



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

이산화염소 가스 앰플을 이용한
식품용 기구소독장의
살균 및 소취 효과



2018年 2月

釜慶大學校 大學院

食 品 工 學 科

金 賢 貞

工學碩士 學位論文

이산화염소 가스 앰플을 이용한
식품용 기구소독장의
살균 및 소취 효과

指導教授 梁 志 榮

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2018年 2月

釜慶大學校 大學院

食 品 工 學 科

金 賢 貞

金賢貞의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2018年 2月



주 심 약학박사 김 영 목



위 원 농학박사 김 선 봉



위 원 농학박사 양 지 영



목 차

Abstract	ii
I. 서론	1
II. 실험방법 및 재료	4
1. 실험 재료 및 기구	4
2. 균주	4
3. 이산화염소 가스의 살균 효과	6
4. 이산화염소 가스 농도 조절	7
5. 소취 효과 분석	11
6. 통계처리	13
III. 결과 및 고찰	14
1. 6.5 L 용기에서 이산화염소 농도 및 살균 효과	14
2. 6.5 L 용기에서 이산화염소의 소취 효과	18
3. 소독장 내에서 이산화염소 농도 및 살균 효과	21
4. 소독장 내에서 작업화 내부에 대한 살균 효과	25
IV. 요약	28
V. 참고문헌	30

Effect of Sterilization and Deodorization in Food Apparatus Cabinet Using
Gaseous Chlorine Dioxide Ampule

Hyeon Jeong Kim

Department of Food Science and Technology, Graduate School
Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

Abstract

The aim of this study was to investigate the efficacy of different concentration of chlorine dioxide (ClO_2) in the 6.5 L small chamber for the 625 L cabinet with circulation system and different exposed period against *Staphylococcus aureus* KCTC 1916 and *Escherichia coli* KCTC 1682. Two bacteria that were artificially inoculated in the plate respectively were put into the cabinet. In small chamber, the ClO_2 gas concentration depending on reacting various concentration NaClO_2 and HCl and the number of ampules. In cabinet, the gas was produced by ampules. The ClO_2 concentration was detected by gas detector (Porta Sens II). In small chamber, the concentration was reached to maximum 2.8 ppm for 3 h and then it was decreased slowly. And reduction of *S. aureus* KCTC 1916 and *E. coli* KCTC 1682 was 2.3 log CFU/plate, 2.2 log CFU/plate. In cabinet, when the concentration was reached in maximum (6 ampule, 4.6 ppm), it was lasted for approximately 2 h and then decreased slowly. When a circulator was used, the gas concentration was very low (6 ampule, 0.8 ppm). The antibacterial activity against *S. aureus* KCTC 1916 and *E. coli* KCTC 1682 was 2.9 log CFU/plate, 6.0 log CFU/plate in cabinet for 24 h respectively. The reduction against *S. aureus* KCTC 1916 and *E. coli* KCTC 1682 on boots 2.69 log

CFU/plate and 4.42 log CFU/plate for 24 h respectively. The deodorization rate against ammonia and phenol was respectively 94% and 70% but the deodorization against formaldehyde wasn't effective. The results showed that the ClO₂ gas had antibacterial activity against *S. aureus* KCTC 1916 and *E. coli* KCTC 1682. Also, it could reduce fishery odor. Thus, ClO₂ gas can apply for various sterilizing food processing industry.



I. 서론

이산화염소(ClO_2)는 녹색빛이 섞여있는 연노란색의 염소와 비슷한 냄새를 내는 물질이다. 이산화염소의 가장 중요한 성질 중 하나는 염소보다 2.5배의 전자를 받아들일 수 있는 강한 산화능력이다(Merenyi et al., 1988). 이 특징으로 인해 살균효과가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 불쾌치를 줄이고, 이물질을 제거하기 위한 용도로 이용될 뿐만 아니라 물에 존재하는 망간과 철을 제거하는데도 도움을 주는 것으로 알려져 있어 정수 산업에서 많이 이용되고 있다. 그리고 최근에는 염소를 대체하는 산화제로 많이 이용되어지고 있는데, 염소소독에서 생성되어질 수 있는 트리할로메탄류(trihalomethanes, THM), 할로아세트에시드(haloacetic acids, HAAs) 등과 같은 발암물질이 생성되어지지 않는 장점이 있다(Harrington et al., 1985). 이산화염소는 가수분해에 영향을 받지 않으며, 사용 즉시 효과가 있고 보관할 때 농도가 빨리 떨어지지 않아서 오존, 자외선, 여과 등과 같은 일시적인 효과를 주는 방법에 비해 지속적이기 때문에 더 경제적으로 알려져 있다. 그리고 이산화염소는 광범위한 pH에서 효과가 있고, 암모니아와 요소에 반응하지 않아 폐수 처리나 비료 산업에서도 자주 이용되고 있다. 또한 이산화염소는 11°C 이상에서 물에 대한 용해도가 염소에 비해 10배 정도 높아 수용액 상태로 이용되어져 왔다(Aieta et al., 1986; Norio et al., 2008). 이산화염소는 액체 상태에서도 많은 장점을 가지고 있지만 가스 형태가 액체 형태보다 투과성이 높아 살균력이 좋고 닿기 어려운 부분에 침투할 수 있어 더 효과적이다. 또한 액체 형태로 반응을 시키게 되면 잔류 이산화염소와 이산화염소의 반응부산물인 아염소산(chlorite)이 발생하여 인체에 해로운 영향을 줄 수 있는데, 기체 형태로 이산화염소 가스만 이용하게 되면 인체에 유해한 불필요한 요소를 줄일 수 있게

된다. 하지만 기체 형태의 이산화염소는 고온, 고압에서 폭발성이 있어 보관이 어려워 사용하고자 하는 장소에서 직접 생성해야 하고, 50℃ 이상의 온도에서 쉽게 분해되는 단점이 있어 산업적으로 이용이 제한적이었다.

이산화염소 발생 방법은 다양하지만 가장 많이 사용되는 생성법은 아염소산나트륨(sodium chlorite, NaClO₂)용액에 다양한 산성기 공급 물질인 염소가스(Cl₂), 차아염소산(HOCl), 염산(HCl)을 반응시키는 것이다. 이는 아염소산나트륨이 Na⁺와 ClO₂⁻로 분해될 때 산성기 공급 물질이 ClO₂⁻의 전자를 잃게 하여 ClO₂를 형성시키는 원리이다. 본 연구에서는 세 번째 생성법을 이용하였다(Hoehn et al., 2003).



현재 산업적으로 이용되어지고 있는 소독장은 자외선이나 전기를 이용한 고온으로 살균하는 것이 대부분이다. 하지만 자외선은 표면만 살균하기 때문에 작업화나 장갑 등을 소독할 때 외부만 살균이 되고 내부는 되지 않는 문제가 있다. 이러한 문제는 이산화염소 가스의 높은 투과성으로 인해 자외선이 닿지 않는 내부까지 살균을 할 수 있다.

이산화염소 가스를 이용한 연구는 사과, 당근, 방울토마토, 딸기 등에 처리한 연구뿐만 아니라 악취제거에 대한 연구도 진행되어 있다(Du et al., 2003; Lopez et al., 2007; Woo et al., 2013; Lee et al., 2016; Song et al., 2012). 하지만 작업화와 같은 기구에 대한 연구는 미미한 실정이며, 특히 작업자의 피부에 상시 존재하고 있어 위생지표세균으로 알려져 있는 *Staphylococcus aureus*에 미치는 이산화염소 가스에 대한 연구가 부족하다. 이산화염소 가스

를 이용한 살균 처리는 원재료를 처리하는 동안이나 저장하는 동안, 최종 제품의 유통하는 과정에서도 적용할 수 있어 소독장 뿐만 아니라 식품 전 산업에서 이용가능성이 좋을 것이라 판단되었다.

