

시판 Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, Glutaraldehyde 및 Didecyl Dimethyl Ammonium Chloride (DDAC)의 보존 안전성

박경희, 김석렬, 강소영, 정성주, 김홍운, 김도형, 오명주*

전남대학교 식품수산생명의학부

Storage Stability of the Commercial Hydrogen Peroxide, Sodium Hypochlorite, Glutaraldehyde and Didecyl Dimethyl Ammonium Chloride (DDAC)

Kyung-Hee Park, Seok-Rye Kim, So Young Kang, Sung-Ju Jung, Heung-Yun Kim,
Do-Hyung Kim and Myung-Joo Oh*

Division of Food Science and Aqualife Medicine, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea

We evaluated storage stability of hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde and didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC). Hydrogen peroxide and DDAC have been stabilized for 6-month storage at room temperature and 4°C after opening. However sodium hypochlorite and glutaraldehyde were degraded to 15% and 39% for 6 month storage at 4°C after opening, respectively. Therefore we have to take special attention wherever long term storing hydrogen peroxide and DDAC, also organic contents and pH in water should be considered for effective application in fish farms.

Keywords: Hydrogen peroxide, Sodium hypochlorite, Glutaraldehyde, DDAC, Stability

서 론

국내 어류양식산업의 발달과 연안의 오염으로 한층 증가되고 있는 양식 생물의 질병문제는 현재 양식 산업이 직면한 현안 문제 중 하나이다(Kim et al., 2003; Park et al., 2003; Jung et al., 2006; Mosharrof et al., 2007). 다양한 어류 질병은 양식 생물의 누적 폐사로 인한 직접적인 경제적 피해와 더불어 수산용 약제의 사용 증가와 관리 인력 비요증가 등 제반 양식 비용을 증가시켜 양식 생산성을 저하시킴으로서 심각한 경제적 피해를 유발하고 있다. 이러한 심각성 때문에 질병의 발생 후 항생제를 이용한 치료 보다는 질병예방에 관심이 깊어지면서 양식현장에서 다양한 소독제를 사용이 증가하고 있는 실정이다.

현재 국내에서 허가된 수산용의약품에서 formalin, hydrogen peroxide, chlorine dioxide, povidone iodine, chloramine T 및 목초액 등이 있다. Formalin은 구충제로서 2006년 11월 정식 품목허가 되었으며, chlorine dioxide는 뱀장어, 잉어에 사용가능 하며 사육원수시설의 소독, povidone iodine은 어란의 소독, chloramine T와 목초액은 사육원수시설의 소독에 사용할 수 있도록 승인되어 있다. 그러나 메틸렌블루, 과망간산칼륨, 공업용

formalin, 공업용 과산화수소는 양식수산동물치료용·화학물질의 사용금지에 관한 규정(해양수산부 고시 제2007-28호, 2007. 5.17)에 의해 사용이 제한되어 있다.

양식현장에서 소독제 사용의 유용성에 관한 보고로서 Watanabe and Yoshimizu (2001)는 작업자의 손, 장화의 소독을 비롯하여 육상시설에서는 사육기구류 및 사육수조의 소독이 중요성에 차안하여 오존처리수를 이용한 양식장내 사용기구류의 소독을 조사하여 그 유효성을 제시한 바 있다. 또한 소독제의 선택으로서 시판의 소독약 중에서 잔류에 의한 어류에의 독성이 적은 것을 골라 적절히 사용할 것과 반복사용이 가능한지, 저온에서의 효력 유무 등 소독제의 특성을 고려하여 사용할 것이 제안되어 있다(Kimura and Yoshimizu, 1991).

최근 국내 양식장에서도 양식기자재 소독 및 어병 방제 효과를 얻을 목적으로 다양한 소독제가 사용되고 있으나, 다양한 소독제품의 유효기간 및 개봉 후 언제까지 사용가능한지 등에 대한 소독제의 보존 안정성에 대해서는 명확하게 제시되어 있지 않다.

