른 방전 특성을 해석하고 생성된 방전수의 KI 농도를 측정하여 최적화된 인가 전압을 찾는다. 실험에서 구한 최적의 운전인자는 주파수의 경우 1 kHz에서 최대의 성능을 보이고 전압은 18 kV 이상 인가하였을 경우 KI 농도가 최대를 보였다.

실험장치에서 만들어진 방전수의 농도 변화는 기존의 오존수의 농도의 반감기가 약 25 분 안에 끝나는 것과는 달리, [그림 4.3]에서 보는 바와 같이 약 90 분 정도의 반감기를 보여주고 있다. 방전 조건은 1300 mL의 3차 증류수에 15 분 간 discharge를 했으며 접지 전극으로는 알루미늄을 사용하였다.



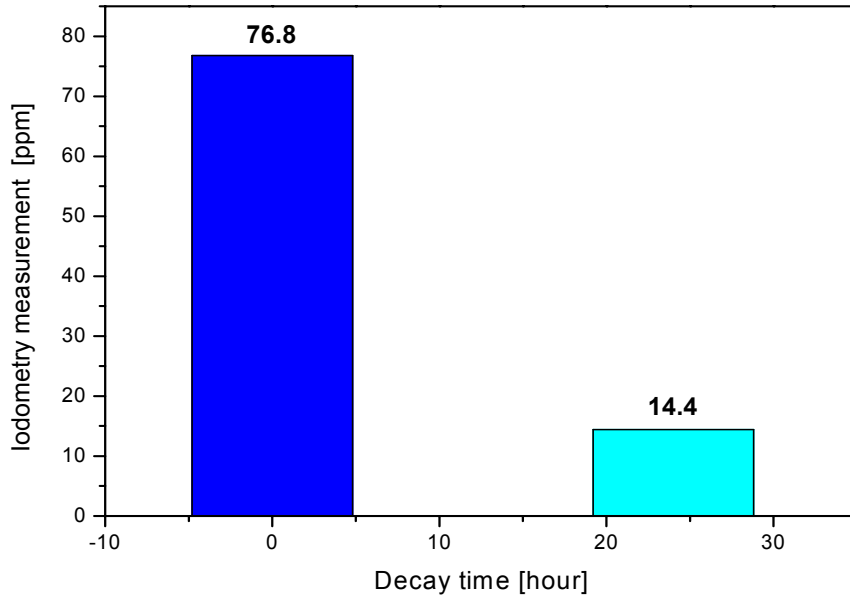
[그림 4.2] 전원의 주파수에 따른 KI 농도와 pH 값의 변화



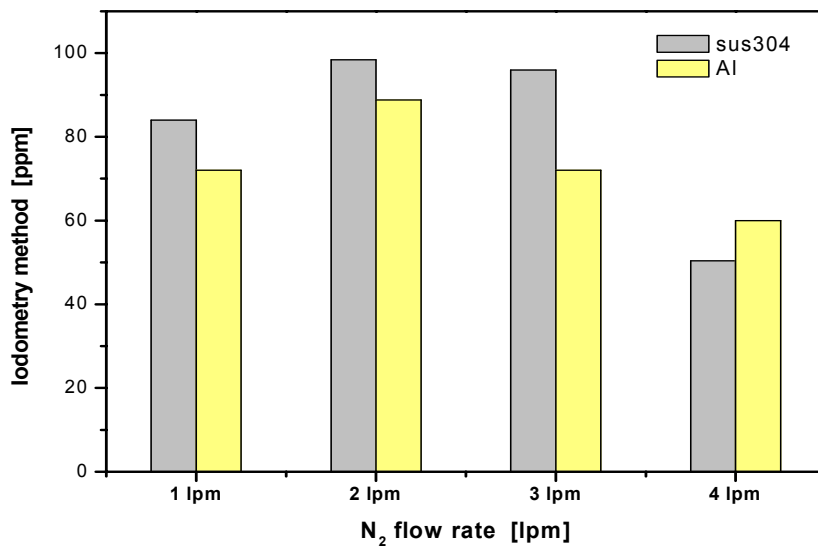
[그림 4.3] 플라즈마 방전수의 시간에 따른 오존 농도 변화

[그림 4.4]는 비슷한 실험 조건인 반면 물을 정수기에서 나오는 물을 사용한 점이 차이가 있지만 반감기가 약 10 시간 정도를 보여주고 있다. 이와 같은 긴 반감기는 수처리 system을 설계하는데 기존의 오존수를 사용하는 것 보다 많은 이점이 있을 것으로 생각된다. 오존은 물속에서 물의 알카리기(OH⁻)에 의해서 분해 되는데 이계면 플라즈마 오존수 발생기는 플라즈마와 물과의 반응에 의하여 pH 3 이하로 낮아진 용해수의 OH⁻가 매우 적어 오존을 분해시키는 확률이 낮아졌기 때문으로 생각된다.

[그림 4.5]는 산소와 질소가스의 혼합가스에서 혼합 비율에 의한 농도 변화를 보여준다. 질소가스만을 공급했을 때 오존을 만드는 산소의 부족으로 산소와의 혼합가스에 비해서 약 50 % 정도의 오존수 농도를 보인다. 이계면 방전수 발생장치의 내부는 완전진공이 이뤄지지 않으므로 99.99 %의 질소만을 사용해도 외부로 공기가 유입되어 약간의 산소라도 공급된다. 가장 좋은 혼합비율은 10 % 미만의 산소와 90 % 이상의 질소를 함유하는 혼합가스에서 가장 높은 농도를 보이나, 공기를 사용하여도 방전수의 오존 농도에는 큰 차이가 없음을 발견하였다.

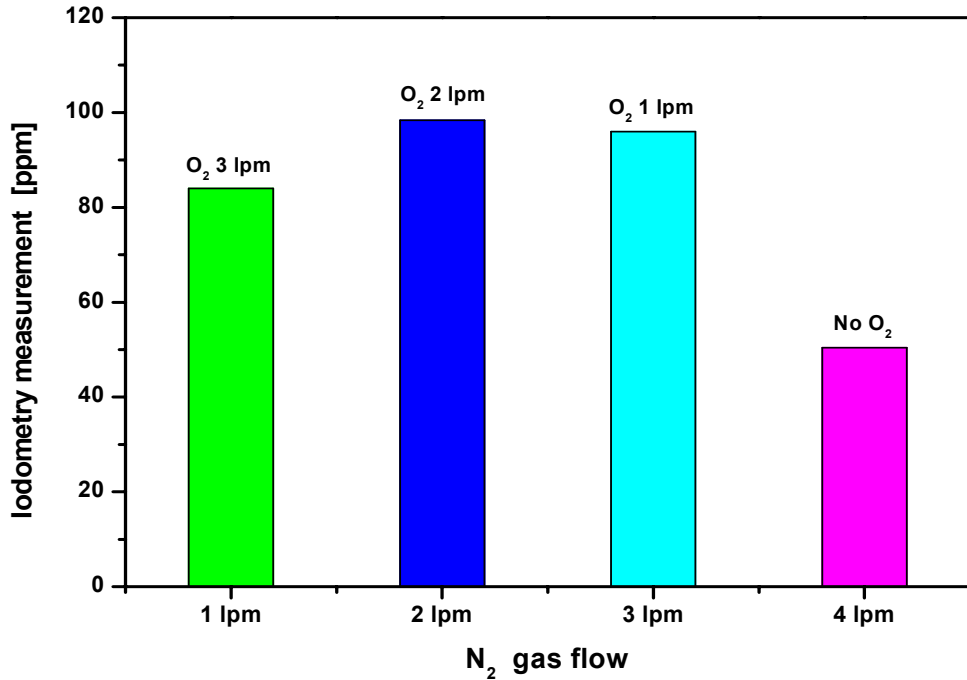


[그림 4.4] 정수물을 이용한 시간에 따른 농도 변화



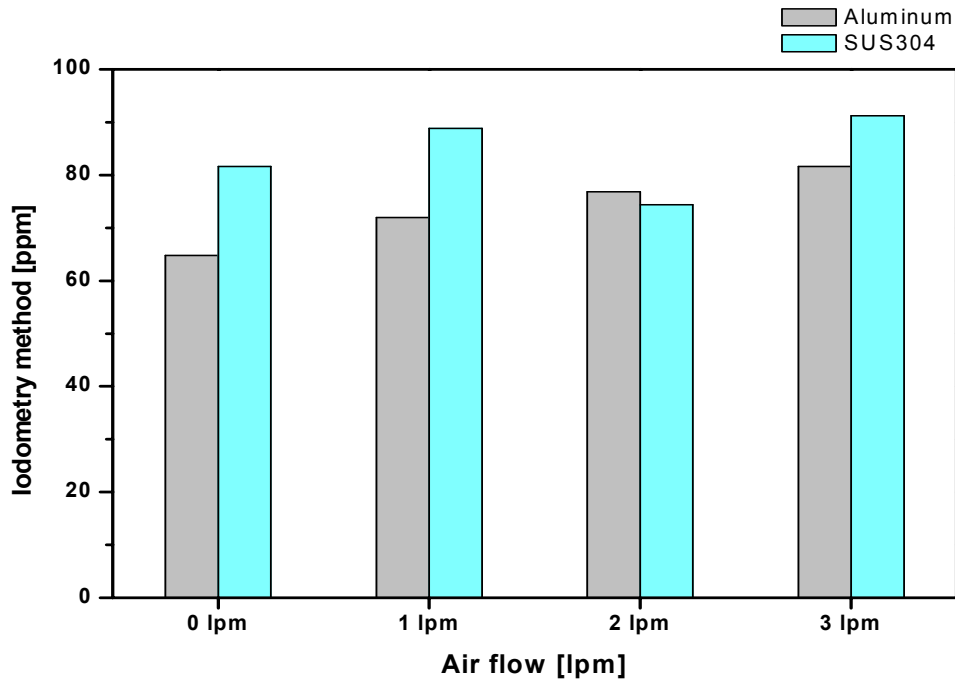
[그림 4.5] 질소와 산소의 혼합가스에 의한 농도 변화

[그림 4.6]은 전극재료에 따른 방전수의 오존 농도 변화를 측정된 결과이다. 전극 재료의 변화에 의한 농도 차이는 크지 않음을 알 수 있고 질소의 양이 많음은 상대적으로 산소의 부족으로 말미암아 오존의 발생량이 줄어들어 농도가 감소함을 알 수 있다.



[그림 4.6] 전극 재료가 SUS304와 알루미늄일 때, 질소 가스의 flow 량에 따른 농도 변화

다음 [그림 4.7]은 질소 대신 공기의 유량을 변화시키며 방전수의 오존 농도를 측정된 결과이다. 공기의 경우에는 flow가 크더라도 농도에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 0 LPM은 인위적으로 공기를 주입하지 않은 상황이다. 이상과 같은 결과에서 볼 때, 본 과제에서 개발된 장치에서 발생하는 방전수의 오존농도는 전적으로 플라즈마의 상태에 의해서 결정됨을 알 수 있으며, 기존의 오존수 발생 system이 플라즈마에 의한 오존 생성 조건과 물에 용해시키는 두 가지 조건을 만족시켜야 되지만 현재까지의 실험에 의해 밝혀진 이계면 플라즈마 방전에 의한 오존수 발생 system은 플라즈마의 상태만을 조절함으로써 시스템의 단순화와 운전 조건의 간소화를 이루어냈다.



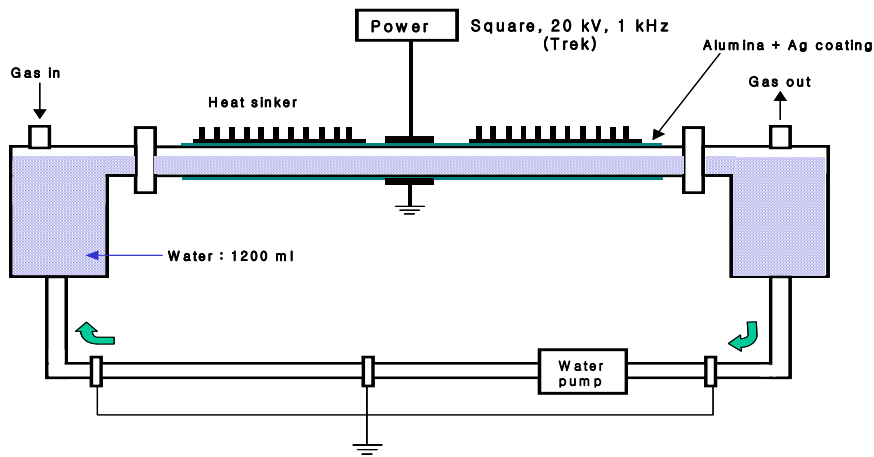
[그림 4.7] 전극 재료가 SUS304와 알루미늄일 때, 공기의 flow 량에 따른 농도 변화

2. 플라즈마 방전관 개발

1차년도에 개발된 플라즈마 방전부는 이계면(물과 공기층)을 형성하고 물은 계속적으로 순환하는 방식으로 개발되었다. [그림 4.8]에서 보듯이 물은 일정한 두께를 갖고 laminar flow를 형성하며 흐르고 그 위에 기체층을 만들기 위하여 공기, 산소 등의 가스를 흘려보내게 된다. 상, 하에 설치된 전극은 alumina에 금속전극을 코팅한 것으로 이 전극들에 20 kV, 1 kHz의 전원으로 400 W의 전력을 공급한다. 이 때 기체층은 플라즈마 방전을 하면서 발생하는 오존뿐만 아니라 여러 종류의 음이온과 양이온, 즉 O^- , O_2^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , O^+ , N^+ , N_3^{++} 등을 생성하고, 그 오존과 이온들은 접촉조를 거치지 않고 직접 물에 용해되는 장치이다. 이 때 용해되는 오존 및 라디칼(radical)의 성격은 기존의 물에 녹이는 오존과는 매우 다르고, 오존 이외의 이온도 용해될 수 있으므로 생성되는 오존수, 즉 좀 더 포괄적으로는 방전수는 기존의 오존수와는 다른 성질을 보이게 된다.

[그림 4.8]은 유속을 갖는 이계면 플라즈마 방전수 제조장치의 개요도 및 조립된 모습을

도시하였다. 1차년도에 개발된 방전수 제조장치는 1 회 처리용량이 1 L 이하이고 1 회 방전 시간은 30 분이다. 부착된 2 개의 수조는 약 0.5 L의 용량으로 설계되어 있고, 약 0.3 LPM의 유량으로 순환된다. 아래, 위에 설치된 전극은 alumina에 금속전극을 코팅한 것으로 이 전극들에 20 kV, 1 kHz의 전원으로 400 W의 전력을 공급한다. 이 장치의 전극에는 20 kV의 고전압이 사용되므로 전극의 설계에 많은 시간과 노력이 소요되었다.



(a) 유속을 갖는 이계면 방전수 제조장치의 개요도



(b) 유속을 갖는 이계면 방전수 제조장치의 조립된 모습

[그림 4.8] 플라즈마 방전부

금속전극을 감싸고 있는 절연체의 종류에 따라서도 플라즈마의 성격이 많은 차이가 있는데 현재까지 실험한 절연체는 fiber glass(절연율 5 정도), alumina(절연율 10 정도), TD-82(절연율 82) 등이 실험되었다. 가장 안정적인 방전을 보이는 것은 fiber glass 였으나 열에 너무 약해 장시간 사용하는 것이 곤란하였고, TD-82는 불순물이 포함되어 있어 그 불순물에서 방전이 모이게 되어 그 부분의 thermal stress를 견디지 못하고 깨어지므로, 현재는 alumina를 주로 사용하고 있다. 또한, 절연체 면의 형상을 평면으로 한 것과 면을 가공하여 요철을 갖는 형상을 비교하였으나 코로나 방전과는 다르게 DBD 방전에서는 오존수의 농도에 큰 차이가 없었다.

이제면 순환식 방전수 제조장치에서 사용된 방전관은 공랭식과 수냉식, 두 가지 형태를 제작하여 시험하였다. 사용된 공랭식 방전관은 그림에 설치된 모습과 동일하다. 제작된 두 반응기 모두 고전압전극으로는 알루미늄 절연체 위에 Ag, Pd로 코팅된 금속전극을 사용하였고 접지 전극은 알루미늄 혹은 SUS304를 사용하였다. 제작 시험된 두 반응기에서 개선하여야 할 점은 다음과 같다.

- ① 방전관 전체를 아크릴과 알루미늄을 사용하여 일체형으로 만들어서 방전시 알루미늄 절연체에서 절연과피가 일어나는 경우 전체 방전관을 교체하여야 하므로 경제적 시간적 손실이 크다.
- ② 공랭식의 경우 알루미늄 절연체에서 발생하는 손실열을 충분히 식혀주지 못한 관계로 알루미늄의 열팽창에 의한 파괴가 일어난다.
- ③ 수냉식 구조의 경우 고전압 전극에서 발생하는 열을 수냉 함으로써 효과적인 냉각효과를 갖는 반면 기계적 충격이 가해지면 연결 부위에서 냉각수 유실이 발생한다.
- ④ 또한 고전압 전극에 사용되는 냉각수는 전기적으로 고전압을 갖기 때문에 배관 및 펌프등의 사용한도를 크게 제약하며, 별도의 안전 장치를 필요로 한다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위해 2차 년도에는 고전압 전극을 조립식으로 바꾸고 공랭식 냉각장치를 개선하여 사용하였다. 개발된 조립식전극은 금속전극이 코팅된 알루미늄의 탈착이 가능하고 고용량 냉각 팬을 전극위에 설치하여 사용한다. 개발된 조립식 전극의 장단점은 다음과 같으며, 개발된 조립식 반응기의 조립된 사진을 [그림 4.9]에 도시 하였다.

① 장점

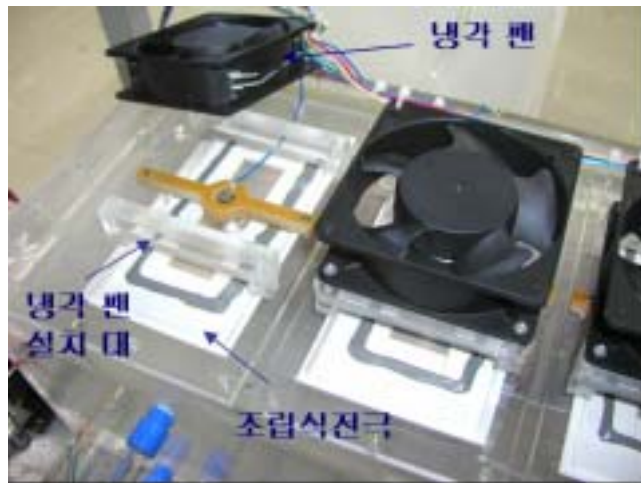
- 알루미늄의 절연 파괴 시 전극만 쉽게 교체가능하기 때문에 경제적 시간적 손실을 최소화 할 수 있다.
- 여러 개의 전극을 동시에 설치하여 대용량 제조 장치를 만드는데 유리하다.

② 단점

- 수냉식보다 낮은 냉각효과
- 일체형 반응기 보다 제작 시 정밀도를 요구한다.



(a) 알루미늄 전극 1개를 이용하여 제작된 플라즈마 반응기



(b) 여러개의 알루미늄 반응기를 이용하여 제작된 대용량 플라즈마 반응기

[그림 4.9] 플라즈마 반응기

조립식 전극의 개선사항 중 중요한 특징은 알루미늄 표면에서 생기는 표면 방전을 최소화하여 전기전력의 효율을 극대화 하였다는 점이다. 일반적으로 고전압 전극 주변에서는 전극과 밀착된 절연체의 표면을 따라 방전이 발생한다. 이와 같은 표면 방전은 단순한 전력 손실로 작용하기 때문에 표면 방전을 최소화하는 만큼 전력 손실을 줄일 수 있다. 사용된 고전압 전극에서 금속전극과 알루미늄의 경계에 고온용 에폭시로 처리하여 표면 방전을 최소화 하였다.

