

Chlorine-Dioxide as an Effective Antimicrobial pesticide for Sanitation and Disinfection

위생 및 소독에 효과적인 항균제 (antimicrobial pesticide)로서의 이산화염소

David B. Griffith, Eric L. Mainz and Roger E. Etherington

Vulcan Chemicals, Birmingham, AL

서론

전염병 확산의 방지는 전세계적으로 중요한 문제이다. 식품·음료 조리 기구 및 설비, 음용수 및 의료기기 표면의 소독은 미생물 증식 방지와 관련하여 효과적인 살균을 필요로 하는 예이다. 이산화염소는 세균, 곰팡이, 바이러스, 포자를 파괴할 수 있는 매우 효과적인 소독제이다. 연구 결과 물 속의 1ppm 가량의 이산화염소만으로도 매우 효과적인 biocide 가 될 수 있다고 한다.

이산화염소는 수송될 수 없으므로 사용시점에서 이산화염소를 생성하기 위한 Source 로 아염소산나트륨 (NaClO_2) 이 사용된다. 식품 조리 테이블을 소독하는데 필요한 소량의 이산화염소는 아염소산나트륨 용액을 acid activator 에 섞는 정도로 간단하게 생성할 수 있다. 대형 식품가공 공장의 살균을 위한 대규모 생성시에는 시판되는 발생장치를 이용할 수 있다.

이 자료는 살균 소독용으로 사용되는 이산화염소를 전반적으로 살펴보기 위한 것이다. 여기서는 규제, 일반적인 병원체에 대한 정보, 다른 항균제와 비교할 때 이산화염소 및 아염소산나트륨의 상대적 효과 비교 등을 다루고 있다.

규제적 배경

항균제는 세균, 바이러스, 곰팡이, 원생동물 또는 조류 같은 원치 않는 미생물을 제어하기 위한 제품이다. 사용목적에 따라 항균제는 하나 이상의 연방 기구의 규제를 받는다. 예를 들어 항균제 제품이 살충제로 사용될 때는 EPA의 관할에 속하며, 식품에 사용될 때에는 FDA가 관할관청이다.

식품품질보호법 (Food Quality Protection Act, FQPA) 에서는 항균제 (antimicrobial pesticides) 를 소독, 살균, 미생물의 증식이나 성장 억제로 사용되거나 무생물, 산업공정이나 시스템, 표면수 또는 기타 화학물질이 세균, 바이러스, 곰팡이, 원생동물, 조류 또는 점액질로 인해 오염되거나 변질되는 것을 예방하는데 사용되는 살충제로 규정하고 있다. FQPA 에 따르면 살충제로 규정되는 제품은 FDA 의 관할권 내에서 단독으로 사용되는 것을 제외한다.

규제적 목적에 따라 항균제는 보건용도와 비보건 용도로 구분될 수 있다. 비보건 용 살충제는 나무, 산업용 냉각수, 금속공업용액, 페인트, 코팅제 같은 물질의 생물학적 변질을 방지한다. 이

와 달리 보건용 살충제는 **E. coli, Salmonella, AIDS** 바이러스, 결핵균 같은 질병을 유발하는 미생물을 제어한다. 보건용 항균제는 병균을 사멸시키며, 종종 살균제 (**germicide**) 라고 불리기도 한다.

보건용 살충제의 분류

FQPA 는 보건용 살충제를 국민보건을 위협하는 바이러스, 세균 또는 기타 미생물을 예방하거나 약화시키는 등의 벡터(**vector**) 관리나 기타 보건예방용 프로그램에서 주로 사용되는 사용시 등록을 요하는 살충제로 규정하고 있다.

보건용 항균제는 사용 패턴이나 효과에 따라 세 종류로 구분해볼 수 있다. 효과의 강도에 따라 멸균제 (**sterilant**), 살균제 (**disinfectant**), 소독제 (**sanitizer**) 로 구분한다.

멸균제 (**sterilant**) 는 증식 가능한 세균, 세균 포자, 곰팡이, 곰팡이 포자, 바이러스 등 환경중의 모든 미생물을 완전히 사멸시키거나 제거한다. 일반적으로 의료기구에 사용된다.

살균제 (**disinfectant**) 는 무생물 환경 중의 세균성 포자를 제외한 특정 종류의 감염형 또는 기타 보건 미생물을 사멸시키는 물질이다.

소독제 (**sanitizer**) 는 가장 강도가 약한 보건용 항균제이다. 소독제는 대다수의 미생물을 감소시키지만 모든 미생물을 사멸시키지는 않는다.

동일한 화학제품이라 할지라도 그 화학물질이 사용되는 방법이나 장소에 따라 다양하게 분류할 수 있다. 예를 들어, 하나의 단일제품이 사용법에 따라 살균제와 소독제로 동시에 사용될 수도 있다.

등록 요건

미국에서 살충제로 판매하거나 사용하고자 하는 항균제는 먼저 **EPA** 에 살충제로 등록하여야 한다.

미국에서 비 보건용 항균제로 판매되는 제품은 **EPA** 의 살충제 프로그램사무국의 항균제과 (**Office of Pesticide Program, Antimicrobial Division**) 의 검토를 받아 지시에 따라 사용될 경유 제품이 안전함을 철저히 확인하여야 한다. 비 보건용 항균제를 판매하고자 하는 업체는 **EPA** 에 자사 제품의 화학 조성 자료, 제품사용 시 발생 가능한 위해 요소에 대한 독성 자료, 모든 요건을 만족하는 표시사항을 제출하여야 한다.

