

최 종  
연구보고서

살균소독수 제조시스템에 의한 식품의 위생적  
전처리 및 품질유지 적용(탈염 및 충전) 기술개발  
(Development of application technology (desalting and  
packing) for keeping quality and hygienic pre-treatment by  
sterilizing water manufacturing system)

연구기관

한국식품연구원

농림수산식품부



# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “살균소독수 제조시스템에 의한 식품의 위생적 전처리 및 품질유지 적용(탈염 및 충전) 기술개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2009 년 4 월 24 일

주관연구기관명 : 한국식품연구원

주관연구책임자 : 정 진 용

세부연구책임자 : 정 승 원

세부연구책임자 : 박 기 재

연 구 원 : 김 명 호

연 구 원 : 김 종 훈

연 구 원 : 임 정 호

연 구 원 : 권 기 현

연 구 원 : 장 재 희

연 구 원 : 복 지 영

참 여 업 체 : (주)디엔디전자

(주)대한E&B

싱그람영농조합법인



# 요 약 문

## I. 제 목

살균소독수 제조시스템에 의한 식품의 위생적 전처리 및 품질유지 적용(탈염 및 충전) 기술개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

식품 가공에서 널리 사용되고 있는 살균소독제의 무분별한 사용과 사용중 급속한 살균소독력 감소에 따른 과다 사용문제 등을 해결하기 위한 방안으로 살균력이 우수하고 유효염소 화합물 함량을 최소화할 수 있는 살균소독수 제조시스템(전기분해수 및 이산화염소수 제조)을 개발하고, 기존의 실험실 수준에서 일부 시도되었던 탈염 및 충전수로서의 전기분해수 적용시험과는 달리 절임류의 탈염수와 충전수로서 살균소독장치 생성 염소계 biocide(전기분해수 및 이산화염소수)를 활용하여 화학적 합성품의 사용을 대체하면서 효과적으로 미생물의 증식을 억제하고 제품의 품질수명을 보장할 수 있는 종합적 실용화 적용기술과 위생적 공정 개발을 위한 원료의 전처리와 2차적 오염방지를 위한 설비관리, 작업장 관리 등에 활용할 수 있는 살균소독장치 생성 이산화염소수 활용기술 개발을 최종 목표로 한다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

신선 농산물 및 비열 식품의 초기 미생물 억제 및 병원성 위해미생물의 유입과 증식으로부터의 안전성 제고와 식품가공에서의 위생적 가공기술을 확보하기 위한 위해미생물 저감기술로써 유효 염소 화합물 함량을 최소화한 살균소독장치 생성 염소계 biocide의 활용기술을 개발하기 위하여 다음과 같이 연구를 수행하였다.

- 1차 년도에는 이산화염소수 생성 시스템과 염소함량을 최소화한 중성 전기분해수 생성시스템 및 무균수 생성시스템의 개발, 생성물의 유효성에 대한 평가와 적정 농도의 결정, 과채류와 기구 및 용기에 대한 세정·살균수로서의 기초적인 활용기술을 동시에 개발하여 기반연구의 수행에 주력함으로써 본 활용 기술의 기술적 초기 조건을 설정·확립하였다.
- 2차 년도에는 개발한 시스템으로 생성한 이산화염소수, 저염소 중성 전기분해수

A 및 무균수를 활용한 절임수, 충전수 및 탈염수로의 적용을 위한 제조조건의 최적화와 전처리 조건에 따른 초기 품질 특성 검토를 수행하여 3차년도에 저장시험 및 실증실험을 위한 토대를 구축하였다.

□ 3차 년도에는 절임 및 탈염조건, 포장방법 및 유통조건을 확립하고 현장 적용시험을 실시하였다.

이를 위해 수행한 요소기술 및 연구개발 내용을 간략히 요약하면 다음과 같다.

- 살균소독수 생성시스템 개발 및 최적화기술 개발
  - 이산화염소수의 최적 생성조건 확립
  - 이산화 염소수의 물리·화학적 특성 확인
  - 저염소 전기분해수 생성 시스템 및 무균수 생성 시스템 개발
- 살균력 유효성 평가 및 미생물 저감화기술 개발
  - Biocide로서의 살균력 유효성 평가
  - 세정효과 및 살균력의 유효성 평가
  - 처리조건별 미생물학적 세정효과의 평가
- 위생적 전처리 및 적용기술 개발
  - 이산화염소수의 산성화 조건 최적화
  - 전처리 조건에 따른 과채류의 초기 품질 특성 분석
  - 전처리 조건에 따른 과채류의 저장중 품질 특성 변화 분석
- 살균소독수 생성시스템 개발 및 최적화기술 개발
  - 절임용 처리수 제조조건 설정시험
  - 탈염용 처리수 제조조건 설정시험
  - 충전용 처리수 제조조건 설정시험
- 살균력 유효성 평가 및 미생물 저감화기술 개발
  - 절임수, 탈염수 및 충전수의 유효성 평가
  - 충전수 개발을 위한 전처리 조건에 따른 초기 품질 특성 검토
- 위생적 전처리 및 적용기술 개발
  - 원료 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정시험
  - 적정 적용 절임, 탈염 공정 개발
  - 충전수 개발을 위한 원료 세정적정 전처리 조건 설정시험
- 살균소독수 생성시스템 개발 및 최적화기술 개발
  - 중성전기분해수 제조조건 표준화
  - 이산화염소수 제조조건 표준화
- 살균력 유효성 평가 및 미생물 저감화기술 개발

- 처리 조건 및 유통조건별 살균력 유효성 평가
- 기존제법 및 보존료 처리구와 살균력 유효성 평가
- 위생적 전처리 및 적용기술 개발
  - 최적 유통조건 설정을 위한 처리조건별 저장중 품질변화 검토
  - 포장방법별, 저장기간에 따른 기존 제법과의 저장중 품질변화 검토
  - 전처리 조건에 따른 저장중 품질변화 및 충전수의 물성 변화 시험
  - 현장실증시험

#### IV. 연구개발결과

본 연구에서는 비열살균 기술의 식품산업에의 활용도 증진을 위해 기계적 장치로 생성할 수 있는 살균소독수의 표면처리 살균기술을 절임식품에 적용할 수 있는 기술적 기반을 마련하고 실용화하기 위하여 이산화염소수와 전기분해수의 활용 기술 개발을 목표로 하였다. 이를 위하여 국내 식품산업에서 도입이 검토되고 있는 이산화염소수의 고순도와 고수율 생성기술과 확보하여 원료의 세정, 이산화염소수의 살균소독에 따른 생성 부산물의 화학적 안전성 분석, 살균 유효성 평가와 더불어 전기분해수의 살균 유효성을 평가하여 절임식품의 전처리에 활용할 수 있는 기초적인 자료를 도출하였다. 이를 토대로 참여업체인 싱그람종합식품의 단무지 생산공정에 적용하여 원료 전처리, 절임, 탈염 및 충전수로 활용할 수 있는 적용 가능성을 검토하였다.

##### 1. 살균소독수 생성시스템 개발 및 생성조건 확립

신선/신선편이 농산물 생산공정의 미생물학적 위생성 향상을 위해 광범위하게 사용되고 있는 염소계 살균소독제 대체 물질로 주목받고 있는 이산화염소수를 아염-염소가스( $\text{NaClO}_2\text{-Cl}_2(\text{g})$ ) 방식의 기기장치로 생성할 수 있는 생성장치를 제작하였다. 이산화염소수 발생 최적조건을 검토하기 위하여 생성원료인  $\text{NaClO}_2$  농도(0.01~0.1%)와  $\text{Cl}_2$  gas 투입량(100~1,000 g/hr)에 따른 chlorite, chlorate, FAC 및 chlorine dioxide의 생성량을 조사하였다. Chlorate, FAC 및 chloride dioxide 생성량은  $\text{NaClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$  투입량이 증가할수록 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다.  $\text{NaClO}_2$  농도 및  $\text{Cl}_2$  gas 투입량에 따른 수율은 chlorite 및 chlorate와 생성량이 직접적인 영향을 미치므로 chlorite와 chlorate의 생성량이 낮았던  $\text{NaClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$ 의 투입농도범위에서 높은 값을 나타내었다. 즉, 0.01%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 200~600 g/hr  $\text{Cl}_2$

gas에서 95% 수준, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 400 g/hr의 Cl<sub>2</sub> gas에서 97%를, 그리고 0.1% NaClO<sub>2</sub>에서는 500~1,000 g/hr에서 96% 이상의 수율을 나타내었다. 0.01% NaClO<sub>2</sub>에서는 200, 300, 400, 600 및 1,000 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 93% 수준을, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 900 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 94.0%, 그리고 0.1% NaClO<sub>2</sub>에서는 800과 900 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 95.0%의 최대 순도를 나타내었다.

30 ppm 이산화염소수의 5°C 및 10°C에서의 경시적인 변화를 검토한 결과 ClO<sub>2</sub> 및 Cl<sub>2</sub>는 140분 경과시까지 그다지 크지 않았던 반면 25°C에서는 초기 30.6 ppm에서 30분 경과시 7.6 ppm 수준으로 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

NaCl 농도를 달리하면서 생성한 중성전기분해수의 물성을 측정한 결과 HClO 함량은 전해액인 NaCl 농도가 높아질수록, 그리고 분해시간이 증가할 수록 대체적으로 함량이 증가하는 뚜렷한 경향을 나타내었다. 0.01% NaCl 전해액에서는 분해 30분후 11.4 ppm으로 최대값을, 0.02% 전해액에서는 분해 30분후 49.6 ppm으로 최대값을 나타내었다. 생성수의 pH는 NaCl의 양이 증가하고 분해시간이 길어질 수록 대체적으로 상승하여 pH 7~9 범위를 나타내었다.

## 2. Biocide로서의 살균 유효성 및 화학적 안전성 평가

총 42종의 박테리아, 곰팡이 및 효모를 대상으로 10, 20 및 30 ppm의 이산화염소수로 살균소독의 효과를 평가한 결과 대부분 10 ppm 농도에서 6 log 수준의 감균 효과를 나타내었으나 이산화염소에 대한 감수성은 균주별로 다소의 차이를 나타내었다.

중성전기분해수의 살균유효성을 평가한 결과, *E. coli*에 대해서는 HClO 농도 35.5 ppm 이상일 때 99.999%의 감소 효과가 있었고 이때 전기분해수의 물성은 pH 8, ORP 705 mV였다. *S. aureus*에 대해서는 85.1 ppm의 HClO 함량일 때 유의한 결과를 나타내었으며 이때 전기분해수의 물성은 pH 8.60, ORP 750 mV였다.

이산화염소수의 살균소독 부산물인 chlorite 등의 chlorine species를 분석한 결과, 케일과 상추를 시료로 하여 호울(whole)과 절단(cut) 형태의 시료를 10, 30, 50 및 100 ppm의 이산화염소수에 침지세정하면서 이들의 경시적인 생성 변화량을 검토하였다. 상추에서는 침지시간의 경과에 따라 chlorite는 0.2~2 ppm, chlorate는 약 2~5 ppm 증가하였으며, 절단 상추는 chlorite는 0.3~6.3 ppm, chlorate는 0.6~9.1 ppm 증가하였다. 케일은 경우에는 이산화염소의 농도 증가에 따른 chlorite의 증가는 관찰되지 않았으나 chlorate는 약 0.4~1.5 ppm 증가하였다. 이러한 경향은 치콘, 깻잎 및 케일에서도 유사하였다. ClO<sub>2</sub>, free Cl, Oxi-Cl의 농도는 경시적으로 감소하



는 경향을 나타내었으나  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  및 chloride는 이산화염소의 농도 및 침지 시간에 따른 경시적인 변화를 나타내지 않았다.

또한 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 세정중 THMs의 생성량을 분석한 결과, 4종의 채소류에서 469~1,139 ppb의 chloroform과 84~173 ppb의 dichlorobromomethane이 검출되었으며, 상추에서는 60~113 ppb의 dibromochloromethane이 검출되었다. 그리고 감귤, 방울토마토, 딸기 및 사과에서도 채소류와 유사한 수준의 chloroform과 dichlorobromomethane이 검출되었으나 감귤에서는 1,074~1,670 ppb의 bromoform이, 방울토마토에서는 57~89 ppb의 dibromochloromethane과 16~158 ppb의 bromoform이 100 ppm의 이산화염소수에서 검출되었다. Chloroform과 dichlorobromomethane은 원수로부터 유래하는 것으로 추정되었으나 dibromochloromethane과 bromoform은 살균 과정에서 생성된 것으로 판단되었다.

상추 등 4종의 채소류를 시료로 chlorite 및 chlorate의 생성을 분석한 결과, 호울(whole)보다는 절단(cut) 형태에서 증가량이 높았으며 100 ppm의 이산화염소수로 살균할 경우 chlorite는 약 3 ppm 수준, chlorate는 10 ppm 수준으로 증가하였다. 또한 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 세정중 THMs의 생성량을 분석한 결과, 원수에서 유래하는 THMs외에 dibromochloromethane과 bromoform도 과채류의 종류나 각종 토양, 또는 자연계 유래의 유기물질(NOM ; natural organic matter)에 의해 생성 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

상추의 경우 이산화염소의 농도에 따라 Haloacetic acids (HAAs)인 CAA는 다소 증가하는 경향을 나타내었으나 침지시간에 따른 유의적 차이는 나타나지 않았다. CAA, BAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA 모두 수십 ppb 수준으로 검출되었으며 이러한 경향을 케일에서도 유사하였다.

### 3. 이산화염소수를 이용한 전처리 활용기술 개발

Acetic acid, malic acid 및 citric acid의 첨가량을 각각 0, 0.5 및 1.0%로 첨가한 다음 시간의 경과에 따른 산성화 이산화염소수의 염소계 화합물의 변화량을 분석한 결과, 60분 경과시까지 1.0% acetic acid 첨가가  $\text{ClO}_2$  소실량이 약간 큰 것으로 나타났으며  $\text{Cl}_2$ 와 total Cl량에는 첨가농도에 따른 차이가 크지 않은 것으로 생각되었다.

30 ppm의 이산화염소수에서는 소금의 첨가 농도가 증가할수록  $\text{ClO}_2$ 의 감소량이 대체적으로 증가하고 특히 20%와 30%의 첨가에서는 현격한 감소를 나타내어 20%

소금 첨가에서는 30분후 초기 농도의 60%가 감소하고 30% 소금첨가에서는 70%가 감소하였다.

상추, 치콘, 깻잎, 케일의 채소류에 대한 세정 침지 살균에서는 이산화염소 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 있음이 확인되었다.

NaClO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> 방식으로 발생시킨 이산화염소수(순도 96.0%, 수율 97.0%)를 10~30 ppm의 농도로 상추, 치콘, 깻잎 및 케일을 침지하여 살균소독하면서 이산화염소수의 ClO<sub>2</sub>, Free Cl, NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>, Oxi-Cl, Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> 및 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 함량의 경시적인 변화량을 분석하였다. 이산화염소수중의 ClO<sub>2</sub>, Free Cl, NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>, 및 Oxi-Cl는 모든 처리구에서 침지시간의 경과에 따라 유의적으로 감소하였다. 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 30분후 이산화염소수중의 chlorite 증가량은 10 ppm 이산화염소수에서는 0~0.24 ppm, 30 ppm의 이산화염소수에서는 0.22~0.65 ppm이었으며, chlorate 증가량은 10 ppm의 이산화염소수에서는 0.27~0.39 ppm, 30 ppm의 이산화염소수에서는 0.38~1.24 ppm이었다. 한편, 절단 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 30분후 이산화염소수중의 chlorite 증가량은 10 ppm 이산화염소수에서는 0.39~0.57 ppm, 30 ppm의 이산화염소수에서는 0.38~2.38 ppm이었고, chlorate의 증가량은 10 ppm의 이산화염소수에서는 0.50~1.06 ppm이었고, 30 ppm의 이산화염소수에서는 0.51~5.95 ppm 이었다. 사용한 이산화염소수의 농도가 증가할수록, 침지 시간이 경과할수록 chlorite와 chlorate의 농도는 증가하였으며, 절단한 경우가 절단하지 않는 경우에 비해 chlorite와 chlorate의 증가량이 높았다.

케일을 acetic acid, citric acid 및 malic acid를 0.5% 및 1.0% 농도로 첨가한 이산화염소수에 세정하면서 경시적인 미생물, 염소 화합물 함량 변화를 살펴본 결과는 이산화염소수에 malic acid를 첨가하여 세정한 케일의 미생물학적 세정 효과가 가장 큰 것으로 나타나 0.5%와 1.0% malic acid 첨가 이산화염소수 침지 세정은 30분에 무첨가에 비해 2 log cycle의 상승효과를 나타내어 10<sup>1</sup> CFU/g 이하로 감소하여 약 5 log cycle의 감균효과를 나타내었다.

#### 4. 위생적 고품질의 절임식품(단무지) 제조를 위한 적용기술 개발

원료무의 살균을 위해 전기분해수인 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 미산성 전기분해수, 그리고 이산화염소수의 농도를 달리하여 침지 세정한 결과, 초기 균수 1.7×10<sup>5</sup> CFU/g에서 30분후 강산성 전기분해수는 1.6×10<sup>3</sup> CFU/g, 약알칼

리성 전기분해수는 30분후  $1.0 \times 10^3$  CFU/g, 미산성 전기분해수는  $1.2 \times 10^3$  CFU/g으로 감소하였으며, 이산화염소수의 경우에는 초기균수  $1.7 \times 10^5$  CFU/g에서 10 ppm의 이산화염소수 처리로 30분후  $9.7 \times 10^2$  CFU/g으로, 20 ppm의 이산화염소수 처리로 30분후  $2.7 \times 10^2$  CFU/g으로, 그리고 30 ppm의 이산화염소수 처리로  $1.6 \times 10^2$  CFU/g으로 균수가 감소하였다. 각 살균소독수의 유효농도를 감안할 때 이산화염소수>미산성 전기분해수>강산성 전기분해수·약알칼리성 전기분해수 순으로 살균소독력이 높은 것으로 판단되었다.

이산화염소는 식염의 농도가 0~30%로 증가할수록  $\text{ClO}_2$ 의 감소량이 증가하였으며  $\text{Cl}_2$ , Oxi-Cl 및 chloroamine인 monochloroamine 및 dichloroamine은 경시적으로 감소하였다. 절임중 pH의 변화는 절임수와 절임방법에 따른 차이가 다소 보였으며 절임 후 15일째부터는 수도수를 절임수로 사용한 절임무를 제외한 타 처리구의 경우 pH 5.73~6.03의 수준을 나타내었다.

염장무의 산도는 전반적으로 60일 이후 모든 처리구에서 급격한 감소를 보였으며 절임 방법에 있어서는 대체적으로 건식법에 의한 절임 무가 습식법에 의한 무보다 다소 높은 수준을 나타냈다. 절임중 염도의 변화는 건식 및 습식의 절임방법에 따른 차이가 뚜렷하게 나타났으며, 건식 절임의 경우 모든 처리구에서 초기 9.00~9.07%이었던 것이 저장 15일째에 급격히 증가한 이후 저장 90일에 17% 수준을 나타내었다. 습식 절임법의 경우에는 13% 수준을 나타내었다. 염장무의 hardness는 전반적으로 저장 초기에 다소 증가한 후 저장 30일에 급격히 감소하여  $416.7 \sim 557.0$  g/cm<sup>2</sup>의 수준을 보인 초기치의 50% 수준인  $205.1 \sim 292.2$  g/cm<sup>2</sup>의 범위였다. 염장무의 색도는 전반적으로 저장기간이 경과함에 따라 L(lightness)값은 감소하였고 색차값( $\Delta E$ )은 증가하는 경향이었으며 절임방법에 따른 차이가 뚜렷하게 나타났는데 건식 절임법의 경우 a(redness) 및 b(yellowness)값은 증가하는 경향으로 나타났다.

원료무의 경우 총균수, 효모 및 곰팡이류, 대장균군에서 각각  $5.1 \times 10^6$ ,  $4.8 \times 10^6$ ,  $1.2 \times 10^2$ 이었으며 절임방법에 따라 다소 다른 균수 변화를 나타내었다. 대조구에 비해서 전기분해수로 세척한 후 건식 절임한 처리구의 경우 2 log cycle 정도가 감소하였던 반면 습식 절임 처리구는 3 log cycle 정도 감소 효과를 나타내었다. 대장균군의 경우 저장기간 동안 모든 처리구에서 검출되지 않았다. 탈염중 미생물의 변화를 분석한 결과 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 30 ppm의 이산화염소수로 탈염한 탈염무의 미생물 감균 효과가 우수한 것으로 나타났다. pH는 대조구에 비해 약알칼리성 전기분해수와 이산화염소수를 탈염수로 사용한 경우 다소 높은 값을 나타내었으나, ORP는 상대적으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 탈염속도는 30 ppm의 이산화염소수와 30 ppm의 약알칼리성 전기분해수 및 30 ppm의 이

산화염소수를 mixed oxidant로 사용한 경우 가장 빠른 것으로 나타났다. Hardness는 대조구와 유사한 수준이었다. 탈염 과정중 색도의 변화는 대조구에 비해 이산화염소수 탈염처리가 황색도를 보다 빨리 저하시켜 관능적으로는 밝은 색상을 나타내는 특징을 가지고 있었다. 산도의 경우에도 30 ppm의 약알칼리성 전기분해수를 제외하고는 이산화염소수를 사용한 경우에 48시간 이후 산도의 감소속도가 상대적으로 빨랐다. 탈염정에서 30 ppm의 이산화염소수를 활용한 경우 총균수는 약 2 log cycle, 효모와 곰팡이는 약 1 log cycle의 감균 효과가 있었다. 미생물균수의 변화는 절임방법 및 조미액 제조수에 따라 대조구에 비해 1~2 log cycle 정도 낮은 균수를 나타내었다. pH와 산도는 유의적 차이가 없었다.

이산화염소수만을 충전수로 활용하여 60일간의 저장중 총균수는 저장 60일까지  $10^2$  CFU/g 수준, 효모와 곰팡이수, 대장균균수는  $10^1$  CFU/g의 상대적으로 낮은 균수가 유지되었다. 용기포장 통단무지의 경우 전기분해수나 이산화염소수를 사용한 경우, 색상과 씹힘성에서 대조구에 비해 높은 기호도를 나타내었다. 이외 염도 등에서는 유의적 차이를 나타내지 않았으며 약알칼리성 전기분해수를 충전수로 사용한 경우 종합적으로 가장 높게 평가되었다. 이러한 경향은 진공포장의 경우에도 유사한 결과를 나타내었다. 충전수로서는 약알칼리성 전기분해수와 이산화염소수가 미생물학적 품질과 이화학적 품질 유지에 보다 효과적인 것으로 판단되었다.

## SUMMARY

Chlorine disinfectants such as  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HOCl}$  are the most widely used chemicals for disinfection of drinking water, foods and food contact surfaces. Chlorine dioxide is a strong oxidizing and disinfecting agent which may have a practical application for non-thermal disinfection of foods especially fresh fruit and vegetables, and food contact surfaces such as food processing facilities in food industry. It is used as disinfectant either in a gaseous or aqueous form (ACD; aqueous chlorine dioxide). Chlorine dioxide was introduced as a potential effluent disinfectant and has provided good results and much less formation of harmful organic byproducts such as trihalomethanes (THMs) to substitute for chlorine. Because of these characteristics, chlorine dioxide has been investigated as one of the promising substitute disinfectants for chlorine.

The objective of this work is as follows. The first one is to evaluate disinfection efficacy of ACD, which is generated using  $\text{NaClO}_2\text{-Cl}_2$  type generator on some fruits and vegetables including radish root. The second one is to analyze disinfection byproducts such as chlorite, chlorate, THMs and haloacetic acids (HAAs) formed during immersion cleaning of fresh fruits and vegetables with ACD. The third one is to evaluate disinfection efficacy of electrolyzed water (hypochlorous acid water and hypochlorite water). The last one is to develop practical technology as microbial controls applicable to salted food industry on the basis of these results.

### 1. Development of sterilizing water manufacturing system

Optimum concentration of  $\text{NaClO}_2$  solution and amount of gaseous  $\text{Cl}_2$  was investigated for production of aqueous  $\text{ClO}_2$  with high yield and purity using gaseous chlorine-chlorite  $\text{ClO}_2$  generator which can produce lower concentrations of chlorine dioxide applicable for direct-use in food processing as cleaner/sanitizer. Concentration of  $\text{NaClO}_2$  solution and amount of gaseous  $\text{Cl}_2$  was varied from 0.01~0.1% and 100~1,000 g/hr respectively. Produced concentrations of chlorite, chlorate, FAC(free available chlorine) and chlorine

dioxide were increased by increasing of supplied concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amount of gaseous Cl<sub>2</sub>. Optimum concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amount of gaseous Cl<sub>2</sub> was 0.1% and 900 g/hr respectively. (At this concentration, produced) ClO<sub>2</sub> and FAC produced at these concentrations were 882.0 ppm and 8.0 ppm, and chlorite and chlorate were not detected. The yield and purity of ClO<sub>2</sub> were 97.0% and 96.0% respectively.

Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> of ACD at 5°C and 10°C were not significantly decreased up to 140 min. However concentration of ClO<sub>2</sub> at 25°C was decreased from 30.6 ppm to 7.6 ppm after 30 min.

Concentration of hypochlorous acid of neutral electrolyzed water produced by circulation electrolyzation of NaCl was increased with NaCl concentration and electrolyzation time. Concentration of hypochlorous acid of electrolyzed water produced by 0.01% NaCl electrolyte reached to 11.4 ppm after 30 min of electrolyzation, and those reached to 49.6 ppm in 0.02% NaCl electrolyte. pH of produced electrolyzed water was increased by NaCl concentration and electrolyzation time to pH 7~9.

## **2. Disinfection efficacy and chemical safety as biocide**

To evaluate disinfection efficacy of ACD, which is generated using NaClO<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> type generator, 42 kinds of food microorganism were tested by quantitative suspension test. Although total bacterial counts decreased largely (6 log level) at 5 ppm of ACD, there were only a few changes in sensitivity with different species.

Disinfection efficacy of neutral electrolyzed water showed 99.999% reduction against *E. coli* only in above 35.5 ppm of HOCl concentration. pH and oxidation-reduction potentials (ORP) of these electrolyzed water were pH 8.0 and 705 mV, respectively. Also 99.999% reduction against *S. aureus* was showed only in 85.1 ppm of HOCl concentration. pH and oxidation-reduction potentials (ORP) of the electrolyzed water were pH 8.60 and 750 mV, respectively.

Despite of numerous advantages, chlorine dioxide have potential sources of risk for human health due to the inorganic byproducts such as chlorite and chlorate. Most of all studies on disinfection with chlorine dioxide were carried out mainly in the field of chlorination of drinking water, and because dosage

and contact time required in operating conditions of food processing are different from those of drinking water treatments, it is important to investigate disinfection efficacy and disinfection byproducts formation in practical application of food processing.

In this research we have investigated changes of some chlorine species including chlorite and chlorate in ACD during immersion disinfection of some leafy vegetables such as leafy lettuce, chicon, sesame leaf and kale. Changes in chlorite and chlorate concentration with whole and cut kale and lettuce during immersion cleaning with ACD at different concentration (10, 30, 50 and 100 ppm) were investigated. In case of whole lettuce, 0.2~2 ppm for chlorite and 2~5 ppm for chlorate increased with immersion time. When it comes to cut leafy lettuce, 0.3~6.3 ppm for chlorite and 0.6~9.1 ppm for chlorate increased. However, although there were few changes in chlorite for whole kale, chlorate concentration increased about 0.4~1.5 ppm. In case of cut kale, 0.9~5.1 ppm for chlorite and 0.1~2.9 ppm for chlorate increased. However, although there were few changes in chlorite for whole kale, chlorate concentration increased about 0.4~1.5 ppm. In case of cut kale, 0.9~5.1 ppm for chlorite and 0.1~2.9 ppm for chlorate increased. Chlorite and chlorate content in ACD used as disinfectant increased with increasing dose of chlorine dioxide and immersion time, and cutting leafy vegetables. Contents of  $\text{ClO}_2$ , free Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ , and Oxi-Cl of ACD were decreased significantly in all treatments by immersion time. Although concentration of  $\text{ClO}_2$ , free Cl, Oxi-Cl decreased, there were few changes in  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  and chloride. THMs such as chloroform, dichlorobromomethane and dibromochloromethane were detected, which was thought to be derived from tap water used to generate ACD. The formation of THMs was thought to be due to the natural organic matters derived from fruits/vegetables, soil and contaminated matters. HAAs concentration in ACD used as disinfectant increased partly with increasing dose of chlorine dioxide and immersion time of leafy lettuce and kale partly.

### **3. Development of pre-treatment application technology using aqueous chlorine dioxide**

Changes of some chlorine species including in ACD added with acetic acid, malic acid or citric acid were investigated.  $\text{ClO}_2$  concentration of ACD was decreased most

rapidly in the case of addition of citraic acid. Contents of  $\text{Cl}_2$ , and total Cl were influenced by addition of organic acid. Acidified ACD with 0.5% and 1.0% of acetic acid, citric acid or malic acid showed higher disinfection efficacy (more than 2 log cycle) than ACD by itself in immersion disinfection of kale.  $\text{ClO}_2$  concentration of ACD decreased in proportion to added salt concentration. Especially  $\text{ClO}_2$  concentration was decreased to 60% and 70% of initial concentration respectively by 20% and 30% of salt addition.

When it comes to immersion cleaning with ACD, it also decreased at 3~4 log level. In case of fruit, there was similar disinfection efficacy (3~5 log level).

Aqueous chlorine dioxide is a strong oxidizing and disinfecting agent which may have a practical application for non-thermal disinfection of foods especially fresh fruit and vegetables, and food contact surfaces such as food processing facilities. Despite of numerous advantages, ACD represents a potential sources of risk for human health due to the introduction of byproducts such as chlorite ( $\text{ClO}_2^-$ ) and chlorate ( $\text{ClO}_3^-$ ).

In this research we have investigated changes of some chlorine species including chlorite and chlorate in 10~30 ppm of ACD during immersion disinfection of some leafy vegetables such as leafy lettuce, chicon, sesame leaf and kale. Contents of  $\text{ClO}_2$ , free Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ , and Oxi-Cl of ACD were decreased significantly in all treatments by immersion time. After 30 min of immersion, increased amounts of chlorite were 0.0~0.24 ppm in 10 ppm of ACD, and 0.22~0.65 ppm in 30 ppm of ACD. Also those of chlorate were 0.27~0.39 ppm in 10 ppm of ACD, and 0.38~1.24 ppm in 30 ppm of ACD. In case of cut leafy vegetables, 0.39~0.57 ppm and 0.38~2.38 ppm for chlorite in 10 ppm and 30 ppm of ACD increased respectively. Also 0.50~1.06 ppm and 0.51~5.95 ppm for chlorate in 10 ppm and 30 ppm of ACD increased. Chlorite and chlorate content in ACD used as disinfectant increased with increasing dose of chlorine dioxide and immersion time, and cutting leafy vegetables.

#### **4. Development of application technology for hygienic pre-treatment of salted foods**

Microbial counts of raw radish root was decreased by immersion disinfection with ACD and electrolyzed water as follows. In the case of using ACD,  $1.7 \times 10^5$  CFU/g of initial microbial counts was decreased to  $9.7 \times 10^2$  CFU/g by 10 ppm



of ACD for 30 min of disinfection, decreased to  $2.7 \times 10^2$  CFU/g by 20 ppm of ACD for 30 min of disinfection, decreased to  $1.6 \times 10^2$  CFU/g by 30 ppm of ACD for 30 min of disinfection. In the case of using strong electrolyzed water (SAEW),  $1.7 \times 10^5$  CFU/g of initial microbial counts was decreased to  $1.6 \times 10^3$  CFU/g for 30 min of disinfection. In the case of using low alkaline electrolyzed water (LAEW1),  $1.7 \times 10^5$  CFU/g of initial microbial counts was decreased to  $1.0 \times 10^3$  CFU/g for 30 min of disinfection. And in the case of using low acidic electrolyzed water (LAEW2),  $1.7 \times 10^5$  CFU/g of initial microbial counts was decreased to  $1.2 \times 10^3$  CFU/g for 30 min of disinfection. Considering of available chlorine, disinfection efficacy against raw radish roots was as follows; ACD>LAEW2>SAEW·LAEW1.

pH change of salted radish was almost stable maintaining between 5.7 and 6.0 after 15 days of salting. Although acidity was relatively lower than that of control group (Treatment TW), there was rapid decrease in acidity in all treated groups after 60 days of salting. Salinity of salted radish was stable between 13% level after increase on 15th day of salting, while salinity of wet process salted radish showed repetitive increase and decrease reaching 17% on the 90th day of salting. Hardness was rapidly decreased on the 30th day of salting showing  $205.1 \sim 292.2 \text{ g/cm}^2$  50% of the initial value. Reducing sugar was decreased as time passes for dry process salted radish and it was twice higher for dry process salted radish compared to wet processed one after 30 days of salting. Color of dry processed salted radish showed increase of a and b values in all treatment according to salting time. Total viable counts of dry processed treatment showed 2 log cycle reduction and those of wet processed treatment showed 3 log reduction compared to control treatment (TW). Also coliform count was not detected in all treatment during salting period.

Although there was any significant difference between salted radish root desalted with tap water (TW) and salted radish roots desalted with SAEW, LAEW, ACD or mixed oxidant according to pH, acidity, salinity, and sugar content during desalting, the final microbial counts of SAEW, LAEW, ACD or mixed oxidant was lower than that of TW. Especially desalting using 30 ppm of ACD was more effective than those of SAEW and LAEW in the view of microbial reduction. Also desalting velocity was more rapid in the case of

desalting using 30 ppm of ACD or mixed oxidant (30 ppm of LAEW1 + 30 ppm of ACD) than other treatments. There was not any differences in hardness between salted radish root desalted with tap water (treatment TW) and salted radish roots desalted with SAEW, LAEW, ACD or mixed oxidant. Yellow color value b and acidity of radish root desalted with ACD was lower than those of others. There was 2 log scale 1 log scale reduction in total microbial count and yeast & mould count of radish root desalted with 30 ppm of ACD.

When salted radish was vacuum packed, and stored at 10°C, initial microbial count of *danmooji* treated with ACD or electrolyzed water showed 1~2 log cycle reduction comparing with TW treatment. After 60 days of storage, microbial counts of *damooji* packed with seasoning solution using ACD were 10<sup>2</sup> CFU/g for total microbial count, 10<sup>1</sup> CFU/g for yeast & mould count, and coliform count respectively. pH, acidity, salinity and hardness was not different comparing with TW. Sensory characteristics such as color and crispness were preferable on container-packaged and vacuum packaged *tong-danmooji* packed with seasoning solution made from LAEW (low alkaline electrolyzed water) to the others. However there were any significant differences in acidity, salty, yeast and moldy, et al. between LAEW and others. Considering with microbial and physicochemical quality of *danmooji*, packing with LAEW and ACD is more effective than those of others.

# CONTENTS

SUMMARY .....	9
CONTENTS .....	15
Chapter 1. Introduction on the project .....	21
Chapter 2. World-wide trends in related technology .....	33
Chapter 3. Scope of research and results .....	41
Section 1. Materials and Methods .....	41
1. Materials .....	41
1) Aqueous chlorine dioxide water .....	41
2) Electrolyzed water .....	42
3) Fruits and vegetables .....	44
4) Reagent and media .....	44
2. Immersion disinfection and <i>danmooji</i> manufacturing .....	46
1) Immersion disinfection .....	46
2) Manufacturing of <i>danmooji</i> .....	46
(1) Salting .....	46
(2) Desalting .....	47
(3) Seasoning and packaging .....	47
3. Analytical methods .....	48
1) Phyco-chemical analysis of aqueous chlorine dioxide and electrolyzed water .....	48
(1) pH .....	48
(2) Chlorine dioxide (ClO <sub>2</sub> ) and chlorine species .....	48
(3) FAC(Free available chlorine) .....	49
(4) Chloride (Cl <sup>-</sup> ), chlorite (ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) and chlorate (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	49
(5) Oxidation-reduction potential (ORP) .....	49
(6) Content of hypochlorous acid .....	49
(7) Trihalomethane (THMs) .....	49

(8) Haloacetic acids (HAAs) .....	50
2) Quantitative suspension test .....	50
3) Quality analysis of <i>danmooji</i> .....	51
(1) pH .....	51
(2) Acidity .....	51
(3) Salinity .....	51
(4) Soluble solid .....	51
(5) Reducing sugar .....	51
(6) Color value .....	51
(7) Hardness .....	51
(8) Microbial flora .....	52
(9) Sensory analysis .....	52
4) Statical evaluation .....	52
 Section 2. Results and discussion .....	 53
1. Development of sterilizing water manufacturing system .....	53
1) Manufacturing of aqueous chlorine dioxide producing system and establishment of optimum producing condition .....	53
2) Properties of produced aqueous chlorine dioxide .....	62
3) Manufacturing of low chlorine electrolyzed water producing system and aseptic water producing system .....	64
2. Disinfection efficacy .....	66
1) Disinfection efficacy of aqueous chlorine dioxide .....	66
2) Disinfection efficacy of neutral electrolyzed water .....	66
3) Properties of acidified aqueous chlorine dioxide .....	70
4) Properties of aqueous chlorine dioxide by addition of salt .....	74
3. Development of pre-treatment application technology using aqueous chlorine dioxide .....	76
1) Immersion disinfection efficacy of vegetables .....	76
2) Immersion disinfection efficacy of fruits .....	86
3) Changes of chlorite and chlorate .....	93
4) Changes of trihalomethanes (THMs) .....	110
5) change of Haloacetic acids(HAAs) .....	120

6) Immersion disinfection efficacy of acidified aqueous chlorine dioxide and changes of properties .....	123
4. Development of application technology for hygienic pre-treatment of salted foods .....	139
1) Establishment of pre-treatment condition for washing of raw materials .....	139
2) Establishment of pre-treatment condition for washing of salted radish roots .....	141
3) Influence by addition of salt and organic acids in aqueous chlorine dioxide .....	144
4) Development of salting and desalting process using disinfectant (sterilizing water) .....	151
(1) Changes in quality of radish root salted in brine using disinfectant (sterilizing water) .....	151
(2) Changes in quality of salted radish root during desalting .....	163
(3) Changes in quality of danmooji packed with media using disinfectant (sterilizing water) .....	170
5) Sensory evaluation .....	174
6) Production of disinfection by-products and changes of its content by using aqueous chlorine dioxide .....	176
<b>Chapter 4 Research Attainments and Contributions to Related Fields .....</b>	<b>182</b>
<b>Chapter 5 Application Plans for Research Products .....</b>	<b>186</b>
<b>Chapter 6 Science and Technology Information from Abroad .....</b>	<b>190</b>
<b>Chapter 7 Reference .....</b>	<b>200</b>

# 목 차

요 약 문 .....	1
목 차 .....	18
제 1 장 연구개발과제의 개요 .....	21
제 1 절 연구개발의 최종목적 .....	21
제 2 절 연구개발의 필요성 .....	21
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	33
제 1 절 연구개발대상 기술의 국내·외 현황 .....	33
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	41
제 1 절 재료 및 방법 .....	41
1. 재료 .....	41
가. 이산화염소수 .....	41
나. 전기분해수 .....	42
다. 과채류 .....	44
라. 시약 및 배지 .....	44
마. 균주 .....	46
2. 침지 살균 및 단무지 제조 .....	46
가. 침지 살균 .....	46
나. 단무지 제조 .....	46
1) 절임 .....	46
2) 탈염 .....	47
3) 조미 및 포장 .....	47
3. 분석방법 .....	48
가. 이산화염소수 및 전기분해수의 물리·화학적 분석 .....	48
1) pH .....	48
2) Chlorine dioxide (ClO <sub>2</sub> ) 및 chlorine species .....	48
3) FAC(Free available chlorine) .....	49
4) Chloride (Cl <sup>-</sup> ), chlorite (ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) 및 chlorate (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	49

5) 산화-환원 전위 (ORP : oxidation-reduction potential)	49
6) 차아염소산(HClO) 함량	49
7) Trihalomethane (THMs)	49
8) Haloacetic acids (HAAs)	50
나. Quantitative suspension test	50
다. 단무지의 품질 분석	51
1) pH	51
2) 적정산도	51
3) 염도	51
4) 가용성 고형분	51
5) 환원당	51
6) 표면색도	51
7) Hardness	51
8) 미생물군수	52
9) 관능 검사	52
라. 통계처리	52
제 2 절 결과 및 고찰	53
1. 살균소독수 생성시스템 개발	53
가. 이산화염소수 생성장치 제작 및 최적 생성조건 확립	53
나. 생성 이산화염소수의 특성	62
다. 저염소 전기분해수 및 무균수 생성 시스템 개발	64
2. Biocide로서의 살균 유효성	66
가. 이산화염소수의 살균 유효성	66
나. 중성전기분해수의 살균 유효성	66
다. 산성화 이산화염소수의 물성	70
라. 식염 첨가에 따른 이산화염소수의 물성	74
3. 이산화염소수를 이용한 전처리 활용기술 개발	76
가. 채소류의 침지 세정 살균 효과	76
나. 과일류의 침지 세정 살균 효과	86
다. Chlorite 및 chlorate의 변화	93
라. Trihalomethanes (THMs)의 변화	110
마. Haloacetic acids(HAAs)의 생성 변화량	120

바. 산성화 이산화염소수의 침지세정 살균효과 및 물성변화 .....	123
4. 절임식품(단무지)의 위생적 전처리를 위한 적용기술 개발 .....	139
가. 원료 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정 .....	139
나. 절임무의 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정 .....	141
다. 이산화염소수의 식염 및 유기산에 의한 영향 .....	144
라. 살균소독수 활용 절임, 탈염 공정 개발 .....	151
1) 살균소독수를 절임수로 활용한 무의 절임중 품질변화 .....	151
2) 살균소독수로 탈염한 절임무의 탈염중 품질변화 .....	163
3) 살균소독수로 제조한 충전수로 포장한 단무지의 저장중 품질변화 .....	170
마. 관능 평가 .....	174
바. 이산화염소수 활용에 따른 살균소독 부산물 생성 및 변화 .....	176
<b>제 4 장 목표달성도 및 관련 분야에의 기여도 .....</b>	<b>182</b>
<b>제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획 .....</b>	<b>186</b>
<b>제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....</b>	<b>190</b>
<b>제 7 장 참고문헌 .....</b>	<b>200</b>



# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발의 최종목적

식품 가공에서 널리 사용되고 있는 살균소독제의 무분별한 사용과 사용중 급속한 살균소독력 감소에 따른 과다 사용문제 등을 해결하기 위한 방안으로 살균력이 우수하고 유효염소 화합물 함량을 최소화할 수 있는 살균소독수 제조시스템(전기분해수 및 이산화염소수 제조)을 개발하고, 기존의 실험실 수준에서 일부 시도되었던 탈염 및 충전수로서의 전기분해수 적용시험과는 달리 절임류(단무지류, 피클류 및 절임 배추)의 탈염수와 충전수로서 살균소독장치 생성 염소계 biocide(전기분해수 및 이산화염소수)를 활용하여 화학적 합성품의 사용을 대체하면서 효과적으로 미생물의 증식을 억제하고 제품의 품질수명을 보장할 수 있는 종합적 실용화 적용기술과 위생적 공정 개발을 위한 원료의 전처리와 2차적 오염방지를 위한 설비관리, 작업장 관리 등에 활용할 수 있는 살균소독장치 생성 이산화염소수와 전기분해수 활용 기술 개발을 최종 목표로 하였다.

## 제 2 절 연구개발의 필요성

### 1. 기술적 측면

- 건강지향성 및 편의성을 중시하는 식생활의 패턴 변화로 신선식품 등 비열식품에 대한 소비심리가 확대되고 있으며 시장에서의 비중도 급격히 증가하고 있는 추세이다. 더불어 식품산업의 세계적 네트워크에 따라 저가의 외국 수산물의 수입이 확대되어 국내산 농산물의 시장 경쟁력 확보를 위해서는 보다 안전하며 고품질의 신선 농산물 생산기술을 통한 품질 경쟁력 확보가 필요하다.
- 건강에 대한 소비자 관심의 급증은 화학적 합성품으로 대표되는 기존의 보존료에 대한 기피 현상이 커지고 있어 비열식품에 적합한 새로운 미생물학적 제어기술의 개발이 필요하며 이를 위해서는 기존에 고농도로 사용되고 있는 살균제, 특히 경제성을 이유로 널리 사용되고 있는 염소계 살균제를 대체할 수 있는 기술의 개발과 공정의 개선이 선행되어야 한다.
- 국내에서 시판되고 있는 살균소독제는 2004년말 약 150여개 제품으로 추정하고

있으며, 식품가공공장에서 사용되는 살균소독제로 사용되고 있는 성분은 4급암모늄화합물(QAC) 26%, 염소계 22%, 산/알칼리제제 16%, 요오드계 12%, 산소계 8%, 알콜계 6%, 계면활성제 4% 순이었으나 사용량으로서는 염소계와 알콜계가 전체의 2/3을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다. 살균 유효성 면에서는 염소계와 과산화수소수계가 가장 우수함에도 불구하고 염소계의 경우에는 매일 10분간 개봉시 5일후 살균소독력의 90%가 소실된다고 보고하고 있다.

- 신선식품 특히, 과채류를 그대로 또는 착즙하여 음용하는 형태의 소비가 급증함으로써 유통물량의 증대와 더불어 영양, 위생, 안전, 기호, 편의성 등의 소비구조가 양적인 측면보다는 질적인 측면으로 전환되는 경향이 두드러지고 있다. 특히, 상치, 썩갓 및 딸기 등 대부분의 청과물은 세정후 그대로 식용하는 기회가 증가함에 따라 최소가공(minimal processing)된 야채의 유통이 콜드체인 형태로 전환되고 있으나 청과물 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해 요소들은 간단한 세척과정으로 거의 제거되지 않기 때문에 식용시 국민건강 측면에서 문제를 야기시킬 수 있어 가시적인 살균효과를 부여할 수 있는 방법이 필요한 실정이다. 그러나 채소류와 같은 신선식품은 제품 특성상 가열살균을 비롯한 가혹조건에서의 살균처리가 어렵고, 기존의 살균제 이용은 소비자의 기피 및 인체 유해성 등으로 사용범위에 많은 제한을 안고 있다. 지금까지는 과채류 표면살균에는 주로 염소계 등 화학제제를 사용하였으나 그 대체수단으로서 이미 선진 외국에서는 선도에 영향을 미치지 않고 인체에 무해한 살균효과를 가지는 살균처리 기술의 개발에 주력하고 있다.
- 이러한 미생물학적 위해는 외식산업 분야에서 두드러져 해마다 발생하는 식중독 사고의 유형을 보면 과거에는 거의 가정에서 소규모로 발생했던 것과는 달리 최근 외식의 기회가 증가함에 따라 그 규모도 대형화되고 있는 추세이다. 식품의약안전청에서 발표한 우리나라의 식중독 발생현황에 의하면 학교급식에 의한 식중독 발생이 급증하고 있음을 알 수 있어 이에 대한 대책이 시급한 실정이다. 또한 학교급식 등 단체급식의 확대 및 외식기회 증가 등 식생활 패턴의 변화, 지구 온난화 현상 및 실내온도 상승 등 환경변화로 식중독이 증가하고 규모면에서도 집단화·대형화하고 있다.

□ 연도별 식중독 발생 추이

월	구분	2002년	2003년	2004년	2005년	2006년	2007년
1월	발생건수	4	2	3	4	6	31
	환자수	266	92	148	142	52	730
2월	발생건수	2	0	3	2	4	28
	환자수	179	0	58	78	52	277
3월	발생건수	5	26	3	3	8	41
	환자수	143	2,525	112	44	319	820
4월	발생건수	12	7	14	16	8	42
	환자수	454	208	742	865	75	959
5월	발생건수	10	25	35	12	6	65
	환자수	298	1,916	2,678	689	809	1,296
6월	발생건수	8	19	36	16	56	56
	환자수	231	1,501	2,626	1,062	4,567	1,803
7월	발생건수	5	5	12	11	31	49
	환자수	349	88	495	346	348	849
8월	발생건수	13	17	9	13	42	76
	환자수	212	364	372	639	1,514	754
9월	발생건수	10	28	23	15	35	44
	환자수	276	951	1,832	788	1,161	1,343
10월	발생건수	4	4	9	6	15	25
	환자수	97	88	503	51	216	287
11월	발생건수	2	2	10	5	8	32
	환자수	354	176	447	449	190	294
12월	발생건수	2	0	8	6	40	21
	환자수	80	0	375	558	1,530	274

- 자료 : 식품의약품안전청, 집단식중독 발생현황, 2009

○ 학교 단체급식에 있어 양질의 원료를 사용하는 것이 HACCP 적용의 성패를 좌우한다는 점에서 볼 때 원료 및 원료공급업체의 관리는 대단히 중요하나 우리나라의 원료공급업체는 주로 영세농민들로서 원료의 적정위생관리가 현실적으로 불가능하다. 특히, 단체급식소에서 제공되는 식단 중 익히지 않고 그대로 제공되는 생채소류는 다량의 미생물이나 식중독균에 오염되었을 경우 심각한 식품 안전성의 위협이 된다. Marchetti 등의 보고에 따르면 상업적으로 판매되는 여러 가지 채소 샐러드 제품에서 저온성 세균 및 중온성 총세균수가 8.0 Log CFU/g을 넘어 오염도가 심하였으며 혼합 샐러드 제품의 경우 오염도가 더 심하게 나타났다고 보고하였다. 따라서 학교 단체급식에서 많이 사용하고 있는 대부분의 청과물은 세정후 그대로 식용하는 기회가 증가하고 있으나 청과물 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해물질과 오염물질은 세척과정에서 거의 제거되지 않기 때문에 식용시 학생뿐만 아니라 국민건강 측면에서 문제를 야기시킬 수 있어 가시적인 살균 효과를 부여할 수 있는 방법의 필요성이 점차 고조되고 있는 실정이다.

- 과채류의 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해 요소들은 수도수를 이용한 간단한 세척과정으로는 거의 제거되지 않기 때문에 현재 대부분의 급식소에서는 생채소류의 초기 미생물의 오염을 최소화하기 위한 방안으로 100~200 ppm의 고농도 염소수를 사용하고 있다. 염소 용액의 항균작용은 광범위성이나 속효성에서 인정받고 있으나 독성 때문에 너무 높은 농도나 장시간 사용시 이미, 이취에 의한 관능적 품질의 저하, 과채류의 손상 및 잔류염소에 의한 2차적 위해요소의 큰 문제점을 초래할 수 있으므로 반듯이 여러 번의 행굼 과정을 거쳐 염소농도를 식수와 동일한 수준으로 낮추어야만 한다. 미국 CDC 및 EPA의 경우는 과채류의 세척에 있어서 50~200ppm 염소용액을 사용할 것을 권장하고 있다.
- 한편, 절임식품의 원료는 대부분 세척과정 없이 절임이 이루어지고 있어 갈변 및 부패의 원인을 제공할 수 있을 뿐만 아니라 예를 들어 염농도 20% 이상에서도 자랄 수 있는 산막성 효모류와 세균 등이 단무지 원료에 존재할 수 있는 위생적인 문제가 상존해 있다. 또한 지하 노지 절임 저장고(발효조)는 위생적인 처리 없이 사용하고 있는 실정이고, 절임된 원료가 없는 경우에는 방치되고 있는 경우가 많아 주변 발효조까지 오염시킬 수 있다. 더불어 최근 불순물이 많은 저급한 소금으로 단무지나 오이지를 제조할 경우 최종 제품의 품질저하를 초래할 수 있고 절임시 사용하는 용수도 철, 구리 등과 같은 금속에 의한 단무지의 색상변화를 가속시킬 수 있으므로 수질의 품질도 고려해야 한다.

