

최 종
연구보고서

식품산업의 위생 품질향상을 위한 고효율의
미산성전기분해수 생성장치 개발 및
적용기술개발

(Development of the highly efficient apparatus
for producing Weakly acidic Electrolyzed water
and its Utilization in Food Industry)

연구기관

한국코스믹라운드 주식회사

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 "식품산업의 위생 품질향상을 위한 고효율의 미산성 전기분해수 생성장치 개발 및 적용기술개발"과제의 보고서로 제출합니다.

2009 년 5 월 29 일

주관연구기관명 : 한국코스믹라운드(주)

주관연구책임자 : 김강녕

세부연구책임자 : 이종섭

연 구 원 : 양정숙

연 구 원 : 최영경

협동연구기관명 : 한국식품연구원

협동연구책임자 : 박기재

연 구 원 : 정진웅

연 구 원 : 정승원

연 구 원 : 임정호

연 구 원 : 김범근

연 구 원 : 장재희

요 약 문

I. 제 목

식품산업의 위생 품질향상을 위한 고효율의 미산성전기분해수 생성장치 개발 및 적용기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 우리나라의 식생활 패턴이 여성 직장진출의 증가와 소득수준의 향상에 따라 가정에서 음식물을 조리하여 먹는 경우가 줄어드는 반면 신선편이식품, 완전조리식품 등 가공식품의 구입비율이 증가하고 외식 의존율이 높아짐에 따라 식품유통 중의 변질, 집단식중독 발생의 기회가 많아지게 되고 이를 예방하기 위해서는 식품제조 가공, 단체급식, 외식산업 등의 강도 높고 세심한 식품위생관리가 요구되고 있다. 이러한 상황에 따라 식품원재료와 완제품, 가공용수, 식품제조 가공설비, 조리기구, 작업장 등의 살균소독과 종업원위생관리를 향상시키기 위한 조치가 취해져야 하며 이를 위해서는 비용이 저렴하여 소독대상물을 충분한 양으로 일상적으로 사용할 수 있어야 한다. 또한 생체독성이 낮아 안전성이 높으며, 소독시 독성물질이 부생(副生)하지 않고 환경부하가 으며 소독제를 사용하는 종업원에게도 위해성이 없어 안심하고 사용할 수 있는 신규 살균소독제의 개발과 산업적 활용이 매우 필요하다.

본 연구개발은 이러한 관점에서 현재 식품관련 살균소독제로 가장 많이 사용되고 있는 차아염소산나트륨(NaOCl)수를 비롯하여 주정의 알콜 류, 젖산, 구연산 등의 유기산, 과일 추출물 등이 갖는 고 환경부하, 낮은 살균력, 비싼 가

격 등의 단점과 문제점을 해결할 수 있는 신규소독제인 미산성차아염소산수¹⁾(微酸性次亞鹽素酸水, Weakly acidic Hypochlorous Acid Water)를 생성할 수 있는 미산성차아염소산수 생성장치를 개발하는 것이다. 생성되는 미산성차아염소산수의 살균력 등 특성평가와 식품현장에서의 실증시험을 통하여 실용화를 위한 산업적 적용기술을 개발하여 식품산업에 있어 경제성있게 식품품질과 위생관리수준의 향상을 기할 수 있는 종합적 실용방안을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 생성량이 많고 유효염소농도가 높은 고효율의 미산성차아염소산수 생성장치를 개발하여 시제품을 제작하고 제작된 시작품에서 생성된 미산성차아염소산수의 성상 및 살균력 검증 등 특성을 분석 평가하고, 시작품을 식품공장 등 사용현장에 설치하여 현장실증시험을 통하여 성능과 경제성을 파악함과 동시에 미산성차아염소산수생성장치의 양산체계를 갖추고 미산성차아염소산수에 의한 식품위생관리의 실용적 매뉴얼을 작성하여 차아염소산수의 산업화를 위한 것으로 다음과 같은 연구를 수행한다.

- 1차 연도에는 미산성차아염소산수의 가장 유효한 생성방법을 확립하고, 미산성차아염소산수 생성장치의 주요부품과 생성제어시스템을 개발한다.
- 2차 연도에는 주요 부품외에 관련부품으로 희염산정량펌프를 개발하고 유량센서, 감압변 등 적용사양에 따라 기존품을 선정한다. 또한 생성장치 내 외부의 구조를 디자인하여 기 개발된 부품을 장착하여 소용량(시간당 생성

1) 본 연구 과제명 에서 지칭하는 미산성전기분해수는 2007년 11월 식약청고시 제 2007-74호에 의거 식품첨가물로 인가 지정된 미산성차아염소산수와 동일한 것이기 때문에 본 보고서에서는 개발과제 신청 시 사용하였던 미산성전기분해수는 미산성차아염소산수로 개칭 한다.

- 량 240L), 중용량(시간당 생성량 360L) 및 대용량(시간당 생성량 1,200L, 5,000L)의 미산성차아염소산수 생성장치의 시작품을 제작하여 시작품에 의하여 생성되는 미산성차아염소산수의 물성분석 및 살균력을 검증평가한다.
- 3차 연도에는 試作된 미산성차아염소산수 생성장치를 식품가공업체의 현장에 설치하여 생성되는 미산성차아염소산수로 식품원료 등의 살균소독 유효성에 대한 평가시험을 하였고 전해조에서 생성되는 고 농도염소용액을 희석하는 원수(原水)의 성상에 따른 생성수의 유효염소농도의 변화, 장치의 운전 안전성 등을 평가하여 양산 체계를 구축하는데 있어 기본자료로 활용한다. 현장 적용시험을 통하여 미산성차아염소산수에 의한 식품원부재료 전처리 관리, 제조설비 및 작업장 등의 살균소독에 관한 지침을 확립하여 미산성차아염소산수 생성장치의 운전과 생성수에 의한 종합 위생관리 시스템을 개발한다.

IV. 연구개발결과

본 연구개발로 액성이 pH 5.0~6.5이며 차아염소산(HOCl, Hypochlorous acid, CAS Reg.No. 7790-92-3)을 함유하는 미산성차아염소산수를 생성하는 미산성차아염소산수 생성장치(상품명 BIOCIDER, 등록상표)를 개발하였고 시제품을 제작하였다.

본 시제품 생성장치에 의하여 생성된 미산성차아염소산수의 실험실적 물성분석에 의한 성상과 특성을 분석하고 살균력을 검증하였다. 본 장치를 식품제조가공업체에 설치하여 소독대상물의 제균효과 등을 검증하는 현장적용시험을 행하고 이를 통하여 개발된 미산성차아염소산수생성장치의 산업적 실용성을 확인하여 이를 기초로 장치의 양산체계를 갖추었다. 식품제조업체, 단체급식, 식자재 공급업체 등에서 미산성차아염소산수 생성장치와 미산성차아염소산수

를 실용적인 위생관리에 활용할 수 있도록 운용 및 사용메뉴얼을 개발하였다. 그 결과를 연구개발 목표별로 요약하면 다음과 같다.

1. 미산성차아염소산수 생성방법 확립과 장치의 주요부품개발

가. 미산성차아염소산수 제법검토 및 생성방법 확립

미산성차아염소산수는 pH가 5.0 ~6.5, 유효염소종으로는 차아염소산을 함유하는 수용액으로서 염소계 살균소독제 중 가장 살균력이 강하고 생체독성이 적은 제품으로 평가되고 있다. 이의 제법으로는 강전해수생성장치를 이용하여 강산성차아염소산수에 음극측에서 생성되는 강알칼리성전해수를 적의(適宜)량 혼합하여 미산성차아염소산수를 생성하는 산.알칼리전해수 혼합방법, 소금용액에 염산 등 pH 조정제를 첨가한 전해질용액을 무격막전해조에서 전해하여 미산성차아염소산수를 생성하는 산 혼합 원액 전해방법, 소금용액을 무격막전해조에서 전해하여 생성된 차아염소산나트륨수용액에 염산 또는 구연산 등을 첨가하여 혼합액의 pH가 5.0~6.5이 되도록 하는 산성화방법, 희염산을 무격막전해조에서 전해하여 미산성차아염소산수를 생성하는 염산 무격막전해방법 등이 알려져 있다.

본 연구개발에서는 염산 무격막전해방법 중 2007년 11월 개정된 식품첨가물 공전의 미산성차아염소산수 기준규격안에 의한 미산성차아염소산수를 생성할 수 있는 생성장치의 개발을 우선으로 하였다.

금후 사용될 수 있는 미산성차아염소산수 신규 제조방안으로서 음이온투과격막을 이용한 투석식의 고 효율 전해방법과 희석수의 경도를 조정함으로써 고 염소농도의 미산성차아염소산수를 생성하는 방법도 안출하였다.

나. 주요부품개발

(1) 전해조 및 전극의 개발

(가) 전해조

본 연구에서는, 시간당 240L를 생성할 수 있는 소용량 장치와 시간당 360L를 생성할 수 있는 중용량 생성장치에는 평판전극을 slot in한 원통형 전해조를 개발하여 적용하였고, 시간당 1,200L를 생성할 수 있는 대용량 생성장치에는 음극과 양극이 원통파이프형으로 되어 동심원을 이루는 원주형 전해조를 개발하여 적용하였다.

상기의 전해조는 반드시 염산의 전해에만 사용 가능한 것이 아니고 소금용액 또는 소금용액에 염산등을 혼합한 것을 전해질 전기분해에도 적용할 수 있음이 제 시험에서 확인 되었다.

나)전극

염산의 전해와 전리된 염소이온의 양극에서의 산화에 의한 염소생성의 효율을 증대시키기 위하여 전극의 재질과 도금 혹은 코팅액 및 소결방법 등에 대하여 연구한 결과 음극으로는 Ti판에 백금도금한 것으로서 도금 두께를 0.3미크론 이상으로 하고 양극으로는 Ti판에 산화이리듐(IrO_2)과 산화주석(SnO_2)의 2:1혼합액을 코팅 소결한 것이 전해효율이 매우 양호한 것을 발견하였다. 상기의 양극은 산화이리듐 전극보다 동일한 염산용액 농도에서 유효염소 생성량이 40%이상 증가하였다.

(2) 전원공급장치 및 장치 운전제어시스템 개발

(가) 전원공급장치

고농도의 전해질용액이 함유된 전해액을 전해한 후에 장치내에서 수도수 등의 원수로 희석하여 미산성차아염소산수를 생성하는 미산성차아염소산수 생성 장치에서는 비교적 고전류와 저전압이 이용되고 있고, 저농도의 전해질용액을 함유하는 전해액을 전해하여 생성되는 전해수를 희석없이 그대로 사용하는 강

산성차아염소산수나 약산성차아염소산수를 생성하는 장치에서는 비교적 저전류와 고전압을 이용한다. 본 연구개발에서는 생성장치를 어떠한 차아염소산수도 생성이 가능하도록 전류와 전압을 가변적으로 공급할 수 있는 SMPS형의 반도체정류기를 사용하였다.

(나) 장치 운전제어시스템

미산성차아염소산수생성장치는 무격막전해조에서 희염산의 전해에 의하여 pH 1.5이하, 유효염소농도 5,000ppm에 가까운 고농도염소용액을 만들어 이를 100~200배 이상 희석하여 pH 5.0~6.5, 유효염소농도 10~30ppm의 미산성차아염소산수를 만드는 것인 바, 용존염소가 물과 반응하여 차아염소산(HOCl)이 생성될 때 동일한 몰수의 염산(HCl)이 또한 생성되기 때문에 생성차아염소산수의 pH를 5.0 ~6.5범위 내로 맞추려면 희석배수를 높여야 하는데 이렇게 하면 유효염소농도가 적정농도 이하로 저하되므로, 희석원수의 경도성분, 염산공급량, 염산희석비율 등 정밀한 제어가 요구된다. 본 연구개발을 통하여 적정의 미산성차아염소산수 생성 및 제어를 위한 제 인자간의 관계식을 식을 도출하여 이를 이용함으로써 제어가 용이하게 되었다.

(3) 정량펌프

전해조에 염산을 공급하는 펌프는 극히 미량을 정량적으로 공급하는 중요부품의 하나이다. 특히 중소규모의 식품공장, 단체급식, 농업시설재배에 사용되는 중소규모(시간당 240~360L생성)의 미산성차아염소산수 생성장치에 있어서 6~9%염산 기준 분당 약 2~3ml를 미세하게 연속적으로 공급할 수 있는 펌프를 개발하였다. 대용량의 장치에는 기존의 펌프(소용량 분당 6~10ml 공급)를 채택하였다.

2. 미산성차아염소산수 생성장치 시제품제작 및 시운전

부품의 유기적 연관성과 유지보수의 용이성을 고려하여 3 Dimensional 설계방식과 산업디자인의 협조로 입체 구조 디자인을 완료하고 부품 조립순서도를 작성하였다. 생성장치의 구조 및 조립도에 의하여 중소용량의 모델명 BC-240(시간당 미산성차아염소산수 240L 생성), BC-360 및 대용량의 모델명 BC-1200을 각 1대씩 제작하여 시운전을 행하였다. pH 6.0내외, 유효염소농도 25ppm의 전해수가 생성되도록 설정하여 1일 4시간 씩 20일간의 시운전에서 생성수 성상은 pH 5.9~6.3, 유효염소농도 22.5~26.7ppm 을 유지하였고 시간당 생성량도 모델별로 적정수준이었다.

BC-360에서 생성된 미산성차아염소산수를 협동연구기관인 한국식품연구원에 의뢰하여 식약청의 살균소독력 검사방법에 의하여 살균력을 검사한 결과 대장균(*E.coli*), 황색포도상구균(*S.aureus*)에 대하여 99.999%(5-log 이상)의 우수한 살균효과를 나타내었다

3. 미산성차아염소산수의 특성평가 및 살균소독 유효성 평가

- 본 연구개발을 통하여 미산성차아염소산수의 생성조건 및 보관조건에 따른 물리화학적 특성변화와 물성(pH, 유효염소농도 등)변화에 따른 미생물에 대한 살균력을 조사하였으며 미산성차아염소산수의 세정살균처리가 과채류의 품질변화에 미치는 영향, 식품가공·조리설비에 대한 표면살균 유효성을 조사하였다. 상기 시험에서 미산성차아염소산수는 보관안정성 및 살균유효성이 매우 우수함이 판명되었다.

- 미산성차아염소산수의 안전성평가를 위한 시험으로서 쥐, 토끼 등에 대한 급성경구독성시험, 안구자극시험 등 생체독성시험을 시행하였고 인플루엔자 바이러스에 대한 불활화시험 및 무화살포가 공중부유미생물에 대한 제균효과를 조사하였다. 상기 시험에서 미산성차아염소산수의 생체에 대한

안전성이 입증되었고 무화살포가 공중부유미생물의 제균에도 매우 효과적이
임이 밝혀졌다.

4. 미산성차아염소산수 생성장치의 현장적용성 실증시험

충북오창농협의 산지유통센터(APC)에 BC-360을 설치하여 생성된 미산성차
아염소산수로 오창농협 자체생산 및 인근농가로부터 매집한 상추, 절단양배추,
딸기, 파슬리 등 과채류의 농산물을 살균소독하여 제균효과를 조사하였다. 조
사결과 무처리구에 비하여 상추 1.9-log, 절단양배추 0.9-log, 딸기 1.3-log, 파
슬리 2.4-log의 제균율을 나타내었고, 지하수 처리구에 비해서는 각 각 1.4,
0.7, 1.2, 0.6-log의 제균효과를 나타내어 유효성이 검증되었으며 본 제균력은
차아염소산나트륨수(NaOCl)100~200ppm의 것과 동등한 효과를 나타내는 것이
다.

5. 미산성 차아염소산수의 위생관리 현장적용 기술개발

미산성 차아염소산수의 pH에 따른 total chlorine과 free chlorine의 함량을
분석한 결과 pH 9에서 농도가 가장 높았다. 미산성 차아염소산수의 pH에 따
른 HOCl, OCl⁻ 함량을 측정된 결과, pH가 증가함에 따라 HOCl 농도는 감소
를, OCl⁻ 농도는 대체적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 미산성 차아염소산
수의 pH 조건에 따른 저농도에서의 살균효과를 분석한 결과 OCl⁻ 농도보다는
HOCl의 농도가 높은 pH 4, 0.75 ppm과 1.0 ppm의 유효염소 농도에서 상대
적으로 높은 살균효과를 나타내었다.

상업용 제품인 sodium hypochlorite와 sodium dichloroisocyanurate에
adipic acid를 첨가한 제품을 대조구로 하여 동일한 농도(약 30 ppm)로 희석,
상추, 케일, 치콘, 깻잎, 토마토, 딸기, 감귤, 사과를 대상시료로 하여 침지 살
균하면서 시료의 총균수 변화, 살균수의 유효염소, chlorite, chlorate, chloride,
trihalomethane, haloacetic acid의 생성량 변화를 분석하였다.

총균수는 상추는 초기 1.6×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 3.0×10^1 CFU/g으로,
케일은 초기 3.5×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.4×10^3 CFU/g으로, 치콘은 초

기 5.5×10^6 CFU/g에서 침지 30분후 7.8×10^3 CFU/g으로, 깻잎은 초기 1.0×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 1.2×10^2 CFU/g 이하로, 토마토는 1.2×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 4.0×10^1 CFU/g으로, 딸기는 초기 8.9×10^2 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 감귤은 초기 6.0×10^1 에서 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 사과는 2.0×10^1 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로 각각 감소하였다. 유효염소는 초기 29.5 ppm에서 침지 30분후 21.0~29.2 ppm 수준으로 감소하였으며, chlorite는 대상시료 8종중 상추와 케일에서만 침지 20분후 0.26 ppm과 0.47 ppm이 검출되었다). Chlorate는 초기 16.9 ppm에서 침지 30분후 0.1~20.6 ppm으로 증가하였다. 깻잎과 딸기에 침지 10분 및 20분에 0.2~2.2 ppm 수준으로 검출되었으나 침지 30분후에는 검출되지 않았다. Trihalomethane(THMs)의 생성량을 분석한 결과 대체적으로 1 ppb 수준으로 그 생성량이 미약하였으며 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 모두 검출되었다. Haloacetic acids(HAAs)는 Table 25에서와 같이 BAA를 제외하고는 CAA, DCAA, TCAA, BCAA 및 DBAA가 모두 생성되었으며 침지시간의 경과에 따라 미미하게 증가하는 경향을 나타내었으나 사과와 감귤의 경우에는 유의적인 경향을 나타내지 않았다. 10°C 저장중 과일과 채소류의 품질 변화를 분석한 결과 무처리에 비해 미생물군수 증가량, 관능적 기호도에서 유의적인 높은 값을 나타내었다.

미산성 차아염소산수 침지후 감자의 총페놀성 화합물 함량은 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었나 초기 50.3 mg%에서 저장 9일까지 50.3 mg% 수준으로 큰 변화가 없었다. 고구마의 경우에는 수도수 처리구에 비해 초기 35.2 mg%에서 저장 18일후 40.6 mg%로 수도수 처리구에 비해 상대적으로 낮은 증가를 나타내었다. 박피 감자의 PPO 활성은 미산성 차아염소산수 침지에 따라 억제되는 것으로 나타났다. 저장중 조직감의 변화를 분석한 harness 값은 미산성 차아염소산수 침지에 따른 유의적 효과가 나타나지 않았으며 고구마의 경우에도 감자와 유사한 경향을 나타내었다.

수산물 전처리장의 현장적용을 위해 *B. cereus*, *L. monocytogens*, *S. aureus*로 오염시킨 고등어, 명태 및 오징어의 미산성 차아염소산수 침지에 의한 살균효율을 검토한 결과, 시료 중량 대비 3배수의 미산성 차아염소산수에 침지 2분

후, 탈수후 재침지 2분후, 탈수 후 재침지 5분후의 균수는 초기 오염균수의 1/100~1/1,000(2~3 log cycle) 수준으로 감소하였다. 실제 시료의 살균효과를 분석한 결과 고등어, 명태 및 오징어의 초기균수를 약 1/10~1/100(1~2 log cycle) 정도의 수준으로 감소시키는 효과가 있었으며, 오징어>고등어>명태 순으로 살균효과가 컸음. 10℃ 저장중 유의적인 균수증가는 관찰되지 않았다. VBN가와 K값을 분석한 결과, 시료처리후 및 저장기간 48시간까지 수도수 처리구와 유사한 경향을 나타내었다. 잔류염소량은 1 ppm 이하(실험 결정값은 0.02~0.1 ppm)로서 일반 수도수와 유사한 잔류량을 나타내었으며 관능적으로도 염소취를 감지할 수 없었다.

축산물 전처리장의 현장적용을 위해 작업장 바닥, 도마, 칼, 작업자 앞치마, 컷트기, 장갑 등의 오염미생물군을 분석하였다. 도마, 칼의 살균소독을 목적으로 미산성 차아염소산수로 세척한 결과 총균수는 2~4 log cycle, 대장균군은 2~3 log cycle의 감균효과를 확인할 수 있었다.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 연구성과

- 본 연구개발에 의하여 아직까지 우리나라에서 상용화 되지 못하고 있는 강한 살균력의 무독성 미산성차아염소산수를 생성할 수 있는 중소 대용량의 미산성차아염소산수생성장치를 개발하여 양산체제를 갖추게 됨으로서 수요자는 장치를 식품제조공장 등 현장에 설치하여 신규의 살균소독제를 직접 생산하여 사용할 수 있게 되었고, 본 장치에서 생성된 생성수의 살균력을 시험한 결과 차아염소산나트륨보다 5배정도 이상의 효과를 나타내었고, 현장 실증시험에서는 장치의 운전 신뢰성과 살균력의 실용성도 검증되었다.
- 본 연구개발을 통하여 특허에 있어서는 등록과 출원이 각각 1건씩 있고

본 개발의 기술과 제품이 지식경제부 신기술(NeT)과 신제품(NeP)으로서 인증되었고 중소기업청 성능인증, 조달청 우수제품등록, 한국산업기술시험원 K마크 인증, 보건산업진흥원의 GH인증, 한국농기계공업협동조합의 정부지원 대상 농기계로 선정되었다.

2. 연구성과 활용계획 및 효과

미산성차아염소산수는 강한 살균력을 가지며 인축에 대한 독성은 매우 낮기 때문에 식품산업에 있어서의 위생관리, 병원에서의 원내감염방지, 기구소독, 손소독, 피부창상치료 등 병원균의 오염방지와 치료방법으로 사용할 수 있고, 과채류 시설재배에 있어 살균제농약을 대체할 수 있어 저농약, 무농약의 친환경농업을 영위할 수 있게 한다.

본 연구개발로 탄생된 미산성차아염소산수 생성장치(상품명 BIOCIDER)는 상기의 시장을 목표시장으로 함으로서 경제적 효과로는 개발업체의 신규시장 진출 및 매출증대, 관련부품업체에의 파급효과, 수출증진 및 수입대체효과 등이 예상되고 기술적 효과로는 위생관리, 감염예방, 친환경농산물 생산 등의 수준향상과 효율성을 높여 나갈 것으로 예상된다.

SUMMARY

I . Subject

Development of highly efficient apparatus to produce weakly acidic electrolyzed water and utilization of the apparatus in the food industry

II . Purpose

As the number of working women has increased and income level has improved, the recent food culture has seen rising purchase of processed foods (such as fresh convenient foods and ready-to-eat foods) and dependence on dining out. Accordingly, it is growingly likely to observe spoiled foods during distribution processes and group food poisoning cases. To prevent such accidents, more powerful and thorough food safety management is required in the food manufacturing & processing, group meal service and food service sectors. Under these circumstances, it is necessary to develop effective means to: 1) boost sterilization of raw food materials, complete products, processing water, food manufacturing & processing equipment, cooking tools and workplace; and 2) management of employee sanitization. Thus, sanitizers must be affordable and readily available in a sufficient amount to clean targets of sterilization. In addition, they must provide high safety based on low biological toxicity and produce no toxic substances when used. It is urgently imperative to develop and industrially utilize a new sterilizer with little environmental load.

This research is intended to develop apparatus to produce a new sterilizer, weakly acidic hypochlorous acid water (WAHW), which should be able to offer a solution to flaws and problems (including the environmental load, low sterilization power and expensive price) of the most widely used food-related sterilizer, sodium hypochlorite (NaOCl; chlorine bleach). Moreover, we evaluate characteristics (such as sterilization power) of WAHW and carry out field test. Through such efforts, we intend to provide a comprehensive application method to enhance the food product quality and sanitization management level by developing a commercially applicable technology.

III. Contents and Scope of Research

This research is to: 1) develop a high-efficiency WAHW maker with the large yield and high available chlorine concentration and manufacture a prototype; 2) analyze and evaluate characteristics (such as properties and sterilization verification) of WAHW produced by the prototype; 3) install a trial product at applicable workplace such as a food factory and conduct field tests; 4) apprehend the product's performance and economic value and simultaneously establish a mass-production system for the WAHW maker; and 5) create an applicable manual for food safety management by using WAHW to commercialize hypochlorous acid water. The contents and scope of research is as follows.

- In the first year, establish the most valid method to produce WAHW, and develop major components of the WAHW maker and a production control system.
- In the second year, develop a diluted hydrochloric acid metering pump as a relevant component aside from the major components, and select existing products (such as a flow sensor and pressure-reducing valve)

based on application specifications. In addition, design the internal and external structures of the maker to accommodate already developed components, and manufacture WAHW maker trial products of small capacity (producing WAHW of 240L/hr), medium capacity (360L/hr) and large capacity (1,200L/hr or 5,000L/hr) in order to analyze properties of WAHW produced by the trial products and to verify and evaluate its sterilization power.

- In the third year, carry out evaluation tests to validate how much food materials are sterilized and disinfected by WAHW produced by the mock-up WAHW makers installed at food processing plants. By evaluating operational safety of devices and changes in the available chlorine concentration of the produced water due to characteristics of source water diluting high-concentration chlorine solution created by an electrolyzer, utilize the respective data in building a mass-production system. Through field application tests, establish guidelines to using WAHW for pre-treatment management of food materials and sterilization & disinfection of production equipment and workplace, and then develop a comprehensive sanitization management system operating WAHW makers and using the produced water.

IV. Major Research Results

In this research, we developed a WAHW maker (registered trademark: BIOCIDER) producing WAHW - which contains hypochlorous acid (HOCl; CAS Reg. No. 7790-92-3) of pH 5.0 ~ 6.5 - and manufactured mock-up products.

We also analyzed characteristics of WAHW created by the mock-up maker and verified sterilization of WAHW according to the test results property

analysis. We installed this apparatus in a food processing plant, conducted the field application test to verify sterilization effectiveness on the targets, and confirmed industrial usefulness of our developed WAHW maker. Based on our research results, we set up a mass-production system for the apparatus. For food processors, group meal providers and food material suppliers to utilize the WAHW maker and WAHW in practical sanitization management, we developed the operation and user manual. The results are summarized as follows.

1. Establishment of WAHW production method and development of major components

A. Examination of WAHW formulation method and establishment of production method

As an available chlorine containing hypochlorous acid with pH 5.0-6.5, WAHW has been known for its strongest sterilization power and least biological toxicity among the chlorine-based sterilizers. WAHW has been formulated by either of: 1) the acid-alkaline electrolyzed water mixture method (mixing a fitting amount of strong alkaline electrolyzed water produced at cathode by a strong acid electrolyzed water maker in strong hypochlorous acid water); 2) the undiluted acid solution mixture method (adding a pH controller to a salt solution to create an electrolyte, and mixing the electrolyte by using a non-divided electrolyzer; 3) the acidification method (mixing a salt solution with a non-divided electrolyzer to produce a sodium hypochlorite solution and adding hydrochloric acid or citric acid to the produced solution until the pH level of the mixture reaches 5.0-6.5; and 4) the non-divided hydrochloric acid electrolyzation method (mixing diluted hydrochloric acid with a non-divided electrolyzer).

In this research, we opted for the non-divided hydrochloric acid

electrolyzation method, and developed the apparatus capable of producing WAHW that would qualify the standard WAHW regulations of the Korean Food Additives Codex revised in November 2007.

As a new WAHW production method to be used in the future, we drew a dialysis high-efficiency electrolyzation method by using an anion-permeable divider and another method to produce WAHW of high chlorine concentration by manipulating hardness of diluting water.

B. Development of Major Components

1) Development of Electrolyzer & Electrodes

A) Electrolyzer

In this research, we developed a cylindrical electrolyzer with slotted-in plate electrodes and applied it to the small-capacity apparatus producing 240L of WAHW per hour and the medium-capacity apparatus producing 360L per hour. For the large-capacity apparatus producing 1,200 L per hour, we developed a cylindrical electrolyzer consisting of pipe-shaped anode and cathode forming a concentric circle, and applied it. We confirmed that this electrolyzer would not only electrolyze chlorine, but also work for electrolyte electrolysis of saline solution or a mixture of saline solution and chlorine.

B) Electrodes

In order to boost electrolysis of chlorine and efficiency of chlorine production stemming from acidification of ionized chloride ions at anode, we investigated materials, plating or coating solution and sintering methods of electrodes. The cathode was a white-gold-plated titanium (Ti) plate with plating thickness of at least 0.3 μ m, while the anode was a Ti plate sintering-coated with a mixture solution of iridium oxide (IrO₂) and stannic

oxide (SnO_2) at the 2:1 ratio, providing excellent electrolysis efficiency. The aforementioned anode produced at least 40% more of available chlorine than the iridium oxide electrode at the same chlorine solution concentration.

2) Development of Power Supply Device & Apparatus Operation Control System

A) Power Supply Device

Producing WAHW by mixing the electrolyte containing high-concentration electrolyte solution and diluting it with raw water (such as tap water) within the apparatus, the WAHW maker uses relatively high electric current and low voltage. Creating strong or weak hypochlorous acid water by mixing the electrolyte containing low-concentration electrolyte solution and using the electrolyzed water without any dilution, the apparatus uses relatively low electric current and high voltage. In this research, we used a SMPS semiconductor rectifier - which would variably supply electric currents and voltage - in the apparatus so that the WAHW maker could produce any types of hypochlorous acid water.

B) Apparatus Operation Control System

The WAHW maker produces high-concentration chlorine solution with the pH 1.5 or less and available chlorine concentration close to 5,000 ppm by using a non-divided electrolyzer based on electrolysis of diluted hydrochloric acid, dilutes the product 100-200 times or more, and creates WAHW with the pH 5.0-6.5 and available chlorine concentration of 10-30 ppm. Since hydrochloric acid (HCl) in the same number of moles is also created when hypochlorous acid (HOCl) is produced by a reaction between chloride and water, the dilution rate must be boosted to keep the pH of the produced hypochlorous acid water at 5.0-6.5. In this case, the available

chlorine concentration falls below the optimal level, calling for precise control over hard substances in diluting water, a supply amount of hydrochloric acid, dilution rate of hydrochloric acid, etc. Through this research, we developed a correlation formula of various factors to produce and control optimal WAHW, allowing for simple control.

3) Metering Pump

A pump supplying hydrochloric acid to an electrolyzer is one of the important components quantitatively supplying an extremely small amount of the acid. In particular, we developed a diaphragm-based pump that would continue to minutely supply approximately 2mL of 6-9% hydrochloric acid per minute to small and medium WAHW makers (producing 240-360 L of WAHW per hour) usually used in small-to-mid-sized food plants, group meal services and automated agricultural cultivation sites. We chose a small-capacity pump (supplying 6 mL per minute) of IWAKI among commercial products for the large apparatus.

2. Production and Test Operation of Trial WAHW Maker

Considering an organic correlation among the components and convenience of maintenance & repair, we completed a 3D structural design by using the 3-dimensional design method and industrial design techniques, and prepared an assembly instruction. Given the structure and assembly instruction of the makers, we built one each of the small-capacity Model BC-240 (producing 240 L of WAHW per hour) and BC-360 and large-capacity Model BC-1200, and carried out test operation. After setting the apparatus to produce WAHW with approximately pH 6.0 and available chlorine concentration of 25 ppm, we conducted test operation 4 hours a day for 20 days. The produced water maintained pH 5.9-6.3 and available

chlorine concentration of 22.5-26.7 ppm, and each model posted the fair-level hourly production amount. We requested Korea Food Research Institute (an affiliating research institute) to test sterilization power of WAHW produced by the Model BC-360 in line with the sterilization & disinfection power inspection method of Korea Food & Drug Administration. As a result, our produced WAHW recorded excellent sterilization effects killing 99.999% (5 log or more) of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

3. Characteristics Evaluation of WAHW and Effectiveness of Sterilization & Disinfection Power

We investigated sterilization power over microorganisms based on changes in: 1) physical & chemical properties of WAHW due to production and storage conditions; and 2) characteristics of WAHW (such as pH and available chlorine concentration). We also examined the impact of WAHW-based cleaning and sterilization treatments on changes in the quality of fruit and vegetables, and validity of surface sterilization on food-processing & cooking equipment. Under the clean conditions, we evaluated sterilization effectiveness of the produced WAHW on 30 species of bacteria (such as *Aeromonas hydrophila* IFO 3820), 5 species of mold (such as *Aspergillus flavus* KFRI 855) and 6 species of yeast (such as *Candida utilis* KFRI 556). The produced WAHW cut down 6 log cycles of all species, except four species (including *Listeria welshimeri* KCTC 3587).

To assess safety of WAHW, we carried out biological toxicity tests (such as an acute oral toxicity test and a Draize eye irritancy test) on mice and rabbits and inactivation tests on influenza viruses. Additionally, we investigated sterilization effects of atomized sprays on air-floating microorganisms. The aforementioned tests proved biological safety of

WAHW and atomized sprays appeared quite effective on removing air-floating microorganisms.

4. Field Application Tests on WAHW Makers

We installed a BC-360 at the agricultural products processing center of Chungbuk Ochang Nonghyup (CONH), sterilized and disinfected fruit and vegetables - including lettuce, cut cabbages, strawberries and parsley - directly manufactured by CONH or collected from the nearby farmhouses with the produced WAHW, and examined germ-removal effects. According to the results, WAHW demonstrated 1.9 log reduction in lettuce, 0.9 log reduction in cut cabbages, 1.3 log reduction in strawberries, and 2.4 log reduction in parsley compared with the non-treated produce group. Compared with the ground water-treated group, WAHW posted 1.4 log reduction in lettuce, 0.7 log reduction in cut cabbages, 1.2 log reduction in strawberries, and 0.6 log reduction in parsley, proving its effectiveness. Such sterilization power corresponds to sterilizing effects of 100-200ppm sodium chloride (NaOCl).

5. Application of WAHW to Sanitary management fields

According to our analysis on changes in the total chlorine and free chlorine based on the pH level of WAHW, the chlorine concentration was highest at pH 9. In addition, as the pH level of WAHW escalated, concentration of HOCl diminished, but that of OCl⁻ mostly climbed. Moreover, our analysis on low-concentration sterilization effects of WAHW indicated that WAHW generated relatively high sterilization effects at pH 4 and available chlorine concentration of 0.75 ppm and 1.0 ppm when concentration of HOCl was higher than that of OCl⁻.

Having the commercial products (sodium hypochlorite and sodium

dichloroisocyanurate with adipic acid added) set as the comparison group, we sterilized the target samples (including lettuce, kale, chicons, sesame leaves, tomatoes, strawberries, tangerines and apples) with the same concentration (approximately 30 ppm) in water, and analyzed the number of total germs in the samples, available chlorine concentration of the sterilizing water, and changes in the produced amount of chlorite, chlorate, chloride, trihalomethane and haloacetic acid.

After being soaked in the sterilizing water for 30 minutes, the number of total germs dropped from 1.6×10^4 CFU/g to 3.0×10^1 CFU/g in lettuce, from 3.5×10^3 CFU/g to 1.4×10^3 CFU/g in kale, from 5.5×10^6 CFU/g to 7.8×10^3 CFU/g in chicons, from 1.0×10^4 CFU/g to 1.2×10^2 CFU/g or less in sesame leaves, from 1.2×10^3 CFU/g to 4.0×10^1 CFU/g in tomatoes, from 8.9×10^2 CFU/g to 1.0×10^1 CFU/g or less in strawberries, from 6.0×10^1 to 1.0×10^1 CFU/g or less in tangerines, and from 2.0×10^1 CFU/g to 1.0×10^1 CFU/g or less in apples. The available chlorine concentration declined from 29.5 ppm to 21.0-29.2 ppm after 30 minutes. Among the 8 sample groups, only lettuce and kale still contained chlorite (0.26 ppm and 0.47 ppm, respectively) after being immersed in the sterilizing water for 20 minutes. Concentration of chlorate surged from 16.9 ppm to 0.1-20.6 ppm after 30 minutes while chlorate in sesame leaves and strawberries reached 0.2-2.2 ppm both after 10 and 20 minutes, but none after 30 minutes. The produced amount of trihalomethane (THMs) in the sample groups mostly stood at merely 1 ppb, and all of CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl and CHBr_3 were detected. As shown in Table 25, all of haloacetic acids (HAAs) - such as CAA, DCAA, TCAA, BCAA and DBAA, except BAA - were produced and tended to slightly increase over time in the sterilizing water, but did not display any meaningful change in apples and tangerines. Stored at 1 0°C , the fruit and vegetables scored significantly higher in the increase in

microorganisms and organoleptic preferences compared with the non-treated produce.

After being soaked in WAHW, concentration of the total phenolic compounds in potatoes generally enlarged, but did not show a change from 50.3 mg% in the beginning to 50.3 mg% on the 9th day of storage. Compared with the tap-water-treated group, sweet potatoes posted a relatively low decrease in the phenolic compound concentration from 35.2 mg% in the beginning to 40.6 mg% on the 18th day of storage. Activation of PPO in peeled potatoes were refrained when immersed in WAHW. The hardness value (indicating a change in texture) of the potatoes during the storage did not have any meaningful effects from immersion in WAHW, and sweet potatoes also showed a similar result.

To apply the apparatus to the fishery pre-treatment plants, we examined sterilization effects on mackerels, pollocks and squids polluted with *B. cereus*, *L. monocytogens*, *S. aureus* after immersion in WAHW. The samples were soaked in the WAHW three times the sample weight for 2 minutes, another 2 minutes after drying, and another 5 minutes after drying again, and the number of germs plummeted to 1/100-1/1,000 (2-3 log cycles) of the initial level. According to the analysis on sterilization effects of the actual samples, the number of germs in mackerels, pollocks and squids was cut down to approximately 1/10-1/100 (1-2 log cycles), while sterilization effects were largest in squids and smallest in pollocks. During the storage at 10°C, we did not observe any meaningful increase in the number of germs. Given the analysis on VBN and K values, the fishery samples posted similar results to those of the tap-water-treated group for up to 48 hours of storage after the WAHW treatment. The residual chlorine in WAHW reached 1ppm or less (0.02-0.1 ppm of the test value),

which was similar to that in the general tap water. The organoleptic method did not detect chlorine.

To apply the apparatus to the livestock pre-treatment plants, we analyzed polluting microorganisms in workshop floors, cutting boards, knives, aprons, cutters and gloves. After washing cutting boards and knives with WAHW for sterilization and disinfection, the number of total germs was reduced by 2-4 log cycles, and the colon bacillus was eradicated by 2-3 log cycles.

CONTENTS

SUMMARY	
CONTENTS	
Chapter 1. Introduction on the project	
Chapter 2. World-wide trends in related technology	
Chapter 3. Scope of research and results	
Section 1. Manufacturing of prototype producing apparatus, a trial run and demonstration field test	
1. Paper research and theoretical background	
1) Weakly alkaline hypochlorous water	
2) Strong acidic hypochlorous water	
3) Weakly acidic hypochlorous water	
2. Manufacturing method of weakly acidic hypochlorous water	
1) Examination of manufacturing method	
2) Establishment of manufacturing method	
3. Development of producing apparatus of weakly acidic hypochlorous water	
1) Development of major units and components	
(1) Electrolyzer	
(2) Electrodes	
(3) Power supply device	

- (4) Metering pump
- 2) Control system for operating of producing apparatus
- 3) Development of new manufacturing method
 - (1) Producing of weakly acidic hypochlorous water by dialysis-electrolyzing method
 - (2) Producing of weakly acidic hypochlorous water by controlling a hardness of raw supplying water
- 4. Manufacturing and trial run of prototype producing apparatus
 - 1) Manufacturing of prototype producing apparatus
 - (1) Small-to-medium capacity apparatus
 - (2) Large capacity apparatus
 - 2) Result of trial run of prototype producing apparatus
- 5. Evaluation of performance and characteristics of prototype producing apparatus
 - 1) Toxicity test
 - 2) Inactivation effect for virus
 - 3) Disinfection effect for air-float microorganism
- 6. Demonstration field test of producing apparatus
 - 1) Field operating and performance test of and producing apparatus
 - 2) Disinfection of fruits and vegetables in Agriculture Producing Center (APC)
 - 3) Producing cost of weakly acidic hypochlorous water

Section 2. Evaluation of physicochemical properties, sterilization effects of weakly acidic hypochlorous water, and development of application technology for hygienic pre-treatment in food processing

1. Introduction

2. Method of research	
1) Materials and Methods	
(1) Materials	
(2) Treatment of sample	
(3) Analytical methods	
3. Results and discussion	
1) Physicochemical properties of weakly acidic hypochlorous water by producing condition	
2) Physicochemical properties of weakly acidic hypochlorous water by storage condition	
3) Evaluation of disinfection efficacy of weakly acidic hypochlorous water by physicochemical properties	
4) Changes in quality of fruits and vegetables by disinfection with weakly acidic hypochlorous water	
5) Evaluation of disinfection efficacy of utensil and equipment	
6) Analysis of residual chlorine after immersion-disinfection with weakly acidic hypochlorous water	
7) Effect of disinfection of utensil and equipment in processing area of livestock products	
8) Changes in quality of fresh fish disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage	
9) Development of a guidance for cleaning and disinfection process and hygienic management in use of weakly acidic hypochlorous water	
Chapter 4 Research Attainments and Contributions to Related Fields	
Chapter 5 Application Plans for Research Products	
Chapter 6 Science and Technology Information from Abroad	

Chapter 7 References

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성

제 2 절 연구개발의 목적 및 범위

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발

제 2 절 국외 기술개발 및 이용현황

제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1 절 주관기관 : 생성장치의 시작품 제작과 시운전 및 현장적용 실증 시험

1. 문헌연구 및 이론적 배경

가. 차아염소산수

나. 강산성차아염소산수

다. 미산성차아염소산수

2. 미산성차아염소산수의 제법

가. 제 제법의 검토

나. 본 연구제법의 확립

3. 미산성차아염소산수 생성장치 개발

가. 주요 유니트 및 부품개발

(1) 전해조

(2) 전극

(3) 전원공급장치

- (4) 정량펌프
 - 나. 생성장치 운전제어 시스템
 - 다. 신규 생성방법의 개발
 - (1) 透析式 전해방식에 의한 미산성차아염소산수 생성
 - (2) 희석원수 경도조절에 의한 미산성차아염소산수 생성
- 4. 생성장치 시작품제작 및 시운전
 - 가. 생성장치 시작품제작
 - (1) 중소용량
 - (2) 대용량
 - 나. 시운전의 경과 및 결과
- 5. 시생산 미산성차아염소산수의 성능 및 특성 평가
 - 가. 생체 독성시험
 - 나. 바이러스 불활화 효과
 - 다. 공중부유 미생물 제균효과
- 6. 미산성차아염소산수 생성장치의 현장 적용성 실증시험
 - 가. 생성장치의 현장운전과 성능시험
 - 나. 산지유통센터(APC)의 과채류 살균소독 시험
 - 다. 미산성차아염소산수 생성비용

제 2 절 협동과제 : 미산성 차아염소산수의 제조수 특성 평가 및 적용기술 개발

- 1. 서 론
- 2. 연구개발수행 내용 및 결과
 - 가. 재료 및 방법
 - 1) 재료
 - 2) 시료처리

3) 분석방법

3. 결과 및 고찰

- 가. 생성 조건에 따른 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성 분석
- 나. 보관 조건에 따른 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성 분석
- 다. 물성에 따른 미산성 차아염소산수의 살균 유효성 평가
- 라. 미산성 차아염소산수 세정·살균 처리에 따른 과채류 품질 특성 변화 검토
- 마. 가공·조리 설비의 표면 살균력 유효성 평가
- 바. 미산성 차아염소산수 침지살균 잔류염소량 분석
- 아. 축산물 작업장의 기구/설비의 살균소독 효과
- 자. 미산성 차아염소수 침지살균 신선 어류의 살균효과 및 저장중 품질변화
- 차. 미산성 차아염소산수의 세정·살균 공정 및 위생 관리 지침 개발

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 연구개발목표의 달성도

- 1. 연도별 연구개발 목표의 달성도(1차 연도)
- 2. 연도별 연구개발 목표의 달성도(2차 연도)
- 3. 연도별 연구개발 목표의 달성도(3차 연도)

제 2 절 관련 분야에의 기여도

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 연구개발 성과

- 1. 실용화·산업화 계획(기술실시 등)
- 2. 특허 성과
- 3. 기술인증
- 4. 논문게재 성과 및 계획
- 5. 학술 대회 발표 성과 및 계획

제 2 절 연구개발 결과 활용 계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 배경 및 필요성

최근 우리나라의 식생활 패턴이 여성 직장진출의 증가와 소득수준의 향상에 따라 가정에서 음식을 조리하여 먹는 경우가 줄어드는 반면 신선편이식품, 완전조리식품 등 가공식품의 구입비율이 증가하고 외식 의존율이 높아짐에 따라 식품유통 중의 변질, 집단식중독 발생의 기회가 많아지게 되고 이를 예방하기 위해서는 식품제조 가공, 단체급식, 외식산업 등의 강도 높고 세심한 식품위생관리가 요구되고 있다. 이러한 상황에 따라 식품원재료와 완제품, 가공용수, 식품제조 가공설비, 조리기구, 작업장 등의 살균소독과 종업원위생관리를 향상시키기 위한 조치가 취해져야 하며 이를 위해서는 비용이 저렴하여 소독대상물을 충분한 양으로 일상적으로 사용할 수 있어야 한다. 또한 생체독성이 낮아 안전성이 높으며, 소독시 독성물질이 부생(副生)하지 않고 환경부하가 없

으며 소독제를 사용하는 종업원에게도 위해성이 없어 안심하고 사용할 수 있는 신규 살균소독제의 개발과 산업적 활용이 매우 필요하다.

식품류의 살균소독에는 주로 차아염소산나트륨(NaOCl) 용액을 희석한 희석수가 많이 사용되고 있고, 제조장치에 의하여 생성되는 이산화염소수(ClO_2), 오존수(O_3), 강산성차아염소산수 및 미산성차아염소산수 등이 2007년 11월 식품의약품안전청(KFDA)으로부터 식품첨가물로 인가(고시 2007-74호)되어 식품 살균소독제로 사용이 가능하게 되어 소비자의 선택 폭이 넓어지게 되었다.

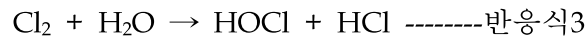
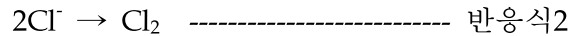
현재 이산화염소수, 오존수 및 차아염소산수 중 강산성차아염소산수 생성장치는 상용화 시판되고 있으나 식약청의 미산성차아염소산수의 정의와 기준규격에 부합하는 미산성차아염소산수 생성장치는 미개발 상태로 산업화 되지

못하고 있다.

미산성차아염소산수는 pH가 5.0 ~ 6.5로 중성에 가까운 미산성이고 구성되는 유효염소 種이 차아염소산(HOCl)으로서 구성비율이 95~100%에 이르기 때문에 철제물의 부식성이 낮고, 살균력이 염소계살균제 중 최강으로 20~30ppm의 저농도에서도 박테리아, 곰팡이, 바이러스 등에 대하여 폭넓은 유효살균력을 나타내며 환경부하가 적다. 또한 인체 등의 생체에 대한 독성이 극히 낮고, 살균소독시 副生하는 독성물질은 트리할로메탄으로 그 생성량이 기존 염소계소독제의 1/3~1/2수준으로 매우 미미한 수준이다. 그리고 차광밀폐 조건하에서는 유효 보존기간이 12개월에 이르러 안정성도 높아 포장제품으로서 유통이 가능한 점 등 살균소독제가 이상적으로 갖추어야 할 기술적 특성을 가장 많이 갖추고 있으며 생성시 투입요소는 적은 량의 염산, 전력 및 물로서 생산비가 저렴하여 경제성도 매우 높기 때문에 미산성차아염소산수의 산업적 활용은 시급히 요구되는 실정이다.

제 2 절 연구개발의 목적 및 범위

본 연구개발은 상기의 관점에서 현재 식품관련 살균소독제로 가장 많이 사용되고 있는 차아염소산나트륨(NaOCl)수를 비롯하여 그 외 알콜 류, 젖산, 구연산 등의 유기산, 과일 추출물 등이 갖는 고 환경부하, 낮은 살균력, 비싼 가격 등의 단점과 문제점을 해결할 수 있는 신규소독제인 미산성차아염소산수(微酸性次亞鹽素酸水, Weakly acidic Hypochlorous Acid Water)를 생성할 수 있는 미산성차아염소산수생성장치를 개발하는 것이다. 본 연구개발의 미산성차아염소산수 생성장치는 반응식 1, 2, 3에서 보는 바와 같이 2~6%의 희염산을 無隔膜電解槽에서 전해하여 염산의 염소이온을 양극 측에서 산화시켜 고농도염소(Cl₂)을 만들어 물로 희석 반응시키어 미산성차아염소산수가 생성되는 것이다.



또한 본 연구는 장치에 의해서 생성되는 미산성차아염소산수의 성장 및 살균력 등 특성평가와 식품현장에서의 실증시험을 통하여 실용화를 위한 산업적 적용기술을 개발하여 식품산업에 있어 경제성 있게 식품품질과 위생관리수준의 향상을 기할 수 있는 종합적 실용방안을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

이에 따라 본 연구는 장치 당 생산량이 많고 유효염소농도가 높은 고효율의 미산성차아염소산수 생성장치를 개발하여 시제품을 제작하고 제작된 시제품에서 생성된 미산성차아염소산수의 성장 및 살균력 검증 등 특성을 분석 평가하고, 시제품을 식품공장 등 사용현장에 설치하여 현장실증시험을 통하여 성능과 경제성을 파악함과 동시에 미산성차아염소산수생성장치의 양산체계를 갖추고 미산성차아염소산수에 의한 식품위생관리의 실용적 매뉴얼을 작성하여 차아염소산수의 산업화를 위한 것으로 다음과 같은 연구를 수행한다.

- 1차 연도에는 미산성차아염소산수의 가장 유효한 생성방법을 확립하고 미산성차아염소산수 생성장치의 주요부품인 전해조, 전극, 전원공급장치, PCB 등과 운전 제어 유니트를 개발하여 그 성능을 검증하고 스펙을 확립한다.
- 2차 연도에는 주요 부품외에 관련부품으로 희염산정량펌프를 개발하였으며 유량센서, 감압변 등 적용사양에 따라 기존품을 선정하였다. 또한 생성장치 내외부의 구조를 디자인하여 기 개발된 부품을 장착하여 소용량(시간당 생성량 240L), 중용량(시간당 생성량 360L) 및 대용량(시간당 생성량 1,200L, 5,000L)의 미산성차아염소산수 생성장치의 시제품을 제작하여 시제품에 의

하여 생성되는 미산성차아염소산수의 물성분석 및 살균력을 검증 평가한다.

- 3차 연도에는 試作된 미산성차아염소산수 생성장치를 식품가공업체의 현장에 설치하여 생성되는 미산성차아염소산수로 식품원료 등의 살균소독 유효성에 대한 평가시험을 하였고 전해조에서 생성되는 고 농도염소용액을 희석하는 원수(原水)의 성상에 따른 생성수의 유효염소농도의 변화, 장치의 운전 안전성등을 평가하여 양산 체제를 구축하는데 있어 기본자료로 활용한다. 현장 적용시험을 통하여 미산성차아염소산수에 의한 식품원부재료 전처리 관리, 제조설비 및 작업장 등의 살균소독에 관한 지침을 확립하여 미산성차아염소산수 생성장치의 운전과 생성수에 의한 종합 위생관리 시스템을 개발한다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내 기술개발

- 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.
- 우리나라는 전기분해에 의한 차아염소산수 생성장치(이온수기)를 약사법 제2조 규정에 따라 사람 또는 동물의 질병의 치료예방 등의 목적에 사용되는 「의료용물질생성기」로 지정하고 있는 실정이다. 식품분야에서는 식품위생법에 따라 살균소독제와 첨가물로 지정되어 있다. 특히, 활용분야로서는 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. 관련 연구현황은 다음과 같다.

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
○ 학계 및 산업계	- 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

- 국내에서 2010년 5월 현재 미산성 차아염소산수생성장치를 개발하여 산업화에 진입한 업체는 본 과제 연구개발의 주관연구기관인 한국코스믹라운드 주식회사 이외는 없는 상황이다. 미산성 차아염소산수와 동일하게 차아염소산을 주성분으로 함유하는 강산성차아염소산수(pH 2.7 이하)를 생성하는 유격막 강전해수생성장치는 3개 업체가 제조공급하였으나 음전극 및 격막에 퇴적하는 스케일을 제거할 수 있는 기술을 개발하지 못하여 3개 업체 중 2개 업체는 무격막의 차아염소산나트륨수 생성장치 제조업으로 전환한 상태이다. 그 외 제조장치에 의하여 생성되는 살균소독수 생성장치로는 오존수생성장치, 이산화염소수생성장치가 있고 각 분야에 2-3개 업체가 참여하고 있다. 미산성 차아염소산수의 성장, 특성, 살균력 등에 관한 연구를 수행한 연구기관은 금번 본 과제연구개발에 협동연구기관으로 참여한 한국식품연구원 이외에는 연구실적을 가지고 있지 않다.

