

Biocide로서 이산화염소의 식품산업에 응용

김 정 목

목포대학교 식품공학과

Use of Chlorine Dioxide as a Biocide in the Food Industry

Jeongmok Kim

Department of Food Science, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

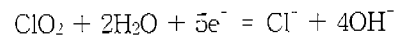
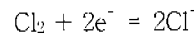
서 론

식품의 안전성에 대한 요구가 증대되면서 병원성 식중독균들에 의한 식품의 오염으로 인해 그 피해는 매년 내형화되어가고 있고, 식품가공공장의 살균소독제로서 가장 널리 사용되는 염소도 비록 GRAS(Generally Recognized As Safe) 물질로 알려져 있지만, 유기물질과의 반응에 따른 안전성이 계속 의문시되고 있기에 염소 대체제로 사용할 물질들을 찾는 데 많은 노력들이 이루어지고 있다. 전세계적으로 사용되는 70,000여종의 화학물질 중에서 14,000여개가 biocide로 알려져 있지만, 이들 중 많은 물질들이 인체에 유해성과 환경에 대한 악영향을 나타내기도 한다. 염소 처리된 물에서 250개 이상의 화합물이 발견되었고 이중 약 10%는 돌연변이성 또는 발암성을 나타낸다고 보고되어졌다(1). 특히 최근 들어서 *E. coli* O157:H7에 의한 소고기, 야채와 과일에서의 오염으로 소비자의 생명을 앗아가는 일이 생기자 안전한 식품 세척 및 살균제의 필요성이 더욱 표면위로 대두하게 되었다. 미국 질병예방통제센터(CDC: The Centers for Disease Control and Prevention)에서도 발생빈도와 심각성에 비추어 *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella* spp., *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter jejuni* 균들의 억제에 큰 관심을 가지고 있다. 식품산업에 있어 염소의 사용은 식품의 부패를 막고 저장성을 향상시키기 위해 필수불가결 하지만, 한편에서는 염소처리에 따른 유해물질의 생성과 건강에 대한 위협 때문에 염소대용물질로서 chlorine dioxide, ozone, peroxyacetic acid과 hydrogen peroxide 또는 이들과 항미생물 제제들의 혼합물 형태로 안전하고 효과적인 살균소독제에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 각 물질마다 특성이 다양하며 장단점을 가지고 있어 확실히

평가하기는 어렵다. 본 논고에서는 그 중 오래 전부터 수처리에 이용되어왔던 이산화염소의 식품 응용에 대하여 서술하고자 한다.

Chlorine Dioxide Chemistry

Chlorine dioxide(이산화염소)와 chlorine(염소)는 전자를 받아들이는 산화제로서 작용한다. 화학 반응식으로 살펴보면

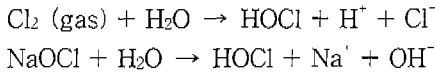


상기식에 기초하면, 전자 1 kg-mole을 취하기 위해 염소는 33.5 kg을 취하는 반면 이산화염소는 13.5 kg을 요구한다. 따라서 이같은 산화평형식에 의하여 이산화염소 1 kg은 염소 2.63 kg에(=33.5/13.5)에 상당하게 된다. 이산화염소는 염소보다 chloride를 형성하는데 있어 2.5배나 전자를 받아들일 수 있다.

이산화염소는 염소와 비교하여 외형과 냄새가 비슷한 녹색빛이 감도는 연노란색 가스이다. 이산화염소 가스는 염소가스와 다르게 높은 온도와 압력에서는 폭발성이 있기 때문에 압축하여 통에 담을 수 없어 필요로 하는 장소에서 생성하여 사용하여야 하는 단점이 있고 50°C 이상의 온도와 자외선에 의해서 쉽게 분해되는 경향이 있다. 물에는 아주 쉽게 용해되어 염소와 비교해 볼 때 약 10배나 용해성이 좋다고 알려져 있다(2). 이산화염소는 서늘하고 어두운 곳에 보관하는 것이 좋다. 이산화염소 용액은 시간이 경과하면서 증발하여 농도가 감소되면 용액의 색상은 연노랑빛에서 점차 무색으로 변한다. 일반적으로 이산화염소는 염소와 다르게 물에서 가수분해되지 않으며, 살균력은 pH 6~10의 범위에서도 영향을 받지 않는다. 또한

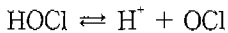
유기물질과 반응하여 발암물질로 알려진 트리할로메탄류(THMs: trihalomethans) 생성하지 않으며(3,4), ammonia와 반응하여 chloroamine도 생성하지 않는다고 한다. 그러나 유기물질과의 반응 부산물로서 생성되는 것으로 알려진 chlorite ion(ClO_2^-)과 chlorate ion(ClO_3^-) 때문에 미국의 FDA 와 EPA에서 그 사용농도를 규제하고 있다.