따라서, 본 연구에서는 이산화염소 가스를 농도별로 채운 다음 *S. aureus* 와 *E. coli*를 접종한 작업화를 이산화염소 가스에 노출시켜 시간에 따른 살균력을 확인하였다. 또한, 이산화염소 가스에 대한 작업화의 표면과 내부에 따른 차이를 확인하였으며, 다양한 악취 물질에 대한 소취 효과를 확인하였다.



II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료 및 기구

Sodium chlorite (Kanto chemical Co. Inc., Tokyo, Japan)와 0.1 N hydrochloric acid (DC Chemical Co., Ltd. Seoul, Korea), ammonia (Junsei chemical Co. Ltd. Tokyo, Japan) phenol (Junsei), formaldehyde (Kanto)는 특급시약을 사용하였다. 희석한 시약들은 4℃에 보관하였다.

배지는 tryptic soy broth (TSB; Difco, Bectom. Dickinson Co., NJ., USA), tryptic soy agar (TSA; Difco)를 사용하였다. 그리고 swab pipette (3M, Minnesota, USA), Petrifilm™ E. coli and coliform count plates (3M)을 이용하였다.

소규모 반응조로는 밀폐가 되는 락앤락 용기(6.5 L)를 이용하였다. 소독장 (625 L, 1750 mm × 650 mm × 550 mm)은 (주)세기시스템(Haeundae, Busan, Korea)에서 제공받았으며, 이산화염소 가스 앰플은 (주)푸르고팜 (Hwaseong, Gyeonggi-do, Korea)에서 제공받아 이용하였다. 이산화염소 가스 측정기는 PortaSens II C16 (Analytical Technologym Inc. Collegeville, PA., USA)를 이용하였고, 그 성능은 Table 1에 나타내었다.

2. 균주

Table 1. Specification of gas detector

PortaSens II C16	
Range	0~5 ppm
Accuracy	$\leq \pm 5\%$
Resolution	0.01
Temperature	-25~55° C
Humidity	0~95% Non-condensing
Respectability	$\leq \pm 1\%$

이산화염소 가스의 살균력을 확인하기 위해 사용한 균주는 대표적인 그람 양성균인 *Staphylococcus aureus* KCTC 1916와 그람 음성균인 *Escherichia coli* KCTC 1682를 이용하였으며, 모든 미생물은 KCTC에서 구매하여 실험을 진행하였다. 냉동균주로 보관중인 *S. aureus* KCTC 1916, *E. coli* KCTC 1682를 tryptic soy broth를 이용하여 24시간 동안 35℃에서 액체배양을 하였다. 액체 배양 균주는 10^8 CFU/mL수준을 유지하였고, 4℃에서 보관하며 사용하였다.

3. 이산화염소 가스의 살균 효과

6.5 L 용기에서 살균 효과를 확인하기 위해 액체 배양된 균주를 페트리디쉬(55 × 12 mm)에 200 μ L 분주한 후 무균상태에서 2시간 동안 완전히 건조시켜 실험에 이용하였으며, 균을 건조시킨 페트리디쉬는 밀폐되는 용기에 담아 보관하였다(Kayea et al., 2005). 6.5 L 용기에 균이 건조된 페트리디쉬를 넣고 이산화염소 가스를 생성시킨 후, 용기를 밀폐시켜 2, 4, 6, 12 및 24시간 동안 처리하였다. 균을 측정하기 위해 Swab pipette을 이용하여 동일한 면적을 채취하여 멸균된 phosphate buffer saline (PBS) 희석수를 이용하여 희석을 하였고, 생균수를 측정하기 위해 *S. aureus* KCTC 1916는 tryptic soy agar를 이용하였으며, *E. coli* KCTC 1682는 Petrifilm™ E. coli and coliform count plates를 이용하였다.

소독장에서 살균 효과를 확인하기 위해 6.5 L 용기에서의 방법과 동일하게 페트리디쉬에 균을 건조하고 측정하였다. 소독장에 이산화염소 앰플을 이용하여 이산화염소 가스를 생성한 후 균이 건조된 페트리디쉬를 넣고 문을 닫

아 밀폐상태를 유지하며 4, 8, 12, 16, 20 및 24시간 동안 처리하여 균을 측정하였다.

소독장에서 작업화에 대한 살균 효과를 확인하기 위해 작업화 내부에 균이 건조된 페트리디쉬를 넣고 4, 8, 12, 16, 20 및 24시간 동안 처리한 후 위와 동일한 방법으로 균을 측정하였다.

4. 이산화염소 가스 농도 조절

6.5 L 용기에서 이산화염소 가스를 생성하는 방법으로는 직접 sodium chlorite와 hydrochloric acid를 반응시키는 화학적인 방법과 앰플을 이용하는 방법 두 가지를 이용하였다.

화학적인 방법의 이산화염소 가스 생성은 sodium chlorite와 hydrochloric acid를 반응시켜 발생시켰다(Park et al., 2017). 6.5 L 용기에서 Table 2와 같이 농도별로 희석된 sodium chlorite 1 mL와 hydrochloric acid 1 mL를 페트리디쉬 내부에서 반응시켰고, 가스측정기를 통 내부에 배치하여 시간에 따른 농도를 측정하였다.

앰플은 한 개를 이용하였으며 화학적인 방법과 동일한 위치에 배치하였다. 앰플의 반응은 Fig. 1과 같이 투명색이지만 앰플 내부에 있는 작은 캡슐을 물리적인 힘을 가하여 앰플 내부의 시약과 반응을 하면 노란색으로 변하면서 이산화염소를 생성하게 되는데 앰플 외부로 천천히 이산화염소 가스가 빠져 나와 공기 중으로 방출된다. 앰플의 색이 연해지면 이산화염소 가스의 생성 속도가 느려지기 때문에 앰플은 색이 옅어지면 새로운 앰플을 이용하여 농도를 일정하게 유지하였다.

Table 2. Sodium chlorite and hydrochloric acid concentration for producing chlorine dioxide.

	Sodium chlorite	Hydrochloric acid
Concentration (M)	0.1	0.1
	0.05	0.05
	0.04	0.04
	0.03	0.03
	0.02	0.02



Fig. 1. The change of ClO_2 gas ampule color during the reaction.

소독장에서의 앰플의 배치는 Fig. 2와 같이 이용하였으며, 이산화염소 가스의 농도는 앰플의 개수와 순환팬의 작동유무로 조절하였다. 이산화염소 가스가 소독장 내부를 채울 수 있도록 앰플을 활성화시켜서 소독장 내부에 설치하였다. 그리고 온도와 습도는 동일한 조건에서 실험을 진행하였다. 앰플은 왼쪽부터 오른쪽, 위에서 아래 순서로 설치하였으며 4개, 6개 및 12개를 사용하여 이산화염소 농도를 조절하였고, 가스 측정기는 첫 번째 층에 비치하여 가스를 측정하였다. 앰플은 반응 직후 사용하였으며, 실험마다 새로운 앰플을 이용하여 동일한 조건에서 실험을 진행하였다.

