

# Pd/ZSM-5 촉매와 저온 플라즈마를 이용한 사과와 키위의 상온 저장 안정성 향상

김승건 · 이호원 · 목영선<sup>†</sup> · 유승민\* · 전형원\* · 김성봉\*

제주대학교 생명화학공학과, \*한국핵융합에너지연구원 플라즈마기술연구소  
(2021년 7월 16일 접수, 2021년 9월 17일 수정, 2021년 9월 17일 채택)

## Improvement of Storage Stability of Apple and Kiwi at Room Temperature Using Pd/ZSM-5 Catalyst and Nonthermal Plasma

Seung-Geon Kim, Ho-Won Lee, Young Sun Mok<sup>†</sup>, Seungmin Ryu\*, Hyeongwon Jeon\*, and Seong Bong Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea  
\*Institute of Plasma Technology, Korea Institute of Fusion Energy, Jeollabuk-do 54004, Republic of Korea  
(Received July 16, 2021; Revised September 17, 2021; Accepted September 17, 2021)

### 초 록

본 연구에서는 촉매-플라즈마 반응기를 농산물(사과, 키위) 저장기에 적용하여 저장 중 발생하는 에틸렌을 제거하고자 하였다. 1 m<sup>3</sup> 유닛 컨테이너 2개를 제작하여 에틸렌을 처리하지 않는 대조군과 발생하는 에틸렌을 촉매와 플라즈마에 의해 처리하는 실험군으로 구분하여 상온에서의 장기 저장성을 비교하였다. 또한 실험군에는 곰팡이 등의 세균 증식을 억제하기 위하여 소량의 오존을 주입하였다. 상온에서 사과와 키위를 각각 50 day와 57 day 동안 저장하여 에틸렌 농도 변화, 경도, 당도, 산도, 및 손실율을 비교하였다. 저장기간 동안의 에틸렌 농도 변화는 대조군이 실험군에 비해 높게 나타나 실험군에서 에틸렌이 효과적으로 제거되는 것으로 나타났다. 저장 후의 경도, 당도 및 당산비는 저장 전에 비해 좋게 나타났으며, 특히 키위가 사과에 비해 높게 향상하였다. 또한 저장 종료 후, 대조군에서 사과와 키위의 손실율은 각각 10%와 54.1%로 나타났으나, 실험군에서의 손실율은 각각 6%와 34.8%로 나타났다. 따라서 실험군의 저장성이 대조군에 비해 좋게 나타났다.

### Abstract

A catalyst-plasma reactor was applied to the storage of agricultural products, e.g., apple and kiwi, to remove the ethylene generated during the storage. Two 1-m<sup>3</sup> unit containers were prepared, and the long-term storage stability of the control group at room temperature was compared with that of the experimental group of which the produced ethylene was treated by the catalyst-plasma reactor. In case of the experimental group, a small amount of ozone was injected to the unit container to suppress the growth of microorganisms such as mold. The apples and kiwis were stored at room temperature for 50 and 57 days, respectively, and the changes in ethylene concentration, hardness, sugar content, acidity, and loss rate were compared. The ethylene concentration during the storage for the control group was higher than that for the experimental group, indicating that the ethylene was effectively removed. Hardness, sugar content, and sugar acid ratio after the storage were better than before the storage, and in particular, the storage stability of kiwifruit was improved significantly. In addition, after the storage, the loss rates of apples and kiwis in the control group were 10 and 54.1%, respectively, but the loss rates in the experimental group were 6 and 34.8%, respectively. Therefore, the storage stability of the experimental group was a lot better than that of the control group.

**Keywords:** Apple, Kiwi, Ethylene, Plasma, Pd/ZSM-5

## 1. 서 론

에틸렌(ethylene)은 종자의 발아, 과실의 성숙, 노화 등의 특정 발육

단계나 옥신(auxin) 처리, 상처, 스트레스 등의 특정 조건에서 다량으로 생성되며, 식물 성장 조절에 중요하게 관여한다고 알려져 있다[1]. 에틸렌은 식물의 노화를 촉진시키는 호르몬으로 과실의 성숙, 낙엽, 낙과, 조직의 연화 또는 탈리 등 다양한 식물의 생리현상에 영향을 미친다[1,2]. 과실은 호흡의 변화에 따라 호흡급등형(climacteric type)과 호흡비급등형(non-climacteric type)으로 구분하고, 에틸렌을 발생시키는 호흡급등형 과실에는 사과, 키위, 배, 복숭아, 감 등이 포함되고, 호흡비급등형에는 포도, 감귤, 오렌지 등이 포함된다[1,3]. 동일 품종의

<sup>†</sup> Corresponding Author: Jeju National University  
Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju 63243, Republic of Korea  
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jejunu.ac.kr

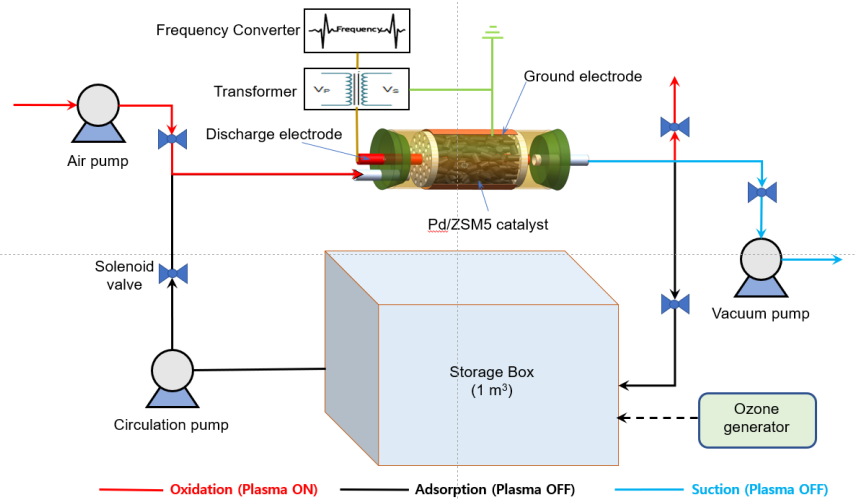


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

과실은 대부분 비슷한 시기에 수확함과 동시에 유통을 하면 가격하락의 원인이 된다. 그러므로 동시 출하를 막기 위하여 저장을 통하여 유통시기를 조절한다. 하지만, 과실류의 경우에 밀폐된 공간에 저장을 할 경우에 과실에서 발생하는 에틸렌이 축적되므로 생리적으로 여러 가지 영향을 주어 장기간 저장이 어렵다[1].

과실 저장과정에서 발생하는 에틸렌을 처리하는 방법에는 발생하는 에틸렌의 농도를 낮추는 방법과 생성된 에틸렌을 제거하는 방법으로 크게 두 가지로 나눌 수 있다[4]. 농산물 저장고에서 발생하는 에틸렌 발생을 억제하는 방법에는 CA (controlled atmosphere) 저장[5]이나 MA (modified atmosphere) 저장[6]과 같은 물리적인 방법, 1-MCP (1-methylcyclopropene)[7] 또는 일산화질소(nitric oxide)[8]를 이용하여 화학적으로 처리하는 방법, 코팅 방법[9] 등이 있고, 생성된 에틸렌을 제거하여 저장고 내의 농도를 낮추는 방법에는 흡착[10], 오존처리[11], 이산화염소 (ClO<sub>2</sub>) 처리[12], 과망간산칼륨/촉매 처리[13], 저온 플라즈마[14] 등의 기술들이 보고되어 있다.

