

연구노트

기체확산 튜브 부착 신선 농산물 용기에서의 실시간 산소농도 제어의 효과

조윤희 · 안덕순 · 이동선*

경남대학교 식품생명학과

Effectiveness of Real-time Oxygen Control in Fresh Produce Container Equipped with Gas-diffusion Tube

Yun Hee Jo, Duck Soon An and Dong Sun Lee*

Department of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Changwon, 631-701 Korea

Abstract Simplified control logic was devised to fabricate and operate the modified atmosphere (MA) container of fresh produce equipped with gas-diffusion tube whose opening/closing was controlled in response to real time O₂ concentration. This is a simplified ramification of the previously developed control logic using both O₂ and CO₂ concentrations ([O₂] & [CO₂]). The developed logic was applied to and tested by a container system filled with spinach at 10°C having optimum MA window of [O₂] of 7~10% and [CO₂] of 5~10%. It was shown that setting the proper on-off limit (11%) for O₂ control based on the assumed relationship [O₂]+[CO₂]=21% could attain the desired CO₂ concentration just below the upper tolerance limit ([CO₂]_H, 10%). The O₂ control point can be the lower tolerance limit or adjusted one (21-[CO₂]_H) depending on the commodity's MA requirement. The developed logic using single O₂ sensor could attain the equilibrated [O₂] of 11% with [CO₂] of 8~9% which was desired and similar to that of its predecessor ([O₂] of 9~10% with [CO₂] of 10%) using both O₂ and CO₂ sensors. Both MA containers (one only with single O₂ sensor control and one with O₂ and CO₂ sensors) could also keep the spinach quality without significant difference between them, but significantly better than perforated control package of air.

Keywords Modified atmosphere, Oxygen, Real time control, Perforation, Spinach

서 론

변형기체포장(modified atmosphere packaging, MAP)은 신선 농산물의 포장 내부에 적절한 변형기체(modified atmosphere packaging, MA)를 조성시켜 농산물의 호흡을 지연시키고 여러 생리적 변화나 과정을 감소시키는 효과를 얻음으로써 농산물의 신선도를 유지하며 저장 수명을 연장시킬 수 있는 효과를 갖는다^{1,2}. 적정 MA의 형성은 농산물의 호흡과 포장의 기체 투과도의 균형에 의하여 이루어지며, 포장조건의 설계는 이러한 상호관계를 잘 고려하여야 한

다. 하지만 농산물 품목마다 신선도를 유지하기 위한 최적 MA 조건이 다르며, 여러 품목에 포괄적으로 적용될 수 있는 포장용기나 재료를 찾기는 불가능하다. 많은 경우 플라 스틱 필름의 산소 및 이산화탄소 투과도가 충분하지 못하여 이를 사용한 농산물 포장 내부에 과도하게 높은 CO₂ 농도나 낮은 O₂ 농도가 형성되어 혐기성 이취발생과 생리장해의 문제가 발생하게 된다³. 이 문제를 보완하기 위해 포장에 통기구나 기체확산 튜브를 부착하여 기체 투과량을 증가시키기도 하지만^{4,6} 이 역시 각 품목의 호흡특성에 맞추어 각기 다른 포장조건이 적용되어야 하는 복잡함과 번거로움이 있다.

농산물 포장이나 용기 내부의 O₂ 및 CO₂ 농도를 기체 센서에 의하여 실시간으로 측정하여 제어함에 의하여 하나의 용기 시스템에서 다양한 품목의 요구조건을 필요에 따라 만족시키려는 시도가 최근 이루어진 바가 있다. 즉, 기체센서에 의해 기체농도를 실시간적으로 감지해 품목에 대해 입력

*Corresponding Author : Dong Sun Lee
Department of Food Science and Biotechnology, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea
Tel : +82-55-249-2687, Fax : +82-505-999-2171
E-mail : dongsun@kyungnam.ac.kr

