

## 과실貯藏性 향상을 위한 에틸렌 吸着劑 개발

안영직, 최종승, 이경욱  
배재대학교 자연과학대학 원예학과

### Development of Ethylene Adsorbent for Fruits Storage

Young-Jik Ahn, Jong-Seung Choi, Kyoung-Uk Yi  
*Dept. of Horticulture, Pai Chai University*

과실의貯藏 중 과실로부터 발생된 에틸렌을 제거하여貯藏性を 증대시키기 위한 효과적인 에틸렌흡착제를 개발하고 자 본 시험을 수행하였다.  $ICl_3$ 와  $KBrO_3$ 를 反應主劑로 하여 각각 活性炭에 吸着시켜 제조한 吸着劑가 에틸렌 흡착효과가 우수하였고, 이때 황산을 反應補助劑로 하였을 때에 흡착효과가 증대되었다. 흡착제의 에틸렌 흡착효과는 飽和水蒸氣와 高炭酸가스의 조건에서는 저하되었고 특히 포화수증기 조건에서 심하였다.

This experiment was conducted to develop ethylene adsorbents for removing the ethylene produced from fruit during storage. The effect of ethylene adsorbent on the removing ethylene was the highest when  $ICl_3$  and  $KBrO_3$  were used as the base of reactant and  $H_2SO_4$  as the auxiliary reagent of reactant. It was decreased under the saturated water vapor condition and was slightly decreased under the high carbon dioxide condition.

**Key words** : Ethylene adsorbent, Ethylene, Fruit storage

### I. 서 론

수확 후에 과실은 呼吸과 蒸散 등의 生理作用에 의하여 新鮮도가 계속 저하된다. 이러한 과실 신선도에 영향을 주는 주된 요인은 온도, 습도, 탄산가스, 산소, 에틸렌, 病原微生物 그리고 광 등이 있다. 에틸렌은 과실의 成熟(老化)호르몬으로서 과실의 成熟, 後熟, 호흡의 증대, 葉綠素의 분해 등에 관여한다고 알려져 있다. 에틸렌의 영향을 최소화하여 과실의 노화를 억제하는 방법에 대해서는 과실로부터 에틸렌 생성의 억제와 발생된 에틸렌을 제거하는데 중점을 두고 연구가 수행되어 왔다(上田과 吉田, 1991).

과실의 호흡에 영향을 주는 요인은 다양하지만 그중에서도 에틸렌과 호흡과는 밀접한 관계가 있

다. 식물체내에서 methionine을 前驅物質로 하여 생성되는 에틸렌은 과실의 성숙과 노화를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 또한 저장중 과실로부터 발생된 에틸렌은 다시 과실에 영향을 미치는 自己觸媒작용을 하여 과실의 노화를 촉진하게 된다(下川, 1988). 따라서 저장중 에틸렌 발생을 억제하거나 그 농도를 낮게 유지하므로써貯藏力을 증진시킬 수 있다.

과실로부터 발생된 에틸렌을 제거하는 방법으로는 觸媒分解와 化學的 흡착 그리고 紫外線照射 등이 있는데(Blanpied, 1990), 이중 실용적으로는 화학적 흡착에 의한 방법이 주로 이용되고 있다. 즉 強酸化劑인 과망간산칼륨( $KMnO_4$ )용액을 산화알루미늄입자에 吸着시켜 'Purafil'이란 商品名으로 외국에서는 제조 판매되고 있고(Blanpied, 1985), 우리나라에서는 아직 상품화되지는 않고

여러 연구가 행하여지고 있다(Park과 Lee, 1992; 李, 1992; 黃 等, 1993). 따라서 과실의 저장성을 증진하기 위하여 실용적이며 효과적인 에틸렌흡착제를 개발하고자 본 연구를 수행하였다.