Table 1은 관련된 염소의 종류를 보여준다. 염소가스나 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite)는 물에 쉽게 용해되어 hypochlorous acid를 형성한다.



여기서 hypochlorous acid는 약산으로서($K_1 = 3.3 \times 10^{-8}$, 20°C) 강한 산화력을 가지며 electrophile의 성질을 띠고있어(5,6) Table 2에서 보여주는 것처럼 식품성분들과 반응하여 쉽게 산화(oxidation), 염소치환(substitution), 또는 염소첨가(addition)가 이루어 질 수 있다(7).

염소가스가 물에 용해되면 그 pH에 따라 염소의 형태가 바뀌어지는 것을 0.05 M 염소용액의 경우를 예로 해서 Fig. 1은 보여주고 있다(8). pH 6에서는 hypochlorous acid가 주된 형태로서 90%이상을 차지하고 염소가스는 거의 존재하지 않지만, pH가 높아지면 다음과 같이 hypochlorite ion으로 해리되어 진다.



또한 HOCl이 가장 좋은 살균소독력을 나타내며 OCl^- 보다 약 80배정도 강한 살균력을 나타낸다고 한다(6). Cl_2 , HOCl, OCl^- 의 세가지를 free available chlorine 이라 부르

Table 1. Relevant chlorine species

Chemical Formula	Name
Cl_2	Molecular chlorine (gas)
HOCl	Hypochlorous acid
NaOCl	Sodium hypochlorite
OCl^-	Hypochlorite ion
Cl^-	Chloride ion
HClO ₂	Chlorous acid
NaClO ₂	Sodium chlorite
NaClO ₃	Sodium chlorate
ClO ₂	Chlorine dioxide (gas)

Table 2. Principles organic reactions of hydrochlorous acid with organic compounds

Organic reactions	Example
Oxidation	$\text{RCHO} + \text{HOCl} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
Addition	$\text{RCH}=\text{CHR}' + \text{HOCl} \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{Cl})\text{R}'$
Substitution	
N-Cl bond	$\text{RNH}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{RNHCl} + \text{H}_2\text{O}$
C-Cl bond	$\text{RCOCH}_3 + 3\text{HOCl} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{CHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

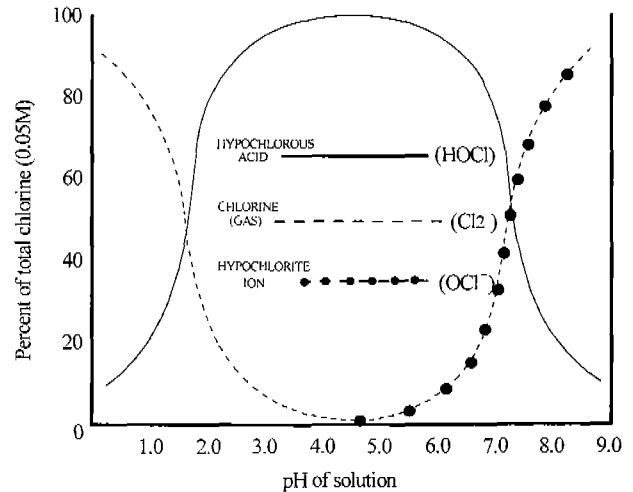
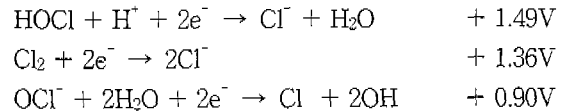
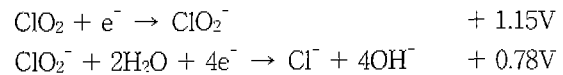


Fig 1. Calculated percentage of chlorine species in aqueous solution as influenced by pH.

며, 이들 모두 유기화합물을 산화시킬 수 있으나, redox-potential값을 비교했을 때 HOCl이 가장 반응성이 높다(9). 이같은 반응성은 산소나 염소원자의 electrophilic한 성질 때문으로 기질내의 전자쌍과 결합할 것이다.



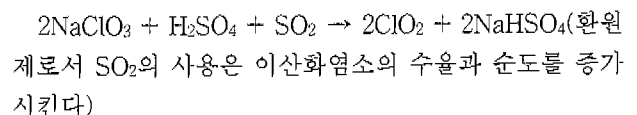
염소에 비하여, 이산화염소는 극성을 띤 가스로서 용해는 쉬우나 물과 반응은 않는다고 알려져 있어(10) pH의 변화에 따른 이산화염소의 살균력은 큰 차이가 없다(11). 앞서서도 설명하였지만 HOCl보다 2.5배 전자를 더 받아들일 수 있는 산화능력을 지녔지만 실제 산화력은 redox potential로 비교하여 보았을 때는 HOCl보다 낮기에 유기물질과의 반응속도는 느리다.



