

노 트

pH에 따른 전기분해수의 Hypochlorous Acid와  
Hypochlorite Ion의 농도 및 미생물 살균력

장재희 · 박기재\*  
한국식품연구원

Concentration of Hypochlorous Acid and Hypochlorite Ion and  
Bactericidal Effect of Electrolyzed Water as Influenced by pH

Jae-Hee Jang, Kee-Jai Park\*  
Korea Food Research Institute

식품가공공정에 있어서 효과적인 살균 프로그램은 미생물을 불활성화시키는 중요한 공정의 일부이며, 이는 생산설비에서의 미생물 증식과 축적 및 biofilm의 형성을 억제하는 효과를 가진다<sup>1)</sup>. 따라서 비열식품인 신선편이 식품의 안전성 확보를 위해 효과적이며 안전성이 확보된 살균소독제를 사용하는 것은 우선적으로 고려해야 하는 요소중의 하나이다.

차아염소산수로 불리우는 전기분해수는 전해질의 종류, 유효염소농도 및 pH에 따라서 강산성 전기분해수, 약산성 전기분해수, 미산성 전기분해수 및 약알칼리성 전기분해수 등으로 대별된다<sup>2)</sup>. 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<sup>3)</sup>. 염소를 측정하는 방법은 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<sub>2</sub>, HOCl, OCl<sup>-</sup>)의 상대적 농도가 일차적으로 살균력에 관련된 인자로 보고 있다<sup>4)</sup>. 또한 Len 등<sup>5)</sup>은 hypochlorite ion (OCl<sup>-</sup>)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 살균작용에 관한 연구는 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전기분해수의 효율적인 활용을 위해 보편적으로 사용되고 있는 강산성 전기분해수, 약알칼리성 전기분해수 및 미산성 전기분해수의 chlorine species 농도 및 pH에 따른 HOCl과 OCl<sup>-</sup> 함량과 살균력의 변화를 분석하였다.

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

\*Corresponding author: Kee-Jai Park, Korea Food Research Institute, 516 Baekhyeon-dong, Bundang-gu, Seongnam, Gyeonggi-do 463-746, Korea  
Tel: +82-31-780-9157  
Fax: +82-31-780-9333  
E-mail: jake@kfri.re.kr

## 식품기술

장재희 · 박기재

표 1. pH에 따른 전기분해수의 total chlorine과 free chlorine의 농도 변화

전기분해수	염소 (ppm)	전기분해수의 pH					
		4	5	6	7	8	9
SAEW	Total	2.0 <sup>a</sup>	54.0	28.0	34.0	29.0	23.0
	Free	14.2	70.9	42.5	46.1	39.0	31.9
LAEW1	Total	38.0	138.0	120.0	153.0	144.0	155
	Free	117.0	173.7	177.3	180.8	180.8	184.3
LAEW2	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

<sup>a</sup>시료(n=3)의 측정 평균값

표 2. pH에 따른 전기분해수의 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 농도 변화

전기분해수	HOCl/OCl <sup>-</sup> (ppm)	전기분해수의 pH					
		4	5	6	7	8	9
SAEW	HOCl	47.3 <sup>a</sup>	84.7	62.2	57.7	37.3	87.6
	OCl <sup>-</sup>	51.6	94.2	70.1	76.6	73.3	135.0
LAEW1	HOCl	159.2	172.2	167.2	118.9	91.6	50.0
	OCl <sup>-</sup>	172.0	189.7	192.8	211.3	270.9	241.7
LAEW2	HOCl	89.87	98.60	90.13	88.73	69.87	59.53
	OCl <sup>-</sup>	13.43	16.43	17.88	36.38	55.85	86.43

<sup>a</sup>시료(n=3)의 측정 평균값

ppm, OCl<sup>-</sup> 8.8 ± 2.3 ppm)와 약알칼리성 전기분해수(low alkaline electrolyzed water; LAEW1, pH 8.53 ± 0.37, ORP 727 mV, HOCl 62.3 ± 2.8 ppm, OCl<sup>-</sup> 236.6 ± 32.7 ppm), 그리고 식염과 염산을 전해질로 한 미산성 전기분해수(low acidic electrolyzed water; LAEW2, pH 6.28 ± 0.28, ORP 847 mV, HOCl 64.4 ± 6.3 ppm, OCl<sup>-</sup> 7.44 ± 0.7 ppm)였으며 살균력 시험에 사용한 균주는 *Escherichia coli* ATCC 10536이었다. HOCl 및 OCl<sup>-</sup> 표준용액은 Morris<sup>6)</sup>의 방법으로 조제하였다.

전기분해수의 pH에 따른 total chlorine과 free chlorine의 함량은 표 1과 같다. SAEW는 pH 5에서 total chlorine과 free chlorine 농도가 가장 높았으며, LAEW1은 pH 9에서, 그리고 LAEW2는 pH 5에서의 농도가 가장 높았다.