제품 효능 요건 (Product Performance Requirements)

EPA 는 살균제 또는 소독제로 판매 및 사용하기 위해 제품이 만족해야 할 세부적인 효능 요건을 설정하였다. 살충제 효능에 대한 EPA 의 자료 요건 40 CER § 158.640 에 설정되어 있으며, 제품의 최종 용도에 따라 효능 요건이 다르다, 살충제 효능은 EPA 살충제 평가 가이드라인에 따라 테스트하여야 한다.

수처리에 있어 살균제는 병원성 미생물을 사멸시키거나 불활성화시키기 위한 처리 또는 살포 프로세스로 물에 첨가되는 산화제 (염소, 이산화염소, 클로라민, 오존 등)로 규정된다 (40 CFR § 141.72). 살균처리는 *Giardia lamblia* 포낭을 최소 99.9% (3-log) 제거 또는 불활성화시키고, 바이러스는 99.99% (4-log) 이상 제거 또는 불활성화 시키기에 충분하여야 한다 (40 CFR § 141.72).

일반적으로 사용되는 경질 표면 살균제는 *Salmonella choleraesuis* (그람 음성 세균), *Staphylococcus aureus* (그람 음성 세균), *Pseudomonas aeruginosa* (병원의 병원균)에 대한 시험 (Use-Dilution Method) 에서 60 carrier 중 59 이상 (신뢰도 95%) 을 사멸시킴으로써 그 효과를 증명하여야 한다.

비식품 표면의 소독제 강조표시를 위해서는 병행 대조군에 비해 5분 이내 최소99.9% (3-log) 이상의 세균 감소를 보여야 한다. 이 테스트에 사용되는 세균종은 *Staphylococcus aureus* 와 *Klebsiella pneumoniae*, 또는 *Enterobacter aerogener* 이다.

FDA가 승인한 식품용 소독용액 제품 조성 목록은 21 CFR § 178.1010 에 제시되어 있다.

향균제로서의 이산화염소

이산화염소는 (ClO_2) 는 물에 쉽게 용해되는 강력한 산화제이다. 순수 가스 상태에서는 불안정하며 압축, 저장, 보관될 수 없다. 따라서 사용시점에서 제조되어야 한다. 이산화염소는 아염소산나트륨 (NaClO_2) 을 적정 pH 와 온도에서 염소화하거나 산화시키거나 또는 두 가지 모두의 방법을 사용함으로써 효율적이고 경제적으로 생성할 수 있다.

수처리 시에는 대개 아염소산나트륨 (NaClO_2) 연속주입식 발생장치를 통해 희석된(0.1 ~ 0.2%) 이산화염소 수용액을 생성한다. 이와 달리, 이산화염소 살균제나 소독제로 표시된 제품은 대개 희석된 (2 ~ 5%) 아염소산나트륨 (NaClO_2) 용액으로, 현장에서 ClO_2 를 생성하기 위해서는 화학적 활성화 (산성화) 과정을 필요로 한다.

관례적으로 2% 의 ClO_2 를 포함한다고 표시된 제품은 실제로는 100% 활성화 되었을 때 2% ClO_2 를 생성할 수 있는 양의 아염소산나트륨 (NaClO_2) 을 함유하고 있는 것이다. 일례로, 2.7% 아염소산나트륨 (NaClO_2) 용액은 100% 변화되었을 때 2% 의 ClO_2 를 발생시킨다.

아염소산나트륨의 살충제 성분

활성화되지 않은 상태에서 아염소산나트륨은 살균효과가 거의 없으나 미생물의 성장을 방해하거나 증식을 억제하는 biostat 의 기능을 한다. 비 소독용으로 사용되는 경우는 " 세균 증식으로 인해 발생하는 냄새는 점액질을 제어하기 위해서 " 이다. 또한 아염소산나트륨에 산미료를 넣으면 ClO_2 발생을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 아염소산나트륨이 사고로 활성화되면 심각한 보건 위해요소를 야기할 수 있다.

활성화되지 않은 아염소산나트륨은 산성 제품에 의해 미생물 자체에서 촉발되는 자동활성화로 인한 미생물의 제어효과를 말한다 (G. Gordon, US Patent 4,880,638, 1989.11.14). 이 경우 미생물에서 분배되는 산 부산물이 아염소산나트륨을 활성화시켜 미생물의 세포벽 또는 바이오필름 내부에서 직접 이산화염소를 생성한다.

소독 및 살균제의 비교

개별 항균 살충제의 효과에 대해 발표된 정보는 많지만 동일한 시험 조건하에서 특정하게 선정된 제품의 효능을 비교한 연구는 거의 없었다. 이 자료의 목적 중 하나는 미생물 제어용으로 사용되는 이산화염소가 기타 화학물질을 비교하는 것이다. 특정하게 사용될 때의 제품의 멸균, 살균, 소독력을 평가한 효과 자료는 EPA 가 만들어낸다. 다양한 제품의 효과 자료를 비교하는 것이 유익하기는 하지만 이 정보는 FIFRA 하에서 관리하며, 독점적으로 소유하여 EPA 로부터 구할 수 없다.

일반적인 장 미생물 및 병원 미생물

Microbe 란 인체에 접했을 때 질병이나 불건강을 야기하는 병원체 (pathogen) 를 일컫는다. 인체 질병의 원인 중 처음으로 확인된 병원체는 1880년대에 영국에서 콜레라 집단발병을 일으킨 세균인 *Vibrio cholera* 이다 그 때 이후로 많은 신종 병원체가 심각한 건강 리스크로 확인되었다. 세균, 바이러스, 원생동물 및 곰팡이 독소 등 보건문제를 일으키는 병원체를 4개의 범주로 구분한다.

[세균]

세균은 크기가 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 에 이르는 단일 세포 생물체이다. 대부분의 세균은 구형(Cocci), 간형(Bacilli), 굽은 간형 (Vibrio), 나선형 (Spirilla) 등의 형태로 구분된다. 세균은 숙주 외부에서 대사 및 증식할 수 있다. 흔한 세균 및 그 세균으로 인한 인체 질병은 표 1과 같다.