본 연구는 시판되고 있는 소독제의 어류양식장에서의 사용가능성과 적합한 소독제의 사용방법을 검토하기 위한 연구의 일환으로 진행되었으며, 이번 보고에서는 선행연구에서 확인된 어병세균에 대한 살균 효과(Kim et al., in press) 및, 세포독성 및

*Corresponding author: ohmj@chonnam.ac.kr

여류독성(Park et al., 2008)에 비교적 낮은 hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde 및 didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC)에 대하여 보관 조건에 따른 유효성분의 함량 변화를 측정하여 보존 안정성을 평가하였다. 또한 양식현장에서 많이 사용되고 있는 hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, formaldehyde, quaternary ammonium compounds (QAC) 및 DDAC를 대상으로 현장 적용에 따른 효과를 평가하였다.

재료 및 방법

소독제

국내 양식장에서 수질정화, 양식시설 및 기구 소독, 여류 질병예방 및 치료를 위해 현재 시판되고 있는 소독제들 중 가장 빈번히 이용되는 소독제 제품을 중심으로 과산화제인 hydrogen peroxide (H사 제품), 할로겐제인 sodium hypochlorite (S1사 제품), 알데하이드제인 glutaraldehyde (S2사 제품), 양이온성 세정제인 DDAC (S3사 제품)를 본 연구의 검토 대상 소독제로 적용하였다.

소독제의 보존 안정성

Hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde 및 DDAC의 소독효과를 나타내는 유효성분의 보관조건에 따른 함량변화를 알아보기 위하여 개봉직후, 개봉 후 6개월 실온보관, 개봉 후 6개월 4°C 냉장보관으로 나누어 유효성분을 측정하였다. 유효성분 측정에 있어서 Hydrogen peroxide는 식품첨가물 공전에 공시된 0.1 N 과망간산칼륨 용액($KMnO_4$)을 이용한 적정을 통하여 측정하였고, sodium hypochlorite과 DDAC의 염소량은 식품첨가물공전에 공시된 요오드칼륨(KI)과 0.1 M 치오황산나트륨 용액($Na_2S_2O_3$)을 이용한 적정을 통하여 측정하였다. Glutaraldehyde의 정량은 N-methylbenzothiazolon (MBTH)을 이용한 microplate photometric method에 의하여 측정하였다 (Zurek and Karst, 1997).

양어장내 소독제로서의 적용성 검토

여류양식장 사육조에 상재하는 병원체수를 확인하고 실제 사육수에 대한 소독효과를 확인하기 위한 실험으로 여수인근에

있는 넙치, 참돔, 돌돔, 조피볼락 양식장을 대상으로 사육수를 채집하여 실험사육실의 1톤 수조에 각각의 여류 20마리와 운반해 온 사육수를 수용하여 실험을 행하였다. 사용 대상 소독제는 기준의 연구결과를 바탕으로 hydrogen peroxide 1,600 ppm 1시간, sodium hypochlorite 400 ppm 30분, formaldehyde 400 ppm 1시간, glutaraldehyde 200 ppm 30분, quaternary ammonium compounds (QAC) 200 ppm 30분, 및 DDAC 100 ppm 30분 처리 조건을 설정하여 각각의 수조에 처리하였다.

소독제 처리 전과 후 사육수를 각각 채수하여 수중의 세균수를 콜로니 카운팅법으로 계수하였다. 소독제 처리가 종료된 수조수는 여과된 해수를 교환하여 주고 악욕처리에 따른 영향을 24시간동안 관찰하였다. 각각의 처리 전과 후 세균 배양을 위해 20°C에서 배양하고 24시간 이후의 세균 집락수를 세어 처리에 의한 세균의 살균 효과를 비교하였다.

결과 및 고찰

소독제의 사용기간 및 보존 안정성

Hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde 및 DDAC의 보존 안정성을 평가를 Table 1에 나타내었다. 수산용 hydrogen peroxide의 경우 유효성분이 개봉직후, 개봉 후 6개월 실온 저장 및 개봉 후 6개월간 4°C 냉장 저장에서 각각 40.0 와 40.4%로 분해가 거의 일어나지 않아 그 함량이 보존 온도나 기간에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 따라서, hydrogen peroxide용액은 현장에서 사용시 일반적인 실온 보관에서도 살균력의 저하 없이 사용할 수 있는 것으로 사료되었다. Hydrogen peroxide는 자연계에서 산소와 물로 분해되므로, 실제로 환경이나 인체에 무해하며, 알칼리, 유기물 또는 금속과 접촉하게 되면 쉽게 분해되는 특성을 가진다.