이산화염소의 생성

이산화염소는 주로 chlorates의 환원이나 또는 chlorites의 산화에 의해 제조되어 진다. 대규모의 제지공장의 표백 같은 경우에는 주로 chlorates의 환원에 의한 이산화염소 제조가 이루어진다. 몇 가지 제조방식의 예를 들어보면 다음과 같다.

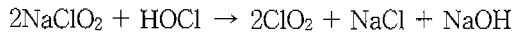
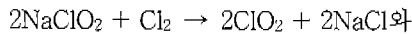
○ 황산에 의한 chlorates의 환원방식 :



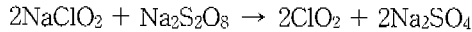
○ Chlorites의 acidification :

$5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (산으로서 acetic acid, phosphoric acid, citric acid등이 사용되어 질 수 있다)

○ 염소에 의한 chlorite의 산화 :

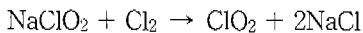
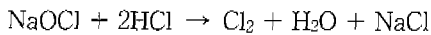


○ Persulfate에 의한 chlorite의 산화 :



○ Acidified sodium chlorite : 이는 안정화 이산화염소로도 불리기도 하는데 상기에서 언급했던 이산화염소의 가스발생장치의 불편함을 해소하기 위해 일반 염소용액처럼 액체상태로 판매하는데, 소비자는 이 용액에다 첨부되어 있는 산을 일정량 넣어 사용하게끔 한 제품이다. 이것도 궁극적으로는 이산화염소를 생성하나 초기에는 이산화염소와 chlorite가 혼재된 형태로 존재하고 이산화염소로의 전환이 서서히 되기 때문에 slow releasing chlorine dioxide로 불리기도 한다. 그 화학식을 살펴보면 NaClO_2 (sodium chlorite) + H^+ (weak acid) \rightleftharpoons HClO_2 (chlorous acid) 로서 알려져 있다. 이와 관련된 대표적 제품으로 미국 Bio-cide회사의 OxineTM (Purogene으로도 알려져 있음) 이나 Alcide회사의 Sanova 등이 있고 국내 몇몇 업체들도 이와 관련된 제품을 판매하고 있다.

이외에도 상업적으로 이용되어 지고 있는 이산화염소 발생기의 생성 반응식은 제조회사마다 그 방식에 있어 차이가 있으며, 원하지 않는 반응부산물도 과다 생성되면 이산화염소의 순도를 저하시키게 되므로 최적의 반응조건과 화학반응을 설정하는 것이 중요한 요건이다. 이산화염소 발생기에 의해 제조되는 방식은 주로 sodium hypochlorite와 sodium chlorite를 이용한 방식으로 그 반응식은 다음과 같다.



현재 환경부의 수처리제의 기준에 따르면 이산화염소는 발생기에서 제조된 가스상의 이산화염소로서 이산화염소와 그 부산물의 총량이 1.0 mg/L를 넘지 않아야 한다고 그 사용기준을 고시하고 있다.

식품의 유기물질에 대한 염소와 이산화염소의 반응과 독성물질의 생성

염소로 처리된 물은 처리하지 않는 물에 비해 아주 미약하지만 돌연변이성을 나타낸다는 보고가 있고(12), chlorination에 의해 나타난 돌연변이 물질은 대사과정이 없이

직접적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. Chlorination에 따른 염소수에서 발견된 할로젠 화합물중 발암성으로 알려져 있거나 의심받는 물질로는 chloroform, bromodichloromethane, chlorodibromomethane, bromoform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, chlorinated acetone nitriles등이 있다. 이외에도 유해성이 있는 것으로 간주되는 물질로서 chlorophenols, chlorobenzenes, chlorinated aromatic acids, chlorinated purines, chlorinated pyrimidines등이 있으며, 일반적으로 chlorinated phenols이나 chlorinated aromatic compounds는 원래의 물질보다 독성이 강하다(1).

유기화합물 중에서 일부 불포화지방산과 esters, 단백질과 aromatic amino acids, polynuclear aromatic hydrocarbons, 그리고 phenols과 phenolic 화합물들은 이산화염소에 의해서 산화되어질 수 있다(10). 하지만 유기화합물과의 반응에 의한 산화물의 생성에 있어서는 HOCl에 비하여 훨씬 느리며, 이산화염소에 의한 암모니아나 질소화합물과의 chlorination은 거의 일어나지 않는다고 보고되어져 있다(11). 이산화염소의 살균소독력은 높은 pH나 암모니아, 질소화합물의 존재에 영향을 받지 않기 때문에 이산화염소는 유기물함량이 높은 물질 곳에서의 사용이 염소에 비해 보다 효과적이 될 수 있다. 염소와 이산화염소를 식품에 처리한 후 그 반응 부산물의 독성을 Ames/Salmonella microsome Assay를 통해 비교했을 때 염소 처리구가 이산화염소에 비해 강한 돌연변이성을 나타내었다(13).