(표 1. 흔한 병원성 세균)

세 균	질 병	출 처
바실러스 세레우스	식중독	식품
캠필로박터 제주니	캠필로박터 장염	식품
리스테리아 모노사이토제네스	리스테리아증	식품
클로스트리듐 퍼프린젠스	식중독	식품, 하수, 토양
클로스트리듐 보툴리눔	보툴리즘	식품, 토양
황색포도상구균	포도상구균 감염증	직접감염, 식품
<i>Samonella typhosa</i>	장티푸스	보균자의 분변 및 소변
<i>Salmonella paratyphii, Schottinuller, hirschfeldii C.</i>	파라티푸스	보균자의 분변 및 소변
<i>Shigella flexneri, dysenteriae, Sonnei, paradisinterae</i>	바실러스성 이질	보균자의 분변
<i>Vibrio comma, cholera</i>	콜레라	보균자의 분변 및 구토물
<i>Pateruella tulareusis</i>	야토병	설치류, 토끼, 쇠등에, 나무진드기, 개, 여우, 돼지
<i>Brucella melitensis</i>	브로셀라증(파상열)	감염동물의 조직, 혈변, 소변
<i>Pseudomonas pseudomallei</i>	유비저(melioidosis)	랫트, 기니피크, 고양이, 토끼, 개, 말
<i>Laptospira icterohaemorrhagiae</i>	렙토스피라증	랫트, 돼지, 개, 고양이, 마우스, 여우, 양의 분변 및 소변
대장균 (<i>E. coli</i>)	위장염	보균자의 분변
<i>Legionella pnermophila</i>	레지오넬라증	강과 호수, 냉각탑, 증발응축기 (evaporative condenser), 음용수 시스템

[바이러스]

바이러스는 유전물질과 방어를 위한 단백질 외피로 이루어진 0.01~0.1 μ m 의 미생물이다. 바이러스는 숙주 외부에서는 대사 및 증식할 수 없다. 또한 감염과 관련하여 매우 종 (species) 특이적이다. 흔한 바이러스와 그로 인한 인체 질병은 표 2와 같다.

(표 2. 흔한 병원성 바이러스)

바이러스	질 병	숙주 내 위치
폴리오바이러스 (3종)	폴리오	장, 척추, 뇌간, 림프
에코바이러스 (34종)	수막염, 마비, Cuillain-Baree's Syndrome , 호흡기 질환, 설사. 유행성 근육통, 심막염, 심근염, 간염	뇌간, 장, 척추, 피부, 폐, 심막 및 심근 조직, 간
콕사키 바이러스 A 와 B (24종 이상)	헤르팡지나, 림프 인두염, 수막염, 마비, 수족구병, 호흡기질환, 소아 설사, 심막염, 심장내막염, 흉통, 수막뇌염, 유산, 당뇨, 선천성 심장장이형	림프절, 인두, 수막, 장, 척추, 뇌, 뇌간, 피부, 입, 호흡기관,간, 심막 및 심근조직, 태반, 췌장, 심장
레오바이러스(6종)	잘 알려지지 않음	잘 알려지지 않음
아데노바이러스	호흡기 질환, 결막염, 충수염, intussusception , 갑상선염	호흡기관, 결막 세포 및 혈관, 맹장 및 림프절, 소장, 갑상선, 근육 세포
간염(2종)	전염성 가염, 혈청 간염, 다운증 후군	간, 뇌, 근육, 뼈

[원생동물]

원생동물은 세균이나 기타 미생물을 먹이로 사용하는 세포벽이 없는 단세포 진핵 미생물이다. 대부분의 원생동물은 물 속에서 살지만 일부 종들은 숙주 생물 (인간 포함) 에 기생하여 산다. 흔한 인체 기생충 및 이로 인한 질환은 표 3과 같다.

(표 3 흔한 기생충 원생동물)

기생충	질 병	출 처
회충	회충증	인체, 동물, 하수, decaying vegetation, 물
Cryptosporidium Muris, parvum	cryptosporidiosis	인체직접감염 또는 동물-인체감염, 분변에 오염된 물, 식물 또는 표면
Entamoeba histolytica	아베바성 이질	물
Giardia lamblia	Giardiasis	물
Naegleria gruberi, Fowleri	아베바성 뇌수막염(사망)	토양, 물 decaying vegetation
Acenathamoeba Castellani	아베바성 뇌수막염(사망)	물, 하수, 인체, 토양
Taenia Saginata (쇠고기 촌충)	소화장애	인체, 동물, 하수, decaying Vegetation, 물

[곰팡이독]

세균, 바이러스, 원생동물과 더불어 인체에 심각한 위해 요소가 될 수 있는 독소들이 있다. 곰팡이독은 곰팡이가 만들어내는 독소이다, 셀 수 없이 많은 곰팡이독이 있다. 한 예가 아플라톡신을 만들어내는 *Aspergillus flavus*. 아플라톡신은 곡류에 존재할 수 있으며 1960년 영국에서 칠면조에게 먹은 넛트류에서 처음 발견되었다. 흔한 곰팡이독을 표 4에 간략히 요약하였다.

(표 4. 흔한 곰팡이독)

곰팡이독	질 병	출 처
Penicillium Viridicatum citinum	Citrinin	보리, 옥수수, 쌀
Aspergillus flavus, Parasiticus	아플라톡신 중독	곡류, 넛트류
Patulin expansum, Urticae	파툴린	사과 및 애플 사이다
Aspergillus ochracrus	오크리톡신 A	곡류, 피넛류, 대두류
Fusarium gramineaeum	Deocynuvalenol, Vomitoxin	옥수수, 보리, 밀, 귀리

위의 표에 제시하였듯이 병원체는 다양한 경로를 통해, 다양한 출처로부터 인체로 들어간다. 일반적으로 병원체는 피부, 점막, 호흡기관, 음식 섭취를 통해 체내로 들어간다. 특히 멸균, 살균, 소독 분야는 식품으로부터 노출되는 병원체에 관심을 갖는다.