최근에는 플라즈마와 흡착/촉매를 이용하여 과실의 저장 중 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거시키고 이를 통해 저장 안정성을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다[4,15]. Jo 등[4]에 의하면 플라즈마-촉매 및 오존처리 공정을 통해 사과 저장과정에서 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있고, 당도와 산도 등 저장 후 사과의 품질은 무처리군(대조군)에 비해 더 우수하다. 그러나 저장 기간이 10 day로 비교적 짧아 장기간 저장 안정성을 평가하기 어려우며, 사용된 촉매가 Ag/13X zeolite로서 수분에 취약한 문제점이 있다. 또한 선행연구의 농산물 저장 용량은 6.5 L로 매우 작아 실용화 가능성을 판단하기 어렵다. 농산물 저장시설의 상대습도는 90% 이상으로 매우 높아 소수성 흡착제에 기반한 촉매가 필요하다. 소수성 흡착제인 ZSM-5에 팔라듐(Pd)을 담지한 촉매는 상대습도 100%와 CO<sub>2</sub> 1% 조건에서도 에틸렌을 효과적으로 흡착시킬 수 있다[15].

본 연구에서는 촉매-플라즈마 반응기를 농산물 저장고에서 발생하는 에틸렌 처리에 적용하였으며, 일반적인 저온 저장과는 달리 1 m<sup>3</sup> 유닛 컨테이너에 사과와 그린키위를 상온에서 저장하며 장기 저장성을 조사하였다. 본 연구에서 사용한 저장 시스템의 부피는 1 m<sup>3</sup> (1000 L)로 실용화 가능성을 판단하기에 충분하며, 상온에서 장시간 (50 day 이상) 시험이 이루어졌다. 또한 과채류 부패의 또 다른 원인인 미생물

증식 억제에 대한 효과도 조사하였고, 에틸렌 농도 이외에 저장 환경에 영향을 미치는 습도, 온도, 이산화탄소에 대한 장시간 모니터링을 수행하였다. 사과 또는 키위에서 발생하는 에틸렌을 처리하지 않는 대조군과 촉매-플라즈마에 의해 에틸렌을 처리하는 실험군으로 구분하여 저장기간 동안(사과: 50 days; 키위: 57 days)의 에틸렌, 이산화탄소 및 온도 변화를 조사하고, 저장이 종료된 후 과실의 주요 물성 특성인 경도, 당도, 산도, 당산비 및 손실율을 비교하였다. 사용된 흡착제/촉매는 이온교환법으로 제조된 Pd/ZSM-5였으며, 원통형 플라즈마 반응기는 세라믹 관을 유전체로 하여 제작되었다. 사과(품종: 미안마)와 그린키위(품종: 헤이워드)가 이용되었다.

## 2. 실험

1 m<sup>3</sup> (1m × 1m × 1m) 유닛 컨테이너 2개(대조군, 실험군)를 아크릴판으로 제작하여 각각의 컨테이너에 사과(품종 : 미안마)와 키위(품종 : 헤이워드)를 넣고, 사과와 키위에서 발생하는 에틸렌을 처리하지 않는 대조군과 발생하는 에틸렌을 플라즈마/흡착 촉매 방식으로 처리하는 실험군의 저장 특성을 비교하였다.

Figure 1은 실험군인 저장용 1 m<sup>3</sup> 유닛 컨테이너의 에틸렌 처리 장치 모식도를 나타낸 그림이다. 저장고에 연결된 플라즈마 발생장치, 공기 순환용 팬, 탈착용 진공 펌프 및 솔레노이드 밸브의 작동은 PLC (Programmable logic controller)를 이용하여 제어하였다. 에틸렌 처리군(실험군)에서는 흡착/분해/탈착 운전 시간을 각각 60 min, 12 min 및 8 min으로 설정하여 80 min을 1주기로 하였다. 실험군에서는 곰팡이 등의 세균 증식을 억제하기 위하여 소량의 오존을 주입하였다. 오존발생기는 타이머를 이용하여 제어하였으며, 오존은 1회/day 주입하였고, 주입시 실험군 저장고의 오존 농도는 10 ppm이 되도록 하였다. 하지만 실험군과 달리 대조군의 경우에는 내부 공기를 순환시키기 위한 순환 팬(Fan) 만 장착하였다.

실험에 사용한 플라즈마 발생장치는 주파수 변환기(frequency converter, KCP-2B, Sam Poong Power Co., Korea)와 고전압변압기(정격 입력 220 V, 정격출력 20 kV, 주파수 400 Hz)로 구성되어 있으며, 고전압변압기에 공급되는 전압은 주파수 변환기에 의해 조절하면서 촉매-플라즈마 반응기에 공급되는 2차 전압을 제어하였다. 촉매-플라즈

마 반응기는 길이가 600 mm 원통형 세라믹관(내경 22 mm, 외경 30 mm)과 직경과 길이가 각각 3.2와 360 mm인 스테인리스 스틸봉으로 구성되었고, 스틸봉과 세라믹관 사이에 Pd/ZSM-5로 충전하였다. 세라믹관 외벽을 구리 박막으로 150 mm만큼 감싼 후에 접지 전극에 연결하였고, 스테인리스 스틸봉(방전 전극)에는 교류 고전압(주파수 400 Hz)을 인가하여 플라즈마를 생성시켰다.

실험군의 운전 조건은 1차 공급전압 130V, Pd/ZSM-5 40 g, 순환유량 10 L/min으로 하였으며, 제올라이트에 흡착된 에틸렌을 플라즈마로 분해하는 단계에서는 외부 공기를 4 L/min으로 공급하였다. 본 연구에 사용한 Pd/ZSM-5는 이온교환방법으로 제조하여 사용하였고(Pd 함량: 0.36 wt%)[15], ZSM-5 (822HOD3A, TOSOH, Japan)의 직경은 3 mm이다. 본 연구에 사용된 ZSM-5는 실리카/알루미나 비율이 23.8이며, 이 비율이 큰 제올라이트는 소수성을 가진다[16].

대조군과 실험군에서 발생하는 에틸렌은 GC (450GC, BRUKER)를 이용하여 측정하였으며, 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)를 사용하였다. 측정에 사용한 컬럼은 BR-624ms (FS 60m, 0.32 mmID, 1.8  $\mu$ m, BRUKER)였다. GC의 운전 조건은 다음과 같다. 오븐 온도를 50  $^{\circ}$ C에서 1  $^{\circ}$ C/min씩 올리고 55  $^{\circ}$ C에서 30 s 동안 유지하였고, 인젝터(injector) 온도는 150  $^{\circ}$ C, 검출기 온도는 270  $^{\circ}$ C, 운반기체(carrier gas)는 질소(유량: 2.0 L/min), split ratio는 18:1로 하였다. 저장 전과 저장 후의 사과와 키위 경도는 물성측정기(COMPAC-100II, Sun Scientific, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 측정에 사용한 아답터의 직경은 3 mm였다. 사과와 키위 껍질은 섬유질이 많이 있어서 물성 측정이 어려우므로 껍질을 제거한 후에 경도를 측정하였고, 경도의 단위는  $g_r$ 로 나타내었다. 당도는 굴절 당도계(PAL-1, ATAGO, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 산도 측정에는 적정법[4, 17]을 이용하였다. 저장고 내의 이산화탄소 농도는 기체센서(MINIR-20, GSS)를 이용하여 측정하였고, 저장고 내의 상대습도 측정에는 온도/습도 센서(Datalogger 42270, EXTECH Instruments, China)가 이용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상온에서 사과의 저장성 평가

