

# 참숯의 가스 흡착능 분석 실험과 실용화 모델링

박윤문<sup>1\*</sup> · 하현태<sup>2</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 생명자원과학부, <sup>2</sup>의성군농업기술센터

## Gas Absorption Potential of Oak Charcoal and Modelling for Practical Application

Youn-Moon Park<sup>1\*</sup> and Hyun-Tae Ha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Bioresource Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea

<sup>2</sup>Uisong-gun Agricultural Technology & Extension Center, Uisong 769-800, Korea

\*corresponding author

**ABSTRACT** Absorption potential of oak charcoal was estimated using simulated static and dynamic systems to establish a model for practical application of the charcoal in modified atmosphere (MA) packaging and during the storage of 'Fuji' apples. Practical MA packaging was performed using 60 µm PE film zipper bags in which five apples were placed. Absorption potential of oak charcoal was 58.4 µL/100 g charcoal for ethylene and 583 mg/100 g charcoal for carbon dioxide. Effects of enclosing a 100 g-charcoal packet inside a MA package seemed not to last long enough for quality maintenance of 'Fuji' apples stored at 0°C for three months. During extended storage, ethylene and CO<sub>2</sub> levels were not significantly reduced by charcoal treatment. Nevertheless, absorption of carbon dioxide appeared to alleviate the incidence of CO<sub>2</sub>-related internal browning disorder. Modelling study of practical storage and marketing procedure indicates that 0.19 kg charcoal/day is required to offset CO<sub>2</sub> production from 15 kg of apples at 0°C. The amount of charcoal should be increased to 3.10 kg/day if ethylene is a target gas. From the practical point of view, the results suggest that charcoal could be used only for small unit packages for a short period.

**Additional key words:** CA storage, carbon dioxide, ethylene, 'Fuji' apple, MA storage

### 서 언

숯은 나무를 600°C 이상의 고온에서 열분해하고 남은 부분으로 고형 탄소 80-90%의 조성을 나타낸다. 특히 숯은 나무의 세포벽 그대로 탄화됨으로써 높은 다공성을 가지고 있으며 1g의 내부표면적이 250-400m<sup>2</sup>에 달하여 가스 흡착성이 큰 특징을 보인다(Web site, 2001). 또한 숯이 지니고 있는 자장 형성능이나 음이온 방출 등 생리활성 기능이 알려져 있어서 최근에는 '후지' 사과나 뽕은 감 과실저장 중 품질 유지를 위해 숯을 사용하는 사례가 보고되고 있으나 구체적인 효과는 밝혀져 있지 않다.

한편, '후지' 사과는 저장 중 이산화탄소 장해에 민감한 품종으로 controlled atmosphere(CA) 저장 시 3% 수준의 이산화탄소 농도 조건에서도 내부갈변 장해를 보인다(이와 최, 1997; 황 등, 1998; 정 등, 1999). 또한 과실 품질 유지를 위해 적용하는 modified atmosphere(MA) 포장 저장 시 오히려 포장 내부의 높은 이산화탄

소에 의해 내부갈변 장해가 발생하기도 한다(김, 1994). CA 저장 중 발생하는 내부 갈변 장해는 이산화탄소 농도를 1% 이하로 유지할 때 효과적으로 방지할 수 있다는 보고(Kweon 등, 1998; 정 등, 1999)를 참조할 때, 소단위 MA 포장에 의한 단기 저장 시 가스 조성제를 이용하여(김 등, 1995) 에틸렌과 이산화탄소를 흡착시킴으로써 품질유지가 가능할 것으로 추정된다.

본 연구는 참나무 숯의 에틸렌 및 이산화탄소 흡착능을 조사하여 '후지' 사과의 MA 포장 저장이나 유통과정에서 가스 환경을 조절할 수 있는 흡착제로써의 실용화 가능성을 평가하고자 수행하였다.

### 재료 및 방법

#### 가스 흡착 소재

숯은 시중에서 판매하는 참나무 숯을 구입하여 적정 크기로 분류하여 사용하였고 상용 가스 흡착제로는 현재 이산화탄소 및 에틸렌

※ Received for publication 4 June 2001. Accepted for publication 22 June 2001. The research was supported in part by Daesan Foundation Program in the year of 2000.