도시된 반응기는 전극 1 개를 이용하여 조립된 모습으로 알루미늄 전극부분은 분리 가능하고 전극 위쪽에 냉각팬을 설치하여 전극을 냉각한다. 전극 밑 부분은 물이 흐르고 플라즈마가 발생하는 부분이다. 반응기 밑부분은 물의 순화를 위해 저수조가 설치되어있다. 저수조 우측에 설치된 장치는 실험시 물의 수평을 맞출 수 있도록 높이 조절장치를 설치하였다. 이와 같이 설계된 반응기는 여러개의 전극을 이용하여 대용량 장치를 만들 수 있으며 실제 제작된 대용량 반응기의 사진을 함께 도시하였다. 기본적인 구조는 전극 1 개를 사용하는 반응기와 동일하며 반응기 및 저수조의 물리적인 크기가 증가하였다.

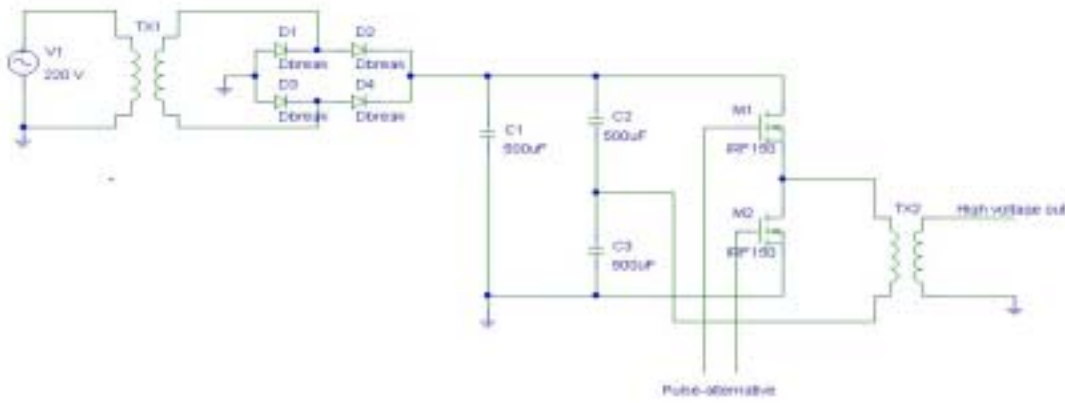
3. 고전압 전력원 개발

다음 [그림 4.10]은 본 과제에서 개발한 고전압 전력원의 회로도이다.

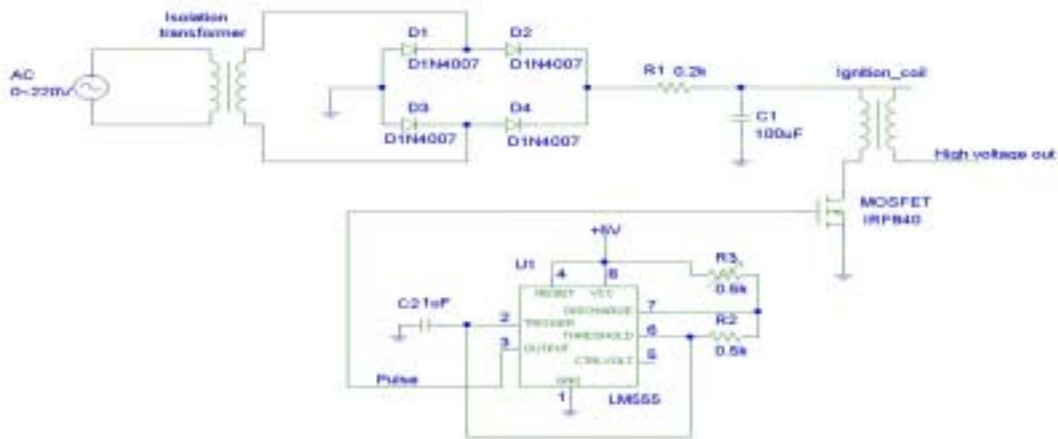
1차 년도에서 개발된 고전압 전력원은 실험실에서 자체 제작을 원칙으로 다양한 고전압 회로 및 부품 소자의 시험을 수행하였다. 실험실에서 개발한 고전압 전원장치는 자동차용 이그니션 코일(ignition coil)을 고전압 트랜스로 이용한다. [그림 4.10]의 (b)에서 보면 먼저 브릿지 회로를 이용한 정류회로를 통하여 AC가 DC로 바뀌게 된다. 바뀐 DC 전류는 트랜지스터를 통하여 1 kHz의 주기로 스위칭 되고 이 전류가 이그니션 1차 코일에 흐르게 되면 이그니션 코일의 2차 측에서는 고전압의 유도 기전력이 발생된다. 이그니션 코일은 본래 수 천 rpm 정도, 즉 수 십 Hz 정도에서 24 V의 전압을 수 kV 로 승압하는 특성을 가지고 있기 때문에 1 kHz에서는 승압 효율이 나빠지게 된다. 이 점을 보완하기 위하여 4-10 A의 전류를 제어할 수 있는 FET를 스위칭 소자로 사용하여 이그니션 코일의 1차 전류와 전압을 동시에 높임으로써 1 kHz의 주파수에서도 이그니션 코일의 2차 출력 peak 전압이 최고 30 kV 정도가 나오는 전원장치를 만들 수 있었다.

출력파형은 파형 오름 시간이 50 us 정도가 되고 정현파 모양에 가깝다. 제작된 전원장치의 장점으로서는 회로가 간단하기 때문에 제작비가 상당히 저렴하며 고전압 트랜스 대신 이그니션 코일을 사용하여 수백 W의 출력을 얻을 수 있는 전원장치를 보다 작게 만들 수

있다는 것이다. 단점으로는 이그니션 코일 때문에 수 kHz 이하의 주파수에서만 사용할 수 있으며 사용되는 부하에 따라 출력특성이 변한다는 것이다. 실제로 이 전원장치를 방전수 발생장치의 정전용량이 5 pF 정도가 되는 부하(load)에 연결한 결과 플라즈마가 무리 없이 발생되었으나 30 pF 정도의 반응기에서는 플라즈마가 균일하게 발생되지 않았다. 하지만 전극 간격이 2~3 mm이며 물이 없는 구조의 일반적인 DBD 반응기에서는 플라즈마가 안정되게 발생되었다.



(a) SCR switch를 사용한 고전압 pulser



(b) MOSFET switch를 사용한 고전압 pulser

[그림 4.10] 이계면 오존수 발생장치에 적용 된 전력원의 회로도

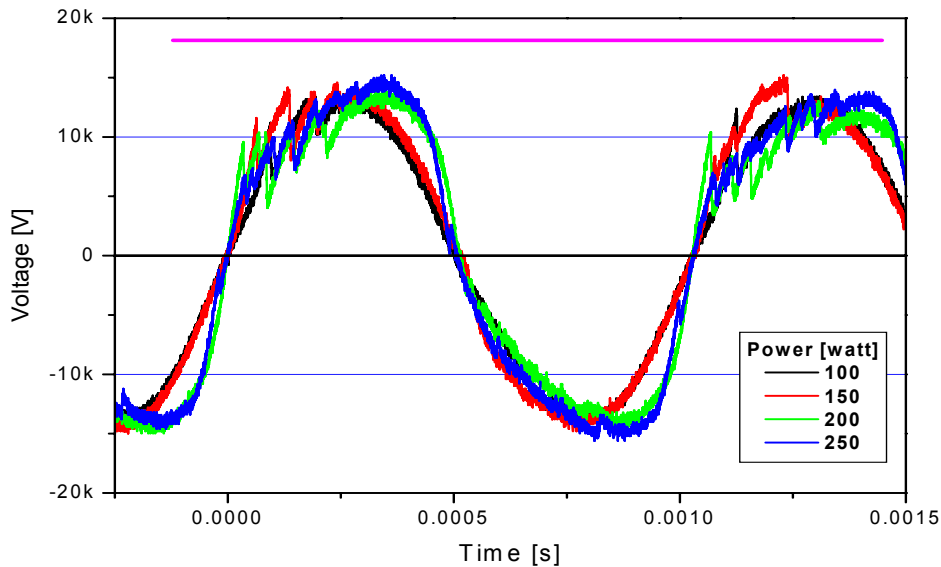
실험실에서 자체 제작한 고전압 전력원의 문제점 및 개선사항은 아래와 같았다.

- ① 사용된 이그니션 코일은 자동차에서 사용되는 고전압 변압기로서 최대출력이 1 kW 이상을 만들 수 없고 최대전압 역시 18 kV 이하였다. 필요한 전압과 전력을 위해서는 고력 고전압 변압기를 필요로 한다.
- ② 사용된 인버터 회로는 half bridge 와 full bridge를 사용하여 비교하였다. 고출력의 경우 half bridge회로에서 사용되는 각 소자의 정격이 full bridge 회로를 사용하는 경우보다 높았고, 파형을 제어하는 측면에서도 full bridge 회로가 유리하였다.
- ③ 일반적으로 고전압 전력원의 신호제어는 파워 조절방식, 전압조절방식, 전류조절방식으로 나뉘어 진다. 실험실에서 개발된 회로는 전압조절방식을 채택 하였으나 제어회로의 정밀도가 떨어지고, 필요에 따라 제어방식을 바꿀 수 없었다.
- ④ 일반적인 고전압 변압기의 형태는 고전압 변압기에서 발생하는 방전을 억제하기 위해 변압기에 절연유를 사용하는 방식과 변압기의 권선을 절연하는 방식으로 나뉘어진다. 실험에 필요한 고전압 변압기 방식은 단기적으로 절연유를 사용하는 방식을 채택하고 장기적으로는 절연유를 사용하지 않는 방식을 이용하는 것이 이상적이나, 현재 국내에서 절연유를 사용하지 않고 20 kV, 1 kHz 용 변압기를 생산하는 업체는 전무하다.

1차 년도에 도출된 문제점 및 개선사항을 바탕으로 외부협력업체와 함께 전력원을 개발하였다. 본 과제에서 개발하여 전력원 제작업체에 제작 의뢰한 MF 전원장치는 20 kV, 1 kHz의 정현파를 2000 W까지 출력이 가능하다. 전형적인 인버터 공진방식을 채택했으며 절연유에 담겨진 고전압 트랜스를 사용한다. 고전압 트랜스의 1차측의 입력 전압을 조절하여 트랜스의 2차 코일에 고전압을 유도하는 전압 제어방식이며 회로의 신호제어는 디지털 방식이다. 이 전원 장치를 사용하였을 때 나타난 문제점은 전력이 제어가 안 된다는 것이다. Trek의 전원장치는 최대 출력 전력이 400 W로 제한되기 때문에 반응기에 400 W 이상의 전력이 인가될 수 없지만 MF 전원장치는 출력 전압만 제어하고 전력은 제어하지 않기 때문에 반응기에 400 W 이상의 전력이 인가될 수 있는 개연성이 언제나 존재한다. 현재 사용하고 있는 반응기가 견딜 수 있는 전력은 20 kV, 1 kHz 구형파 일 때 최대 500~600 W 정도로 예상되어지고 있는데 실제 MF 전원장치의 정현파 1 kHz, 20 kV를 반응기에 인가하게 되면 수분 이내에 반응기가 손상되는 결과를 보였다. 이 원인으로서는 반응기에

플라즈마가 형성되면서 전류량이 증가함에 따라 전원장치에서 공급되는 전력량이 반응기가 견딜 수 있는 전력량보다 많이 공급하기 때문으로 예상된다. 이 문제를 해결하기 위하여 MF 전원장치의 제어방식을 전압제어에서 전력제어로 바꾸었다. 즉, 출력전압은 언제나 18 kV로 일정하게 유지하면서 전력에 비례하여 인가되는 전류량을 제어하게 되는 방식이다. 제어방식을 전압제어에서 전력제어로 바꾸면서 보다 안정적인 플라즈마가 발생하였고 반응기에 손상도 주지 않는 것으로 나타났다.

다음 [그림 4.11]은 이계면 플라즈마 방전장치에서 관찰된 전압파형으로 다른 전력에서도 플라즈마 방전중에 걸리는 전압의 파형과 크기는 큰 차이가 없음을 보여준다. 여기서 다른 전력은 다른 전류를 의미하며 전류의 크기에 어느 정도는 오존수의 농도가 비례하지만, 이계면 플라즈마 방전장치에서 보이는 각각 다른 전력에서의 전압파형 critical 전류 크기 이후에는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.



[그림 4.11] 플라즈마 방전장치에서 관찰된 전압파형

1차 년도에 개발된 고전압 전력원의 문제점 및 개선사항은 다음과 같다.

- ① 제어회로를 보강하여 고전압 신호를 깨끗한 정현파형으로 만들고, 전압을 18 kV 이

상 일정하게 유지 할 수 있어야한다.

- ② 대용량 장비에 대비하여 고출력 전력원(3 kW 이상)을 개발할 필요가 있다.
- ③ 반응기의 고장 혹은 유사시 안전을 위해 전기회로에 안전회로를 첨가한다.
- ④ 고출력 전력원용 변압기를 개발한다. 1차 년도에서 사용된 절연유 방식은 경제적 비용이 많이 들고 절연유의 손실이 있을 수 있기 때문에 절연유를 사용하지 않는 방식으로 개발이 필요하다.

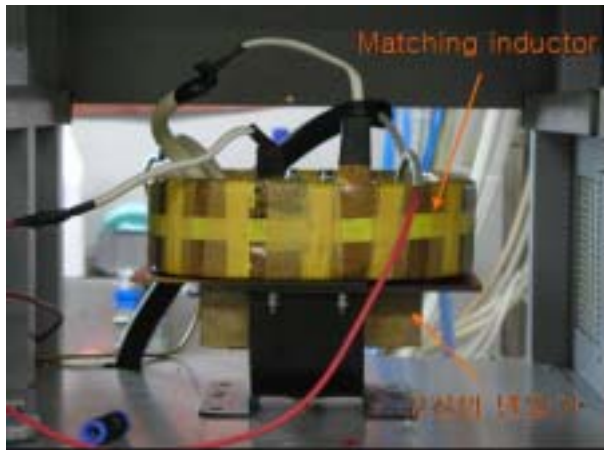
2차 년도에는 1차 년도에 개발된 고전압 전력원의 문제점 및 개선사항을 바탕으로 고전력(3 kW 이상)을 발생하는 전력원을 개발하였다. 제작 설치된 고전압 전력원의 사진을 [그림 4.12]에 도시하였으며, 개발된 전력원의 특징은 다음과 같다.

- ① 일반용 전원 220 V 단상을 사용하여도 전압의 떨림 현상이 없고 일정한 전압을 유지할 수 있다.
- ② 안전장치를 강화하여 알루미늄 절연체의 파괴현상 기타 전극의 단락 및 쇼트(short) 현상이 발생하는 경우 자동적으로 전원이 차단된다.
- ③ 고전압 변압기는 절연유를 사용하지 않는 관계로 경제성을 확보하였고, 절연유 손실과 같은 문제를 근본적으로 방지하였다.
- ④ 주파수 동조 인덕터(matching inductor)를 사용하여 전력의 효율을 극대화하고 깨끗한 정현파를 얻을 수 있다.
- ⑤ 고전압 변압기를 고주파 인버터와 분리하여 설치할 수 있도록 하였다. 기존의 방식처럼 고전압 변압기를 인버터와 일체형을 제작 시 사용자의 부주의로 전력원 내부를 조작하다 고전압에 노출 될 수도 있는 가능성이 있으나 개발된 전력원은 변압기를 분리하여 독립된 폐쇄공간에 설치함으로써 사용자에게 고전압원이 노출되는 가능성을 최소화 하였다.
- ⑥ 고전력용으로 설계하여 여러 개의 반응기를 동시에 연결하여 사용할 수 있기 때문에 대용량 장비 제작시 유리하다.
- ⑦ 출력 조절 방법은 전압 조절 방법과 전력조절 방법이 각각 가능하도록 설계되어 있으며 반응기와 전원장치간의 LC 공진을 통한 전력전달 방법을 이용하였다. 따라서 반응기의 정전용량이 크게 바뀌거나 출력 주파수가 변화되어 서는 반응기로의 전력전달이 불가능해진다.

- ⑧ 초기 전력 출력시 soft-start 방식을 채택하였다. soft-start 방식은 인가전압이 서서히 시간을 갖고 설정 전압까지 증가하도록 회로를 구성하는 방식이다. 이는 고전압이 짧은 시간에 반응기에 인가되는 경우 전기적인 충격에 의한 반응기 손상을 최소화하기 위함이다. 실제로 반응기의 손상의 대부분은 초기 전압 인가 시에 대부분 발생하기 때문에 방전개시 동안의 전력조절이 매우 중요하다.
- ⑨ PLC(Programmable Logic Controller)를 인버터 회로내부에 구성하여 전력원을 자동 제어 할 수 있도록 설계하였다.



(a) 2차년도에 개선된 고전압 전력원의 인버터 부



(b) 2차년도에 개선된 고전압 전력원의 인버터 부

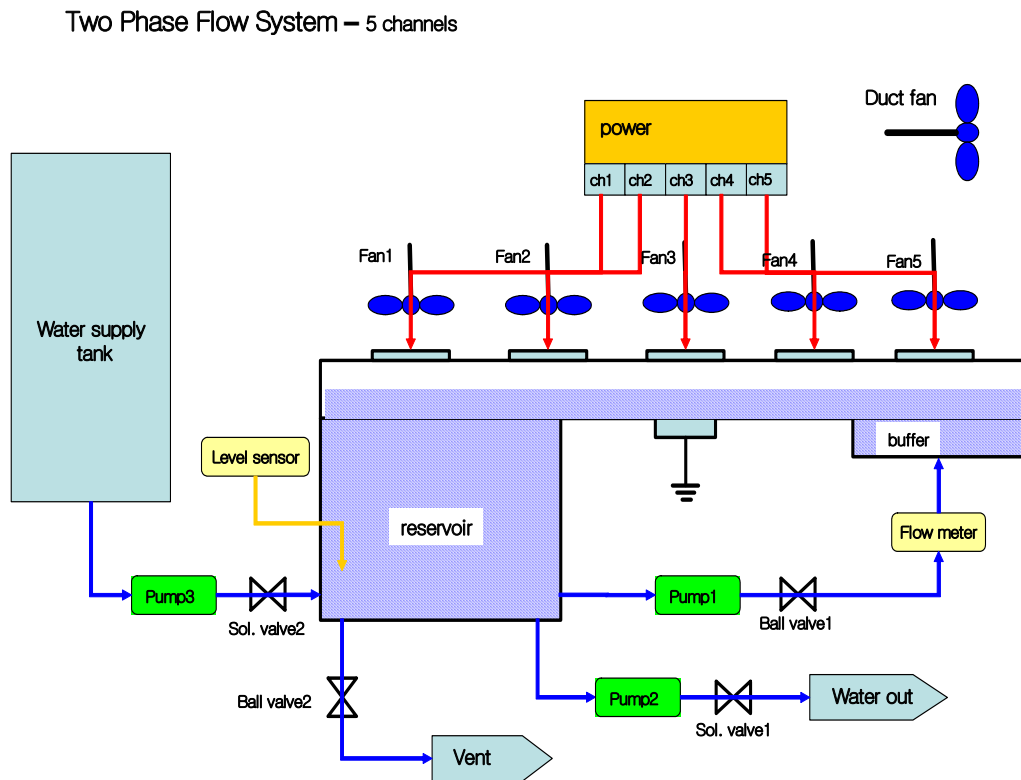
[그림 4.12] 고전압 전력원

제 3 절 Pilot plant 제작 및 성능 평가

Pilot plant는 자동화되어, 사용자가 실행/정지 단추를 누름으로써 전과정이 최적화로 설정되어 있는 과정을 따라 수행되도록 제작되었다. 제작된 pilot plant는 내구성 및 장시간 작동에서 오류 없이 작동되는지의 여부와 생성된 방전수의 특성(pH, KI 농도 등)이 일정하게 유지되는지의 여부를 시험하였다. 또한 실제 설치현장에서 시험할 수 있도록 이동식으로 설계하였다.

