Korean J. Food Preserv.
Vol. 15, No. 2. pp. 236-242, April 2008

사단법인 한국식품저장유통학회
THE KOREAN SOCIETY OF FOOD PRESERVATION

이산화염소수 생성기의 생성효율 및 과·채류에 대한 침지 세정 살균효과

박기재 · 정진웅† · 임정호 · 장재희 · 박희주[1]
한국식품연구원, [1](주)더존 ENT

Effect of an Aqueous Chlorine Dioxide Generator and Effect on Disinfection of Fresh Fruits and Vegetables by Immersion Washing

Kee-Jai Park, Jin-Woong Jeong† , Jeong-Ho Lim, Jae-Hee Jang and Hee-Joo Park[1]
Korea Food Research Institute, Sungnam 463-746, Korea
Duzone ENT, Sungnam 410-911, Korea

Abstract

We investigated the optimum concentration of a $NaClO_2$ solution and the amount of gaseous Cl_2 for production of high yield and purity of aqueous ClO_2 by use of a gaseous chlorine-chlorite ClO_2 generator. This system producedlower concentrations of chlorine dioxide and is applicable for direct-use in food processing as a cleaner and sanitizer. The concentration of $NaClO_2$ solution and the amount of gaseous Cl_2 was varied from 0.01-0.1% and 100-1,000 g/hr, respectively. The concentrations of chlorite, chlorate, FAC (free available chlorine), and chlorine dioxide that were produced increased with increasing concentration of $NaClO_2$ solution and with the amount of gaseous Cl_2. The optimum concentration of $NaClO_2$ solution and amount of gaseous Cl_2 were 0.1% and 900 g/hr respectively. ClO_2 and FAC produced at these concentrations were 882.0 ppm and 8.0 ppm, with no detection of chlorite and chlorate. The yield and purity of ClO_2 were 97.0% and 96.0% respectively. Immersion-cleaning experiments showed that this protocol decreased the level of CFU/g by 10^3- to 10^4-fold, with a similar effect on fruit.

Key words : chlorine dioxide, production efficiency, disinfection effect, immersion washing

서 론

이산화염소(ClO_2)는 식품가공공정에서 식품의 표면살균에 실용적으로 적용할 수 있는 강력한 살균력과 산화력을 가지고 있다(1). 식품가공, 특히 일반 농산물이나 신선편이 과·채류의 살균에 널리 사용되고 있는 50-200 ppm의 염소수의 실질적인 살균력은 약 2 log cycle로 보고되어 있다(2). 이산화염소의 살균력은 염소에 비해 매우 강한 편으로 5 ppm의 이산화염소는 34 ppm의 염소와 동등한 살균력을 가진다(3,4). Winniczuk 등(5)은 *Lactobacillus plantarum, Leuconostoc mesenteriodes* 및 *Saccharomyces cerevisiae*에 대한 최소 저해 농도를 각각 3.1 ppm, 4.8 ppm 및 1.4 ppm이라고 하였다. 또한 염소에 비해 THMs과 같은 disinfection byproducts(DBPs) 생성량이 비교적 작고(6), 높은 pH 영역이나 암모니아나 질소계 화합물의 존재 하에서도 염소에 비해서는 반응성이 매우 작다는 장점을 가지고 있다(7). 이산화염소는 용해도 및 안전성 등을 고려할 때 액상으로 식품의 살균에 적용하는 것이 용이하고 미국 FDA가 과일과 채소의 세정에 이산화염소를 허용한 이후 관련 분야에서의 실용화에 대한 관심이 증가 하고 있다(8).

한편, Park 등(9)은 국내의 식품 가공공정에 사용되고 있는 살균소독제를 조사한 결과 염소계 살균소독제를 가장 보편적으로 사용하고 있으나 적절한 관리가 이루어지지 않는 사례가 많고, 특히 염소계 살균소독제의 경우에는 개봉 2주 이내에 살균력이 8 log cycle에서 4 log cycle 수준으로 현격히 감소하였다고 하였다.

이산화염소의 발생법은 US EPA guidance manual(10)에 따르면 발생 방식에 따라 acid-chlorite, aqueous chlorine-chlorite, recycled aqueous chlorine or "French loop", gaseous

†Corresponding author. E-mail : jwjeong@kfri.re.kr,
Phone : 82-31-780-9137, Fax : 82-31-780-9333

chlorine-chlorite, gaseous chlorine-solids chlorite matrix, electrochemical 및 acid/peroxide/chlorite 등으로 구분할 수 있으나 상업적으로 생산되는 발생기는 정수처리나 하수처리용으로서 설비규모가 크고, 운전관리가 어려우며, 대용량, 고농도(최대 약 4,000 ppm) 발생설비가 일반적이다. 또한 수처리용 안정화 이산화염소는 순도가 낮고 chlorite 잔류량에 따른 안전성 문제로 식품가공에의 적용이 어렵다(11). 이산화염소의 발생은 chlorate의 환원이나 chlorite의 산화에 의해 제조되며, 상업적으로 이용되고 있는 이산화염소 발생기의 생성 방식은 제조사마다 차이가 있으나 반응부산물 생성을 최소화할 수 있는 최적 반응조건을 설정하는 것이 가장 중요한 요건이다(12).

따라서 식품산업에 이산화염소를 활용하기 위해서는 현장에서 직접 발생시켜 사용할 수 있는 화학적 안전성이 확보된 고수율/고순도 발생장치에 대한 검토가 선행되어야 한다. 이에 따라 본고에서는 식품가공 전처리용으로 적합한 이산화염소수 발생장치를 제작하고 생성원료인 $NaClO_2$과 Cl_2 가스량에 따른 생성효율을 검토하였다. 또한 생성한 이산화염소수를 과·채류의 침지 세정에 살균소독제로 활용하여 경시적인 살균력을 분석하였다.