흡착소재로 개발중인 실험용 소재(물질명과 화학조성 등록 중)를 이용하여 숯의 흡착능과 비교하고자 하였다.

### 실험 시스템의 구성

저장고 내와 포장 상자 내의 원예생산물에 대한 참숯 처리효과를 보기 위하여 10L 밀폐형 유리병을 이용하여 병 안에 숯을 치상한 내부 흡착 시스템(internal absorption)과 유리병 밖에 필터를 연결한 외부 흡착 시스템으로 구분하였다(Fig. 1). 내부 흡착시스템은 공기의 흐름 조절 방법에 따라 정적 시스템(static state system)과 간헐적 유동 시스템(intermittent dynamic state system)을, 외부 흡착 시스템은 지속적 순환 시스템(continuous cycling system)을 모의하여 실험에 적용하였다. 정적 시스템은 과실의 유통기간 중 내부 공기의 유동이 없는 포장상자 내 숯의 처리효과를 모의하였고 간헐적 유동시스템(intermittent dynamic system)은 저온 저장고 운영체계인 1일 평균 8시간 냉각송풍기 작동 체계를 모의하여 15분간 공기순환 펌프를 작동하고 30분간 정지하는 주기로 타이머를 부착하여 공기를 순환시켰다. 한편 밀폐 유리 용기 외부에 숯 필터를 장착한 외부흡착 시스템에서는 지속적으로 공기를 순환시키면서 가스 농도의 변화를 조사하였다. 흡착시스템 내부의 최초 에틸렌과 이산화탄소 농도는, 10.9ppm 에틸렌 표준가스와 11% 이산화탄소 혼합가스를 이용하여, 5분간 유리병 내 공기를 치환시키는 방법으로 조성하였는데 에틸렌 농도는 평균 8ppm 이상, 이산화탄소 농도는 8% 이상으로 조성되었다. 유동적 흡착시스템에서의 공기 순환량은 2.5L/min으로 10분 가동 시 유리병 내부 공기가 2.5회 정도 순환되는 양이었다. 흡착용 숯 사용량은 정적 시스템과 간헐적 유동 시스템에서는 80-90g, 지속적인 유동시스템에서는 60g의 숯 필터를 밀폐한 유리병 내부 혹은 외부에 장착하여 경시적인

흡착능의 변화를 조사하였다.

### MA 저장

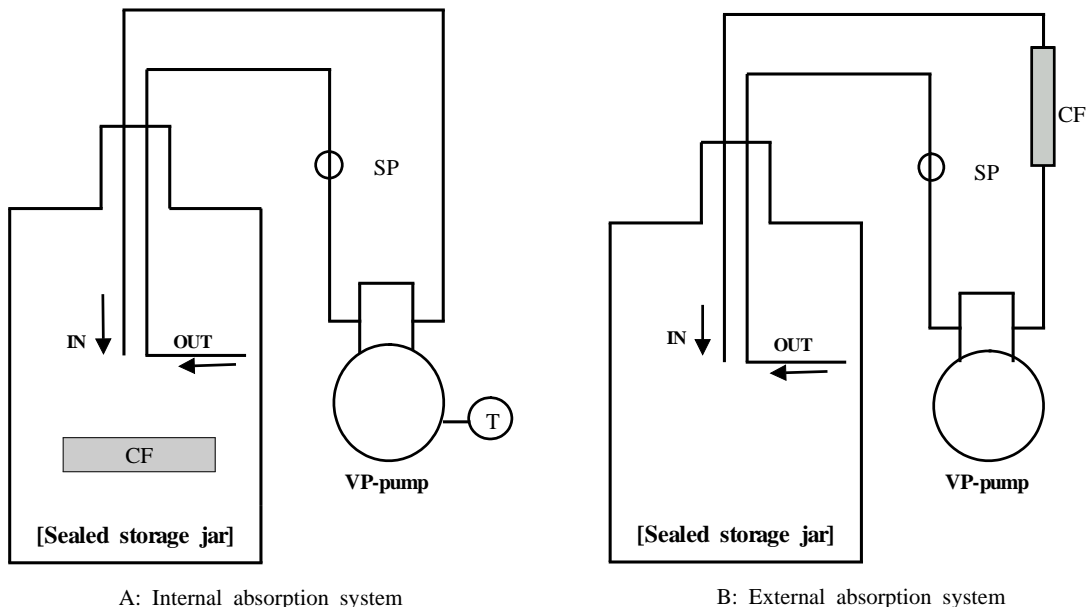
MA 저장은 현장에서의 적용 시 완전 밀봉이 어려운 점을 고려하여 사과 과실 5개를 60 $\mu$ m 두께의 PE zipper bag(25 $\times$ 30cm)에 담고 100g의 숯 혹은 상용제작된 흡착제를 넣고 지퍼를 닫아 밀봉하는 것으로 대신하였다. 저장에 사용한 과실은 11월 초에 수확한 의성사과와 청송사과를 이용하여 지역과 과수원을 반복으로 하여 실험을 수행하였고 0 $^{\circ}$ C에서 3개월 간 저장하였다.