Sodium hypochlorite의 경우, 시판 sodium hypochlorite 용액의 원액을 개봉 직후 6.7%에서 개봉하고 6개월간 4°C 냉장 보관 후 4.1%로 떨어져 약 39 %정도의 유효염소의 함량감소가 야기되는 것으로 나타났다. Sodium hypochlorite의 경우는 제조사에서 냉장보관을 권장한 이유로 실온보관에 따른 검토는 수행하지 않았다. 따라서, 현장에서 사용시, 사용하고 남은 차

Table 1. Storage stability of hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde and didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) for 6 months at room temperature and 4°C

Disinfectants	After opening	6-month storage at room temp. after opening	6-month storage at 4°C after opening
Hydrogen peroxide	398.9±0.4 mg/mL (40.0±0.0 % (w/v))	402.9±1.6 mg/mL (40.3±0.2 % (w/v))	404.3±2.4 mg/mL (40.4±0.2 % (w/v))
Sodium hypochlorite	67.0±0.1 mg/mL (6.7±0.0 % (w/v))	ND	40.7±0.1 mg/mL (4.1±0.0 % (w/v))
Glutaraldehyde	79.9±3.6 mg/mL (8.0±0.4 % (w/v))	68.4±1.3 mg/mL (6.9±0.2 % (w/v))	71.3±3.3 mg/mL (7.1±0.3 % (w/v))
DDAC*	98.7±1.6 mg/mL (9.9±0.2% (w/v))	97.5±2.2 mg/mL (9.8±0.2% (w/v))	98.1±2.8 mg/mL (9.8±0.3% (w/v))

*DDAC; didecyl dimethyl ammonium chloride.

아염소산 나트륨 원액을 재사용할 경우 유효염소량의 감소를 감안하여 희석배수를 조절해야 하며 소독제 제조사에서는 보관온도나 기간에 따른 사용지침을 구체적으로 제시할 필요가 있을 것으로 사료되었다. Sodium hypochlorite는 강력한 산화작용으로 살균 및 소독력을 발휘하는 소독제로서 산성에서 살균력은 증대되고 염기성에서는 감소된다(Gelinias and Goulet, 1983; Coates, 1988). 한편 발생되는 염소의 중화를 위하여 사용되는 중화제로서 sodium thiosulfate가 사용되는데, 7 mg의 sodium thiosulfate가 1 mg의 염소를 중화시키는 것으로 보고되어지고 있다(Kuhns and Borgendale, 1980; Kemp and Schneider, 2000).

Glutaraldehyde의 경우 유효성분이 개봉직후, 개봉 후 6개월 실온 저장 및 개봉 후 6개월간 4°C 냉장 저장에서 각각 8.0%, 6.9% 및 7.1%로 나타나 6개월간 냉장 보관시에는 89.2%정도로 유지되어 변화가 미미했던 반면, 6개월간 실온 보관했을 경우에는 85.6%로 유효성분이 감소가 일어났다. 따라서 glutaraldehyde와 같은 산화되기 쉬운 알데히드제재는 현장에서 보관 후 재사용시 냉장보관을 할 경우 그 함량을 안정되게 유지할 수 있을 것으로 사료되었다.

Glutaraldehyde 제재의 경우는 단백질 등 유기물의 존재에서도 살균력이 유지되며, 살균작용은 glutaraldehyde의 산화가 덜 일어나는 염기성에서 강하다고 알려져 있으며(Gelinias and Goulet, 1983), 수용액의 상태에서 상온과 빛에 안정하나, 고온 (50°C)에서는 불안정하다. 또한, 담수 및 해수에서 생분해되기 쉽고, 수중에서 glutaric acid를 거쳐 이산화탄소로 대사된다. 화학적 중화제로서 sodium bisulfite와 dibasic ammonium pho-sphate가 주로 사용된다(Leung, 2001; Jordan et al., 1996).