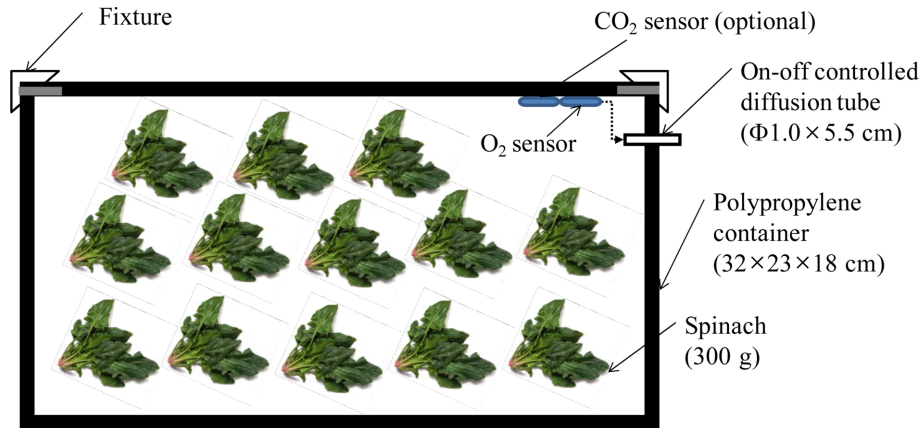


Fig. 1. Schematic diagram of sensor-controlled container system equipped with a gas-diffusion tube to attain the modified atmosphere (MA) beneficial for fresh spinach.

된 목표 MA 조건 범위와 비교하고, 이에 따른 연산과정을 통하여 기체확산 튜브의 개폐를 제어하여 MA를 형성할 수 있는 제어 장치를 적용한 용기가 개발되었다⁷⁾. 개발된 용기 시스템에서의 기체 조성 제어는 O₂ 농도와 CO₂ 농도의 측정 정보의 논리적 연산을 통하여 이루어지는데, O₂ 농도나 CO₂ 농도 하나만의 측정값에 의하여 바람직한 MA의 형성이 가능하다면 용기생산비용의 감소와 제어 logic의 단순화를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 특히, Jo 등⁷⁾에 의하면, 센서제어 용기시스템은 품목 특성에 따라 적정 CO₂ 농도 범위의 상한([CO₂]_H)이나 적정 O₂ 농도 하한([O₂]_L)의 하나에 의하여 기체 조성 제어가 지배되는 것으로 나타나서, O₂ 농도나 CO₂ 농도 하나만의 측정감지에 의하여 제어될 수 있는 가능성이 있는 것으로 생각된다.

따라서, 본 연구에서는 O₂ 농도만을 측정하여 제어하는 단순 제어 logic을 개발하여 적정 MA 조성을 유지할 수 있는 가능성을 시험하고자 하였다. 대표적 농산물 품목으로서 7~10%의 O₂ 농도/5~10%의 CO₂ 농도를 적정 MA로 갖는 시금치를 선정하여 개발된 제어 logic의 기체조성 형성과 품질 보존효과를 연구하였다.

재료 및 방법

산소 센서를 사용한 제어 logic을 구현할 용기로는 Jo 등⁷⁾이 개발한 기체확산 튜브 부착용기의 개념에 따라 Fig. 1과 같은 구조의 것으로 구성하였다. 용기는 2 mm 두께의 폴리프로필렌으로 구성되며, 크기는 32×23×18 cm로서 10°C에서 시금치 300 g을 담는 조건으로 실험하였다. 용기 뚜껑 아래 면에 산소 센서(SS2118, Senko, Ansan, Gyeonggi, Korea)를 부착하고, 이 산소 농도 측정값에 따라 직경 1 cm, 길이 5.5 cm 크기의 기체확산 튜브가 개폐제어 되도록 구성하였다. 이산화탄소 농도 측정과 동시에 이루어지는 제

어 시에는 이산화탄소 센서(K33, SenseAir, Delsbo, Sweden)를 함께 부착한 제어 모듈을 설치하였다.