5. 소취 효과 분석

악취물질은 3종으로 ammonia, formaldehyde, phenol을 증류수로 각 검지관의 측정 범위 내부에서 측정이 가능하도록 희석하였다. 6.5 L 용기 뚜껑에 가스 검지관이 통과할 수 있는 구멍을 뚫고, 가스 측정을 할 때를 제외하고는 구멍을 막아 밀봉상태를 유지하였다. 용기 내부에 앰플을 한 개를 미리 배치한 후 희석한 용액을 1 mL를 주입하여 악취를 유발하였고, 4, 8, 12, 16, 20 및 24시간 동안 처리하여 가스를 측정하였다. 본 연구에서 사용된 가스검지기는 GV-100S (Gastec, Kanagawa, Japan)를 이용하였고, 암모니아, 포름알데히드, 페놀 검지관 (Gastec)은 Table 3과 같이 이용하였다. 동일한 조건에서 앰플을 제거하고 악취물질을 측정하여 용기의 밀폐상태 등을 확인하였다. 소취력은 다음과 같은 식에 따라 계산하였다(Hwang et al., 2014).

$$Deodorization\ rate(\%) = \frac{Concentration\ of\ gas\ after\ treatment}{Initial\ concentration\ of\ gas} \times 100$$

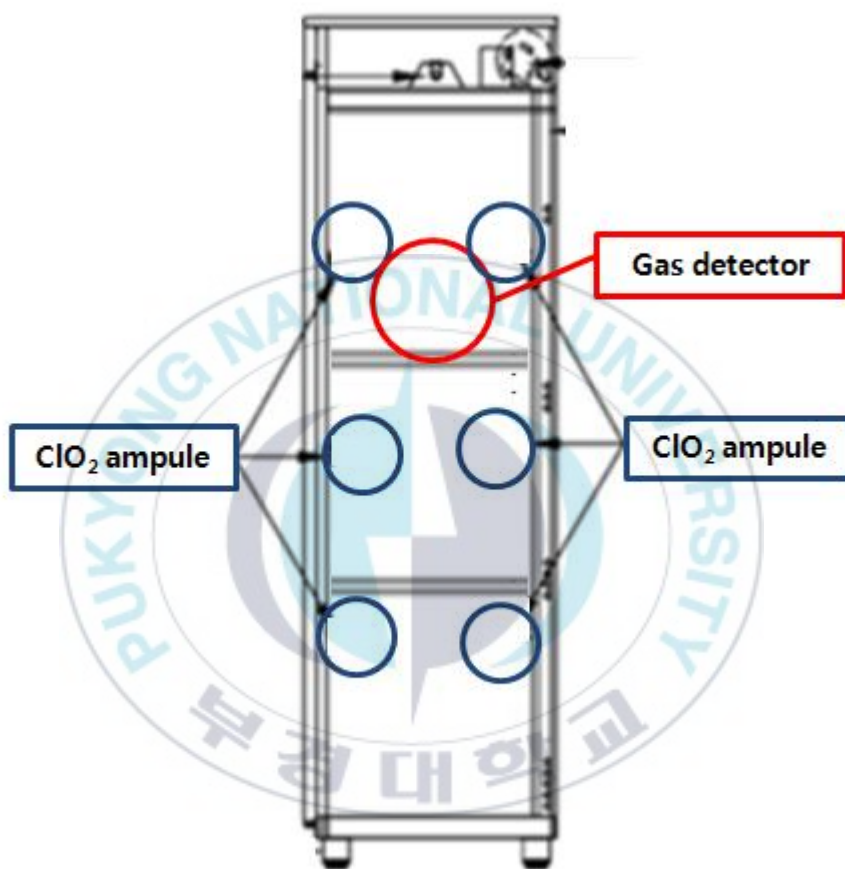


Fig. 2. Design of cabinet (625 L), position of ClO_2 gas ampule and gas detector.

Table 3. Condition of gas detector tube.

	Ammonia	Formaldehyde	Phenol
Model	No. 3La.	No. 91	No. 60
Measuring range (ppm)	0~100	2~20	1~25
Sampling time	30 sec/pump stroke	45 sec/pump stroke	1.5 min/pump stroke
Detecting limit (ppm)	0.5	0.5	0.1
Color change	Purple → yellow	White → brown	Pale yellow → gray

6. 통계처리

통계처리는 Minitab (R17)을 이용하였으며, one way ANOVA 분석을 통해 95% 신뢰 구간에서 Fisher 쌍별 비교를 이용하여 유의적인 차이를 확인하였다.



III. 결과 및 고찰

1. 6.5 L 용기에서 이산화염소 농도 및 살균효과

이산화염소 가스의 농도는 6.5 L 용기에서 Table 2에 따른 농도별 이산화염소 가스 농도는 Fig. 3와 같았다. 0.1 M sodium chlorite와 0.1 M hydrochloric acid를 1 mL씩 반응시켰을 때 2시간 이내에 6 ppm을 초과하였고, 각 시약을 0.02 M 반응시켰을 때, 이산화염소가 거의 발생하지 않았고, 서서히 농도가 증가하다 최대 0.5 ppm에 도달하였다. 시약의 농도가 높아질수록 발생하는 이산화염소 가스 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있으나 3시간을 최고점으로 하여 이후 농도가 낮아지는 것을 관찰하였다. 이산화염소 가스의 농도는 0.03 M sodium chlorite와 0.03 M hydrochloric acid 시약을 반응시켰을 때, 최대 1.9 ppm이었으며, 0.04 M, 0.05 M의 시약을 사용하였을 때는 최대 2.7, 2.7 ppm으로 동일하였지만, 0.05 M로 반응시켰을 때 최대 농도가 0.04 M로 반응시켰을 때보다 오랫동안 최대치를 유지하였다. 이산화염소 농도는 이는 소량을 반응시켰기 때문에 3시간동안 이산화염소 가스를 생산하였으나 그 이후부터 생성량이 줄어 생산되는 속도보다 소비되는 속도가 높았기 때문이라고 판단되었다. 다른 연구에 따르면 이산화염소 가스 농도를 14일 동안 측정한 결과, 5일 동안 최고지점에 도달한 후 어느 정도 유지하다 감소하는 경향을 보였고(Sun et al., 2017), 이는 본 연구와 비슷한 경향을 보인다고 판단되었다. 이산화염소 가스 농도는 6시간이 지나고 점점 감소하는 경향을 보이며 24시간이 지났을 때 가스 농도는 거의 사라져 0 ppm이 되었다고 판단되었다.