1. Pilot plant의 설계 및 제작

Pilot plant는 5 개의 반응기를 이용하여 대용량에 적합하도록 제작되었으며, 전 과정이 PLC로 제어된다. 제작된 대용량 pilot plant의 개요도를 아래 [그림 4.13]에 도시하였다.

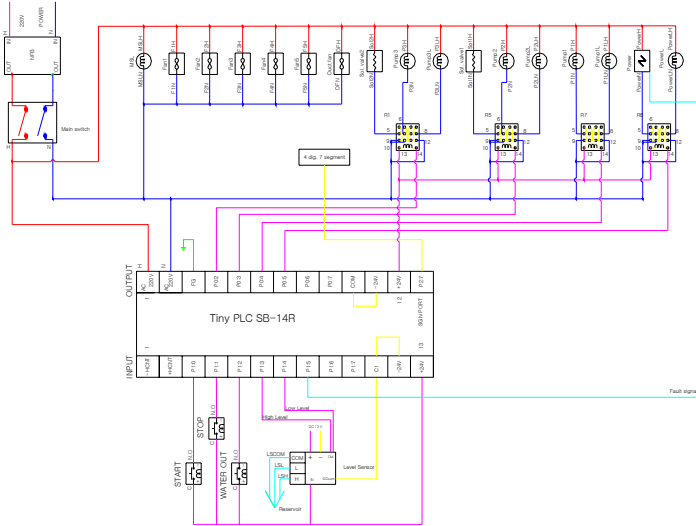


[그림 4.13] 대용량 pilot plant 장치 개요도

본 장치의 활용에 있어서 사용자의 편의를 위하여 장치는 자동제어 되도록 자동제어 회로를 구성하였다. 이에 사용된 모듈은 PLC이다. Compfile technology사의 SB-14R 모델을 사용하였으며 입력 8점, 릴레이 출력 6점이다. 아래 [그림 4.14]와 [그림 4.15]에 PLC를 이용한 자동제어 회로도 및 실제 조립 모습이 도시되어 있다.



[그림 4.14] Control module - PLC



[그림 4.15] 자동 제어 시스템의 wire distribution

자동제어 과정은 사용자 편의를 중심으로 설계되어 있는 반면 사용자가 편의에 따라 운전 변수를 바꾸기는 어렵도록 되어있다. 이와 같은 방식을 채택한 이유는 사용자가 임의로 운전변수를 조작하는 경우 생길 수 있는 안전사고를 최소화 하고 고전압환경에 사용자가 노출되는 경우를 최소화할 수 있기 때문이다. 그러므로 사용자의 요청에 의해 수 처리 용량, 방전시간이 결정되게 되며 사용자는 단지 장치의 운전시작 버튼과 종료 버튼을 조작하면 되도록 회로와 프로그램이 구성되었다.

<표 4.1> 설계 제작된 플라즈마 방전수 제조장치의 제원

구 분	항 목	사 양
고전압 전극	알루미나 순도	99.5% 이상
	알루미나 크기	200 × 107 mm
	전극 물질	AqPd 코팅
	전극 크기	120 × 48 mm
접지전극	접지전극	SUS304
	접지전극 크기	695 × 120 mm
반응기	재질	아크릴
	크기	875 × 250 × 30 mm
수조	재질	아크릴
	용량	10 ℓ
	크기	300 × 250 × 200 mm
고전압 전력원	입력전압	220V, 단상, 60 Hz
	최대 입력전력	5 kW
	출력 주파수	1 kHz 고정
	출력전압	15kVrms (20 kVp-p)
	출력파형	정현파 (Sine Wave)
	인버터방식	Full Bridge 방식, 공진회로
	제어방식	전압제어 방식
	안전회로	쇼트검출회로
	PLC제어	전원 on/off
	주피수동조 인덕터	내장
	고전압 변압기	철심 core, 몰딩형
자동제어 회로	PLC	Tiny PLC SB-14
	PLC접점	입력 6점, 출력 8점
	Relay 입력전압	24V DC

<표 4.1> 설계 제작된 플라즈마 방전수 제조장치의 제원 (계속)

구 분	항 목	사 양
순환펌프	순환펌프모델	내산성 마그네트 펌프
	펌프순환용량	7 LPM
	펌프 온양정	4.5m
	Solenoid 밸브	전기식 normal Closed형
	Ball 밸브	수동 PVC 밸브
냉각 팬	소비전력	24W
	입력전압	220V AC
	형식	사각, 개방형
유량계	최대조절범위	7 LPM
	최소조절범위	0.5 LPM
	조절방식	수동
운전변수	처리용량	20 Liter/hour
	KI농도	30mg/l 이상
	운전시간	30분
	1회처리용량	10 Liter
	PH값	3.0 이하
	순환유량	1 LPM
외장 case	크기	120 x 60x 150 cm

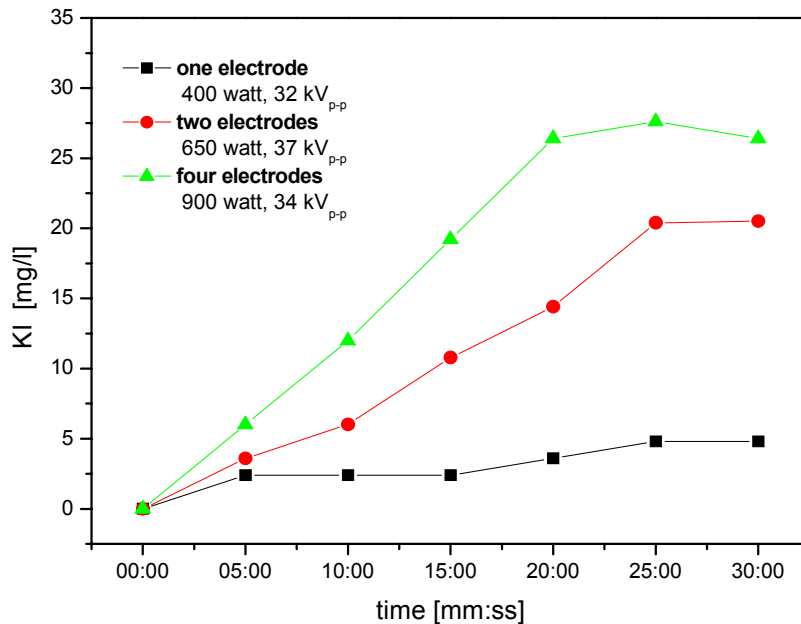
2. 기계적 성능 및 평가

본 연구는 전극이 1 개인 소형 반응기를 기본으로 하였다. 소형 반응기는 수조 용량이 1~2 L이며 15 분 운전에 KI 적정 농도가 40 mg/L 이상 유지된다. 이러한 결과를 바탕으로 장치의 수처리 능력을 증가시키기 위해서 방전전극의 수를 늘렸다. 방전전극의 수를 1 개, 2 개, 4 개로 조절하였고 각각 400, 650, 900 W의 전력을 인가하였다. 시험 결과, [그림 4.16]에서 알 수 있는 바와 같이, 전극의 수가 증가하면서 수처리 능력도 증가하는 것을 알 수 있다.

방전전극 1 개에 인가되는 정격 전력은 500 W이다. 때문에, [그림 4.16]의 그래프 결과에서 전극이 4 개인 경우 권장되는 전력량은 2 kW가 되어야 한다. 만약 2 kW의 전력이 인가되었다면 20 분 방전 후 KI 적정농도 40 mg/L 정도의 결과를 보일 것으로 예상된다. 방전전극의 수가 증가하면서 KI 적정농도가 증가하며 수처리 용량도 같이 증가한다. 10 개의 방전전극이 모두 사용될 경우 1회 수 처리되는 물의 용량은 최소 20 L 이상이 될 것이

며 이때 KI 적정농도가 30 mg/L 이상이 될 것으로 예상된다. 정격전력이 인가되었을 때 처리된 물의 pH는 2~3 정도가 된다. 물의 양이 증가하면서 인가 전력량을 비례해서 증가시키지 않는 경우에는 물의 pH가 3까지 내려가지 못할뿐더러 KI 적정농도도 낮은 수치를 나타내게 된다. 이 결과에서 알 수 있듯이 방전전극의 수를 늘리기 위해선 전원장치의 출력전력 값도 증가 되어야 한다.

방전수 생성에 있어서 중요한 두가지 인자는 방전전극에 인가되는 전력값과 전압이다. 전력값은 앞서 설명한대로 한 개의 방전전극에 500 W가 정격이다. 인가되는 전압은 최소 38 kVp-p 이상의 값이 되어야 함을 실험적으로 결과를 얻었다. 인가전압이 38 kVp-p보다 다소 낮아지면 외관상 방전상태는 큰 변화가 없을 수 있지만 수 처리 후 KI 적정 농도는 현저히 낮아지는 결과를 보였다.



[그림 4.16] 방전전극 수에 따른 수처리 결과(물 8 L)

3. 조작성 및 안전성 평가

Pilot plant는 앞서 언급한 바와 같이 자동제어 회로를 채택하여 전 과정이 설정값에 의해 순차적으로 자동 진행된다. 설정값은 별도의 PLC 프로그램에서 변경가능하다. 실험에서

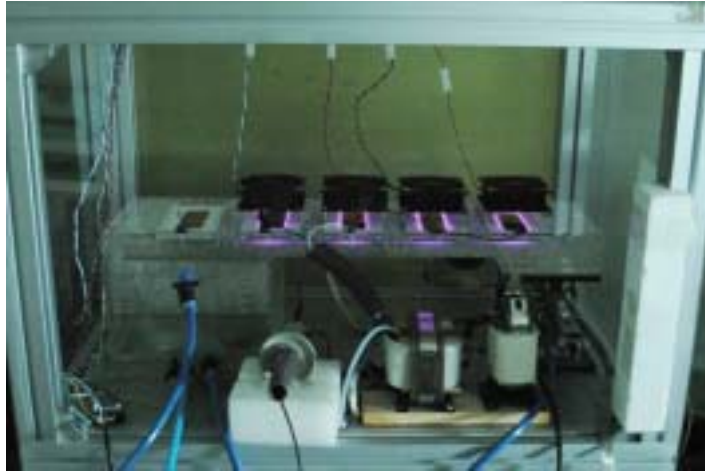
찾은 최적값을 설정하여 운전되는 자동제어 과정은 아래와 같다.

- ① 시작버튼을 누름과 동시에 장치의 수조(reservoir)에 남아있는 물이 외부로 방출된다. 동시에 반응기에 설치된 냉각팬이 작동하고, 인버터는 고전압발생을 준비하는 'Power Ready' 상태를 유지한다.
- ② 저수조의 물이 방출된 후 새로 방전수로 처리할 물이 저수조에 유입된다. 유입되는 물의 양은 저수조에 설치된 water-level 센서에서 감지하여 유입이 끝나면 다음 과정으로 진행할 수 있도록 신호를 발생한다.
- ③ 처리될 물의 유입이 끝나면 순환펌프가 작동하고 미리 설정된 유량이 반응기로 유입된다. 순환유량의 설정값은 유량계로 조절하며, 유량계의 조절은 수동으로 조절이 가능하다.
- ④ 물의 순환이 시작되어 반응기에 물이 유입되면 고전압 전력이 인가되어 방전이 시작된다. 방전 중 고전압 전력원에 내장되어 있는 안전회로에서 실시간으로 방전 상태를 확인하여 전기적 결함이 발생되면 PLC제어 회로로 신호를 송출하여 자동적으로 장치의 전원을 차단하도록 설계되어 있다.
- ⑤ 방전이 끝난 후 처리된 물은 자동으로 외부로 방출되고, 고전압 전력원은 'Power Ready' 상태로 바뀐다. 방출이 끝나면 다시 새로운 물이 저수조로 유입된다. 방출 및 유입의 종료는 모두 저수조에 설치된 'Water Level' 센서에서 감지하여 PLC 제어회로로 신호를 송출하도록 되어 있다.
- ⑥ 방전수 제조는 사용자가 '정지' 단추를 누를 때 까지 계속 반복하여 수행된다.

실험실에서 pilot plant 장치 조립 전에 실제 자동과정을 따라 대용량 장치를 운전하였을 때, 반응기에서 플라즈마 방전 모습을 아래 [그림 4.17]에 도시하였다.

조립된 pilot plant의 사진을 아래 [그림 4.18]에 도시하였다. 조립된 상태는 그림에서 보듯이 여러 공간으로 분리하여 안정성을 확보하는데 중점을 두었다. Pilot plant 외장은 크게 4 부분으로 나누어진다. 특히 고전압 변압기를 독립된 공간에 설치하여 사용자가 고전압에 노출 될 수 있는 가능성을 최소화 하였다. 변압기와 반응기의 연결은 고전압 전선을 사용하였고 고 전압선은 다시 다공성 flexible 튜브로 차폐하였다. 다공성 flexible 튜브는 고전압 차폐에 유리하나 두께가 두껍기 때문에 현장에서는 많이 사용되지 않으나 안전성 면에서 최상의 결과를 보이고 있다. 사용자가 튜브에 접촉되어도 전기적으로 안전하다.

본 장치는 물을 처리하는 장치이기 때문에 물이 장치에서 새어나오는 경우 고전압 전력원에서 전기적 사고를 일으킬 수 있기 때문에 물을 처리하는 반응기를 하단에 위치시키고, 고전압 전력원은 상단에 위치시킴으로써 전기적 사고의 가능성을 줄였다.



[그림 4.17] 플라즈마 방전모습

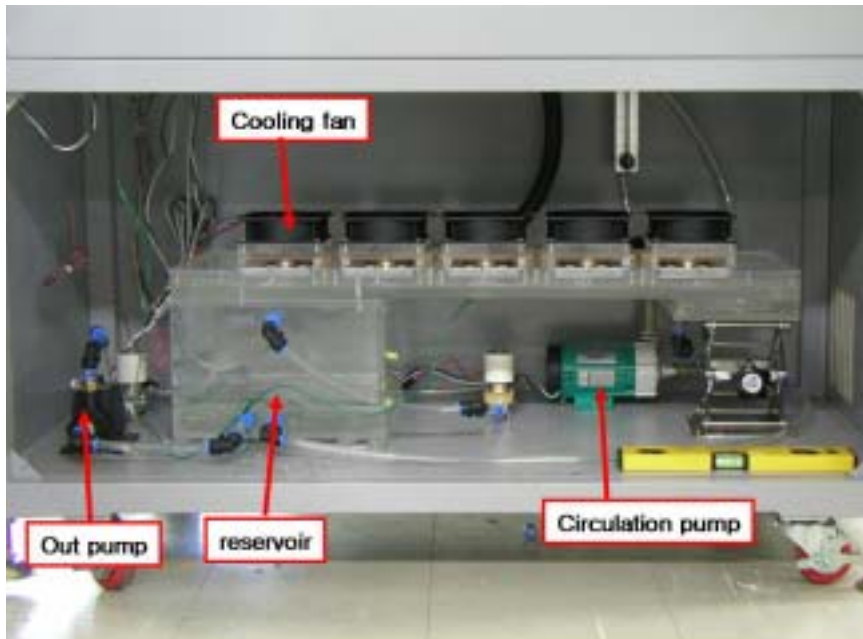


(a) 조립된 모습



(b) 외장 모습

[그림 4.18] 플라즈마 방전수 pilot plant



[그림 4.19] 플라즈마 방전수 pilot plant의 플라즈마 반응기 및 순환계의 조립된 모습

제 5 장 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안

제 1 절 서론

최근 농산물에 대한 소비자 관심이 이용하기 편리한 상태로 부분 가공되거나 조리하기 쉽게 만들어진 편이식품에 대한 관심이 높아지고 있고, 또한 깨끗하게 세척된 농산물의 유통도 증가하고 있다.

기존에는 건조한 상태로 판매되는 나물도 물에 불려 소비하기 쉽게 변형되어 판매되는 사례가 증가하고 있으며 특히 요식업체에서는 이러한 식품소재에 대한 소비가 증가하고 있는 추세다. 또한 샐러드 소비가 증가하면서 절편으로 만들어진 부분가공 채소(fresh cut)의 소비도 증가하고 있다. 이러한 신선편이식품 뿐 아니라 다양한 채소작물에서 이들을 세척하고 청정화시킨 농산물 수요가 증가하며 이러한 처리과정에서 위생적인 관리에 많은 관심을 가지게 되었다.

따라서 잔류농약을 회피하며 이들 제품을 세척, 살균할 수 있는 방안에 대한 연구가 진행되어 왔다. 현재 이용하는 화학약제로는 염소 소독을 주로 이용하고 있으나 처리 후 세척이 불완전하거나 농도가 적절하지 않을 경우 변색되는 경우가 흔하며 저장성이 낮은 경우도 있다. 잔류성 문제를 해결하기 위하여 오존의 이용 가능성이 검토되어 부분적으로 활용되고 있다.

본 장에서는 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안을 극대화 하기위해 일환으로 공급 받은 플라즈마 방전장치의 방전수 특성인 산화력 및 pH 변화를 평가해 보았으며, 부분 가공 원예산물의 유통실태를 조사함과 동시에 우엉, 연근, 고사리 등 몇 가지 유통작물의 세균밀도 및 외관특징의 변화를 관찰하였다.

또한 방전수 처리가 나물 및 부분가공 원예산물의 세척 및 모의 유통성에 미치는 영향에 대해서 연구를 수행하였다. 플라즈마 방전수를 이용한 부분가공 및 채소의 세척 및 살균시 플라즈마 방전 세척수와 수도 세척수와의 세균밀도 변화, 호흡량 변화 및 에틸렌 발생변화, 비타민 C 함량 변화와 작물의 관능품질 조사를 통한 표피색 변화, 갈변 변화 등에 대한 연구를 수행하였다. 그리고 방전수 처리가 몇 가지 종자의 발아와 육묘 중 초기 생육에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 육묘의 발아율, 지체부 직경, 엽폭, 엽장, 초장, 지상부 생체중, 지상부 건물중, 지하부 생체중, 지하부 건물중 방전수 침지 처리와 무처리시

의 생육에 대해 비교 조사하였다.