### 가스 농도의 측정

에틸렌과 이산화탄소 농도는 gas chromatograph(Young Lin, model 600D, Seoul)로 측정하였다. 에틸렌은 Porapak Q column을 사용, injector 90 $^{\circ}$ C, oven 100 $^{\circ}$ C, detector 110 $^{\circ}$ C 조건에서 flame ionization detector로 측정하였고 이산화탄소는 Porapak Q column을 사용, injector 80 $^{\circ}$ C, oven 90 $^{\circ}$ C, detector 90 $^{\circ}$ C 조건에서 thermal conductivity detector로 측정하였다.

### 과실 특성

MA 저장 '후지' 사과의 과실 경도는 물성분석기(Texture analyzer, Model TA-XT2i, Stable Micro Systems Ltd., UK)를 사용하여, plunger 직경 2mm, 투과속도 2mm/s 및 50% strain 조건하에서, 과실 적도부의 마주보는 양면 과육조직에 대한 투과력(penetration force)을 측정한 평균값을 취하였고, 당 함량은 휴대용 굴절당도계(Atago model N-1, Japan)로 측정하였다. 산 함량은 반복당 2개 과실에서 과즙 40mL를 취하여 0.1N NaOH로 적정한 후 사과산 함량으로 표현하였다. 한편, MA 저장 시 나타나는 내부 갈변



**Fig. 1.** Illustration of system components for the measurement of gas-absorbing potential of oak charcoal. System A, simulation model for static and intermittent flow system inside storage; B, for continuous flow absorbing system outside storage. Abbreviations indicate that CF, charcoal filter; SP, gas sampling port; VP-pump, vacuum-pressure pump; T, timer.

증상은 반복 없이 조사한 총 과실 중 장해가 발생한 과실의 비율로 표시하였다.

## 결과 및 고찰

유리병 안의 에틸렌 농도 감소율을 조사하여 평가한 숯의 에틸렌 흡착량은, 87g 숯을 사용한 정적인 상태에서는 48.6 $\mu$ L/24시간, 80g을 이용한 간헐적 유동시스템에서는 49.0 $\mu$ L/24시간으로 조사되었고(Table 1) 이러한 흡착량은 기존에 상용화되었거나 실험실에서 제작하여 사용되는 에틸렌 흡착제(Park과 Lee, 1992)에 비해 매우 낮은 수준으로 평가되었다. 실제로 숯 치상시간이 길어질 경우에는 불규칙적이기는 하나 오히려 에틸렌의 증가현상이 나타남으로써(data 미제시), 숯의 에틸렌 흡착은 빠른 시간 안에 포화상태 혹은 평형상태에 도달하고(Fig. 2), 더 오랜 시간이 경과할 때는 온도나 공기 유동 등 주변 환경에 따라 흡착과 탈착이 반복되는 것으로 추정되었다. 따라서 참숯을 과실이나 채소류의 저장 혹은 상품 포장 내에 치상하여 에틸렌을 흡착, 제거하기 위해서는 해당 산물의 저장, 유통환경에서의 에틸렌 발생량, 저장, 유통기간 등을 고려

하여 숯의 양을 조절하고 일정 시간이 경과한 후에는 새로운 숯으로 바꾸어 주어야 할 것으로 조사되었다.