Figure 2는 촉매-플라즈마 반응기에 인가된 2차 전압에 따른 에틸렌 처리 효과를 나타낸다. 본 연구의 농산물 저장 시스템에서는 내부 공기가 촉매-플라즈마 반응기를 통해 순환되며 에틸렌이 처리되므로, 효과적으로 에틸렌을 제거할 수 있는 조건을 선정해야 한다. Pd/ZSM-5는 에틸렌 흡착 성능이 매우 우수하여 흡착에 의한 제거와 플라즈마에 의한 제거를 구분하기가 어렵다. 따라서 흡착에 의한 제거와 플라즈마에 의한 제거를 명확히 구분하기 위해서 우선 Pd/ZSM-5 촉매에 에틸렌을 완전히 포화시킨 다음, 연속적으로 에틸렌이 유입되는 조건에서 플라즈마를 발생시켜 에틸렌 농도변화를 관찰하였다. 이러한 실험에서 플라즈마 발생시 흡착/포화되어 있던 에틸렌의 탈착이 일어나 유입되는 에틸렌과 혼합되기 때문에 농도가 곧바로 정상상태에 도달하지 않는다. 촉매-플라즈마 반응기에 유입되는 에틸렌의 농도는 110 ppm이고 유입 유량은 2 L/min이었다. 반응기 유입 기체의 상대습도는 100%로 저장고의 습도와 비슷한 조건이었다. 또한 주파수변압기의 1차 전압이 100, 115, 130 및 145 V일 때, 고전압변압기에 의해 촉매-플라즈마 반응기에 공급되는 2차 전압은 각각 10.6, 13.3, 15.9 및 17.4 kV로 나타났으며, 각 전압에서의 평균 방전전력은 3.6, 42.7, 88.9, 103.8 W였다. Figure 2에서 보는 것과 같이 2차 전압이 10.6 kV에서는 시간이 지남에 따라 반응기 출구에서 에틸렌 농도가 지속적으로

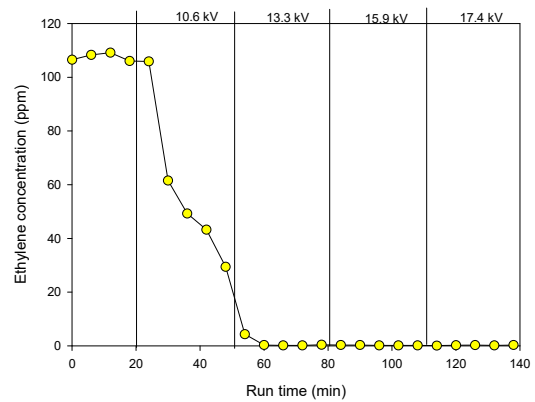


Figure 2. Dependence of the ethylene concentration on the applied voltage.

감소하였고, 13.3 kV 이상의 전압에서는 유입되는 에틸렌이 모두 분해되었다. 이와 같이 습도가 높은 조건에서도 에틸렌이 잘 제거되었으며, 촉매-플라즈마 반응기를 저장고에 적용할 경우, 농산물의 저장 과정에서 발생하는 에틸렌을 효과적으로 제거할 수 있다.

1 m<sup>3</sup>의 유닛 컨테이너 저장고(대조군과 실험군)에 사과를 각각 100 개씩 넣고 50 day 동안 저장하였다. 저장고 내부 온도를 조절하지 않은 상태에서 상온 저장을 하여 에틸렌 농도, 이산화탄소 농도, 온도 및 습도를 연속 측정하였다. 또한 저장이 종료된 후에 사과의 경도, 당도, 산도 및 부패 사과 개수 등을 측정하여 저장성을 평가하였다. Figure 3은 저장기간 동안에 사과 저장고(대조군과 실험군)내 에틸렌 농도, 이산화탄소 농도, 온도 및 상대습도 변화를 나타낸 그림이다. Figure 3(a)에 보는 바와 같이 에틸렌 농도는 실험군에 비해 대조군의 에틸렌 농도가 매우 높게 나타났으며, 저장고에서 발생하는 에틸렌이 효율적으로 제거되었다. 대조군의 에틸렌 농도는 초기 6 day까지는 완만하게 증가하였으나, 6 day 이후부터는 37 day까지 급격하게 증가하여 에틸렌 농도가 178.9 ppm에 도달하였으며, 38 day 이후부터는 거의 증가하지 않았다. 이는 37 day 이후부터 저장된 사과에서 에틸렌이 발생하지 않는 것으로 판단된다. 반면 실험군의 경우 50 day 경과 후에도 에틸렌 농도가 매우 낮게 유지되었고, 종료 직전의 에틸렌 농도는 6.7 ppm이었다. Figure 3(b)는 대조군과 실험군의 이산화탄소 변화를 나타낸 그림으로 에틸렌 농도 변화와 마찬가지로 실험군에 비해 대조군의 이산화탄소가 상당히 높게 나타났다. 대조군에서 이산화탄소 농도의 변화는 대조군의 에틸렌 농도 변화와 비슷하게 증가하였으나, 실험군의 이산화탄소 농도의 변화는 47 day까지는 완만하게 증가하였다. 이와 같이 실험군의 이산화탄소가 대조군에 비해 낮게 나타난 것은 에틸렌 제거에 따른 사과의 호흡감소와 이산화탄소의 흡착 때문으로 사료된다. Figure 3(c)는 저장고 내외부의 온도 변화를 나타낸 그림으로 내부와 외부의 온도 차이는 거의 없었으며, 이는 저장 실험을 하는 동안 외부의 온도를 조절하지 않고 저장 실험을 하였기 때문이다. Figure 3(d)는 저장고 내부와 외부의 상대습도 변화를 나타낸 그림으로써 온도와 마찬가지로 저장고 외부의 상대습도는 크게 변화하는 것에 비해 저장고 내부(대조군과 실험군)의 상대습도는 초기 3 day를 제외하고는 거의 일정하게 나타났다. 운전 시간에 따른 대조군과 실험군의 습도 변화를 보면, 대조군의 경우 상대습도는 3 day 이후부터 100%에 도달하였으며, 실험군의 상대습도는 약 78%에 도달하였다.