[식인성 병원체]

식품은 병원성 물질의 매개체가 될 수 있다. 미생물 및 기타 오염물질은 식품 취급자와 식품 가공 설비에 오염을 일으킬 수 있다. 또 소비자들은 식품을 적절히 가열하거나 보관하지 않고, 병원체의 증식을 제어하지 못할 수도 있다. 곰팡이 포자가 가열온도에 견뎌서 증식 조건이 될 때 즉, 조리한 음식을 섭취 전 장시간 실온에 방치하는 경우, 다시 병원체로 증식하는 것도 문제이다. 지난 20 여년간 식인성 질환의 위험은 실제로 증가해왔다. 매년 수백만 명의 사람들이 식품으로 인해 질병에 걸리는 것으로 보고된다. 이런 위험의 증가는 병원체의 변화와 인구 통계의 변화 때문이다. 대규모 식품 생산과 유통체계도 수많은 사람들에게 질병을 전파할 수 있다는 점 때문에 중요하다. 질병통제관리국 (CDC) 은 E. coli, 리스테리아, 캄필로박터, 살모넬라 등의 장내 세균으로 인한 환자와 그 심각성 때문에 이 균들을 가장 우려하고 있다. 멸균, 살균, 소독을 적절히 시행할 경우 위험은 낮아진다. 따라서 적절한 살균제의 선택 및 적절한 사용은 식품 가공 및 조리 설비에 매우 중요하다.

효능비교

살균제의 효능을 평가하는데 두 가지 기본테스트를 사용하였다. 첫째 모든 주어진 환경에서 특정한 농도로 관리하는데 필요한 시간과 온도 및 원하는 시간에 미생물을 제어하는데 필요한 화학물질의 농도를 확인하는 실험실 *in vitro test* 를 실시할 수 있다. 둘째, EPA 지침에 따라 효능을 결정하기 위해 미생물학적 분석을 이용한 실제 또는 시뮬레이션 테스트로 살균제를 테스트할 수도 있다.

미국에서 화학 살균제의 효능은 "AOAC Germicidal and Detergent Sanitizer Test" 로 평가한다. 이 테스트는 일정한 접촉시간 및 온도 (10분, 20°C) 에서 문체의 화학물질에 대해 외과용 실 또는 작은 포셀린 실린더로 미생물의 순수배양을 테스트하는 사용-희석 방법이다. 이 방법을 위해서는 테스트 당 $10^6 \sim 10^9$ 정도의 세균 아포가 사용된다. 대개 테스트 배지 위에 *Bacillus subtilis* 나 *Clostridium sporogenes* 을 배양한다. 효능은 미생물을 완전히 사멸시키는 것으로 규정한다. 이 테스트 방법은 EPA 뿐 아니라 화학물질 제조업체에 화학적 살균제의 효능을 비교하고 판단하는 최소한의 지침을 제공한다.

EPA 에 등록된 어떤 살균제 제품이 라벨에 표시된 최소한의 테스트 기준을 만족시킬 거라고 가정하는 것이 보통이다, 앞서 언급했듯이 이런 종류의 자료는 "극비 (confidential)" 이기 때문

에 통과 또는 탈락만이 살균제 효능을 평가하는 유일한 수단이 되곤 한다.

살균제 비교 평가에 대해 발표된 일부 자료는 아래와 같다. 이 정보는 오로지 비교의 목적으로 만들어졌으며, 살균제 등록의 목적으로 수행되지 않았다. 여기에 들어간 정보가 앞서 권장된 방법으로 만들어졌다는 것은 아니다.

[살균력]

이산화염소와 기타 향미생물제의 살균력은 *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisiae* 등 세 종의 균에 대해 Tanner 에 의해 측정되었다 11개의 시판 제품을 AOAC use-dilution method 를 통해 차례로 비교되었다. Tanner는 테스트된 제품 가운데 이산화염소가 가장 살균력이 높다고 밝혔다.

모든 테스트 용액은 22°C 로 사용되었다 (AOAC 는 20°C 사용). 테스트는 화학 용액에 테스트 미생물을 첨가하는 것으로 시작된다 (ACAO 방법과는 반대). 이 방법은 일부 formulation 의 경우 두 번째 화학물질에 의해 활성화시킬 필요가 있기 때문에 선택되었다. 처리 용액은 테스트 플라스크에 1/2배, 1배, 2배 등으로 용량을 달리하여 준비하였다. 미생물이 병원체이기 때문에 한천 배양액 대신 브로스 배양액을 접종원으로 사용하였다. 미생물을 첨가한 브로스 배양액을 테스트 미디어에 부었다 (AOAC 법에서는 하지 않음). 아래의 표 5 에서 보여지듯 접촉 시간이 지난 후에 살아있는 세포 계수를 측정하였다. 합성 경수(hard water) 에 접종한 대조군도 테스트 되었다.

30초와 60초간 용액에 노출시간 후에 1ml 표본을 취해 oxidant 중화액 4ml 를 함유한 플라스크에 넣었다. 계수 플레이트를 사용하여 희석배수 대로 세포를 계수한다. 각각의 희석배수, 테스트 시간, 배양 접종별로 반복하여 테스트를 실시한다 (평균치사용). 두 번 반복에서 살아있는 세포수가 10^5 (5 log) 감수될 때에만 표 5 와 6 에 테이터로 기록하였다.