## II. 재료 및 방법

에틸렌 흡착제는 粒狀活性炭을 擔體로 이용하였으며 이 담체에 15% 브롬산칼륨( $KBrO_3$ ), 1M 과망간산칼륨( $KMnO_4$ ) 및 6% 삼염화요오드( $ICl_3$ )를 각각 反應主劑로 하고, 1M 황산( $H_2SO_4$ )을 反應補助劑로 처리하여 흡착제를 만들었다. 반응보조제는 連續處理 또는 混合處理를 하였는바 연속처리는 담체에 반응주제를 처리하기 전에 반응보조제를 처리하여 건조시킨 다음 반응주제를 처리하였으며, 혼합처리는 반응주제와 반응보조제를 혼합한 용액을 처리하였다. 각 용액(반응주제, 반응보조제)과 담체와의 처리비율은 2:1(v/v)이었다. 반응 용액과 담체를 혼합하여 충분히 반응시킨 다음 常溫에서 식힌 후 濾過하여 風乾시켰으며 브롬산칼륨과 삼염화요오드처리는 풍건 후  $60^\circ C$ 에서 24시간 건조시켰다. 空氣組成을 달리한 조건에서 에틸렌 흡착효과를 조사하고 容器 內 空氣組成을 달리하였다. 즉 高濃度(10%) 탄산가스 조건, 飽和水蒸氣 조건, 高농도(10%) 탄산가스와 포화수증기 조건 및 大氣條件 등 4조건에서 容器 內 에틸렌 농도를 10ppm이 되게 한 후 제조된 흡착제를 각각 2g씩 넣고 經時的으로 에틸렌 흡착효과를 조사하였다. 에틸렌은 용기 내 가스 1ml를 採取하여 GC(AI model 92)로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 大氣條件에서의 에틸렌 흡착효과

대기조건인 실내에서 300ml 삼각 플라스크에 제조한 흡착제를 각각 2g 씩 넣고 密封하여 에틸렌 농도가 10ppm이 되도록 에틸렌을 주입한 후 經時的으로 용기 내의 에틸렌 吸着程度를 조사하였다. 활성탄에 몇가지 반응주제를 처리하여 만든 흡착제의 에틸렌 흡착효과를 시험한 결과는 그림 1과 같았다. 과망간산칼륨처리흡착제(망간제)는 에틸렌 주입 후 5분에 에틸렌 농

도가 7.1ppm으로 감소되었고 30분에는 4.2ppm으로 감소되었으며 그 이후에는 변화가 없었다. 브롬산칼륨처리흡착제(브롬제)는 에틸렌 주입 후 5분에 에틸렌 농도가 5.3ppm으로 감소하였으나 그 후 120분까지는 에틸렌 농도가 4.5ppm으로 흡착의 정도가 크지 않았다. 삼염화요오드처리흡착제(요오드제)는 에틸렌 주입 후 5분에 에틸렌 농도가 3.3ppm이었고, 30분에는 0.4ppm으로 감소되었으며 60분 이후 에틸렌 농도는 0.1ppm 이하로 감소되었다. 세 종류의 반응주제별 에틸렌 흡착효과는 요오드제가 가장 좋았고, 브롬제와 망간제는 60분 후에도 약 50% 정도의 에틸렌 흡착효과만 나타났다.

上田과 吉田(1991)는 요오드제는 에틸렌 주입 후 30분 정도가 되면 에틸렌을 거의 다 흡착하고 그 후에는 檢出되지 않았다고 보고하였는데 이는 본 실험의 결과와 類似하였다. 箆島 등(1983)이 반응주제( $KBrO_3$ )만 처리한 흡착제는 에틸렌과의 반응성이 대단히 낮거나 또는 전혀 반응하지 않아 흡착 효과가 매우 낮다고 보고하였으나 30분까지 50% 정도가 흡착된 본 실험 결과와는 차이가 있었다.

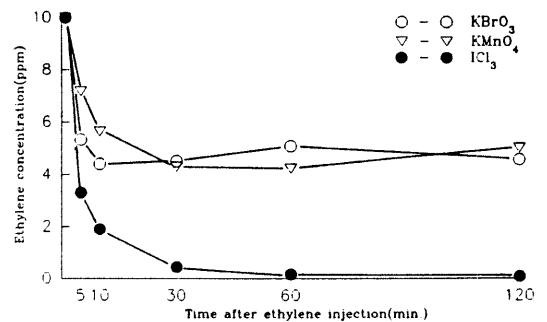


Fig. 1. Effect of three ethylene adsorbents on the ethylene adsorption.

