

## 지하수의 오존과 UV처리가 탁주의 품질특성에 미치는 영향

박영규\* · 김희정  
대진대학교 화학공학과

### Effect of Ozone and UV Treatment of Groundwater on the Quality of Wine

Young Gyu Park\* and Hee-Jung Kim  
Department of Chemical Engineering, Daejin University

Experiments using ozone are presented for the water purification and wine quality improvement. Advanced oxidation process results reveal water treatment by both ozone and UV radiation increases quality of the *takju* prepared using a Korean conventional *nuruk* than with ozone-treatment or convectional method only. Water quality was enhanced by ozone treatment, resulting in 85% reduction of hardness, and 30% increase in total glucose produced due to increased conductivity and biodegradability of water. Although initially decreased slightly due to oxidation of *takju*, higher than expected ethanol production was observed, with ozone plus UV treatment resulting in 20% higher production compared with other methods.

**Key words:** water quality, alkalinity, alcohol production, ozone, UV radiation

#### 서 론

먹는 물 관리법에서 먹는 물이라 함은 먹는 데 사용하는 자연 상태의 맑은 물과 자연 상태의 물을 먹기 적합하게 처리한 먹는 샘물 등으로 규정하고 있다. 광천수 혹은 약수는 바위틈이나 땅속으로 스며든 빗물에 각종의 광물질이 용해되어 있는 암반대수층의 지하수 또는 용천수를 말하며 먹는 물 관리법에서는 샘물로 규정하고 있고 미네랄성분이 적당량 함유되어 있어 특이한 물맛을 갖기 때문에 탁주제조에 사용하고 있다.

일반적으로 강원도나 충청북도와 경상북도 등의 벽지 산간에 위치한 지하수나 약수는 좋은 물이라 생각하고 있지만 이러한 약수에는 일반 지표수와는 달리 탄산가스, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 철 성분 등이 많이 함유되어 있고 경우에 따라서는 소화불량, 위장병 그리고 빈혈 등에 좋은 것으로 알려져 있다. 이처럼 좋은 약수나 지하수에는 탄산가스와 각종 미네랄이 풍부히 함유되어 있지만 물의 경도에 영향을 주는 칼슘이나 마그네슘 등이 과량 포함되는 경우에는 생물학적 성장을 저해하고 물맛 뿐 만 아니라 심한 경우에는 배탈의 원인이 되는 등의 부작용을 일으키고 있다.

탁주는 이중 담금에 사용되는 수질의 품질 뿐 만 아니라 사용하는 누룩에 따라 원료·미생물 성장·숙성·탁주라는 일련의 단

계를 거치기 때문에 각 공정마다 수질의 품질에 영향이 크다고 할 수 있다. 과거부터 곡류의 주성분인 전분질을 당분으로 전환시켜 술을 제조하므로 전분질 원료에 *Aspergillus kawachii* 균을 순수 배양하여 접종시켜 만드는 개량 누룩은 미생물의 증식과 지하수의 품질과의 관계가 술덧의 안전한 발효와 잡균오염이 방지되어 품질이 균일한 술이 제조되고 제품수율 등에 큰 영향을 미치고 있다. 그러므로 탁주의 숙성공정상 나타나는 주질은 쌀, 누룩, 용수, 용기, 청결, 온도 등의 조건에 의하여 좌우되고 원료에서 최종제품에 이르는 데 있어서 수질의 향상과 잡균오염방지를 위해서 물을 효과적으로 이용하는 것이 중요하다. 더욱이 과거에는 탁주제조에 오존을 직접 사용하지 않았지만 최근에는 음용수 수질기준법과 관련하여 대장균 균에 관한 규정을 제정한 이후 적정수준의 소독효과를 얻기 위해 오존을 사용하고 있다. 오존은 강한 산화력으로 THMs의 생성억제, 여과성능개선, 박테리아 사멸, 유기물 산화 그리고 미생물에 큰 소독기능을 가지고 있기 때문이다(1).

현재까지는 탁주의 품질에 영향이 큰 누룩 원료를 이용한 탁주의 성분, 미생물, 저장성 등에 관한 연구가 대부분이었으며 지하수 수질의 품질 향상을 위해 오존을 이용한 탁주에 관한 연구는 거의 미미한 실정이다. 우리나라와 같이 석회석이 많이 분포된 강원도 지역에서는 지하수 수질의 경도가 높아서 pH 및 알칼리도를 동시에 조절하는 수질안정화 방법을 이용한다면 pH 및 총 무기탄산농도 등 수질의 안정성이 탁주제조의 안정성을 가져올 수 있다. 또한 알칼리도를 동시에 조절하는 방법은 적용하기 쉽고 이를 통해 탁주의 품질제어에 따른 당화반응과 알코올 발효를 평가하고 현장에 적용할 수 있는 최적의 수질 제어기준을 설정하고 저 한다. 그러므로 본 연구는 수질

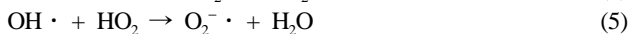
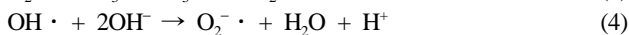
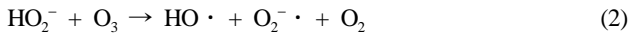
\*Corresponding author : Young Gyu Park, Department of Chem. Eng., Daejin University, Sundan-dong, Pochun 487-711, Korea  
Tel: 82-31-539-1994  
Fax: 82-31-536-6676  
E-mail: ypark@daejin.ac.kr

의 품질 향상과 탁주의 품질 특성을 검토할 목적으로 술덧으로 음용 시 식용 가능한 여러 수질을 오존 등을 이용하여 개량努력으로 탁주를 담금 함으로써 발효과정 중 술덧의 품질을 검토하였다. 더욱이 오존과 UV의 동시처리수를 탁주제조에 사용함으로써 탁주 술덧의 품질특성에 어떠한 영향을 주는가에 대한 연구도 병행하였다.

