

# Flow-through 시스템을 이용한 농산물 배출가스 자동 측정 시스템 개발

## Development of Automated Measuring System for the metabolic gas of the fresh produce using Flow-through system

이현동\* 윤홍선\* 이원옥\* 정 훈\* 조광환\*  
정희원 정희원 정희원 정희원 정희원  
H.D.Lee H.S.Yun W.O.Lee H.Chung K.H. Cho

### 1. 서 론

신선농산물의 호흡에 영향을 미치는 인자를 들면 품목의 종류, 품종, 속도, 저장온도, 산소농도, 이산화탄소 농도 등이다. 산소농도와 이산화탄소농도는 신선 농산물의 호흡속도에 영향을 주는 외적인 요인으로 분류되며 이들 인자들은 제어하기가 용이하며 모델링을 통하여 함수관계를 도출할 수도 있다. 따라서 환경기체조성을 변화시킨 상태에서 측정된 신선농산물의 호흡속도자료는 포장 및 저장을 위한 중요한 물성특성치로 이용된다. 환경기체조성 하에서 호흡속도 측정을 위한 첫 번째 문제인 가스농도 조절을 위한 환경기체조성 장치 및 호흡속도 측정장치에 관한 연구는 환경기체 조성 장치의 경우 에틸렌 처리를 위한 mariotte bottle이용, 기체분압을 이용한 혼합가스 제조장치 등이 보고되고 있다. 호흡속도 측정장치에 관한 연구로는 GC와 측정 장치를 결합하여 측정장치의 기체시료가 GC로 직접 주입 되도록 한 장치, 호흡에 의한 측정용기내의 압력변화를 측정하여 호흡속도를 측정하는 압력센서와 data logger를 사용한 장치 또는 PC를 부착한 장치 등이 소개되고 있으며 최근에는 O<sub>2</sub>센서와 CO<sub>2</sub>센서를 부착한 기기 등이 연구 보고되고 있다. 그러나 이들 장치 중 일부는 장치의 구성이 복잡하거나 내구성 문제, 또는 일반 대기하에서 호흡속도 측정만이 가능한 문제점을 안고 있다. 본 연구에서는 신선농산물의 배출가스를 측정하는 방법인 개방계(flow-through system, open system)측정 시스템을 자동화하여 개방계 시스템의 제한요인으로 작용하는 측정치의 재현성 문제를 해결하고자 하였으며 반복 실험이 용이하고 정밀한 농산물 배출가스 측정장치를 개발하고자 하였다.

### 2. 재료 및 방법

가. 가스 혼합장치의 제작

---

\* 농업기계화연구소 농산가공기계과

환경기체조성을 위한 가스 혼합장치는 Fig. 1과 같으며 그 조작은 시판되는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 압축 실린더에서 공급되는 기체를 압력 조절기를 통해서 일정압력 유지시킨 후 정밀 압력 조절기 (IR 2010, SMC Co., Japan)를 이용하여 0.1~0.2kg/cm<sup>2</sup>의 압력 정압을 유지시킨 후 metering valve(SS-SS2, Swagelok Co., U.S.A)를 이용하여 각 기체의 유량을 소정의 비율로 제어할 수 있도록 하였다.