그림 2는 반응보조제를 담체에 처리한 다음 반응주제를 연속처리한 에틸렌흡착제의 에틸렌 흡착 효과를 조사한 것이다. 요오드제와 브롬제는 용기 내 에틸렌을 주입한 후 5분에는 4ppm 이하로 감소하였고, 그 후에도 계속 감소하여 30분에는 에틸렌 농도가 0.3ppm 이하로 되었다. 망간제는 에틸렌 주입 후 10분에 에틸렌 농도가 5.7ppm으로 감소하였고, 주입 후 120분까지도 이와 비슷한 수준의 농도를 유지하였다. 망간제가 다른 흡착제에 비하여 에틸렌 흡착효과가 낮은

것은 반응주제별로 에틸렌 흡착효과가 다르기 때문이거나, 흡착제를 만들 때 연속처리 망간제는 風乾시켰고 다른 두 흡착제는 加熱乾燥시켰기 때문에 에틸렌 흡착능력에 차이가 난 것이 아닌가 생각되었다.

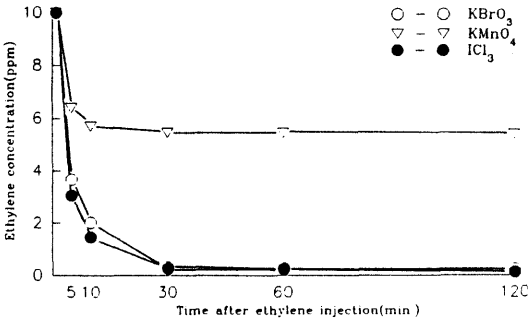


Fig. 2. Effect of three ethylene adsorbents treated continuing with sulfuric acid on the ethylene adsorption.

반응보조제를 처리하지 않은 에틸렌 흡착제와 반응보조제를 처리한 에틸렌 흡착제의 에틸렌 흡착효과를 비교하여 보면 브롬제는 보조제를 처리하므로 에틸렌 흡착효과가 顯著히 향상되었으나 망간제와 요오드제는 보조제의 처리효과가 없었다.

箄島等(1983)은 황산, 인산 및 염산 등을 반응 보조제로 하여 브롬제의 효과를 검토한 결과 황산처리 흡착제는 에틸렌처리 30분에 에틸렌을 전부 흡착하여 효과가 현저하다고 하였는데 본 실험에서도 이와 같은 결과를 보였다.

## 2. 高탄산가스 및 포화수증기 조건에서의 에틸렌 흡착효과

과실을 밀폐된 貯藏庫 또는 P.E.필름으로 포장하여 저장하면 과실의 호흡과 蒸散作用으로 포장내 탄산가스 농도와 습도가 매우 높게 된다. 따라서 본 실험에서는 P.E.필름 포장으로 과실을 저장할 때 에틸렌 흡착제의 효과를 검토하기 위하여 용기 내에 탄산가스와 습도를 높여 실험하였다.

그림 3은 10%의 고농도 탄산가스 조건 하에서 에틸렌흡착제의 에틸렌 흡착효과의 결과이다. 반응보조제를 연속처리한 망간제는 에틸렌 주입 후 10분에 에틸렌 농도를 7ppm으로 감소시켰으나 그 후 120분까지는 에틸렌 농도의 변화가 없었

다. 이는 공기 중에서의 에틸렌 흡착효과(6.4ppm) 보다 약간 저하되었는데 이는 고농도의 탄산가스 영향으로 생각되었다. 연속처리 브롬제와 요오드제는 에틸렌 주입 후 5분에는 4ppm이었고, 30分 후에는 1ppm 이하로 에틸렌이 90% 이상 흡착되었으며 60분에는 에틸렌이 거의 다 흡착되어 極微量의 에틸렌 만 검출되었다.

반응보조제를 반응주제와 동시에 처리한 혼합처리 브롬제는 연속처리 흡착제를 보다 에틸렌 흡착효과가 더 우수하여 에틸렌 주입 후 5분에는 에틸렌 농도가 2.4ppm, 30分 이후에는 0.2ppm 이하로 감소되었다. 고농도(10%) 탄산가스 조건 하에서 연속처리 망간제는 대기 중(그림 2)에서 보다 에틸렌의 흡착효과가 저하되었으나 연속처리 브롬제와 요오드제는 탄산가스의 영향을 받지 않았다.