마지막으로 플라즈마 방전수의 대체농약으로서의 가능성 검토를 위해 딸기“장희”의 병 발생 억제에 미치는 영향과 채소의 육묘 과정에서 엽폭, 엽장, 초장 및 지상, 지하부의 생체중 변화 및 건물중 변화를 측정하여 생장억제 효과를 검토해 보았다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 플라즈마 방전수 생산

주관연구기관으로부터 제공받은 발생기를 이용하여 플라즈마 방전수를 생산하여 이용하였다. 방전수의 특성을 조사하기 위하여 방전시간 및 방전 후 상온 보관 중의 변화를 조사하였다. 방전수의 특성을 조사하기 위하여 처리한 물의 pH 및 용존 오존을 조사하였다. 용존 오존 측정은 비색계를 이용하였는데 용존 오존 측정 키트(R-7402 키트, Chemets)와 sodium thiosulfate를 이용한 적정법을 이용하였다. 비교를 위하여 오존발생기(Lab-1, 오존텍)를 이용하여 발생한 오존을 폭기시켜 오존수를 만들었으며 폭기시간을 조절하여 용존 오존 농도는 0.2~0.3 ppm 이었다. 2차년도에는 플라즈마 방전에 의한 질소화합물 생성모델이 제시된 바 있으므로(Pinart 등, 1996) 방전수의 질소산화물의 농도를 조사하였다. 이온농도는 ion chromatography(Metrom 761IC Compact)를 이용하여 분석하였다.

2. 부분가공채소 세척 및 살균 효과

부분가공 채소에 대한 방전수 세척 효과를 검토하기 위하여 1, 2차년에 걸쳐 실험을 실시하였다. 채소는 도매시장 또는 생산농가에서 직접 구입하여 이용하였는데 구입한 채소의 외관을 살펴 물리적 손상여부를 육안으로 조사한 다음 손상이 없는 개체를 선별하여 이용하였다. 선별된 시료는 구입 당일 시판 중인 샐러드 소재 크기로 잘라 준비하였다. 모든 시료는 수돗물로 세척한 다음 다시 오존수 또는 방전수에 침지하였다. 대조구 시료는 2차 침지를 실시하지 않았다. 처리를 마친 샐러드용 채소는 조리용 탈수기로 탈수하여 스틸로 폼 접시에 담았고 PVC 필름으로 포장한 다음 10 °C 챔버에 두어 시중의 판매 조건과 유사한 환경을 부여하였다. 채소의 품질은 경시적으로 전체적인 외관을 살펴 관능품질을 조사하였으며 내적 품질을 비교하기 위하여 비타민 C, 외관 색도의 변화 등을 조사하였다. 비타민 C 함량은 비색측정법으로 실시하였고 관능조사는 육안으로 살펴 비교하였는데 절단면의 갈변 정도, 이취 발생, 및 조직의 물러짐 현상을 고려하여 우수(5)에서 불량(1)으로

구분하였다. 셀러드용 채소의 경우 포장 용기 내부의 공기 시료를 취하여 CO₂, O₂ 및 에틸렌 농도를 측정하였다. CO₂와 O₂는 TCD를 장착한 gas chromatograph(14B, Shimatsu)를 이용하였고 에틸렌은 동일 기종의 GC에 FID를 장착하여 측정하였다. 색도 비교는 color difference meter(CR-200, Minolta)를 이용하여 L, a 및 b 값을 비교하였다. 이상의 실험은 완전임의 배치법 4반복으로 실시하였다.

건조나물의 경우 수돗물에 1 일간 물에 담가 둔 다음 무처리는 수돗물로 세척하고 처리구는 플라즈마 방전수를 이용하여 세척한 다음 전술한 바와 같이 탈수하고 식품포장용 필름을 이용하여 진공 포장한 다음 10 °C 챔버에 두어 모의 판매조건을 부여하였다. 처리 전후의 세균밀도 조사를 하여 처리한 나물의 위생 상태를 나타내는 지표로 삼았다.

세균조사는 시료를 마쇄한 다음 1×10³~10⁶의 비율로 희석하여 NA 배지에 접종하고 48 시간 30 °C에서 배양한 다음 colony를 조사하였다. 이상의 실험은 완전임의배치법 5반복으로 실시하였다.

3. 플러그 묘 및 농약대체 효과

프러그묘의 경우 생산 농가에서 실험을 실시하였는데 파종 후 본 엽이 출현한 시기에 플라즈마 방전수를 살포하고 묘의 성장 상태를 조사하였다. 성장 반응을 비교하기 위하여 잎, 줄기, 뿌리의 성장 등을 비교하였다.

종자의 경우 방전수에 침지한 다음 발아율을 조사하여 플라즈마 방전수가 종자의 발아와 초기 생육에 미치는 영향을 살펴보았다. 플러그 묘 실험은 완전임의배치법 5반복으로 수행하였으며 반복당 5 개의 플러그묘판을 두었다. 종자 발아 실험은 완전임의배치법 10반복으로 실시하였고 반복당 100립의 종자를 petri dish에 파종한 다음 25 °C의 성장상에 두고 발아율을 비교하였다. 실험에 이용한 종자는 살균 처리되지 않은 종자를 구입하여 이용하였다.

삼수에 대한 처리효과를 검토하기 위하여 국화와 토마토 삼수를 조제한 다음 플라즈마 방전수를 침지하여 처리하고 플러그묘상에 삼목하였고 삼수의 성장과 발근, 병의 발생을 조사하였다.

방전수의 농약 대체 효과를 검토하기 위하여 하우스 재배한 딸기 묘(논산딸기시험장)를 대상으로 하였다. 방전수는 협력연구기관에서 공급받아 사용하였는데 방전처리 1 일 후에 살포하였고 실험기간 중 6~7 일 간격으로 3 회에 걸쳐 살포하였으며 처리 후 1 개월간 병의 발생 상태를 조사하였다. 살포량은 관행적으로 농약을 살포할 때와 마찬가지로 식물

체가 충분히 젖도록 살포하였다. 실험기간 중 주로 발생한 병은 흰가루병과 잿빛곰팡이이었다. 실험은 난괴법 3반복으로 실시하였고 반복당 25 주를 두었다. 처리를 마친 다음 과실이 성숙기에 접어들었을 때 주기적으로 수확하여 감염된 과실의 비율을 비교하였다. 대조구로 관행농약 처리구와 무처리구를 두어 방제가를 비교하였다.

제 3 절 연구 결과

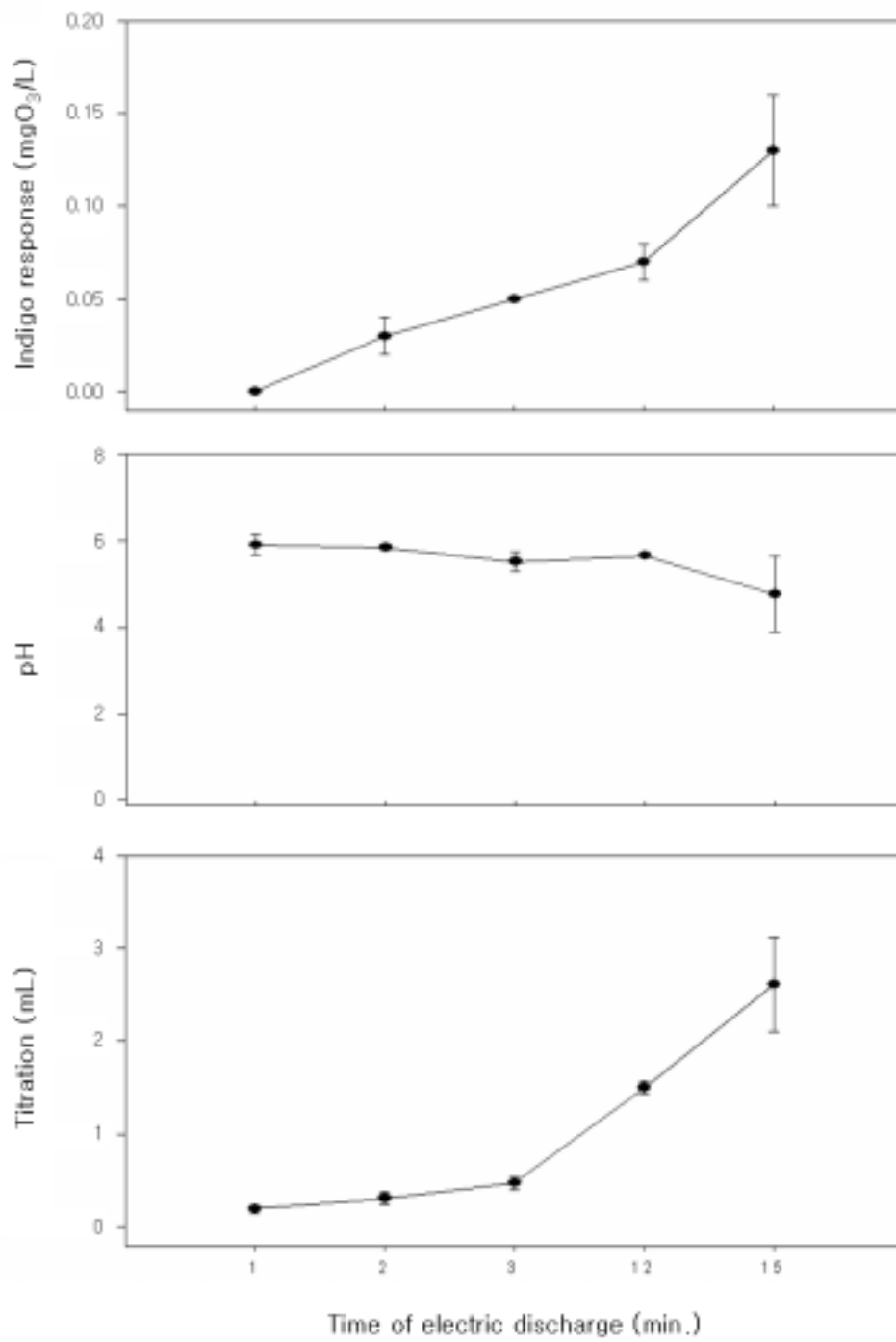
1. 플라즈마 방전수의 특성

주관연구기관에서 제공한 방전수 발생장치([그림 5.1])를 이용하여 방전수를 생산한 다음 방전 처리한 물의 특성을 비교하였다. 플라즈마 방전 처리는 물은 산화력이 강화되며 pH가 낮아져 1차년도 주관연구기관의 결과와 일치하였다. 그러나 오존을 용해시켰을 때에는 용존 오존에 의한 산화력 증가는 확인되지만 물의 pH 변화는 뚜렷하지 않았다.

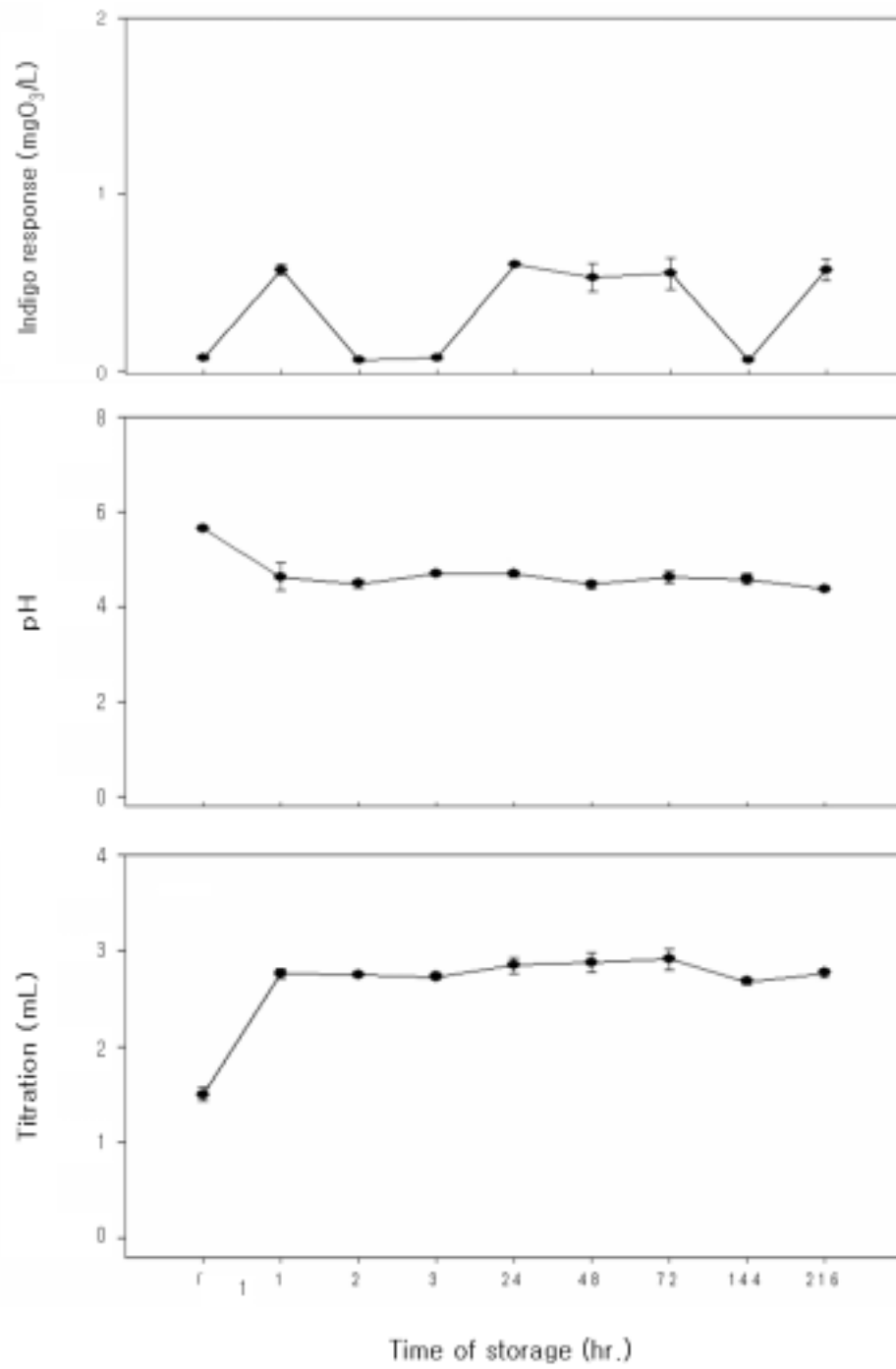


[그림 5.1] 플라즈마 방전수 발생장치(시제품)

반면, 플라즈마 방전수 생산에서 처리 시간이 경과될수록 처리한 물의 pH가 감소되었으며, sodium thiosulfate 법에 의한 용존 오존 측정을 실시한 결과 방전 처리시간이 증가할수록 산화력도 증가하였고, 저장기간에 따른 수질 변화도 크지 않았다([그림 5.2], [그림 5.3]). 방전수의 pH를 검토한 결과, 이는 처리한 물의 pH가 낮아져 산성화되는 것으로 확인되었으며 처리시간이 길어질수록 더욱 낮아지는 것으로 밝혀졌다.



[그림 5.2] 플라즈마 방전시간에 따른 산화력 및 pH 변화



[그림 5.3] 플라즈마 방전 처리 후, 상온에서의 산화력 및 pH 변화

2. 부분가공 원예산물의 유통실태

우리나라에서는 오래 전부터 도라지, 연근, 우엉 등은 소비하기 편리한 형태로 껍질을 벗기고 절단하여 유통되고 있었으며 마늘, 밤, 더덕 등도 껍질을 벗겨 유통되는 사례가 증가하고 있다. 최근 패스트 푸드점이 증가하고 식단의 서구화로 샐러드 소비가 증가하면서 절단한 채소작물을 소포장하여 판매되는 경우가 흔하다. 이외에도 다양한 나물류, 싹기름 채소 등도 소포장하여 판매되고 있으며 특히 샐러드 소비가 증가하면서 1회 소비할 분량의 부분가공 채소를 혼합하여 판매하는 경우도 있으며 이러한 소포장 샐러드용 채소의 소비는 앞으로도 증가할 것으로 예상된다.

부분가공 농산물 중 산채류와 같은 건조나물의 경우 물에 불려 소포장하여 판매하는 형태가 있고 일부는 건조하기 전에 끓는 물에 데친 상태로 탈수하여 판매되는 경우도 있었다. 특히 절단면의 변색이 심한 연근, 우엉 등은 표백처리하여 판매되는 형태와 그렇지 않은 경우가 있었는데 도매시장 인근의 소매상에서는 대부분 표백한 것을 물에 담아두고 판매하고 있었으며 대형 유통센터에서는 표백하지 않은 제품을 소포장하여 판매하고 있다(<표 5.1>). 판매되고 있는 부분가공 또는 다듬기 작업을 한 채소에는 대파, 쪽파, 양상추, 홍고추 등이 포함되며 껍질을 벗겨 소비하기 쉬운 형태로 판매되는 작물로는 마늘, 생강, 더덕, 도라지 등이 포함되었다.

<표 5.1> 시중에서 판매되고 있는 부분가공 농산물 유형 형태

유통 형태	작 물 명
소포장(세척 또는 다듬기 작업 병행)	풋고추, 홍고추, 들깻잎, 오이, 생강, 강남콩, 대파, 비름나물, 햇고사리, 다시마, 줄기미역, 취나물, 씀바귀, 고들빼기, 브로콜리, 콜리플라워, 파슬리, 쪽파, 미나리, 풋마늘, 마늘쭉, 당근, 샐러드용 복합채소(양상추, 샐러리, 방울토마토, 브로콜리, 콜리플라워 등)
소포장(탈피 또는 세절 작업 병행)	도라지(박피 또는 세절), 더덕(박피 또는 세절), 마늘(깎마늘, 절편마늘, 다지기), 생강(다지기), 우엉(세절), 연근(세절), 홍고추(다지기), 파채(세절)
소포장(열처리, 탈수 작업 병행)	나물류(다래순, 고사리, 취나물, 고추 잎 등)

그중 마늘, 생강, 홍고추 등의 경우 절편으로 만들거나 다진 형태로 유통되는 경우가 있어 소비자의 편리성을 추구하는 방향으로 원예산물 유통 환경이 전환되고 있다. 이러한 작

물은 부분가공 작업과정 또는 작업 후에 위생적인 처리가 매우 필요한데 업소에 따라서는 이러한 작업이 불투명하거나 매우 비위생적인 경우도 있어 잔류농약의 우려 없이 부분 가공한 작물의 청정화를 위한 노력이 필요할 것으로 판단된다.

상기의 문제점으로 인하여 부분가공 작물의 살균 목적으로 염소 처리, 오존수 처리, 산성수 세척 등의 방법이 제시되고 있는데 본 연구에서 활용한 플라즈마 방전수는 농약을 사용하지 않는 살균 및 탈색 등을 위한 대안으로서의 가능성이 있을 것으로 기대된다. 특히 최근에 요식업소 또는 여행객을 상대로 절편 마늘, 다지기 등의 제품이 유통되고 있으며 현장을 방문하여 살펴보았을 때 부분가공 기구의 위생처리 및 농산물의 전처리 및 처리 후에 대한 위생적인 관리가 미흡한 경우가 있었다.

나물류의 경우 건조한 상태로 소포장하여 판매하는 경우도 있지만 물에 불려 소비하기 쉬운 형태로 가공하여 판매되는 경우도 있었고 요식업소의 경우 조리하기 쉬운 물에 침지하여 불린 형태의 나물구입이 증가하고 있다. 일부 시판 중인 부분가공한 근채류를 구입하여 위생 상태를 비교하였을 때 고사리의 경우 이취가 발생하는 등 품질이 열악한 경우도 확인되어 위생적인 관리 노력이 더욱 필요할 것으로 판단되었다.

탈피하거나 절단한 농산물의 경우 처리과정에서 작물에 많은 손상을 입히므로 위생적인 처리가 병행되지 않을 경우 유통과정에서 부패할 우려가 매우 높아 더욱 적극적인 관리가 요구된다.

따라서 세절할 때 절단면을 통한 부패균의 감염을 막기 위한 살균, 세척, 탈수 과정이 반드시 필요하다. 이러한 문제점에 대해 살균 및 세척과정에서 오존수의 활용 가능성이 검토된 바는 있지만 플라즈마 방전수를 활용한 사례는 찾을 수 없었다.

