

사과 내에서 페놀의 확산

박현주* · 최동호 · 정경환** · 송요순 · 서 곤†

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300
*농촌진흥청 연구개발국
441-707 경기도 권선구 서둔동 250
**미래SI

500-757 광주광역시 북구 용봉동 300 전남대학교 산학협력공학관 711호
(2006년 5월 19일 접수, 2006년 7월 21일 채택)

Diffusion of Phenol in Apples

Hyeon Ju Park*, Dong Ho Choi, Kyong-Hwan Chung**, Yo Soon Song and Gon Seo†

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbongdong, Gwangju 500-757, Korea
*Research Management Bureau, Rural Development Administration, 250 Seodundong, Kwonsungu, Suwon 441-707, Korea
**Mirae Scientific Instruments Inc., 711 BI Center, Chonnam National University, 300 Yongbongdong, Gwangju 500-757, Korea
(Received 19 June 2006; accepted 21 July 2006)

요 약

25 °C에서 페놀 증기에 노출된 사과에서 페놀의 축적량을 측정하였다. 과피와 과육에서 페놀의 연계 확산을 가정하여 구형 매질에서 비정상상태 확산속도식을 도출하였다. 계산으로 구한 페놀의 축적량 분율 곡선을 실험 결과와 비교하여 과피와 과육에서 페놀의 유효확산계수를 추정하였다. 조직이 치밀한 과피에서 페놀의 확산이 느려 페놀 증기에 노출된 지 5일 후에야 사과의 과육에서 페놀이 검출되었다. 페놀의 유효확산계수를 과피에서는 $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 과육에서는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하여 모사하면 사과 내 페놀의 축적량 분율 측정 결과를 잘 모사할 수 있었다.

Abstract – The accumulation of phenol in apples was measured by exposing them to phenol vapor at 25 °C. The effective diffusivities of phenol in the rind and flesh of apples were estimated by comparing the experimentally determined fractional uptake curve with the simulated ones based on a consecutive diffusion model in the rind and flesh. Phenol was detected in the flesh of apples after 5 day exposure due to its slow diffusion in the rind. The consecutive diffusion model of phenol in apples simulated well the measured fractional uptake curve when the effective diffusivities of phenol in the rind and flesh were assumed to be $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ and $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively.

Key words: Apple, Phenol, Diffusion, Simulation

1. 서 론

과일은 수확하여 그대로 판매하기도 하지만 상당 부분은 일정 기간 저장한 후 소비자에게 판매한다. 저장과 이송 중에 과일의 부패와 변질을 막고 품질을 유지하기 위해 온도를 낮추거나 질소를 충전하는 등 보관 분위기를 조절한다[1]. 수분의 증발을 막고 세균의 침입을 방지하기 위해서는 과피에 피막제를 도포하기도 한다[2]. 과실의 비대나 낙과를 억제하기 위해 dichlorprop, fenoprop, gibberelin 등 다양한 약제를 수확 전에 살포하기도 한다[3]. 이처럼 과일의 과

피는 여러 종류의 화학물질에 노출된다. 과일에 도포하거나 살포하는 화학물질은 대부분 인체에 안정하고 독성이 약하며 휘발성이 강하여 처리 후 빠르게 제거된다. 그러나 화학물질에 장기간 노출되거나, 살포 후 밀폐된 상태에서 장기간 저장되면 이들 화학물질은 과피를 통해 과일 내부로 확산되어 축적될 수 있다. 따라서 과일의 저장 안정성을 보장할 수 있는 처리 조건을 설정하려면 화학물질의 과일 내 확산 거동에 대한 정량적인 이해가 필요하다.

과일 내에서 물의 확산 현상은 많이 연구되었다[4, 5]. 과일의 가공 과정에서 물의 이동 속도가 건조 속도 결정에 중요하므로 이에 대해서 관심이 많다. 건조 과정에서 측정할 수분 함량의 감소 곡선에 확산속도식을 적용하여 물의 확산계수를 결정하였다[6, 7]. 그러

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

나 물 이외의 화학물질이 과일 내에서 이동하는 현상에 대한 연구 논문은 거의 없다. 과일의 형태가 개체별로 차이가 크고, 과일 내에서 확산되는 화학물질의 농도를 위치와 시간별로 측정하기 어려워서 확산계수를 결정하기가 쉽지 않기 때문이다.

사과나 배 등 과일을 구형 입자로 보면 일반적인 확산속도식으로 화학물질의 확산 현상을 쉽게 모사할 수 있다. 그러나 과피와 과육은 조직의 구조나 치밀도가 다르므로 유효확산계수를 다르게 설정하여, 과피를 거쳐 과육 내로 화학물질이 확산되는 과정을 반영해야 한다. 화학물질에 노출된 시간별로 과육에 축적된 화학물질의 양을 측정하여 과일 내에 축적된 화학물질의 양을 구한다. 확산속도식으로 모사한 결과와 비교하여 화학물질의 유효확산계수를 결정하여 과피와 과육 내에서 확산 현상을 고찰할 수 있다.

페놀 자체는 과일 내에서 합성되지 않지만, flavone 등 페놀 유도체는 과일 내에서 합성되어 부패 저항 물질로 작용한다. 사과의 껍두껍층이나 동양배의 과피 흑변 현상 등도 페놀 화합물과 관련 있다[8-10]. 페놀에는 소수성인 방향족 고리와 극성 하이드록실기가 있어 살균제나 제초제 등으로 사용하는 화학물질과 구조와 물성이 유사하다. 더욱이 페놀은 분자 구조가 단순하고 물에 잘 녹아서 과육 내에서 화학물질의 확산 현상을 조사하는 표지 물질로 매우 적절하다.