숯 필터를 유리병 밖에 장착한 지속적인 순환 시스템(continuous cycling system)을 이용한 숯의 가스 흡착능 조사 결과(Fig. 2, 3), 에틸렌과 이산화탄소 모두 치상 후 2-4시간 동안 상대적으로 빠른 흡착을 보인 후 흡착량이 감소하는 전형적인 로그곡선을 나타내었다.

숯 100g 당 추정 최대 가스 흡착량은 에틸렌의 경우, 평형상태에 도달한 24시간 후의 흡착량을 기준으로 볼 때 58.4 $\mu$ L로 추산되며(Table 1) 이산화탄소는 포화상태 도달시간이 상대적으로 늦어 72시간 후의 흡착량을 기준으로 계산하면 583mg 수준으로 추산되었다(Table 2).

MA 저장 실험 결과, 숯이나 실험용으로 개발한 가스흡착제 첨가가 사과와 품질에 미치는 효과는 없는 것으로 조사되었다(Table 3). 포장 내 이산화탄소와 에틸렌 농도를 보더라도 숯과 흡착제 처리가 포장 내 가스 농도에 미치는 영향은 미미한 것으로 보인다(Table 4). 그러나 숯과 흡착제를 처리한 '후지' 사과에서는 MA 밀봉 저장 시 나타나는 것으로 보고된(김, 1996) 내부갈변 증상이

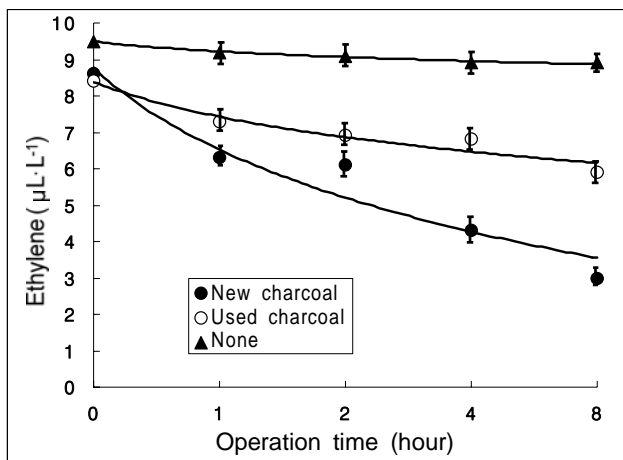
**Table 1.** Changes in ethylene concentration inside 10-L glass jars holding oak charcoal filter under static and intermittent flow system, and estimated absorbing potential by 100 g of oak charcoal.

Absorbing system	Amount of charcoal used	Changes in ethylene conc. ( $\mu$ L $\cdot$ L $^{-1}$ )			Absorption ( $\mu$ L/24 h)	Estimated maximum absorbing potential <sup>y</sup> ( $\mu$ L C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /100 g)
		0 h	12 h	24 h		
Static	87 g	8.56	4.77 $\pm$ 0.28 <sup>x</sup>	3.70 $\pm$ 0.14	48.6 $\pm$ 2.1	58.4
Intermittent flow <sup>z</sup>	80 g	8.25	4.73 $\pm$ 0.21	3.35 $\pm$ 0.16	49.0 $\pm$ 1.9	