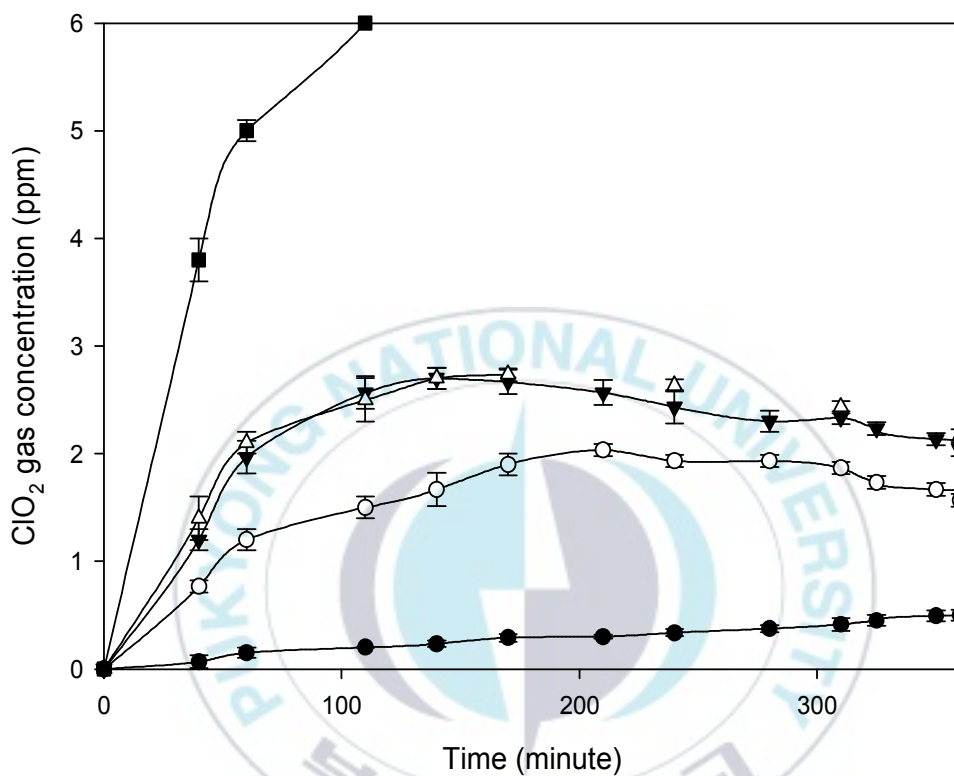
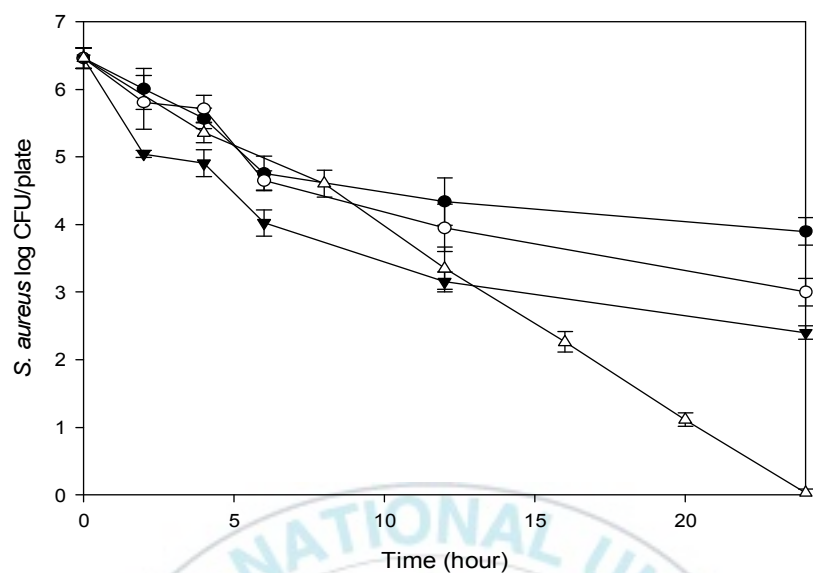


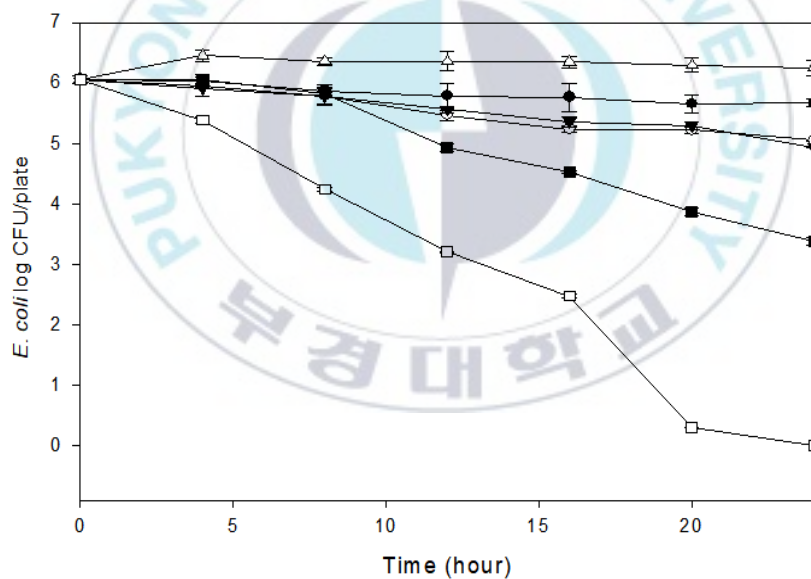
Fig. 3. Changes of ClO_2 gas concentration reacting various concentration of NaClO_2 and HCl in closed 6.5 L chamber depend on storage time. (●- 0.02; ○- 0.03; ▼- 0.04; △- 0.05; ■- 0.1)

가스 농도가 가장 낮고 높았던 0.02 M의 시약을 이용한 방법과 0.1 M의 시약을 이용한 방법을 제외하고 농도 측정이 가능한 0.03 M, 0.04 M, 0.05 M의 시약을 반응시켰을 때 *S. aureus* KCTC 1916와 *E. coli* KCTC 1682에 대한 항균성을 측정하였다. 6.5 L 용기에서 Fig. 3와 같은 농도의 이산화염소 가스를 처리하였을 때, 살균력은 Fig. 4와 같았다. *S. aureus* KCTC 1916는 초기에는 화학적인 방법과 앰플을 이용한 방법에서 모두 감소율이 미미하였지만, 12시간을 처리한 후부터 두 방법에 따른 살균 효과의 차이가 나타났다. 화학적인 방법을 이용하였을 때는 24시간 처리한 후 시약 농도(0.3 M, 0.4 M, 0.5 M)에 따라 2.5 log CFU/plate, 3.5 log CFU/plate 및 4.1 log CFU/plate 감소하였다. *E. coli* KCTC 1682는 초기부터 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 24시간 처리하였을 때 0.03 M, 0.04 M 및 0.05 M의 시약을 이용하여 3.4 log CFU/plate, 3.7 log CFU/plate 및 4.1 log CFU/plate 감소되었다. 두 균주 모두 이산화염소 가스의 농도가 높아지고, 처리 시간이 길어짐에 따라 감소율이 증가하였다. 당근을 MAP 포장하여 이산화염소 가스를 주입하였을 때(최대 1.33 mg/L), 중온균에 대해 1.88 log CFU/g 감소한 것과 비교하면(Gomez-lopez et al., 2007), 본 연구에서는 3 ppm 이하의 농도에서 6시간 처리한 것이 *S. aureus* KCTC 1916는 2.3 log CFU/mL, *E. coli* KCTC 1682는 2.2 log CFU/mL 감소하여 더 효과적이었다. 그리고 액체상태의 이산화염소수를 이용하여 3 ppm으로 2시간 처리한 것이 2.06 log CFU/mL를 감소시킨다고 하였으며, 이는 본 연구에서 6시간 처리한 것과 비슷하였다(Wu et al., 2007). 이는 이산화염소 가스가 발생하여 용기를 채우는데 다소 시간이 걸려 초기 가스 농도가 부족하였기 때문으로 판단되었다. 후반에는 이산화염소 농도가 낮아졌기 때문에 12시간 이후에는 균 감소가 없었던 것으로 판단되었다.