산소 센서 만의 부착에 의한 단순화된 기체농도 제어의 가능성을 Jo 등⁷⁾의 산소/이산화탄소 동시 적용제어의 조건에 대비하여 실험하였다(Table 1). 즉, O₂ 농도와 CO₂ 농도를 함께 측정하여 적정 MA를 얻고자 하는 제어 Logic A에서는 용기 내 O₂ 농도([O₂], %)가 적정범위 하한값([O₂]_L) 이하로 감소하거나 CO₂ 농도([CO₂], %)가 적정범위 상한값([CO₂]_H) 이상이 되면 초기에 닫혀있던 기체확산 튜브가 열려서 기체이동을 증가시키도록 하며, 그 반대조건이 되면 기체확산 튜브가 닫히게 되도록 제어한다. 반면에 O₂ 농도만에 의하여 기체조성을 제어하는 Logic B는 O₂ 센서만을 부착하여 제어하게 되며, CO₂ 농도는 O₂ 농도의 제어에 의하여 의존적으로 결정된다는 가정 하에서 이루어진다. 통기구가 장착되거나 통기성을 가진 농산물 용기에서는 용기 내외 사이의 기체이동이 통기구를 통한 확산에 의하여 지배될 때, [O₂]+[CO₂]=21%의 관계가 근사적으로 성립되는 것으로 알려져 있다^{5,8)}. 따라서 이 관계에 의하여 용기의 [O₂]를 특정값에 대해서 on-off 제어할 경우 자연스럽게 [CO₂]는 일정값

Table 1. Control Logics for the diffusion tube opening/closing in a sensor-controlled MA container responding to real-time O₂ and/or CO₂ concentrations

Control Logic	Condition for closing and opening of the tube
A	Open if [O ₂] ≤ [O ₂] _L or [CO ₂] ≥ [CO ₂] _H Close otherwise
B	Open if [O ₂] ≤ [O ₂] _{adjL} where [O ₂] _{adjL} = 21 - [CO ₂] _H Close otherwise

[O₂]_L: lower tolerance limit of oxygen concentration;
 [CO₂]_H: upper tolerance limit of carbon dioxide concentration;
 [O₂]_{adjL}: adjusted lower tolerance limit of oxygen concentration.

으로 유지되는 것을 기대할 수 있다. 시금치의 경우 제어 Logic A의 부과에 의하여 용기 내 $[CO_2]$ 는 $[CO_2]_H(10\%)$ 에 머물고, 이에 따라 저질로 $[O_2]$ 는 $[O_2]_L$ 값 이상에서 유지되는 MA 조건이 바람직하게 유지되는 것으로 보고된 바 있다⁷⁾. O_2 농도의 측정과 이에 의한 제어에 의해서 $[CO_2]$ 가 $[CO_2]_H(10\%)$ 에 머무는 조건을 이루면, 용기 내 바람직한 MA가 형성될 것으로 기대된다. 따라서 이 조건에 해당되는 $[O_2]$ 는 $[O_2]+[CO_2]_H=21\%$ 의 관계로부터 11%에 해당된다. 이를 조정된 $[O_2]$ 하한값($[O_2]_{adjL}$)으로 사용하여 제어하면 $[CO_2]_H(10\%)$ 이하의 $[CO_2]$ 가 유지될 것으로 판단되며, 이를 실험적으로 확인코자 하였다. 즉, 이러한 제어 Logic B는 $[O_2]$ 가 조정된 하한값($[O_2]_{adjL}$) 이하에 도달하면 기체확산 튜브를 개방하여 외부로부터의 증가된 산소 이동을 얻는 것이 핵심이다(Table 1). 그리고 그보다 높은 산소 농도에서는 튜브는 닫히게 된다. 한편으로 블루베리와 같은 품목은 그 최적 MA 요구범위조건에 따라 제어 Logic A에 의해서도 용기 내 기체조성에서 O_2 농도가 허용 범위 하한값($[O_2]_L$)에 의하여 지배적으로 제어되면서 적정 MA를 유지하는 것으로 보고된 바가 있으며, 이 경우에는 Logic B의 $[O_2]_{adjL}$ 은 $[O_2]_L$ 과 같게 하여 제어할 수 있다. 하한의 O_2 농도($[O_2]_L$)나 상한의 CO_2 농도($[CO_2]_H$)에 의하여 이루어지는 제어의 품목별 선택성에 대해서 Jo 등⁷⁾이 분석 논의한 바 있다.