이 연구는 우리나라에서 많이 생산되는 후지사과 내에서 페놀의 확산 현상을 조사한 것이다. 일정 압력의 페놀 증기에 사과를 노출시킨 후 적정 기간 별로 사과를 꺼내어 위치별로 페놀의 농도를 측정하였다. 측정된 사과 내 페놀의 축적량 분율 곡선을 과피와 과육의 두 단계 연계 확산을 가정한 확산속도식으로 모사하여 페놀의 사과 내 유효확산계수를 추정하였다.

2. 이 론

사과 내에서 페놀은 과피와 과육을 거쳐 확산된다. 과피는 수분이 적고 조직이 치밀하여 페놀의 확산이 느리나, 과육은 수분이 많고 조직이 성글어 페놀이 빠르게 확산된다. 과피와 과육에서 페놀의 유효확산계수를 다르게 설정하므로 과피를 거쳐 과육 내로 페놀이 확산되어 축적되는 과정을 모사할 수 있다.

반지름의 평균값은 0.05 m이고 크기가 균일한 사과를 골라 실험

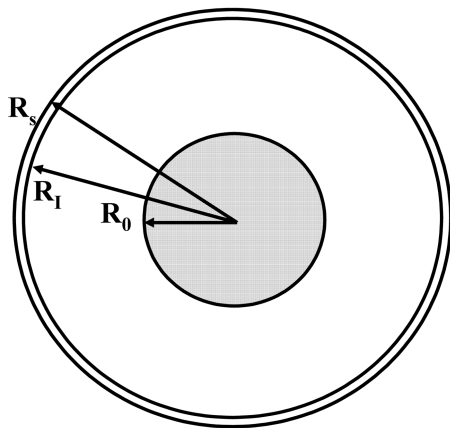


Fig. 1. Geometrical diagram of apple for the simulation, R_0 , R_1 and R_s were set as 0.020 m, 0.050 m and 0.051 m, respectively.

에 사용하였다. 실험에 사용한 사과의 과피 두께는 약 0.001 m 이었다. 사과의 씨에 해당되는 부분은 중심에서부터 대략 0.02 m 이어서, 과피에서부터 약 0.03 m까지가 과육에 해당된다. 이러한 실제 값을 바탕으로 페놀의 확산을 모사할 사과의 기하학적 모형을 Fig. 1처럼 설정하였다. 사과 중심에서 씨 외곽까지 길이를 R_0 , 과피와 과육의 경계까지 길이를 R_1 , 사과의 껍질까지 길이를 R_s 로 나타내었다.

사과 내에서 페놀이 물이나 다른 물질과 반응하지 않으며, 사과 내에서 온도 구배를 무시할 수 있도록 등온 조건이 유지될 때, 사과 내에서 페놀의 확산은 구형 입자에 적용하는 비정상상태 확산속도식인 (1)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial D}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

씨 부분에는 페놀이 침투하지 않는다고 가정하여 과피와 과육에서 페놀의 확산과 축적을 고려하면 경계 조건을 아래처럼 설정할 수 있다.

$$I.C. \quad C = 0 \quad \text{at } t = 0, \quad r \geq 0 \quad (2)$$

$$B.C. \quad C = C_0 \quad \text{at } t \geq 0 \quad r = R_s \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } t \geq 0, \quad r = R_0 \quad (4)$$

(1)식은 유한차분법으로 풀 수 있다. 사과 내 페놀의 농도를 무차원 농도 $U_{i,j} (= C_{i,j}/C_0)$ 로 나타내어, 시간에 대해 전진차분을 반경에 대해 중앙차분을 적용하면 시간과 위치별 농도를 계산할 수 있는 (5)식이 얻어진다.

$$U_{i,j+1} = \left(\frac{D_e \Delta t}{\Delta r^2} \right) \left(1 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) U_{i+1,j} + \left(1 - \frac{2D_e \Delta t}{\Delta r^2} \right) U_{i,j} + \left(\frac{D_e \Delta t}{\Delta r^2} \right) \left(1 - \frac{\Delta r}{r_i} \right) U_{i-1,j} \quad (5)$$

(5)식은 $\left(1 - \frac{2D_e \Delta t}{\Delta r^2} \right) \geq 0$ 을 만족해야 안정성이 유지되므로[11], 설정한 유효확산계수 값에 맞추어 안정성이 유지되도록 길이와 시간 간격을 설정해야 한다. 이 연구에서는 과피 부분은 5구간으로, 과육 부분은 15구간으로 나누고, 시간 간격은 3시간으로 설정하여 계산하였다.

과피는 일정 압력의 페놀 증기에 노출되어 있으므로 과피 최외각 ($r = R_s$)에서는 $U_{R_s,j} = 1$ 이다. 반면 사과 씨와 과육의 경계면 $r = R_0$ 에서 페놀 농도 $U_{0,j}$ 는 (6)식으로 계산할 수 있다.

$$U_{0,j} = \frac{1}{3} (4U_{1,j} - U_{2,j}) \quad (6)$$

과피와 과육에서 페놀의 농도를 (5)식으로 계산할 수 있는 것과 마찬가지로 과피와 과육의 경계인 R_1 에서 페놀의 농도도 (5)식으로 계산할 수 있다. 양쪽 매질에서 유효확산계수와 Δr 이 다르지만, Δr 이 짧으면 농도 구배가 커지고 Δr 이 길면 농도 구배가 작아져서 농도 구배와 확산거리 사이에 비례 관계가 성립한다. 따라서 매질이 다른 경계에서도 같은 식으로 농도를 계산할 수 있다. 즉, 경계면에서 서로 반대 방향으로 거리 증분이 각각 Δr_1 과 Δr_2 인 지점의 농도 값을 (5)식에 대입하여 Δt 시간 후 경계면에서 농도를 정할 수 있다.