## 이 론

### 오존단독 산화반응

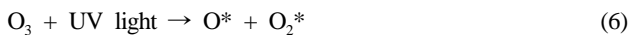
오존과 수증의 수산화이온과의 반응에 의해 아래와 같이 hydroperoxide 이온( $\text{HO}_2^-$ )의 형성은 여러 가지 전자전이 메커니즘의 가정 하에서 연쇄라디칼 반응을 통해 식(1)을 유도하였다. 그러나 Staehelin and Holgne(2)이 식(1)과 식(2)와 같이 가정한 이온 반응식에 의한 오존연쇄반응(식(1)-(5))을 거치면서 hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ), superoxide 이온( $\cdot\text{O}_2^-$ ), ozonide 이온( $\cdot\text{O}_3^-$ )의 생성물이 아래와 같은 연쇄반응식을 통해 얻어진 것으로 알려졌다(2,3).



식(1)과 같이 오존이 먼저 분해되고 수산화(hydroxide)이온( $\text{OH}^-$ )이 오존과 반응하여 superoxide 이온이 생성되고  $\text{OH}^-$  뿐만 아니라  $\text{HO}_2^-$ 와 연쇄반응을 일으킨다는 가정(2)하에 유도된 superoxide 이온은 오존과 반응하여 전자를 넘겨줌으로써 자신은 산소가 되고 전자를 얻은 오존은 ozonide 이온이 형성된다. 이렇게 형성된 ozonide 이온이 순간적으로 분해되어 수산화 라디칼( $\text{OH}\cdot$ : hydroxyl radical)이 생성된다. 바로 이 수산화 라디칼이 유·무기물과 반응하거나 라디칼 유리기 포착제(scavenger)와 반응하여 반응성을 잃게 된다(식(15)-(16)의 오존 종결반응참고). 여기서 오존이 유·무기물과 반응하는 경우 오존이 분해하는 속도나 산화제로서의 역할은 단순하게 예측되기 어려우며 유·무기물이 산소와 반응하기 쉬운 형태로 라디칼 화하거나 또는 이 라디칼이 산소와 반응하여 궁극적으로 superoxide 이온으로 변화하여 오존산화반응을 연쇄반응으로 이끌어 다시 라디칼 반응이 시도되기도 한다(2,3).

### 오존과 UV 동시 산화반응

자외선(UV)은 오존의 분해를 가속화하는 데 아주 효율적이며 수산화 라디칼을 형성하는 데 그 과정은 아래와 같다(4).



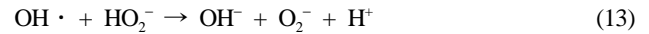
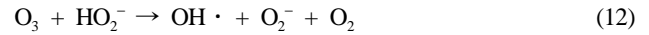
위 식 (6)에서  $\text{O}^*$ 는 2p궤도에 비어있는 1D 여기상태 (excited state)에 있는 것을 의미한다. 궁극적으로 자외선 상태의 오존의 분해는 다음의 반응식을 통해 나타난다.



위 식에서 과산화수소는 약산이고 수증에서 분해는 또 다른 hydroperoxide ions를 생성한다.

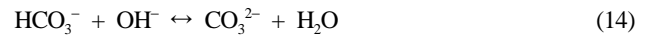


그러므로 오존과 과산화수소와의 반응은 UV조사에 의해 오존과 hydroperoxide ion과의 반응으로 아래와 같이 수산화 자유라디칼이 생성된다.

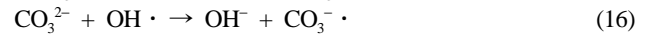
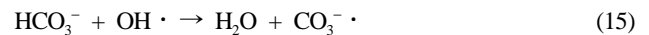


### 알카리도와 오존반응과의 관계

$\text{O}_3$ 의 단독처리에서 pH가 낮은 경우에는 주요 산화제인 분자상태의  $\text{O}_3$ 인데, 물과 같이 pH가 높은 경우는  $\text{O}_3$ 와  $\text{OH}^-$ 와의 반응을 비롯한  $\text{O}_3$ 분해에 의해 생성되는 반응성이 높은  $\text{OH}$ 기가 산화제로 작용한다. pH가 높아지면 식(14)의 탄산염평형은 우측으로 이동하고 포착제(scavenger)의 능력이 높은  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 비율이 높아진다.  $\text{OH}$ 기는  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 소비되어  $\text{OH}$ 기 생성촉진 효과가 약해지면서  $\text{OH}$ 기가 줄어든다. 따라서 pH가 높아지면 칼슘의 제거율은 낮아지며  $\text{O}_3/\text{UV}$ 처리에서도 같은 형태의 반응이 일어난다(5).



일반적으로 오존의 분해는 수산화이온에 의해  $\text{OH}_2\cdot/\text{O}_2\cdot$ 로 촉진되며  $\text{O}_3\cdot^-/\text{HO}_3\cdot$ 의 오존라디칼 반응에 의해 수산화라디칼 반응으로 전환된다. 수산화라디칼 반응은 수중에 존재하는 무기이온들에 의해 라디칼 scavenger인  $\text{HCO}_3^-$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 들은 아래와 같이 반응이 일어나게 된다.



오존과 반응으로 지하수의 경도는 낮아지는 경향이 있고 그로 인해 알카리도가 낮아진다. 그러나 경도가 높아지면 scavenger 효과가 높아지게 되고 이로 인해 수산화 라디칼과의 반응속도가 떨어지게 된다.

## 재료 및 방법

### 지하수의 수질

탁주제조를 위한 용수의 규정은 수질 내 철과 망간이 0.02 ppm이하이어야 하고 살균하지 않더라도 아질산 질소나 암모니아질소와 대장균이 검출되지 않아야 한다. 무색, 무미, 무취하고 오염이 없어야 하며 유해물질이 함유되지 않아야 한다. 특히 Ca, Mg의 함유량은 물의 경도에 영향을 주는 무기물로서 먹는 물의 수질 기준에서 심미적 영향물질로 취급되고 있다. 수도연구소의 발표에 따르면 음용수의 수질 분석을 위해 조사된 전국의 물 수질 조사결과는 경상북도지역의 지하수와 충청북도의 지하수의 경우에 경도가 기준치내에 있으나 강원도 인근에 위치한 지하수의 수질은 이들 보다 높은 수치를 나타내고 있다(6).