제 2 절 국외 기술개발 및 이용현황

일본의 미산성차아염소산수는 Morinaga Engineering Co., Ltd.가 2001년에 희염산의 무격막 전해에 의한 생성방법을 특허등록(US 6,217,741 B1)하였고 후생노동성에 식품첨가물 인가신청서를 제출하여 2002년 6월에 인가되었고 2009년도에는 500대가 판매되었다. 연구기관별 연구수행내용은 표 1. 과 같다.

표 1. 국외의 미산성차아염소산수 연구현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
○ 森永乳業(일본)	- 미산성전기분해수 생성장치	- 미산성차아염소산수생성장치로부터 생성되는 미산성차아염소산수를 식품첨가물인 살균소독제로 인가 (2002년 6월 10일)
○ 동방대학 의학부 대교병원(일본)	- 미산성전해수의 이용	- 미산성전해수에 의한 혈액투석장치의 살균
○ 학계 및 미산성 전해수기업 협의회(SEWA) 등 (일본)	- 신선 농수축산물의 살균 소독 - 조리기구 및 설비의 살균소독 - 가공용수로서의 활용도 개발	- 신선 농수축산물의 살균 소독제로 활용 - 가공용수로서 충전수 및 절임수 등에 대한 연구 진행
○ 학계 및 생산자 단체 (미국)	- 살균소독제로서의 적합성 및 활용도 연구	- 살균소독제로서의 적합성 인정(USDA/FSIS,FDA,EPA 등)

제 3장 연구개발 수행내용 및 결과

제 1절 주관기관 : 생성장치의 시제품 제작과 시운전 및 현장적용 실증시험

1. 문헌연구 및 이론적 배경

가. 차아염소산수

차아염소산수는 차아염소산(HOCl, Hypochlorous acid, CAS Reg.No. 7790-92-3)을 함유한 수용액으로서 차아염소산은 액화염소 혹은 염소(Cl₂)가스를 고압으로 물에 용해하거나(Fair et al, 1948) 일가염화물의 전기분해에 의하여 염소이온을 양극에서 산화시키어(반응식 2참조) 생성된 염소가 물과 반응하여 반응식 3에서 보는 바와 같이 생성되는 것이다. 차아염소산은 미생물의 세포벽, DNA, lipid 등에 작용하여 미생물의 대사기능을 마비시키어 살균작용을 하며(Prutz, 1996) 그 작용기구는 생체 내 호중구의 myeloperoxidase에 의하여 hydroxyl radical(\cdot OH)을 생성하여 살균하는 작용과 유사하다고 하였으며(Albrich,1981) 대장균에 대한 차아염소산수의 LD₅₀은 0.0104~0.156ppm이라고 하였다(Mckenna, 1988). 또한 차아염소산은 암모니아 등 아민류의 악취성분을 질소로 최종적으로 질소로 분해하여 악취성분을 제거하는 기능을 갖고 있다.

미국에서는 차아염소산을 본질적으로 무해한(Generally Recognized As Safe) 물질로 인지하고 1998년부터 1999년 사이에 환경보호국(EPA), 식품 의약국(FDA) 및 농무성(USDA) 등에서 과일, 야채, 생육 등의 병원성균의 제균을 목적으로 전해생성 차아염소산수의 사용을 승인하게 되었다.

차아염소산은 그림.1. (정수기술연구회, 1995)에서 보는 바와 같이 차아염소산 나트륨에 비하여 실험실적 시험에서는 80배의 강한 살균력을 나타내어 저 농도로 사용이 가능하다(0.1 ppm의 농도로 대장균을 99% 살균하는데 차아염소산은 1.5분 소요, 차아염소산나트륨은 120분 소요). 岩澤 등은 40ppm의 차아염소산수는 1,000ppm(0.1%)의 차아염소산나트륨수와 동일한 살균효과를 나타낸다고 하였다(岩澤 37, 1993.)

실제 상추의 살균소독 효과 비교시험에서 그림.2.(S.Koseki, 2007)에서 보는 바와 같이 30 ppm의 차아염소산수는 150 ppm의 차아염소산 나트륨수의 1/3의 유효염소농도에서 동일한 살균효과를 나타내고 있다 (J. of Food Protection, vol.64, no.5, 2001, p 652-658).

차아염소산을 살균력의 주요성분으로 함유하고 있는 차아염소산수에는 강산성차아염소산수와 미산성차아염소산수가 있다. 상기 두 종류의 차아염소산수는 우리나라에서는 2007년 11월에 식품의약품안전청으로부터 식품원료 및 가공품의 살균소독을 할 수 있는 식품첨가물로 인가받았다.

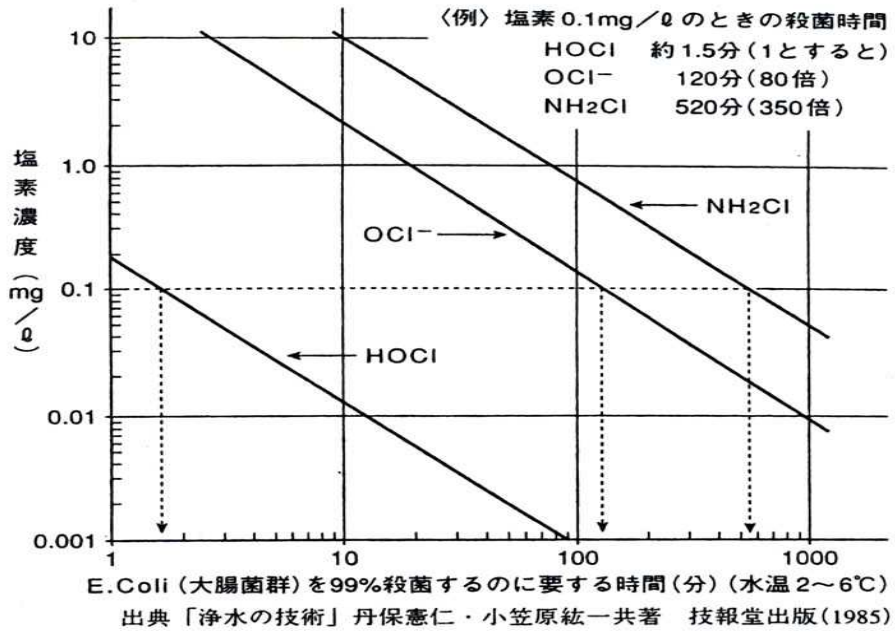


그림.1. 차아염소산과 차아염소산이온의 살균력 비교

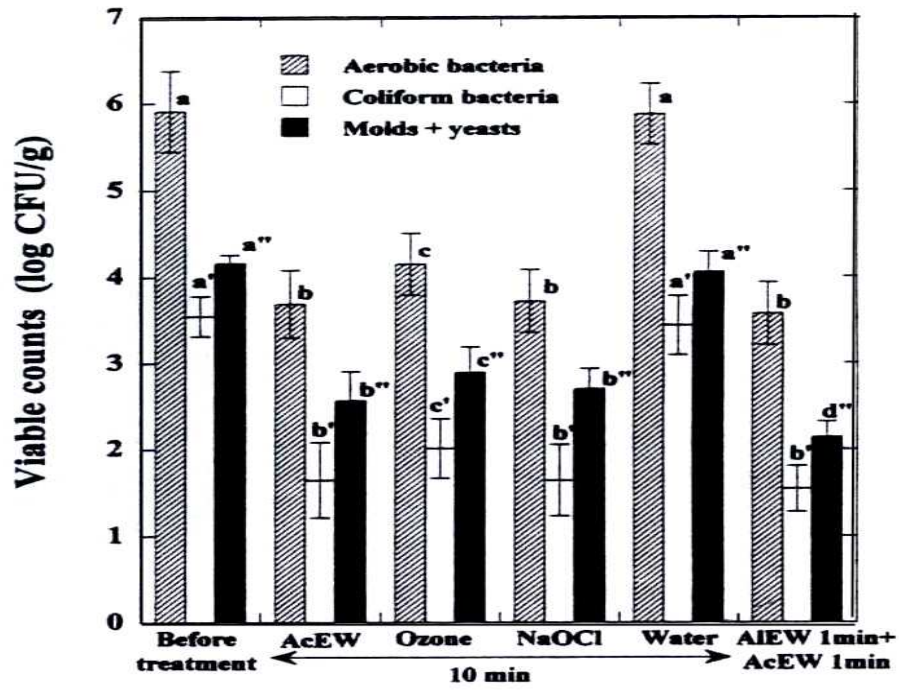
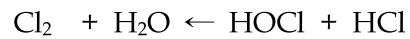


그림.2. 각 살균소독제의 제균 효과 비교

AcEW : 차아염소산수30ppm, Ozone : 5ppm, NaOCl : 150ppm

나. 강산성차아염소산수

유격막의 강전해수생성장치에 의하여 생성되는 강산성차아염소산수는 아래 그림.3.에서 보는 바와 같이 유효염소 중 염소(Cl₂)가 차지하는 비율이 15~20%차지하여 염소냄새가 심하고 생성수의 저장 중에 용기기 개방되거나 일광 등에 의하여 하기의 반응식에서 알 수 있는 바와 같이 염소가스가 휘발하게 되면 반응이 좌측으로 진행하게 되어



차아염소산의 소멸저하가 용이하게 된다. 강산성차아염소산수는 유격막전해 조 생성장치에 의하여 생성되므로 살균소독가 아닌 강알칼성전해수가 음극측에서 생성이 불가피하게 되어 살균소독수 생성비가 상승하게 되며 유격막 전해조의 구조는 복잡하여 대용량을 만들기 어렵다는 점을 가지고 있다. 또한 생성되는 pH 2.7의 강산성전해수는 금속재료에 대한 강한 부식성을 가지고 있으며 원수에 포함된 경도성분이 전해시 불용성의 산화칼슘 등으로 되어 음극 및 격막, 주요부품에 침착하게 되어 전해효율을 저하시키고 생성수 관로를 막는 등 생성장치의 정상운전을 어렵게 하기 때문에 적극적인 산업적 활용에 장애가 되고 있다.

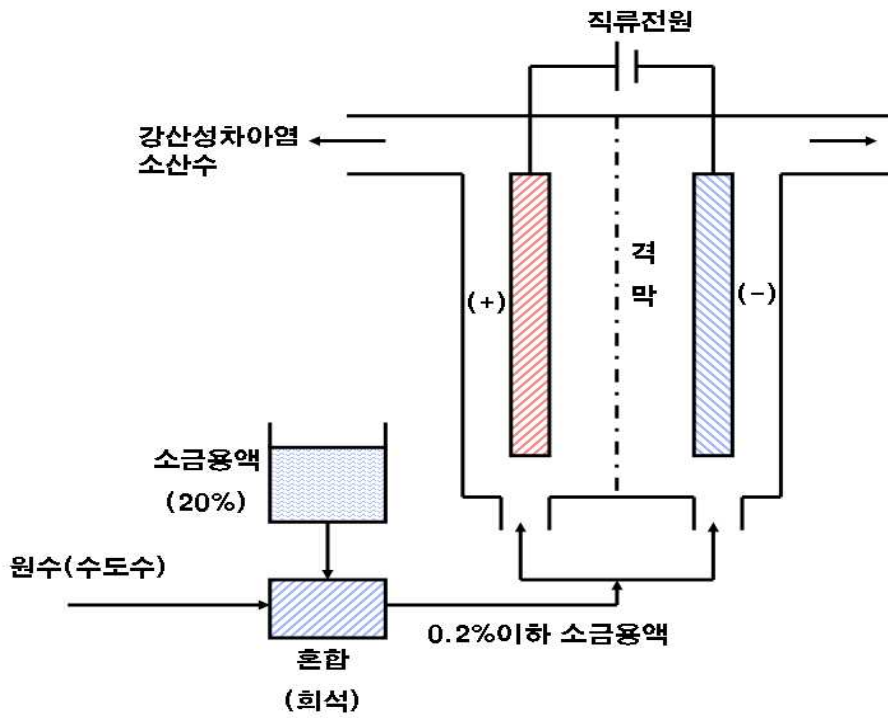


그림.3. 강전해수생성장치 모식도

다. 미산성차아염소산수

미산성차아염소산수는 그림.4.(Block,S.S, 1991)에서 보는 바와 같이 pH 5.0~6.5로서 유효염소가 차아염소산으로 92~100%로 구성되어 있어 동일 농도에서 염소계 살균소독제 중 가장 살균력이 높으며 액성이 중성에 가까워 기구, 용기 등 금속재료에 미치는 부식성도 매우 낮다. 휘발성 염소를 포함하지 않아 염소취가 없으며 특유의 차아염소산 취가 조금 있을 뿐으로 자극성에 의한 사용상의 기피를 유발하지 않고 보존성도 매우 좋다. 미산성차아염소산수 생성 장치에 사용하는 무격막 전해조는 구조가 유격막 전해조에 비하여 단순하고 대용량을 만들기에 용이하며 미산성차아염소산수 한 종류의 전해수만 생성되므로 경제적으로도 매우 유리하다. 전해질로서 염산을 사용하기 때문에 원수로부터 연유하는 스케일이 염산에 용해되므로 스케일 집적에 의한 전해효율 저하, 기계의 고장빈발 등을 예방할 수 있어 산업적 활용에 매우 유리한 장점을 갖추고 있다.

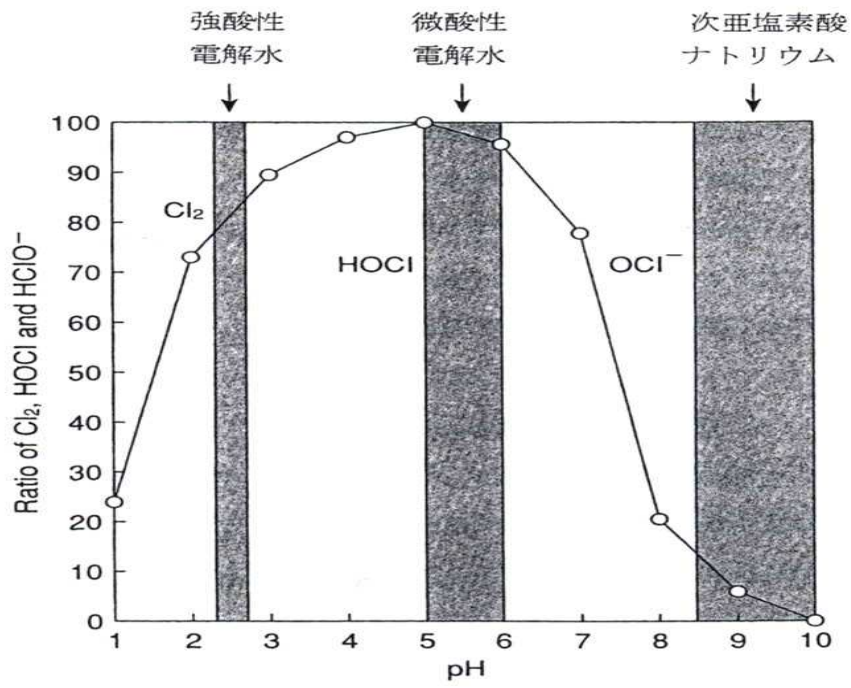


그림.4. pH영역과 전해수별 유효염소종 존재상태

2. 미산성차아염소산수의 제법

가. 제 제법의 검토

미산성차아염소산수는 pH가 5.0 ~6.5, 유효염소종으로는 차아염소산을 함유하는 수용액으로서 염소계 살균소독제 중 가장 살균력이 강하고 생체독성이 적은 제품으로 평가되고 있다. 이의 제법으로는 여러 방안이 거론되고 있다(土井豊彦, 2000).

즉 1)강전해수생성장치를 이용하여 그림.5.에서 보는 바와 같이 양극측에서 생성되는 pH 2.2~2.7의 강산성차아염소산수에 음극측에서 생성되는 pH 11.3 이상의 강알칼리성전해수를 적의(適宜) 량 혼합하여 미산성차아염소산수를 생성하는 산.알칼리전해수 혼합방법,

2) 소금용액에 염산 등 pH 조정제를 첨가한 전해질용액을 무격막전해조에서 전해하여 미산성차아염소산수를 생성하는 산 혼합 소금용액 전해방법,

3) 그림.6.에서 보는 바와 같이 소금용액을 무격막전해조에서 전해하여 생성된 차아염소산나트륨수용액에 염산 또는 구연산 등을 첨가하여 혼합액의 pH가 5.0~6.5이 되도록 전해후 미산성화방법,

4) 그림.7.에서 보는 바와 같이 희염산을 무격막전해조에서 전해하여 미산성차아염소산수를 생성하는 염산 무격막전해방법 등이 알려져 있다.

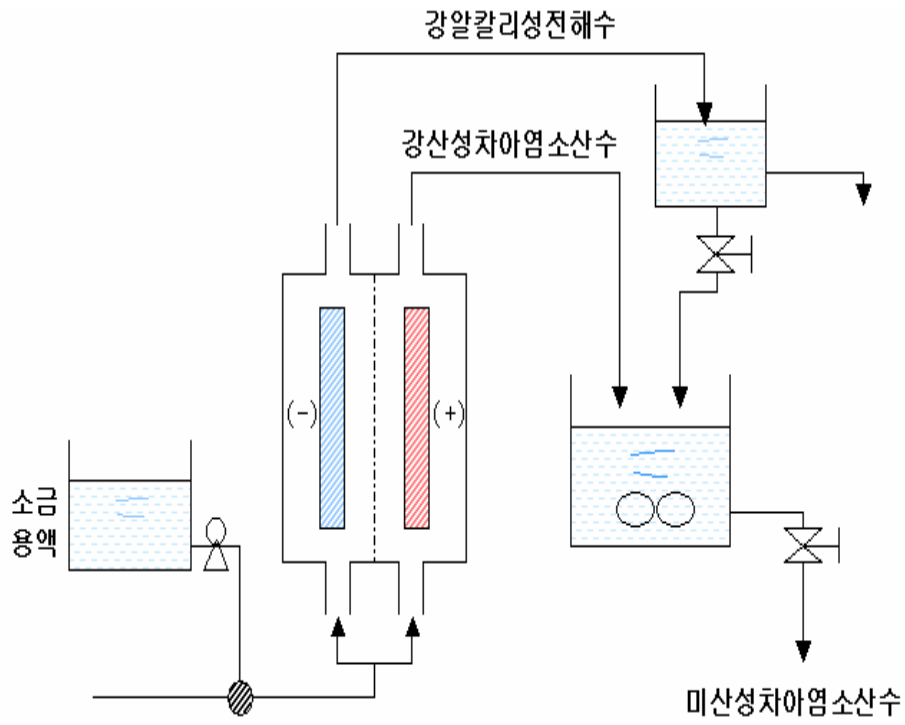


그림.5. 양극수와 음극수 혼합에 의한 미산성차아염소산수 생성방법

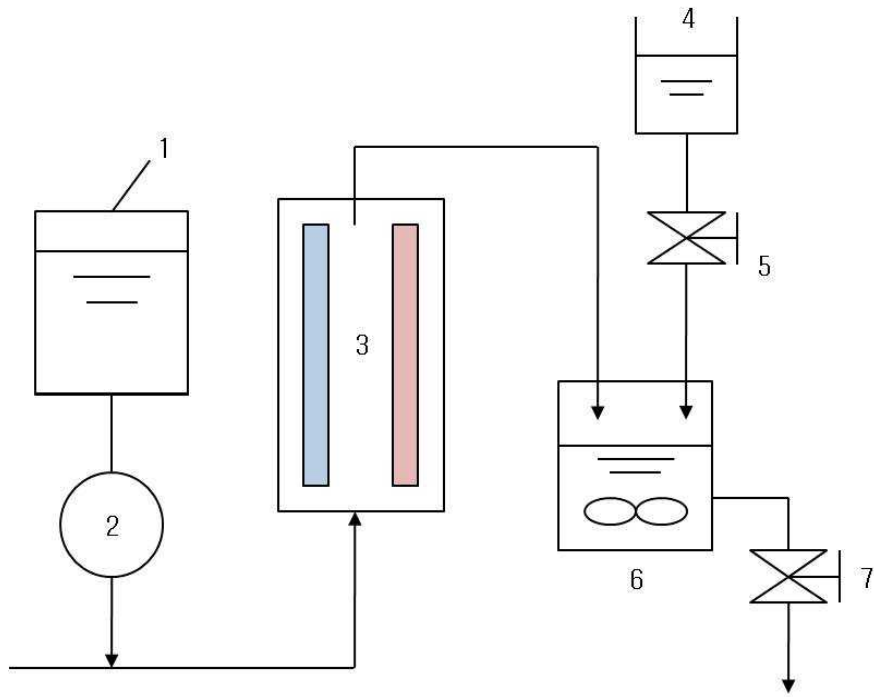


그림.6. 무격막전해방식으로 생성된 전해수의 미산성화 방법
 부호설명 : 1.식염수 탱크 2.약액펌프 3.무격막전해조 4.산 탱크
 5. 조절변 6.중화탱크 7.배출변

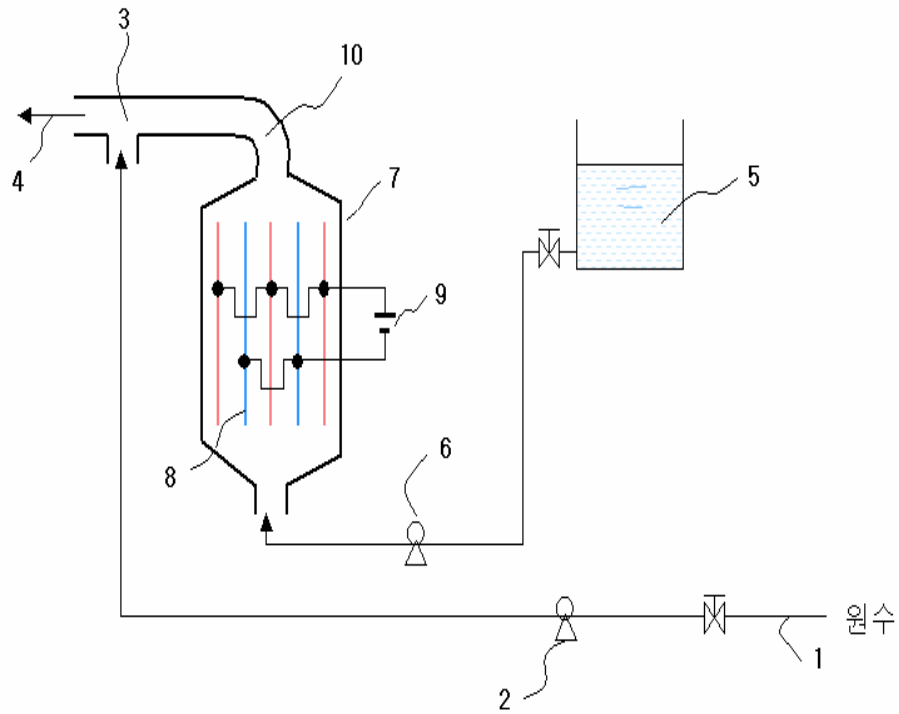


그림.7. 회염산 무격막 전해방식

부호설명 : 1.원수공급관 2.원수공급펌프 3.희석부 4.미산성차아염소산수
 도출관 5. 회염산 탱크 6.회염산정량펌프 7.무격막전해조
 8.전극 9.전원 10.전해산화액 도출관

본 연구개발에서는 각각의 방법에 대하여 실험실적 제조방법을 확립하였으며. 상기의 시험을 통하여 1)의 방법은 산업적으로 편리하게 대량으로 생산하는 방법으로는 적합하지 않기 때문에 본 유격막전해조 강전해수 생성장치에 투수성이 높은 격막을 이용하고 강알칼리성 전해수 출구에 밸브를 설치하여 토출량을 줄이게 되면 강산성차아염소산수 출구에서 미산성차아염소산수의 생성이 가능하게 함으로서 보다 편리하고 대량생산에 접근하는 방법도 발견하였다

상기 4가지 방법 중 3)의 방법을 제외한 3가지 방법에 대하여 크기가 55×120mm 전극5매를 수용할 수 있는 시험용전해조를 제작하여 음극 2매, 양극 3매인 (+)(-)(+)(-)(+)인 배열로 하고 유격막으로 사용할 경우에는 음극과 양극 사이에 이온투과막을 삽입하였고, 무격막인 경우에는 음극과 양극사이에 이온투과막 없이 대향하여 놓았으며 전력공급장치에 의하여 전극면적 cm^2 당 20~30mA의 전류와 10V 이하의 전압을 공급하여 전해하였다. 전해조에의 피전해수의 공급량은 분당 1.5ℓ로 하였다. 결과는 표 2.와 같다.

표.2. 미산성차아염소산수 제 생성방법의 검증

방식	시험검증 결과
1) 소금에 염산첨가 혼합액 전해방식	소금 20%용액 1ℓ + 염산(35%) 20ml 혼합액을 원수 1ℓ 당 8ml첨가하여 무격막 전해하여 pH5.5 ACC40ppm의 미산성차아염소산수 생성 ·전극크기 : 55×120mm (0.5t) · Electrode Distance(전극간격) : 3.7mm · (+)극 3매 : IrO ₂ /Ti, (-)극 2매: Pt/Ti
2) 전해 후 중화방식(유격막)	강산성차아염소산수(pH2.5, ACC48ppm)100ml에 강알칼리성전해수(pH11.5, NaOH 90ppm) 80ml 혼합 · pH 5.3, ACC 20ppm의 미산성차아염소산수 생성 · 전극과 격막간의 간격 : 1.85mm 전극은 1)과 동일
3) 염산 무격막 전해방식	염산 2%용액을 무격막전해하여 수도수로 200배 희석 · pH.5.1, ACC 25ppm의 미산성차아염소산수 생성 · Electrode Distance 및 전극은 1)과 동일

나. 본 연구제법의 확립

염산의 무격막전해방법에 의하여 생성되는 미산성차아염소산수가 일본에서는 2002년 6월 10일, 우리나라에서는 2007년 11월 9일부로 제조장치에 의해 생성되는 식품첨가물로 인가되었고 염산, 구연산 등을 첨가한 미산성화 차아염소산나트륨용액은 수용액 중에서 화학반응이 일어나므로 2004년 8월 25일 일본에서 食安基發第 0610001에 의거 식품첨가물 제제에 해당하지 않는 것으로 해석하고 판매 및 사용을 금지하였고 우리나라도 이에 따를 것이 확실하므로 본 연구에서는 염산 무격막전해방법 중 식품첨가물 공전의 미산성차아염소산수 기준규격안에 따라 식첨급 염산을 먹는물로 2~6%로 희석한 염산을 격막전해조에서 전해하고, 생성된 低 pH 고 농도염소용액을 먹는 물로 희석반응하여 유효염소농도 10~30ppm의 미산성차아염소산수를 생성하는 방법을 미산성차아염소산수 생성장치 개발의 기본으로 하였다.

희염산만을 전해용액으로 무격막전해하는 경우 전해생성수의 pH와 유효염소농도 사이에는 逆 比例 관계가 성립되므로 高 염소농도의 미산성차아염소산수를 생성하려면 전해조에서 토출된 고 농도 염소용액의 희석배수를 적게 하여야 하는데 이렇게 되면 생성수의 pH가 5.0이하로 낮아져 기준규격의 미산성차아염소산수를 생성할 수 없는 경우가 많게 된다. 이러한 단점을 극복하고 필요한 경우 50~80ppm의 고 염소농도의 미산성차아염소산수를 생성하기 위한 방안으로서 산 혼합 소금용액 전해방법에 의하여 생성된 미산성차아염소산수에 대해서도 일본의 食品安全委員會가 労働厚生省에 식품첨가물 인가를 건의한 바 있고 이 건의가 머지않아 받아들여질 예정인바, 상기의 방법이 우리나라에도 인가되리라 예상되어 본 연구개발장치가 산 혼합 소금용액을 전해용액으로 하여 미산성차아염소산수를 생성할 수 있도록 하였다.

금후 사용될 수 있는 신규방안으로서 음이온투과격막을 이용한 전해방식으로 未 解離 염산이 생성수에 혼입됨을 극소화하여 생성수의 pH가 과도히 저하되는 것을 방지하고 염산을 경제적으로 사용할 수 있도록 하는 透析式 생성

시스템을 창안하였으며, 전해조에 공급되는 염산의 희석수와 전해조에서 생성되는 고농도염소용액을 희석 반응시키는 희석수의 경도를 조정 제어함으로써 고염소농도 50~60ppm의 미산성차아염소산수를 생성할 수 있는 원수경도성분 제어 시스템에 의한 미산성차아염소산수 방법도 안출하였다.

3. 미산성차아염소산수 생성장치 개발

가. 주요 유니트 및 부품개발

(1) 전해조

본 연구에서는 식약청 인가의 미산성차아염소산수의 정의(식약청고시 제 2007-74호)에 따라 무격막전해조에 2~6%의 희염산을 공급하여 전해하고 이에 의하여 생성된 고농도 염소용액(pH 1.2~1.5, 염소농도 5,000~10,000ppm)을 원수로 희석반응시켜 pH 5.0~6.5의 미산성차아염소산수를 생성하는 방법에 적용할 수 있는 전해조로서, 시간당 240L를 생성할 수 있는 소용량 장치와 시간당 360L를 생성할 수 있는 중용량 생성장치에는 평판전극을 slot in한 원통형 전해조를 개발하여 적용하였고, 시간당 1,200L를 생성할 수 있는 대용량 생성장치에는 원주형 전해조를 개발하여 적용하였다. 상기 원통형 전해조는 양극판을 중심으로 양측에 일정거리 이격되어 음극판이 설치되고 각 상기 음극판의 바깥쪽에 다시 양극판이 설치되게 하였고 2~6%의 희염산이 전해조내에 단독 투입하여 생기는 단점을 해결하기 위하여 비교적 고농도(6~21%)의 염산을 투입할 수 있는 염산투입구와 구와 1차 희석원수 투입구를 전해조 외측에 두어 두 투입구가 Y자 형태로 전해조 내에 혼합 투입되도록 한 것이다. 원주형전해조는 원통파이프형태의 양전극과, 상기 양전극과 동심원을 이루며 양전극의 외주연에 원통파이프형태로 형성된 음전극을 포함하여 이루어진 것으로 원통의 음전극과 양전극 사이로는 고농도 염산용액과 1차 희석원수와의

혼합액이 투입 흐르도록 하였고 원통의 양극 내부로는 2차 희석원수를 투입 흐르도록 하여 음극과 양극 사이에서 전해에 의하여 생성된 고농도염소용액이 원통 양전극 내부로부터 올라오는 2차 희석원수와 반응하여 미산성차아염소산수가 생성 되도록 한 것이다.

상기의 전해조는 반드시 염산의 전해에만 사용 가능한 것이 아니고 소금용액 또는 소금용액에 염산 등을 혼합한 것을 전해질 전기분해에도 적용할 수 있음이 제 시험에서 확인 되었다.

(가) BC-240, BC-360 전해조 구조

미산성차아염소산수 생성시, 전해조 내에서 전해질인 희염산과 원수 사이의 혼합 및 전기분해 효율성 극대화를 위한 유로 설계가 중요하다.

미산성차아염소산수 생성시 전해조에는 전해질인 희염산을 투입함에 있어서 당사는 기존에 희염산만 전해조 내부에 투입하는 경우 발생하는 여러가지 문제점(고농도의 희염산이 바로 투입됨에 따라 발생하는 전극 도금면의 훼손, 전기분해 전류치의 불안전성 등)을 개선하고자 전해조 내부로 고농도의 희염산이 들어가기 전에 1차 원수와 섞여 희석된 희염산이 전해조 내부로 들어가도록 하여, 상기 문제점을 개선토록 하였다. 전해조의 도면과 사진은 그림.8.1와 그림.8.2와 같다.

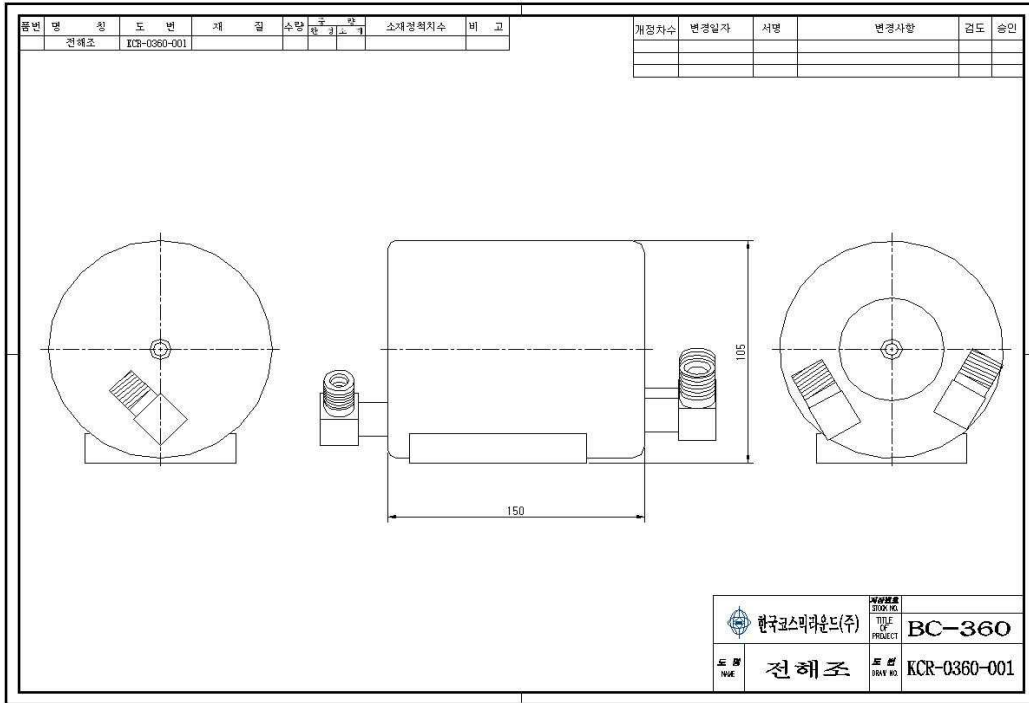


그림.8.1 BC-240,360 전해도 도면



그림.8.2 BC-240,360 전해조

(나) BC-1200 전해조 구조

BC-1200 미산성전해수생성장치의 전해조 구조는 파이프형 원주 내에 양극은 중심 안쪽에 음극은 양극의 바깥쪽에 동심원으로 배치하고 양극과 음극간의 극간 간격으로는 전해질인 희염산을 送入시키어 전해하고 양극의 내부로는 원수를 공급하여 전해조의 상부에서 高 농도염소용액이 원수로 희석·반응되도록 설계하였다. 전해조의 도면과 사진은 그림.9.1와 그림.9.2와 같다.

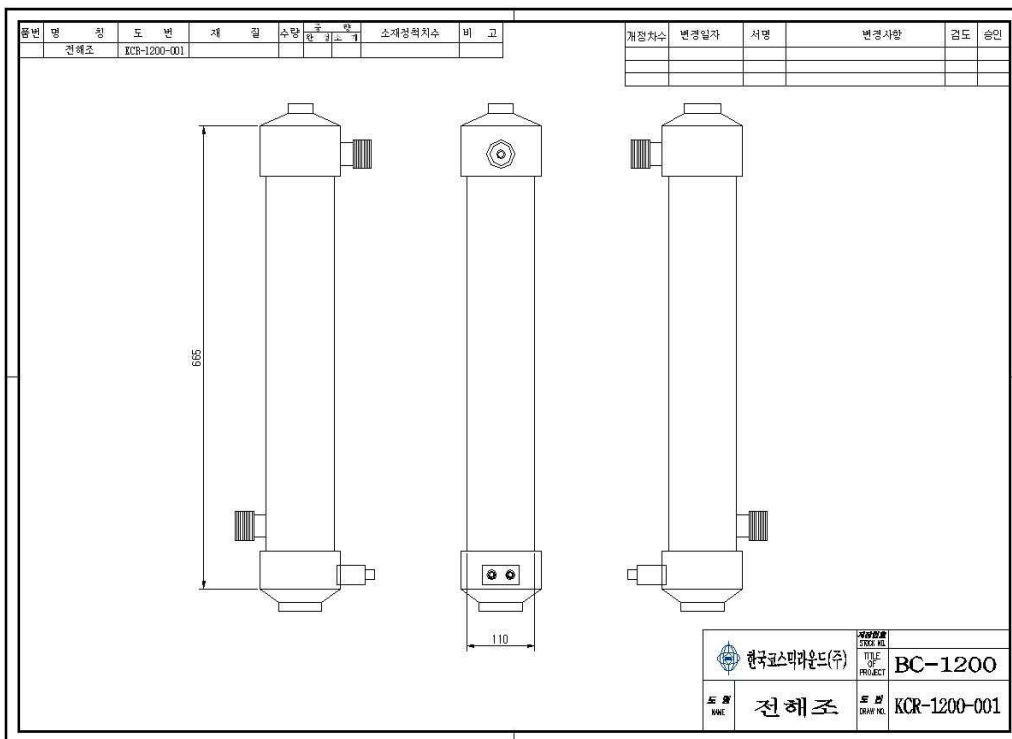


그림.9.1 BC-1200 전해조 도면



그림.9.2 BC-1200 전해조

(2) 전극

전극의 크기는 중소용량의 생성장치에는 80×80mm크기의 전극판을 6~8매, 대용량에는 중공원주의 파이프형으로 길이 500mm 동심원 음 양전극을 2개를 사용하는 안을 설계하였다. 전극판의 두께는 1.0mm로 하였고 전극간의 거리 (electrode distance)는 2.5mm로 하였다. 전극의 재질에 있어 음극은 티타늄판 (Ti)에 백금도금, 양극은 티타늄판에 산화이리듐(IrO_2)을 소결 코팅한 것을 기본으로 하여 제 시험을 수행하였으며 전극별 유효염소 생성량은 표 3.에서 보는 바와 같다.

표 3. 전극별 유효염소 생성량

전극	유효염소(ppm)
Pt/Ti	21.0
IrO ₂ /Ti	43.0
(IrO ₂ + SnO ₂)/Ti	62.0

(3) 전원공급장치

고농도의 전해질용액(염산, 소금용액 등)이 함유된 전해액을 전해한 후에 장치내에서 수도수 등의 원수로 희석하여 미산성차아염소산수를 생성하는 미산성차아염소산수생성장치에서는 10~40A의 비교적 고전류와 5~12V의 저전압이 이용되고, 저농도의 전해질용액을 함유하는 전해액을 전해하여 생성되는 전해수를 희석없이 그대로 사용하는 강산성차아염소산수나 약산성차아염소산수를 생성하는 장치에서는 3~16A의 저전류와 10~40V의 고전압을 이용한다(松尾昌樹,20000). 본 연구개발에서는 개발장치를 금후 살균소독제용 식품첨가물의 신규지정, 개정에 대비하여 어느 제품이든 생산이 가능할 수 있도록 전류와 전압을 가변적으로 공급할 수 있는 SMPS형의 반도체정류기를 사용하였고 전류밀도는 0.05~0.06A/cm², 전압은 8~18V로 하여 전극면적별 전원공급장치의 크기를 결정하였다. 전원공급장치의 회로도와 사진은 그림.10.1과 그림 10.2와 같다.

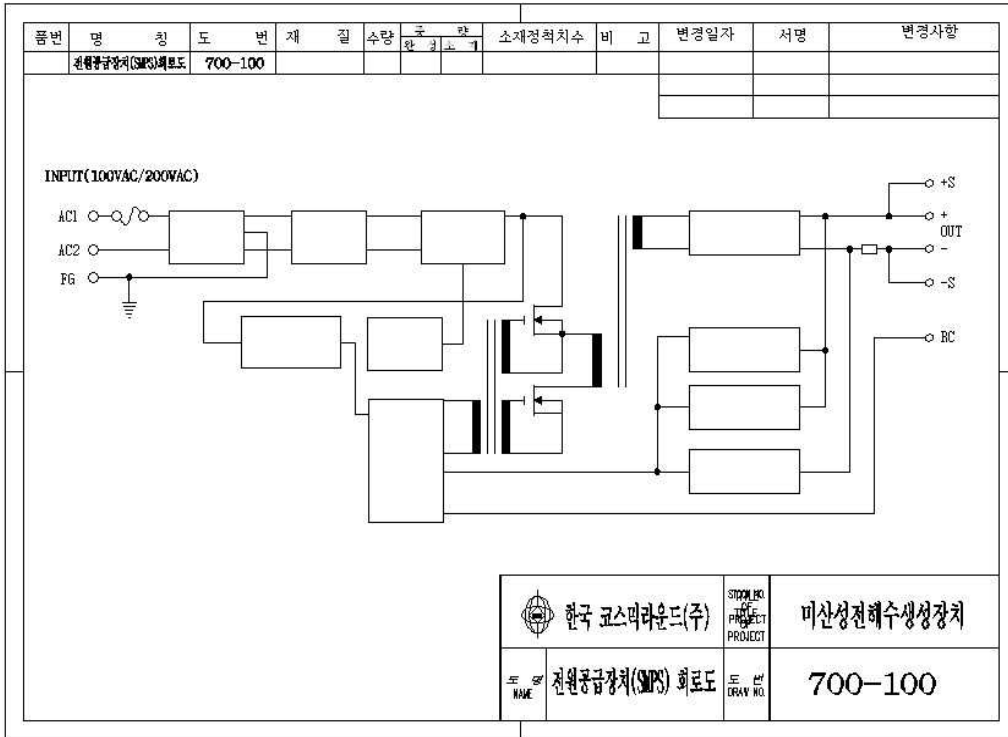


그림.10.1 전원공급장치 회로도



그림.10.2 전원공급장치

(4) 정량펌프

(가) BC-240, 360용 정량펌프

① BC-240, BC-360

전해조에 희염산을 공급하는 펌프는 극히 미량을 정량적으로 공급하는 중요 부품의 하나이다. 특히 소규모 식품 제조공장, 단체급식, 시설재배에 사용되는 소규모(시간당240~360L생성)의 미산성 차아염소산수 생성장치에 있어서 염산공급 정량펌프는 6~9% 염산을 분당 약 2~3ml로 연속적으로 공급할수 있어야 한다.

당사에서 개발한 정량 펌프는 미량을 정량적으로 공급하기 위하여 펌프를 개발 하였으며, 그림.11.1과 그림11.2에서 보듯이 입구를 통하여 유입된 유체가 내부유로를 통해 일정량이 출구부로 나오게 되는 구조로 되어있다.



상용토출압력	200 Kpa 이상
상용흡인압력	-20 Kpa 이상
사용온도범위	0 ~ 40℃
정격 전원	18 VDC
정격	연속

그림.11.1 BC-240,360 정량펌프의 3D도면과 사양



그림.11.2 BC-240,360 정량펌프

② BC-1200용 정량펌프

대용량의 장치에는 분당 6~10ml을 공급 할 수 있는 기존의 펌프를 채택하였다. 당사가 개발한 제품에 적용하기 용이한 성능을 갖고 있고, 그 특징으로는 컨트롤러에 CPU가 탑재되어 있어 카운터 제어를 할 수 있고, 스트로크수를 컨트롤 패널의 터치키로 1~360spm까지 1spm 단위로 설정할 수 있으며, 1샷 주입이 가능하게 되어있다. 그리고, 스트로크 길이 조절과 병용함으로써 극히 미량의 정량 주입을 할 수도 있다. 타이머 제어 타입으로 설정 시각과 시간에 따른 타이머 제어를 할 수 있다. 그리고, 보조 전원을 탑재하고 있기 때문에 정전이나 전원을 끈 경우에도 설정이 지워지지 않는다. 그리고, 펌프 헤드 재질은 PVC 외에, GFRPP 등을 갖추고 있어 산, 알칼리, 용제계 등 다양한 약액에 강하다. 소유량 모델에 Air Vent Valve를 장착하여 펌프헤드 내에 에어를 손쉽게 방출할 수 있고, 수동운전, 디지털 입력 운전(EXT), STOP 입력 운전 기능을 기본으로 하고있어 제품 적용이 용이하다. 펌프사진과 사양은 그림.12.와 같다.



최대토출량	400 ml/min
최고토출압력	1.0 Mpa
주요재질	PVC, GFRPP
스트로크수	1 ~360spm
전원전압	AC100V 또는 AC220V단상
액온범위	0 ~ 60℃

그림.12. BC-1200 정량펌프사진과 사양

나. 생성장치 운전제어 시스템

미산성차아염소산수생성장치는 무격막전해조에서 희염산의 전해에 의하여 pH 1.5이하, 유효염소농도 5,000ppm에 가까운 고농도염소용액(전해산화액)을 만들어 이를 100~200배 이상 희석하여 pH 5.0~6.5, 유효염소농도 10~30ppm의 미산성차아염소산수를 만드는 것인 바, 용존염소가 물과 반응하여 차아염소산(HOCl)이 생성될 때 동일한 몰수의 염산(HCl)이 또한 생성되기 때문에 생성차아염소산수의 pH를 5.0~6.5범위 내로 맞추려면 희석배수를 높여야 하는데 이렇게 하면 유효염소농도가 적정농도 이하로 저하되므로, 희석원수의 경도성분, 염산공급량, 염산희석비율 등 정밀한 제어가 요구된다.

본 연구개발을 통하여 적정의 미산성차아염소산수 생성 및 제어를 위한 제 관계인자의 관계식을 아래와 같은 식을 도출하였다.

$$P = -\log N(10^{-Q} + h - C)$$
$$a = CN + 10^{-P}$$

단, P는 전해산화액의 pH, Q는 생성차아염소산수의 pH, N은 원수의 희석배수, h는 희석에 쓰이는 원수의 경도성분, C는 생성차아염소산수의 유효염소농도(몰 농도), a는 염산농도(몰 농도)

그림.13.에서 보는 바와 같이 무격막전해조(11)에서 생성되는 미산성차아염소산수의 pH와 유효염소농도가 원수의 경도(硬度, Hardness)성분량에 의하여 크게 결정되는 것임을 파악하여 원수의 경도성분을 전기전도도 측정기(4)에 의하여 측정하고 이에 의하여 공급되는 염산(8)의 농도를 원수의 공급조절(5)에 의하여 조절하고, 생성수(17)의 pH를 pH측정기(18)에 의하여 측정하여 적정수준에 이르도록 원수의 희석배수를 조절(6)할 수 있도록 함으로서 목적의 미산성차아염소산수를 용이하게 생성할 수 있도록 하는 것이다.

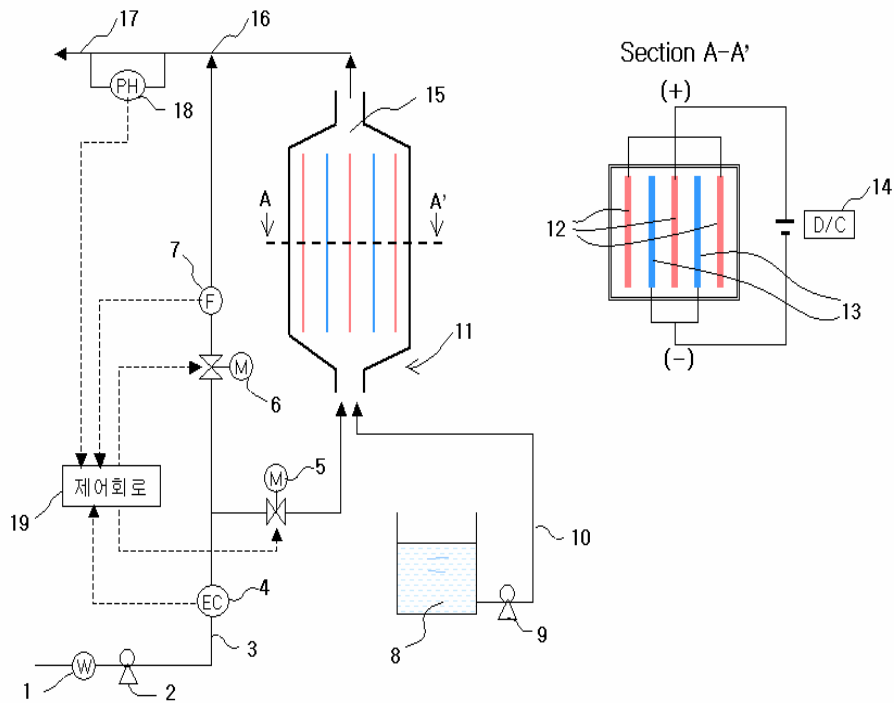


그림.13. 제어시스템을 내장한 미산성차아염소산수 생성장치

부호설명 : 1. 원수공급펌프 2. 원수공급펌프 4. 전기전도도계 5. 염산희석수
공급변 6. 고농도염소용액 희석수공급변 7. 유량센서 8. 염산 9. 염
산공급펌프 11. 무격막전해조 15. 고농도염소용액 토출관 16. 희석
반응부 17. 미산성차아염소산수 토출관

다. 신규 생성방법의 개발

(1) 透析式 전해방식에 의한 미산성차아염소산수 생성

본 발명은 미분해 염산이 생성살균수(미산성차아염소산수)에 혼입 잔류함으로서 발생하는 pH제어의 어려움을 극복하고 염산의 유효염소 생성의 효율성을 제고하기 위하여 그림.14. 에서 보는 바와 같이 陰이온透過隔膜(4)에 의하여 음극실과 양극실이 구획되어 있는 유격막전해조(1)을 이용하여 음극실(3)에는 회염산(12)만을 공급하여 이를 순환시키고, 양극실(2)에는 원수만을 공급하여 음극실에서 염산이 전해되어 염소이온(Cl⁻)이 음이온투과격막(4)을 통하여 양극실로 이행되면 양극실에서 산화되어 분자상염소(Cl₂)가 생성되고 염소가 물과 반응 회석(8)되어 반응식에서 보는바와 같이 미산성차아염소산(HOCl)수가 생성되게 된다.

상기 음이온투과격막은 전해에 의하여 생성된 (-)이온(예를 들면 Cl⁻, SO₄²⁻)은 투과하고, (+)이온(예를 들면 Na⁺, Ca²⁺)은 투과하지 않는 막으로서 막내에 4급암모늄염기(-NR₃OH) 갖는 것으로 슈크로스에스터(Sucrose ester)로 친수화 처리한 폴리에스터(Polyester) 부직포 시트, 폴리에틸렌 시트(Polyethylene Sheet), 비닐리덴플루오라이드(Vinylidene-fluoride)를 도포한 폴리에스터 부직포 시트 등이 사용될 수 있으나, 어느 것이라도 음이온선택투과성이 높고, 전기저항이 낮으며, 기계적 강도가 크며 화학적으로 안정한 것, 사용조건하에서 팽윤성이 적어 이완안정성(Dimension stability)이 높은 것 등이 요구된다.

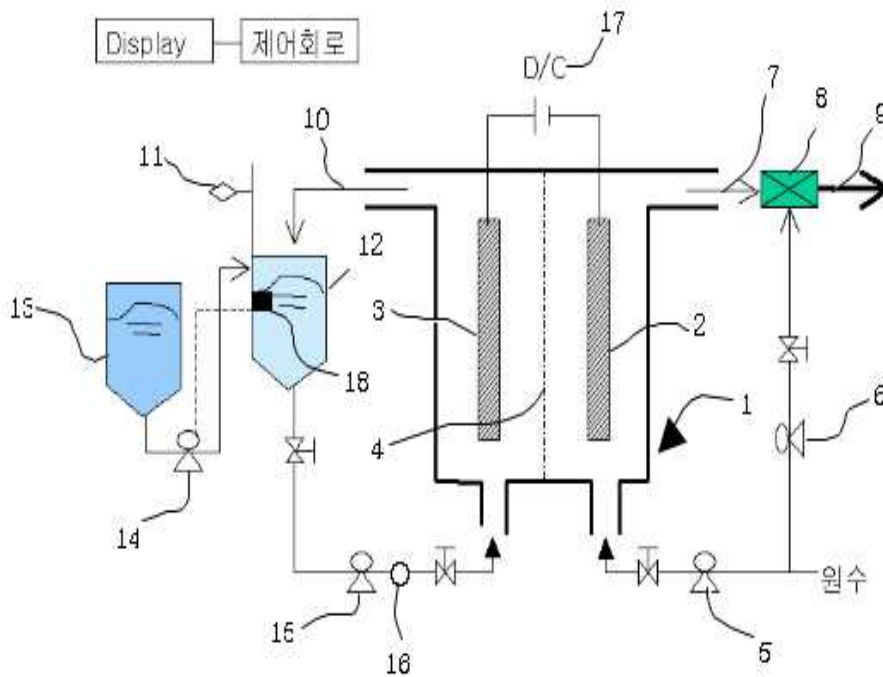
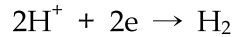
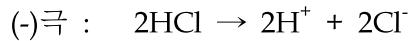


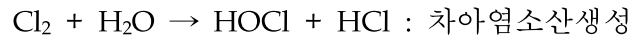
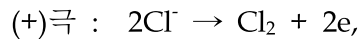
그림.14. 투석식 전해방식

주요부호설명 : 1.유격막전해조 2.양극 3.음극 4.음이온투과격막 7.고농도염소용액토출부 8.반응회석부 9.미산성차아염소산수 토출부 10.분해염산화수부 11.수소자동배출변 12.염산공급통 13.고농도 염산저장통 16.희염산공급부 18.pH미터

투석식 전해방식에 있어서의 전극 반응식은 다음과 같다.