과육 내 페놀의 축적량은 (7)식으로 계산할 수 있다. 일정 간격 별로 나눈 과육의 부피에 그 위치에서 페놀 농도($C_{i,j}$)를 곱하여 이를 모두 더한다.

$$Q_j = \sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)C_{i,j} \quad (7)$$

n 은 과육을 몇 층으로 나누었느냐 하는 값으로, 실험에서는 세 층으로 나누어 분석하였으므로 $n=3$ 이나, 이론적 모사에서는 15개 구간으로 나누어 $n=15$ 이다. 페놀의 확산이 평형에 도달하면 페놀의 농도는 $U_{i,\infty}=1$ 이어서 껍질에서 농도 C_0 이 되므로 페놀의 평형 축적량 Q_∞ 는 (8)식으로 구할 수 있다.

$$Q_\infty = \sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)C_0 \quad (8)$$

페놀의 확산 과정에서 $C_{i,j}$ 와 C_0 를 측정하면 이로부터 Q_j 와 Q_∞ 를 계산할 수 있으므로, 이들을 (9)식에 대입하여 페놀의 실험적 축적량 분율 $F_{exp,j}$ 를 결정한다. 반면 이론적인 모사에서는 $U_{i,\infty}=1$ 이므로 (10)식으로 페놀의 이론적 축적량 분율 $F_{sim,j}$ 를 계산할 수 있다.

$$F_{exp,j} = \frac{Q_{exp,j}}{Q_{exp,\infty}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)C_{i,j}}{Q_\infty} \quad (9)$$

$$F_{sim,j} = \frac{Q_{sim,j}}{Q_{sim,\infty}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)U_{i,j}}{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)} \quad (10)$$

시간에 따른 페놀의 축적량 분율을 실험적으로 결정하려면 평형에 도달하였을 때 사과 내 페놀의 평형 농도 C_0 나 이때 평형 축적량 Q_∞ 를 알아야 한다. 시간이 많이 경과되어 사과 내에서 페놀의 축적량이 더 이상 증가하지 않는 시점에서 평형 축적량을 결정하여야 하나, 사과의 부패로 측정이 불가능하다. 페놀 증기에 노출된 지 15일이 지나면 과육 내에서 화학반응이 진행되고, 20여일이 지난 후에는 과육 조직이 변형된다. 25일 이후에도 페놀의 축적량이 증가하나 시료 채취가 불가능할 정도로 부패되었다. 이처럼 실험적으로는 페놀의 평형 농도를 구할 수 없어 물에 대한 페놀의 용해도를 평형 농도로 가정하였다. 과육에서 물의 함량은 85% 정도로 매우 높고 페놀의 평형 농도가 물에 대한 페놀의 용해도보다 더 높아질 수 없으므로 용해도를 페놀의 평형 농도로 가정하였다. 25°C에서 페놀의 용해도는 6.3%이므로[12], 물의 함량을 고려하여 구한 평형 농도는 720 mol/m^3 이다. 사과 과육 내 페놀의 평형 축적량은 개당 0.35 mol이므로, 이 값을 (10)식에 대입하여 페놀의 축적량 분율 $F_{exp,j}$ 를 계산하였다.

과피와 과육에서 유효확산계수 D_{e1} 과 D_{e2} 가 페놀의 사과 내 확산에 미치는 영향을 조사하기 위하여 이들을 바꾸어가며 확산속도식에 대입하여 사과 내 페놀의 농도 분포와 축적량 곡선을 계산하였다. 페놀의 분자확산계수는 $1.02 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고[13], 폴리스타이렌에서 페놀의 유효 확산계수는 $\sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 보고되어 있다[14]. 과피는 조직이 치밀하므로 확산이 느려 과육에서 페놀의 유효확산계수가 작으리라 예상된다. 그러나 과육은 물이 많이 들어 있는 섬유질 조직이어서 폴리스타이렌보다 구조가 성글어 페놀의 빠

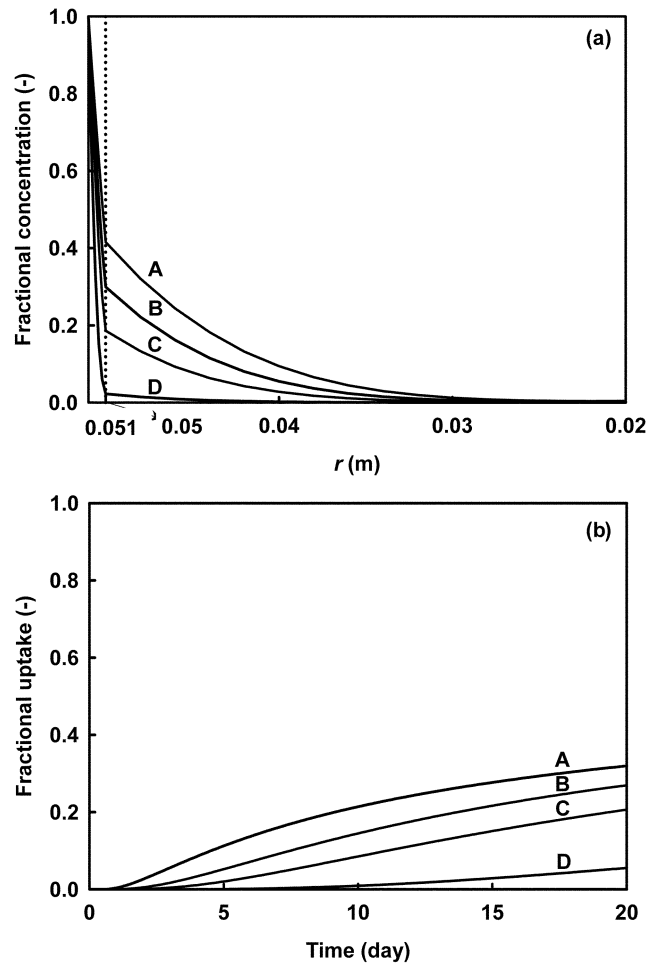


Fig. 2. Simulated results of phenol diffusion in apples with different D_{e1} . (a) the concentration profiles of phenol at 10 days, (b) the fractional uptake curves of phenol in apples. D_{e2} was set as $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A, $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, B, $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, C, $3.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, D, $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