본 실험을 위해 사용된 지하수는 지하 100m의 수질로 직접 사용하지 않고 모래 여과조를 1단계 통과시킨 후, 음용수로 공급하고 있으며 Table 1은 공급된 수질을 수질분석연구소에 의뢰해 얻어진 분석결과이다. 앞서 언급하였듯이 수질의 특성에 따라 미생물 균 증식 시 미묘한 영향을 받을 수 있으며 생육에 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 특히, 효모에 의한 주모공정인 발효공정에서도 수질의 차이에 따라 효모균과 유산균의 생육에 영향을 미쳐 그 결과 맛과 향이 다양한 술이 만들어지게 된다.

**누룩 제조**

쌀 원료 중량의 40% 정도의 물을 가한 후 물을 충분히 흡수시켜 용기 내 원형으로 성형하고 *Aspergillus kawajii*의 종균을 표면 접종하였다. 성형하거나 표면 접종한 이들 누룩을 3일간 자연 발효시킨 후 담금용 누룩으로 사용하였다.

**탁주의 담금 및 발효**

멥쌀 1kg을 세척하여 24시간 물에 침지 후 물을 빼고 고압 증기 솥에 121°C로 20분간 증자하고 30°C로 방냉하였다. 10 리터들이 유리병에 증자 냉각한 쌀, 담금용 누룩을 혼합하여 탁주를 담금하고 24°C의 항온기에서 3-5일간 발효시켰다.

**성분분석**

발효과정 중의 술덧을 취하여 200 rpm 이상 완전 혼합이 이루어지도록 교반시킨 후에 샘플을 수집하여 분석하였다. 알코올 분석은 시료를 0.2 m 필터 여과막(Satorius 제품 Minisart, USA)을 통해 여과하여 그 여과액의 0.2 μL를 gas chromatography(HP, USA)로 분석 한 후 정량하였다. GC 작동조건은 CBP-20 column을 사용하여 오븐온도 40°C에서 150°C까지 7°C/min의 속도로 상승시킨 후 다시 190°C까지 9°C/3 min으로 상승시켰다. 주입기와 검출기의 온도는 각각 220°C, 250°C이었고 carrier gas는 N<sub>2</sub>이었다. pH는 pH meter(HANA, Korea)로 측정하였고 총산은 1% 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.1 N NaOH용액으로 적정한 후 0.009를 곱하여 표시하였다. 당의 함량은 일본에서 개발한 당 측정 센서(Ike, Japan)를 이용하여 측정하였다.

오존농도의 측정은 가스 상과 용존 상으로 나누어 측정되며 가스 상의 농도는 UV photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기(PCI-Wedco, USA)를 이용하여 측정하였다. 용존 상의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 적정하는 인디고 색도 법으로 적정하였으며 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하였다. 색상은 파란색으로 탈색하여 600 nm에서 UV흡광도기기를 이용하여 측정하였다.

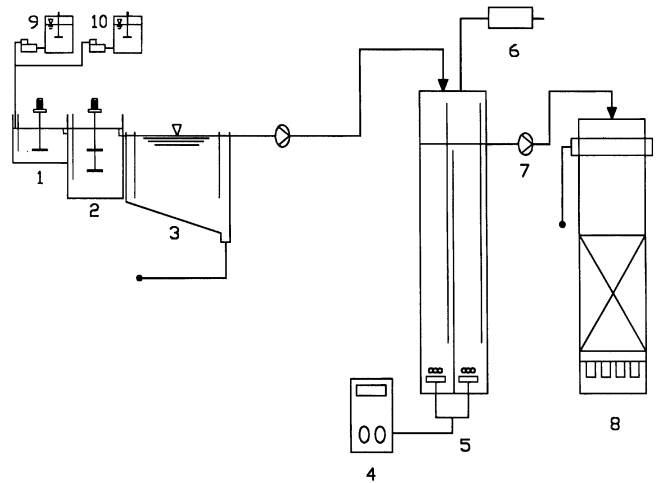
**경도 및 알카리도 측정**

EDTA 1.179 g과 MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.78 g을 증류수 50 mL에 녹인 후 NH<sub>4</sub>Cl 16.9 g과 NH<sub>4</sub>OH 143 mL을 섞고 상기용액을 첨가하여 총 250 mL되게 증류수로 희석한다. 에리오크롬 블랙 T 지시약을 에틸알코올에 녹여 사용한다. 이들을 EDTA 표준 적정액으로 붉은 색이 없어질 때 까지 EDTA용액을 3-5초 간격으로 넣으면서 적정한다. 알카리도는 시험수 50 mL를 취하여 메틸 오렌지 지시약 2방울을 가하고 0.02 N 황산으로 적정하여 황색에서 등적색으로 변할 때까지로 한다.

**실험장치**

UV램프로는 16W 저압 수은램프(Hitachi, Japan)를 사용하였고 오존 발생기는 PCI(USA)제품을 이용하였다. 오존 주입시 주입량을 측정하기 위한 측정기기는 UV흡광도계를 장착한 제품을 이용, 실시간 측정하였다. 오존발생기는 압축공기를 이용하여 오존을 발생시키며 발생하는 오존의 양은 주입되는 공기의 양에 따라 0-20 g/hr로 조정하였으며 반응기내에 연속적으로 공급하였다. 수중에서 용존 오존의 농도가 1 ppm이하 유지하도록 제어하였다. 특히 오존과 접촉하는 모든 튜브는 오존에 내구성이 강한 테프론 관을 사용하였다.

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었는데



**Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.** (1) pH control tank, (2) mixing tank, (3) water tank, (4) ozone generator, (5) ozone contactor, (6) exhausted-ozone removal tower, (7) pump, (8) fermentor, (9) acid, (10) base.

오존접촉조는 용적이 60L가 되도록 폭이 30 cm이고 높이가 80 cm인 아크릴로 제작하였다. 접촉조 상단에는 유입수 주입구와 가스배출구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하였으며 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다. 실험장치는 3단의 단위공정의 조합으로 이루어졌으며 각 단의 배출구에서 채취된 샘플을 분석함으로써 원수의 처리효과를 분석하였다. 실험장치의 개략적인 오존접촉형태는 일단과 다단접촉으로 나누어서 실험하였다.