재료 및 방법

재 료

침지 세정 실험에 사용한 감귤, 딸기, 방울 토마토, 사과, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일은 대형 유통점에서 구입하여, 4±1℃, RH 90-95% 조건에 냉장 보관하면서 실험에 이용하였다. 균주의 배양에 사용한 PCA 배지는 Difco사(Difco lab., USA)의 것을 사용하였으며, NaCl, $NaClO_2^-$, $NaClO_3^-$, NaH_2PO_4, NaH_2PO_4 등의 chemicals은 Sigma사(Sigma Co., USA)의 것을, Ion chromatography에 사용한 water는 순수제조장치(model : Milli-Q plus, Millipore Corp, USA)로 생성한 18Ω 이하 탈이온수를 사용하였다(13).

이산화염소수 발생장치 및 생성

(주)더존 ENT와 공동으로 제작한 식품가공 전처리용 이산화염소수 생성기의 개략도는 Fig. 1과 같다. 이산화염소수를 소용량에서 대용량까지 발생시키기 위해 2단계의 반응공정을 거치도록 하였으며, 목적 농도로 사용하기 위하여 후단에 희석장치를 부착하였다. 1단계 반응공정은 원료는 $NaClO_2$와 Cl_2를 반응시켜 발생된 이산화염소를 반응시키기 위한 공정으로 소용량에는 $NaClO_2$를 원료 탱크에 희석하여 사용하고, 대용량은 라인믹서를 통해 배관상에서 $NaClO_2$를 희석하여 사용하도록 하였다. 생성되는 이산화염소취를 제거하기 위하여 2단계 반응기에 탈취장치를 부착하여 반응기로부터의 이산화염소취를 제거하도록 하였다. 이때 수도수의 chloride(Cl^-) 함량은 36.0 ppm이었으며 chlorite와 chlorate는 검출되지 않았다.

pH

이산화염소수의 pH는 pH meter(model 520A, Orion research Inc., MA, USA)로 측정하였다.

Chlorine dioxide (ClO_2)

이산화염소의 농도는 portable testing instrument(model DR-2800, Hach Co., Loveland, USA)를 이용하여, US EPA DPD method를 기반으로 한 UV spectrophotometric method와 DPD titmetric method(13)를 병행하여 분석하였다.

Free available chlorine (FAC)

FAC는 DPD ferrous titrimetric method(13)로 다음과 같이 측정하였다. Phosphate buffer와 N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) indicator 용액을 각각 5 mL를 250 mL 플라스크에 넣고 100 mL의 시료를 혼합한 다음 standard ferrous ammonium sulfate(FAS) 적정용액으로 붉은 색이 없어질 때까지 적정하여 적정용액 1 mL를 1.0 mg의 Cl (Cl_2/L)로 하여 FAC 값으로 나타내었다.

Chloride (Cl^-), chlorite (ClO_2^-) 및 chlorate (ClO_3^-)

Chloride (Cl^-), chlorite (ClO_2^-) 및 chlorate (ClO_3^-) 정량은 Radziminski 등(14)의 방법에 따라 125 mL 갈색병에 30 mL의 이산화염소수를 넣고 N_2 gas로 농도에 따라 10-20분간 purging하여 ClO_2를 제거한 다음 ion chromatographic method(13)로 ion chromatography(model Bio LC, Dionex Corp., CA, USA)를 사용하여 분석하였다. 사용한 column, guard column 및 suppressor은 IonPac AS12A(4×200 mm), IonPac AG12A 및 micromembrane suppressor(model AMMS III)로 Dionex사(Dionex Corp., IL, USA) 제품을 사용하였다. 시료의 표준물질로부터 검량선을 작성하고 peak의 높이로 시료의 chloride, chloraite 및 chlorate의 양을 정량하였다.

순도 및 수율

이산화염소의 순도와 수율은 US EPA guidance manual(10) 및 Gordon(15)에 따라 수율은 $\{ClO_2(mg/L)/[ClO_2^-(mg/L)+[ClO_3^-(mg/L)+ClO_3^-(mg/L)]\times(67.45/83.45)\}\times 100$으로, 순도는 $\{ClO_2(mg/L)/[ClO_2^-(mg/L)+FAC(mg/L)+ClO_3^-(mg/L)]\}\times 100$으로 나타내었다. 여기서 (67.45/83.45)는 ClO_2^-와 ClO_3^-의 분자량비이며, free available chlorine (FAC)는 excess chlorine(mg/L) 값을 구하여 계산에 사용하였다.

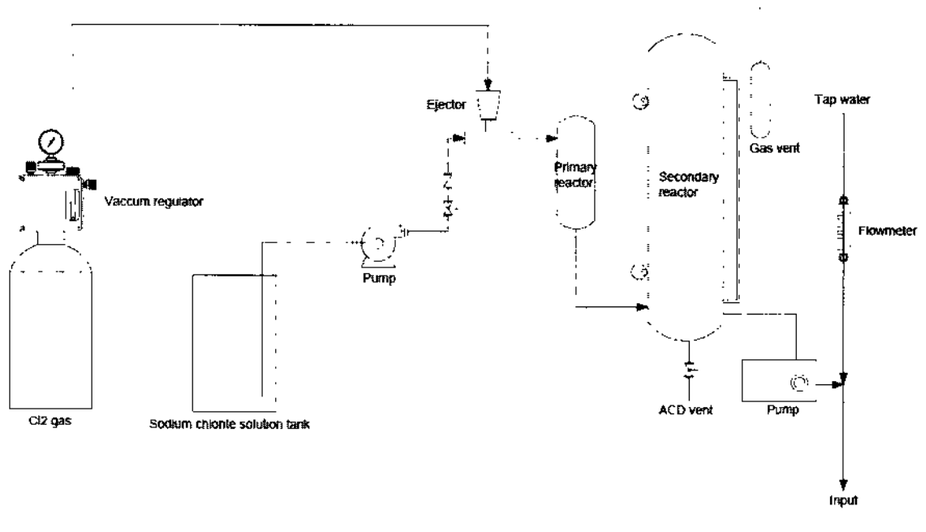

Fig. 1. Schematic diagram of gaseous chlorine-chlorite type ACD(aqueous chlorine dioxide) generator used in this study.