$2Cl^-$: 음이온 투과격막을 통하여 양극실로 이동



본 투석식전해방식에 의하면 양극실에는 염산이 투입되지 않기 때문에 미분해의 염산이 생성수에 혼입되지 않으므로 생성수의 pH가 과도하게 낮아질 염려가 없게 된다. 한편 음극실에 투입된 염산 중 대부분은 수소이온과 염소이온으로 분해되어 염소이온은 4음이온투과격막을 통하여 양극실로 이행되고 수소이온은 수소로 되어 미분해 염산과 함께 분해되어 12염산공급통으로 회수된다. 계속적인 순환으로 12염산공급통의 염산의 농도가 희박하게 되면 pH감지에 의하여 13고농도염산통으로부터 염산을 공급받게 되어 전해질로서의 적정 농도로 회복된다. 본 발명에 의한 생성수는 표 4.에서 보는 바와 같이 생성수의 유효염소농도를 2배 높게 할 수 있으며, 투입 염산 대비 생성염소량이 기존의 무격막식 방법에 비하여 60%증가하였다. 이는 기존방법에서 보는 미분해된 염산이 생성되는 미산성차아염소산수에 함유되지 않기 때문에 생성수의 pH를 원수의 적은 희석배수로 용이하게 제어 할 수 있고 이에 따라 고농도의 차아염소산이 함유된 미산성차아염소산수를 생성할 수 있게 되는 것이다.

상기의 투석식방법은 고효율성에도 불구하고 현 식품첨가물 공전(식약청 고시 2007-74)상의 차아염소산수 생성방법에 등재되어 있지 않기 때문에 스탁기술로서 보유하고 금후에 사용하기로 하였다. 일본에서는 차아염소산수의 생성방법과 생성수의 규격설정에 있어 pH는 2.2이상 6.5이하로 하여 강산성, 약산성, 미산성을 모두포함하고, 유효염소농도는 10 ~ 80ppm으로 범위가 넓어지

고 생성방법으로는 유격막, 무격막을 불문하고 전해질에 있어서도 소금, 염산, 소금+염산 등을 포함할 수 있는 개정안을 식품안전위원회에서 채택하여 후생노동성에 건의하였기 때문에 곧 개정될 것으로 예견된다. 금후 우리나라에서도 일본의 방향에 개정안을 식약청에 제출하고 인가가 되면 본 기술은 효율적인 신기술로 사용될 수 있게 될 것으로 본다.

표 4. 생성방법별 차아염소산 생성율

	전해질	전해질 소비량 (A) (mg/L)	차아염소산 생성량 (B) (mg/L)	회석 배수	최종 생성수		생성율 (B/A) (%)
					pH	유효염 소농도 (mg/L)	
종래 방법	염산	7,300	2,600	200	5.0	12	35.6
본 발명	염산	4,370	2,500	100	5.0	24	57.2

(2) 회석원수 경도조절에 의한 미산성차아염소산수 생성

제 1차 년도에 개발한 생성수의 pH 및 염산농도 제어시스템에 의한 미산성 차아염소산수 생성장치(그림.13. 참조)는 원수의 경도성분이 60ppm이상인 경우에는 pH 5.0 ~ 6.0, 유효염소농도 25 ~ 30ppm의 살균력이 강한 미산성차아염소산수를 생성할 수 있었으나 원수의 경도성분이 40ppm 정도인 경우에는 pH 6.0 ~ 6.5, 유효염소농도 10 ~ 20ppm의 미산성차아염소산수가 생성되어 살균력이 약하게 되는 경향을 나타내었다.

유효염소농도가 15ppm 정도로 낮게 되면 아포균에 대한 유효한 살균력을 시현하는데 있어 25ppm에 비하여 2배 이상의 시간을 요하였다. 20ppm이하의

경도성분을 함유한 원수를 사용하는 경우에는 원수의 경도성분의 농도를 높이지 않고서는 유효염소농도 10ppm이상을 함유한 미산성차아염소산수를 생성하기가 불가능하였다.

상기 반응식 3에서 보는 바와 같이, (+)극 측에서 생성된 고농도의 분자상 염소용액이 물로 희석반응하게 되면 차아염소산이 생성됨과 동시에 동(同) 몰(mol)수의 염산이 생성되는 바, 생성의 일예로 고농도염소용액의 성상이 pH 2.0, 염소농도 60,000ppm이었을 때, 이것을 pH 5.0의 미산성 차아염소산수로 조제하기 위하여 pH 7의 경도(硬度) 성분이 극히 낮은 물로 1,000배 희석 반응시킬 경우, 차아염소산이 30ppm 함유된 차아염소산수가 생성되지만, 동시에 염산이 30ppm 생성되게 되므로, 차아염소산수의 pH는 5가 되지 않고, 3.1 정도에 머무르게 된다. 30ppm 염산용액은 8.22×10^{-4} mol 염산 농도로서 $\text{pH} = -\log(8.22 \times 10^{-4})$ 이기 때문이다. 이 용액을 pH 5.0으로 하기 위해서는 79배 더 희석하여야 하므로, 이렇게 되면 차아염소산수의 유효염소농도는 0.38ppm에 지나지 않게 되어 실용적 살균력이 거의 없는 미산성 차아염소산수가 생성되게 된다.

그러므로 희석 반응하는 물에 알카리금속 또는 알칼리토금속염의 알칼리도 성분(이하 경도 성분이라고 한다)이 충분히 함유되어 있어 하기 화학식 3에서 보는 바와 같이 고농도 염소용액의 희석반응 시, 경도 성분에 의하여 생성되는 수산화염이 차아염소산수 생성 시, 동시에 생성되는 염산을 중화 내지는 완충작용을 하여 주지 않으면 유효염소농도 30ppm이상, pH 5.0 내지 6.0의 성상을 갖는 미산성 차아염소산수를 생성할 수 없게 된다.

이는 염소가 물과 반응하여 차아염소산수를 생성할 때 동 mol수의 염산이 생성되는데 경도성분이 낮은 원수의 경우 생성된 염산을 중화하거나 완충할 수 있는 능력이 부족하기 때문에 pH를 5.0 ~ 6.5에 맞추려면 희석수를 다량 사용하여야 하고 이에 따라 유효염소농도가 낮아지기 때문이다.

이러한 결점을 개선하기 위하여 그림.15.에서 보는바와 같이 고 농도의 경도

성분(CaCl_2 , MgCl_2 등)과 식염성분이 함유된 미네랄 용액통(4)을 구비하여 원수와 전해질인 희염산에 경도성분(미네랄성분)을 첨가할 수 있도록 하여 원수가 충분한 미네랄성분을 함유할 수 있게 하였다. 이로 인해 염소가 물과 반응하여 생성되는 염산의 대부분을 중화 완충하게 됨으로서 적은 희석배수로 생성수의 pH를 5.0 ~ 6.0범위 내에서 조정할 수 있게 하여 차아염소산(HOCl)으로 100%포화된 30ppm에 가까운 미산성차아염소산수를 용이하게 생성할 수 있게 되었다. 전해산화액(산화전해액)의 pH검출수단(14)을 전해산화액 도출관에 배설하여 pH수치를 사전에 알 수 있게 하여 생성살균수의 pH제어를 보다 용이하게 하였다.

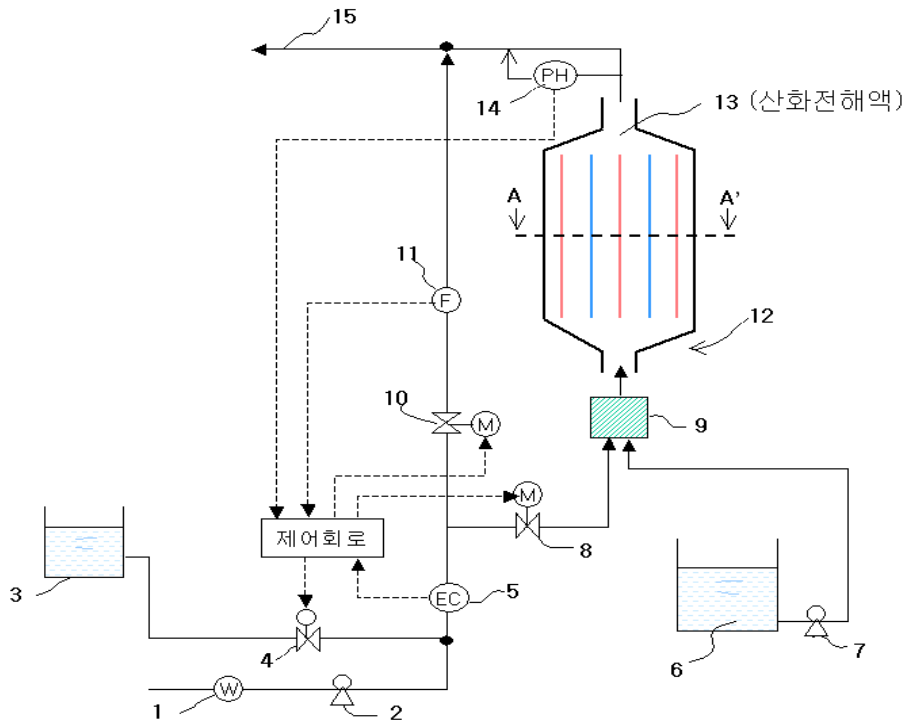
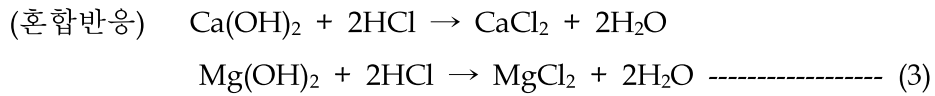
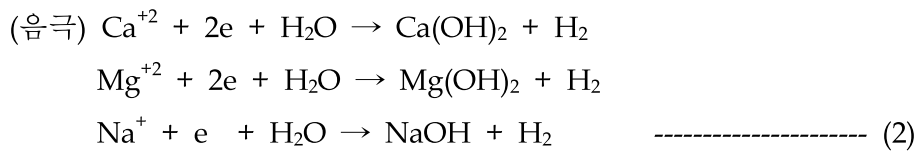
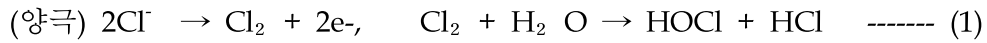


그림.15. 본 개발제품의 장치구성도

부호 : 1.원수 2.원수공급펌프 3.경도성분 용액통 4. 경도성분첨가 조절변
 5.전기전도도계 6.염산탱크 7.정량펌프 8.염산희석원수공급조절변
 9.혼합부 10.전해산화액 희석원수 공급조절변 11.유량센서 12.무격막 전해조
 13.전해산화액 생성부 14.pH메타 15.살균용수 배출관

경도성분의 염산 중화 완충역할은 다음반응식(1) (2) (3)과 같다.



상기 (1) (2) (3)에서 보는 바와 같이 양극에서 생성된 염산은 음극에서 생성된 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화나트륨 등과 반응하여 중화됨으로 극도의 연수를 사용하는 경우에 있어서도 경도성분의 인위적 첨가에 의하여 pH의 규격기준이하로 저하하는 현상 없이 미산성차아염소산수를 생성할 수 있게 되고, 동시에 pH를 5.0~6.0으로 좁게 설정하여 생선수의 유효염소를 HOCl로 100%가깝게 생성할 수 있게 된다. 원수의 경도성분을 조정하여 전해한 결과 생성수의 성상은 다음 표 5.와 같았다.

표 5. 원수의 경도성분에 따른 생성수의 성상

원수의 경도 (ppm)	원수의 공급량 (ℓ/분)	생성수의 성상		비고
		pH	유효염소농도 (ppm)	
40	6	5.5	20	식약청 기준규격 可
	5	4.8	22	식약청 기준규격 不可 (pH 5.0이하)
95	6	6.0	30	식약청 기준규격 可
	5	5.5	35	식약청 기준규격 不可 (유효염소농도 30ppm이상)

* 전해조건 : 1)전극면적 55×120mm × 9매
 2)전해전류 16A, 전해전압 5V
 3)전해질 공급량 9% 염산 2ml/분

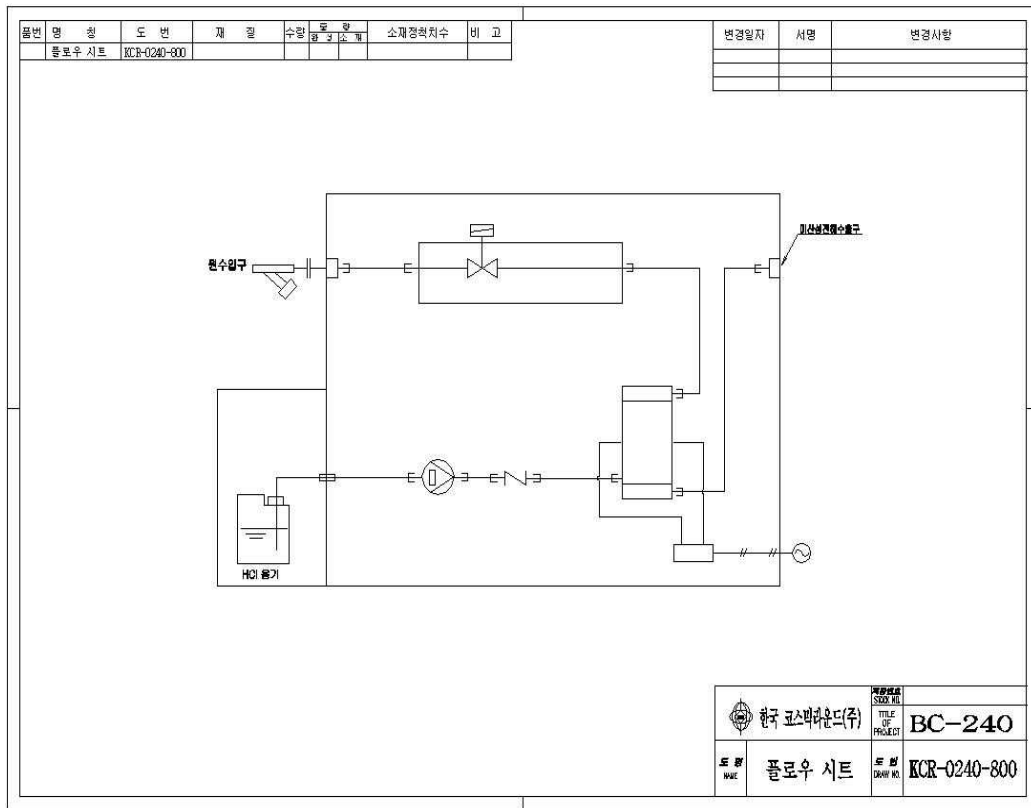
4. 생성장치 시작품제작 및 시운전

가. 생성장치 시작품제작

(1) 중소용량

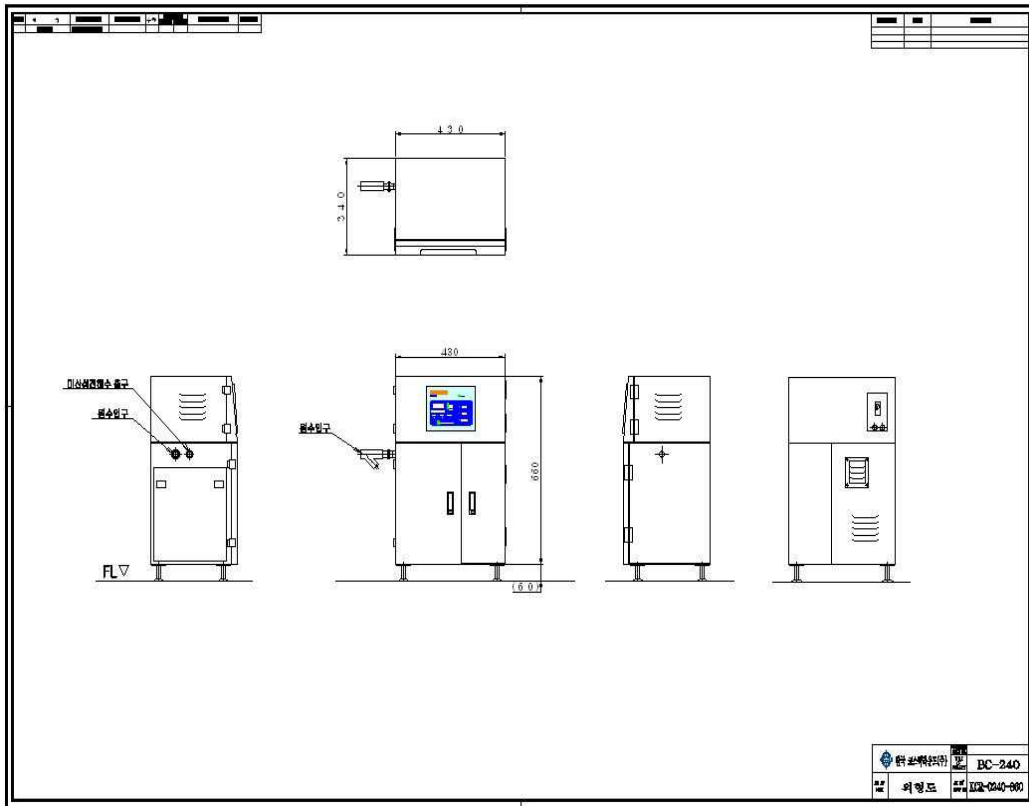
(가) BC-240

① 전해수생성 FLOW SHEET



② 크기 및 구조

가 외형도



㉞ 제품사진



정면도



후면도



좌측면도



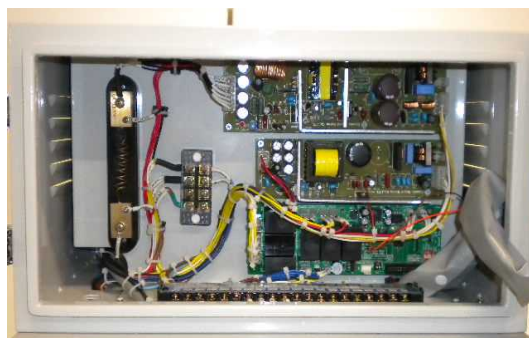
우측면도



내부사진

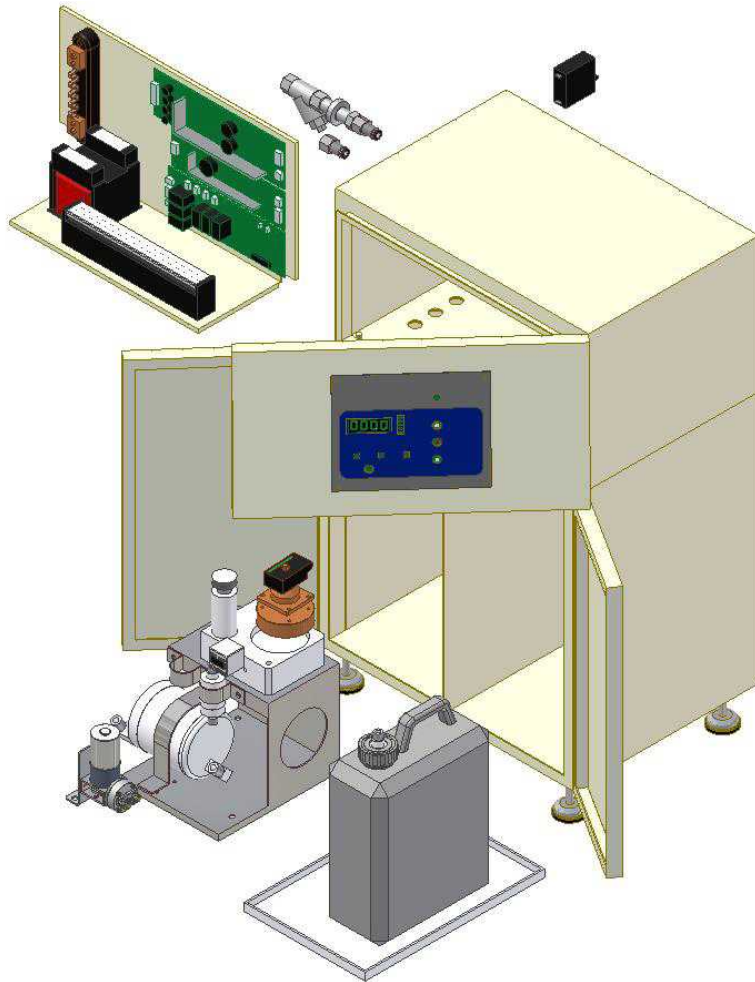


전해조실



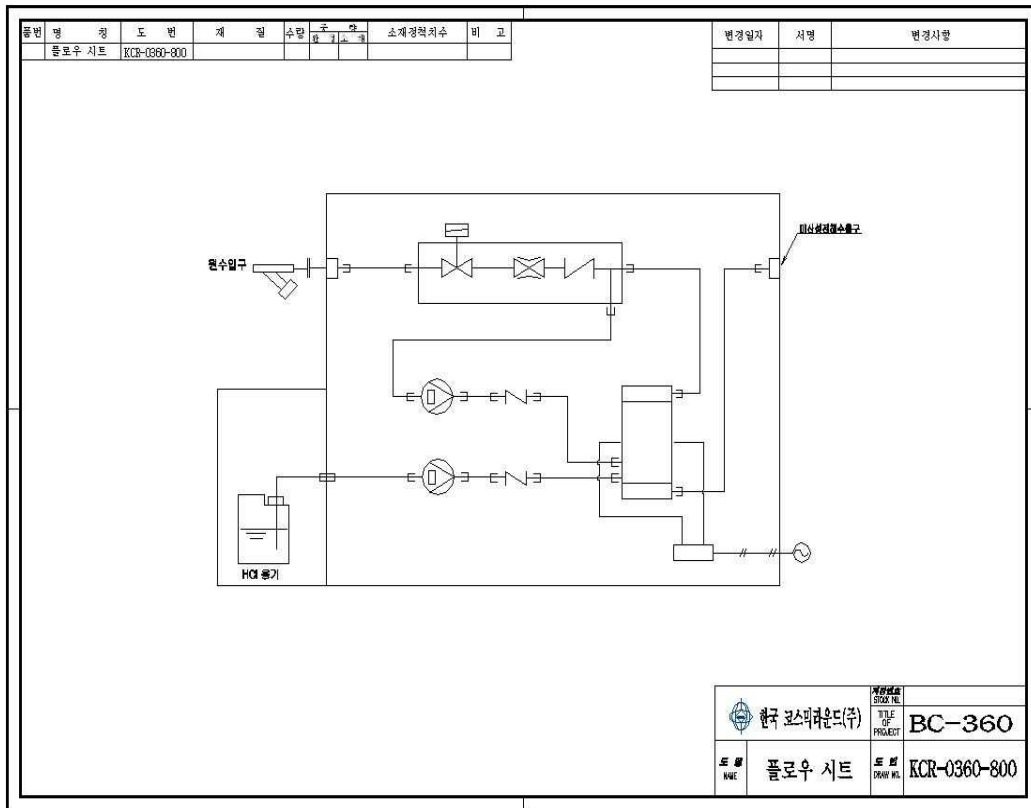
제어실

㉔ 3D 도면



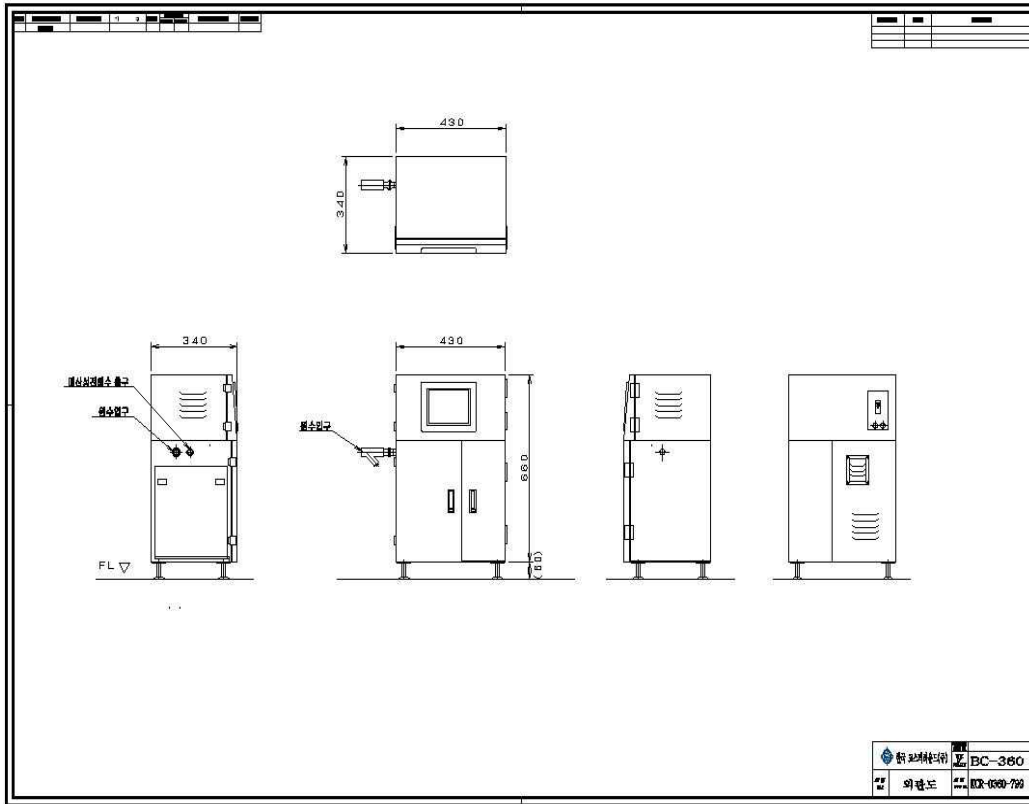
(가) BC-360

① 전해수 생성 FLOW SHEET



② 크기 및 구조

㉑ 외형도



㉞ 제품사진



정면도



후면도



좌측면도



우측면도



내부사진

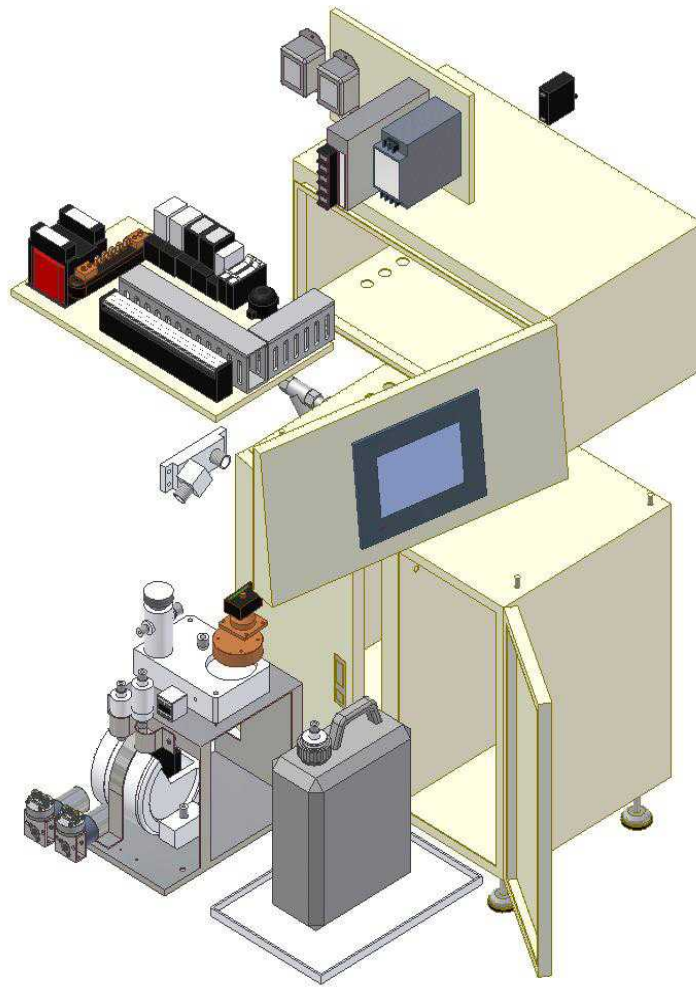


전해조실



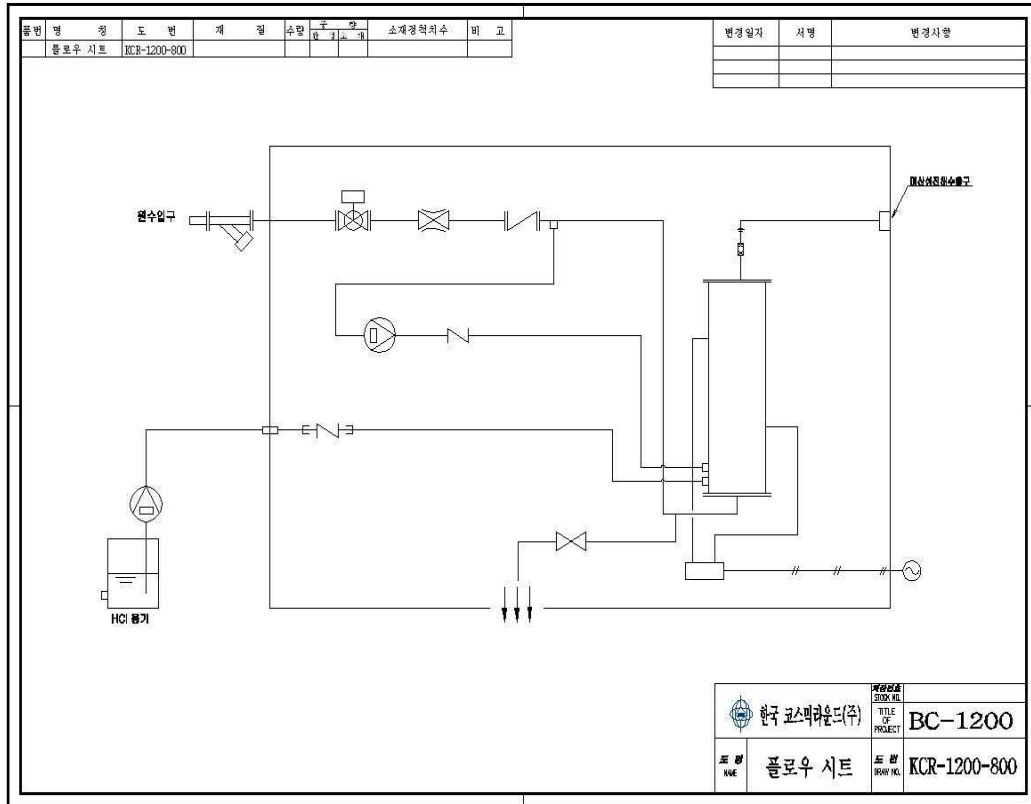
제어실

㉔ 3D 도면



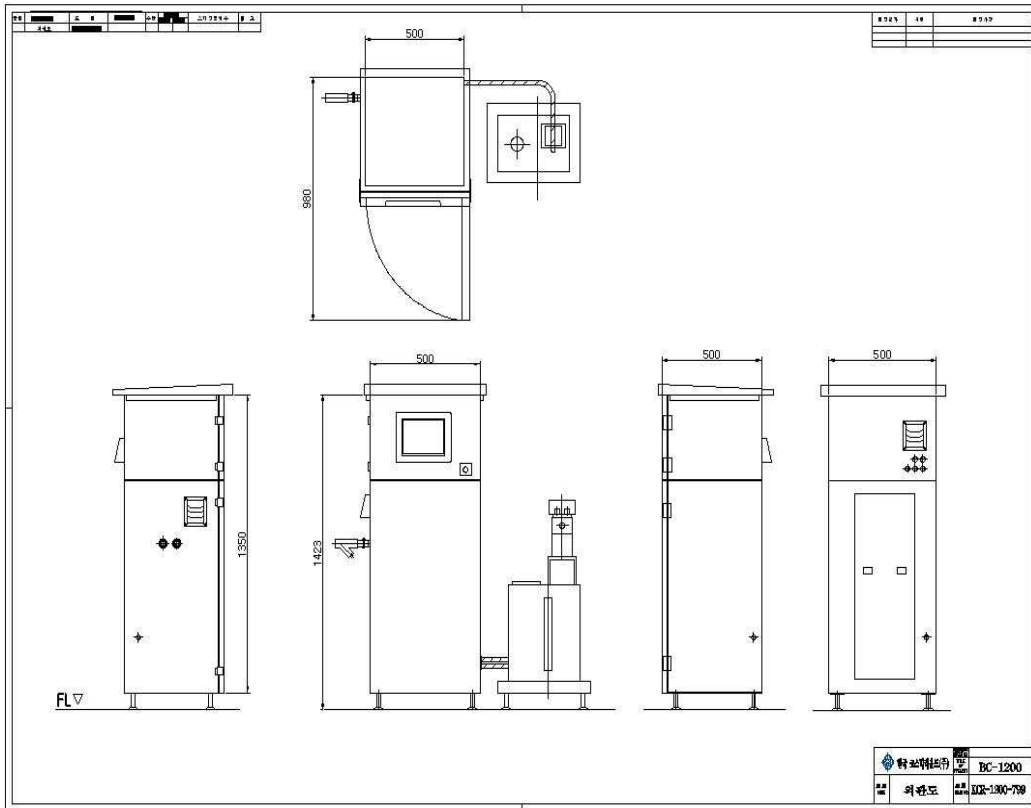
(2) 대용량
(가)BC-1200

① 전해수 생성장치 FLOW SHEET



② 크기 및 구조

가 외형도



㉞ 제품사진



정면도



후면도



좌측면도



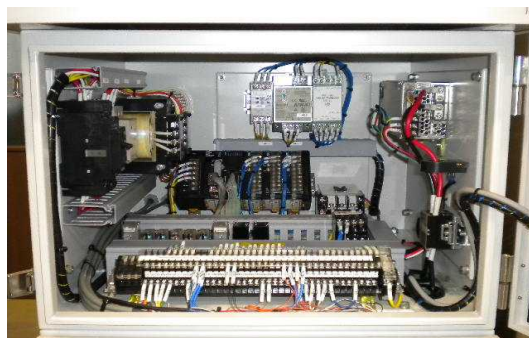
우측면도



내부사진

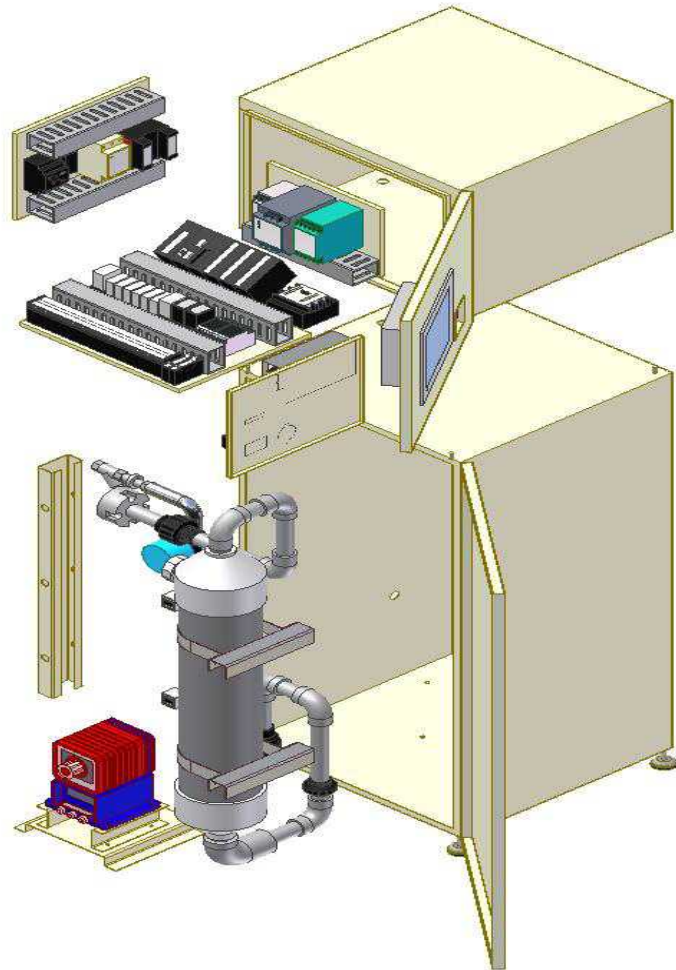


전해조실



제어실

㉔ 3D 도면



나. 시운전의 경과 및 결과

시운전은 염산공급량에 대한 생성수의 차아염소산 총 생산량과 pH 및 차아염소산 농도의 적정성 여부에 초점을 두어 조사하였고 결과는 다음과 같다.

(1) BC-240 1일 2회(회당 1시간씩) 15일간 시운전

회차	생성수량 (L/시간)	생성수 정상		염산(농도6%) 소요량 (ml/시간)	전극전하	
		pH	유효염소 농도 (ppm)		A	V
1	244	5.3	28	160	10	5.2
2	240	5.4	27	165	10	5.2
3	240	5.5	27	165	10	5.2
4	238	5.6	28	164	10	5.2
5	238	5.5	25	165	10	5.2
6	239	5.7	25	163	10	5.2
7	239	5.5	25	165	10	5.2
8	239	5.8	26	162	10	5.2
9	240	5.7	27	162	10	5.2
10	240	5.9	28	162	10	5.2
11	245	5.8	24	162	10	5.2
12	247	5.7	23	162	10	5.2
13	248	5.8	22	161	10	5.2
14	246	5.7	25	162	10	5.2
15	245	6.0	22	160	10	5.2
16	244	6.1	23	160	10	5.2
17	244	6.1	22	160	10	5.2
18	245	6.0	23	160	10	5.2
19	245	6.2	22	160	10	5.2
20	246	6.2	22	160	10	5.2
21	246	6.1	23	160	10	5.2
22	248	5.8	27	165	10	5.2
23	247	5.8	27	165	10	5.2
24	249	5.7	28	167	10	5.2
25	248	6.3	23	160	10	5.2
26	245	6.2	24	160	10	5.2
27	246	6.0	22	160	10	5.2
28	244	6.0	22	160	10	5.2
29	244	5.7	27	163	10	5.2
30	243	5.8	28	164	10	5.2

상기 표에서 보는 바와 같이 생성수량, 유효염소농도 및 pH 모두 적정수준 이었고 생산 효율성에 있어서는 시간당 6%의 염산162ml가 투입되어 25ppm의 차아염소산을 함유한 미산성차아염소산수 240L를 생산하였다. 이때 투입된 순수염산(분자량 36.5)량은 9.7g이고 생성된 차아염소산(분자량 52.5)량은 6g에 해당된다. 염산 2mol 당 차아염소산 1mol이 생성되므로 이론적으로는 9.7g의 염산이 투입될 경우 7.0g의 차아염소산이 생성될 수 있으나 본 생성시험에서는 6g의 차아염소산이 산출되어 투입산출 대비 생성효율이 85.7%로서 매우 양호한 수준을 나타내고 있다.

(2) BC-360 1일 2회(회당 1시간씩) 15일간 시운전

BC-240의 경우와 동일한 계산에서 BC-360의 생성수율은 85%내외로 우수하였다.

회차	생성수량 (ℓ/시간)	생성수 정상		염산(농도9%) 소요량 (ml/시간)	전극전하	
		pH	유효염소농도 (ppm)		A	V
1	360	6.2	26	162	13	5.5
2	360	6.0	27	162	13	5.5
3	359	5.9	29	162	13	5.5
4	359	6.0	26	162	13	5.5
5	358	5.7	28	163	13	5.5
6	360	5.6	23	162	13	5.5
7	361	5.6	25	162	13	5.5
8	362	5.8	29	162	13	5.5
9	362	6.1	25	162	13	5.5
10	362	5.6	25	163	13	5.5
11	361	5.5	27	163	13	5.5
12	360	5.5	29	162	13	5.5
13	360	5.4	27	162	13	5.5
14	360	5.7	26	162	13	5.5
15	362	5.9	30	162	13	5.5
16	362	5.5	30	162	13	5.5
17	360	5.8	28	162	13	5.5
18	359	5.8	27	162	13	5.5
19	359	5.6	24	162	13	5.5
20	360	5.4	30	162	13	5.5
21	360	6.2	25	162	13	5.5
22	360	6.0	26	162	13	5.5
23	362	5.8	25	160	13	5.5
24	360	5.8	25	161	13	5.5
25	358	5.7	26	160	13	5.5
26	360	5.8	23	161	13	5.5
27	360	6.0	25	161	13	5.5
28	360	6.1	25	162	13	5.5
29	360	5.5	28	162	13	5.5
30	360	5.5	28	162	13	5.5

(3) BC-1200 1일 2회(회당 1시간씩) 15일간 시운전

BC-240의 경우와 동일한 계산에서 BC-1200의 생성수율은 84%내외로 우수하였다.

회차	생성수량 (ℓ/시간)	생성수 정상		염산(농도9%) 소비량 (ml/시간)	전극전하	
		pH	유효염소농도 (ppm)		A	V
1	1200	5.8	25	542	43	6.0
2	1201	5.8	24	540	43	6.0
3	1200	5.6	27	540	43	6.0
4	1200	5.4	28	542	43	6.0
5	1250	5.5	28	542	43	6.0
6	1200	5.3	30	543	43	6.0
7	1203	5.3	30	542	43	6.0
8	1203	5.5	28	542	43	6.0
9	1203	5.5	27	541	43	6.0
10	1203	6.0	24	540	43	6.0
11	1200	6.1	24	540	43	6.0
12	1200	6.1	23	540	43	6.0
13	1204	5.9	24	548	43	6.0
14	1206	5.9	24	548	43	6.0
15	1200	5.8	24	548	43	6.0
16	1200	5.9	24	548	43	6.0
17	1200	5.7	25	540	43	6.0
18	1202	5.7	25	549	43	6.0
19	1200	5.8	26	540	43	6.0
20	1200	5.9	27	540	43	6.0
21	1203	5.2	30	544	43	6.0
22	1205	5.5	28	542	43	6.0
23	1206	5.5	28	542	43	6.0
24	1206	5.6	28	542	43	6.0
25	1205	5.6	26	548	43	6.0
26	1205	5.5	26	547	43	6.0
27	1200	6.0	25	547	43	6.0
28	1200	5.9	28	549	43	6.0
29	1203	5.8	27	549	43	6.0
30	1202	6.0	26	540	43	6.0

5. 시생산 미산성차아염소산수의 성능 및 특성 평가

가. 생체 독성시험

미산성 차아염소산수의 활용범위 확대와 안전성 확인의 측면에서 본 과제
개발제품인 BC-360에서 생성되는 미산성 차아염소산수를 이용하여 생체독성
시험을 실시하였다. 시험실기 기관은 한국기기유화시험연구원으로, 급성경구독
성시험, 안자극시험을 대상으로 하였다. (접수번호 : 제 의료 2009-054호)

(1) 급성경구독성 시험

급성경구독성 시험의 경우 쥐를 이용하여 국립환경과학원고시 제2007-29호
의 방법으로 2009.10.22 ~ 2009.11.27까지 실시하였으며 시험치는 $LD_{50} > 5000$ mg/kg을 기준으로 설정하였다.

시험에 사용된 쥐의 종(계통)은 SPF Mouse(ICR)이며, SAMTAKO BIO
KOREA에서 구입한 7~8주령의 암컷 10마리를 선택하였다. 사료는 (주)푸리나
의 설치류용 고형사료를 자유섭취로 급여하였으며, 급수는 3중으로 필터링한
상수도수를 자유급수로 공급하였다.

시험액은 암컷 5마리로 구성된 시험구에 투여하였고, 대조군에는 특별한 대
조물질을 투여하지 않았으며, 시험구에는 투여 4시간 전에 절식시킨 후 마우
스 경구 투여용 존대를 이용하여 위내에 강제 경구투여를 하였다.

시험결과 시험물질을 투여한 군에서 시험물질에 의한 것이라고 인정되는 임
상증상, 행동이상 등이 관찰되지 않았으며, 관찰기관 중 전 개체에서 폐사는
관찰되지 않았으며 시험물질 적용 14일까지 정상적인 체중의 증가가 확인되었
고 부검 및 육안소견을 관찰한 결과, 시험물질의 투여에 의한 변화는 관찰되
지 않았으므로 시험물질의 반수치사량(LD_{50})은 5000mg/kg 초과로 나타났다.

(2) 안점막자극성 시험

안점막자극성 시험의 경우 토끼를 이용하여 국립환경과학원고시 제2007-29호의 방법으로 2009.10.22 ~ 2009.11.27까지 실시하였으며 시험치는 A.O.I : 0.0을 기준으로 설정하였다.

시험에 사용된 토끼의 종(계통)은 RABBIT (New Zealand white)이며, 한림실험동물연구소에서 구입한 8-9주령의 암컷 3마리를 선택하였다. 사료는 (주)퓨리나의 토끼용 고품사료를 자유섭취로 급여하였으며, 급수는 3중으로 필터링한 상수도수를 자유급수로 공급하였다.

시험군은 암컷 토끼 3마리를 이용하여 시험 하였으며, 시험물질을 한쪽 눈에 점안하고, 다른 한쪽 눈은 대조군으로 하였다. 시험물질은 원액 그대로 사용하였고 시험개시 24시간 전에 토끼의 양안의 각막 등의 손상여부를 검사한 결과 이상이 관찰되지 않은 동물을 선발하여 사용하였으며 점안은 토끼를 보정한 후 우측안구에 시험물질을 0.1ml 적용하고 좌측안구는 대조군으로 하였다. 적용 후 시험물질의 누출을 방지하기 위해 약 1초간 양 안검을 잡아 강제 폐안시켰으며, 시험물질을 처치한 눈과 나머지 한쪽을 비교 시험하였다.

시험결과 모든 처치동물에 있어서 어떠한 임상증상도 관찰되지 않았고 사망 동물 또한 발견되지 않았으며, 시험기간 중 모든 동물에서 정상적인 체중 변화가 관찰되었다. 시험물질 적용 후 1, 24, 48 및 72시간째에 적용부위에 안구 반응을 관찰한 결과, 각막, 홍채, 결막 등에서 병변이 확인되지 않았으며 안반응의 평가표 (국립환경과학원고시 제 2007-92호, 제4장 건강영향 시험분야, 제 6항 급성안자극성 및 부식성 시험)에 따라 안자극 지수를 산정한 결과, 급성안자극지수는 "0.0"으로 산정되었다.

나. 바이러스 불활화 효과

신종인플루엔자 및 구제역 등의 바이러스로 인한 각종 질병이 문제시 되고 있는 현시점에서 미산성차아염소산수의 항바이러스 제제로서의 활용가능성 여부와 시장성 확대를 위하여 바이러스 불활화 효과 시험을 하였다.

이 시험은 일본식품분석센터에 의뢰하였고 인플루엔자 바이러스 A형(H1N1)을 대상으로 하였으며 검체는 본 과제의 개발 제품인 BC-360에서 생성된 미산성차아염소산수(유효염소농도 20ppm, pH 6.1)를 사용하였다. (제 090037560 01-01호, 2009년 11월 4일)

시험방법은 검체 1ml에 인플루엔자 바이러스 浮遊液 0.1ml을 첨가, 혼합하여 作用液으로 하였고 실온에서 작용시켜 15초, 1분후에 作用液의 바이러스의 감염치를 측정하였으며, 대조구는 정제수로 하였다.

인플루엔자 바이러스에 대한 불활화 시험 결과는 표 6.과 같다.

표6. 作用液의 바이러스 감염치 측정 결과

시험 바이러스	대 상	log TCID ₅₀ /ml*		
		개시시	15초 후	1분 후
인플루엔자 바이러스	검 체	6.5	<1.5	<1.5
	대 조	6.5	-	6.5

TCID₅₀ : median tissue culture infectious dose, 50%의 확률로 세포에 감염하는 바이러스량을 표시하는 단위

*作用液 1ml당 TCID₅₀ 의 대수치

위의 표에서 보는바와 같이 미산성 차아염소산수는 바이러스를 15초안에 검출한계치(<1.5)까지 불활화시키는 것으로 판명되었다.

다. 공중부유 미생물 제균효과

공기로 전파되는 각종 병원성 미생물 및 바이러스의 효과적인 방제를 위하여 미산성 차아염소산수를 분무하였을 때에 공중부유 미생물의 제균효과에 대한 시험을 실시하였다. 이 시험은 한국보건산업진흥원에 의뢰하였으며 본 과제의 개발제품인 BC-240에서 생성된 미산성 차아염소산수(유효염소농도 27ppm, pH 5.5)를 분무수로 사용 하였다. (민간-기타-2010-1, 2010년 1월)

시험에 사용된 균주는 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538이며, 시험공간은 가로, 세로, 높이가 1m인 투명 아크릴 상자를 제작하여 별도의 시험공간을 마련 하였다. 시험에 사용된 분무장치는 웅진케어스 SHU-400GUI이며, 공중부유균 측정장치는 M air T Unit (Milipore, 공기흡입량 1000ml/8min)을 사용하였다.

시험 수행 전 실내공간의 오염을 방지하기 위하여 전날 시험공간을 70% Ethanol로 닦아 놓았고 시험 당일 분무 장치에 BC-240에서 생성된 미산성 차아염소산수를 채워 넣었다. 시험 준비가 완료되면, 임시 실내공간에 시험균 분무액을 앞, 뒤, 좌, 우로 분무하였고 공중부유균을 측정하기 위하여 상위 공중부유균 측정장치(Air Sampling System)에 Tryptone Soy Agar(TSA)배지 plate를 넣고 실내의 공기 1000ml를 8분 동안 흡입한 후 흡입이 완료된 배지를 $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 배양하여 초기균수를 측정하였으며, 이 시험절차를 3반복 수행하였다. 초기균수 측정이 완료되면 미산성차아염소산수(Biocider)가 가습형태로 분무될 수 있도록 분무기를 가동시켰으며, 가동시간은 30분, 60분, 90분 동안 수행하였다.

각 가동시간이 완료되면 공기 중의 부유균을 측정하기 위하여 공중부유균 측정장치(Air Sampling System)에 Tryptone Soy Agar(TSA)배지 plate를 넣고 실내의 공기 1000ml를 8분 동안 흡입한 후 흡입이 완료된 배지를 $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 배양하여 공중부유균의 사멸효과를 측정하였으며, 이 시험절차를 3반복 수행하였다.

공중부유균 측정결과 미산성 차아염소산수를 가습형태로 분무시킨지 30분

후 초기균수에 비하여 공중부유균 감소율이 99.96%로 가장 높은 결과를 나타내었으며, 60분 후에는 99.98%, 90분후에는 99.99%로 실내 공기 중에 존재하는 균이 거의 사멸되는 것으로 나타났다(표 7., 그림.11. 그림.11.-1 참조). 이러한 결과로 미산성 차아염소산수의 분무기, 가습기를 통한 공중분무는 실내 공기의 미생물제거, 공기정화에 매우 유효한 방법으로 적용될 수 있다고 생각된다. 공중부유균에 대한 사멸효과 결과에 대한 사진은 아래와 같다.