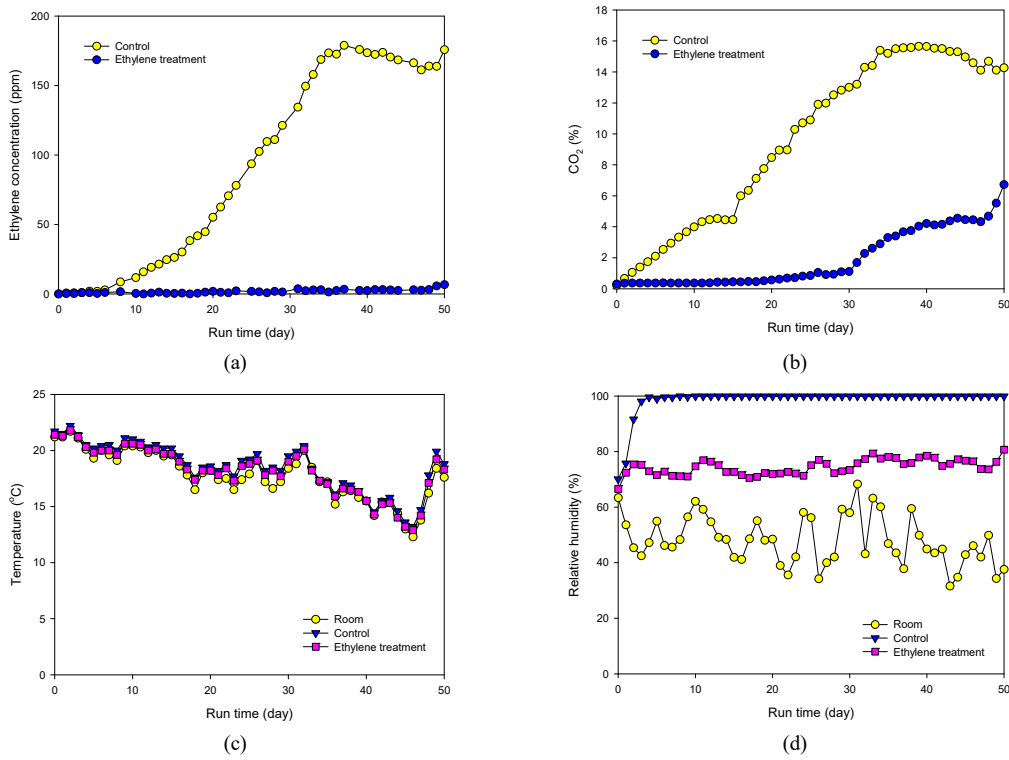


Figure 3. Variations of ethylene concentration (a), CO<sub>2</sub> concentration (b), temperature (c), and relative humidity (d) for the control and the experimental group during the storage of apple.

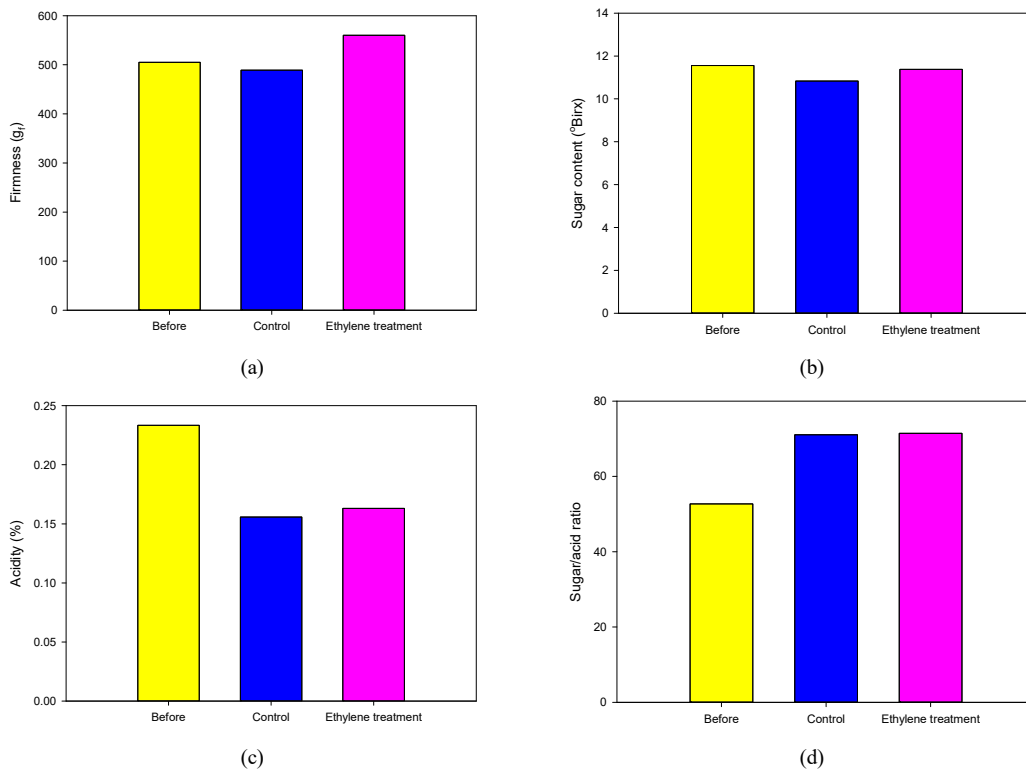


Figure 4. Changes in hardness (a), sugar content (b), acidity (c) and sugar/acid ratio (d) before and after the 50-day storage of apple.



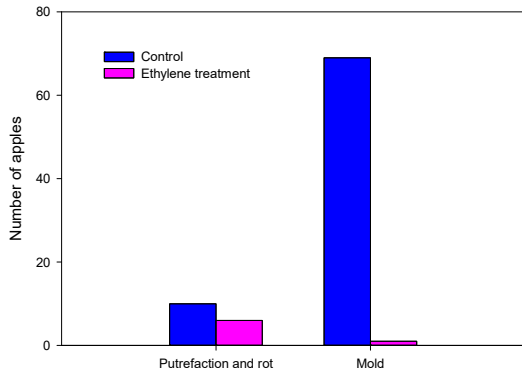


Figure 5. Number of rotten and moldy apples in the control and the experimental group.

이는 대조군의 경우에는 사과가 호흡하면서 발생하는 수분이 저장고 내에 순환되어 저장고 내부에 축적되는 반면에, 실험군의 경우에는 사과가 호흡하면서 발생하는 수분이 제올라이트에 흡착되어 제거되기 때문이다.

Figure 4은 대조군과 실험군에 대해 저장 전과 후의 경도(firmness), 당도(sugar content), 당산비(sugar/acid ratio) 및 산도(acidity) 변화를 나타낸 그림이다. Figure 4(a)는 저장 전과 저장 후의 대조군과 실험군의 경도 변화를 나타낸 그림으로 저장 전과 후에 무작위로 10개의 사과를 선택하였으며, 사과 1개당 6회 경도를 측정하여 총 경도를 60회 측정된 값을 평균하였다. 경도는 저장 전에 비해 대조군의 경우는 조금 낮게 나타났으나, 실험군의 경우는 조금 높게 나타났고, 실험군에 비해 대조군이 높게 나타났으나, 그 차이는 미미하였다. 저장 전과 후의 경도를 보면, 저장 전은 505.1 g, 대조군 488.8 g, 실험군 559.9 g로 나타났다. Figure 4(b)와 (c)는 저장 전과 후의 대조군과 실험군의 당도와 산도 변화를 나타낸 것으로 산도와 당도 또한 10개의 사과를 무작위로 채취하여 껍질을 제거한 후 개당 3회 측정하여 평균값을 산출하였다. 당도도 경도와 마찬가지로 저장 전에 비해 대조군의 경우는 조금 낮게 나타났으나, 실험군의 경우는 조금 높게 나타났고, 실험군의 당도가 대조군에 비해 높게 나타났다. 저장 전의 당도는 11.6 °Brix, 저장 후 대조군과 실험군의 당도는 각각 10.8과 11.4 °Brix로

나타났다. 산도는 저장 후의 대조군과 실험군 모두 저장 전에 비해 낮게 나타났으며, 대조군과 실험군을 비교하면, 산도는 대조군이 실험군에 비해 조금 높게 나타났다. 저장 전의 산도는 0.23%, 저장 후 대조군과 에틸렌 처리군의 산도는 각각 0.156%와 0.163%로 나타났다. 산도가 저장 전에 비해 저장 후에 감소하는 이유는 유기산이 과실의 숙성 중 호흡으로 인하여 기질로 소모되거나 당으로 전환하기 때문이다 [18]. Figure 4(d)는 당산비를 나타낸 그림이다. 저장 전에 비해 대조군과 실험군 모두 높게 나타났고, 저장이 끝난 사과인 경우에 실험군이 대조군에 비해 당산비가 조금 높게 나타났다. 저장 전의 당산비는 52.7이고, 50 day 저장이 끝난 대조군과 실험군의 당산비는 각각 71.0와 71.4로 나타났다. 한편, Yoo 등[19]은 2개월 동안 저온(0, 4 °C) 저장한 ‘홍로’ 사과의 경우 경도와 산도는 감소하였으나 당도는 거의 변하지 않는다고 보고하였는데, 본 연구의 상온 저장과 문헌의 저온 저장과의 차이점으로 해석된다.