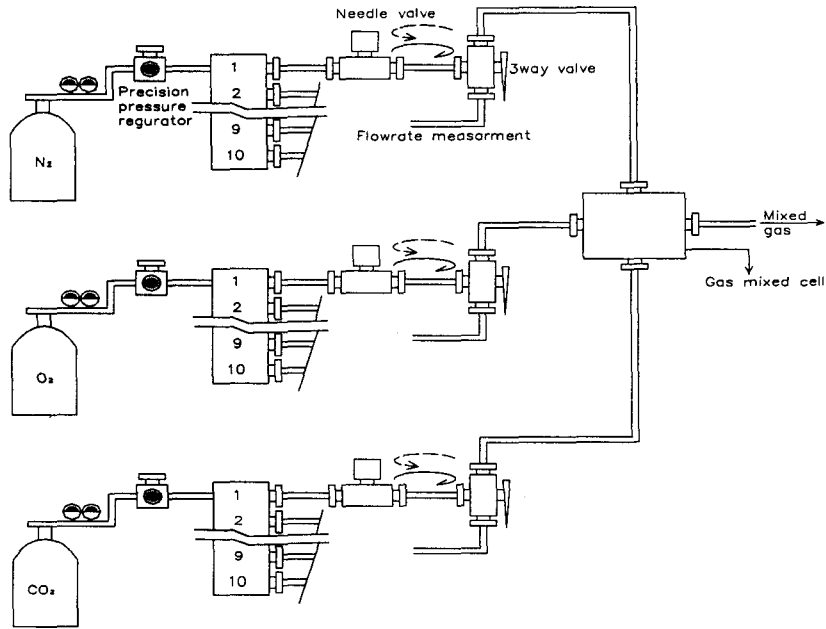


Fig. 1. Schematic diagram of the gas mixing system

이때 three way valve(SS-41XS2, Swagelok Co., USA)를 사용하여 가스 혼합 셀로 유입되는 가스의 유량을 측정할 수 있도록 하였다. metering valve에 의하여 유량이 소정의 비율로 제어된 각각의 기체는 gas mixed cell에서 모세관의 조합에 따라 실험 농도의 환경기체 조성으로 혼합되어 항온기내의 농산물 배출가스 측정 챔버로 공급될 수 있도록 하였다.

#### 나. 농산물 배출가스 자동 측정 장치 제작

농산물 배출가스 자동 측정 장치는 Fig. 2와 같이 개방계 방식으로 구성하였다. Three way solenoid valve(VT301-015DL, SMC Co., Japan)에 전원이 들어오지 않은 상태에서는 가스 혼합기에서 공급되는 혼합가스는 실선화살표 방향으로 유로를 형성하여 multi-position valve(EMTMA-CE, Vici Instruments CO., USA)를 통과하여 GC(DS 6200, Donam Instrument Inc., Korea)에서 분석된 후 농산물 배출 가스 측정용 챔버로 유입되어 챔버내 기체 조성을 측정 조건으로 치환함과 동시에 공급되는 가스의 기체 농도를 측정 할 수 있도록 하였다. Three way solenoid valve에 전원이 들어와 있을 때는 점선화살표 방향으로 유

로가 형성되며 배출가스 측정용 챔버를 통과한 가스는 multi-position valve를 거쳐 GC의 TCD(Thermal Conductivity Detector)에서 분석된 후 외부로 배출 되게 된다.

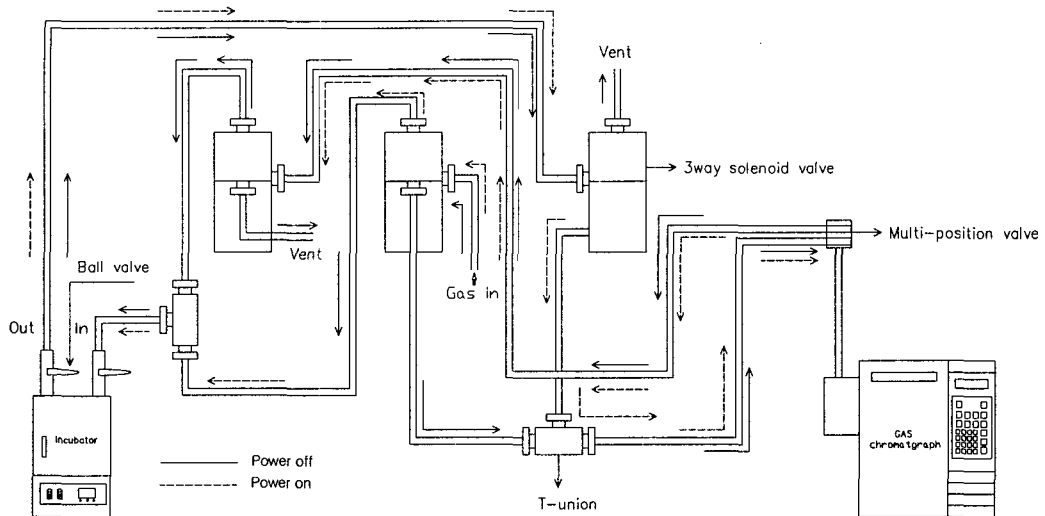


Fig. 2. Schematic diagram of automated measuring system for the metabolic gas of the fresh produce

### 다. 기체농도 및 유량의 측정

혼합가스 조성 측정을 위한 GC의 분석조건은 TCD를 사용하였고 carrier gas(He)는 유속58ml/min로 하였다. Column은 CTR I (Altech Associates, Inc)을 사용하였으며 시료의 Injection Volume은 500 $\mu$ l였다. Column, detector 및 inject의 온도는 40 $^{\circ}$ C로 설정하였다. 가스 혼합장치 및 농산물 배출 가스의 유량은 열전도도 방식을 사용한 디지털 유량계 (AMD1000, Agilent, USA)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 가스 혼합장치