표 7. 미산성 차아염소산수의 공중분무에 의한 공중부유균의 사멸효과

분무 후 가습시간(min)	미산성차아염소산수(Biocider) 분무 후 생균수(log/m ³)	감소율(%)
0	4.61±0.17	0
30	1.20±0.14	99.96
60	0.73±0.20	99.98
90	0.10±0.17	99.99

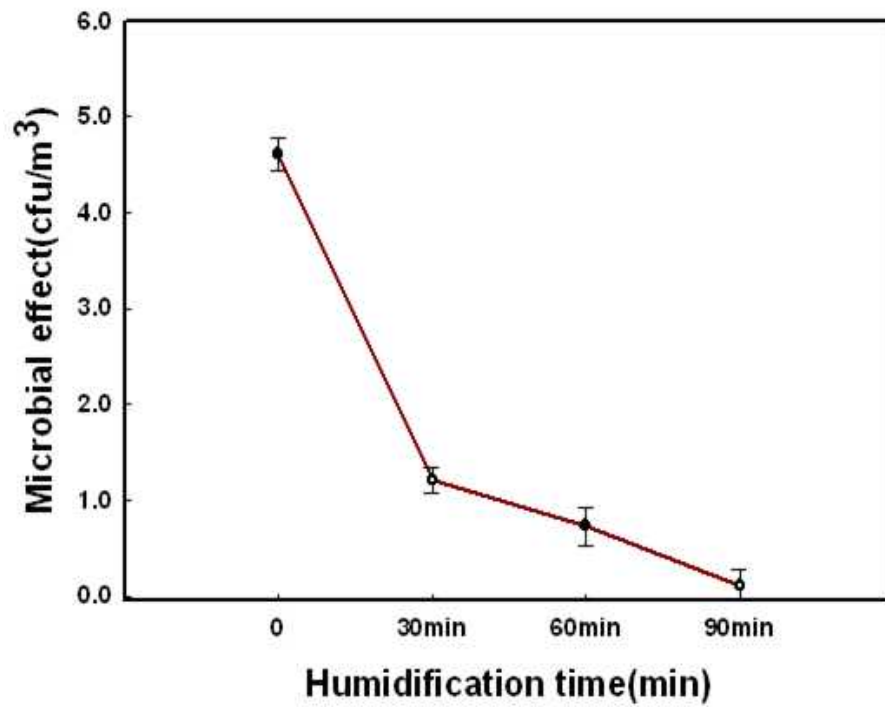


그림.11. 미산성 차아염소산수의 공중에 의한 공중부유균의 사멸효과

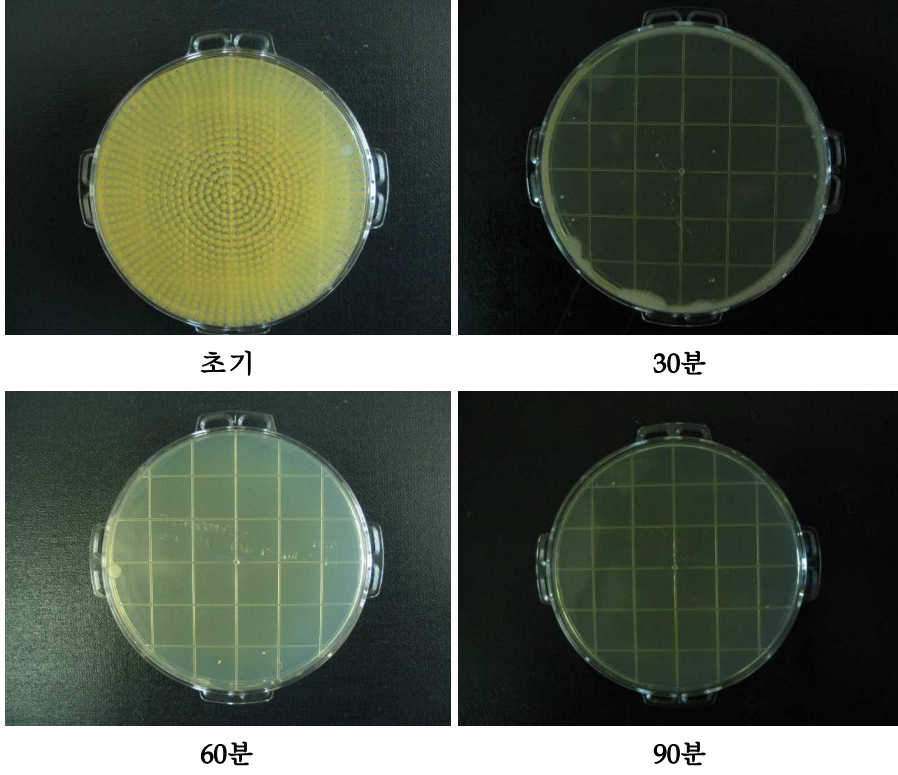


그림.11.-1 미산성 차아염소산수의 공중에 의한 공중부유균의 사멸효과





상기의 시험결과는 霧化전해수를 이용한 공기정화기술(鈴木 등, 2006)의 시험결과와 일치하는 것이며 鈴木 등은 또한 미산성차아염소산수가 부유바아리스에 대한 감염력 저감효과, 알레르겐물질의 항원성 저감효과, 생활취기에 대한 소취효과가 크다고 보고한 바 있어 금후 미산성차아염소산수를 공중분무 이용하면 공중위생 향상에 많은 효과를 나타낼 수 있을 것으로 예상된다.

6. 미산성차아염소산수 생성장치의 현장 적용성 실증시험

가. 생성장치의 현장운전과 성능시험

시작품을 사용현장에 설치하여 운전상태를 점검하고 생성된 미산성차아염소산수로 과채류 등을 살균소독하여 제균효과를 조사하였다.

설치 업체와 용도는 아래표에 나타난 바와 같다.

설치사진	장 소	업체명	용도
	친환경 농산물 세척라인	농협 청원친환경 농산물유통센터	친환경 농산물 살균세척
	수산물 코너	농협 성남유통센터 식자재매장	수산물 살균세척, 기구 등의 살균소독
	수산물 코너	농협 하나로클럽 인천점	수산물 살균세척, 기구 등의 살균소독
	단체급식 주방	해양수산연수원	식재료 살균세척, 기구 등의 살균소독

나. 산지유통센터(APC)의 과채류 살균소독 시험

충북오창농협의 산지유통센터(APC)에 BC-360을 설치하여 생성된 미산성차아염소산수로 오창농협 자체생산 및 인근농가로부터 매집한 양상추, 절단양배추, 딸기, 파슬리 등 과채류의 농산물을 살균소독하여 제균효과를 조사하였다. 소독방법은 600리터의 야채세정기에 미산성차아염소산수(유효염소농도 10~30ppm, pH 5.5~6.3)를 받아 놓고 과채류 20kg을 침지하고 분당 20리터 씩 미산성차아염소산수를 오바플로우 시키면서 10분간 처리하였다. 조사결과 무처리구에 비하여 양상추 2.2-log, 절단양배추 1.3-log, 딸기 1.2-log, 파슬리 2.5-log의 제균효율을 나타내어 1/17 내지 1/320로 감소한 결과를 나타내었다. 본 제균력은 차아염소산나트륨수(NaOCl)100~200ppm의 것과 동등한 효과를 나타내는 것이다.

이를 종합하여 나타낸 표는 다음과 같다.

○ 양상추

	결과		처리수 특정값	
	일반생균수*1	검정*2	유효염소농도	pH
무처리	4.84±0.15	a	-	-
수돗물 처리	4.39±0.29	b	0.3 mg/kg	7.52
미산성차아염소산수 처리	2.65±0.32	c	29.0 mg/kg	6.14
NaClO수 처리	2.70±0.17	c	200 mg/kg	8.75

*1 : 1g당 대수 평균값±표준편차(n=8)

*2 : 다른 부호표시는 유의차가 있는 것을 나타냄 (p<0.05)

○ 절단 양배추

	결과		처리수 특정값	
	일반생균수* ¹	검정* ²	유효염소농도	pH
무처리	5.41±0.11	a	-	-
수돗물 처리	5.31±0.07	b	0.3 mg/kg	7.75
미산성 차아염소산수 처리	4.84±0.06	c	10 mg/kg	6.00
미산성 차아염소산수 처리	4.07±0.11	d	30 mg/kg	6.04
NaClO수 처리	4.08±0.16	d	200 mg/kg	8.93

*1 : 1g당 대수 평균값±표준편차(n=8)

*2 : 다른 부호표시는 유의차가 있는 것을 나타냄 (p<0.05)

○ 배추

	결과		처리수 특정값	
	일반생균수* ¹	검정* ²	유효염소농도	pH
무처리	6.27±0.40	a	-	-
수돗물 처리	4.86±0.44	b	0.3 mg/kg	7.52
미산성 차아염소산수 처리	4.12±0.25	c	25 mg/kg	5.10

*1 : 1g당 대수 평균값±표준편차(n=8)

*2 : 다른 부호표시는 유의차가 있는 것을 나타냄 (p<0.05)

○ 무순

	결과		처리수 특정값	
	일반생균수* ¹	검정* ²	유효염소농도	pH
무처리	5.84±0.18	a	-	-
수돗물 처리	4.72±0.27	b	0.3 mg/kg	7.64
미산성 차아염소산수 처리	4.42±0.25	c	11 mg/kg	6.29
미산성 차아염소산수 처리	4.22±0.24	c	24 mg/kg	6.10

*1 : 1g당 대수 평균값±표준편차(n=8)

*2 : 다른 부호표시는 유의차가 있는 것을 나타냄 (p<0.05)

○ 파슬리

	결과		처리수 특정값	
	일반생균수* ¹	검정* ²	유효염소농도	pH
무처리	6.06±0.13	a	-	-
수돗물 처리	4.20±0.22	b	0.3 mg/kg	7.51
미산성 차아염소산수 처리	4.20±0.40	b	9.0 mg/kg	6.11
미산성 차아염소산수 처리	3.55±0.33	c	30 mg/kg	6.10
NaClO수 처리	3.67±0.18	c	150 mg/kg	8.55

*1 : 1g당 대수 평균값±표준편차(n=8)

*2 : 다른 부호표시는 유의차가 있는 것을 나타냄 (p<0.05)

다. 미산성차아염소산수 생성비용

(1) 생성수 톤당 생산비

BC-360을 기준으로하여 운전비용(염산, 전기), 유지관리비(전해조 교체, 기타 부품교환 등) 및 감가상각비(내구년수 10년, 연 사용일수 275일, 1일 20시간 운전, 장치구입비 15,000천원, 이자율 5%)등을 종합하여 생성량 톤당, 리터당 생성비용을 계산하였다. (표 8.)

표 8. 미산성차아염소산수 생성비용

항 목		단 위	금액	근거
유지관리비	전해조 교체비용	- 운전 4,000시간 마다 교체 - 전해조 1set당 1,500천원	1.04원	시간당 360L 생성 $360L \times 4,000\text{시간} = 1,440,000L$ $1,500\text{천원} \div 1,440,000L = 1.04\text{원}$
	기타수선 유지비	- 연간 200,000원	0.10원	BC-360의 연간 생성량 $360L / \text{시간} \times 20\text{시간} / \text{일} \times 275\text{일} / \text{년} = 1,980,000L$ $200,000\text{원} \div 1,980,000L = 0.10\text{원}$
운전비용	염산	- 9%염산 시간당 0.16L 소요 - 염산 1L당 가격 1,000원	0.45원	$(1,000\text{원} \times 0.16) \div 360L = 0.45\text{원}$
	전력비	- 시간당 0.15Kw 소요 Kw당 80원	0.03원	$(80\text{원} \times 0.15Kw) \div 360L = 0.03\text{원}$
감가상각비 및 설비투자비에 대한 이자		- 장비가격 15,000,000원 - 내구년수 10년 - 적용이자율 5% - 20시간/일 사용	0.98원	· Capital recovery factor: $0.12951^{2)}$ $15,000\text{천원} \times 0.12951 \div (275\text{일} \times 20\text{시간} \times 360L / \text{시간}) = 0.981$
미산성차아염소산수 생성비		1L당 생성비	2.60원	
		1톤당 생성비	2,600원	

2) 자본회수계수 : 투자비에 대한 매년의 비용을 계산할 때 매년 회수하여야할 감가상각비와 미회수분에 대한 이자를 포함한 금액의 지수를 나타냄(Riggs, 1,1977)

(2) 타 소독제와의 가격비교

시중에 유통되고 있는 염소계, 알콜류의 판매가 및 기타소독제의 추정생산비는 표 9.에 나타낸 바와 같다.

표 9. 타 소독살균제의 가격

항목	크린락스 (식품용)	슈퍼 피크린	푸드 세이프	주정알 콜 (70%)	오존수 (O ₃)	이산화 염소수 (ClO ₂)
특성	차아 염소산 나트륨 4% (40,000ppm) - 25,000원 /20L	염소계 살균소독제 -60,000원 /20L	염소계 살균소독제 -250,000원 /2,000정	에탄올계 소독제	대형으로 장치가 고가임. 전기료와 전극교체비 가 많이 듦	원료인 염산과 아염소산소 다를 4:5로 혼합반응 하여 생성 되는 것
생성 비용	25,000원 ÷ (20L×250배 희석) =5원/L (희석비용 불포함)	50배 희석사용 60,000원÷ (20L×50배 = 60원/L	1정을 물 10L에 녹여 사용 250,000원÷ (2,000정×10L) = 12.5원/L	1,200원/ L	L당 약 10원	L당 약 10원

상기 표 8., 표 9.에서 보는 바와 같이 미산성차아염소산수의 생성비용은 생성장치의 감가상각비 및 생성장치 구입비에 대한 이자를 포함하여 리터당 2.6 원 내외로서 차아염소산나트륨을 주성분으로 하는 시중제품의 가격 5~12.5원과 비교할 때 2.0~4.5배 저렴한 수준이며 오존수, 이산화염소수와 비교할 때도 매우 경제적임을 알 수 있다.

제 2 절 협동과제 : 미산성 차아염소산수의 제조수 특성 평가 및 적용기술 개발

1. 서 론

경제성장과 편의성과 건강기호성이 중시되는 식생활 문화의 변화로 신선식품과 같은 비가열식품에 대한 소비자의 선호도가 증대되고 있으며 이와 더불어 식품의 영양학적 측면을 중시하던 소비자의 의식이 안전성을 보다 중시하는 인식 변화를 보이고 있어 식품 가공 공정에서의 안전성을 향상시킬 수 있는 적합한 기술의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이러한 소비자의 인식 변화는 최근 세계 각지에서 발생하고 있는 광우병, 조류독감, 집단식중독 사고 등으로 인한 사회적 이슈화에 따른 것으로 농수산물의 재배로부터 가공과 유통에 이르는 일련의 식품공급망의 투명성을 확보할 수 있는 정책적 대안 마련이 중요한 식품의 국가정책 목표로 대두되고 있다.

또한 건강지향성 및 편의성을 중시하는 식생활의 패턴 변화로 신선식품 등 비열식품에 대한 소비가 증가하고 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.

최근의 집단 식중독 사고는 학교급식과 단체급식에 대한 불안을 가중시켜 거대 농산물 수요처인 단체급식시설에 국내농산물의 이용을 촉진하고자 하는 농림부의 정책적 목표 달성을 위해서 반드시 기술적으로 해결해야 할 필요성이 있다.

식중독균에 의해 식품에 오염될 수 있는 원인은 크게 식품의 원부재료로부터 유래하는 것과 오염된 식품제조기구 및 설비 등의 접촉에 의한 것이 있으

며 이외에는 작업자나 작업장내 낙하균 등에 의한 것으로 대별할 수 있다. 특히 이중에서도 원·부재료의 적절한 세정을 통한 초기 미생물수의 감소와 가공용 기구 및 설비들을 주기적으로 적절히 살균·소독하는 것은 미생물에 의한 식중독 예방을 위해 필수적이 사항이다.

그러나 건강에 대한 소비자 인식의 변화로 화학적 합성품으로 대표되는 기존의 살균·소독제에 대한 기피 현상이 커지고 있어 원료 농수산물의 세정과 전처리에 적합한 새로운 미생물학적 제어기술의 개발이 필요하며 이를 위해서는 기존에 고농도로 사용되고 있는 살균제, 특히 경제성을 이유로 널리 사용되고 있는 화학적 합성품인 살균·소독제를 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, 신선 과채류는 세정 후 그대로 식용하는 기회가 증가함에 따라 최소가공(minimal processing)된 과채류의 유통이 콜드체인 형태로 전환되고 있으나 과채류 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 과채류와 같은 신선식품은 제품 특성상 가열살균을 비롯한 가혹조건

에서의 살균처리가 어렵고, 기존의 살균제 이용은 소비자의 기피 및 인체 유해성 등으로 사용범위에 많은 제한을 안고 있다. 지금까지는 과채류 표면살균에는 주로 염소계 등 화학제재를 사용하였으나 그 대체수단으로서 이미 선진 외국에서는 선도에 영향을 미치지 않고 인체에 무해한 살균효과를 가지는 살균처리 기술의 개발에 주력하고 있다.

집단 식중독을 비롯한 미생물학적 위해 가능성은 단체 급식 등 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. 식품의약품안전청에서 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(표 1).

표 1. 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

최근 단체급식소에서는 인력절감, 편의성, 조리시간 절감 등의 경제성으로 인해 상업적으로 전처리된 식자재의 사용이 증가하고 있는 추세이다. 단체급식에서 사용하는 전처리 식자재는 일반적으로 세척, 탈피, 절단 등 최소한의 물리적인 처리과정만을 거친 것으로 수요 증가에 따라 전처리 센터를 보유한 기업형 급식업체를 중심으로 식자재 시장이 재편되고 있으며 지속적으로 전처리 식자재 시장 규모가 증가할 것으로 예상하고 있다.

단체급식에 있어 양질의 원료를 사용하는 것이 HACCP 적용의 성과를 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. 현재 학교 단체급식에서 많이 사용하고 있는 대부분의 청과물은 세정후 그대로 식용되고 있는 현실이며 이러한 경우 청과물 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해물질과 오염물질은 세척과정에서 거의 제거되지 않기 때문에 식용시 학생뿐만 아니라 국민건강 측면에서 문제를 야기시킬 수 있어 가시적인 살균효과를 부여할 수 있는 방법의 필요성이 점차 고조되고 있는 실정이다.

HACCP 등 위생관리를 보증 체제는 가장 과학적이고 예방활동 지향적이면서 경제적인 관리기술이긴 하나 실제로 이 관리기술을 통한 식품안전성 확보를 위해서는 식품별로 위해요소를 안전한 수준까지 감소시킬 수 있는 적합한 제어수단의 정립과 적용이 가장 중요하며, 특히 안전성 확보를 위해서는 미생물학적 위해요소의 효과적인 제어가 최우선적으로 고려되어야 한다.

단체급식을 비롯한 비가열 식품의 전처리는 특히 이들 식품군이 그 특성상

최종 소비에 이르기까지 미생물 오염수준을 안전한 수준까지 확보할 수 있는 감소, 제어 수단이 가장 시급한 실정이다. 비가열 식품은 특성상 궁극적으로 세정을 통해 오염미생물을 품질에 영향을 미치지 않는 가능한 수준으로 감소시키고 최종 소비에 이르기까지 증식을 최소화하는 것이 궁극적인 목표가 될 것이다.

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 헹굼 과정을 거쳐 염소농도를 식수와 동일한 수준으로 낮추어야만 한다. 미국 CDC 및 EPA의 경우는 과채류의 세척에 있어서 50~200ppm 염소용액을 사용할 것을 권장하고 있다.

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.

그러나 현재 시판되어 초기 보급단계에 있는 전기분해수 생성장치는 유격막의 강전해수생성장치가 대부분으로서 유효염소 중 염소(Cl_2)가 15~20%의 비율로 염소취가 강하고 차아염소산의 소멸저하가 용이하며, 살균소독력이 없는 강알칼성 전기분해수가 음극측에서 불가피하게 생성되므로 경제성이 저하된다

는 단점을 가지고 있다. 또한 생성되는 pH 2.7의 강산성전해수는 강한 부식성을 가지고 있어 사용상의 제약 요인으로 작용하고 있다. 국내에서는 유격막 강산성 전기분해수 생성장치를 제조 판매하는 업체는 1~2개소가 있으나 염산을 전해질로 하는 미산성 차아염소산수를 생성하는 무격막 생성장치는 아직 개발되어 있지 않다. 따라서 기존 전기분해수 생성장치의 단점을 보완할 수 있는 미산성의 전기분해수 생성장치의 개발과 비가열 식품에의 세정·살균, 설비, 작업장의 위생 향상을 위한 실용적인 활용기술의 개발과 보급이 절실한 실정이다.

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(최근들어 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, 염소수처리, 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(O₃) 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 이와같은 비열 살균기술은 가열 살균과 비교하여 볼 때 살균력 자체가 미흡하며, 현재 식품 생산업체는 대부분 열처리 생산 설비를 갖추고 있기 때문에 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.

국민소득 증대로 인한 국민식생활 향상에 따라 신선 채소류를 그대로 또는 착즙하여 음용하는 형태의 소비가 급증함에 따른 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, 상추, 썩갓 및 딸기 등 대부분의 청과물은 세정후 그대로 식용하는 기회가 증가하고 있고, 건강문제가 대두되면서 샐러리, 신선초 등을 착즙하여 음용하는 가정이 증가함에 따라 최소가공(minimal processing) 과채류의 유통이 콜드체인 형태로 일반화되고 있으나 청과물 표면에 오염되어 있는 대부분의 위해물질과 오염물질은 세척과정에서 거의 제거되지 않기 때문에 식용시 국민 건강 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) 업체는 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 내부가 해 해충을 사멸시킬 수 있는 방사선조사 및 증열·건열처리, 저온처리 등 물리적 소독방법에 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 감소 효과 뿐만 아니라, 국내 식품가공 산업에도 활용할 수 있는 기반기술의 축적에도 상당히 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

전기분해수의 응용 분야는 일본을 중심으로 농업분야에서 감농약(減農藥)을 위한 농약 대체 재제로서 이용되고 있고, 의료분야에서는 병원, 의료 관계에서의 병원성균 살균, 수술용 기구의 살균 및 소독, 조리실 청소 등에 사용하고 있으며, 호텔, 레스토랑 등지에서는 도마, 행주 등의 주방 세정에도 활용되고 있다. 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 일반 세균이 1/100~1/1,000수준으로 감소되었고 대장균군은 음성을 나타냈다고 보

고하였으며, 상추를 pH 2.7~3.0, ORP +1,000~1,200 mV의 전해산화수에서 10^6 의 초기 세균이 1~5분간의 침지로 $10^1 \sim 10^2$ 수준으로 감소한 결과, 전해산화수의 신선채소류에 대한 세정 및 제균매체로서의 활용 가능성을 제시하였음을 보고하였다. 또한 식품 가공분야에 있어서는 곤약 제조시 충전수로서의 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, 변이원생시험, 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 못하였다고 보고하고 있다.

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. 지정경위를 살펴보면 평성 14년(2002년) 6월 10일(후생노동성령 75호 일부 개정) 식품첨가물 지정하여 차아염소산수는 '전기분해로 발생된 산성의 차아염소산용액'로, 생성방법에 따라 '강산성차아염소산수(강산성전해수)'와 '미산성 차아염소산수(미산성전해수)'로 구분하고 있다.

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.

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 살균 효과와 전기분해수 처리에 의한 탈염 공정에서의 단무지 품질 특성을 조사한

결과, 단무지 제조공정의 축소 및 시간 단축을 위한 염장단무지의 탈염/세정 공정 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 「의료용물질생성기」로 지정하고 있는 실정이며 특히, 학교 단체급식소 및 식품산업 전반에 걸쳐 많이 보급되어 있다. 약 10여개의 업체가 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.

2. 연구개발수행 내용 및 결과

가. 재료 및 방법

1) 재료

가) 미산성 차아염소산수

미산성 차아염소산수 제조장치는 한국코스믹라운드(주)의 염산을 원료로 한 미산성 차아염소산수 생성장치(Model : BC-240)를 사용하였다. 대조구로 사용한 수도수, 강산성차아염소산수, 약알칼리성차아염소산수의 물성은 다음 Table 1과 같았다.

Table 2. pH, ORP, and HClO and available chlorine concentration of sanitizing water used in this study

Sanitizing water	pH ¹	ORP (mV) ¹	Available chlorine (ppm) ¹
TW ²	6.76	793	-
SAEW ³	2.58	1,128	105.0
LAEW ⁴	8.56	660	73.8
WSHW ⁵	6.01	861	29.6

¹ Data represent means of three measurements.

² Tap water

³ Strong acidic electrolyzed water

⁴ Low alkaline electrolyzed water

⁵ Weakly acidic hypochlorous acid water

나) 시료

침지 세정 실험에 사용한 감귤, 딸기, 방울 토마토, 사과, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일은 대형 유통점에서 구입하여, $4\pm 1^{\circ}\text{C}$, RH 90-95% 조건에 냉장 보관하면서 실험에 이용하였다. 수산물 침지 살균에 사용한 명태, 오징어, 고등어와 쇠고기 정육은 실험 당일 대형 유통점에 구입하여 사용하였다.

다) 시약 및 배지

균주의 배양에 사용한 Nutrient medium, LB medium은 Difco사(Difco lab., USA)의 것을 사용하였으며, NaCl, NaClO_2^- , NaClO_3^- , NaH_2PO_4 , NaH_2PO_4 등의 chemicals은 Sigma사(Sigma Co., USA)의 것을, Ion chromatography에 사용한 water는 순수제조장치(model : Milli-Q plus, Millipore Corp, USA)로 생성한 18Ω 이하 탈이온수를 사용하였다. k value의 측정에 사용한 표준물질은 Sigma사 제품을 사용하였으며 ATP(adenosine 5'-triphosphate; Sigma, A2383), ADP(adenosine 5'-diphosphate; Sigma, A2754), AMP(adenosine 5'-monophosphate; Sigma, A1752), IMP(inosine 5'-monophosphate disodium salt; Sigma, I4625, Hx(6-hydroxypurine, Sigma, H9377), HxR(hypoxanthine 9-d-ribofuranoside; Sigma, I1024)이었다.

라) 균주

미산성 차아염소산수의 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) 시료처리

가) 침지 살균

감귤, 딸기, 방울 토마토, 사과, 상추, 치콘, 깻잎 및 케일의 침지세정은 시료 중량비 10배수의 이산화염소수에 시료가 완전히 잠기도록 하여 침지 하면서 침지시간의 경과에 따른 총균수, chlorine species, trihalomethanes (THMs) 및 haloacetic acids(HAAs)를 분석하였다.

나) 과채류의 저장

침지세정 과채류의 품질 변화를 분석하기 위하여 시료를 중량비 20배수의 미산성 차아염소산수에 30분간 침지살균하고 30분간 자연탈수한 다음 트레이와 랩 개별포장한 다음 10°C에 저장하면서 사과와 귤은 5일 간격으로, 상추, 깻잎, 케일, 치콘, 딸기, 방울토마토는 2일 간격으로 조직감, 총균수, 효모 및 곰팡이수, 대장균균수, 표면색차, 중량감소율 및 관능검사를 실시하였다.

다) 육류 작업장 시설 및 기구의 살균소독

육류 작업장의 작업도구에 대한 살균실험은 다음과 같이 실시하였다. 칼과

도마를 90°C dry oven에서 2시간 동안 건조한 다음 증류수 1 L에 *E. coli* 배양액 10mL (10^6 CFU/mL)을 가한 시험액에 쇠고기를 2분간 침지하여 오염시킨 다음 10분간 실온에서 자연탈수 하고 도마와 칼을 이용하여 10회 칼질하였다. 칼과 도마를 수도수와 미산성 차아염소산수를 세척수로 흘리면서 수세미로 문지르면서 10초간 2회 반복 세척하였다. 이 때 세척하지 않은 것을 대조구로 하였다. 분무방식으로의 세척은 상술한 방법과 동일하게 *E. coli* 10^6 CFU/g 수준으로 오염시킨 쇠고기를 칼질한 다음 살균소독 방법을 달리하여 도마에 대한 살균소독 효과를 분석하였다. 즉, 스프레이로 5회 분무 후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(A), 스프레이로 10회 분무 후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(B), 스프레이로 15회 분무 후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(C), 흐르는 수도수와 수세미로 3회 세척한 것(D), 흐르는 수도수와 수세미로 3회 세척하고 다시 미산성 차아염소산수를 흘리면서 수세미로 3회 세척한 것(E)로 처리방법을 달리하였다.

라) 잔류염소량 측정

양상추를 대상시료로 하여 중량비 10배수의 미산성 차아염소산수로 침지세정 하였다. 30분 동안 침지 세정한 양상추를 약 1~2시간 자연 탈수 한 다음 10배수의 탈이온수를 가하고 이를 잔류염소 측정용 시료로 하였다.

마) 어체감염

수산물인 명태, 고등어 및 오징어에 대한 미산성 차아염소산수의 침지살균 효과를 조사하기 위하여 *S. aureus*, *L. monocytogens* 및 *B. cereus*를 인위적으로 오염시킨 다음 살균효과를 분석하였다. 표준균주를 10^9 CFU/mL가 되도록 Nutrient broth에 30°C에서 1-2일 배양한 다음 배양액을 12,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. Pellet을 1,000 mL의 0.85% NaCl에 재현탁한 다음 10^8 CFU/mL가 되도록 하여 10^5 CFU/g (표면기준)가 되도록 균체액에 어체를 침지한 다음 30분후 자연탈수 탈수한 것(시료 0), 중량비 3배수의 미산성 차아염소산수에 2분간 침지하고 자연탈수한 것(시료 1), 다시 중량비 3배수의 미산성

차아염소산수에 2분간 침지하고 자연탈수한 것(시료 2), 이를 다시 중량비 3배수의 미산성 차아염소산수에 2분간 침지하고 자연탈수한 것(시료 3)으로 하여 껍질을 어체로부터 분리한 다음 생균수 측정용 시료로 하였다.

어체별 감균효과 확인시험은 어체를 중량비 3배수의 미산성 차아염소산수에 2분간 침지하고 2분간 자연탈수하는 과정을 3회 실시한 다음 합기 포장하고 10℃, 25℃에 저장하면서 저장 0시간, 24시간, 48시간에 총균수, VBN, K value, 표면색택, 탄성, 잔류염소량을 분석하였다. 이때 대조구는 수도수 처리 구로 하였다.

3) 분석방법

가) pH

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

나) Cl_2 , NH_2Cl , $NHCl_2$ -DPD ferrous titrimetric method

미산성 차아염소산수 중에 생성되는 Cl_2 , NH_2Cl , $NHCl_2$ 을 분석하기 위하여 DPD ferrous titrimetric method 으로 분석 하였다. N,N-Diethyl-p-phenyle nediamin(DPD)을 첨가하여 Standard ferrous ammonium sulfate (FAS)로 적정하여 1.00 ml standard FAS titrant = 1.00 mg Cl as Cl_2/L . free chlorine로 계산 하였다. 또한 KI의 농도를 변화시켜 NH_2Cl , $NHCl_2$ 를 측정하였다.

다) Total chlorine-iodometric Method I

Total chlorine의 농도를 측정하기 위하여 iodometric method I 로 측정하였다. 300 mL 삼각 플라스크에 KI 1 g, Acetic acid 5 mL를 넣고 이산화염소 100 mL를 혼합한 후 0.01 N sodiumthiosulfate로 옅은 노란색이 될 때까지 적정하고 starch 1 mL를 넣고 다시 무색이 될 때까지 적정한다. 적정된 값은 다음식으로 total chlorine값을 구하였다.

$$\text{mg Cl as Cl}_2 / \text{L} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35450}{\text{mL sample}}$$

A = mL titration for sample

B = mL titration for blank (positive or negative)

N = normality of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

라) Ion chlorine analysis

Chloride, chlorite, chlorate 이온을 분석하기 위하여 U.S.EPA에서 분석하는 방법으로 측정하였다. 시료는 18Ω 이하의 탈이온수로 희석하여 $0.45\mu\text{m}$ 필터를 사용한 후 IC(bioLC, USA)로 분석하였고, 분석조건은 아래의 Table 과 같다.

Table. Ion chromatography chlorite analysis condition

Item	Method
sample Loop volume	10uL
Column	IonPac AS12A Analytical Column + IonPac AG12A Guard Column
Eluent	2.7 mM Na_2CO_3 /0.3 mM NaHCO_3
MMS Suppressor	Anion MicroMembrane Suppressor, A MMS III (4-mm)
MMS Regenerant	25mN H_2SO_4
Expected Background Conductivity	14.3-15 uS

마) THMs(Trihalomethanes)

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 $0.20\mu\text{m}$ membrane filter로 여과한 다음 ECD가 장착된 GC(Model : GC-2010, Shimazu Co., Japan)에 주입하여 분석하였다. 사용한 column은 fused silica capillary column

인 BP20 (30m×0.25mm, 0.25um)이었다. 표준물질로 사용한 bromoform (CHBr), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM) 및 chloroform (CHCl₃)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 N₂이었다.

마) HAAs (Haloacetic acids) analysis method

HAAs의 분석은 다음의 Fig. 과 같이 실시하였다. 즉, 미산성 차아염소산수 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 3mL의 진한 황산(pH<0.5)를 넣은 다음 무수 황산나트륨 12 g과 3 g의 copper(II) sulfate pentahydrate 및 2 mL의 MTBE를 차례로 가한다. Vial을 2분간 진탕한 다음 5분간 정치하고 추출액 0.9 mL를 14 mL 용량의 vial로 옮긴 다음 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 가한다. 50°C의 수욕에서 1시간 동안 가열한 다음 10분간 40°C로 냉각한다. 5 mL의 copper(II) sulfate pentahydrate/anhydrous sodium 용액을 하가고 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)이었으며, injector 온도는 175°C, detector 온도는 300°C였다.

40ml amber glass vial with a polypropylene screw cap and TFE-faced septum (hole cap) add 30 mL of sample

↓
Add surrogate standard 1 (5 uL of a solution of 2-bromopropionic acid
60 mg/L in MTBE)
↓
Add 3 mL of concentrated sulfuric acid(pH<0.5)
↓
Add 12 g of anhydrous sodium sulfate
↓
Add 3 g of copper(II) sulfate pentahydrate
↓
Add 2 mL of MTBE
↓
Liquid-liquid extraction (Shaken for 2 min, stand for 5 min)
↓
Transferred into a 14 mL vial
↓
Add 2 ml of solution sulfuric acid/methanol 10%
↓
Add surrogate standard 2 (1 uL of a solution of 2,3-dibromopropionic
acid 60 mg/L in MTBE)
↓
Placed in a water bath at 50°C for 1 hr
↓
Cooled to 40°C for 10 min
↓
Add 5 ml of a copper(II) sulfate pentahydrate/anhydrous sodium
solution 50g/L and 100 g/L in ultrapure water
↓
Liquid-liquid extraction (shaken for 2 min, stand for 5 min)
↓
Extraction 0.3mL
↓
Transferred into a 2 mL vial
↓
GC injection 1 uL (must be always analysis within 24 hr)

Fig. Sample preparation for haloacetic acids analysis.

Table. GC condition for haloacetic acids analysis.

Item	Method
Column	DB-1701, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 um
Injection mode	sprite
Carrier gas	helrium, 1.0 mL/min
Makeup gas	nitrogen, 50 mL/min
Oven temperture	35°C for 10 min
Program	35°C(10 min) → 75°C(10 min, 5°C/min) → 100°C (5°C/min, 5 min) → 135°C(5°C/min, 5 min)
Injector temperature	250°C
Detector temperature	270°C

사) HOCl 및 OCl⁻ 함량 측정

흡광도 234, 292nm에서 각각 hypochlorous acid와 hypochlorite ion의 농도를 U/V 흡광광도계를 사용하여 측정하였다.

아) K value

시료처리는 수산물의 펠렛을 2.5 g 취한 다음, 10% PCA 15 mL를 첨가하여 homogenizer로 30 sec, 12,000 rpm으로 시료를 골고루 마쇄한 다음 6,000 rpm, 4°C, 5 min으로 원심분리 해서 상층액을 취한다. 상층액에서 15 mL를 취하여 30% NaOH로 pH 7로 맞추고, filter paper No.2 로 여과하고 증류수로 50 mL로 정용한 다음 0.45 um filter로 여과하고 HPLC 분석하였으며 다음의 계산식으로부터 k value를 구하였다.

$$K \text{ value}(\%) = (HxR + Hx) / (ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx) \times 100$$

미산성 세정 후 수산물의 선도변화를 측정하기 위하여 명태, 오징어, 고등어 세 종류의 수산물을 3등분으로 세절하고 10배수의 미산성수로 침지 세정 후

5°C, 10°C에서 각각 48시간 저장하면서 HPLC로 측정하였다. 측정조건은 아래의 Table 과 같다.

Table. HPLC condition for ATP analysis

Item	Method
System	Jasco HPLC
Column	u-bondapak C18(3.9 mm×30.0 cm)
Mobile-phate	0.04 M potassium phosphate monobasic, 0.06 M potassium phosphate dibasic
Flow rate	1.0 mL/min
Detector	254 nm, UV detector
Clumn temperature	35°C

자) VBN가

VBN 측정은 conway 미량확산법으로 측정하였다. 시료 1 g 취하여 7% trichloroacetic acid(TCA) 9 mL 가하고 상온에서 30분간 방치하였다. Conway unit 내실에 0.01 N H₂SO₄ 1 mL를 주입하고, 외실에는 TCA 처리한 시료 1 mL를 주입하였다. 포화 K₂CO₃ (약 50%)는 섞이지 않게 다른 쪽 외실에 1 mL 주입하고 뚜껑을 닫고 혼합한 후 37°C에서 1시간 방치 하였다. 뚜껑을 열고 지시약(0.066% methyl red, 0.066% bromocresol green 혼합액)을 첨가한 후 0.01 N NaOH로 초록색을 종말점으로 하여 적정하였다. 계산은 다음과 같이 하였다.

$$VBN(mg\%) = \frac{\text{측정값}}{\text{시료무게}} \times f \times 0.14 \times 100$$

차) 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 색체계인

L, a 및 b 값을 측정하였다.

카) Hardness

과채류의 hardness는 Rheometer(CR-200D, SUN Scientific Co, JAPAN)를 이용하여 측정하였다. 시료를 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.

타) 미생물군수

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.

파) 관능 검사

관능 평가는 한국식품연구원에서 10명 훈련된 관능검사원을 대상으로 외관(appearance), 색(color), 염소취(off-flavor), 종합적기호도(overall acceptability)에 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.

하) 통계처리

각 실험당 3회씩 독립적인 시험을 반복하였으며, 실험값간의 유의성을 검정하기 위하여 SAS 9.0 for windows program을 이용하여 ANOVA test를 실시

한 후, $p \leq 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 생성 조건에 따른 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성 분석

1) 생성기에 따른 물성 및 유효성 평가

주관연구기관인 한국코스믹라운드에서 제작한 미산성 차아염소산수 생성장치(BC-240 및 BC-360)로 생성한 미산성 차아염소산수를 식의약청 고시 식품등의 한시적 기준 및 규격 인정 기준 [식품의약품안전청고시 제2008-30호 (2008.06.09)]에 따라 평가한 결과는 Table 1과 Table 2와 같으며, *E. coli* ATCC 10536 및 *S. aureus* ATCC 6538에 대한 유효성 평가 결과는 Table 3과 같다. 성상 및 확인시험, pH, 증발잔류물 함량, 함량시험 및 살균 유효성 전항목이 적합하였으며 청정조건에서 *E. coli* ATCC 10536 및 *S. aureus* ATCC 6538에 대해 99.999% 이상의 살균 효과를 나타내었다.

Table 1. Evaluation results of weakly acidic hypochlorous acid water generated by model BC-240 according to disinfectant criteria regulated Food Sanitation Act of Korea.

Criteria	Results	
Appearance	Consistence	
Conformation test	Consistence	
pH	6.15	
Residue content after evaporation	Not detected	
Content (ppm)	29.2	
Disinfection efficacy	<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536	>99.999% (7 log)
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	>99.999% (7 log)

Table 2. Evaluation results of weakly acidic hypochlorous acid water generated by model BC-360 according to disinfectant criteria regulated Food Sanitation Act of Korea.

Criteria	Results
Appearance	Consistence
Conformation test	Consistence
pH	6.23
Residue content after evaporation	Not detected
Content (ppm)	28.6
Disinfection efficacy	<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536 >99.999% (7 log) <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538 >99.999% (7 log)

2) 운용기간에 따른 생성수의 물성 변화

BC-240 모델을 1개월(31)일간 매일 시운전하여 생성되는 미산성 차아염소산수의 pH, 산화환원전위(oxidation-reduction potentials; ORP) 및 유효염소 농도를 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. pH는 평균 5.93 ± 0.57 , ORP는 867.6 ± 49.3 mV, 유효염소는 27.7 ± 1.8 ppm이었으며, pH는 최대값은 6.8, 최소값은 5.0이었고, ORP의 최대값은 970.0 mV, 최소값은 758.0 mV이었다. 유효염소는 최대값은 29.9 ppm, 최소값은 21.9 ppm 이었다. 이러한 편차는 기기적인 편차보다는 시험에 사용된 용수(지하수와 수도수의 혼합수 사용)의 특성차와 전압(205~230V)에 기인하는 것으로 판단되었다.

Table 3. Evaluation results of bactericidal activity of low acidic electrolyzed water in clean condition.

Test Organism	Validation test				Bacterial test suspension	Sample 1
	Bacterial Suspension	Experimental conditions	Neutralizer toxicity control	Dilution - neutralization control		
<i>E. coli</i> ATCC10536	Vc: 191, 181 Nw: 1.9×10^3	Vc: 189, 165 A: 1.8×10^2	Vc: 189, 187 B: 1.9×10^2	Vc: 237, 208 C: 2.2×10^2	10^6 :208, 214 N: 2.1×10^8	Vc Na R 0, 0 < 1.1×10^2 > 10^5
<i>S. aureus</i> ATCC6538	Vc: 252, 232 Nw: 2.4×10^3	Vc: 269, 267 A: 2.7×10^2	Vc: 289, 309 B: 3.0×10^2	Vc:404, 443 C: 4.2×10^2	10^6 :187, 202 N: 2.0×10^8	Vc Na R 0, 0 < 1.3×10^2 > 10^5
Vc = viable count			Na = number of cfu/mL in the test mixture			
N = number of cfu/mL of the bacterial test suspension			A = number of cfu/mL of the experimental conditions validation			
Nw = number of cfu/mL of the bacterial suspension			B = number of cfu/mL of the neutralizer toxicity validation			
R = reduction in viability			C = the number of cfu/mL of the dilution-neutralization			

Table 3. (continued)

Test Organism	Validation test				Bacterial test suspension	Sample 2	
	Bacterial Suspension	Experimental conditions	Neutralizer toxicity control	Dilution - neutralization control			
<i>E. coli</i> ATCC10536	Vc: 206, 267 Nw: 2.3×10^3	Vc: 408, 542 A: 4.7×10^2	Vc: 18, 19 B: 1.8×10^2	Vc: 239, 285 C: 2.5×10^2	$10^6:169,117$ Na: 1.4×10^8	Vc Na R	0, 0 < 1.5×10^2 > 10^5
<i>S. aureus</i> ATCC6538	Vc: 536, 372 Nw: 4.5×10^4	Vc: 260, 125 A: 1.9×10^2	Vc: 289, 328 B: 3.1×10^3	Vc: 830, 880 C: 8.6×10^2	$10^6:312, 306$ Na: 3.1×10^8	Vc Na R	0, 0 < 1.4×10^2 > 10^5
Vc = viable count			Na = number of cfu/mL in the test mixture				
N = number of cfu/mL of the bacterial test suspension			A = number of cfu/mL of the experimental conditions validation				
Nw = number of cfu/mL of the bacterial suspension			B = number of cfu/mL of the neutralizer toxicity validation				
R = reduction in viability			C = the number of cfu/mL of the dilution-neutralization				

Table 3. (continued)

Test Organism	Validation test				Bacterial test suspension	Sample 3
	Bacterial Suspension	Experimental conditions	Neutralizer toxicity control	Dilution - neutralization control		
<i>E. coli</i> ATCC10536	Vc: 206, 267 Nw: 1.2×10^3	Vc: 308, 424 A: 3.6×10^2	Vc: 170, 180 B: 1.8×10^2	Vc: 239, 258 C: 2.5×10^2	10^6 :169, 117 N: 1.4×10^8	Vc Na R 0, 0 < 1.0×10^2 > 10^5
<i>S. aureus</i> ATCC6538	Vc: 530, 380 Nw: 4.6×10^3	Vc: 250, 120 A: 1.9×10^2	Vc: 389, 320 B: 3.6×10^2	Vc:420, 340 C: 3.8×10^2	10^6 :312, 300 N: 3.1×10^8	Vc Na R 0, 0 < 1.1×10^2 > 10^5
Vc = viable count			Na = number of cfu/mL in the test mixture			
N = number of cfu/mL of the bacterial test suspension			A = number of cfu/mL of the experimental conditions validation			
Nw = number of cfu/mL of the bacterial suspension			B = number of cfu/mL of the neutralizer toxicity validation			
R = reduction in viability			C = the number of cfu/mL of the dilution-neutralization			

Table 3. (continued)

Test Organism	Validation test				Bacterial test suspension	Sample 4
	Bacterial Suspension	Experimental conditions	Neutralizer toxicity control	Dilution - neutralization control		
<i>E. Coli</i> ATCC10536	Vc: 245, 262 Nw: 2.5×10^3	Vc: 398, 315 A: 3.5×10^2	Vc: 210, 220 B: 2.2×10^2	Vc: 270, 301 C: 2.9×10^2	10^6 :400, 420 N: 4.1×10^8	Vc Na R 0, 0 $< 2.8 \times 10^2$ $> 10^5$
<i>S. aureus</i> ATCC6538	Vc: 130, 180 Nw: 1.6×10^3	Vc: 187, 160 A: 1.7×10^2	Vc: 230, 180 B: 2.1×10^2	Vc:501, 498 C: 5.0×10^2	10^6 :503, 375 N: 4.4×10^8	Vc Na R 0, 0 $< 3.1 \times 10^2$ $> 10^5$
Vc = viable count			Na = number of cfu/mL in the test mixture			
N = number of cfu/mL of the bacterial test suspension			A = number of cfu/mL of the experimental conditions validation			
Nw = number of cfu/mL of the bacterial suspension			B = number of cfu/mL of the neutralizer toxicity validation			
R = reduction in viability			C = the number of cfu/mL of the dilution-neutralization			

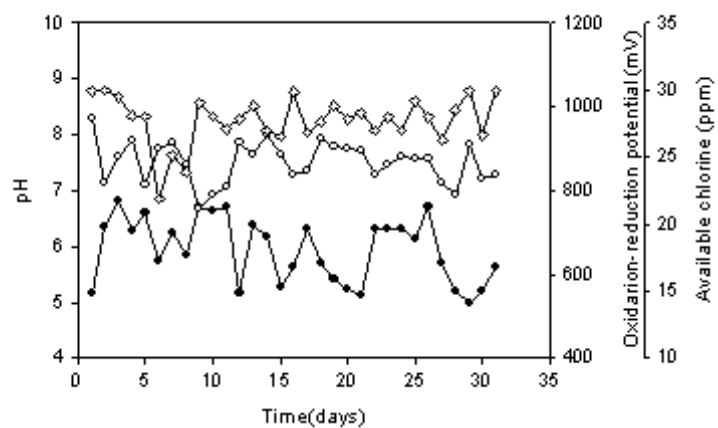


Fig. 1. pH, oxidation-reduction potentials(ORP) and available chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water generated daily by model BC- generator. ●; pH, ○; oxidation-reduction potentials, ◇; available chlorine

나. 보관 조건에 따른 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성 분석

1) 경시적인 물리화학적 특성 변화

생성한 미산성 차아염소산수를 5°C, 10°C 및 25°C에 밀폐하여 보관하면서 보관중 미산성 차아염소산수의 성성인 HOCl의 함량과 OCl⁻ 및 이들의 합산값의 변화를 분석한 결과는 Figs 2~4와 같다. 5°C에서는 HOCl 함량은 보관 1주일후 초기 21.1 ppm에서 16.8 ppm으로 감소한 후 13-16 ppm 수준을 유지하였고, OCl⁻ 함량은 초기 8.1 ppm에서 보관 1주일후 약 6 ppm 수준으로 감소한 다음 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 2). 10°C와 25°C 보관에서도 이와 유사한 경향이 나타났으나 보관 온도가 높을 수록 초기 감소폭이 상대적으로 큰 것으로 판단되었다.

반면 개방형으로 보관한 경우에는 Figs 5~7에서와 같이 초기 HOCl 및 OCl⁻ 함량이 다소 증가하는 경향을 나타내어 5°C에서는 HOCl 함량이 초기 21.2 ppm에서 1일 및 2일후 각각 25.5 ppm과 25.8 ppm으로 증가하였으나, 동 기간동안 OCl⁻ 함량은 3.4 ppm에서 2.9 ppm과 2.3 ppm으로 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 5). 이러한 경향은 10°C 보관에서도 유사하여 HOCl 함량은 초기 21.1 ppm에서 1일후와 2일후에 각각 24.6 ppm과 23.6 ppm으로 증가한 후 감소하였고, 동 기간중 OCl⁻ 함량은 초기 3.4 ppm에서 3.3 ppm과 2.6 ppm으로 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 6). 25°C 보관에서도 이와 유사한 경향을 보여 HOCl 함량은 초기 21.2 ppm에서 1일후와 2일후 각각 26.4 ppm과 24.6 ppm으로 증가한 후 감소하였으며 OCl⁻ 함량은 동 기간 동안 초기 3.5 ppm에서 3.7 ppm과 2.5 ppm으로 감소하였다(Fig. 7). 보관 온도에 따라 다소간의 차이는 있으나 대체로 유사한 함량 변화를 나타내었고 이러한 변화 기작이 공기중의 성분과의 화학적인 반응에 의한 것인지에 대해서는 선행 연구가 없어 그 원인을 추정하기 어려웠다.

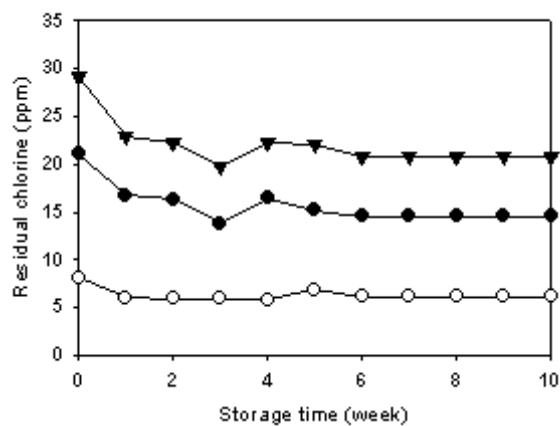


Fig. 2. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in tightly closed container during storage at 5°C.
 ○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl⁻)

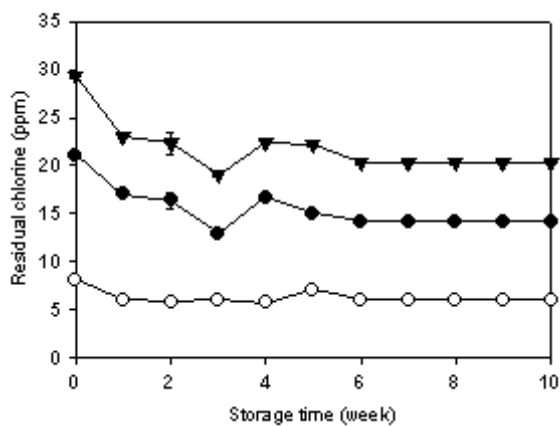


Fig. 3. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in tightly closed container during storage at 10°C
 ○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl⁻)

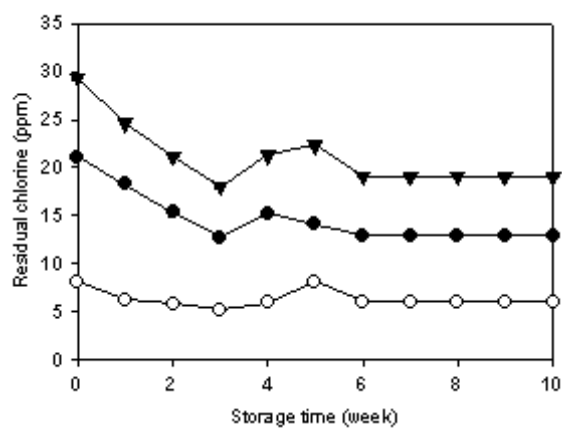


Fig. 4. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in tightly closed container during storage at 25°C.

○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl)

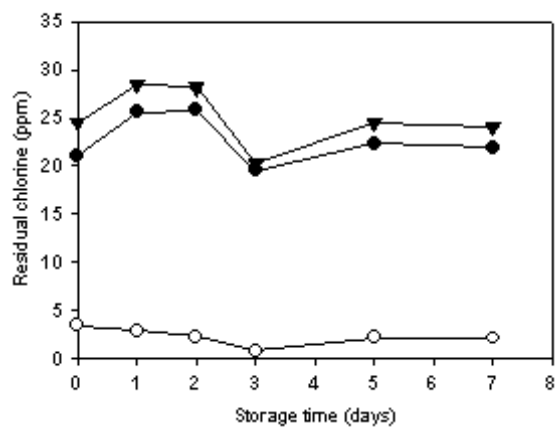


Fig. 5. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in opened container during storage at 5°C

○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl)

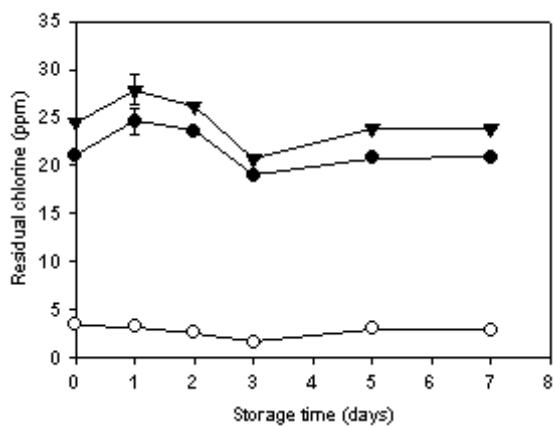


Fig. 6. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in opened container during storage at 10°C.

○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl)

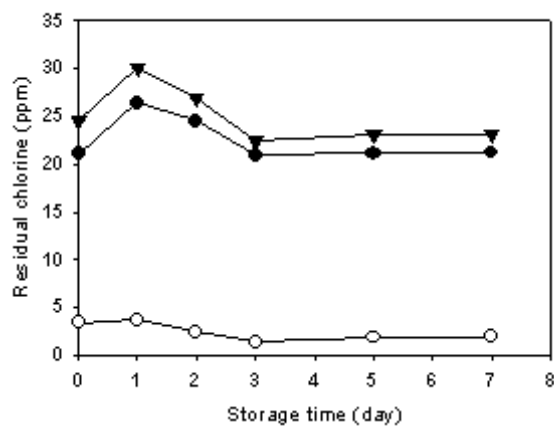


Fig. 7. Changes in residual chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water in opened container during storage at 25°C.