침지 세정

감귤, 사과, 딸기, 방울 토마토, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 세정은 시료 중량비 10배수의 이산화염소수에 시료가 완전히 잠기도록 하여 침지하면서 침지시간의 경과에 따라 총균수와 이화학적 분석을 실시하였다.

총균수

총균수는 시료에 10배수의 멸균생리식염수[0.85%(w/v) NaCl]를 가한 후 스토마커(Seward, Stomacher 400 circulator)로 260 rpm에서 2분간 균질화한 다음 10진 희석하여 희석시료에 plate count agar(Difco Lab.)를 pour plating하고 35±1℃ 배양기에서 48시간 동안 배양한 후 나타난 집락수를 CFU/g으로 환산하여 나타내었다.

결과 및 고찰

이산화염소수의 생성 효율

생성장치의 최적 $NaClO_2$ 농도 및 Cl_2 gas 투입량을 검토하기 위하여 $NaClO_2$는 0.01, 0.05% 및 0.1%로, Cl_2 gas는 100-1,000 g/hr로 농도와 투입량을 달리하면서 ClO_2 생성량을 분석한 결과는 Fig. 2와 같았다. 생성된 ClO_2의 농도는 대체적으로 및 $NaClO_2$의 농도 및 투입되는 Cl_2 gas의 투입량 증가에 따라 0.01% $NaClO_2$에서는 400 g/hr Cl_2 gas에서 90 ppm, 0.05% $NaClO_2$에서는 700 g/hr Cl_2 gas에서 461 ppm, 0.1% $NaClO_2$에서는 1,000 g/hr Cl_2 gas에서 885 ppm의 최대 생성량을 나타내었다.

생성된 이산화염소수의 FAC를 측정한 결과는 Fig. 3과 같았다. 즉, FAC는 투입된 $NaClO_2$ 농도 및 Cl_2 gas 투입량이 증가할 수록 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이산화염소수 발생기에 요구되는 FAC는 통상 95% 이상의 수율에서 5% 이하이며, FAC는 발생기의 생성효율과 직접적인 관계를 가지므로(10,16) 최대한으로 억제될 수 있는 조건 설정이 필요하다. 0.01% $NaClO_2$에서는 Cl_2 gas의 투입량

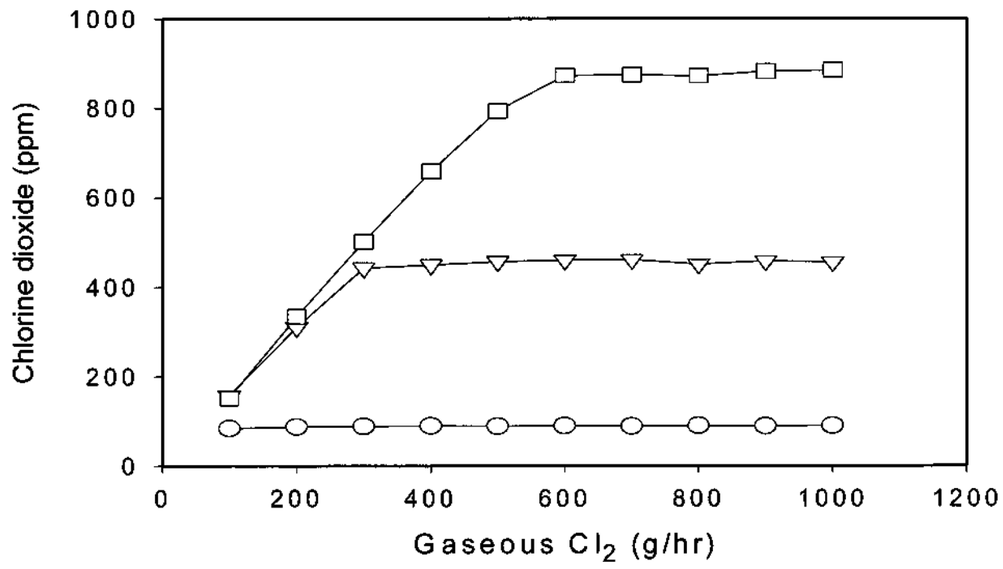

Fig. 2. Changes of ClO_2 concentration generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

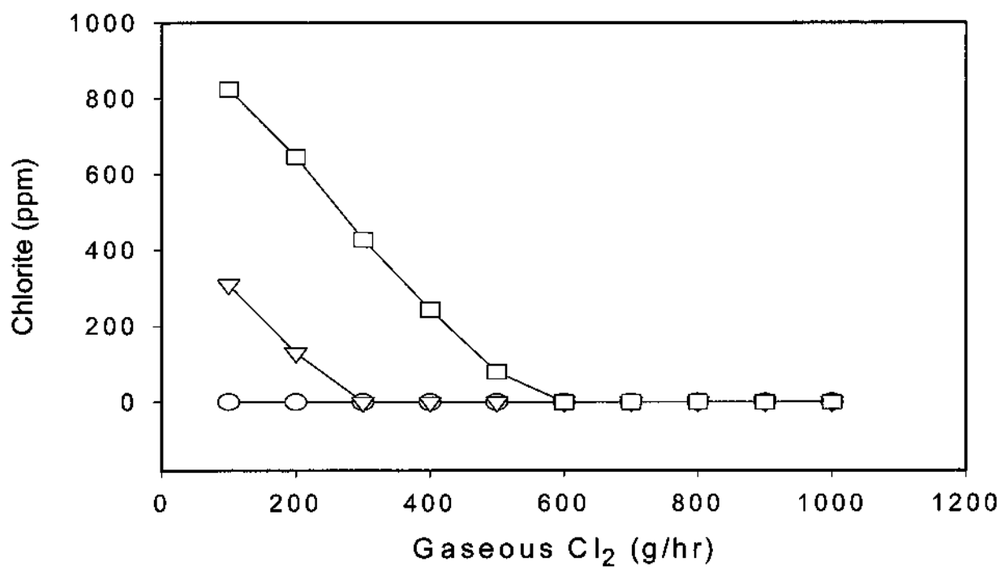

Fig. 3. Changes of ClO_2^- concentration generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

증가에 따라 0.4-3.3 ppm 수준, 0.05% $NaClO_2$에서는 0.0-17.0 ppm 수준, 0.1% $NaClO_2$에서는 0.0-13.0 ppm을 나타내었다.