환경기체조성을 위하여 혼합가스를 제조하는 방법은 크게 기체의 분압을 이용하는 방법과 기체의 부피유량을 혼합하는 방법의 두 가지 방법이 주로 사용되고 있다. 전자의 방법은 압력계, 진공펌프, 압축 실린더 등으로 구성되며 후자의 방법은 mass-flow controller 또는 모세관 등을 이용하여 기체 유량을 제어하는 방법이다. 본 연구에서 유량을 제어하여 혼합가스를 발생하는 장치를 제작하였는데 고가인 mass-flow controller 대신 정밀 압력 조절기와 metering valve를 이용하여 반영구적이고 넓은 범위에서 유량을 제어 할 수 있는 장치를 제작하였다. 유량을 이용하여 혼합가스를 제조 할 때 가장 문제되는 것은 gas mixed

cell에 공급되는 가스의 유량의 변동폭으로 유량이 심하게 변할 경우 혼합가스의 조성이 변하게 되어 균일한 농도의 가스를 공급 할 수 없다. 가스혼합장치의 유량변화를 3시간동안 측정된 결과 table 1과 같이 유량이 적은 산소 와 이산화탄소에서는 분당 1ml이하의 편차를 나타내었으며 밸런스 가스로 사용된 질소에서는 상대적으로 유량이 많은 관계로 분당 7 ml이하의 편차로 나타나 균일한 조성의 혼합가스를 제조할 수 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Variation of volume flow rate in gas mixing system

(unit; ml/min)

	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	23.6±0.2	16.2±0.1	366.7±4.2
2	24.3±0.2	50.5±0.5	335.0±4.4
3	64.5±1.1	16.1±0.2	330.0±3.5
4	66.0±0.7	49.0±0.6	288.3±3.1
5	84.7±0.7	32.0±0.2	283.7±2.5
6	2.7±0.1	32.2±0.1	369.3±1.5
7	44.0±0.4	65.8±0.5	294.3±3.1
8	44.8±0.2	-	359.3±1.2
9	44.5±0.1	32.5±0.2	324.3±2.1
10	85.6±0.5	-	314.3±7.0

Table 2. Comparison of gas concentration in gas mixing system

(unit; %)

No. of chamber	Set up concentration		Experimental concentration		Standard error	
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (abs)	CO <sub>2</sub> (abs)
1	5.6	4.0	6.1	3.9	0.5	0.1
2	5.6	12.0	5.6	12.4	0.0	0.4
3	15.6	4.0	15.4	4.1	0.2	0.1
4	15.6	12.0	15.5	12.8	0.1	0.8
5	20.6	8.0	20.4	8.4	0.2	0.4
6	0.6	8.0	0.7	8.3	0.1	0.3
7	10.6	16.0	10.7	16.3	0.1	0.3
8	10.6	0.0	10.7	0.0	0.1	0.0
9	10.6	8.0	10.7	8.2	0.1	0.2
10	20.6	0.0	19.9	0.0	0.7	0.0
Average	-	-	-	-	0.2	0.2

본 연구에서 제작한 가스 혼합 장치의 성능 시험을 위하여 10여구간의 혼합가스 농도를 설정한 후 환경기체조성 설정치와 GC를 이용하여 측정된 실측치와의 결과를 Table 2에 나타내었다. 가스혼합장치에서 발생하는 가스를 1시간 간격으로 3회 반복 측정된 평균값과 설정치를 비교한 결과 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도에서 평균오차 0.2%로 매우 정확한 것으로 나타났다.

나. 농산물 배출가스 자동 측정 장치 제작

개방계 측정방법을 이용하여 농산물의 배출 가스를 측정 할 때 가장 문제되는 점은 측정치의 재현성과 식 (1)과 (2)에서 알 수 있듯이 혼합가스 공급측와 혼합가스 배기측에서 측정된 농도차에 대한 신뢰성이다.

$$\text{Oxygen consumption rate} = \frac{(\%O_{2inlet} - \%O_{2outlet}) \times \text{Flow rate}(ml)}{\text{Sample weight}(kg)} \quad \text{식(1)}$$

$$\text{Carbon dioxide evolution rate} = \frac{(\%CO_{2outlet} - \%CO_{2inlet}) \times \text{Flow rate}(ml)}{\text{Sample weight}(kg)} \quad \text{식(2)}$$

Table 3. Repeatability of measured concentration for oxygen in the metabolic gas measuring system of fresh produces.