Tanner가 평가한 살균제와 권장된 사용 농도, 측정된 활성 물질 농도, 접촉 시간은 표 5와 같다.

(표 5. 사용된 살균제와 활성물질 농도)

살균제	농도, mg/L	활성물질농도, mg/L	접촉시간, 분
차아염소산나트륨	2500	염소/ 1400	10
차아염소산나트륨	200	염소 / 140	2
이산화염소	50	120	1
아염소산나트륨	2300	이산화염소 ^a / 590	1
과산화수소	30000	30000	60
Acid glutaraldehyde	5000	5000	10
Glutaraldehyde-phenol	1000 glutaraldehyde	1000	10
	4400 phenol	4400	
	1500 sodium tetraborate	1500	
	750 sodium phenate	750	
쿼츠(Quat) 화합물	44 ODDMAC ^b	44	1
	22 DDDMAC ^c	22	
	22 DODMAC ^d	22	
	59 ADMBAC ^e	59	
산화 Quat 화합물	44 ODMAC	44	1
	22 DDDMAC	22	
	22 DODMAC	22	
	59 ADMBAC	59	
페놀 화합물	520 o-phenylphenol	520	10
	250 o-benzyl-p-chlorophenol	250	
요오드 화합물	280 NPHPOEI	280	10
	250 phosphoric acid	250	

^a 표시된 사용법에 따라 아염소산나트륨을 이산화염소 중의 산으로 활성화됨

^b octyl decyl dimethyl ammonium choride

^c didecyl dimethyl ammonium chloride

^d dioctyl dimethyl ammonium chloride

^e alkyl (C₁₄, 50%; C₁₂, 40%; C₁₆, 10%) dimethyl benzyl ammonium choride

Tanner가 평가한 11개 제품의 살균제 효율성은 표 6 에 요약하였다. 표 6 에서 1분간 접촉한 후에 살아있는 세포가 5 log 감소(99.999%) 하는데 필요한 농도이다.

(표 6. 60초간 세표수가 10^5 로그 감소하는데 필요한 살균제 농도, mg/L)

살균제	테스트 미생물			
	<i>Pseudomonas aeruginose</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	누적 점수, 농도 mg/L
차아염소산나트륨	1,000	1,000	1,000	3,000
차아염소산나트륨`	820	820	1,600	3,240
이산화염소	48	93	95	236
아염소산나트륨	310	1300	640	2,250
과산화수소	36,000	68,000	270,000	374,000
Acid glutaraldehyde	6,600	2,200	18,000	26,800
Glutaraldehyde-phenol	2,300	1,200	620	4,120
쿼츠(Quat)	580	140	74	794
산화 Quat	150	1,200	300	1,650
페놀	1,500	380	190	2,070
요오드	440	440	450	1,330

동 연구 조건에 따른 데이터는 이산화염소는 테스트된 10 개의 화학물질 중 *Pseudomonas aeruginosa* 와 *Staphylococcus aureus* 의 가장 효과적인 살균임을 나타낸다. 쿼츠는 *Saccharomyces cerevisiae* 의 가장 효과적인 살균제로 나타났다. 그러나 전체적인 효과 면에서는 이산화염소의 효능이 최고이며, 이는 표 6의 누적 농도 행을 보면 알 수 있다. 이산화염소의 누적 점수(mg/L) 는 236mg/L 이다 (각 미생물의 세포수를 10^5 로그 감소시키는데 필요한 화학물질 농도를 모두 더한 값). 이 점수는 다음으로 좋은 살균제 누적 농도의 절반 이하이다.

[아포 살균력]

일부 병원체는 낮은 습도와 고온 같은 부적당한 생활 조건 하에서 종의 생존을 위하여 아포를 생성할 수 있다. 아포는 병원체에 비해 사멸시키기가 매우 어렵다. 아포는 두 종류로 구분되는데, 곰팡이에 의해 생성되는 포자와 세균이 생성하는 내성포자가 있다. 휴지상태는 오랜 시간 동안 유지될 수 있다. 활성화되면 포자는 질병이나 식품 부패를 일으킬 수 있는 활성 세포를 형성한다.

Conkley (1981) 는 염소, 이산화염소, peracetic acid (PAA) 의 아포살균력을 비교하였다. 아포의 저항성 (열에 견디는 능력) 때문에 아포를 파괴하는 데는 화학 반응성 뿐 아니라 생활성 (bio-activity) 까지 높은 제제가 필요하다. 염소, 이산화염소 PAA 같은 산화제가 이런 특성을 가지고 있다. *Bacillus* 종 같은 내성포자를 이용할 경우 제지에 사용하는 고 유기물질에서 테스트가 완료된다. 1% oven dried fiber 현탄액을 고압 살균한 후 50,000/ml 의 미생물을 형성하는 포자 현

탄액을 접종한다. 산화제를 사용하여 pH 5~8 까지 35℃ 와 45℃ 에서 테스트를 실시하였다. 접촉 시간은 10~80 분 이었다. 염소의 경우 1~8ppm, 이산화염소의 경우 2~8ppm, PAA/과산화수소 (85%/15%) 의 경우 2~32ppm으로 테스트하였다.

산화제의 상대적 효능을 비교하였다. 결과는 표 7 에 제시되어 있으며, 포자수를 90% 감소시키는데 필요한 산화제의 농도를 나타냈다. 염소는 산성에서 이산화염소 보다 약간 더 효과가 좋았다. 그러나 일반 조건 즉, pH 8 에서는 이산화염소가 염소보다 월등히 효과가 좋았으며, 같은 정도로 포자를 불활성화 시키는데 용량이 절반 정도 밖에 필요하지 않았다. PAA 는 pH 에 무관하게 염소나 이산화염소에 비해 작용률이 낮고 활성이 낮았다.