실험에 사용된 시금치는 표면에 존재하는 이물질들을 제거하기 위해 물에 담가 줄기나 잎에 상처가 나지 않도록 세척하였다. 세척 과정을 거친 시금치 300g을 제어 Logic A과 B를 각각 적용시킨 센서제어 용기에 담아 10°C 냉장고에서 14일간 저장하면서 내부 기체조성을 측정하여 제어 Logic B의 유효성을 확인하고자 하였다. 또한 14일 저장 후의 품질을 측정하여 두 제어 Logic에서 얻어진 기체조성이 신선도 유지에 미치는 영향을 평가하였다. 아울러 일반 대기를 유지하는 대조구 포장으로, 직경 5mm의 통기구 4개를 가진 30 μ m 두께의 연신 폴리프로필렌 필름 봉지(26×30 cm)에 300g의 시금치를 담아 동일한 온도 조건에서 저장하였다. 용기 내부 O_2 및 CO_2 농도는 각각의 기체센서로 측정하였고, 이에 연결된 USB 메모리 장치에 저장하였다. 시금치의 chlorophyll 함량은 80% acetone으로 추출한 시금치 추출액을 spectrophotometer을 이용하여 663 nm와 645 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다⁹⁾. Ascorbic acid 함량은 AOAC 방법에 따라 측정하였다¹⁰⁾. 시금치 표면의 총균수를 측정하기 위하여 시금치 10g을 stomacher bag에 채취하여 멸균된 0.05% 펩톤수 90 mL를 첨가하고 Stomacher (Stomacher 400 circulator, Seward Ltd., The UK)를 이용하여 200 rpm에서 2분 동안 균질화하여 시료 원액으로 이용하였다. 이 시료 원액 1 mL를 0.05% 펩톤수에 10배씩 희석하여 Plate Count Agar (PCA; Difco Laboratories, Detroit, USA)에 주입 평판하여 30°C에서 3일간 배양하고 콜로니 수(colony

forming unit, CFU)를 계수하였다. 중량손실은 저장 종료 후 시금치의 무게를 측정하여 초기 중량과의 차이를 중량감소로 정의하고 이를 초기 중량에 대한 백분비로 나타내었다. 관능평가는 외관에 대해서 7점 기호 척도법(1=매우 생기가 없음, 7=매우 신선함)을 사용하여 16명 관능평가 요원에 의해 실시되었다. 품질 특성에 대한 처리구 사이의 유의차는 5% 유의수준에서 분산분석 및 Tukey의 Honestly Significant Difference (HSD)에 의해 평가하였다¹¹⁾.