Figure 5는 50 day 동안 1 m<sup>3</sup> 유닛 저장고에서 대조군과 실험군에서 저장이 끝난 사과의 부패하거나 썩은 사과와 표면에 곰팡이가 발생한 사과의 개수를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 것과 같이 대조군과 실험군에서 부패 또는 썩은 사과의 개수는 각각 10개와 6개로 나타났으며, 손실율은 대조군인 경우에는 10% (10개/100개), 실험군인 경우에는 6% (6개/100개)로 나타났다. 또한 곰팡이가 발생한 사과 개수를 보면, 실험군에서는 1개인 반면에 대조군에서는 69개로 훨씬 많이 발생하였다. 대조군에서 발생한 곰팡이는 주로 사과 꼭지 혹은 꽃받침대(calyx)에서 많이 나타났다. Figure 6은 저장을 종료한 대조군과 실험군의 사과 모습을 촬영한 사진이다.

실험군에서 곰팡이와 같은 세균의 제거 효과를 관찰하기 위하여 1 m<sup>3</sup> 유닛 컨테이너에 푸른색 곰팡이를 접종한 다음 촉매-플라즈마 반응기와 간헐적인 소량의 오존 주입을 이용하여 제거하는 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 푸른색 곰팡이는 감귤에 붙어 있는 푸른색 곰팡이를 저장고(실험군)에 넣어 낸 다음 저장고 내부에 있는 순환팬으로 부유시킨 후, 낙하 세균과 표면 진균수의 변화를 조사하였다. 분석용 낙하 세균과 표면 진균을 채취할 때는 순환 팬을 정지시켰다. 저장고 내의 세균 검사를 위한 시료 채취는 낙하법을 사용하였다. 낙하법에 의한 세균 시료의 채취를 위해 1 m<sup>3</sup> 저장고에 준비된 PDA (potato dextrose agar) 배지의 뚜껑을 완전히 열어 20 min 동안 방치한 후 뚜껑을 닫아서 시료를 채취하였다. 표면 검사법에 의한 진균 시료의 채취를



Figure 6. Photos of the apples taken after 50-day storage for the control (a) and the experimental group (b).

위해 식염수가 들어 있는 시험관 안에 면봉을 넣고 적당히 적신 다음, 검사할 표면에 채취틀(10 cm × 10 cm)을 대고 면봉으로 천천히 가로 세로로 문질러 준 후에 문지른 면봉을 식염수가 들어 있는 시험관 안에 넣고 뚜껑을 닫아서 시료를 채취하였다. 채취한 낙하 세균과 표면 진균은 식품공전에 의하여 측정하였다.

Figure 7은 7 day 동안 실험군에서 낙하 세균과 표면 진균의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 세균과 진균은 운전 하루 만에 모두 사멸되었으며, 이후에도 더 이상 증식하지 않았다. 초기 낙하 세균과 표면 진균은 각각 2 CFU/20 min 과 10 개/100 cm<sup>2</sup>이었으나, 운전을 시작한 지 1 day만에 낙하 세균과 표면 진균이 모두 사멸되었다. 이는 저장이 종료된 대조군과 실험군에서 곰팡이가 붙어 있는 사과와 개수(Figure 5)와 일치하는 결과이다. 본 실험에는 푸른색 곰팡이를 대상으로 하였으나, 다른 세균류에도 효과가 유사할 것으로 판단되며, 농산물의 저장 중 품질변화 문제를 방지할 수 있을 것으로 사료된다. Bourke 등[20]의 연구에 의하면, 플라즈마에 의해 생성된

활성 성분들은 미생물에 의한 오염을 제어할 수 있다. 따라서, 본 연구와 같은 플라즈마와 촉매 반응기의 주기적 운전 시스템을 이용하면 호흡 및 숙성 과정에서 생성되는 에틸렌 뿐 아니라 미생물도 효과적으로 제어되어 과채류를 상온 또는 저온에서 장기간 보존할 수 있게 된다.

3.2. 상온에서 키위의 저장성 평가

1 m<sup>3</sup>의 저장고에서 키위를 57 day 동안 저장하며 대조군과 실험군에서의 에틸렌 농도, 이산화탄소 농도 및 온습도를 측정하였고, 저장이 종료된 후에 키위의 경도, 당도, 산도 등을 측정하여 저장 전 값들과 비교하였다. 사과 저장에 사용하였던 동일한 촉매-플라즈마 반응기 시스템이 이용되었다.

Figure 8은 57 day의 저장기간 동안 대조군과 실험군의 에틸렌 농도, 이산화탄소 농도, 온도 및 상대습도 변화를 나타낸 그림이다. Figure 8(a)에 나타난 바와 같이 저장을 시작한 지 7 day 이후부터 대

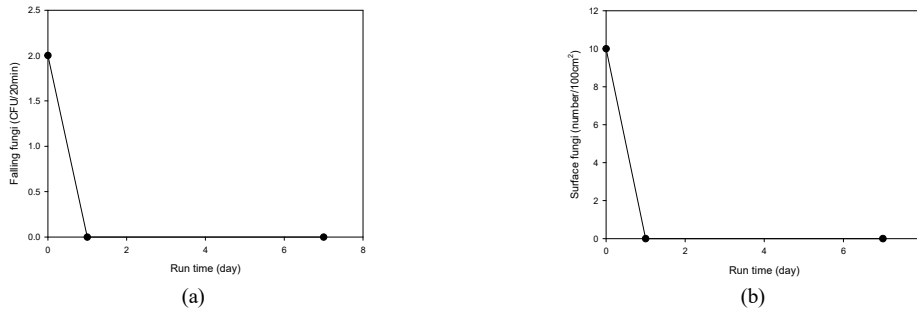


Figure 7. Inhibition of microbial growth: (a) falling fungi; (b) surface fungi.