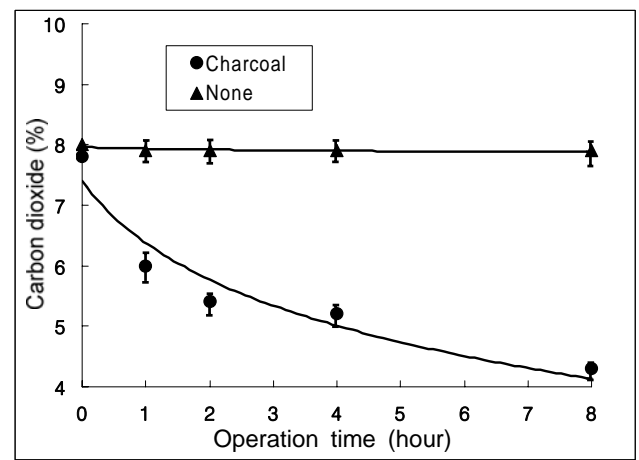
<sup>z</sup>Intermittent dynamic system: 2.5 L/min air flow by a vacuum-pressure pump through the simulated storage glass jars at 20 min flow per hour intervals.

<sup>y</sup>Amount of ethylene absorbed by 100 g oak charcoal at the time of equilibrium which occurred 24 hours after operation.

<sup>x</sup>Mean $\pm$ SE.



**Fig. 2.** Changes in ethylene concentration inside a 10-L glass jar under external continuous cycling system using a 60 g-charcoal filter. Air flow was adjusted at 2.5 liter per minute. New carbon means a newly equipped carbon filter; secondary, a used carbon filter. Vertical bars represent standard error of the means.



**Fig. 3.** Changes in carbon dioxide concentration inside a 10-L glass jar under external continuous cycling system using a 60 g-charcoal filter. Air flow was adjusted at 2.5 liter per minute. Vertical bars represent standard error of the means.

**Table 2.** Changes in carbon dioxide concentration inside 10-L glass jars holding oak charcoal filter under static system and estimated absorbing potential by 100 g of oak charcoal.

Absorbing system	Amount of charcoal used	Changes in carbon dioxide (%)				Absorption (mg/24 h)	Estimated maximum absorbing potential <sup>z</sup> (mg CO <sub>2</sub> /100 g)
		0 h	12 h	24 h	72 h		
Static	103 g	10.5	8.9±0.3 <sup>y</sup>	8.6±0.3	7.5±0.2	380±12	583

<sup>z</sup>Amount of carbon dioxide absorbed by 100 g oak charcoal at the time of equilibrium which occurred 72 hours after operation.

<sup>y</sup>Mean±SE.

**Table 3.** Atmospheric changes and the incidence of CA-related internal browning disorders of 'Fuji' apples during MA storage inside 60 µm PE film zipper bags at 0°C.

Gas absorbent	Atmospheric changes during storage		Ethylene concentration (µL · L <sup>-1</sup> )		Disorder occurrence <sup>z</sup> (%)
	O <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	After 45 days of storage	After 75 days of storage	
None	12.1 - 16.3	3.9 - 6.8	13.9 b <sup>y</sup>	66.7	26.7
Charcoal	12.9 - 19.4	2.0 - 4.8	20.2 ab	51.9	6.7
Commercial product	12.3 - 15.9	3.7 - 4.9	24.6 a	89.5	0.0

<sup>z</sup>Percent of injured fruit over the number of fruit investigated.

<sup>y</sup>Mean separation within a column by Duncan's multiple range test at *P* = 0.05.

**Table 4.** Fruit quality of 'Fuji' apples after 75 days of MA storage at 0°C using 60 µm PE film zipper bags holding five fruits.

Gas absorbent	Flesh firmness (g/2 mm Φ)	SSC (%)	Titrateable acidity (%)
None	257.7± 8.2 <sup>z</sup>	14.2±0.59	0.27±0.02
Charcoal 100 g	253.7±13.3	14.0±0.55	0.27±0.04
Commercial product 100 g	258.7±18.0	13.8±0.64	0.26±0.05

<sup>z</sup>Mean±SE.

**Table 5.** Estimation of the amount of oak charcoal required for tightly-sealed, 15 kg unit packages of 'Fuji' apples to offset carbon dioxide and ethylene evolved from fruits per day at 0°C.

Target gas	Evolution rate <sup>z</sup>	Evolution amount/ 15 kg per day	Charcoal required <sup>y</sup>
CO <sub>2</sub>	3 mg · kg <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	1,080 mg	0.19 kg/day
Ethylene	5 µL · kg <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	1,800 µL	3.10 kg/day

<sup>z</sup>Data were obtained from other publications.