결과 및 고찰

Fig. 2에서는 시금치 300g을 담은 센서 제어 MA 용기에서 제어 Logic A와 제어 Logic B에 의해 기체확산 튜브의 개폐가 이루어진 조건의 기체조성변화를 비교하고 있다. 최적 MA 범위가 O_2 7~10%, CO_2 5~10%인 시금치를 담은 용기에서 제어 Logic A은 상한의 이산화탄소 농도($[CO_2]_H$) 10%에 의해 지배적으로 기체농도가 결정되고, 저장 8일 후에 평형에 도달하여 지속적으로 CO_2 농도 10%로 유지되었고, O_2 농도는 하한의 산소 농도($[O_2]_L$) 7%의 제어와 관련 없이 자연스럽게 9~10%의 최적 MA 범위 내에 머물렀으며 (Fig. 2A), 이는 Jo 등⁷⁾에 의하여 보고된 바와 일치한다. 단순화된 제어 Logic B는 단일 O_2 센서만을 사용하여 조정된 O_2 농도 하한경계값 $[O_2]_{adjL}$, 11%에 기준하여 확산튜브의 개폐를 제어하게 되며(Table 1), 초기 공기 조성에서 시간이 지남에 따라 7.5일 이후부터는 저장 종료될 때까지 O_2 농도가 $[O_2]_{adjL}$ 값 11%의 농도경계선에서 머물러 제어되었고, 동시에 CO_2 농도는 9.2~9.6%를 유지하여 $[CO_2]_H$ 이하의 적정 MA 영역에 있었다(Fig. 2B). O_2 농도 on-off 제어점을 11%로 설정함에 의하여 CO_2 농도가 한계범위인 10% 바로 아래에 머문 점은 개발된 제어 Logic B의 전제로서 사용된 $[O_2]+[CO_2]=21\%$ 의 유효함을 시사하고 있다. 이는 당초에 목표한 바에 부응하는 것이고, 단순화 제어 Logic B의 유효성을 확인시켜주는 결과이다. 조정된 O_2 하한경계값($[O_2]_{adjL}$)을 사용한 제어 Logic B에 의하여 얻어진 기체조성 변화는 제어 Logic A에 비하여 약간 높은 $[O_2]$ 와 약간 낮은 $[CO_2]$ 를 보였다. 아울러 대조구 포장 내부의 기체조성은 저장기간 동안 일정하게 O_2 농도 21.0% 및 CO_2 농도 0.0%의 대기 기체조성을 유지하였다. 이러한 약간의 차이는 두 제어 Logic 사이의 기본적인 차이에 기인하는 것으로서 품질유지의 관점에서서는 허용범위 이내로 생각될 수 있을 것으로 생각되며, 이를 저장된 시금치의 품질을 비교함으로써 검증하고자 하였다.

제어 Logic A와 B로 제어된 실시간 기체조성 제어 MA 용기는 공기 조성으로 유지된 대조구 포장에 비해서 시금치의 품질을 우수한 조건으로 보존할 수 있었고 두 MA 용기 간에는 모든 품질 항목에서 유의한 차이를 보이지 않았다

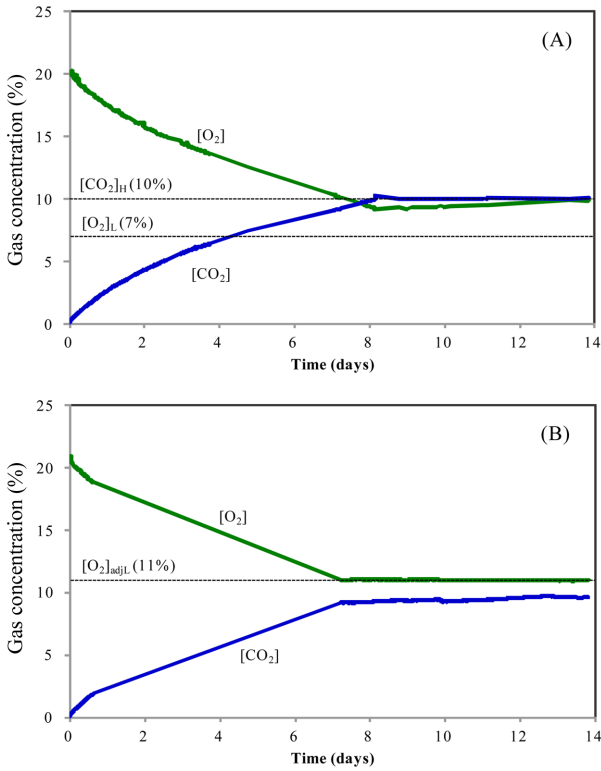


Fig. 2. Gas composition in sensor-controlled MA container subjected to (A) Control Logic A and (B) Control Logic B at 10°C. Refer to Table 1 for $[O_2]_L$, $[CO_2]_H$ and $[O_2]_{adjL}$.