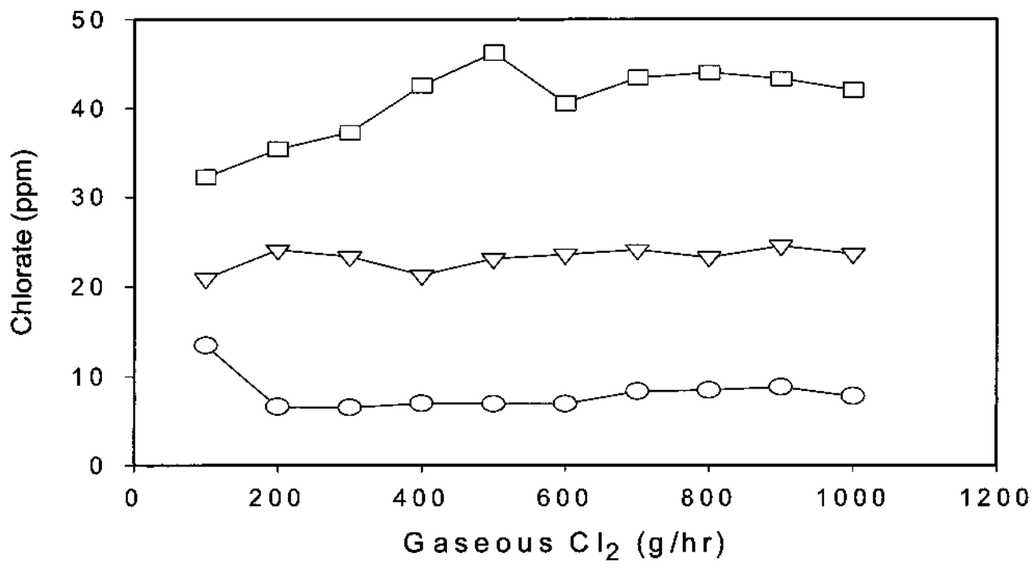

Fig. 4. Changes of ClO_3^- concentration generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

한편, 이산화염소수의 inorganic byproduct인 chlorite의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 4와 같았다. Chlorite는 low level에서는 haemolytic anemia를 유발하고 high level에서는 methemoglobin을 일으킬 수 있으므로(17) 최대한 잔류/생성을 억제하는 것이 필요하다. Chlorite는 0.01% $NaClO_2$에서는 Cl_2 gas의 투입량에 관계없이 생성되지 않았으며, 0.05% $NaClO_2$에서는 100 g/hr의 Cl_2 gas 투입량에서 309.2 ppm을 나타내었으나, 300 g/hr의 Cl_2 gas 이상에서는 생성되지 않았다. 0.10% $NaClO_2$에서는 500 g/hr의 Cl_2 gas 투입량 이상에서 생성되지 않는 것으로 나타났다.

또한, 이산화염소수의 chlorate의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 5와 같았다. 즉, chlorate의 생성량은 $NaClO_2$ 농도 및 Cl_2 gas 투입량과 일정한 상관관계를 가지지는 않는 것으로 생각되나 0.01% $NaClO_2$에서는 약 6-13 ppm 수준, 0.05% $NaClO_2$에서는 약 20-39 ppm, 0.1% $NaClO_2$에서는 약 32-46 ppm의 수준이었다. Chlorate는 생성시 ClO_2^- : Cl_2의 비율이 과도하게 높거나, 낮은 pH 조건에서 free chlorine의 농도가 매우 높을 때 chlorate ion을 생성하게 되는데(9) 본 실험에서도 FAC의 생성량이 높았던 0.12% 및 0.25% $NaClO_2$의 농도에서 상대적으로 chlorate의 생성량도 높았다.

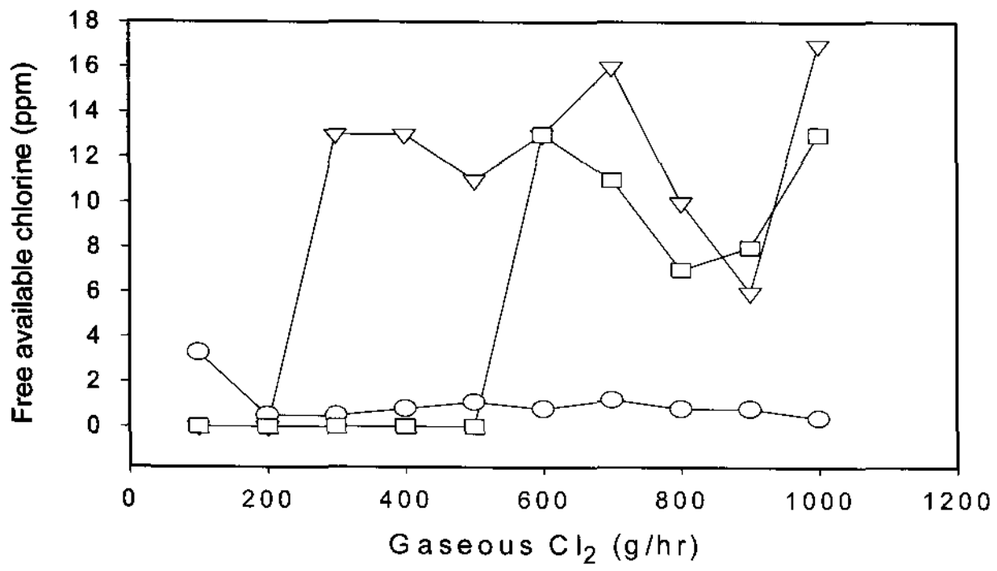

Fig. 5. Changes of FAC(free available chlorine) concentration generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