Table 1. Physicochemical properties of chlorine dioxide

Molecular weight	67.452 g/mol
Melting point	-59 °C
Boiling point	11 °C
Vapor pressure, 0 °C	490 mm Hg
Solubility limit, aqueous, 25 °C, 34.5mm Hg	~3 g/L
Solubility limit, aqueous, 0~5 °C, 70~100 mm Hg	~20 g/L
Solubility limit, hexane, 22 °C	~60 g/L
Miscibility limit, liquid-aqueous	~60 g/L
Heat of formation	25 kcal/mol
Heat of vaporization	6.52 kcal/mol
Heat of solution	6.6 kcal/mol
Molar absorptivity, $E_{(360nm)}$	$1,250 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$

- 이산화염소는 염소산족의 하나로 비교적 작고, 휘발성이 있는 매우 활동적인 분자상의 자유라디칼 형태의 화합물이다. 고농도의 이산화염소 가스는 불안정하기 때문에 거의 사용되지는 않으며, 최근까지 오직 수용액상으로만 생산되고 있다. 이산화염소는 다양하게 이용되고 있으며, 특히 수처리시 많이 활용되며, 소독, 표백, 화학적 산화 등을 위해 활용된다. 이런 용도로 사용되는 이산화염소는 대개는 아염소산나트륨을 이용하여 수용액 형태로 사용 현장에서 직접 생성하여 사용한다. 이산화염소는 물에 쉽게 녹는 활성 산화 가스이며 이산화염소 회석액(10 ppm)은 특유의 노란색을 띤다. 시판 발생장치에서 생산되는 이산화염소의 최대 농도는 4,000 ppm 정도이다. 이 농도가 용액과 평형을 이루는 이산화염소 가스 농도를 최소화하기 때문이다. 오존처럼 가스 상태의 이산화염소 농도가 10%를 초과하면 폭발적으로 분해되기 시작한다.
- 이산화염소에는 광범위한 높은 살균력을 갖게하는 몇가지 특징이 있다. 즉, pH에 비의존성이며 pH 4~10 범위에서 효과적이고 단백질 합성을 저해하여 slime을 형성하는 세균도 사멸시킨다. 염소와는 달리 암모니아, 유기질소 또는 물과 반응하지 않아 부산물을 생성하지 않는다. 브롬과 염소가 유기물질과 반응하여 브롬화나 염소화, 또는 THMs를 생성하는 반면, 이산화염소는 이러한 부산물을 전혀 생성하지 않는다. 또한 1.15 V의 산화환원전위를 가지며 이는 염소보다도 낮은 수준으로 부산물을 생성하는 반응성이 낮다는 장점을 가지고 있다. 또한 아미노산과의 반응성도 염소에 비해 비교할 수 없을 정도로 작다.
- Benarde 등에 따르면 이산화염소는 pH 8.5에서도 이온화되지 않아 살균력이 지속되며 5~32°C의 범위에서 온도상승에 따라 살균력이 증대되는 것으로 알려져 있다. 또한 3~5 ppm의 이산화염소는 in vitro에서 *Penicillium expansum*, *Mucor piriformis*, *Cryptosporiopsis perennan* 등의 곰팡이 spore를 99% 이상 사멸시킨다고 보고되어 있으며, 0.75 mg/L의 이산화염소 용액을 5분간 처리했을 때 *E. coli*, *K. pneumonia*, *P. aeruginosa* 등의 세균을 5 log cycle 이상 감소시켰을 뿐만 아니라 protozoa인 *Cryptosporidium parvum* oocytes를 90% 이상 불활성화시키는데 이산화염소는 1.3 mg/L가 요구되었으나 염소는 80 mg/L의 농도가 요구되었다고 하였다. 이와 같이 살균제로서의 이산화염소는 기존 염소계 살균제에 비해 높은 살균력과 안정성, 안전성 및 광범위한 살균 스펙트럼을 가지고 있으며 유기물에 대한 반응성이 매우 낮아 식품산업에의 활용도가 매우 높다고 판단된다.
- 환경 기술적 측면에서도 외국기술에 대한 국내기술로의 대체 기술 개발에 따른 이산화염소 응용 범위 확대 및 제조 기술에 파급효과를 낼 수 있으며, 관련 연구 활성화의 결과로 식품산업의 위생성 제고 및 안전성 확보 기술 발전에 기여할

수 있다. 또한 이는 결과적으로 식품가공공장의 HACCP 등과 같은 위생보증능력의 제고에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

- 한편 이산화염소 살균소독시 살균소독기능뿐 아니라 중금속류, COD저감등의 고도처리 효과, 및 악취유발물질 제거 등의 다양한 효과 제공함으로써 사용중인 염소살균소독 공정이 있을시 시설비를 대폭절감 할 수 있고, 신설시에도 용량별 조합방식 변경에 따른 저가의 비용 설비를 설치할 수 있다. 더불어 미국 등 선진국에서 수입 보급중인 이산화염소 발생기를 국산화함으로써 외화절감을 통한 국가경제에 기여(경제성, 성능 등)할 수 있으며, 외국기술에 비해 고순도의 이산화염소 생산이 가능해 환경기술의 발전 도모할 필요성이 있다.
- 또한 수도수나 소량의 식염 및 HCl을 수도수에 첨가하여 전기분해하는 것으로 얻어지는 전기분해수에 대한 연구가 이미 1992년 일본에서 공적 연구과제로 진행되어 왔으며 국내에서도 정 등에 의하여 채소류의 세정 및 살균 등에서 뛰어난 살균효과가 있음을 확인하였다. 전기분해수는 매우 폭넓은 항균 스펙트럼을 가지면서도 세정 후 잔류염소가 전혀 없어 인체에 무해한 장점을 갖고 있으므로 단체급식소에서 현재 사용되고 있는 염소수를 대체할 수 있는 좋은 대안으로 보고되고 있다.
- 신선 과채류를 비롯한 비열식품의 살균에 있어 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 가열살균이 불가능한 신선 및 비열식품중의 위해 미생물에 대한 정확하고 종합적인 분석과 아울러 비열처리에 의한 표면살균기술과 식품가공 전반에 적용할 응용기술에 대해서는 체계적인 연구 결과를 도출하여 보급할 필요가 증가하고 있어 국내·외 새로운 비열살균 방법에 대한 종합적인 검토가 필요하며 이산화염소수 및 전기분해수가 이러한 문제를 해결할 수 있는 좋은 대안이 될 수 있다고 판단된다.

## 2. 경제·산업적 측면

- 향후 미국, 일본 등 선진 외국의 경우 경제학자들은 향후 5년 이내 산지에서 1차 가공된 전처리 농산물의 유통형태가 25% 이상을 점할 것으로 추정하고 있다.
- 국내의 경우도 소비자의 편의성 및 고품질 안전농산물의 요구, 단체급식의 증가, 소비지에서의 폐기물 문제 등으로 개발된 기술의 적용은 급증할 것으로 추정된다. 특히 국내 신선농산물의 경우 수확후 미생물(총균수, 대장균) 오염은  $10^5$ 내외로 식자재 형태로 가공되거나 신선편의식품 형태로 가공 유통될 경우 세정 및

표면살균의 필요성은 매우 크다(최근 들어 소비자의 식품선택기준은 안전성이 큰 비중을 차지하고 있음).

- 신선식품에 대한 수요 급증에 따라 신선식품에 의한 식중독 발생(특히, 출혈성대장균 O157)이 급증하고 있으며, 특히 비열 주스, 녹즙, 생식 등은 식중독 위해 가능성이 높은 식품으로 분류되고 있다.
- 현재 국내에서도 식중독 발생 빈도는 여전히 줄어들지 않고 있으며, 열처리가 불가능한 생식 식품에 대한 살균을 위하여 halogen 화합물, oxidizer, alcohol 등을 이용하거나 방사선 및 자외선 조사, 염소를 사용하고 있다. 상용화된 표면 살균처리방법으로는 오존수 처리, 전기분해용액 처리, peroxyacetate 처리, 염소수 처리, 과산화수소수 처리, ethanol vapor 처리 등이 있다. 또한 Nisin 등의 천연물 유래의 항균성 peptide는 특이성이 높아 항균 스펙트럼에 제약이 따르고 여러 나라에서 식품보존제로서 사용되어 왔으나 세균에 비해 곰팡이, 효모 등에 대해서는 살균력이 없다는 단점이 있다.
- 그러나 식품보존제 첨가와 같은 화학적 방법으로는 안전성만을 확보할 뿐 소비자의 기호를 충족시키지 못하며 일부 잔류된 화학보존제는 인체에 악영향을 미칠 뿐 아니라 환경문제를 유발하며, 처리소요시간이 보통 30~60분의 장기 살균이 필요하다.
- 최근 식품 안전성 확보를 위한 새로운 물리적 방법으로 초고압(high hydrostatic pressure), 고전압 펄스 전기장(high voltage pulsed electric fields, PEF), 진동 자기장(oscillating magnetic fields, OMF), 방사선 조사법(radiation), 광 펄스(high-intensity pulsed light), 초음파(ultrasonic), 오존(O<sub>3</sub>) 등이 소개되고 있으며, 화학적 방법으로는 이산화탄소, 박테리오신, 양이온 다중 고분자(polycationic polymer)와 같은 화학물질, 세포벽 분해효소(lytic enzyme)등을 이용하거나, 이러한 물리·화학적 처리를 조합하여 다단계로 처리하는 hurdle technology가 있다.
- 각각의 비열 살균 방법은 대상 식품에 따라 그 응용 가능성이 다르며 고유의 장점과 한계점을 지닌다. 예를 들면 초고압, 진동 자기장, antimicrobial, 광 펄스, hurdle technology는 약체 및 고체 식품에 적용이 가능한 반면, 고전압 펄스 자기장을 액체식품에, 그리고 방사선조사법은 고체식품에 이용이 가능하며, 광펄스, 방사선조사법, 진동 자기장을 포장 후의 2차 오염의 위험을 줄일 수 있다는 장점이 있지만 이러한 방법은 초기 설비투자비가 많이 드는 문제가 있다.
- 현재까지 이와 같은 비열 살균기술은 가열 살균과 비교하여 볼 때 살균력 자체가 미흡하며, 현재 식품 생산업체는 대부분 열처리 생산 설비를 갖추고 있기 때

문에 다양한 비열 살균기술의 효과가 입증되어도 고가의 설비비 문제로 인하여 산업화에 어려움을 겪고 있어 실용화까지는 많은 문제점들을 안고 있다.

- 이미 선진 외국에서는 선도에 영향을 미치지 않고 인체에 무해한 살균효과를 가지는 살균기술의 개발에 주력하고 있고, 일부는 식품산업과 청과물 유통에 부분적으로 적용되어 품질의 고급화를 도모하고 있는 실정을 감안할 때, 세척시의 표면살균 및 식품가공에의 적용도 가능한 이산화염소수 및 전기분해수와 같은 식품산업 전반에 다양하게 활용할 수 있는 기능수의 개발 필요성은 매우 절실하다고 볼 수 있다.
- 특히 이산화염소수/전기분해수는 식품산업에는 인체 유해성이 없고, 넓은 항균 스펙트럼과 속효성을 나타내는 새로운 세정·제균 매체의 개발이 요구되고 있는 실정이므로, 이산화염소는 살균소독제로서 활용은 소비자의 우려를 최소화시키면서 안정성을 확보해 줄 수 있을 것으로 예상된다..
- 이러한 연구개발은 이산화염소 생성장치 및 세정, 살균설비와 관련한 산업의 기반 기술의 축적에도 많은 기여를 할 수 있을 것으로 판단되며, 나아가 본 기술개발이 완료될 경우 식품의 안전성 확보는 농수산물의 시장 개방에 따라 점차적으로 전세계적인 네트워크 되어감에 따라 중국, 동아시아 등 식품의 수출입에 관계하는 국가로의 제품 및 기술의 수출도 가능할 것으로 예상된다.

### 3. 사회·문화적 측면

- 국민소득 증대로 인한 국민식생활 향상에 따라 신선 채소류를 그대로 또는 착즙하여 음용하는 형태의 소비가 급증하므로써 유통물량의 증대와 더불어 소비구조가 영양, 위생, 안전, 기호, 편의성 등의 소비취향과 같은 양적인 측면보다는 질적인 측면으로 전환되고 있어 우수한 품질의 과채류를 선호하는 경향이 두드러지고 있다.
- 특히, 상치, 썩갯 및 딸기 등 대부분의 청과물은 세정후 그대로 식용하는 기회가 증가하고 있고, 건강문제가 대두되면서 샐러리, 신선초 등을 착즙하여 음용하는 가정이 증가함에 따라 최소가공(minimal processing) 채소의 유통이 콜드체인 형태로 일반화되고 있으나 청과물 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해물질과 오염물질은 세척과정에서 거의 제거되지 않기 때문에 식용시 국민건강 측면에서 문제를 야기시킬 수 있어 가시적인 살균효과를 부여할 수 있는 방법의 필요성이 점차 고조되고 있는 실정이다.



- 신선 과채류 편의식품을 산업적 측면에서 살펴보면 최근 들어 그 규모가 날로 확장되고 있는 단체급식(catering) 업계는 비용, 노동력, 위생적인 이유로 박피, 제심, 절단, 세척 등의 최소가공 공정을 거쳐 완성된 편의식 채소나 과일을 구입하고자 하는 경향이 급증하고 있으며 일반 소비자들도 점차 편리하고 바로 이용 가능(ready-to-use)하거나 바로 먹을 수 있는(ready-to-eat) 상태의 과일이나 채소에 대한 선호가 증가함에 따라 기존 과실 및 채소류의 유통 방법에서 탈피하여 상당량의 신선 농산물은 점차 최소가공 처리되어 유통될 것으로 예상하고 있다.
- 향후 과채류의 신선도 유지 및 안전성의 확보, 일본 등 외국시장이 요구하는 규격, 품질의 확립, 소비자의 저가격 지향에의 대응, 산지로부터의 위생적인 전처리 및 장거리 수송에 적합한 기술이 개발되면 농가소득에 상당히 이바지 할 것으로 여겨진다.
- 미국 등 선진외국에서는 살충효과가 높고 품질저하를 최소화하면서 내부가해 해충을 사멸시킬 수 있는 방사선조사 및 증열·건열처리, 저온처리 등 물리적 소독 방법에 대한 기초연구가 활발한 실정이며, 미생물학적 초기 오염을 최소화시킬 수 있는 오존가스 처리, 방사선 조사, UV 조사 및 약제처리 등을 이용한 전처리 방법은 기 연구된 바가 있으나 인체 유해성 및 항균 스펙트럼 한계 등으로 인해 실효성이 다소 떨어져 실용화 단계까지는 미치지 못하고 있는 실정이다.
- 따라서 인체 유해성이 없고, 넓은 항균 스펙트럼과 속효성을 나타내는 새로운 세정·제균 매체의 개발이 요구되고 있는 실정이므로, 이에 이산화염소수와 전해산화수의 세정매체로서의 활용은 이러한 소비자의 우려를 최소화시키면서 안정성을 확보해 줄 수 있을 것이며, 저장성 증대로 인한 폐기물의 감소효과 뿐만 아니라, 국내 식품가공 산업에도 활용할 수 있는 기반기술의 축적에도 상당히 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 연차별 연구개발의 목표 및 내용

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용	연구범위
1차 년도	2006	○ 이산화염소수 생성시스템 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 이산화염소수의 최적 생성조건 확립</li> <li>- 이산화 염소수의 물리·화학적 특성 확인</li> <li>- Biocide로서의 살균력의 유효성 평가</li> <li>- 산성화 조건에 따른 이산화염소수의 살균력의 유효성 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Chlorine dioxide, Chlorite, Chlorate 및 유리잔류 염소량 분석</li> <li>· 순도 및 수율 분석</li> <li>· 위해성 및 품질열화 미생물별 살균력 유효성 평가</li> <li>· 유기산 종류에 따른 상승효과 검토</li> </ul>
		○ 저염소 중성 전기분해수 및 무균수 생성 시스템 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 중성 전기분해수 생성 시스템의 최적조건 설정</li> <li>- 무균수 생성시스템의 최적조건 및 물성 측정</li> <li>- 저염소 전기분해수 생성 시스템 최적조건 개발</li> <li>- 저염소 중성 전기분해수의 세정효과 및 살균력의 유효성 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 물성 측정 : pH, ORP 등</li> <li>· 유효 염소량 분석</li> <li>· 적정 순환분해시간, 전압 등</li> <li>· 위해성 및 품질열화 미생물별 살균력 유효성 평가</li> </ul>
		○ 세정·살균수로서의 활용 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 처리조건별 미생물학적 세정효과의 평가</li> <li>- 전처리 조건에 따른 과채류의 초기 품질 특성 분석</li> <li>- 전처리 조건에 따른 과채류의 저장중 품질 특성 변화 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 침지, 분무, 다단 처리 등</li> <li>· 세정 처리후 품질 특성 분석 : 색택, 조직감, 성분학적 특성 등</li> <li>· 대상품목 : 절임류 생산용 근채류 및 과채류</li> <li>· 저장중 품질 특성 변화 : 관능적, 이화학적 품질 특성 분석</li> </ul>

#### 4. (계속)

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용	연구범위
2차 년도	2007	○ 절임 및 탈염수로서의 활용기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 원료 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정 시험</li> <li>- 절임용 처리수 제조 조건 설정시험</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 전기분해수의 물성에 따른 효과 : pH, ORP, HClO 함량 등</li> <li>· 이산화염소수의 농도 및 처리시간에 따른 세정효과</li> <li>· 기존 처리 및 시판 염소계 살균제와의 비교 검토</li> <li>· 첨가물에 따른 제조수의 물성 및 효과 검토</li> <li>· 첨가물 농도별 제조수의 물성 및 살균 효과 검토</li> <li>· 절임방법별 검토 : 식염 및 식염수 등</li> <li>· 탈염방법별 검토 : 처리시간 및 다단계처리 등</li> </ul>
		○ 충전수로서의 활용기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 원료 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정 시험</li> <li>- 충전수 제조조건 설정 시험</li> <li>- 전처리 조건에 따른 초기 품질 특성 검토</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 전기분해수의 농도 및 물성에 따른 효과 분석 : pH, ORP, HClO 등</li> <li>· 이산화염소수의 농도 및 물성 분석 : Chlorine dioxide, Chlorite, Chlorate 및 유리잔류 염소량 분석</li> <li>· 전처리 조건 : 무균수, 저염소 중성 전기분해수, 이산화염소수 및 산성화 이산화염소수 처리</li> <li>· 포장조건 : 진공포장, 용기포장 등</li> </ul>

#### 4. (계속)

구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용	연구범위
3차 년도	2008	○ 절임 및 탈염수로서의 활용기술 개발	- 최적 유통조건 설정을 위한 처리조건별 저장중 품질변화 검토 - 포장재별, 저장기간에 따른 기존 제법과의 품질 비교	· 보존료 첨가유무 및 진공포장 등 포장조건 · 전처리 조건 : 무균수, 저염소 중성 전기분해수, 이산화염소수 및 산성화 이산화염소수 처리 · 포장조건 : 진공포장, 용기포장 등
		○ 충전수로서의 활용기술 개발	- 전처리 조건에 따른 저장중 품질변화 및 충전수의 물성 변화 시험	· 기존 충전수 및 시판염소계 살균제 및 보존료와의 비교시험 · 미생물 살균효과 분석 : 미생물균별 제균 감균 효과 분석 · 기호도, 이화학적 품질 등 특성 분석
		○ 현장 실증시험 및 산업화 방안의 도출	- 현장실증시험 - 중성전기분해수 제조조건 및 처리공정 표준화 - 이산화염소수 제조조건 및 처리공정 표준화	· 기존공정 제품과의 비교시험 · 세정·살균용, 절임용, 탈염용 및 충전용 · 대상품목 : 단무지, 피클류 및 배추절임

## 제 2 장    국내의 기술개발 현황

### 제 1 절 연구개발대상 기술의 국내·외 현황

#### (1) 세계적 수준

개념정립 단계		기업화 단계	○	기술 안정화 단계	
---------	--	--------	---	-----------	--

#### (가) 이산화염소수

- 이산화염소에 대해서는 선진국에서 수처리분야를 중심으로 이미 다양한 연구가 이루어져 왔으며 1990년대 이후에는 식품산업에 활용할 수 있는 기술에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 오고 있다. 대표적으로 미국의 경우, EPA는 음용수의 정수 처리시 발암물질인 THMs 및 HAAs 등을 생성치 않기 때문에 안전한 살균 소독제로 권장하고 있고, FDA는 과일이나 야채, 식품용기 등의 세척에 사용할 수 있는 것으로 규정하고 있으며(CAS Reg. No. 10049-04-4), WHO는 이산화염소의 안전성을 식품첨가물중 가장 안전한 기준인 A-1등급으로 분류하고 있다.
- 이산화염소는 염소산나트륨( $\text{NaClO}_3$ )로부터 생성될 수도 있지만 대부분의 소규모 발생장치는 전구 화학물질로 아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ )을 사용하며 염소-아염소산염, 산-차아염소산염-아염소산염, 산-아염소산염법 등으로 생성하는 시스템이 개발되어 있다. 발생기별로는 크게 화학적 생성과 전기분해방식으로 나뉜다.
- 미국뿐만 아니라 유럽에서도 이미 오래전부터 이산화염소를 수처리분야에 이용해 왔으며, 안전성에 대한 연구 또한 지속적으로 이루어져 GRAS로 인식되어 있다. 이미 가금육에 대해서는 냉각수에서 일반 염소와 비교하여 최소 7배 이상의 효과 있는 것으로 보고되어 있고, 높은 지속성을 가진 것으로 알려져 있다. White 등에 따르면 2.7 ppm의 이산화염소를 대장균과 30초 접촉했을 때 98.9%가 감소되었고 10.8 ppm의 이산화염소를 접촉시켰을 때에는  $10^7$  CFU의 감균효과가 있었다고 보고하였다. 식품분야에서의 활용 연구로 새우 등의 수산물과 가금육 등의 도체에 대한 적용연구, 사과와 같은 과채류에 대한 병원성 미생물의 살균효과, 과채류의 재배에 있어서의 살균효과, *Bacillus subtilis*의 spore에 대한 살균기작에 대한 연구, hepatitis A virus의 불활성화에 대한 연구, 사과의 *Alicyclobacillus acidoterrestris*의 제어를 위한 연구 등 다양한 연구가 진행되고 있으며 활용도 제고를 위한 노력도 급속히 이루어지고 있는 실정이다.

- 미국 FDA에서 승인한 이산화염소의 식품활용 사례를 보면 소독액으로서는 100~200 ppm, 절단 및 박피하지 않는 과채류에는 5 ppm, 외피를 벗기지 않은 완두콩에는 5 ppm 이하, 옥수수 및 절단, 박피한 감자에는 1 ppm 이하, 가금육에는 3ppm 이하, 가금육의 가공용수로서는 50~1,200 ppm, 육가공용 도체에는 500~200 ppm, 해산물 저장용 용수 및 얼음에는 40~50 ppm으로 승인하고 있다.

#### (나) 전기분해수

- 전기분해수의 응용 분야는 이미 일본 등 선진 외국에서 병원, 의료 관계에서의 병원성균 살균, 수술용 기구의 살균 및 소독, 조리실 청소 등에 사용하고 있고, 호텔, 레스토랑 등지에서는 도마, 행주 등의 주방 세정에도 활용되고 있으며, 또한 식품가공 분야에서는 사용 기기류의 세정 및 살균 공정, 식육 햄의 살균처리 등에 관한 시험적 연구가 일부 소개되고 있다.
- 절단한 양배추, 오이, 파를 대상으로 pH 2.4~2.6, ORP +1,000 mV의 전해산화수에 1~5분간 침지후 살균효과를 조사한 결과 양배추와 오이에서는 일반세균이 1/100~1/1,000수준으로 감소되었고 대장균군은 음성을 나타냈다고 보고하였으며, 상추를 pH 2.7~3.0, ORP +1,000~1,200 mV의 전해산화수에서 10<sup>6</sup>의 초기 세균이 1~5분간의 침지로 10<sup>1</sup>~10<sup>2</sup> 수준으로 감소한 결과, 전해산화수의 신선채소류에 대한 세정 및 제균매체로서의 활용 가능성을 제시하였음을 보고하였다. 또한 식품 가공분야에 있어서는 곤약 제조시 충진수로서의 이용, 두부 제조에 있어서 원료 대두의 침지수로 활용하여 세정, 미생물의 살균과 포자 발아 억제 및 사멸 효과와 더불어 두부의 가공적성이 개선되었음을 보고한 바 있다. 의료분야에 있어서는 전해산화수로서 대장균, 황색포도상구균 등을 대상으로 소독효과를 검토한 결과 1분 이내에 사멸되는 것을 확인하였고, 전해산화수의 *in vitro* 항미생물효과를 검토하여 전해산화수가 매우 폭넓은 항균 스펙트럼을 가짐을 확인하였다. 치과의료 분야에서 충치균 등의 억제와 아스트린젠트 효과에서 아토피성 피부염의 치료에 관해 연구가 되고 있으며, 임상적으로 분리된 균주에 대한 살균효과를 검토한 결과를 보고한 바 있다. 이외 농업분야에서의 과실, 화훼류의 살포, 비닐하우스 내의 세정 및 제균 효과 등에 대한 지속적인 연구가 진행되고 있다.
- 일본 강전해수기업협회(Strong Electrolyzed Water Association : SEWA)에 의한 전기분해수의 급성경구독성, 피부누적자극, 눈자극성, 변이원성시험, 준급성독성,

트리할로메탄생성시험 등 안전성시험에 있어서 양호한 성적을 얻었으며 안전성이 높다고 보고하고 있다. 식품에의 응용을 위한 안전성 확보관련 시험을 위하여 쥐에게 3개월 동안 전기분해수를 자유로이 경구투여 방식으로 음용하게 하여 일반증상, 혈액학적, 생화학적, 병리조직학적 검사 등 각각의 검사를 한 결과, 구강조직에 국소적인 상피의 반응은 나타났으나 다른 독성증상은 발견되지 않았고, 구강점막 자극성시험, 급성 독성시험에서도 이상은 발견하지 못하였다.

- 일본의 노동후생성 식품보건부 기준과는 강전해수제조 기업체의 제조장치에 대한 식품첨가물 지정 신청을 접수하여 심의한 결과 첨가물로서 취급함이 타당하다고 인지하고 2002년 6월 식품위생법 제6조의 규정에 의거 식품첨가물로 지정하였다.
- 미국에서는 차아염소산을 본질적으로 무해한 (Generally Recognized As Safe)물질로 인지하고 1998년 EPA는 강산성전해수 생성장치를 「살균제 제조장치」로 인가하였으며, 1999년 FDA는 강산성전해수를 과일이나 야채의 세정 사용인가, USDA는 1999년 생육(生肉)의 안전성 확보를 위해 장내병원균 제거 목적으로 강전해수 사용을 승인하였다.
- 중국 위생부는 1999년 강산성수 생성장치를 소독기계로서 위생허가를 하였다.
- 일본에서는 가공식품의 맛과 품질의 개선, 발효기간의 단축, 식품의 선도유지 등에 효과가 있는 것으로 소개되고 있다. 식품살균에 있어 영양소의 파괴, 유해성분 발생, 미각의 소실 등과 같은 유해요소에 대해서는 충분히 검토하였고, 전기분해수에 의한 살균 소독시는 대상 식품의 형상, 표면 상태(평활도, 오염도, 유기물 함량 등), 균의 종류 및 농도, 전기분해수 물성과 선도, 사용수량의 비율 등을 고려하여 검토한 바가 있다.

## (2) 국내수준

### (가) 이산화염소수

- 국내의 이산화염소 관련 기술은 1999년 환경부가 먹는물 관리법에서 살균소독제로 1 ppm이하 사용을 승인하였으며, 현재 방류수에 대해 소독력 및 COD 제거 등에 관한 하수처리장에서 도입 검토단계이다. 시판 발행장치의 생성 이산화염소 농도는 대략 500~5,000 ppm 수준이나 이산화염소 살균소독 유효성 평가자료에 대한 자료의 미진으로 처리장의 실제 적용 기준 설정이 매우 어려운 실정이다. 국내 주요 생산 판매업체의 제조방식은 아염산소다와 염산을 이용한 방식, 염소가스와 아염을 이용한 방식, NaOCl과 HCl 반응에 의한 공법, 대용량 설비에서

는 염소 가스와 아염산소다를 사용하는 2핵 방식, 소형용량에서는 아염과 소금물을 이용한 전기분해방식이 있으며 기기생산업체는 주로 정수장, 하수처리장 등에만 적용하고 있고 식품가공공장의 위해미생물 저감 및 억제를 위한 살균소독에 있어서는 pilot plant 적용단계로 개발하고 있다.

- 이산화염소에 대한 연구는 수처리 분야를 제외하고는 양식업체에 대한 살균력과 급성독성실험, 밀의 살균에 대한 연구 등 극히 일부에 지나지 않으며 식품분야의 활용연구는 거의 없는 실정이다.
- 식품첨가물은 ‘식품위생법’ 제7조에 의거 기준·규격에 고시된 품목에 한하여 사용을 허용하고 있으며 이 경우 식품첨가물로 사용되는 이산화염소는 ‘식품첨가물 기준 및 규격(고시 제2009-1호, 2009.01.02)’ 제4. 가.186 이산화염소의 사용기준에서 "이산화염소는 빵류 제조용 밀가루 이외의 식품에 사용하여서는 아니된다. 이산화염소의 사용량은 빵류 제조용 밀가루에 있어서는 1 kg에 대하여 30 mg 이하이어야 한다"로 규정하고 있다. 또한, 이산화염소수 제조장치를 통하여 제조되는 이산화염소수는 과실류, 채소류 등 식품의 살균 목적으로 사용하여야 하며, 최종식품의 완성 전에 제거하여야 한다."로 규정하고 있다.
- 상업적인 이산화염소 생성장치는 발생방식에 따라 acid-chlorite type, aqueous chlorine-chlorite type, recycled aqueous chlorine type 등으로 대별되됨. 며 반응속도, 순도, 수율 등에서 각기 다른 특성을 가지나 국내의 경우에는 발생기기를 수입하거나 수처리에 사용되는 이산화염소수 발생장치는 전기분해형 발생기술 및 3핵방식의 이산화염소 발생기술을 기반으로 개발하고 있다.
- 이산화염소의 적용범위는 매우 다양하여 HACCP을 위한 식품 가공공장의 설비, 작업장 및 작업자의 위생관리를 위한 살균소독을 비롯한 신선 농산물의 살균소독을 위한 세척수로써 뿐만 아니라 다양한 가공식품의 원료 전처리에 폭넓게 사용될 것으로 예상된다. 더불어 최근에 문제가 많이 발생하는 악취, 냉각탑의 레지오넬라균, 식품공장의 폐수 및 폐기물 처리 등 많은 분야에서 적용이 가능할 것으로 예상하고 있다.
  - 단체급식/식자재 전처리용 농산물의 효율적인 세정 및 살균 처리 시스템의 기반 구축
  - HACCP system에 근거한 합리적인 위생관리 체계 확립을 위한 방안 제시
  - 식품가공 공정에서의 적용에 따른 공정 개선, 단축 및 위생적 안전성 방안 제시
  - 위생적 고품질의 신선편의 최소가공식품의 다양화
  - 비음용수 및 처리수의 재활용에 의한 수자원 부족 해소



- 기존 세정제(염소수 등)처리 대체에 의한 수질개선 및 환경오염 방지 효과
- 국내의 이산화염소에 대한 연구는 선진 외국에 비해 매우 미비한 실정임. 김 등이 굴의 *V. parahaemolyticus*에 미치는 이산화염소 가스의 영향을 조사한 바 있고 박 등이 어류병원성세균의 살균을 위해 이산화염소를 실험 수준에서 검토한 결과 등 수편에 지나지 않은 실정이다.
- 국내외의 이산화염소에 대한 연구 현황을 살펴보면 유럽, 미국 등 선진국의 경우에는 수질 분야에서의 활용기술 개발을 위해 이미 살균효능, 안전성 평가 등이 지속적으로 이루어지고 있는 반면, 국내는 2000년 이후에야 이산화염소의 활용도에 대한 관심과 연구가 시작되어 매우 초보적인 단계라고 볼 수 있음. 특히 식품 가공공장에 활용하기 위해서는 활용분야에 따른 적정 처리 기술의 검토가 거의 이루어지지 않았을 뿐만 아니라 유기 DBPs 등의 안전성 평가에 대한 연구도 찾아 보기 힘들 정도이다.
- 또한 식품가공용으로 이산화염소를 활용하기 위해서는 수처리를 병행한 세정 등의 공정에 접목하는 것이 가장 바람직하다고 판단되는 바 이를 위해서는 사용 현장에서 직접 액상의 이산화염소 즉, 이산화염소수를 생성할 수 있는 장치의 개발이 선행되어야 함에도 기존 수처리 분야에서 적용되고 있는 대형화된 장치의 개선에 대한 연구도 매우 부족했다고 볼 수 있다.
- 이미 미국에서는 도축장의 축육에 대해서도 이산화염소수의 활용이 제도적으로 허용되어 있는 점을 감안할 때 국내 식품산업의 안전성 확보 기술의 향상을 위해서도 이산화염소수를 활용할 수 있는 기계분야, 적정 처리 공정의 개발, 안전성 관련 자료의 확보를 위한 연구가 우선적으로 이루어져야 한다고 판단된다.
- 이산화염소수 발생장치 분야 : 국내 이산화염소수 발생장치 제조업체수는 대략 3~4개사 정도이며 다음과 같다.
  - (주)한힘 : 독일 알도스사의 기기(Oxiperm)를 수입 판매하고 있으며, 정수장, 하수처리장 등에 주로 납품하고 있음. 제조방식은 아염산소다와 염산을 이용한 방식, 염소가스와 아염을 이용한 방식 적용하고 있음
  - (주)프로미넌트, 삼원-쎄라 엔지니어링(주) : 벨로존(BELLO ZON) 이산화염소 발생기를 판매하고 있으며, 방식은 NaOCl과 HCl 반응에 의한 공법을 적용하고 있음
  - (주)대한E&B : 이산화염소발생기(CLODIX) 국산화하여 국내시장에 진출하였으며, 대용량 설비에서는 염소 가스와 아염산소다를 사용하는 2핵 방식, 소형 용량에서는 아염과 소금물을 이용한 전기분해방식 적용하고 있음

- 이들 업체는 주로 정수장, 하수처리장 등에 적용하고 있으며, 식품공장의 위해 미생물 저감 및 억제를 위한 살균소독에 있어서는 아직 Pilot 설비 적용단계임

#### (나) 전기분해수

- 국내에서도 최근에 *Bacillus sp.*, *Staphylococcus sp.*와 효모 등을 대상으로 전해산화수의 노출시간에 따른 살균력을 검토하여 의료용 기구의 살균 및 소독제로서의 적용가능성 확인한 바 있으며, 전해산화수의 식품가공 분야 응용가능성을 확인하고자 미생물에 대한 실험적 살균효과와 배추, 양배추, 케일 및 상치를 대상으로 표면살균 효과를 검토한 보고가 있다. 비열살균 식품인 김치의 제조시 원부재료의 세정 및 제균 매체로서의 적용 가능성을 검토하였으며, 돈육 및 육계의 표면미생물 살균을 통한 저장성 연장 등 산업화 응용 가능성 검토, 본 연구팀은 염장처리한 단무지의 탈염 및 세정, 조미 공정에서의 살균효과와 전기분해수 처리에 의한 탈염 공정에서의 단무지 품질 특성을 조사한 결과, 단무지 제조공정의 축소 및 시간 단축을 위한 염장단무지의 탈염/세정공정 동시 적용 방안과 장기 보존 및 비열 살균을 위한 전기분해수 적용 조미액 제조 방안의 가능성을 확인하였는바, 향후 전기분해수의 식품가공에의 다양하게 적용함으로써 공정 단축 및 개선에 크게 이바지할 것으로 판단된다.
- 우리나라는 전기분해에 의한 차아염소산수 생성장치(이온수기)를 약사법 제2조 규정에 따라 사람 또는 동물의 질병의 치료예방 등의 목적에 사용되는 「의료용 물질생성기」로 지정하고 있는 실정이며 특히, 학교 단체급식소 및 식품산업 전반에 걸쳐 많이 보급되어 있다. 생성기기는 주로 일본 및 미국 기술 도입에 의한 전기분해 방식을 이용한 제품 생산 체제이며 격막식 및 무격막식의 가정용 이온수기 및 상업용 강산성이온수기, 약알칼리성 살균기능수 생성장치, 중성 살균기능수 생성장치를 제조 판매하고 있다.

**(3) 국내·외의 연구현황 :**

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
○ 전기분해수 - 학계 및 SEWA 등 (일본)  - 학계 및 생산자 단체 (미국)	- 신선 농수축산물의 살균 소독 - 조리기구 및 설비의 살균소독 - 가공용수로서의 활용도 개발  - 살균소독제로서의 적합성 및 활용도 연구	- 신선 농수축산물의 살균 소독제로 활용 - 가공용수로서 충전수 및 절임수 등에 대한 연구 진행  - 살균소독제로서의 적합성 인정
○ 이산화염소수 - 학계 및 생산자단체(미국)	- 신선 농수축산물의 살균 소독 - 조리기구 및 설비의 살균소독 - 가공용수로서의 활용도 개발	- 신선 농수축산물의 살균 소독제로 활용 - 활용도 제고를 위한 다변화 연구 진행

**(다) 절임·신선식품 제조 분야**

- 향후 미국, 일본 등 선진 외국의 경우 경제학자들은 향후 5년 이내 산지에서 1차 가공된 전처리 농산물의 유통형태가 25% 이상을 점할 것으로 추정하고 있다. 국내의 경우도 소비자의 편의성 및 고품질 안전농산물의 요구, 단체급식의 증가, 소비지에서의 폐기물 문제 등으로 개발된 기술의 적용은 급증할 것으로 추정됨. 특히 국내 신선농산물의 경우 수확후 미생물(총균수, 대장균) 오염은 10<sup>5</sup>내외로 식자재 형태로 가공되거나 신선편의식품 형태로 가공 유통될 경우 세정 및 표면 살균의 필요성은 매우 크다(최근들어 소비자의 식품선택기준은 안전성이 큰 비중을 차지하고 있음).
- 신선 과채류 편의식품을 산업적 측면에서 살펴보면 최근 들어 그 규모가 날로 확장되고 있는 단체급식(catering) 업계는 비용, 노동력, 위생적인 이유로 박피, 제심, 절단, 세척 등의 최소가공 공정을 거쳐 완성된 편의식 채소나 과일을 구입하고자 하는 경향이 급증하고 있으며 일반 소비자들도 점차 편리하고 바로 이용 가능(ready-to-use)하거나 바로 먹을 수 있는(ready-to-eat) 상태의 과일이나 채소에 대한 선호가 증가함에 따라 기존 과실 및 채소류의 유통 방법에서 탈피하여 상당량의 신선 농산물은 점차 최소가공 처리되어 유통될 것으로 예상하고 있음. 향후 과채류의 신선도 유지 및 안전성의 확보, 일본 등 외국시장이 요구하는 규

격, 품질의 확립, 소비자의 저가격 지향에의 대응, 산지로부터의 위생적인 전처리 및 장거리 수송에 적합한 기술이 개발되면 농가소득에 상당히 이바지 할 것으로 여겨진다.

- 절임무에 대한 연구는 Han 등에 의한 Ca 등의 이온이 무의 염절임에 미치는 영향, Kim과 Jang에 의한 절임방법에 따른 깍두기의 관능적 및 미생물학적 특성 분석, Kim과 Jang에 의한 절임방법에 따른 깍두기의 텍스처 특성 분석, Kim 등에 의한 계절별 절임 무의 특성 분석, Lee 등에 의한 무절임시 해양 심층수염 활용에 따른 품질특성 변화에 대한 연구 등으로 주로 무의 절임에 대한 연구가 주를 이루고 있는 반면 단무지의 무 절임조건 및 품질특성에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 또한, 단무지는 절임무를 탈염 및 세척과정 후 조미공정을 거쳐 제조되며 이때 사용되는 조미액의 구성성분 및 배합비율은 최종제품의 맛을 결정하기 때문에 제품의 제조과정에서 가장 중요한 부분이지만 제조업체에 따라 다양하기 때문에 표준화된 방법을 제시하는데 어려움이 있다. 조미액의 기능은 단순히 풍미개선뿐만 아니라 유통과정 중 발생할 수 있는 제품의 품질 저하를 방지하기 위한 목적을 가지며 이를 위해 유기산과 첨가되는 보존제가 중요한 역할을 담당한다. 하지만, 최근 건강에 대한 관심이 증가함으로써 방부제나 보존제를 비롯한 과도한 식품첨가물에 대한 거부감이 커져 단무지 제조업체에서도 이들을 대체할 수 있는 방법을 모색하는 추세이다. 이에 따라 식품첨가물의 사용을 최소화할 수 있는 제조가공방법이 요구되고 있다.
- 한편, 김치·절임식품은 국내시장 규모가 362,235톤(2004년 기준)으로 생산량 기준 11위에 해당하는 국민 다소비 식품이나 위생적 품질 향상에 많은 어려움을 겪고 있는 바, 적정 원재료의 전처리와 감균 공정의 개발을 통해 국민건강 향상 및 수출 확대를 통한 부가적인 효과를 가져올 수 있을 것으로 판단된다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 재료 및 방법

#### 1. 재료

##### 가. 이산화염소수

실험에 사용한 이산화염소수는 생성장치를 통해 발생시켜 실험에 사용하였으며 생성장치 개략도와 장치는 Figs. 1~2와 같다. 목적 농도의 산화염소수를 생성하기 위하여 원료 저장탱크에 아염산소다를 목적 농도로 소규모는 원료저장탱크에서 희석하고, 대용량은 원료탱크에서 정량펌프를 통해 희석수에 희석하여 목적하는 농도로 제조한다. 제조된 아염산소다 희석수를 가압펌프를 통해 이젝팅시켜 염소가스 진공레귤레이터와 이젝터가 연결된 배관에 차압을 형성하여 진공 레귤레이터로부터 염소가스를 공급받게 된다. 이렇게 공급된 원료는 이젝터에서 순간적인 반응을 하고 유리구슬이 함유된 반응기에서 1차반응을 하고 2차 반응기에서 일정한 반응시간을 주어 반응시키게 된다. 2차반응기는 수위 수준에 의해 제어가 되며, 수위 수준이 저수위시 가압펌프가 작동하여 이산화염소수를 생성하고, 고수위시는 작동을 멈추고 2차반응기에 저장된 이산화염소수를 소비하게 된다.

2차 반응기 구조는 저장탱크의 역할도 함으로 생성된 반응기안의 공기를 밖으로 배출하고, 발생을 멈추고 반응기 내부의 이산화염소를 사용시 공기를 안으로 들어가게 할 수 있는 구조로 되어 있다. 이때, 반응기 안의 공기를 밖으로 배출시 이산화염소가스가 배출되게 됨으로 이산화염소취가 발생된다. 이 이산화염소취를 제거하기 위하여 티오황산나트륨이 채워진 탈취장치를 부착해 이산화염소가스를 중화시켜 밖으로 배출되지 않게 하는 구조로 되어 있다.

2차 반응탱크에 저장된 이산화염소수는 목적하고자 하는 농도로 희석하기 위해 정량펌프 및 잔류 이산화염소 농도측정기를 이용하여 목적하는 농도에 맞게 희석하여 사용할 수 있게 구성되어 있다.

종래의 발생방식은, 혼합기를 통하여 이산화염소를 분사수에 희석시켜 이젝터를 통하여 분사하게 되며, 이러한 분사를 통하여 형성된 감압에 의해 염소가스가 이젝터의 측면으로 공급되게 되고 반응기에서 이산화염소의 생성반응이 일어나는 방식이나, 이러한 종래의 이산화염소 발생장치에서는 반응의 안정성은 어느 정도 유지할 수 있으나  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  등의 부산물의 생성을 최대한 억제하여 고순도 및 고수

율의 이산화염소 생성을 보장하기 힘들다. 따라서, 항상 고순도 및 고수율의 이산화염소를 일정하게 생성하기 위해서는 최적의 반응조건 및 반응시간을 유지할 수 있는 방법이 필요하게 된다. 또한, 소독처리 시스템에서 종래의 이산화염소 발생장치는 생성된 이산화염소의 일정량을 처리수에 투입함으로써, 소용량에는 본 방식의 이산화염소 소독방식의 적용이 어려웠다. 따라서, 고순도/고수율의 저농도의 이산화염소를 생성할 수 있는 발생방식의 필요 하였다.

이때 사용한 수도수의 chloride(Cl) 함량은 36.0 ppm이었으나 chlorite와 chlorate는 검출되지 않았다. 생성한 이산화염소수는  $\text{ClO}_2$  농도 882.1 ppm, free available chlorine (FAC) 8 ppm, chlorate 43.32 ppm, excess chlorine 2 ppm, pH 2.48이었으며 chlorite는 검출되지 않았다. 본 생성장치의 이산화염소수 순도와 수율은 각각 96%와 95%였다.

#### 나. 전기분해수

저염소 중성 전기분해수 제조장치는 중성의 물성을 갖는 전기 분해수를 생성하기 위해 무격막식 방식에서 1단 및 2단 전기분해를 동시에 적용할 수 있도록 하고, 차아염소산 함량, ORP 및 pH 등의 물성을 조절할 수 있는 가변형으로 제작하였다. 전극은 이리듐 도금 티타늄 재질 등 3종의 판형(70×140×1 mm)으로 제작하여 전극 교환이 가능한 형태로 하였다. 또한, 전해액 공급은 연속적으로 유수하는 방식으로 조절레버를 이용하여 0~20 mL/min로 조절 가능하도록 제작하였다. 무균수 생성 시스템은 염소 함량을 극소량화하기 위해 투입되는 전해액과 전기분해량을 극소화할 수 있는 분해시스템을 구성하여

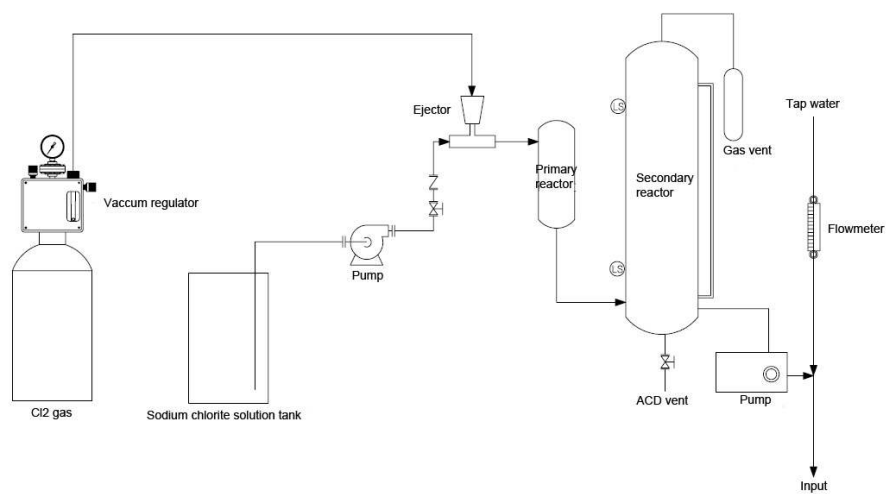


Fig. 1. Scheme of ACD (aqueous chlorine dioxide) generator used in this experiment



Fig. 2. Aqueous  $\text{ClO}_2$  generator used in this experiment

생성수의 미생물을 완전히 제거한 최소한의 물성만을 갖는 전기분해수를 제조할 수 있도록 하여 증진수로서의 적용 실험에 활용하도록 하였다.

강산성 전기분해수와 약알칼리성 전기분해수는 격막식과 무격막식 방식이 있으며 1단 및 2단 전기분해를 동시에 적용할 수 있도록 제작되었다. 전극 재질은 이리듐 도금 등 3종 판형(70×140×1 mm)로 주문 제작(Hyundai System, Buchon, Korea)하였다. 전해액은 20% NaCl으로 연속적으로 유수하는 방식이며 조절레버를 이용하여 0~10 mL/min로 조절 가능하도록 하였다(Figs. 3~4).

미산성 전기분해수는 한국코스믹라운드(주)의 염산을 원료로 한 미산성 전기분해수 생성장치(Model : BC-210)를 사용하였다.

#### 다. 과채류

침지 세정 실험에 사용한 감귤, 딸기, 방울토마토, 사과, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일은 대형 유통점에서 구입하여, 4±1°C, RH 90~95% 조건에 냉장 보관하면서 실험에 이용하였다. 실험에 사용한 절임용 무(*Raphanus sativus* L.)는 2006년 및 2007년 강릉산의 734 단무지용 무로 싱그람영농조합법인(경북 문경 소재)에서 구입한후, 4±1°C, RH 90~95% 조건에 냉장 보관하면서 실험에 이용하였으며, 탈염은 소금농도 약 17%로 절임한 무를 사용하였다. 절임시 사용된 소금은 호주산 천일염(96% 이상, 세원영업)이었다.

#### 라. 시약 및 배지

균주의 배양에 사용한 lactobacillus MRS medium, nutrient medium, LB medium은 Difco사(Difco lab., USA)의 것을 사용하였으며, NaCl, NaClO<sub>2</sub>, NaClO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 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(96). 조미액 제조 시 사용된 식품첨가물은 대홍약품에서 구입하여 사용하였다.



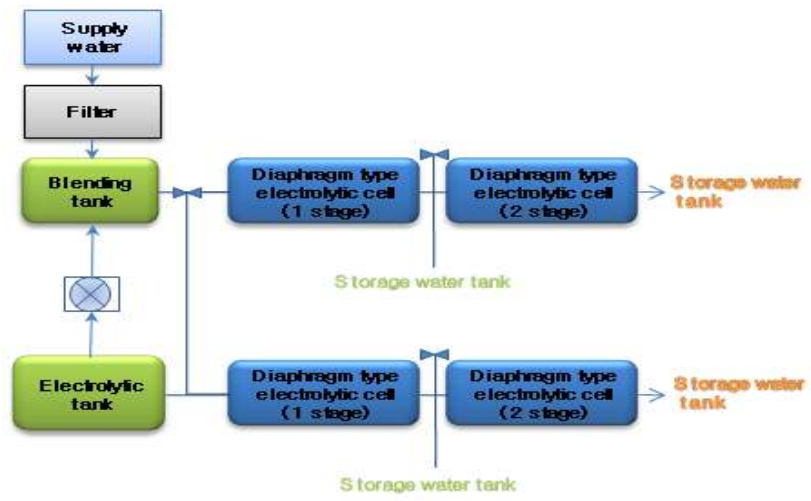


Fig. 3. Scheme diagram of electrolyzed-water generator.



Fig. 4. Electrolyzed-water generator used in this experiment.

## 마. 균주

이산화염소수의 유효성 평가에 사용한 *E. coli* ATCC 10536 및 *S. aureus* ATCC 6538는 한국생명공학연구원(KCTC)에서 분양 받은 것을, 그리고 *Aspergillus flavus* KFRI 855, *Aspergillus niger* KFRI 993, *Aspergillus niger* KFRI 466, *Bacillus subtilis* KFRI 183, *Bacillus cereus* KCCM 41293, *Bacillus cereus* KFRI 183, *Candida utilis* KFRI 556, *Candida albicans* KFRI 432, *Enterococcus casseliflavus* KCTC 3638, *Enterococcus saccharolyticus* KCTC 3643, *Enterococcus mundtii* KCTC 3630, *Enterococcus hirae* KCTC 3616, *Enterococcus faecalis* KCTC 3511, *Enterococcus durans* KCTC 3121, *Klebsiella pneumoniae* subsp. *pneumoniae* KCCM 11391, *Klebsiella pneumoniae* subsp. *pneumoniae* KCTC 1726, *Listeria monocytogenes* KFRI 799, *Listeria welshimeri* KCTC 3587, *Listeria seeligeri* KCTC 3591, *Listeria grayi* KCTC 3581, *Listeria ivanovii* subsp. *ivanovii* KCTC 3444, *Listeria innocua* KCTC 3586, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *mesenteroides* KCTC 3733, *Lactobacillus brevis* KFRI 466, *Micrococcus luteus* KFRI 455, *Mucor rouxii* KFRI 780, *Pseudomonas aeruginosa* KFRI 190, *Pseudomonas fluorescens* KFRI 194, *Penicillium citrinum* KCTC 3733, *Rhizopus oryzae* KFRI 1007, *Staphylococcus aureus* subsp. *aureus* ATCC 6538, *Salmonella typhimurium* KFRI 251, *Saccharomyces cerevisiae* KFRI 1014는 각각 한국식품연구원 (KFRI), 한국중균협회(KCCM) 및 한국생명공학연구원(KCTC)에서 동결건조 상태로 분양 받아 50%(v/v) glycerol stock하여 -80°C에서 냉동보관하면서 사용하였다. 균주의 배양은 분양기관의 지시서에 따라 nutrient medium, lactobacillus MRS medium 등에서 생육시켰다.

## 2. 침지 살균 및 단무지 제조

### 가. 침지 살균

감귤, 딸기, 방울 토마토, 사과, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지세정은 시료 중량 비 10배수의 이산화염소수에 시료가 완전히 잠기도록 하여 침지 하면서 침지시간의 경과에 따른 총균수, 이산화염소수의 chlorine species 및 THMs를 분석하였다.

### 나. 단무지 제조

#### 1) 절임

절임법은 세척한 무를 70 L 플라스틱 용기에 김장용 대형 비닐봉지를 깔고 층층이 쌓은 후 소금을 뿌리는 방법으로 1차 절임(무 100 kg 기준 소금 5.4 kg)하여 절

임 탈수액이 상층에 도달될 때까지 7일간 절인 후 1차 절임수에 세척하여 2차 절임 (무 100 kg 기준 소금 4.44 kg)하였다. 습식 절임법은 전기분해수나 이산화염소수로 20%의 염용액을 제조하여 무:염용액=1:1 (w/v) 비율로 침지 절임하였다. 대조구로는 세척과정 없이 건식 절임법과 동일한 방법으로 절임하였으며 각 처리구는 10℃에서 보관하면서 15일 간격으로 90일간 품질 특성을 조사하였다. 본 실험에 사용한 수도수, 전기분해수 및 이산화염소수의 pH, ORP 및 HClO/ClO<sub>2</sub> 함량은 Table 2와 같았다.