<sup>y</sup>Estimated under the assumption that the charcoal absorbs maximum amount of respective gases within a day.

방지된 것으로 나타났다. 즉, 장기 저장 시 습이나 흡착제 처리가 비록 유의성이 인정될 만큼 이산화탄소를 흡착하지는 않더라도 저장 초기에 이산화탄소 농도의 증가를 지연시킴으로써 위험 수준에 도달하는 시기를 늦추거나 경우에 따라서는 MA 포장 내 이산화탄소 농도가 장해 유기농도 이상으로 올라가지 않도록 흡착역할을 하였기 때문인 것으로 풀이된다. 따라서 저장 중 습을 사용 시에는 지속적인 가스 흡착력에 의한 장기 효과보다는 저장초기 이산화탄소의 급격한 증가를 방지함으로써 이른바 지연 CA에 의한 이산화탄소 장해 회피(Elgar 등, 1988; Johnson 등, 1988)와 유사한 효과를 기대할 수는 있을 것으로 추정된다.

본 실험의 흡착능 조사 결과와 '후지' 사과 생리적 활성을 연관시켜 저장 중 MA 혹은 CA 환경에서 이산화탄소 및 에틸렌 농도를 적정 수준 이하로 유지하기 위한 모델링 결과는 Table 5에 제시하였다. 이산화탄소와 에틸렌 가스의 발생량 계산은 기존 발표된 연구 자료를 활용하였는데, '후지' 사과의 경우, 저온 및 CA 조건에서의 호흡량은 현재까지 조사된 자료가 없어서, 0°C에 저장한 사과의 평균 호흡속도인 3mg CO<sub>2</sub> · kg<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>를 적용하였다(Hardenburg 등, 1968). 국내에서 유통되는 15kg 포장 단위로 0°C 보관을 전제로 하면, 포장 내 이산화탄소 농도의 증가를 억제하기 위해서는 24시간

주기로 약 0.19kg의 습을 갈아주어야 한다는 추정이 가능하다. 이러한 계산을 토대로 한다면, 25평형 저온 저장고에 80,000kg의 사과를 0°C에 저장하였을 경우에는 하루에 988kg의 습이 필요하다. 그러나 MA 저장 환경이나 저온저장고가 완전 밀폐가 이루어지는 환경이 아닌 점과 흡착이 완료되어 평형상태에 도달하는 데 소요되는 시간이 24시간 이상인 점을 감안하여 정확한 양과 교환시기를 추정하는 보완 실험이 필요한 것으로 사료된다.

한편, 0°C 저장 '후지' 사과의 에틸렌 발생률 5µL · kg<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>(로 등, 1996)을 기준으로 15kg 단위 저장 시 24시간 동안 발생하는 에틸렌 양을 계산하면 1,800µL에 해당된다. 따라서 에틸렌 농도를 적정수준 이상 축적되지 않게 하기 위해서는 매일 발생한 양만큼은 흡착되어야 할 것이므로 24시간 단위로 약 3.10kg의 습에 해당하는 흡착능이 제공되어야 한다는 추산을 할 수 있다.

본 연구결과를 종합해 볼 때, 상업적 규모의 저장고에서 습을 이용하여 이산화탄소 농도나 에틸렌 농도를 제어한다는 것은 경제적으로나 실용성에서 불가능한 것으로 판단된다. 다만 골판지 상자 유통 시에는 포장용기가 밀봉된 상태가 아니므로 포장 내 축적될 수 있는 에틸렌 농도도 상대적으로 낮을 것으로 판단되므로 어느 정도 에틸렌 농도를 저하시키는 효과는 기대된다. 또한 습의 경우

에는, 비교적 탈착이 용이할 것으로 사료되므로 이산화탄소나 에틸렌 흡착과정을 지난 숲은 적정 온도와 압력 하에서 탈착시켜 재사용 할 수 있는 기술개발이 필요할 것으로 보인다.