염소계 물질과 탄수화물과의 반응은 주로 산화물의 생성이다. 염소가스나 염소용액을 glucose와 반응시켰을 때 glucose의 C-2번과 3번을 산화시켜 ketone을 형성하고 C-2와 C-3의 절단으로 carboxylic acid를 형성하기도 한다(14). Starch에 대한 염소화합물의 주요 작용은 C-1과 glycosidic 산소원자간의 glycosidic bond의 절단에 의한 depolymerization이다. 이산화염소의 경우도 다당류와 반응시켰을 때, 염소류와 마찬가지로 glycosidic bond의 산화와, carboxylic acid를 형성하기 위해 C-2와 C-3의 산화에 의한 절단이다(15). 일반적으로 이산화염소의 주요 반응은 chlorination 보다는 oxidation이다. 따라서 불포화지방산과의 반응에 있어서도 이산화염소의 경우 Cl의 첨가가 염소용액으로 처리한 것보다 적게 된다는 것을 Table 3은 보여준다(9). Kim 등은 생선을 여러 농도의 이산화염소에 처리한 후 지방산조성을 살펴본 결과 이들의 조성은 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(16).

아미노산중 tyrosine, tryptophan, cysteine등이 이산화염소와 반응성이 높으며, tyrosine은 이산화염소와 반응했을 때 dopaquinone과 dopachrome을 형성하는 것으로 보고되었다(17). 이산화염소에 의한 cystine의 산화는 disul-

Table 3. Incorporation of ^{36}Cl into lipid mixed with aqueous chlorine (HO^{36}Cl) or chlorine dioxide ($^{36}\text{ClO}_2$) solutions

Lipid	Number of double bonds	Chlorine incorporated, moles per mole lipid	
		HO^{36}Cl	$^{36}\text{ClO}_2$
Oleic acid	1	0.155	0.006
Linoleic acid	2	0.247	0.013
Linolenic acid	3	0.387	0.021
Arachidonic acid	4	0.434	0.023
Methyl oleate	1	0.025	0.0039
Methyl linoleate	2	0.054	0.0075
Methyl linolenate	3	0.091	0.0094
Methyl arachidonate	4	0.137	0.0080

foxide 중간체를 거쳐 cysteic acid의 생성을 낳는다(10). 하지만 아직 지방산, 아미노산, 단백질과의 반응에 따른 oxidized 혹은 chlorinated 유도체의 독성에 관한 연구는 극히 미약하며 추후 식품에 이들의 안전한 사용을 위해 필수적인 것으로 이에 관한 체계적으로 연구가 이루어져야 할 부분이다.

이산화염소는 염소와 비교하여 많은 유기화합물과 비교적 느리게 반응한다고 알려져 있지만 그 반응 부산물인 chlorite ion은 hemolytic anemia와 antithyroid 효과를 나타낼지도 모르는 우려를 가지고 있다. 이산화염소와 무기 부산물인 chlorate(ClO_3^-)와 chlorite(ClO_2^-) 이온들의 독성에 관해서는 hematopoietic system에 대해 주로 연구되어져 있다. 이산화염소와 chlorate는 쉽게 chlorite로 전환될 수 있기에 이 세가지 화합물은 유사한 것으로 간주하여 주로 한꺼번에 평가되어진다. 적혈구에 대한 chlorite ion의 독성은 세포막에 산화적 손상을 일으키게 해서 혈액의 glutathion(GSH)의 농도를 떨어뜨리고 hydrogen peroxide의 농도를 증가시킨다(18). Tripeptide(γ -L-glutamyl-L-cysteinyl-glycine) 이루어진 물질인 Glutathion은 hemoglobin과 여러 효소들을 산화적 손상으로 부터 적혈구를 보호해주기 때문에 세포내 GSH의 level을 적절히 유지하는 것은 중요하다. 연구자에 따라서는 이산화염소가 원숭이의 serum thyroxin을 감소시킨다고 하였으나(19) 한편에서는 100 ppm 농도의 이산화염소를 쥐에 먹였을 때 큰 변화가 없다고 하였다. 인체에 관한 실험에서는 건강한 성인 남자 지원자들에게 ClO_2 를 섭취했을 때 어떤 유해한 임상적인 변화는 없다고도 하지만, 그러나 장기간 노출되어졌을 때 그 위해 효과를 판단하는 것이 향후 과제라고 할 수 있다.