**결과 및 고찰**

**지하수의 수질 특성**

지하수의 수질은 음용수 수질 기준을 대부분 만족하고 있으나 KMnO<sub>4</sub>소비량이 3.0-4.0 mg/L범위를 나타내고 있으며 THM은 거의 0를 보여주고 있다. 그리고 본 연구기간 동안 지하수의 수질 기준 판정을 위해 ABS, 중금속, 암모니아 질소 및 증발잔류물 그리고 VOC물질을 측정된 결과, Table 1에서 보듯이 대부분의 수질기준은 안전한 수질의 조건인 것으로 나타났다. 그러나 일본의 보건후생성의 음용수 기준을 참고 할 경우에 경도는 10-100 mg/L를 권장하고 있는데, 현재 본 실험을 위해 사용하는 지하수의 수질은 300-500 mg/L의 경도를 나타냈다.

특히 높은 경도는 생물억제에 민감하며 억제효과는 미생물의 성장속도의 감소를 일으킨다. 일반적으로 무기물의 농도가 일정농도까지는 성장을 자극하는 역할을 하지만 그 이상의 농도로 증가하게 되면 또 다른 전자수용물질을 제공함으로써 억제반응으로 나타나는 것으로 나타났다. 이러한 억제물질의 농도가 증가한다면 생물 내 반응감소를 나타내면서 결국에는 미생물의 성장을 멈추게 한다.

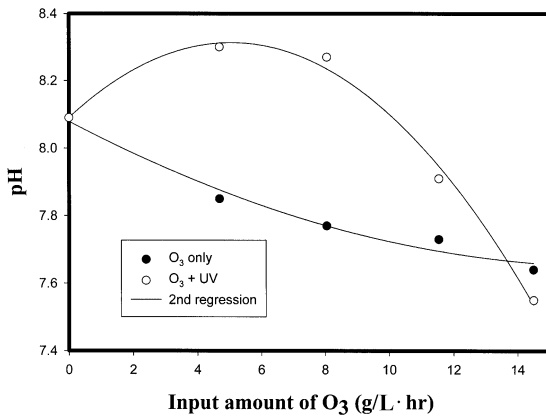
**지하수의 오존영향**

Fig. 2에서 보듯이 수중에 오존과의 단독반응보다는 오존과 UV와의 광분해반응으로 수질 내 pH가 변하는 것을 알 수가 있다. 본 실험에 사용된 지하수의 pH는 8.0±0.2내에 있는 것으로 나타났지만, 주입오존의 양이 0 g/L · hr에서 14 g/L · hr으로 변하는 경우에 오존단독 주입한 경우와 비교하여 단독 오

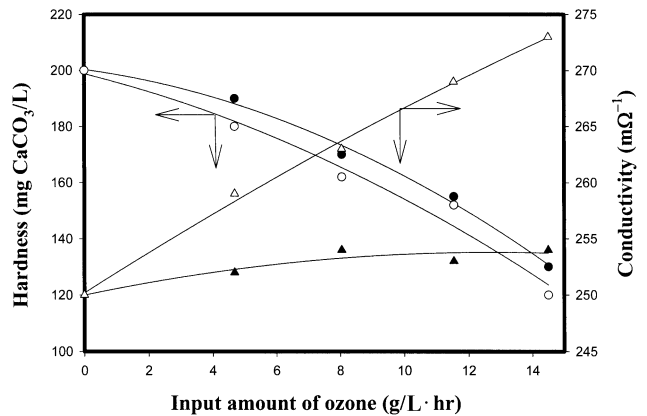
**Table 1. Result of water analysis**

Item	Standard (mg/L)	Experimetal result	Item	Standard (mg/L)	Experimetal result
Ordor	ND <sup>1)</sup>	ND	Xylene	<0.5	ND
Taste	ND	ND	Residuals	<500	335
Turbidity	<1 NTU	0	Chloride ion	<250	22
Hardness	<300	300	KMnO <sub>4</sub> consumption	<10	3.5
Ammonia	<0.5	ND	Color	<5 degree	0
Nitrate	<10	3.8	ABS	<0.5	ND
Phenol	<0.005	ND	Hydrogen ion	5.8-8.5	8.0
Benzene	<0.01	ND	Sulfate ion	<200	14
Toluene	<0.7	0.03	Microorganism	<100 CFU/mL	0
Ethylbenzene	<0.3	ND	<i>E. coli</i>	ND	ND
Heavy metal (Pb, F, Bi, Ce, Hg, Cr, Cd, Cu, Zn, Fe, Mn, Al)			Pesticides & THMs (diazinone, parathinone, penitrothione, carbaryl, 1,1,1-trichloroethylene, tetrachloroethylene, dichloromethane, 1,1-dichloroethylene)		
ND			ND		

<sup>1)</sup>Not detected.



**Fig. 2. pH variation depending on input amount of ozone: experimental comparison between ozone and ozone/UV treatments.**



**Fig. 3. Experimental comparisons of hardness and conductivity between ozone and ozone/UV treatments.**

Hardness: (○) ozone and UV treatment, (●) ozone treatment only.  
Conductivity: (△) ozone and UV treatment, (▲) ozone treatment only.

존처리수의 pH의 변화는 pH 8.1에서 7.7로 감소하지만 오존과 UV를 동시에 반응시키는 경우에는 pH가 8.2로 증가하다가 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. pH가 증가하는 것은 오존이 수중에서 분해 과정 중 수산화기 생성이 오존단독 주입의 경우보다 크게 증가하기 때문이다.

Fig. 3의 경우에 수중에 존재하는 용존물의 분해를 촉진하여 오존과의 분해반응으로 수중의 전기전도도는 2% 증가하지만 오존과 UV로 광분해반응을 시키는 경우에는 7%이상 증가하는 것으로 나타났다. 수중의 경도의 경우에도 오존의 라디칼 산화반응에 의해 탄산칼슘 화하면서 오존과 오존/UV처리의 경우에 각각 35%와 40%이상 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 오존단독보다 오존과 UV의반응과 같이 자외선을 이용하게 되면 hydroxyl radical을 형성시키는 과정(식(11)-(12))에서 보듯이 오존과 과산화수소가 반응하여 분해속도가 가속되어 분해 효율을 더 향상시킬 수 있다. 결국, 전기전도도가 증가할 뿐 아니라 수중의 경도도 감소하기 때문에 생물학적 반응이 촉진 되는 결과를 초래한다.