○; OCl⁻, ●; HOCl, ▼;sum (HOCl+OCl)

다. 물성에 따른 미산성 차아염소산수의 살균 유효성 평가

1) pH에 따른 미생물에 대한 살균 유효성

차아염소산수로 불리우는 전기분해수는 전해질의 종류, 유효염소농도 및 pH에 따라서 강산성 전기분해수, 약산성 전기분해수, 미산성 차아염소산수 및 약알칼리성 전기분해수 등으로 대별된다. 전기분해수의 염소는 available chlorine과 nonavailable chlorine으로 존재하게 되는데 available chlorine은 다시 free chlorine과 combined chlorine으로 구분된다. Available chlorine은 미생물의 불활성화에 주된 역할을 담당하지만 nonavailable chlorine은 상대적으로 매우 약한 살균력만을 가진다. 염소를 측정하는 방법은 DPD titmetric method, spectrophotometric method와 amperometric method가 주로 사용되는데 전기분해수의 유효염소의 측정은 iodometric method를 이용한다. Iodometric method는 free chlorine과 combined chlorine을 측정할 수 있지만 측정 pH가 3~4로서 중성이나 알칼리에서는 free iodine과 sodium thiosulfate가 화학양론적으로 반응하지 않는다는 문제점이 있다. 전기분해수의 미생물 살균력에 대해서는 아직 충분한 연구가 이루어져 있지 않지만 산화환원력과 chlorine species (aqueous molecular chlorine, Cl_2 , HOCl, OCl⁻)의 상대적인 농도가 일차적으로 살균력에 관련된 인자로 보고 있다. 또한 Len 등은 hypochlorite ion (OCl⁻)보다는 hypochlorous acid (HClO)가 미생물의 불활성에 보다 우선적으로 작용하고 pH에 따라 그 농도와 존재비가 다르다고 하였다.

국내의 전기분해수 관련 연구는 주로 활용도 증진에 관한 것이 주를 이루며 전기분해수의 화학적 특성이나 미생물 살균기작에 관한 연구는 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다.

실험에 사용한 전기분해수는 식염을 전해질로 한 강산성 전기분해수 (strong-acidic electrolyed water; SAEW, pH 2.63±0.11, ORP 1,092 mV, HOCl 107.9±13.4 ppm, OCl⁻ 8.8±2.3 ppm)와 약알칼리성 전기분해수(Low alkaline

electrilyzed water; LAEW, pH 8.53 ± 0.37 , ORP 727 mV, HOCl 62.3 ± 2.8 ppm, OCl⁻ 236.6 ± 32.7 ppm), 그리고 식염과 염산을 전해질로 한 미산성 차아염소산수(Weakly acidic hypochlorous acid water ; WAHW, pH 6.28 ± 0.28 , ORP 847 mV, HOCl 64.4 ± 6.3 ppm, OCl⁻ 7.44 ± 0.7 ppm)였으며 살균력 시험에 사용한 균주는 *Escherichia coli* ATCC 10536이었다. HOCl 및 OCl⁻ 표준용액은 Morris의 방법으로 조제하였다.

전기분해수의 pH에 따른 total chlorine과 free chlorine의 함량은 Table 4와 같다. SAEW는 pH 5에서 total chlorine과 free chlorine 농도가 가장 높았으며, LAEW은 pH 9에서, 그리고 WAHW는 pH 5에서의 농도가 가장 높았다.

Table 4. Changes of total chlorine and free chlorine contents by pH shift.

Electrolyzed water	Available chlorine (ppm)	pH					
		4	5	6	7	8	9
Strong acidic electrolyzed water	Total	2.0 ¹	54.0	28.0	34.0	29.0	23.0
	Free	14.2	70.9	42.5	46.1	39.0	31.9
Low alkaline electrolyzed water	Total	38.0	138.0	120.0	153.0	144.0	155.0
	Free	117.0	173.7	177.3	180.8	180.8	184.3
Weakly acidic hypochlorous acid water	Total	40.6	47.7	38.5	40.8	42.3	42.7
	Free	53.2	53.2	49.6	51.4	53.2	53.2

¹ Data represent means of three measurements.

Hypochlorous acid는 약산으로서 강한 산화력을 가지며 electrophile한 성질을 지니고 있어 식품성분들과 반응하여 쉽게 산화, 염소치환, 또는 염소침가가 이루어 질 수 있다. 염소가스는 물에 용해되면 그 pH에 따라 염소의 형태가

변화하고 이론적으로는 pH 6에서는 hypochlorous acid가 주된 형태로서 90% 이상을 차지하게 되며 염소가스는 거의 존재하지 않지만, pH가 상승하면 hypochlorite ion으로 해리된다. 즉, 전기분해수는 수소이온 농도가 HOCl/OCl⁻ 농도비에 가장 크게 직접적인 영향을 주게 된다. 전기분해수의 pH에 따른 HOCl, OCl⁻ 함량을 측정한 결과는 Table 5와 같다. SAEW는 pH 상승에 따라 pH 9를 제외하고는 HOCl 농도는 pH 5에서 가장 높은 값을 나타내었고 pH 8까지는 전반적으로 감소하였다. 반면 OCl⁻ 농도는 pH 상승에 따라 대체적으로 증가하였다. 약알칼리성 전기분해수 LAEW의 HOCl 농도는 pH 5에서 가장 높았으며 pH 9까지는 감소하였다. 미산성 차아염소산수인 WAHW의 HOCl 농도는 pH 5에서 98.6 ppm으로 가장 높았으며 OCl⁻ 농도는 pH 상승에 따라 13.43 ppm에서 86.43 ppm으로 지속적으로 증가하였다. 이 결과는 Len 등의 결과와도 일치하는 것이었으며, 3가지 전기분해수 모두에서 pH가 증가함에 따라 HOCl 농도는 감소를, OCl⁻ 농도는 대체적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 전기분해수의 pH 변화에 따라 SAEW의 chlorite (ClO₂⁻) 농도는 ND~4.75 ppm, chloride (Cl⁻) 농도는 2,100.4~3,758.5 ppm, chlorate (ClO₃⁻) 농도는 22.4~606.0 ppm이었으며, LAEW의 chlorite (ClO₂⁻) 농도는 ND~6.40 ppm, chloride (Cl⁻) 농도는 3,572.7~3,676.9 ppm, chlorate (ClO₃⁻) 농도는 ND~74.8 ppm이었고, WAHW의 chlorite (ClO₂⁻) 농도는 ND~2.68 ppm, chloride (Cl⁻) 농도는 70.7~101.4 ppm, chlorate (ClO₃⁻) 농도는 ND~6.3 ppm이었다(data not shown)는 점을 고려할 때 Table 5에서의 HOCl과 OCl⁻의 농도합이 Table 4의 total chlorine 농도에 비해 높은 값을 나타낸 것은 측정시 높은 농도의 Cl⁻이 존재함으로써 간섭이 발생한 것으로 추정된다. Cl⁻ 농도가 낮았던 WAHW는 비교적 유사한 값을 나타내었다.

Table 5. Changes in HOCl and OCl⁻ contents by pH shift.

Electrolyzed water	HOCl/OCl ⁻ (ppm)	pH					
		4	5	6	7	8	9
Strong acidic electrolyzed water	HOCl	47.3 ¹	84.7	62.2	57.7	37.3	87.6
	OCl ⁻	51.6	94.2	70.1	76.6	73.3	135.0
Low alkaline electrolyzed water	HOCl	159.2	172.2	167.2	118.9	91.6	50.0
	OCl ⁻	172.0	189.7	192.8	211.3	270.9	241.7
Weakly acidic hypochlorous acid water	HOCl	89.87	98.60	90.13	88.73	69.87	59.53
	OCl ⁻	13.43	16.43	17.88	36.38	55.85	86.43

¹ Data represent means of three measurements.

전기분해수의 pH 조건에 따른 저농도에서의 살균효과를 검토한 결과는 Table 6과 같다. 시험균의 초기 현탁액의 균수는 5.6×10^6 CFU/mL이었으며 SAEW와 LAEW은 pH 변화에 따른 살균효과의 변화가 크지 않았으나 미산성 차아염소산수인 WAHW는 OCl⁻ 농도보다는 HOCl의 농도가 높은 pH 4, 0.75 ppm과 1.0 ppm의 유효염소 농도에서 상대적으로 높은 살균효과를 나타내었다. 이러한 결과는 Len 등의 결과와 HOCl의 살균력이 OCl⁻에 비해 약 20배 이상의 살균력을 가진다는 점과도 부합하는 것이었다. 그러나 SAEW 및 LAEW의 살균력 평가 결과가 Table 5의 HOCl과 OCl⁻ 농도 측정 결과와 일치하지 않은 것은 spectrophotometric method에 의해 결정된 HOCl과 OCl⁻의 농도가 Cl⁻ 간섭에 의해 실제 농도에 비해 매우 높게 결정된 점에 기인한 것으로 생각되었다.

Table 6. Disinfection efficacy of electrolyzed water by pH shift.

(log reduction; Log₁₀ CFU/mL)

Disinfectant	Available chlorine (ppm)	pH		
		4.0	6.0	9.0
Strong acidic electrolyzed water	0.25	1.05 ¹	1.15	1.20
	0.50	1.16	1.21	1.19
	0.75	1.16	1.14	1.20
	1.00	1.23	1.22	1.37
Low alkaline electrolyzed water	0.25	0.98	0.96	0.89
	0.50	0.99	1.16	0.95
	0.75	1.42	1.34	1.31
	1.00	1.04	1.27	1.07
Weakly acidic hypochlorous acid water	0.25	1.45	1.85	1.20
	0.50	3.39	3.74	1.59
	0.75	4.17	3.02	1.97
	1.00	4.90	3.79	2.67

¹ Data represent means of three measurements.

살균소독수로서의 차아염소산수의 많은 장점에도 불구하고 적합한 살균소독 공정의 설계를 위해서는 차아염소산수 생성장치의 생성 효율성에 대한 검토와 생성부산물을 최소화할 수 있는 생성장치의 최적화, 그리고 차아염소산수의 화학적 특성에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

2) 미산성 차아염소산수의 미생물에 대한 살균 유효성

생성한 미산성 차아염소산수를 *Aeromonas hydrophila* IFO 3820 30종의 박테리아, *Aspergillus flavus* KFRI 855 등 5종의 곰팡이, *Candida utilis* KFRI 556 등 6종의 효모에 대해 청정조건에서 살균 유효성을 평가한 결과는 Table 7과 같다. *Listeria welshimeri* KCTC 3587, *Listeria welshimeri* KCTC 3587, *Aspergillus flavus* KFRI 855, *Mucor rouxii* KFRI 780 등 4종을 제외하고는 모두 6 log cycle의 감균 효과를 나타내었다. 박테리아, 효모 및 곰팡이에 따른 감수성/저항성의 차이는 뚜렷하지 않았으며, suspension test에서 첨가된 30 ppm의 미산성 차아염소산수는 첨가후 약 20분 이내에 5 ppm 이하로 감소하였다(data not shown).

Table 7. Disinfection efficacy of weakly acidic hypochlorous acid water on various food microorganism

Microorganism	N^1	N_a^2	Disinfection efficacy(%)
Bacteria			
<i>Aeromonas hydrophila</i> IFO 3820	3.5×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Bacillus cereus</i> KCCM 41293	2.6×10^8	1.5×10^1	>99.999
<i>Bacillus cereus</i> KFRI 183	2.8×10^8	3.5×10^1	>99.999
<i>Bacillus stearothermophilus</i> ATCC 12980	5.2×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Bacillus subtilis</i> KFRI 183	3.9×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Enterococcus casseliflavus</i> KCTC 3638	2.5×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Enterococcus saccharolyticus</i> KCTC 3643	2.1×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Enterococcus mundtii</i> KCTC 3630	1.9×10^8	2.8×10^2	>99.999
<i>Enterococcus hirae</i> KCTC 3616	2.5×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Enterococcus faecalis</i> KCTC 3511	2.8×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Enterococcus durans</i> KCTC 3121	4.1×10^8	8.9×10^1	>99.999
<i>Escherichia coli</i> ATCC 10536	4.7×10^8	7.4×10^1	>99.999
<i>Escherichia coli</i> KFRI 00174	1.5×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> KCCM 11391	3.6×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> KCCM 41285	3.9×10^8	9.1×10^2	>99.999

¹ Number of CFU/mL of the bacterial test suspension

² Number of CFU/mL in the test mixture

Table 7. (continued)

Microorganism	N^1	N_a^2	Disinfection efficacy(%)
<i>Klebsiella pneumoniae</i> subsp. <i>pneumoniae</i> KCTC 1726	1.7×10^8	8.2×10^2	>99.999
<i>Listeria grayi</i> KCTC 3581	1.0×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Listeria innocua</i> KCTC 3586	5.1×10^8	2.3×10^2	>99.999
<i>Listeria ivanovii</i> subsp. <i>ivanovii</i> KCTC 3444	1.8×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Listeria monocytogenes</i> KFRI 799	4.1×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Listeria seeligeri</i> KCTC 3591	2.1×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Listeria welshimeri</i> KCTC 3587	3.8×10^8	1.7×10^3	>99.999
<i>Leuconostoc mesenteroides</i> subsp. <i>mesenteroides</i> KCTC 3733	5.2×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Micrococcus luteus</i> KFRI 455	8.6×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Proteus vulgaris</i> KFRI 00249	1.1×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Listeria welshimeri</i> KCTC 3587	7.1×10^8	3.8×10^3	>99.999
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> KFRI 190	5.2×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Pseudomonas fluorescens</i> KFRI 194	2.4×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Staphylococcus aureus</i> subsp. <i>aureus</i> ATCC 6538	8.9×10^8	3.7×10^1	>99.999
<i>Salmonella typhimurium</i> KFRI 251	1.4×10^8	8.0×10^1	>99.999

¹ Number of CFU/mL of the bacterial test suspension

² Number of CFU/mL in the test mixture

Table 7. (continued)

Microorganism	N^1	N_a^1	Disinfection efficacy(%)
Fungi			
<i>Aspergillus flavus</i> KFRI 855	1.2×10^8	3.8×10^4	99.996
<i>Aspergillus niger</i> KFRI 993	2.8×10^8	2.1×10^2	>99.999
<i>Clostridium perfringens</i> KFRI 00752	2.2×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Mucor rouxii</i> KFRI 780	5.9×10^8	1.1×10^3	>99.999
<i>Penicillium citrinum</i> KCTC 3733	6.4×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
Yeast			
<i>Candida utilis</i> KFRI 556	8.0×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Candida albicans</i> KFRI 432	4.7×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Pichia polymorpha</i> KFRI 00917	1.8×10^8	8.3×10^2	>99.999
<i>Rhizopus oryzae</i> KFRI 1007	2.6×10^8	$<1.0 \times 10^1$	>99.999
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> KFRI 1014	6.0×10^8	3.0×10^2	>99.999
<i>Zagosaccharomyces rouxii</i> KFRI 00214	2.6×10^8	4.6×10^2	>99.999

¹ Number of CFU/mL of the bacterial test suspension

² Number of CFU/mL in the test mixture

3) 기존시판 염소계 살균 소독제와의 살균력 유효성 비교시험

Hypochlorite 또는 hypochlorous acid를 주성분으로 하는 염소계 살균 소독제중 미산성 차아염소산수와 유사한 특성을 가지는 상업용 제품으로서는 sodium hypochlorite나 sodium dichloroisocyanurate에 adipic acid를 첨가하여 약산성으로 액성을 유지시켜 HOCl의 함량을 상대적으로 높은 상태로 유지시키는 제품군 등이 있다. 예로 상업용 제품은 염소계 살균소독제는 차아염소산염인 차아염소산나트륨, 염소화라임(chlorinated lime) 또는 클로라민류인 이염화이소시아나트륨(sodium dichloroisocyanurate) 등이 많이 사용되고 있는 염소제이다. 이들의 작용기전은 비전리형의 차아염소산(HClO)을 발생시켜 살균력을 발휘하게 된다. 염소의 살균작용은 pH에 의해 크게 영향을 받는데 hypochlorite은 pH 9.5의 알칼리성을 보이지만 클로셉트(NaDCC)는 pH 5.5~6.5의 용액을 만들어 내기 때문에 다른 염소계보다 상대적으로 높은 살균효과를 나타낸다.

약 40,000 ppm의 유효염소 농도를 가지는 상업용 sodium hypochlorite를 미산성 차아염소산수와 동일한 농도(약 30 ppm)로 희석하여 상추, 케일, 치콘, 깻잎, 토마토, 딸기, 감귤, 사과를 대상 시료로 하여 침지 살균하면서 시료의 총균수 변화, 살균수의 유효염소, chlorite, chlorate, chloride, trihalomethane, haloacetic acid의 생성량 변화를 분석한 결과는 다음의 Fig. 8, Tables 8~13과 같다. 총균수는 상추는 초기 1.6×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 케일은 초기 3.5×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 치콘은 초기 5.5×10^6 CFU/g에서 침지 30분후 1.8×10^4 CFU/g으로, 깻잎은 초기 1.0×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 7.2×10^2 CFU/g으로, 토마토는 1.2×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 4.0×10^1 CFU/g 이하로, 딸기는 초기 8.9×10^2 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 감귤은 초기 6.0×10^1 에서 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 사과는 1.0×10^1 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로 각각 감소하였다(Fig. 8). 유효염소는 초기 30.0 ppm에서 침지 30분후 21.

6~28.4 ppm 수준으로 감소하였으며(Table 8), chlorite는 케일, 치콘, 토마토, 감귤 및 사과에서만 검출되었으나(Table 9), chlorate는 침지 10분후부터 대상 시료 8종 모두에서 1.0~10.0 ppm 수준으로 검출되었다(Table 10). Chlorite와 chlorate는 sodium hypochlorite 용액 내에 존재하는 chlorine species의 산화와 환원에 의해 전환되는 물질로서 시료의 유기물의 종류나 양에 의해 그 증감이 영향을 받는 것으로 시료에 존재하는 유기물의 차이에 의해 농도차이가 발생한 것으로 판단된다. Chloride는 인체에 무해하지만 과도할 경우 이온 농도 차이에 의한 탈수 등으로 과채류의 품질에 영향을 미칠 수 있으므로 가급적 그 생성량이 작을수록 좋다. Table 11에서와 같이 침지 10분후부터 시료에 따른 차이가 있지만 대체적으로 2.0~62.2 ppm 수준으로 증가하였다. Trihalomethane(THMs)의 생성량을 분석한 결과 대체적으로 1 ppb 수준으로 그 생성량이 미약하였으며 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 모두 생성되었다(Table 12). Haloacetic acids(HAAs)는 최근 자연계 오염물질로 연구가 활발히 진행되고 있는 Haloacetic acids (HAAs)는 눈, 얼음, 안개, 빗물, 해수 등 모든 자연환경에서 발견되는 오염물질이다. 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) 및 dibromochloroacetic acid (DBC AA)의 9가지 범주로 분류할 수 있다. 미국에서는 5가지의 HAAs 즉, MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA의 총농도로 0.060 mg/L의 Maximum contamination level (MCL)로 농도를 규제하고 있다. WHO에서는 DCAA에 대해서는 50 $\mu\text{g/L}$, TCAA에 대해서는 100 $\mu\text{g/L}$ 를 정량기준 목표로 설정하고 있다. 감귤과 사과를 대상으로 분석한 HAAs 농도는 다음의 Table 13과 같았다. 감귤은 침지 30분후 평균 343.2 ppb, 사과는 480.3 ppb 수준이었다.

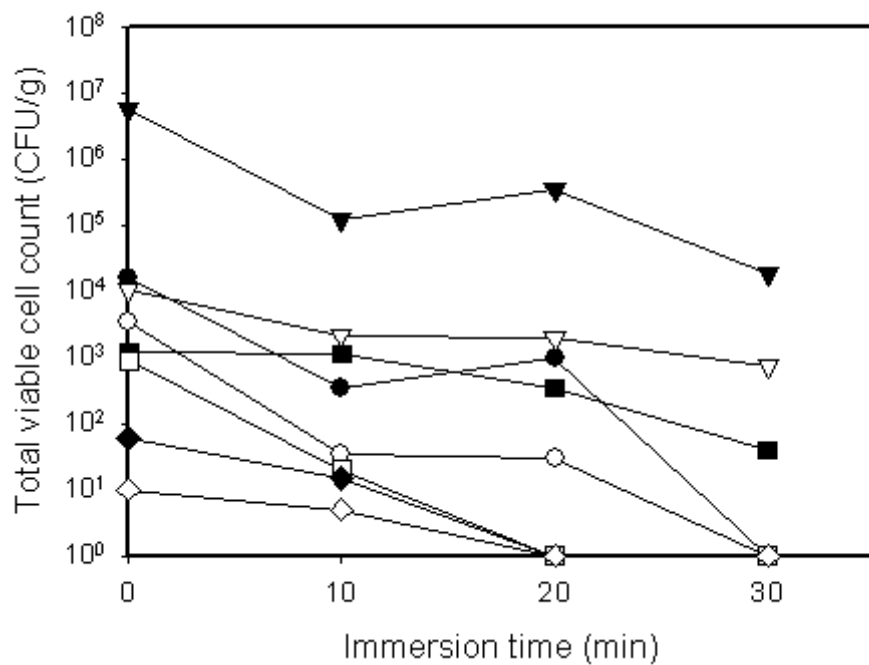


Fig. 8. Change in total viable cell count of some fruits and vegetables during immersion in 30 ppm of sodium hypochlorite solution.
 ●:Leafy lettuce, ○:Kale, ▼:Chicon, ▽:Sesame leaf, ■:Tomato, □:Strawberry, ◆:Mandarine orange, ◇:Apple

Table 8. Changes in available chlorine content of 30 ppm of sodium hypochlorite solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm, as Cl)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	30.0 ¹	28.0	27.7	27.3
Kale	30.0	25.2	24.1	24.5
Chicon	30.0	28.0	28.0	26.9
Sesame leaf	30.0	25.2	24.5	21.6
Tomato	30.0	30.1	29.8	28.0
Strawberry	30.0	29.1	28.7	28.4
Mandarine orange	30.0	29.8	29.1	28.0
Apple	30.0	28.4	28.0	27.7

¹ Data represent means of three measurements.

Table 9. Changes in chlorite content of 30 ppm of sodium hypochlorite solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	ND	ND	ND
Kale	ND	ND	ND	50.8
Chicon	ND	ND	ND	24.7
Sesame leaf	ND	ND	ND	ND
Tomato	ND	ND	ND	1.1
Strawberry	ND	ND	ND	ND
Mandarine orange	ND	ND	ND	0.4
Apple	ND	43.9	24.0	52.3

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 10. Changes in chlorate content of 30 ppm of sodium hypochlorite solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	1.2	5.2	1.3
Kale	ND	2.0	2.6	6.1
Chicon	ND	8.0	1.1	10.0
Sesame leaf	ND	1.9	2.0	2.1
Tomato	ND	1.1	1.2	5.7
Strawberry	ND	5.4	1.2	4.3
Mandarine orange	ND	1.0	1.1	1.2
Apple	ND	1.4	2.2	3.4

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 11. Changes in chloride content of 30 ppm of sodium hypochlorite solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	55.5	5.6	59.3
Kale	ND	46.5	46.2	47.7
Chicon	ND	52.1	60.5	32.7
Sesame leaf	ND	44.5	43.8	0.4
Tomato	ND	3.1	57.1	35.3
Strawberry	ND	47.9	50.5	30.9
Mandarine orange	ND	42.5	43.9	45.6
Apple	ND	2.0	28.1	62.2

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 12. Formation of trihalomethanes after disinfection treatment of fruits and vegetables with 30 ppm of sodium hypochlorite solution.

(unit; ppb)

Sample	Immersion time (min)	THMs				sum
		CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	
M a d a r i n e orange	10	0.204±0.02 ¹	0.031±0.03	0.216±0.01	0.568±0.04	1.018±0.03
	20	0.156±0.03	0.026±0.00	0.244±0.00	0.575±0.03	1.000±0.00
	30	0.371±0.03	0.080±0.08	0.204±0.01	0.345±0.11	1.000±0.00
Apple	10	0.365±0.20	0.052±0.06	0.179±0.02	0.404±0.23	1.000±0.00
	20	0.304±0.12	0.058±0.06	0.212±0.03	0.427±0.15	1.000±0.00
	30	0.214±0.12	0.070±0.06	0.200±0.07	0.517±0.11	1.000±0.00
Control	D	0.243±0.08	0.041±0.03	0.204±0.00	0.514±0.05	1.001±0.00

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

Table 13. Formation of haloacetic acids after disinfection treatment of fruits and vegetables with 30 ppm of sodium hypochlorite solution.

(unit: ppb)

Sample	Immersion time (min)	HAAs						sum
		CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	
Mandarine orange	10	ND ^{1,2}	ND	231.84±0.86	229.82±1.50	13.46±19.04	7.48±0.62	482.60±16.06
	20	ND	ND	188.26±1.29	111.78±158.08	113.76±160.89	ND	413.80±1.51
	30	ND	ND	137.01±0.70	183.58±2.28	14.63±20.69	7.97±5.22	343.19±28.89
Apple	10	ND	ND	168.01±2.37	196.35±0.49	22.81±0.65	3.45±0.04	390.61±1.27
	20	ND	ND	176.07±1.94	228.69±1.23	23.41±1.04	3.76±0.68	431.93±1.46
	30	ND	ND	202.72±0.17	244.93±1.21	26.37±0.08	6.24±0.60	480.26±0.87
Control	0	ND	ND	95.84±0.19	144.66±0.95	17.75±0.74	1.84±2.61	260.09±4.11

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

² Not detected

Sodium dichloroisocyanurate를 주성분으로 하는 상업용품을 sodium dichloroisocyanurate을 기준으로 하여 30 ppm으로 희석하여 상추, 케일, 치콘, 깻잎, 토마토, 딸기, 감귤, 사과를 대상시료로 하여 침지 살균하면서 시료의 총균수 변화, 살균수의 유효염소, chlorite, chlorate, chloride, trihalomethane, haloacetic acid의 생성량 변화를 분석한 결과는 다음의 Fig. 9, Tables 14~19와 같았다.

총균수는 상추는 초기 1.6×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 3.0×10^1 CFU/g으로, 케일은 초기 7.1×10^5 CFU/g에서 침지 30분후 1.4×10^3 CFU/g으로, 치콘은 초기 2.2×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 깻잎은 초기 4.5×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 토마토는 1.0×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 딸기는 초기 1.1×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.9×10^2 CFU/g으로, 감귤은 초기 6.0×10^1 에서 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 사과는 4.0×10^1 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로 각각 감소하였다(Fig. 9). 유효염소는 초기 30.0 ppm에서 침지 30분후 24.5~27.7 ppm 수준으로 감소하였으며(Table 14), chlorite는 대상시료 8종 모두에서 검출되었으며 깻잎에서 최대 23.2 ppm이 생성되는 것으로 나타났다(Table 15). Chlorate 역시 대상시료 8종 모두에서 검출되었으며 침지 30분후 농도는 1.5~9.4 ppm 수준이었다(Table 16). Chloride는 초기 12.0 ppm에서 침지 30분후 21.3~39.9 ppm 수준으로 증가하였다(Table 17). Trihalomethane(THMs)의 생성량을 분석한 결과 대체적으로 1 ppb 수준으로 그 생성량이 미약하였으며 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 모두 생성되었다(Table 18). 감귤과 사과를 대상으로 분석한 HAAs 농도는 다음의 Table 13과 같았다. 감귤은 침지 30분후 평균 373.1 ppb, 사과는 351.4 ppb 수준이었다.

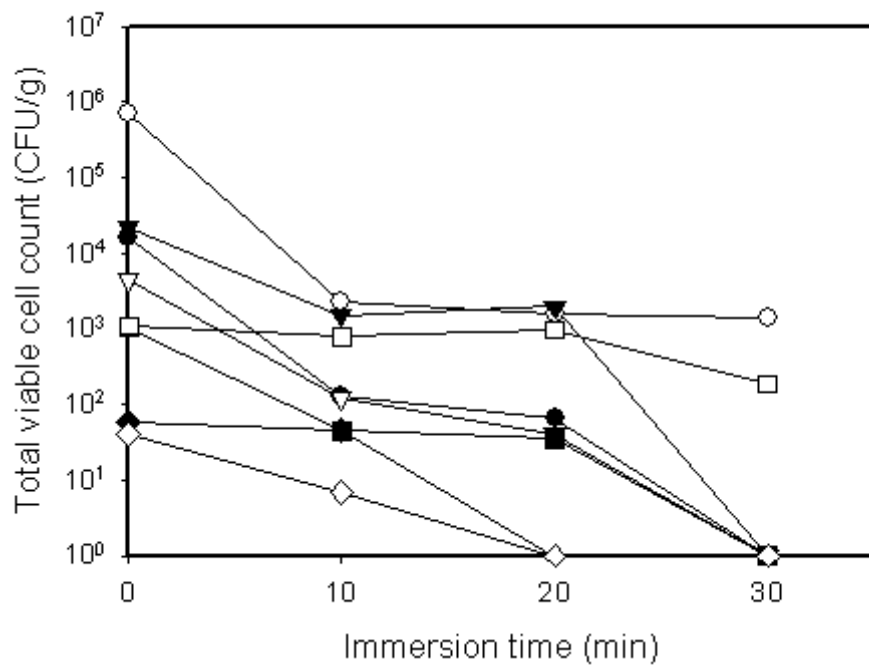


Fig. 9. Change in total viable cell count of some fruits and vegetables during immersion in 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution.

●:Leafy lettuce, ○:Kale, ▼:Chicon, ▽:Sesame leaf, ■:Tomato,
□:Strawberry, ◆:Mandarine orange, ◇:Apple

Table 14. Changes in available chlorine content of 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm, as Cl)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	30.0 ¹	27.3	26.6	26.2
Kale	30.0	27.7	27.7	25.9
Chicon	30.0	25.9	25.2	24.5
Sesame leaf	30.0	26.9	25.5	25.2
Tomato	30.0	28.7	28.0	27.7
Strawberry	30.0	28.4	27.7	26.9
Mandarine orange	30.0	27.7	27.3	25.2
Apple	30.0	26.9	26.6	25.9

¹ Data represent means of three measurements.

Table 15. Changes in chlorite content of 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	20.0	12.8	ND
Kale	ND	13.4	16.1	21.3
Chicon	ND	9.9	0.0	10.3
Sesame leaf	ND	19.2	0.0	23.2
Tomato	ND	21.3	18.6	22.5
Strawberry	ND	ND	21.7	21.5
Mandarine orange	ND	ND	24.5	21.3
Apple	ND	ND	0.2	ND

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected

Table 16. Changes in chlorate content of 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	0.1 ¹	ND ²	0.0	9.4
Kale	0.1	3.4	5.0	2.0
Chicon	0.1	3.1	3.0	1.5
Sesame leaf	0.1	3.4	3.5	5.2
Tomato	0.1	5.6	7.1	6.5
Strawberry	0.1	8.8	6.5	4.9
Mandarine orange	0.1	0.0	8.8	5.7
Apple	0.1	3.6	0.0	4.0

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected

Table 17. Changes in chloride content of 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	12.0 ¹	23.4	16.9	21.5
Kale	12.0	24.7	23.5	34.6
Chicon	12.0	21.6	19.7	21.3
Sesame leaf	12.0	24.7	23.6	25.9
Tomato	12.0	34.7	21.9	28.6
Strawberry	12.0	35.8	35.5	39.9
Mandarine orange	12.0	18.2	41.2	38.2
Apple	12.0	18.1	17.6	26.6

¹ Data represent means of three measurements.

Table 18. Formation of trihalomethanes after disinfection of fruits and vegetables with 30 ppm of sodium dichloroisocyanurate solution.

(unit; ppb)

Sample	I m m e r s i o n time(min)	THMs				Sum
		CHC ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	
Mandarine orange	10	0.300±0.01 ¹	0.061±0.02	0.177±0.01	0.464±0.04	1.001±0.00
	20	0.261±0.12	0.046±0.04	0.190±0.02	0.504±0.06	1.000±0.00
	30	0.211±0.11	0.065±0.06	0.186±0.06	0.538±0.11	1.000±0.00
Apple	10	0.316±0.18	0.056±0.04	0.200±0.03	0.428±0.19	1.000±0.00
	20	0.381±0.22	0.042±0.04	0.193±0.06	0.386±0.20	1.000±0.00
	30	0.389±0.03	0.071±0.08	0.186±0.00	0.356±0.11	1.000±0.00
control	B	0.201±0.09	0.067±0.03	0.198±0.02	0.534±0.04	1.000±0.00

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

Table 19. Formation of haloacetic acids after disinfection of fruits and vegetables with 30 ppm of sodium hypochlorite solution.

(unit: ppb)

Sample	Immersion time (min)	HAAs						Sum
		CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	
Mandarine orange	10	ND ^{1,2}	ND	141.11±1.46	205.20±6.57	31.38±0.38	7.32±0.01	385.02±8.40
	20	ND	ND	139.70±1.44	192.04±4.32	32.89±1.02	11.76±2.68	376.39±1.22
	30	ND	ND	145.62±0.90	189.12±2.53	31.15±0.90	7.26±4.33	373.14±1.80
Apple	10	ND	ND	97.96±1.21	142.85±1.29	26.56±0.61	6.06±0.02	273.42±1.91
	20	ND	ND	91.62±1.11	138.72±0.11	26.69±0.44	6.35±1.91	263.38±3.35
	30	ND	ND	140.44±0.60	95.98±135.73	108.81±112.68	6.15±2.11	351.39±20.35
Control	B*	ND	ND	188.16±2.89	192.54±0.52	29.40±0.96	3.44±0.75	413.54±1.70

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

² Not detected

4) 미산성 차아염소산수의 과채류의 침지·살균에 따른 특성 변화

30 ppm의 미산성 차아염소산수로 상추, 케일, 치콘, 깻잎, 토마토, 딸기, 감귤, 사과를 대상시료로 하여 침지 살균하면서 시료의 총균수 변화, 살균수의 유효염소, chlorite, chlorate, chloride, trihalomethane, haloacetic acid의 생성량 변화를 분석한 결과는 다음의 Fig. 10, Tables 20-25와 같다.

총균수는 상추는 초기 1.6×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 3.0×10^1 CFU/g으로, 케일은 초기 3.5×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 1.4×10^3 CFU/g으로, 치콘은 초기 5.5×10^6 CFU/g에서 침지 30분후 7.8×10^3 CFU/g으로, 깻잎은 초기 1.0×10^4 CFU/g에서 침지 30분후 1.2×10^2 CFU/g 이하로, 토마토는 1.2×10^3 CFU/g에서 침지 30분후 4.0×10^1 CFU/g으로, 딸기는 초기 8.9×10^2 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 감귤은 초기 6.0×10^1 에서 1.0×10^1 CFU/g 이하로, 사과는 2.0×10^1 CFU/g에서 침지 30분후 1.0×10^1 CFU/g 이하로 각각 감소하였다(Fig. 10). 유효염소는 초기 29.5 ppm에서 침지 30분후 21.0~29.2 ppm 수준으로 감소하였으며(Table 20), chlorite는 대상시료 8종중 상추와 케일에서만 침지 20분후 0.26 ppm과 0.47 ppm이 검출되었다(Table 21). Chlorate는 초기 16.9 ppm에서 침지 30분후 0.1~20.6 ppm으로 증가하였다(Table 22). 깻잎과 딸기에 침지 10분 및 20분에 0.2~2.2 ppm 수준으로 검출되었으나 침지 30분후에는 검출되지 않았다(Table 23). Trihalomethane(THMs)의 생성량을 분석한 결과 대체적으로 1 ppb 수준으로 그 생성량이 미약하였으며 CHCl_3 , CHBrCl_2 , CHBr_2Cl , CHBr_3 모두 검출되었다(Table 24). Haloacetic acids(HAAs)는 Table 25에서와 같이 BAA를 제외하고는 CAA, DCAA, TCAA, BCAA 및 DBAA가 모두 생성되었으며 침지시간의 경과에 따라 미미하게 증가하는 경향을 나타내었으나 사과와 감귤의 경우에는 유의적인 경향을 나타내지 않았다.

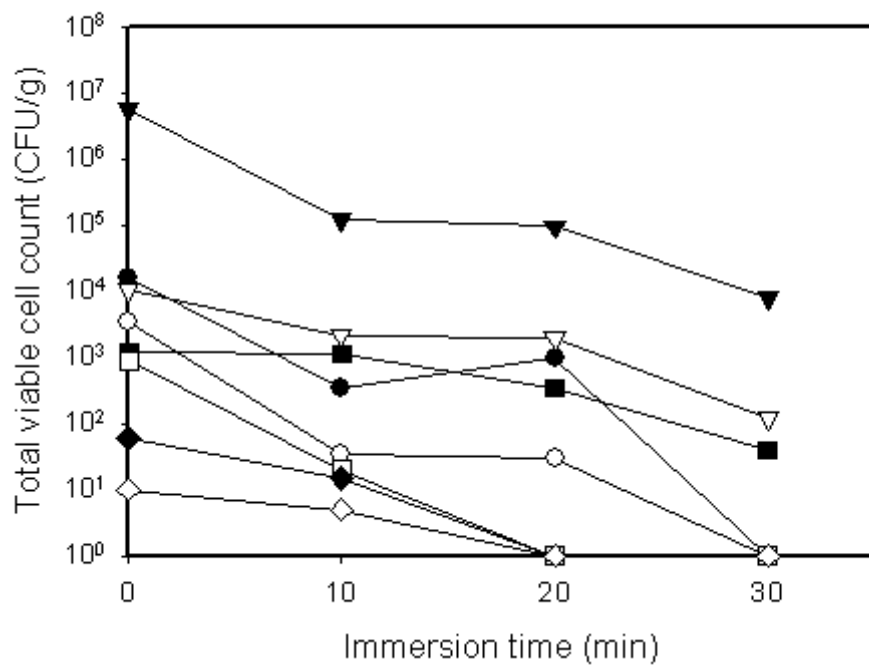


Fig. 10. Change in total viable cell count of some fruits and vegetables during immersion in weakly acidic hypochlorous acid water.

●:Leafy lettuce, ○:Kale, ▼:Chicon, ▽:Sesame leaf, ■:Tomato, □:Strawberry, ◆:Mandarine orange, ◇:Apple

Table 20. Changes in available chlorine content of weakly acidic hypochlorous acid water during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm, as Cl)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	29.5 ¹	30.6	29.5	29.2
Kale	29.5	29.9	29.5	28.4
Chicon	29.5	26.3	21.7	21.4
Sesame leaf	29.5	22.8	21.7	20.0
Tomato	29.5	22.1	21.7	21.0
Strawberry	29.5	22.1	21.7	21.0
Mandarine orange	29.5	26.0	25.6	25.6
Apple	29.5	26.7	26.0	25.3

¹ Data represent means of three measurements.

Table 21. Changes in chlorite content of weakly acidic hypochlorous acid water during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	ND	0.26	ND
Kale	ND	ND	0.47	ND
Chicon	ND	ND	ND	ND
Sesame leaf	ND	ND	ND	ND
Tomato	ND	ND	ND	ND
Strawberry	ND	ND	ND	ND
Mandarine orange	ND	ND	ND	ND
Apple	ND	ND	ND	ND

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 22. Changes in chlorate content of weakly acidic hypochlorous acid water during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	16.9 ¹	6.7	ND ²	0.1
Kale	16.9	31.0	ND	16.6
Chicon	16.9	18.9	17.0	10.1
Sesame leaf	16.9	15.8	12.2	15.0
Tomato	16.9	18.9	18.8	19.5
Strawberry	16.9	16.0	12.8	15.3
Mandarine orange	16.9	40.0	19.2	20.6
Apple	16.9	17.6	18.3	17.6

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 23. Changes in chlorate content of weakly acidic hypochlorous acid water during immersion disinfection of some fruits and vegetables.

(unit : ppm)

Fruits and vegetables	Immersion time (min)			
	0	10	20	30
Leafy lettuce	ND ^{1,2}	ND	ND	ND
Kale	ND	ND	ND	ND
Chicon	ND	ND	ND	ND
Sesame leaf	ND	0.5	2.2	ND
Tomato	ND	ND	ND	ND
Strawberry	ND	0.2	0.5	ND
Mandarine orange	ND	ND	ND	ND
Apple	ND	ND	ND	ND

¹ Data represent means of three measurements.

² Not detected.

Table 24. Formation of trihalomethanes after disinfection of some fruits and vegetables with weakly acidic hypochlorous acid water.

(unit; ppb)

Fruits Vegetables	& Immersion time (min)	THMs				sum
		CHC ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	
Lettuce	10	0.198±0.03 ¹	0.152±0.01	0.182±0.01	0.470±0.01	1.001±0.06
	20	0.145±0.01	0.099±0.00	0.200±0.00	0.557±0.00	1.000±0.01
	30	0.201±0.00	0.130±0.00	0.174±0.00	0.496±0.00	1.000±0.01
Kale	10	0.249±0.00	0.175±0.00	0.147±0.00	0.429±0.00	1.000±0.00
	20	0.211±0.01	0.175±0.00	0.161±0.00	0.454±0.00	1.000±0.02
	30	0.257±0.01	0.217±0.00	0.130±0.00	0.396±0.01	1.000±0.02
Chicory	10	0.314±0.01	0.268±0.00	0.116±0.01	0.304±0.02	1.001±0.04
	20	0.338±0.00	0.301±0.00	0.109±0.00	0.252±0.01	1.000±0.02
	30	0.303±0.00	0.310±0.01	0.105±0.00	0.284±0.01	1.001±0.02
Strawberry	10	0.171±0.00	0.059±0.00	0.189±0.00	0.583±0.00	1.000±0.01
	20	0.183±0.00	0.061±0.00	0.183±0.01	0.574±0.01	1.000±0.02
	30	0.155±0.00	0.057±0.00	0.20±0.00	0.589±0.00	1.000±0.01

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

Table 24. (continued)

(unit; ppb)

Fruits & Vegetables	Immersion time (min)	THMs				sum
		CHC ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	
Perilla leaves	10	0.213±0.01 ¹	0.061±0.00	0.210±0.01	0.517±0.02	1.000±0.05
	20	0.187±0.00	0.064±0.00	0.190±0.00	0.560±0.00	1.000±0.02
	30	0.211±0.00	0.062±0.01	0.176±0.00	0.551±0.01	1.000±0.02
Cherry tomato	10	0.193±0.00	0.059±0.00	0.174±0.01	0.574±0.00	1.000±0.02
	20	0.209±0.00	0.044±0.00	0.189±0.00	0.558±0.00	1.000±0.01
	30	0.244±0.00	0.053±0.00	0.167±0.00	0.537±0.00	1.000±0.00
Apple	10	0.533±0.03	0.116±0.01	0.103±0.02	0.249±0.03	1.000±0.00
	20	0.513±0.05	0.128±0.01	0.125±0.03	0.235±0.04	1.000±0.00
	30	0.529±0.02	0.152±0.01	0.105±0.02	0.216±0.02	1.001±0.00
Orange	10	0.377±0.05	0.130±0.06	0.091±0.05	0.387±0.05	1.001±0.00
	20	0.394±0.02	0.096±0.02	0.096±0.01	0.336±0.04	1.000±0.00
	30	0.473±0.00	0.264±0.03	0.141±0.01	0.164±0.05	1.000±0.00
Control	control	0.189±0.02	0.081±0.02	0.206±0.03	0.526±0.07	1.000±0.00

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

Table 25. Formation of haloacetic acids after disinfection treatment of some fruits and vegetables with weakly acidic hypochlorous acid water.

Fruits & Vegetables	Immersion time (min)	CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	Sum
Leafy lettuce	10	308.05 ¹⁾	ND ²⁾	127.65	141.93	134.92	59.87	772.42±104.70
	20	465.22	3.25	108.79	113.99	146.79	61.84	899.88±156.08
	30	386.68	ND	123.05	136.34	157.60	64.73	868.40±127.72
Kale	10	257.39	ND	110.57	140.10	140.92	64.39	713.37±88.93
	20	364.01	23.75	128.81	116.34	137.71	85.67	856.29±187.09
	30	330.70	ND	140.61	122.22	108.70	59.52	761.75±108.61
Chicon	10	52.02	ND	152.92	225.56	91.65	31.48	553.63±82.74
	20	79.22	8.97	188.94	280.62	155.75	109.52	823.02±96.55
	30	175.17	ND	179.54	276.19	98.57	40.45	769.92±100.04
Strawberry	10	133.28	5.12	78.88	251.56	213.66	105.10	787.61±94.17
	20	75.71	ND	171.72	216.43	359.22	166.59	989.68±124.91
	30	ND	ND	170.12	254.27	241.05	144.94	810.38±110.09

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.

² Not detected

Table 25. (continued)

(unit: ppb)

Fruits & Vegetables	Immersion time (min)	CAA	BAA	DCAA	TCAA	BCAA	DBAA	Sum
Sesame leaves	10	267.25 ¹	ND ²	105.69	143.55	252.61	78.05	847.15±106.65
	20	272.19	ND	112.11	151.59	253.18	79.03	868.10±106.23
	30	311.02	ND	119.94	156.15	248.87	69.62	905.60±114.12
Tomato	10	250.80	ND	97.06	147.62	215.11	73.96	784.55±96.41
	20	222.97	ND	113.05	171.67	263.83	82.41	853.93±99.71
	30	312.44	ND	120.50	167.50	290.57	99.63	990.63±120.16
Apple	10	181.81	ND	42.55	53.91	108.54	39.92	426.72±63.24
	20	379.15	ND	74.82	94.96	169.24	51.88	770.05±129.70
	30	198.22	ND	42.85	52.80	113.05	42.26	449.18±66.56
Mandarine orange	10	243.52	ND	51.93	61.57	410.37	41.60	808.99±152.86
	20	269.18	ND	59.62	72.21	164.44	31.95	597.41±95.95
	30	238.23	ND	63.45	76.44	159.41	71.22	608.76±81.36

¹ Data represent means of three measurements±standard deviation.² Not detected

라. 미산성 차아염소산수 세정·살균 처리에 따른 과채류 품질 특성 변화 검토

1) 미산성 차아염소산수 물성에 따른 과채류 가공 특성 분석

가) 박피 감자와 고구마에 대한 갈변 억제 효과

감자와 고구마의 박피는 마찰형 박피기는 Potato & Roots-Crops Peeler(Model : FM-20, Chuo Bokei Goshi Kaisha, Japan)를 사용하였으며, 통 내부 회전 속도는 300 rpm이었다. 박피한 감자와 고구마는 5배수량(w/w)의 수도수와 미산성 차아염소산수 침지수로 30분간 침지한 후 자연탈수하고 침지액과의 비율을 1 : 1(w/v)로 하여 0.03 mm PE 필름에 500 g 단위로 포장하고 저장중 총페놀성 화합물 함량과 polyphenol oxidase 활성 변화를 분석하였다.

저장중 감자의 총페놀성 화합물 함량은 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었고 대조구인 수도수 처리구(TW)의 침지 박피 감자는 초기 50.3 mg%에서 저장 9일후 56.3 mg%로 증가한 후 저장 18일 52.4 mg%로 감소한 반면 미산성 차아염소산수 처리구(WAHW)는 초기 50.3 mg%에서 저장 9일까지 50.3 mg% 수준으로 큰 변화가 없었으나 저장 18일은 56.1 mg%로 증가하였다(Fig. 11). 고구마의 경우에는 수도수 처리구(TW)는 초기 35.2 mg%에서 지속적으로 증가하여 저장 9일에 40.3 mg%, 저장 18일에 41.5 mg%로 상승하였다. 미산성 차아염소산수 처리구(WAHW)는 초기 35.2 mg%에서 저장 18일후 40.6 mg%로 수도수 처리구에 비해 상대적으로 낮은 증가를 나타내었다(Fig. 12). 저장중 감자의 총페놀성 화합물의 증가 패턴은 침지 처리 슬라이스 감자의 저장중 변화를 살펴본 Chung 등의 결과와 유사하였으며, 총페놀성 화합물의 증가가 저온저장중 페놀성 화합물은 PAL(phenylalanine ammonia lyase)에 의해 증가한다는 점을 감안할 때 미산성 차아염소산수가 효소활성을 억제하여 페놀성 화합물 함량 증가가 억제된 것으로 추측되나 추가적인 연구가 필요하다고 판단

된다.

박피 감자의 PPO 활성은 저장 기간 동안 지속적인 증가를 나타내어 수도수 침지 박피 감자는 초기 298.5 unit/g에서 지속적으로 증가하여 저장 18일에 680.2 unit/g으로, 미산성 차아염소산수 침지 박피 감자는 초기 298.5 unit/g에서 저장 18일까지 점진적으로 증가하여 532. unit/g을 나타내었으며 수도수에 비해서는 다소 낮은 활성 증가를 나타내었다(Fig. 13). 이러한 경향을 고구마에서도 유사하여 수도수의 경우 초기 306.8 unit/g에서 저장 18일에 584.4 unit/g으로 증가하였으나 미산성 차아염소산수 침지 고구마는 저장 18일에 538.4 unit/g을 나타내어 다소간의 차이를 보였다(Fig. 14). 감자의 경우 품종, 생산시기, 성숙도에 따라 많은 차이를 나타내기 때문에 기존 연구 결과와 본 실험의 결과가 다소간의 차이를 나타낸 것으로 판단된다. 감자 슬라이스 경우 기존 연구 결과에 비해 활성 증가가 현저히 작았던 것은 시료의 처리 방법의 차이로 판단된다. 미산성 차아염소산수의 활성 억제 효과는 차아염소산이 신선절단 과채류의 효소적 갈변을 억제한다는 결과와도 일치하는 것이었다.

저장중 조직감의 변화를 분석한 harness 값은 감자의 경우 초기 563.4 g/cm²에서 저장 9일후 수도수 처리구는 550.6 g/cm², 미산성 차아염소산수 처리구는 558.2 g/cm²를, 저장 18일에는 수도수 처리구가 497.5 g/cm², 미산성 차아염소산수 처리구가 502.1 g/cm²를 나타내어 유의적이 차이가 없는 것으로 나타났다(Fig. 15). 고구마의 경우에는 초기 2,046.3 g/cm²에서 저장 10일과 저장 21에 수도수와 미산성 차아염소산수 처리구가 각각 1,932.7 g/cm², 1,952.6 g/cm², 1,810.4 g/cm², 1,829 g/cm²를 각각 나타내어 감자와 유사한 경향을 나타내었다(Fig. 16).

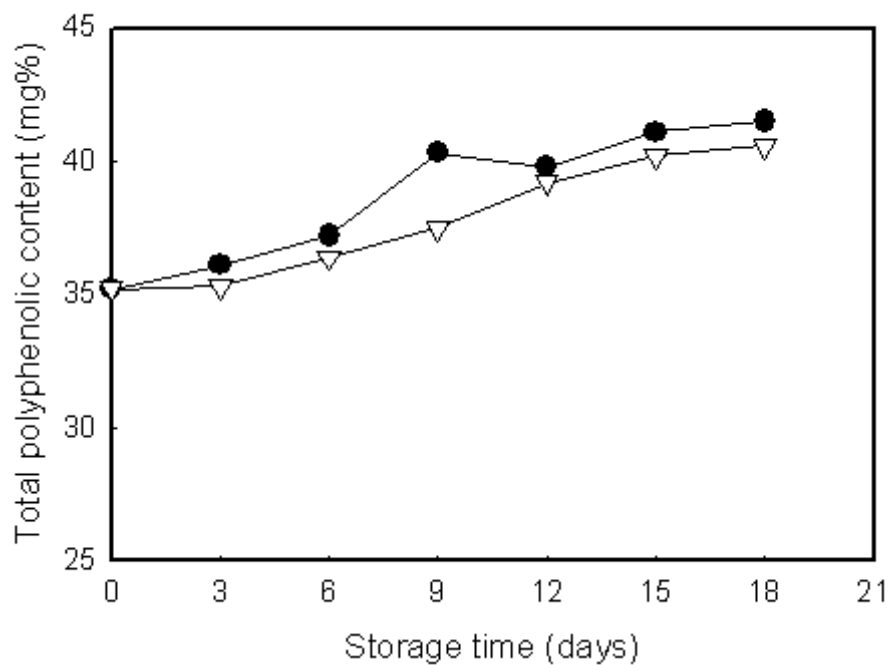


Fig. 11. Changes in total phenolic contents of peeled potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.

