

배출식 CA저장고의 기체교환 특성

박석호* · 박천완 · 김미나 · 최승영 · 최동수 · 김진세 · 김용훈 · 이수장
농촌진흥청 국립농업과학원 농업공학부

The Characteristics of Gas Exchange for Purge-type in a Controlled Atmosphere Storage System

Seok Ho Park*, Cheon Wan Park, Mi Na Kim, Seung Young Choi, Dong Soo Choi,
Jin Se Kim, Yong Hun Kim, and Su Jang Lee

Department of Agricultural Engineering, National Institute of Agricultural Sciences,
Rural Development Administration

Abstract

The O₂ and CO₂ concentrations in controlled atmosphere (CA) rooms are determined by the respiration of produce like apples and the airtightness of the CA room, with gas in the CA room controlled by O₂ and CO₂ removal as well as respiration (CO₂ increase and O₂ decrease). The purpose of this study was to evaluate the validity of the gas exchange model for O₂ removal, CO₂ removal, the rate of O₂ decrease and CO₂ increase by respiration of apples, and airtightness of the CA room. It took 17.5 hours to reduce O₂ concentration from 20.9% to 2.0% after loading 4.3 tons of Fuji apples into the CA room, which was 4.2 hours longer than the 13.3 hours of the model formula. After the CO₂ concentration rose to 0.5% due to respiration, it took 4.7 hours to lower the CO₂ concentration to 0.2%, which was 0.6 hours longer than that of the model equation. The rate of CO₂ increase by respiration was 0.021%/h, which was similar to the model equation (0.017%/h). Also after 4.7 hours, the O₂ concentration decreased by 0.1% which was also in line with the model equation (0.13%/h).

Key words: controlled atmosphere, gas exchange, carbon dioxide removal, oxygen removal

서 론

사과의 저장기간 연장 및 품질유지를 위해 지난 10여년 동안 선진국에서 가장 많은 연구가 수행된 분야는 CA (controlled atmosphere) 저장고와 1-MCP (1-methylcyclopropene)에 대한 연구이다. Watkins (2017)의 보고에 의하면 1-MCP는 사용하기가 쉽고 저장 농산물의 조직감을 잘 유지할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 1-MCP 처리는 농산물의 숙성회복이 어렵고 비용이 많이 드는 단점이 있다. CA저장은 농산물의 호흡속도에 맞추어 O₂ 농도를 최소한도로 낮추어 저장하는 DCA (dynamic controlled atmosphere) 저장기술로 발전되어, 특히 유기농산물 저장에 많이 사용된다고 보고하였다. 대형 CA저장고가 일반화된 미국과 유럽에서는 관행 CA저장(O₂ 2.0-5.0%), LO (low oxygen) CA저장(O₂

1.5-2.0%), ULO (ultra low oxygen) CA저장(O₂ 0.8-1.2%), DCA (O₂ 0.8% 이하) 시스템 등이 보급되고 있으며, 장기 저장된 사과의 대부분이 CA저장 사과이다(Yahia, 2009). 일본의 경우도 CA저장 기술에 관한 체계적이고 본격적인 연구가 지속적으로 진행되어 CA저장 방식의 우수성이 검증됨에 따라 1985년부터 보급이 확대되기 시작하여 2015년에 약 100여개의 대형 CA저장고가 운영되고 있으며, 일본 사과 생산량의 약 17%가 CA저장되고 있다(Park, 2015).

국내의 경우 사과의 장기 저장을 위해 1-MCP를 처리하고 있으며, CA저장은 1990년대부터 보급을 추진하였으나 현재까지 극소수 대형 유통시설에서만 이용하고 있다. 대형 유통시설에 설치된 CA저장고는 이탈리아, 일본, 독일의 제품을 수입해서 설치한 기종으로 CA저장고의 한 개 저장고의 면적이 99-165 m² 범위로 90-150톤의 사과를 저장하는 규모로 설치되어 있다. 최근 10년 이내에 국내의 7개 대형 유통시설에 설치된 CA저장고를 효과적으로 이용하는 업체는 많지 않다. 그 이유는 한 개 저장고의 저장용량이 너무 크게 설계된 것이 원인이다. CA저장을 통해 농산물의 품질보존을 위해서는 수확 후에 농산물을 빨리 입고해서 기체조성을 해야 하고, CA저장고를 개방 후에도 최소

*Corresponding author: Seok Ho Park, Division of Postharvest Engineering, National Institute of Agricultural Sciences, Jeonju, Jeollabuk-do, 54875, Korea
Tel: +82-63-238-4123; Fax: +82-63-238-4105
E-mail: shpark1827@korea.kr
Received January 24, 2018; revised April 6, 2018; accepted April 16, 2018

일주일 이내 농산물을 출하해야 한다고 권고하고 있다 (Yahia, 2009). 왜냐하면 대형 CA저장고의 경우 O₂ 농도를 낮추는데 2일 이상 소요되기 때문에 거의 매일 출하가 이루어지는 것을 고려하면 CA저장고의 도어를 개방한 후에 다시 기체조성을 하는 것은 현실적으로 어렵다. 국내의 대형 유통시설에서 농가의 사과를 구입해 CA저장고 한 동에 사과를 입고하는데 약 1개월 정도 소요되고, 출하 시에도 1개월 정도 소요되고 있다.

그 동안 사과를 재배하는 농가에서 농가소득 증대를 위해 CA저장고를 설치하려는 많은 시도가 있었다. 그러나 외국에서 도입한 대형 CA저장고는 O₂ 및 CO₂ 농도를 빠른 시간 안에 조절하기 위해 질소발생기(산소제거기), 이산화탄소제거기, 에틸렌제거기 등의 많은 장치가 필요하기 때문에 설치비용이 1,300 만원/3.3m² 정도로 매우 비싸다. 또한 A/S지연 등의 문제로 인하여 농가에 설치하기가 어려웠기 때문에 국내 농가여건에 맞는 CA저장고의 개발요구도가 점점 증가해왔다.