Fig. 4는 일정한 오존 주입시간별로 수질변화를 나타낸 결과이다. 오존 주입시간이 30분, 2시간, 3시간 그리고 4시간으로 나누어 실험을 해 본 결과, 수중의 잔존산소의 농도는 1.3 ppm 이하로 오존 주입시간에 따라 큰 변화를 나타내지 않았다. 그

러나 pH는 8.0에서 7.3으로 약간 감소하지만 전기전도도는 250 mΩ<sup>-1</sup>에서 380 mΩ<sup>-1</sup>으로 50%이상 크게 증가하는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과를 놓고 볼 때, 지하수의 오존주입은 주입방법, 주입시간과 오존주입 양 그리고 오존과 UV조사방법 등에 따라 수질의 경도, pH 그리고 전기전도도가 다르게 나타났다.

**경도제거와 오존의 영향**

알카리도가 낮은 지하수에서는 탄산이나 중탄산 이온 등이 적어 OH radical이 오존분자와 반응하면 반지형 연쇄반응(일반적으로 개시제에 의한 치환반응이 연쇄반응으로 연속적으로 일어난다는 것을 의미함)으로 지속되어 하나의 초기반응 결과로 수백 물의 오존이 분해 되게 된다. 이러한 이유로 오존의 반감기가 짧고 오존의 잔류성이 없어지지만 탄산이온이 2 mM이라도 존재한다면 pH가 높을수록 중탄산염에서 탄산염으로 전환하게 되고 OH<sup>-</sup>의 농도가 증가한다. 이는 포착제(scavenger)의 효과 때문에 오존반응이 종결반응으로 나타나고 라디칼생성이 감소한다.

Fig. 5에서 보듯이 오존 단독처리와 오존/UV처리 모두 처리시간이 길수록 수중의 경도가 낮아지지만 오존/UV처리의 경우

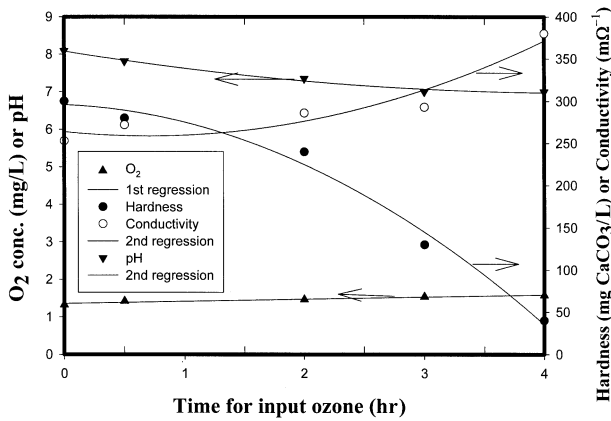


Fig. 4. Variation of oxygen concentration, pH, conductivity and hardness in water depending upon input time of ozone.

현재까지 경도가 감소한다. 이는 오존/UV의 처리방법이 오존만을 사용하는 것보다 개시제의 양이 훨씬 증가하고 OH radical의 양도 증가하므로 경도를 제거하기 위해 월등한 상승작용이 있음을 알 수 있다. 현재 사용하는 지하수는 pH가 8에서 8.5 범위를 가지며 물의 경도는 다가의 금속이온( $Ca^{+2}$ 와  $Mg^{+2}$ )이 존재하기 때문에 생기며 경수가 존재할 때 물의 pH가 높아질수록 중탄산염에서 탄산염으로 전환하기 때문에 오히려 알칼리도는 높아지게 한다.

$O_3$  UV처리에서 UV조사에 의하여  $O_3$ 의 분해는 빠르고 안전하게 이루어지며 반응속도가 제한되기 보다는 확산속도가 제한되기 때문에 용존  $O_3$ 농도는 검출되지 않는다(7). 또한 앞서 언급하였듯이 오존과 UV를 동시에 조사(照射)하였을 경우에 오존 단독처리 보다 OH기의 생성율이 높기 때문에 여러 가지 무기물과의 반응에 의해 제거율이 높아지는 것으로 나타났다. 또한 수중의 경도는 단지 오존을 푹기 만 하여도 산화 제거되기는 하지만 산화력이 강한 경우에 처리능이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 특히 체류시간에 따라 경도의 감소는 두드러지게 나타나는 데 Fig. 4에 나타난 실험결과는 오존의 처리시간이 4시간인 경우와 비교하여 85%이상의 처리효율이 얻어졌다.

그러므로 단순히 지하수내 경도를 제거하기 위해 오존을 주목적으로 사용하는 예는 드물지만 먹는 물에 오존을 사용하는 이유가 살균처리, 유기물제거와 입자제거 그리고 음용수로서 심미적인 영향을 향상시키기 위한 것이 일차적인 목적이라면 이와 더불어 물의 경도도 제거할 수 있기 때문에 상업적으로 오존을 사용할 필요가 있다. 이것은 수중의 칼슘들이 산산화라디칼 반응에 의하여 칼슘이온( $Ca^{+2}$ )은  $CaO(OH)_2$ 로서 오존과 반응하여 매우 빠르게 산화반응이 일어나게 되고 산화·환원반응이 반복되면서  $O_2$ 로 급속히 분해 되거나 이들이 상호 응집과정을 겪으면서 궁극적으로 상등수의 칼슘은 상당량 제거하게 된다.