화학반응을 통해 가스를 발생시킨 방법은 반응을 시키자마자 이산화염소



(A)



(B)

Fig. 4. The effect of viable cell counts of *Staphylococcus. aureus* (A) and *Escherichia. coli* (B) by the treatment of various concentration ClO_2 in closed 6.5 L chamber. (●- 0.03; ○- 0.04; ▼- 0.05; △- ampule)

가스가 발생되었지만 앰플을 이용한 방법은 앰플을 활성화시키고 15분이 경과한 후 가스가 공기 중으로 발생하는 것을 확인하였다. 초기 가스 농도는 화학반응을 통한 것보다 낮게 나왔지만 3시간이 경과하였을 때 화학반응을 한 것보다 농도가 높아져 3시간 이내에 6 ppm을 초과하였고, 감소하지 않고 계속 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

6.5 L 용기에서 앰플을 이용하여 농도를 조절한 것이 화학적인 반응을 이용한 방법보다 살균력이 더 높게 나왔는데, 이는 비교적 고농도에서 실험을 실시하였기 때문인 것으로 판단되었다. 앰플을 이용한 방법에서 4시간이 경과하였을 때 *S. aureus* KCTC 1916는 1.1 log CFU/plate 감소하였지만 *E. coli* KCTC 1682는 2.2 log CFU/plate 감소하였다. 그리고 *E. coli* KCTC 1682는 16시간 처리하였을 때부터 균이 검출되지 않았으나, *S. aureus* KCTC 1916는 24시간 처리하였을 때 균이 검출되지 않았다. 앰플을 이용한 방법에서는 *S. aureus* KCTC 1916보다 *E. coli* KCTC 1682에 더 큰 효과가 있다고 판단되었다. 이를 통해 이산화염소 가스는 *S. aureus* KCTC 1916보다 *E. coli* KCTC 1682에 대해 더 효과가 좋다고 판단되었다. *Salmonella*, *E. coli* O157 등과 같이 그람음성균에 큰 효과가 있다고 알려져 있어, 그람음성균에 대해 큰 효과가 있다고 판단되었다(Kaye et al., 2005).

2. 6.5 L 용기에서 이산화염소의 소취 효과

가스검지법으로 3종의 악취물질에 대하여 소취력에 대한 평가를 실시하였다. 시간에 따라 변화된 악취물질 농도의 변화는 Table 4와 같으며, 이를 소취율로 계산한 것은 Fig. 5과 같았다. 포름알데히드는 24시간이 경과하였을

Table 4. Change of ammonia, formaldehyde and phenol gas concentration depending on gas exposure time.

Time (hour)	Ammonia (ppm)	Phenol (ppm)	Formaldehyde (ppm)
0	68.33 ± 2.89 ^{1)a2)}	24.33 ± 1.15 ^a	20.00 ^a
4	53.33 ± 2.89 ^b	21.67 ± 2.89 ^{ab}	18.67 ± 1.15 ^a
8	31.67 ± 2.89 ^c	17.67 ± 2.52 ^{bc}	18.67 ± 1.15 ^a
12	2.67 ± 2.52 ^d	15.00 ± 3.00 ^{cd}	19.00 ± 1.73 ^a
16	0 ^d	12.67 ± 2.52 ^{de}	19.33 ± 1.15 ^a
20	0 ^d	9.33 ± 1.15 ^{ef}	19.00 ± 1.73 ^a
24	0 ^d	7.33 ± 2.52 ^f	18.67 ± 1.15 ^a

¹⁾ Mean ± SD

²⁾ The same letter in the column are not significantly different at the 5 % level ($p < 0.05$).

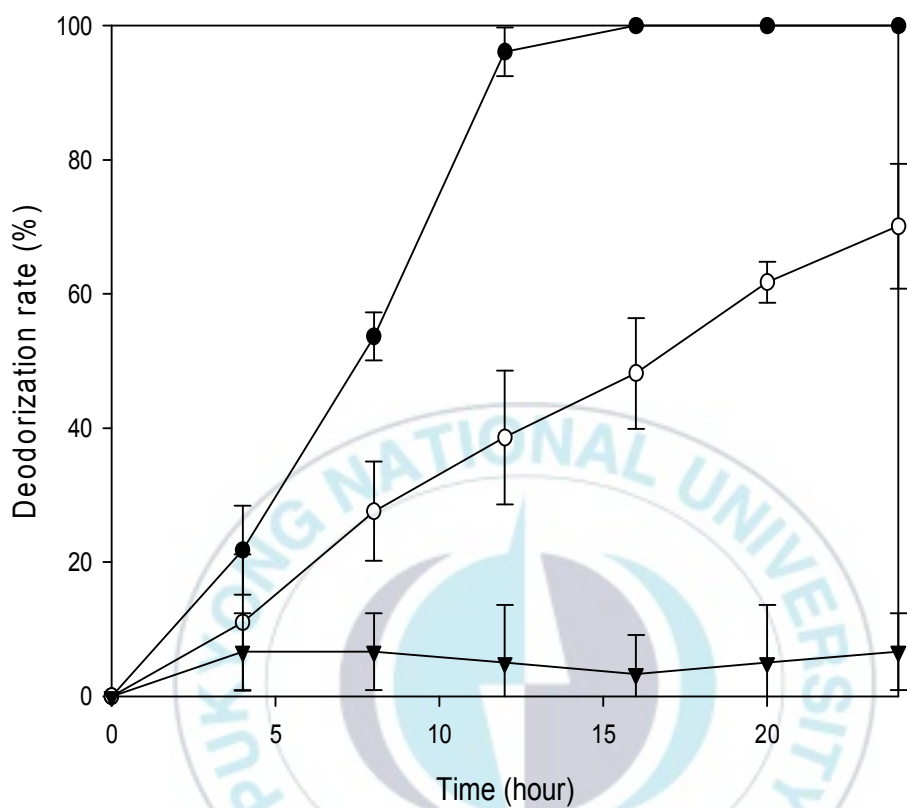


Fig. 5. Deodorization rate of ammonia, formaldehyde, phenol by treatment of ClO_2 gas ampule. (●- ammonia; ○- phenol; ▼- formaldehyde)

때 초기 농도와 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 암모니아와 페놀의 경우 4시간 경과하였을 때 거의 감소가 되지 않았는데, 이는 초기 이산화염소 가스가 생성되어 용기 전체에 확산되는 시간이 걸렸기 때문으로 판단되었다. 암모니아 가스는 8시간 경과하면 약 절반정도 감소된 것을 알 수 있고, 12시간이 지났을 때 2.67 ± 2.52 ppm 검출되어 대부분 제거되었다. 그리고 16시간 경과하였을 때 암모니아 가스가 검출되지 않아 소취력이 100%에 도달하는 것을 알 수 있었다. 신발 소독장을 이용하여 포름알데히드 75%, 암모니아 50% 감소하였고, 본 연구에서 포름알데히드에 관한 소취력은 다소 떨어지지만 암모니아에 관한 소취력이 더 우수하였다(Lee et al., 2016). *Philodendron selloum* 등 공기정화용 실내식물로는 고농도의 포름알데히드를 제거할 수 없다고 하였는데(Part et al., 2006), 본 연구에서도 고농도의 포름알데히드를 이용하였기 때문에 효과가 없었다고 판단되었다. 페놀의 경우 처리 시간이 경과하면서 소취력이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 24시간이 경과하였을 때 69.9% 제거되었다. 잣나무 정유를 이용하여 1시간 후 75.17%의 소취력을 보였다고 하였는데(Hwang et al, 2014), 본 연구에서는 8시간 후 94%의 소취력을 보여 큰 효과가 있었다.