이산화염소의 생물학적 특성

이산화염소의 살균력은 가금류의 처리시 사용되는 냉각수에서 일반 염소와 비교해 볼 때 7배나 좋다고 알려져

있고(20), 살균력도 오래 지속하는 걸로 알려져 있다. 염소와 이산화염소의 살균력에 영향을 미치는 인자로는 1) pH, 2) 유기물질, 3) 온도, 4) 농도와 시간 등이 있다. 이산화염소의 살균작용은 광범위한 pH(pH 6~10)하에서도 살균력에는 변화가 없다. White 등에 따르면 2.7 ppm ClO_2 를 fecal coli form들과 30초간 접촉시켰을 때 98.9%를 감소시켰고, 10.8 ppm에서는 20분간 반응시켰을 때는 3.3×10^7 CFU/mL에서 14 CFU/mL로 감소했다고 보고했다(6). Benarde 등에 따르면 0.75 ppm의 염소와 이산화염소는 pH 6.5, 24°C에서 *E. coli*에 대해 살균력은 거의 동등하였으나, pH가 8.5로 증가하였을 때 hypochlorous acid는 hypochlorite로 이온화됨으로써 이의 살균력은 현저하게 저하된다고 하였다(21). 이와는 대조적으로 이산화염소는 물속에서 이온화 되지 않아 살균력은 지속되며 5~32°C의 범위에서 온도가 올라갈수록 살균력은 증대하는 것으로 알려져 있다. Roberts 등에 따르면 3~5 ppm의 이산화염소는 in vitro에서 *Penicillium expansum*, *Mucor piriformis*, *Cryptosporiopsis perennans* 등의 곰팡이 spore를 99% 이상 사멸시켰다고 보고하였다(22). 또한 0.75 mg/L의 이산화염소 용액을 5분간 처리했을 때 *E. coli*, *Yersinia enterocolitica*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* 등의 bacteria를 5 log 이상 감소시켰을 뿐만 아니라(23), protozoa인 *Cryptosporidium parvum* oocytes를 90%를 불활성화 시키는데 이산화염소는 1.3 mg/L의 농도가 필요했으나 chlorine은 80 mg/L의 농도에서 이루어졌다(24).

염소의 살균작용에 관해서 많은 연구가 이루어졌음에도 불구하고, 아직도 작용기작은 명확히 밝혀지지 않았다. 염소의 작용기작중 하나는 세포벽의 단백질과 반응하여 N-chloro 화합물을 생성하여 세포대사를 방해하거나, 세포내로 침투하여 유독한 N-chloro 화합물을 생성하기 위해 세포내 protoplasm과 반응한다는 것이다. 또한 아주 낮은 농도로도 충분한 살균력을 보이므로 glucose oxidation 속도와 세포사멸과의 상관관계 때문에 염소는 세포내 중요한 효소반응을 억제하는 작용에 의한 것으로도 보고되어 있다(25,26). Venkobachar 등에 따르면 *E. coli* 내 succinyl dehydrogenase의 활성이 낮은 농도의 염소에 의해 sulfhydryl group으로 산화되기 때문에 불활성화된다고 주장했다(27). 하지만 Friberg는 protoplasm내에 N-chloro 화합물을 형성하기전에 세균 세포막의 투과성 변화로 인해 세균을 죽인다고 했다(28,29). 이외에도 chromosomal의 손실이나(30) 핵산의 purines 과 pyrimidines 과의 반응(31), DNA 손상(32) 등이 보고되어 있다. 오늘날 가장 널리 받아들여지는 염소와 그 관련 화합물의 살균작용은 단백질의 -SH기의 산화작용에 의해 disulfide나

sulfoxide 또는 sulfone으로의 변화하는 것으로 판단한다. 주로 세포의 membrane-bound enzyme이 cytoplasm에 있는 것 보다 염소화합물에 민감하다고 알려져 있고, 이들 주요 효소의 작용을 억제함으로써 세포를 죽게 만든다고 한다.

이산화염소에 관한 살균작용기작은 많이 알려져 있지 않다. Bernarde 등은 amino acid의 활성화 억제, ribosome의 구조변화, mRNA의 불활성화등에 의한 단백질 합성에 영향을 미치는 것으로 보고했다(21). 이산화염소는 phenols, 단백질, 아미노산 특히 cysteine, tyrosine, tryptophane 등과 반응성이 좋다고 알려져 있어 virus 단백질의 변화로 인한 virus의 사멸을 야기한다(33). 한편에서는 이산화염소는 유리지방산과의 반응성이 좋아 산화부산물을 쉽게 생성한다고 한다(9). 따라서 세포막의 단백질, 지방 및 지방산과의 반응에 의한 세포막 투과성의 변화로 인한 세포를 치사시키는 것도 보고되어 있다. 즉 potassium ion의 급격한 용출로 인하여 transmembrane ionic gradient의 파괴로 인한 것이다. Acidified sodium chlorite는 세균뿐만 아니라 효모, 곰팡이, 바이러스, protozoa 등에도 좋은 살균력을 가졌다고 알려져 있으며, 살균에 대한 작용기작은 아직 밝혀져 있지 않고 chlorite의 해리에 의한 살균작용, sulfide와 disulfide를 공격에 따른 산화작용과 세균 세포막의 amino-acid성분에 대한 비선택적 작용으로 이루어진다고 추측하고 있을 뿐이다.