Table 2. pH, ORP, and HClO and ClO<sub>2</sub> concentration of sanitizing water used in this study

Sanitizing water	pH <sup>1)</sup>	ORP (mV) <sup>1)</sup>	HClO/ClO <sub>2</sub> (ppm) <sup>1)</sup>
TW <sup>2)</sup>	6.76	793	-
SAEW <sup>3)</sup>	2.58	1,128	105.0
LAEW1 <sup>4)</sup>	8.56	660	73.8
LAEW2 <sup>5)</sup>	6.01	861	29.4
ACD <sup>6)</sup>	3.51	-	30.0

<sup>1)</sup>Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup>Tap water

<sup>3)</sup>Strong acidic electrolyzed water

<sup>4)</sup>Low alkaline electrolyzed water

<sup>5)</sup>Low acidic electrolyzed water

<sup>6)</sup>Aqueous chlorine dioxide

## 2) 탈염

실험실에서 실시한 탈염은 5개월 염장한 절임무를 중량(kg)비 2배수의 처리수(L)로 침지한 후 뚜껑을 덮었으며 24시간 간격으로 처리수를 교환하면서 72시간 동안 탈염하였다.

## 3) 조미 및 포장

조미액은 단무지 생장업체(싱그람종합식품, 경북 문경 소재)에서 사용하고 있는 식품첨가물의 배합비율에 준하였다. 진공포장의 경우 5일간 조미액에 침지한 다음 PE film으로 진공 포장 후, 기존 방법은 80℃에서 20분간 열탕 살균 처리하였으나

전기분해수 및 이산화염소수 처리구에서는 살균처리를 하지 않았다. 용기포장은 3일간 조미액에 침지한 후 새로운 조미액으로 교환하여 포장하였다. 각각 포장된 것은 10°C에서 보관하면서 15일 간격으로 90일까지 분석하였으며, 탈염 및 조미에 사용된 처리수의 물성과 조미액의 배합비율은 각각 Table 3과 같았다.

### 3. 분석방법

#### 가. 이산화염소수 및 전기분해수의 물리·화학적 분석

##### 1) pH

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

##### 2) Chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) 및 chlorine species

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 method를 병행하여 분석하였다.

##### 3) FAC(Free available chlorine)

FAC는 DPD ferrous titmetric method로 측정하였다.

##### 4) Chloride (Cl<sup>-</sup>), chlorite (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 및 chlorate (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Radziminski 등의 방법에 따라 125 mL 갈색병에 30 mL의 이산화염소수를 넣고 N<sub>2</sub> gas로 농도에 따라 10~20분 purging하여 ClO<sub>2</sub>를 제거한 다음 ion chromatographic method로 ion chromatography(model Bio LC, Dionex Corp., CA, USA)를 사용하여 분석하였다. 사용한 column, guard column 및 suppressor은 각각 IonPac AS12A (4×200 mm), IonPac AG12A를, micromembrane suppressor (model AMMS III)로 Dionex사(Dionex Corp., IL, USA) 제품을 사용하였다. 시료의 표준물질로부터 검량선을 작성하고 peak의 높이로 시료의 chloride, chlorite 및 chlorate의 양을 정량하였다.

##### 5) 산화-환원 전위 (ORP : oxidation-reduction potential)

전해분해수를 50 mL를 비이커에 담아 시험용액으로 사용하였으며 실온에서 ORP meter (RE-12P, TOA Electronics, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다.

Table 3. Composition of seasoning solution used in this experiments

(Unit : %, w/w)

Components	Water <sup>1)</sup>			
	TW	SAEW	LAEW1	ACD
Treatment water	98.628	99.220	99.220	99.220
Potassium sorbate	0.296	-	-	-
Sodium metabisulfite	0.016	-	-	-
Poly phosphate	0.041	0.041	0.041	0.041
Saccharin	0.074	0.074	0.074	0.074
Glycine	0.041	0.041	0.041	0.041
Ascorbic acid	0.025	0.025	0.025	0.025
Succinic acid	0.016	0.016	0.016	0.016
Sorbitol	0.041	0.041	0.041	0.041
Stevioside	0.041	0.041	0.041	0.041
Citric acid	0.041	0.041	0.041	0.041
Malic acid	0.041	0.041	0.041	0.041
Tartaric acid	0.041	0.041	0.041	0.041
Acetic acid	0.658	0.658	0.658	0.658
	100	100	100	100

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

#### 6) 차아염소산(HClO) 함량

전기분해수 50 mL에 KI 2 g, acetic acid 10 mL와 1% 전분 지시약을 한 두 방울 가하여 흑갈색이 되도록 한 후 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 소비 mL를 다음식에 따라 환산하여 차아염소산(ppm)으로 표시하였다.

$$\text{HClO (ppm)} = 0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 소비량 (mL)} \times 7.092$$

#### 7) Trihalomethane (THMs)

이산화염소수의 THMs는 liquid-liquid extraction gas chromatographic method에 따라 분석하였다. 채취한 시료를 n-pentane으로 추출한 다음 emulsion 층을 제거하기 위해 8,000 rpm에서 5분간 원심분리하였다. 추출액을 0.20 µm membrane filter로 여과한 다음 ECD가 장착된 GC (Model : GC-2010, Shimazu Co., Japan)에 주

입하여 분석하였다. 사용한 column은 fused silica capillary column인 BP20 (30m×0.25mm, 0.25um)이었다. 표준물질로 사용한 bromoform (CHBr<sub>3</sub>), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM) 및 chloroform (CHCl<sub>3</sub>)는 Aldrich사, calibration mix는 Supelco사의 volatile organics calibration mix를 사용하였다. 내부 표준물질로서는 1,2-dibromopropane을 이용하였다. 온도 프로그램은 35°C(5 min)→70°C (10°C/min)→200°C(20°C/min)이었으며, injector의 온도는 175°C, detector는 300°C이었고 carrier gas는 1.6 ml/min의 He, makeup gas는 46 ml/min의 N<sub>2</sub>이었다.

#### 8) Haloacetic acids (HAAs)

HAAs의 분석은 이산화염소수 시료 30 mL를 TFE-faced septum을 갈색 polypropylene screw cap vial에 넣은 다음 surrogate standard 1 (5 uL of a solution of 2-bromopropionic acid 60 mg/L in MTBE)을 가하고 3 mL의 진한 황산(pH<0.5)를 넣은 다음 무수 황산나트륨 12 g과 3 g의 copper(II) sulfate pentahydrate 및 2 mL의 MTBE를 차례로 가하였다. Vial을 2분간 진탕한 다음 5분간 정치하고 추출액 0.9 mL를 14 mL 용량의 vial로 옮겨 2 mL의 황산과 10% 메탄올 용액을 가하고 surrogate standard 2 (1 uL of a solution of 2,3-dibromopropionic acid 60 mg/L in MTBE)를 가하였다. 50°C의 수욕에서 1시간 동안 가열한 다음 10분간 40°C로 냉각하였다. 5 mL의 copper(II) sulfate pentahydrate/anhydrous sodium 용액을 하하고 2분간 진탕하고 5분간 정치하여 liquid-liquid extraction한 다음 0.3 mL를 2 mL vial로 옮겨 1 uL를 GC에 주입하여 분석하였다. 이때 사용한 GC는 GC (Model : GC-2010, Shimadzu Co., Japan)이었으며 column은 DB-1 (30m×0.32 mm, 0.25 um)의 것으로 carrier gas는 1.6 mL/min의 헬륨을, makeup gas는 46 mL/min의 질소를, 오븐 온도는 35°C(9 min)→40°C(3 min)→220°C(10 min)로 설정하였으며, injector 온도는 175°C, detector 온도는 300°C이었다.

#### 나. Quantitative suspension test

이산화염소수의 살균력 유효성 평가는 EU CEN 1276:1997 (Quantitative suspension test)에 따라 오염조건에서 평가하였다. 사용한 경수는 MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub> 혼합액(600 ppm)이었으며, neutralizer는 lecithin, polysorbate 80, sodium thiosulfate, l-histidine 및 saponine의 혼합액이었다. 간섭물질로는 0.3%(w/v) bovine serum albumin을 사용하였다.

## 다. 단무지의 품질 분석

### 1) pH

각 공정별 처리 무를 균질기로 마쇄한 다음 4겹의 가제로 여과하였다. pH는 여과액의 일부를 취하여 pH meter (Suntex, 2000A, USA)로 측정하였다.

### 2) 적정산도

균질기로 마쇄하여 가제로 여과한 여과액 중에서 10 mL을 취하여 0.1 N NaOH로 pH 8.3까지 적정한 다음 이때 소비된 값을 젖산으로 환산하여 표시하였다.

### 3) 염도

균질기로 마쇄하여 가제로 여과한 여과액 중에서 일부를 취하여 염도계 (Atago S-28, Japan)로 측정하거나 Mohr법으로 측정하였다.

### 4) 가용성 고형분

굴절당도계 (Atago PR-101, Japan)로 측정하였다.

### 5) 환원당

균질기로 마쇄하여 가제로 여과한 여과액 중에서 일부를 취하여 희석한 액을 200 mL로 정용한 다음 2,000 rpm에서 2시간 교반한 후 시료액 1 mL에 DNS 시약 3 mL를 넣고 물 증탕으로 발색시킨 후 535 nm에서 흡광도를 측정하며 표준용액으로는 포도당을 사용하여 검량선을 작성하여 측정하여 계산하였다.

### 6) 표면색도

색도는 표준백판(L=97.75, a=-0.49, b=1.96)으로 보정된 색도계(CR-200, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 시료수 n=3으로 하여 Hunter scale인 L, a 및 b 값을 측정하였다.

### 7) Hardness

각 공정별 처리무의 hardness는 Rheometer (CR-200D, SUN Scientific Co, Japan)를 이용하여 측정하였다. 무 전체 길이의 중간 부위에 해당하는 부분을 두께가 10 mm가 되도록 절단한 후 stainless steel로 된 V자형 probe로 5.0 mm 깊이까지의

hardness를 측정하였다. 측정시 하중은 2 kg, 테이블 이동속도는 60 mm/min이었다. 시료를 무작위로 추출하여 5회 반복 측정한 후 평균치로 나타내었다.

#### 8) 미생물균수

공정별 처리무의 미생물 변화는 시료 10 g을 취한 뒤 90 mL의 멸균된 0.85% saline을 가하여 stomacher로 1분간 균질화시킨 후 각각의 시료액을 1 mL씩 취하여 9 mL의 멸균된 0.85% saline으로 단계 희석하여 pouring culture method로 접종하였다. 총균수 및 대장균군은 각각 plate count agar(Difco Co., USA)와 chromocult agar(Merk Co., USA)배지를 사용하여 35±1°C에서 48시간 배양한 후 출현한 colony를 계수하였다. 곰팡이 및 효모는 Potato dextrose agar (Difco Co., USA) 배지를 사용하여 25±1°C에서 48시간 배양한 후 출현한 colony를 계수하였다.

#### 9) 관능 검사

관능 평가는 한국식품연구원에서 10명 훈련된 관능검사원을 대상으로 향, 외관, 및 색의 기호도에 대해 9점 평점법으로 실시하였다. 결과의 유의성 검증은 Statistical Analysis System (SAS)를 이용하여 Duncan's multiple range test 방법을 사용하여 0.05% 수준에서 유의성을 분석하였다.

#### 라. 통계처리

각 실험당 3회씩 독립적인 시험을 반복하였으며, 실험값간의 유의성을 검정하기 위하여 SAS 9.0 for windows program을 이용하여 ANOVA test를 실시한 후,  $p \leq 0.05$  수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

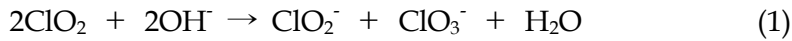


## 제 2 절 결과 및 고찰

### 1. 살균소독수 생성시스템 개발

#### 가. 이산화염소수 생성장치 제작 및 최적 생성조건 확립

이산화염소는 염소와 달리 pH 2~10의 범위에서 가수분해되지 않고, 용해된 기체로 존재한다. 이산화염소는 강한 알칼리용액(pH>10)에서는 불균등화 반응을 통하여  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 를 1:1의 몰비로 생성한다.

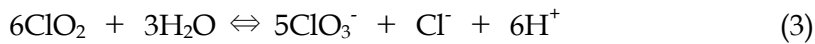


높은 pH에서 이산화염소의 농도가 증가함에 따라  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 의 생성속도가 증가하므로 이 조건에서 수처리에 적용할 때는  $\text{ClO}_2$ 농도를 낮추어  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 의 생성량을 줄여야 한다.

위에서 생성된  $\text{ClO}_2^-$ 은 산성 조건하에서 이산화염소, 염소이온( $\text{Cl}^-$ ), 염소산이온( $\text{ClO}_3^-$ )과 다음과 같이 평형관계를 가질 수 있다.



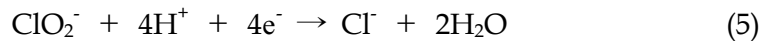
결국엔 이산화염소로부터 염소이온과( $\text{Cl}^-$ ) 염소산이온( $\text{ClO}_3^-$ )이 생성된다.



또한, 이산화염소는 일전자 산화·환원반응에 의해  $\text{ClO}_2^-$ 를 생성한다.



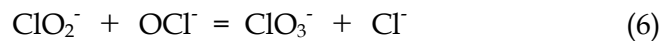
위의 반응은 전 pH범위에서 주도적으로 일어나며  $\text{ClO}_2$ 는 비록 이산화염소 보다 훨씬 반응속도가 느리지만 산화제로서의 효과가 있고 산화·환원반응에서 소비된다.



수처리 동안 반응한 이산화염소의 약 50~70%가 즉시  $\text{ClO}_2^-$ 로 나타나고, 나머지는 염소이온으로 나타난다. 산화염소의 사용으로 발생하는 주된 부산물은 Chlorite( $\text{ClO}_2^-$ )와 Chlorate( $\text{ClO}_3^-$ )이다. Chlorite와 Chlorate는 이산화염소 적용 시 점차 분해되어 생기는 최종생성물로서, 다양한 비율로 생성된다. 이러한 부산물을 생성시키는 주요영향인자는 (1) 주입량과 요구량의 비율, (2) 이산화염소 생산 공정에서의  $\text{NaClO}_2$  와  $\text{Cl}_2$ 의 혼합율, (3) 이산화염소가 포함되어 있는 용액의 햇빛에 대한 과도한 노출, (4) 수중의 유리염소와  $\text{ClO}_2^-$  사이의 화학적 반응 등이다.

이산화염소의 생산 공정에서  $\text{NaClO}_2$  와  $\text{Cl}_2$ 의 불완전한 반응은 반응하지 못한  $\text{ClO}_2^-$  생성의 결과를 야기한다. 또한 이산화염소의 제조과정에서 과잉의 염소투입은 과량의  $\text{ClO}_3^-$  생성을 유발하며, 매우 낮거나 높은 pH는 식 (1), (2)에서와 같은 반응을 통해서  $\text{ClO}_3^-$ 의 양을 증가시킨다. 이산화염소는 수중에 존재하는 많은 무기물과 생물학적인 물질들과 반응할 수 있다. 이산화염소의 사용시  $\text{ClO}_3^-$ 의 생성에 관한 이유는 여러 가지가 있지만,  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{ClO}_2^-$ 는 수중의 무기물과 생물학적인 물질들과의 반응에 의해서 주된 분해산물로 나타난다. 또한 수중의 유기물질과의 직접반응은 이산화염소를 수처리에 적용할 때  $\text{ClO}_2^-$ 의 생성에 중요한 역할을 한다고 보고되어 있다.

$\text{ClO}_2^-$ 는 유기물질의 존재 하에서도 비교적 안정하다. 그러나 수중에 유리염소( $\text{OCl}^-$ )가 존재한다면  $\text{ClO}_2^-$ 는  $\text{ClO}_3^-$ 로 산화될 수 있다.



그리고, 이산화염소는 햇빛에 의해 분해되어진다. 이러한 광화학적 반응은 이산화염소를 수처리에 적용할 때 수중의 이산화염소와  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ 의 농도분포에 영향을 미치며, 일반적으로 햇빛은 이산화염소수가 들어 있는 개방된 반응조 내에서  $\text{ClO}_3^-$ 의 농도를 증가시킨다고 알려져 있다.

이산화염소( $\text{ClO}_2$ )는 식품가공공정에서 식품의 표면살균에 실용적으로 적용할 수 있는 강력한 살균력과 산화력을 가지고 있다. 식품가공, 특히 일반 농산물이나 신선편이 과채류의 살균에 널리 사용되고 있는 50~200 ppm의 염소수의 실질적인 살균력은 약 2 log cycle로 보고되어 있다. 이산화염소의 살균력은 염소에 비해 매우 강한 편으로 5 ppm의 이산화염소는 34 ppm의 염소와 동등한 살균력을 가진다. Winniczuk 등은 *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 비교

적 작고, 높은 pH 영역이나 암모니아나 질소계 화합물의 존재 하에서도 염소에 비해서는 반응성이 매우 작다는 장점을 가지고 있다. 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.

한편, Park 등은 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 manual에 따르면 발생 방식에 따라 acid-chlorite, aqueous chlorine-chlorite, recycled aqueous chlorine or "French loop", gaseous chlorine-chlorite, gaseous chlorine-solids chlorite matrix, electrochemical 및 acid/peroxide/chlorite 등으로 구분할 수 있으나 상업적으로 생산되는 발생기는 정수처리나 하수처리용으로 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. 이산화염소의 발생은 chlorate의 환원이나 chlorite의 산화에 의해 제조되며, 상업적으로 이용되고 있는 이산화염소 발생기의 생성 방식은 제조사마다 차이가 있으나 반응 부산물 생성을 최소화할 수 있는 최적 반응조건을 설정하는 것이 가장 중요한 요건이다.

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<sub>2</sub>과 Cl<sub>2</sub> 가스량에 따른 생성효율을 검토하였다. 또한 생성한 이산화염소수를 과·채류의 침지 세정에 살균소독제로 활용하여 경시적인 살균력을 분석하였다.

생성장치의 최적 NaClO<sub>2</sub> 농도 및 Cl<sub>2</sub> gas 투입량을 검토하기 위하여 NaClO<sub>2</sub>는 0.01, 0.05% 및 0.1%로, Cl<sub>2</sub> gas는 100~1,000 g/hr로 농도와 투입량을 달리하면서 ClO<sub>2</sub> 생성량을 분석한 결과는 Fig. 5와 같았다. 생성된 ClO<sub>2</sub>의 농도는 대체적으로 및 NaClO<sub>2</sub>의 농도 및 투입되는 Cl<sub>2</sub> gas의 투입량 증가에 따라 0.01% NaClO<sub>2</sub>에서는 400 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 90 ppm, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 700 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 461 ppm, 0.1% NaClO<sub>2</sub>에서는 1,000 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 885 ppm의 최대 생성량을 나타내었다.

생성된 이산화염소수의 FAC를 측정한 결과는 Fig. 6과 같았다. 즉, FAC는 투입된  $\text{NaClO}_2$  농도 및  $\text{Cl}_2$  gas 투입량이 증가할 수록 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이산화염소수 발생기에 요구되는 FAC는 통상 95% 이상의 수율에서 5% 이하이며, FAC는 발생기의 생성효율과 직접적인 관계를 가지므로 최대한으로 억제될 수 있는 조건 설정이 필요하다. 0.01%  $\text{NaClO}_2$ 에서는  $\text{Cl}_2$  gas의 투입량 증가에 따라 0.4~3.3 ppm 수준, 0.05%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 0.0~17.0 ppm 수준, 0.1%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 0.0~13.0 ppm을 나타내었다.

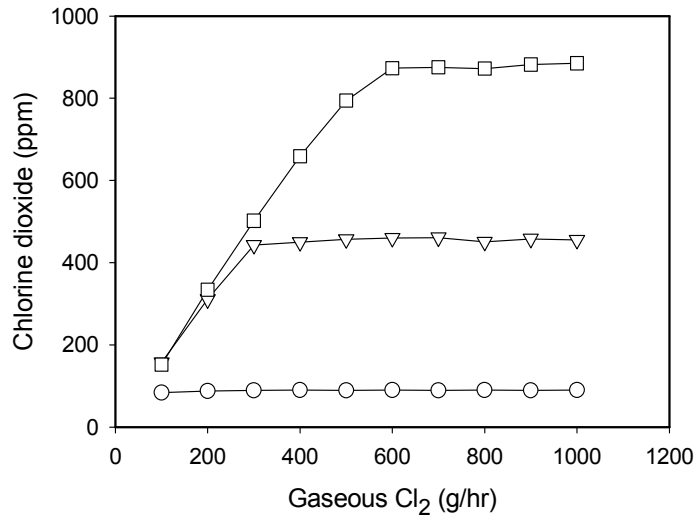


Fig. 5. Changes of ClO<sub>2</sub> concentration generated according to concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amounts of gaseous Cl<sub>2</sub>. NaClO<sub>2</sub> concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

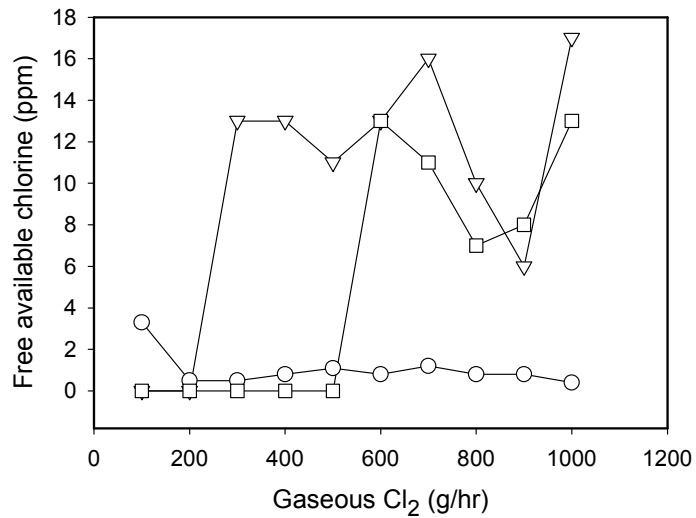


Fig. 6. Changes of FAC(free available chlorine) concentration generated according to concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amounts of gaseous Cl<sub>2</sub>. NaClO<sub>2</sub> concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

한편, 이산화염소수의 inorganic byproduct인 chlorite의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 7과 같았다. Chlorite는 low level에서는 haemolytic anemia를 유발하고 high level에서는 methemoglobin을 일으킬 수 있으므로 최대한 잔류/생성을 억제하는 것이 필요하다. Chlorite는 0.01% NaClO<sub>2</sub>에서는 Cl<sub>2</sub> gas의 투입량에 관계없이 생성되지 않았으며, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 100 g/hr의 Cl<sub>2</sub> gas 투입량에서 309.2 ppm을 나타내었으나, 300 g/hr의 Cl<sub>2</sub> gas 이상에서는 생성되지 않았다. 0.10% NaClO<sub>2</sub>에서는 500 g/hr의 Cl<sub>2</sub> gas 투입량 이상에서 생성되지 않는 것으로 나타났다.

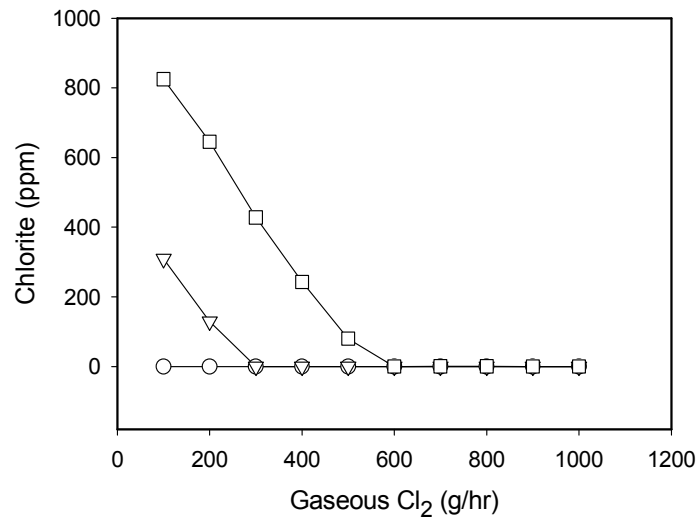


Fig. 7. Changes of ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> concentration generated according to concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amounts of gaseous Cl<sub>2</sub>. NaClO<sub>2</sub> concentrations were 0.01% (○), 0.05% (▽) and 0.1% (□). Data represent means of three replications.

또한, 이산화염소수의 chlorate의 생성량 변화를 측정한 결과는 Fig. 8과 같았다. 즉, chlorate의 생성량은  $\text{NaClO}_2$  농도 및  $\text{Cl}_2$  gas 투입량과 일정한 상관관계를 가지지는 않는 것으로 생각되나 0.01%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 약 6~13 ppm 수준, 0.05%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 약 20~39 ppm, 0.1%  $\text{NaClO}_2$ 에서는 약 32~46 ppm의 수준이었다. Chlorate는 생성시  $\text{ClO}_2^-$  :  $\text{Cl}_2$ 의 비율이 과도하게 높거나, 낮은 pH 조건에서 free chlorine의 농도가 매우 높을 때 chlorate ion을 생성하게 되는데 본 실험에서도 FAC의 생성량이 높았던 0.12% 및 0.25%  $\text{NaClO}_2$ 의 농도에서 상대적으로 chlorate의 생성량도 높게 나타났다.

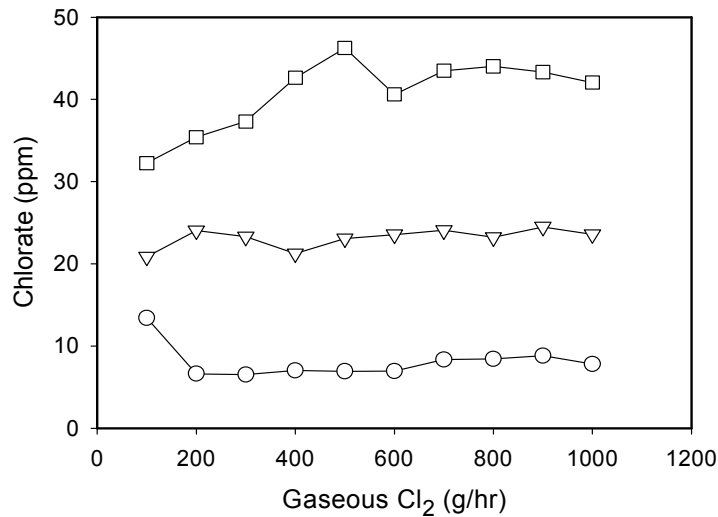


Fig. 8. Changes of  $\text{ClO}_3^-$  concentration generated according to concentration of  $\text{NaClO}_2$  solution and amounts of gaseous  $\text{Cl}_2$ .  $\text{NaClO}_2$  concentrations were 0.01% (○), 0.05% (▽) and 0.1% (□). Data represent means of three replications.

NaClO<sub>2</sub> 농도 및 Cl<sub>2</sub> gas 투입량에 따른 각각의 순도와 수율은 Figs. 9~10과 같다. 수율은 chlorite 및 chlorate와 생성량이 직접적인 영향을 미치므로 chlorite와 chlorate의 생성량이 낮았던 NaClO<sub>2</sub> 및 Cl<sub>2</sub>의 투입농도범위에서 높은 값을 나타내었다(Fig. 9). 즉, 0.01% NaClO<sub>2</sub>에서는 200~600 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 95% 수준, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 400 g/hr의 Cl<sub>2</sub> gas에서 97%를, 그리고 0.1% NaClO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)인 점을 감안할 때 본 생성기로 발생시킨 ClO<sub>2</sub>의 수율과 순도는 적절한 수준으로 판단된다.

한편, 이산화염소수의 순도는 chlorite, chlorate 및 FAC의 생성량과 직접적인 관련을 가지므로 Fig. 10에서와 같이 chlorite, chlorate 및 FAC의 생성량이 작았던 NaClO<sub>2</sub> 및 Cl<sub>2</sub>의 농도범위에서 높은 값을 나타내었다. 즉, 0.01% NaClO<sub>2</sub>에서는 200, 300, 400, 600 및 1,000 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 93% 수준을, 0.05% NaClO<sub>2</sub>에서는 900 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 94.0%, 그리고 0.1% NaClO<sub>2</sub>에서는 800과 900 g/hr Cl<sub>2</sub> gas에서 95.0%의 최대 순도를 나타내었다.



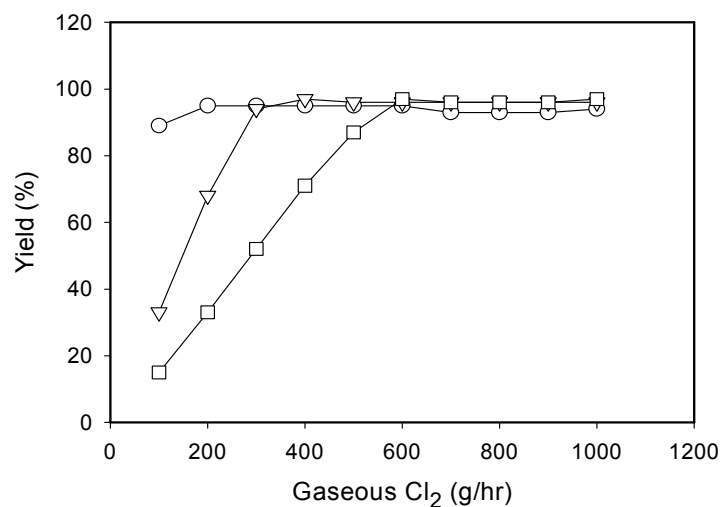


Fig. 9. Changes in yield of ACD(aqueous chlorine dioxide) generated according to concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amounts of gaseous Cl<sub>2</sub>. NaClO<sub>2</sub> concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

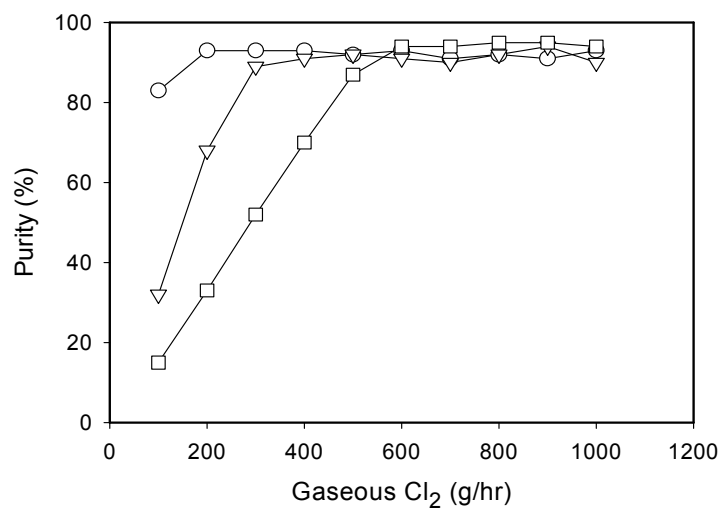


Fig. 10. Changes in purity of ACD(aqueous chlorine dioxide) generated according to concentration of NaClO<sub>2</sub> solution and amounts of gaseous Cl<sub>2</sub>. NaClO<sub>2</sub> concentrations were 0.01%(○), 0.05%(▽) and 0.1%(□). Data represent means of three replications.

### 나. 생성 이산화염소수의 특성

이산화염소수는 일반적인 염소계 살균소독제와는 달리 휘발성이 강하며, 빛에 의한 분해가 빠른 특성을 가지고 있다. 발생시킨 이산화염소수의 보관방법에 따른 특성을 검토한 결과는 Fig. 11~13과 같다. 30 ppm 이산화염소수의 5°C 및 10°C에서의 경시적인 변화를 검토한 결과  $\text{ClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$ 는 140분 경과시까지 그다지 크지 않았던 반면 25°C에서는 초기 30.6 ppm에서 30분 경과시 7.6 ppm 수준으로 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 즉 이것은 세정 및 살균시 가급적 저온에서 이산화염소수를 생성하여 사용하는 효율적임을 시사하는 것이다.

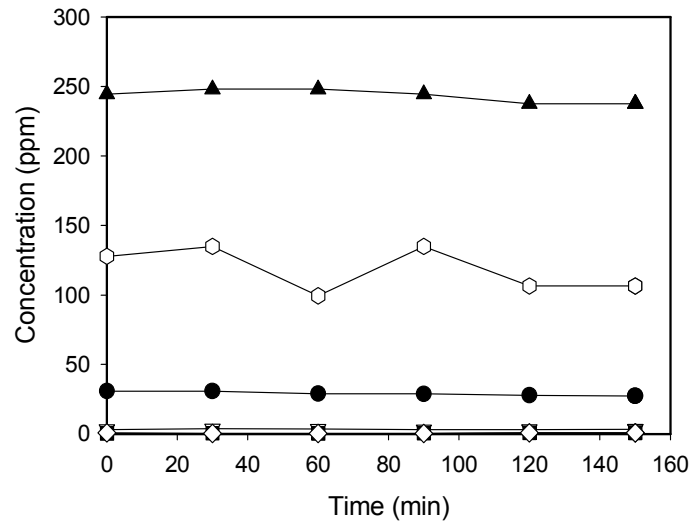


Fig. 11. Changes in concentration of each chlorine species of aqueous  $\text{ClO}_2$  on open state at 5°C. Chlorine species were  $\text{ClO}_2$ (●),  $\text{Cl}_2$ (▽),  $\text{NH}_2\text{Cl}$ (■),  $\text{NHCl}_2$ (◇), Oxi-Cl(▲),  $\text{Cl}^-$ (○).

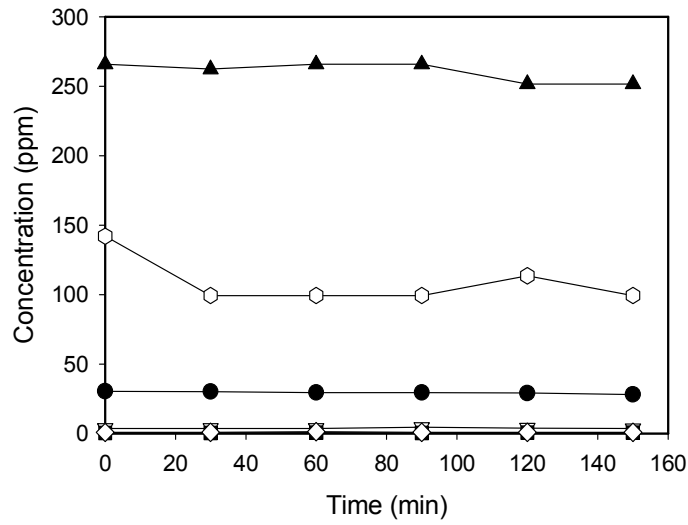


Fig. 12. Changes in concentration of each chlorine species of aqueous ClO<sub>2</sub> on open state at 10°C. Chlorine species were ClO<sub>2</sub>(●), Cl<sub>2</sub>(▽), NH<sub>2</sub>Cl(■), NHCl<sub>2</sub>(◇), Oxi-Cl(▲), Cl<sup>-</sup>(⊖).

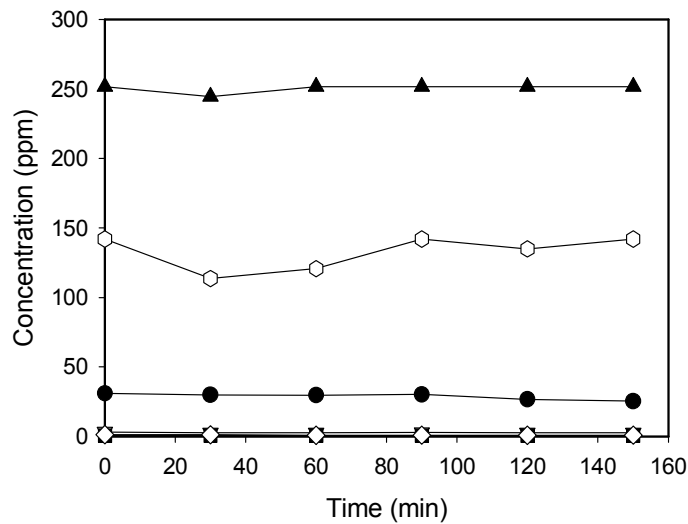


Fig. 13. Changes in concentration of each chlorine species of aqueous ClO<sub>2</sub> on open state at 25°C. Chlorine species were ClO<sub>2</sub>(●), Cl<sub>2</sub>(▽), NH<sub>2</sub>Cl(■), NHCl<sub>2</sub>(◇), Oxi-Cl(▲), Cl<sup>-</sup>(⊖).

#### 다. 저염소 전기분해수 및 무균수 생성 시스템 개발

NaCl 농도를 달리하면서 생성한 중성전기분해수의 물성을 측정한 결과 HClO 함량은 전해액인 NaCl 농도가 높아질수록, 그리고 분해시간이 증가할수록 대체적으로 함량이 증가하는 뚜렷한 경향을 나타내었다. 0.01% NaCl 전해액에서는 분해 30분 후 11.4 ppm으로 최대값을, 0.02% 전해액에서는 분해 30분 후 49.6 ppm으로 최대값을 나타내었다. 0.04% NaCl 전해액에서는 분해 5분 후 56.7 ppm을, 분해 20분 후에는 134.8 ppm에 이르렀으며 30분에는 148.9 ppm을 나타내었다. 0.06% NaCl 전해액에서는 분해 5분 후 85.0 ppm을, 0.08% NaCl 전해액에서는 분해 5분 후 205.7 ppm을, 0.10% NaCl 전해액에서는 418.4 ppm, 분해 30분 후에는 876.6 ppm에 도달하였다 (Table 4).

생성한 전기분해수의 pH는 0.01% NaCl 전해액에서는 초기 6.87에서 30분 후 9.20으로 증가하였고, 0.02% NaCl 전해액에서는 초기 5.90에서 30분 후 8.67을 나타내었으며 NaCl의 양이 증가하고 분해시간이 길어질수록 대체적으로 상승하여 pH 7~9 범위를 나타내었다(Table 5).

Table 4. Change of HClO content of electrolyzed-water by NaCl concentration and circulation time

(Unit : ppm)

Circulation time(min)	NaCl(%)					
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	4.3	14.2	56.7	85.1	205.7	418.4
10	4.3	28.4	85.1	141.8	326.2	673.7
20	7.1	35.5	134.8	219.9	482.3	874.5
30	11.4	49.6	148.9	248.2	468.1	876.6

\*All results are presented as mean of triplicate.

한편 생성된 성전기분해수의 ORP는 분해 5분후 모두 500~700mV 수준을 나타낸 후 30분후에는 600~800mV 수준을 유지하였다(Table 6).

Table 5. Change of pH of electrolyzed-water by NaCl concentration and circulation time

Circulation time(min)	NaCl(%)					
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
0	6.87	5.90	6.93	6.57	6.88	6.89
5	7.63	7.82	8.60	8.60	9.26	9.23
10	7.89	7.99	8.62	8.90	9.09	9.26
20	7.94	8.08	8.55	8.74	9.24	8.96
30	9.20	8.67	8.96	9.41	9.07	8.47

\*All results are presented as mean of triplicate.

Table 6. Change of ORP of electrolyzed-water by NaCl concentration and circulation time

(Unit : mV)

Circulation time(min)	NaCl(%)					
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
0	279	282	256	281	262	310
5	598	693	712	750	725	759
10	595	687	732	744	745	773
20	676	705	759	772	742	799
30	649	678	744	685	739	813

\*All results are presented as mean of triplicate.

## 2. Biocide로서의 살균 유효성

### 가. 이산화염소수의 살균 유효성

생성한 이산화염소수를 각각 10, 20 및 30 ppm 농도로 하여 35종의 세균, 곰팡이 및 효모를 대상으로 오염 조건에서 살균 유효성을 평가한 결과는 Table 7과 같다. *Aspergillus flavus* KFRI 855는 30 ppm, *Bacillus cereus* KCCM 41293은 20 ppm, *Listeria monocytogens* KFRI 799는 20 ppm, *Listeria welshimeri* KCTC 3587, *Listeria seeligeri* KCTC 3591, *Listeria grayi* KCTC 3581, *Listeria ivanovii* subsp. *ivanovii* KCTC 3444, *Listeria innocua* KCTC 3586, *Leuconostoc mesenteroides* subsp. *mesenteroides* KCTC 3733, *Lactobacillus brevis* KFRI 466은 20 ppm에서 최기균수를 99.999% 이상 감소시킬 수 있는 것으로 나타났으며, 이외의 균주는 모두 10 ppm에서 유효성이 있는 것으로 나타났다. 염소에 대한 내성이 균주별로 차이가 있다는 연구 결과가 이미 보고된 바 있으나 *Aspergillus flavus* 및 *Listeria spp.*가 공통적으로 다소 높은 내성을 가지는 점에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

### 나. 중성전기분해수의 살균 유효성

생성한 중성전기분해수의 EU CEN 규격에 의한 유효 차아염소산의 농도를 평가한 결과, *E. coli*에 대해서는 HClO 농도 35.5 ppm 이상일 때 99.999%의 감소 효과가 있었고 이때 전기분해수의 물성은 pH 8, ORP 705 mV였다(Table 8). *S. aureus*에 대해서는 85.1 ppm의 HClO 함량일 때 유의한 결과를 나타내었으며 이때 전기분해수의 물성은 pH 8.60, ORP 750 mV였다(Table 9).

Table 7. Evaluation results of sterilization activity of aqueous ClO<sub>2</sub> on some bacteria, fungi and yeasts in dirty condition

Microorganism(Strain No.)		Concentration of ClO <sub>2</sub> (ppm)		
		10	20	30
<i>Aspergillus flavus</i> (KFRI 855)	<i>N</i>	4.6×10 <sup>6</sup>	3.1×10 <sup>6</sup>	6.2×10 <sup>6</sup>
	<i>N<sub>a</sub></i>	2.4×10 <sup>4</sup>	2.5×10 <sup>2</sup>	ND
<i>Aspergillus niger</i> (KFRI 993)	<i>N</i>	4.3×10 <sup>8</sup>	2.1×10 <sup>7</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	6.1×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Aspergillus niger</i> (KFRI 466)	<i>N</i>	3.8×10 <sup>6</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Bacillus subtilis</i> (KFRI 183)	<i>N</i>	2.9×10 <sup>8</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Bacillus cereus</i> (KCCM 41293)	<i>N</i>	8.2×10 <sup>7</sup>	2.7×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	3.5×10 <sup>3</sup>	ND	
<i>Bacillus cereus</i> (KFRI 183)	<i>N</i>	1.7×10 <sup>7</sup>	4.9×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	3.1×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Candida utilis</i> (KFRI 556)	<i>N</i>	2.8×10 <sup>7</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Candida albicans</i> (KFRI 432)	<i>N</i>	6.1×10 <sup>6</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 10536)	<i>N</i>	4.6×10 <sup>8</sup>	4.1×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	5.4×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Enterococcus casseliflavus</i> (KCTC 3638)	<i>N</i>	2.7×10 <sup>8</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Enterococcus saccharolyticus</i> (KCTC 3643)	<i>N</i>	2.8×10 <sup>7</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Enterococcus mundtii</i> (KCTC 3630)	<i>N</i>	9.4×10 <sup>7</sup>	5.7×10 <sup>7</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	4.6×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Enterococcus hirae</i> (KCTC 3616)	<i>N</i>	1.1×10 <sup>8</sup>	3.0×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	3.4×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Enterococcus faecalis</i> (KCTC 3511)	<i>N</i>	3.4×10 <sup>7</sup>	4.3×10 <sup>7</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	4.3×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Enterococcus durans</i> (KCTC 3121)	<i>N</i>	2.4×10 <sup>7</sup>	5.0×10 <sup>7</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	4.5×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> (KCCM 11391)	<i>N</i>	2.3×10 <sup>8</sup>	2.1×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	1.9×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> (KCCM 41285)	<i>N</i>	2.6×10 <sup>8</sup>	3.2×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	2.8×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> (KCTC 1726)	<i>N</i>	3.7×10 <sup>8</sup>	1.6×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	2.9×10 <sup>2</sup>	ND	

\*ND : <10<sup>1</sup> CFU/mL

Table 7. (continued)

Microorganism(Strain No.)		Concentration of ClO <sub>2</sub> (ppm)		
		10	20	30
<i>Listeria monocytogenes</i> (KFRI 799)	<i>N</i>	1.9×10 <sup>8</sup>	5.5×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	8.1×10 <sup>3</sup>	ND	
<i>Listeria welshimeri</i> (KCTC 3587)	<i>N</i>	2.3×10 <sup>8</sup>	2.5×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	8.7×10 <sup>3</sup>	ND	
<i>Listeria seeligeri</i> (KCTC 3591)	<i>N</i>	7.9×10 <sup>7</sup>	7.8×10 <sup>7</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	1.5×10 <sup>4</sup>	ND	
<i>Listeria grayi</i> (KCTC 3581)	<i>N</i>	1.9×10 <sup>8</sup>	2.1×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	7.1×10 <sup>3</sup>	ND	
<i>Listeria ivanovii</i> subsp. <i>ivanovii</i> (KCTC 3444)	<i>N</i>	3.7×10 <sup>8</sup>	4.4×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	1.1×10 <sup>3</sup>	ND	
<i>Listeria innocua</i> (KCTC 3586)	<i>N</i>	2.1×10 <sup>8</sup>	2.7×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	7.9×10 <sup>2</sup>	ND	
<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i> (KCTC 3733)	<i>N</i>	2.0×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>8</sup>
	<i>N<sub>a</sub></i>	6.7×10 <sup>2</sup>	1.1×10 <sup>1</sup>	ND
<i>Lactobacillus brevis</i> (KFRI 466)	<i>N</i>	2.4×10 <sup>8</sup>	2.2×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	1.6×10 <sup>4</sup>	ND	
<i>Micrococcus luteus</i> (KFRI 455)	<i>N</i>	2.2×10 <sup>8</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Mucor rouxii</i> (KFRI 780)	<i>N</i>	5.4×10 <sup>8</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (KFRI 190)	<i>N</i>	4.1×10 <sup>7</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Pseudomonas fluorescens</i> (KFRI 194)	<i>N</i>	1.6×10 <sup>7</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Penicillium citrinum</i> (KCTC 3733)	<i>N</i>	1.2×10 <sup>8</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Rhizopus oryzae</i> (KFRI 1007)	<i>N</i>	1.5×10 <sup>6</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		
<i>Staphylococcus aureus</i> subsp. <i>aureus</i> (ATCC 6538)	<i>N</i>	3.7×10 <sup>8</sup>	2.9×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	2.2×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Salmonella typhimurium</i> (KFRI 251)	<i>N</i>	4.4×10 <sup>8</sup>	2.2×10 <sup>8</sup>	
	<i>N<sub>a</sub></i>	2.6×10 <sup>1</sup>	ND	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (KFRI 1014)	<i>N</i>	1.2×10 <sup>6</sup>		
	<i>N<sub>a</sub></i>	ND		

\*ND : <10<sup>1</sup> CFU/mL



Table 8. Evaluation results of bactericidal activity of electrolyzed-water generated using NaCl as electrolytes on *E. coli* ATCC 6538

NaCl(%)	Electrolyzing time(min)	0	5	10	20	30
		<i>N</i>	3.4×10 <sup>8</sup>			
0.01	HClO(ppm)	0	4.3	4.3	7.1	11.4
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>
0.02	HClO(ppm)	0	14.2	28.4	35.5	49.6
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.04	HClO(ppm)	0	56.7	85.1	134.8	148.9
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.06	HClO(ppm)	0	8.5	141.8	219.9	248.2
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.08	HClO(ppm)	0	205.7	326.2	482.3	468.1
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.10	HClO(ppm)	0	418.4	673.7	874.5	876.6
	<i>R</i>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>

\**N* : Number of CFU/mL of the bacterial test suspension

*R* : Reduction in viability

Table 9. Evaluation results of bactericidal activity of electrolyzed-water generated using NaCl as electrolytes on *S. aureus* ATCC 6538

NaCl(%)	Electrolyzing time(min)	0	5	10	20	30
	N	3.4×10 <sup>8</sup>				
0.01	HClO(ppm)	0	4.3	4.3	7.1	11.4
	R	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>
0.02	HClO(ppm)	0	14.2	28.4	35.5	49.6
	R	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>
0.04	HClO(ppm)	0	56.7	85.1	134.8	148.9
	R	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.06	HClO(ppm)	0	8.5	141.8	219.9	248.2
	R	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.08	HClO(ppm)	0	205.7	326.2	482.3	468.1
	R	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
0.10	HClO(ppm)	0	418.4	673.7	874.5	876.6
	R	<10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>

\*N : Number of CFU/mL of the bacterial test suspension

R : Reduction in viability

#### 다. 산성화 이산화염소수의 물성

산성화 이산화염소수 제조 및 활용기술 개발을 위한 기초적인 자료를 얻기 위하여 일반적으로 미생물학적 살균능이 우수하다고 알려진 acetic acid, malic acid 및 citric acid의 첨가량을 각각 0, 0.5 및 1.0%로 첨가한 다음 시간의 경과에 따른 염소계 화합물의 변화량을 검토한 결과, Table 10에서와 같이 60분 경과시까지 1.0% acetic acid 첨가가 ClO<sub>2</sub> 소실량이 약간 큰 것으로 나타났으며 Cl<sub>2</sub>와 total Cl량에는 첨가농도에 따른 차이가 크지 않은 것으로 생각되었다. Malic acid를 첨가한 경우에는 무첨가 이산화염소수의 소실 속도가 acetic acid를 첨가한 경우에 비해 다소 빠른 것으로 나타났는데 이는 실험 조건의 차이에 의한 것으로 생각되었으며 감소패턴은 acetic acid와 유사하였다(Table 11).

Table 10. Changes in concentrations of chlorine species in 20 ppm aqueous chlorine dioxide by addition of acetic acid

Time (min)	Chlorine species	Acetic acid (% w/v)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	20.0 <sup>1)</sup>	20.0	20.0
	Cl <sub>2</sub>	3.2	4.3	5
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.8	0.8	1.7
	Total Cl	39.0	35.5	35.5
	Cl <sup>-</sup>	106.3	ND	ND
	30	ClO <sub>2</sub>	16.9	17.0
Cl <sub>2</sub>		2.6	3.9	4.4
NH <sub>2</sub> Cl		0.4	ND	ND
NHCl <sub>2</sub>		0.7	0.8	1.8
Total Cl		28.4	39.0	31.9
Cl <sup>-</sup>		106.3	ND	ND
60		ClO <sub>2</sub>	17.0	16.9
	Cl <sub>2</sub>	2.7	4.2	4.6
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.6	1.1	1.7
	Total Cl	35.5	31.9	31.9
	Cl <sup>-</sup>	113.4	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Citric acid 첨가시에는 0.5% 및 1.0% 첨가시 무첨가 이산화염소수에 비해 30분 경과시까지 큰 차이를 보이지 않았으나 60분 경과시에는 다소의 차이를 나타내었다(Table 12).

Table 11. Changes in concentrations of chlorine species in 20 ppm aqueous chlorine dioxide by addition of malic acid

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Malic acid(% , w/v)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	20.0 <sup>1)</sup>	20.0	20.0
	Cl <sub>2</sub>	2.5	4.1	5
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.8	1.5	1.4
	Total Cl	35.5	31.9	28.4
	Cl <sup>-</sup>	113.4	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	13.5	15.2	14.4
	Cl <sub>2</sub>	2.6	3.7	4.4
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.7	1.1	1.6
	Total Cl	31.9	28.4	28.4
	Cl <sup>-</sup>	49.6	ND	ND
60	ClO <sub>2</sub>	13.2	14.4	12.2
	Cl <sub>2</sub>	2.7	3.1	4.2
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.5	1.1	1.4
	Total Cl	31.9	24.8	24.8
	Cl <sup>-</sup>	106.3	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 12. Changes in concentrations of chlorine species in 20 ppm aqueous chlorine dioxide by addition of citric acid

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Citric Acid(% , w/v)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	20.0 <sup>1)</sup>	20.0	20.0
	Cl <sub>2</sub>	2.7	3.4	4.7
	NH <sub>2</sub> Cl	0.3	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.7	0.8	1.5
	Total Cl	226.9	223.3	219.8
	Cl <sup>-</sup>	106.3	ND	ND
	30	ClO <sub>2</sub>	12.9	12.1
Cl <sub>2</sub>		2.5	3.3	4.9
NH <sub>2</sub> Cl		0.3	ND	ND
NHCl <sub>2</sub>		0.6	1.1	1.6
Total Cl		233.9	230.4	212.7
Cl <sup>-</sup>		127.5	ND	ND
60		ClO <sub>2</sub>	12.8	11.8
	Cl <sub>2</sub>	2.4	2.9	4.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.7	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.8	1	1.4
	Total Cl	205.6	212.7	191.4
	Cl <sup>-</sup>	120.5	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

라. 식염 첨가에 따른 이산화염소수의 물성

절임수 활용을 위하여 식용소금을 30 ppm 및 50 ppm의 이산화염소수에 각각 최대 30% 농도로 첨가하여 경시적인 변화를 검토한 결과는 Table 13 및 Table 14와 같다.