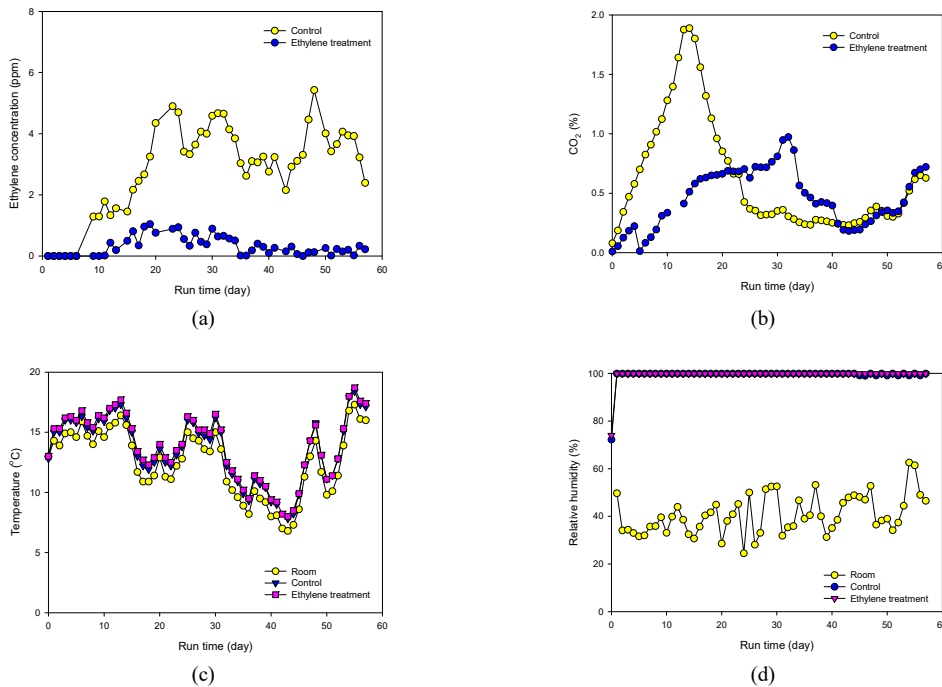


Figure 8. Variations of ethylene concentration (a), CO<sub>2</sub> concentration (b), temperature (c), and relative humidity (d) for the control and the experimental group during the storage of kiwi.

조군과 실험군에서의 에틸렌 농도 변화는 뚜렷한 차이를 보이기 시작하였다. 대조군의 경우, 저장을 시작한 지 6 day까지 에틸렌 농도는 모두 0 ppm으로 나타났고, 7 day 이후부터 22 day까지 지속적으로 상승을 하였으나, 그 이후에는 온도의 영향을 받아 외부 온도가 상승하면 대조군의 에틸렌 농도가 증가하고 온도가 내려가면 에틸렌 농도가 감소하는 경향을 보였으며 에틸렌의 농도는 최대 6 ppm까지 도달하였다. 이 결과는 저장 온도가 높으면 키위에서 생산되는 에틸렌의 농도가 증가한다는 문헌의 보고와 일치한다[7]. 하지만 실험군의 경우는 대조군과 달리 초기 11 day까지 에틸렌의 농도는 0 ppm으로 나타났고, 11 day 이후부터 19 day까지는 에틸렌 농도가 1 ppm까지 증가하는 경향을 보였으나 대조군에 비해 훨씬 낮은 상태를 유지하였고, 그 이후에는 에틸렌 농도가 서서히 감소하는 것으로 나타났다. Figure 8(b)는 저장 기간동안 대조군과 실험군 내부에 발생한 이산화탄소 농도 변화를 나타낸 그림으로 대조군의 이산화탄소 농도는 저장 후 약 15 day 전후에 최대치(약 2%)를 나타내었으며, 이를 통해 호흡이 활발하게 진행되고 있었음을 알 수 있었다. 반면에 실험군의 경우는 약 35 day 전후에 이산화탄소 농도가 최대치(약 1%)를 보여 대조군의 경우보다 훨씬 낮게 나타났다. 대조군에 비해 실험군에서 에틸렌 농도가 낮아서 호흡이 서서히 진행되기 때문에 키위의 생리 작용이 그만큼 지연된다. Figure 8(c)는 저장기간 동안 저장고 내부와 외부의 온도 변화를 나타낸 그림으로써 대조군과 실험군의 온도는 모두 저장고 외부의 온도와 유사하게 변화하였다. 그리고, 온도가 높을 때는 대조군에서 에틸렌 생성이 증가하는 경향이 나타났으며, 이는 온도가 높아지면서 키위의 생리작용이 활발하게 일어나 에틸렌을 많이 배출한 것으로 사료된다[21]. Figure 8(d)는 저장고 내부와 외부의 상대습도 변화를 나타낸 그림으로 대조군과 실험군의 상대습도는 저장 57 day 동안 거의 변화되지 않았으며, 저장고 내부의 상대습도를 99.5% 이상 유지함으로써 탈수에 의한 키위의 무게 손실을 방지할 수 있었다. 반면에

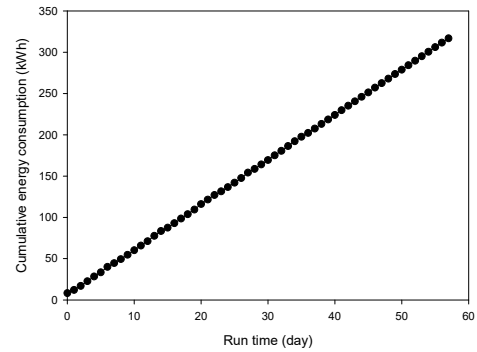


Figure 9. Cumulative energy consumption during the storage of kiwi.

저장고 외부의 상대습도는 외기의 온도 등에 따라 변화가 저장고 내부에 비해 심하게 나타났다.

Figure 9는 57 day 동안 실험군에서 사용한 누적 전기 에너지량을 나타낸 그림으로 플라즈마 반응기, 순환 팬, 제어 장치 등에 사용된 전력을 모두 포함하며 일 평균 전기에너지 사용량은 5.42 kWh였다. 실제 농산물 저장고의 크기는 본 연구의 실험용 저장고 보다 훨씬 크므로 촉매-플라즈마 반응기를 구동하는데 더 많은 전력이 소비되었지만, 기타 부대설비의 운전과 관련된 전력비용은 저장고의 규모와 관계없이 유사할 것으로 판단된다. 현재 대부분의 농산물 저장시설은 저온에서 운전되고 있으므로 냉장을 위해 막대한 전력이 소비된다. 반면 촉매-플라즈마를 이용한 저장시설을 실용화할 경우 상온에서도 농산물의 저장성을 크게 향상시킬 수 있으므로 전력과 관련된 운전비용을 절감할 수 있다.

Figure 10은 저장 전과 후의 경도, 당도, 산도 및 당산비를 나타낸다. Figure 10(a)는 저장 전과 후의 경도를 나타낸 그림이다. 키위 껍질