시중에서 유통되는 세척 또는 부분 가공된 농산물과 나물에서 검출된 세균 밀도는 $10^7 \sim 10^8$ 수준이었는데 생산자에 따라 편차가 컸다(<표 5.2>). 특히 물에 불려 판매하고 있는 고사리의 경우 8.6×10^{10} cfu/g.fw로 매우 높은 수준이었다.

<표 5.2> 시판 중인 일부 부분가공 농산물의 세균 밀도 비교

작물명	세균밀도(cfu/g.fw)	외관특징
우 영	3.8×10^8 (0.1~ 112.8×10^8)*	갈변
연 근	4.2×10^9 (0.2~ 19.8×10^9)	갈변
고사리	8.6×10^{10} (6.2~ 14.2×10^{10})	이취

[주] *데이터는 5반복의 평균이며 ()안의 수치는 범위를 나타냄

본 연구에서 얻어진 결과는 기존의 보고와 비교할 때 유사한 수준인 것으로 확인되었으나, 나물의 경우 건조한 나물은 원산지와 취급상태에 따라 품질 차이를 보였는데 일반적으로 요식업소에서 주로 구입하는 고사리, 취나물 등은 수입산으로 품질이 더욱 나쁜 것으로 나타났다(자료 미제시). 또한 물에 불려 판매하고 있는 나물류는 구입당시에는 이취가 발생하지 않았으나 냉장보관 1 일에 이취가 발생하는 경우도 있어 이들 농산물에 대한 위생 처리 수준을 강화할 필요가 있는 것으로 판단된다.

3. 방전수 처리가 나물 및 부분가공 원예산물의 세척 및 모의 유통성에 미치는 영향

가. 세균밀도의 변화

플라즈마 방전수 처리 효과를 검토하기 위하여 시중에서 유통되는 나물을 수집하여 물에 불려 판매되는 조건과 유사한 과정을 거치며 단계적으로 세균 밀도를 조사하였을 때 세균밀도가 급격히 증가하는 것은 물에 불리는 과정인 것으로 밝혀졌다(<표 5.3>). 즉, 수돗물에 24 시간 침지한 다음 세균밀도를 조사하였을 때 본 연구에서 희석한 비율로는 colony를 계량하지 못할 수준으로 증가하였다. 그러나 세척 후에는 세균밀도가 크게 감소하였다.

본 연구에서 플라즈마 방전수를 이용하여 세척과 살균 과정을 부여하였을 때 결과로 취나물([그림 5.4])에서는 세척 및 살균효과가 명확히 나타나지 않았으나, 고구마 순과 고사리의 경우 어느 정도 세균 밀도를 낮추는데 기여한 것으로 판단된다. 플라즈마 방전수의 경우 방전처리시간을 달리하여 3 분, 12 분으로 처리하였을 때 방전시간이 길어질수록 살균효과가 증가하였으며, 유통과정에서도 그러한 경향이 유지되었다. 그러나 기대한 것보다 살균능력이 탁월하지 않았으며 염소소독의 경우에도 단시간 처리하므로 염소농도를 높여도 살균능력이 증가하지 않는 것으로 보고된 바 있다(Delaquis 등, 2004). 본 연구에서도 오존수에 비하여 다소 살균성이 높았지만 현저한 차이는 보이지 않았다.

모의 유통과정을 부여한 다음 세균밀도를 조사하였을 때 취나물의 경우 급격한 증가가 발생하지 않았으나 고구마순과 고사리의 경우 세균밀도가 2 배에서 12 배까지 증가하였는데 방전수의 경우 오존수보다 다소 낮았으나 그 차이가 크지 않았다. 이러한 원인은 오존수와 방전수 모두 살균 과정에서 조직내부에 있는 세균을 줄일 수 없기 때문에 이들 내부 조직에서 세균밀도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 특히 방전수의 경우 오존수에 비하여 현저하지 않았지만 다소 효과가 좋은 경향을 보여주었다.

<표 5.3> 건조 나물의 침지 과정과 모의 유통 중 세균 밀도 변화

나물명	처 리 ¹	조사단계			
		처리 전	침지 직후	세척 직후	10 일 저장, 10℃
(cfu/g.fwX10 ⁴)					
취나물	무처리	3.25	NC ²	111.5	158.7
	오존수 (0.3 ppm)	-	-	139.8	173.0
	방전수 (3 분)	-	-	98.3	151.2
	방전수 (12 분)	-	-	26.5	84.6
고구마순	무처리	0.4	NC	227.4	408.5
	오존수 (0.3 ppm)	-	-	132.2	246.7
	방전수 (3 분)	-	-	34.3	156.2
	방전수 (12 분)	-	-	21.2	162.3
고사리	무처리	0.0	-	126.3	315.7
	오존수 (0.3 ppm)	-	-	16.7	164.2
	방전수 (3 분)	-	-	3.2	87.2
	방전수 (12 분)	-	-	0.1	24.5

[주] ¹플라즈마 방전수 처리는 서로 다른 시기에 수행한 결과임

²NC : 계측불가



[그림 5.4] 취나물의 세균 밀도 비교

(좌:건조상태, 중:수세, 우:방전수 처리 12 분, 희석배율 10⁵)

이러한 결과를 바탕으로 살펴 보면, 방전수의 살균 기작은 오존과 유사한 것으로 추정할 수 있다. 그러나, 오존수에서와는 달리 방전수에 함유된 질소산화물이 살균에 관여할 경우 (Pinart 등, 1996; Samouilov 등, 1998), 이들이 조직내부로 침투하여 살균효과를 증대시킬 가능성이 있는 것으로 추정된다. 그러나 그 차이가 현저하지 않아 대체적으로 조직표면 살균에는 효과적이지만 내부 조직의 살균효과는 떨어지는 것으로 판단되며, 살균효과를 증대시키기 위해서는 플라즈마 방전시간을 늘려 살균력을 강화시킬 필요가 있는 것으로 생각된다.

본 연구에서 검토된 세균이 병원성 미생물일 가능성은 적으나 세균 밀도는 작업의 청결 여부를 나타내는 지표가 될 수 있으므로 밀도를 낮추는 것이 실용적으로 유리하다. 따라서 물에 침지하는 단계에서부터 청정한 물을 사용하고 주기적으로 살균처리를 실시하여 유통전의 세균 밀도를 낮추는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

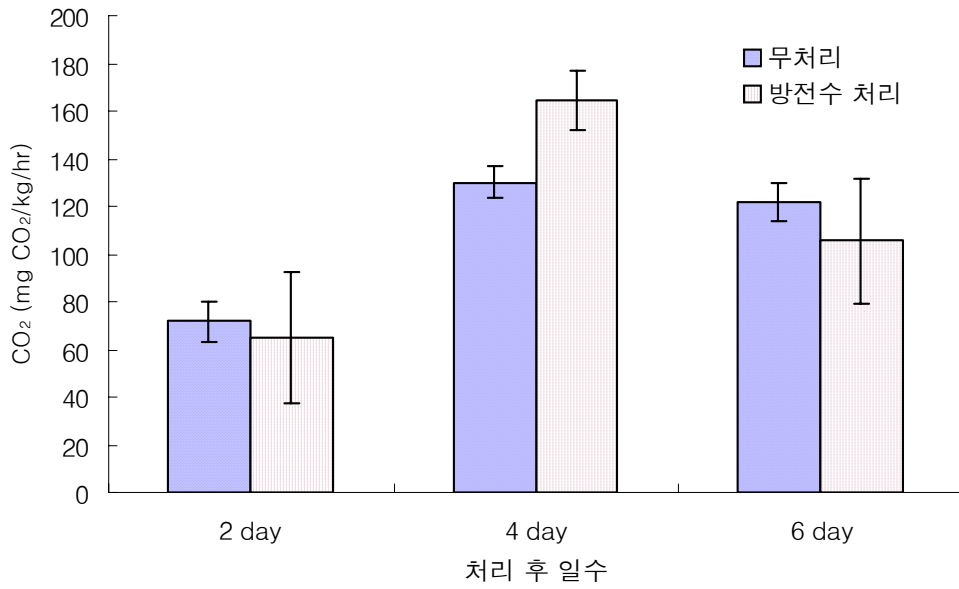
나. 플라즈마 방전수를 이용한 부분가공 및 채소의 세척 및 살균

본 연구에서 부분가공 몇 가지 채소에 대한 플라즈마 방전수 세척 및 살균 효과를 살피기 위하여 특성이 다른 근채류 당근, 연근, 우엉과 과채류 피망, 그리고 엽채류 양상추를 대상으로 처리효과를 검토하였다.

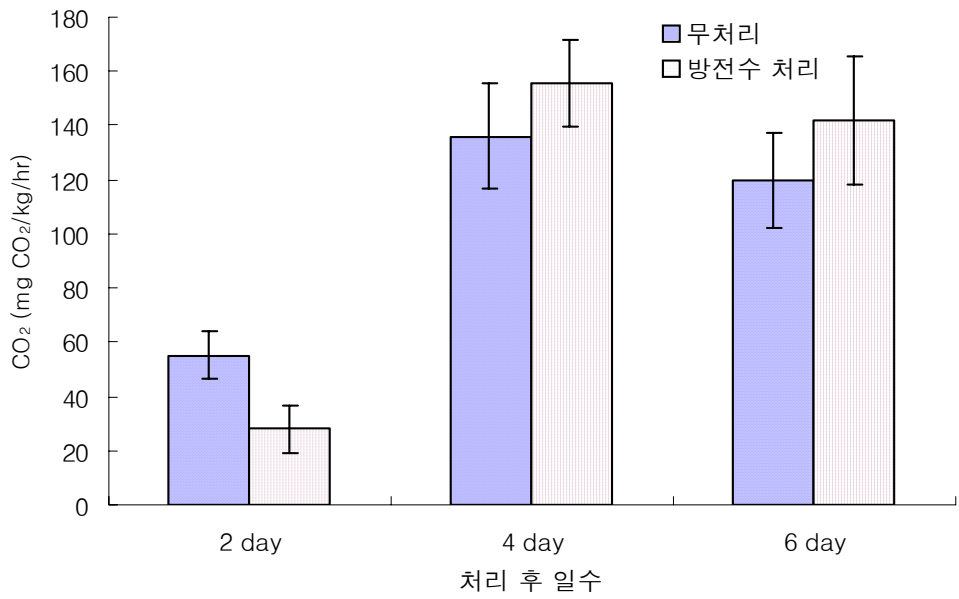
절단한 피망과 양상추 절편을 포장한 다음 모의 유통환경에 두고 호흡은 [그림 5.5]와 [그림 5.6]에서 에틸렌 발생량은 [그림 5.7]과 [그림 5.8]에서 각각 비교하였다. 피망의 경우 처리간 차이가 일정하지 않았는데 처리 후 4 일을 제외하고는 방전수 처리구의 호흡이 다소 낮았고 양상추의 경우는 처리 후 4 일부터 처리구의 호흡이 대조구보다 높은 경향을 보여주었다. 반면에 에틸렌 생산량은 편차가 많았고 두 작물 모두 처리간 차이가 현저하지 않았다.

양상추는 방전수 생산에서 방전시간에 따라 다른 결과가 도출되었다. [그림 5.9]는 양상추 절편을 방전수 처리한 결과로 방전수 3 분 처리가 방전수 6 분 처리보다 좋은 결과를 얻을 수 있었는데 양상추는 방전수의 산화력이 커질 경우 장애를 받을 수 있는 것으로 예상된다.

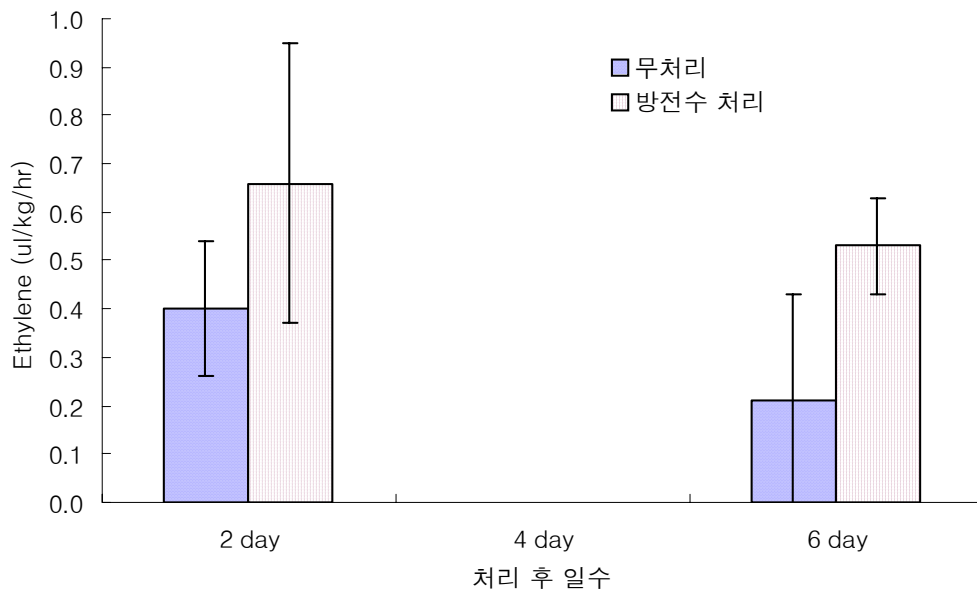
근채류인 당근, 연근, 우엉을 세절한 다음 포장용기 내부 공기조성의 변화를 살폈을 때 연근, 우엉, 당근의 순으로 이산화탄소 농도는 낮고 반면에 산소 농도는 높았는데(<표 5.4>), 처리간 차이는 뚜렷한 경향을 보여주지 않았다. 이러한 결과로 볼 때 두 작물군 간에 방전수 처리로 인한 특별히 불리한 점은 찾을 수 없는 것으로 판단된다.



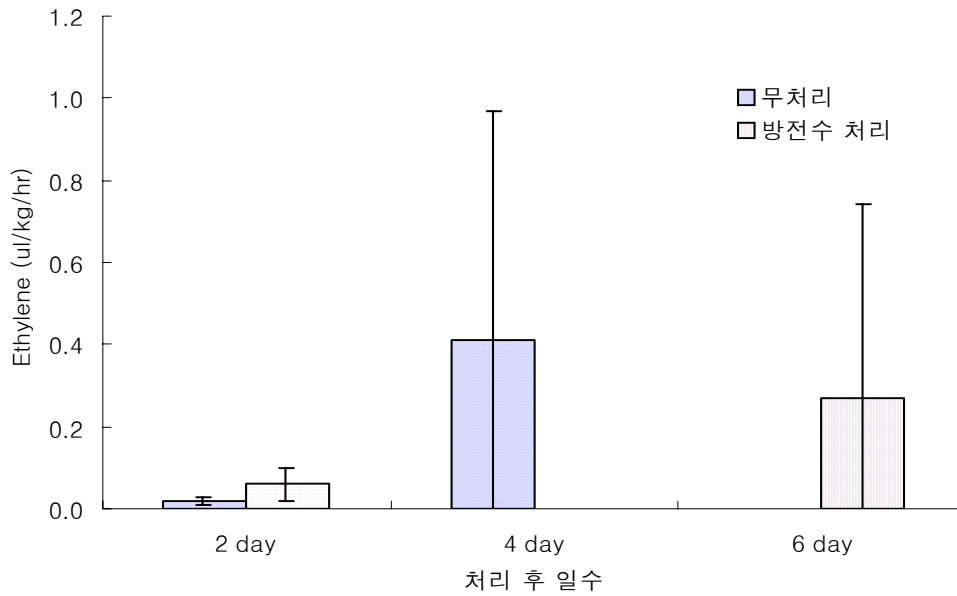
[그림 5.5] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 피망의 호흡량 변화



[그림 5.6] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 양상추의 호흡량 변화



[그림 5.7] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 피망의 에틸렌발생 변화



[그림 5.8] 플라즈마 방전수 침지 처리에 따른 양상추의 에틸렌발생 변화



[그림 5.9] 플라즈마 방전수를 이용한 양상추 절편의 세척
(좌:무처리, 중간:3 분 방전 처리수 , 우:6 분 방전 처리수)

<표 5.4> 플라즈마 방전수 처리에 따른 몇 가지 근채류 포장용기 내부 가스조성 변화

채소명	처리*	처리 후 일수		
		2	4	6
<u>CO₂(%)</u>				
당근	무처리	4.52±1.22	6.31±2.12	7.94±1.81
	방전수	5.21±0.83	6.78±2.71	8.01±2.34
연근	무처리	14.21±1.10	13.97±0.79	13.78±1.43
	방전수	13.89±2.03	12.98±3.10	14.27±1.99
우엉	무처리	9.56±2.13	9.96±1.78	9.56±0.54
	방전수	7.34±0.45	8.21±2.01	8.01±0.67
<u>O₂(%)</u>				
당근	무처리	2.12±0.30	1.89±0.09	2.00±0.76
	방전수	2.34±0.38	-	2.45±0.87
연근	무처리	0.87±0.45	0.72±0.07	1.12±0.27
	방전수	1.02±0.34	1.24±0.67	1.14±0.81
우엉	무처리	1.78±0.23	1.98±0.06	1.87±0.23
	방전수	1.89±0.05	1.86±0.09	1.98±0.25

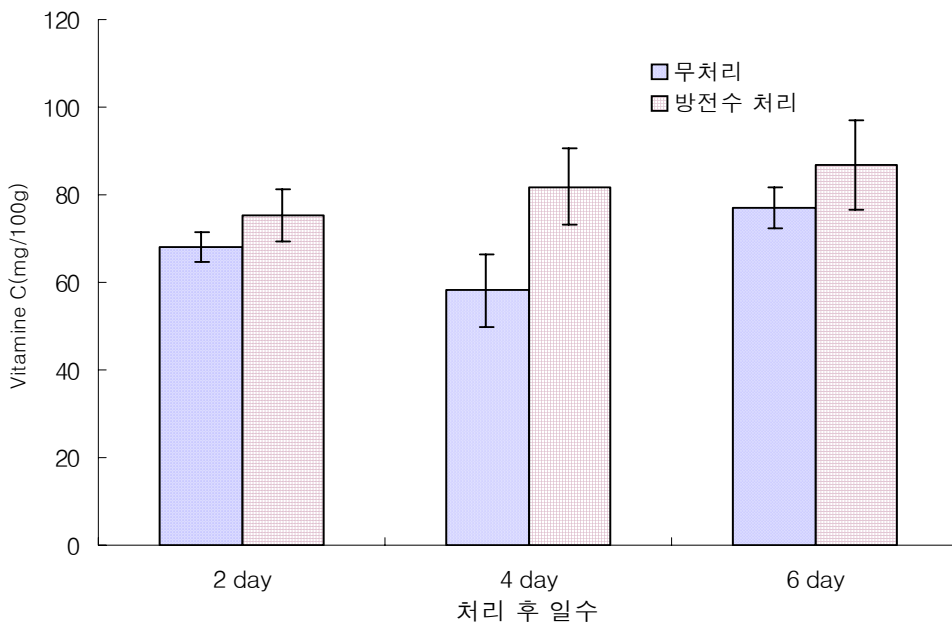
[주] *방전수는 6 분 방전하여 생산하였음.

[그림 5.10], [그림 5.11] 및 [그림 5.12]는 품질 지표의 하나인 비타민 C 함량 변화를 분석한 결과이다.