Table 13. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous chlorine dioxide by addition of table salt

(Unit : ppm)

Time(min)	Chlorine species	Salt concentration (w/v, %)			
		0	10	20	30
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0	30.0
	Cl <sub>2</sub>	13.8	8.3	0.8	1.1
	NH <sub>2</sub> Cl	1.6	0.4	0.1	0.7
	NHCl <sub>2</sub>	2.2	0.9	0.7	0.6
	Oxi-Cl	88.6	60.3	35.5	28.4
	Cl <sup>-</sup>	142	ND	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	27.0	22.0	12.0	9.0
	Cl <sub>2</sub>	11.8	8.6	1.3	0.9
	NH <sub>2</sub> Cl	1.1	0.6	0.3	0.3
	NHCl <sub>2</sub>	2.0	0.9	0.6	0.6
	Oxi-Cl	85.1	67.4	31.9	24.8
	Cl <sup>-</sup>	156.2	ND	ND	ND
60	ClO <sub>2</sub>	27.0	22.0	13.0	10.0
	Cl <sub>2</sub>	12.1	8.1	0.8	1.1
	NH <sub>2</sub> Cl	1.0	0.7	0.2	0.3
	NHCl <sub>2</sub>	2.3	0.9	0.4	0.9
	Oxi-Cl	88.6	31.9	35.5	28.4
	Cl <sup>-</sup>	142	ND	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 14. Changes in concentrations of chlorine species in 50 ppm aqueous chlorine dioxide by addition of table salt

(Unit : ppm)

Time (min)	Species	Salt concentration (w/v, %)			
		0	10	20	30
0	ClO <sub>2</sub>	50.0 <sup>1)</sup>	50.0	50.0	50.0
	Free Cl	26.9	26.9	26.9	26.9
	NH <sub>2</sub> Cl	2.9	2.9	2.9	2.9
	NHCl <sub>2</sub>	6.1	6.1	6.1	6.1
	Oxi-Cl	148.9	148.9	148.9	148.9
	Cl <sup>-</sup>	205.9	205.9	205.9	205.9
30	ClO <sub>2</sub>	45.0	42.0	20.0	14.0
	Free Cl	21.2	19.8	4.3	0.9
	NH <sub>2</sub> Cl	2.4	1.6	0.4	0.4
	NHCl <sub>2</sub>	3.8	2.8	0.8	0.5
	Oxi-Cl	134.7	85.1	56.7	46.1
	Cl <sup>-</sup>	198.8	ND	ND	ND
60	ClO <sub>2</sub>	44.0	43.0	20.0	15.0
	Free Cl	20.1	19.3	7.0	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	1.8	1.4	0.6	0.0
	NHCl <sub>2</sub>	3.9	2.1	0.6	0.8
	Oxi-Cl	131.2	95.7	56.7	49.6
	Cl <sup>-</sup>	198.8	ND	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

30 ppm의 이산화염소수에서는 소금의 첨가 농도가 증가할수록 ClO<sub>2</sub>의 감소량이 대체적으로 증가하고 특히 20%와 30%의 첨가에서는 현격한 감소를 나타내어 20% 소금 첨가에서는 30분후 초기 농도의 60%가 감소하고 30% 소금첨가에서는 70%가 감소하였다. 50 ppm의 이산화염소수에서도 10% 소금 첨가시에는 60분후 43.0 ppm으로 무첨가인 43.0 ppm과 유사한 수준이었으나 20%에서는 첨가 30분후 20.0 ppm으로 60%가 감소하였고 30%에서는 14.0%로 72%가 감소하는 것으로 나타났다.

### 3. 이산화염소수를 이용한 전처리 활용기술 개발

#### 가. 채소류의 침지 세정 살균 효과

세정공정중 가장 기본적인 침지 세정에 이산화염소수를 활용하여 침지시간별 총균수의 감소량과 염소화합물의 변화량을 검토한 결과는 Figs 12~16과 같았다. 실험에 사용한 채소류는 모두 5종으로 상추, 치콘, 깻잎, 케일 및 오이였다.

상추를 침지한 경우 10 ppm과 20 ppm의 이산화염소수에 의한 총균수 감소량은 3 log cycle 수준이었으며, 30 ppm의 이산화염소수에는 침지 30분에 5 log cycle 이상의 감소량을 나타내어  $10^1$  CFU/g 이하의 균수로 감소하였다(Fig. 14). 침지시간의 경과에 따른  $\text{ClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$  함량 변화는 Table 15에서와 같이 10 ppm의 이산화염소수에서  $\text{ClO}_2$ 는 침지 10분후부터 감소하여 침지 30분에서는 9 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 8.9 ppm 수준으로 감소하였다. 20 ppm의 이산화염소수에서  $\text{ClO}_2$ 는 초기 20 ppm에서 침지 30분후 13 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 초기 21 ppm에서 13 ppm 수준으로 감소하였으며, 30 ppm에서는 감소폭이 10 ppm 및 20 ppm 보다 커  $\text{ClO}_2$ 는 초기 30 ppm에서 30분 침지후 18 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 초기 31 ppm에서 17 ppm 수준으로 감소하여  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소량이 큰 것으로 나타났다. 이는 대부분의  $\text{ClO}_2$ 와  $\text{Cl}_2$ 가 휘발성 소실을 함으로써 농도가 높을수록 단위 시간당 감소량이 증가하는 것으로 판단되었다. 동일 침지시간에 total Cl은  $\text{ClO}_2$ 의 농도에 관계없이 전반적인 감소를 보였으나  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이외  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ 는 침지시간의 경과에 따라 지속적인 감소를 나타내었으나 Cl<sup>-</sup>는 침지 초기에는 다소 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 이산화염소수내 염소화합물과 시료의 유기물과의 반응 등에 의한 결과로 추정되었다.

치콘의 경우에는  $\text{ClO}_2$  농도에 따른 총균수의 감소량이 상추에 비해서는 다소 적은 경향을 나타내어 30 ppm 이산화염소수에서도 침지 30분후 3 log cycle 정도의 감소만을 나타내었다(Fig. 15). 이는 시료의 차와 초기 오염도의 차이에 기인한 것으로 판단되었다.  $\text{ClO}_2$  감소량은 10 ppm 이산화염소수가 침지 30분후 약 1 ppm, 20 ppm 이산화염소수가 약 8 ppm, 30 ppm 이산화염소수가 12 ppm 정도의 감소량을 나타내었다(Table 16). Total Cl은  $\text{ClO}_2$ 의 농도에 관계없이 전반적인 감소를 보였으나  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이외  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ , Cl<sup>-</sup>의 변화량은 상추와 유사하여 침지 초기에는 다소 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다.

깻잎은  $\text{ClO}_2$  농도에 따른 총균수의 감소량이 10 ppm은 2 log cycle, 20 ppm과 30 ppm 이산화염소수에서는 3 log cycle 이상을 나타내어  $10^1$  CFU/g 수준으로 감



소하였다(Fig. 16).  $\text{ClO}_2$  감소량은 10 ppm 이산화염소수가 침지 30분후 약 6 ppm, 20 ppm 이산화염소수가 약 16 ppm, 30 ppm 이산화염소수가 15 ppm 정도의 감소량을 나타내었다(Table 17). Total Cl은  $\text{ClO}_2$ 의 농도에 관계없이 전반적인 감소를 보였으나  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이외  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 변화량은 상추 및 치콘과 유사하게 침지 초기부터 지속적으로 감소하였다.

케일의 경우에는  $\text{ClO}_2$ 의 농도에 따른 총균수의 감소량이 10 ppm에서는 약 2 log cycle, 20 ppm과 30 ppm에서는 침지 10분후  $10^1$  CFU/g 이하로 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 17).  $\text{ClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$ 의 함량 변화는 전술한 상추나 케일과 유사하게 지속적인 감소를 나타내어 10 ppm 이산화염소수는 7 ppm 수준, 20 ppm 이산화염소수는 15 ppm 수준, 30 ppm 이산화염소수는 23 ppm 수준이 감소하였다(Table 18). Total Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 변화량은 상추나 케일과 유사한 경향을 나타내었으며, 오이의  $\text{ClO}_2$  농도에 따른 총균수 감소량은 침지 30분후 10 ppm, 20 ppm 및 30 ppm의 이산화염소수 모두에서 2 log cycle 수준에 머물렀다(Fig. 18).

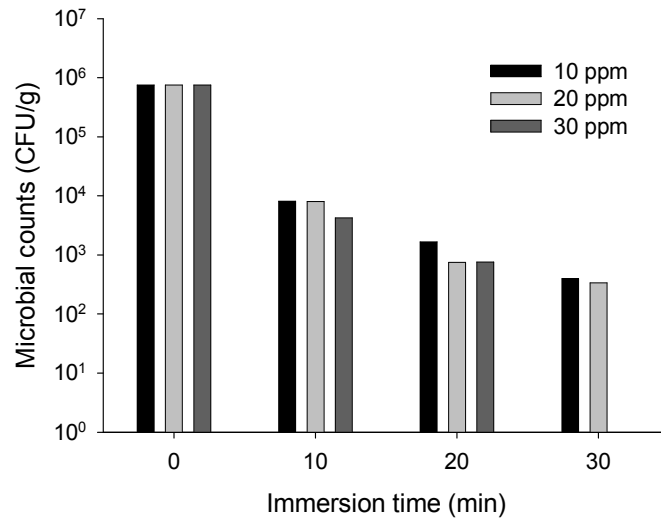


Fig. 14. Changes of total microbial counts of lettuce during immersion cleaning in different concentration of aqueous ClO<sub>2</sub>.

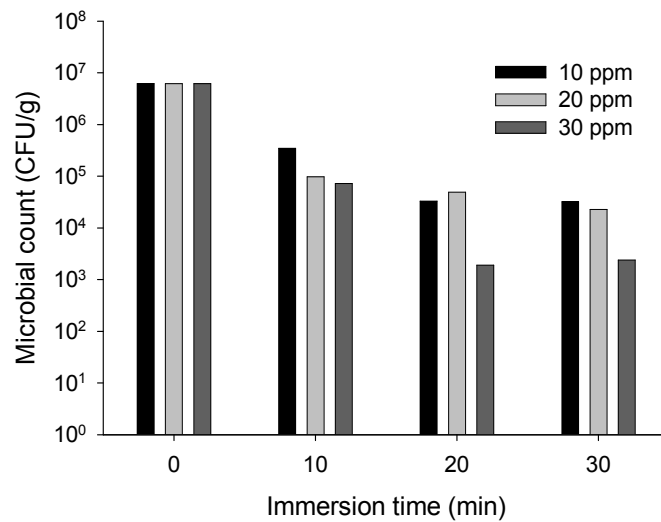


Fig. 15. Changes of total microbial counts of chicon during immersion cleaning in different concentration of aqueous ClO<sub>2</sub>.

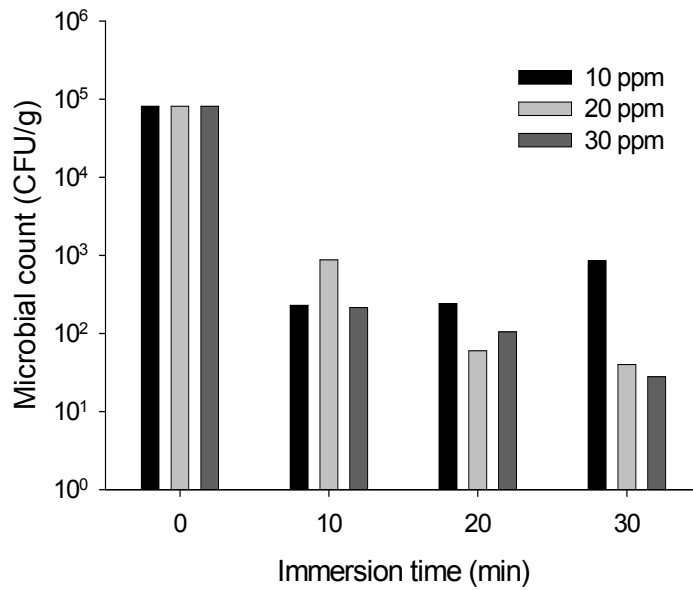


Fig. 16. Changes of total microbial counts of sesame leaf during immersion cleaning in different concentration of aqueous ClO<sub>2</sub>.

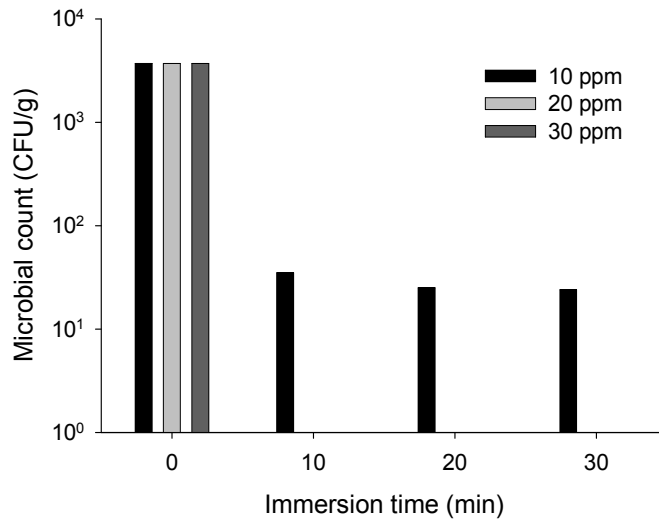


Fig. 17. Changes of total microbial counts of kale during immersion cleaning in different concentration of aqueous ClO<sub>2</sub>.

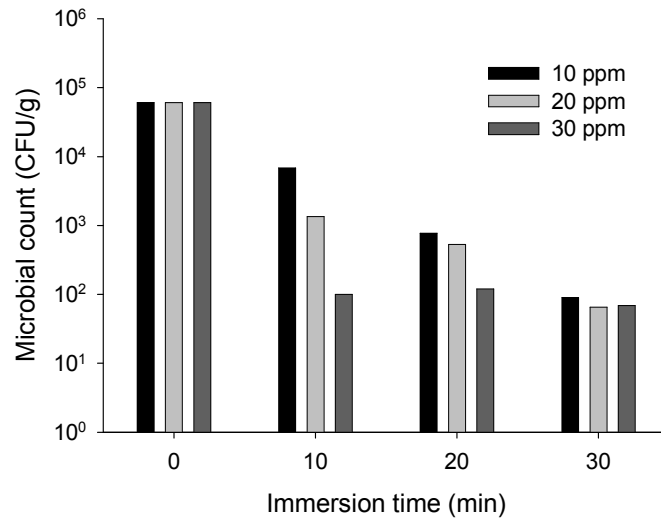


Fig. 18. Changes of total microbial counts of cucumber during immersion cleaning in different concentration of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

이는 오이의 표면이 단순 침지 세정에 의한 살균 효과가 나타나기 어려운 형태를 띄고 있기 때문인 것으로 판단되었다.  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , total Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 변화량은 상추, 치콘, 케일과 유사한 경향을 나타내었다(Table 19).

Table 15. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.0) <sup>1)</sup>	9.9A (0.1)	9.0B (0.1)	8.9B (0.1)
	Free Cl	5.3A (0.1)	2.8B (0.1)	2.6C (0.1)	1.8D (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.6A (0.0)	0.4B (0.0)	0.3C (0.0)	0.0D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	0.6C (0.0)	0.8B (0.0)	1.2A (0.0)	0.8B (0.0)
	Oxi-Cl	39.3A (0.4)	25.5B (0.9)	20.9C (0.6)	10.3D (0.4)
	Cl <sup>-</sup>	114.4A (1.1)	106.3B (0.4)	106.9B (0.5)	106.3B (0.4)
20	ClO <sub>2</sub>	20.0A (0.0)	16.6B (0.6)	13.9C (0.1)	11.9D (0.1)
	Free Cl	8.7A (0.3)	5.1B (0.1)	2.9C (0.1)	2.6C (0.3)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.9A (0.0)	0.5B (0.0)	0.4C (0.0)	0.5B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.7A (0.1)	1.3B (0.1)	0.7C (0.2)	0.7C (0.1)
	Oxi-Cl	70.9A (0.0)	35.5B (0.0)	28.4C (0.0)	17.7D (0.0)
	Cl <sup>-</sup>	120.4A (0.5)	99.8B (0.5)	129.7A (7.4)	122.3A (2.2)
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A (0.0)	24.6B (0.8)	20.8C (0.4)	17.6D (0.6)
	Free Cl	15.3A (0.1)	8.8B (0.1)	7.2C (0.2)	4.4D (0.4)
	NH <sub>2</sub> Cl	1.6A (0.1)	0.7B (0.0)	0.2C (0.0)	0.2C (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	2.3A (0.0)	1.2B (0.0)	1.2B (0.0)	0.9C (0.0)
	Oxi-Cl	105.5A (3.8)	57.5B (1.1)	52.3B (1.2)	37.4C (2.3)
	Cl <sup>-</sup>	145.0A (5.9)	167.3B (4.4)	162.0B (1.8)	162.3B (1.5)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 16. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub>	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.0) <sup>1)</sup>	9.8B (0.1)	9.3C (0.1)	9.0D (0.1)
	Free Cl	3.5A (1.0)	2.1AB (0.3)	1.2B (0.1)	0.8B (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.6A (0.0)	0.3B (0.0)	0.2C (0.0)	0.1D (0.1)
	NHCl <sub>2</sub>	0.6B (0.0)	0.5C (0.0)	0.5C (0.0)	0.8A (0.0)
	Oxi-Cl	35.2A (0.5)	13.8B (0.6)	7.1C (0.1)	3.7D (0.1)
	Cl <sup>-</sup>	106.1A (0.6)	105.6A (1.3)	105.2A (1.9)	106.0A (0.8)
20	ClO <sub>2</sub>	20.1A (0.1)	17.4B (0.8)	14.6C (0.6)	13.1D (0.1)
	Free Cl	8.3A (0.4)	5.3B (0.3)	4.7B (0.2)	3.1C (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.9A (0.0)	0.7B (0.1)	0.4C (0.1)	0.4C (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.6A (0.0)	0.7B (0.1)	0.8B (0.0)	0.5C (0.0)
	Oxi-Cl	71.5A (0.8)	36.9B (3.0)	29.3C (1.2)	21.9D (0.8)
	Cl <sup>-</sup>	119.5A (1.7)	124.1A (5.2)	121.1A (0.5)	127.0A (1.2)
30	ClO <sub>2</sub>	30.1A (0.1)	24.6B (0.6)	21.2C (0.3)	17.9D (0.1)
	Free Cl	14.2A (0.2)	7.4B (0.4)	6.1C (0.1)	5.1D (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	1.5A (0.0)	0.5B (0.0)	0.6B (0.1)	0.5B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	2.3A (0.1)	1.8B (0.1)	1.6B (0.0)	1.3C (0.1)
	Oxi-Cl	96.1A (0.5)	63.9B (4.9)	47.2C (1.5)	36.9D (1.9)
	Cl <sup>-</sup>	150.8A (2.3)	149.6A (0.7)	148.8A (0.4)	147.9A (1.7)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 17. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub>	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.1) <sup>1)</sup>	7.7B (0.4)	5.3C (0.4)	3.1D (0.1)
	Free Cl	3.9A (0.1)	1.1B (0.1)	1.1B (0.1)	0.1C (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5A (0.0)	0.2B (0.2)	0.2B (0.1)	0.1B (0.1)
	NHCl <sub>2</sub>	0.8A (0.0)	0.3B (0.0)	0.5B (0.1)	0.5C (0.1)
	Oxi-Cl	28.8A (0.5)	7.8C (1.0)	13.0B (1.8)	3.7D (0.1)
	Cl <sup>-</sup>	100.1AB (0.9)	98.9B (0.7)	104.6A (2.7)	97.6B (2.5)
20	ClO <sub>2</sub>	20.1A (0.1)	9.4B (0.6)	6.2C (0.3)	4.1D (0.1)
	Free Cl	9.1A (0.2)	2.5B (0.1)	0.9C (0.0)	0.4D (0.0)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.9A (0.0)	0.2B (0.1)	0.1B (0.0)	0.1B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.6A (0.1)	0.5D (0.0)	0.7C (0.1)	0.9B (0.1)
	Oxi-Cl	66.9A (0.7)	26.6B (2.5)	7.2C (0.1)	6.8C (0.5)
	Cl <sup>-</sup>	132.7A (3.1)	127.3AB (0.8)	132.7A (3.2)	123.1B (3.3)
30	ClO <sub>2</sub>	30.1A (0.1)	14.1B (0.1)	6.4C (0.6)	5.9C (0.1)
	Free Cl	13.2A (0.1)	5.4B (0.3)	0.7C (0.1)	1.1C (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	3.1A (0.1)	1.1B (0.8)	0.2B (0.0)	0.3B (0.4)
	NHCl <sub>2</sub>	4.2A (0.1)	1.3B (0.4)	0.5C (0.4)	1.3BC (0.2)
	Oxi-Cl	94.7A (6.3)	34.9B (0.9)	3.7C (0.1)	10.4C (0.3)
	Cl <sup>-</sup>	158.3A (3.0)	153.5A (3.9)	152.2A (10.0)	153.2A (4.2)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 18. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub>	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.1) <sup>1)</sup>	6.2B (0.3)	4.1C (0.1)	3.4C (0.5)
	Free Cl	5.0A (0.1)	2.2B (0.1)	1.7C (0.0)	1.1D (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5A (0.0)	0.3B (0.0)	0.1C (0.0)	0.1C (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	0.8A (0.0)	0.5B (0.0)	0.5B (0.0)	0.5B (0.0)
	Oxi-Cl	31.3A (0.7)	24.9B (0.3)	17.3C (0.4)	17.2C (0.0)
	Cl <sup>-</sup>	91.2A (1.3)	91.8A (0.8)	90.8A (0.6)	90.6A (2.1)
20	ClO <sub>2</sub>	20.1A (0.1)	9.0B (0.1)	5.9C (0.1)	4.1D (0.1)
	Free Cl	9.5A (0.2)	4.5B (0.4)	2.2C (0.1)	2.0C (0.2)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.9A (0.0)	0.4B (0.0)	0.3C (0.0)	0.1D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.5A (0.0)	0.5B (0.0)	0.3C (0.0)	0.5B (0.1)
	Oxi-Cl	67.8A (0.6)	35.3B (0.4)	31.9C (0.0)	2.2D (0.1)
	Cl <sup>-</sup>	119.7A (1.5)	120.0A (1.1)	119.1A (2.3)	118.5A (3.2)
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A (0.1)	15.0B (0.3)	10.0C (1.1)	7.1D (0.4)
	Free Cl	14.3A (0.1)	6.5B (0.1)	4.1C (0.1)	2.3D (0.3)
	NH <sub>2</sub> Cl	3.4A (0.1)	0.6B (0.1)	0.4BC (0.0)	0.3C (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	4.2A (0.0)	1.3B (0.0)	1.1C (0.1)	0.8D (0.0)
	Oxi-Cl	93.1A (3.7)	62.3B (2.1)	50.2C (0.8)	34.8D (1.0)
	Cl <sup>-</sup>	155.2A (1.4)	155.5A (1.0)	155.9A (0.5)	153.5A (3.9)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).



Table 19. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> during immersion washing of cucumber

(Unit : ppm)

Aqueous ClO <sub>2</sub> (ppm)	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0 <sup>1)</sup>	10.0	9.0	8.0
	Free Cl	5.6	3.4	3.7	2.8
	NH <sub>2</sub> Cl	0.6	0.3	0.3	0.2
	NHCl <sub>2</sub>	0.7	0.8	0.4	0.5
	Oxi-Cl	35.5	28.4	24.8	24.8
	Cl <sup>-</sup>	99.4	92.3	99.4	99.4
20	ClO <sub>2</sub>	20.0	16.0	15.0	14.0
	Free Cl	8.3	6.6	5.0	5.6
	NH <sub>2</sub> Cl	0.6	0.6	0.3	0.2
	NHCl <sub>2</sub>	0.9	0.8	0.5	0.6
	Oxi-Cl	60.3	53.2	46.1	46.1
	Cl <sup>-</sup>	120.7	127.8	120.7	120.7
30	ClO <sub>2</sub>	30.0	24.0	21.0	20.0
	Free Cl	13.2	9.5	9.4	8.3
	NH <sub>2</sub> Cl	1.0	0.6	0.8	0.3
	NHCl <sub>2</sub>	1.5	1.1	1.1	0.8
	Oxi-Cl	88.6	77.9	70.9	42.5
	Cl <sup>-</sup>	156.2	156.2	156.2	156.2

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

#### 나. 과일류의 침지 세정 살균 효과

채소류와 더불어 출하전 이물 및 초기 미생물 감소를 위한 세정 적용 필요성이 있는 과일류인 감귤, 방울토마토, 딸기 및 사과를 침지 세정하면서 이산화염소수 농도에 따른 침지시간별 총균수의 감소량과 염소화합물의 변화량을 조사하였다(Figs. 19~22 및 Tables 20~23). 딸기 등은 통상적으로 유통중 선도유지를 위해 수처리를 통한 세정이 적합하지 않은 것으로 인식되고 있으나 세정이 오염물질 제거에 가장 효과적인 점을 감안하여 적용 가능성을 검토하였다.

감귤의 경우, 10 ppm과 20 ppm의 이산화염소수에 의한 총균수 감소량은 3 log cycle 수준이었으며, 30 ppm의 이산화염소수에는 침지 30분에 5 log cycle 이상의 감소량을 나타내어  $10^1$  CFU/g 이하의 균수로 감소하였다(Fig. 19). 침지시간의 경과에 따른  $\text{ClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$  함량 변화는 10 ppm의 이산화염소수에서  $\text{ClO}_2$ 는 침지 20분 후부터 감소하여 침지 30분에서는 9 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 3.8 ppm 수준으로 감소하였다(Table 20). 20 ppm의 이산화염소수에서  $\text{ClO}_2$ 는 초기 20 ppm에서 침지 30분 후 18 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 초기 8.2 ppm에서 7.4 ppm 수준으로 감소하였으며, 30 ppm에서는 감소폭이 10 ppm 및 20 ppm 보다 커  $\text{ClO}_2$ 는 초기 30 ppm에서 30분 침지 후 약 26 ppm 수준으로,  $\text{Cl}_2$ 는 초기 13 ppm에서 7.5 ppm 수준으로 감소하여  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소량이 큰 것으로 나타났다. 동일 침지시간에 total Cl은  $\text{ClO}_2$ 의 농도에 관계없이 전반적인 감소를 보였으나  $\text{ClO}_2$  농도가 높을수록 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이외  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ 는 침지시간의 경과에 따라 지속적인 감소를 나타내었으나 Cl은 침지 초기에는 다소 증가한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 감귤에서의  $\text{ClO}_2$  감소량 및 살균효과 높았던 것은 채소류에 비해 상대적으로 이산화염소수의 접촉면적 및 유기물 함량이 작기 때문인 것으로 생각되었다.

방울토마토의 침지 세정에서는 침지 30분 후 10 ppm의 이산화염소수는 2 log cycle을, 20 ppm과 30 ppm의 이산화염소수에 의한 총균수 감소량은 3 log cycle 수준이었다. 침지시간의 경과에 따른  $\text{ClO}_2$  및  $\text{Cl}_2$  함량 변화는 10 ppm의 이산화염소수에서 침지 30분까지 약 10 ppm 수준으로 거의 변화를 보이지 않았으나(Fig. 20),  $\text{Cl}_2$ 는 오히려 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 20 ppm과 30 ppm의 이산화염소수는 채소류 및 감귤과 유사한 감소 패턴을 나타내었다(Table 21). 침지시간의 경과에 따른 total Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$  Cl은 침지 초기에는 다소 증가한 후 감소하는 경향으로 대체적으로 유사한 경향을 나타내었다.

딸기의 경우에는 총균수의 감소량은 10 ppm과 20 ppm의 이산화염소수에는 침지 30분에, 그리고 30 ppm의 이산화염소수는 침지 20분에  $10^1$  CFU/g 수준으로 감소하였다(Fig. 21).  $\text{ClO}_2$  감소량은 10 ppm 이산화염소수에서는 30분 후 8 ppm 수준으로,

20 ppm 이산화염소수에서는 14 ppm 수준, 30 ppm 이산화염소수에서는 21 ppm 수준으로 감소하였다(Table 22). 이외 침지시간의 경과에 따른 total Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$  Cl는 침지 초기에는 다소 증가한 후 감소하는 경향으로 감귤 및 방울토마토와 대체적으로 유사하였다.

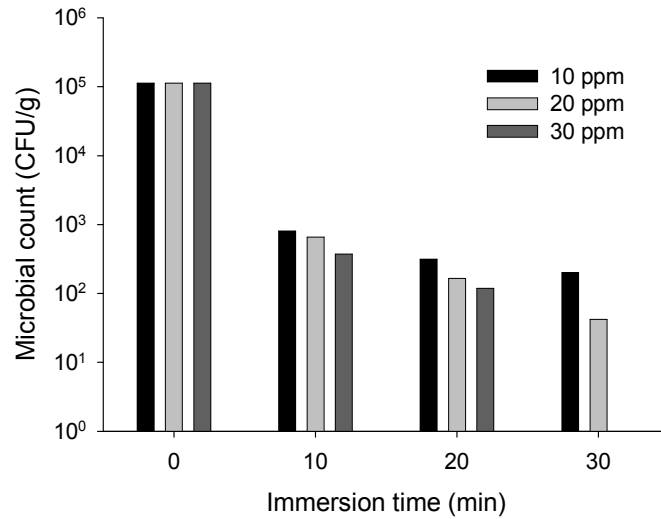


Fig. 19. Changes of total microbial counts of unshiu orange during immersion cleaning in different concentration of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

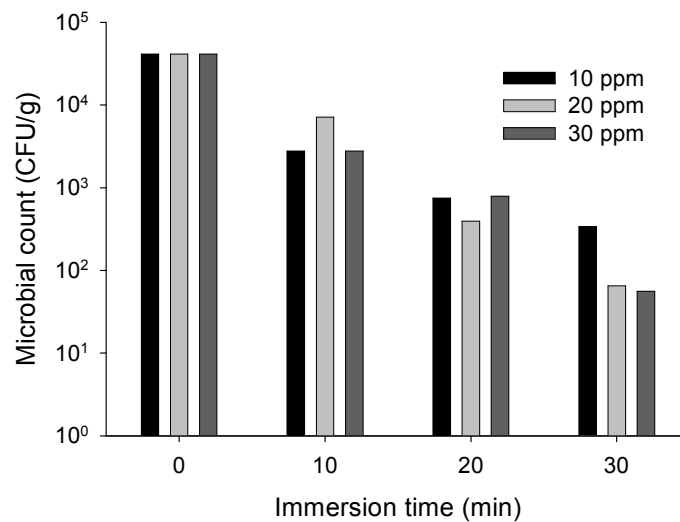


Fig. 20. Changes of total microbial counts of cherry tomato during immersion cleaning in different concentration of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

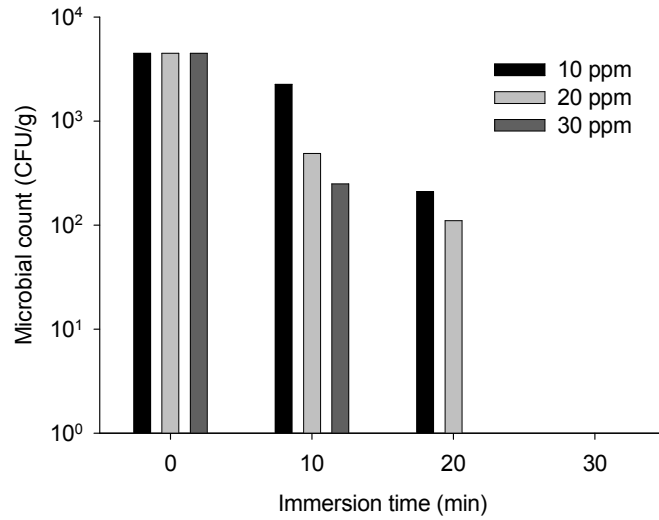


Fig. 21. Changes of total microbial counts of strawberry during immersion cleaning in different concentration of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

사과의 세정 결과는 다음의 Fig. 22와 같이 10 ppm 이산화염소수에 10분간 침지로도 약 2 log cycle 이상의 감균효과가 있었으며  $\text{ClO}_2$ 의 변화량이 극히 적은 것으로 나타났다(Table 23). 또한 FAC,  $\text{Cl}^-$ 의 변화량이 극히 작았으나  $\text{NH}_2\text{Cl}$ 은 침지 10분후 다소 증가한 후 감소를, 그리고  $\text{NHCl}_2$  및 Oxi- $\text{Cl}$ 의 함량은 경시적인 감소를 나타내었다. 사과의 경우 변화량이 다소 작았던 것은 표면 오염물질이 다른 과채류에 비해 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각되었다.

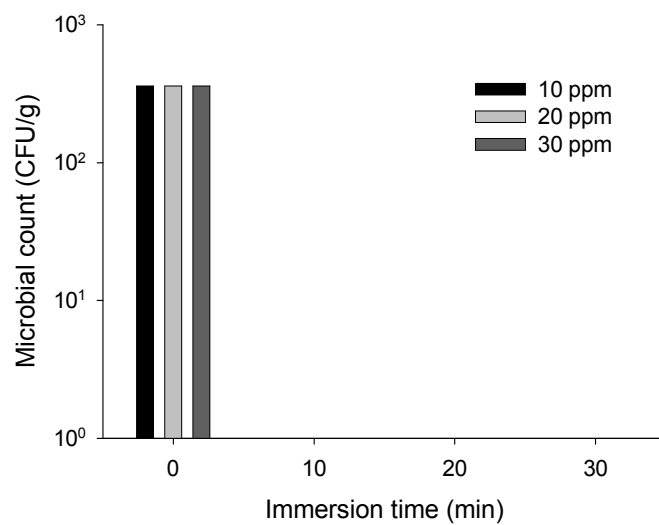


Fig. 22. Changes of total microbial counts of apple during immersion cleaning in different concentration of aqueous  $\text{ClO}_2$ .

Table 20. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cherry tomato

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub>	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.1A (0.1) <sup>1)</sup>	10.0A (0.1)	9.9A (0.1)	9.8A (0.3)
	Free Cl	4.0A (0.4)	4.0A (0.2)	4.6A (0.1)	4.2A (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5A (0.0)	0.4B (0.0)	0.2C (0.0)	0.4B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	0.5A (0.0)	0.6A (0.1)	0.6A (0.0)	0.5A (0.0)
	Oxi-Cl	36.3A (1.1)	37.0A (2.8)	35.0A (1.6)	35.2A (0.5)
	Cl <sup>-</sup>	98.1A (1.9)	94.3A (2.8)	95.0A (6.3)	95.5A (5.5)
20	ClO <sub>2</sub>	20.0A (0.2)	19.9A (0.1)	18.5B (0.3)	18.4B (0.2)
	Free Cl	8.2A (0.3)	7.7A (0.3)	7.6A (0.2)	7.8A (0.4)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.8A (0.0)	0.4C (0.0)	0.4C (0.0)	0.6B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.3A (0.0)	1.3A (0.0)	0.9C (0.0)	1.1B (0.0)
	Oxi-Cl	67.3A (1.6)	66.0A (4.5)	66.1A (1.3)	67.6A (0.8)
	Cl <sup>-</sup>	120.4A (1.9)	120.1A (2.8)	118.7A (4.7)	118.8A (5.6)
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A (0.1)	28.3B (0.4)	27.4B (0.5)	26.2C (0.3)
	Free Cl	14.3A (0.8)	12.8AB (0.6)	11.4B (0.7)	12.4AB (0.7)
	NH <sub>2</sub> Cl	1.4A (0.0)	1.3B (0.0)	0.9C (0.0)	1.2D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	3.3A (0.0)	1.8C (0.0)	1.7D (0.0)	2.2B (0.0)
	Oxi-Cl	97.3AB (2.8)	96.6AB (1.3)	99.7A (0.6)	94.8B (1.3)
	Cl <sup>-</sup>	154.5A (5.2)	156.0A (1.8)	156.0A (0.1)	156.0A (4.7)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 21. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of mandarine orange

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub>	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.1A (0.1) <sup>1)</sup>	10.0A (0.1)	9.9A (0.1)	8.9B (0.1)
	Free Cl	4.5A (0.1)	4.5A (0.0)	4.6A (0.1)	3.8B (0.0)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4A (0.0)	0.2B (0.1)	0.3B (0.0)	0.2B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	0.9A (0.0)	0.8B (0.0)	0.6C (0.0)	0.4D (0.0)
	Oxi-Cl	32.4A (0.6)	34.8AB (1.0)	31.4B (0.8)	27.6C (1.2)
	Cl <sup>-</sup>	77.0B (1.6)	89.5A (4.0)	85.8AB (3.4)	93.8A (4.7)
20	ClO <sub>2</sub>	20.1A (0.1)	19.3AB (0.4)	17.9BC (0.1)	17.6C (0.6)
	Free Cl	8.1A (0.1)	7.8A (0.0)	7.5B (0.0)	7.4B (0.0)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.7A (0.0)	0.8A (0.0)	0.4B (0.0)	0.5B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.1A (0.0)	0.9AB (0.0)	0.9AB (0.0)	0.7B (0.0)
	Oxi-Cl	56.0AB (1.0)	53.7AB (0.6)	56.2A (0.8)	52.3B (1.3)
	Cl <sup>-</sup>	111.2A (6.6)	118.7A (2.8)	115.9A (3.2)	117.8A (4.1)
30	ClO <sub>2</sub>	30.1A (0.1)	27.6B (0.6)	26.6BC (0.6)	26.1C (0.1)
	Free Cl	13.2A (0.3)	12.3A (0.1)	10.5A (0.6)	10.5A (2.0)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.8B (0.0)	0.5D (0.0)	0.6C (0.0)	1.1A (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.5A (0.0)	1.3B (0.0)	0.9C (0.0)	1.3B (0.0)
	Oxi-Cl	94.3A (2.1)	94.7A (1.4)	97.8A (2.1)	95.7A (0.0)
	Cl <sup>-</sup>	157.2A (1.4)	155.2A (1.4)	156.0A (0.3)	156.1A (0.1)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 22. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of strawberry

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.0) <sup>1)</sup>	9.9A (0.1)	8.9B (0.3)	8.3C (0.2)
	Free Cl	4.5A (0.1)	3.4B (0.3)	3.1BC (0.1)	2.9C (0.2)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5A (0.0)	0.4B (0.0)	0.2C (0.0)	0.0D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	0.5B (0.0)	0.4C (0.0)	0.4C (0.0)	0.7A (0.0)
	Oxi-Cl	38.8A (0.9)	28.3B (0.2)	23.6C (1.7)	16.6D (1.6)
	Cl <sup>-</sup>	120.4A (0.5)	117.9AB (4.0)	112.0B (2.3)	114.2AB (0.8)
20	ClO <sub>2</sub>	20.0A (0.0)	17.1B (0.4)	14.9C (0.3)	14.2C (0.5)
	Free Cl	7.6A (0.4)	6.1B (0.1)	5.3BC (0.2)	4.5C (0.4)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.7A (0.0)	0.2C (0.0)	0.3B (0.0)	0.0D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.3A (0.0)	0.5C (0.0)	0.9B (0.0)	0.5C (0.0)
	Oxi-Cl	67.1A (0.4)	41.5B (1.4)	31.6C (4.5)	32.8C (3.8)
	Cl <sup>-</sup>	120.6A (1.6)	119.1A (3.3)	119.3A (1.2)	118.2A (1.8)
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A (0.0)	26.6B (0.8)	24.6C (0.8)	21.4D (0.6)
	Free Cl	12.4A (0.4)	9.2B (0.3)	9.2B (0.3)	8.1C (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5C (0.0)	0.6B (0.0)	0.3D (0.0)	0.8A (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.2A (0.0)	0.9C (0.0)	0.8D (0.0)	1.0B (0.0)
	Oxi-Cl	88.6A (0.8)	58.2B (7.1)	58.8B (7.1)	35.5C (5.1)
	Cl <sup>-</sup>	160.7A (6.4)	155.8A (0.6)	154.0A (7.3)	153.4A (4.0)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

Table 23. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of apple

(Unit : ppm)

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A (0.0) <sup>1)</sup>	9.9A (0.1)	9.8A (0.1)	8.7B (0.4)
	Free Cl	4.7A (0.3)	4.8A (0.1)	4.2B (0.2)	4.1B (0.1)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.3C (0.0)	0.5A (0.0)	0.4B (0.0)	0.2D (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.1A (0.0)	0.9B (0.0)	0.7C (0.0)	0.7C (0.0)
	Oxi-Cl	37.5A (2.2)	33.5A (2.8)	27.2B (1.7)	24.3B (0.7)
	Cl <sup>-</sup>	99.4A (0.0)	99.4A (0.0)	92.3B (0.0)	99.4A (0.0)
20	ClO <sub>2</sub>	20.0A (0.0)	19.9A (0.2)	18.9B (0.1)	18.7B (0.4)
	Free Cl	8.7A (0.8)	8.2A (0.3)	7.9A (0.1)	7.4A (0.6)
	NH <sub>2</sub> Cl	0.5A (0.0)	0.2D (0.0)	0.4B (0.0)	0.3C (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.1A (0.0)	0.8B (0.0)	0.7C (0.0)	0.8B (0.0)
	Oxi-Cl	63.9A (0.1)	51.8B (2.1)	48.8BC (1.1)	43.4C (3.9)
	Cl <sup>-</sup>	120.1A (0.9)	121.5A (8.9)	119.0A (2.5)	114.8A (8.4)
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A (0.0)	28.1B (0.1)	26.8C (0.4)	26.7C (0.4)
	Free Cl	13.3A (0.4)	12.4B (0.2)	13.7A (0.1)	11.0C (0.2)
	NH <sub>2</sub> Cl	1.2A (0.0)	0.8B (0.0)	0.8B (0.0)	0.8B (0.0)
	NHCl <sub>2</sub>	1.8B (0.0)	1.2C (0.0)	2.2A (0.0)	1.0D (0.0)
	Oxi-Cl	81.3A (1.6)	72.1B (1.6)	63.3C (0.7)	60.1C (1.7)
	Cl <sup>-</sup>	155.2A (1.4)	155.9A (0.4)	149.8B (0.9)	152.1AB (2.3)

<sup>1)</sup> Data represent means(standard deviations) of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).



#### 다. Chlorite 및 chlorate의 변화

염소계 살균소독제에서 안전성과 관련된 가장 중요한 물질은 chlorite와 chlorate이며 Trihalomethanes (THMs) 및 Haloacetic acids (HAAs)가 일반적으로 가장 중요하게 고려된다. 이산화염소의 많은 장점에도 불구하고 여전히 chlorite와 chlorate는 인체에 위해를 줄 수 있는 가장 중요한 disinfection by-product이다. 이것은 이산화염소의 생성시 직접으로 잔류 가능성이 있는 물질이며, 특히 chlorate는 chlorite로 손쉽게 인체내에서 전환될 수 있기 때문에 매우 중요하다.

상추의 침지세정에서 chlorite는 초기 농도 의존성 증가를 나타내어 30 ppm에서는 약 1 ppm 수준, 50 ppm에서는 0.5 ppm 수준, 100 ppm에서는 약 0.5 ppm 수준의 증가가 관찰되었다. Chlorate는 최대 5 ppm 수준까지 검출되었다. 이것은 생성수의 초기 농도가 이산화염소수의 농도가 증가할 수록 높아지기 때문인 것으로 판단된다(Figs. 23~26).

절단 상추의 경우에는 보다 chlorite와 chlorate의 증가량이 호울 형태보다 높았다. Chlorite의 경우에는 0.3 ppm에서 최대 5 ppm 이상으로 증가하였다. Chlorate의 경우에도 0.3 ppm에서 9 ppm 수준으로 증가하는 것으로 나타났다(Figs. 27~30).

치콘, 깻잎 및 케일의 경우에도 상추와 유사하여 호울(whole) 보다는 전반적으로 절단 형태에서 chlorite 및 chlorate 증가량이 높았다(Figs. 31~54). 채소류의 이산화염소수 살균에 따른 chlorite 및 chlorate의 변화량에 대한 선행 연구 결과가 거의 없기 때문에 본 실험의 결과를 비교·평가하기는 어렵다. 다만 제지산업에서 사용되는 이산화염소의 경우 pH 의존성 생성 반응을 보이며 주요 원인물질로서 methylveratryl alcohol의 영향을 검토한 결과를 고려해 볼때 본 실험의 pH 증가가 chlorite 및 chlorate의 증가와 관련이 있을 것으로 보인다. 다만 이러한 생성 메카니즘에 대해서는 보다 심도 있는 연구가 필요하다고 생각된다.

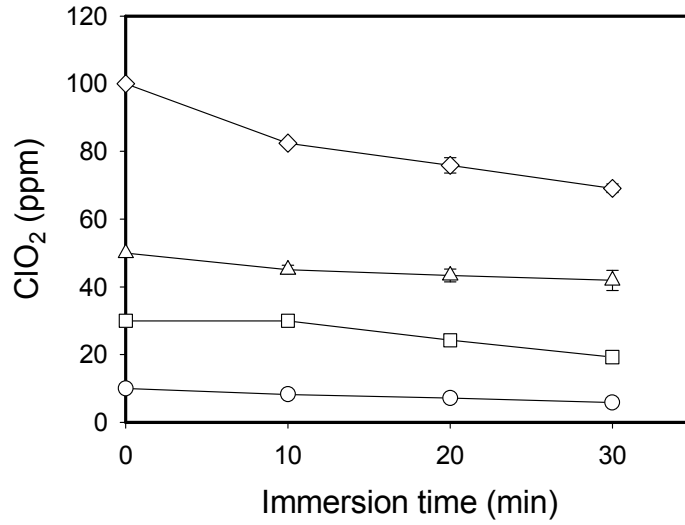


Fig. 23. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

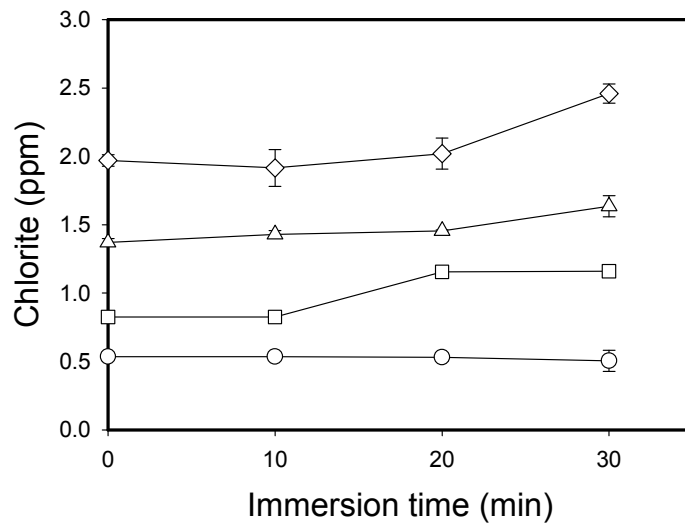


Fig. 24. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

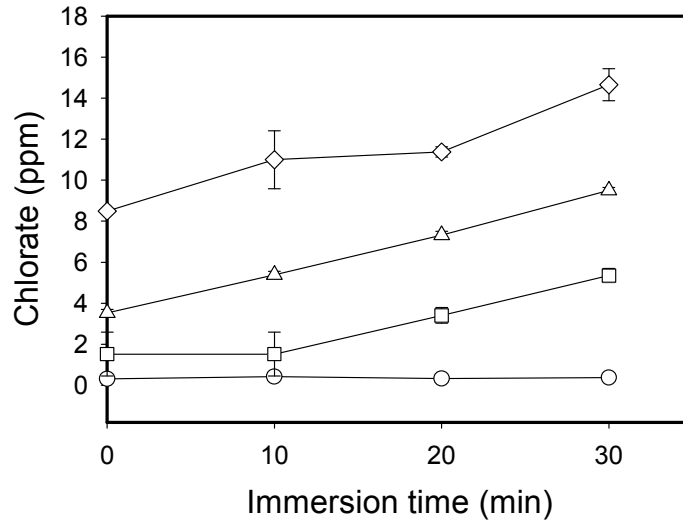


Fig. 25. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

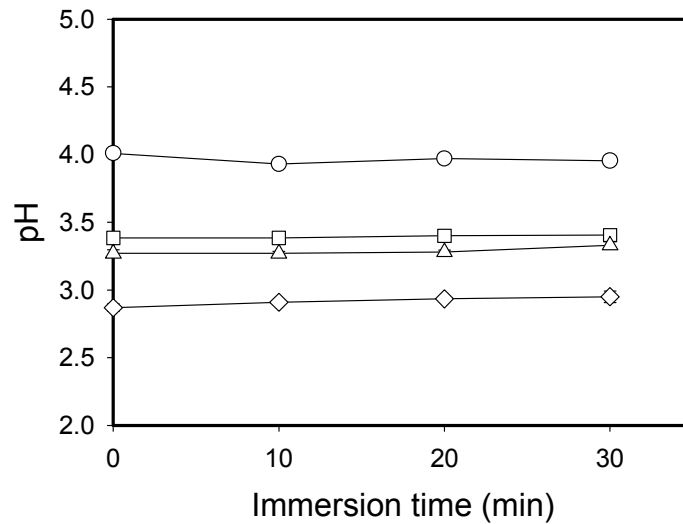


Fig. 26. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

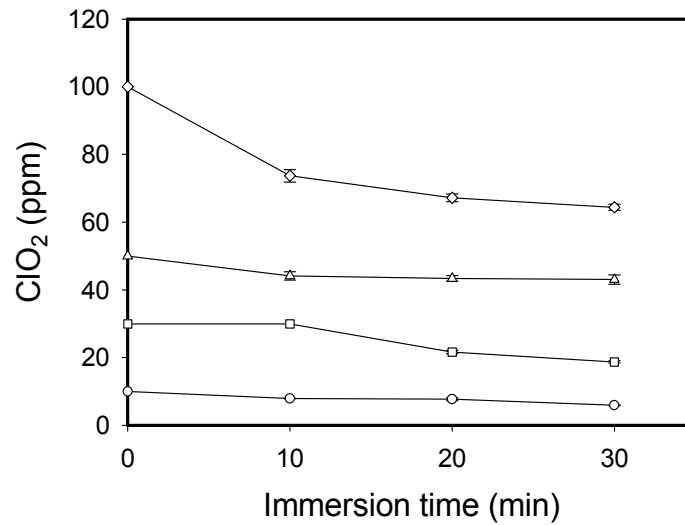


Fig. 27. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

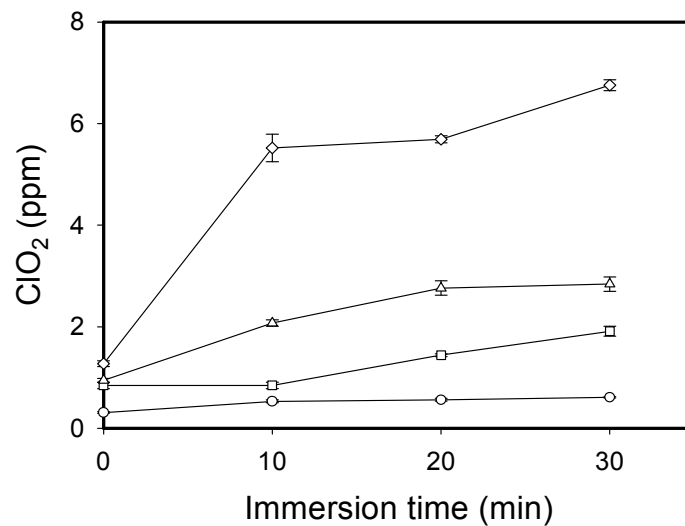


Fig. 28. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut leafy lettuce. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

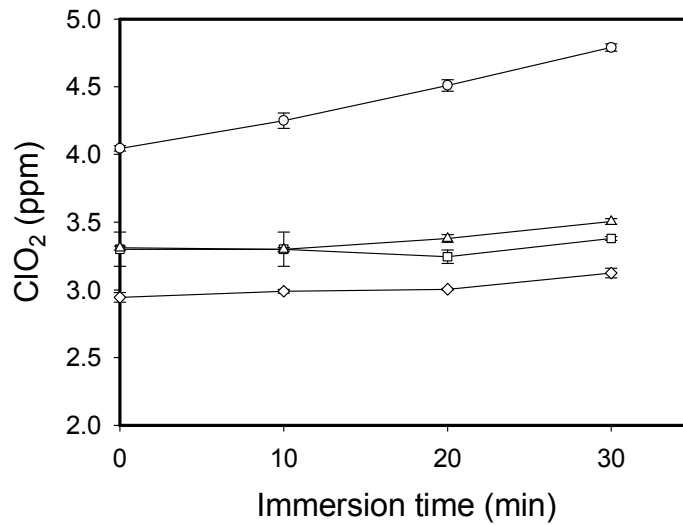


Fig. 29. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut leafy lettuce.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$ standard deviations.

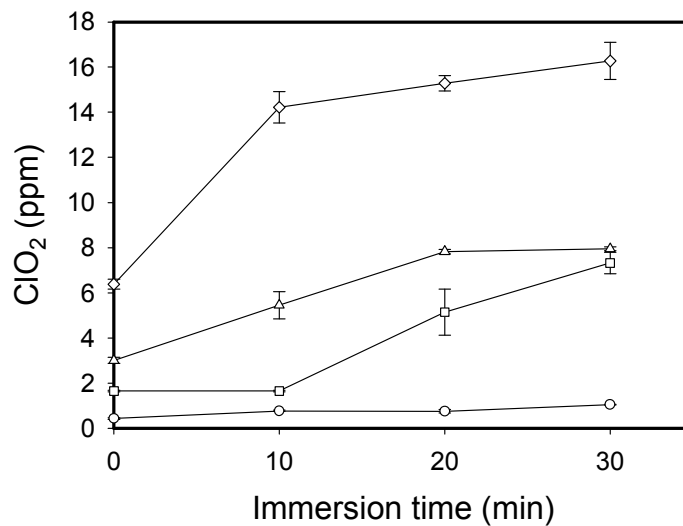


Fig. 30. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut leafy lettuce.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$ standard deviations.