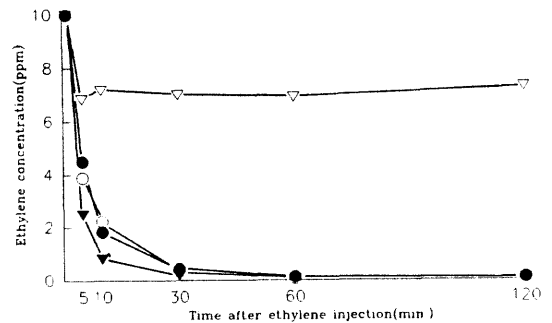


Fig. 3. Effect of ethylene adsorbents on ethylene adsorption under the 10% carbon dioxide condition. ○: continuent treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>, ▽: KMnO<sub>4</sub>, ●: ICl<sub>3</sub>, ▼: mixed treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>.

箄島等(1983)은 브롬제는 고농도(10%) 탄산가스 조건은 저농도 탄산가스 조건보다 에틸렌 흡착효과가 저하된다고 보고하였으나 그 저하정도는 매우 적기 때문에 실용하기에는 거의 문제가 되지 않는다고 하였다. 또한 上田과 吉田(1991)도 탄산가스 농도를 달리하여 요오드제의 에틸렌 흡착효과를 검토한 결과 고농도 탄산가스 조건에서 흡착효과는 2시간까지 저하되는 경향을 보였으나 그 이후에는 고농도 탄산가스의 영향이 없었다고 하였다. 이와 같은 결과는 본 실험 결과와 유사하였다.

포화수증기 조건 하에서의 에틸렌 흡착효과를

조사한 결과는 그림 4와 같았다. 연속처리 망간제는 에틸렌 주입 후 2시간까지 에틸렌 농도가 8ppm으로 에틸렌 흡착율이 완만하여 효과가 매우 적었다. 연속처리 브롬제는 에틸렌 주입 후 5분에 에틸렌 농도가 7.5ppm, 10분에는 7.3ppm 이었고 10분 이후에는 급격히 감소하여 120분에서는 1.5ppm으로 감소하였다. 혼합처리 브롬제와 연속처리 요오드제는 에틸렌 주입 후 5분 측정에서 7.5ppm 정도이었고, 120분 조사 때에는 6.3ppm 이하의 농도로 감소하였다.

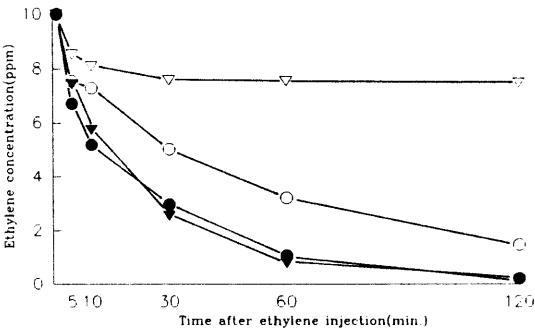


Fig. 4. Effect of ethylene adsorbents on ethylene adsorption under the saturated water vapor condition. ○: continuent treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>, ▽: KMnO<sub>4</sub>, ●: ICl<sub>3</sub>, ▼: mixed treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>.

포화수증기 조건 하에서의 에틸렌흡착제는 수분의 영향을 받아 에틸렌 흡착효과가 모두 저하되었고, 특히 연속처리 브롬제는 다른 망간제와 요오드제에 비교하여 보면 더 큰 영향을 받았다.

Saltveit(1980)는 망간제는 수분에 의해 영향을 받는다고 하였고, 篠島 등(1983)은 브롬제는 포화습도 조건 하에서 약간의 흡착효과 저하를 가져온다고 보고하였다. 또한 北川과 川田(1991)는 브롬제를 1시간 水浸시킨 후 에틸렌 흡착효과를 조사한 결과 에틸렌 흡착효과가 저하되었다고 하였다. 上田과 吉田(1991)도 요오드제는 포화습도 조건 하에서 흡착효과가 떨어진다고 하였다. 이들의 보고는 본 실험과도 비슷한 것으로 에틸렌 흡착제의 흡착효과와 저하는 수분이 多孔質 담체인 입상활성탄의 미세한 孔隙을 채워 에틸렌이 흡착될 수 있는 表面積이 감소되기 때문이라고 생각되었으며, 앞으로 이에 대한 상세한 연구가 필요하다고 생각되었다.