식품에 이산화염소의 사용

Table 4는 현재 미국 FDA에 의해서 식품에 직접 사용이 허가된 염소 및 이산화염소의 기준을 나타내고 있다. 이산화염소는 유럽에서는 오래 전부터 이용되어 왔으며, 미국 EPA에서도 상수도 처리시 chlorite ion의 잔류농도가 1 ppm이하로 규제하고 있는데(34) 현재 미국의 800개 이상의 정수장에서 이산화염소를 사용하고 있다고 알려져 있다. 1995년에는 미국 FDA가 95% 순도를 가진 이산화염소는 잔존농도가 3 ppm내에서 식품 살균제로서 가공류 가공 냉각수에 허용을 하였다(35). 또한 가공류 가공업자들이 500~1200 ppm의 acidified sodium chlorite를 가공류에 스프레이 또는 침지하거나, 50~150 ppm 범위에서 1시간 동안 가공류의 냉각수로서 사용할 수 있도록 허용했다(36). 일반 야채와 과일에 5 ppm의 이산화염소 사용은 허용이 되어졌으나, 감자와 양상치를 제외한 껍질을 벗긴 과일과 절단된 야채류에 대한 사용은 아직 허용되지 않고 있고 미국 식품가공업연맹(NFPA: National Food Processors Association)에 의해 지속적으로 FDA에 의해 사용허가를 받기 위해 진행중인 것으로 알려져 있다. Alcide회사의 acidified sodium chlorite인 Sanova는 적

Table 4. Direct food uses of chlorine and chlorine dioxide as approved by the FDA

	Food	Level (ppm)
Chlorine	Flour (bleaching)	1200 ~ 2500
	Fruit and vegetable	5 ~ 450
	Fish processing and thawing	5 ~ 10
	Thawing of frog legs	200 ~ 500
	Whole grain	150
	Poultry giblets (livers, hearts)	35
	Poultry processing (fresh poultry)	50
Chlorine dioxide	Fruit and vegetables (uncut)	5
	Potatoes (cut and peeled)	1
	Poultry processing	3

색의 육류와 그들의 내장, 가공류, 수산물에 사용이 허용되어 있고, 분쇄육과 소세지, 핫도그등에도 사용하기 위해 FDA에 신청중에 있으며, 과일과 야채류에도 500~1,200 ppm 범위에서 그들의 제품을 pesticide로 사용하기 위해 현재 EPA와 협의중에 있다.

이산화염소의 식품에 응용하기 위한 연구들을 살펴보면 상치와(37) 오이(38) 등의 과채류와 소고기(39), 가공류(40), 수산물(41,42) 등의 처리에 있어 효과적으로 미생물을 죽이고 보존기간에도 좋은 결과를 나타내었다. 최근에는 감자의 부패균인 *Erwinia carotovora*를 phosphate buffer에서 7.8 ppm의 이산화염소를 10분간 반응시켰을 때 7.4 log CFU/mL의 감소를 나타내었다(43).

결론 및 제언

식품산업에서 이산화염소의 사용은 염소와 비교할 때 다음과 같은 면에서 장점을 가지고 있다고 여겨진다. 첫째는 보다 나은 bactericide이다. 칠면조의 표면과 도살육에서 *Salmonella* 오염을 줄이기 위해 염소와 비교했을 때 나은 살균력을 보였고(44,45) 닭고기의 호기성균에 대해서도 7배나 강한 효과를 나타내었다(20). 둘째로는 이산화염소 또한 염소와 마찬가지로 산화제이지만 앞에서 비교한 redox-potential값에서 보여주듯이 수용액에서 염소보다도 낮다. 이는 유기물질과의 반응성이 약하다는 것이고 또한 이에 따른 반응부산물도 적으리라는 것이다. 이는 수용액에서 이산화염소가 불포화지방산에 염소원자가 들어가는 것이 염소보다도 훨씬 느리고 아미노산과의 반응에 있어서도 염소보다 불활성하다는 사실이 이를 뒷받침한다. 경제적인 면을 고려하여 아직도 염소가 가장 광범위하게 사용되고 있지만 염소 반응부산물들에 대한 문제점이 계속 대두되면서 대체 물질로 이산화염소에 대한 연구와 사용이 확대되리라 예상되며 식품업계에서도 이의 사용에 대한 준비가 필요하리라 본다. 더구나 새로운 formula의 고 순도의 이산화염소 생성반응기법과 제조장

치가 나오면서 이의 사용이 가속화되고 있다. 식품산업 이외에도 이산화염소의 응용분야는 치과의 구강청정제, 병실의 장비 살균제, 낙농업에 있어 유방살균제, 구제역 방제, 농약, 적조발생의 억제제 등에서도 응용이 기대되는 살균소독제이다.