3. 소독장 내에서 이산화염소 농도 및 살균효과

애플을 이용한 소독장에서의 이산화염소 가스 농도는 Fig. 6와 같았다. 소독장 내부를 가스로 채워지는 시간은 소독장 내부에 첫 가스가 검출된 시간으로 판단하였으며, 1시간이 소요되었다. 애플의 수가 많아질수록 소독장이 가스로 채워지는 시간이 짧아지는 것도 확인할 수 있었다. 애플 4개는 최대

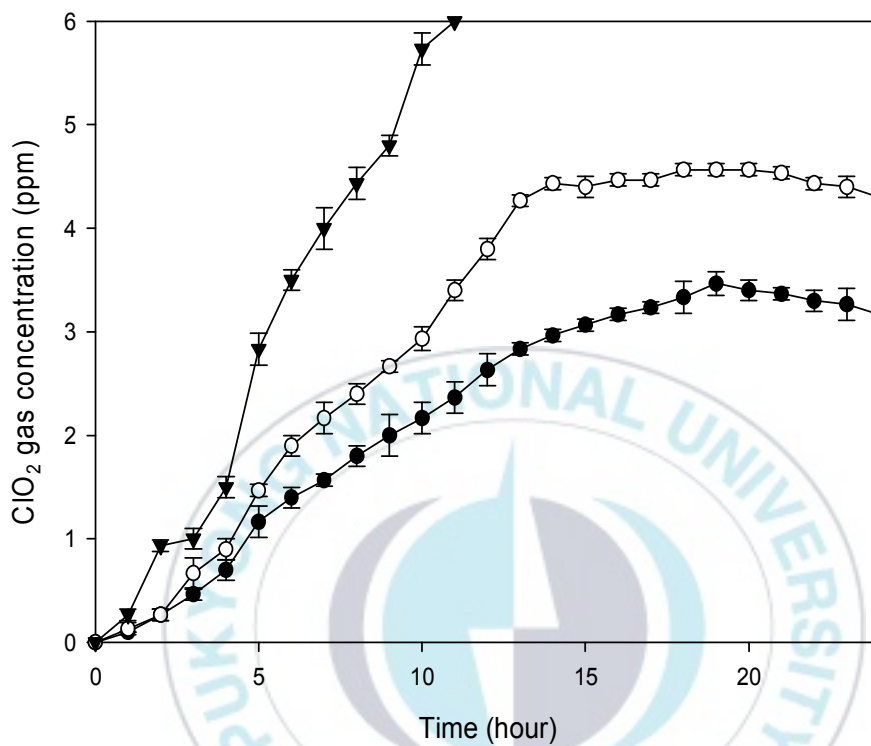


Fig. 6. Change of ClO₂ gas concentration using various number of ampule depend on storage time in closed cabinet. (-●- 4 ampule; -○- 6 ampule; -▼- 12 ampule)

2.8 ppm, 6개일 때는 최대 4.6 ppm이었으며, 6.5 L 용기에서와 같이 이산화염소 가스의 농도는 서서히 증가하다 일정 농도에 도달하면 점차 감소하는 경향을 보였고, 이산화염소 가스의 최대 농도는 앰플의 수가 많아질수록 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 앰플 12개를 이용하였을 때는 이산화염소 가스 농도를 측정할 수 없었지만 앰플 수와 농도가 비례적으로 상승하는 것을 고려하여 최대 8.5~9.0 ppm 으로 추정할 수 있었다.

소독장 문을 열었을 때 이산화염소 가스의 농도는 급속도로 낮아졌고, 소독장 내부의 가스 농도에 따라 차이가 있지만 문을 열어두면 20분 내로 가스가 모두 소실되는 것을 확인할 수 있었다.

소독장에서 순환팬을 작동시키면 이산화염소 가스의 농도가 낮은 상태로 유지되었고, 앰플 6개를 설치한 것을 비교하여 보면 순환팬을 작동시키지 않았을 때는 최대 4.6 ppm이었지만 순환팬을 작동시켰을 때는 최대 0.8 ppm이 검출되어 순환팬의 유무에 따라 5배 이상의 큰 차이를 보였다. 또한 앰플 12개를 사용하였을 때 최대 1.4 ppm으로 앰플 6개를 사용한 것보다 약 2배정도 증가하여, 순환팬을 작동시켰을 때도 앰플 수에 따라 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 순환팬을 사용하게 되면서 내부의 공기를 빨아들이는 과정에서 이산화염소 가스의 손실이 있었을 것으로 판단되었다.

이산화염소 가스 농도를 조절하기 위해 앰플의 수는 4개, 6개 및 12개를 넣어 실험을 진행한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 순환팬의 유무에 따라 큰 차이를 보였고, 순환팬을 사용하지 않았을 때는 처리시간이 증가함에 따라 두 균주 모두 감소하는 경향을 보였으나 순환팬을 사용하게 되면 *S. aureus* KCTC 1916 와 *E. coli* KCTC 1682에 대하여 살균 효과가 미미하였는데, 이는 이산화염소 가스 농도가 순환팬을 사용하지 않았을 때보다 상당히 낮기 때문이라고 판단되어진다.

S. aureus KCTC 1916는 24시간 처리하였을 때 앰플 4개는 0.49 log

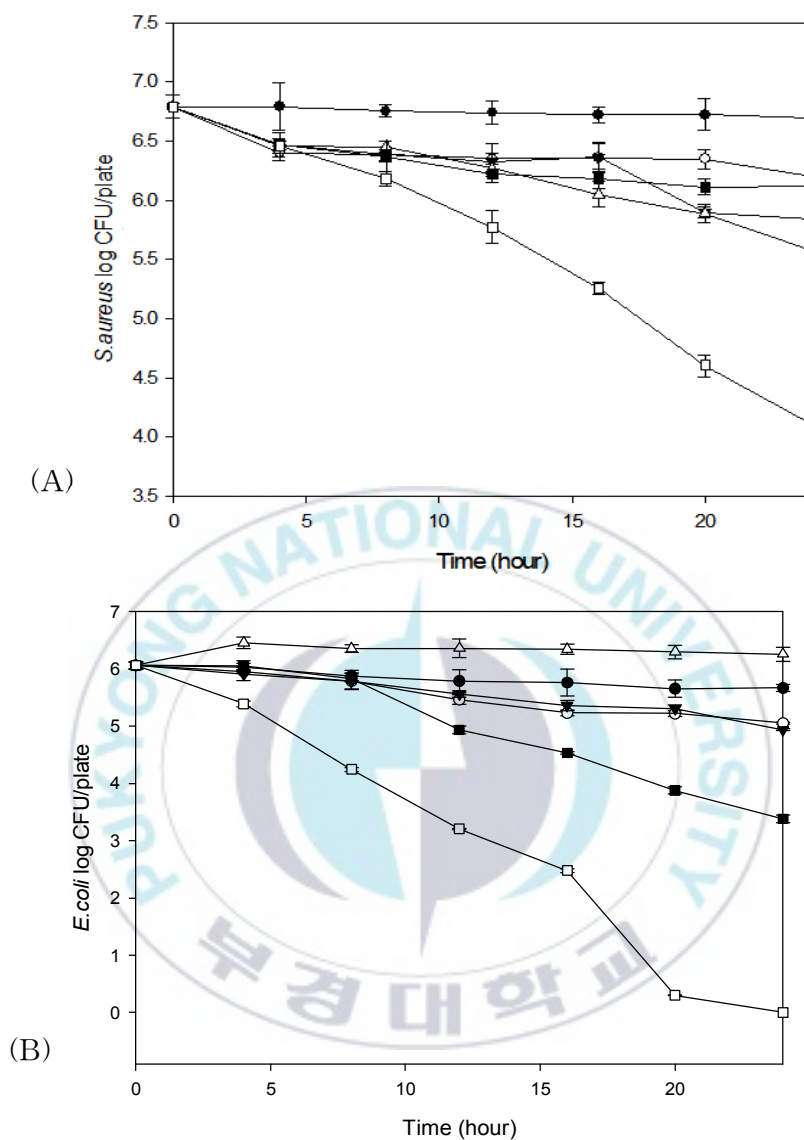


Fig. 7. The effect of viable cell counts of *Staphylococcus. aureus* (A) and *Escherichia. coli* (B) by the treatment of various concentration ClO_2 using the various number of ampule in closed cabinet. (●- 4 ampule using circulator; ○- 4 ampule, ▼- 6 ampule using circulator; △- 6 ampule; ■- 12 ampule using circulator; □- 12 ampule)

CFU/plate, 6개는 1.2 log CFU/plate 그리고 12개는 2.98 log CFU/plate 감소되었다. 4시간까지는 농도에 큰 영향을 받지 않고 균이 비슷하게 감소하였는데, 이는 초기에 이산화염소 가스가 소독장에 채워지는데 시간이 다소 걸리는 점과 일정 농도까지 비슷한 속도로 증가하기 때문인 것으로 판단되어졌다.