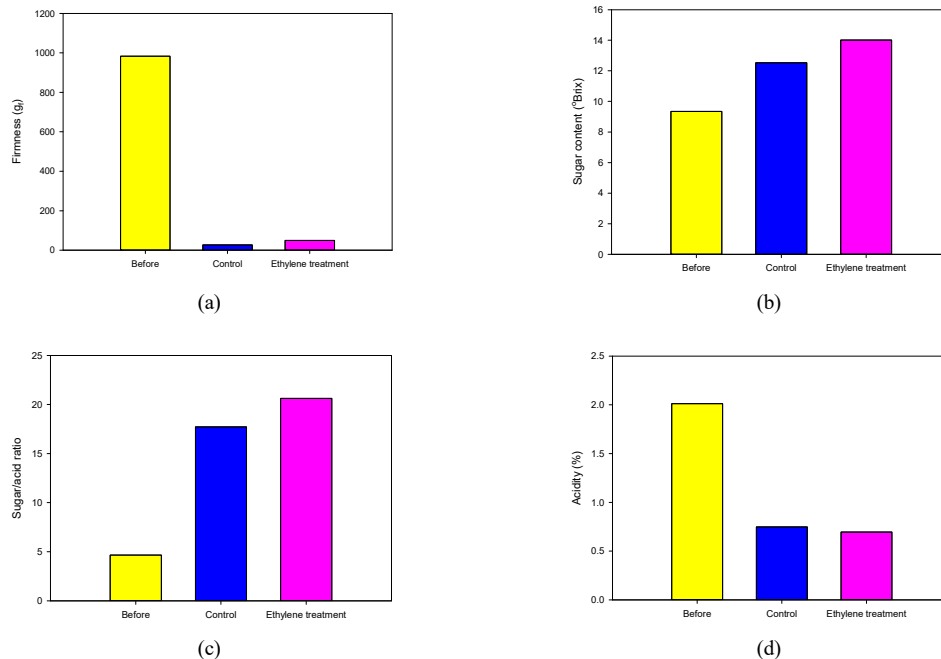
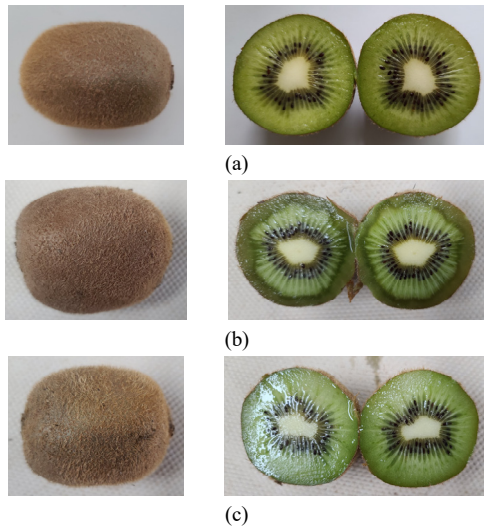


Figure 10. Changes in hardness (a), sugar content (b), sugar/acid ratio (c) and acidity (d) before and after the 50-day storage of kiwi.





**Figure 11.** External appearance and cross-sections of kiwi before the storage (a), the control group after the 57-day storage (b), and the experimental group the 57-day storage (c).

은 섬유질이 많이 있어서 물성 측정이 어려우므로 껍질을 제거한 후에 경도를 측정하였다. 키위의 경도는 저장 후에 비해 저장 전이 매우 높게 나타났다. 키위를 수확과 동시에 출하를 하는 경우가 거의 없고, 덜 숙성된 상태로 수확을 하기 때문에 저장 전의 키위 경도가 매우 높았다. 저장 후의 실험군 경도가 대조군 경도에 비해 약 2배 높게 나타났다. 대조군에 비해 저장이 잘 되었다고 할 수 있다. 저장 전과 저장 후 대조군과 실험군의 키위 경도는 각각 982.8, 27.0 및 50.0 gr으로 나타났다. Matsumoto 등[22]에 의하면 키위를 수확한 후 저장할 경우 경도는 자연 감소한다. Figure 10(b)-(d)는 저장 전과 후의 키위의 당도, 당산비 및 산도를 나타낸 그림이다. 그림에서 57 day 동안 저장 후의 키위 당도는 저장 전의 키위 당도에 비해 크게 증가되었으며, 저장 후의 대조군과 실험군의 당도는 실험군에서 비교적 높게 나타났다. 이에 반해 산도는 저장 전의 키위가 저장 후의 키위에 비해 훨씬 높았으며, 저장 후의 대조군의 산도는 실험군의 산도에 비해 다소 높았다. 그리고 저장 전과 후의 당산비를 비교하였을 때, 저장 후 키위의 당산비는 저장 전 키위의 당산비에 비해 약 4배 정도 높게 나타났으며, 저장 후 실험군의 당산비가 대조군보다 높았다. 저장 전의 키위, 저장 후의 대조군과 실험군의 당도는 각각 9.3, 12.5 및 14.0 °Brix였으며, 산도는 각각 2.01%, 0.75% 및 0.70%, 그리고 당산비는 각각 4.66, 17.71 및 20.63이었다. 이 결과는 냉장 저장조건에서 오래 저장할수록 키위의 당도는 증가하는 반면에 산도는 감소한다는 결과와 일치한다 [22-25].

Figure 11은 저장 전과 저장 후의 키위 외형 및 절단한 모습으로 저장 전과 저장 후의 경도 차이를 육안으로 확인할 수 있다. 저장 전과 저장 후 실험군의 외형 및 절단한 모습은 거의 변화가 없는 것으로 나타났으나, 저장 후 대조군의 키위를 보면 외형은 저장 전과 차이가 없지만 절단한 모습은 확연히 다르다. 절단한 대조군 키위는 껍질 바로 밑부분이 심하게 연화되어 있으며, 이로 인해 경도가 크게 낮아졌다는 것을 알 수 있다. 앞의 실험 결과와 같이 저장 중 대조군의 에틸렌 농도가 실험군에 비해 높았으며, 높은 에틸렌 농도로 인해 키위의 숙성과정이 촉진되어 연화가 급격히 진행된 것이다. 대조군과 실험군의 키위 개수는 모두 296개로 동일하게 저장을 시작하였다. 하지만 저

장이 종료된 후의 대조군과 실험군에서 일부 또는 완전 부패한 것을 제외한 외관상으로 온전한 키위의 개수는 각각 136과 193로 나타났다. 손실된 키위 개수는 대조군은 160개, 실험군은 103개였으며, 대조군과 실험군의 키위 손실율은 각각 54.1%와 34.8%였다. 상온 저장 종료 후 실험군의 물성(당산비, 경도), 부패정도 등 종합적으로 저장성이 크게 향상되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 사과(품종 : 미안마)와 키위(품종 : 헤이워드)를 각각 50 day와 57 day 동안 저장하며 저장성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 사과와 키위를 저장한 대조군과 실험군에서 발생하는 에틸렌 농도는 대조군이 실험군에 비해 높게 나타났다. 이는 실험군에서 발생하는 에틸렌이 Pd/ZSM-5에 흡착되고 촉매-플라즈마 작용에 의해 분해되었기 때문이다.
- 2) 사과와 키위 모두 저장 기간 동안 이산화탄소 농도는 호흡의 증가로 인해 대조군이 실험군에 비해 높게 나타났다.
- 3) 저장 전과 후의 사과의 경도는 큰 차이는 없게 나타났으나, 키위의 경도는 사과와 달리 저장 후가 저장 전에 비해 매우 낮게 나타났다. 키위가 사과에 비해 경도가 낮게 나타난 것은 시간에 따라 연화가 일어나는 키위의 특성 때문이다.
- 4) 사과와 키위의 저장 전과 후의 당도, 산도 및 당산비는 저장 전에 비해 저장 후가 좋게 나타났으며, 대조군과 실험군을 비교하면 실험군에서 향상되었다.
- 5) 저장이 종료된 후의 대조군과 실험군의 사과와 키위의 부패, 곰팡이 발생 및 손실율을 보면, 실험군이 대조군에 비해 적게 발생하였다. 따라서 사과와 키위를 상온에서 저장하였을 경우, 촉매-플라즈마와 소량의 간헐적 오존 주입을 결합한 실험군이 대조군에 비해 저장성이 좋게 나타났음을 알 수 있었다.
- 6) 저장 종료 후 키위 손실량은 대조군이 실험군에 비해 1.5배 높게 나타났다.