Fig. 5에서 보듯이 지하수의 경도가 190 mg  $CaCO_3/L$ 인 경우, 반응기내 주입하는 오존의 양을 7.2 g/L · hr, 11.7 g/L · hr 그리고 17.2 g/L · hr로 증가시키는 경우에 경도는 160 mg  $CaCO_3/L$ , 150 mg  $CaCO_3/L$ , 120 mg  $CaCO_3/L$ 으로 감소하였으며 알칼리도 역시 29.4에서 24.5 → 23.5 → 19.6 mg  $CaCO_3/L$ 으로 감소하였다. 반면에 지하수의 경도가 300 mg  $CaCO_3/L$ 인 경우에 위와 마찬가지로 오존과 UV에 의한 광분해반응을 통해 실험을 실시해 본 결과, 오존의 양이 증가할 수록 물의 경도가 240 mg  $CaCO_3/L$ , 130 mg  $CaCO_3/L$ , 40 mg  $CaCO_3/L$ 으로 감소하며

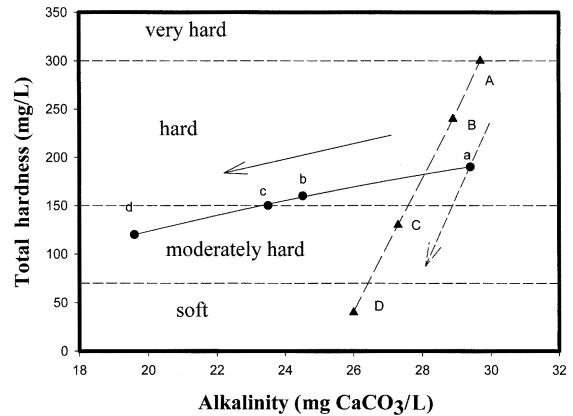


Fig. 5. Total hardness vs alkalinity depending upon input flow rate of ozone.

Input amount of ozone: (a,A) 0 g/L · hr, (b,B) 7.2 g/L · hr, (c,C) 11.7 g/L · hr, (d,D) 17.2 g/L · hr, small character (a, b, c, d): ozone treatment only, large character (A, B, C, D): ozone and UV treatment.

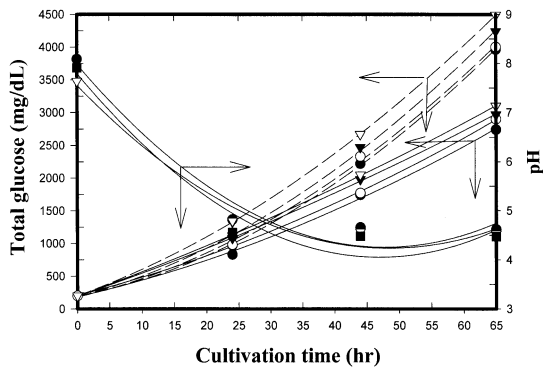
알칼리도는 29.7에서 28.9 → 27.3 → 26.0 mg  $CaCO_3/L$ 으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과를 놓고 볼 때 오존에 의한 수질 내 경도와 알칼리도의 감소는 오존에 의한 산산화 라디칼과 산산화 이온이 칼슘 등과 반응하여 칼슘 등의 양이 현저히 줄어드는 것으로 나타났다. 반면에 높은 경도의 물이 오존/UV하에서 알칼리도가 쉽게 저하되지 않는 것은 오존/UV에 의한 pH변화가 높아져 알칼리도의 감소를 방해하는 원인이었다.

앞서의 실험결과에서도 오존단독처리와 오존/UV를 동시처리에 의한 반응이 오존의 주입 양에 따라 실험결과가 다르게 나타났음을 알고 있다. Fig. 3은 오존주입량이 4.3 g/L · hr에서 11.7 g/L · hr으로 증가하는 경우에 전기전도도는 오존단독처리보다 오존/UV의 동시처리의 경우가 전기전도도의 증가는 7% 이상 증가하며 경도도 오존단독처리와 비교하여 역시 8%이상 감소하는 것으로 나타났다.

**총당의 생성**

발효과정 중 탁주 술덧의 총 당 함량은 Fig. 6과 같다. 총 당 함량은 담금 일에 200 mg/dL로 높았고 이후 지하수의 오존의 주입량에 따라 처리수는 오존 주입량의 증가와 함께 총당 함량이 증가하는 것으로 나타났다. 시험구별로는 담금 일에 지하수를 오존 단독으로 처리한 경우보다 오존과 UV를 동시에 처리한 경우가 당량이 높았고 이는 앞서 언급한 음용수 수질의 개선효과와 연관이 있는 것으로 나타났다.

발효과정 중 탁주 술덧의 pH 및 총산의 변화는 담금 일에는 pH가 8.0 이었던 지하수의 pH가 발효 2일에는 4.4-4.5으로 저하되었다. Fig. 6은 발효기간의 경과에 따라 원료 및 술덧에 생육하는 미생물의 작용으로 유기산의 생성량이 증가되어 담금 직후 보다 pH가 저하하는 것으로 나타났다. 시험구별로는 담금 직후에 주입오존의 양이 증가 할수록 pH가 낮아지는 경향을 나타내고 있으며 각 시험구간의 pH차이는 근소한 것으로 나타났다. 또한 물의 전기전도성은 두 전극간의 전기적 저항을 측정하여 용존물의 농도를 간접적으로 측정하는데 사용될 수 있다. 탁주 술덧 발효 중의 수질의 전기전도도는 담금 일에 지하수는 237.4  $m\Omega^{-1}$ 이지만 오존으로 1시간처리한 지하수의 경우에는 314.2  $m\Omega^{-1}$ , 오존과 UV를 동시에 처리한 지하수의 경우는 370.8  $m\Omega^{-1}$ 이었지만 1차 담금 발효 1일이 경과한 후에는 각



**Fig. 6. Comparison of production of total glucose and pH depending upon input flow rate of ozone.**

(—) : ozone treatment only, (---) : ozone and UV treatment, ● : 4.6 g/L · hr, ○ : 7.2 g/L · hr, ▼ : 11.7 g/L · hr, ▽ : 17.2 g/L · hr.

각 2,222 mΩ<sup>-1</sup>과 2,514 mΩ<sup>-1</sup>으로 나타났다.