## 초 록

정적 상태 및 유동 상태 조건에서의 흡착 시스템을 모의하여 참나무 숲의 가스 흡착능을 평가하고, 모델링을 통하여 ‘후지’ 사과 의 modified atmosphere(MA) 포장 저장 및 유통기간 연장을 위한 숲의 실용화 가능성을 타진하였다. ‘후지’ 사과의 MA 저장은 60 $\mu$ m PE 필름 지퍼백에 과실 5개와 100g의 흡착소재를 같이 넣어 밀봉하고 3개월간 0 $^{\circ}$ C에서 수행하였다. 참나무 숲의 에틸렌에 대한 최대 가스 흡착능은 58.4 $\mu$ L/100g이었고 이산화탄소 흡착능은 583mg/100g인 것으로 조사되었다. 저장 ‘후지’ 사과의 품질에 미치는 흡착제 처리 효과는 미미한 것으로 나타났으며 저장기간이 경과하면서 포장백 내 에틸렌 농도나 이산화탄소 농도 역시 처리 간 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 그러나 흡착제 처리는 이산화탄소 장애로 추정되는 내부갈변증상을 방지하는 효과를 보였다. 실용화를 위한 모델링 결과, 15kg 사과에서 발생하는 이산화탄소를 흡착하기 위해서는 1일 0.19kg의 숲이 필요하며 에틸렌 제거를 목적으로 할 경우에는 1일 3.10kg의 숲이 필요한 것으로 추산되었다. 이러한 결과를 종합해 볼 때, 숲을 이용한 이산화탄소와 에틸렌 흡착은 소단위 포장에서 단기간 유통 시에만 효과가 있을 것으로 보이며 상업적 규모의 장기 저장 시에는 실용성이 없는 것으로 판단되었다.

추가 주요어 : CA 저장, 이산화탄소, 에틸렌, ‘후지’ 사과, MA 저장

## 인용문헌

- 정현식, 정신교, 최종욱. 1999. 후지 사과의 저산소 CA 저장. 한국식품과학회지 31:1275-1282.
- Elgar, H.J., D.M. Burmeister, and C.B. Watkins. 1998. Storage and handling effects on a CO<sub>2</sub>-related internal browning disorder of ‘Braeburn’ apples. HortScience 33:719-722.
- Hardenburg, R.E., A.E. Watada, and C.Y. Wang. 1986. The commercial storage of fruits, vegetables, and florist and nursery stocks. U.S. Dept. Agr. Handbook 66. p. 11.
- Http://www.oksut.co.kr. 2001. 숲 이야기.
- 황용수, 김일, 이재창. 1998. ‘후지’ 사과의 과실 성숙도와 저장환경이 밀병, 과육갈변 및 품질에 미치는 영향. 한국원예학회지 39:569-573.
- Johnson, D.S., C.J. Dover, and R.J. Colgan. 1998. Effect of rate of cooling and establishment of CA conditions on the development of CO<sub>2</sub> injury in ‘Bramley’s Seedling’ apples. Acta Hort. 464: 351-356.
- 김동원. 1994. PE 필름을 이용한 사과 저장 실패. 원예저장 유통연구회지 3:62-64.
- 김종천, 손기철, 고재영. 1995. 필름 종류와 LCA 조성제가 ‘Fuji’ 사과의 단기 저장중 가스 조성 및 품질에 미치는 영향. 한국원예학회지 36:74-82.
- Kweon, H.J., H.Y. Kim, O.H. Ryu, and Y.M. Park. 1998. Effects of CA storage procedures and storage factors on the quality and the incidence of physiological disorders of ‘Fuji’ apples. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 39:35-39.
- 이주백, 최종욱. 1997. Fuji 사과의 CA 저장 중 저장조건이 과육갈변에 미치는 영향. 농산물저장유통학회지 4:227-235.
- Park, Y.M. and S.K. Lee. 1992. Effects of ethylene scrubber on storability and incidence of low-oxygen injury of ‘Fuji’ apples during CA storage and efficiency of several ethylene scrubbers. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 33:44-47.
- 로기안, 이병무, 이동창, 박무언. 1995. 저장온도가 사과의 ethylene 발생에 미치는 영향. 농진청농업논문집 37(2):696-702.