(표 7. 아포 90% 감소에 필요한 살균제 농도, mg/L)

접촉시간, 분	pH 5		pH 8	
	35℃	45℃	35℃	45℃
염소				
10	2.6	2.6	5.1	5.1
20	2.6	2.4	5.1	5.1
40	2.6	1.8	5.0	4.9
80	2.5	1.5	5.0	4.7
이산화염소				
10	4.8	2.7	4.2	2.8
20	2.8	2.7	2.8	2.7
40	2.7	2.7	2.7	2.7
80	2.7	2.6	2.7	2.7
Peracetic acid				
10	21.6	13.2	>32.0	32.0
20	11.9	8.4	>32.0	25.6
40	7.2	3.8	>32.0	18.0
80	4.6	3.2	32.0	16.0

[곰팡이 살균력]

차아염소산 (차아염소산나트륨의 활성물질) 대용으로서의 이산화염소의 곰팡이 살균효과는 수확 후 부패 곰팡이와 과일 포장공간 표면에서 발생할 실 모양의 곰팡이에 대해 수행된 테스트 결과 증명되었다. *Mucor piriformis*, *Bptrytis cinerea*, *Penicillium expansum*, *Cryptosporidiosis perennans* 등 네 종류의 곰팡이에 대해 in vitro 테스트가 수행되었다.¹⁾ 미생물의 불활성화에 필요한 농도와 접촉 시간을 결정하는데 각 곰팡이의 포자낭포자 현탁액을 각각 테스트하였다.

각 병원체의 conidial suspension 을 이산화염소 1, 3, 5mg/L가 함유된 테스트 튜브에 피펫으로 옮겨 담았다. 혼합 후에 4.5분간 30초 간격으로 표본을 채취하였다. 모아진 표본을 차례로 희석하고 malt extract agar 에 배양하였다. 곰팡이 집락은 2~3일 배양 후에 확인하였다. 표 8 은 각각의 이산화염소 농도에서 표본채취 시간 별로 ml 당 CFU 수를 확인한 것이다.

1) Roberts, R. G., Reymond, S. T., Chlorind Dioxide for the Reduction of Post-harvest Pathogen Inoculum During Handling of Tree Fruit, Applied and Environmental Microbidltdy, Aug. 1994, P. 2864-2868

(표 8. 다양한 농도와 접촉시간에서 이산화염소를 in vitro 접촉한 후의 포자 사멸률(평균 %))

		포자 사멸률(%)				
곰팡이	ppm ClO ₂	30초	60초	120초	180초	240초
Cryptosporiopsis Perennans	1	100	100	100	100	100
	3	100	100	100	100	100
	5	100	100	100	100	100
Mucor Piriformis	1	85	93	9.9	99.9	100
	3	100	100	100	100	100
	5	100	100	100	100	100
Penicillium Expansum	1	42	77	99	99.6	99.8
	3	99	99.9	100	100	100
	5	100	100	100	100	100
Botrytis cinerea	1	35	35	94	98	99
	3	94	94	99.7	99.9	99.9
	5	99	99	100	100	100

이산화염소는 120 초간 이산화염소 5ml/L 에 처리했을 때 네 종류의 곰팡이균에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 표 8 에서 보여지듯, 곰팡이의 이산화염소 감수성 순서는 Cryptosporiopsis perennans, Mucor piriformis, Penicillium expansum, Botrytis cinerea 순이었다.

이산화염소의 곰팡이 제어 효과를 시판 사과 포장소 설비에서 추가로 테스트 하였다.²⁾ 4 일간의 테스트 기간 동안 탱크용수의 이산화염소 농도는 1~6mg/L 였다. 이산화염소 잔류 농도가 3µg/L 로 유지될 때 생존하는 곰팡이 싹 (propagule) 수준은 다양했다. 이산화염소 잔류 농도가 3µg/L 인 경우에는 곰팡이 CFU가 검출되지 않았다. 여러 곳의 과일 저장소의 부패 및 포자 형성량의 변이는 표본의 CFU 수에서 관찰된 변이 때문인 것으로 보인다.

2) icid

[바이러스 살균력]

특정물체에 결집하여 결합하는 바이러스의 능력은 살균제의 효능을 약화시키며, 제어하는데 더 많은 양과 더 오랜 접촉 시간을 필요로 한다. 작은 사이즈의 바이러스는 더 작은 입자 내에 " 숨어 " 들어갈 수 있어 세균보다 사멸시키기가 훨씬 더 어렵다.

성 프란체스코만 지역에서 세 곳의 폐기물 처리장, 하루 처리시설에 많은 인체 감염성 바이러스의 불활성화를 위해 이산화염소와 염소의 바이러스 살균력을 비교하였다.³⁾ 과거에 널리 연구된 바 있는 폴리오바이러스 LSC 가 연구에 사용되었다. 폴리오바이러스가 미국에서 흔히 유행하는 바이러스는 아니지만 감염 바이러스 지표가 되기 때문에 선정되었다. 실험은 2차 폐수의 E. coli 의 대장균 분해 바이러스와 폴리오바이러스 I 을 접종하여 실시하였다. 5ppm의 이산화염소와 염소를 주입한 후에 여러 번의 시간 간격을 두고 표본을 취하였다. 파지 상태의 바이러스를 확인하는 방법이 접종물 상태를 확인하기보다 수월하다. 파지의 생존이 접종물 생존의 지표로서 사용된다. 대장균 분해 바이러스의 생존을 확인하는 데는 Kott Method 와 Rense Phage Titer Reaction (RPTRR) 법이 사용되었다. Roberts 자료의 그래프를 이용하여 자료를 만들고 표 9 에 제시하였다. 이 값은 살아있는 미생물의 수의 감소를 나타내기 위해 음수로 표현되었다. 즉 -4.7 은 살아있는데 미생물의 수가 4.7 log 감소 된 것이다.