2016년에 국립농업과학원에서 5톤 규모의 컨테이너 방식의 CA저장고를 여러 대 설치하고 질소발생기 한 대로 O₂ 농도와 CO₂ 농도를 정밀하게 조절할 수 있는 배출식 (purge-type) CA저장고를 개발하여, 2017년부터 농가에 보급하고 있다(Park et al., 2015; Park et al., 2016). 배출식 CA저장고는 저장고 내로 질소를 주입·배출시켜 O₂ 및 CO₂ 농도를 조절하는 방식으로 외국과 국내 대형 유통시설에 설치된 순환식 CA저장고(Bartsch & Blanplied, 1984;

Ragavan et al., 1984; Kader et al., 1989; Peppelenbos, 1996; Yahia, 2009)와는 기체농도 조절방식이 다르다. 국내의 경우 CA저장 기술수준이 초기 단계로 CA저장고를 설계할 때 필요한 공학적 데이터가 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 질소발생기만을 이용하여 CA저장고의 기체환경을 조절하는 배출식 CA저장고의 기체환경 변화를 분석하여 CA저장고의 설계 자료로 활용하고자 수행하였다. 배출식 CA저장고의 기밀성능을 실시하고, 후지 사과 4.3톤을 저장시험 하면서 CA저장고에 필요한 질소량, O₂ 치환시간, CO₂ 치환시간, O₂ 및 CO₂ 농도를 측정하고 이론적으로 도출한 결과와 비교분석 하였다.

재료 및 방법

CA저장고

CA저장고(CT-005CA, Cooltainer Co. Ltd, Iksan, Korea)는 기밀저장고(airtight room)와 질소발생기(nitrogen generator)로 구성된다(Fig. 1). 기밀저장고는 저장고 내부의 온도를 저온으로 유지시키는 냉장장치(unit cooler, outdoor heat exchanger)와 외부공기가 실내로 유입되지 않도록 하는 공기백(breather bag)으로 구성되어 있다. 저장고 내부의 온도가 상승할 경우 저장고 내부의 공기가 팽창되어 양압(positive pressure) 상태가 되고, 온도가 하강할 경우는 내부의 공기가 수축되어 음압(negative pressure) 상태가 된다. 양압에서는 저장고 내부의 공기가 저장고 밖으로 나가려는

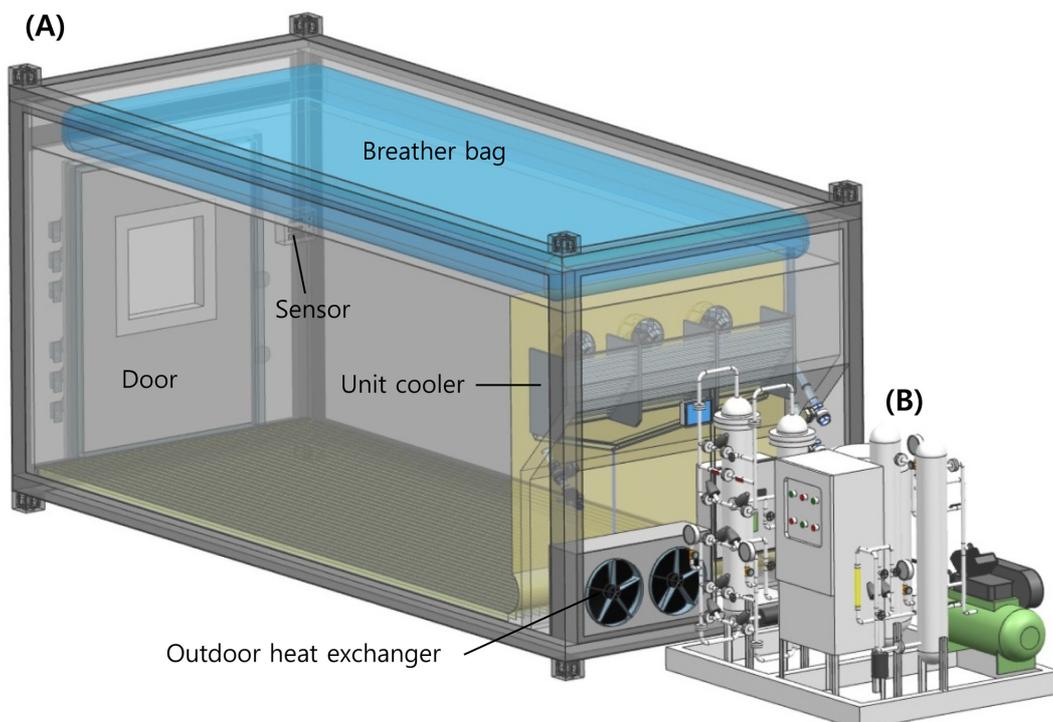


Fig. 1. Scheme of CA room (A) and nitrogen generator (B).

성질이 있는 반면, 음압에서는 외부공기를 저장고 내부로 빨아들이려는 힘이 발생하기 때문에 저장고의 압력변화를 대기수준과 일정하게 유지할 수 있는 공기백이 반드시 필요하다. 공기백의 내부는 외부와 연결되어 있어서 기밀저장고 내부에 음압이 발생하면 외기가 공기백의 내부로 유입되고, 반대로 양압이 발생하게 되면 공기백의 공기가 외기로 빠져나가서 기밀저장고의 압력은 항상 대기와 같은 수준을 유지하게 된다. 기밀저장고의 크기는 길이 6.0 m, 가로 2.4 m, 높이 2.7 m로 체적이 38 m³이며, 공기백의 체적은 3.0 m³로 최대 21.5°C의 온도 차까지 보상하여 압력이 조절되도록 설계제작 하였다(Table 1). 사과 저장량은 15 kg의 사과박스 288개를 적재하여 총 4.3톤을 저장하여 시험하였다.

질소발생기는 대기 중의 산소를 제거하고 고순도의 질소를 기밀저장고로 주입하는 장치이다. 질소발생기(GNG-2N-6.0, GSA Co. Ltd, Gwangju, Korea)는 CMS (carbon molecular sieve)에 산소를 흡착시키고 남은 질소를 통과시키는 PSA (pressure swing adsorption)방식으로 공기압축기, 제습기, 산소제거장치 등으로 구성되어 있다(Table 1). 질소발생기의 질소공급 유량은 6 Nm³/h이며, O₂ 순도는 1.0% 이하(N₂ 99.0%)까지 조절이 가능하다.