본 연구에 사용된 양이온성 계면활성제인 4급 암모늄염 단일제재는 DDAC를 10 % 비율로 함유하고 있는 수용액으로, 개봉직후, 개봉 후 6개월 실온 저장 및 개봉 후 6개월간 4°C 냉장 저장에서 각각 9.9와 9.8%로 분해가 거의 일어나지 않아 그 함량이 보존 온도나 기간에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이 물질은 화학구조면에서 매우 안정하므로 보관온도나 기간에 거의 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. DDAC의 경우는 유기물에 의하여 소독력이 약화되어지는 경향이 강하며 또한, 퇴적물중에 존재하는 박테리아에 의한 생분해되는 특성

이 알려져 있다(Gelinias and Goulet, 1983; Shimp and Young, 1988). 이러한 점에서 본 연구에서 검토한 4종의 소독제의 경우에 있어서 실제 사용을 위한 보존 기간 및 조건에 따른 유효성분의 변화는 sodium hypochlorite와 glutaraldehyde 제재의 경우 장기 보존시 분해됨이 인정되어지는 점에서 보존 기간 및 조건에 따른 사용에 주의를 요하며, 실제 이들 제재를 수중에 살포하여 소독의 효과를 얻고자 하는 경우 수중의 유기물 조건 및 pH 조건을 고려하여 효과적으로 적용하여야 할 필요성이 있다고 판단되었다.

한편, 어류 양식 수조내에 병원체가 존재하는 조건을 가정하여 그러한 병원체가 계속적으로 범람하여 다른 수조 내지는 배출수를 통하여 다른 양어장으로 전파되어지는 것을 차단할 목적으로 수평전파의 차단 목적으로 사용하고자 하는 경우를 염두에 둔 양어장 사육수 소독제 사용가능성 검토를 행하였다 (Table 2).

본 실험 결과 didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC) 및 quaternary ammonium compounds (QAC)가 수중의 세균수를 60-90% 범위에서 제어하여 상대적으로 가장 높은 소독 효과를 나타내었으며, sodium hypochlorite가 50-80% 범위에서 제어하였으나, hydrogen peroxide 및 formaldehyde는 유효한 살균 효과는 보이지 못하였다. 실제적으로 수중의 세균을 대상으로 살균율을 비교한 결과 비록 DDAC 및 QAC 제재가 60-90%의 살균율을 보이기는 하였으나, 이는 앞선 연구에서 얻어진 결과와 비교해 보았을 때(Kim et al., in press), 그 효과가 있는 것으로 인정할 수 있는 99-99.9% 이상의 소독율에 미치지 못하였는데, 이는 수중에 생존하는 어류로부터 기인되어지는 요인에 의한 것으로 판단되어졌다.

비록, 본 조건에서의 수용 어류는 처리 이후 24시간까지의 생존에는 영향을 받지 않는 것으로 나타났지만, 이를 결과를 종합적으로 검토하여 보았을 때, 실제 사육 중인 수조내에 병원체를 살균하기 위한 목적의 소독제 처리는 큰 효과를 얻을 수 없을 것으로 사료되었다.

따라서, 어류를 사육하고 있는 사육수중의 소독제의 직접처리는 효과적인 방역법으로 적용할 수 있는 가능성은 매우 낮으며, 만약 사육 후 배출수내의 병원체의 소독을 위한 소독제의

Table 2. Bactericidal activity of disinfectants in rearing water with fishes

	Concentration (ppm)	Exposure time (min)	Black	Black	Black sea	Striped	Red sea	Flounder
			rockfish 3×10 ⁴ /mL	rockfish2 3×10 ² /mL	bream 6×10 ³ /mL	beakperch 7×10 ³ /mL	bream 1×10 ³ /mL	1×10 ⁴ /mL
Hydrogen peroxide	560	60	-	+	-	-	+	-
Sodium hypochlorite	44	30	+	+	+	+	+	-
Formaldehyde	140	60	-	-	-	-	-	-
QAC*	15	30	+	++	++	+	+	+
DDAC**	10	30	+	++	++	++	++	+

*QAC, quaternary ammonium compounds; **DDAC, didecyl dimethyl ammonium chloride; ++, 90% bactericidal; +, 50-80% bactericidal; -, 50% bactericidal.

처리가 필요한 경우에는 배출수내의 유기물량을 고려한 소독제의 처리조건의 제 설정이 꼭 따라야 할 것으로 판단되어졌다.