르게 확산될 수 있다. 이런 점에서 과육에서 페놀의 유효확산계수 D_{e2} 를 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 고정하고 과피에서 유효확산계수 D_{e1} 을 바꾸어가며 사과 내 페놀 농도와 축적량 변화를 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. 위 그림에는 10일 경과 후 과피와 과육에서 농도 분포를, 아래 그림에는 노출시간에 따른 이론적 축적량 분율의 모사 결과를 나타내었다. 20일 경과 후 사과에서 측정된 축적량 분율이 40% 정도여서 축적량 분율이 이와 비슷한 범위에 있도록 유효확산계수를 설정하였다. D_{e1} 에 따라 과피와 과육에서 농도 차이가 크다. 과피를 통해 페놀이 확산되기 때문에 D_{e1} 이 작아지면 과피에서 농도가 크게 낮아진다. 이로 인해 과육에서 페놀의 축적량 분율도 느리게 증가한다. D_{e1} 이 작을수록 과육에서 페놀이 검출되는 시기가 늦어지고 곡선의 증가 기울기도 완만해진다. 과피에서 페놀의 유효확산계수가 작아지면 과육 내에서 페놀의 검출 시기가 늦어진다. 점에서 과피가 화학물질의 과육 내 확산을 억제한다고 볼 수 있다.

과피에 비해 과육은 조직이 성글어서 페놀이 이동하기 쉬우므로 과육에서 유효확산계수는 더 커야 한다. D_{e1} 을 $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 고정하고, D_{e2} 를 바꾸어가며 계산한 사과 내 페놀의 농도 분포와

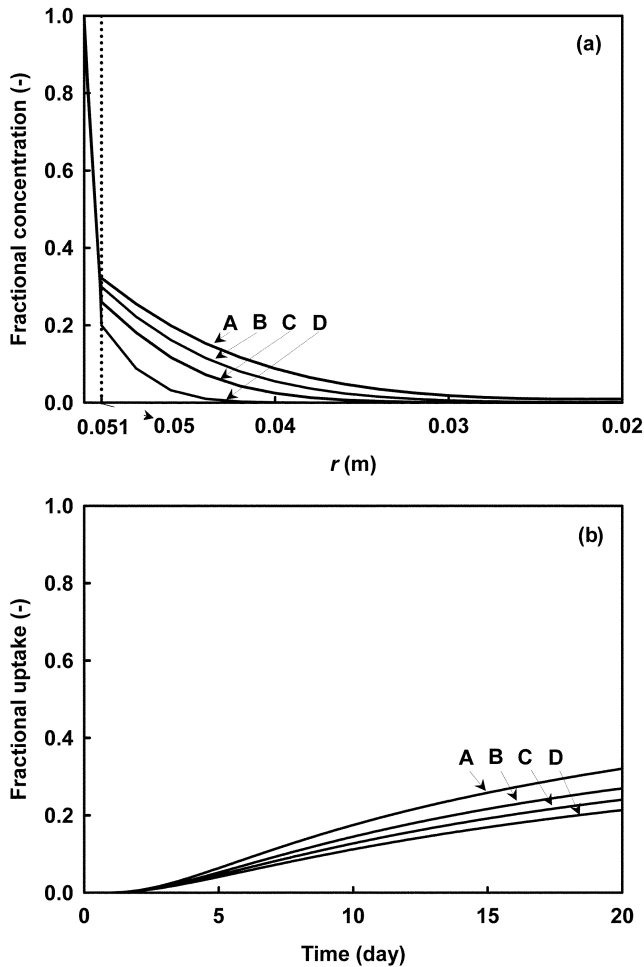


Fig. 3. Simulated results of phenol diffusion in apples with different D_{e2} . (a) the concentration profiles of phenol at 10 days, (b) the fractional uptake curves of phenol in apples. D_{e1} was set as $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

A. $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, B. $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
 C. $5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, D. $3.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

이론적 축적량 분율 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 과피에서 유효확산계수가 같으므로 과피에서 농도 분포는 거의 같지만 과육에서는 D_{e2} 값에 따라 페놀의 농도 분포가 상당히 다르다. D_{e2} 가 크면 과육 내부의 페놀 농도가 빠르게 증가하나, D_{e2} 가 작으면 사과 내 깊이 따라 농도 차이가 심하다. 사과 내 페놀의 축적량 분율 곡선의 기울기도 D_{e2} 값에 따라 크게 다르다. D_{e2} 값이 크면 사과 내 페놀의 축적량 분율이 빠르게 증가한다.