## 사 사

본 연구는 전라북도 테크노파크의 지역수요맞춤형 R&D 지원사업 (CN10120JB001) 및 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음 (2021R1A2C2011441).

## References

1. Y. P. Hong, Horticultural products and ethylene, *Bulletin of food technology*, **8**, 27-33 (1995).
2. Y. H. Kim and I. J. Lee, Influence of plant growth regulator application on seed germination of dandelion (*Taraxacum officinale*), *Weed Turf. Sci.*, **2**, 152-158 (2013).
3. S. Janssen, K. Schmitt, M. Blanke, M. L. Bauersfeld, J. Wöllenstein and W. Lang, Ethylene detection in fruit supply chains, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **372**, 20130311 (2021).
4. J. O. Jo, Y. J. Hyun and Y. S. Mok, Removal of ethylene generated during storage of 'Hogro' apple using plasma-catalytic and ozone treatment, *J. Agric. Life Sci.*, **51**, 193-204 (2017).
5. H. S. Chung and J. U. Choi, Production of ethylene and carbon



- dioxide in apples during CA storage, *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, **6**, 153-160 (1999).
6. I. L. Choi, J. P. Baek and H. M. Kang, Identification of suitable film type and temperature for green and gold kiwifruit MA condition using non-perforated film, *J. Agri. Life Environ. Sci.*, **25**, 65-70 (2013).
  7. P. Kwanhong, B. S. Lim, J. S. Lee, H. J. Park and M. H. Choi, Effect of 1-MCP and temperature on the quality of Red-fleshed kiwifruit (*Actinidia chinensis*), *Korean J. Hortic. Sci. Technol.*, **35**, 199-209 (2017).
  8. H. L. Eum, E. J. Lee and S. J. Hong, Effect of NO treatment during shelf life of Hayward kiwifruit after storage at cold temperature, *Korean J. Hortic. Sci. Technol.*, **32**, 666-672 (2014).
  9. H. S. Chung, J. B. Lee and K. D. Moon, Effects of medicinal herb extracts and heat and coating treatments on the browning degree of fresh-cut apples, *Korean J. Food Preserv.*, **19**, 813-817 (2012).
  10. J. D. Monzón, A. M. Pereyra, M. R. Gonzalez, M. S. Legnoverde, M. S. Moreno, N. Gargiulo, A. Peluso, P. Aprea, D. Caputo, and E. I. Basaldella, Ethylene adsorption onto thermally treated AgA-Zeolite, *Appl. Surf. Sci.*, **542**, 148748 (2021).
  11. I. S. Minas, A. R. Vicentec, A. P. Dhanapal, G. A. Manganaris, V. Goulas, M. Vasilakakis, C. H. Crisosto and A. Molassiotis, Ozone-induced kiwifruit ripening delay is mediated by ethylene biosynthesis inhibition and cell wall dismantling regulation, *Plant Sci.*, **229**, 76-85 (2014).
  12. T. H. Chang, L. C. Wu, Y. T. You and Y. C. Chung, Removal of ethylene and bioaerosol by chlorine dioxide using a chemical scrubbing system in a fruit and vegetable storage facility, *J. Environ. Sci. Health A: Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, **44**, 258-64 (2009).
  13. M. W. Cho, S. Yoon, Y. K. Park, W. C. Choi, H. Y. Kim S. park and C. W. Lee, Removal of ethylene over KMnO<sub>4</sub>/silica-alumina : Effect of synthesis methods and reaction temperature, *J. Korean Ind. Chem.*, **20**, 407-410 (2009).
  14. S. B. Lee, J. O. Jo, D. L. Jang and Y. D. Mok, Decomposition of ethylene using a hybrid catalyst-packed bed plasma reactor system, *J. KOSAE*, **30**, 577-585 (2014).
  15. Y. S. Mok, S. G. Kim, J. Han, D. B. Nguyen, H. W. Lee, H. Jeon and S. B. Kim, Removal of dilute ethylene using repetitive cycles of adsorption and plasma-catalytic oxidation over Pd/ZSM-5 catalyst, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 334002 (2020).
  16. H. W. Lee, H. Lee, and Y.-K. Park, Decomposition of odor pollutant acetaldehyde using Mn loaded microporous zeolites, *Appl. Chem. Eng.*, **31**, 57-60 (2020).
  17. H. W. Park, S. H. Kim, H. S. Cha, Y. H. Kim and M. R. Kim, Effect of MA package on quality of 'Fuji' apple, *Korean J. Food Preserv.*, **11**, 468-471 (2004).
  18. H. W. Park, J. D. park, S. I. Hong and D. M. Kim, Changes in respiratory and quality characteristics of 'Tsugaru' apple by storage temperature, *Korean J. Postharvest Sci. Technol.*, **7**, 113-138 (2000).
  19. J. Yoo, S. Y. Lee, N. M. Win, S. I. Kwon, H. Y. Jung, Y. J. Cho and I. K. Kang, Effects of cold storage temperature treatments on fruit quality attributes in 'Hongro' apples, *Korean J. Food Preserv.*, **25**, 779-785 (2018).
  20. P. Bourke, D. Ziuzina, L. Han, P. J. Cullen and B. F. Gilmore, Microbiological interactions with cold plasma, *J. Appl. Microbiol.*, **123**, 308-324 (2017).
  21. N. Keller, M. N. Ducamp, D. Robert and V. Keller, Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation, *Chem. Rev.*, **113**, 5029-5070 (2021).
  22. S. Matsumoto, T. Obara and B. S. Luh, Changes in chemical constituents of kiwifruit during post-harvest ripening, *J. Food Sci.*, **48**, 607-611 (1983).
  23. Y. J. Lim, C. K. Lim and S. H. Eom, Changes in bioactive components, antioxidant radical scavenging activities, and cholinesterase inhibition activities in periodically harvested and post-harvested kiwifruits, *Korean J. Hortic. Sci. Technol.*, **36**, 569-581 (2018).
  24. Y. S. Park, M. H. Im and S. Gorinstein, Shelf life extension and antioxidant activity of 'Hayward' kiwi fruit as a result of prestorage conditioning and 1-methylcyclopropene treatment, *J. Food Sci. Technol.*, **52**, 2711-2720 (2015).
  25. Y. J. Yang and B. S. Lim, Temperature and length of cold storage affect the Quality Maintenance of fresh kiwifruit (*Actinidia chinensis* Planch), *JKAIS*, **18**, 256-261 (2017).

#### Authors

- Seung-Geon Kim; Ph.D., Lecturer, Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea; jyushin@jejunu.ac.kr
- Ho-Won Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea; hwlee@jejunu.ac.kr
- Young Sun Mok; Ph.D., Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea; smokie@jejunu.ac.kr
- Seungmin Ryu; Ph.D., Principle Researcher, Institute of Plasma Technology, Korea Institute of Fusion Energy, Jeollabuk-do 54004, Republic of Korea; smryu@kfe.re.kr
- Hyeongwon Jeon; M.Sc., Senior Researcher, Institute of Plasma Technology, Korea Institute of Fusion Energy, Jeollabuk-do 54004, Republic of Korea; jhw1222@kfe.re.kr
- Seong Bong Kim; Ph.D., Principle Researcher, Institute of Plasma Technology, Korea Institute of Fusion Energy, Jeollabuk-do 54004, Republic of Korea; sbkim@kfe.re.kr