센서(SH-VT250-O2, Soha-tech, Seoul, Korea)는 온도, 습도, O₂, CO₂를 동시에 측정할 수 있다. 온도와 상대습도는 각각 -25-85°C (accuracy ±0.1°C) 및 0-100% (99.9% at 0°C) 범위에서 측정이 가능하며, O₂는 0.1-25.0% (accuracy ±0.22%), CO₂는 0.00-5.00% (accuracy ±0.01%) 범위를 측정할 수 있다(Table 1).

CA저장 사과시료

본 실험에 사용된 사과는 전라북도 장수군에서 2017년

10월 수확된 후지 사과 중 중량이 200-250 g 내외인 중소과를 선별한 후 4.3톤을 CA저장고에 적재하였다. 입고 후 21일 동안 저장고 온도 0°C, O₂ 20.9%, CO₂ 0.2-0.5%의 저온저장 상태로 유지하여 사과 내부의 밀 증상을 제거한 후에 CA 저장 환경으로 전환시켰다(Neuwald et al., 2009; Kweon et al., 2013). 후지 사과의 품질상태는 CA저장 환경으로 전환할 시점에서 경도, 산도, 당도, 갈변율, 밀병율을 조사하여 Table 2에 나타내었다. 사과 과육의 경도는 texture analyzer (TA-XT2, Stable Micro System Ltd., Surrey, UK)를 사용하여 지름 5 mm puncture probe를 사용하였으며 test speed 2 mm/s 속도와 10 mm 깊이로 과육을 통과하였다. 적정산도는 시료 20 g과 증류수 180 mL를 혼합한 뒤 균질화 하여, 균질화 된 시료 20 mL를 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 적정하고 사과의 주요 유기산인 malic acid 함량(%)으로 계산하였다. 사과 당도는 사과 과육을 착즙한 후 굴절당도계(RX-5000α, Atago Co., Tokyo, Japan)로 측정하여 °Brix로 나타내었다. 사과의 밀 증상비율은 밀 증상이 없는 사과(0점)에서 밀 증상이 과육면적의 40%를 차지하는 사과(5점)까지 총 6등급으로 구분하고, 2.5점 이상에 해당하는 사과를 밀 증상이 있는 사과라고 계산하였다. Neuwald et al. (2009)는 밀 증상 점수가 2.5점 이하인 사과는 내부 갈변으로 발전되지 않기 때문에 상업적으로 판매가 허용되는 사과라고 구분하였다. 사과 내부의 밀 증상을 완화시키기 위해 21일 동안 자연 CA를 실시하였음에도 불구하고 3.7%의 사과에서 여전히 밀 증상이 남아 있었다.

CA저장고 기밀시험

CA저장고의 기밀시험은 저장고의 압력을 245 Pa (25 mmH₂O)로 높인 후 압력이 123 Pa (12.5 mmH₂O)까지 50%

Table 1. The specification of CA storage system

Components		Specification
Air-tight container	Volume of the container	38 m ³ (6.0 × 2.4 × 2.7 m)
	Volume of the breather bag	3.0 m ³ (5.0 × 2.0 × 0.3 m)
	Maximum loading capacity	4,320 kg (288 boxes of apple, 15 kg/box)
Sensor	Temperature	-25-85°C (accuracy ±0.1°C)
	Relative humidity	0-100%±4.5% (99.9% at 0°C)
	Oxygen	0.1-25.0% (accuracy ±0.22%)
	Carbon dioxide	0.00-5.00% (accuracy ±0.01%)
Nitrogen generator	Type of oxygen removal	Pressure swing adsorption
	Main parts	Air compressor, Dehumidifier, Oxygen removal device etc.
	Flow rate of nitrogen	6 Nm ³ /h
	Oxygen purity	1.0% below

Table 2. Physicochemical qualities of Fuji apples

Firmness	Titratable acidity	Total soluble solids	Rate of water core	Rate of internal browning
14.46 N	0.450%	13.98 °Brix	3.7%	0.0%

로 감소하는 시간을 측정하여 기밀상태를 평가하였다. 압력이 50%까지 감소하는데 걸리는 시간이 10분을 초과해야만 CA저장고로 사용할 수 있다고 보고되고 있다(Bartsch & Blanplied, 1984). 기밀시험은 저장고가 빈 상태에서 냉장장치를 끄고 저장고의 온도가 대기 온도와 같은 상태로 유지되는 시점에서 시험하였다. 햇빛, 기온의 변화 등에 의해 저장고의 온도변화를 최소화하기 위해 18시-20시 사이에 기밀시험을 수행하였다. 저장고의 온도가 26°C에서 26.1°C로 0.1°C 변했을 경우 저장고의 압력변화는 약 33.8 Pa (3.45 mmH₂O)이 변하기 때문에 기밀시험을 실시할 때 저장고 내부의 온도변화가 없도록 유지하는 것이 매우 중요하다. 저장고의 가압은 송풍기를 이용하여 294 Pa (30 mmH₂O)까지 압력을 높이고 모든 밸브를 잠근 후에 압력이 245 Pa (25 mmH₂O)까지 하강한 시점부터 시간을 10분 단위로 측정하였다.

기밀 누설에 의한 O₂ 농도 증가율은 저장고를 비운 상태에서 CA저장고 온도를 0°C로 설정하고, O₂ 농도가 2.0%에서 3.0%까지 증가하는데 걸리는 시간을 측정하였다. O₂ 농도가 1.0% 증가하는데 걸리는 시간이 91.68시간으로 기밀누설에 의한 O₂ 농도 증가율은 0.011%/h이다.

기밀 누설에 의한 CO₂ 농도 감소율은 저장고를 비운 상태에서 CA저장고 온도를 0°C로 설정하고, CO₂ 농도가 0.5%에서 0.2%까지 감소하는데 걸리는 시간을 측정하였다. CO₂ 농도가 0.3% 감소하는데 걸리는 시간은 250시간으로 기밀누설에 의한 CO₂ 감소율을 0.001%/h이다.