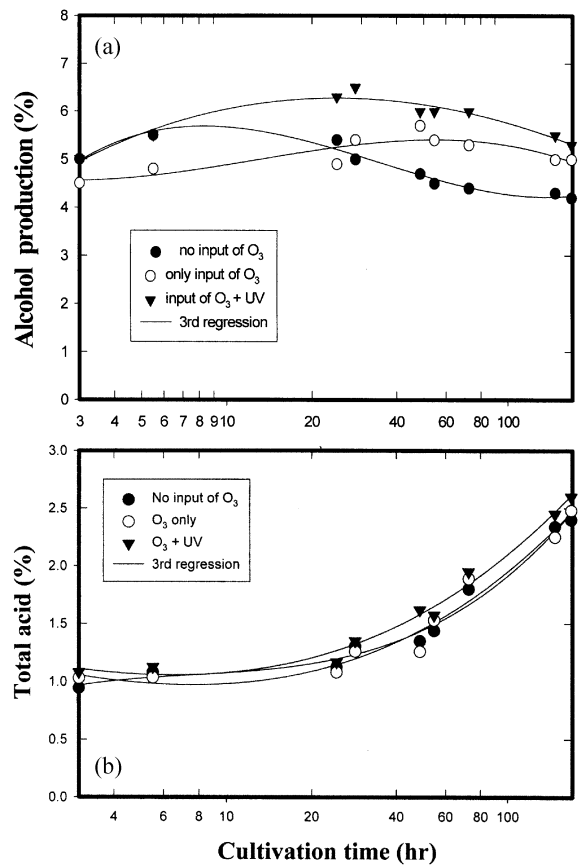
담금 직후에 총당의 생성은 오존단독사용과 오존/UV 동시처리에 의한 종류별 산화공정방법에 따라 연구되었으며 오존 주입량과 오존 주입시간별로 생성량에 차이가 나타났다. 우선, 오존을 단독으로 사용한 것 보다도 오존과 UV를 동시에 조사한 경우에 총당의 생성이 증가하는 것으로 나타났다. 오존 단독처리하는 경우보다도 오존/UV를 이용하여 광분해하는 경우에 총당의 생성은 35% 가량 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞서도 언급하였듯이 오존을 이용하는 경우에 지하수 수질의 경도가 감소하고 수질의 전기전도도가 증가하는 비율이 오존의 주입량과 비례하기 때문이고 이로 인해 미생물의 생분해도가 증가하는 것으로 여겨진다.

일반적으로 지하수에 오존을 넣고 반응을 하면, 유기물질의 오존과의 반응으로 원래의 분자성상이 변하고 미생물의 분해능이 증가하는 방향으로 바뀌게 된다(8,9). 특히 비극성구조가 증가하면서 이로 인해 고형물과의 흡착력이 증가하여 미생물과의 반응성을 높이는 데 일조를 하고 있다. 오존/UV를 동시에 사용하였을 경우에는 오존의 광분해 반응에 의해 생분해성이 더욱 증가하는 것으로 나타났다.

**에탄올의 생성**

탁주내 혐기성 미생물은 발효시 포도당은 완전히 분해하지 않고 알코올을 생성시킨다. 탁주의 술덧은 담금 후 누룩 중의 효소작용으로 원료의 전분이 당분으로 분해되고 효모 발효 기질로 이용되어 일정기간까지 에탄올 함량이 증가된다. 본 실험결과 오존을 이용한 처리수로 사용한 경우, 에탄올 함량이 높아 보존성에서 유리한 것으로 나타났다. 수질의 종류마다 탁주 담금에 사용하더라도 누룩의 효소반응과 술덧에 생육하는 효모의 활성여부에 따라 각 수질에 따른 탁주 술덧 중의 에탄올 함량도 다르게 나타나는 것으로 나타났다.

발효과정 중 탁주 술덧의 에탄올 함량은 Fig. 7과 같다. 탁주 술덧의 에탄올 함량은 2차 담금 일로부터 7일가량 담금 후에 에탄올 생성에 대한 오존의 영향을 나타냈다. 실험결과 담금 후 부터 미 오존처리, 오존단독처리와 오존/UV를 동시에 처리하는 경우를 비교분석하였다. 실험결과는 미 오존처리하는 경우에 알코올 생성량은 5.0% → 5.4% → 5.0% → 4.7% → 4.4% → 4.2%이지만 오존을 단독으로 처리한 후, 2차 담금하는 경우에 4.5% → 4.9% → 5.4% → 5.7% → 5.3% → 4.9% 그리고 오존과 자외선을 동시에 처리한 경우, 담금 결과는 5.0% → 6.3%



**Fig. 7(a). Experimental results to compare alcohol production between exclusive ozone treatment and ozone/UV treatment in fermentor.**

**Fig. 7(b). Experimental results to compare total acid between exclusive ozone treatment and ozone/UV radiation in fermentation.**

● : no ozone, ○ : ozone treatment, ▼ : ozone and UV treatment.

→ 6.5% → 6.0% → 6.0% → 5.3%으로 변화하는 것으로 나타났다. 특히 오존/UV를 동시에 처리하는 경우에 알코올 생성량은 오존 단독처리의 경우보다 10-20% 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 탁주 발효 중 에탄올 함량의 증가는 지하수의 수질 향상과 생물학적 분해능 증가로 인하여 높게 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7(a)에서 보듯이 초기에는 오존 미처리수가 알코올 생성량이 오존처리 수보다는 생성량이 증가하지만 담금 일로부터 이틀이 지나면서 부터는 오히려 오존처리수인 경우에 알코올 발생량의 증가가 계속되는 것으로 나타났다. 그러나 오존과 자외선을 동시에 조사하는 경우가 미 오존처리수와 오존처리수에 비교해서 비교적 일정하게 알코올생성량이 높게 생성되는 것으로 나타났다. 이는 초기에 단독오존처리인 경우에 불안정한 라디칼반응물 등으로 인하여 생성된 용존산소 등이 생물학적으로 미생물반응을 억제하며 시간이 갈수록 미생물이 발효됨으로서 대사생성물인 유기산과 용존산소의 소모 등으로 인하여 원래의 생태환경으로 생화학반응이 순화되면서 생성물이 정상적인 발효대사가 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 오존과 자외선을 동시에 처리하는 경우에는 1차 담금으로 총 당의 생성량이 단독오존처리의 경우와 비교하여 35%이상 증가한다. 이는 비교적 빠른 광분해 분해 반응으로 라디칼반응으로

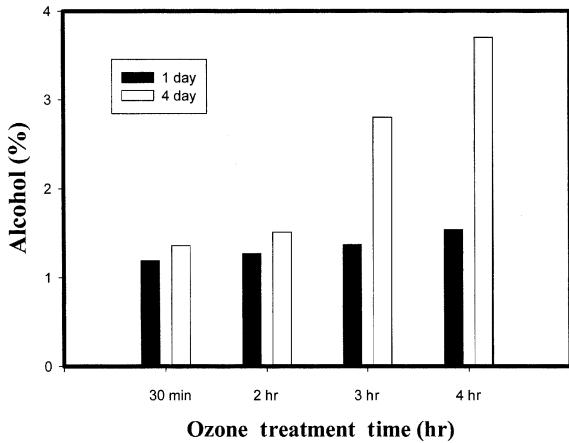


Fig. 8. Variation of alcohol production depending upon ozone treatment time of ground water and cultivation time in fermentor.