D_{e1} 이 같으면 D_{e2} 값의 크기에 상관없이 사과 내에서 페놀이 검출되는 시기가 비슷하다. 과피를 거쳐 페놀이 과육으로 전달되기 때문에 D_{e1} 은 사과 내에서 페놀이 검출되는 시기 결정에 영향이 크다. 뿐만 아니라 D_{e1} 값에 따라 축적량 분율 곡선의 기울기도 상당히 달라진다. 과피에서 확산 저항이 크기 때문에 D_{e1} 이 검출시기와 곡선의 기울기 모두에 영향을 미친다. 이와 달리 D_{e2} 는 축적량 분율의 증가 정도와 관련이 커서, D_{e2} 에 따라 축적량 분율 곡선의 기울기가 달라진다. 축적량 분율 곡선에 미치는 D_{e1} 과 D_{e2} 의 영향을 고려하여 실험적으로 구한 축적량 분율 곡선에 잘 부합하는 D_{e1} 과 D_{e2} 를 추정할 수 있다.

3. 실험

충북 음성 지역에서 2004년 가을 수확한 사과(후지1호)를 광주광역시 각화동 농산물 도매시장에서 2005년 3월 21일 구입하여 시료로 사용하였다. 한 상자에 들어 있는 38개 사과 중에서 크기와 무게가 비슷한 20개를 선택하였다. 시료로 선정한 사과의 직경은 9.8~10.2 cm, 질량은 410~420 g 범위에 있었다. 건조기로 60 °C에서 24시간 건조한 후 결정된 수분 함량은 $85 \pm 1\%$ 였다. 확산 실험에 시료로 사용하기 전에 디클로로메탄(덱산, 99%)으로 세 번 닦아서 과피에 달라져 있는 왁스와 기타 물질을 제거하였다.

순환 항온조와 공기 순환기를 이용하여 25 ± 0.5 °C로 조절된 용기의 가운데에 사과를 놓고 주위에 고체 페놀(Sigma, >99.5%)을 담은 조그만 원통형 용기를 놓아 페놀의 증기압을 일정하게 유지하였다. 25 °C에서 페놀의 증기압은 0.35 Torr이다[12]. 일정기간 페놀 증기에 노출시킨 사과를 꺼내어 페놀의 축적량을 분석하였다. 지름이 1.6 cm인 스테인레스 강 천공기(cork borer)로 가운데에서 직각으로 교차하도록 두 방향으로 사과 시편을 채취하였다. 껍질을 제거하고 표면에서 1.0 cm, 2.0 cm, 3.0 cm인 위치를 중심으로 길이가 1.0 cm인 원통형 시편을 채취하였다. 사과 가운데를 기준으로 반대편 같은 위치에서 채취한 시편 두 개를 뚜껑이 달린 원심분리관에 같이 넣고 잘 으갠다. 내부 표준물질인 큐멘(Acros, 98%)의 농도가 50 mmol/l가 되도록 제조한 에탄올(덱산, 99.5%) 추출용액 5 ml를 마이크로 피펫으로 으갠 시편에 가하였다. 마개를 잘 막은 후 초음파 세척기(JAC, 4020)에 넣고 25 °C에서 60분간 진동을 가하여 과육에 들어 있는 페놀을 용출시켰다. 추출한 용액은 PTFE 필터(Whatman, 0.45 μm)로 거른 후, HP-5 모세관 칼럼(0.320 mm × 3 m)과 FID 검출기가 장착된 기체크로마토그래프(Donam Instrument, DS6200)에 주입하여 분석하였다. 크로마토그램에서 페놀/큐멘의 면적 비를 구한 후 검량선과 비교하여 페놀의 농도를 결정하였다. 매 실험마다 사과를 두 개씩 취하여 실험하므로 사과 개체별 차이에 기인한 오차를 줄였다.

페놀 증기에 노출되어 사과의 색깔이 달라지는 과정은 디지털 카메라(Nikon, Coolpix 5400)로 촬영하여 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

사과가 페놀에 노출되면 겉 표면이 검게 변한다. Fig. 4에서 보듯이 5일 정도 지나면 사과의 과피 일부가 변하기 시작하고, 10일이 지나면 과피 대부분이 검게 변했다. 13일이 지나면 사과가 새까맣게 변하였으며 15일 이후부터는 사과 과피에 검은 진액이 흘러 사과의 과육도 변질되기 시작했음을 보여준다. 사과의 종류나 왁스 등 피막제 처리 여부에 따라 차이가 있었겠지만 겉 표면을 디클로로메탄으로 잘 닦아주면 페놀 증기에 의해 사과 표면이 변색되는 거동이 비슷하였다.

페놀에 노출된 사과의 내부 위치별로 페놀 농도를 분석하여 Table 1에 정리하였다. 예상대로 과육에서 페놀의 농도는 과피에 가까울수록, 또 노출 기간이 길어질수록 높았다. 그러나 한 사과에서 페놀의 농도 변화를 계속 측정하지 않고 매번 다른 사과에서 측정하였으므로 사과 개체의 차이로 편차가 큰 측정값도 있다. 전체적으로는 내부로 갈수록 페놀 농도가 낮아지고 노출 시간이 길어지면 페놀 농도가 높아지는 하나, 위치별 농도 차이를 모사 결과와 비교하기에는 편차가 컸다.

Table 1. Concentration and uptake of phenol in apples exposed to its vapor at 25 °C

Time (day)	Phenol concentration (mol/m ³)			The uptake of phenol (mol)
	1 ^{a)}	2 ^{b)}	3 ^{c)}	
4	- ^{d)}	-	-	0
5	33	36	34	0.026
7	39	28	17	0.021
10	103	89	65	0.065
11	83	53	47	0.046
13	125	116	98	0.087
15	125	100	59	0.072
18	200	174	142	0.132

^{a,b,c)}the centers of samples were far from the surface of apples by 0.5 cm, 1.5 cm and 2.5 cm, respectively.
^{d)}trace.