순도 및 수율

$NaClO_2$ 농도 및 Cl_2 gas 투입량에 따른 각각의 순도와 수율은 Fig. 6 및 Fig. 7과 같다. 수율은 chlorite 및 chlorate와 생성량이 직적접인 영향을 미치므로 chlorite와 chlorate의 생성량이 낮았던 $NaClO_2$ 및 Cl_2의 투입농도범위에서 높은 값을 나타내었다(Fig. 6). 즉, 0.01% $NaClO_2$에서는 200-600 g/hr Cl_2 gas에서 95% 수준, 0.05% $NaClO_2$에서는 400 g/hr의 Cl_2 gas에서 97%를, 그리고 0.1% $NaClO_2$에서는 500-1,000 g/hr에서 96% 이상의 수율을 나타내었다. 적절히 잘 설계된 시스템에서는 거의 100% 수준에 이르는 매우 높은 수율을 나타내지만 생성 수율은 전환율과는 달리 실제 생성방식에 따라 acid-chlorite type은 80% 수준, aqueous chlorine-chlorite type은 약 80-92%, recycled aqueous chlorine or "French loop" type은 92-98%, gaseous chlorine-chlorite type은 95-99%(<2% excess Cl_2)인 점(9,16)을 감안할 때 본 생성기로 발생시킨 ClO_2의 수율과 순도는 적절한 수준으로 판단된다.

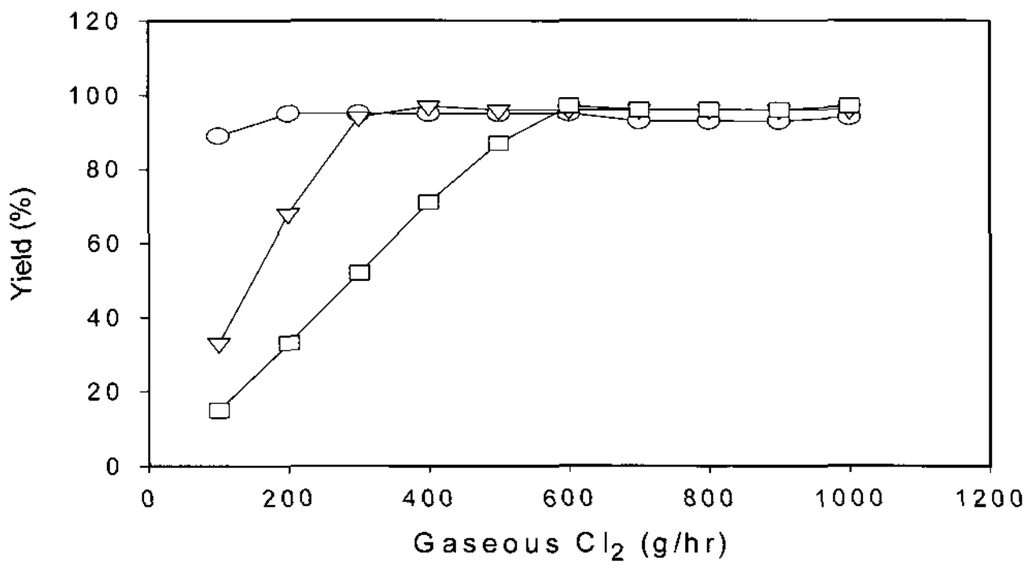

Fig. 6. Changes in yield of ACD(aqueous chlorine dioxide) generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

한편, 이산화염소수의 순도는 chlorite, chlorate 및 FAC의 생성량과 직접적인 관련을 가지므로 Fig. 7에서와 같이 chlorite, chlorate 및 FAC의 생성량이 작았던 $NaClO_2$ 및 Cl_2의 농도범위에서 높은 값을 나타내었다. 즉, 0.01% $NaClO_2$에서는 200, 300, 400, 600 및 1,000 g/hr Cl_2 gas에서 93% 수준을, 0.05% $NaClO_2$에서는 900 g/hr Cl_2 gas에서 94.0%, 그리고 0.1% $NaClO_2$에서는 800과 900 g/hr Cl_2 gas에서 95.0%의 최대 순도를 나타내었다.

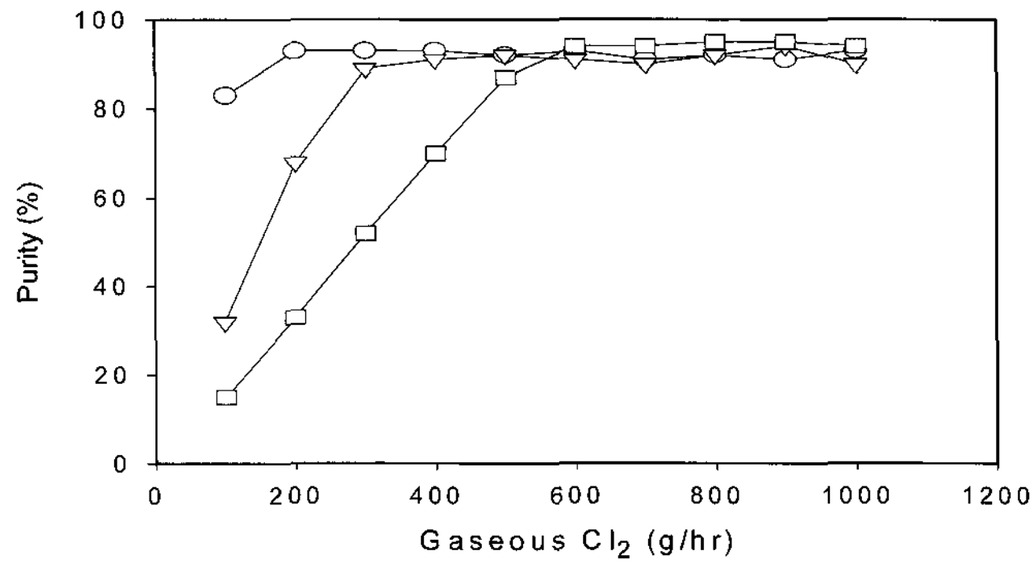

Fig. 7. Changes in purity of ACD(aqueous chlorine dioxide) generated according to concentration of $NaClO_2$ solution and amounts of gaseous Cl_2.