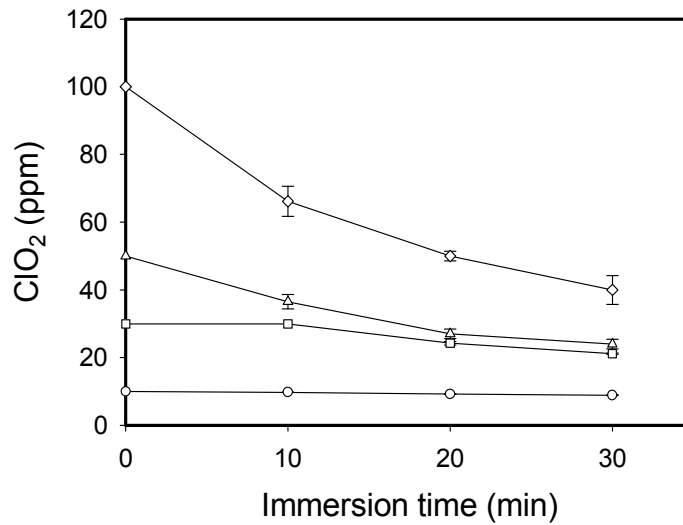


Fig. 31. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications±standard deviations.

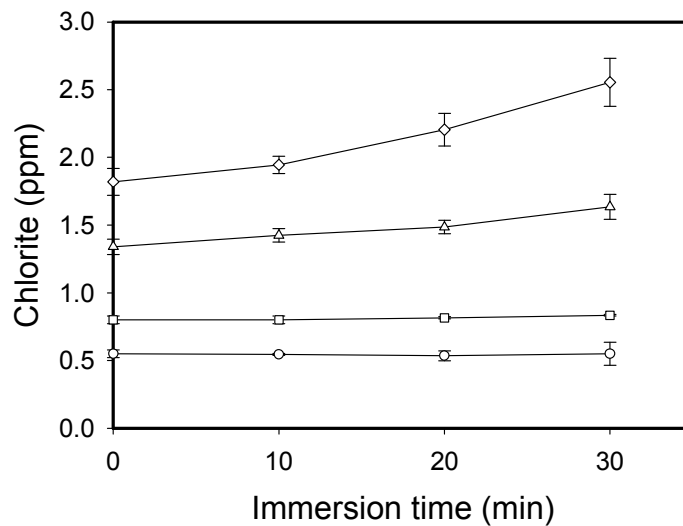


Fig. 32. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications±standard deviations.

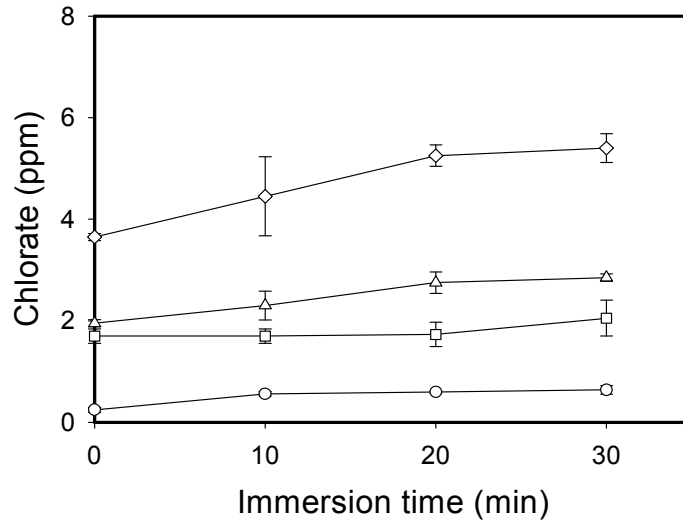


Fig. 33. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

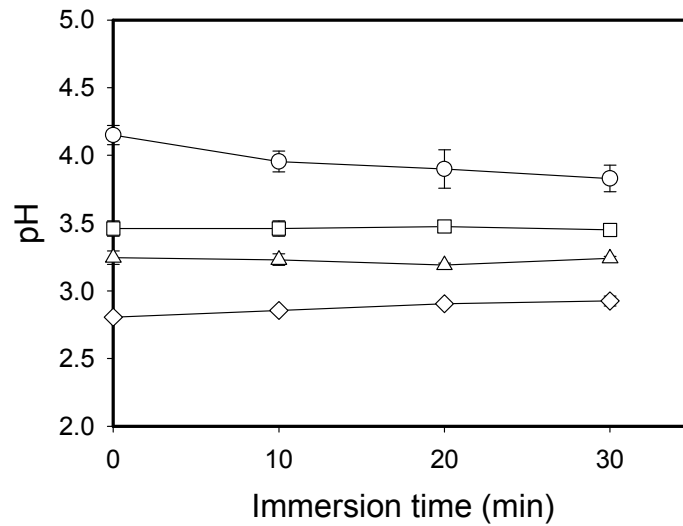


Fig. 34. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

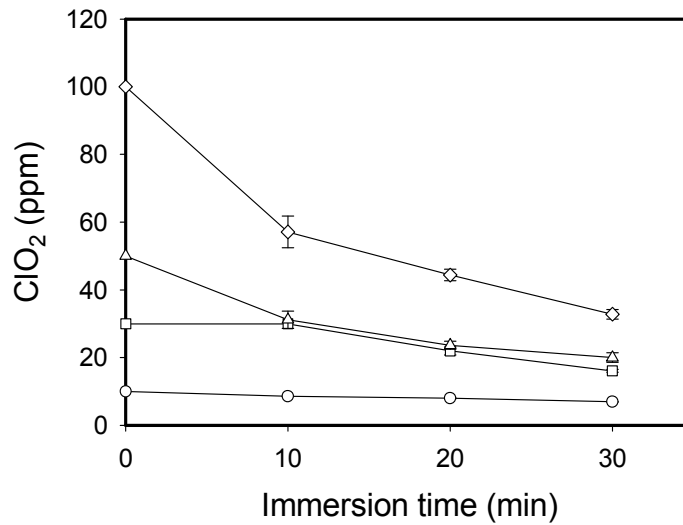


Fig. 35. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

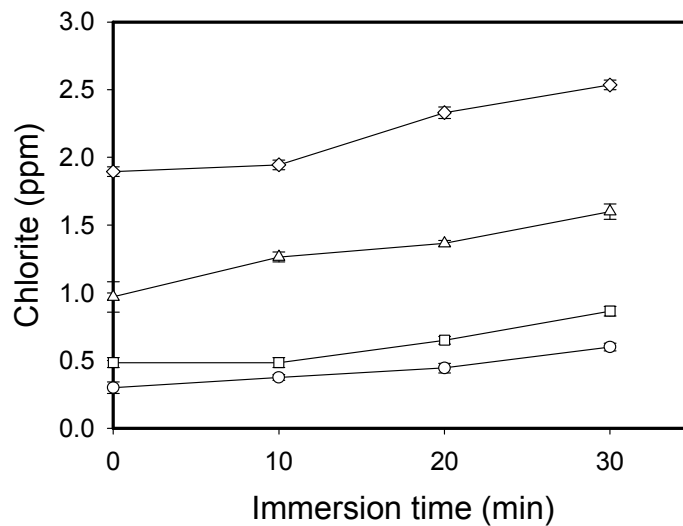


Fig. 36. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.



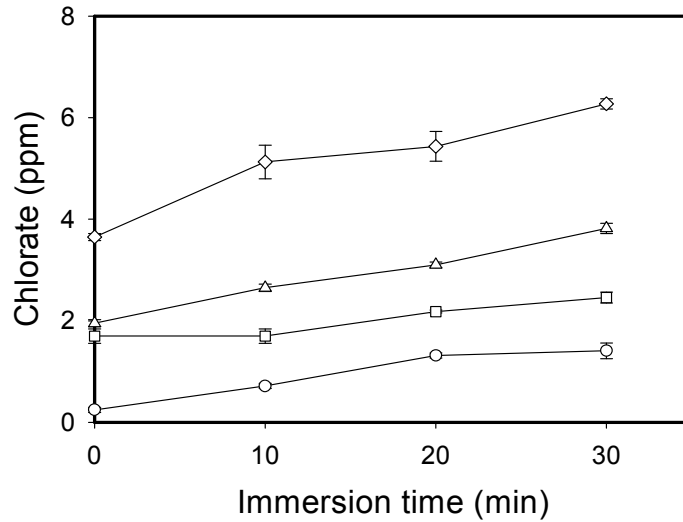


Fig. 37. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

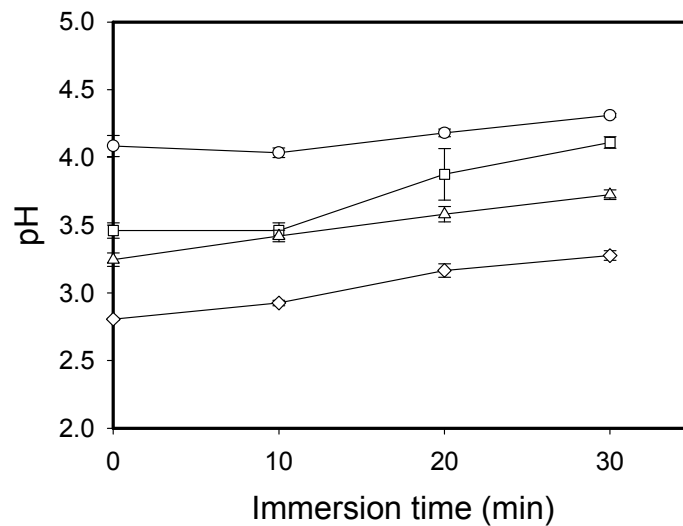


Fig. 38. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut chicon. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

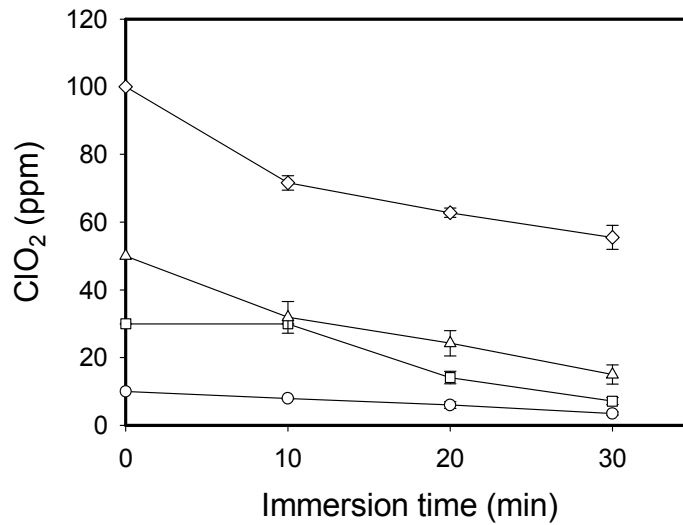


Fig. 39. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

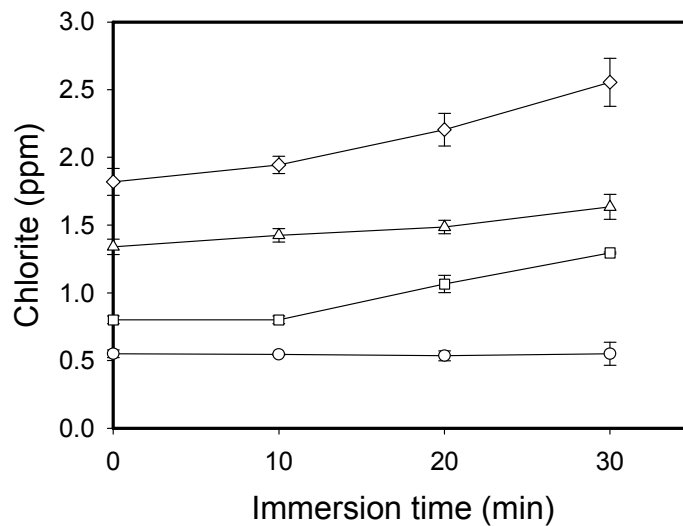


Fig. 40. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ±standard deviations.

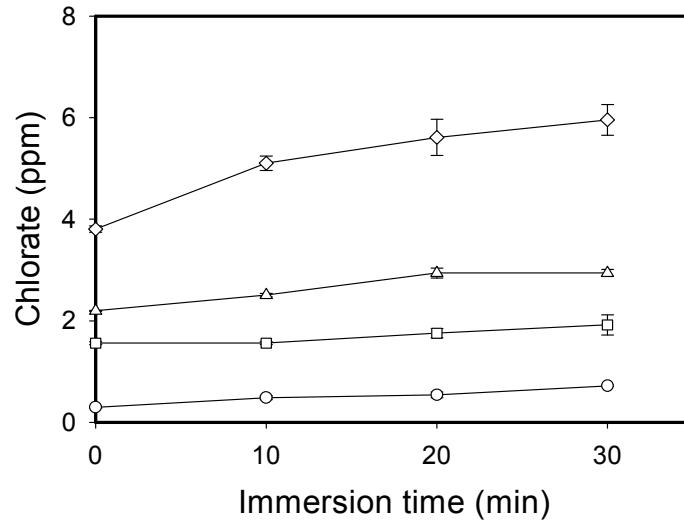


Fig. 41. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

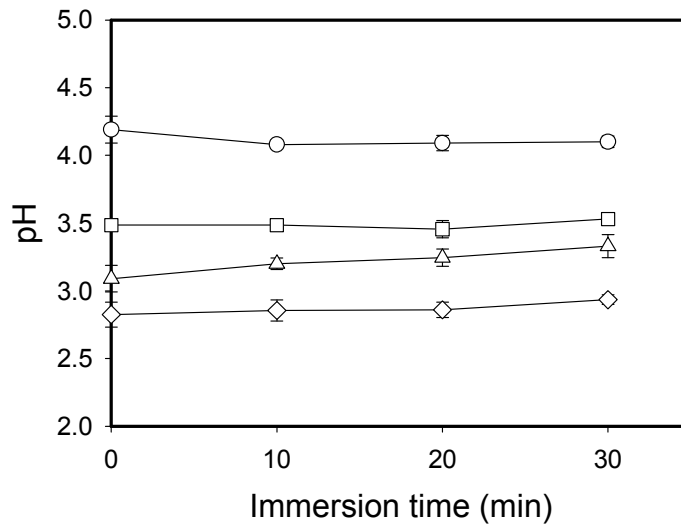


Fig. 42. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

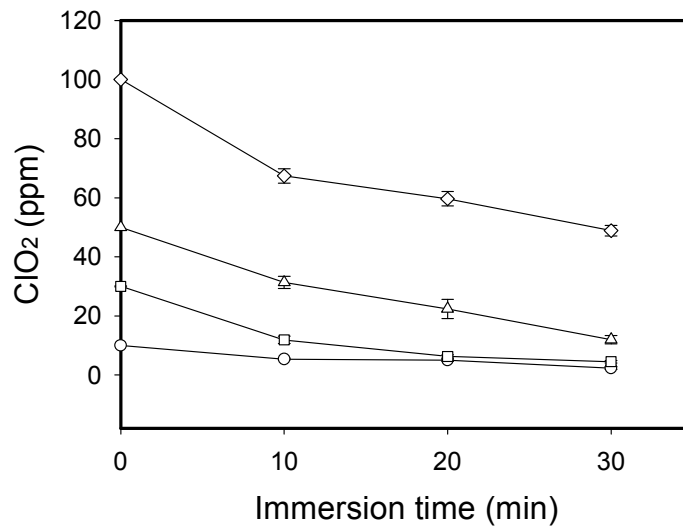


Fig. 43. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut sesame leaf. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

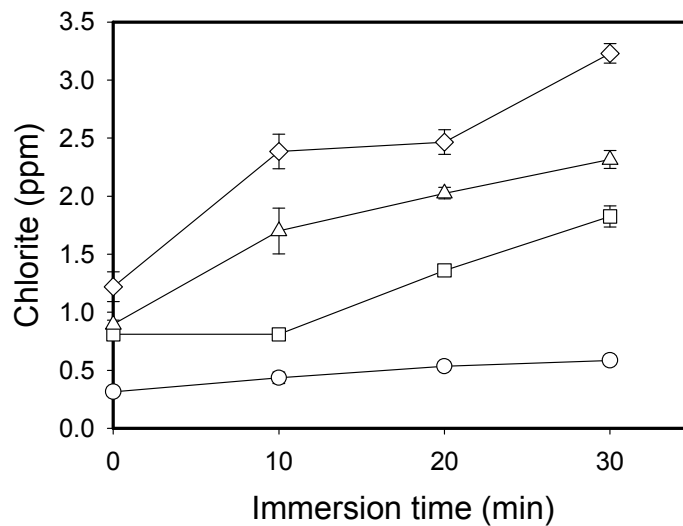


Fig. 44. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut sesame leaf. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

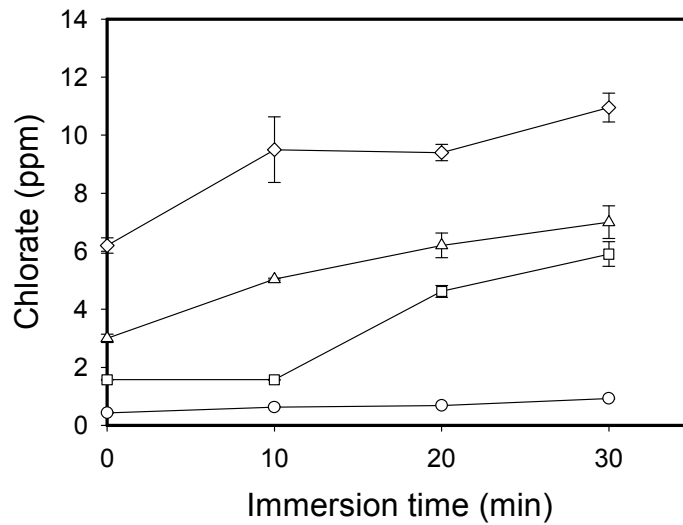


Fig. 45. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut sesame leaf.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

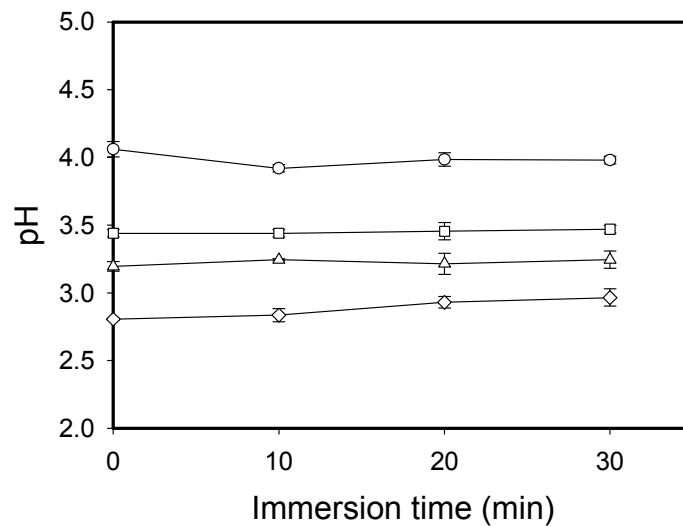


Fig. 46. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut sesame leaf.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

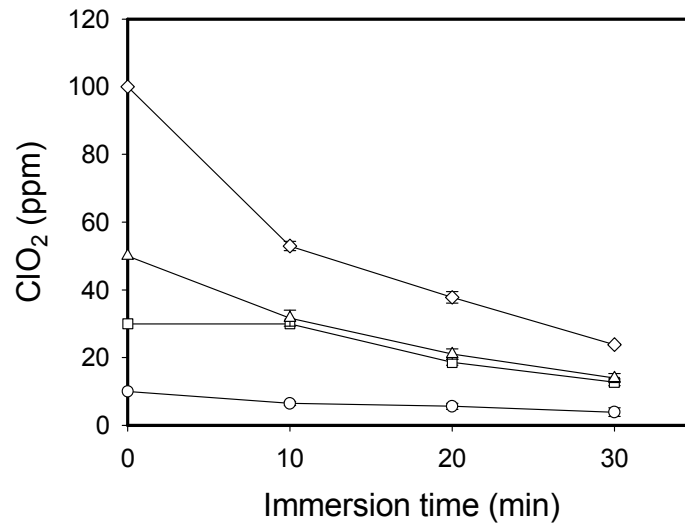


Fig. 47. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

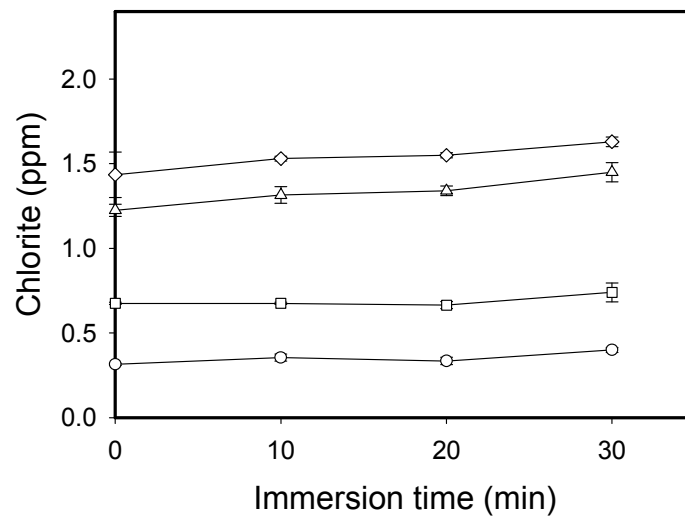


Fig. 48. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

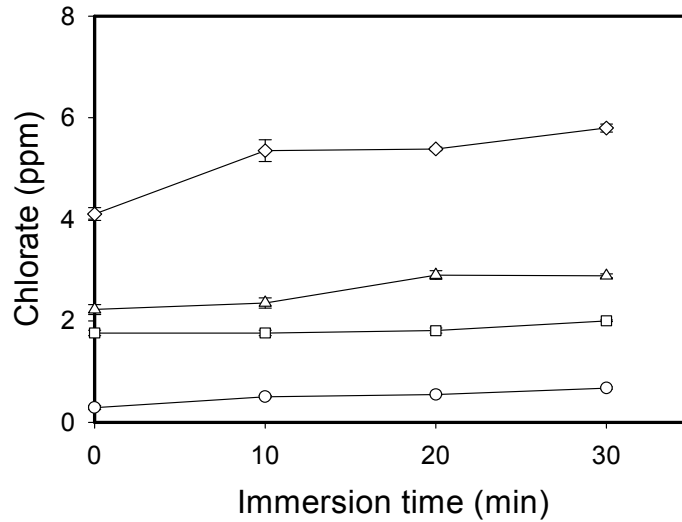


Fig. 49. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

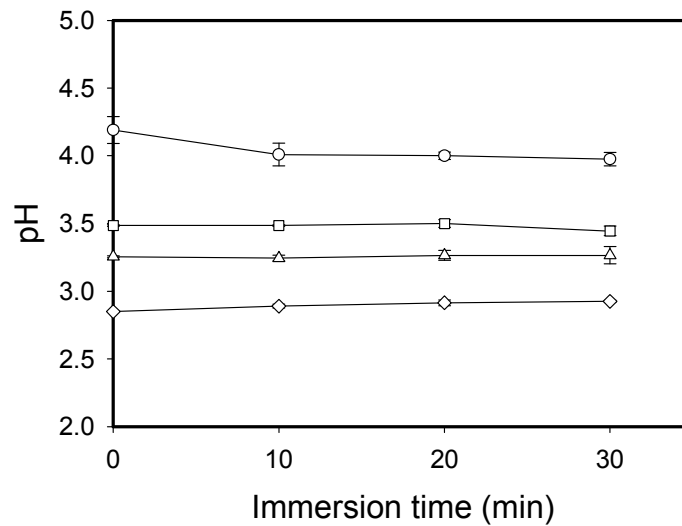


Fig. 50. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale.  $\text{ClO}_2$  concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications  $\pm$  standard deviations.

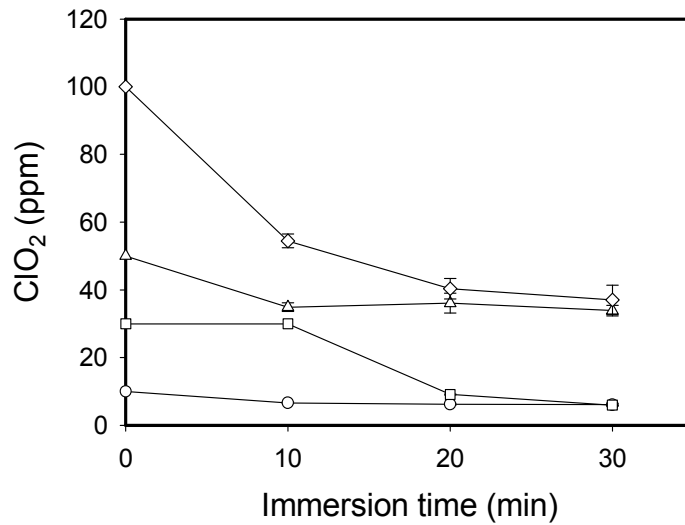


Fig. 51. Changes in concentration of ClO<sub>2</sub> in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications±standard deviations.

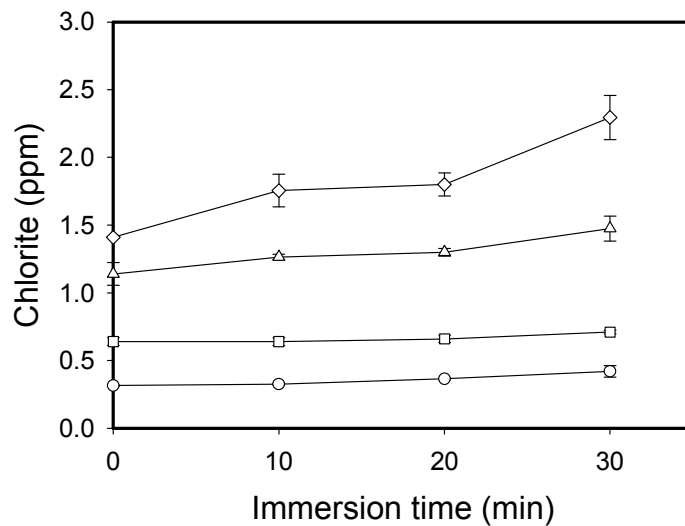


Fig. 52. Changes in concentration of chlorite in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications±standard deviations.



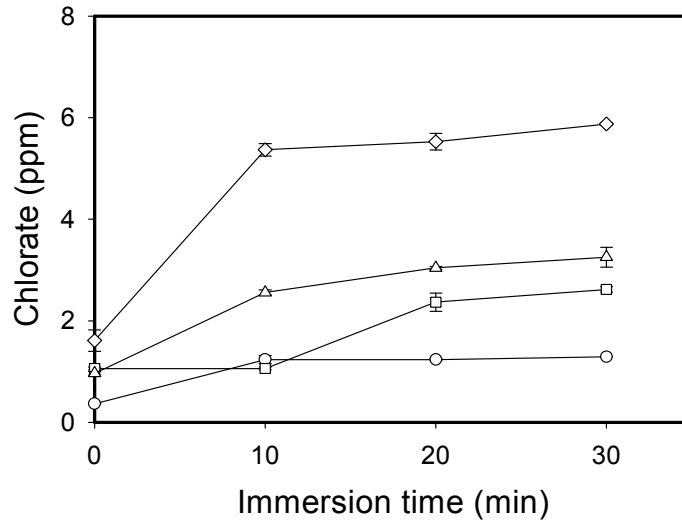


Fig. 53. Changes in concentration of chlorate in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

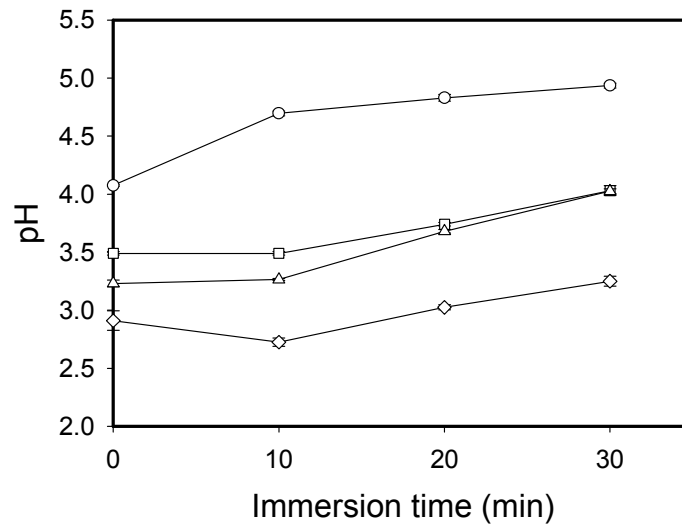


Fig. 54. Changes in concentration of pH in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cut kale. ClO<sub>2</sub> concentrations were 10 ppm (○), 30 ppm (□), 50 ppm (△) and 100 ppm (◇). Data represent means of three replications ± standard deviations.

## 라. Trihalomethanes (THMs)의 변화

이산화염소는 유기물질과 반응하여 발암물질로 알려진 THMs (trihalomethanes)를 생성하지 않고, ammonia와 반응하여 chloroamine을 생성하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 유기물질과의 반응으로 반응 부산물인 chlorite와 chlorate는 농도가 규제되고 있다. 음용수 처리에 있어서 chlorination에 따른 발암성 할로젠화 화합물로서는 chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, chlorinated acetonitriles 등이 있으며, chlorophenols, chlorobenzenes, chlorinated aromatic acids, chlorinated purines, chlorinated pyrimidine 등이 있다. 1974년 Rook이 염소를 처리한 음용수에서 chloroform과 trihalomethane과 같은 발암성 물질의 존재를 보고한 후 많은 haloalkenes, haloacetic acids, haloacetonitriles, haloketones, haloaldehydes 등 halogenated DBPs(disinfection by-products)가 순차적으로 동정되었으며, 염소를 처리한 음용수가 발암의 위해와 관련이 있다고 알려져 있다.

또한, 최근의 연구에서는 저농도의 bromide(Br<sup>-</sup>)에서의 일차적인 THMs인 chloroform(CHCl<sub>3</sub>)가 세포독성을 나타내지만 일반적인 환경조건하에서의 농도에서는 발암성을 나타내지는 않는다고 보고하고 있다. THMs과 Br<sup>-</sup>에 대한 연구결과가 비교적 많이 이루어져 있는 편이다. THMs의 생성에는 염소의 양과 bromide의 비율이 매우 중요한 것으로 알려져 있어 Cl<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> 몰비가 증가하면 CHClBr<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br 및 CHCl<sub>3</sub>의 농도가 증가하나 반면 CHBr<sub>3</sub>는 감소한다.

이산화염소는 염소에 비해 염소의 생성량이 상대적으로 작아 이러한 살균소독 생성 부산물에 대한 우려는 비교적 적은 편이고, 후속적인 음용수 세정공정이 있을 경우에는 잔류 가능성이 매우 희박하다. 그러나 제조공정중 실용화를 위해서는 이 부분에 대한 과학적 검토가 이루어져야 할 필요성이 있다. 실제 가장 보편적으로 사용되는 침지세정에 대상물로 과채류를 살균소독한 결과 생성되는 THMs의 농도를 검토한 결과는 다음과 같다.

상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지 세정중 THMs의 생성량을 분석한 결과는 Tables 24~27과 같다. 4종의 채소류에서 469~1,139 ppb의 chloroform과 84~173 ppb의 dichlorobromomethane이 검출되었으며, 상추에서는 60~113 ppb의 dibromochloromethane이 검출되었다. 그러나 채소류 시험구 모두에서 bromoform은 검출되지 않았다. 이산화염소수의 생성에는 원수로서 수도수를 사용하였으며, 이 수도수에서 검출된 THMs는 chloroform이 평균 1,133 ppb, dichlorobromomethane이 평균 118 ppb 수준이었다. 그러나 상추의 dibromochloromethane을 제외한 chloroform과 dichlorobromomethane은 침지세정에 사용한 이산화염소수의 농도와

는 직접적인 관계가 없는 것으로 판단되었으나, dibromochloromethane은 원수에 존재하지 않았던 것으로 살균소독 과정에서 생성된 것으로 추정되었다.

한편, 감귤, 방울토마토, 딸기 및 사과에서도 채소류와 유사한 수준의 chloroform과 dichlorobromomethane이 검출되었으나 감귤에서는 1,074~1,670 ppb의 bromoform이, 방울토마토에서는 57~89 ppb의 dibromochloromethane과 16~158 ppb의 bromoform이 100 ppm의 이산화염소수에서 검출되었다(Tables 28~31).

일반적으로 이산화염소는 염소에 비해 THMs 생성량이 극히 작아 안전한 것으로 알려져 있으나 본 실험의 결과를 감안할 때 과채류 등 토양 오염 가능성이 높은 살균소독 대상물은 과채류에서 직접적으로 유출 가능성이 있는 유기물뿐만 아니라 각종 토양, 또는 자연계 유래의 유기물질(NOM ; natural organic matter)에 의해 THMs이 살균소독 과정에서 생성될 가능성이 있는 것으로 판단되었다. 따라서 이산화염소수 생성시 원수의 수질관리뿐만 아니라 이산화염소수에 의한 살균전 일차적인 세정을 통한 과채류 유래의 유기물 혼입을 최소화할 필요가 있다고 판단되었다.

Table 24. Changes in THMs concentration of ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	469A	104A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	574B	90A	60A	ND
	20	573B	136B	78A	ND
	30	695C	93A	113B	ND
30	0	809A	131AB	ND	ND
	10	775A	158A	81A	ND
	20	690A	154AB	101A	ND
	30	763A	88B	95A	ND
50	0	556A	132A	ND	ND
	10	691B	130A	ND	ND
	20	652AB	117A	102A	ND
	30	703B	122A	96A	ND
100	0	630A	150A	ND	ND
	10	706A	146A	62A	ND
	20	696A	129B	83A	268A
	30	653A	110C	86A	210B

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 25. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of chicon

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	613A	110A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	546A	112A	ND	ND
	20	576A	104A	ND	ND
	30	556A	90A	ND	ND
30	0	568A	88A	ND	ND
	10	547A	95A	ND	ND
	20	563A	94A	ND	ND
	30	607A	106A	ND	ND
50	0	652A	106A	ND	ND
	10	585B	102A	ND	ND
	20	620AB	95A	ND	ND
	30	572B	101A	ND	ND
100	0	649A	130A	ND	ND
	10	594A	129A	ND	ND
	20	688A	131A	ND	ND
	30	684A	125A	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 26. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of sesame leaf

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro -brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	887A	173A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	897A	140AB	ND	ND
	20	925A	126B	ND	ND
	30	943A	125B	ND	ND
30	0	964A	124A	ND	ND
	10	933A	125A	ND	ND
	20	933A	119A	ND	ND
	30	930A	119A	ND	ND
50	0	701A	103A	ND	ND
	10	769AB	107A	ND	ND
	20	747AB	109A	ND	ND
	30	760B	106A	ND	ND
100	0	801A	143A	ND	ND
	10	1,044B	115A	ND	ND
	20	1,057B	130A	ND	ND
	30	1,139B	124A	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 27. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro -brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	856A	110A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	865A	101A	ND	ND
	20	838A	100A	ND	ND
	30	843A	94A	ND	ND
30	0	872A	98A	ND	ND
	10	762A	90A	ND	ND
	20	811A	87A	ND	ND
	30	832A	84A	ND	ND
50	0	712A	129A	ND	ND
	10	725A	135A	ND	ND
	20	768AB	124A	ND	ND
	30	825B	117A	ND	ND
100	0	783A	127A	ND	ND
	10	732A	120A	ND	ND
	20	736A	123A	ND	ND
	30	773A	118A	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 28. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of mandarine orange

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	523A	93A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	473B	73A	ND	1,208A
	20	648C	117A	ND	1,529A
	30	539A	107A	ND	1,542A
30	0	621A	93A	ND	ND
	10	609A	94A	ND	1,077A
	20	571AB	82A	ND	1,138A
	30	477B	88A	ND	1,204A
50	0	545A	109A	ND	ND
	10	530A	98A	ND	1,074A
	20	503A	85A	ND	1,105A
	30	490A	95A	ND	1,065A
100	0	505A	101A	ND	ND
	10	489A	110A	ND	1,692A
	20	486A	98A	ND	1,699A
	30	504A	113A	ND	1,670A

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.



Table 29. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of cherry tomato

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	571A	129A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	472A	123A	ND	ND
	20	543A	174AB	61A	ND
	30	573A	157B	88B	ND
30	0	591A	133A	ND	ND
	10	568A	124A	ND	ND
	20	578A	120A	57A	ND
	30	607A	152A	71A	ND
50	0	624A	165A	ND	ND
	10	602A	147A	ND	ND
	20	629A	134A	82A	ND
	30	595A	130A	79A	ND
100	0	591A	163A	ND	ND
	10	725A	161A	ND	ND
	20	630A	122B	89A	16A
	30	543A	102B	81A	158B

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 30. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of strawberry

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	436A	86A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	475A	82A	ND	ND
	20	468A	79A	ND	ND
	30	480A	81A	ND	ND
30	0	510A	97A	ND	ND
	10	521A	86A	ND	ND
	20	501A	79A	ND	ND
	30	508A	82A	ND	ND
50	0	593A	103A	ND	ND
	10	541A	86A	ND	ND
	20	572A	91A	ND	ND
	30	580A	90A	ND	ND
100	0	706A	120A	ND	ND
	10	725A	82B	ND	ND
	20	639A	103A	ND	ND
	30	660A	90B	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 31. Changes in THMs concentration in ACD (aqueous chlorine dioxide) during disinfection of apple

ClO <sub>2</sub> (ppm)	Time (min)	THMs (ppb) <sup>1)</sup>			
		Chloroform	Dichloro- brommethane	Dibromochloro- methane	Bromoform
10	0	542A	103A	ND <sup>2)</sup>	ND
	10	455AB	105A	ND	ND
	20	472AB	90A	ND	ND
	30	418B	79A	ND	ND
30	0	524A	110A	ND	ND
	10	537A	98A	ND	ND
	20	566A	93A	ND	ND
	30	532A	94A	ND	ND
50	0	589A	96A	ND	ND
	10	509A	93A	ND	ND
	20	490A	96A	ND	ND
	30	448A	99A	ND	ND
100	0	631A	118A	ND	ND
	10	396B	89B	ND	ND
	20	510AB	107AB	ND	ND
	30	505AB	98B	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the column sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

<sup>2)</sup> Not detected

#### 마. Haloacetic acids (HAAs)의 생성 변화량

HAAs는 눈, 얼음, 안개, 빗물, 해수 등 모든 자연환경에서 발견되는 오염물질이다. 특히 dichloroacetic acid와 trichloroacetic acid는 animal carcinogen으로 알려져 있고, 특히 dichloroacetic acid는 THMs보다 강력한 발암성 물질로 여겨지고 있다. HAAs는 monochloroacetic acid(MCAA), dichloroacetic acid(DCAA), trichloroacetic acid(TCAA), monobromoacetic acid(MBAA), dibromoacetic acid(DBAA), tribromoacetic acid(TBAA), bromochloroacetic acid(BCAA), dichlorobromoacetic acid(DCBA), dibromochloroacetic acid(DBCAA) 다음의 9가지 범주로 분류할 수 있다. 미국에서는 5가지의 HAAs 즉, MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA의 총농도로 0.060 mg/L의 MCL (maximum contamination level) 농도규제를 하고 있다. WHO에서는 DCAA에 대해서는 50 µg/L, TCAA에 대해서는 100 µg/L를 정량기준 목표로 설정하고 있다.

그러나 실제 농산물, 또는 전처리 가공식품에 대한 이산화염소 처리시 이러한 DBPs에 대한 검토는 거의 이루어지지 않고 있다. 이것은 학술적으로 이산화염소가 안전하다는 점을 근거로 한 것이지만, 첫째 상업용으로 제조되는 대부분의 이산화염소에는 순수 이산화염소만을 함유하지 않는다는 점이며, 이산화염소의 순도에는 chlorite와 chlorate 외에 발생시 생성되는 다른 염소화합물을 고려하지 않는다는 점이다. 두 번째로는 고농도의 이산화염소를 투입하는 수처리와 달리 식품 또는 식품의 가공정에 사용하는 이산화염소는 상대적 저농도 즉 수 ppm~200 ppm 수준으로 발생후 수도수 등으로 희석하여 사용하게 되는데 이러한 수도수에는 THMs 및 각종 무기물이나 무기화합물을 함유하고 있고 세정·살균의 원료인 원료 과채류 등도 각종 토양이나 이물질을 함유하고 있다는 점이다. 이러한 측면은 음용수 처리가 1 ppm 이하의 저농도 이산화염소를 사용하는 반면, 식품의 처리에 있어서는 상대적으로 고농도에서 짧은 시간동안 반응이 일어난다는 점이 충분히 고려되어야 한다는 사실이다.

대표적인 엽채류인 상추와 케일을 대상으로 침지세정중 발생하는 HAAs의 농도 변화를 분석한 결과는 다음의 Tables 32~33과 같다.

Table 32. Changes in haloacetic acids(HAAs) concentration in ACD(aqueous chlorine dioxide) during disinfection of leafy lettuce.

ClO <sub>2</sub>	Immersion time (min)	HAAs (ppb)					
		CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA
10	0	0.0 <sup>1)</sup>	81.7	16.2	51.8	0.0	0.0
	10	10.5	90.6	17.7	33.9	16.1	17.0
	20	24.3	83.3	12.8	20.7	13.2	16.9
	30	27.2	89.1	14.9	46.5	21.7	10.4
30	0	36.1	14.8	20.6	18.4	14.4	15.1
	10	15.0	22.6	41.8	11.9	11.2	4.8
	20	21.7	37.9	67.0	29.5	17.1	6.1
	30	0.0	23.1	55.4	11.8	23.8	15.8
50	0	45.4	38.7	96.8	35.2	28.7	12.6
	10	83.2	41.8	46.2	31.6	11.9	67.4
	20	12.3	64.5	58.5	24.1	14.4	29.7
	30	45.0	13.3	25.2	15.7	73.6	17.3
100	0	48.3	75.2	26.3	26.3	84.2	24.0
	10	28.4	66.9	30.4	21.3	14.1	32.7
	20	42.5	41.0	58.1	49.3	17.4	48.1
	30	39.0	42.3	17.2	66.6	25.1	50.7

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 33. Changes in haloacetic acids(HAAs) concentration in ACD(aqueous chlorine dioxide) during disinfection of kale.

ClO <sub>2</sub>	Immersion time (min)	HAAs (ppb)					
		CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA
10	0	0.0 <sup>1)</sup>	0.0	18.1	87.9	0.0	0.0
	10	0.0	0.0	36.4	28.7	21.4	16.1
	20	0.0	0.0	56.9	99.0	0.0	0.0
	30	0.0	0.0	49.6	215.1	68.2	0.0
30	0	0.0	0.0	20.2	21.5	69.3	0.0
	10	0.0	0.0	17.1	15.2	62.3	0.0
	20	0.0	0.0	94.6	47.1	22.3	18.2
	30	0.0	0.0	77.5	30.3	68.7	0.0
50	0	0.0	0.0	21.3	25.1	7.1	0.0
	10	0.0	0.0	19.3	24.9	68.0	0.0
	20	0.0	0.0	79.8	50.7	27.6	73.1
	30	0.0	0.0	80.3	42.9	79.0	0.0
100	0	0.0	0.0	30.0	58.5	97.3	0.0
	10	0.0	0.0	22.0	59.6	82.3	83.5
	20	0.0	0.0	87.2	81.6	68.0	0.0
	30	0.0	0.0	89.6	75.0	69.6	0.0

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

상추의 경우 이산화염소의 농도에 따라 CAA는 다소 증가하는 경향을 나타내었으나 침지시간에 따른 유의적 차이는 나타나지 않았다. CAA, BAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA 모두 수십 ppb 수준으로 검출되었으며 이러한 경향을 케일에서도 유사하였다. 다만, CAA, BAA 및 DBAA 등이 검출수준 이하로 나타난 것은 시료에 존재하는 유기물질의 종류와 함량 차이에 의한 것으로 추정되었으며 이에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

#### 바. 산성화 이산화염소수의 침지세정 살균효과 및 물성변화

케일을 acetic acid, citric acid 및 malic acid를 0.5% 및 1.0% 농도로 첨가한 이산화염소수에 세정하면서 경시적인 미생물, 염소 화합물 함량 변화를 살펴본 결과는 Figs. 55~57, Tables 34~36과 같다. Acetic acid를 첨가한 이산화염소수의 세정에서는 무첨가 이산화염소수 세정시 2 log cycle의 미생물 감소 효과가 나타났고 1.0%의 acetic acid는 침지 20분에 5 log cycle의 감균 효과가 있음이 확인되었다(Fig. 55). Acetic acid 첨가에 의한  $\text{ClO}_2$ 의 함량 변화는 거의 없는 것으로 나타났고(Table 34), 동일 시간에서의 염소 화합물 함량은 FAC 및  $\text{NH}_2\text{Cl}$  및  $\text{NHCl}_2$ 는 acetic acid의 첨가량이 증가할 수록 함량이 증가하였다. Citric acid 첨가에 따른 미생물학적 세정 효과는 Fig. 56에서 같이 무첨가에 비해 1% 첨가 이산화염소수만이 약 1 log cycle의 상승효과를 나타내었으며 염소 화합물의 경시적 변화량은 acetic acid와 유사한 양상을 나타내었다(Table 35). 이산화염소수에 malic acid를 첨가하여 세정한 케일의 미생물학적 세정 효과가 가장 큰 것으로 나타나 0.5%와 1.0% malic acid 첨가 이산화염소수 침지 세정은 30분에 무첨가에 비해 2 log cycle의 상승효과를 나타내어  $10^1$  CFU/g 이하로 감소하여 약 5 log cycle의 감균효과를 나타내었다(Fig. 57).

딸기의 세정에 있어서는 acetic acid 첨가 이산화염소수는 0.5%와 1.0% 첨가시 침지 20분에 4 log cycle의 감균 효과를 나타내었으나 무첨가 이산화염소수에서도  $10^1$  CFU/g 이하의 균수를 나타내어 acetic acid 첨가에 따른 상승효과를 뚜렷히 확인하기는 어려웠다(Fig. 58). 무첨가 이산화염소수에 비해 0.5% 및 1.0%로 첨가량이 증가할 수록 경시적인  $\text{ClO}_2$  함량의 감소량은 큰 것으로 나타났다(Table 37). Citric acid 첨가도 acetic acid 첨가와 유사한 미생물학적 감균 효과와 염소 화합물 변화량 나타내었으며(Fig. 59 및 Table 38), malic acid 첨가 이산화염소수에서는 침지 10분에 0.5%와 1.0% malic acid 첨가 이산화염소수 세정에서는 모두  $10^1$  CFU/g의 균수만을 나타내어 매우 효과적임을 알 수 있었다(Fig. 60). Malic acid에서도 acetic acid 첨가 이산화염소수에서와 유사하게 첨가량 증가에 따라  $\text{ClO}_2$  함량 감소량이 큰 것으로 나타났다(Table 39).

방울토마토의 경우에도 acetic acid 첨가 이산화염소수 세정에서 침지 20분 이후

에는  $10^1$  CFU/g 이하로 균수가 감소하였으나 무첨가에서도 유사한 결과를 나타내어 직접적인 상승효과를 확인하기는 어려웠다(Fig. 61). 염소 화합물의 변화량은 전술한 케일 및 딸기와 유사한 양상을 나타내었으며(Tables 40~42), citric acid 첨가에 따른 뚜렷한 미생물학적 세정 효과의 상승작용을 확인할 수 있었다(Fig. 62). Malic acid를 첨가한 경우에는 Fig. 63에서와 같이 침지 10분 이후 뚜렷한 상승효과가 있음을 알 수 있었다.

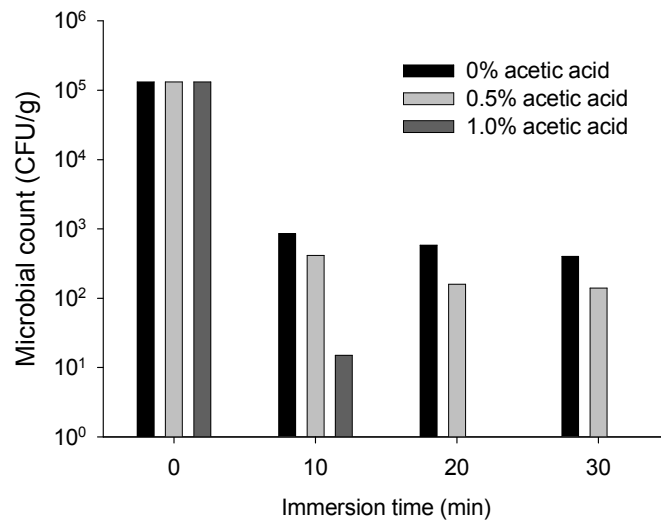


Fig. 55. Changes of total microbial counts of kale during immersion cleaning in 30 ppm aqueous  $\text{ClO}_2$  with different concentration of acetic acid.



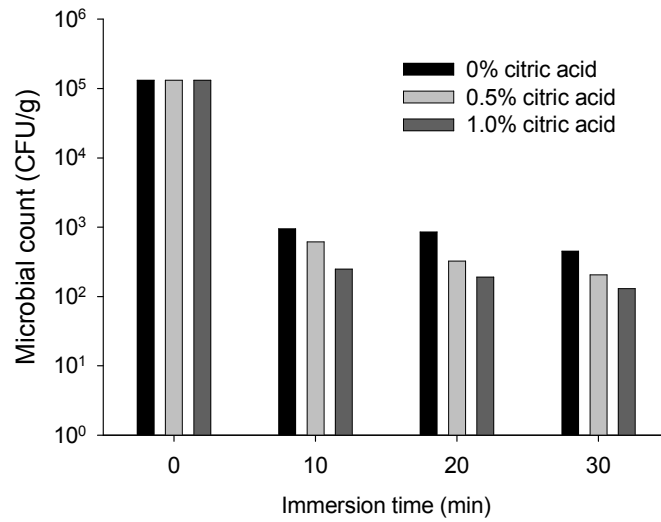


Fig. 56. Changes of total microbial counts of kale during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid.

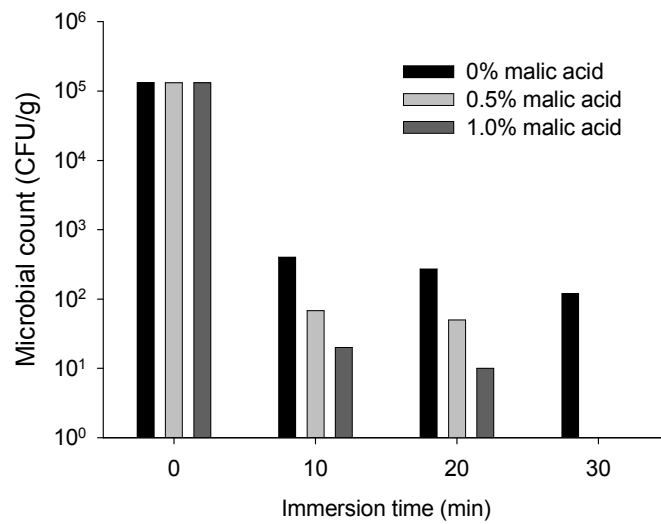


Fig. 57. Changes of total microbial counts of kale during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of malic acid.