E. coli KCTC 1682는 24시간을 처리하였을 때 4개, 6개, 12개 순서로 0.16 log CFU/plate, 2.68 log CFU/plate, 6.06 log CFU/plate 감소하였다. *E. coli* KCTC 1682는 *S. aureus* KCTC 1916와 비교하면 앰플을 4개 사용하였을 경우 두 균에 대해 미미한 차이를 보이지만 살균 효과가 없었고, 6개 이상부터 균 감소량에 차이가 나기 시작하여 6개를 사용하였을 때 *E. coli* KCTC 1682이 *S. aureus* KCTC 1916보다 2배 이상의 살균력을 보였다. 그리고 12개를 사용하였을 때는 *E. coli* KCTC 1682가 빠른 속도로 감소하여 24시간이 지났을 때는 균이 검출되지 않았지만 *S. aureus* KCTC 1916는 2.98 log CFU/plate만 감소하여 *E. coli* KCTC 1682에 더 큰 효과가 있었다. 다른 연구자는 ClO_2 수를 이용하여 과일 및 채소를 처리한 후 *E. coli*를 확인한 결과, 50 ppm, 100 ppm 을 처리하였을 때 1.69 log CFU/g, 2.3 log CFU/g 감소되었다고 하였다(Chao et al., 2011). 그리고 ClO_2 수용액 200 ppm을 10분 동안 처리하였을 때 *E. coli* O157에 대하여 2.28 log CFU/g 감소되었다고 하였다(Lee et al., 2016). 본 연구에서는 10 ppm 이하의 농도에서 효과가 있었는데, 이는 수용액 상태와 가스형태의 차이에서 보이는 차이로 판단되었다.

4. 소독장 내에서 작업화 내부에 대한 살균 효과

작업화의 내부에서 *S. aureus* KCTC 1916, *E. coli* KCTC 1682에 대한 살균 효과는 Fig. 8과 같았다. 순환팬을 사용하였을 때는 대부분 앰플 4개를 사용하고 순환팬을 사용하지 않았을 때 *S. aureus* KCTC 1916는 24시간이 경과한 후 신발 내부는 6.70 log CFU/plate였고, *E. coli* KCTC 1682는 신발 내부가 6.21 log CFU/plate로 나타났는데, 이는 초기 균수와 비교하였을 때 큰 차이를 보이지 않아 2.8 ppm일 때는 효과가 없는 것으로 나타났다. 24시간 동안 처리하였을 때 앰플 6개를 사용한 경우 *S. aureus* KCTC 1916와 *E. coli* KCTC 1682는 각각 1.22 log CFU/plate, 2.10 log CFU/plate 감소하였고 12개로 처리한 것은 2.69 log CFU/plate, 4.41 log CFU/plate 감소하여, 각 4.6 ppm, 8~9 ppm일 때 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 작업화 내부에 적용하였을 때도 *S. aureus* KCTC 1916보다 *E. coli* KCTC 1682에 더 큰 효과가 있다고 판단할 수 있었다. 표면에 접촉하여 실험한 이전의 결과보다 살균 효과가 떨어진 이유는 대류현상으로 인해 이산화염소 가스가 원활하게 이동하지 못하였기 때문이라고 판단되었다. UV 램프와 이온발생기가 적용된 신발장은 *E. coli*와 *S. aureus*에 대해 30초 이상 노출시켰을 때 99.0%의 제거 효율을 보였고 60초 이후에 99.9%의 제거 효율을 보였다고 하였는데, 본 연구는 시간이 더 소요되지만 살균 효과는 더 효과적이었다(Lee et al., 2016).

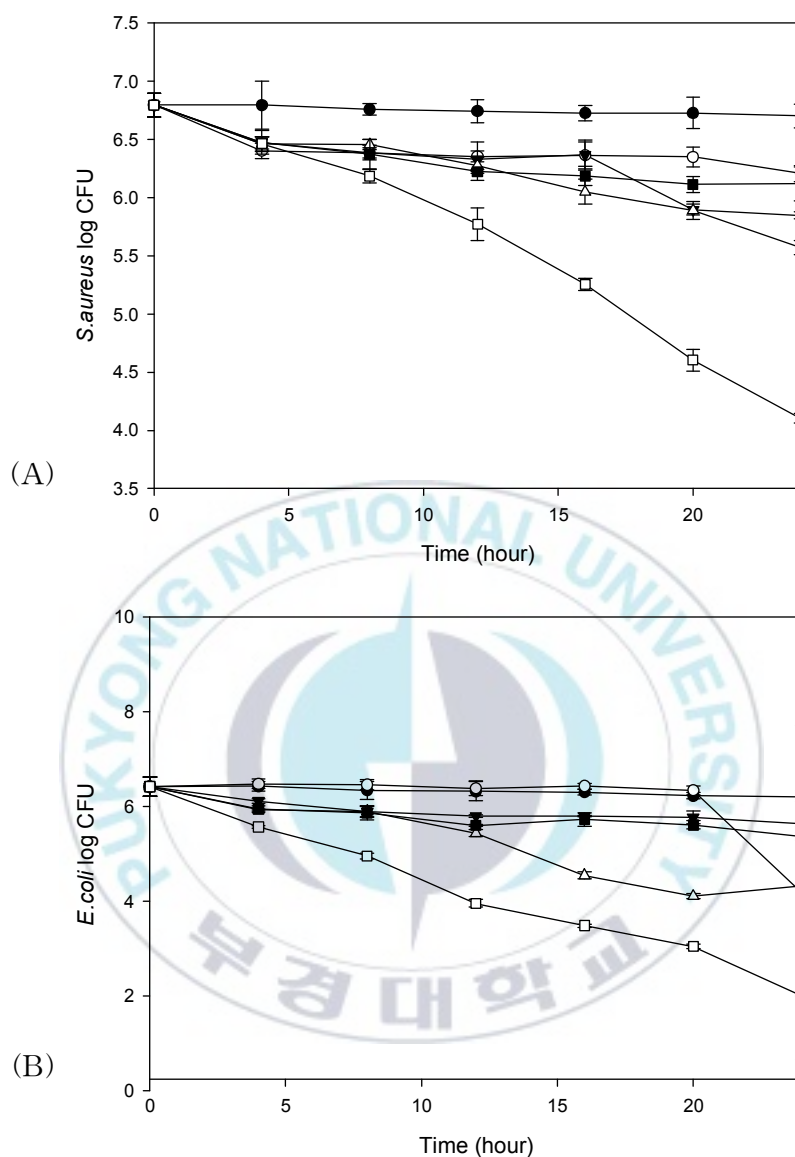


Fig. 8. The effect of viable cell counts of *Staphylococcus. aureus* (A) and *Escherichia. coli* (B) inoculated at boots inner spot by the treatment of various concentration ClO_2 using the various number of ampule in closed cabinet. (●- 4 ampule using circulator; ○- 4 ampule; ▼- 6 ampule using circulator; △- 6 ampule; ■- 12 ampule using circulator; □- 12 ampule)

IV. 요약

이산화염소 가스는 뛰어난 산화력으로 살균 및 소취 효과가 있다고 알려져 있지만 보관 및 운송이 어려워 상업적으로 이용이 제한되어져 있었다. 본 연구에서 이산화염소 가스를 발생시킬 수 있는 앰플을 작업화 등을 소독할 수 있는 소독장에 적용하여 살균 및 소취 효과를 확인하였다.