$NaClO_2$ concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

침지 세정에 의한 과·채류의 살균 효과

채소류와 더불어 출하전 이물 및 초기 미생물 감소를 위한 세정 적용 필요성이 있는 과일류인 감귤과 사과를 침지 세정하면서 이산화염소수 농도에 따른 침지시간별 총균수의 감소량을 측정한 결과는 Table 1과 같았다. 감귤은 이산화염소수에 의한 총균수 감소 효과는 이산화염소의 채소류와 유사하게 농도가 증가할 수록 커져 침지 30분후 각각 5.2 log CFU/g에서 10 ppm에서는 2.4 log CFU/g, 20 ppm에서는 1.5 log CFU/g, 30 ppm에서는 10^1 CFU/g 이하로 감소하였다. 사과의 경우에는 총균수의 감소가 뚜렷하였으며 이는 낮은 초기 균수가 가장 큰 영향을 미친 것으로 판단되었다. 초기 균수 2.6 log CFU/g에서 10 ppm에서는 침지 20분에 10^1 CFU/g 이하, 20 ppm과 30 ppm에서는 침지 10분후 모두 10^1 CFU/g 이하로 감소하였다. 딸기는 침지 후 각각 3.6 log CFU/g에서 10 ppm에서는 침지 30분에 10^1 CFU/g 이하, 20 ppm에서는 20분후 10^1 CFU/g 이하, 30 ppm에서는 10분후 10^1 CFU/g 이하로 감소하였다. 방울 토마토에서는 침지 30분후 초기 4.6 log CFU/g에서 이산화염소 농도별로 각각 2.6 log CFU/g, 1.9 log CFU/g 및 1.7 log CFU/g으로 감소하였다. 상추를 침지한 경우 이산화염소수에 의한 총균수 감소 효과는 이산화염소의 농도가 증가할 수록 커져 침지 30분후 각각 4.9 log CFU/g에서 10 ppm에서는 2.8 log CFU/g, 20 ppm에서는 1.7 log CFU/g, 30 ppm에서는 1.3 log CFU/g였다. 치콘의 경우에도 이와 유사하여 침지 30분후 각각 5.9 log CFU/g에서 10 ppm에서는 3.7 log CFU/g, 20 ppm에서는 3.5 log CFU/g, 30 ppm에서는 2.4 log CFU/g였다. 치콘이 상추에 비해 침지 30분후의 잔류 균수가 높았던 것은 초기 오염도의 차이에 의한 것으로 판단된다. 깻잎의 경우에서도 침지 30분후 각각 4.8 log CFU/g에서 10 ppm에서는 2.0 log CFU/g, 20 ppm에서는 1.9 log CFU/g, 30 ppm에서는 1.8 log CFU/g였다. 케일의 경우에도 초기 4.5 log CFU/g에서 10 ppm에서는 1.6 log CFU/g, 20 ppm과 30 ppm에서는 모두 10^1 CFU/g 이하로 감소하였다.

Table 1. Changes in viable cell count of some fruits and vegetables treated with ACD (aqueous chlorine dioxide).

(Unit : $\log_{10}$ CFU/g)

Sample	Initial ClO_2 dose (ppm)	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
Madarine orange	10	5.2 (4.9)[1)]	2.9 (2.0)	2.6 (1.8)	2.4 (1.9)
	20	5.2 (4.9)	2.8 (1.7)	2.2 (1.5)	1.5 (1.1)
	30	5.2 (4.9)	2.5 (1.8)	2.0 (1.2)	ND[2)]
'Fuji' Apple	10	2.6 (1.3)	1.4(0.5)	ND	ND
	20	2.6 (1.3)	ND	ND	ND
	30	2.6 (1.3)	ND	ND	ND
Strawberry	10	3.6 (2.5)	3.4 (2.5)	2.5 (2.1)	ND
	20	3.6 (2.5)	2.7 (1.8)	2.0 (1.2)	ND
	30	3.6 (2.5)	2.4 (1.6)	ND	ND
Cherry tomato	10	4.6 (3.3)	3.4 (2.4)	2.9 (2.2)	2.6 (2.0)
	20	4.6 (3.3)	3.3 (2.3)	2.9 (1.5)	1.9 (1.5)
	30	4.6 (3.3)	3.3 (2.9)	2.5 (2.0)	1.7 (0.8)
Lettuce	10	4.9 (3.6)1	3.0 (1.3)	2.9 (1.6)	2.8 (1.9)
	20	4.9 (3.6)	2.9 (1.9)	2.0 (1.7)	1.7 (0.8)
	30	4.9 (3.6)	2.3 (1.2)	2.0 (0.7)	1.3 (1.1)
Chicon	10	5.9 (4.9)	3.7 (3.7)	3.8 (2.0)	3.7 (2.8)
	20	5.9 (4.9)	3.9 (2.9)	3.7 (2.8)	3.5 (2.7)
	30	5.9 (4.9)	3.6 (2.2)	3.0 (2.4)	2.4 (1.5)
Sesame leaf	10	4.8 (3.6)	3.9 (2.6)	2.9 (1.8)	2.0 (1.5)
	20	4.8 (3.6)	3.1 (2.3)	2.8 (1.8)	1.9 (1.5)
	30	4.8 (3.6)	2.1 (1.5)	2.0 (1.3)	1.8 (0.9)
Kale	10	4.5 (3.9)	2.7 (2.3)	1.6 (1.4)	1.6 (1.3)
	20	4.5 (3.9)	2.4 (2.4)	1.3 (1.2)	ND
	30	4.5 (3.9)	2.0 (1.2)	ND	ND

[1)]Data represent means (standard deviations) of three measurements.
[2)]<10^1 CFU/g.