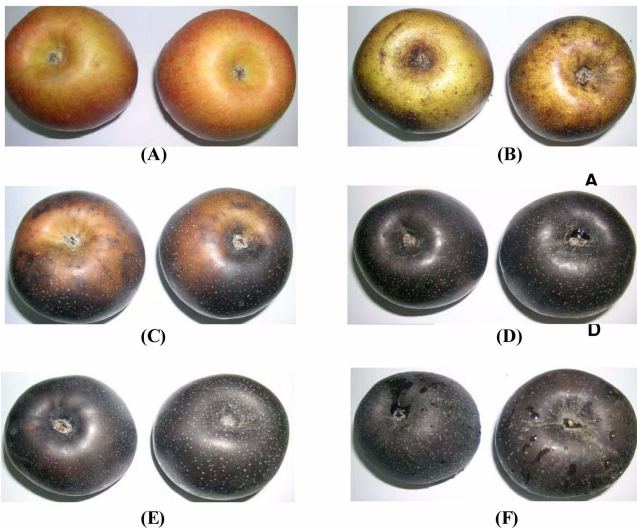


Fig. 4. Photos of apples exposed to phenol vapor of 0.35 Torr at 25 °C. exposing period: A; fresh, B; 5 day, C; 7 day, D; 10 day, E; 13 day, and F; 15 day.

과육 내 페놀의 농도 분포로부터 사과 내 페놀의 축적량을 구하여 Table 1의 오른쪽 칸에 정리하였다. 페놀 증기에 노출된 기간이 4일 이내일 때에는 사과 내 페놀 농도가 낮아 정량적인 측정이 어려웠다. 그러나 5일 후에는 페놀의 축적량을 결정할 수 있었다. 7일 부근에서는 페놀의 축적량이 완만하게 증가하였으나 10일 이후에는 페놀 축적량이 급격히 증가하였다. Fig. 4에 보인 사진에서도 7일 이후부터 사과의 표면이 검어지기 시작하여 10일 경과 후에는 사과 표면이 모두 검어졌다. 10일 후에는 표면이 검게 변해서 과피의 페놀 농도가 상당히 높아지고 과육으로 확산되는 페놀도 많아져서 축적량이 빠르게 증가한다. 15일 이후에는 과피에서 진액이 흘러나온다. 페놀의 확산 이외에 사과 내에서 화학반응이 일어나고 있는 징후이어서 확산에 의한 페놀의 축적량 측정이 더 이상 의미가 없다고 판단되어 18일까지 측정하였다. 과피는 과육에 비해 조직이 치밀하므로 과피에서 확산이 느려 초기에는 사과 내 페놀의 축적이 느리다. 그러나 일정 시간이 경과하여 과피에 페놀이 충분히 축적

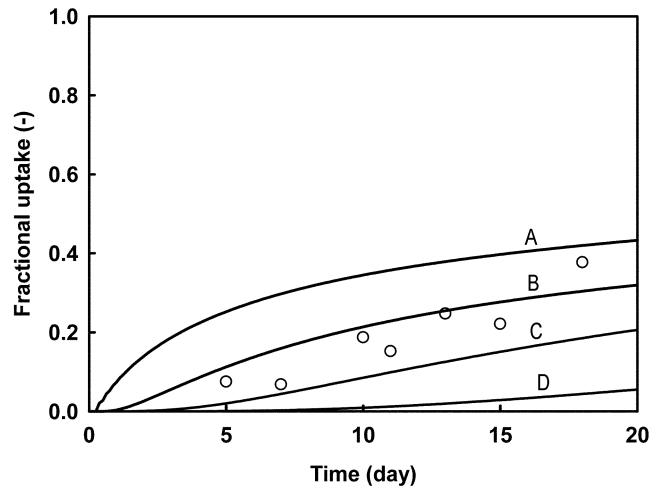


Fig. 5. Simulated results of phenol diffusion in apples with different D_{e1}. D_{e2} was set as 1.0×10⁻¹⁰ m²/s. A. 5.0×10⁻¹² m²/s, B. 1.0×10⁻¹² m²/s, C. 3.0×10⁻¹³ m²/s, D. 1.0×10⁻¹³ m²/s.

되면 과육에서는 확산이 상대적으로 빨라 사과 내 페놀의 축적량이 빠르게 증가한다.

확산속도식을 풀면 사과 내 위치별로 페놀 농도를 구할 수 있다. 그러나 Table 1에 보인 측정 결과의 편차가 커서 위치별 농도 모사는 의미 없다고 판단하였다. 따라서 노출기간에 따른 사과 내 페놀의 축적량 분율만을 모사하였다.

이론 부분의 검토 결과를 근거로 D_{e2}를 1.0×10⁻¹⁰ m²/s로 고정하고 D_{e1}을 10⁻¹²~10⁻¹³ m²/s 범위에서 바꾸어가며 축적량 분율 곡선을 모사하였다(Fig. 5). D_{e1} 값에 따라 축적량 분율 곡선의 시작점과 기울기가 상당히 달라진다. D_{e1}이 5.0×10⁻¹² m²/s이면 1일 이후에 페놀이 검출되나, D_{e1}이 3.0×10⁻¹³ m²/s로 작아지면 3일 이후로 검출 시기가 느려진다. 실험적으로 결정한 축적량 분율은 B와 C 모사 곡선 사이에 퍼져 있다.