요 약

본 연구에서는 양식장에서 질병예방용으로 시판되고 있는 hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, glutaraldehyde 및 didecyl dimethyl ammonium chloride (DDAC)의 저장 안정성을 평가하였다. Hydrogen peroxide와 DDAC는 개봉 후 6개월간 실온저장 및 4°C 저장에서 유효 성분의 변화가 없어 안정하였다. 그렇지만, sodium hypochlorite와 glutaraldehyde는 개봉 후 4°C에서 저장하더라도 각각 15%와 39%의 유효성분이 감소하였다. 이와 같은 결과에 따라 hydrogen peroxide와 DDAC는 개봉 후 6개월까지 보관은 유효하지만, 양식장에서 적용시에는 수질의 유기물 양, pH 등의 조건을 고려해서 사용해야 할 것으로 판단되었다.

사 사

본 연구는 2003년도 해양수산부 수산특정연구개발사업의 지원에 의해 수행되었음 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Coates, D., 1988. Comparison of sodium hypochlorite and sodium dichloro isocyanurate disinfectants: neutralization by serum. *J. Hosp. Infect.*, 11, 60–67.
- Gelinas, F. and J. Goulet, 1983. Neutralization of the activity of eight disinfectants by organic matter. *J. Appl. Bacteriol.*, 54, 243–247.
- Gelinas, P. and J. Goulet, 1983. Neutralization of the activity of eight disinfectants by organic matter. *J. Appl. Bacteriol.*, 54, 243–270.
- Jordan, S. L., M. R. Russo, R. L. Blessing and A. B. Theis, 1996. Inactivation of glutaraldehyde by reaction with sodium bisulfite. *J. Toxicol. Environ. Health.*, 47, 299–309.
- Jung, S. J., S. I. Kitamura, M. Aoyama, J. Y. Song, B. K. Kim and M. J. Oh, 2006. Immune response of olive flounder, *Paralichthys olivaceus* against *Miamiensis avidus* (Ciliophora: Scuticociliatida). *J. Fish Pathol.*, 19, 173–181.
- Kemp, G. K. and K. R. Schneider, 2000. Validation of thiosulfate for neutralization of acidified sodium chlorite in microbiological testing. *Poult. Sci.*, 79, 1857–1860.
- Kim, S. R., K. H. Park, D. Kim, J. H. Hwang, S. J. Jung and M. J. Oh, 2008. Antimicrobial effects of chemical disinfectants on fish pathogenic bacteria. *J. Food Biotechnol.* in press.
- Kim, W. S., K. H. Kim, C. S. Kim, Y. J. Kim, S. J. Jung, T. S. Jung, S. I. Kitamura, M. Yoshimizu and M. J. Oh, 2003. The infection of irido-like virus in cultured turbot (*Scophthalmus maximus*). *J. Fish Pathol.*, 16, 153–159.
- Kimura, T. and M. Yoshimizu, 1991. New Bactericidal Engineering Experiment Handbook, Tokyo, 447 pp.
- Kuhns, J. F. and K. Borgendale, 1980. Studies of the relative dechlorinating abilities of aquarium water conditions. *J. Agricul.*, 1, 29–34.
- Leung, H. W., 2001. Ecotoxicology of glutaraldehyde: review of environmental fate and effects studies. *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, 49, 26–39.
- Mosharrof, H., S. R. Kim and M. J. Oh, 2007. The lymphocystis diseases in the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. *Univ. J. Zool. Rajshahi Univ.*, 26, 59–62.
- Park, K. H., S. R. Kim and M. J. Oh, 2008. Toxicity of disinfectants in flounder *Paralichthys olivaceus*, black rockfish *Sebastes pachycephalus*, and black sea bream *Acanthopagrus schlegelii*. *J. Aquacult.*, 21, 7–12.
- Park, K. H., M. J. Oh and H. Y. Kim, 2003. Disinfection effect of chlorine dioxide on pathogenic bacteria from marine fish. *J. Fish Pathol.*, 16, 118–123.
- Shimp, R. J. and R. L. Young, 1988. Availability of organic chemicals for biodegradation in settled bottom sediments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 15, 31–45.
- Watanabe, K. and M. Yoshimizu, 2001. Disinfection of equipment for aquaculture by electrolyzed seawater. *Nip. Sui. Gakka.*, 67, 304–305.
- Zurek, G. and U. Karst, 1997. Microplate photometric determination of aldehydes in disinfectant solutions. *Anal. Chim. Acta*, 351, 247–257.

원고접수 : 2008년 6월 13일

심사완료 : 2008년 6월 27일

수정본 수리 : 2008년 7월 28일