Lillard 등(18)은 가금육의 chilling water로 이산화염소수를 사용한 결과 5 ppm의 이산화염소가 34 ppm의 염소보다 효과적이었다고 하였다. Han 등(19)은 절단 상추에서 5 ppm의 이산화염소수 처리로 약 1.1-0.8 log CFU/g의 감균 효과를 확인한 바 있다. Singh 등(20)은 상추와 당근을 시료로 하여 10 ppm 이산화염소수를 10분간 처리함으로써 1.5 log CFU/g 수준의 감균효과를 얻었다고 보고하였다. 본 실험의 결과는 이러한 이전의 결과에 비해 상대적으로 다소 높은 감균 효과를 보인 것으로 여겨진다. 일반적으로 과일류의 세정 살균 효과가 채소류에 비해 큰 것은 중량비에 따라 접촉 농도가 채소류에 비해서 균일하기 때문이며 표면적도 상대적으로 작기 때문인 것으로 판단된다.

침지 세정중 이산화염소의 농도 변화

과·채류의 침지 세정에 의한 살균중 ClO_2의 농도를 측정한 결과는 Table 2와 같았다. 감귤의 경우, 침지시간의 경과에 따른 ClO_2 농도 변화는 10 ppm의 이산화염소수에서 ClO_2는 침지 20분후부터 감소하여 침지 30분에서는 8.9 ppm 수준으로 감소하였다. 방울토마토와 딸기의 대체적으로 감귤과 유사하였으나, 사과의 침지세정중 ClO_2의 변화량이 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 사과의 경우 감소량이 다소 작았던 것은 표면 오염물질이 다른 과·채류에 비해 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각되었다. 상추의 침지세정에서 시간의 경과에 따른 ClO_2 농도 변화는 10 ppm의 이산화염소수에서 ClO_2는 침지 10분부터 감소하여 침지 30분에서는 8.9 ppm 수준으로 감소하였다. 20 ppm의 이산화염소수에서 ClO_2는 초기 20 ppm에서 침지 30분후

Table 2. Changes in concentrations of chlorine dioxide during immersion washing of fruits and vegetables at 0-30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide)

(Unit : ppm)

Sample	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Madarine orange	10.1 (0.1)[1)]	10.0 (0.1)	9.9 (0.1)	8.9 (0.1)
	20.1 (0.1)	19.3 (0.4)	17.9 (0.1)	17.6 (0.6)
	30.1 (0.1)	27.6 (0.6)	26.6 (0.6)	26.1 (0.1)
'Fuji' Apple	10.0 (0.0)	9.9 (0.1)	9.8 (0.1)	8.7 (0.4)
	20.0 (0.0)	19.9 (0.2)	18.9 (0.1)	18.7 (0.4)
	30.0 (0.0)	28.1 (0.1)	26.8 (0.4)	26.7 (0.4)
Strawberry	10.1 (0.1)	10.0 (0.1)	9.9 (0.1)	9.8 (0.3)
	20.0 (0.2)	19.9 (0.1)	18.5 (0.3)	18.4 (0.2)
	30.0 (0.1)	28.3 (0.4)	27.4 (0.5)	26.2 (0.3)
Cherry tomato	10.0 (0.0)	9.9 (0.1)	8.9 (0.3)	8.3 (0.2)
	20.0 (0.0)	17.1 (0.4)	14.9 (0.3)	14.2 (0.5)
	30.0 (0.0)	26.6 (0.8)	24.6 (0.8)	21.4 (0.6)
Leafy lettuce	10.0 (0.0)1)	9.9 (0.1)	9.0 (0.1)	8.9 (0.1)
	20.0 (0.0)	16.6 (0.6)	13.9 (0.1)	11.9 (0.1)
	30.0 (0.0)	24.6 (0.8)	20.8 (0.4)	17.6 (0.6)
Chicon	10.0 (0.0)	9.8 (0.1)	9.3 (0.1)	9.0 (0.1)
	20.1 (0.1)	17.4 (0.8)	14.6 (0.6)	13.1 (0.1)
	30.1 (0.1)	24.6 (0.6)	21.2 (0.3)	17.9 (0.1)
Sesame leaf	10.0 (0.1)	7.7 (0.4)	5.3 (0.4)	3.1 (0.1)
	20.1 (0.1)	9.4 (0.6)	6.2 (0.3)	4.1 (0.1)
	30.1 (0.1)	14.1 (0.1)	6.4 (0.6)	5.9 (0.1)
Kale	10.0 (0.1)	6.2 (0.3)	4.1 (0.1)	3.4 (0.5)
	20.1 (0.1)	9.0 (0.1)	5.9 (0.1)	4.1 (0.1)
	30.0 (0.1)	15.0 (0.3)	10.0 (1.1)	7.1 (0.4)

[1)]Data represent means (standard deviations) of three measurements.