감사의 글

본 논문은 부분적으로 목포대학교 식품산업기술연구센터(RRC-FRC) 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Kraybill, H.F. : Origin, classification and distribution of chemicals in drinking water with an assessment of their carcinogenic potential. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* Jolly, R.L. (ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, Vol. 1, p.211-228 (1978)
- Gordon, G., Kieffer, R.G. and Rosenblatt, D.H. : The chemistry of chlorine dioxide. In *Progress in Inorganic Chemistry* Lippard, S.J. (ed.), J. Wiley and Sons, New York, NY. Vol. 15, p.202-286 (1972)
- Moore, G.S., Calabrese, E.J., DiNardi, S.R. and Tuthill, R.W. : Potential health effects of chlorine dioxide as a disinfectant in potable water supplies. *Med. Hypotheses*, **4**, 481-496 (1978)
- Symons, J.M., Stevens, A.A., Clark, B.M., Geldreich, E.E., Love Jr., O.T. and DeMarco, J. : Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. *U.S. EPA-600/2-81-156*. U.S. Government Printing Office: Washington, D.C. (1981)
- Kirk, J.R. and Mitchell, S.K. : Risks and benefits associated with chlorine in the food industry. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* Jolley, R.L., Brungs, W.A., Cumming, R.B. and Jacobs, V.A. (eds.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. Vol. 3, p.283-303 (1980)
- White G.C. : Chlorine dioxide. In *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY. p.965-967 (1992)
- Jolly, R.L., Jones, G., Pitt, W.W. and Thompson, J.E. : Chlorination of organics in cooling waters and process effluents. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* Jolley, R.L. (ed.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI. Vol. 1, p.105-138 (1978)
- Foegeding, P.M. : Bacterial spore resistance to chlorine compounds. *Food Technol.*, **37**, 100-104, 110 (1983)
- Ghanbari, H.A., Wheeler, W.B., and Kirk, J.R. : Reactions of aqueous chlorine and chlorine dioxide with lipids: chlorine incorporation. *J. Food Sci.*, **47**, 482-485 (1982)
- Masschelein, W.J. : *Chlorine dioxide: Chemistry and Environmental Impact of Oxochlorine Compounds*. Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, MI. p.15-20 (1979)
- Benarde, M.A., Israel, B.M., Olivieri, V.P. and Granstrom, M.L. : Efficiency of chlorine dioxide as a bactericide. *Appl. Microbiol.*, **13**, 776-780 (1965)
- Dolara, P., Ricci, V., Burtini, D. and Griffini, O. : Effect of oxonation and chlorination on the mutagenic potential of drinking water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **27**, 1-6 (1981)
- Kim, J., Marshall, M.R., Du, W.X., Otwell, W.S. and Wei, C.I. : Determination of chlorate and chlorite and mutagenicity of seafood treated with aqueous chlorine dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 3586-3591 (1999)
- Huang, G., Finn, J.W. and Varriano-Marston, E. : Flour chlorination I. Chlorine location and quantitation in air-classified fractions and physicochemical effects on starch. *Cereal Chem.*, **59**, 496-500 (1982)
- Becker, E.S., Hamilton J.K. and Lucke, W.E. : Cellulose oligosaccharides as model compounds in chlorine dioxide bleaching. *Tappi*, **48**, 60-64 (1965)
- Kim, J., Lee, Y.S., O'Keefe, S.F. and Wei, C.I. : Effect of chlorine dioxide treatment on lipid oxidation and fatty acid composition in salmon and red grouper filets. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 539-542 (1997)
- Fujii, M. and Ukita, M. : Mechanism of wheat-protein coloring by chlorine dioxide. *Nippon Nogei Kagaku Kasishi*, **31** : 101 (1957)
- Heffernan, W.P., Guion, C. and Bull, R.J. : Oxidative damage to erythrocytes induced by sodium chlorite *in vivo*. *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **2**, 1487-1499 (1979)
- Bercz, J.P., Jones, L., Garner, L., Murray, D., Ludwig, D.A. and Boston, J. : Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the non-human primate. *Environ. Health Perspect.*, **46**, 47-55 (1982)
- Lillard, H.S. : Levels of chlorine and chlorine dioxide of equivalent bactericidal effect in poultry processing water. *J. Food Sci.*, **44**, 1594-1597 (1979)
- Bernarde, M.A., Snow, W.B., Olivieri, V.O. and Davidson, B. : Kinetics and mechanism of bacterial disinfection by chlorine dioxide. *Appl. Microbiol.*, **15**, 257-265 (1967)
- Roberts, R.G. and Raymond, S.T. : Chlorine dioxide for reduction of postharvest pathogen inoculum during handling of tree fruits. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60** : 2864-2868 (1994)
- Harakeb, S., Illescas, A. and Martin, A. : Inactivation of bacteria by purogene. *J. Appl. Bacteriol.*, **64**, 459-463
- Korich, D.G., Mead, J.R., Madore, M.S., Sinclair, N.A. and Sterling, C.R. : Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine and monochloroamine on *Cryptosporidium parvum* oocysts viability. *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1423-1428.
- Green, D.E. and Stumpf, P.K. : The mode of action of chlorine. *J. Amer. Water Works Assoc.*, **38**, 1301 (1946)
- Knox, W.E., Stumpf, P.K., Green, D.E., and Auerbach, U.H. : The inhibition of sulfhydryl enzymes as the basis