(Table 2). 즉, 10°C에서 14일간 저장된 시금치의 chlorophyll 함량은 두 제어 Logic 처리구 A, B에서 각각 25.8, 25.1 mg/100g으로써 거의 동일한 함량을 유지하였으며, 대조구의 20.3 mg/100g과 비교하여 유의하게 높은 함량을 보였다. 시금치의 ascorbic acid 함량의 경우 제어 Logic 처리구에서 각각 14.7, 13.9 mg/100g의 비슷한 함량을 유지하였고, 9.3 mg/100g 함량의 대조구 포장 시금치와는 유의한 차이를 보였다. 제어 Logic A와 B하에서의 시금치의 총균수 또한 일반 공기 조성에 노출된 대조구 시금치보다 유의하게 낮은

미생물 성장 수준을 보여주었으며, 이들 처리구는 중량감소에서도 대체적으로 우수하였다. 특히, 시금치의 상품성 저하와 직결되는 시금치 외관 평가에서 MA 용기 처리구의 시금치들이 대조구보다 우수한 평가를 받았다. 결과적으로, 이는 일반 대기 조성과는 다른 낮은 O_2 /높은 CO_2 농도의 적절한 MA 조성을 센서로 제어/유지함에 따라 시금치 저장 중 생리적 변화 방지 및 미생물 성장 억제의 효과를 얻어서 우수한 시금치 품질을 유지한 것으로 보인다. 두 제어 Logic 처리구 시금치 사이에 품질차이를 보이지 않은 사실은 산소의 센서만을 부착하여 단순화된 제어 Logic B에 의하여 기체확산 튜브를 제어하여도 두 개의 센서를 사용한 제어 Logic A의 조건과 같은 효과를 얻을 수 있는 것으로 매우 고무적이며 이는 센서 제어 MA 용기 시스템 제작의 경제성 향상과 운전 간편화에 기여할 것으로 생각된다.

결론

기체 감지 센서와 기체확산 통기 튜브가 부착되어 실시간으로 제어되는 시금치 용기에서 O_2 센서만의 사용에 의한 적정 제어 logic의 적용으로 O_2 및 CO_2 농도의 적정 MA 범위를 유지할 수 있음이 확인되었다. 이는 또한 O_2/CO_2 센서 모두를 사용하여 제어하는 조건과 비슷한 기체조성과 품질유지특성을 보여서 센서 제어 MA 용기의 간편화와 경제성에 기여할 것으로 기대된다.

요약

기체확산 튜브를 부착한 신선 농산물 용기에서 적정 변형 기체(modified atmosphere, MA)를 형성하기 위하여 산소 농도에 따라 실시간적으로 반응하여 튜브 개폐가 이루어지는 제어 logic을 개발하고 그 유효성을 검증하였다. 본 연구는 이전의 연구에서 이루어진 O_2 및 CO_2 센서 모두를 이용하여 제어하는 logic의 단순화를 시도한 것으로 7~10%의 O_2 , 5~10%의 CO_2 농도를 적정 MA로 갖는 시금치를 담은

Table 2. Comparison of spinach quality attributes between different control logics in gas diffusion tube opening of sensor-controlled containers at 10°C after 14 days

Quality attributes*	Control	Control Logic A	Control Logic B
Weight loss (%)	6.92±0.85 ^b	5.05±0.74 ^{ab}	4.98±0.63 ^a
Ascorbic acid (mg/100g)	9.3±0.5 ^b	14.7±0.2 ^a	13.9±0.6 ^a
Chlorophyll (mg/100g)	20.3±0.5 ^b	25.8±0.3 ^a	25.1±0.4 ^a
Aerobic bacteria (log(CFU/g))	12.75±0.09 ^b	11.24±0.39 ^a	11.39±0.14 ^a
Sensory score (1-7 scale)	1.8±0.5 ^b	5.4±1.2 ^a	4.9±0.7 ^a

Values are means±standard deviations. Different alphabetical superscript within a row means significant difference at $\alpha=0.05$ among treatments.