6.5 L 용기에서 실험을 진행한 결과, 화학적인 반응을 통해 0.03 M, 0.04 M, 0.05 M의 sodium chloride, hydrochloric acid를 반응시킨 결과 최대 1.9 ppm, 2.7 ppm, 2.7 ppm이 측정되었고, 0.04 M을 반응시킨 것보다 0.05 M을 반응시킨 것이 더 최대치를 오랫동안 지속하였다. 그리고 앰플을 이용하면 3 시간 이내에 6 ppm을 초과하였다. *S. aureus* KCTC 1916 에 대하여 최대 2.7 ppm에서 6시간 처리하게 되면 2.3 log CFU/plate, *E. coli* KCTC 1682에 대하여 2.2 log CFU/plate 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 앰플을 이용하였을 때는 24시간동안 처리하게 되면 두 균 모두 사멸하였지만 *E. coli* KCTC 1682가 더 빠르게 감소하였다. 소취 효과를 확인하기 위해 암모니아, 포름알데히드, 페놀에 대해 실험을 한 결과, 포름알데히드는 유의적인 차이가 없었고, 암모니아와 페놀은 4시간 동안은 큰 변화가 없었으나 24시간이 경과한 후 암모니아가 94%, 페놀이 70% 제거되었다.

소독장 내에서 실험을 한 결과, 앰플의 수에 따라 비례적으로 이산화염소 농도가 증가하여 앰플 사용 개수가 4개, 6개, 12개 순서로 최대 2.8 ppm, 4.6 ppm, 8~9 ppm 생성되었다. 그리고 순환팬을 작동시키게 되면 순환팬을 작동시키지 않았을 때보다 농도가 5배가량 감소하여 6개, 12개의 앰플을 배치하였을 때 최대 0.8 ppm, 1.4 ppm이었다. 그리고 소독장의 문을 열게 되면 급격히 이산화염소 농도가 떨어지게 되고 20분이 경과하였을 때 대부분의 가스가 소실되었다. 앰플 4개를 이용하였을 때는 큰 효과를 보지 못하였으나,

24시간 처리하였을 때 앰플 6개를 사용하게 되면 1.2 log CFU/plate (*S. aureus* KCTC 1916), 2.68 log CFU/plate (*E. coli* KCTC 1682) 감소되었고 12개를 사용하면 모두 사멸하였다. 작업화 내부에서의 효과를 측정한 결과는 12개의 앰플로 24시간동안 2.69 log CFU/plate 감소하여, 소독장내에서 표면에 대한 살균력에 비해 작업화 내부에서의 살균력이 다소 차이가 났다.



V. 참고문헌

- Aieta, E. M. and Berg, J. D. 1986. A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment, Journal of the American Water Works Association 78, 62 - 72.
- Choi W. S., Ahn B. J., kim J. S., Kang H. M., Lee J. S., Lee Y. S. 2013. Quality changes of cherry tomato with different chlorine dioxide(ClO₂) gas treatments during storage. Journal of the Packaging Science and Technology. 19, 17-27.
- Choi M. R., Lee S. Y. 2008. Inhibitory Effects of Chlorine Dioxide and a Commercial Chlorine Sanitizer Against Foodborne Pathogens on Lettuce. Journal of the Food Cookery Science. 24, 445-451
- Chung C.C., Huang T. C., Shen F. Y., Chen H. H. 2011. Bactericidal Effects of Fresh-Cut Vegetables and Fruits after Subsequent Washing with Chlorine Dioxide. Journal of the International Conference on Food Engineering and Biotechnology. 9. Singapore.
- Du J., han Y., linton R.H. 2003. Efficacy of chlorine dioxide gas in reducing Escherichia coli O157:H7 on apples surfaces. Journal of the Food Microbiology 20. 583-591.

- Gomez-lopez V. M., Devieghere F., Ragaert, P., Debevere J. 2007. Shelf-life extension of minimally processed carrots by gaseous chlorine dioxide. *Journal of the International Food Microbiology*. 116. 221-227.
- Harrington R. M, Shertzer H. G, Bercz J. P. 1985. Effects of ClO₂ on the absorption and distribution of dietary iodide in the rat. *Journal of Fundamental and Applied Toxicology*. 5, 672-678.
- Hoehn R. C., Ellenberger C. S., Gallagher D.L. Benninger E. T. V., Benninger R. W., Rosenblatt A. 2003. ClO₂ and By-Product Persistence in a Drinking Water System. *Journal of American Water Works Association*. 95. 141-150.
- Hwang H. J., Yu J. S., Lee H. Y., Kwon D. J., Han W., Heo S. I., Kim S. Y. 2014. Evaluations on Deodorization Effect and Anti-oral Microbial Activity of Essential Oil from *Pinus Koraiensis*. *Korean Journal of Plant Resources*. 27. 1-10.
- Kaye V. SY, Melinda B., Murray, M., David H., Larry R. Beuchat. 2005. Evaluation of gaseous chlorine dioxide as a sanitizer for killing *Salmonella*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, and yeasts and molds on fresh and fresh cut produce. *Journal of Food Protection*. 68, 176-1187.
- Lee H. S., Shim W. B, An H. M., Ha J. H., Lee E. S., Kim W. L., Kim

- H. Y., Kim S. R. 2016. Antimicrobial effects of chlorine dioxide gas on pathogenic *Escherichia coli* and *Salmonella* spp. colonizing on strawberries for export. *Journal of Food Hygiene and Safety*. 31. 451-457.
- Lee S. C., Jang Y. S. 2016. Design of a shoe rack for effective sterilization and deodorization of the shoes contaminated by various bacteria. *Jornal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*. 17. 199-206.
- Merenyi G., Lind J., Shen X. 1988. Electron transfer from indoles, phenol, and sulfite (SO_3^{2-}) to chlorine dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*. 92. 134-1370.
- Nario O., Takashi S. 2008. Protective effect of low-concentration chlorine dioxide gas against influenza A virus infection. *Journal of General Virology*. 83. 60-67.
- Park S. Y., Sung K. J. 2007. Plant Effects on Indoor Formaldehyde Concentration. *Journal of the Environmental Sciences*. 16. 197-202.
- Park S. Y., Larry R. Beuchat, Kim H. K, Ryu J. H. 2017. Inactivation of *Salmonella enterica* in chicken feces on the surface of eggshells by simultaneous treatments with gaseous chlorine dioxide and mild wet heat. *Journal of Food Microbiology*. 62, 202-206.

Song, J. I., Jeon J. H., Lee J. Y., Park K. H., Cho S. B., Hwang Y. H., Kim D. H. 2012. Conducted to verify the effect of chlorine dioxide(ClO₂) on odor reduction at a compost facility. Journal of Housing and the Built Environment. 18, 1-6.

Sun X., Zhou B., Luo Y., Ference C., Baldwin E., Harrison K., Bai J. H. 2017. Effect of controlled release chlorine dioxide on the quality and safety of cherry/grape tomatoes. Journal of Food control 82, 26-30.

Vivian C. H. Wu, Kim B. C. 2007. Effect of a simple chlorinated dioxide method for controlling five foodborne pathogens, yeasts and molds on blueberries. Journal of Food Microbiology. 24, 794-800.