CA저장고 공기백 설계

CA저장고가 밀폐된 상태에서 1°C 내려가게 되면 체적이 약 0.35% 감소되어 370 Pa의 압력강하가 발생한다. CA저장고의 공기백은 저장고 내부와 외부의 압력차를 일정하게 유지시키기 위해 사용되므로 사과 입고 시의 온도에서 최종 저장온도까지 온도가 내려갈 경우를 대비하여 설계해야 한다. 공기백을 너무 작게 설계하면 온도 하강 시에 공기백이 부풀어 올라 터지는 경우가 발생한다. CA저장고의 공기백 크기는 식 (1)로 계산하였다. 본 연구에서는 저장고 온도가 21.5°C (294.7 K)에서 최종 사과저장 온도인 0°C (273.15 K)까지 온도변화에 따른 압력차를 보상할 수 있도록 공기백의 크기를 3.0 m³ (50×2.0×0.3 m)로 설계하였다 (Park et al., 2016).

$$V_{\text{bag}} = \left(\frac{V_{\text{CA}} \times T_i}{T_f} \right) - V_{\text{CA}} \quad (1)$$

V_{bag} : the volume of breather bag (m³)

V_{CA} : the volume of CA room (m³)

T_i : the initial temperature of CA room (K)

T_f : the final temperature of CA room (K)

CA저장고 기체농도 계산식

후지 사과를 CA저장하는데 최적의 기체환경은 온도 0°C, O₂ 2.0%, CO₂ 0.5% 이하(저장 3개월 이후는 1.0% 이하)로 보고되고 있다(Park et al., 2015; Park et al., 2016). CA저장고 O₂ 농도는 질소발생기를 이용하여 고순도의 질소(O₂ 1.0%, N₂ 99.0%)를 주입함으로써 20.9%에서 2.0%까지 낮춘다. 사과의 호흡에 의해 CO₂ 농도가 0.5%에 도달하게 되면, 다시 질소(N₂ 98.0%, O₂ 2.0%, CO₂ 0.0%)를 주입하여 CO₂ 농도를 0.2%까지 낮춘다. 이때 질소가스에 포함된 O₂ 농도가 2.0%이므로 CA저장고의 O₂ 농도는 2.0%에 수렴하게 된다(Park et al., 2016).

CA저장고에 필요한 질소소요량은 식 (2)로 계산하였다 (Yahia, 2009). CA저장고의 체적이 38 m³이고, 저장고의 O₂ 농도를 20.9%에서 2.0%까지 낮추는데 필요한 이론적 질소 소요량은 89.2 m³이다. 그러나 CA저장고에 실제로 주입된 질소 양은 114 m³으로 약 1.3배 많이 소요되었다. 이것은 주입된 질소가 내부의 공기와 혼합되어 배출되면서 O₂ 농도가 낮아지는 원리를 이용하기 때문인 것으로 판단된다.

$$V = A \ln \left(\frac{O_i}{O_f} \right) \quad (2)$$

V: the volume of N₂ (m³)

A: the storage room void space (m³)

O_i: the initial O₂ concentration of CA room (%)

O_f: the final O₂ concentration of CA room (%)

CA저장고의 초기 산소농도를 조절하는데 걸리는 시간은 식 (3)으로 계산하였다(Yahia, 2009). 본 연구에서 사용한 CA저장고의 체적이 38 m³, 질소발생기의 유량이 6.0 m³/h, 공급되는 질소의 O₂ 농도가 1.0%이기 때문에 CA저장고 초기 O₂ 농도를 20.9%에서 최종 O₂ 농도인 2.0%로 낮추는데 걸리는 이론적 시간은 18.9시간으로 나타났다. 그러나 실제로 사과를 입고한 상태에서는 저장고 체적이 줄고, 저장고 내부의 공기유동이 다르고, 사과의 호흡에 의해 O₂ 농도가 낮아지고 CO₂ 농도가 증가하기 때문에 실험값과의 차이가 발생할 수 있다. CA저장고의 CO₂ 농도를 0.5%에서 0.2%까지 낮추는 데 걸리는 시간은 식 (3)으로 계산하였다. 후지 사과를 입고했을 때 CA저장고의 체적이 26.6 m³, 질소발생기의 유량이 6.0 m³/h, 질소가스에 포함된 CO₂ 농도가 0.0%이기 때문에 CA저장고의 CO₂ 농도를 0.5%에서 0.2%로 낮추는데 걸리는 이론적 시간은 4.1시간으로 계산된다. 그러나 이론적 계산 값은 입고한 사과의 호흡속도, 적재방법, 공기유동속도 등에 따라 다소 차이가 발생할 수 있다.

$$t = \frac{A}{f} \ln \left(\frac{O_i - O_s}{O_f - O_s} \right) \quad (3)$$

t: the pull-down time (h)

A: the storage room void space (m³)

f: the flow rate of gas supply (m³/h)

O_i: the initial O₂ (CO₂) concentration of CA room (%)

O_s: the O₂ (CO₂) concentration in the N₂ purge gas (%)

O_f: the final O₂ (CO₂) concentration of CA room (%)

사과를 저장하는 동안에 호흡에 의해 O₂ 농도가 감소하고 CO₂ 농도는 증가한다. CA저장고의 O₂ 소모율은 미카엘-멘턴 반응속도론(Michaelis-Menten kinetics) 식 (4)로 계산하였다(Peppelenbos, 1996). 사과의 최대 산소소모율이 5.25 ml/kg·h, CA저장고 O₂ 농도가 2.0%, CA저장고 CO₂ 농도가 0.2%, O₂ 소모 Michaelis 상수(K_{mO₂})가 3.28%, 경쟁 CO₂ 억제 산소소모 Michaelis 상수(K_{mcCO₂})가 1.0%, 비경쟁 CO₂ 억제 Michaelis 상수(K_{mfCO₂})가 5.03 %일 경우에 CA저장고의 O₂ 소모율은 1.96 mL/kg·h로 나타났다. 본 연구에서 CA저장고에 사과를 4.3톤 저장했기 때문에 O₂ 소모율은 이론적으로 7,525 mL/h (0.007525 m³/h)가 소모되는 것으로 예측되었다. 그러나 CA저장고는 기밀이 완전하게 유지되지 않아 외기(O₂ 20.9%, CO₂ 0.03%, N₂ 79%)의 유입에 의해 O₂ 농도가 증가하기 때문에 실제로는 이론값 만큼 낮아지지 않을 것으로 예측되었다.

$$V_{O_2} = \frac{V_{m_{O_2}} \times O_2}{K_{m_{O_2}} \times \left(1 + \frac{CO_2}{K_{mc_{CO_2}}}\right) + O_2 \times \left(1 + \frac{CO_2}{K_{mf_{CO_2}}}\right)} \quad (4)$$