Table 34. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid during immersion washing of kale

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Acetic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.3	1.3	1.4
	NH <sub>2</sub> Cl	0.2	0.2	0.2
	NHCl <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3
	Oxi-Cl	2.3	2.3	2.3
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	16.0	17.0	17.0
	Free Cl	0.7	0.8	0.97
	NH <sub>2</sub> Cl	ND	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.17	0.18
	Oxi-Cl	1.7	1.6	1.5
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	13.0	13.0	14.0
	Free Cl	0.6	0.6	0.7
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.1
	Oxi-Cl	1.5	1.3	1.3
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	11.0	11.0	11.0
	Free Cl	0.6	0.5	0.5
	NH <sub>2</sub> Cl	ND	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.3	1.1	1.1
	Cl <sup>-</sup>	2.2	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 35. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid during immersion washing of kale

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Citric acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	2.0	2.0	2.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.7	0.7	0.7
	NHCl <sub>2</sub>	0.6	0.6	0.6
	Oxi-Cl	2.3	2.3	2.3
	Cl <sup>-</sup>	1.8	1.8	1.8
10	ClO <sub>2</sub>	26.0	25.0	24.0
	Free Cl	1.3	1.3	1.2
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.1	1.9	1.8
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	25.0	23.0	22.0
	Free Cl	1.0	1.3	1.5
	NH <sub>2</sub> Cl	0.3	0.0	0.0
	NHCl <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.0	1.6	1.2
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	24.0	22.0	22.0
	Free Cl	1.0	1.1	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	0.0
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.8	1.5	1.5
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 36. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of malic acid during immersion washing of kale

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Malic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.6	1.6	1.6
	NH <sub>2</sub> Cl	0.3	0.25	0.25
	NHCl <sub>2</sub>	0.4	0.4	0.4
	Oxi-Cl	2.4	2.4	2.4
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	13.0	8.0	10.0
	Free Cl	0.9	0.8	0.7
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.2
	Oxi-Cl	1.6	0.4	0.5
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	8.0	5.0	6.0
	Free Cl	0.6	0.6	0.4
	NH <sub>2</sub> Cl	ND	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.2
	Oxi-Cl	1.0	0.3	0.3
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	5.0	4.0	4.0
	Free Cl	0.5	0.3	0.3
	NH <sub>2</sub> Cl	ND	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.4	0.3	0.1
	Oxi-Cl	0.6	0.2	0.1
	Cl <sup>-</sup>	1.7	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

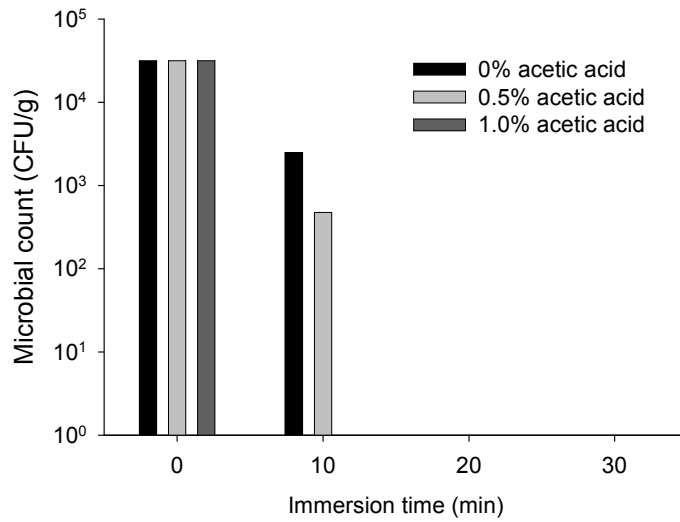


Fig. 58. Changes of total microbial counts of strawberry during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid.

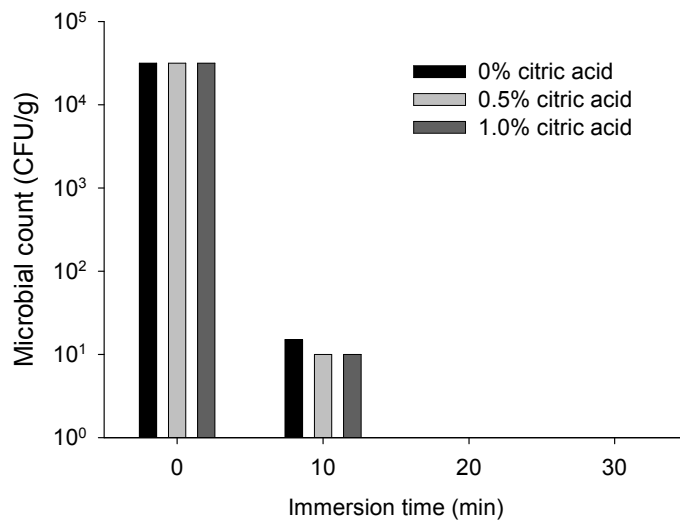


Fig. 59. Changes of total microbial counts of strawberry during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid.

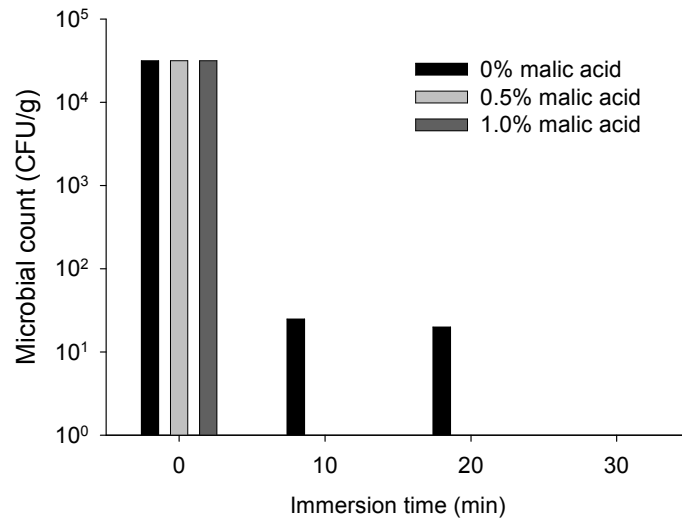


Fig. 60. Changes of total microbial counts of strawberry during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of malic acid.

Table 37. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid during immersion washing of strawberry

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Acetic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.2	1.2	1.2
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.1	0.1
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.0	2.0	2.0
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	16.0	11.0	10.0
	Free Cl	0.7	0.7	0.6
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.8	1.1	1.2
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	15.0	11.0	10.0
	Free Cl	0.5	0.5	0.5
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.6	1.1	1.0
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	12.0	10.0	7.0
	Free Cl	0.4	0.4	0.4
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.4	1.1	0.8
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 38. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid during immersion washing of strawberry

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Citric acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	2.0	2.0	2.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.7	0.7	0.7
	NHCl <sub>2</sub>	0.6	0.6	0.6
	Oxi-Cl	2.3	2.3	2.3
	Cl <sup>-</sup>	1.8	1.8	1.8
10	ClO <sub>2</sub>	26.0	25.0	24.0
	Free Cl	1.3	1.3	1.2
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.1	1.9	1.8
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	25.0	23.0	22.0
	Free Cl	1.0	1.3	1.5
	NH <sub>2</sub> Cl	0.3	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.0	1.6	1.2
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	24.0	22.0	22.0
	Free Cl	1.0	1.1	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.8	1.5	1.5
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.



Table 39. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of malic acid during immersion washing of strawberry

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Malic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.3	1.3	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.1	0.1
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.0	2.0	2.0
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	19.0	12.0	12.0
	Free Cl	1.1	0.9	0.8
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.8	1.2	1.2
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	20.0	11.0	11.0
	Free Cl	1.1	0.8	0.8
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.8	1.2	1.1
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	18.0	9.0	10.0
	Free Cl	0.9	0.5	0.8
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
	Oxi-Cl	1.7	1.1	1.1
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

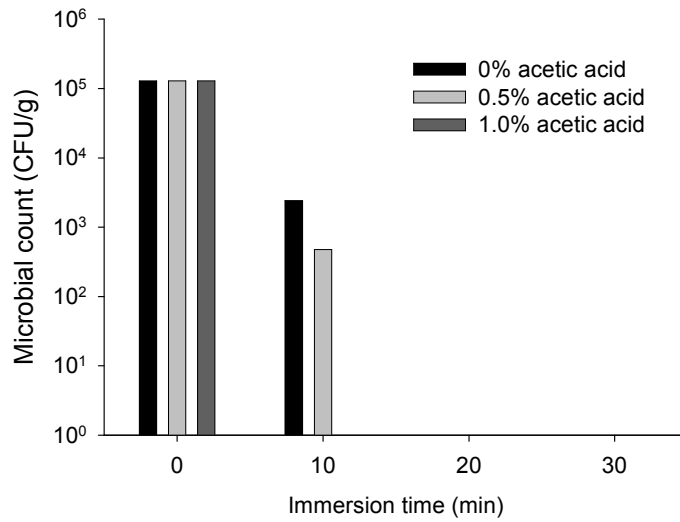


Fig. 61. Changes of total microbial counts of cherry tomato during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid.

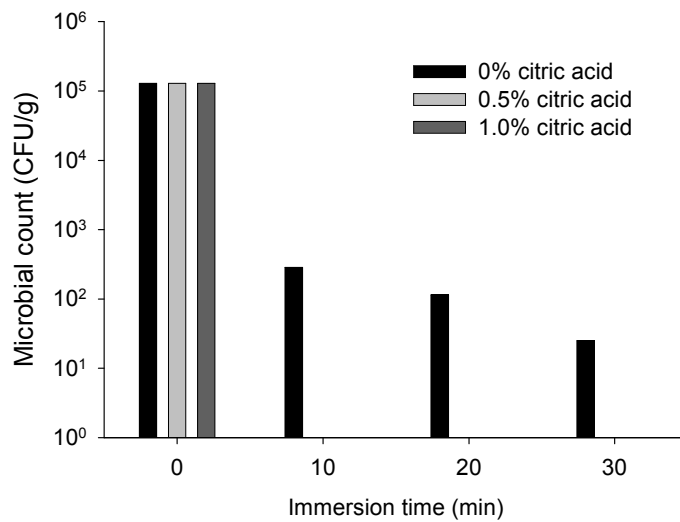


Fig. 62. Changes of total microbial counts of cherry tomato during immersion cleaning in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid.

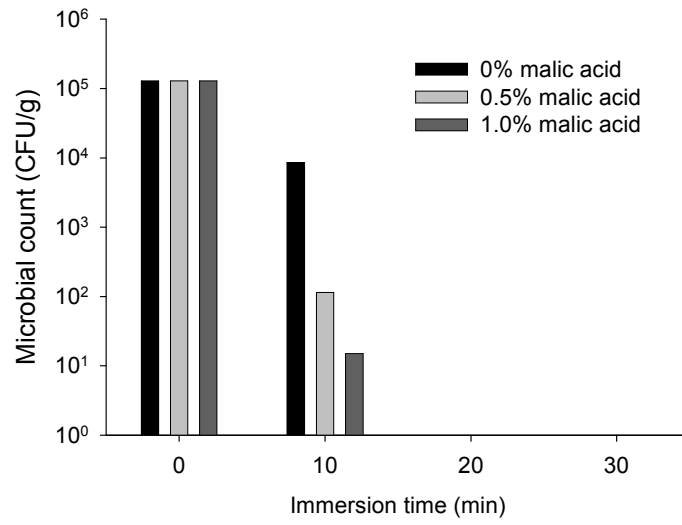


Fig. 63. Changes of total microbial counts of cherry tomato during immersion cleaning in 30 ppm aqueous  $\text{ClO}_2$  with different concentration of malic acid.

Table 40. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of acetic acid during immersion washing of cherry tomato

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Acetic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.4	1.4	1.4
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.1	0.1
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.2	2.2	2.2
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	25.0	25.0	24.0
	Free Cl	1.1	1.5	1.4
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	1.9	1.9	1.8
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	25.0	25.0	24.0
	Free Cl	1.2	1.3	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.3	0.2
	Oxi-Cl	1.9	1.8	1.7
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	24.0	24.0	23.0
	Free Cl	1.2	1.3	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.3
	Oxi-Cl	1.9	1.9	1.8
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 41. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid during immersion washing of cherry tomato

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Citric acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	1.2	1.2	1.2
	NH <sub>2</sub> Cl	0.2	0.2	0.2
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.1	2.1	2.1
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	24.0	19.0	18.0
	Free Cl	1.0	0.9	0.8
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.9	1.1	0.9
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	23.0	18.0	18.0
	Free Cl	1.1	0.9	1.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.8	0.8	0.9
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	23.0	17.0	17.0
	Free Cl	0.9	0.8	0.9
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.6	1.0	0.9
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

Table 42. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm aqueous ClO<sub>2</sub> with different concentration of citric acid during immersion washing of cherry tomato

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Malic acid (%)		
		0	0.5	1
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Free Cl	0.6	0.6	0.6
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.1	0.1
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	2.1	2.1	2.1
	Cl <sup>-</sup>	2.1	2.1	2.1
10	ClO <sub>2</sub>	24.0	18.0	17.0
	Free Cl	1.2	0.9	1.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.2
	Oxi-Cl	1.9	0.8	0.8
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	23.0	17.0	17.0
	Free Cl	0.6	0.8	1.0
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.2
	Oxi-Cl	1.8	0.8	0.8
	Cl <sup>-</sup>	2.2	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	23.0	17.0	17.0
	Free Cl	0.9	0.8	0.9
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.1	0.4	0.2
	Oxi-Cl	1.6	0.7	0.7
	Cl <sup>-</sup>	2.1	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

#### 4. 절임식품(단무지)의 위생적 전처리를 위한 적용기술 개발

##### 가. 원료 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정

일반적인 단무지와 같은 절임류의 생산공정은 다음의 Fig. 64와 같으며, (주)싱그람종합식품의 단무지 생산공정에 있어 기존의 수도수와 살균소독제를 사용한 개별 공정단위 중간품 및 탈염수의 미생물 오염현황은 Table 43과 같다. 공정별로는 탈염공정에서의 증균이 가장 큰 것으로 조사되었으며, 이는 이후의 공정에서도 미생물균수의 수준에 많은 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 특히 하절기인 6~8월중 이루어지는 탈염공정은 현 위생관리방법으로는 제어가 어려워 미생물학적 안전성과 제품의 안정성을 확보하기에 매우 어려움이 큰 것으로 조사되었다. 특히 탈염공정에서는 대장균과 lactobacillus의 증가가 현저하였으며 열처리전까지 이러한 미생물의 감균이 적절한 수준으로 이루어지지 않은 것으로 나타났다.

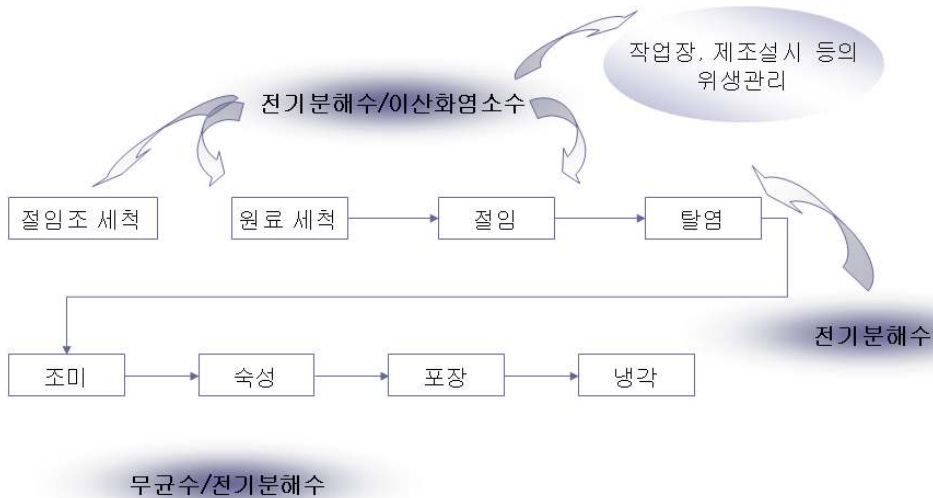


Fig. 64. General processing steps of *danmooji* manufacturing and applicable area of sterilizing water.

Table 43. Microbial counts of radish root and water in each processes of *danmooji* manufacturing

(Unit : CFU/g or mL)

Sample	Sampling (n)	Total viable cell	Yeast & mold	Coliform	Lactobacillus
Salted radish root	1	$2.5 \times 10^2$ <sup>1)</sup>	$2.0 \times 10^2$	ND <sup>2)</sup>	ND
	2	$6.4 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	ND	ND
	3	$3.0 \times 10^2$	$0.5 \times 10^2$	ND	ND
Desalted radish root	1	$2.1 \times 10^5$	$2.9 \times 10^3$	$8.4 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4$
	2	$1.4 \times 10^5$	$1.9 \times 10^3$	$6.7 \times 10^3$	$1.8 \times 10^4$
	3	$4.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^3$	$1.2 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$
Desalting water	1	$1.1 \times 10^8$	$1.4 \times 10^5$	$1.4 \times 10^6$	$6.6 \times 10^6$
	2	$1.1 \times 10^8$	$1.7 \times 10^5$	$2.8 \times 10^6$	$9.0 \times 10^6$
	3	$1.1 \times 10^8$	$1.3 \times 10^5$	$2.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^7$
Cleaned peeled radish root	1	$2.3 \times 10^5$	$1.5 \times 10^3$	$9.3 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$
	2	$2.0 \times 10^5$	$1.0 \times 10^3$	$1.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$
	3	$3.6 \times 10^5$	$2.9 \times 10^3$	$9.4 \times 10^3$	$1.7 \times 10^4$
Radish root (before packaging)	1	$9.1 \times 10^3$	$7.7 \times 10^1$	$8.0 \times 10^2$	$3.3 \times 10^3$
	2	$1.2 \times 10^4$	$6.8 \times 10^1$	$6.5 \times 10^2$	$3.1 \times 10^3$
	3	$3.2 \times 10^4$	$2.1 \times 10^2$	$1.7 \times 10^3$	$1.6 \times 10^4$
Seasoning mix (before packaging)	1	$5.3 \times 10^3$	$3.6 \times 10^1$	ND	ND
	2	$3.7 \times 10^3$	$3.1 \times 10^1$	ND	ND
	3	$4.2 \times 10^3$	$4.4 \times 10^1$	ND	ND
Seasoning mix (after packaging)	1	$1.5 \times 10^2$	$2.5 \times 10^1$	ND	ND
	2	$3.5 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$	ND	ND
	3	$0.5 \times 10^2$	$1.0 \times 10^1$	ND	ND

<sup>1)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

<sup>2)</sup> ND :  $<10^1$  CFU/g or mL



#### 나. 절입무의 세정을 위한 적정 전처리 조건 설정

원료무의 살균을 위해 전기분해수인 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 미산성 전기분해수, 그리고 이산화염소수의 농도를 달리하여 침지 세정한 결과는 다음의 Figs. 65~66 및 Table 44와 같았다. 원료 무에서 흙 등 이물질만을 제거하고 강산성 전기분해수로 침지 세정한 결과, 초기 균수  $1.7 \times 10^5$  CFU/g에서 30분후 강산성 전기분해수는  $1.6 \times 10^3$  CFU/g, 약알칼리성 전기분해수는 30분후  $1.0 \times 10^3$  CFU/g, 미산성 전기분해수는  $1.2 \times 10^3$  CFU/g으로 감소하였으며, 이산화염소수의 경우에는 초기균수  $1.7 \times 10^5$  CFU/g에서 10 ppm의 이산화염소수 처리로 30분후  $9.7 \times 10^2$  CFU/g으로, 20 ppm의 이산화염소수 처리로 30분후  $2.7 \times 10^2$  CFU/g으로, 그리고 30 ppm의 이산화염소수 처리로  $1.6 \times 10^2$  CFU/g으로 균수가 감소하였다.

각 살균소독수의 유효농도를 감안할 때 이산화염소수>미산성 전기분해수>강산성 전기분해수>약알칼리성 전기분해수 순으로 살균소독력이 높은 것으로 판단되었다. 한편, 10~30 ppm의 이산화염소수의 침지 세정중 염소화합물의 변화를 분석한 결과는 Table 44와 같았다. 이산화염소의 농도는 사용한 이산화염소수의 농도가 증가할수록 경시적인 감소량이 컸으며, free Cl,  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  및 Oxi-Cl의 함량은 경시적으로 모두 감소하였다. 그러나 Cl<sup>-</sup>의 농도변화는 사용한 이산화염소수의 농도에 관계없이 일정한 함량을 나타내었다.

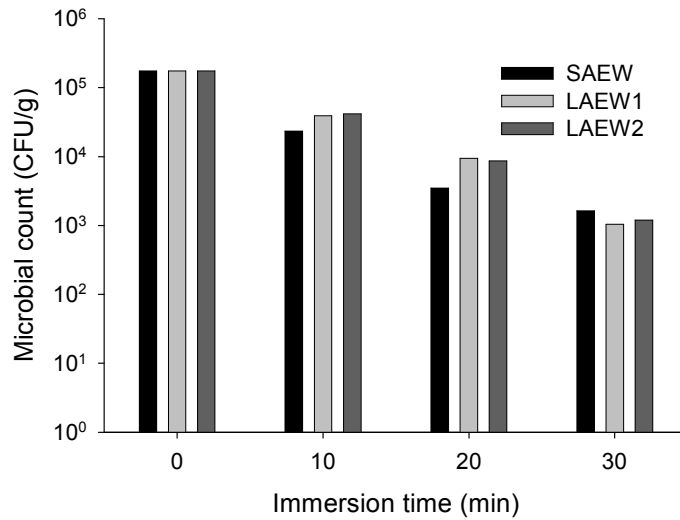


Fig. 65. Changes of total microbial counts of radish root during immersion cleaning in different electrolyzed water. Data represent means of three measurements.

\* Legend : refer to Table 2.

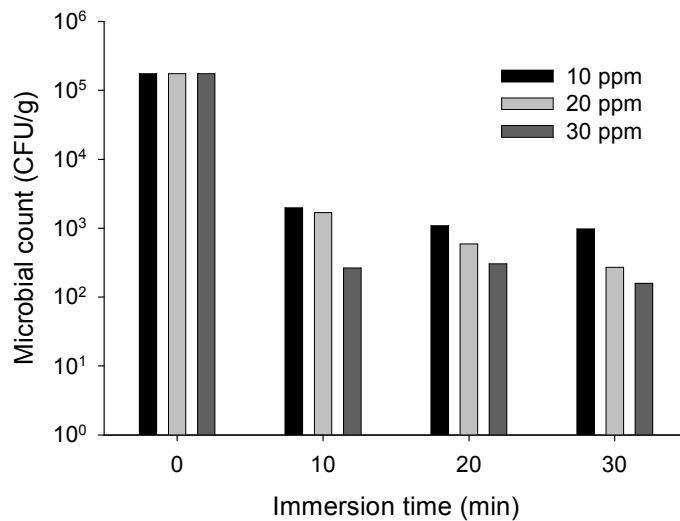


Fig. 66. Changes of total microbial counts of radish root during immersion cleaning in different concentration of aqueous ClO<sub>2</sub>. Data represent means of three measurements.

\* Legend : refer to Table 2.

Table 44. Changes in concentrations of chlorine species in 10~30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) during immersion cleaning of radish root

(Unit : ppm)

ACD (ppm)	Chlorine species	Immersion time (min)			
		0	10	20	30
10	ClO <sub>2</sub>	10.0A <sup>1)</sup>	6.7B	4.9C	3.1C
	Free Cl	5.0A	2.3B	1.8C	1.2D
	NH <sub>2</sub> Cl	0.4A	0.3B	0.1C	0.1C
	NHCl <sub>2</sub>	0.8A	0.6B	0.5B	0.5B
	Oxi-Cl	32.1A	25.4B	17.3C	17.1C
	Cl <sup>-</sup>	91.2A	91.8A	90.4A	89.1A
20	ClO <sub>2</sub>	20.0A	8.9B	5.5C	4.0D
	Free Cl	9.6A	4.1B	2.5C	1.9C
	NH <sub>2</sub> Cl	0.9A	0.4B	0.2C	0.1D
	NHCl <sub>2</sub>	1.6A	0.6B	0.2C	0.4B
	Oxi-Cl	66.7A	36.5B	32.8C	22.5D
	Cl <sup>-</sup>	118.2A	119.1A	119.0A	118.9A
30	ClO <sub>2</sub>	30.0A	14.0B	9.0C	6.1D
	Free Cl	13.1A	6.8B	4.3C	2.1D
	NH <sub>2</sub> Cl	3.5A	0.7B	0.4BC	0.2C
	NHCl <sub>2</sub>	4.5A	1.4B	1.2C	0.9D
	Oxi-Cl	93.0A	63.2B	52.4C	35.1D
	Cl <sup>-</sup>	156.1A	155.7A	155.6A	153.4A

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements. Values in the row sharing a common letter are not significantly different ( $p \leq 0.05$ ).

#### 다. 이산화염소수의 식염 및 유기산에 의한 영향

원료무의 침지 세정에 의한 살균효과가 가장 높았던 이산화염소수를 원료무의 살균소독과 절임을 위한 절임수로 활용하기 위하여 이산화염소수에 대한 식염 및 유기산의 영향을 검토하였다. 이산화염소수에 식염의 농도를 0~30%로 달리하여 제조한 절임수의 chlorine species의 변화는 Table 45와 같았다. 이산화염소는 식염의 농도가 증가할수록 경시적인 감소량이 증가하였으며  $\text{Cl}_2$ , Oxi-Cl 및 chloroamine인 monochloroamine 및 dichloroamine은 경시적으로 감소하였다.

유기산과 30 ppm의 이산화염소수의 혼합에 의한 chlorine species의 변화량은 Tables 46~48과 같았다. 즉, acetic acid의 첨가에 의한 이산화염소수의  $\text{ClO}_2$  함량은 acetic acid의 첨가량에 따라서 대조구와 유사한 수준의 감소를 나타내었으며  $\text{Cl}_2$ , Oxi-Cl 및 chloroamine 등의 chlorine species도 acetic acid 첨가량 증가에 따른 변화가 거의 없는 것으로 나타났다(Table 46). Citric acid 첨가에 의해서도 acetic acid와 유사한 경향을 나타내었으나, malic acid는 첨가후 10분에  $\text{ClO}_2$ 의 함량이 약 50% 수준으로 감소하였으며  $\text{Cl}_2$ , Oxi-Cl 및 chloroamine 등의 chlorine species의 감소량도 대조구와 비교하여 다소 큰 것으로 나타났다(Tables 47~48). 유기산 첨가에 의한 이산화염소수의 무에 대한 미생물 살균 효과는 다음의 Tables 49~51과 같았다. 즉, 대조구에 비해 acetic acid 첨가 이산화염소수는 1%, 침지 20분에, 그리고 malic acid는 30분에  $<10^1$  CFU/g으로 균수가 감소하였으나 citric acid는 대조구와 비교하여 차이를 나타내지 않았다. 유기산 첨가에 의한 이산화염소수의 살균효과는 acetic acid가 상대적으로 우수한 것으로 판단되었다.

실제 생산현장에서 비교적 많이 사용되고 있는 차아염소산나트륨과 이산화염소수 및 약알칼리성 전기분해수의 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 살균효과를 비교·검토한 결과, Figs. 67~68에서와 같이 이산화염소수는 초기 균수  $10^6$  CFU/mL에 대해 5 ppm의 농도에서 그리고 차아염소산나트륨과 약알칼리성 전기분해수는 40 ppm에서 6 log cycle의 감균효과를 나타내었다. 이는 기존의 염소계 살균소독제의 유효성을 평가한 연구 결과와 일치하는 것이었다.

Table 45. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm ACD (aqueous chlorine dioxide) after addition of 0~30% of table salt

(Unit : ppm)

Time (min)	Chlorine species	Table salt (w/v, %)			
		0	10	20	30
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0	30.0
	Cl <sub>2</sub>	1.37	1.37	1.37	1.37
	NH <sub>2</sub> Cl	0.17	0.17	0.17	0.17
	NHCl <sub>2</sub>	0.21	0.21	0.21	0.21
	Oxi-Cl	2.3	2.3	2.3	2.3
30	ClO <sub>2</sub>	26.0	24.0	10.0	13.0
	Cl <sub>2</sub>	1.18	0.86	0.13	0.09
	NH <sub>2</sub> Cl	0.11	0.06	0.03	0.03
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.09	0.06	0.06
	Oxi-Cl	2.4	1.9	0.9	0.7
60	ClO <sub>2</sub>	25.0	21.0	10.0	13.0
	Cl <sub>2</sub>	1.21	0.81	0.08	0.11
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	0.07	0.02	0.03
	NHCl <sub>2</sub>	0.23	0.09	0.04	0.09
	Oxi-Cl	2.5	0.9	1.0	0.8

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 46. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm ACD (aqueous chlorine dioxide) added 0~1% of acetic acid during immersion of radish root

(Unit : ppm)

Time	Chlorine species	Acetic acid (%)		
		0	0.5	1.0
0	ClO <sub>2</sub>	30.0	30.0	30.0
	Cl <sub>2</sub>	1.28	1.28	1.28
	NH <sub>2</sub> Cl	0.09	0.09	0.09
	NHCl <sub>2</sub>	0.21	0.21	0.21
	Oxi-Cl	2.4	2.4	2.4
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	25.0	24.0	24.0
	Cl <sub>2</sub>	1.17	1.25	1.31
	NH <sub>2</sub> Cl	0.06	0.01	ND <sup>2)</sup>
	NHCl <sub>2</sub>	0.12	0.13	0.19
	Oxi-Cl	2.3	2.1	2.2
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	24.0	24.0	23.0
	Cl <sub>2</sub>	1.12	1.22	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.07	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.13	0.16	0.18
	Oxi-Cl	2.2	2.0	2.1
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	24.0	24.0	23.0
	Cl <sub>2</sub>	1.16	1.29	1.3
	NH <sub>2</sub> Cl	0.07	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.17	0.12	0.16
	Oxi-Cl	2.2	2.0	2.1
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND : not detected

Table 47. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm ACD (aqueous chlorine dioxide) added 0~1% of citric acid during immersion of radish root

(Unit : ppm)

Time	Chlorine species	Citric acid (%)		
		0	0.5	1.0
0	ClO <sub>2</sub>	30.0	30.0	30.0
	Cl <sub>2</sub>	1.43	1.43	1.43
	NH <sub>2</sub> Cl	0.17	0.17	0.17
	NHCl <sub>2</sub>	0.33	0.33	0.33
	Oxi-Cl	2.1	2.1	2.1
	Cl <sup>-</sup>	1.8	1.8	1.8
10	ClO <sub>2</sub>	23.0	17.0	17.0
	Cl <sub>2</sub>	1.12	0.76	1.05
	NH <sub>2</sub> Cl	0.12	ND <sup>2)</sup>	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.22	0.1	0.18
	Oxi-Cl	1.6	0.8	0.7
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	23.0	17.0	17.0
	Cl <sub>2</sub>	1.01	0.78	1.08
	NH <sub>2</sub> Cl	0.09	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.14	0.1	0.17
	Oxi-Cl	1.7	0.6	0.7
	Cl <sup>-</sup>	1.8	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	22.0	16.0	16.0
	Cl <sub>2</sub>	1.02	0.84	1.06
	NH <sub>2</sub> Cl	0.13	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.15	0.1	0.21
	Oxi-Cl	1.5	0.6	0.6
	Cl <sup>-</sup>	2.2	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND : not detected.

Table 48. Changes in concentrations of chlorine species in 30 ppm ACD (aqueous chlorine dioxide) added 0~1% of malic acid during immersion of radish root

(Unit : ppm)

Time	Chlorine species	Malic acid (%)		
		0	0.5	1.0
0	ClO <sub>2</sub>	30.0 <sup>1)</sup>	30.0	30.0
	Cl <sub>2</sub>	1.08	1.08	1.08
	NH <sub>2</sub> Cl	0.11	0.11	0.11
	NHCl <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2
	Oxi-Cl	1.9	1.9	1.9
	Cl <sup>-</sup>	2.0	2.0	2.0
10	ClO <sub>2</sub>	22.0	15.0	16.0
	Cl <sub>2</sub>	0.95	0.64	0.79
	NH <sub>2</sub> Cl	0.09	ND <sup>2)</sup>	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.15	0.11	0.1
	Oxi-Cl	1.8	0.7	0.7
	Cl <sup>-</sup>	1.9	ND	ND
20	ClO <sub>2</sub>	21.0	14.0	14.0
	Cl <sub>2</sub>	0.89	0.59	0.77
	NH <sub>2</sub> Cl	0.1	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.14	0.1	0.09
	Oxi-Cl	1.8	0.8	0.7
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND
30	ClO <sub>2</sub>	21.0	14.0	14.0
	Cl <sub>2</sub>	0.86	0.59	0.71
	NH <sub>2</sub> Cl	0.09	ND	ND
	NHCl <sub>2</sub>	0.14	0.11	0.09
	Oxi-Cl	1.9	0.7	0.7
	Cl <sup>-</sup>	2.0	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND : not detected.



Table 49. Changes of total viable cell count during immersion cleaning of radish root in 30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) containing different concentration of acetic acid.

(Unit : CFU/g)

Time (min)	Acetic acid (w/v, %)		
	0.0	0.5	1.0
0	$7.3 \times 10^4$ <sup>1)</sup>	$7.3 \times 10^4$	$7.3 \times 10^4$
10	$5.8 \times 10^2$	$1.6 \times 10^2$	$1.5 \times 10^1$
20	$4.0 \times 10^1$	$1.4 \times 10^1$	ND <sup>2)</sup>
30	$8.5 \times 10^1$	$4.2 \times 10^1$	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND :  $<10^1$  CFU/g

Table 50. Changes of total viable cell count during immersion cleaning of radish root in 30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) containing different concentration of citric acid.

(Unit : CFU/g)

Time (min)	Citric acid (w/v, %)		
	0.0	0.5	1.0
0	$6.6 \times 10^4$ <sup>1)</sup>	$6.6 \times 10^4$	$6.6 \times 10^4$
10	$9.5 \times 10^2$	$2.05 \times 10^3$	$1.9 \times 10^2$
20	$4.5 \times 10^2$	$6.15 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$
30	$8.5 \times 10^1$	$3.25 \times 10^1$	$1.3 \times 10^1$

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 51. Changes of total viable cell count during immersion cleaning of radish root in 30 ppm of ACD (aqueous chlorine dioxide) containing different concentration of malic acid.

(Unit : CFU/g)

Time (min)	Malic acid (w/v, %)		
	0.0	0.5	1.0
0	$1.3 \times 10^5$ <sup>1)</sup>	$1.3 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$
10	$1.2 \times 10^2$	$5.0 \times 10^1$	$2.0 \times 10^1$
20	$2.7 \times 10^2$	$6.8 \times 10^2$	$1.5 \times 10$
30	$4.0 \times 10^2$	ND <sup>2)</sup>	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND :  $<10^1$  CFU/g

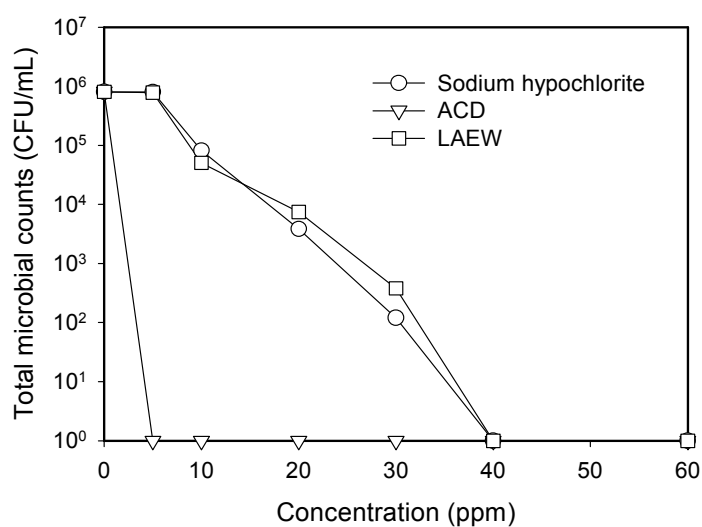


Fig. 67. Disinfection effects of *E. coli* ATCC 10536 cell by different concentration of sodium hypochlorite, ACD and LAEW. A culture of *E. coli* was grown in LB medium, and then exposed to each concentration of disinfectant for 20 min. Data represent means of three measurements.

\* Legend : refer to Table 2.

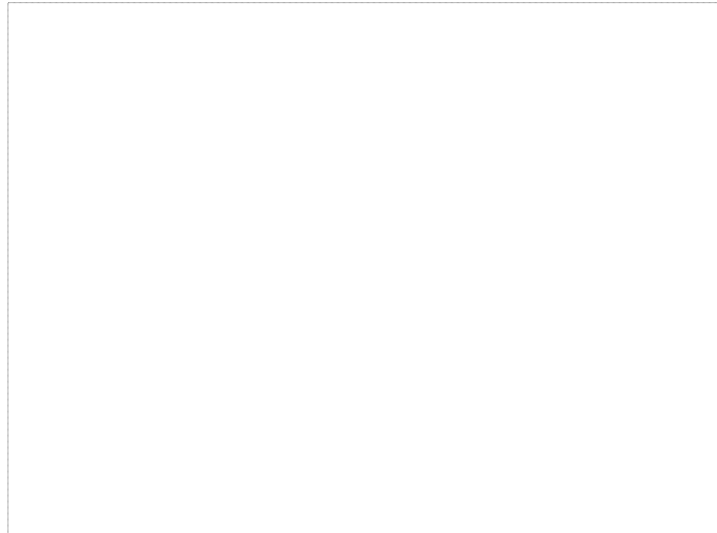


Fig. 68. Disinfection effects of *S. aureus* ATCC 6538 cell by different concentration of sodium hypochlorite, ACD and LAEW. A culture of *S. aureus* was grown in LB medium, and then exposed to each concentration of disinfectant for 20 min. Data represent means of three measurements.

\* Legend : refer to Table 2.

#### 나. 살균소독수 활용 절임, 탈염 공정 개발

##### 1) 살균소독수를 절임수로 활용한 무의 절임중 품질변화

절임용 처리수로서 전기분해수와 이산화염소수의 활용 가능성을 검토하기 위하여 전기분해수인 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 미산성 전기분해수, 그리고 이산화염소수를 사용하여 절임수를 제조하고 절임중 무의 품질변화를 분석하였다.

절임중 pH의 변화는 Figs. 69~70에서와 같이 염장방법을 달리한 염장무의 pH는 저장 초기에는 절임수와 절임방법에 따른 차이가 다소 보였으며 절임 후 15일째부터는 수도수를 절임수로 사용한 절임무를 제외한 타 처리구의 경우 pH 5.73~6.03의 수준을 나타내었다. 건식법으로 절임한 대조구는 초기에 6.76에서 30일까지 지속적인 감소를 나타낸 후 45일까지 다소 증가한 이후 변화가 없었고, 전기분해수 및 이산화염소수를 절임수로 사용한 절임무에서는 감소폭이 상대적으로 작았다.

염장무의 산도는 전반적으로 60일 이후 모든 처리구에서 급격한 감소를 보였으며 절임 방법에 있어서는 대체적으로 건식법에 의한 절임 무가 습식법에 의한 무보다 다소 높은 수준을 나타냈다. 건식법에 있어서 수도수를 절임수로 사용한 대조구에서는 초기 0.13%에서 저장 30일째 0.20%로 증가한 이후 지속적인 감소를 보였으나 전기분해수 및 이산화염소수를 사용한 시험구에서는 변화량이 상대적으로 작았다 (Figs. 71~72).

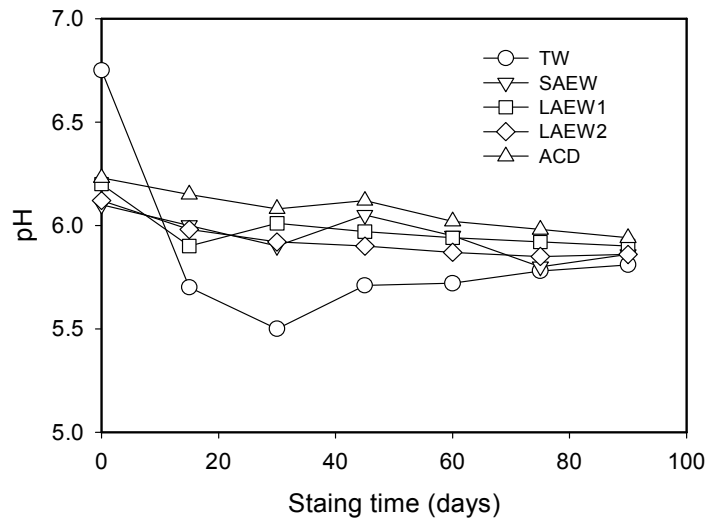


Fig. 69. Changes in pH of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.  
 \* Legends : refer to Table 2.

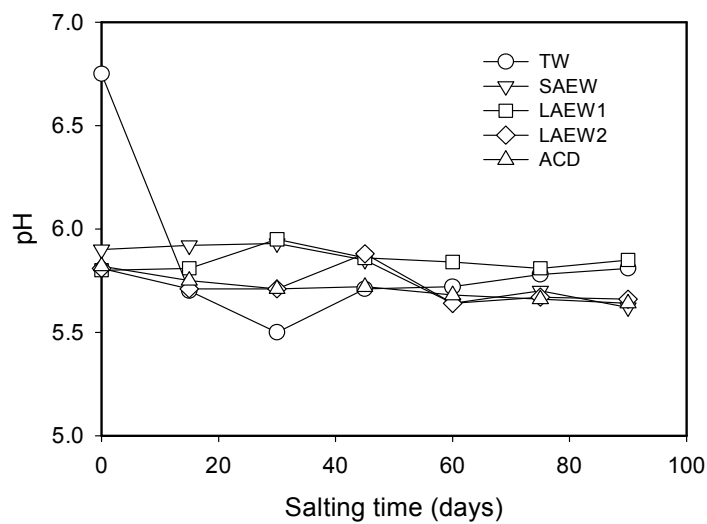


Fig. 70. Changes in pH of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.  
 \* Legends : refer to Table 2.

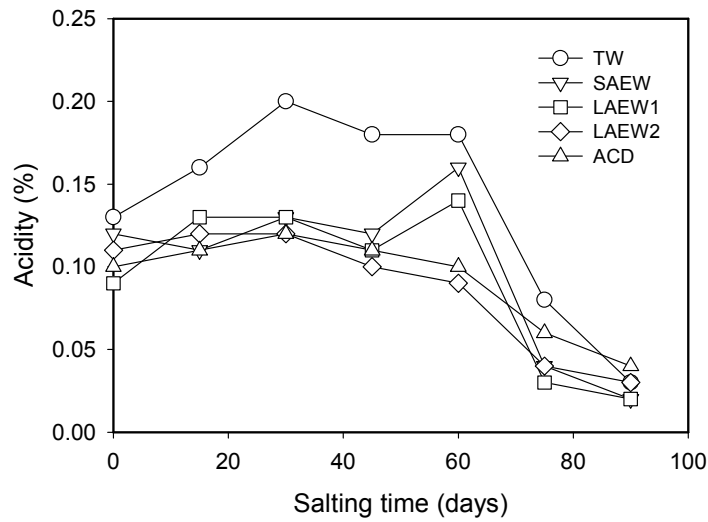


Fig. 71. Changes in acidity of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements. Legends : refer to Table 2.

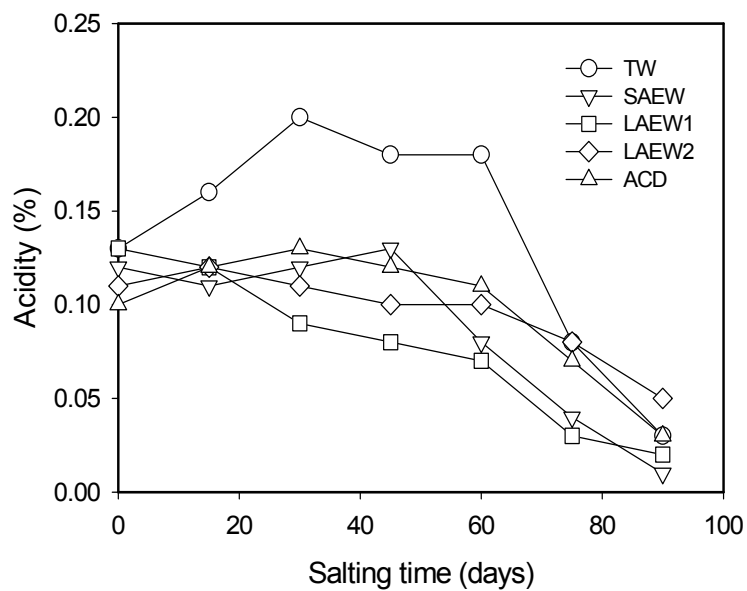


Fig. 72. Changes in acidity of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements. Legends : refer to Table 2.

절임중 염도의 변화는 건식 및 습식의 절임방법에 따른 차이가 뚜렷하게 나타났으며, 건식 절임의 경우 모든 처리구에서 초기 9.00~9.07%이었던 것이 저장 15일째에 급격히 증가한 이후 저장 90일에 17% 수준을 나타내었다. 습식 절임법의 경우에는 13% 수준을 나타내었다(Figs. 73~74). 염장무의 hardness는 전반적으로 저장 초기에 다소 증가한 후 저장 30일에 급격히 감소하여 416.7~557.0 g/cm<sup>2</sup>의 수준을 보인 초기치의 50% 수준인 205.1~292.2 g/cm<sup>2</sup>의 범위였다(Figs. 75~76). 절임중 환원당은 절임방법에 따른 차이가 뚜렷하였으며 전반적으로 저장 15일까지는 처리구에 따라 큰 차이가 없었지만 저장 30일 이후 건식 절임한 경우가 습식의 경우보다 높았고 특히 습식 절임한 경우는 저장 30일 급격한 감소를 보인 후 다소 증가하는 경향을 보였다. 습식 절임법의 경우 저장 초기에는 변화가 없다가 저장 30일째까지 초기치의 1/3 수준으로 감소하였으며 이후에 다소 증가하는 경향을 보였는데 이는 절임용액으로 수용성인 환원당이 용출되었기 때문으로 생각된다(Figs. 77~78). 한편, 염장무의 색도는 전반적으로 저장기간이 경과함에 따라 L (lightness)값은 감소하였고 색차값(ΔE)은 증가하는 경향이었으며 절임방법에 따른 차이가 뚜렷하게 나타났는데 건식 절임법의 경우 a (redness) 및 b (yellowness)값은 증가하는 경향으로 나타났다(Tables 52~53). 그리고 미생물 변화에 있어서 원료무의 경우 총균수, 효모 및 곰팡이류, 대장균군에서 각각 5.1×10<sup>6</sup>, 4.8×10<sup>6</sup>, 1.2×10<sup>2</sup> cfu/g이었으며 절임방법에 따라 다소 다른 균수 변화를 나타내었다. 전반적으로 건식 절임법의 경우 저장 초기에 다소 감소하여 큰 변화가 없었던 반면에 습식 절임법의 경우 저장 45일째까지 다소 증가한 후 변화가 없었다. 저장 초기의 총균, 효모 및 곰팡이류의 경우 대조구에 비해서 전해수로 세척한 후 건식 절임한 처리구의 경우 2 log cycle 정도가 감소하였던 반면 습식 절임 처리구는 3 log cycle 정도 감소 효과를 나타내었다(Figs. 79~82). 대장균군의 경우 저장기간 동안 모든 처리구에서 검출되지 않았으며, 이는 염장무 자체의 염도가 높기 때문인 것으로 판단되었다(Tables 54~55).

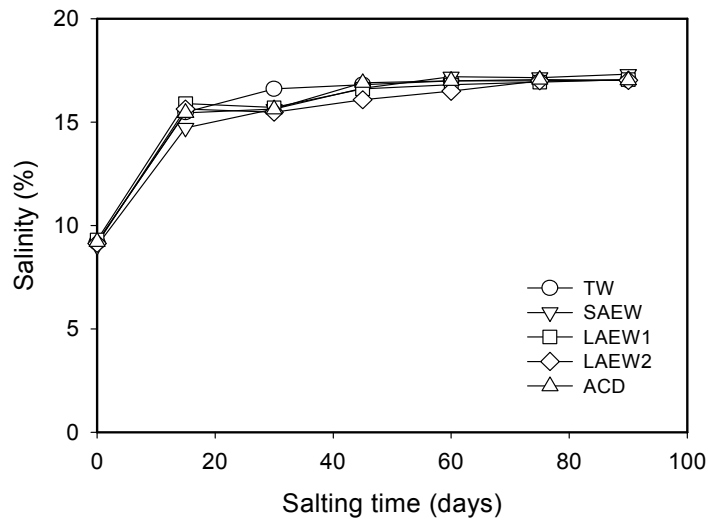


Fig. 73. Changes in salinity of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

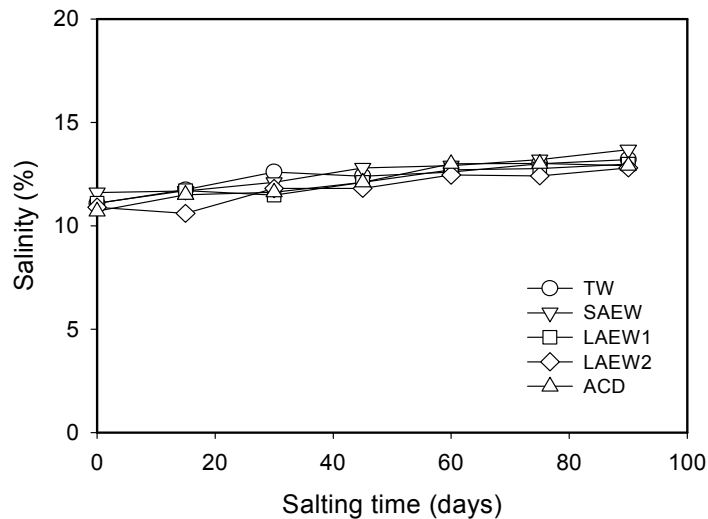


Fig. 74. Changes in salinity of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

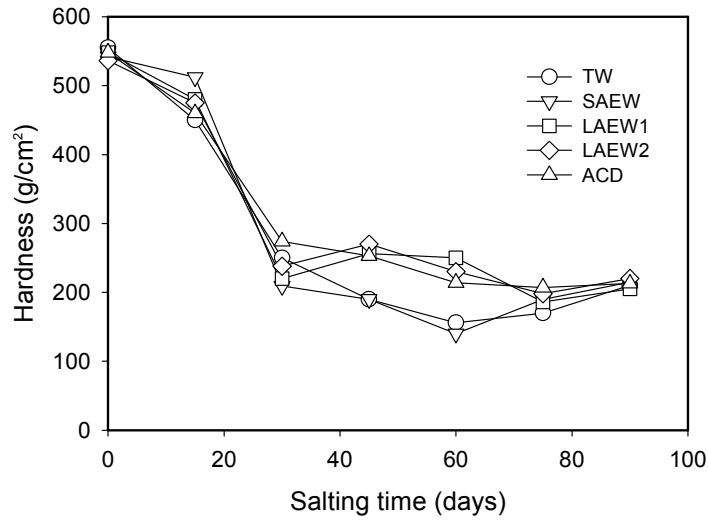


Fig. 75. Changes in hardness of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

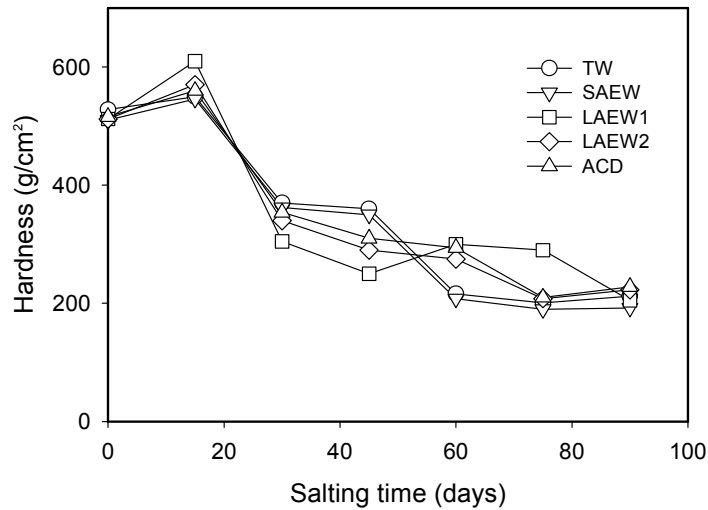


Fig. 76. Changes in hardness of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.