*Initial ascorbic acid, chlorophyll and aerobic bacteria were 65.14 mg/100g, 33.91 mg/100g and 5.63 log(CFU/g), respectively.

용기 시스템에 대해서 10°C에서 실험적으로 개발된 제어 logic의 효과를 검증하였다. $[O_2]+[CO_2]=21\%$ 의 가정된 관계에 기반하여 O_2 농도 제어점을 CO_2 농도 허용 상한값(10%)에 상당하는 11%로 설정하여 제어한 결과 CO_2 농도가 허용 상한치 10% 바로 이하에 머무는 것으로 확인되었다. O_2 농도 제어점은 품목의 O_2/CO_2 의 MA 요구도에 따라 O_2 하한값 자체 혹은 조정된 하한값으로 둘 수 있다. 산소 센서만을 사용한 개발 제어 logic은 11%의 평형 O_2 농도와 8~9%의 CO_2 농도를 유지하였고, 이는 O_2 및 CO_2 센서 모두를 사용한 제어의 조건에서 9~10%의 평형 O_2 농도와 10%의 CO_2 농도를 유지한 것과 비슷하였다. 그리고 확산튜브를 부착한 두 가지의 MA 용기에서 보관된 시금치의 품질은 차이가 없이 통기성 대조구에 비하여 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 융복합연구센터지원사업에 의하여 이루어졌음(Project #710003-3).

참고논문

1. Brandenburg, J.S. and Zagory, D. 2009. Modified and controlled atmosphere packaging technology and applications. In: Yahia, E.M. (Ed.), *Modified and Controlled Atmospheres for the Storage, Transportation, and Packaging of Horticultural Commodities*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 73-92.
2. Kader, A.A. and Saltveit, M.E. 2003. Atmosphere modification. In: Bartz, J.A. Brecht, J.K. (Eds.), *Postharvest Physiology and Pathology of Vegetables*. Marcel Dekker, New York, pp. 229-246.
3. Sandhya. 2010. Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs. *LWT - Food Sci. Technol.* 43: 381-392.
4. González-Buesa, J., Ferrer-Mairal, A., Oria, R. and Salvador, M.L. 2009. A mathematical model for packaging with micro-perforated films of fresh-cut fruits and vegetables. *J. Food Eng.* 95: 158-165.
5. Paul, D.R. and Clarke, R. 2002. Modeling of modified atmosphere packaging based on designs with a membrane and perforations. *J. Membrane Sci.* 208: 269-283.
6. Stewart, O.J., Raghavan, G.S.V., Golden, K.D. and Gariépy, Y. 2005. MA storage of Cavendish bananas using silicone membrane and diffusion channel systems. *Postharvest Biol. Tec.* 35: 309-317.
7. Jo, Y.H., Kim, N.Y., An, D.S., Lee, H.J. and Lee, D.S. 2013. Modified atmosphere container equipped with gas diffusion tube automatically controlled in response to real-time gas concentration. *Biosystems Eng.* 115: 250-259.
8. Mannapperuma, J.D. and Singh, R.P. 1994. Modeling of gas exchange in polymeric packages of fresh fruits and vegetables. In: Singh, R.P. Oliveira, F.A.R. (Eds.), *Minimal Processing of Foods and Process Optimization*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 437-458.
9. MacKinney, G.J. 1941. Absorption of light by chlorophyll solutions. *J. Biol. Chem.* 140: 315-322.
10. AOAC. 1995. *Official Methods of Analysis*. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, USA.
11. Daniel, W.W. 1978. *Biostatistics*. John Wiley & Sons, New York.