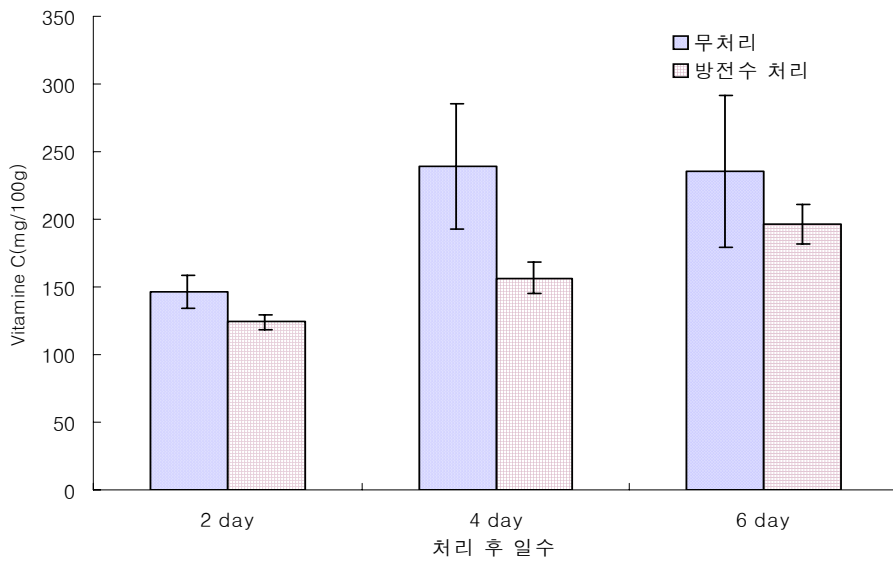
당근, 피망, 양상추의 비타민 C 함량을 조사한 결과, 당근의 경우에는 처리 간 차이가 인정되지 않았지만, 피망과 양상추의 경우에는 모의 유통 2 일부터 비타민 C 함량이 대조구보다 낮았다.

방전수 처리구의 비타민 C 함량이 감소된 직접적인 원인이 방전수 처리에 의한 것인지는 명확하지 않으나, 방전수의 산화력이 높은 점과 피망과 양상추의 경우에 절단면의 손상이 관찰된 점으로 미루어 볼 때, 방전수에 의해 조직의 비타민 C가 산화되어 얻어진 결과일 가능성이 크다.

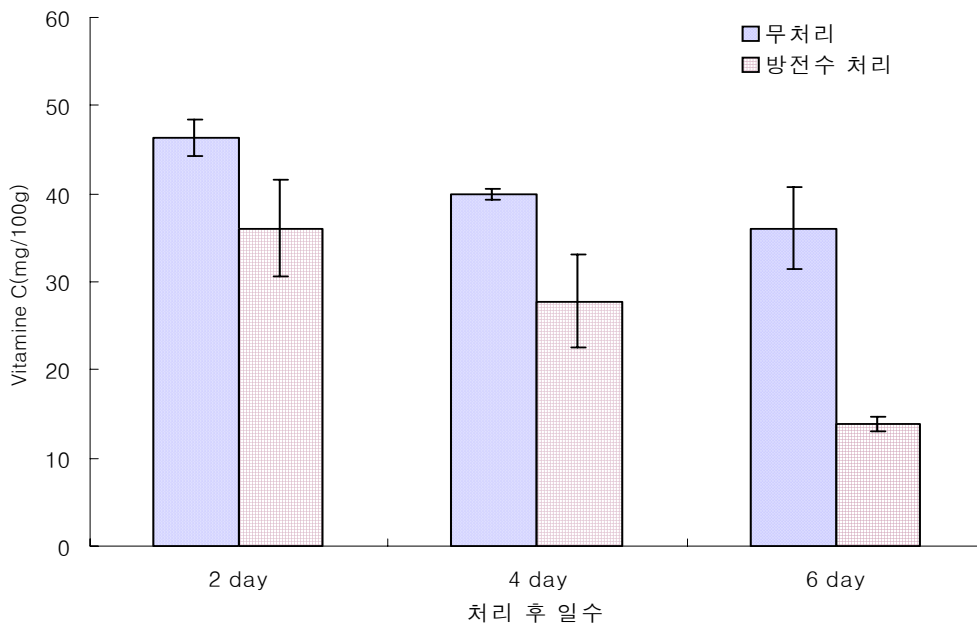
한편 당근은 조직이 단단하여 절단면을 제외하고는 방전수 처리로 인하여 내부 조직이 손상을 받지 않을 것으로 기대되기 때문에, 비타민 C 함량의 차이가 관찰되지 않은 것으로 추정된다. Zhang 등(2004)은 오존수 세척처리가 내적 품질을 감소시키지 않았다고 하여 플라즈마 방전수의 특성이 오존과 차이가 있기 때문에 얻어진 결과일 가능성도 배제할 수 없다.



[그림 5.10] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 당근의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향 (무처리:수도물 세척, 방전수:6 분 방전 처리수)



[그림 5.11] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 피망의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향(무처리:수도물 세척, 방전수:3 분 방전 처리수)



[그림 5.12] 플라즈마 방전수 침지 처리가 부분가공한 양상추의 비타민 C 함량의 변화에 미치는 영향 (무처리:수도물 세척, 방전수:3 분 방전 처리수)

다. 방전수 처리에 따른 작물의 관능품질 조사

식물 조직의 갈변은 흔히 발생하는 현상으로 특히 물리적 손상을 받을 경우 조직내부의 페놀화합물이 polyphenol oxidase 효소의 작용으로 산화되어 멜라닌계 색소로 전환되어 갈변을 일으킨다(Martinez와 Whitaker, 1995). 이외에 미네랄의 산화에 의하여 갈색 색소를 형성하는 경우도 있다.

갈변장애는 식물의 종류에 관계없이 발생하는데 근채류, 과일 및 채소 등(Chubey와 Nylund, 1970; Sapers 등 1990; Abe와 Watada, 1991) 특히 가공과정에서의 갈변이 가공산물의 품질을 저하시키는 원인이 되기도 한다(Abe와 Watada, 1991; Sapers 등, 1990). 신선조직에서도 갈변은 외적 품질을 손상시키고 절단면 또는 손상부위를 통한 미생물 감염으로 부패를 촉진시키므로 이를 제어하기 위한 방안을 모색하여 왔다. 갈변 발생은 조직의 페놀화합물 농도 및 산화 효소와 밀접한 관련이 있으며(Coseteng과 Lee, 1987) 발생정도는 식물조직이 놓인 환경의 영향을 받는다(Siriphanich와 Kader, 1985).

이를 제어하기 위해서는 페놀의 산화를 방지하기 위한 항산화물질을 처리할 때 갈변정도가 완화되는 것으로 보고하였다(Sapers 등, 1990). 껍질을 벗긴 밤에 대한 오존수 세척처리는 갈변의 발생을 완화시키는데(미발표 자료), 이러한 원인은 오존에 의하여 절단면에 존재하는 효소의 활성을 감소시키고 아울러 파괴된 조직에서 흘러나온 페놀성 물질을 세척과정에서 제거시키기 때문으로 추정될 수 있다. 플라즈마 방전수는 오존수와 마찬가지로 효과를 나타낼 것으로 기대되며 특히 살균력이 강화될 때 조직의 부패와 변색을 감소시킬 것으로 예상된다.

처리한 조직의 표피색 변화를 조사한 결과 식물조직간 차이가 확인되었다(<표 5.5>). 피망, 양상추, 당근의 경우 표피색의 차이가 현저하지 않았으나 우엉과 연근의 경우 방전수 처리에서 조직의 갈변이 적었고 그 정도도 완화되었다. 즉, 연근과 우엉은 세절한 이후 절단면의 갈변이 외관 품질을 손상시키는 주요한 원인인데 방전수 처리한 조직의 갈변이 적은 것은 절단면 조직의 페놀화합물을 제거하고 과련 효소의 활성을 억제시키므로 갈변이 억제된 것으로 판단된다(이와 황, 1998; Zhang 등, 2004). 따라서 방전수는 우엉이나 연근과 같이 갈변이 심한 원예작물의 탈색을 증가시켜 조직의 색 변화를 억제시키는 것으로 판단된다. 현재 우엉, 연근 등의 탈색을 위해서는 황화합물을 이용하고 있는데 잔류 유향에 대한 소비자의 부정적 인식이 확산되고 있음으로 방전수는 이러한 처리를 대체할 수 있는 가능성을 보여주었다.

<표 5.6>에서 방전수 처리에 따른 관능품질을 조사하였을 때 전술한 몇 가지 품질지표

와 마찬가지로 작물 유형에 따른 차이가 관찰되었다. 피망의 경우 절단면이 갈변되는 현상이 무처리구에 비하여 심하였고 식미 품질도 낮았으며 변색된 조직에서는 쓴맛도 검출되었다. 그러나 저장 6 일까지 두 처리 모두 이취는 발생하지 않았다.

양상추의 경우 피망과 유사한 증상이 관찰되었는데 관능품질을 저하시키는 원인은 절단면의 갈변 증상이었으며 갈변된 조직은 다소 무르는 현상도 확인되었다. 또한 이취발생이 처리 4일 후부터 확인되었는데 처리간 차이가 없었다. 피망과 양상추와 달리 당근의 경우 처리간 외관 품질에 차이가 없었고 식미 품질도 떨어지지 않았으며 또한 이취 발생도 전혀 관찰되지 않았다. 전술한 바와 같이 색도의 차이도 없었다(<표 5.5>).

방전수 세척으로 인하여 조직이 손상을 받을 가능성은 염소살균수를 처리한 경우와 유사한 것으로 판단되는데 염소 또는 산성수를 처리한 상추에서는 향을 감소시키고(Delaquis 등, 2004) 허브의 일종인 실란트로 잎 조직에서 유출을 증가시키며(Wang 등, 2004) 변색을 일으키기도 한다고 하였다(Solvía와 Bellos, 2003).

<표 5.5> 플라즈마 방전수 침지 처리가 몇 가지 부분가공 채소의 표피색변화(hue angle)에 미치는 영향

채소명	처리*	처리 후 일수		
		2	4	6
피망	무처리	125.8±2.9	126.4±1.9	127.2±2.6
	방전수	127.6±3.7	125.9±1.9	126.3±2.5
양상추	무처리	118.1±1.4	118.4±1.7	116.8±2.4
	방전수	119.1±1.6	116.8±3.7	117.5±5.3
당근	무처리	57.5±2.1	58.7±2.0	58.4±2.1
	방전수	57.1±2.9	58.4±2.2	57.2±1.7
우엉	무처리	86.4±6.8	88.2±8.4	80.2±11.2
	방전수	91.3±4.8	91.3±5.3	88.5±7.7
연근	무처리	96.4±6.2	95.7±4.9	98.9±9.4
	방전수	89.2±7.5	90.1±3.9	89.6±7.1

[주] *피망과 양상추는 3 분 처리한 방전수를 이용하였고 우엉, 당근, 연근은 6 분 처리한 방전수를 이용함. 색도는 Hunter a, b 값을 조사한 다음 hue angle로 표기함(0:적색, 90:황색, 180:녹색, 270:청색)

<표 5.6> 플라즈마 방전수 처리가 몇 가지 부분가공 채소의 관능 품질에 미치는 영향

채소명	처리	처리 후 일수	품질지표*			비고
			갈변	식미	이취	
피망	무처리	2	0.1	0.5	0	절단면 갈변 무름증상 관찰
		4	2.2	3.0	0	
		6	2.8	3.5	0	
	방전수	2	0.1	0.5	0	
		4	3.0	2.5	0	
		6	3.5	4.0	0	
양상추	무처리	2	1.8	3.0	0	절단면 갈변 무름증상 관찰
		4	2.2	4.0	3.0	
		6	2.5	4.0	4.5	
	방전수	2	1.3	3.0	0	
		4	3.2	4.0	3.0	
		6	3.9	4.0	4.5	
당근	무처리	2	0	0	0	
		4	0	0.5	0	
		6	0	1.0	0	
	방전수	2	0	0	0	
		4	0	1.0	0	
		6	0	1.2	0	
우엉	무처리	2	0.5	0	0	절단면 갈변
		4	2.3	1.0	0	
		6	3.8	2.3	1.5	
	방전수	2	0.2	0	0	
		4	0.7	1.0	0	
		6	1.9	1.5	0.5	
연근	무처리	2	1.2	0	0	절단면 갈변
		4	2.1	2.3	0	
		6	4.0	4.5	1.0	
	방전수	2	0.8	0	0	
		4	1.6	1.0	0	
		6	2.2	2.0	0.5	

[주] *품질지표는 0(매우 우수)에서 5(매우 나쁨)으로 구분함

우엉과 연근의 경우 처리구의 조직 상대적으로 우수한 관능품질을 보여주었다([그림 5.13], [그림 5.14]). 무처리의 경우 색도 변화와 마찬가지로 갈변현상이 발생하였으며, 무처리의 경우 모의유통 6일에 이취를 나타내는 경우도 있었다. 특히 연근은 무처리에서는 모의 유통 6일에 상품성을 상실할 정도로 변색이 심하였는데 처리구에서는 변색이 되었을지

라도 그 정도가 현저히 완화되었다. 따라서 플라즈마 방전수 처리는 깻밤(이와 황, 1998)에
서와 유사한 기작으로 부분가공한 채소의 절단면 갈변을 제어하는 것으로 판단된다.



[그림 5.13] 부분 가공 우영의 갈변 변화(처리 후 2 일 경과. 좌:무처리, 우:6 분 방전 처리수)



[그림 5.14] 부분 가공 연근의 갈변 변화 (처리 후 2 일 경과. 좌:무처리, 우:6 분 방전 처리수)

오존수 처리 연구에서도 양상추와 같이 연약한 조직은 물러지는 현상이 관찰된 바 있는데 이러한 사실은 방전수 처리시간이 길어질 때 산화력이 강화되거나 방전수에 포함된 다양한 물질에 의한 피해 작용일 가능성도 있다. 특히 radical이 발생할 경우 오존 못지 않게 조직을 파괴할 수 있는 산화력이 있으므로 이러한 연약한 조직의 식물에는 방전시간을 낮추는 것이 유리한 것으로 판단된다.

이상의 결과를 전반적으로 살펴볼 때 당근과 같이 조직이 단단한 경우 방전수 처리에 의한 불리한 점이 나타나지 않지만 피망, 양상추와 같이 조직이 약한 경우 방전수 처리 농도를 낮추거나 혹은 방전수 처리가 부적합할 것으로 판단된다. 그러나 우엉, 연근과 같이 변색이 심하게 발생하는 작물의 경우 방전수는 탈색을 촉진하므로 관능품질을 높이는데 기여할 것으로 판단되며 특히 절단면의 살균을 통한 유통기간 증진에도 긍정적인 효과가 있을 것으로 생각한다.

그러나, 연구 수행 중 밝혀진 결과 중 플라즈마 방전수에 포함된 질산성 질소가 처리조건에 따라 35 ppm 이상의 농도로 조사되었는데, 질산성 질소는 독성이 있으므로 (Moorcroft 등, 2001) 이들이 직접적으로 식물에 축적되는 것은 바람직하지 않을 가능성이 있다. 본 연구에서 검토한 식물조직에는 이들을 전화시킬 효소계가 존재하므로 처리한 방전수의 질소산화물은 보다 안정적인 물질로 전환될 가능성도 배제할 수 없지만 이를 실용화시키기 위해서는 질산성 질소에 대한 보다 구체적인 작용기작과 식물조직에서의 변화에 대한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

4. 플라즈마 방전수 처리가 몇 가지 종자의 발아와 육묘 중 초기 생육에 미치는 영향

살균하지 않은 들깨, 아욱, 쑥갓, 대파, 해바라기, 수세미, 해송 종자를 구입하여 오존수와 플라즈마 방전수의 처리에 따른 발아율을 비교하였다(<표 5.7>).

과종 9 일에 조사한 결과 들깨, 아욱, 대파, 쑥갓 등에서는 통계적 유의차는 없으나 플라즈마 방전수 또는 오존수 침지 처리는 대조구에 비하여 발아율을 다소 향상시킨 결과를 보여주었는데 특히 발아율이 낮은 쑥갓의 경우, 60 분 처리의 효과가 유의성 있게 나타났고 방전수는 오존수에 비하여 다소 효과가 높은 것으로 판단되었다.

발아가 어려운 종자는 종자의 불투과성 또는 종자에 존재하는 발아억제 물질의 영향을 받아 발아가 지연되거나 억제되는 것으로 널리 알려져 있는데(Hopkins와 Huner, 2004) 플라즈마 방전처리는 오존과 마찬가지로 종피에 직접적인 변화를 주었거나 또한 종피에 존재하는 발아억제물질을 제거하므로 발아율을 향상시키는 것으로 추정된다. 이러한 처리는

종자를 살균 처리하는 효과도 있을 것으로 기대되기 때문에 발아율 형상은 물론 어린 묘에서 흔히 발생하는 입고병 또는 종자 유래의 병을 억제하는 효과도 얻을 것으로 기대되었다. 그러나 본 연구 수행 중 어린 묘에서 흔히 발생하는 입고병은 모든 처리에서 관찰되지 않았다.

<표 5.7> 플라즈마 방전수 및 오존 처리가 몇 가지 채소 종자의 발아에 미치는 영향

종자	무처리	오존수 침지처리 (분)		플라즈마 방전수 침지 (분)	
		30	60	30	60
발아율 (%)					
들깨	85.6±5.8	90.8±3.9	87.2±4.1	90.0±4.7	92.2±3.1
아욱	77.8±5.4	76.6±3.9	83.2±6.1	87.4±5.3	82.4±5.6
쑥갓	33.2±3.3	35.0±7.2	43.4±6.8	38.6±3.5	47.8±4.6
대파	82.8±5.3	87.6±4.6	89.0±2.0	82.6±8.3	88.6±2.9
해바라기	79.2±6.7	84.3±2.1	86.2±4.9	88.3±5.2	89.3±3.4
수세미	84.2±4.3	92.1±3.4	94.3±6.3	94.1±4.9	92.3±3.1
해송	29.5±6.4	38.2±7.5	40.2±8.5	39.2±7.7	41.5±5.2

[주] 해송은 파종 12 일에 조사하였고 나머지 작물은 파종 9 일에 조사함. 오존수는 0.3 ppm 농도로, 플라즈마 방전수는 12 분 방전하였음.

조경용 식물인 해바라기, 수세미의 경우 발아 중 병의 발생은 관찰되지 않았으나 방전수 처리는 종자의 발아력을 증진시킨 것으로 나타났지만 오존수 처리에 비하여 그 효과가 탁월하지 않았다. 그러나 해송에 있어서는 무처리의 경우 발아율이 매우 낮았는데 종자 감염으로 발아에 실패하거나 발아중 종자가 부패하기 때문으로 알려져 있다. 해바라기, 수세미와 마찬가지로 플라즈마 방전수를 처리하였을 때 발아율은 무처리에 비하여 명확히 증진되었는데 오존수 처리와 비교할 때 그 차이는 현저하지 않았다. 그러나 무처리의 경우도 육안으로 확인될 정도로 부패한 종자는 거의 관찰되지 않았으며 대부분의 미발아 종자는 원래의 상태로 유지되었고 부분적으로 최종 조사일에는 종자 주변에 부분적으로 곰팡이가 자랐으나 대조구에 비하여 방전수 또는 오존수 처리구에서 그 정도가 적었다.

이러한 결과는 오존수 또는 방전수로 파종전 종자를 침지할 때 표면 살균과 종피를 변

화시켜 흡수율을 높이는 등의 효과로 발아가 촉진되는 것으로 판단되며 기존의 보고 (Szendro 등, 2002)와 유사한 결과인 것으로 판단된다.