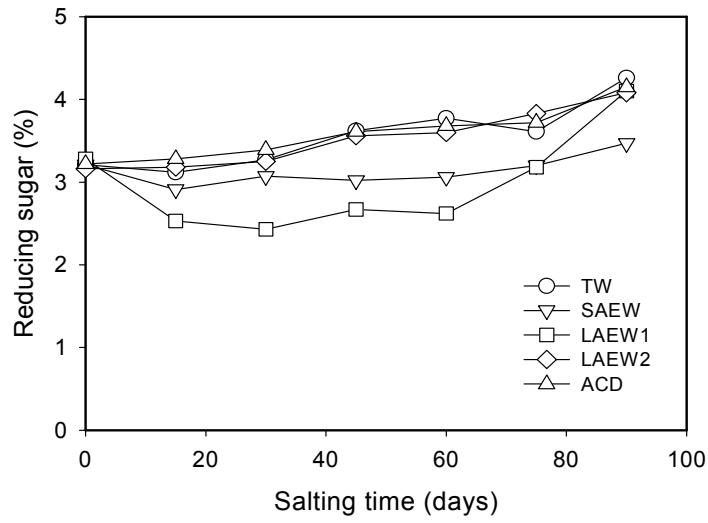


Fig. 77. Changes in reducing sugar content of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

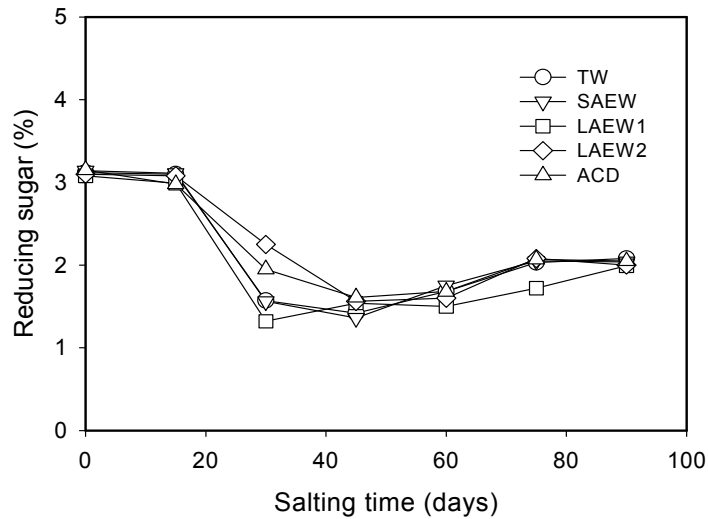


Fig. 78. Changes in reducing sugar content of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

Table 52. Changes in color value of radish root during salting by dry processing using different salting water

Salting water <sup>1)</sup>	Hunter value	Salting time (days)						
		0	15	30	45	60	75	90
TW	L	77.25 <sup>2)</sup>	78.80	74.43	76.09	68.62	60.69	55.67
	a	-1.60	-1.81	-3.05	-3.67	-2.06	-1.34	-0.84
	b	13.71	12.96	14.94	20.06	21.02	19.38	19.08
SAEW	L	77.25	74.98	74.64	74.84	66.21	64.86	60.03
	a	-1.60	-1.76	-2.42	-2.27	0.17	0.90	0.54
	b	13.71	11.49	14.38	17.09	19.64	21.77	20.68
LAEW1	L	77.25	77.66	75.97	75.32	67.70	64.48	64.44
	a	-1.60	-1.64	-2.68	-2.68	0.13	0.53	-0.01
	b	13.71	11.29	15.54	16.72	21.26	21.12	21.59
LAEW2	L	77.25	76.10	75.42	75.38	68.50	65.21	63.43
	a	-1.60	-1.69	-2.48	-2.82	0.15	0.42	0.09
	b	13.71	11.20	14.32	15.97	20.63	21.10	21.08
ACD	L	77.25	77.15	76.01	75.23	68.32	65.24	65.38
	a	-1.60	-1.72	-2.85	-2.67	0.18	0.16	0.04
	b	13.71	11.15	16.41	16.97	20.24	21.17	20.49

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 53. Changes in color value of radish root during salting by wet processing using different salting water

Salting water <sup>1)</sup>	Hunter value	Salting time (days)						
		0	15	30	45	60	75	90
TW	L	77.02 <sup>2)</sup>	77.80	75.20	74.20	69.80	63.45	58.90
	a	-1.60	-1.81	-2.01	-2.05	-2.49	-2.82	-3.08
	b	14.70	13.85	14.26	12.98	12.83	13.47	13.92
SAEW	L	77.02	76.72	76.96	76.31	74.37	68.21	63.25
	a	-1.60	-1.15	-1.86	-2.21	-2.42	-2.62	-3.19
	b	14.70	12.74	15.24	13.97	14.51	14.43	14.96
LAEW1	L	77.02	77.92	75.02	75.31	73.16	67.41	61.42
	a	-1.60	-1.27	-1.96	-2.24	-2.73	-2.65	-2.23
	b	14.70	12.85	16.14	12.75	15.28	14.18	15.11
LAEW2	L	77.02	76.98	75.16	75.02	73.2	68.3	62.4
	a	-1.60	-1.26	-2.05	-2.16	-2.53	-2.47	-2.23
	b	14.70	14.56	14.35	13.48	14.05	14.82	15.12
ACD	L	77.02	77.45	75.08	75.66	74.28	69.34	63.81
	a	-1.60	-1.24	-2.01	-2.36	-2.65	-2.49	-2.28
	b	14.70	13.25	13.92	13.56	13.48	13.85	14.86

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

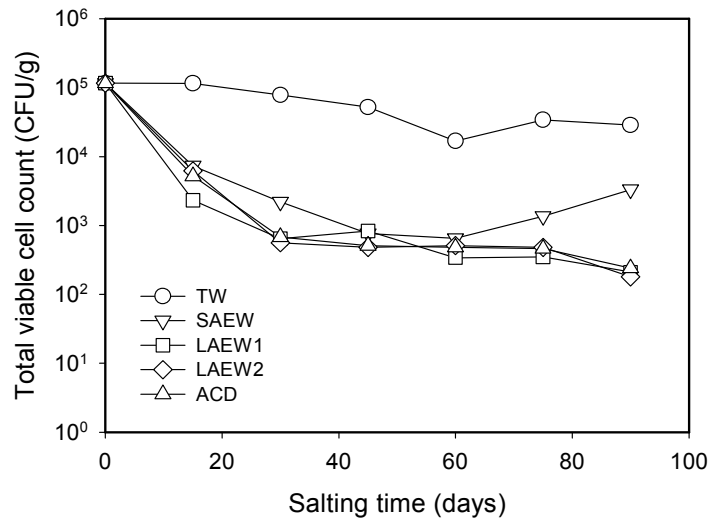


Fig. 79. Changes in total viable cell count of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

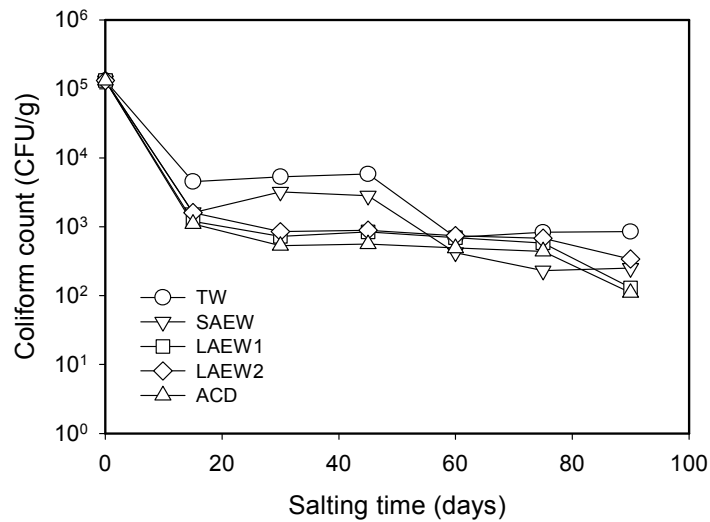


Fig. 80. Changes in yeast & mould count of radish root during salting by dry processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

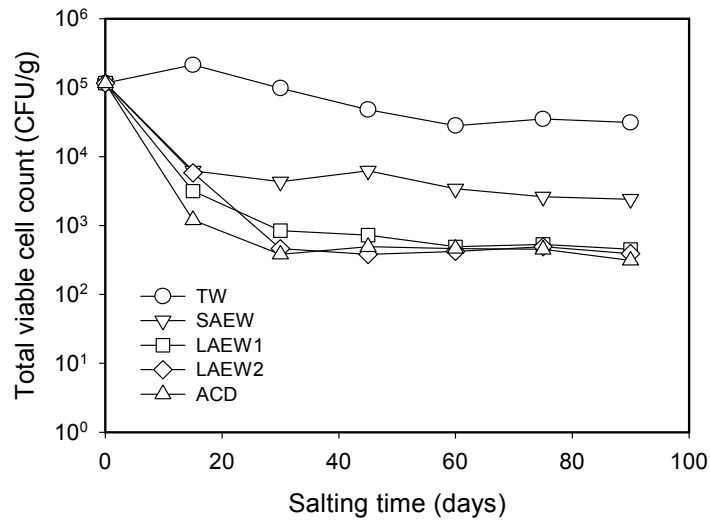


Fig. 81. Changes in total viable cell count of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

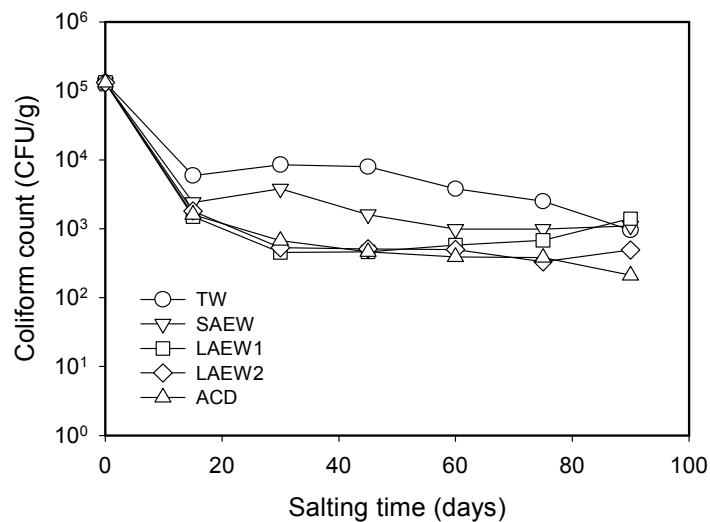


Fig. 82. Changes in yeast & mould count of radish root during salting by wet processing using different salting water. Data represent means of three measurements.

\* Legends : refer to Table 2.

Table 54. Changes in coliform count of radish root during salting by dry processing using different salting water

Salting time (days)	Salting water <sup>1)</sup>				
	TW	SAEW	LAEW1	LAEW2	ACD
0	9.12×10 <sup>2)</sup>	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND
30	ND	ND	ND	ND	ND
45	ND	ND	ND	ND	ND
60	ND	ND	ND	ND	ND
75	ND	ND	ND	ND	ND
90	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>3)</sup> <1×10 CFU/g

Table 55. Changes in coliform count of radish root during salting by wet processing using different salting water

Salting time (days)	Salting water <sup>1)</sup>				
	TW	SAEW	LAEW1	LAEW2	ACD
0	3.68×10 <sup>2)</sup>	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	ND	ND
30	ND	ND	ND	ND	ND
45	ND	ND	ND	ND	ND
60	ND	ND	ND	ND	ND
75	ND	ND	ND	ND	ND
90	ND	ND	ND	ND	ND

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>3)</sup> <1×10 CFU/g

## 2) 살균소독수로 탈염한 절임무의 탈염중 품질변화

탈염수로서 전기분해수와 이산화염소수의 활용하기 위하여 전기분해수인 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 미산성 전기분해수, 그리고 이산화염소수를 사용하여 절임무를 탈염하면서 품질변화를 분석하였다. 탈염중 미생물의 변화를 분석한 결과 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 30 ppm의 이산화염소수로 탈염한 절임무의 미생물 감균 효과가 우수한 것으로 나타났다(Fig. 83). 한편 이때의 pH, ORP, 식염농도, hardness 및 색도의 변화는 Tables 56~62와 같았다.

pH는 대조구에 비해 약알칼리성 전기분해수와 이산화염소수를 탈염수로 사용한 경우 다소 높은 값을 나타내었으나, ORP는 상대적으로 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 탈염속도는 30 ppm의 이산화염소수와 30 ppm의 약알칼리성 전기분해수 및 30 ppm의 이산화염소수를 mixed oxidant로 사용한 경우 가장 빠른 것으로 나타났다. Hardness는 대조구와 유사한 수준이었다. 탈염과정중 색도의 변화는 대조구에 비해 이산화염소수 탈염처리가 황색도를 보다 빨리 저하시켜 관능적으로는 밝은 색상을 나타내는 특징을 가지고 있었다. 산도의 경우에도 30 ppm의 약알칼리성 전기분해수를 제외하고는 이산화염소수를 사용한 경우에 48시간 이후 산도의 감소속도가 상대적으로 빨랐다.

절임공정에서 30 ppm의 이산화염소수를 활용한 경우 총균수는 약 2 log cycle, 효모와 곰팡이는 약 1 log cycle의 감균 효과가 있었으며 대장균군의 경우 절임 초기부터  $<10^1$  CFU/g을 나타내어 절임수로의 활용 가능성을 시사하였다. 염장무의 식염농도는 대조구와 차이를 보이지 않았으며, hardness도 수도수를 사용한 대조구와 이산화염소수를 사용한 처리구에서 차이를 나타내지 않는 것으로 판단되었다.

실제 생산공정에서 이산화염소수만을 적용한 경우의 미생물 변화에 대한 예비실험 결과는 다음의 Fig. 84와 같았다. 이러한 결과를 고려할 때 3차 연도에서 전기분해수와 이산화염소수를 실제 생산공정에 체계적으로 활용할 경우 미생물 제어에 대한 보다 효과적인 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단되었다.

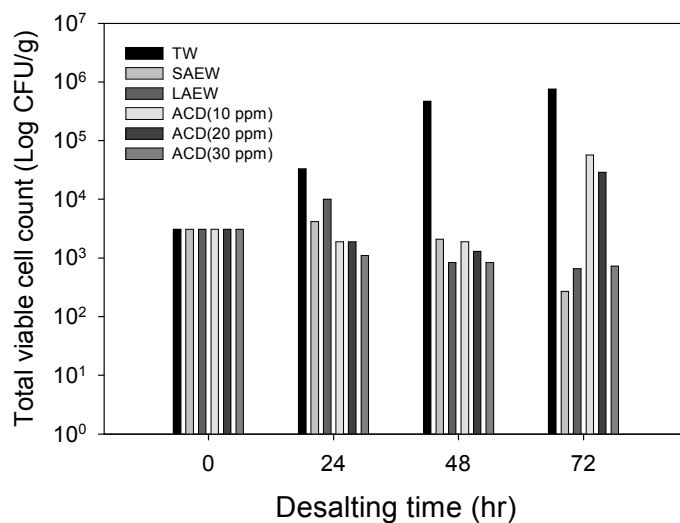


Fig. 83. Changes in microbial count using various desalting water during desalting.

\* Data represent means of three measurements.

Table 56. Changes in pH of salted radish root using different desalting water

Desalting water <sup>1)</sup>	Desalting time (hr)			
	0	24	48	72
TW	5.14 <sup>2)</sup>	5.90	5.31	4.30
SAEW	5.14	5.17	4.70	3.96
LAEW	5.14	5.62	5.69	4.90
30 ppm ACD	5.14	5.36	5.12	5.12
SAEW+30ppm ACD	5.14	5.14	4.61	4.03
LAEW+30ppm ACD	5.14	5.45	5.20	5.20

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.



Table 57. Changes in ORP of salted radish root using different desalting water

Desalting water <sup>1)</sup>	Desalting time (hr)		
	24	48	72
TW	201 <sup>2)</sup>	320	290
SAEW	336	385	385
LAEW	232	247	262
30 ppm ACD	300	307	348
SAEW+30 ppm 30ppm	310	337	368
LAEW+30 ppm 30ppm	273	261	319

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 58. Changes in salt concentration of salted radish root using different desalting water

(Unit : %)

Desalting water <sup>1)</sup>	Desalting time (hr)			
	0	24	48	72
TW	13.8 <sup>2)</sup>	5.74	5.23	2.81
SAEW	13.8	5.74	5.38	2.79
LAEW	13.8	5.20	4.55	2.01
30 ppm ACD	13.8	6.43	4.12	3.20
SAEW+30ppm ACD	13.8	5.36	4.53	1.21
LAEW+30ppm ACD	13.8	6.04	3.67	3.60

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 59. Changes in hardness of salted radish root using different desalting water

(Unit : g/cm<sup>2</sup>)

Desalting water <sup>1)</sup>	Desalting time			
	0	24	48	72
TW	3,114.7 <sup>2)</sup>	2,557.7	2,437.6	1,794.4
SAEW	3,114.7	2,842.0	2,123.0	3,036.6
LAEW	3,114.7	2,798.5	2,676.2	2,126.1
30 ppm ACD	3,114.7	2,722.9	3,027.8	3,144.4
SAEW+30 ppm ACD	3,114.7	2,882.8	2,621.7	2,070.2
LAEW+30 ppm ACD	3,114.7	2,814.4	2,500.0	2,727.0

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 60. Changes in reducing sugar content of salted radish root using different desalting water

Desalting water <sup>1)</sup>	Desalting time (hr)	Reducing sugar (%)
Control	0	5.35 <sup>2)</sup>
	24	2.93
	48	2.75
TW	72	1.56
	24	2.99
	48	2.55
SAEW	72	1.91
	24	2.80
	48	2.44
LAEW	72	1.19
	24	3.27
	48	2.36
30 ppm ACD	72	1.56
	24	2.80
	48	2.43
SAEW+30 ppm ACD	72	0.98
	24	2.92
	48	1.95
LAEW+30 ppm ACD	72	1.67

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 61. Changes in color of salted radish root using different desalting water

Desalting water <sup>1)</sup>	Hunter value	Desalting time (hr)			
		0	24	48	72
TW	L	55.03 <sup>2)</sup>	58.55	53.31	57.83
	a	-6.43	-5.40	-5.60	-4.94
	b	22.37	26.15	22.75	25.38
SAEW	L	55.03	57.20	54.90	61.54
	a	-6.43	-5.00	-4.15	-2.56
	b	22.37	26.98	24.69	28.77
LAEW	L	55.03	55.37	52.87	54.30
	a	-6.43	-4.23	-2.88	-1.77
	b	22.37	26.02	23.66	23.16
30 ppm ACD	L	55.03	57.98	53.23	54.53
	a	-6.43	-5.21	-2.11	-2.68
	b	22.37	28.95	22.32	18.11
SAEW+30 ppm ACD	L	55.03	58.47	54.54	58.29
	a	-6.43	-6.23	-3.80	-2.82
	b	22.37	28.48	22.66	20.15
LAEW+30 ppm ACD	L	55.03	57.20	55.51	50.89
	a	-6.43	-4.80	-2.88	-2.80
	b	22.37	28.64	25.31	18.47

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 62. Changes in acidity of salted radish root using different desalting water  
(Unit : %)

Desalting water <sup>1)</sup>	0	24	48	72
TW	0.227 <sup>2)</sup>	0.091	0.109	0.155
SAEW	0.227	0.127	0.127	0.136
LAEW	0.227	0.091	0.073	0.045
30 ppm ACD	0.227	0.127	0.100	0.091
SAEW+30 ppm ACD	0.227	0.136	0.127	0.082
LAEW+30 ppm ACD	0.227	0.127	0.091	0.082

<sup>1)</sup> Refer to Table 2.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

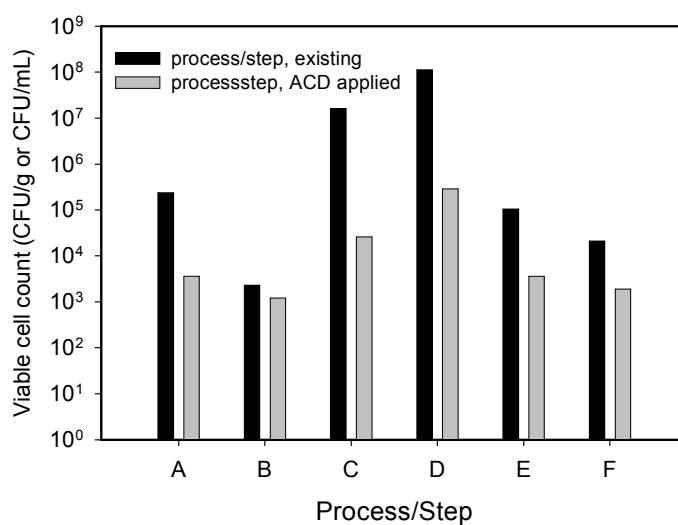


Fig. 84. Viable cell count in each *danmooji* manufacturing process. A, Washing of radish root; B, Salting of radish root; C, Desalting of radish root; D, Desalting water after 3 days; E, Peeling of desalted radish root; F, Packaging of *danmooji*.

\* Data represent means of three measurements.

### 3) 살균소독수로 제조한 충전수로 포장한 단무지의 저장중 품질변화

충진수 제조수로서 전기분해수와 이산화염소수를 활용하여 Table 5의 배합비에 따라 충전수를 제조한 다음 절임후 탈염한 무를 가열살균 공정을 거치지 않고 각각의 조미액에 침지시켜 저장하면서 품질변화를 검토하였다.

이때 미생물균수의 변화는 절임방법 및 조미액 제조수에 따라 대조구에 비해 1~2 log cycle 정도 낮은 균수를 나타내었다(Tables 63~64). pH의 경우에는 포장조건과 조미액 제조수에 따라 초기 pH값과 감소량에서 다소의 차이를 보였으나 전반적으로 유사한 감소 경향을 나타내었다(Table 65). 산도의 경우에도 pH와 유사한 경향을 나타내었으나 전반적으로 저장기간 90일 동안 그 변화량은 평균 0.01~0.04% 수준이었다(Table 66). 염도의 경우에는 수도수를 사용한 경우에 비해 진공포장에서는 약알칼리성 전기분해수와 이산화염소수를 사용한 경우에 변화량이 상대적으로 작은 것으로 나타났다(Table 67). 이산화염소수만을 충전수로 활용하여 60일간의 저장중 미생물균수 변화, 염도 및 조직감의 변화를 분석한 결과(Table 68~70), 총균수는 저장 60일까지  $10^2$  CFU/g 수준, 효모와 곰팡이수, 대장균균수는  $10^1$  CFU/g의 상대적으로 낮은 균수가 유지되었다. 염도와 조직감은 대조구와 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았으나 저장 15일까지 이산화염소수를 활용한 조미액이 조직감의 감소가 상대적으로 작았다. 현재 미산성 전기분해수를 이용한 포장조건별 저장실험을 진행중이며, 관능검사 및 조직감 등의 이화학적 특성 분석을 진행하고 있다. 현재까지의 결과를 고려할 때 충전수로서는 약알칼리성 전기분해수와 이산화염소수가 미생물학적 품질과 이화학적 품질 유지에 보다 효과적인 것으로 판단되었다.

Table 63. Changes in microbial counts of container-packaging *tong-danmooji* packed with various seasoning solution

Microbial population	Storage time (days)	Seasoning solution <sup>1)</sup>			
		TW	SAEW	LAEW1	ACD
Total viable cell count (CFU/g)	0	2.4×10 <sup>2</sup>	ND	3.1×10 <sup>1</sup>	3.0×10 <sup>1</sup>
	45	1.3×10 <sup>2</sup>	ND	1.0×10 <sup>1</sup>	3.8×10 <sup>1</sup>
	90	1.4×10 <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>1</sup>	ND	1.8×10 <sup>1</sup>
Yeast & mould count (CFU/g)	0	1.3×10 <sup>2</sup>	ND	2.0×10 <sup>1</sup>	1.0×10 <sup>1</sup>
	45	1.2×10 <sup>2</sup>	ND	1.0×10 <sup>1</sup>	2.0×10 <sup>1</sup>
	90	1.3×10 <sup>2</sup>	ND	ND	1.0×10 <sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Refer to Table 3.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 64. Changes in microbial counts of vacuum-packaging *tong-danmooji* packed with various seasoning solution

Microbial population	Storage time (days)	Seasoning solution <sup>1)</sup>			
		TW	SAEW	LAEW1	ACD
Total viable cell count (CFU/g)	0	2.0×10 <sup>12</sup>	ND	ND	ND
	45	1.5×10 <sup>1</sup>	ND	ND	ND
	90	1.6×10 <sup>1</sup>	ND	1.0×10 <sup>1</sup>	1.1×10 <sup>1</sup>
Yeast & mould count (CFU/g)	0	1.5×10 <sup>1</sup>	ND	ND	ND
	45	1.1×10 <sup>1</sup>	ND	ND	ND
	90	1.4×10 <sup>1</sup>	ND	1.0×10 <sup>1</sup>	1.0×10 <sup>1</sup>

<sup>1)</sup> Refer to Table 3.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 65. Changes in pH of container- and vacuum-packaging *tong-danmooji* packed with various seasoning solution

Packaging type	Storage time (days)	Seasoning solution <sup>1)</sup>			
		TW	SAEW	LAEW1	ACD
Container	0	4.15 <sup>2)</sup>	3.82	3.86	4.15
	45	3.80	3.45	3.38	3.62
	90	3.86	3.47	3.41	3.51
Vacuum	0	4.06	3.82	3.84	3.68
	45	4.11	3.80	3.90	3.69
	90	4.15	3.90	3.83	3.75

<sup>1)</sup> Refer to Table 3.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 66. Changes in acidity of container- and vacuum-packaging *tong-danmooji* packed with various seasoning solution

Packaging type	Storage time (days)	Seasoning solution <sup>1)</sup>			
		TW	SAEW	LAEW1	ACD
Container	0	0.08 <sup>2)</sup>	0.10	0.10	0.11
	45	0.13	0.13	0.14	0.14
	90	0.13	0.14	0.14	0.14
Vacuum	0	0.08	0.09	0.09	0.09
	45	0.09	0.10	0.09	0.09
	90	0.09	0.10	0.10	0.09

<sup>1)</sup> Refer to Table 3.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.



Table 67. Changes in salt of container- and vacuum-packaging *tong-danmooji* packed with various seasoning solution

Packaging type	Storage time (days)	Seasoning solution <sup>1)</sup>			
		TW	SAEW	LAEW1	ACD
Container	0	5.23 <sup>2)</sup>	5.48	5.69	5.56
	45	2.96	4.23	3.81	3.92
	90	3.98	3.82	3.98	4.00
Vacuum	0	6.51	6.38	5.82	5.99
	45	7.23	6.26	6.18	6.10
	90	6.08	5.82	5.98	6.09

<sup>1)</sup> Refer to Table 3.

<sup>2)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 68. Changes in microorganism number of radish salted using 30 ppm of aqueous chlorine dioxide

Microbial population	Storage time (days)	Viable cell count (CFU/g)	
		Control	ACD
Total viable count	0	4.2×10 <sup>5</sup> <sup>1)</sup>	6.4×10 <sup>3</sup>
	15	3.8×10 <sup>5</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>
	30	6.2×10 <sup>4</sup>	4.1×10 <sup>2</sup>
	45	6.1×10 <sup>4</sup>	4.2×10 <sup>2</sup>
	60	3.8×10 <sup>4</sup>	8.3×10 <sup>2</sup>
Yeast & mold	0	3.2×10 <sup>5</sup>	4.1×10 <sup>3</sup>
	15	5.8×10 <sup>4</sup>	2.7×10 <sup>3</sup>
	30	3.1×10 <sup>4</sup>	7.3×10 <sup>2</sup>
	45	4.6×10 <sup>4</sup>	3.1×10 <sup>2</sup>
	60	2.1×10 <sup>3</sup>	3.6×10 <sup>2</sup>
Coliform count	0	4.9×10 <sup>2</sup>	ND <sup>1)</sup>
	15	ND <sup>2)</sup>	ND
	30	ND	ND
	45	ND	ND
	60	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> ND : <10<sup>1</sup> CFU/g

Table 69. Changes in salt concentration of radish salted using 30 ppm of aqueous chlorine dioxide

Storage time (days)	Salt (%)	
	Control	ACD
0	9.07 <sup>1)</sup>	9.00
15	15.47	14.93
30	14.60	14.80
45	14.87	15.33
60	15.07	15.27

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

Table 70. Changes in hardness of radish salted using 30 ppm of aqueous chlorine dioxide

Storage time (days)	Hardness (g/cm <sup>2</sup> )	
	Control	ACD
0	664.0 <sup>1)</sup>	621.7
15	358.7	511.1
30	258.6	249.3
45	201.3	250.1
60	184.2	192.2

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

#### 마. 관능검사

절임방법 및 조미액의 종류를 달리하여 절임 및 탈염한 실험 결과를 바탕으로 30 ppm의 이산화염소수로 절임, 탈염한 단무지를 수도수(TW), 강산성 전기분해수(SAEW), 약알칼리성 전기분해수(LAEW1) 및 이산화염소수(ACD)를 수도수를 대체하여 조미액을 제조하고 용기포장과 진공포장한 통단무지의 관능적인 특성을 평가한 결과는 Tables 71~72와 같았다. 용기포장 통단무지의 경우 전기분해수나 이산화염소수를 사용한 경우, 색상과 씹힘성에서 대조구에 비해 높은 기호도를 나타내었는데 이것은 절임, 탈염 등의 공정에서 이산화염소수가 조직감과 색상에 영향을 미

친 결과에 의한 것으로 판단되었다. 이외 염도 등에서는 유의적 차이를 나타내지 않았으며 약알카리성 전기분해수를 충전수로 사용한 경우 종합적으로 가장 높게 평가되었다. 이러한 경향은 진공포장의 경우에도 유사한 결과를 나타내었다.

Table 71. Sensory characteristics of container packed *tong-danmooji* made by various seasoning solution

Seasoning solution	Sensory characteristics							
	Color	Flavor				Texture		Acceptability
		Acidic	Salty	Yeast-moldy	Fresh-radish	Crisp-ness	Tough-ness	
TW <sup>1)</sup>	4.2 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.0 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>	5.3 <sup>a</sup>	4.9 <sup>a</sup>	5.0 <sup>abc</sup>
SAEW <sup>2)</sup>	7.0 <sup>a</sup>	5.5 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	4.7 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.0 <sup>a</sup>	5.6 <sup>ab</sup>
LAEW1 <sup>3)</sup>	7.2 <sup>a</sup>	5.7 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	4.9 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>	6.4 <sup>a</sup>	4.9 <sup>a</sup>	6.4 <sup>a</sup>
ACD <sup>4)</sup>	6.9 <sup>a</sup>	5.9 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>	3.9 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	4.5 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> made from tap water

<sup>2)</sup> made from SAEW (strong electrolyzed acid water)

<sup>3)</sup> made from LAEW (low alkaline electrolyzed acid water)

<sup>4)</sup> made from ACD (aqueous chlorine dioxide)

<sup>5)</sup> Means with the same superscripts in a column(a~d) are not significantly different from each other at  $\alpha=0.05$  as determined by Duncan's multiple range test.

Table 72. Sensory characteristics of vacuum packed *tongdanmooji* made by various seasoning solution

Seasoning solution	Sensory characteristics							
	Color	Flavor				Texture		Acceptability
		Acidic	Salty	Yeast-moldy	Fresh-radish	Crisp-ness	Tough-ness	
TW	5.0 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>	6.3 <sup>a</sup>	4.4 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>	5.4 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>
SAEW <sup>2)</sup>	7.3 <sup>b</sup>	4.3 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	5.0 <sup>a</sup>	3.9 <sup>a</sup>	6.1 <sup>a</sup>	5.2 <sup>a</sup>	5.8 <sup>ab</sup>
LAEW1 <sup>3)</sup>	7.4 <sup>b</sup>	4.6 <sup>a</sup>	6.5 <sup>a</sup>	5.8 <sup>a</sup>	4.2 <sup>a</sup>	6.0 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	5.9 <sup>ab</sup>
ACD <sup>4)</sup>	6.9 <sup>b</sup>	4.0 <sup>a</sup>	6.6 <sup>a</sup>	4.8 <sup>a</sup>	4.3 <sup>a</sup>	6.2 <sup>a</sup>	4.1 <sup>a</sup>	5.6 <sup>ab</sup>

<sup>1~4)</sup> Refer to table 71.

<sup>5)</sup> Means with the same superscripts in a column(a~d) are not significantly different from each other at  $\alpha=0.05$  as determined by Duncan's multiple range test.

#### 바. 이산화염소수 활용에 따른 살균소독 부산물 생성 및 변화

염소계 살균소독제에서 안전성과 관련된 가장 중요한 물질은 chlorite와 chlorate이며 THMs 및 HAAs가 일반적으로 가장 많이 고려된다. 이산화염소의 많은 장점에도 불구하고 여전히 chlorite와 chlorate는 인체에 위해를 줄 수 있는 가장 중요한 by-product이다. 이것은 이산화염소의 생성시 직접으로 잔류 가능성이 있는 물질이며, 특히 chlorate는 chlorite로 손쉽게 인체내에서 전환될 수 있기 때문에 매우 중요하다.

이산화염소는 유기물질과 반응하여 발암물질로 알려진 THMs 를 생성하지 않고, ammonia와 반응하여 chloroamine을 생성하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 유기물질과의 반응으로 반응 부산물인 chlorite와 chlorate는 농도가 규제되고 있다. 음용수 처리에 있어서 chlorination에 따른 발암성 할로겐화 화합물로서는 chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, chlorinated acetonitriles 등이 있으며, chlorophenols, chlorobenzenes, chlorinated aromatic acids, chlorinated purines, chlorinated pyrimidine 등이 있다. 1974년 Rook이 염소를 처리한 음용수에서 chloroform과 trihalomethane과 같은 발암성 물질의 존재를 보고한 후 많은 haloalkenes, haloacetic acids, haloacetonitriles, haloketones, haloaldehydes 등 halogenated DBPs가 순차적으로 동정되었으며, 염소를 처리한 음용수가 발암의 위해와 관련이 있다고 알려져 있다.

한편, Kim 등은 염소와 이산화염소를 식품에 처리한 후 그 반응 부산물의 독성을 Ames/Salmonella microsome assay를 통하여 비교분석한 결과를 토대로 이산화염소가 염소에 비해 상대적으로 낮은 돌연변이성을 나타내었다고 하였다. 한편 이산화염소는 chlorite와 chlorate와 같은 inorganic by-product를 생성에 따른 잠재적인 인체에 유해성을 가지고 있다. Chlorite는 우선적으로 hemopoetic system과 관련이 있고 저농도에서는 haemolytic anaemia를 유도하고 고농도에서는 methemoglobin의 증가를 야기한다. 이산화염소와 chlorate는 nitrile reductation-catalyzed conversion에 의해 쉽게 chlorite로 인체내에서 전환된다. 이산화염소와 chlorite, chlorate는 유사한 물질로 통상 함께 평가가 이루어지는데 적혈구에 대한 chlorite ion의 독성은 세포막에 산화적 손상을 초래하여 혈액의 glutathion (GSH)의 농도를 저하시키고 hydrogen peroxide의 농도를 증가시킨다. Glutathion은 hemoglobin과 각종 효소들을 산화적 손상으로부터 보호하는 역할을 한다. 한편 원숭이를 실험동물로 한 결과에서 이산화염소가 serum thyroxin을 감소시킨다고 보고한 결과도 있으나 100 ppm의 이산화염소를 구강투여했을 때 큰 변화가 없다고 한 연구결과도 있다. Chlorite

와 chlorate는 이산화염소를 살균소독제로 사용할 경우 가장 현저하게 생성되는 물질이다.

또한 최근의 연구에서는 저농도의 bromide ( $\text{Br}^-$ )에서의 일차적인 THMs인 chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )가 세포독성을 나타내지만 일반적인 환경조건하에서의 농도에서는 발암성을 나타내지는 않는다고 보고하고 있다. THMs과  $\text{Br}^-$ 에 대한 연구결과가 비교적 많이 이루어져 있는 편이다. THMs의 생성에는 염소의 양과 bromide의 비율이 매우 중요한 것으로 알려져 있어  $\text{Cl}_2/\text{Br}^-$  몰비가 증가하면  $\text{CHClBr}_2$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  및  $\text{CHCl}_3$ 의 농도가 증가하나 반면  $\text{CHBr}_3$ 는 감소한다.

무의 침지세정에서 chlorite는 수도수 1차 세척 여부에 따라 다소 다른 오염도를 나타내었다. 수도수로 1차 세척한 무는 약 0.3 ppm 수준이었으며, 세척하지 않은 무는 약 0.7 ppm 수준으로 2배 정도 높은 오염도를 나타내었으나 침지 세정중의 변화는 거의 없었다(Fig. 85). Chlorate의 경우에는 그 차이가 다소 더 크게 나타나 수도수 1차 세척 무의 경우 약 0.55 ppm 수준이었던 반면, 세척하지 않은 무는 초기 약 0.8 ppm 수준에서 1.2 ppm 수준으로 증가하였다(Fig. 86). 과채류의 이산화염소수 살균에 따른 chlorite 및 chlorate의 변화량에 대한 연구 결과가 거의 없기 때문에 비교분석에는 어려움이 있다. 다만 제지산업에서 사용되는 이산화염소의 경우 pH 의존성 생성 반응을 보이며 주요 원인물질로서 methylveratryl alcohol의 영향을 검토한 결과를 고려해 볼때 토양 오염에 의한 NOM (natural organic matter)의 양이 chlorite 및 chlorate의 증가와 관련이 있을 것으로 보인다. 따라서 이러한 생성 메카니즘에 대해서는 보다 심도있는 연구가 필요하다고 생각된다.

절임 공정에서의 chlorite 및 chlorate의 오염도 변화는 Figs. 87~88과 같았다. Chlorite는 초기 약 0.3 ppm 수준에서 절임 60일후 약 0.38 ppm 수준으로 다소 증가하였으며, chlorate는 초기 0.55 ppm 수준에서 약 0.6 ppm 수준으로 그 증가폭은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

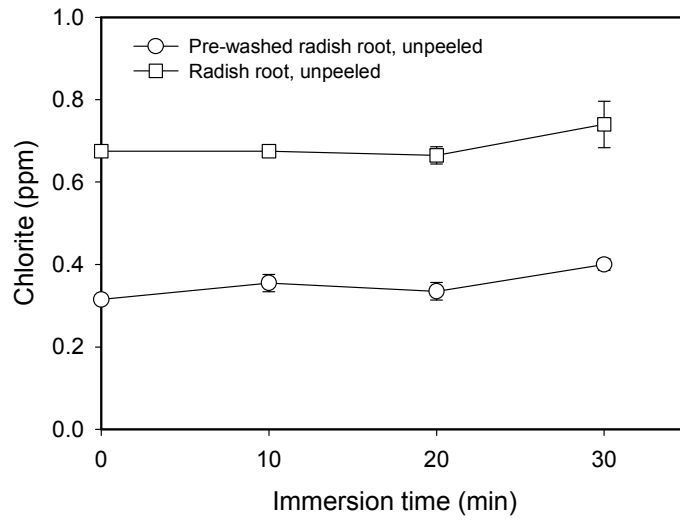


Fig. 85. Changes in chlorite concentration during immersion washing of radish root.

\* Data represent means  $\pm$  standard deviation of three measurements.

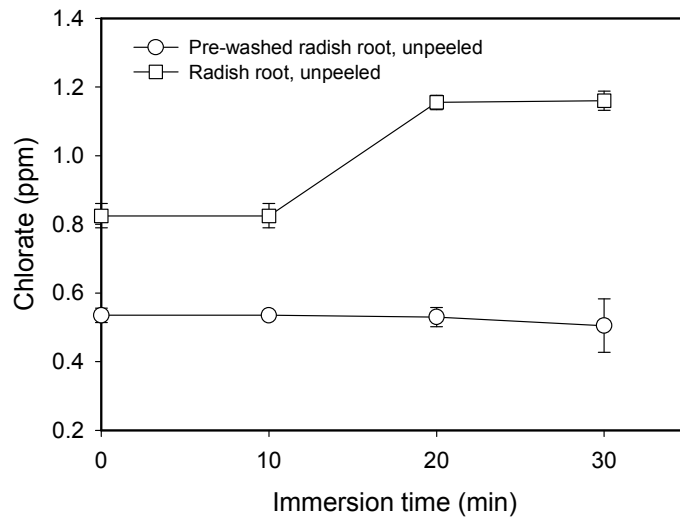


Fig. 86. Changes in chlorate concentration during immersion washing of radish root.

\* Data represent means  $\pm$  standard deviation of three measurements.

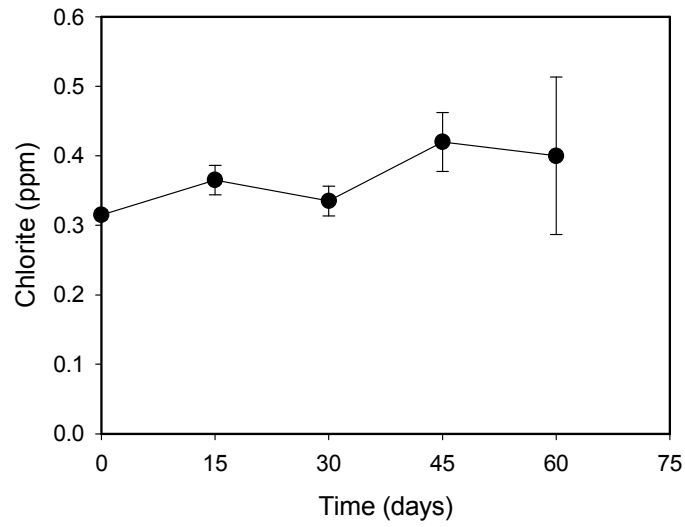


Fig. 87. Changes in chlorite concentration during salting of radish root.  
 \* Data represent means±standard deviation of three measurements.

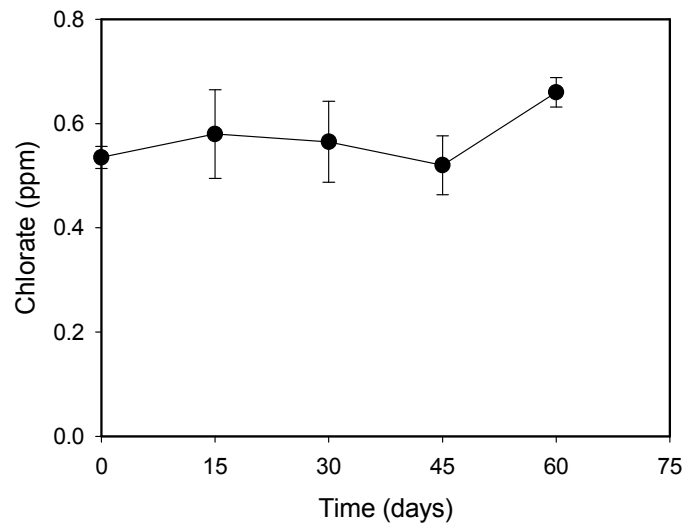


Fig. 88. Changes in chlorate concentration during salting of radish root.  
 \* Data represent means±standard deviation of three measurements.

무의 침지세정, 절입 및 탈염과정에서의 THMs의 생성량 변화는 다음의 Tables 73~75와 같았다. 무의 침지세정에서는 chloroform과 dichloroform이 각각 평균 68.6~96.3 ppb, 23.9~38.2 ppb으로 검출되었으며, dibromochloromethane은 침지 10분후에 평균 12.2 ppb 가 검출되었으나, bromoform은 검출되지 않았다. 무의 절입 공정에서는 chloroform과 dichloroform이 각각 평균 70.1~98.6 ppb, 10.7~12.5 ppb 으로 검출되었으며, dibromochloromethane과 bromoform은 검출되지 않았다. 탈염 과정에서는 chloroform과 dichloroform이 각각 평균 82.3~97.4 ppb, 28.5~70.2 ppb 으로 검출되었으며, dibromochloromethane과 bromoform은 검출되지 않았다.

Table 73. THMs concentration in ACD(aqueous chlorine dioxide) during immersion disinfection of radish root

Time (min)	THMs (ppb)			
	chloroform	dichloro-brommethane	dibromochloro-methane	Bromoform
0	96.3 <sup>1)</sup>	23.9	ND <sup>2)</sup>	ND
10	78.4	38.2	12.2	ND
20	68.6	28.1	13.9	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> Not detected.

Table 74. THMs concentration in salting water prepared by using 30 ppm of aqueous chlorine dioxide during salting of radish root

Time (min)	THMs (ppb)			
	chloroform	dichloro-brommethane	dibromochloro-methane	Bromoform
0	98.6 <sup>1)</sup>	11.4	ND <sup>2)</sup>	ND
15	70.1	10.9	ND	ND
30	82.8	11.3	ND	ND
45	84.9	12.5	ND	ND
60	83.7	10.7	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> Not detected.



Table 75. THMs concentration in desalting water prepared by using 30 ppm of aqueous chlorine dioxide during desalting of salted radish root

Time (min)	THMs (ppb)			
	chloroform	dichloro -brommethane	dibromochloro- methane	Bromoform
0	82.3 <sup>1)</sup>	28.5	ND <sup>2)</sup>	ND
10	97.4	42.5	ND	ND
20	82.5	66.1	ND	ND
30	82.7	70.2	ND	ND

<sup>1)</sup> Data represent means of three measurements.

<sup>2)</sup> Not detected.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 목표 달성도

본 연구는 식품 가공에서 널리 사용되고 있는 살균소독제의 무분별한 사용과 사용중 급속한 살균소독력 감소에 따른 과다 사용문제 등을 해결하기 위한 방안으로 살균력이 우수하고 유효염소 화합물 함량을 최소화할 수 있는 살균소독수 제조시스템(전기분해수 및 이산화염소수 제조)을 개발하고, 기존의 실험실 수준에서 일부 시도되었던 탈염 및 충전수로서의 전기분해수 적용시험과는 달리 절임류(단무지류, 피클류 및 절임 배추)의 탈염수와 충전수로서 살균소독장치 생성 염소계 biocide(전기분해수 및 이산화염소수)를 활용하여 화학적 합성품의 사용을 대체하면서 효과적으로 미생물의 증식을 억제하고 제품의 품질수명을 보장할 수 있는 종합적 실용화 적용기술과 위생적 공정 개발을 위한 원료의 전처리와 2차적 오염방지를 위한 설비관리, 작업장 관리 등에 활용할 수 있는 살균소독장치 생성 이산화염소수 활용기술 개발코자 수행하였다.

효율적 수행을 위하여

- 1차 년도에는 이산화염소수 생성 시스템과 염소함량을 최소화한 중성 전기분해수 생성시스템 및 무균수 생성시스템의 개발, 생성물의 유효성에 대한 평가와 적정 농도의 결정, 과채류와 기구 및 용기에 대한 세정·살균수로서의 기초적인 활용기술을 동시에 개발하여 기반연구의 수행에 주력함으로써 본 활용 기술의 기술적 초기 조건을 설정·확립하였으며
- 2차 년도에는 개발한 시스템으로 생성한 이산화염소수, 저염소 중성 전기분해수 및 무균수를 활용한 절임수, 충전수 및 탈염수로의 적용을 위한 제조조건의 최적화와 전처리 조건에 따른 초기 품질 특성 검토를 수행하여 3차년도의 저장실험 및 실증실험을 위한 토대를 구축하였다.
- 3차 년도에는 절임 및 탈염조건, 포장방법 및 유통조건을 확립하고 현장 적용시험을 통한 검증으로 산업화를 조기에 완성할 수 있도록 수행하였다.

그 결과 이산화염소수 및 산성화이산화염소수, 저염소 중성 전기분해수 및 무균수의 최적 생성 조건 확립, 물리·화학적 특성 확인 및 살균력 유효성 평가를 통한 이산화염소수 및 전기분해수 생성시스템 개발에 의한 세정·살균수, 절임 및 탈염수, 충전수로서의 활용기술 개발함으로써 신선 과채류와 단체급식용 식자재의 효과적인 세정·살균 등의 전처리와 아울러 탈염 및 충전 등의 공정에서 탈염

처리수 및 소포장용 충전수로 활용할 수 있도록 하여 비가열식품의 초기미생물 및 병원성 미생물의 효과적인 제어를 통한 미생물학적 안전성 확보 및 위생적 품질유지를 위한 가능성을 확인함으로써 당초 계획에 따른 연구목표를 달성하였다.

## 제 2 절 관련 분야에의 기여도

본 연구는 살균력이 우수하고 유효염소 화합물 함량을 최소화할 수 있는 살균소독수 제조시스템(전해수 및 이산화염소수 제조)을 개발함으로써 신선 과채류와 단체급식용 식자재의 효과적인 세정·살균 등의 전처리와 아울러 탈염 및 충전 등의 공정에서 탈염 처리수 및 소포장용 충전수로 활용할 수 있도록 하여 비가열식품의 초기미생물 및 병원성 미생물의 효과적인 제어를 통한 미생물학적 안전성 확보 및 위생적 품질유지를 위한 활용도 제고 기술을 확립하고자 수행하였다. 이와같은 개발 기술이 관련 분야에 기여하는 바는 다음과 같다.

첫째, 국내에서도 최근에 *Bacillus sp.*, *Staphylococcus sp.*와 효모 등을 대상으로 전해산화수의 노출시간에 따른 살균력을 검토하여 의료용 기구의 살균 및 소독제로서의 적용가능성 확인한 바 있으며, 전해산화수의 식품가공 분야 응용가능성을 확인하고자 미생물에 대한 실험적 살균효과와 배추, 양배추, 케일 및 상치를 대상으로 표면 살균 효과를 검토한 보고가 있다. 비열살균 식품인 김치의 제조시 원부재료의 세정 및 제균 매체로서의 적용 가능성을 검토하였으며, 돈육 및 육계의 표면미생물 살균을 통한 저장성 연장 등 산업화 응용 가능성 검토, 본 연구팀은 염장처리한 단무지의 탈염 및 세정, 조미 공정에서의 살균효과와 전기분해수 처리에 의한 탈염 공정에서의 단무지 품질 특성을 조사한 결과, 단무지 제조공정의 축소 및 시간 단축을 위한 염장단무지의 탈염/세정공정 동시 적용 방안과 장기 보존 및 비열 살균을 위한 전기분해수 적용 조미액 제조 방안의 가능성을 확인하였는바, 향후 전기분해수의 식품가공에의 다양하게 적용함으로써 공정 단축 및 개선에 크게 이바지하였다.

둘째, 현재까지 비가열 살균기술은 가열 살균과 비교하여 불 때 살균력은 대부분 미흡한 실정이며, 현재 식품 생산업체는 대부분 열처리 생산 설비를 갖추고 있기 때문에 다양한 비가열 살균기술의 효과가 입증되어도 고가의 설비비 문제로 인하여 산업화에 어려움을 겪고 있어 실용화까지는 많은 문제점들이 나타나고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 인체 유해성이 없고, 넓은 항균 스펙트럼과 속효성을 나타내는 차아염소산수 및 이산화염소수 등을 생성하는 살균소독 기계장치를 국내에 소개하였을 뿐만아니라 아울러 제도권 하에서 관리되고 있지 않아 관리에 대한 민원 질의가 급증하고 살균소독 기계장치의 수입 및 수출 시에도 관리를 받아야 하는 국내외 현실을 감안하여 기계장치에 의해 생성된 산물인 이산화염소수 및 차아염소수 등의 살균소독력, 안전성, 안정성 평가를 통한 살균소독기계장치의 법률적 관리근거 등 종합적인 관리방안을 제시하여 본 시스템의 국내 보급에 크게 이바지하였다.

그 밖에도 본 연구에 의한 관련 분야의 기대효과를 정리하면 다음과 같다.

- 국내산 신선 농산물의 세정 및 살균 처리 시스템의 기반 구축
  - 고농도 염소사용 및 잔류염소에 따른 2차적 위해요소 문제 해결 가능
  - 초기 미생물 억제 및 병원성 위해 미생물의 살균에 의한 안전성 확보
  - 처리 대상물 및 용도에 따른 전해수의 적용범위 확대
- HACCP system에 근거한 합리적인 위생관리 체계 확립 방안 제시
  - 안전하고 위생적인 단체급식 관련 원부재료 및 자재의 공급
  - 안전하고 위생적인 단체급식의 공급 및 소비체계 구축을 통한 질병 발생에 따른 사회적 비용 경감 가능
  - 학교급식의 위생시스템 개선으로 학교식중독 발생을 20%감소
- 식품가공 공정에서의 적용에 따른 공정 개선, 단축 및 위생적 안전성 방안 제시
- 위생적 고품질의 신선편의 최소가공식품의 다양화
  - Ready-to-eat and ready-to-cook fruit and vegetables 등
- 비음용수 및 처리수의 재활용에 의한 수자원 부족 해소
- 기존 세정제(염소수 등)처리 대체에 의한 수질개선 및 환경오염 방지효과

# 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

## 제 1 절 연구개발 성과

### 1. 실용화산업화(기술실시 등) : 1건

- 기술이전 : (주) 더존이엔티(대표 박희주, 경기 일산)
  - 2009. 2. 25 협약(유상 이전)
  - 이전기술명 : 식품가공시 미생물학적 안전성 확보를 위한 이산화염소수 적용 처리기술
- 기술이전 협의중 : (주)한국코스믹라운드, 2009년 12월 협약 예정(유상 이전)

### 2. 기술지도 : 7개 업체

- (주)더존이엔티 : 이산화염소수 처리에 의한 미생물 억제 처리기술 등
- (주)대한E&B : 식품에 활용가능한 최적의 이산화염소수제조방법에 대한 기술 등
- (주)한국코스믹라운드 : 식품가공시 미생물학적 안전성 확보를 위한 전기분해수 적용 처리기술
- (주)모아코프레이션 : 수출용 나물류의 초기미생물 억제 및 브랜칭 처리 기술 등
- (주)늘푸른 : 반건조 생홍고추를 이용한 김치 제조기술
- (주)디엔디전자 : 전기분해수를 이용한 절임식품에 의한 활용 방법 등
- 다운산업 : 절임수 재활용 처리기술 등

### 3. 논문게재 성과 : 4건

게재 연도	논문명	저자			학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2007	이산화염소수 및 열수처리에 따른 무(Raphanus sativus L.) 새싹 종자의 미생물 제어효과	박기재	임정호	김지혜, 정진웅, 외 2인	한국식품저장유통학회지	14(5)	국내	비SCI
2008	이산화염소수 생성기의 생성효율 및 과채류에 대한 침지·세정 살균효과	박기재	정진웅	임정호, 장재희, 박희주	한국식품저장유통학회지	15(2)	국내	비SCI
2008	이산화염소수 및 구연산처리에 따른 무(Raphanus sativus L.) 새싹과 종자의 미생물 제어 효과	박기재	임정호	정진웅, 조진호, 김지혜	한국식품저장유통학회지	15(5)	국내	비SCI

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2008	Efficacy of Aqueous Chlorine Dioxide and Citric Acid in Reducing Escherichia coli on the Radish Seeds Used for Sprout Production	임정호	박기재	정진웅, 김지혜	Food Sci. Biotechnol.	17(4)	국내	SCI
2009	엽채류의 이산화염소수 침지 살균소독중의 염소계 화합물 함량 변화	박기재	정진웅	임정호, 장재희	한국식품저장유통학회지	투고중	국내	비SCI

#### 4. 학술 대회 발표 성과 : 9건

발표연도	논문명	저자			학술지명	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자			
2006	식품가공용 이산화염소수 발생기에 의한 제조수의 생성 효율	박기재	정진웅	김종훈, 권기현, 장재희	한국식품저장유통학회	국내	비SCI
2007	이산화염소수 및 열수처리가 무 ( <i>Raphanus sativus</i> L.) 새싹 종자의 미생물 제어 효과	박기재	임정호	정진웅, 조진호, 김지혜	한국식품저장유통학회	국내	비SCI
2007	ACD를 이용한 침지세정시의 chlorine species 및 DBPs의 생성량 변화	박기재	박기재	임정호, 정진웅, 장재희	한국식품저장유통학회	국내	비SCI
2007	Pre-stressed E. coli ATCC 10537의 저농도 ACD에 대한 감수성/저항성의 변화	박기재	박기재	정진웅, 임정호, 황재관	한국식품저장유통학회	국내	비SCI
2007	전기분해수 탈염 단무지용 염장부의 품질 특성	박기재	정진웅	권기현, 정승원, 복지영	제75차 한국식품과학회	국내	비SCI
2007	이산화염소수 발생기로 생성한 이산화염소수의 과채류 침지 세정중의 특성변화	박기재	정진웅	임정호, 김종훈, 장재희	제75차 한국식품과학회	국내	비SCI
2008	단무지용 절임부의 절임수로서의 전기분해수 효과	장재희	정진웅	박기재, 임정호, 김명호	제75차 한국식품과학회	국내	비SCI
2008	단무지용 절임부의 탈염수로서의 전기분해수 효과	박기재	정진웅	임정호, 권기현, 김종훈	제75차 한국식품과학회	국내	비SCI
2008	단무지 충전수로서의 전기분해수 효과	박기재	정진웅	복지영, 임정호 외 2인	한국식품저장유통학회	국내	비SCI

5. 특허 성과 : 3건

출원된 특허의 경우					등록된 특허의 경우				
출원연도	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
2007	염장식품 탈염방법	정진웅, 박기재 외 3인	대한민국	10-2007-083538 (2007. 08. 20.)					
2007	이산화염소 제조장치 및 이의 제조방법	정진웅, 박기재, 외 2인	대한민국	10-2007-0125603 (2007.12. 05)					
2009	이산화염소수와 가압처리에 의한 채소종자의 살균 방법	정진웅, 박기재 외 3인	대한민국	10-2009-0059024 (2009. 04.02)					

6. 인력 양성 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
1	○				○		○		



## 제 2 절 연구개발 결과 활용 계획

본 연구는 살균력이 우수하고 유효염소 화합물 함량을 최소화할 수 있는 살균소독수 제조시스템(이산화염소수 및 전기분해수 제조)을 개발하고, 기존의 실험실 수준에서 일부 시도되었던 탈염 및 충전수로서의 전기분해수 적용시험과는 달리 절임류의 탈염수와 충전수로서 살균소독장치 생성 염소계 biocide(이산화염소수 및 전기분해수 제조)를 활용하여 화학적 합성품의 사용을 대체하면서 효과적으로 미생물의 증식을 억제하고 제품의 품질수명을 보장할 수 있는 종합적 실용화 적용기술과 위생적 공정 개발을 위한 원료의 전처리와 2차적 오염방지를 위한 설비관리, 작업장 관리 등에 활용할 수 있는 살균소독장치 생성 이산화염소수 활용기술을 개발하였다.