(표 9. 보고된 Poliovirus I의 Pesticidal Control. Log Survival Ratio(Log N_t/N₀)

산화제 5 ppm	접촉시간			
	2분	5분	10분	30분
염소	-1.9	-2.7	-3.0	-3.0
이산화염소	-3.2	-3.7	-4.0	-4.7

N_t = 시간 t 에서의 농도

N₀ = 시간 0 에서의 농도

2ppm 의 염소 또는 이산화염소가 폴리오 바이러스 I 를 제어하는데 사용된 또 다른 테스트가 행해졌다. Roberts 의 자료의 그래프를 외삽하여 표 10 에 나타내었다.

(표 10. 보고된 Poliovirus I 의 Pesticidal Control. Log Survival Ratio (Log N_t/N₀)

산화제 2 ppm	접촉 시간			
	2분	5분	10분	30분
염소	-0.2	-0.3	-0.4	-1.0
이산화염소	-1.2	-2.0	-2.4	-2.5

3) P. V. Roberts, E. M. Aieta, J. D. Berg, B. M. Chow, Chlorin Dioxide for Wastewater Disinfection : A Feasibility Evaluation, EPA-600/2-81-092, June 1981

표 9와 10은 이산화염소가 낮은 용량의 다양한 조건 하에서도 폴리오바이러스 I의 불활성화에 매우 효과적임을 나타낸다.

2 ppm 에서 15, 45, 90, 120초로 접촉시간을 짧게 하여 추가 테스트를 실시하였다. 이산화염소는 대장균 분대 바이러스의 불활성화에 매우 효과적이었다. 이산화염소와 염소 모두 대장균 사멸에 똑같이 효과적이다.

Roberts 의 보고서의 자료에 따르면 두 병원체의 사멸률이 유사하기 때문에 대장균 사멸률은 이산화염소가 항균제로 사용된 경우 바이러스의 불활성화 지표로 사용될 수 있다. 이와는 달리 염소의 대장균과 바이러스의 사멸률은 크게 다르기 때문에 대장균의 사멸률이 염소에 의한 바이러스 불활성화의 지표로 사용되어서는 안된다.

또 다른 연구에서 Hoff 는 이산화염소, 염소, 클로라민, 오존의 바이러스 살균력을 비교하였다.⁴⁾ 이 논문은 항균제 효능에 대한 실험 연구를 요약한 것이다. 이 연구에서 Ct 값은 살균제의 효능을 표현하는데 사용되었다. Ct 는 살균제 접촉시간을 뜻하는데, C는 mg/L 로 측정된 살균제의 농도이며, t 는 특정 비율의 불활성화 (동 연구에서는 99%) 에 필요한 시간으로 측정한 접촉시간이다. 동 연구에서는 인체 직접 감염 바이러스인 폴리오바이러스 I 과 수인성 바이러스인 로타바이러스를 사용하였다. 이 논문에 제시된 자료를 표 11에 요약 하였다.

(표 11. 5°C에서 바이러스의 99%를 불활성화 시키는데 필요한 Ct값 요약)

병원체	살균제			
	염소 pH 6~7	클로라민 pH 8~9	이산화염소 pH 6~7	오존 pH 6~7
폴리오바이러스 I	1.1-2.5	768-3740	0.2-6.7	0.1-0.2
로타바이러스	0.01-0.05	3806-6476	0.2-2.1	0.006-0.06

Hoff 의 논문에서 제시한 정보를 바이러스 살균 효능에 따라 내림차순으로 정리하면 오존, 이산화염소, 염소, 그 다음이 클로라민 순이다.

4) J. C. Hoff, Inactivation of Microbial agents by chemical disinfectants, EPA/600/2-86/067, July 1986

[바이오필름 제어]

보통, 항미생물제제는 표면 위의 미생물을 파괴하거나 저해하는데 사용된다. 바이오필름은 미생물의 증식처가 되어 미생물을 보호함으로써 세척을 통해 물리적으로 제거하거나 화학작용을 통

해 사멸시키기 어렵게 한다. 바이오필름은 여러 환경에서 만들어진다. 일례로, 바이오필름은 당 단백질을 함유하는 물이나 액체에 노출된 표면이나 기기에서 생겨날 수 있다. 당단백질은 표면 장력을 증가시켜 표면에 부착될 수 있다. 일반적으로 높은 표면장력은 미생물의 부착을 쉽게 한다. 세균의 세포는 증가된 표면에 무작위로 접촉하여 부착될 것이다. 또 다당류 캡슐, 편모, *fimbriae*, *adhedins* 를 형성 함으로써 잘 부착될 수 있다. 바이오필름은 부착된 미생물을 보호함으로써 미생물의 사멸을 어렵게 한다.

바이오필름은 제거하기 어렵다. 바이오필름은 식품을 쉽게 오염시킬 수 있다. 살균제가 바이오필름을 제거하는데 효과적이지 않을 때, 바이오필름 내의 병원체가 오염원이 될 수 있다. 제거된 바이오필름 부분도 오염원이 될 수 있다. 바이오필름을 세척할 때 시스템 내의 모든 바이오필름을 제거하는 것이 중요하다.

Mayack 은 바이오필름 제어를 위해 사용되는 염소와 이산화염소를 비교하였으며, 이산화염소가 더 효과적임을 밝혔다⁵⁾ 잘 제어된 시험 결과는 화학물질의 사용 후 건조 중량과 전체 유기탄소 (TOC) 감소량을 보여준다. 그래프를 외삽한 데이터를 표 12 에 나타내었다.