전술한 실험에서와 같이 플라즈마 방전수 처리는 종자의 발아력을 향상시키며 불리한 결과를 보이지 않아 본 실험에서는 초기 생육 중 노균병 또는 입고병이 흔히 발생하는 오이와 대두를 이용하여 종자를 4시간 침지 처리하고 플러그묘상에 파종한 다음 초기 생육을 비교하였다([그림 5.15], [그림 5.16]).

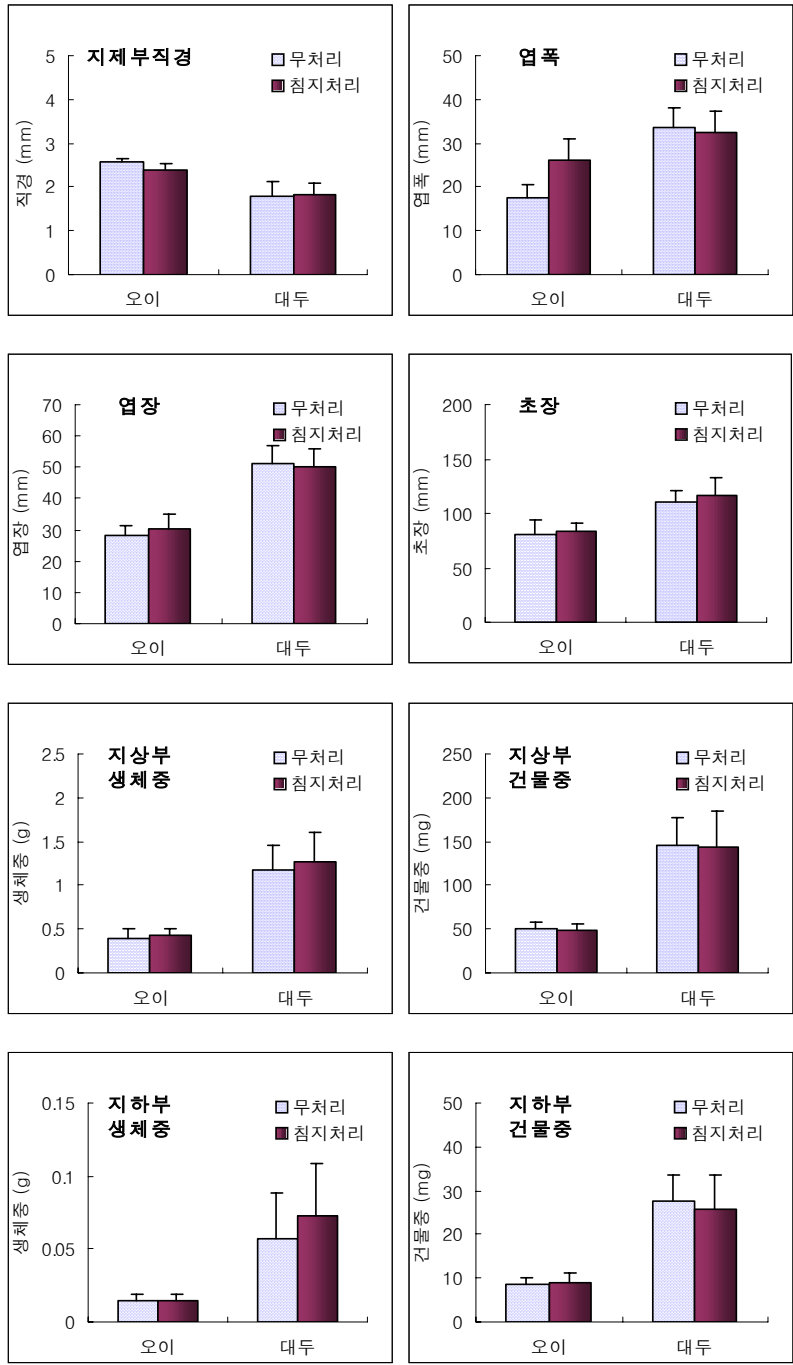


[그림 5.15] 오이의 묘 살포 처리 생육비교 결과 (좌:무처리, 우:방전수 처리)

오이의 경우, 지체부 직경은 다소 낮았으나 엽폭, 엽장 및 초장은 대조구에 비하여 감소하지 않았으며 발아도 균일하고 초기생육도 대조구에 비하여 균일한 것으로 관찰되었다. 발아한 자엽 등에서 방전수 처리로 인한 생리적 장애는 관찰되지 않았다.

대두의 경우에도 성장 특성이 대조구와 차이를 나타내지 않았다. 또한, 전체 지상부 생체중과 건물중을 비교하였을 때에도 처리간 차이가 인정되지 않아, 파종 전에 일정시간 플라즈마 방전수를 처리할 때 육묘 단계에서 발아 단계를 단축시키고 발아한 개체의 생장을 균일하게 유도할 수 있을 가능성을 보여주었다.

무처리의 경우에도 병해는 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 생체중과 건물중에서도 유사하게 나타났으며 처리간 차이는 명확하지 않았다. 따라서 종자 발아에 대한 방전수 처리는 발아를 고르게 유도하고 오존과 달리 어린 식물 생장에 직접적인 해작용을 초래하지 않는 것으로 나타났다.



[그림 5.16] 플라즈마 방전수 중자 침지 처리가 오이와 대두의 초기 생육에 미치는 영향
(방전수는 12 분 처리, 조사는 파종 10 일에 실시)

5. 플라즈마 방전수의 대체농약으로서의 가능성 검토

1차년도에 딸기 농가를 대상으로 딸기 흰가루병 방제 효과를 예비 검토한 결과 농가의 긍정적인 반응을 살핀 바 있어 2차년도에 수확기에 도달한 딸기의 흰가루병 방제 농약의 대체효과를 검토하였다([그림 5.17]). 실험은 딸기시험장의 협조를 얻어 하우스재배 딸기를 대상으로 삼았으며 비교를 위하여 대조구로 무처리구와 신코유제 처리를 두었다. 1차 처리는 2월 4일 실시하였고 2월 11일, 16일에 재차 처리하였다. 수확기에 도달한 과실은 2월 18일, 24일, 3월 4일, 6일 각각 수확하여 이병과율과 방제가를 비교하였다(<표 5.8>).



[그림 5.17] 플라즈마 방전수의 딸기 처리 포장 현장

<표 5.8> 플라즈마 방전수 처리가 딸기 ‘장희’의 병 발생 억제에 미치는 영향

처리	조사일									
	2월 10일		2월 18일		2월 24일		3월 2일		3월 6일	
	이병과 (%)	방제가	이병과 (%)	방제가	이병과 (%)	방제가	이병과 (%)	방제가	이병과 (%)	방제가
무처리	2.8	-	22.2	-	4.9	-	24.8	-	36.5	-
방전수	2.8	2.1	17.2	22.5	10.9	-22.4	29.7	-19.8	19.2	47.3
신코유제	2.8	2.1	4.5	79.9	2.7	45.3	7.9	68.3	5.3	85.4

[주] 방전수의 용존오존농도는 25 ppm 이었음.

방전수는 협력기관의 협조로 용존 오존농도 25 ppm 수준의 방전수를 제공받아 처리하였다. 방전수는 처리 1 일 전 생산하였으며 2차 처리는 1차 생산한 것을 냉장 보관하였다가 처리하였고 3차 처리는 유사한 수준의 방전수를 제공받아 1 일 후에 처리하였다.

전술한 바와 같이 방전수에는 free radicals, 오존, H₂O₂, 질소산화물 등의 물질이 포함될 것으로 추정하고 있으며(Pinart 등, 1996) 이러한 물질의 살균 효과는 이미 알려져 있으므로, 대체농약으로서의 활용가능성을 검토하였다.

시험 결과, 기대했던 병 억제 효과는 거의 관찰할 수 없었으나, 병원균은 품종에 따라 발병 다양성이 매우 크므로, 다양한 품종에 대한 추가 실험이 필요할 것으로 판단된다.

전문적인 육묘는 농산업의 새로운 분야로 자리잡고 있는데 육묘에서 생장 중인 묘의 병해를 방지하고 생장을 인위적으로 조절하는 것이 매우 어렵다. 화학적 방법으로 생장억제제가 흔히 이용되고 있는데 식용작물의 경우 이들의 사용이 제한적이며 물리적 스트레스를 가하여 생장을 억제시키는 방법은 그 효과가 일정하지 않고 노동력이 많이 드는 단점이 있다. 따라서 육묘하는 입장에서는 안전한 육묘 관리와 균일한 생장 억제 효과를 얻기 위한 노력을 많이 수행하고 있다. 따라서 본 연구에서는 배추, 상추, 토마토, 오이 등의 육묘 과정에서 플라즈마 방전수 처리에 의한 생장 조절 가능성을 검토하고자 하였다.

오이, 배추, 토마토에서 자엽이 완전히 전개된 다음, 12 분 방전 처리한 물을 공급하였을 때 초기 생육을 검토한 결과(<표 5.9>), 검토한 작물의 종류에 관계없이 생장을 억제시키는 효과가 나타났으나 작물 종류에 반응에는 차이를 보였다.

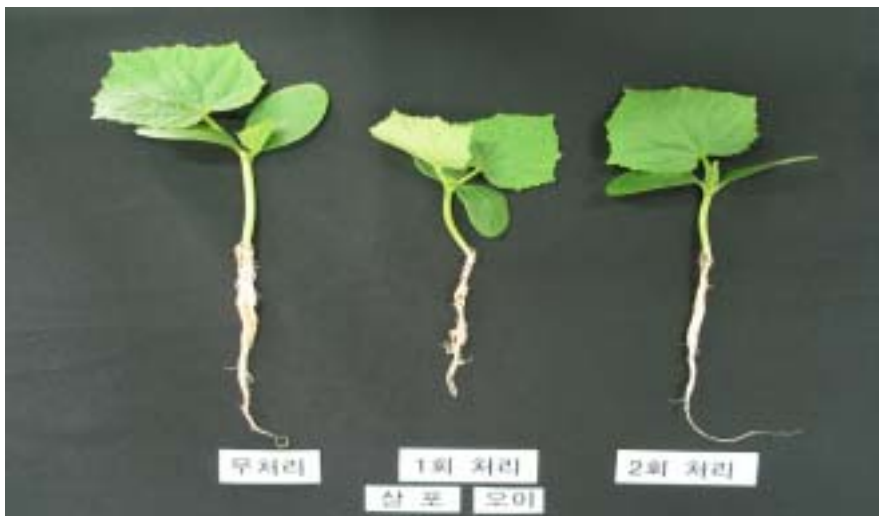
<표 5.9> 플라즈마 방전수 처리에 몇 가지 채소의 육묘 과정에서 엽폭, 엽장 및 초장에 미치는 영향

작물명	처 리*	지제부직경 (mm)	엽폭 (mm)	엽장 (mm)	초장 (mm)
오이 (백침다다기)	무처리	2.52±0.29	63.16±6.34	69.49±7.99	56.34±8.59
	방전수 1회	2.45±0.28	60.76±5.92	64.10±5.41	56.95±6.95
	방전수 2회	3.19±0.20	69.39±8.47	75.37±8.48	61.93±7.73
배추 (금초롱)	무처리	1.46±0.21	19.34±3.20	42.28±8.73	54.66±5.99
	방전수 1회	1.35±0.14	15.18±1.90	25.87±6.08	34.31±5.04
	방전수 2회	0.58±0.11	13.49±1.43	22.35±2.07	33.91±4.15
토마토 (슈퍼도테랑)	무처리	4.30±0.27	61.47±8.03	70.59±9.20	125.0±12.9
	방전수 1회	3.64±0.45	50.48±9.74	84.32±9.41	140.0±11.9
	방전수 2회	3.35±0.32	43.07±4.42	91.42±7.12	155.0±10.6

[주] *방전수 처리시간 : 12 분.

따라서, 생장억제 효과는 배추와 토마토에서 현저하였고 오이의 경우는 그 반응이 적게 나타났다. 엽의 형태와 크기를 비교하였을 때 무처리에 비하여 형태적 차이가 없어 플라즈마 방전수에 의한 생장 억제 효과는 본 연구에서 검토한 식물체 모든 기관에서 고르게 나타나는 것으로 확인되었다.

또한 생장억제 효과는 처리 시기에 따라 차이가 있으나 자엽기에 처리할 경우 7~10 일 지속되며 그 후 생장이 재개되었다. 연속하여 처리할 때 처리한 직후 생장이 다시 멈추는 것으로 나타났지만 1차처리보다 생장회복이 빨랐다. 이러한 증자는 플라즈마 방전수에 의한 화학적 스트레스로 어린묘의 생장을 다소간 제어할 수 있을 것으로 생각되어 살균과 더불어 실용적 활용 가능성을 보여주었다([그림 5.18]).



[그림 5.18] 플라즈마 방전수를 처리한 오이 유묘의 생육비교 결과
(좌:무처리, 중간:1 회 처리, 우:2 회 처리)

생장량을 결정하는 지상부와 지하부 무게를 비교하였을 때에도 처리횟수에 따라 생장억제가 비례적으로 나타나지 않아 초기 처리보다 묘의 생장이 어느 정도 진행된 상태에서는 처리 효과가 다소 완화되는 것으로 판단되었다(<표 5.10>). 플라즈마 방전에는 처리시간에 따라 미량의 NO_3 가 존재하기 때문에 생장이 빨라진 상태의 물에는 질소원으로 작용할 가능성이 높다. 특히 방전수는 생산한 다음시간이 결과에 따라 NO_3 가 증가하였기 때문에, 생장을 위한 질소 공급효과를 나타내기 때문일 가능성도 배제할 수 없다.

작물 유형에 따른 차이는 전술 바와 마찬가지로 오이에서의 생장 차이가 다른 두 작물에서 보다 작았고 배추와 토마토에서 더욱 현저한 차이를 나타내었다. 배추와 토마토의 경우 플라즈마 방전수 처리는 생체중을 감소시킨 만큼 이에 상응하여 건물중을 감소시키는 것으로 나타났다.

이러한 결과를 살필 때, 플라즈마 방전수가 식물의 생장을 기형화시키지 않고 단순히 생장을 억제시키는 것으로 판단되며 플라즈마 방전수 처리 의한 생장 억제 효과는 일정기간이 경과된 다음 회복하는 것으로 판단되어 우수한 묘 생산에 적용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

<표 5.10> 플라즈마 방전수 처리가 채소의 육묘 과정에서 지상부 및 지하부 생육에 미치는 영향

작물명	처리	지상부		지하부	
		생체중 (g)	건물중 (mg)	생체중 (g)	건물중 (mg)
오이 (백침다다기)	무처리	1.24±0.25	157.42±20.49	0.047±0.016	20.90±3.72
	방전수 1 회	1.21±0.18	127.84±22.11	0.052±0.018	22.26±2.34
	방전수 2 회	1.79±0.28	149.61±23.06	0.113±0.032	30.55±3.23
배추 (금초롱)	무처리	0.34±0.08	60.88±7.14	0.011±0.005	6.54±1.82
	방전수 1 회	0.20±0.07	31.67±6.62	0.006±0.002	4.06±0.58
	방전수 2 회	0.16±0.03	28.42±5.96	0.004±0.002	3.64±0.84
토마토 (슈퍼도테랑)	무처리	3.03±0.34	315.72±35.44	0.898±0.189	120.86±16.91
	방전수 1 회	2.17±0.39	222.89±21.20	0.456±0.109	77.32±12.07
	방전수 2 회	2.34±0.34	287.14±29.14	0.556±0.120	103.88±19.39

[주] 방전수는 자엽 전개기에 1 회 처리하고, 처리 후 3 일에 재차 처리하였음

상추의 경우 다른 작물에 비하여 생장억제 반응이 매우 명확하게 나타났다. 본엽 출현기에 1회 처리하였을 때 무처리에 비하여 초장, 엽폭, 엽장 모두 30 % 정도 생장이 억제되었다(<표 5.11>). 이와 같은 차이는 상추 종류에 따라 유사한 경향을 보여주었다. 적치마 상추의 경우 스트레스 받은 식물에서 관찰되는 색소의 형성이 뚜렷하게 많아 육안으로도 그 차이를 확인할 수 있을 정도였다([그림 5.19], [그림 5.20]). 지상부 및 지하부의 건물중과 생체중 모두 유사한 비율로 감소되었다. 특이한 점은 방전수 처리의 경우 생체중 대비 건물중 비율이 더욱 높아 묘가 더욱 경화되어 자라는 것으로 판단된다.

<표 5.11> 플라즈마 방전수 살포 처리가 상추 육묘 과정에서 초장, 엽폭, 엽장에 미치는 영향

품종명	처리	초장 (cm)	증감율 (%)	엽폭 (cm)	증감율 (%)	엽장 (cm)	증감율 (%)
적치마	무처리	8.01±0.63	100.0	3.41±0.30	100.0	7.16±0.68	100.0
	방전수	4.81±0.35	60.1	2.45±0.27	71.8	4.80±0.33	67.1
청치마	무처리	10.60±1.91	100.0	3.14±0.21	100.0	6.33±0.071	100.0
	방전수	4.23±0.37	39.9	2.34±0.20	74.5	3.93±0.17	63.1

[주] 방전수는 자엽기에 처리하였고 처리 7 일에 조사한 결과임(방전수:12 분 방전 처리)



(a) 적치마(좌:방전수 처리, 우:무처리) (b) 청치마(좌:무처리, 우:방전수 처리)

[그림 5.19] 플라즈마 방전수 처리가 상추 생육에 미치는 영향

<표 5.12> 플라즈마 방전수 살포 처리가 지상부 및 지하부 생장에 미치는 영향

품종명	처리	지상부 무게 (mg)		지하부 무게 (mg)	
		생체중	건물중	생체중	건물중
적치마	무처리	954.3±49.3	74.4±12.1	420.0±11.1	24.8±1.6
	방전수	240.0±11.2	24.3± 4.0	217.5±19.3	16.4±2.2
청치마	무처리	968.5±41.9	81.1±19.1	387.5±24.9	24.3±1.5
	방전수	363.8±19.1	41.8± 8.2	260.0±15.4	27.9±2.0



(a) 적치마(좌:무처리, 우:방전수 처리) (b) 청치마(좌:무처리, 우:방전수 처리)

[그림 5.20] 플라즈마 방전수 처리에 따른 상추 지상부 및 지하부 생육 비교

배추(노랑봄배추)에 대한 성장 반응을 재차 확인하기 위하여 파종 1 주 후에 1차 처리하고 파종 3 주 후에 2차 처리한 다음 5 일 후 조사한 결과, 2 회 처리에서 초장은 다소 작아졌지만 1 회 처리한 경우 무처리에 비하여 초장 또는 지상부, 지하부의 건물중에 차이를 나타내지 않아 1 회 처리한 경우 처리 2 주 후에 생장이 재개되었음을 알 수 있었으며, 2 회 처리에서는 지상부와 지하부의 건물중이 무처리에 비하여 낮지 않았으므로(<표 5.13>), 방전수 처리에 의한 성장 억제는 일시적 현상이며 이로 인한 탄수화물 생산 등의 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다. 또한 생육단계에 따라 성장억제 효과에 다소 차이가 있을 것으로 예상된다.

<표 5.13> 플라즈마 방전수 처리가 배추의 생육에 미치는 영향

방전수 처리	초장(cm)	건물중(mg)	
		지상부	지하부
무처리	8.0±0.5	91.6±5.1	26.2±2.9
1회	8.7±0.4	102.9±5.5	23.7±3.2
2회	7.2±0.7	92.6±6.7	25.8±3.8

플라즈마 방전수 처리가 어린 묘의 생육을 억제하는 기작에 대하여 기존의 연구결과를 찾을 수 없었으나 전술한 방전수의 특성을 고려할 때 free radicals, 질소산화물, 또는 오존

에 의한 스트레스 때문인 것으로 추정된다.