V_{O₂}: O₂ consumption rate (mL/(kg·h))

V_{m_{O₂}}: the maximum O₂ consumption rate (mL/(kg·h))

O₂: the O₂ concentration (%)

CO₂: the CO₂ concentration (%)

K_{m_{O₂}}: the Michaelis constant for O₂ consumption (%)

K_{mc_{CO₂}}: the Michaelis constant for the competitive CO₂ inhibition of O₂ consumption (%)

K_{mf_{CO₂}}: the Michaelis constant for the uncompetitive CO₂ inhibition of O₂ consumption (%)

사과의 호흡에 의한 CO₂ 생성은 당분해 및 발효의 증가에 따라 결정되며 식 (5)로 계산할 수 있다(Peppelenbos, 1996). CA저장고의 O₂ 소모율(V_{O₂})은 식 (4)에 의해 1.75 ml/kg·h, O₂ 소모에 대한 CO₂ 생성비율(RQ_{OX})은 0.88, 최대 발효성 CO₂ 생성률(V_{mf_{CO₂}})은 13.5 mL/kg·h, 산화 ATP 생성률(V_{ATP(OX)})은 438.5 μmol/kg·h, ATP에 의한 발효성 CO₂ 억제 Michaelis 상수(K_{mf_{ATP}})가 0.42일 경우에 CA저장고의 CO₂ 생성률(V_{CO₂})은 1.55 mL/kg·h이 된다. CA저장고 사과의 이론적인 O₂ 소모율은 1.75 mL/kg·h, CO₂ 생성률은 1.55 mL/kg·h로 계산되어 CO₂ 생성률은 O₂ 소모량에 89% 수준이 될 것으로 예측되었다. 그러나 실제로는 CA

저장고의 기밀률에 따라 외부에서 외기가 유입되는 양이 다르기 때문에 O₂ 소모량은 이론값 보다 높게 나타나고, CO₂ 생성량은 낮게 나타날 것으로 예상되었다.

$$V_{CO_2} = V_{O_2} \times RQ_{OX} + \frac{V_{mf_{CO_2}}}{1 + \frac{V_{ATP(OX)}}{K_{mf_{ATP}}}} \quad (5)$$

V_{CO₂}: CO₂ production rate (mL/(kg·h))

V_{O₂}: O₂ consumption rate (mL/(kg·h))

RQ_{OX}: the ratio between oxidative CO₂ production and O₂ uptake (%)

CO₂: the CO₂ concentration (%)

V_{mf_{CO₂}}: the maximum fermentative CO₂ production rate (mL/(kg·h))

V_{ATP(OX)}: the oxidative ATP production rate (μmol/(kg·h))

K_{mf_{ATP}}: the Michaelis constant for the inhibition of fermentative CO₂ production by ATP

CA저장고의 O₂ 및 CO₂ 변화 예측식

CA저장고의 실제 O₂ 변화량(ER_{O₂})은 기밀누설에 의해 유입된 O₂ 증가량과 농산물의 호흡에 의해 감소한 O₂ 농도를 반영하여 식 (6)으로 예측할 수 있다. 기밀누설에 의해 CA저장고 밖에서 O₂ (20.9%)가 유입되어 O₂ 농도가 2.0%에서 3.0%까지 증가하는데 걸리는 시간은 91.68시간으로 예측되어 기밀누설에 의한 O₂ 증가율(IR_{O₂})은 0.011 %/h이다. 사과 4.3톤을 저장했을 경우 호흡에 의한 O₂ 소모율(V_{O₂})은 식 (4)로 계산되어 7,525 mL/h (0.007525 m³/h)이며, 0.007525 m³은 CA저장고 전체 체적인 38 m³의 0.020%에 해당되므로 호흡에 의한 O₂ 소모율(DR_{O₂})은 0.020 %/h이다. 따라서, CA저장고의 실제 O₂ 변화율(ER_{O₂})은 식 (6)에 의해 0.009 %/h 감소되는 것으로 예측되었다.

$$ER_{O_2} = DR_{O_2} - IR_{O_2} \quad (6)$$

ER_{O₂}: the exchanged O₂ concentration rate of CA room (%/h)

DR_{O₂}: O₂ consumption rate of CA room (%/h)

IR_{O₂}: the increased O₂ concentration rate of CA room (%/h)

CA저장고의 실제 CO₂ 변화량(ER_{CO₂})은 기밀누설에 의한 CO₂ 감소율과 농산물의 호흡에 의해 증가된 CO₂ 농도를 반영하여 식 (7)으로 예측할 수 있다. 기밀누설에 의해 CA저장고 밖에서 CO₂(약 0.03%)가 유입되어 CO₂ 농도가 0.5%에서 0.2%까지 감소하는데 걸리는 시간은 250시간으로 예측되어 기밀누설에 의한 CO₂ 감소율(DR_{CO₂})은 0.001 %/h이다. 사과 호흡에 의해 증가한 CA저장고의 CO₂ 생성률(V_{CO₂})은 식 (5)로 계산하여 1.55 mL/kg·h이며, 사과 4.3톤의 호흡에 의해 증가한 CO₂ 증가율(IR_{CO₂})은 6,665 ml/h (0.006665 m³/h)이며, 0.006665 m³은 CA저장고 전체 체적

인 38 m³의 0.018 %에 해당되므로 사과 호흡에 의한 CO₂ 증가율(IR_{CO₂})은 0.018 %/h이다. 따라서, CA저장고의 이론적 CO₂ 변화량(ER_{CO₂})은 식 (7)에 의해 0.017 %/h 증가하는 것으로 예측되었다.

$$ER_{CO_2} = DR_{CO_2} - IR_{CO_2} \quad (7)$$

ER_{CO₂}: the exchanged CO₂ concentration rate of CA room (%/h)

IR_{CO₂}: the increased CO₂ concentration rate of CA room (%/h)

DR_{CO₂}: the decreased CO₂ concentration rate of CA room (%/h)