11.9 ppm 수준으로, 30 ppm에서는 감소폭이 10 ppm 및 20 ppm 보다 커 ClO_2는 초기 30 ppm에서 30분 침지후 17.6 ppm 수준으로 감소하여 ClO_2 농도가 높을 수록 그 감소량도 큰 것으로 나타났다. 이는 대부분의 ClO_2가 휘발성 물질로 공기중으로 휘발하여 소실됨로써 농도가 높을 수록 단위 시간당 감소량이 증가하는 것으로 판단되었다. 치콘의 경우에는 ClO_2 감소량은 10 ppm 이산화염소수가 침지 30분후 약 9 ppm, 20 ppm 이산화염소수가 약 13.1 ppm, 30 ppm 이산화염소수가 17.9 ppm 정도의 감소량을 나타내었다. 깻잎의 ClO_2 감소량은 10 ppm 이산화염소수가 침지 30분후 약 3.1 ppm, 20 ppm 이산화염소수가 약 4.1 ppm, 30 ppm 이산화염소수가 5.9 ppm 정도의 감소량을 나타내었다. 케일의 ClO_2 및 Cl_2의 함량 변화는 전술한 상추나 케일과 유사하게 지속적인 감소를 나타내어, 10 ppm 이산화염소수는 3.4 ppm 수준, 20 ppm 이산화염소수는 4.1 ppm 수준, 30 ppm 이산화염소수는 7.1 ppm 수준이 감소하였다.

요 약

이산화염소수 발생 최적조건을 검토하기 위하여 생성원료인 $NaClO_2$ 농도(0.01-0.1%)와 Cl_2 gas 투입량(100-1,000 g/hr)에 따른 chlorite, chlorate, FAC 및 chlorine dioxide의 생성량을 조사하였다. Chlorate, FAC 및 chloride dioxide 생성량은 $NaClO_2$ 및 Cl_2 투입량이 증가할 수록 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이산화염소수 최적 생성조건은 0.1% $NaClO_2$, 900 g/hr Cl_2 gas 농도였으며 발생한 이산화염소수의 ClO_2는 882 ppm, FAC는 8.0 ppm, chlorite는 검출되지 않았고 chlorate는 43.32 ppm이었다. 이때의 수율과 순도는 각각 97.0%, 96.0%였다. 상추, 치콘, 깻잎, 케일의 채소류에 대한 세정 침지 살균에서는 이산화염소수 농도 의존성 감균 효과를 나타내어 3-4 log의 총균수 감소 효과가 있었다. 과일의 경우에도 농도 의존성 감균 효과는 동일하였으며 대략 3-5 log의 총균수 감균 효과가 있었다.

참고문헌

1. Lee, S.Y., Gray, P.M., Dougherty, R.H. and Kang, D.H. (2004) The use of chlorine dioxide to control *Alicyclobacillus acidoterrestric* spores in aqueous suspension and on apples. Food Microbiol., 92, 121-127
2. Cherry, J.P. (1999) Improving the safety of fresh produce with antimicrobials. Food Technol., 53, 54-59
3. Benarde, M.A., Israel, B.M., Oliveri, V.P. and Granstrom, M.L. (1965) Efficiency of chlorine dioxide as a bactericide. Appl. Microbiol., 13, 776-780
4. Lillard, H.S. (1979) Levels of chlorine dioxide of equivalent bactericidal effect in poultry processing water. J. Food Sci., 44, 1594-1597
5. Winniczuk P.P. and Parish, M.E. (1997) Minimum inhibitory concentration of antimicrobials against microorganisms related to citrus juice. Food Microbiol., 14, 373-381
6. Chang, C.Y., Hsieh, Y.H., Shin, I.C., Hsu, S.S. and Wang, K.H. (2000) The formation and control of disinfection by-products using chlorine dioxide. Chemosphere, 41, 1181-1186
7. Junli, H., Li, W., Nanqi, R., Fang, M. and Juni, L. (1997) Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in

water. Water Res., 31, 607-613
8. Food and Drug Administration. (2007) Guidance for industry-guide to minimize microbial food safety hazards for fresh fruits and vegetables. Available from: http://www.cfsan.fda.gov. Accessed Fed. 27
9. Park, H.K., Park, B.K., Shin, H.W., Park, D.W., Kim, Y.S., Cho, Y.H., Lee, K.H., Kang, K.J., Jeon, D.H., Park, K.H. and Ha, S.D. (2005) Evaluation of effectiveness of sanitizers and disinfectants used in domestic food processing plant. Korean J. Food Sci. Technol., 37, 1042-1047
10. United States Environmental Protection Agency. (2007) Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. Available from: http://www.epa.gov. Accessed Fed. 27
11. Shin, H.S. and Oh, Y.S. (1999) Analysis of the contents in stabilized chlorine dioxide. Anal. Sci. Technol., 12, 403-407
12. Kim, J.M. (2001) Use of chlorine dioxide as a biocide in the food industry. Food Industry and Nutrition, 6, 33-39
13. APHA, AWWA and WEF. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition. American Public Health Association. Washington DC, U.S.A.
14. Radziminski, C., Ballantyne, L., Hodson, J., Creason, R., Andrews, R.C. and Chauret, C. (2002) Disinfection of *Bacillus subtilis* spores with chlorine dioxide: a bench-scale and pilot-scale study. Water Res., 36, 1629-1639
15. Gordon, G., Slootmaekers, B., Tachiyashiki, S. and Wood, D.W. (1990) Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. J. AWWA, 82, 160-165
16. Latshaw, C.L. (1994) Chlorine dioxide: effective, board-spectrum biocide for white-water systems. Tappi J., 78, 163-166
17. Veschetti, E., Cittadini, B., Maresca, G., Citti, G. and Ottaviani, M. (2005) Inorganic by-products in waters disinfected with chlorine dioxide. Microchem. J., 79, 165-170
18. Lillard, H.S. (1979) Levels of chlorine and chlorine dioxide of equivalent bactericidal effect in poultry processing water. J. Food Sci., 44, 1594-1597
19. Han, Y., Guentert, A.M., Smith, R.S., Linton, R.H. and Nelson, P.E. (1999) Efficacy of chlorine dioxide gas as a sanitizer for tanks used for aseptic juice storage. Food Microbiol., 16, 53-61
20. Singh, N., Singh, R.K., Bhunia, A.K. and Stroshine, R.L. (2002) Efficacy of chlorine dioxide, ozone, and thyme essential oil or a sequental washing in killing *Eschrichia coli* O157:H7 on lettuce and baby carrots. WLT., 35, 720-729

(접수 2007년 11월 16일, 채택 2008년 2월 22일)