그림 5는 고농도(10%) 탄산가스과 포화수증기 조건 하에서 에틸렌 흡착제의 에틸렌 흡착효과이다. 모든 흡착제의 에틸렌 흡착효과는 포화수증기 조건 하에서의 결과(그림 4)와 같은 경향으로 나타났다. 연속처리 망간제는 에틸렌 주입 후 에틸렌 농도는 5분 조사에서 7.3ppm으로 감소한 이후 120분 조사까지 큰 변화없이 5분과 같은 수준이었다. 연속처리 브롬제는 에틸렌 주입 후 5분에 에틸렌 농도가 7.4ppm, 10분에는 6.3ppm으로 감소하였고 이후 계속 감소하여 주입 후 120분에서는 1ppm으로 에틸렌 농도가 감소하였다. 연속처리 요오드제와 혼합처리 브롬제는 에틸렌 주입 후 에틸렌농도는 5분에 6.7ppm 정도에서 60분에는 0.7ppm, 120분에서는 0.2ppm의 미량만이 검출되어 에틸렌 흡착효과가 매우 우수하였다.

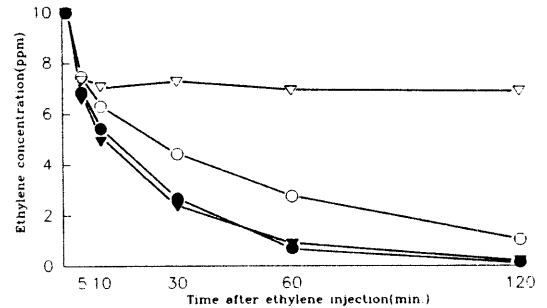


Fig. 5. Effect of ethylene adsorbents on ethylene adsorption under the 10% carbon dioxide and saturated water vapor condition. ○: continuent treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>, ▽: KMnO<sub>4</sub>, ●: ICl<sub>3</sub>, ▼: mixed treatment with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KBrO<sub>3</sub>.

이상의 결과는 공기 중 탄산가스 농도와 水分含量에 따른 에틸렌 흡착제의 흡착효과는 低濃度 탄산가스보다는 高濃度 탄산가스 조건에서, 그리고 低濕度 조건보다는 高濕度 조건에서 에틸렌 흡착효율이 감소하였으며 특히 고농도 탄산가스 보다는 고습도 조건에서 에틸렌 흡착효과가 매우 감소한다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 말씀

본 논문은 95년도 배재대학교 교내학술연구비

지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Blanpied, G.D. 1985. Low-ethylene CA storage for 'Empire' apples. p.95-102. In: S.M. Blankenship(ed). Proc. 4th Nat'l. Controlled Atmosphere Res. Conf. Hort. Rpt. 126. North Carolina State Univ., Raleigh.
2. Blanpied, G.D. 1990. Low-ethylene CA storage for apples. Postharvest News and Information 1:29-34.
3. 北川 博敏, 川田 和秀. 1991. エチレン除去劑の能力について. 園學要旨60別 2:622-623.
4. 李洲連. 1992. 收穫後東洋배果實의生理的變化樣相 究明과 果實內 갈슘含量 增進方法에 關한 研究. 培材大學校 大學院 碩士學位論文.
5. 箴島 豊, 園田 穀, 山本 房江, 中島 正利, 下田 滿哉, 松本 清. 1983. エチレン吸收劑開發とその利用に關する研究. 日本農藝學會誌 57: 1127-1133.
6. Park, Y.M. and S.K. Lee. 1992. Effects of an 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.
7. Saltveit, M.E. 1980. An inexpensive chemical scrubber for oxidizing volatile organic contaminants in gases and storage room atmospheres. HortScience 15:756-760.
8. 下川 敬之. 1988. Up biology エチレン. p. 95-97. 東京大學出版會, 東京.
9. 上田 茂登子, 吉田 保治. 1991. エチレン除去劑に關する研究. 園學要旨60別 2:620-621.
10. 黃龍洙, 李載昌, 千種弼. 1993. 과실 피막제 및 ethylene 제거제의 수확후 처리가 '후지'사과의 저장력과 상온유통에서의 상품성에 미치는 영향. 忠南大學校農業科學研究 20:9-17.
11. Yang, S.F. 1980. Regulation of ethylene biosynthesis. HortScience 15:238-243.