결과 및 고찰

CA저장고의 내부 환경변화에 따른 기밀성능

기밀저장고는 저장고 내부의 압력이 245 Pa (25.0 mmH₂O)에서 123 Pa (12.5 mmH₂O)로 낮아질 때까지 최소 10분 이상 유지되어야 CA저장고로 사용이 가능하다(Yahia, 2009). Fig. 2는 송풍기를 이용하여 CA저장고에 압력을 가하고 10분 간격으로 압력을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 본 연구에 사용한 CA저장고는 10분 후에 저장고의 압력이 130 Pa (13.3 mmH₂O)를 유지하였기 때문에 O₂ 농도를 2.0% 수준으로 유지해야 하는 후지사과 저장용 CA저장고로써 적합한 기중이라고 판단하였다. 저장고의 압력이 50%까지 낮아지는데 걸리는 시간이 10분, 20분, 30분으로 구분하여 CA저장고의 기밀성능을 평가하고 있다(Bartsch & Blanpied, 1984). 이 기준은 농산물을 CA저장할 때 외부공기의 유입에 의해 O₂ 농도가 증가하지 않는 최소기준을 의미하는 것으로써 극저산소(ultra low oxygen) CA저장고의 경우는 저장고 압력이 50% 감소하는 시간이 30분 이상 유지되어야 하고, O₂ 2.5%로 유지하는 CA저장고는 최소 7분이 유지되어야 하며, O₂ 2.0% 이하로 유지해야 하는 CA저장고는 10분 이상 유지되어야 한다고 보고하였다.

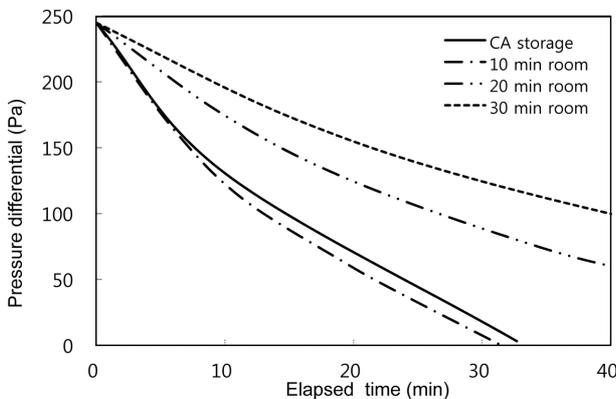


Fig. 2. Pressure-time graph for CA room tightness tests.

외기 유입에 의한 O₂ 농도 증가율은 Fig. 3에 나타내었다. O₂ 농도가 2.0%에서 3.0%까지 증가하는데 걸리는 시간이 91.68시간으로 나타나 기밀누설에 의한 O₂ 증가율은 0.0109 %/h로 환산되었다. O₂ 농도가 2.0%에서 3.0%까지 증가할 때의 CA저장고 온도는 0.0-1.0°C(제상 시 4.0°C 이하), 상대습도는 70-97% (제상 시 42-60%)로 범위로 유지되었다(Fig. 4). CA저장고로 외기가 유입되는 원인은 CA저장고 내외의 압력차 때문에 발생되며, 이 압력차는 주로 저장고 내부의 온도변화에 의해 발생된다. CA저장고 내부의 온도가 1.0°C 변할 때 CA저장고 내부에는 약 350 Pa (35.7 mmH₂O)의 압력차가 발생한다(Yahia, 2009). 후지사과 저장 시에 CA저장고 내부의 온도는 0-1°C 범위로 유지되며, 매 6시간 주기로 가동되는 제상운전 시에는 5.5°C까지 온도가 상승한다. 온도변화로 발생하는 압력차를 보상하기 위해 CA저장고에 공기백을 설치하였으며, 공기백의 효과로 CA저장고는 항상 대기와 같은 압력이 유지되는 것으로 나타났다. 다만, CA저장고에 질소가 공급되는 상태에서 제상운전에 의해 온도가 상승할 경우 CA저장고에 압력이 일시적으로 상승하는 것으로 나타났다. Fig. 5는 CA저장

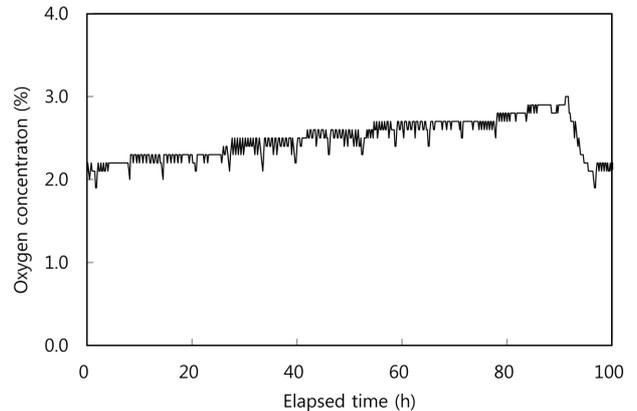


Fig. 3. Increase of oxygen concentration by air leakage in CA storage.

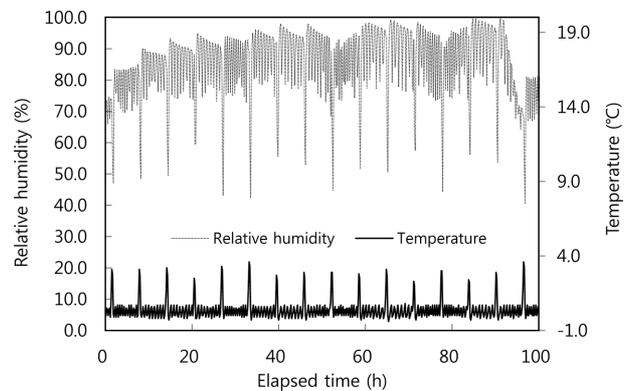


Fig. 4. Changes in relative humidity and temperature in CA room.

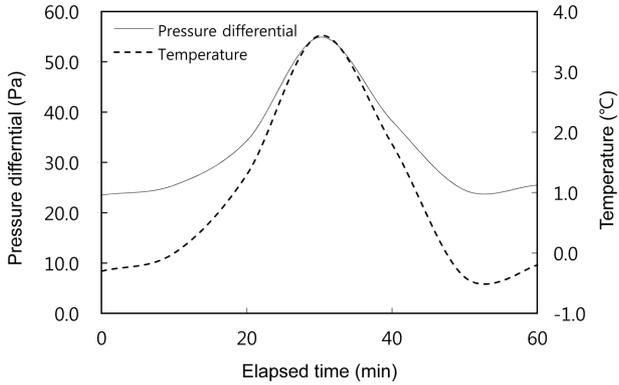


Fig. 5. Changes in pressure and temperature in CA room during nitrogen supply and defrosting operation.