Hypochlorous acid는 약산으로서 강한 산화력을 가지며 electrophile한 성질을 지니고 있어 식품성분들과 반응하여 쉽게 산화, 염소치환, 또는 염소첨가가 이루어 질 수 있다. 염소가스는 물에 용해되면 그 pH에 따라 염소의 형태가 변화하고 이론적으로는 pH 6에서는 hypochlorous acid가 주된 형태로서 90% 이상을 차지하게 되며 염소

가스는 거의 존재하지 않지만, pH가 상승하면 hypochlorite ion으로 해리된다<sup>3,7)</sup>. 즉, 전기분해수는 수소이온 농도가 HOCl/OCl<sup>-</sup> 농도비에 가장 크게 직접적인 영향을 주게 된다. 전기분해수의 pH에 따른 HOCl, OCl<sup>-</sup> 함량을 측정 한 결과는 표 2와 같다. SAEW는 pH 상승에 따라 pH 9를 제외하고는 HOCl 농도는 pH 5에서 가장 높은 값을 나타내었고 pH 8까지는 전반적으로 감소하였다. 반면 OCl<sup>-</sup> 농도는 pH 상승에 따라 대체적으로 증가하였다. 약알칼리성 전기분해수 LAEW1의 HOCl 농도는 pH 5에서 가장 높았으며 pH 9까지는 감소하였다. 미산성 전기분해수인 LAEW2의 HOCl 농도는 pH 5에서 98.6 ppm으로 가장 높았으며 OCl<sup>-</sup> 농도는 pH 상승에 따라 13.43 ppm에서 86.43 ppm으로 지속적으로 증가하였다. 이 결과는 Len 등<sup>5)</sup>의 결과와도 일치하는 것이었으며, 3가지 전기분해수 모두에서 pH가 증가함에 따라 HOCl 농도는 감소를, OCl<sup>-</sup> 농도는 대체적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 전기분해수의 pH 변화에 따라 SAEW의 chlorite (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 농도는 ND-4.75 ppm, chloride(Cl<sup>-</sup>) 농도는 2,100.4-3,758.5 ppm, chlorate(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 농도는 22.4-606.0 ppm이었으며, LAEW1의 chlorite(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 농도는 ND-6.40 ppm, chloride

표 3. pH에 따른 전기분해수의 미생물 살균력  
(log reduction: Log<sub>10</sub> CFU/mL)

전기분해수	유효염소 (ppm)	전기분해수의 pH		
		4.0	6.0	9.0
SAEW	0.25	1.05 <sup>a</sup>	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
LAEW1	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
LAEW2	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

<sup>a</sup>시료(n=3)의 측정 평균값

(Cl<sup>-</sup>) 농도는 3,572.7-3,676.9 ppm, chlorate(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 농도는 ND-74.8 ppm이었고, LAEW2의 chlorite(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 농도는 ND-2.68 ppm, chloride(Cl<sup>-</sup>) 농도는 70.7-101.4 ppm, chlorate (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 농도는 ND-6.3 ppm이었다(data not shown)는 점을 고려할 때 표 2에서의 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 농도합이 표 1의 total chlorine 농도에 비해 높은 값을 나타낸 것은 측정시 높은 농도의 Cl<sup>-</sup>이 존재함으로서 간섭이 발생한 것으로 추정된다. Cl<sup>-</sup> 농도가 낮았던 LAEW2는 비교적 유사한 값을 나타내었다.

전기분해수의 pH 조건에 따른 저농도에서의 살균효과를 검토한 결과는 표 3과 같다. 시험균의 초기 현탁액의 균수는 5.6 × 10<sup>6</sup> CFU/mL이었으며 SAEW와 LAEW1은 pH 변화에 따른 살균효과의 변화가 크지 않았으나 미산성 전기분해수인 LAEW2는 OCl<sup>-</sup> 농도보다는 HOCl의 농도가 높은 pH 4, 0.75 ppm과 1.0 ppm의 유효염소 농도에서 상대적으로 높은 살균효과를 나타내었다. 이러한 결과는 Len 등<sup>5)</sup>의 결과와 HOCl의 살균력이 OCl<sup>-</sup>에 비해 약 20배 이상의 살균력을 가진다는 점<sup>3)</sup>과도 부합하는 것

이었다. 그러나 SAEW 및 LAEW의 살균력 평가 결과가 표 2의 HOCl과 OCl<sup>-</sup> 농도 측정 결과와 일치하지 않은 것은 spectrophotometric method에 의해 결정된 HOCl과 OCl<sup>-</sup>의 농도가 Cl<sup>-</sup> 간섭에 의해 실제 농도에 비해 매우 높게 결정된 점에 기인한 것으로 생각되었다.

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

### 참고문헌

1. Dunsmore DG, Twomey A, Whittlestone WG, Morgan HW, Design and performance of systems for cleaning product-contact surface of food equipment: a review. *J. Food Prot*, **44**(33), 220-240, 1981
2. Huang YR, Hung YC, Hsu SY, Huang YW, Hwang DF, Application of electrolyzed water in the food industry, *Food Control*, **19**, 329-345, 2008
3. White GC, Chemistry of chlorination, In: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, White GC, John Wiley and Sons, New York, USA, 212-287, 1999
4. Izumi H, Electrolyzed water as a disinfectant for fresh-cut vegetables, *J. Food Sci.* **64**(3), 536-539, 1999
5. Len SV, Hung YC, Erickson M, Kim C, Ultraviolet spectrophotometric characterization and bactericidal properties of electrolyzed oxidizing water as influenced by amperage and pH, *J. Food Prot*, **63**(11), 1534-1537, 2000
6. Morris C, The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°C, *J. Phys. Chem.*, **70**(12), 3798-3805, 1966
7. Johnson M, Melbourne P, Photolytic spectroscopic quantification of residual chlorine in potable waters, *The Analyst*, **121**(8), 1075-1078, 1996

2008.8.29. 접수, 2008.9.10. 채택