페놀의 축적량 분율 곡선은 D_{e2}에 따라서도 달라진다. Fig. 6에는

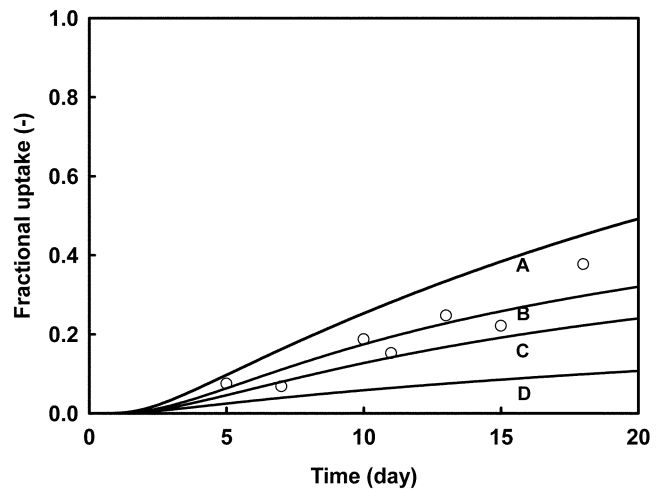


Fig. 6. Simulated results of phenol diffusion in apples with different D_{e2}. D_{e1} was set as 5.0×10⁻¹³ m²/s. A. 1.0×10⁻⁹ m²/s, B. 1.0×10⁻¹⁰ m²/s, C. 5.0×10⁻¹¹ m²/s, D. 1.0×10⁻¹¹ m²/s.

Table 2. Deviation of fractional uptakes between experimental results and simulation ones obtained adopting various effective diffusivities

D_{e1} (m ² /s)	D_{e2} (m ² /s)	Deviation (%) ^a
7.0×10^{-13}		5.2
6.0×10^{-13}		4.2
5.5×10^{-13}	1.5×10^{-10}	4.1
5.0×10^{-13}		4.0
1.0×10^{-13}		17
	2.0×10^{-10}	4.3
	1.5×10^{-10}	4.0
5.0×10^{-13}	1.0×10^{-10}	4.5
	5.0×10^{-11}	6.4
	1.0×10^{-11}	12

$$^a \text{Deviation} = \frac{\sum_{k=1}^m |F_{exp,j} - F_{sim,j}|}{m} \times 100$$

D_{e1} 을 5.0×10^{-13} m²/s로 고정하고 D_{e2} 를 10^{-9} ~ 10^{-11} m²/s 범위에서 바꾸어가며 모사한 축적량 분율 곡선을 보였다. D_{e1} 이 고정되었으므로 페놀의 검출 시기는 비슷하나 D_{e2} 에 따라 곡선의 기울기가 달라져서 D_{e2} 가 커지면 페놀의 축적량이 빠르게 증가된다. 실험 결과는 B와 C 모사 곡선 주위에 퍼져 있다.

D_{e1} 과 D_{e2} 두 유효확산계수를 추정하기 위하여 이들의 값을 바꾸어가며 계산한 이론적 축적량 분율과 실험적으로 측정된 축적량 분율의 편차를 구하였다. Table 2에 정리한 대로 실험값과 모사값의 편차는 D_{e1} 이 5.0×10^{-13} m²/s이고 D_{e2} 가 1.5×10^{-10} m²/s일 때 가장 적었다. 이 값을 적용하여 모사한 축적량 분율 곡선을 실험으로 측정된 결과와 함께 Fig. 7에 나타내었다. 3일 후부터 페놀이 축적되기 시작하며 5일부터 축적량이 빠르게 증가하는 실험 결과들을 모사 결과가 잘 반영한다. 또 과피에서 유효확산계수가 과육보다 10^3 배 정도 작아서 조직이 치밀한 과피에서 페놀이 느리게 확산됨도 보여준다. 과육에서 페놀의 유효확산계수 추정 값은 1.5×10^{-10} m²/s로, 페

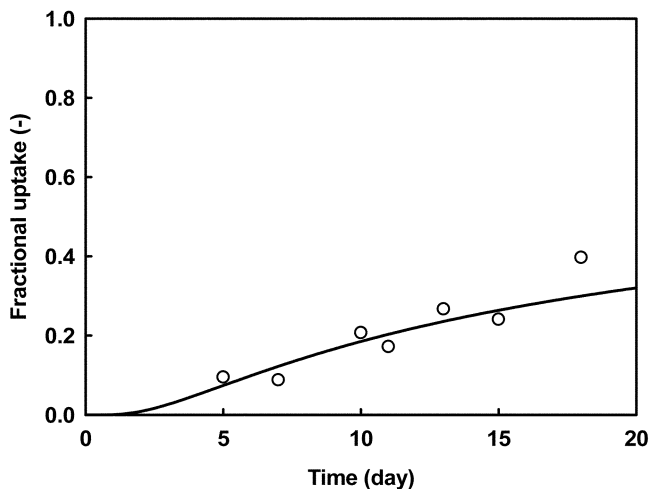


Fig. 7. Comparison between the experimentally determined fractional uptakes of phenol in apples exposed to phenol vapor of 0.35 Torr at 25 °C and the simulated fractional uptake curve of phenol in apple with $D_{e1}=5.0 \times 10^{-13}$ m²/s and $D_{e2}=1.5 \times 10^{-10}$ m²/s.

놀의 분자확산계수 1.02×10^{-9} m²/s보다 약간 작았으나[13], 폴리스타이렌에서 페놀의 유효확산계수 $\sim 10^{-11}$ m²/s보다는 약간 컸다[14].

사과 내에서 페놀의 농도를 위치별로 정확하게 구할 수 있으면 회귀분석 방법을 이용하여 페놀의 유효확산계수를 더 정확하게 구할 수 있다. 한 개의 사과에서 확산 과정을 시간별로 조사할 수 있으면 측정 결과의 정확성이 높아질 수 있다. 이를 위하여 페놀 용액에 사과를 담가 페놀의 농도 변화를 측정하였으나, 페놀이 사과 겉질과 반응하여 표면에 생성된 검은 물질이 용액으로 용출되어 페놀의 농도 변화 측정이 어려웠다. 이 논문에서 사용한 측정 방법은 매번 다른 사과에서 축적량을 결정하므로 개별 차이로 인한 오차가 크나, 페놀의 축적량 분율을 실제로 측정하고 이로부터 과피와 과육에서 유효확산계수를 추정했다는 데 의의가 있다. 축적량 분율 곡선의 경향이나 추정된 유효확산계수도 합리적이어서 사과 내에서 페놀의 확산 과정을 설명할 수 있었다.