전환이 빠르게 이루어질 뿐 만 아니라 수중의 전기전도도가 급격히 증가하고 생 분해도가 증가하기 때문에 에탄올 생성량이 꾸준히 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 7(b)는 지하수를 오존단독처리와 오존/UV의 복합처리에 따라 총산생성의 영향을 실험해 본 결과, 그들의 차이가 미미한 것으로 나타났다. pH의 변화도 담금 일에 pH가 약간 낮았으나 담금 일로부터 1일이 지나서 부터는 미 오존 처리수와 오존처리수와 비교해서  $3.0 \pm 0.2$ 로 별 차이가 없는 것으로 나타났다. Fig. 7(b)에서 보듯이 총산은 담금 일에 2%정도로 함량이 낮았으나 발효 2일에 3.2-3.5%로 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 탁주 중의 총산은 담금 직후에는 원료중의 유기산이 주로 관여하나 발효가 진행되면서 효모 발효로 생성되는 유기산의 영향으로 총산 양이 증가되었다. 실험구별로 살펴보면 담금 일에는 시험구간 비슷한 함량을 보였으나 발효 2일부터는 지하수에 주입하는 오존량과 오존과 UV와의 반응성에 따라 총산 함량의 차이는 별반 차이를 나타내지 않았으나 오존과 자외선을 동시에 처리한 경우가 산도가 약간 더 많이 생성되었지만 그들의 차이는 5% 미만으로 나타났다.

이상의 결과를 토대로 지하수를 오존으로 처리하는 시간별로 오존처리수를 달리하여 알코올 발효실험을 수행한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그 결과, 지하수의 오존처리시간이 30분, 2시간, 3시간 그리고 4시간에 따라 처리한 지하수를 술 담금에 사용한 경우에 알코올 생성량은 담금 시간에 비례하여 차이가 나는 것으로 나타났다. Fig. 8에서 보듯이 담금일 당일에는 별 차이가 없었으나 담금 일이 4일 지난 후에 지하수의 오존처리 시간에 따른 차이점을 분석해 본 결과, 그 차이는 확연히 다르게 나타났으며 초기 에탄올 발생량과 비교하여 최대 300%정도 차이가 나는 것으로 나타났다. 이는 수중의 알카리도가 증가하는 경우에 이는 탄산염과 오존과의 반응으로 수중의 오존 산화반응에서 라디칼의 연쇄반응이 종결되므로 반응 속도가 감소하게 된다. 그러므로 오존과의 반응 시간이 길어질 수록 이러한 종결반응의 가능성은 줄어들게 되고 꾸준한 반응속도의 증가로 경도가 감소됨과 동시에 에탄올의 순기능적 역할이 증대되어 알코올 생성이 증가하는 현상으로 나타났다.

## 요 약

일반적으로 탁주 생산 공정에서 오존을 처리하는 경우는 용기 및 음용수의 소독을 주목적으로 하고 있다. 그러나 지하수 등에 오존을 이용하는 경우, 오존의 산화반응으로 탁주의 품질에 긍정적인 효과를 보이는 것으로 나타났으며 담금 공정에서의 오존처리효과를 분석한 결과, 오존 처리시 수중의 오존의 용존농도가 1ppm이하의 규정을 유지한 상태에서 오존주입량을 증가시키게 되면 오존 증가와 함께 에탄올의 생성량은 1차 담금 4일 째부터 20%이상 증가하는 것으로 나타났다. 특히 오존을 단독으로 처리 하는 경우보다 오존과 자외선을 동시에 처리하는 경우에 에탄올 생성량은 10%이상 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 오존의 주입시간에 따라 에탄올 발생량이 다르게 나타났으며 오존주입시간을 4시간 처리한 경우가 미 오존 처리한 경우와 비교하여 수중의 경도는 85%이상 감소되며 전 기전도도는 50%이상 증가하였지만 수중의 산소농도는 1.2 ppm 미만으로 큰 차이가 나타나지 않았다. 지하수의 오존주입시간 별 발효일 경과에 따라 에탄올 발생량을 비교해 본 결과 담금 첫날과 비교하여 담금일 4일후 최대 300% 차이가 나는 것으로 나타났다. 이상의 실험결론을 토대로 1차 담금에서 당의 생성량을 비교해 본 결과, 오존단독 처리와 오존과 자외선을 동시에 처리한 경우와 비교하였을 경우에 당의 생성량은 35%이상 증가하는 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구를 위해 도움을 주신 대전대학교 산학연센터 권혁홍 교수님과 화현주조의 김태환 전무님께 감사드립니다.

## 문 헌

1. Yoo MJ, Cho Y. Water Treatment, Donghwa Press, Seoul, Korea. pp. 118-126 (1995)
2. Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environ. Sci. Technol. 19: 1206-1213 (1985)
3. Kuo C, Zhong L, Zappi ME, Hong AP. Kinetic mechanism of the reaction between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions. Canadian J. Chem. Eng. 77: 473-482 (1999)
4. Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. Water Res. 11: 3208-3222 (1998)
5. Sawyer CN, McCarty P, Parkin GF. Chemistry for Environmental Engineering. Donghwa Press, Seoul, Korea. pp. 131-126 (2000)
6. Park Y, Jung M, Park S. Research Report of HHI, Ulsan, Korea (1996)
7. Xu P, Janex M, Savoye P, Cockx A, Lazarova V. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. Water Res. 36: 1043-1055 (2002)
8. Gottschalk C. Ozonation of Water and Wastewater. Pergman Press, New York, NY, USA. pp. 46-89 (1999)
9. Park Y. Impact of ozonation on biodegradation of trihalomethane in biological filtration system. J. Ind. Eng. Chem. 7: 349-357 (2001)

(2003년 12월 3일 접수; 2004년 2월 14일 채택)