연구수행 결과, 예상 활용분야는 다음과 같다.

- 국내 고추 등 조미채소류 수확 산지, 집하장의 전처리 시설 및 유통센터
- 저온유통 시스템 설계 및 제작업체
- 기타 농산물 저온저장고, 물류센터, 포장센터의 저온작업장, 저온매장, 냉장판매 시설 등
- 신선 농산물의 단체급식 시스템 구축에의 활용 : 단체급식 시설의 실정에 적합한 HACCP 관리체제 적용 수단으로 직접 활용할 수 있는 미생물학적 품질관리 지침서 및 기초자료
- 신선 농산물 및 비열식품의 안전성 제고를 위한 위해 저감기술 활용에 대한 홍보, 교육훈련 및 시범 운영을 통한 대국민 홍보 자료로 활용
- 개발기술의 기술이전 희망업체에 대한 기술지도 : 학교 등 단체급식업체 및 식품가공기계 제작업체 등 관련기술 적용 가능업체

이와같이 초기 품질유지 방법의 개발과 고품질의 신선식품을 일정기간 유지시킬 수 있는 살균소독 전처리 기술이 개발되면 국내 식품가공업체에 본 기술을 적극 활용할 수 있을 뿐만아니라 농민 및 생산자단체를 대상으로 농수축산물 장기저장 기술지도 및 공장운영 시에 적극 활용토록 할 수 있어 절임식품의 품질과 안전성 확보를 위한 새로운 응용기술로 활용할 수 있으며, 그 외에도 식품의 안전성 향상을 위한 방안에도 적극 활용할 수 있다.

이에, 본 기술의 활용을 위해 절임류 제조업체뿐만 아니라 이산화염소수 및 전기분해수 제작업체 등에서 큰 관심을 보이고 있어 기술 이전할 계획이며, 아울러 관련기술의 적극적인 해외 홍보를 위해 국내외 전문 학술지 게재 및 특허 출원 등을 준비 중이다. 그리고 매년 실시되는 농민, 생산자 단체 및 협회의 유통가공 기술교육의 정규과목으로 설정할 수 있도록 추진할 것이다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

### 해 외 출 장 보 고 서

#### I. 출장개요

##### 1. 출장목적

- 10th Asean Food Conference 2007 학술회의 참가 및 학술발표

2. 출장기간 : 2007.08.20(월) ~ 2007.08.23(목), 3박4일

3. 출장지 : 말레이시아, 쿠알라룸푸르

##### 4. 출장자

- 정진웅(식품산업진흥본부 책임연구원)

#### II. 주요 활동 사항

##### 1. 학술발표

###### ○ 포스터 발표 : 2건

- Ref. No. AFC/2365/2504A : Effect of storing liquids on quality characteristics of peeled chestnut during storage

- Ref. No. AFC/2354/2504A : Effects of anti-browning agents on polyphenoloxidase activity and total phenolics as related to browning of fresh-cut 'Fuji' apple

###### ○ 학술회의 참석

[Day 1, 8/21]

- Risk assessment - enhancing food safety through risk assessment

- Foodservice and entrepreneurship - The way forward

- Food biotechnology - Innovative food biotechnology for the future

- Food processing and engineering - Tools for quality food production

[Day 2, 8/22]

- Standards and regulations for quality food

- Halal foods - Halal food : An approach for morden technology
- Food safety 2 - Meeting consumer expectation through food safety
- Nutrition and wellness 1 - Ensuring a healthier generation

[Day 3, 8/23]

- Food processing and engineering 2 - Tools for quality food production

○ 접촉인물

- AFC Scientific Program 관련 동아시아지역 식품연구자 다수

**2. 일정별 활동상황**

출장 현지일부		행사지 도시/국 가	방문지	세부활동내용
월일	요일			
08.20	월	KL/ Malaysia	(이동) Kuala Lumpur Convention Centre	- 인천 출발, 말레이시아 도착 등록
08.21	화	KL/ Malaysia	Kuala Lumpur Convention Centre	- 등록 및 포스터 발표 : AFC/2365/2504A - Concurrent session (Risk assessment 등) 참석 및 Poster session(Food safety, food analysis 등 참관)
08.22	수	KL/ Malaysia	Kuala Lumpur Convention Centre	- 포스터 발표 : AFC/2354/2504A - Concurrent session (Food standards 등) 참석 및 Poster session(Postharvest and processing 등 참관)
08.23	목	KL/ Malaysia	Kuala Lumpur Convention Centre	- Concurrent session(Food processing and engineering 2) 참석
08.24	금	인천/한 국	(이동)	KL 출발, 인천 도착 (현지출발시각: 01:00) (인천도착시각: 08:40)
수집 자료 및 기타사항	○ 수집자료 - 아시아 국가의 신선편이 식품 기술 및 식품안전정책 관련 자료			

### Ⅲ. 수집자료목록 (총 10점)

- Program & abstract, 10th Asean Food Conference 2007, Food for mankind
  - contribution of science and technology
- Law of Malaysia, Food Act and Food Regulations, MDC Publishers SDN BHD, KL, Malaysia, 2007
- Catalogue of Flovor Inn Corporation 등 자료 3점

## 첨부. 발표내용

### 1. Ref. No. AFC/ 2365/ 2504A : Effect of storing liquids on quality characteristics of peeled chestnut during storage

#### 가. 초록

In the present work, efficacy of electrolyzed water as storing liquids of peeled chestnut was investigated. Four different immersing treatments consisting of strong acidic electrolyzed water [SAEW; pH 2.42, ORP (oxidation-reduction potential) 1,135 mV, HClO 71.98 ppm] and low alkaline electrolyzed water (LAEW; pH 8.28, ORP 750 mV, HClO 84.75 mV), alone or in combination with 0.5% (v/v) citron juice (CJ) were evaluated. The experiments showed that electrolyzed water inhibit growth of microorganism more effectively until 30 days of storage at 10.5°C comparing to 0.2% (w/v) APS (aluminium potassium sulfate). In the total phenolic contents, PPO (polyphenol oxidase) activity, color differences value ( $\Delta E$ ) of peeled chestnut, all treatments shown lowly increase in the value than control, although treatments were not significant. Sensory characteristic was preferable on peeled chestnut stored in LAEW-CJ to the others during storage. Therefore, electrolyzed water, alone or in combination with citron juice, could be an alternative to APS as a storing solution of peeled chestnut.

#### 나. 세부발표내용

##### 1) Objectives

Investigation of effect of electrolyzed water as storing liquids of peeled chestnut

##### 2) Materials & Methods

- Immersion and storing liquid used in this experiments

Immersion liquid	pH	ORP (mV)	HClO (ppm)
0.2 % APS <sup>1)</sup>	4.02 <sup>6)</sup>	955	-
SAEW <sup>2)</sup>	2.42	1,135	71.98
LAEW <sup>3)</sup>	8.28	750	84.75
SAEW-CJ <sup>4)</sup>	2.25	800	14.89
LAEW- CJ <sup>5)</sup>	4.00	974	12.06

<sup>1)</sup>APS : Aluminium potassium sulfate

<sup>2)</sup>Electrolyzed oxidizing water produced by diaphragm type electrolyzed water generator

<sup>3)</sup>Electrolyzed low-alkaline water produced by non-diaphragm type electrolyzed water generator

<sup>4)</sup>Strong acidic electrolyzed water + 0.5%(v/v) citron juice

<sup>5)</sup>Low alkaline electrolyzed water + 0.5%(v/v) citron juice

<sup>6)</sup>All result are presented as mean of triplicates.

- Washing and immersion treatment

- Washing : Immersion for 30 min in corresponding water

- Packaging : Packaging with PE film (0.03 mm)

- (peeled chestnut:storing liquid=1:1(w/w)(0.2% APS), or 1:0.5 (w/w)(EW and EW+citron juice))

- Storage : 10.5 °C, 30 days

- Analysis of quality changes : Microbial count (total viable cells, coliform, yeast & mold), PPO activity, total phenolic content, color value , turbidity, pH, soluble solid

content, sugar content, sensory evaluation

### 3) Results

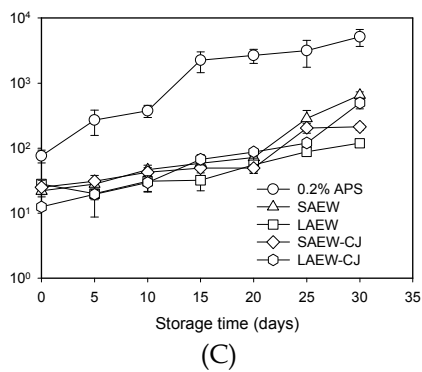
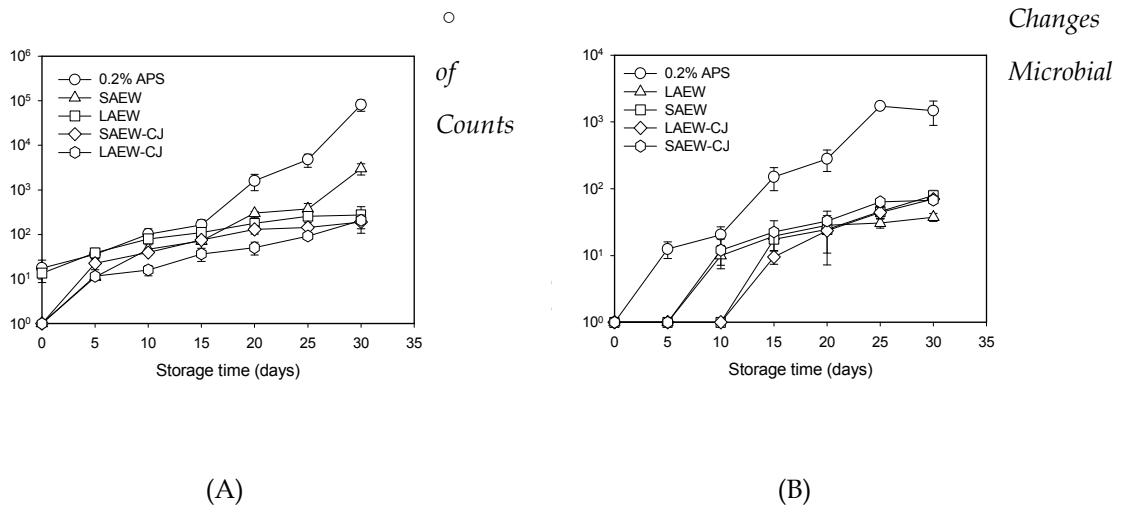


Fig. Changes in microbial counts of peeled chestnut stored in various immersion liquids during storage at 10.5°C. (A) total viable cell count, (B) coliform count, (C) yeast & mold count

\* Legends ; Refer to materials and methods

○ Changes of PPO activity and total phenolic content

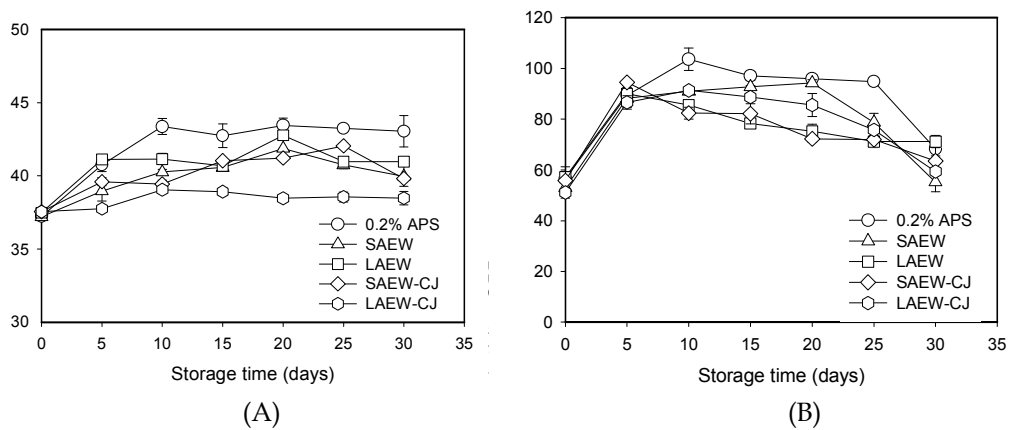


Fig. Changes of total phenolic content (A), and PPO activity (B) of peeled chestnut during storage at 10.5°C

○ *Changes of color value*

Immersion liquid <sup>1)</sup>	Color value	Storage time (days)						
		0	5	10	15	20	25	30
0.2% APS	L	87.71 <sup>2)</sup>	87.57	87.08	88.13	87.92	84.58	83.98
	a	-5.70	-5.28	-4.77	-4.89	-4.63	-4.29	-3.48
	b	37.38	35.16	33.80	32.04	30.33	28.89	27.13
	△	0.79	1.51	3.00	4.65	6.37	8.47	10.43
SAEW	L	88.01	88.23	88.87	89.11	89.05	87.75	85.94
	a	-5.01	-4.72	-4.64	-4.32	-4.40	-3.93	-3.48
	b	35.49	32.18	30.07	30.46	30.77	27.24	26.30
	△	1.24	4.54	6.71	6.42	6.10	9.52	10.69
LAEW	L	87.54	88.34	88.12	88.61	87.83	87.92	86.03
	a	-4.97	-4.80	-4.81	-4.70	-4.75	-4.62	-4.50
	b	36.66	34.06	33.81	33.16	33.21	31.21	27.82
	△	0.50	2.71	2.92	3.65	3.50	5.50	9.05
SAEW-CJ	L	88.31	89.13	88.39	89.28	88.22	85.50	85.75
	a	-4.23	-4.94	-5.11	-4.78	-4.00	-3.71	-5.34
	b	36.37	35.29	34.35	33.66	30.46	28.77	27.17
	△	1.31	1.96	2.39	3.40	6.36	8.38	9.70
LAEW-CJ	L	88.46	88.39	88.55	88.35	87.95	85.79	86.88
	a	-5.27	-4.95	-4.76	-4.49	-4.53	-3.44	-4.54
	b	36.29	35.41	33.57	33.40	33.23	37.87	32.67
	△	0.77	1.45	3.24	3.42	3.53	3.05	4.17

<sup>1)</sup>Refer to Table 1

<sup>2)</sup>All results are presented as mean of triplicate.

○ *Sensory Evaluation*

For appearance and color, LAEW and LAEW-CJ stored peeled chestnut; for flavor, LAEW and SAEW-CJ stored peeled chestnuts; for taste, 0.2% APS, LAEW and LAEW-CJ stored peeled chestnuts; and for texture, SAEW, LAEW, as well as LAEW-CJ stored peeled chestnuts, were evaluated comparatively high according to the storage period. However, for the overall acceptance, 0.2% APS and LAEW-CJ stored peeled chestnuts were highly evaluated compared to SAEW, LAEW and SAEW-CJ stored peeled chestnuts.

#### 4) Conclusion

Electrolyzed water, alone or in combination with citron juice, could be an alternative to APS as a storing liquid of peeled chestnut.

#### 5) References

- Koseki, S., and Itoh, K. 2000. Fundamental properties of electrolyzed water. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi* 47(5): 390-393
- Lee, B.Y., Hwang, J.B. 1998. Some components analysis of chinese water chestnut processing. *Korean Journal of Food Science and Technology* 30(3): 717-720
- Park, S., Kang, J.Y., and Kang, S.C. 1998. Improvement in storage stability of peeled-chestnuts using electrolyzed acid-water. *Agricultural chemistry & biotechnology* 41(7): 545-549

## 2. Ref. No. AFC/ 2354/ 2504A : Effects of anti-browning agents on polyphenoloxidase activity and total phenolics as related to browning of fresh-cut 'Fuji' apple

### 가. 초록

The objective of this study was to account influences of anti-browning agents on correlation between phenolics, and PPO activity and browning of fresh-cut 'Fuji' apple. Fresh apples were washed with distilled water, peeled, cut in to 1.5 cm cubes, and treated with distilled water (WC), chlorinated water (CW, 0.01%, v/v), cystein solution (CS, 0.5%, w/v) and ascorbic acid solution (AA, 0.5%, w/v), respectively. The WC treatment was considered as a control. All samples were stored in dark at 4°C and RH 90% for 7 days. Color, browning index, total phenolics, and PPO activity of the samples were evaluated. PPO activity and browning index of all samples increased during storage. In the total phenolics, WC and CW treatments were not observed changes during storage, although CS and AA treatment were shown increased. Browning index of WC and CW treatment during storage was found to be highly correlated with PPO activity and color degradation, as indicated by changes in color parameters, but CS and AA treatments were not. Total phenolics of fresh-cut apples during storage were found to be moderately correlated with browning index and to be not correlated with color degradation.

### 나. 세부발표내용

#### 1) Objectives

The aim of this work is to follow the PPO activity and phenolic content of fresh-cut apples with none- and/or anti-browning agent treatments during cold storage and to establish potential relationships with enzymatic browning.

#### 2) Materials & Methods

○ Treatment condition.

The apples for each experiment were initially washed in distilled water to eliminate surface contamination. After peeling and coring, each apple was cut into approximately 1.5 cm cubes and then randomly selected for different experiments. Apple cubes were then dipped in distilled water (DW treatment) or in solutions containing 0.5% ascorbic acid solution, 0.5% cystein solution, and chlorinated water (CW treatment, 100 ppm of active chlorine) for 2min.

○ Analysis of quality changes

PPO activity, total phenolics, color value, Browning Index

#### 3) Results

▶ **Color changes.** Results revealed CS were generally more effective than AA and CW, regardless of storage time ( $P < 0.05$ ). All samples underwent color changes during the first few days of storage, as can be observed by the increase in a value and the decrease in hue angle.



- **Polyphenoloxidase activity.** The activity continued to increase throughout the storage period regardless of the treatments. The activity of apple cubes showed a significant increase between 0 day and 3 days. The PPO activity of fresh-cut apples was most effectively inhibited by 0.5% cystein during storage at 4°C for 7 days.
- **Total phenolics.** The total phenolics continued to significantly increase throughout the storage period in the CW and WC treatments. Total phenolics of all samples increased, but the changes between samples treated with cystein and ascorbic acid were unremarkable, with total phenolics increasing less than 1% during the entire storage period.
- **Relationships among color parameters, BI, total phenolics and PPO activity.** High correlations ( $R^2 > 0.84$ ) were obtained when PPO activities were plotted against BI in all the treatments (Table 1). Moderate to high correlations ( $R^2 > 0.74$ ) were obtained when PPO activity was plotted against L value. To put it another way, the degree of browning in treatments having higher PPO activity showed a higher rate of browning; conversely, apple treatments lower in PPO activity showed a lower rate of browning. Very weak correlations ( $R^2 < 0.56$ ) were found when total phenolics were plotted against a value, b value, Hue angle, and chroma value. Moderate to high correlations were obtained when total phenolics was plotted against L value and BI. Lee et al. (1990) reported that the degree of browning of peach cultivars correlated with their phenolic content ( $R^2 = 0.67$ ). High correlations were obtained between BI and a, b, hue and chroma value in the CW and WC treatments, but weak correlations were obtained in the CS and AA treatments.

**Table 3. Correlations ( $R^2$ ) between browning index (BI) and several parameters of fresh-cut ‘Fuji’ apple during storage**

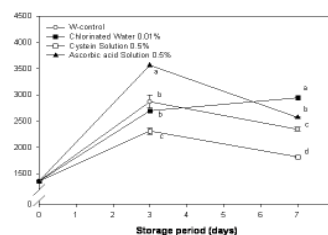
Samples	Distilled Water	Chlorinated Water 0.01%	Cysteine Solution 0.5%	Ascorbic acid Solution 0.5%
<b>Color</b>				
L value	0.99	0.79	0.37	0.76
a value	0.90	0.92	-.3	0.60
b value	0.89	0.98	0.32	0.67
Hue angle	0.91	0.93	-.3	0.64
Chroma	0.88	0.98	0.40	0.67
PPO activity	0.98	0.97	0.84	0.99
Total phenolics	0.79	0.79	0.54	0.99

**Table 2. Correlations ( $R^2$ ) between total phenolics (mg%) and several parameters of fresh-cut ‘Fuji’ apple during storage**

Samples	Distilled Water	Chlorinated Water 0.01%	Cysteine Solution 0.5%	Ascorbic acid Solution 0.5%
<b>Color</b>				
L value	0.77	0.74	0.97	0.65
a value	0.50	0.56	0.18	0.48
b value	0.47	0.43	0.02	0.55
Hue angle	0.51	0.53	0.16	0.52
Chroma	0.46	0.42	0.00	0.55
<b>Browning index</b>	0.79	0.79	0.54	0.99
<b>PPO activity</b>	0.88	0.44	0.90	0.99

**Table 1. Correlations ( $R^2$ ) between PPO activity (unit/g/min) and several parameters of fresh-cut ‘Fuji’ apple during storage**

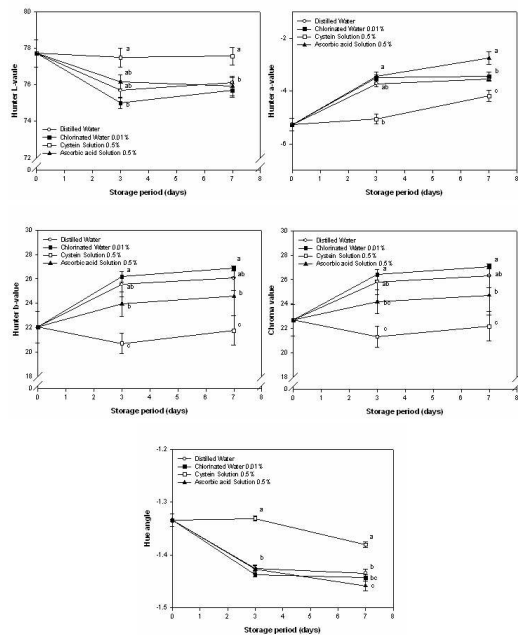
Samples	Distilled Water	Chlorinated Water 0.01%	Cysteine Solution 0.5%	Ascorbic acid Solution 0.5%
<b>Color</b>				
L value	0.98	0.91	0.78	0.74
a value	0.82	0.99	0.01	0.58
b value	0.80	0.99	0.03	0.65
Hue angle	0.83	0.99	0.01	0.61
Chroma	0.79	1.00	0.07	0.64
<b>Browning index</b>	0.98	0.97	0.84	0.99
<b>Total phenolics</b>	0.88	0.44	0.90	0.99



**Figure 2. Change of PPO activity (unit/g/min) in fresh-cut ‘Fuji’ apple during storage at 5°C.**

1>Data represent mean  $\pm$  standard deviation of three replications.

2>All value presents the mean  $\pm$  SD of triplicate determinations and spots within different letters are significantly different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.



**Figure 1. Change of hunter Color parameters in Fresh-cut 'Fuji' apple during storage at 5°C.**

1>Data represent mean  $\pm$  standard deviation of three replications.

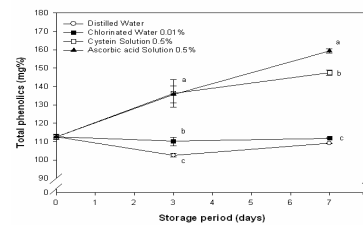
2>All value presents the mean  $\pm$  SD of triplicate determinations and spots within different letters are significantly different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

#### 4) Conclusion

Fresh-cut apples cause an increase in PPO activity during storage for 7 days at 4°C. This increase has been found to be highly correlated with L value and the browning index. Changes in color parameters of apple cubes during storage were found to correlate quite well with PPO activity ( $R^2$  between 0.79 and 1.00), except for CS and AA treatments. The browning index of apple cubes during storage was found to correlate well with PPO activity ( $R^2 > 0.84$ ) in all treatments. No correlation was found between phenolics and color parameters (L, a, b, Hue angle, and chroma value). The predominance of PPO activity in enzymatic browning seems to be highly related to the phenolics.

#### 5) References

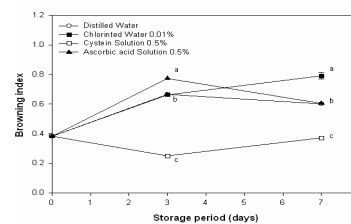
- Coseteng, M.Y. and Lee, C.Y. 1987. Changes in apple polyphenoloxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning. *Journal of Food Science*, 52:985-989.
- Kim, Y.M., Yun, J., Lee, C.K., Lee, W.H., Min, K.R. and Kim, Y.S. 2002. Oxyresveratrol and hydroxystilbene compounds. *The Journal of Biology and Chemistry*, 18: 16340-16344.



**Figure 3. Change of total phenolics (mg%) in fresh-cut 'Fuji' apple during storage at 5°C.**

1>Data represent mean  $\pm$  standard deviation of three replications.

2>All value presents the mean  $\pm$  SD of triplicate determinations and spots within different letters are significantly different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.



**Figure 4. Change of browning index in fresh-cut 'Fuji' apple during storage at 5°C.**

1>Data represent mean  $\pm$  standard deviation of three replications.

2>All value presents the mean  $\pm$  SD of triplicate determinations and spots within different letters are significantly different at  $p < 0.05$  by Duncan's multiple range test.

- Klein, B.P. 1987. Relationship of harvest date, storage conditions, and fruit characteristics to bruise susceptibility of apple. *Journal of American Society Horticulture and Science*, 112:113-116.
- Lee, C.Y., Kagan, V., Jaworski, A.W. and Brown, S.K. 1990. Enzymatic browning in relation to phenolic compounds and polyphenoloxidase activity among various peach cultivars. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 38:99-101.
- Niyomlao, W., Niyomlao, N. and Kanlayanarat, S. 2002. Carbon dioxide enriched atmosphere on microbiological and physiological quality of minimally processed lettuce. pp. 205-211. In: *Proceedings of the International Conference on Innovations in Food Processing Technology and Engineering*, December 11-13, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand.
- Schlimme, D.V. 1995. Marketing lightly processed fruits and vegetables. *Horticulture Science*, 30: 15-17.
- Vamos-Vigyazo, L., Gajzago, I., Nadudvari-Markus, V. and Mihalyi, K. 1976. Studies into the enzymic browning and the polyphenol oxidase complex of apple cultivars. *Confructa*, 21: 24-35.

[2007 AFC 현장 스케치]



## 제 7 장 참고문헌

1. Jeong, J. W., Park, N. H., Kim, Y. H., Kim, B. S., Jeong, S. W., Park, K. J. and Lee, S. H. (1999) Technological development for freshness maintenance of fruits and vegetables by electrolyzed acid water. GA0114-9902. Korea Food research Institute, Korea. pp 82-150
2. 中山信介, 山下浩一, 松尺一幸 (1994) 奈良縣工業試験場研究報告, **19**, 29
3. 小野晴寛, 村本信辛 (1994) すかいら-くフ-ドサイエンス研究報告, **3**, 35
4. 酒井重男 (1995) 機能水の開発と應用の現況. 食品工業, **4(30)**, 35-41
5. 一色由紀江, 長 焔子, 小尺經子, 水野徳次, 松尾至晃 (1991) 第40會 日本臨床衛生検査學會講演集, **40(3)**, 787
6. 岩尺篤郎, 中村良子 (1994) 防菌昉微學會 第21年次大會要旨集, 74
7. 増谷稿之 (1994) 機能水シンポジウム予稿集, 25
8. Jeong, J. W., Kim, J. H., Jeong, S. W., Lee, H. J. and Kwon, K. H. (1999) Development for preservation technology keeping initial quality of fruits and vegetables using ultra low temperature water. GA0261-0109. Korea Food research Institute, Korea. pp 71-177
9. Oh, H. I., Park, J. M. and Jang, J. H. (1997) Effect of desalting on the physicochemical and sensory characteristics of Danmuji. *Korean J. Food Nutr.* **10**: 439-445
10. Kim, B. K., Hong, K. P. and Park J. Y. (1998) Improvement in storage stability of Danmooji(salted radish) by high hydrostatic pressure and heat treatment. *Korean J. Food Sci. Technol.* **30**: 132-138
11. Park, K. J., Jung, S. W., Park, B. I., Kim, Y. H. and Jeong, J. W. (1996) Initial control of microorganism in *Kimchi* by the modified preparation method of seasoning mixture and the pretreatment of electrolyzed acid-water. *Korean J. Food Sci. Technol.* **28**: 1104-1110

12. Jeong, S.W., Jeong, J.W. and Park, K.J. (1999) Microbial removal effects of electrolyzed acid water on lettuce by washing methods and quality changes during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31: 1511-1517
13. Jeong, S.W. and Jeong, J. W. (2002) Cleaning effect of electrolyzed oxidizing water by containing food additives. *Korean J. Food Preserv.* 9: 240-247
14. Jeong, J. W., Kim, J. H., Kim, B. S. and Jeong, S.W. (2003) Characteristics of electrolyzed water manufactured from various electrolytic diaphragm and electrolyte. *Korean J. Food Preserv.* 10: 99-105
15. Park, W. P. (2004) Quality characteristics of salted chinese cabbage treated with electrolyzed-acid water during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 365-367
16. Han, K. Y., Park, S. O. and Noh, B. S. (1997) Effect of calcium, potassium and magnesium ion on salting of radish. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 1071-1074
17. Kim, N. Y. and Jang, M. S. (2000) Effect of salting methods on the sensory and microbiological properties of *Kakdugi*. *Korean J. Soc. Food Sci.* 16: 75-83
18. Kim, N. Y. and Jang, M. S. (2001) Textural properties of *Kakdugi* by salting methods I. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.* 17: 503-509
19. Kim, M. R., Jhee, O. H., Park, H. Y. and Chun, B. M. (2002) Characteristics of salted radish cubes at different season. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 1-7
20. Lee, G .D., Kim, S. K., Lee, H. A., Lee, M. H. and Kim, M. L. (2003) Changes of quality characteristics of radishes salted with deep seawater salt. *Korean J. Food Preserv.* 10: 182-186
21. Kim, S. Y., Um, J. Y. and Kim, K. O. (1991) Effect of calcium acetate and potassium sorbate on characteristics of *kakdugi*. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 1-5
22. Kim, H. S., Lee, K. Y., Lee, H. G., Han, O. and Chang, U. J. (1997) Studies on the extension of the shelf-life of *kochujang* during storage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 26: 595-600

23. Cho, J. J., Ha, S. D. and Kim, K. S. (2004) Inhibitory effects of temperature, pH, and potassium sorbate against natural microflora in strawberry paste during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 355-360
24. Park, Y. K., Park, M. W., Choi, I. W. and Choi, H. D. (2003) Effects of various salt concentrations on physicochemical properties of brined cucumbers for pickle process. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 32: 526-530
25. Choi, H. S., Ku, K. Y., Kim, J. G. and Kim, W. J. (1990) Combined effect of salts mixture addition and brining in hot solution. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22: 865-870
26. Park, M. W., Park, Y. K. and Jang, M. S. (1994) Changes of physicochemical and sensory characteristics of Korean pickled cucumber with different preparation methods. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 23: 634-640
27. Park, M. W. and Park, Y. K. (1998) Changes of physicochemical and sensory characteristics of *Oiji*(Korean pickled cucumbers) prepared with different salts. *J. Korean Soc. Food Nutr.* 27: 419-424
28. Shim, Y. H., Yoo, C. H. and Cha, G. H. (2001) Quality changes of *Oiji* with various antimicrobial ingredients during fermentation. *Korean J. Soc. Food Cookery Sci.* 17: 329-337
29. Park, S. H., Park, W. S. and Kim, M. R. (2004) Quality characteristics of commercial *Oiji*, Korean cucumber pickle. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 385-392
30. Thimson, R. L., Fleming, H. P. and Monroe, R. L. (1979) Effects of storage conditions on firmness of brined cucumber. *J. Food Sci.* 44: 843-846
31. Jones, I. D., White, R. C. and Gibbs, E. (1962) Some pigment changes in cucumber during brining and brine storage. *Food Technol.* 3: 96-102
32. Fleming, H. P., Thompson, R. L., Bell, T. A. and Hontz, L. H. (1978) Controlled fermentation of sliced cucumbers. *J. Food Sci.* 48: 888-891
33. Hudson, J. M. and Buescher, R. W. (1980) Prevention of soft center development in large whole cucumber pickles by calcium. *J. Food Sci.* 45: 1450-1451

34. McDonald, L. C., Fleming, H. P. and Daeschel, M. A. (1991) Acidification effects on microbial populations during initiation of cucumber fermentation. *J. Food Sci.* 56: 1353-1359
35. Oh, Y. A., Lee, M. J. and Kim, S. D. (1990) Changes in the pectic substances during ripening of salted cucumber pickle. *Korean J. Soc. Food Nutr.* 19: 143-150
36. Soliva-Fortuny, R. C. and Maritin-Belloso, O. (2003) New advances in extending the shelf-life of fresh-cut fruits: a review. *Trends Food Sci. Technol.* 14: 341-353.
37. Oh, D. H. (1999) Microbiological safety of minimally processed vegetables. *Food Ind. Nutr.* 4: 48-54.
38. Kim, G. H. and Bang, H. Y. (1998) A survey on consumption pattern of minimally processed fruits and vegetables. *Korean J. Food Culture* 13: 267-274.
39. Watada, A. E. and Qi, L. (1999) Quality of fresh-cut produce. *Postharvest Biol. Technol.* 15: 201-205.
40. Setty, G. R., Vijayalakshmi, M. R. and Devi, A. U. (1993) Methods for peeling fruits and vegetables : A critical evaluation. *J. Food Sci. Technol.* 30: 155-162.
41. Marchetti, R., Casadei, M. A. and Guerzoni, M. E. (1992) Microbial population dynamics in ready-to-use vegetable salads. *Ital. J. Food Sci.* 2: 97-108.
42. Brackett, R. E. (1994) Microbiological spoilage and pathogens in minimally processed refrigerated fruits and vegetables. p. 269-312. *In* Wiley, R. C. (ed), Minimally processed refrigerated fruits and vegetables, Chapman & Hall, NY, USA.
43. Torriani, S. and Massa, S. (1994) Bacteriological survey on ready-to-use sliced carrots. *Lebensm.-Wiss. Technol.* 27: 487-490.

44. Dunsmore, D. G., Twomey, A., Whittlestone, W. G. and Morgan, H. W. (1981) Design and performance of systems for cleaning product-contact surface of food equipment: a review. *J. Food Prot.* **44**: 220-240.
45. Kang, K. J. (2005) Korean disinfectants/sanitizers for food safety. *Food Sci. Ind.* **38**: 99-106.
46. Beuchat, L. R. (1992) Surface disinfection of raw produce. *Dairy, Food, and Environ. Sanitation* **12**: 6-9.
47. Cherry, J. P. (1999) Improving the safety of fresh produce with antimicrobials. *Food Technol.* **53**: 54-59.
48. Zhang, S. and Farber J. M. (1996) The effects of various disinfectants against *Listeria monocytogenes* on fresh-cut vegetables. *Food Microbiol.* **13**: 311-321.
49. Brackett, R. E. (1992) Shelf stability and safety of fresh produce as influenced by sanitation disinfection. *J. Food Prot.* **55**: 808-814.
50. Page, T., Harris, R. H. and Epstein, S. S. (1976) Drinking water and cancer mortality in Louisiana. *Science* **193**: 55-57.
51. Latshaw, C. L. (1994) Chlorine dioxide: effective, broad-spectrum biocide for whit-water systems. *Tappi J.* **78**: 163-166.
52. Wei, C. I., Huang, T. S., Kim, J. M., Lin, W. F., Tamplin M. L. and Bartz J. A. (1999) Growth and survival of *Salmonella montevideo* on tomatoes and disinfection with chlorinated water. *J. Food Prot.* **58**: 829-836.
53. Wei, C. I., Cook, D. L. and Kirk, J. R. (1985) Use of chlorine compounds in the food industry. *Food Technol.* **39**: 107-115.
54. Lillard, H. S. (1979) Levels of chlorine and chlorine dioxide of equivalent bactericidal effect in poultry processing water. *J. Food Sci.* **44**: 1594-1597.
55. Costillow, R. N., Ueberax, M. A. and Ward, P. J. (1984) Use of chlorine dioxide for controlling microorganisms during the handling and storage fresh cucumbers. *J. Food Sci.* **49**: 396-401.



56. Wei, C. I., Sen, A. C., Fukayama, M. F., Ghanbari, H. A., Wheeler, W. B. and Kirk, J. R. (1987) Reactions involving HOCl or ClO<sub>2</sub> with fatty acids under aqueous conditions and mutagenicity of reaction products. *Can. Inst. Food Sci. Tech. Technol.* **20**: 19-24.
57. Sen, A. C., Owusu-Yaw, J., Wheeler, W. B. and Wei, C. I. (1987) Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with tryptophan, N-methyl tryptophan, and 3-indoleacetic acid: kinetic and mutagenicity studies. *J. Food Sci.* **54**: 1057-1060.
58. Botzenhart, K., Tarcsoon, G. M. and Ostrusch, M. (1993) Inactivation of bacteria and coliphages by ozone and ClO<sub>2</sub> in a continuous flow reactor. *Water Sci. Technol.* **27**: 363-370.
59. Fujioka, R. S., Tenno K. M. and Loh, P. C. (1983) Mechanism of chloramine inactivation of poliovirus: A concern for regulators. *In* Jolley, R. L. (ed), *Water chlorination: environmental impacts and health affects*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI, USA.
60. United Environmental Protection Agency, (1999) *Alternative disinfectants and oxidants - Guidance manual*, Office of water, EPA 815-R-99-014
61. Olivieri, V. P. (1980) Reaction of chlorine and chloramines with nucleic acids under disinfection conditions. *In* Jolley, R. L. (ed), *Water chlorination: environmental impacts and health affects*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI, USA.
62. Noss, C. I., Dennis, W. H. and Olivieri, W. P. (1983) Reactivity of chlorine dioxide with nucleic acids and proteins. *In* Jolley, R. L. (ed), *Water chlorination: environmental impact and health affects*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA.
63. Olivieri, V. P. (1985) Mode of action of Chlorine Dioxide on Selected Viruses. *In* Jolley, R. L. (ed), *Water chlorination: environmental impact and health affects*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA.

64. Bernarde, M. A. (1967) Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide. *J. Appl. Microbiol.* **15**: 257-264.
65. Ghandbari, E. H. (1983) Reactions of chlorine and chlorine dioxide with free fatty acids, fatty acid esters, and triglycerides. In Jolley, R. L. (ed), *Water chlorination: environmental impact and health affects*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA.
66. Roberts, P. V., Aieta, E. M., Berg, J. D. and Chow, B. M. (1980) Chlorine dioxide for wastewater disinfection: A feasibility evaluation. Stanford University Technical Report 251. October. USA.
67. Junli, H., Li, W., Nenqi, R., Li, L. X., Fun, S. R. and Guanle, Y. (1997) Disinfection effect of chlorine dioxide on viruses, algae and animal planktons in water. *Wat. Res.* **31**: 455-460.
68. Li, J. W., Xin, Z. T., Wang, X. W., Zheng, J. L. and Chao, F. H. (2004) Mechanism of inactivation of hepatitis A virus in water by chlorine dioxide. *Wat. Res.* **38**: 1514-1519.
69. Beuchat, L. R. (1998). Surface decontamination of fruits and vegetables eaten raw: a review. Food Safety Issues, Food Safety Unit, World Health Organization, Geneva, WHO/FSF/FOS/98.2.
70. Han, Y., Linton, R. H., Nielson, S. S. and Nelson, P. E. (2000) Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on surface-uninjured and-injured green pepper (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gas demonstrated by confocal laser scanning microscopy. *Food Microbiol.* **17**: 643-655.
71. Han, Y., Linton, R. H., Nielson, S. S. and Nelson, P. E. (2001) Reduction of *Listeria monocytogenes* on green peppers (*Capsicum annuum* L.) by gaseous and aqueous chlorine dioxide and water washing and its growth at 78°C. *J. Food Prot.* **64**: 1730-1738.

72. Lindsay, D., Brozel, V. S., Mostert, J. F. and von Holy, A. (2002) Differential efficacy of a chlorine dioxide-containing sanitizer against single species and binary biofilms of a dairy-associated *Bacillus cereus* and a *Pseudomonas fluorescens* isolate. *J. Appl. Microbiol.* **92**: 352-361.
73. Reina, L., Fleming, D. and Humphries, E. G. (1995) Microbiological control of cucumber hydrocooling water with chlorine dioxide. *J. Food. Prot.* **58**: 541-546.
74. Young, S. B. and Setlow, P. (2003) Mechanisms of killing of *Bacillus subtilis* spores by hypochlorite and chlorine dioxide. *J. Appl. Microbiol.* **95**: 54-67.
75. Junli, H., Li, W., Nanqi, R., Fang, M. and Juni. (1997) Disinfection effect of chlorine dioxide on bacteria in water. *Wat. Res.* **31**: 607-613.
76. 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.
77. Han, Y., Sherman, D. M., Linton, R. H., Nielsen, S. S. and Nelson, P. E. (2000) The effects of washing and chlorine dioxide gas on survival and attachment of *Escherichia coli* O157:H7 to green pepper surfaces. *Food Microbiol.* **17**: 521-533.
78. Han, Y. Linton, R. H., Nielsen, S. S. and Nelson, P. E. (2000) Inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 on surface-uninjured and -injured green pepper (*Capsicum annuum* L.) by chlorine dioxide gas as demonstrated by confocal laser scanning microscopy. *Food Microbiol.* **17**: 643-655.
79. Du, J., Han, Y. and Linton, R. H. (2003) Efficacy of chlorine dioxide gas in reducing *Escherichia coli* O157:H7 on apple surfaces. *Food Microbiol.* **20**: 583-591.
81. 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. *Wat. Res.* **36**: 1629-1639.
82. Tsai, E. S., Huxsoll, C. C. and Robertson, G. (2001) Prevention of potato spoilage during storage by chlorine dioxide. *J. Food Sci.* **66**: 472-477.

83. Han, Y., Selby, L., Schultze, K. K., Nelson, P. E. and Linton, R. H. (2004) Decontamination of strawberries using batch and continuous chlorine dioxide gas treatment. *J. Food Prot.* **67**: 2450-2455.
84. Jimenez-Villarreal, J. R., Pohlman, F. W., Johnson, Z. B. and Brown A. H. Jr. (2003) Effects of chlorine dioxide, cetyltriminium chloride, lactic acid and trisodium phosphate on physical, chemical and sensory properties of ground beef. *Meat Sci.* **65**: 1055-1062.
85. Stivarius, M. R., Pohlman, F. W., McElyea, K. S. and Apple, J. K. (2002) Microbial, instrumental color and sensory color and odor characteristics of ground beef produced from beef trimmings treated with ozone or chlorine dioxide. *Meat Sci.* **60**: 299-305.
86. Andrews, L. S., Key, A. M., Martin, R. L., Grodner, R. and Park, D. L. (2002) Chlorine dioxide wash of shrimp and crawfish an alternative to aqueous chlorine. *Food Microbiol.* **19**: 261-267.
87. Dukan, S., Le, Y. and Touati, D. (1997) Recovery of of an HOCl-stressed population of *Escherichia coli* after incubation in phosphate buffer: resuscitation or regrowth? *Appl. Environ. Microbiol.* **63**: 4204-4209.
88. Roszak, D. B. and Colwell, R. R. (1987) Survival strategies of bacteria in the natural environment. *Microbiol. Rev.* **51**: 365-379.
89. Lisle, J. T., Broadaway, S. C., Prescott, A. M., Pyle, B. H., Fricker, C. and McFeters, G. A. (1998) Effects of starvation on physiological activity and chlorine disinfection resistance in *Escherichia coli* O157:H7. *Appl. Environ. Microbiol.* **64**: 4658-4662.
90. Saby, S., Leroy, P. and Block, J. C. (1999) *Escherichi coli* resistance to chlorine and glutathione synthesis in response to oxygenation and starvation. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**: 5600-5603.
81. Baatout, S., De Boever, P. and Mergeay, M. (2006) Physiological changes induced in four bacterial strains following oxidative stress. *Appl. Biochem. Microbiol.*, **42**: 369-377.

92. Moore, G. S., Calabrese, E. J., DiNardi, S. R. and Tuthill, R. W. (1978) Potential health effects of chlorine dioxide as a disinfectant in potable water supplies. *Med. Hypotheses* **4**: 481-496.
93. Symons, J. M., Stevens, A. A., Geldeich, E. E., Love Jr., O. T. and DeMarco, J. (1978) Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. US EPA-600 2-81-156.
94. Kraybill, H. F. (1978) Origin, classification and distribution of chemicals in drinking water with an assessment of their carcinogenic potential. p. 211-228. In Jolly, R. L. (ed), *Water chlorination : environmental impact and health effects*, Ann Arbor, MI, USA.
95. Rook, J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *J. Water Treat. Exam.* **23**: 234-243.
96. Richardson, S. D. (1998) Encyclopedia of environmental analysis and remediation. p. 1398-1421. In Meyers, R. A. (ed), *Drinking water disinfection by-products*. Wiley, New York, USA.
97. WHO. (1996) *Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information*. 2nd ed. World Health Organization, Geneva, CH.
98. Kim, J. Marshall, M. R., Du, W. X., Otwell, W. S. and Wei, C. I. (1999) Determination of chlorate and chlorite and mutagenicity of seafood treated with aqueous chlorine dioxide, *J. Agric. Chem.* **47**: 3586-3591.
99. Veschetti, E., Cittadini, B., Maresca, D., Citti, G. and Ottaviani, M. (2005) Inorganic by-products in waters disinfected with chlorine dioxide. *Microchem. J.* **79**: 165-170.
100. Heffernan, W. P., Guion, C. and Bull, R. J. (1979). Oxidative damage to erythrocytes induced by sodium chlorite in vivo. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* **2**: 1487-1499.
101. Bercz, J. P., Jones, L., Murray, D., Ludwig, D. A. and Boston, J. (1982) Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the non-human primate. *Environ. Health Perspect.* **46**: 47-55.

102. Gordon, G., Kieffer, R. and Rosenblatt, D. H. (1972) The chemistry of chlorine dioxide, Progress in inorganic chemistry, Vol. 15, Wiley Interscience, New York, USA.
103. Bull, R. J. (1982) Health effect of drinking water disinfectants and disinfection by-products. *Environ. Sci. Technol.* **16**: 554-561.
104. Chang, E. E., Lin, Y. P. and Chang, P. C. (2001) Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs. *Chemosphere* **43**: 1029-1034.
105. Sydow, L. M., Nielsen, A. T., Grimvall, A. B. and Boren, H. B. (2000) Chloro- and boroacetates in natural archives of frin from Antarctica. *Environ. Sci. Technol.* **34**: 239-245.
106. Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K., Kospoulou, M. N. and Lekkas, T. D. (2002) Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification-GC-ECD method. *Wat. Res.* **36**: 1089-1094.
107. Deangelo, A. B. and McMillan, L. P. (1998) The carcinogenicity of the chlorinated acetic acids. USEPA, Health Effect Research Laboratory, Cincinnati, Ohio.
108. Bull, R. J. and Kopfler, F. C. (1991) Health effects of disinfectants and disinfection by-products. Denver, CO: American Water Works Association Research Foundation. USA.
109. Regli, S., Cromwell, J. E., Zhang, X., Gelderloos, A. B., Grubbs, W. D., Letkiewicz, F. and Machler, B. A. (1992) Framework for decision-making: an EPA perspective. Report No. EPA 811-R-92-005, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, USA.
110. Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K., Kostopoulou, M. N. and Lekkas, T. D. (2002) Determination of haloacetic acids in water by acidic methanol esterification-GC-ECD method. *Wat. Res.* **36**: 1089-1094.

111. APHA, AWWA and WEF. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition. American Public Health Association. Washington DC, USA.
112. Baatout, S., Leys, N., Hendrickx, L., Dams, A. and Mergeay, M. (2007) Physiological changes induced in bacteria following pH stress as a model for space research. *Acta Astronautica* **60**: 451-459.
113. European Committee for Standardization. (1997) Chemical disinfectants and antiseptics - Quantitative suspension test for the evaluation of bactericidal activity of chemical disinfectants and antiseptics used in food, industrial, domestic, and institutional areas - Test method and requirements (phase 2, step 1), EN 1276:1997.
114. Abu-Sakara, F., Neeman, I., Sheinman, R. and Armon, R. (1998) The effect of fatty acid alteration in coliform bacteria on disinfection resistance and/or adaptation. *Wat. Sci. Tech.* **38**: 133-139.
115. Buchanan, R. L. and Edelson, S. G. (1999) Effect of pH-dependent, stationary phase acid resistance on the thermal tolerance of *Escherichia coli* 157:H7. *Food Microbiol.* **16**: 447-458.
116. Rhy, J. H. and Beuchat, L. R. (1999). Changes in heat tolerance of *Escherichia coli* O157:H7 after exposure to acidic environments. *Food Microbiol.* **16**: 317-324.
117. Meía, R., Eichelmann, C. G. and Fernández, M. S. (1995) Membrane fluidity of *Escherichia coli* during heat-shock. *Biochim. Biophys. Acta* **1239**: 195-200.
118. Singh, N., Singh, R. K., Bhunia, A. K. and Stroshine, R. L. (2002) Efficacy of chlorine dioxide, ozone, and thyme essential oil or a sequential washing in killing *Escherichia coli* O157:H7 on lettuce and baby carrots. *WLT.* **35**: 720-729.
120. King, M. A. (2000) Detection of dead cells and measurement of cell killing by flow cytometry. *J. Immunol. Methods* **243**: 155-166.

121. Kell, D. B. and Young, M. (2000) Bacterial dormancy and culturability: the role of autocrine growth factors. *Ecolog. Industrial Microbiol.* **3**: 238-243.
122. Postgate, J. R. and Hunter, J. R. (1962) The survival of starved bacteria. *J. Gen. Microbiol.* **29**: 233-263.
123. Czechowica, S. M., Santos, O., and Zottlola, E. A. (1996) Recovery of thermally-stressed *Escherichia coli* O157:H7 by media supplemented with pyruvate. *Int. J. Microbiol.* **33**: 275-284.
124. Svenson, D. R., Jameel, H., Chang, H. and Kadla, J. F. (2006) Inorganic reactions in chlorine dioxide bleaching of softwood kraft pulp. *J. Wood Chem. Technol.* **26**: 201-213.



## 주 의

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