부분가공 채소(상추, 피망)에서는 방전시간을 길게 하였을 경우 조직이 손상되는 현상이 관찰된 것이 반하여 플러그 묘에서는 최대 12 분 방전시킨 물을 처리하였을 때에도 식물 조직에 대한 유해 작용이 전혀 관찰되지 않아 오존수 처리와 차이를 보였다. 플라즈마 방전수의 이러한 활성이 free radical에 의한 것이라면 세포막의 손상을 일으킬 우려가 있는데 특히 부분가공 채소에서 절단면이 손상을 받은 것이 세포막의 손상이 심하게 발생하였기 때문으로 추정할 수 있다. 그러나 플러그 묘에서는 이러한 장애가 관찰되지 않아 재배 토양이 있는 조건이므로 플라즈마 방전수의 산화작용이 식물체에 그대로 전달되지 않았을 가능성이 있다. 또한 1 회 처리에서 생육억제 효과가 크게 나타난 배추의 경우에도 2회 처리에서는 생육억제 효과가 다소 감소한 느낌이었고 처리 후 시간이 경과됨에 따라 생육이 회복된 점으로 볼 때 플러그 육묘에서 활용 가능성이 높을 것으로 생각된다.

제 6 장 결론

본 연구에서는 상용화 수준의 플라즈마 방식의 방전수 발생장치를 개발하고, 방전수를 평가하며, 농업용살균수로의 적용성을 평가하여, 다음과 같은 결론들을 도출하였다.

1. 고효율 플라즈마 방전수 제조기술 개발

(1) 효율적인 방전수 생성 조건

Alumina 전극을 사용하는 인가 전압과 주파수는 각각 18 kV 이상과 1 kHz의 장치에서 KI 및 기타 free radical를 함유하는 방전수의 생산이 가능하다. 이 장치를 이용하여 생성된 방전수의 수질 및 성분을 분석한 결과, 살균능을 가지는 pH 및 산화력을 가지는 방전수의 생산을 위해서는 15 분 이상의 방전시간이 요구된다. 또, 본 실험 결과, 방전시간이 15 분이상이 되어도 오존 증가농도와 pH의 변화는 적은 것으로 나타났다.

(2) 방전수 특성

15 분 간 방전처리하여 생성된 방전수의 pH는 3~4 이하, 오존 증가농도는 30~40 mg/L 이상이었으며, 증류수와 희석하는 경우, 44 mg/L의 벤젠을 30 분의 반응시간 동안 91.1 %의 효율로 처리할 수 있는 라디칼을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 방전수의 산화 반응 속도와 침출수 중의 유기물 분해능은 오존수보다는 낮은 것으로 나타났다.

이를 바탕으로, 방전수는 오존보다 반응속도는 느리지만 산화력과 살균력을 가지고 있으며, 오존 이외의 성분이 살균능을 발현하고 있고, 살균력의 지속시간이 적어도 수 일 이상임을 알 수 있었다.

방전수의 질소화합물 분석 결과, 방전수의 살균력과 지속 효과는 오존과 OH^* 외에, 방전 처리 중에 공기 중에서 유입된 질소와 산소로부터 생성된 HNO_2 , HNO_3 등과 이들이 해리되어 생성되는 NO_2^- , NO_3^- 등에 의한 것으로 판단된다.

(3) 응용 가능성

방전수는 살균효율이 좋고 살균효과가 수 일 이상 지속되므로, 생육 중인 원예산물의 살균수로 활용할 수 있는 가능성이 크다. 이 때, 방전수의 pH가 낮을 수록 오존 증가농도가

높으므로, 방전수의 품질관리 및 살균력의 지표로는 pH를 이용할 수 있다. 침출수 처리 결과, 방전수의 산화력은 확인되었으나, 처리효율이 높지 않으므로, 고농도 유기물을 함유하는 폐수의 고도처리에는 적합하지 않은 것으로 나타났다.

2. 플라즈마 방전수 발생장치 개발

(1) 플라즈마 방전수 제조장치 개발

- 최적 운전 인자 도출

플라즈마 방전수 제조장치의 방전 조건의 최적화에 있어, 가장 중요한 인자는 전압과 주파수이다. 본 연구에서 알루미늄 접지 전극을 사용하여 1300 mL의 3차 증류수에 15 분 간 방전하는 조건으로 실험한 결과, 최대의 KI 농도를 확보하기 위한 인가 전압과 주파수는 각각 18 kV 이상과 1 kHz 이었다. 이 조건에서 생성된 방전수의 KI 농도는 반감기가 약 10시간 가량으로 오존수보다 길어, 농업용 살균수로 매우 유리한 것으로 나타났다.

방전수의 KI 농도는 10 % 미만의 산소와 90 % 이상의 질소를 혼합한 혼합가스에서 가장 높으나, 공기를 사용하여도 큰 차이가 없었으며, 공기를 주입가스로 하는 경우, 유량이 증가하여도 KI 농도에는 큰 차이가 없었다.

- 플라즈마 방전관 개발

1차년도에 개발된 플라즈마 방전부는 이계면(물과 공기층)을 형성하고 물을 연속 순환하는 방식으로 개발되었다. 이 장치의 전극은 alumina 전극에 금속전극을 코팅한 것으로, 20 kV, 1 kHz의 전원으로 400 W의 전력을 공급하며, 1 회 처리용량은 1 L 이하, 1 회 방전 시간은 30 분, 순환유량은 약 0.3 LPM이었다.

코로나 방전과는 다르게, DBD 방전에서는 절연체의 종류에 따른 KI 농도의 차이는 크지 않았으나, 열에 약한 fiber glas나 TD-82 보다는 alumina를 사용하는 것이 가장 적합한 것으로 나타났다.

- 고전압 전력원 개발

1차년도에는 1 kHz의 주파수에서도 이그니션 코일의 2차 출력 peak 전압이 최고 30 kV 정도인 전력공급장치를 개발하였다. 이 장치에서 전극 간격 2~3 mm이며 물이 없는 구조의 DBD 반응기에서는 플라즈마가 안정되게 발생되었으나, 사용된 이그니션 코일은 자동차에서 사용되는 고전압 변압기로서 최대출력이 1 kW 미만, 최대전압이 18 kV 이하로, 고전압 변압기를 필요로 하였다. 또 고출력인 경우, Full bridge회로를 사용하는 것이

전압과 파형 제어 측면에서 유리하였다.

2차년도에는 1차 년도에 개발된 고전압 전력원의 문제점 및 개선사항을 바탕으로, PLC(Programmable Logic Controller)를 인버터 회로 내부에 구성하여 전력원의 자동제어가 가능하고, 일반용 전원 220 V 단상에서도 전압이 일정하며, 고전력(3 kW 이상)을 발생하는 전력원을 개발하였다. 2차년도에 개발된 장치는 short 현상이 발생하는 경우, 자동적으로 전원이 차단되도록 하고 절연유를 하용하지 않으며, 고전력을 사용하므로 안전성과 경제성을 향상시키고 대용량 장치에 적용이 가능하도록 하였다.

(2) Pilot plant 제작 및 성능 평가

- Pilot plant 설계 및 제작

상기 연구개발 결과를 토대로, 대용량의 pilot plant를 설계 및 제작하였다. 이 pilot plant는 5개의 반응기를 설치한 대용량의 장치로, 전 과정이 PLC로 제어되어 사용자 편의를 중심으로 설계되어 있는 반면 사용자의 편의성을 높였다. 이 장치는 전극은 aluminamf 사용하고, 5 kW, 1 kHz, 펌프 용량 7 LPM 및 수조 용량 10 L이다.

- 장치의 성능 및 평가

수량 8 L를 이용하여 본 장치의 성능을 평가한 결과, 전극 수와 정격전압이 증가할 수록 방전수 KI 농도는 높아졌으며, 인가전력 2 kW에서 20분 방전할 경우, KI 농도는 20 mg/L 이상이 될 것으로 판단된다.

- 장치의 조작성 및 안전성 평가

본 연구 결과로 제작된 Pilot plant는 앞서 언급한 바와 같이 자동제어 회로를 채택하여 전 과정이 설정값에 의해 순차적으로 자동 진행되어 사용이 편리하다. 또, 장치 내부 공간을 고전압 변압기 및 반응기 등을 위한 공간 등 크게 4 부분으로 분리하여 안정성을 확보하는데 중점을 두었다.

(3) 플라즈마 방전수 발생장치 모델 정립

상기 개발결과를 바탕으로, alumina 전극을 사용한 5 개의 방전관을 장착하고, pH 3.0 이하, KI 농도 30 mg/L 이상의 방전수를 생산할 수 있는, 시설용량 20 L/hr의 플라즈마 방전수 발생장치의 사양을 제시하였다.

3. 플라즈마 방전수의 농업적 활용방안

(1) 살균 효과 및 작물 수확기의 병해 관리

고구마순 및 고사리 등에 방전수 처리한 결과, 세균수 감소효과가 확인되어, 플라즈마 방전수가 살균 효과를 통하여 재배와 수확이 동시에 이루어지는 작물의 수확기 병해관리가 가능할 것으로 판단되며, 딸기의 경우 방제가가 있어, 농약 대체물질로서의 가능성도 제시할 수 있었다. 이는 free radicals, H₂O₂, O₃ 등이 식물 병의 방제와 예방에 효과를 보이기 때문으로 판단된다.

(2) 종자의 발아 효과

방전수 처리한 들깨, 아욱, 쑥갓, 오이 등에서는 오존수에 비해 높은 발아효과가 관찰되어, 종자 발아에서 종자의 발아를 고르게 하는 효과와 발아력이 낮은 종자의 발아력을 향상시키는 효과를 확인하였다. 그러므로, 파종 전 처리에 방전수를 활용할 수 있는 가능성을 보였다.

(3) 유묘의 생장 억제력

특히 육묘중인 배추와 토마토에서 방전수의 생장억제 효과가 컸으며, 이들의 출하기간을 연장할 수 있는 가능성을 얻었다. 이러한 효과는 화학적 수단으로 생장을 억제시킬 때 발생할 수 있는 잔류성 문제를 해결하며 묘의 소질을 높일 수 있으므로 유리할 것으로 판단된다.

(4) 부분 가공 채소류의 유통성

방전수 처리는 부분가공 채소류의 살균에 적용이 가능하며, 이들의 절단면 갈변저해 및 관능품질의 향상효과가 입증되었다. 특히 우엉, 연근 등은 갈변저해 효과가 큰 것으로 나타났다.

제 7 장 참고문헌

1. A.A. Bhagwat, R.A. Saftner and J.A. Abbott. 2004. Evaluation of wash treatments for survival of food-borne pathogens and maintenance of quality characteristics of fresh-cut apple slices. *Food Microbiology*. 21:319-326.
2. A.E. Watada, N.P. Ko, and D.A. Minott. 1996. Factors affecting quality of fresh-cut horticultural products. *Postharvest Biology and Technology*. 9:115-125.
3. A.M. Anpiov, E.M. Barkhudarov, Y.B. Nark, Y. V. Zadiraka, M. Christofi, Y.N. Kozlov, I.A. Kosyiy, V.A. Kop'ev, V.P. Silakov, M.I. Takakishvili, and S.M. Temchin. 2001. Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone, and hydrogen peroxide. *J. Physc. D:Appl. Phys.* 34:993-999.
4. A.M. Anpiov, E.M. Barkhudarov, M. Christofi, V.A. Kop'ev, I.A. Kosyiy, V.P. Silakov, M.I. Takakishvili, and Y. Zadiraka. 2002. Pulsed high voltage electric discharge disinfection of microbially contaminated liquids. *Letters in Applied Microbiology*. 35:90-94.
5. B. Langlais, D.A. Reckhow and D.R. Brink. 1991. *Ozone in wastewater treatment*. Lewis Publishers, Washington, D.C.
6. D.M. Foley, A. Dufour, L. Rodriguez, F. Caporaso, and A. Prakash. 2002. Reduction of *Escherichia coli* 0157:H7 in shredded iceberg lettuce by chlorination and gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 63:391-396.
7. D.O. Ukuku. 2004. Effect of hydrogen peroxide treatment on microbial quality and appearance of whole and fresh-cut melons contaminated with *Salmonella* spp. *Intern. J. of Food Microbiol.* 95:137-146.
8. G.A. Gonzalez, J.F.A. Zavala, S. R. Cruz, E. A. Flelix, M.E.D. Cinco. 2004. Effect of temperature and modified atmosphere packaging on overall quality of fresh-cut bell peppers. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* 37:817-826.
9. G.A. Gonzalez, S.R. Cruz, R.C. Valenzuela, A.R. Flelix, and C.Y. Wang. 2004. Physiological and quality changes of fresh-cut pineapple treated with anti-browning agents. *Lebensm. Wiss. u. Technol.* 37:369-376.

10. H. Berger, L. Galletti, V. Escalona, and C. Saenz. 1997. Modified atmosphere and ascorbic acid for minimally processed lettuce. (In)CA '97 Proceeding Vol. 5: Fresh-cut fruits and vegetables and MAP. International controlled atmosphere research conference. 16-22. Univ. of California.
11. H.M. Kang and M.E. Saltveit. 2003. Wound-induced increases in phenolic content of fresh-cut lettuce is reduced by a short immersion in aqueous hypertonic solutions. *Postharvest Biology and Technology*. 29: 271-277.
12. H. Wang, H. Feng, and Y. Luo. 2004. Microbial reduction and storage quality of fresh-cut cilantro washed with acidic electrolyzed water and aqueous ozone. *Food Res. International*. 37:949-956.
13. J.H. Hong and K.C. Gross. 1998. Surface sterilization of whole tomato fruit with sodium hypochlorite influences subsequent postharvest behavior of fresh-cut slices. *Postharvest Biology and Technology*. 13:51-58.
14. J. Pinart, M. Smirdec, M.E. Pinart, J.J. Aaron, Z. Benmansour, M. Goldman, and A. Goldman. 1996. Quantitative study of the formation of inorganic chemical species following corona discharge. I. Production of HNO₂ and HNO₃ in a composition-controlled, humid atmosphere. *Atmospheric Environment*. 30:129-132.
15. L. Mortensen and H.E. Jorgensen. 1996. Responses of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) to ozone produced by either electric discharge and dry air or by UV-lamps and ambient air. *Environmental Pollution*. 93:121-127.
16. L. Palou, J.L. Smilanick, C.H. Crisosto, M. Mansour and P. Plaza. 2004. Ozone gas penetration and control of sporulation of *Penicillium digitatum* and *Penicillium italicum* within commercial packages of oranges during cold storage. *Crop Protection*.
17. L. Zhang, Z.Z. Lu, Z. Yu and X. Gao. 2004. Preservation of fresh-cut celery by treatment of ozonated water. *Food Control*. 16:279-283.
18. M.J. Moorcroft, J. Davis, and R.G. Compton. 2001. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. *Talanta*. 54:7785-803.
19. M. Kurahashi, S. Katsura, and A. Mizuno. 1997. Radical formation due to discharge inside bubble in liquid. *Jour. of Electrostatics*. 42:93-105.

20. M.M. Castaner, M. Gil, F. Artes, and F.T. Barberan. 1996. Inhibition of browning of harvested head lettuce. *J. Food Sci.* 60:1265-1268.
21. M. Mikula, J. Panak and V. Dvonka. 1997. The destruction effect of a pulse discharge in water suspensions. *Plasma Sources Science and Technology.* 6(2).
22. M.E. Saltveit. 2000. Wound induced changes in phenolic metabolism and tissue browning are altered by heat shock. *Postharvest Biology and Technology.* 21:61-69.
23. P.A. Balakrishnan, A. Arunagiri, and P.G. Rao. 2002. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics.* 56:77-86.
24. P. Bilski, J.G. Burkhart and C.F. Chignell. 2003. Photochemical characterization of water samples from Minnesota and Vermont sites with malformed frogs: potential influence of photosensitization by singlet molecular oxygen(¹O₂) and free radicals on aquatic toxicity. *Aquatic Toxicity.* 65:229-241.
25. P.J. Delaquis, L.R. Fukumoto, P.M.A. Toivonen, and M.A. Cliff. 2004. Implications of wash water chlorination and temperature for the microbiological and sensory properties of fresh-cut iceberg lettuce. *Postharvest Biology and Technology.* 31:81-91.
26. P. Szendro, J. Koltay, Z. Szule, and G. Vincze. 2002. Treating sugar-beet seeds with an electric discharge field (Abstract). *Novenytermeles.* 51:309-314.
27. R.C. Soliva and O.M. Belloso. 2003. New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits(a review). *Trends in Food Sci. &Tech.* 14:341-353.
28. R.L. Tate. 1995. *Soil microbiology.* Chap. 13. Denitrification. John Wiley & Sons. USA.
29. R.M. Clark, M. Sivagenesan, E.W. Rice and J. Chen. 2002. Development of Ct equation for the inactivation of *Cryptosporidium* oocysts with ozone. *Water Research.* 36(12):3141-3149.
30. S. Alexandre, P. Kuppusamy, and J.L. Zweier. 1998. Evaluation of the magnitude and rate of nitric oxide production from nitrite in biological systems. *Archives of biochemistry and biophysics.* 357:1-7.
31. S. Naitoh. 1992. Studies on the application of ozone in food preservation-Synergistic

- sporocidal effect of ozone and ascorbic acid. The Sco. for Antibacterial and Antifungal Agent. 20(11):565-570.
32. W.G. Hopkins and N.P.A. Huner. 2004. Introduction to plant physiology(3rd Ed.). Chap. 8. Nitrogen assimilation. Wiley. USA.
 33. W. Hurst. 1995. Sanitation of lightly processed fruits and vegetables. HortScience. 30:22-24.
 34. Y. Zheng, T. Lyons and J. Barnes. 2000. Effects of ozone, on the production and utilization of assimilates in Plantago major. Environmental and Experimental Botany. 43(2):171-180.
 35. Z. Lu, Z. Yu, X. Gao, F. Lu, and L. Zhang. 2004. Preservation effects of gamma irradiation on fresh-cut celery. J. of Food Engineering. (In press)
 36. 김명호 · 정진운 · 조영재. 2004. 격막 방식에 따라 제조한전해수의 세척 및 보관 효과. 한국식품저장유통학회지. 11(2):160-169.
 37. 박봉경 · 김윤환 · 장봉철 · 조정현 · 김근호. 2001. 반응기 정진 용량 변화에 따른 대기압 DBD 반응기의 동작특성 연구. 한국진공학회지. 10(4):440-448.
 38. 박선영 · 황태영 · 김준한 · 문광덕. 2001. 갈변저해제 처리에 따른 최소가공 연근 (Nelumbo nucifera)의 품질 변화. 농산물저장유통학회지. 8(2):164-168.
 39. 이재창, 황용수. 1998. 삼시와 밤과실의 부가가치 증진을 위한 수확 후처리 및 장기저장 기술 개발. 연구보고서 농림부.
 40. 송지원, 구자형. 2003. 오존처리를 이용한 물 재순환 시스템 내에서의 콩나물 생산. 한원지 44:302-306.
 41. 정진웅 · 정승원 · 김명호. 2000. 세정수로서의 전해산화수 적용 특성. 농산물저장유통학회지. 7(4):395-402.
 42. 조재욱 · 김임수 · 최충돈 · 김일두 · 장상문. 2003. 복숭아 수확후 오존수 침지처리가 품질신선도에 미치는영향. 한국식품저장유통학회지. 10(4):454-458.

주 의

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