- of the bactericidal action of chlorine. *J. Bacteriol.*, **55**, 451-458 (1948)
27. Venkobachar, C., Iyengar, L., Prabhakara Rao, A.V.S. : Mechanism of disinfection. *Water Res.*, **9**, 119-124 (1975)
28. Friberg, L. : Quantitative studies on the reaction of chlorine with bacteria in water disinfection. *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, **38**, 135-144 (1956)
29. Friberg, L. : Further quantitative studies on the reaction of chlorine with bacteria in water disinfection. *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, **40**, 67-80 (1957)
30. Ingols, R.S. : The effect of monochloramine and chromate on bacterial chromosomes. *Public Health Works*, **89**, 105-106 (1958)
31. Hoyano, Y., Bacon, V., Summons, R.E., Pereira, W.E., Halpern, B. and Duffield, A.M. : Chlorination studies. IV. The reaction of aqueous hypochlorous acid with pyrimidine and purine bases. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **53**, 1195-1199 (1973)
32. Shih, K.L. and Lederberg, J. : Chloramine mutagenesis in *Bacillus subtilis*. *Science*, **192**, 1141-1143 (1976)
33. Noss, C.I., Hauchman, F.S. and Olivieri, V.P. : Chlorine dioxide reactivity with proteins. *Water Res.*, **20**, 351-356
34. U.S. Federal Registrar. 40 CFR Part 141.64. Maximum containment level for disinfection byproducts. (2000)
35. U.S. Federal Registrar. 60 (42) CFR Part 173. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. (1995)
36. U.S. Federal Registrar. 61 (79) 21 CFR Part 173. Secondary direct food additives permitted in food for human consumption. (1996)
37. Zhang, S and Farber, J.M. : The effects of various disinfectants against *Listeria monocytogenes* on fresh-cut vegetables. *Food Microbiol.*, **13**, 311-321 (1996)
38. Rhina, L.D., Fleming, H.P. and Humphries, E.G. : Microbiological control of cucumber hydrocooling water with chlorine dioxide. *J. Food Prot.*, **58**, 541-546 (1995)
39. Cutter, C.N. and Dorsa, W.J. : Chlorine dioxide spray washes for reducing fecal contamination of beef. *J. Food Prot.*, **58**, 1294-1296 (1995)
40. Tsai, L.S., Wilson, R. and Randall, V. : Mutagenicity of poultry chiller water treated with either chlorine dioxide or chlorine. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2267-2272 (1997)
41. Lin, W.F., Huang, T.S., Cornell, J.A., Lin, C.M. and Wei, C.I. : Bactericidal activity of aqueous chlorine and chlorine dioxide solutions in a fish model system. *J. Food Sci.*, **61**, 1030-1034 (1996)
42. Kim, J., Huang, T.S., Marshall, M.R. and Wei, C.I. : Chlorine dioxide treatment of seafoods to reduce bacterial loads. *J. Food Sci.*, **64**, 1089-1093 (1999)
43. Tsai, L.S., Huxsoll, C.C. and Robertson, G. : Prevention of potato spoilage during storage by chlorine dioxide. *J. Food Sci.*, **66**, 472-477 (2001)
44. Baron, W.L., Dawson, L.E. and Lechowich, R.V. : Influence of chlorine dioxide water treatment on numbers of bacteria associated with processed turkey. *Poult. Sci.*, **52**, 1053-1058 (1973)
45. Villarreal, M.E., Baker, R.C. and Regenstein, J.M. : The incidence of *Salmonella* on poultry carcasses following the use of slow release chlorine dioxide (Alcide). *J. Food Prot.*, **53**, 464-467. 510 (1990)