●; Tap water, ▽; weakly acidic hypochlorous acid water

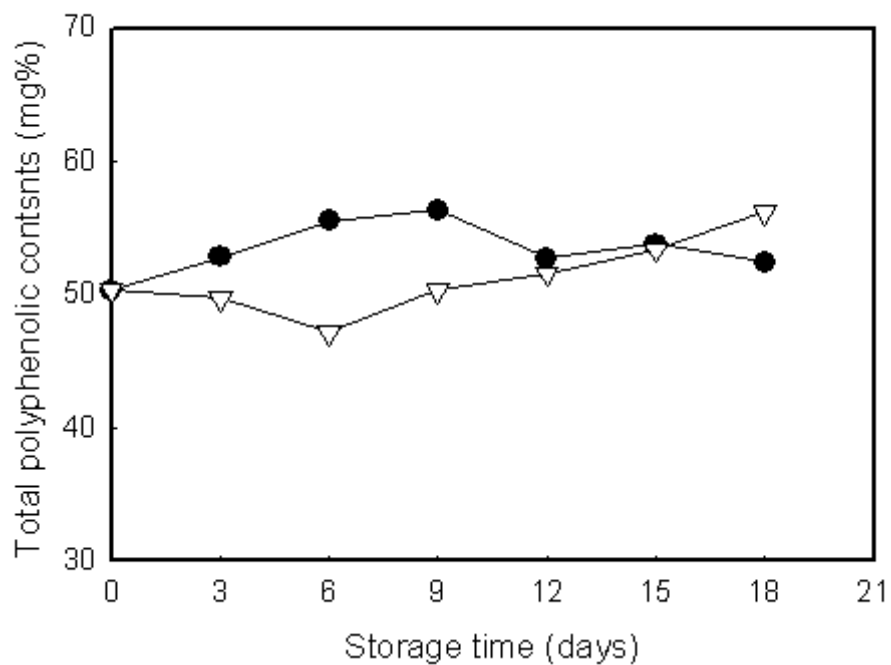


Fig. 12. Changes in total phenolic contents of peeled sweet potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.

●; Tap water, ▽; weakly acidic hypochlorous acid water

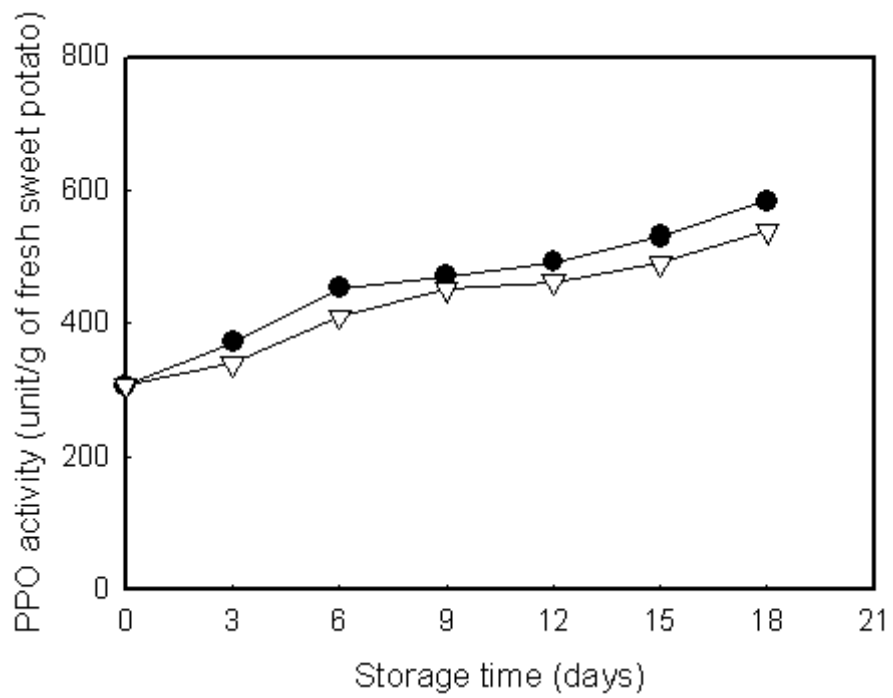


Fig. 13. Changes in PPO activity of peeled potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.

●; Tap water, ▽; weakly acidic hypochlorous acid water

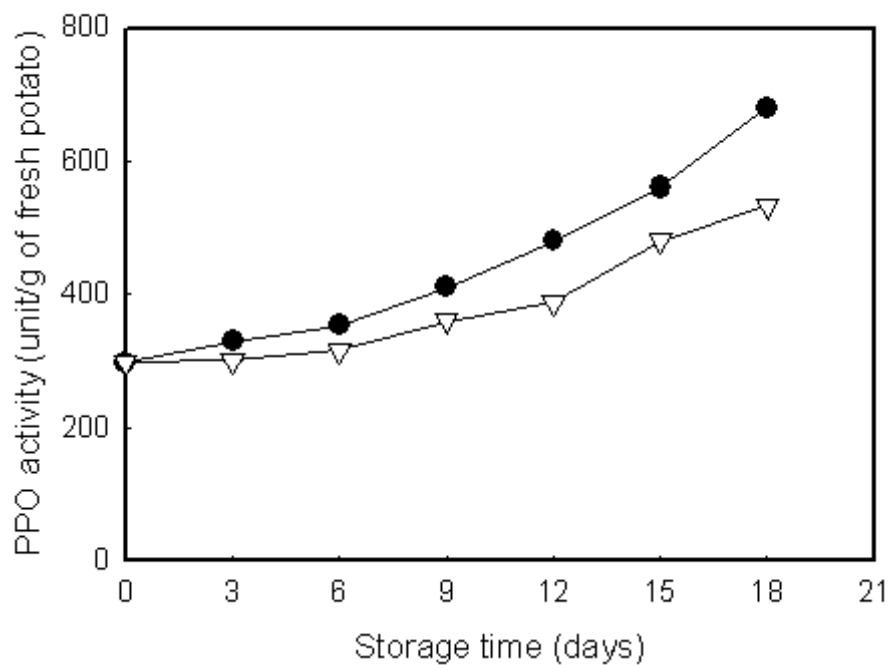


Fig. 14. Changes in PPO activity of peeled sweet potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.
●; Tap water, ▽; weakly acidic hypochlorous acid water

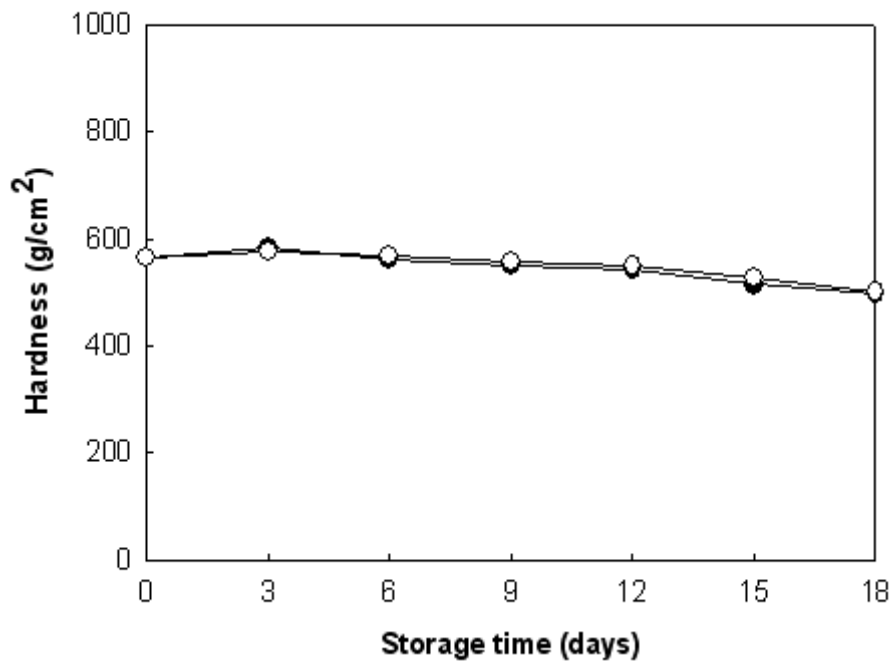


Fig. 15. Changes in hardness of peeled potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.

●; Tap water, ○; weakly acidic hypochlorous acid water

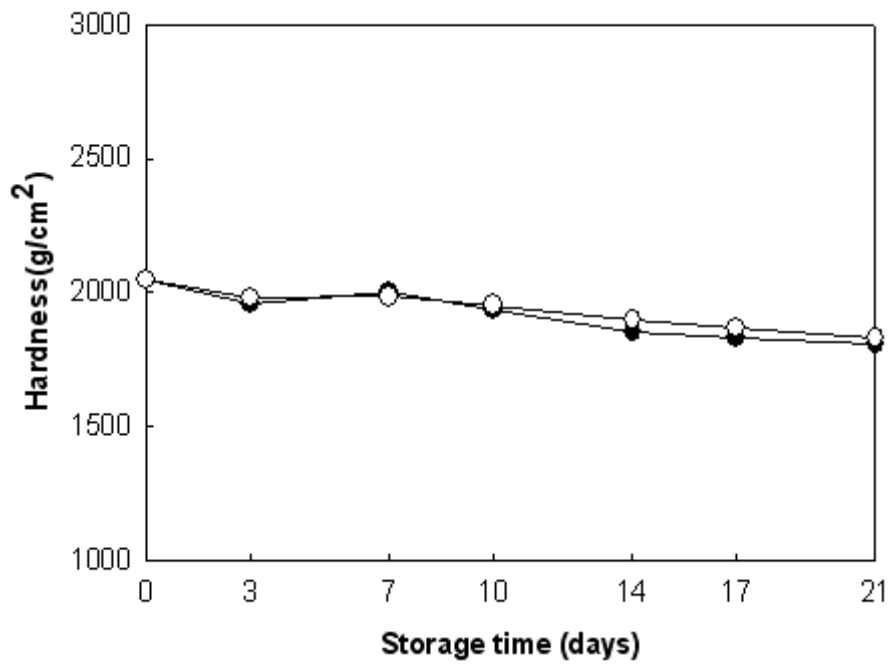


Fig. 16. Changes in hardness of peeled sweet potato stored in 30 ppm of weakly acidic hypochlorous acid water during storage at 5°C.

●; Tap water, ○; weakly acidic hypochlorous acid water

마. 가공·조리 설비의 표면 살균력 유효성 평가

경기도 소재 급식소의 조리기구 및 설비의 총균수, 대장균군수 및 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)의 오염 수준을 평가한 결과는 Table 26과 같다. 총균수는 조리실 바닥이 가장 높아 6 log cycle의 오염도를 나타내었고 대장균군도 3 log cycle의 오염도를 보였다. 그러나 황색포도상구균은 검출되지 않았다. 염소수를 대체하여 세정·살균한 결과 2-3 log cycle의 감균효과가 나타났고 특히 급식판, 행주, 싱크대 등에서는 1 log cycle 이하의 균수를 나타내었다.

Table 26. Microbial counts of utensil and equipment used in general product flow

Utensil/Equipment	Total viable cell count (CFU/10 cm ²)	Coliform count (CFU/10 cm ²)	<i>Staphylococcus aureus</i>
Rubber gloves	3.0×10 ³	5.9×10 ²	- ²
Chef knife	2.8×10 ⁴	3.1×10 ²	-
Cutting board	6.2×10 ³	2.2×10 ²	-
Wicker basket	1.8×10 ²	1.0×10 ¹	-
Serving dish	6.2×10 ³	3.8×10 ¹	-
Dishcloth	3.3×10 ³	2.9×10 ³	-
Sink	1.9×10 ¹	ND ¹	-
Bottom of kitchen	5.2×10 ⁶	4.5×10 ³	-

¹ Not detected

² Indicate the sample was negative by enrichment

Table 27. Microbial counts of utensil and equipment used in general product flow after disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water

Utensil/Equipment	Total viable cell count (CFU/10 cm ²)	Coliform count (CFU/10 cm ²)	<i>Staphylococcus aureus</i>
Rubber gloves	2.5×10 ¹	ND	- ²
Chef knife	6.1×10 ¹	ND	-
Cutting board	3.4×10 ¹	ND	-
Wicker basket	2.7×10 ¹	ND	-
Serving dish	ND ¹	ND	-
Dishcloth	ND	ND	-
Sink	ND	ND	-
Bottom of kitchen	1.1×10 ¹	ND	-

¹ Not detected

² Indicate the sample was negative by enrichment

바. 미산성 차아염소산수 침지살균 잔류염소량 분석

증류수를 대조구로 하여 기계적 생성방식의 3종의 염소계 살균소독제로 상추를 침지살균한 다음 염소 잔류량을 분석한 결과는 다음의 Table 28와 같았다. 미산성 차아염소산수는 결합형 염소만이 70 ppb 수준으로 검출되었고 약알칼리성 전기분해수는 유리 염소는 40 ppb, 결합형 염소는 80 ppm 수준으로 검출되었다. 강산성 차아염소산수는 결합형 염소가 150 ppb 수준으로 잔류한 것으로 분석되었다(Table 28).

일반적인 음용수의 염소량을 감안할 때 미산성 차아염소산수를 비롯한 3종의 차아염소산수 모두 염소 잔류량이 수도수 이하인 것으로 판단되었다.

Table 28. Residual chlorine recovered in lettuce after disinfection with various chlorine disinfectants

Disinfectant	Iodometric method	DPD metric method	
	Total chlorine (ppm)	Free chlorine (ppm)	Combined chlorine (ppm)
WAHW ¹	0.0 ⁵	0.0	0.07
LAEW ²	0.0	0.04	0.08
SAEW ³	0.0	0.0	0.15
DW ⁴	0.0	0.0	0.0

¹ Weakly acidic hypochlorous acid water

² Low alkaline electrolyzed acid water

³ Strong electrolyzed acid water

⁴ Distilled water

⁵ Data represent means of three measurements.

사. 미산성 차아염소수 침지살균 과채류의 저장중 품질변화

미산성 차아염소산수 침지살균에 의한 과채류의 저장중 품질변화를 조사하기 위하여 사과, 귤, 상추, 깻잎, 케일, 치콘, 딸기, 방울토마토를 중량비 20배수의 미산성 차아염소산수에 30분간 침지하여 살균한 다음 30분간 자연탈수하고 트레이와 랩을 이용하여 개별 포장한 다음 10℃에 저장하면서 사과와 귤은 5일 간격으로 상추, 깻잎, 케일, 치콘, 딸기 및 방울토마토는 2일 간격으로 조직감, 총균수, 대장균군수, 효모 및 곰팡이수, 표면색도, 중량감소율 및 9점 척도법으로 외관(appearance), 색(color), 염소취(off-flavor), 종합적기호도(overall acceptability)를 관능평가 하였다.

저장중 총균수의 변화는 Table 29와 같았다. 사과는 미산성 차아염소산수 침지살균으로 1 log cycle, 감귤은 1 log cycle 이하의 감균효과를 나타내었다. 감균효과가 낮은 것은 사과와 감귤의 초기 균수가 10^1 - 10^2 CFU/g으로 매우 낮았기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 총균수는 저장 10-15일 이후까지도 전반적으로 1 log cycle 정도의 낮은 균수를 나타내었으며 효모 및 곰팡이수에서도 유사한 경향을 보였다. 상추의 경우에는 초기균수를 2 log cycle, 깻잎은 4 log cycle, 케일과 치콘은 2 log cycle, 딸기와 방울토마토는 1 log cycle의 감균 효과를 확인할 수 있었다. 저장중 미생물학적 품질변화는 초기균수의 감균효과가 저장 1-3일 정도 유지되는 것으로 나타났다.

조직감인 hardness는 시료간 개체편차가 비교적 큰 편이어서 미산성 차아염소산수 처리에 따른 효과를 뚜렷히 나타내지는 못한 것으로 판단되나 전반적으로는 처리에 따른 감소는 나타나지 않는 것으로 생각되었다(Table 30). 또한 중량감소율 역시 전반적으로 처리에 따른 효과가 명확히 나타나지 않았으나 미산성 차아염소산수 침지살균 시료의 감소율이 다소 컸다. 이는 침지세정후 잔류수분의 증발에 따른 것으로 추정되나 시료에 따라서는 호흡율 등에 차이가 있는 것인지에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각되었다(Table 31).

저장중 표면색도의 변화를 Table 32에서와 같이 사과의 경우에는 L값은 저장기간의 경과에 따라 대조구에 비해 낮은 감소율을 나타내었고 a값과 b값은 유사한 경향을 나타내었다. 감귤은 대조구와 미산성 차아염소산수 침지살균 처리구간의 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 상추의 경우에는 초기 L값이

미산성 차아염소산수 처리구가 다소 낮은 값을 보였으나 저장기간 경과에 따른 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다. 깻잎의 경우에도 상추와 유사하여 L값이 다소 감소한 경향을 보였으나 저장기간 경과에 따른 차이는 없는 것으로 판단되었다. 엽채류인 케일과 치콘에서도 상추, 깻잎과 유사한 초기 L값의 감소 경향을 나타내었으나 이 역시 저장기간 경과에 따른 유의적 차이는 확인되지 않았다.

딸기와 방울토마토의 경우에는 채소류와는 달리 처리구와 미산성 차아염소산수 침지살균에 따른 표면색도의 차이는 확인되지 않았다.

저장중 관능평가를 통한 품질 특성을 평가한 결과, Table 33과 같았다. 사과 는 저장초기에서부터 저장후반인 25일까지 모두 미산성 차아염소산수로 처리 구가 무처리구에 비해 외관과 종합적 기호도에서 높게 평가되었으며 염소취는 처리와 무처리 모두 유사한 수준으로 거의 없는 것으로 평가되었다. 감귤의 경우에는 사과와 유사한 경향을 나타내었으나 15일 이후 미산성 차아염소산수로 처리구가 무처리구에 비해 다소 높게 평가되었다. 이는 미산성 차아염소산수로 처리에 의한 품질 열화가 지연되었기 때문인 것으로 판단되었다. 채소류 인 상추, 깻잎, 케일, 치콘, 딸기 및 방울토마토도 외관, 종합적 기호도 및 염 소취에서 사과 및 감귤과 유사한 경향을 보였으나 저장 5일 이후에 무처리에 비해 다소 높게 평가되는 경향을 나타내었다. 이 역시 미산성 차아염소산수로 처리에 의해 품질열화가 지연되었기 때문인 것으로 생각되었다. 사과 등 8종 의 과채류의 침지살균후 저장중 외관의 변화는 Figs 17-32 에 나타낸 바와 같 다.

Table 29. Change in microbial counts of some fruits and vegetables disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C

(Unit : CFU/g)

Sample	Microbial count	Storage time (days)						
		0	5	10	15	20	25	
Apple	Control	Total viable cell	3.50×10^2	2.90×10^2	7.15×10^2	1.48×10^3	1.75×10^2	1.92×10^2
		Yeast & mold	1.75×10^2	1.70×10^2	1.95×10^2	ND	ND	ND
		Coliform	ND ¹	ND	ND	ND	ND	ND
	Disinfected	Total viable cell	2.50×10^1	4.75×10^1	1.00×10^1	ND	2.00×10^1	2.30×10^1
		Yeast & mold	1.50×10^1	ND	ND	ND	ND	ND
		Coliform	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mandarine orange	Control	Total viable cell	2.00×10^1	2.65×10^2	2.60×10^4	ND	2.00×10^1	2.00×10^1
		Yeast & mold	1.5×10^1	1.05×10^2	1.5×10^1	ND	ND	ND
		Coliform	ND	ND	N.D.	ND	ND	ND
	Disinfected	Total viable cell	1.50×10^1	ND	1.00×10^1	ND	0.50×10^1	ND
		Yeast & mold	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Coliform	ND	ND	ND	ND	ND	ND

¹ ND : $<10^1$ CFU/g

Table 29. (continued)

(Unit : CFU/g)

Sample	Microbial count	Storage time(days)						
		0	1	3	5	7	9	
Leafy lettuce	Total viable cell	5.25×10^3	9.00×10^5	4.80×10^4	1.46×10^5	1.89×10^5	2.03×10^5	
	Control	Yeast & mold	5.00×10^1	ND	1.70×10^2	2.40×10^2	7.60×10^2	1.50×10^3
	Coliform	6.5×10^2	1.40×10^3	4.35×10^4	5.90×10^3	7.80×10^3	6.10×10^3	
	Disinfected	Total viable cell	8.00×10^1	ND	2.90×10^2	1.05×10^3	5.40×10^4	5.20×10^4
		Yeast & mold	ND ¹	ND	ND	ND	1.00×10^1	2.30×10^2
		Coliform	3.35×10^1	ND	1.01×10^2	2.50×10^1	7.15×10^2	4.80×10^2
Sesame leaf	Total viable cell	1.55×10^6	1.10×10^5	2.64×10^5	1.38×10^5	5.64×10^5	3.70×10^6	
	Control	Yeast & mold	4.00×10^3	1.00×10^2	7.15×10^4	4.55×10^3	1.86×10^5	2.10×10^5
	Coliform	3.50×10^4	1.35×10^4	1.46×10^3	8.55×10^3	1.28×10^5	2.30×10^5	
	Disinfected	Total viable cell	9.40×10^2	5.25×10^3	1.01×10^4	1.35×10^4	3.18×10^5	4.40×10^5
		Yeast & mold	1.65×10^2	7.50×10^1	2.80×10^2	7.30×10^2	3.60×10^2	1.23×10^2
		Coliform	4.50×10^2	3.60×10^2	3.80×10^3	1.90×10^3	1.86×10^5	2.70×10^5

¹ ND : <10¹ CFU/g

Table 29. (continued)

(Unit : CFU/g)

Sample	Microbial count	Storage time(days)						
		0	1	3	5	7	9	
Kale	Control	Total viable cell	5.30×10^2	8.95×10^2	5.95×10^2	7.80×10^3	7.90×10^3	7.20×10^3
		Yeast & mold	2.50×10^1	5.50×10^1	1.30×10^2	5.20×10^3	1.09×10^3	2.40×10^3
		Coliform	ND ¹	1.50×10^1	ND	ND	1.00×10^1	3.00×10^1
	Disinfected	Total viable cell	ND	ND	ND	1.50×10^1	1.96×10^3	2.10×10^3
		Yeast & mold	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Coliform	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chicon	Control	Total viable cell	7.90×10^4	6.50×10^4	4.80×10^4	6.80×10^4	4.21×10^5	4.80×10^5
		Yeast & mold	9.00×10^2	6.00×10^1	7.60×10^2	1.07×10^3	1.90×10^4	2.01×10^4
		Coliform	104×10^4	1.10×10^3	1.02×10^4	1.34×10^4	2.67×10^5	2.30×10^5
	Disinfected	Total viable cell	3.60×10^2	2.24×10^4	3.50×10^4	3.50×10^3	2.80×10^4	1.78×10^4
		Yeast & mold	ND	ND	3.70×10^2	1.25×10^2	8.50×10^1	2.20×10^1
		Coliform	7.50×10^1	1.45×10^2	2.65×10^2	2.65×10^3	2.60×10^4	1.75×10^4

¹ ND : <10¹ CFU/g

Table 29. (continued)

(Unit : CFU/g)

Sample	Microbial count	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Strawberry	Control	Total viable cell	7.30×10^3	1.17×10^3	5.70×10^3	1.60×10^3	8.55×10^3	2.30×10^5
		Yeast & mold	1.42×10^3	4.25×10^2	2.75×10^3	9.00×10^2	6.85×10^2	1.80×10^5
		Coliform	3.70×10^3	ND	5.00×10^1	9.55×10^2	2.50×10^1	3.00×10^1
	Disinfected	Total viable cell	7.50×10^2	1.50×10^2	1.85×10^3	1.35×10^2	6.50×10^2	1.95×10^5
		Yeast & mold	3.50×10^1	9.50×10^1	3.50×10^3	3.50×10^1	6.90×10^1	1.62×10^4
		Coliform	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cherry tomato	Control	Total viable cell	7.50×10^1	5.85×10^2	2.00×10^1	5.00×10^2	2.50×10^2	2.60×10^3
		Yeast & mold	ND	1.20×10^2	1.50×10^1	1.00×10^1	2.35×10^2	2.30×10^2
		Coliform	ND	5.00×10^2	ND	ND	2.00×10^1	2.00×10^1
	Disinfected	Total viable cell	ND	ND	1.00×10^1	ND	3.00×10^4	1.70×10^4
		Yeast & mold	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		Coliform	ND	ND	ND	ND	2.94×10^4	1.30×10^4

¹ ND : <10¹ CFU/g

Table 30. Change in hardness of some fruits and vegetables disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C (Unit : g/cm²)

Fruits		Storage time (days)					
		0	5	10	15	20	25
Apple	Control	84,458.4 ¹	92,831.5	105,555.6	127,976.2	99,523.8	124,813.7
	Disinfected	81,481.5	105,714.3	112,381.0	115,053.8	93,333.3	116,013.0
Mandarine orange	Control	137,612.6	20,720.7	15,525.2	13,380.3	14,210.3	5,376.3
	Disinfected	116,856.1	16,228.1	14,529.9	10,045.7	11,388.9	8,326.9
Vegetables		Storage time (days)					
		0	1	3	5	7	9
Leafy lettuce	Control	1,984.1	1,337.5	1,000.0	949.4	1,160.3	813.6
	Disinfected	2,013.6	1,724.1	1,648.4	1,310.0	1,501.5	956.6
Sesame leaf	Control	2,815.4	2,493.4	1,952.9	1,919.2	1,515.2	1,482.3
	Disinfected	3,571.5	3,131.3	2,963.0	2,222.2	2,571.5	1,550.5
Kale	Control	6,689.3	4,513.9	2,323.2	2,122.2	2,160.5	2,041.7
	Disinfected	5,912.0	4,528.3	2,495.0	2,454.0	2,863.0	1,950.2
Chicon	Control	2,313.5	1,851.9	1,765.3	2,828.3	2,164.5	1,847.4
	Disinfected	2,564.8	1,979.2	1,729.9	1,503.5	2,898.6	2,597.4
Strawberry	Control	8,100.2	7,142.9	1,587.3	808.9	632.9	418.1
	Disinfected	6,060.6	5,555.6	2,777.8	1,476.8	1,025.6	703.1
Cherry tomato	Control	22,083.3	19,166.7	17,094.0	10,077.5	15,277.8	13,218.7
	Disinfected	17,500.0	17,129.6	16,516.5	20,370.4	20,370.4	15,239.5

¹ Data represent means of three measurements.

Table 31. Change in weight degree rate of some fruits and vegetables disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C

(Unit : %)

Fruits		Storage time (days)				
		5	10	15	20	25
Apple	Control	0	0.09	0.15	0.11	0.14
	Disinfected	0	0.10	0.16	0.09	0.20
Mandarine orange	Control	0.03	0.22	0.47	0.99	0.22
	Disinfected	2.64	0	0.51	1.02	0.42
Vegetables		Storage time (days)				
		1	3	5	7	9
Leafy lettuce	Control	0.77	0.27	0.62	0.53	0.84
	Disinfected	7.15	1.47	1.63	1.84	1.27
Sesame leaf	Control	1.14	1.69	0.82	0.55	0.84
	Disinfected	2.64	4.30	2.06	0.98	1.16
Kale	Control	1.72	1.15	0.69	0.66	0.66
	Disinfected	4.43	1.09	0.76	0.67	0.57
Chicon	Control	1.57	1.42	0.79	1.23	1.28
	Disinfected	2.45	1.14	0.70	0.96	0.95
Strawberry	Control	0.40	0.74	0.68	0.64	1.29
	Disinfected	0.88	0.96	0.71	0.68	0.83
Cherry tomato	Control	0.20	0.58	0.30	0.28	0.36
	Disinfected	0.54	0.03	0.34	0.25	0.43

¹ Data represent means of three measurements.

Table 32. Change in Hunter's color value of some fruits and vegetables disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C

Sample	Color value	Storage time (days)						
		0	5	10	15	20	25	
Apple	Control	L	45.61 ± 2.13 ¹	41.97 ± 7.35	40.69 ± 3.77	40.17 ± 1.36	36.65 ± 0.62	35.09 ± 3.82
		a	21.20 ± 2.12	18.50 ± 4.90	25.39 ± 3.38	27.22 ± 0.07	27.96 ± 0.42	28.53 ± 2.38
		b	17.47 ± 1.51	15.74 ± 3.98	15.37 ± 0.62	15.80 ± 0.42	14.14 ± 0.14	12.34 ± 1.91
	Disinfected	L	43.64 ± 3.89	41.52 ± 2.44	42.15 ± 3.48	41.77 ± 0.41	36.79 ± 5.34	38.77 ± 4.83
		a	21.41 ± 4.14	20.94 ± 1.83	23.39 ± 6.41	24.25 ± 0.82	24.30 ± 3.08	26.84 ± 4.85
		b	15.50 ± 2.15	15.46 ± 0.57	15.08 ± 1.41	15.86 ± 0.39	13.43 ± 2.64	15.40 ± 2.58
Mandarine orange	Control	L	60.53 ± 2.00	58.47 ± 0.61	55.87 ± 2.91	59.30 ± 1.30	58.33 ± 0.88	58.79 ± 0.86
		a	25.28 ± 0.65	23.75 ± 0.72	18.65 ± 2.13	21.15 ± 4.03	25.05 ± 0.38	25.16 ± 0.64
		b	36.57 ± 1.29	34.98 ± 0.34	33.27 ± 2.12	37.07 ± 0.93	36.28 ± 0.34	37.22 ± 0.33
	Disinfected	L	55.65 ± 1.18	56.38 ± 2.06	56.58 ± 0.74	56.32 ± 1.68	58.25 ± 0.63	58.53 ± 0.65
		a	25.27 ± 1.44	25.97 ± 2.12	26.01 ± 1.65	24.29 ± 0.62	24.56 ± 0.26	25.39 ± 0.48
		b	33.53 ± 0.53	33.05 ± 1.85	33.63 ± 0.81	34.29 ± 1.38	35.24 ± 0.25	36.08 ± 0.44

¹ Data represent means of three measurements ± standard.

Table 32. (continued)

Sample	Color value	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Leafy lettuce	Control	L	37.86 ± 5.22	36.71 ± 1.76	36.60 ± 3.42	35.57 ± 3.11	37.06 ± 1.80	37.59 ± 0.49
		a	-13.23 ± 0.89	-14.10 ± 0.61	-13.87 ± 0.30	-13.60 ± 0.88	-14.49 ± 0.23	-14.55 ± 0.07
		b	16.07 ± 1.78	16.75 ± 1.06	16.84 ± 0.45	15.78 ± 1.09	17.24 ± 0.59	17.48 ± 0.23
	Disinfected	L	31.04 ± 2.58	32.92 ± 2.59	37.38 ± 1.91	35.11 ± 3.07	36.90 ± 0.54	37.37 ± 0.44
		a	-12.49 ± 0.82	-13.08 ± 1.25	-14.44 ± 0.40	-13.63 ± 0.92	-14.43 ± 0.13	-14.45 ± 0.23
		b	14.93 ± 1.18	15.41 ± 1.18	17.94 ± 1.30	16.55 ± 1.15	17.28 ± 0.50	17.69 ± 0.29
Sesame leaf	Control	L	33.52 ± 1.37	31.73 ± 2.30	32.63 ± 1.99	32.17 ± 3.43	34.13 ± 0.70	34.57 ± 0.40
		a	-10.84 ± 0.22	-10.76 ± 1.06	-11.65 ± 0.28	-9.90 ± 2.47	-11.69 ± 0.33	-11.92 ± 0.21
		b	13.00 ± 0.97	12.42 ± 2.03	12.88 ± 1.88	11.57 ± 3.83	13.59 ± 0.43	13.55 ± 0.19
	Disinfected	L	29.33 ± 1.98	30.27 ± 1.83	30.17 ± 0.87	28.02 ± 1.45	28.79 ± 1.40	31.98 ± 0.25
		a	-10.06 ± 0.46	-10.71 ± 0.85	-11.11 ± 0.55	-10.65 ± 0.38	-10.21 ± 0.41	-10.49 ± 0.36
		b	10.80 ± 0.68	12.00 ± 1.34	12.33 ± 0.45	11.40 ± 0.70	11.29 ± 1.04	11.60 ± 0.56

¹ Data represent means of three measurements ± standard.

Table 32. (continued)

Sample	Color value	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Kale	Control	L	32.45 ± 0.94	33.24 ± 3.50	37.06 ± 5.12	43.85 ± 5.15	48.38 ± 3.65	48.16 ± 0.21
		a	-8.45 ± 0.45	-8.19 ± 0.37	-11.50 ± 1.86	-13.21 ± 1.27	-14.36 ± 0.93	-14.94 ± 0.42
		b	8.78 ± 0.42	8.88 ± 0.91	13.84 ± 4.23	19.02 ± 3.92	23.22 ± 2.99	21.99 ± 0.21
	Disinfected	L	31.89 ± 1.47	32.03 ± 0.80	35.75 ± 0.68	38.24 ± 2.07	34.14 ± 1.10	34.69 ± 0.55
		a	-9.15 ± 0.86	-7.50 ± 0.59	-10.05 ± 1.72	-11.51 ± 1.22	-9.12 ± 0.52	-9.92 ± 0.26
		b	9.61 ± 0.97	7.87 ± 0.45	11.53 ± 2.30	13.89 ± 2.70	9.72 ± 0.64	9.84 ± 0.26
Chicon	Control	L	20.80 ± 1.66	24.45 ± 3.34	24.97 ± 4.94	20.89 ± 2.80	26.86 ± 5.04	27.93 ± 0.40
		a	1.55 ± 0.43	1.57 ± 0.77	0.81 ± 0.59	1.54 ± 0.48	-1.07 ± 3.15	-0.27 ± 1.54
		b	2.97 ± 1.32	3.57 ± 1.55	4.79 ± 0.84	4.07 ± 0.93	5.69 ± 3.25	6.01 ± 0.20
	Disinfected	L	20.40 ± 1.71	21.77 ± 1.88	23.19 ± 0.86	26.06 ± 4.12	24.10 ± 1.56	24.73 ± 0.53
		a	1.18 ± 0.39	0.25 ± 1.67	0.38 ± 1.32	2.10 ± 1.31	0.45 ± 0.15	0.53 ± 0.06
		b	3.79 ± 0.72	4.29 ± 2.01	5.26 ± 1.36	4.35 ± 0.94	4.91 ± 0.35	5.20 ± 0.36

¹ Data represent means of three measurements ± standard.

Table 32. (continued)

Sample	Color value	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Strawberry	Control	L	31.01 ± 2.64	31.60 ± 4.03	28.63 ± 2.11	31.16 ± 2.83	31.42 ± 3.66	31.09 ± 1.41
		a	32.79 ± 4.44	31.88 ± 1.85	32.27 ± 2.21	36.14 ± 1.48	34.42 ± 0.27	35.05 ± 0.25
		b	14.41 ± 3.06	13.76 ± 2.03	13.19 ± 1.86	15.23 ± 1.34	15.03 ± 2.61	16.86 ± 0.17
	Disinfected	L	29.85 ± 3.11	30.87 ± 4.25	30.28 ± 1.63	29.12 ± 3.97	28.07 ± 2.39	29.53 ± 0.09
		a	31.99 ± 1.20	29.94 ± 1.71	31.70 ± 3.26	31.58 ± 6.21	31.60 ± 3.00	34.86 ± 0.26
		b	13.87 ± 2.59	13.16 ± 3.68	13.96 ± 1.25	13.04 ± 4.51	12.13 ± 2.02	12.42 ± 0.47
Cherry tomato	Control	L	30.86 ± 2.11	30.83 ± 0.87	30.36 ± 1.21	30.20 ± 1.03	31.28 ± 1.01	31.75 ± 1.03
		a	13.29 ± 2.90	11.51 ± 1.50	14.05 ± 1.00	16.22 ± 0.49	14.88 ± 3.71	17.75 ± 0.26
		b	10.96 ± 1.12	10.02 ± 0.65	10.62 ± 0.74	11.93 ± 1.05	10.82 ± 1.32	11.77 ± 0.34
	Disinfected	L	30.46 ± 0.75	29.75 ± 1.48	30.99 ± 0.98	30.74 ± 0.04	31.37 ± 1.46	32.02 ± 0.26
		a	12.74 ± 1.79	11.60 ± 0.73	13.62 ± 3.13	12.66 ± 0.59	13.11 ± 2.83	15.27 ± 0.56
		b	11.00 ± 0.68	10.45 ± 0.50	11.27 ± 0.39	11.15 ± 0.21	9.88 ± 1.40	10.36 ± 0.45

¹ Data represent means of three measurements±standard.

Table 33. Sensory characteristics of some fruits and vegetables disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	5	10	15	20	25	
Apple	Control	Appearance(look)	7.20±1.30	6.00±1.58	6.00±2.92	6.40±0.89**	6.20±0.84	5.20±0.84
		Appearance(color)	6.20±1.30	6.40±0.89	7.20±0.84	7.20±0.45***	6.00±1.22	6.00±0.71
		Chlorine odor	1.00±0.00	2.20±1.64	1.00±0.00	1.40±0.89	1.60±0.89	1.00±0.00
		Overall preference	7.00±1.00A	6.20±1.30AB	6.80±1.30A	6.20±1.10AB**	5.20±0.84B	5.80±0.55AB
	Disinfected	Appearance(look)	7.40±0.89A	7.60±0.89A	6.00±2.92AB	4.00±0.71C	6.40±0.89AB	5.40±0.55BC
		Appearance(color)	7.60±0.50A	7.60±0.89A	7.40±0.55AB	4.00±0.71D	6.60±0.55CB	6.40±0.55C
		Chlorine odor	1.20±0.45AB	2.40±1.52A	1.00±0.00B	1.60±1.34AB	1.60±0.89AB	1.00±0.00B
		Overall preference	8.20±0.84A	7.60±0.89A	7.00±1.00AB	3.60±1.14C	6.20±1.10B	6.00 ± 0.84B

¹ Means with the same superscripts in a column(A~D) are not significantly different from each other at a=0.05 as determined by Duncan's multiple range test

Table 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	5	10	15	20	25	
Mandarine organge	Control	Appearance(look)	7.20±0.84A ¹	6.20±2.49A	3.00±1.22B	2.40±0.55B	1.80±0.84B*	2.40±0.89B
		Appearance(color)	7.20±0.84A	7.40±0.55A	3.40±1.14B	3.00±1.00B*	2.60±1.52B	2.60±1.14B
		Chlorine odor	1.00±0.00B	2.60±1.82A	1.00±0.00B	1.60±1.34AB	1.20±0.45B	1.40±0.55AB
		Overall preference	7.20±1.30A	5.80±2.28A	3.40±1.14B	2.00±0.71CB	1.40±0.55C	1.60±0.55C*
Mandarine organge	Disinfected	Appearance(look)	7.20±1.30A	6.40±1.52AB	3.20±1.64CD	4.00±1.73CD	4.60±0.55CB	2.20±1.30D
		Appearance(color)	7.60±0.55A	6.40±1.52AB	4.00±1.41CD	5.40±1.52CB	4.40±0.55C	2.60±1.14D
		Chlorine odor	1.00±0.00B	3.00±2.00A	1.00±0.00B	1.40±0.89AB	2.00±0.45AB	1.40±0.55AB
		Overall preference	7.60±0.89A	6.60±1.52A	3.60±1.52B	4.00±2.35B	2.80±1.14BC	1.00±0.00C

¹ Means with the same superscripts in a column(A~D) are not significantly different from each other at a=0.05 as determined by Duncan's multiple range test

Table 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)					
		0	1	3	5	7	9
Control	Appearance(look)	7.40±0.89A ¹	6.40±0.55A	6.80±1.30A	5.00±0.71B	4.20±0.84B	4.60±0.55B
	Appearance(color)	7.60±0.89A	7.80±0.45A	7.40±1.34A	4.80±0.84B	4.60±0.89B	5.20±0.84B
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±1.34A	1.00±0.00B	1.20±0.45B	1.00±0.00B
	Overall preference	7.40±1.34A	7.00±1.00A	6.80±1.10A	4.00±1.73B	4.60±1.14B	4.80±0.45B
Leafy lettuce	Appearance(look)	6.80±0.84A	6.80±0.45A	6.20±1.30AB	4.80±0.84C	5.40±0.55CB	4.60±0.55C
	Appearance(color)	7.40±0.55AB	7.60±0.55A	6.20±1.64CB	5.00±1.00C	6.00±0.71C	5.20±0.84C
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±1.52A	1.00±0.00B	1.20±0.45B	1.00±0.00B
	Overall preference	7.20±0.84A	7.00±0.71A	6.00±2.00AB	5.20±0.45B	6.00±1.22AB	4.80±0.45B

¹ 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 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Sesame leaf	Control	Appearance(look)	7.60±0.55A ¹	7.80±0.45A	5.40±1.34B	6.40±0.89AB	5.00±1.87B	5.80±0.45B
	Appearance(color)	7.60±0.55AB	8.00±0.00A	5.60±1.52C	6.20±0.84BC	4.60±1.95C	6.20±0.84BC	
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±1.14A	1.00±0.00B	1.20±0.45B	1.00±0.00B	
	Overall preference	7.40±0.89A	7.40±0.89A	6.00±1.87AB	6.20±0.45AB	4.80±1.92B	5.80±0.45AB	
Disinfected	Appearance(look)	7.80±0.45A	7.80±0.45A	6.00±1.41B	6.40±0.89B	5.80±1.30B	5.80±0.45B	
	Appearance(color)	7.80±0.45A	8.00±0.00A	6.00±1.22B	6.20±0.84B	5.40±1.52B	6.20±0.84B	
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	3.80±2.59A	1.00±0.00B	1.20±0.45B	1.00±0.00B	
	Overall preference	7.60±0.55A	7.60±0.55A	6.40±1.67AB	6.20±0.45AB	5.60±1.67B	5.80±0.45B	

¹ 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 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Kale	Control	Appearance(look)	7.40±0.55A ¹⁾	7.20±0.84A	6.80±1.79A	3.60±0.55B	3.40±1.52B	2.20±0.45B
		Appearance(color)	7.40±0.55A	7.40±0.89A	6.60±1.52A	2.80±0.45C	4.20±1.10B	2.40±0.55C ^{**}
		Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.00±1.22A	1.00±0.00B	1.20±0.45B	1.00±0.00B
		Overall preference	7.00±1.22A	6.80±0.84A	6.20±1.79A	3.40±0.89BC	4.60±1.14B	2.20±0.45C ^{**}
	Disinfected	Appearance(look)	7.40±0.55A	7.20±0.45A	6.60±2.07AB	4.80±0.84BC	5.20±2.39B	3.20±0.84C
		Appearance(color)	7.20±0.45A	7.60±0.55A	7.00±1.87A	4.00±0.71C	5.60±0.89B	4.20±0.84C
		Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±1.34A	1.60±0.00AB	1.20±0.45B	1.00±0.00B
		Overall preference	6.80±1.10A	7.20±0.45A	6.60±1.82A	4.40±0.55B	6.00±0.71A	4.00±0.71B

¹⁾ 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 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Chicon	Control	Appearance(look)	5.80±0.84A ¹⁾	5.20±1.64A	5.60±1.95A	2.40±0.55B	5.20±1.92B	2.00±0.00B
		Appearance(color)	5.20±1.10A	5.20±0.84A	6.00±2.35A	2.00±0.00B	5.00±1.41A	2.20±0.45B
		Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.20±1.30A	1.00±0.00B	1.00±0.00B	1.00±0.00B
		Overall preference	5.60±1.67A	4.80±0.45A	5.20±2.28A*	2.60±0.55BC	4.20±1.30AB	2.00±0.00C**
	Disinfected	Appearance(look)	6.40±0.55A	5.40±1.34A	6.20±1.79A	2.80±0.45B	5.40±1.67A	2.40±0.89B
		Appearance(color)	6.00±0.71AB	5.40±0.89AB	6.40±1.82A	2.40±0.55C	4.60±1.52B	2.80±0.45C
		Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±1.34A	1.00±0.00B	1.00±0.00B	1.00±0.00B
		Overall preference	6.20±0.84A	5.20±0.84A	5.60±1.82A	3.40±0.55B	5.00±0.71A	2.80±0.45B

¹⁾ 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 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Strawberry	Control	Appearance(look)	5.80±0.84A ¹⁾	6.00±0.71A	6.00±1.22A ^{***}	1.60±0.55B	1.80±0.84B	1.00±0.00B
		Appearance(color)	6.20±0.84A	5.80±0.84A	6.60±0.89A ^{***}	1.60±0.55BC	2.20±0.84B	1.00±0.00C
		Chlorine odor	1.40±0.55AB	1.00±0.00B	2.20±1.64A	1.00±0.00B	1.40±0.89AB	1.00±0.00B
		Overall preference	6.20±0.84A	5.80±0.84A	5.20±1.64A [*]	1.60±0.55B	1.00±0.00B	1.00±0.00B
	Disinfected	Appearance(look)	6.00±0.71A	5.00±1.22A	2.20±1.10B	1.20±0.45BC	1.80±0.84BC	1.00±0.00C
		Appearance(color)	6.20±0.84A	5.20±0.45B	2.20±0.84C	1.20±0.45D	2.20±0.84CD	1.00±0.00D
		Chlorine odor	1.40±0.55	1.00±0.00	1.80±0.84	1.00±0.00	1.40±0.89	1.00±0.00
		Overall preference	6.80±0.84A	5.00±0.71B	1.60±0.89C	1.20±0.45C	1.20±0.45C	1.00±0.00C

¹⁾ Means with the same superscripts in a column(A~D) are not significantly different from each other at a=0.05 as determined by Duncan's multiple range test

Table 33. (Continued)

Sample	Sensory characteristics	Storage time (days)						
		0	1	3	5	7	9	
Cherry tomato	Control	Appearance(look)	8.20±0.45A ¹⁾	8.00±0.00A	6.80±0.84B	6.20±0.84BC	7.60± 0.55A	5.80±0.45C
	Appearance(color)	8.20±0.45A	8.80±0.00A	7.40±0.55A	6.20±0.84B	7.40± 0.55A	6.20±0.84B	
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.40±2.07A	1.00±0.00B	1.00± 0.00B	1.00±0.00B	
	Overall preference	8.20±0.45A	7.80±0.45AB	7.60±0.55AB	6.00±0.00C	7.20± 0.84B	5.80±0.45C	
Cherry tomato	Disinfected	Appearance(look)	8.20±0.45A	8.00±0.00A	6.80±0.84B	6.20±0.84BC	7.60±0.55A	5.60±0.55C
	Appearance(color)	8.20±0.45A	8.00±0.00A	7.40±0.55A	6.20±0.84B	7.40±0.55A	6.20±0.84B	
	Chlorine odor	1.00±0.00B	1.00±0.00B	2.60±2.07A	1.00±0.00B	1.00±0.00B	1.00±0.00B	
	Overall preference	8.20±0.45A	7.80±0.45AB	7.40±0.55AB	6.00±0.00C	7.20±0.84B	5.80±0.45C	

¹⁾ Means with the same superscripts in a column(A~D) are not significantly different from each other at a=0.05 as determined by Duncan's multiple range test

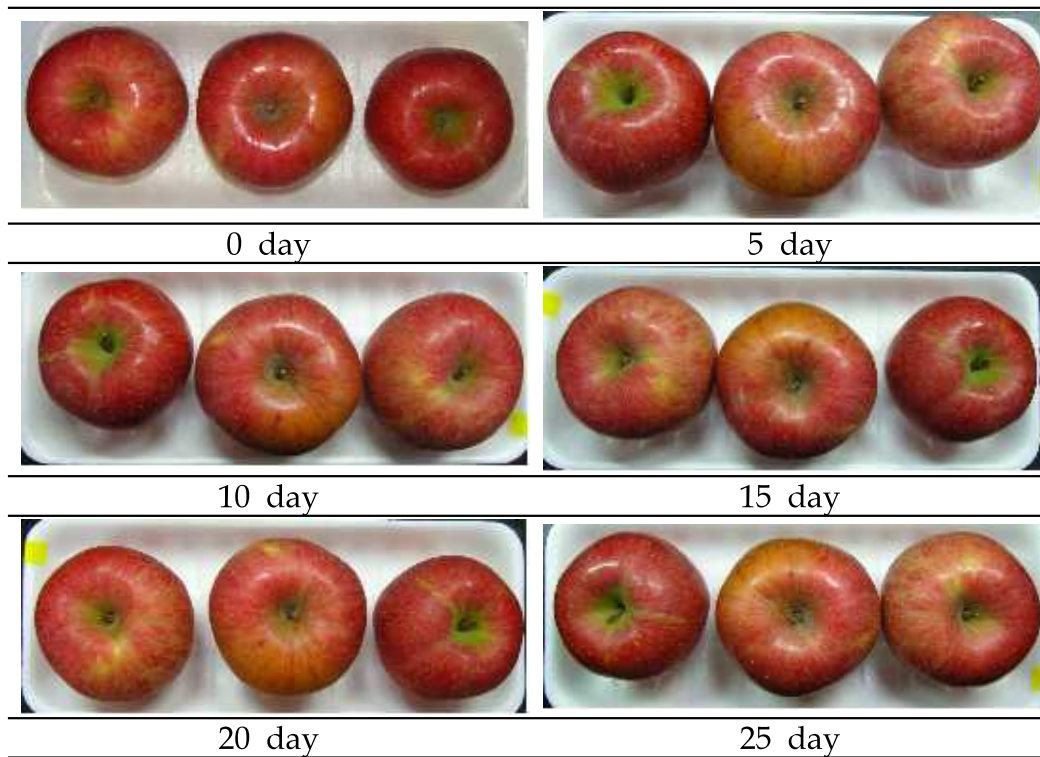


Fig. 17. Changes of appearance of apple not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 25 days

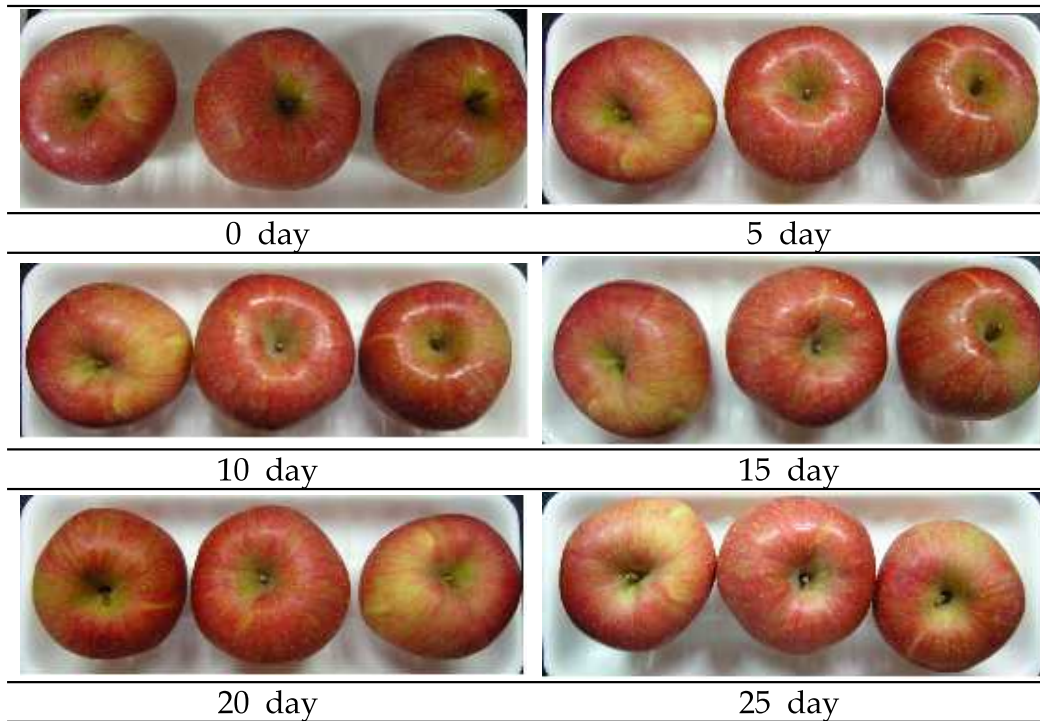


Fig. 18. Changes of appearance of apple disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 25 days