5. 결 론

사과 내에서 페놀의 확산 과정을 과피와 과육의 연계 확산으로 설정한 속도식으로 모사하였다. 페놀의 유효확산계수를 과육에서는 1.5×10^{-10} m²/s로, 과피에서는 5.0×10^{-13} m²/s로 설정하면, 25 °C에서 페놀 포화 증기에 노출된 사과에서 측정된 사과 내 페놀의 축적량 분율 곡선을 잘 모사할 수 있었다. 모사 결과에서 추정된 과육에서 페놀의 유효확산계수는 분자확산계수보다는 작았으나 폴리스타이렌에서 유효확산계수보다는 약간 컸다. 조직이 치밀한 과피에서는 페놀의 확산이 느려 유효확산계수가 과육에 비해 상당히 작았다.

사용기호

- C : concentration of phenol in apple [kg/m³]
- C₀ : initial concentration of phenol at the surface of apple at t = 0 [kg/m³]
- D_e : effective diffusivity of phenol in apple [m²/s]
- D_{e1} : effective diffusivity of phenol in the rind of apple [m²/s]
- D_{e2} : effective diffusivity of phenol in the flesh of apple [m²/s]
- F_{exp,j} : fractional uptake of phenol based on experimental results [-]
- F_{sim,j} : fractional uptake of phenol based on simulation [-]
- i : point counter for the x-direction [-]
- j : point counter for the t-direction [-]
- k : point counter for measured fraction uptake [-]
- m : number of measured fractional uptakes [-]
- n : number of grids for the simulation of apple [-]
- P_{PeOH} : vapor pressure of phenol at 25 [Torr]
- Q : uptake of phenol in apple [mol]
- Q_∞ : equilibrium uptake of phenol in apple [mol]
- R₀ : radius of apple core [m]
- R_f : radius to the interface between the rind and flesh of apple [m]
- R_s : radius of apple [m]
- r : radial distance of apple [m]
- U : dimensionless concentration of phenol defined as C/C₀ [-]
- t : time [s]

참고문헌

1. Kim, C. C., "Influence of Heat, Ultraviolet and Ethylene Absorber Treatments on Storage Life in 'Fuji' Apples;" *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **38**(2), 153-156(1997).
2. Lee, J. C., Kwon, O. W. and Ryou, M. S., "Effects of Prolong on Keeping Quality and Ethylene Evolution in 'Tsugaru' Apple Fruits;" *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **27**(4), 347-352(1986).
3. Lee, C. S., Kang, S. M., Hong, S. J., Yun, S. D. and Lee, Y. C., "Effects of Dichlorprop and GA₃ on Micro-structure of 'Tsugaru' Apple Fruit Cells during Storage;" *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **41**(2), 187-189(2000).
4. Veraverbeke, E. A., Verboven, P., Scheerlinck, N., Hoang, M. L. and Nicolai, B. M., "Determination of the Diffusion Coefficient of Tissue, Cuticle, Cutin and Wax of Apple;" *J. Food Eng.*, **58**, 285-294(2003).
5. Figen, K. E. and Mustafa, S., "Modelling of Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Apples;" *J. Food Eng.*, **46**, 243-250(2000).
6. Veraverbeke, E. A., Verboven, P., Oostveldt, P. V. and Nicolai, B. M., "Prediction of Moisture Loss across the Cuticle of Apple (*Malus sylvestris* subsp. *mitis* (Wallr.)) during Storage: Part 1. Model Development and Determination of Diffusion Coefficients;" *Postharvest Biol. & Technol.*, **30**, 75-88(2003).
7. Veraverbeke, E. A., Verboven, P., Oostveldt, P. V. and Nicolai, B. M., "Prediction of Moisture Loss across the Cuticle of Apple (*Malus sylvestris* subsp. *mitis* (Wallr.)) during Storage: Part 2. Model Simulations and Practical Applications;" *Postharvest Biol. & Technol.*, **30**, 89-97(2003).
8. Kim, S. B. and Kim, C. S., "Studies on the Pathogenicity and the Ecology of Apple Rot Caused by *Botryosphaeria dothidea*;" *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **30**(4), 285-293(1989).
9. Seo, J. H., Hwang, Y. S., Chun, J. P. and Lee, J. C., "Changes of Phenolic Compounds and Occurrence of Skin Browning and Characterization of Partially Purified Polyphenol Oxidases in Oriental Pear Fruits;" *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **42**(2), 184-188(2001).
10. Hwang, B. K. and Lee, Y. S., "Biochemical Characteristics of Apple Rot Caused by *Macrophoma* sp. II. Phenolic Compound Content in Infected Fruits;" *Korean, J. Plant Prot.*, **21**(4), 222-226(1982).
11. Constantinides, A. and Mostoufi, N., "Numerical Methods to Chemical Engineers with MATLAB Applications;" Prentice Hall PTR, New Jersey, 395-399(2000).
12. Yaws C. L., "Chemical Properties Handbook;" McGraw-Hill, New York(1999).
13. Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S., "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control;" Lewis Publishers Inc., Michigan, 51-53(1992).
14. Noll, K. E., Gounaris V. and Hou, W. S., "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control;" Lewis Publishers Inc., Michigan, 49-70(1992).