(unit; %)

	O <sub>2</sub> con. in supply(A)	O <sub>2</sub> con. in vent(B)	Difference (abs(A-B))
1	6.08±0.03	6.26±0.02	0.18
2	5.57±0.01	5.61±0.00	0.04
3	15.40±0.07	15.25±0.02	0.15
4	15.51±0.02	15.51±0.04	0.00
5	20.40±0.02	20.28±0.07	0.13
6	0.67±0.01	0.75±0.00	0.08
7	10.72±0.09	10.77±0.03	0.05
8	10.68±0.03	10.80±0.02	0.12
9	10.68±0.05	10.80±0.03	0.12
10	19.87±0.04	19.94±0.02	0.07

Table 4. Repeatability of measured concentration for carbon dioxide in the metabolic gas measuring system of fresh produces.

(unit; %)

	CO <sub>2</sub> con. in supply(A)	CO <sub>2</sub> con. in vent(B)	Difference (abs(A-B))
1	3.91±0.04	4.19±0.04	0.18
2	12.36±0.03	12.24±0.09	0.04
3	4.06±0.01	4.22±0.03	0.15
4	12.80±0.01	12.76±0.04	0.00
5	8.35±0.06	8.06±0.05	0.13
6	8.26±0.10	8.44±0.04	0.08
7	16.28±0.03	16.26±0.02	0.05
8	-	-	.
9	8.20±0.07	8.44±0.05	0.12
10	-	-	.

GC를 사용하여 가스 샘플의 농도를 측정 할 때 발생하는 측정치의 재현성 문제는 가스 샘플이 압축성 유체인 관계로 샘플채취 방법과 측정하는 사람의 샘플 주입 방식에 따라 큰 편차를 나타내기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 multi-position

valve를 이용한 가스 샘플 채취 장치와 공압 실린더 방식의 시료 주입장치를 이용하여 측정치의 재현성을 높이고자 하였다. 가스 농도 측정치의 재현성을 실험하기 위하여 농산물 배출 가스 측정 챔버의 가스 공급측과 가스 배기측에서 3회 반복하여 실험한 결과 table 3에 서와 같이 0.1%이하의 편차를 나타내었다. 또한 혼합가스 공급측과 배기측의 농도차이에 대한 신뢰성을 측정하기 위하여 비어있는 농산물 배출가스 측정 챔버(25 l)에 분당 350ml~380ml의 유량으로 혼합가스를 공급하면서 측정한 결과 공급측과 배기측의 농도 편차가 0.18%이하로 나타났으며 이는 측정 챔버의 용적을 고려하였을때 무시할 수 있는 오차였다.

#### 4. 요약 및 결론

환경기체조성하에서 농산물의 생체대사 과정에서 발생하는 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>농도의 변화를 개방계 방식으로 자동 측정할 수 있는 장치를 개발하였다. Flow-through system을 구성하기 위하여 유량을 제어하여 혼합가스를 발생하는 장치를 제작하여 성능시험을 한 결과 유량의 변화는 산소와 이산화탄소에서는 분당 1ml이하의 편차를 나타내었으며 밸런스 가스로 사용된 질소에서는 분당 7ml이하의 편차로 나타났으며 가스혼합장치에서 발생된 가스의 농도를 설정치와 비교한 결과 O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도에서 평균오차 0.2%로 나타났다. 농산물 배출가스 측정장치의 성능 시험 위하여 배출 가스 측정 챔버의 가스 공급측과 가스 배기측의 가스 농도를 3회 반복 측정한 결과 재현성에서는 0.1%이하의 편차를 나타냈다. 공급측과 배기측의 농도 편차의 신뢰성을 측정한 결과 0.18%이하로 측정챔버의 용적을 고려 하였을때 신뢰성 이 높은것으로 나타났으며 본 측정장치를 이용하여 농산물의 배출 가스를 정밀하게 측정 할 수 있을 것으로 판단되었다.

#### 5. 참고문헌

1. Forcier, F. G., S. V. Raghacan, and Y. Gariepy. 1987. Electronic Sensor for the Determination of Fruit and Vegetable Respiration. Rev. Int. Froid. 10 : 353-356.
2. Peterson, S. J., W. J. Lipton, and M. Uota. 1989. Methods for Premixing Gases in Pressurized Cylinder for Use in Controlled Atmosphere Experiment. HortScience 24(2) : 328-331.
3. Saltveit, M. E. Jr., and T. Strike. 1989. A Rapid Method for Accurately Measuring Oxygen Concentration in Milliliter Gas Sample. HortScience 24(1) : 145-147.
4. Shiina, T. 1997. Development of Automated Gas Measuring System for Metabolism of Fresh Produces. Fresh Food system. 213 : 13-16.
5. Watada, A. E. and D. R. Massie. 1981. A Compact Automatic System for Measuring CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Evolution by Harvested Horticultural Crops. Hortscience 16(1) : 39-41.