고에 질소를 공급하면서 제상운전이 가동되었을 때 CA저장고 내부의 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이다. 온도가 0.0°C에서 5.5°C까지 변하는 동안에 저장고의 압력이 55 Pa (5.6 mmH₂O)까지 증가했다가 제상운전이 종료되어 다시 온도가 냉각되면서 저장고의 압력이 25 Pa (2.6 mmH₂O)까지 감소하여 질소가 공급되는 시간에도 항상 양압으로 유지되는 것으로 나타났다. 이것은 온도 냉각으로 수축되는 압력보다 질소공급으로 부가되는 압력이 더 높기 때문에 CA저장고 설계 시에 이 점을 고려하여 질소공급 용량을 설계해야 될 것이라고 판단된다.

CA저장고의 O₂ 가스 제거

후지 사과를 CA저장하기 위해서는 사과를 입고한 후에 O₂ 농도를 2.0%로 조절해야 한다(Watkins et al., 2004; Thompson, 2010; Deell, 2012; Chong et al., 2013). Fig. 6은 CA저장고의 O₂ 농도를 20.9%에서 2.0%로 낮추기 위해 99.0% (O₂ 1.0%)의 N₂ 가스를 주입했을 때 빈 상태의 CA저장고와 사과를 적재한 CA저장고의 O₂ 농도변화를 나타낸 그림이다. Fig. 6에서 O₂ 농도를 20.9%에서 2.0%까지 낮추는데 빈 CA저장고의 경우는 21.5시간이 걸렸으며, 사과를 적재한 상태에서는 17.5시간이 걸렸다. 식 (3)으로 계산한 O₂ 조절시간은 빈 저장고와 사과적재 저장고의 경우 각각 18.9시간 및 13.3시간으로 실험값과 각각 2.6시간 및 4.2시간으로 더 많은 시간이 소요되었다. 이러한 결과는 질소발생기에서 질소를 연속적으로 공급하지 못하고, 사과를 적재한 상태에서는 저장고 내부의 공기유동이 원활하지 않아서 더 많은 시간이 소요된 것으로 판단된다.

CA저장고의 CO₂ 가스 제거

CA저장고에 저장된 후지 사과의 호흡에 의해 CO₂ 농도가 0.5%까지 증가하게 되면 N₂ 가스를 주입하여 CO₂ 농도를 0.2%까지 낮춰야 한다. 이때 공급되는 N₂ 가스는 O₂ 2.0%, N₂ 98.0%이다. Fig. 7은 CO₂ 농도를 0.5%에서 도달했을 때 N₂ 가스를 주입하여 CO₂ 농도를 0.2%로 낮추고,

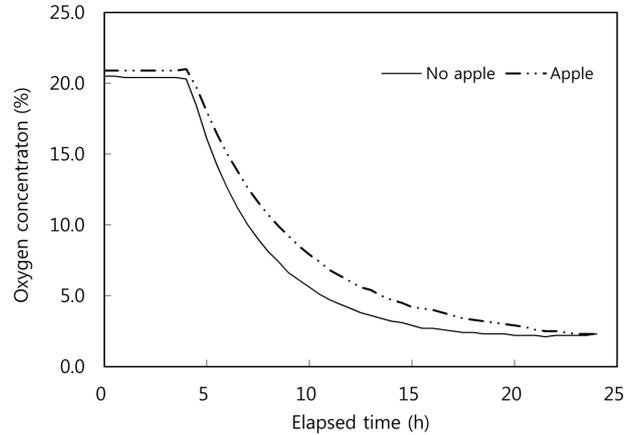


Fig. 6. Changes of oxygen concentration in CA storage by nitrogen supply.

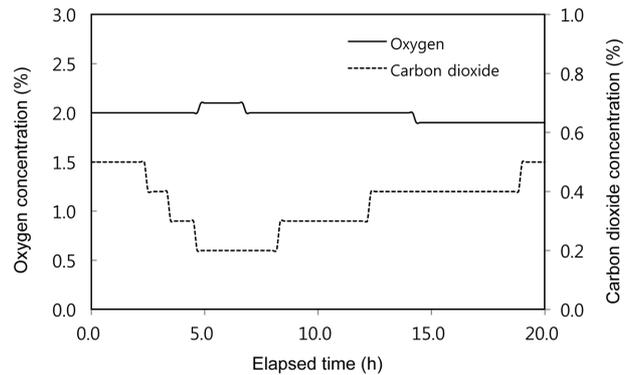


Fig. 7. Changes of oxygen and carbon dioxide concentration in CA storage during apple storage.

사과의 호흡에 의해 다시 CO₂ 농도가 0.5% 상승하는 그림이다. CO₂ 농도를 0.5%에서 0.2%까지 낮추는데 4.7시간이 소요되었다. 반면, 식 (3)으로 계산한 이론값은 4.1시간이 소요되어 실험값이 0.6시간 더 많이 소요되었다. 이러한 결과는 실험값의 경우는 사과의 호흡에 의해 CO₂ 농도가 증가하는 상태에서 CO₂가 제거되었기 때문에 저장고가 빈 상태로 가정하고 계산한 이론값보다 더 많은 시간이 소요된 것으로 판단된다. 또한 실험값은 사과를 적재한 상태였기 때문에 공기유동속도, 가스혼합의 차이에 의해서도 CO₂ 제거시간이 달라졌을 것으로 판단된다. N₂ 가스를 주입하여 CO₂를 제거할 동안의 O₂ 농도는 2.0%로 변함이 없었다. 이것은 질소발생기에서 공급되는 N₂ 가스 중에 O₂ 농도가 2.0%로 공급된 결과이다.