(표 12. 바이오-부착물 제어에 사용되는 염소와 이산화염소의 비교)

화학물질	1ppm 1hr/day		1ppm 15min/4times daily	
	건조중량 mg/cm ²	TOC mg/cm ²	건조중량 mg/cm ²	TOC mg/cm ²
대조군	2.10	0.75	2.10	0.75
염소	0.76	0.10	0.45	0.06
이산화염소	0.38	0.06	0.18	0.03

Mayack 은 바이오-부착물을 제어하는데 염소보다 이산화염소가 2배 더 효과적임을 보여주었다.

5) L. A. Mayack, R. J. Soracco, E. W. Wilde, and D. G. Pope, The Comparative Effectiveness of Chlorine and Chlorine Dioxide Biocide Regimes for Biofouling Control, Water Res. Vol 118, NO 5, PP. 593-599, 1984

바이오필름을 제어하는 새로운 방법은 빠른 증식을 촉진하는 영양분을 점액층의 세균에 공급하여 산 부산물을 만들어내는 것이다. 그런 다음 아염소산나트륨을 넣는다. 점액층의 세균이 만들어낸 산은 아염소산나트륨을 활성화시켜 이산화염소를 생성함으로써 세균을 사멸시킨다.

바이오필름의 제어에 사용되는 이산화염소는 일반적으로 주기적으로 주입된다. 연속 주입이 덜 효과적인 것은 아니나 주기적 주입이 비용효과적이다.

[레지오넬라]

세균과 바이오필름 간의 흥미로운 관계는 1976년 재향군인병 (레지오넬라증) 의 원인으로 밝혀진 세균인 *Legionella pneumophila* 의 제어 문제로 나왔다. 감염 방식은 냉각탑과 기타 공기조절기기에서 나온 미세한 안개 중에 함유된 세균을 들며 마시는 것이다. 실제물이 mist 로 분산된 것으로부터 이 세균에 감염될 가능성이 있다. 세균을 전파하는 매개체가 세균에 감염된 원생동물이나 바이오필름이 될 수도 있다. 세균이 인체로 들어가면 감염과 대항하기 위해 보내진 백혈구가 새로운 세균의 숙주가 된다. 이 균에 의한 감염으로 인한 사망률은 심각하다. 한 연구에서는 병원에 내원한 환자의 50% 이상이 사망에 이른다고 보고하였다. 다른 두 개의 자료에 따르면 2721명 중 20%가 사망한다고 한다. 레지오넬라증 환자의 대략 5~15% 가 치명적이었다. " (CDC).

상당수의 냉각시스템에 *L. pneumophila* 균이 들어있다. " 캐나다 12개 도시에서 레지오넬라 존재하는지 여부를 조사하였다. 레지오넬라는 테스트된 시스템의 11.9%에서 검출되었다. 28,898개의 표본을 검토 기간 동안 분석한 결과 이 중 3,478 (12%) 표본에서 10 CFU/ml 이상의 레지오넬라가 검출되었다. 상당수의 향균제제가 *L. pneumophila* 균이 증식할 수 있는 매체가 되는 바이오필름의 관리 및 제거에 비효과적이다. 그러나 이산화염소는 바이오필름의 제어 및 제거에 사용 가능한 가장 효과적인 산화제 중 하나이다. 또 *L. pneumophila* 균과 숙주가 될 수 있는 원생동물에 매우 효과적이다.

요약

염소가 살균 및 소독용 화학적 향균제로 널리 사용되어 왔으나 염소가 산화시키는 것은 비선택적이다. 이런 이유로 염소는 바람직하지 않는 부산물 즉, 심각한 건강위해요소가 될 수 있는 트리할로메탄 (THMs) 과 클로로페놀 같은 기타 염소계 유기물질을 생성할 가능성이 있어 철저한 조사를 받아왔다.

조사된 문헌에 따르면 이산화염소는 효과적인 염소 대체품으로 보여지며, 때로는 향균제로써 염소를 능가하기도 한다. 오존이 이산화염소보다 효과적으로 보이기도 하나 오존 사용시 비용이 많이 소요된다. 염소와 마찬가지로 염소는 매우 강력한 비선택적 산화제이다. 이산화염소 또한 강력한 산화제 (오존보다는 약함) 이지만 선택적 산화제로서 시스템 수요가 낮다. 이산화염소는 THMs 이다 유기 염소 화합물을 생성하지 않는다. 이산화염소는 세균, 바이러스, 원생동물, 포자 및 곰팡이독 등 모든 종류의 병원체를 불활성화 시키는데 매우 효과적이다.

FDA 와 EPA 는 향균제로서의 이산화염소의 가치를 인정하였다. 이산화염소는 많은 식품과 식품접촉 표면에 직접 사용할 수 있도록 승인되었다. 이산화염소는 아염소산나트륨으로부터 사용 시점에서 생성된다. 최적의 향균제로 사용하기 위해 아염소산나트륨의 희석액 (2~5%) 을 사용

한다. 이산화염소는 아염소산나트륨이 산미료와 접촉할 때 발생한다. 식품산업에서 사용되는 산미료의 예로 구연산, 인산, 젖산 등이 있다.

항균제로 사용되는 이산화염소의 적절한 효능을 위해 100~200ppm 으로 희석하여 사용한다. 실제로 이산화염소의 적절한 살균효과는 소량의 잔류물 (1~2ppm) 만으로도 달성될 수 있다. 시스템에서 관찰되는 (잔류) 이산화염소량은 시스템의 환경 중 산화요구량에 따라 달라진다. 유기물 질이나 토양이 존재할 경우 불필요한 수요를 피하기 위해 (또한 추가 비용을 발생을 막기 위해) 항균제 첨가 전에 이를 제거할 필요가 있다.

이산화염소의 파운드당 가격은 염소보다 비싸지만 강력한 항균력으로 인해 염소에 대한 가격 경쟁력을 갖는다.