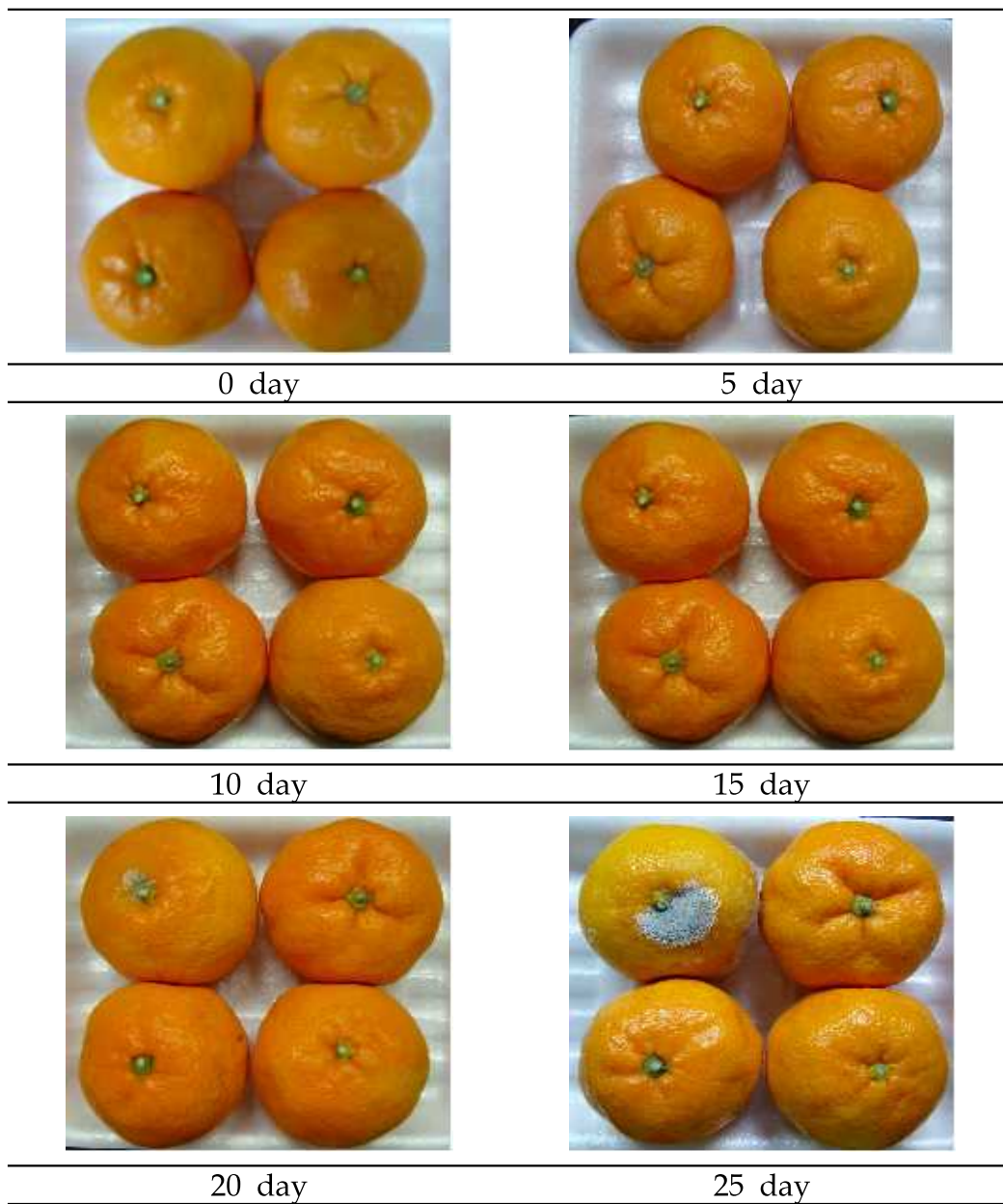


Fig. 19. Changes of appearance of mandarine orange not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 25 days

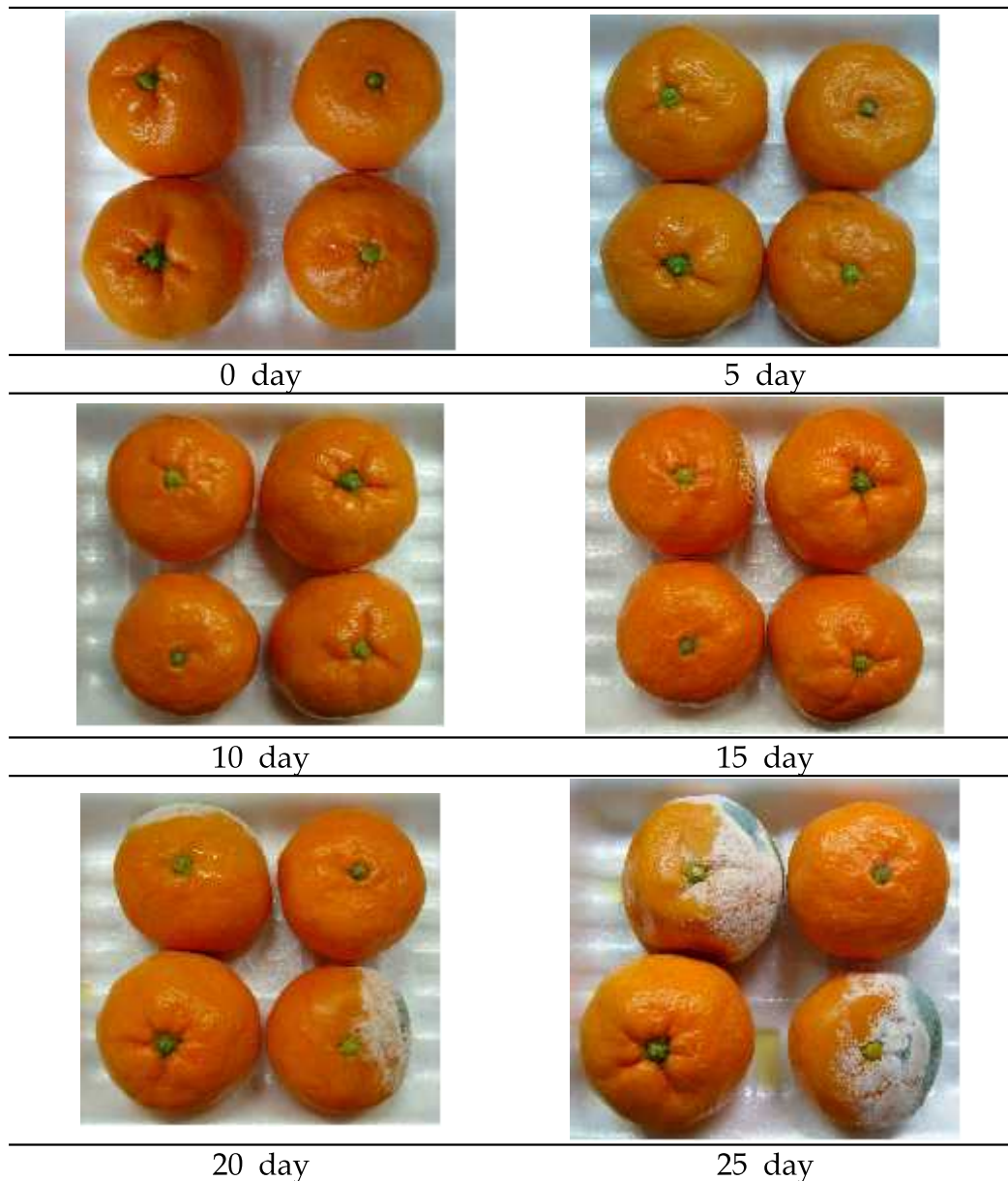


Fig. 20. Changes of appearance of manfarine orange disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 25 days

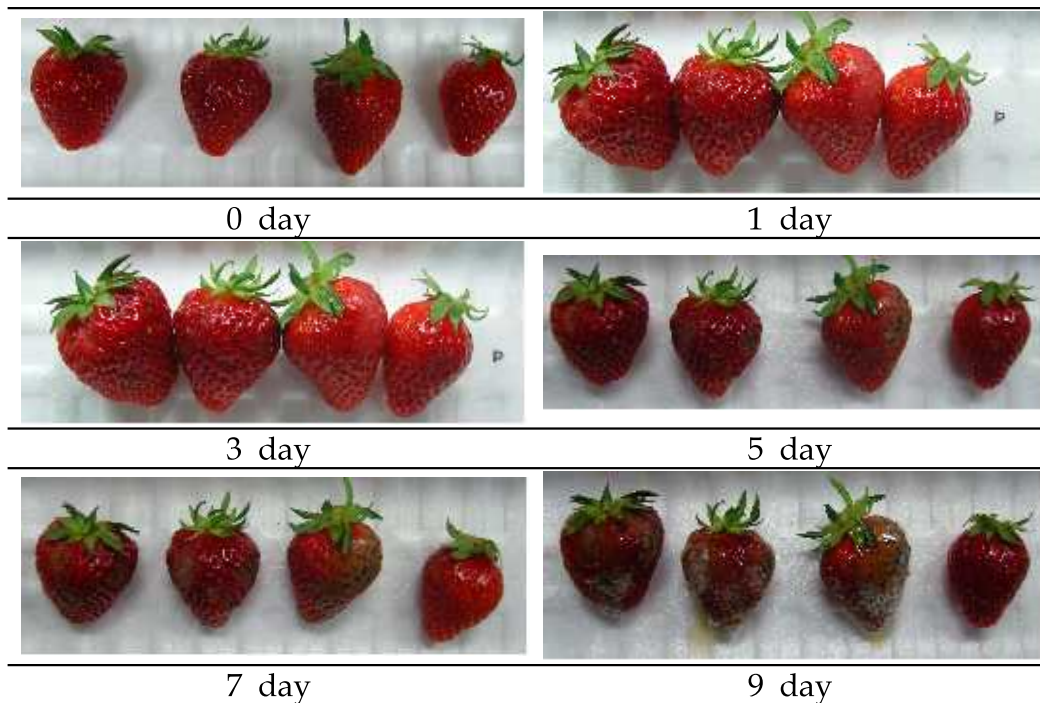


Fig. 21. Changes of appearance of strawberry not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

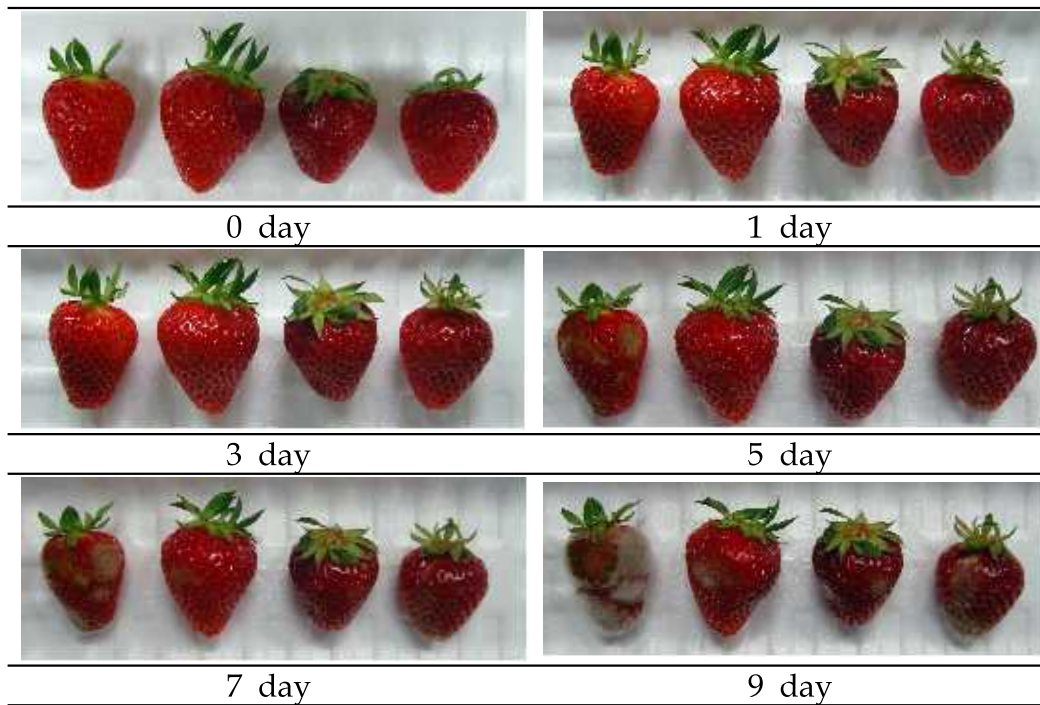


Fig. 22. Changes of appearance of strawberry disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

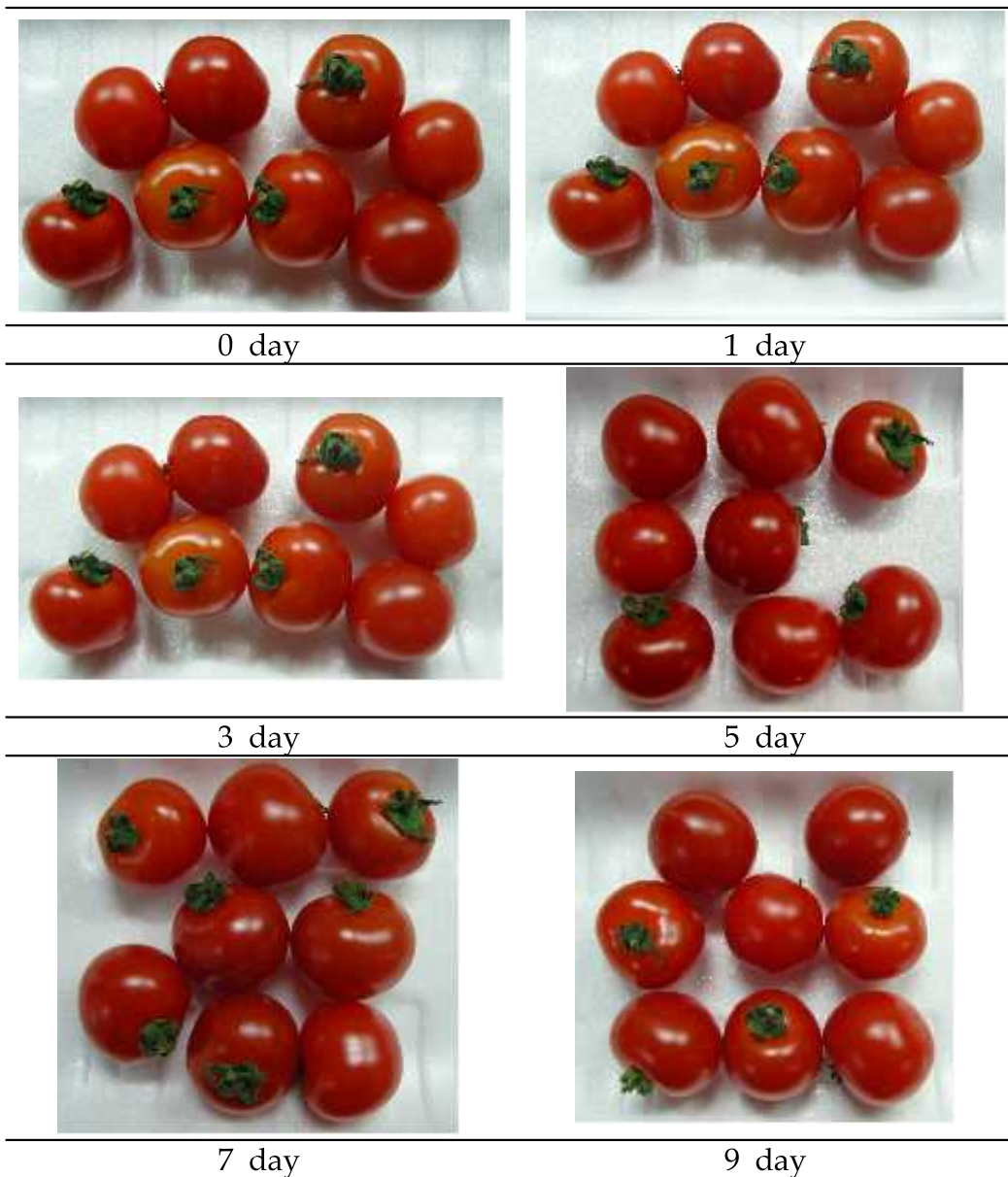


Fig. 23. Changes of appearance of cherry tomato not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

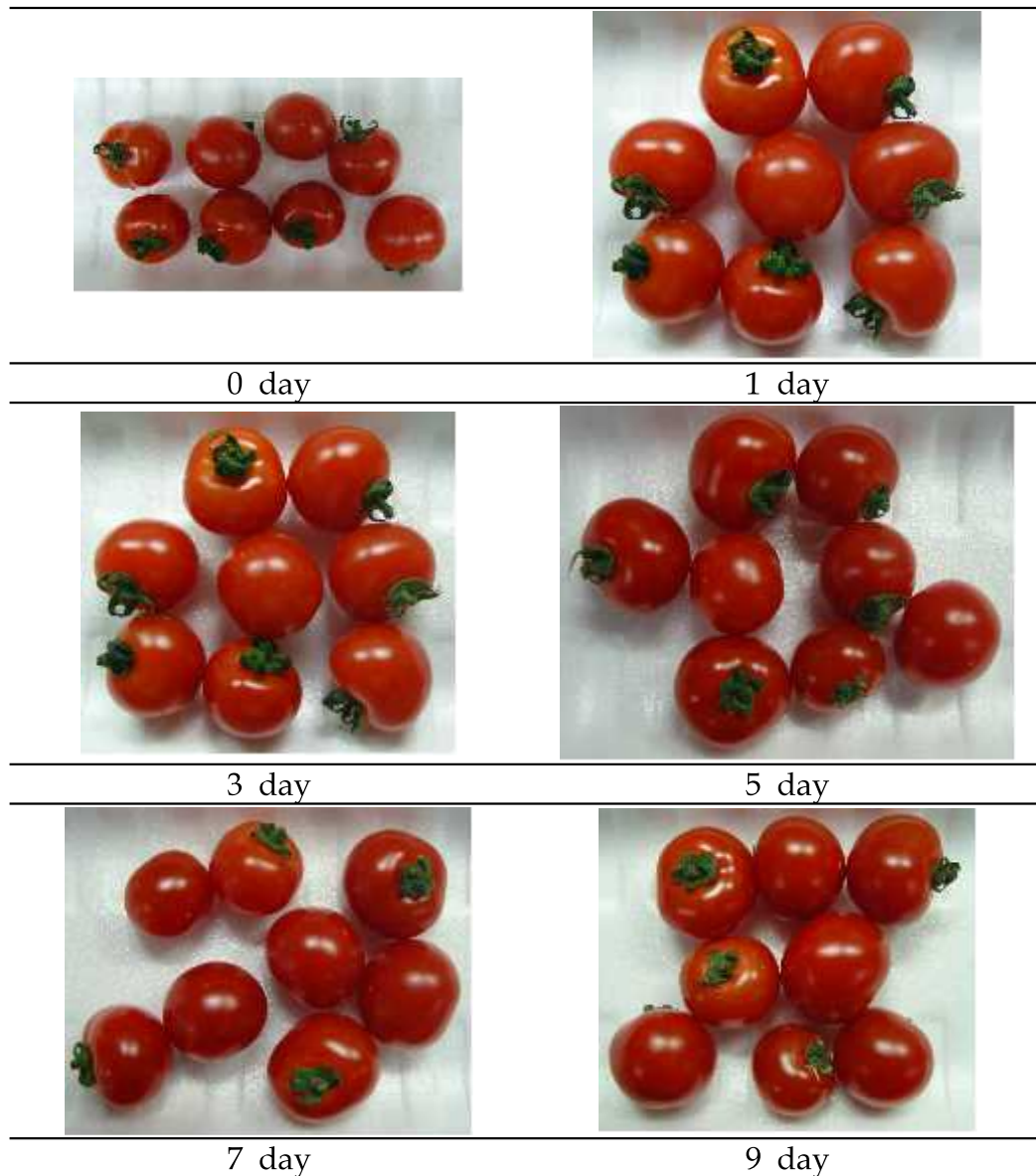


Fig. 24. Changes of appearance of cherry tomato disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

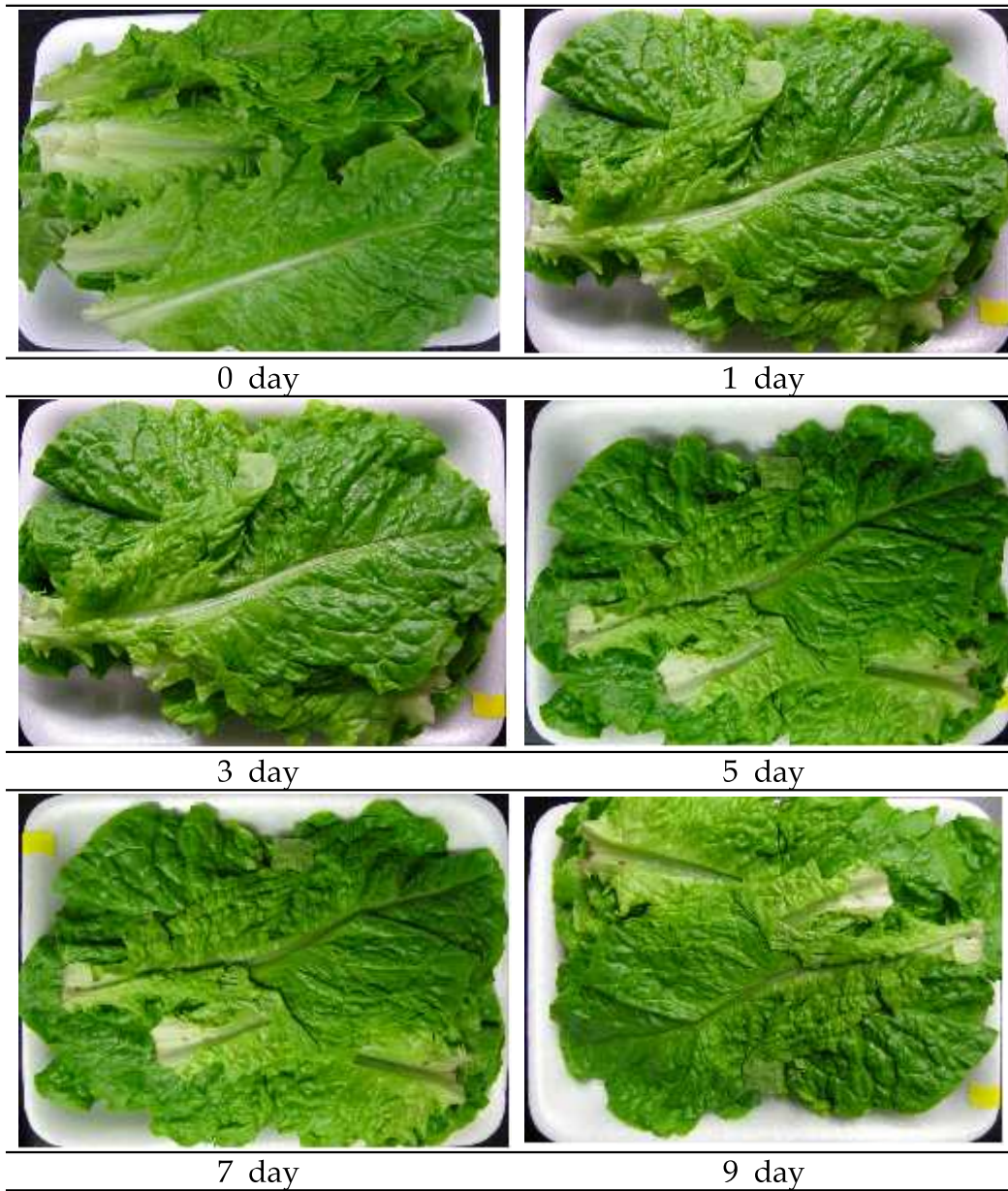


Fig. 25. Changes of appearance of leafy lettuce not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days



Fig. 26. Changes of appearance of leafy lettuce disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

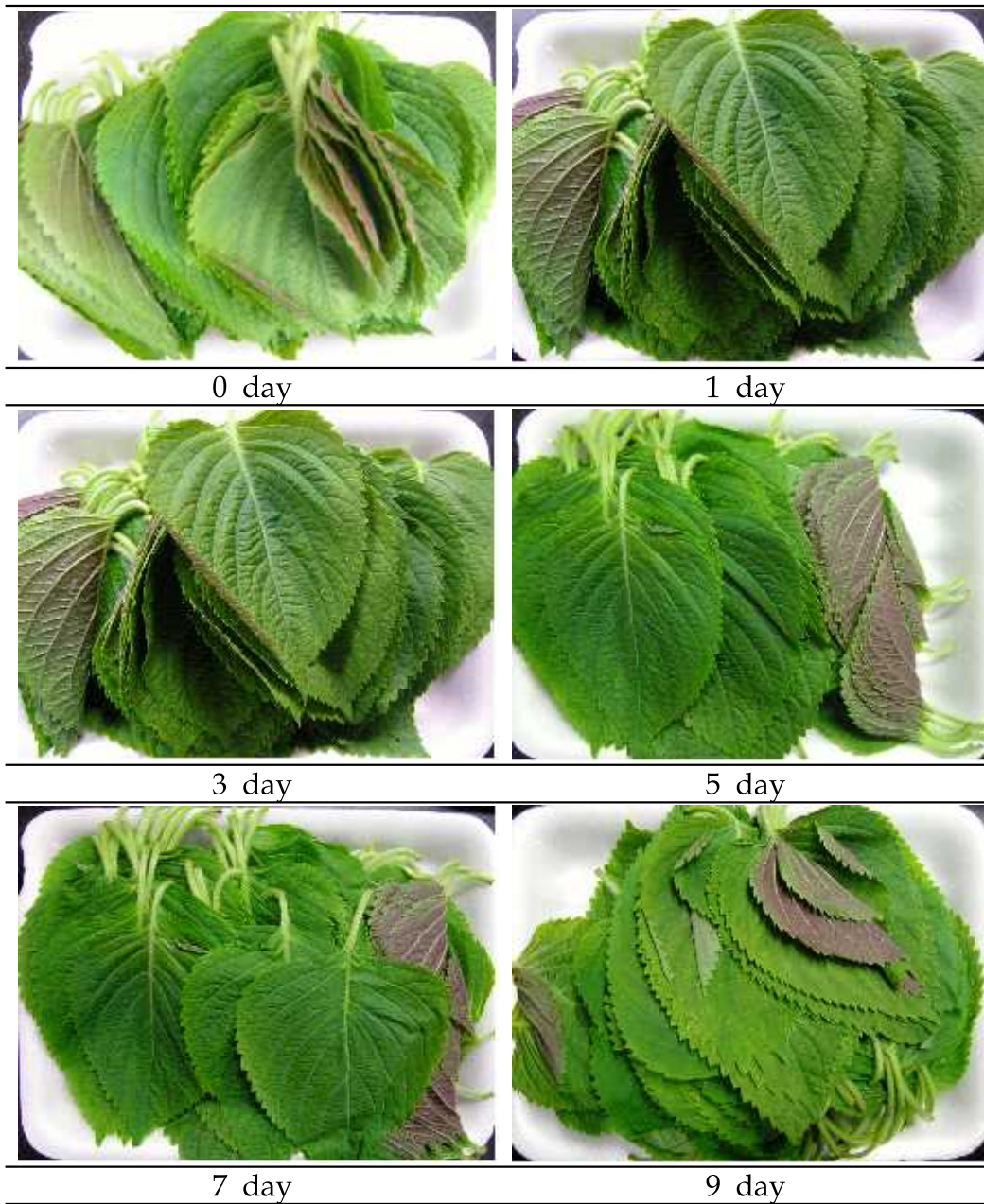


Fig. 27. Changes of appearance of sesame leaf not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

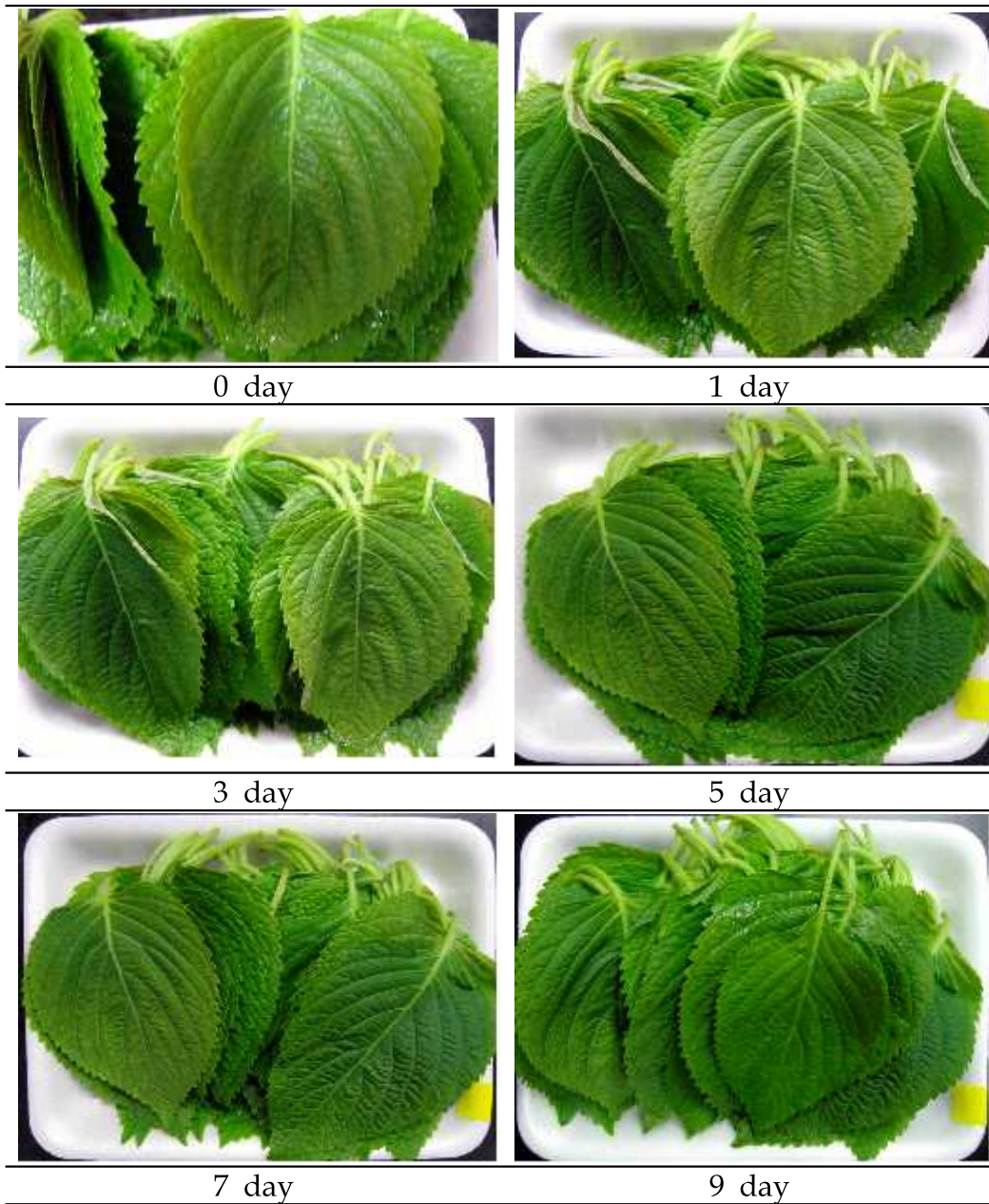


Fig. 28. Changes of appearance of sesame leaf disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

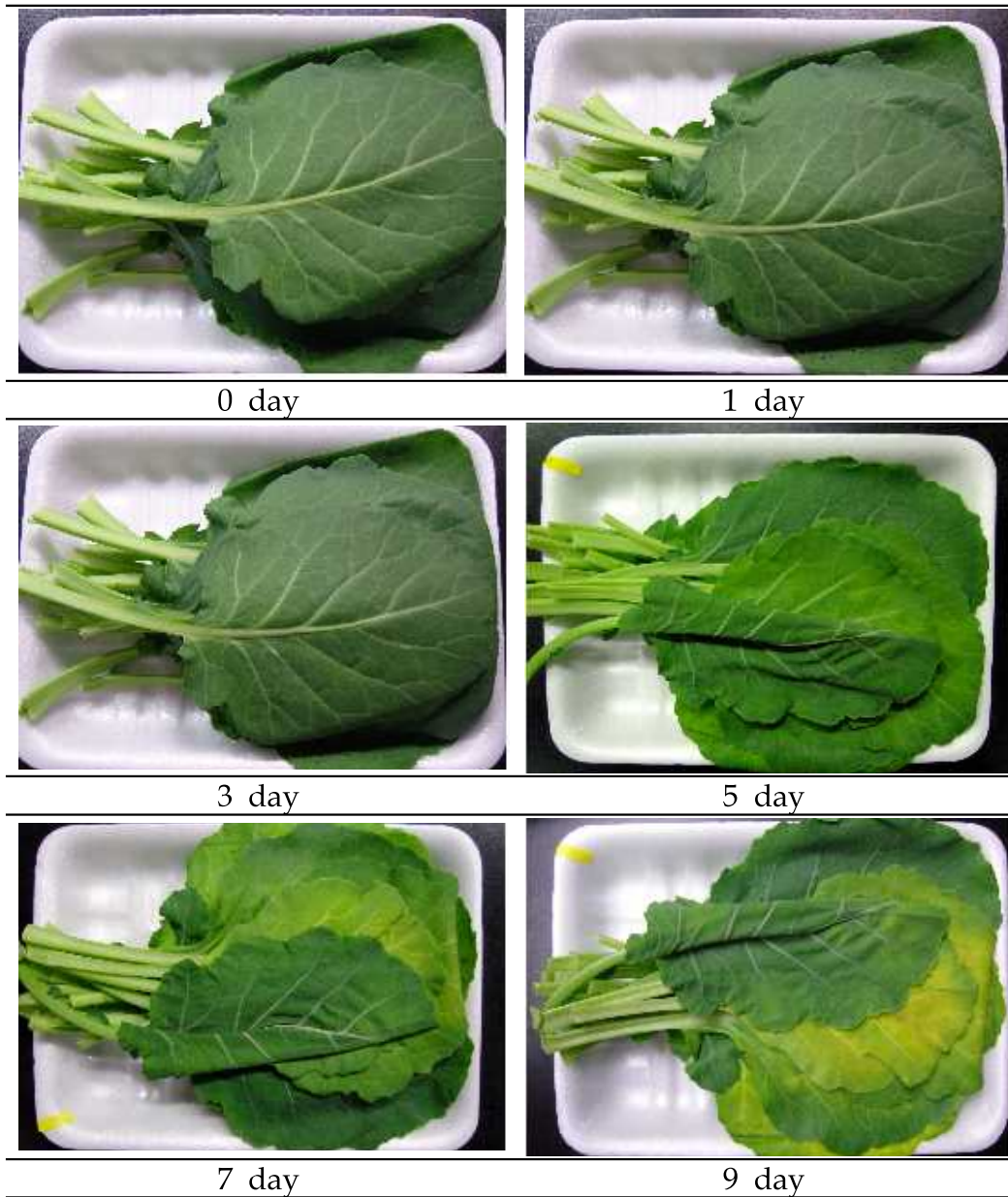


Fig. 29. Changes of appearance of kale not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

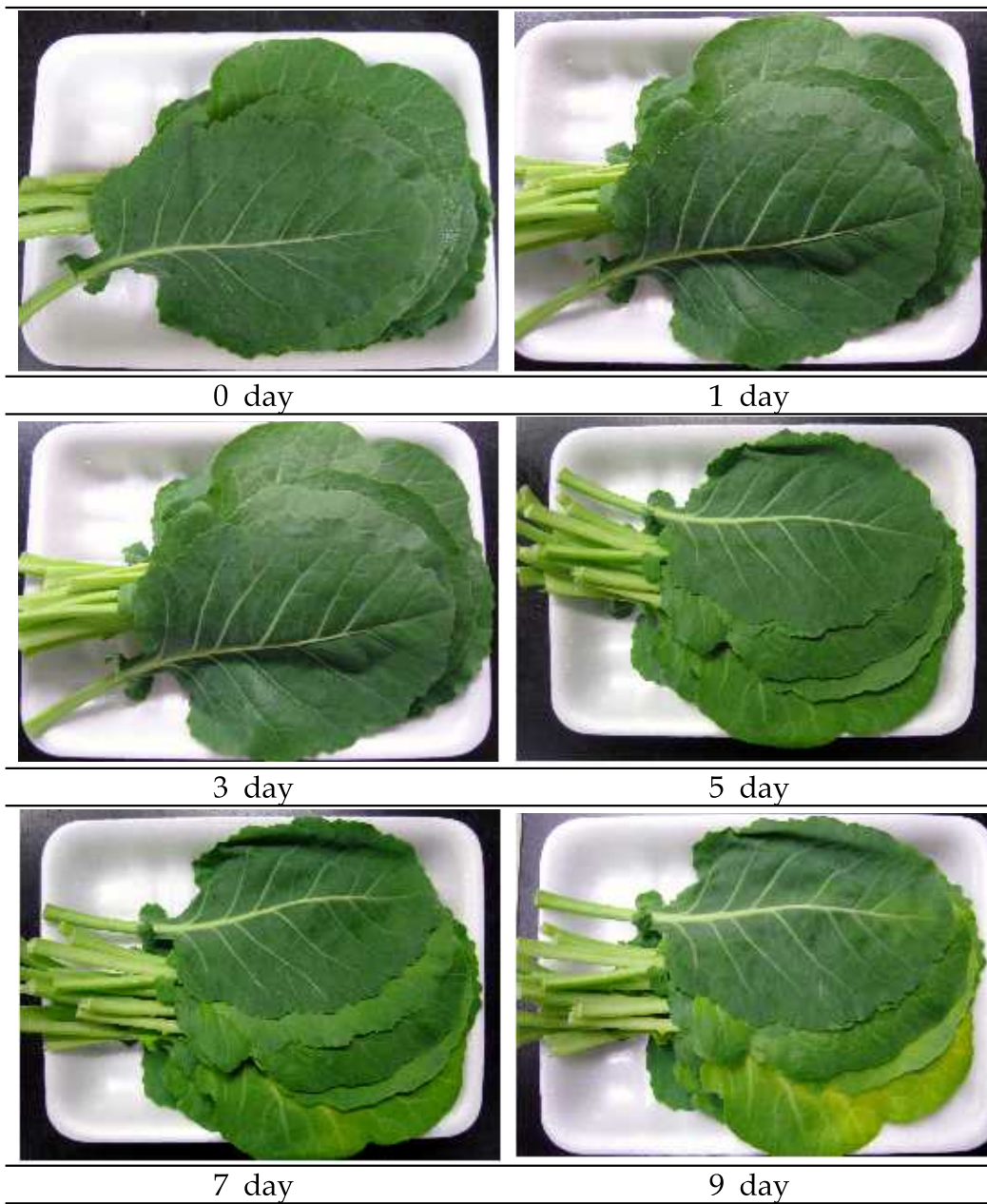


Fig. 30. Changes of appearance of kale disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

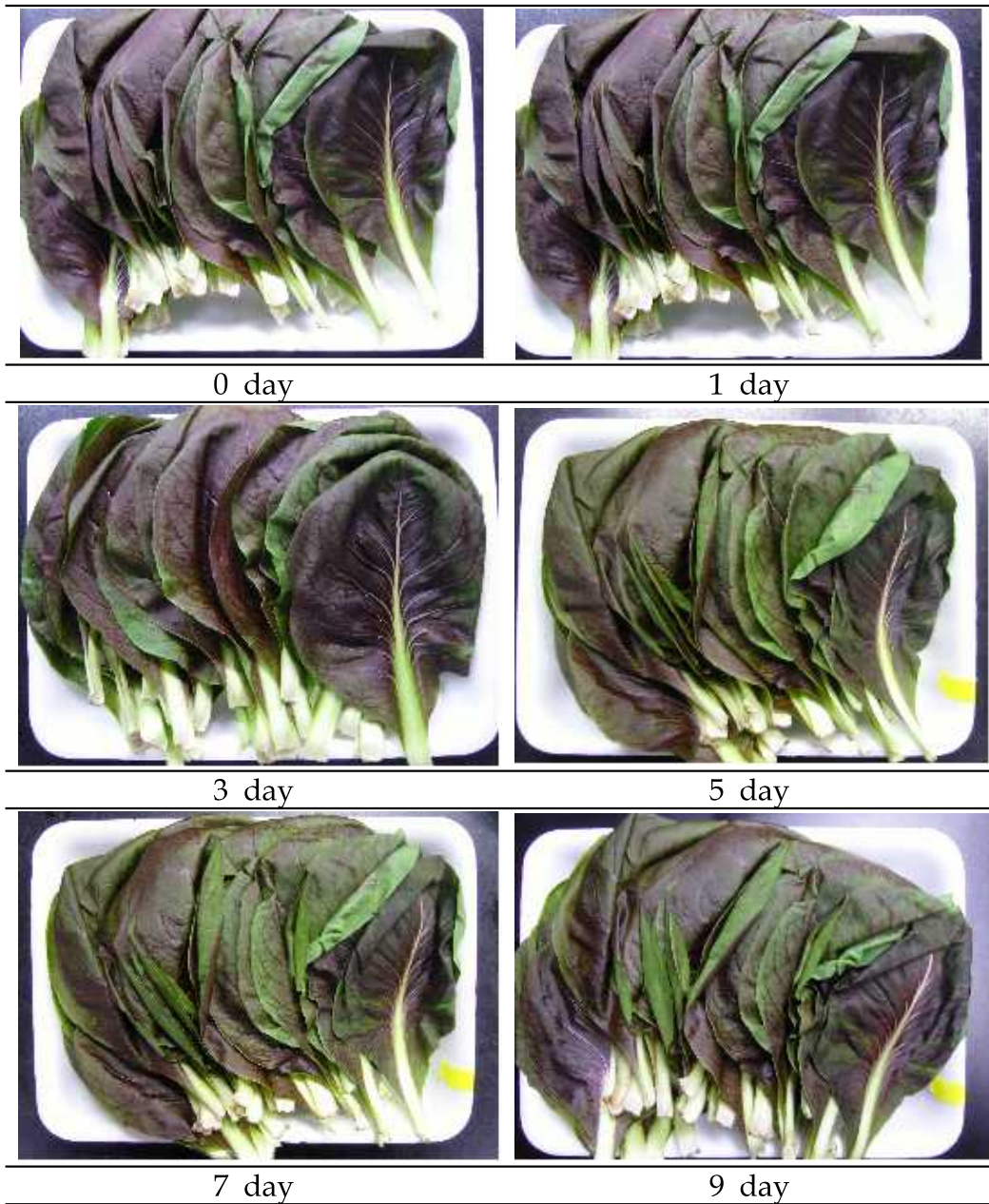


Fig. 31. Changes of appearance of chicon not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

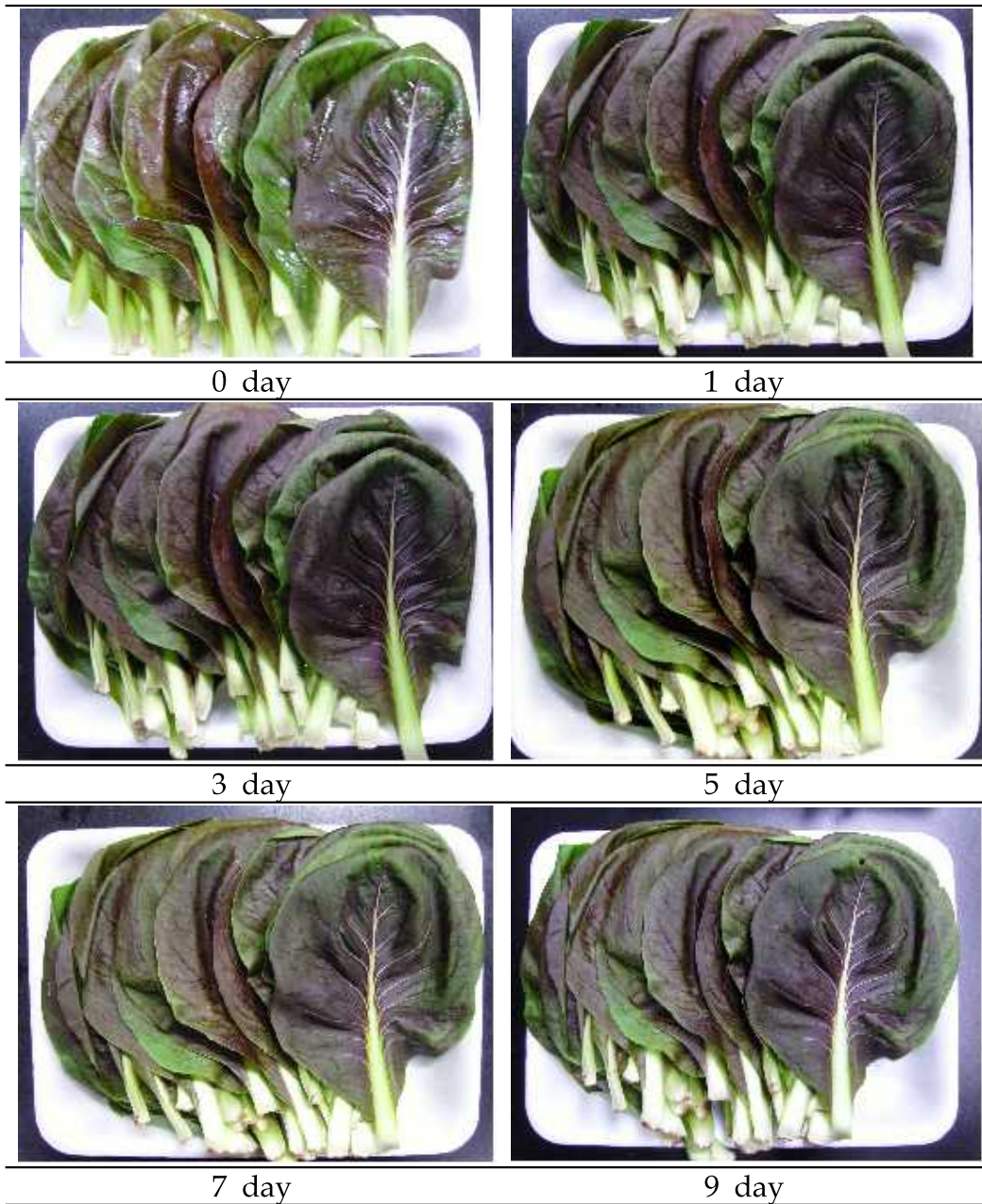


Fig. 32. Changes of appearance of chicon not disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water during storage 10°C for 9 days

아. 축산물 작업장의 기구/설비의 살균소독 효과

미산성 차아염소산수의 축산물 작업장에서의 살균소독제로 활용하기 위하여 경기도 성남 소재의 대형유통점의 축산물 작업장에 대한 오염도를 평가한 결과는 다음의 Table 34와 같았다. 5회에 걸쳐 오염도를 분석한 결과 총균수는 작업장 바닥은 약 10^6 CFU/cm² 수준이었으며, 도마는 10^5 CFU/cm² 수준, 칼은 10^3 - 10^4 CFU/cm² 수준이었다. 사용후 살균소독기에서 살균소독한 칼은 $<10^1$ CFU/cm² 수준이었고 작업자의 앞치마는 10^2 - 10^4 CFU/cm² 수준, 장갑은 10^6 CFU/g 수준이었으며 사용중인 절단기의 정육이 접촉하는 부위의 총균수는 10^3 - 10^4 CFU/cm² 수준이었다. 대장균군수도 작업장 바닥은 약 10^2 CFU/cm² 수준이었으며, 도마는 10^3 CFU/cm² 수준, 칼은 10^2 - 10^3 CFU/cm² 수준이었다. 사용후 살균소독기에서 살균소독한 칼은 $<10^1$ CFU/cm² 수준이었고 작업자의 앞치마는 10^2 CFU/cm² 수준, 장갑은 10^5 CFU/g 수준이었으며 사용중인 절단기의 정육이 접촉하는 부위의 총균수는 10^1 - 10^2 CFU/cm² 수준이었다. 대장균도 작업장 바닥, 도마, 사용중인 칼, 절단기 및 장갑에서 모두 검출되었고 그 수준은 10^1 - 10^2 CFU/cm² 수준이었다.

이중 비교적 오염도가 높은 도마와 칼을 대상으로 무처리, 수도수 세척, 미산성 차아염소산수 세척 및 수도수 세척후 미산성 차아염소산수 세척을 실시한 결과 수도수 세척후 미산성 차아염소산수 세척이 10^4 CFU/cm²의 감균 효과를 나타내어 가장 효과적이었다(Table 35).

일반적으로 작업장에서 작업중 보편적으로 이루어지는 살균소독제 분무에 의한 살균소독 효과를 분석한 결과 스프레이로 5회 분무후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(A), 스프레이로 10회 분무후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(B), 스프레이로 15회 분무후 5분간 방치하고 흐르는 수도수에 3회 수세미로 세척한 것(C)는 대조구에 비해 10^2 CFU/cm²의 감균효과를 나타내었으나 흐르는 수도수와 수세미로 3회 세척한 것(D)은 10^1 CFU/cm²의 감균효과만을 그리고, 흐르는 수도수와 수세미로 3회 세척하고 다시 미산성 차아염소산수를 흘리면서 수세미로 3회 세척한 것(E)이 10^3 CFU/cm²으로 가장 높은 감균효과를 나타내었다(Table 36).

Table 34. Microbial count of utensil and equipment used in general product flow after disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water [Sampling day : 2009. 10. 15]

Sample	Microbial count (Unit : CFU/g or CFU/cm ²)		
	Total viable cell	Coliform	<i>E. coli</i>
Working floor A	1.43×10^6 ¹	9.25×10^2	2.50×10^1
Working floor B	2.10×10^6	9.50×10^1	0.5×10^1
Cutting board A	1.64×10^5	8.65×10^3	9.00×10^2
Cutting board B	1.48×10^5	3.04×10^3	2.00×10^1
Cutting board C	1.22×10^5	1.80×10^3	0.5×10^1
Knife A	2.10×10^5	6.50×10^3	1.05×10^3
Knife B	6.15×10^4	1.18×10^3	5.50×10^1
Knife C	1.12×10^3	1.40×10^2	ND
Knife D(in sterilizer)	ND ²	ND	ND
Knife E(in sterilizer)	ND	ND	ND
Apron A	9.75×10^2	1.05×10^2	ND
Apron B	4.75×10^4	1.70×10^2	ND
Cutter A	7.60×10^3	4.05×10^2	3.00×10^1
Cutter B	3.15×10^4	3.00×10^1	N.D.
Glove A	2.79×10^6	2.24×10^5	2.55×10^2
Glove B	2.46×10^6	1.32×10^5	3.45×10^2

¹ Data represent means of three measurements

² ND : < 10 CFU/g or CFU/cm²

Table 34. (continued)

[Sampling day : 2009. 10. 22]

Sample	Microbial count (Unit : CFU/g or CFU/cm ²)		
	Total viable cell	Coliform	<i>E. coli</i>
Working floor A	2.14×10^5	1.90×10^3	5.55×10^2
Working floor B	1.24×10^5	3.10×10^3	9.00×10^1
Cutting board A	4.50×10^5	1.54×10^5	2.00×10^2
Cutting board B	5.90×10^5	7.35×10^4	3.50×10^1
Cutting board C	1.74×10^4	3.05×10^3	ND
Knife A	1.38×10^3	ND	ND
Knife B	1.73×10^4	1.43×10^3	ND
Knife C	8.45×10^4	1.90×10^3	3.50×10^1
Knife D(in sterilizer)	ND	ND	ND
Knife E(in sterilizer)	1.53×10^3	1.00×10^2	ND
Apron A	3.20×10^4	3.35×10^2	ND
Apron B	8.00×10^1	ND	ND
Cutter A	8.80×10^2	1.80×10^2	1.00×10^1
Cutter B	2.21×10^4	1.15×10^2	2.50×10^1
Glove A	5.30×10^6	3.50×10^5	1.80×10^4
Glove B	5.15×10^4	5.40×10^2	2.80×10^2

¹ Data represent means of three measurements² ND : < 10 CFU/g or CFU/cm²

Table 34. (continued)

[Sampling day : 2009. 10. 27]

Sample	Microbial count (Unit : CFU/g or CFU/cm ²)		
	Total viable cell	Coliform	<i>E. coli</i>
Working floor A	4.40×10^5	1.44×10^4	2.50×10^1
Working floor B	5.25×10^5	9.55×10^3	1.05×10^2
Cutting board A	5.90×10^5	5.04×10^4	1.10×10^1
Cutting board B	2.86×10^5	1.57×10^4	ND
Cutting board C	2.46×10^5	1.03×10^3	ND
Knife A	1.66×10^4	1.76×10^3	ND
Knife B	4.04×10^5	1.81×10^3	6.50×10^1
Knife C	8.05×10^4	9.20×10^3	ND
Knife D(in sterilizer)	ND	ND	ND
Knife E(in sterilizer)	ND	ND	ND
Apron A	4.85×10^4	6.15×10^3	7.00×10^1
Apron B	2.51×10^3	6.00×10^1	ND
Cutter A	4.12×10^3	5.50×10^1	ND
Cutter B	1.85×10^4	3.50×10^1	ND
Glove A	9.00×10^5	8.70×10^3	3.40×10^3
Glove B	4.70×10^5	1.28×10^4	6.60×10^2

¹ Data represent means of three measurements² ND : < 10 CFU/g or CFU/cm²

Table 34. (continued)

[Sampling day : 2009. 10. 30]

Sample	Microbial count (Unit : CFU/g or CFU/cm ²)		
	Total viable cell	Coliform	<i>E. coli</i>
Working floor A	3.60×10^6	1.30×10^4	2.05×10^3
Working floor B	4.00×10^5	3.15×10^3	1.25×10^2
Cutting board A	5.95×10^4	1.25×10^4	ND
Cutting board B	1.40×10^5	4.25×10^4	ND
Cutting board C	1.16×10^6	3.25×10^4	6.00×10^1
Knife A	2.95×10^5	6.05×10^4	ND
Knife B	4.25×10^3	7.05×10^2	ND
Knife C	3.20×10^5	1.45×10^4	4.00×10^1
Knife D(in sterilizer)	ND	ND	ND
Knife E(in sterilizer)	ND	ND	ND
Apron A	3.60×10^2	1.00×10^2	ND
Apron B	2.40×10^5	7.65×10^3	4.50×10^2
Cutter A	8.85×10^2	1.50×10^1	ND
Cutter B	8.00×10^2	3.60×10^2	ND
Glove A	1.70×10^5	1.59×10^4	2.65×10^2
Glove B	1.68×10^6	1.99×10^5	3.70×10^2

¹ Data represent means of three measurements² ND : < 10 CFU/g or CFU/cm²

Table 34. (continued)

[Sampling day : 2009. 11. 21]

Sample	Microbial count (Unit : CFU/g or CFU/cm ²)		
	Total viable cell	Coliform	<i>E. coli</i>
Working floor A	1.20×10^6	4.70×10^3	1.20×10^3
Working floor B	8.40×10^6	9.00×10^3	1.10×10^4
Cutting board A	1.46×10^5	7.85×10^4	7.00×10^1
Cutting board B	1.47×10^5	9.50×10^3	ND
Cutting board C	3.20×10^5	4.60×10^4	2.50×10^1
Knife A	8.95×10^3	5.30×10^2	ND
Knife B	2.32×10^6	8.00×10^3	1.00×10^1
Knife C	1.22×10^4	7.50×10^2	ND
Knife D(in sterilizer)	ND	ND	ND
Knife E(in sterilizer)	ND	ND	ND
Apron A	3.30×10^4	2.90×10^3	1.00×10^1
Apron B	ND	ND	ND
Cutter A	5.00×10^3	8.05×10^2	ND
Cutter B	1.20×10^3	5.15×10^2	1.00×10^1
Glove A	2.20×10^5	2.10×10^4	7.50×10^2
Glove B	3.40×10^5	1.70×10^4	8.00×10^1

¹ Data represent means of three measurements² ND : < 10 CFU/g or CFU/cm²

Table 35. Effect of disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water on knife and cutting board

Disinfection	Knife		Cutting board	
	Total cell count	Coliform	Total cell count	Coliform
Control	2.90×10^4	2.05×10^4	1.63×10^5	1.34×10^5
Washing with tap water	4.45×10^2	4.10×10^2	3.06×10^4	4.80×10^3
By washing with WAHW	3.15×10^1	1.50×10^1	1.81×10^2	2.10×10^2
By washing with tap water + WAHW	ND	ND	2.90×10^1	2.70×10^1

¹ Data represent means of three measurements

² ND : < 10 CFU/cm²

Table 36. Effect of disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water on knife and cutting board

Disinfection method ¹	Cutting board
	Coliform
Not disinfected	5.91×10^5
A	8.50×10^3
B	7.70×10^3
C	3.15×10^3
D	1.80×10^4
E	1.85×10^2

¹ Refer to material and method

² Data represent means of three measurements

³ ND : < 10 CFU/cm²

자. 미산성 차아염소수 침지살균 신선 어류의 살균효과 및 저장중 품질변화

B. cereus, *L. monocytogens*, *S. aureus*로 오염시킨 고등어, 명태 및 오징어의 미산성 차아염소산수 침지에 의한 살균효율을 검토한 결과, 시료 중량 대비 3배수의 미산성 차아염소산수에 침지 2분후, 탈수후 재침지 2분후, 탈수 후 재침지 5분후의 균수는 초기 오염균수의 1/100~1/1,000(2-3 log cycle) 수준으로 감소하였다. 시료의 원물 초기균수가 낮은 것은 계절적인 요인과 구입시료의 유통조건(동결)에 의한 것으로 추정되었다(Table 37-39).