CA저장고의 O₂ 농도 변화

O₂ 농도 감소율은 사과의 호흡에 의해서 CO₂ 농도가 0.2%에서 0.5%까지 증가하는 14.3시간 동안 1.9%로 감소하여 0.007%/h으로 나타났다(Fig. 7). O₂ 농도는 후지 사과가 호흡에 의해 소모되는 O₂의 양과 기밀누설로 외기가

유입되어 증가되는 O_2 양에 따라서 이론식 (6)으로 계산하였다. 후지 사과 4.3톤이 호흡을 통해 소모하는 O_2 소모율(DR_{O_2})은 0.020 %/h이며, 기밀누설에 의한 O_2 증가율(IR_{O_2})은 0.011 %/h이다. 따라서, CA저장고의 이론적 O_2 변화율(ER_{O_2})은 식 (6)에 의해 0.009 %/h 감소되는 것으로 예측할 수 있다. 실험값과 이론값의 O_2 농도 감소율의 차이는 0.002 %/h로 근소한 차이를 보였다. 이 차이는 O_2 센서의 오차로 나타난 결과라고 판단된다.

CA저장고의 CO_2 농도 변화

Fig. 7에서 CO_2 농도가 0.2%에서 0.5%까지 증가하는데 14.3시간이 소요되어 CA저장고의 실제 CO_2 변화량(ER_{CO_2})은 0.021 %/h이 증가되는 것으로 나타났다. CA저장고의 CO_2 생성은 사과의 호흡에 의해 증가하며, CA저장고의 기밀누설로 외기가 유입되어 CO_2 농도의 증가속도를 지연시킨다. 후지 사과 4.3톤이 호흡하여 증가하는 CO_2 증가율(IR_{CO_2})은 0.018%/h이며, 기밀누설에 의해 감소되는 CO_2 감소율(DR_{CO_2})은 0.001%/h이다. 따라서 CA저장고의 이론적 CO_2 변화량(ER_{CO_2})은 식 (7)에 의해 0.017%/h 증가하는 것으로 예측되었다. 실험값과 이론값의 CO_2 변화량은 0.004%/h로 근소한 차이를 보이지만, 이 차이는 CO_2 센서의 오차로 나타난 결과라고 판단된다.

요 약

CA저장고의 산소와 이산화탄소 농도는 농산물의 호흡과 저장실의 기밀률에 따라 결정된다. CA저장고의 기체는 산소제거, 이산화탄소제거, 농산물의 호흡에 의한 이산화탄소 증가 및 산소 소모에 의해 조절된다. 본 연구에서는 배출식 CA저장고의 기밀 누설에 의한 O_2 증가율 및 CO_2 감소율을 고려하여, CA저장고에 필요한 질소량, O_2 제거율, CO_2 제거율, 농산물 CA저장시의 O_2 및 CO_2 변화율을 이론식으로 산출하고 실제 실험값과 비교하였다. 후지 사과를 입고한 후에 O_2 농도를 20.9%에서 2.0%로 낮추는데 걸리는 시간은 17.5으로 모델식으로 계산한 13.3시간보다 4.2시간 더 많이 소요되었다. CO_2 농도를 0.5%에서 0.2%까지 제거하는데 걸린 시간은 4.7시간으로 모델식 보다 0.6시간 더 많이 소요되었다. 후지 사과의 호흡에 의한 CO_2 증가율은 0.021 %/h로 모델식의 0.017 %/h과 거의 유사한 결과를 보였다. 이 때의 O_2 농도 감소율은 0.007 %/h로 이론값의 0.009 %/h와 유사하게 나타났다. 본 연구결과는 국내에 처음으로 보급되고 있는 배출식 CA저장고를 설계하고 기체환경을 분석하는데 활용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2017년 농촌진흥청 기관고유사업(과제번호:

PJ011962012017)의 지원에 의해 이루어진 것으로 감사 드립니다.

References

- Bartsch JA, Blanplied GD. 1984. Refrigeration and Controlled Atmosphere Storage for Horticultural Crops. Cornell University, Ithaca, NY, USA, pp. 24-28.
- Chong KL, Peng N, Yin H, Lipscomb GG, Chung TS. 2013. Food sustainability by designing and modelling a membrane controlled atmosphere storage system. *J. Food Eng.* 114: 361-374.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Canada. Controlled atmosphere storage guidelines and recommendations for apples. Available from: <http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/12-045.htm>
- Kader AA, Zagory D, Kerbel EL. 1989. Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 28: 1-30.
- Kweon HJ, Choi DG, Lee JW, Jung HY, Choung MG, Kang IK. 2013. Effects of delayed CA treatment on fruit quality of 'Fuji' apples during storage. *Korean Soc. Bio-environ.* 22: 202-208.
- Neuwald DA, Kitterman D, Strief J. 2009. Watercore dissipation in 'Fuji' apples at different holding temperatures. In: Conference of Environmentally Friendly and Safe Technologies for Quality of Fruits and Vegetables. January, Berlin, Germany, pp. 123-125.
- Park CI. Cold chain status and implication in Japan. Available from: <https://m.blog.naver.com/PostList.nhn?blogId=neologis>. Accessed Aug. 19. 2015.
- Park SH, Chun HH, Choi DS, Choi SR, Kim JS, Oh SS, Lee JS. 2015. Development of controlled atmosphere container using gas separation membrane for the storage of agricultural products. *Food Eng. Prog.* 19: 70-75.
- Park SH, Park JW, Choi DS, Kim JS, Kim YH, Choi SR, Oh SS, Oh YS, Lee JS. 2016. Development of the purge-type controlled atmosphere storage container and analysis of gas control performance. *Food Eng. Prog.* 20: 15-20.
- Peppelenbos HW. 1996. The use of gas exchange characteristics to optimize CA storage and MA packaging of fruits and vegetables. *Agrotechnological Research Institute, Wageningen, Netherlands*, pp. 13-36.
- Raghavan GSV, Garipey Y, Theriault R, Phan CT, Lanson A. 1984. System for controlled atmosphere long-term cabbage storage. *Int. J. Refrig.* 7: 66-71.
- Thompson AK. 2010. Controlled Atmosphere Storage of Fruits and Vegetables. CAB International, Cambridge, USA, pp. 11-25.
- Watkins CB, Kupferman E, Rosenberger DA. 2004. The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks: Apple. United States Department of Agriculture, Washington, USA, pp. 161-175.
- Watkins CB. 2017. Factors affecting adoption of new technologies for storage of horticultural products. In: Proceeding of 4th ISHA Asia Symposium on Quality Management in Postharvest Systems. September 12-14, Jeonju, Korea, p. 30.
- Yahia EM. 2009. Modified and Controlled Atmospheres for the Storage, Transportation, and Packaging of Horticultural Commodities. CRC Press, Florida, USA, pp. 17-45.