침지살균에 의해 고등어, 명태 및 오징어의 초기균수를 약 1/10~1/100(1-2 log cycle) 정도의 수준으로 감소시키는 효과가 있었으며, 오징어>고등어>명태 순으로 살균효과가 컸다. 그러나 저장중 유의적인 균수증가는 관찰되지 않았다(Table 40-41). 조직감(탄성)은 수도수 처리구보다 전반적으로 다소 양호하였다(Table 42-43). 표면색도는 L값이 증가하고 a값과 b값이 상대적으로 감소하였다(Table 44-45). 신선도를 나타내는 VBN가와 K값을 검토한 결과, 시료처리 후 및 저장기간 48시간까지 수도수 처리구와 유사한 경향을 나타내었다(Table 46-49). 잔류염소량은 1 ppm 이하(실험 결정값은 0.02-0.1 ppm)로서 일반 수도수[기준 : 유리잔류염소농도 0.1mg/L(결합잔류염소의 경우에는 0.4mg/L)이상]와 이하의 잔류량을 나타내었으며 관능적으로도 염소취를 감지할 수 없는 수준이었다(Table 50-51). 시험 측정 데이터로 제시하지는 못했으나 미산성 차아염소산수 처리에 의해 비린내 등 이취가 효과적으로 제거되는 것으로 판단되었다.

미산성 차아염소산수를 위생관리를 위한 살균소독수로 병행하여 사용할 경우 작업장, 작업자, 기구, 설비 등에 의한 교차오염은 효과적으로 예방이 가능할 것으로 판단되었다.

Table 37. Recovered cell count of *Bacillus cereus* on fish skin by disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water

(unit : CFU/g)

Fish	Low	Disinfection (min)			
		0	1	3	5
Mackerel	3.5×10^1	7.9×10^4 ¹	1.5×10^3	8.6×10^2	3.9×10^2
Pollack	4.5×10^2	1.6×10^4	1.4×10^3	1.9×10^3	4.7×10^2
Squid	1.5×10^2	2.7×10^4	2.1×10^3	8.3×10^2	7.5×10^2

¹ Data represent means of three measurements.

Table 38. Recovered cell count of *Listeria monocytogens* on fish skin by disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water

(Unit : CFU/g)

Fish	Low	Disinfection (min)			
		0	1	3	5
Mackerel	3.5×10^1	3.8×10^4 ¹	9.4×10^2	2.3×10^2	1.1×10^2
Pollack	6.7×10^2	9.0×10^4	6.5×10^3	3.3×10^3	9.8×10^2
Squid	3.2×10^2	5.5×10^4	6.0×10^3	8.0×10^2	2.5×10^2

¹ Data represent means of three measurements.

Table 39. Recovered cell count of *Staphylococcus aureus* on fish skin by disinfection with weakly acidic hypochlorous acid water
(Unit : CFU/g)

Fish	Low	Disinfection (min)			
		0	1	3	5
Mackerel	3.5×10^1	1.2×10^4 ¹	7.3×10^2	5.8×10^2	3.9×10^2
Pollack	4.5×10^2	4.0×10^4	1.4×10^3	2.4×10^3	1.9×10^2
Squid	1.5×10^2	2.9×10^4	5.0×10^2	2.3×10^2	9.1×10^1

¹ Data represent means of three measurements.

Table 40. Changes in total viable cell count of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C
(Unit : CFU/g)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	1.0×10^4 ¹	1.2×10^3	3.1×10^2
	0	6.5×10^2	5.5×10^2	2.5×10^1
Tap water	24	5.5×10^2	8.8×10^2	5.0×10^1
	48	9.5×10^2	3.3×10^3	3.4×10^2
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	5.0×10^1	9.1×10^1	ND ²
	24	7.1×10^1	3.9×10^2	ND
	48	8.1×10^1	4.1×10^2	5.5×10^1

¹ Data represent means of three measurements.

² ND : $<10^1$ CFU/g

Table 41. Changes in total viable cell count of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C

(Unit : CFU/g)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	1.0×10^4 ¹	1.2×10^3	3.1×10^2
	0	6.5×10^2	5.5×10^2	2.5×10^1
Tap water	24	1.5×10^2	4.2×10^2	5.0×10^1
	48	3.0×10^2	1.3×10^3	2.5×10^2
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	5.0×10^1	1.9×10^2	ND ²
	24	5.0×10^1	6.5×10^1	ND
	48	5.3×10^1	8.6×10^2	7.0×10^1

¹ Data represent means of three measurements.

² ND : $<10^1$ CFU/g

Table 42. Changes in hardness of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 5°C

(Unit : %)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	101.5	100.0	86.9
	0	98.4	107.2	110.2
Tap water	24	98.4	100.7	96.8
	48	102.3	101.6	116.1
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	97.7	97.6	107.6
	24	99.2	103.9	103.5
	48	103.9	105.6	100.0

¹ Data represent means of three measurements.

Table 43. Changes in hardness of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C
(Unit : %)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	101.5 ¹	100.0	86.9
	0	98.4	107.2	110.2
Tap water	24	102.3	100.8	96.6
	48	96.8	101.6	96.1
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	97.7	97.6	107.6
	24	101.6	103.9	103.7
	48	100.7	105.6	116.1

¹ Data represent means of three measurements.

Table 44. Changes in color value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 5°C

Sample	Disinfection	Storage time (hr)								
		0			24			48		
		L	a	b	L	a	b	L	a	b
Mackerel	Control	34.14 ¹	3.54	0.83						
	Tap water	35.09	4.59	1.18	32.85	6.04	2.04	34.04	3.18	0.79
	Weakly acidic hypochlorous acid water	36.61	2.28	1.08	32.47	7.07	3.05	34.72	5.48	3.36
Pollack	Control	33.88	0.74	1.15						
	Tap water	43.26	-0.08	2.15	41.14	0.49	0.60	37.62	1.02	1.89
	Weakly acidic hypochlorous acid water	42.83	-0.54	-1.78	42.83	-0.07	0.51	41.46	-0.37	0.34
Squid	Control	45.92	-1.65	-2.02						
	Tap water	46.33	-1.72	-2.71	49.42	-2.19	-1.72	51.55	-1.87	-2.03
	Weakly acidic hypochlorous acid water	49.56	-2.03	-2.85	50.11	-1.94	-2.88	50.86	-0.02	-1.99

¹ Data represent means of three measurements.

Table 45. Changes in color value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C

Sample	Disinfection	Storage time (hr)								
		0			24			48		
		L	a	b	L	a	b	L	a	b
Mackerel	Control	34.14 ¹	3.54	0.83						
	Tap water	35.09	4.59	1.18	30.18	7.85	2.19	33.28	4.32	1.06
	Weakly acidic hypochlorous acid water	36.61	2.28	1.08	29.94	7.30	2.33	29.15	6.58	1.42
Pollack	Control	33.88	0.74	1.15						
	Tap water	43.26	-0.08	2.15	42.76	-0.77	-1.39	44.89	-0.58	1.32
	Weakly acidic hypochlorous acid water	42.83	-0.54	-1.78	43.69	-0.42	-2.15	43.51	-0.71	-2.66
Squid	Control	45.92	-1.65	-2.02						
	Tap water	46.33	-1.72	-2.71	48.92	-2.30	-2.58	49.34	-1.96	-3.16
	Weakly acidic hypochlorous acid water	49.56	-2.03	-2.85	50.87	-3.31	-1.46	52.99	-2.09	-3.13

¹ Data represent means of three measurements.

Table 46. Changes in volatile basic nitrogen (VBN) value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 5°C

(unit : mg%)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	11.1 ¹	11.5	10.1
	0	10.4	11.2	9.7
Tap water	24	10.8	10.6	11.8
	48	10.1	10.9	11.6
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	11.4	10.6	11.4
	24	11.8	11.8	11.3
	48	11.6	9.8	10.7

¹ Data represent means of three measurements.

Table 47. Changes in volatile basic nitrogen (VBN) value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C

(unit : mg%)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	11.1 ¹	11.5	10.1
	0	10.4	11.2	9.7
Tap water	24	12.3	10.9	11.2
	48	10.0	11.5	10.2
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	11.4	10.6	11.4
	24	11.1	10.7	10.6
	48	10.7	11.7	10.1

¹ Data represent means of three measurements.

Table 48. Changes in k value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 5°C
(unit : %)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	18.9	62.9	24.8
	0	23.5	68.4	27.7
Tap water	24	32.1	69.0	41.9
	48	37.5	68.1	40.7
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	17.6	69.3	34.0
	24	33.1	64.3	32.0
	48	35.2	66.1	38.5

¹ Data represent means of three measurements.

Table 49. Changes in k value of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C
(unit : %)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	18.9	62.9	24.8
	0	23.5	68.4	27.7
Tap water	24	32.3	71.6	28.2
	48	38.5	69.1	44.5
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	17.6	69.3	34.0
	24	26.2	69.7	47.6
	48	35.9	68.2	47.0

¹ Data represent means of three measurements.

Table 50. Changes in residual chlorine of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 5°C

(unit : ppm)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	ND ^{1,2}	ND	ND
	0	ND	ND	ND
Tap water	24	ND	ND	ND
	48	ND	ND	ND
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	ND	ND	ND
	24	ND	ND	ND
	48	ND	ND	ND

¹ ND : >0.02ppm

² Data represent means of three measurements.

Table 51. Changes in residual chlorine of some fish skin disinfected with weakly acidic hypochlorous acid water for 5 min during storage at 10°C

(unit : ppm)

Disinfection	Storage time (hr)	Sample		
		Mackerel	Pollack	Squid
Control	-	ND ¹	ND	ND
	0	ND	ND	ND
Tap water	24	ND	ND	ND
	48	ND	ND	ND
Weakly acidic hypochlorous acid water	0	ND	ND	ND
	24	ND	ND	ND
	48	ND	ND	ND

¹ ND : >0.02ppm

² Data represent means of three measurements.

차. 미산성 차아염소산수의 세정·살균 공정 및 위생 관리 지침 개발

본 연구에서 도출한 결과, 식품위생법 및 일본의 후생노동성이 97년에 발행한 「대량조리시설위생관리매뉴얼」(위생식품 제155호)을 참고로 다음과 같이 관리지침을 작성하였다.

1) 미산성 차아염소산수의 관리 지침 개발

가) 생성장치의 설치 및 관리

- 생성장치의 설치는 직사광선을 피하고, 환기가 잘되는 장소에 설치하여야 한다.
- 저장탱크 등의 관련설비 설치는 직사광선을 피하고, 환기가 잘되는 장소에 설치하여야 한다.
- 차아염소산수수는 빛에 약하고 시간의 경과와 함께 유효염소는 감소하므로 사용 장소 가까이에 설치, 운용하여야 한다.

나) 생성방법

- 생성장치의 취급설명서에 따라야 한다.

다) 생성후 보관 및 사용지침

- 원칙으로 생성 후, 가능한 한 신속히 사용하여야 한다. pH와 유효염소농도가 적합하더라도 용기의 이동에 의한 pH, 유효염소농도가 변화하는 경우가 있으므로 사용시 사용 장소에서 pH 및 유효염소농도를 측정하고 일정한 범위 내에 있는 것을 확인하고 사용하여야 한다.
- 일시 저수 보관시의 유의사항
 - 저장탱크 : 저장탱크는 다음의 조건에 적합한 것을 사용하여야 한다.
 - 재질은 충분한 내식성이 있고, 재질의 성분이 용출되지 않아야 한다.
 - 이물혼입을 방지하기 위하여 뚜껑 등으로 밀폐된 구조로 되어 있어야 한다.
 - 차광성이 있어야 한다.
 - 충분한 강도를 가져야 한다.
 - 깨끗하고 오염물이 없어야 한다.

라) 관리 빈도 및 방법

- 일일 점검표를 작성하고 사용 시 pH 및 유효염소농도를 측정하여 목적 농도와 기준에 적합한지를 확인하고 사용하여야 한다.

마) 검사 방법

- pH는 test paper, 유효염소농도는 크롤시험지나 자동화 간이 측정장치 등을 사용하여 측정하여야 한다.
- 상세한 측정방법은 생성장치의 취급설명서에 따르도록 하되 test paper는 탈색되어 측정되지 않는 것도 있으므로 반드시 취급설명서에 따른 상업용품을 사용하여야 한다.

바) 장치의 관리

- 생성장치 및 저장탱크 등 관련설비의 유지관리를 위해 「취급책임자」를 선정하여야 하며 「취급책임자」는 다음의 직무를 수행하여야 한다.
 - 취급설명서를 잘 읽고, 장치에 대해 충분한 이해와 숙지를 해야 한다,
 - 사용자에게 사용방법을 지도 교육하여야 한다.
- 소정의 성능을 유지하기 위하여 다음의 일상보수관리, 정기점검을 할 것.
 - 일상 보수 관리 : 측정자 성명, 일시, 강전해수의 pH, 유효염소농도, 염수의 유무, 기계주변의 누수 확인
 - 정기점검 : 장치의 청소, 누수차단기의 동작 확인, 전원플러그 점검시행, 접지선 점검, 필터 및 염수탱크의 청소, 주변기기의 녹 방지 확인, 전해조 운전시간

사) 사용후 관리

- 녹 방지 : 사용 후에는 수도수로 세정 또는 걸레 등으로 물기를 제거한다.
- 배수 : 배수관 등을 부식시킬 수 있으므로 반드시 수도수 등으로 혼합, 중화한 후 배수하여야 한다.

2) 전처리 관리 지침 개발

- 채소, 과일, 어패류, 육류를 가열하지 않고 사용할 경우는 다음에 따라 흐르는 물(식용 적합수. 이하 동일)로 충분히 씻은 다음 미산성 차아염소산수가 흐르는 물에 잘 씻은 후 최종제품에 남아 있지 않도록 충분히 흐르는 물로 행굼을 행할 것을 권고한다.

- 침지 살균하는 경우는 반드시 충분히 잠기게 하여 살균하여야 한다.

가) 과채류

- 위해해충, 이물혼입, 부패, 악취 등이 없는지 점검하고 이상이 있는 것은 반품 또는 사용금지로 한다.
- 유수로 충분히 세정하고 표면의 이물을 제거한다.
- 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균한 후 흐르는 물로 충분히 헹군다. 침지살균할 경우에는 충분히 잠길 수 있는 수량(중량대비 10배수 이상)을 사용하여야 하고 침지시간은 10분 이내로 할 것을 권고한다.
- 자연탈수 등의 방법으로 물기를 제거한다.
- 신속히 사용한다.

나) 어패류·육류

- 위해해충, 이물혼입, 부패, 악취 등이 없는지 점검하고 이상이 있는 것은 반품 또는 사용금지로 한다.
- 유수로 충분히 세정하고 표면의 이물을 제거한다.
- 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균하고 흐르는 물로 충분히 헹군다.
- 자연탈수 등의 방법으로 물기를 제거한다.
- 신속히 사용한다.

다) 기계·기구 등의 세정·살균

- 칼, 도마 등의 기구 용기 등은 용도별 및 식품별(손질용에 있어서는 어패류용, 육류용, 야채류용, 조리용에 있어서는 식품용, 생식야채용, 생식어패류용 별)로 각각 전용을 준비하여 혼용하여 사용하지 말아야 한다.
- 기계·기구, 용기 등의 사용 후에는 먼저 음용수로 세정하고 유기물(단백질, 당류 유지 등)을 제거한 다음 미산성 차아염소산수로 세정, 살균한 다음 행굼 세정한다.
- 건조하고 청결한 보관소를 이용하는 등 위생적으로 보관하여야 한다.
- 기구, 용기, 나무, 바구니, 목재 기구는 오염균이 잔류할 가능성이 높으므로 특히 충분한 살균에 유의하여야 한다. 목재 기구는 가능한 한 사용을 자제하는 것이 바람직하다.

라) 조리 기구

- 기계 본체·부품을 분해한다. 분해한 부품은 바닥에 두어서는 아니된다.
- 세제로 충분히 세정하고 흐르는 물로 충분히 헹군다.
- 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균·세정한다.
- 흐르는 물로 충분히 헹구고 건조시킨 다음 본체, 부품을 조립한다.

마) 조리대

- 조리대 주변 정리를 하고 세제로 충분히 세정한다.
- 흐르는 물로 충분히 헹군 다음 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균·세정한다.
- 흐르는 물로 충분히 헹구고 건조한다.

바) 도마, 칼, 주걱 등

- 세제로 충분히 세정하고 흐르는 물로 충분히 헹군다.
- 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균·세정한다.
- 흐르는 물로 충분히 헹구고 건조한다.
- 청결한 보관고에 보관한다.

사) 행주, 타올 등

- 세제로 충분히 세정하고 흐르는 물로 충분히 헹군다.
- 미산성 차아염소산수를 흐르게 하여 살균·세정한다.
- 흐르는 물로 충분히 헹구고 건조한다.
- 청결한 보관고에 보관한다.

3) 오염방지

가) 조리종사자는 다음에 정하는 경우에는 반드시 손세정 및 살균소독을 실시하여야 하며, 일회용장갑을 사용할 경우에도 원칙적으로 다음과 같이 정하는 경우에는 교환할 것을 권고한다.

- 작업개시 전 및 용변 후
- 오염작업구역에서 비오염 작업구역으로 이동할 경우
- 식품에 직접 닿는 작업에서는 직전
- 조리하지 않은 육류, 어패류, 달걀 등의 미생물 오염원이 될 위험이 있는 식품 등에 접촉한 후 다른 식품이나 기구 등에 접촉할 경우

나) 손의 세정방법

- 유수로 손 전면을 미산성 차아염소산수로 깨끗이 씻은 후, 오염 물질을 제거한다. 오염이 심한 경우에는 세제 등으로 세정한 다음 미산성 차아염소산수로 살균·세정한다. 손가락, 손톱 밑에 균이 남아 있을 수 있으므로 주의할 필요가 있다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 연구개발목표의 달성도

본 연구는 단체급식, 식품산업 및 식자재 전처리장의 원부재료, 가공·조리 설비 및 작업장의 세정·살균, 위생관리를 통한 품질 향상을 위하여 차아염소산(HOCl)을 함유하며 액성이 미산성으로 중성에 가까운, 저농도에서 우수한 살균력과 저부식성 및 잔류물이 생기지 않는 미산성 차아염소산수를 생성하는 중소 및 대용량의 미산성 차아염소산수생성장치의 개발하여 양산체계를 갖추고 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성 분석과 살균력유효성 평가, 급식용/식자재 전처리용 과채류의 세정·살균, 가공설비의 위생관리를 위한 체계적인 적용기술을 수립하여 현장적용 실증시험을 통해 이를 검증함으로써 미산성 차아염소산수의 종합적인 실용화 기술을 개발하고자 하는 것이다.

3차 연도로 구성된 본 과제는 1차 연도에 미산성 차아염소산수의 제법을 검토하여 전해조 및 전극을 개발하고 전원공급장치와 생성제어 시스템을 개발하였고, 2차 연도에서는 생성장치 관련 부품을 개발하고 생성장치의 구조를 디자인 하여 시작품을 제작하는 한편 미산성 차아염소산수의 물성과 미생물에 대한 살균 효능을 평가하였다. 3차 연도에서는 1차 연도와 2차 연도의 연구 결과를 기반으로 하여 실제 활용 현장에서의 전처리 및 가공공정에 대한 활용 기술을 개발함으로써 당초 계획에 따른 소기의 연구목표를 달성하였다.

1. 연도별 연구개발 목표의 달성도(1차 연도)

연구개발의 목표	연구개발의 내용	달성도 (%)
미산성 차아염소산수의 제법 검토	·미산성 차아염소산수의 제제법을 조사 검토하고 회염산의 무격막전해에 의한 생성방법을 확립	100
전해조 및 전극개발	·중소형 생성장치에는 원통형전해조, 대용량형 생성장치에는 원주형전해조 개발 ·장수명(4,000시간) 고효율의 전극개발	100
전원공급장치 및 PCB (생성제어시스템)개발	·SMPS형식의 전원공급장치와 생성제어시스템의 개발	100

2. 연도별 연구개발 목표의 달성도(2차 연도)

연구개발의 목표	연구개발의 내용	달성도 (%)
생성장치의 관련부품 개발	·1차년도의 주요부품과 관련하여 생성장치를 구성하는 각종부품의 디자인 및 요구사양에 의한 기존제품의 선정	100
생성장치의 구조디자인 및 시작품제작	·생성장치의 내외부 구조설계, 각 부품의 연관성을 고려한 제품디자인 ·시작품제작 및 시운전	100
미산성 차아염소산수의 물성분석 및 살균력 유효성평가	·생성조건과 보관조건에 따른 미산성 차아염소산수의 물리화학적 특성분석 ·물성에 따른 미산성 차아염소산수의 살균유효성평가(과채류) ·위생설비 표면의 세정·살균력 유효성평가	100

3. 연도별 연구개발 목표의 달성도(3차 연도)

연구개발의 목표	연구개발의 내용	달성도 (%)
미산성 차아염소산수의 현장적용 실증시험	<ul style="list-style-type: none"> ·생성장치의 운전안정성 파악 ·생성장치 양산체계확립 ·생체독성 및 공중부유미생물 체균효과 조사 	100
미산성 차아염소산수 활용 위생 전처리 및 가공공정 기술개발	<ul style="list-style-type: none"> ·사용현장에서의 과채류, 어류 살균소독 효과 분석 ·미산성 차아염소산수의 사용상의 관리 지침개발 ·식품제조가공에서의 관리지침개발 	100

제 2 절 관련 분야에의 기여도

식품산업을 비롯하여 의료분야 등의 위생관리에 있어서 환경부하가 적고 생체독성이 적으며 가격이 저렴하게 사용현장에서 직접 생산하여 충분한 양을 사용할 수 있게 함으로서 살균소독효과를 충분히 시현할 수 있도록 하는 살균소독제가 거의 전무한 상태에서, 본 연구개발에 의하여 低 염소농도(10~30ppm)에서도 살균력이 강하고(차아염소산나트륨 150ppm과 동일한 효과) 생체독성이 매우 낮으며(차아염소산나트륨의 1/10수준, 岩澤 등,1994)저렴한 생산비(차아염소산나트륨수 및 기타 소독제의 1/2~1/5수준)로 현장에서 직접 생산할 수 있는 미산성 차아염소산수생성장치를 산업화함으로서 식품 의료업계에 경제적으로 위생관리수준을 향상시킬 수 있게 되었다. 나아가서는 살균농약제를 대체할 수 있으므로 친환경농축산을 영위할 수 있게 하고, 空中浮遊의 미생물과 악취를 유효하게 제거할 수 있으므로 공공건물, 집회 시 공기에 의한 집단감염 등을 예방할 수 있는 公衆防役의 수준향상에도 기여를 할 수 있게 될 것으로 예상된다.

연구개발 3년차 후기에는 양산체계를 갖추어 식품가공업체, 식품유통업체에 판매가 이루어져 (BC- 2대, BC-360 4대) 유용하게 사용되고 있다.

또한 현재까지 비가열 살균기술은 가열 살균과 비교하여 볼 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 위해 인체 유해성이 없고, 넓은 항균 스펙트럼과 속효성을 나타내는 미산성 차아염소산수를 생성하는 살균소독 기계장치를 국내에 소개하고 국산화하였을 뿐만아니라 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.

- 단체급식/식자재 전처리용 농수축산물의 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

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 연구개발 성과

1. 실용화·산업화 계획(기술실시 등)

○ 미산성 차아염소산수 생성장치 양산체계 수립

본 연구개발에 의하여 아직까지 우리나라에서 상용화 되지 못하고 있는 강한 살균력의 무독성 미산성 차아염소산수를 생성할 수 있는 중소 대용량의 미산성 차아염소산수생성장치를 개발하여 양산체제를 갖추게 됨으로서 수요자는 장치를 식품제조공장 등 현장에 설치하여 신규의 살균소독제를 직접 생산하여 사용할 수 있게 되었고, 본 장치에서 생성된 생성수의 살균력을 시험한 결과 차아염소산나트륨보다 5배정도 이상의 효능을 나타내었고, 현장 실증시험에서는 장치의 운전 신뢰성과 경제성 등 실용성도 검증되어 산업적 우수함이 입증되었다.

양산체제가 수립된 생성장치의 내역은 다음과 같다.

표. 양산체제가 수립된 생성장치 내역

기종	모델명	미산성차아염소산수 생성능력	주 시장
미산성 차아염소산수 생성장치	BC-240	시간당 240L	소규모 식품가공업체 중규모 시설재배 치·의원
	BC-360	시간당 360L	중규모 식품가공업체 대형 시설재배, 축산업 병원, 약취발생업체
	BC-1,200	시간당 1,200L	산지유통센터(APC). 대규모 식품가공업체, 도계도축장. 종합병원, 극장, 공공대형건물 공조설비

2. 특허 성과

출원된 특허의 경우					등록된 특허의 경우				
출원연도	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
2008	미산성 차아염소산수의 제조방법 및 미산성 차아염소산수 제조방법	한국코스믹라운드(주)	대한민국	10-2009-0081847	2009	미산성 차아염소산수 제조장치 및 미산성 차아염소산수 제조방법	박범진	대한민국	10-0883894
2009	염소계 살균소독제를 이용한 과채류의 복합살균소독 방법	박기재, 정진웅, 정승원, 호, 김범근, 김장재	대한민국	2009-0055175					

3. 기술인증

구분	세목	인증기관	문서번호	일자
신기술 인증	NeT	지식경제부	제0218호	2008.4.29
	NeP	지식경제부	NEP-MKE-2009-003	2009.1.19
	GH	한국보건산업진흥원	KHIDISS-05-2009-0001	2009.12.1
제품성능	성능인증 우수제품 K 마크	중소기업청	제11-162호	2009.4.13
		조달청	지정번호2009060	2009.6.26
		한국산업기술시험원	PC12009-039	2009.2.12
지원대상 등록	농기계	한국농기계협동조합		2009.11.16

4. 논문게재 성과 및 계획

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2008	pH 조건에 따른 전기분해수의 Hypochlorous acid와 Hypochlorite ion의 농도 및 미생물 살균력	박기재	박기재	장재희	식품기술	12(1)	국내	비SCI
2010	미산성 차아염소산수 침지 살균 채소류의 저장중 품질변화	임정호	박기재	김범근, 임정호, 장재희	한국식품저장유통학회지	17(3) 투고중	국내	비SCI
2010	미산성 차아염소산수의 과채류 살균효과	박기재	박기재	임정호, 김범근, 장재희		(준비중)		

5. 학술 대회 발표 성과 및 계획

발표연도	논문명	저자			학술지명	국내외 구분	SCI 구분
		주저자	교신저자	공동저자			
2008	전기분해수의 물성에 따른 Hypochlorous acid의 함량, 잔류물 및 미생물 살균력의 변화	장재희	박기재	임정호, 김범근, 임정호	한국식품과학회	국내	비SCI
2009	미산성 차아염소산수의 미생물에 대한 살균 유효성	장재희	박기재	임정호, 김범근, 임정호	한국식품저장유통학회	국내	비SCI
2009	미산성 차아염소산수의 과채류 침지세정 살균중의 염소계 화합물의 변화	박기재	박기재	임정호, 김범근, 임정호	한국식품저장유통학회	국내	비SCI

5. 기술료 징수 현황 및 계획 : 해당사항 없음

6. 사업화 현황 및 계획 : 해당사항 없음

7. 인력활용/양성 성과 : 해당사항 없음

제 2 절 연구개발 결과 활용 계획

미산성 차아염소산수는 강한 살균력을 가지며 인축에 대한 독성은 매우 낮기 때문에 식품산업에 있어서의 위생관리, 병원에서의 원내감염방지, 기구소독, 손소독, 피부창상치료 등 병원균의 오염방지와 치료방법으로 사용할 수 있고, 과채류 시설재배에 있어 살균제농약을 대체하여 사용하여 저농약, 무농약의 친환경농업을 영위할 수 있게 된다.

본 연구개발로 탄생된 미산성 차아염소산수를 생성하는 미산성 차아염소산수생성장치(상품명 BIOCIDER)는 본 연구 주관기업이 상기의 시장을 목표시장으로 함으로서 신규 매출이 일어나고, 고용확대, 제품부품 관련 연관기업의 활성화, 수출, 수입대체 등의 경제적 파급효과를 기대할 수 있으며, 본 기술의 실용화 3년 후의 경제적 효과는 연 2,000억에 이를 것으로 예상된다. 기술적으로는 식품위생, 공중감염예방, 친환경농산물 생산 등에 있어 수준향상과 효율성이 대폭 증진될 것이 기대된다.

특히 미산성 차아염소산수의 공중분무로 공기 중 부유세균의 감소, 부유 바이러스에 대한 감염력저감, 메칠메르캡탄 등의 악취저감효과가 있고 미산성 차아염소산수 mist의 흡입이 기관지점막조직에 이상현상을 나타내지 않는다는 보고(鈴木 等, 2006)도 있어 금후 사람이 많이 운집하는 극장 등의 공연장, 지하철, 공공기관의 공조설비에 있어 공기의 보습과정에 미산성 차아염소산수를 분무함으로서 실내에 유입되는 공기중의 미생물과 악취를 저감할 수 있으므로 공중위생향상에 크게 기여할 수 있게 될 것이다.

연구수행 결과, 예상 활용분야는 다음과 같다.

- 국내 과채류 수확 산지, 집하장의 전처리 시설 및 유통센터
- 저온유통 시스템 설계 및 제작업체
- 기타 농산물 저온저장고, 물류센터, 포장센터의 저온작업장, 저온매장, 냉장 판매시설 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 신선편이 농수산물의 안전성 제고를 위한 위해 저감기술 활용에 대한 홍보, 교육훈련 및 시범 운영을 통한 대국민 홍보 자료로 활용

이와 같이 고품질의 신선편이식품의 미생물학적 품질 향상을 위한 미산성 차아염소산수 전처리 기술의 개발로 국내 식품가공업체에 본 기술을 적극 활용할 수 있을 뿐만아니라 농민 및 생산자단체를 대상으로 농수축산물 장기저장 기술지도 및 공장운영 시에 적극 활용토록 할 수 있어 신선식품을 비롯한 식품의 품질과 안전성 확보를 위한 새로운 응용기술로 활용할 수 있을 것으로 예상된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- 미국 USDA의 FSIS(Food Safety and Inspection Service)에서는 2006년 5월 10일 발행 Directive 7120.1 Amend 9을 통하여 전해차아염소산수(Electrolytically generated Hypochlorous acid)를 축육제품의 위생관리에 있어서 안전하고 적합한 소재로서 선정하고 등재하였다. 본 간행물에서 전해차아염소산수를 도계공정에 있어서 내장적출 후의 도체살포수, 도체냉각 침지수(Chiller water) 등 전 공정에서 사용할 수 있게 하였고 소, 돼지 등의 도축공정에서의 내장적출 후의 도체살포수, 간, 심장, 허파 등 부산물의 소독처리, 정육(Beef Primals) 등의 위생처리에 사용할 수 있게 하였다. 전해차아염소산수의 사용유효염소농도는 5 ~ 50ppm이다.
- 미국 양계협회소속연구원(John T. Rice, Elizabeth A Kruhinskie, 2006)에 의해 조사된 도계장 100개 업체의 Salmonella 저감대책으로 사용되는 살균소독제의 현황보고서에 의하면 湯漬, 털뽑기, 내장적출, 냉각살균수침지(Chilling Treatment) 등 공정에서 냉각살균수침지 공정에는 93개 업체가 살균소독수를 사용하였으며 그 중 73%인 68개 업체가 pH 5.0~6.0의 차아염소산수를 사용하고 있어 제일 사용비율이 높았고 8%인 6개 업체는 이산화염소수(Chlorine Dioxide, ClO₂)를 사용하고 있어 사용비율이 가장 낮았다.
- 일본 SANYO Technical Review (vol.37, no.2, Mar. 2006)에 의하면 미산성 차아염소산수 공중분무(液滴徑 1~2미크론, 1m³ 당 10ml/h 분무)로 공중부유세균을 분무 30분 후 97.4%, 60분 후 99.99% 제거되었으며, 浮遊인플렌자 바이러스에 대해서는 분무 60분 후에 99.5% 제거되었다고 하였

다. 그 외 미산성 차아염소산수 분무로 화분 등 allergen물질의 抗原性저감효과가 있었고 메칠메르캅탄과 같은 생활臭氣에 대한 탈취효과(분무 100분경과 40%저감)도 있었다고 하였다. 미산성 차아염소산수 Mist의 흡입독성검사를 위하여 90일간의 쥐 사육시험을 하여 본 결과 외관과 행동에 이상이 없었고 체중증가 推移도 정상이었으며 폐, 간장, 신장, 위 등 주요장기에 대한 이상도 관찰되지 않았다. 기관지점막조직의 조직검사에서도 이상이 발견되지 않아 미산성 차아염소산수의 흡입이 폐에 미치는 영향도 없는 것으로 판명되었다.

상기의 시험결과를 토대로 SANYO에서는 극장, 각종엔터테인먼트 시설, 백화점, 공공기관, 지하철 등 空調裝置에 있어서 공기의 加濕時 혹은 공기필터의 洗淨時 미산성 차아염소산수를 분무 살포함으로써 실내공기를 청정화하는 프로젝트를 수행 중이다.

- 일본 재단법인 기능수연구진흥재단이 후원하고 미산성전해수협의회가 주최하는 미산성전해수연구회의 강연집에 의하면 미산성차아염소산수가 우유가공, 아이스크림제조의 식품공장, 병원, 기업 등의 급식센터에 있어서 食材料의 살균소독, 설비라인의 CIP, 탱크, 기타제조설비의 세정소독에 성공적으로 사용되고 있음을 예시하였고 과채류의 시설재배, 과수재배 등에 있어서 농약을 대체하여 미산성차아염소산수를 5 ~ 7일 간격으로 정기적인 莖葉살포에 의하여 딸기, 토마토, 오이 등의 흰가루병, 회색곰팡이병 등의 방제에 효과적이었고 포도의 晚腐病, 복숭아 세균성구멍병 등에 효과가 있는 것으로 나타나고 있어 친환경농업에 기여할 수 있음을 보여주고 있다. 노로바이러스 대책으로서 지하수살균에 미산성차아염소산수가 매우 효과적임을 舉證하였고, 미산성차아염소산수의 분무에 의한 도시공공시설에 있어서 실내미생물오염 제어에 관한 연구를 진행하고 있음을 보여주고 있다.

제 7 장 참고문헌

1. Brackett, R. E. (1992) Shelf stability and safety of fresh produce as influenced by sanitation disinfection. *J. Food Prot.* 55: 808-814
2. Cherry, J. P. (1999) Improving the safety of fresh produce with antimicrobials. *Food Technol.* 53: 54-59
3. Albrich, J. H (1981) Biological reactivity of Hypochlorous acid : Implication for Microbiocidal mechanism of Leucocyte myeloperoxidase, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 210-214
4. Annous, B .A, Sapers, G. M., Mattrazzo, A. M., Riordan, D. C. R., (2001) Efficacy of washing with a commercial flatbed brush washer, using conventional and experimental washing agents, in reducing populations of *Escherichia coli* on artificially inoculated apples. *J. Food Prot.* 64, 159 - 163
5. APHA, AWWA and WEF. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th Edition. American Public Health Association. Washington DC, USA
6. Beuchat, L. R. (1992) Surface disinfection of raw produce. *Dairy, Food, and Environ. Sanitation* 12: 6-9
7. 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
8. Beuchat, L. R., Nail, B. W., Adler, B. B., Clavero, M. R. S., (1998) Efficacy of spray application of chlorinated water in killing pathogenic bacteria on raw apples, tomatoes, and lettuce. *J. Food Prot.* 61, 1305 -

9. Block, S. S. (1991) Disinfection, Sterilization, and Preservation, 4th ed., pp. 131-151, Lead & Febiger
10. 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
11. 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
12. Deangelo, A. B. and McMillan, L. P. (1998) The carcinogenicity of the chlorinated acetic acids. USEPA, Health Effect Research Laboratory, Cincinnati, Ohio
13. Fair, G. H. (1948) The behavior of chlorine as a water disinfectant, *J. Am. works Assoc.*, 40, 1051-1061
- 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
14. Jeong, J. W, Park, N. H, Kim, Y. H., Kim, B. S., Jeong, S.W., Park, K. J., 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
15. 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

16. 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
17. 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
18. 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
19. 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
20. John, T. R. (2006) Salmonella Interventions in the US Broiler Industry, US Poultry & Egg Association, Feb. 24
21. 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
22. Kang, K. J. (2005) Korean disinfectants/sanitizers for food safety. *Food Sci. Ind* 38: 99-106
23. 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
24. Koseki S. and Isobe S. (2007) Microbial control of Fresh produce using Electrolyzed Water, *JARQ*, 41(4), 283-292
25. 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
26. Mckenna, S. H. (1988) The inhibition of bacterial growth by Hypochlorous acid, *Chem. J.* 254, 685-692
 27. 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
 28. Oh, D. H. (1999) Microbiological safety of minimally processed vegetables. *Food Ind. Nutr.* 4: 48-54
 29. Page, T., Harris, R. H. and Epstein, S. S. (1976) Drinking water and cancer mortality in Louisiana. *Science* 193: 55-57
 30. Park, K. J., Jung, S. W., Park, B. I., Kim, Y. H., and Jeong, J. W. (1996) Initial control of microorganism in *Kinchi* by the modified preparation method of seasoning mixture and the pretreatment of electrolyzed acid-water. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28, 1104-1110
 31. Prutz, W. A (1996) Hypochlorous acid interactions with thiols, nucleotides, DNA and other biological substrates, *Arch. Biochem. Biophys.*, 332, 110-120
 32. 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
 33. Riggs, J. L (1977) *Engineering Economics*, p.166-168, Mcgrow Hill, USA
- 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

34. 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
35. Tsai, L S., Higby R., Schade J. (1995) Disinfection of poultry chiller water with chlorine dioxide: consumption and byproduct formation, *J. Agric. Food Chem.*, 43, 2768-2773
36. United Environmental Protection Agency, (1999) Alternative disinfectants and oxidants - Guidance manual, Office of water, EPA 815-R-99-014
37. USDA/FSIS, 7120.1, Amend 9. (2006) Safe and suitable Ingredients used in the Production of Meat and Poultry products, 10/5/2006.
38. Watada, A. E. and Qi, L. (1999) Quality of fresh-cut produce. *Postharvest Biol. Technol.* 15: 201-205
39. WHO. (1996) Guidelines for drinking-water quality. Health criteria and other supporting information. 2nd ed. World Health Organization, Geneva, CH
40. Wisniewsky, M. A., Glatz, B. A., Gleason, M. L., Reitmeier, C. A. (2000) Reduction of *Escherichia coli* O157:H7 counts on whole fresh apples by treatment with sanitizers. *J. Food Prot.* 63, 703 - 708
41. Y. Mori, *et al* (1997) Toxicity of Electrolyzed Strong acid solution-Subacute Toxicity Test and Effect on Oral Tissue in Rats, *齒學*, 84, pp.619-626
42. 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
43. Zhang, S. and Farber J. M. (1996) The effects of various disinfectants against *Listeria monocytogenes* on fresh-cut vegetables. *Food Microbiol.* 13: 311-321
44. 高野光男 外：洗淨殺菌の科學と技術 (Science Forum, 2000)



45. 機能水研究 振興財團：微酸性電解水の活用事例, 講演要旨輯, 2009.
46. 丹保憲仁 外：浄水技術 (浄水技術研究会 編譯, 文知社, 1995)
47. 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
48. 松尾昌樹：電解水の基礎と利用技術 (技報堂, 2000)
49. 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
50. 岩澤篤郎 外：次亞鹽素酸水の抗微生物 效果, 臨床検査, 37, pp.918-919, 1993.
51. 日本食品分析センタ：試験報告書,微酸性電解水のvirus不活化試験, 第09003756001-01號, 2009.
52. 日本食品安全委員會：微酸性次亞鹽素酸水
53. 一色由紀江, 長 裕子, 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
54. 小林寛大 外：塩化ナトリウム水溶液から作成された微酸性電解水の特性に關する研究, 醫器學, 77(4), 2007.
55. 井上哲秀 外：食品プラント洗淨殺菌マニュアル(Science Forum, 2006)
56. 酒井重男 (1995) 機能水の開發と應用の現況. 食品工業, 4(30), 35-41
57. 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
58. 増谷稿之 (1994) 機能水シンポジウム予稿集, 25
59. 桑田和夫：ハウレンソウの好氣性微生物 不活性化にとって微酸性電解水の效果, Academic Plaza, FOOMA Japan, 2009.
60. 岩澤, 中村：次亞鹽素酸水について, Expert Nurse, 10(7), pp. 40-45, 1994.
61. 곽동경, 정동관, (2000) 학교급식의 안전성 향상을 위한 HACCP 시스템 구축. 보건의료개발사업 보고서 HMP-98-3-0009, 보건복지부

62. 김정목, 은종방, (2004) 단체급식의 실행매뉴얼을 통한 안전성 확보 및 활용. 식품의약품안전청연구보고서
63. 정기혜, 곽노성, 김영래, 윤시몬, 이성국, 김정선, (2003) 학교급식의 위생관리 방안 연구. 한국보건사회연구원 정책보고서 2003-44, 보건복지부
64. 하상도, 박기환, 박희경, 신혜원, 박병규, 식품가공공장의 살균소독제 안전관리에 대한 연구. (2004) 식품의약품안전청연구보고서, 8(2), p.2265-2266
65. 한국기기유화시험연구원 : 시험성적서, 급성경구독성시험 및 안자극성 시험, 제 의료 2009-054호, 2009.
66. 한국보건산업진흥원 : 차아염소산수의 저장안전성 평가 및 분무 후 공중부유균 사멸효과. 민간-기타-2010-1. 2010


별첨 1. 지식경제부 신기술(NeT)인증

	<h2>신 기술 인증서</h2>
기술명	전기투석식 미산성 차아염소산수 생성장치 제조 기술
회사명	(주)한국코스믹라운드
소재지	경기 성남시 중원구 상대원동 190-1 에스케이엔 테크노파크 비즈센터동 지하1층 112, 113호
인증번호	제0218호
유효기간	2008년 4월 29일 ~ 2011년 4월 28일 (3년간)
위의 기술은 「기술개발촉진법」 제6조제2항에 따라 신기술임을 인증합니다.	
2010년 5월 7일	
지식경제부장관 	

별첨 2. 지식경제부 신제품(NeP)인증

	<h2>신제품인증서</h2>
제품명	희염산에 의한 미산성차아염소산수 생성장치
회사명	한국코스믹라운드(주)
대표자	박범진
소재지	경기도 성남시 중원구 상대원동 190-1 SK테크노파크 비즈동 B112호
인증번호	NEP-MKE-2009-003
유효기간	2009. 1. 19. ~ 2012. 1. 18.
<p>위 제품은 「산업기술혁신 촉진법」 제16조 및 동법 시행령 제18조에 따라 성능과 품질이 우수한 신제품임을 인증함</p>	
2010년 5월 14일	
	

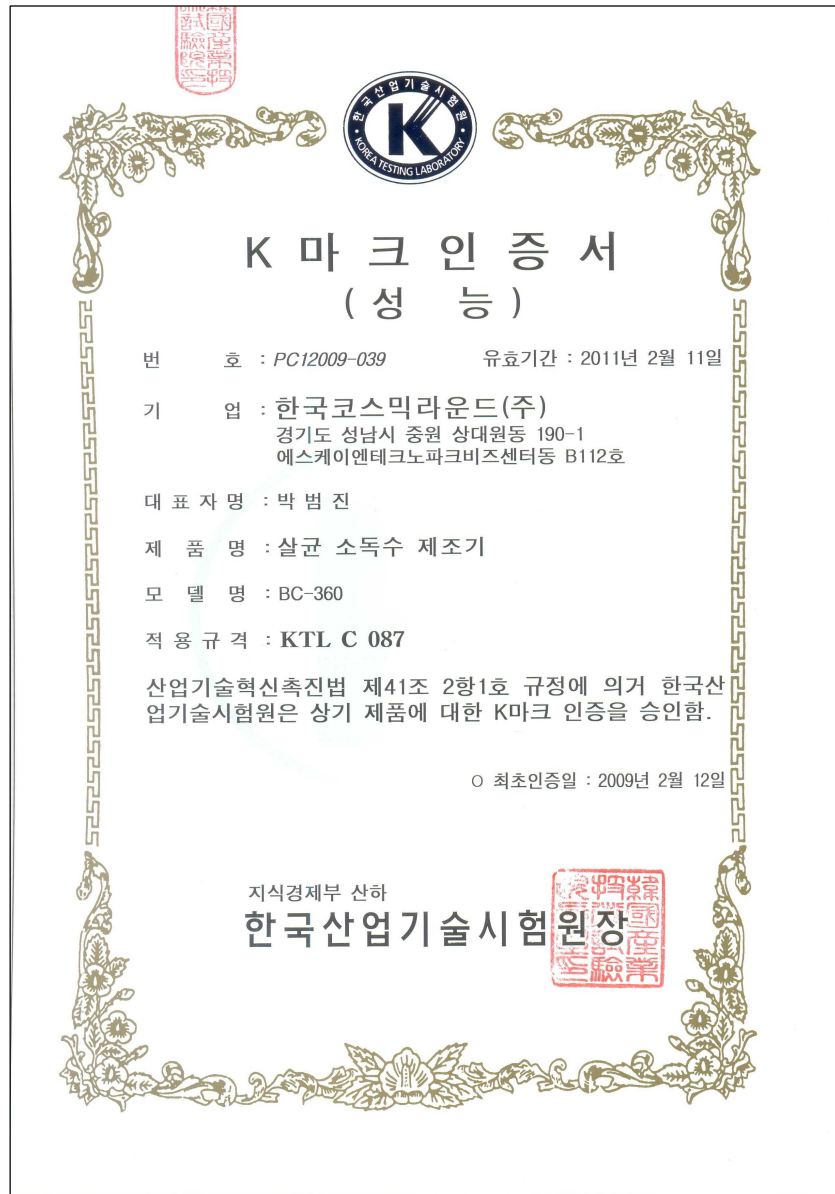
별첨 3. 중소기업청 성능인증

<h2>성 능 인 증 서</h2>	
인 증 번 호 :	제11-162호
제 조 업 체 명 :	한국코스믹라운드(주)
대 표 자 성 명 :	박 범 진
소 재 지 :	본사 및 공장(서울특별시 성동구 성수동2가 284-49 남영아파트형공장 7층 703)
인 증 품 목 :	희업산에 의한 미산성차아염소산수 생성장치
성능검사 규격기준 :	경기도광주초등학교 규격확인(NEP인증기준)
유효 기 간 :	2009. 04. 13. ~ 2012. 04. 12.
인증품목의 용도 :	공공기관 납품용
「중소기업진흥 및 제품구매촉진에 관한 법률」 제19조의 규정에 따라 위와 같이 성능인증합니다.	
2009년 04월 13일	
중 소 기 업 청 	


별첨 4. 조달청 우수제품지정등록



별첨 5. 한국산업기술시험원 K마크 인증



별첨 6. 한국보건산업진흥원 GH 인증




제 101 호

품질인증서

제 품 명 : 미산성 차아염소산수 생성장치
(BC-240, BC-360, BC-1200, BC-5000)
회 사 명 : 한국코스믹라운드(주)
인증번호 : KHIDISS-05-2009-0001
유효기간 : 2009. 12. 01 ~ 2010. 11. 30


상기 제품을
한국보건산업진흥원의 품질인증업무운영규정에 따라
GH마크 부여제품으로 인정함.

2009년 12월 1일





KHIDI 한국보건산업진흥원

원장 김 범 완



별첨 7. 일본식품분석센터 인플루엔자 바이러스(HINI) 불활화 시험성적서

	第 09003756001-01 号 2009年(平成21年)11月04日
試験報告書	
依頼者 COSMIC ROUND KOREA CO., LTD	
日本食品分析センター 東京都渋谷区三軒茶屋 	
検 体	微酸性電解水[有効塩素濃度(ACC) 20ppm, pH6.1]
表 題	ウイルス不活化試験
2009年(平成21年)10月01日当センターに提出された上記検体について試験した結果をご報告いたします。	
<small>東京都港区三軒茶屋4-1-1 日本食品分析センター 検査部 検査科 検査課</small> 日本食品分析センター	

별첨 8. 한국농기계협동조합 정부지원대상 농기계 등록

한국농기계공업협동조합


주 128-228 서울특별시 송파구 잠실동 305-21 / 전화(02)2140-7822 / 팩스(02)2431-4491
 담당 : 기계화사업팀 / 팀장 최낙우 과장 남규철 서기 한나영 <http://www.kamico.or.kr>

문서번호 : 농기협(기계) 653호
 시행일자 : 2009년 11월 16일
 수 신 : 기계화사업 참여업체
 관 조 :
계 목 : 2009년 제3차 정부지원대상농기계 선정심의회 결과 안내

1. 관 련 : '09년 농기계구입지원사업시행지침서('08.12.30)
 농기협(기계) 제621호('09.10.22)

2. 정부지원대상 농기계 선정을 위한 "2009년 제3차 정부지원대상 농기계 선정심의회" 개최결과 붙임과 같이 신규기종이 추가되어 붙임과 같이 안내하오니 업무에 참고하시기 바랍니다.

붙 임 : 정부지원대상농기계 신규진입 기종 안내 1부, 붙.

한국농기계공업협동조합 이사장 

2009년 3차 정부지원대상농기계 선정 결과 안내

기종명	정 의	진입요건
육묘상자세척기	○ 분무기 및 브러쉬를 이용한 육묘상자 세척기 ○ 신기종으로 분류	자유진입
트랙터용 캐시청소기	○ 트랙터 부각작업기로 계사의 바닥을 청소하는 청소기 ○ 신기종으로 분류	자유진입
전기보일러 (유도가열식)	○ 방열배관을 이용한 유도가열식 전기보일러로 기존의 전기보일러와 같이 적용함.	공인기관시험성적 및 안전인증성적
종자소독기 (법제)	○ 온수를 이용해 껍씨를 소독하는 기계. ○ 신기종으로 분류	자유진입
농업용수처리기 (차이점소산수)	○ 식용 회염산(HCl)을 사용하여 차이점소산수를 생성 하여 농업용수를 살균하는 기종임. ○ 신규격으로 분리	공인기관 시험성적

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.