

선택적 기체분리막을 이용한 controlled atmosphere 컨테이너 개발

박석호* · 천호현¹ · 최동수 · 최승렬 · 김진세 · 오성식 · 이진수²

국립농업과학원 농업공학부, ¹세계김치연구소 신공정기술연구단, ²국립원예특작과학원 저장유통연구팀

Development of Controlled Atmosphere Container Using Gas Separation Membrane for the Storage of Agricultural Products

Seok Ho Park*, Ho Hyun Chun¹, Dong Soo Choi, Seung Ryul Choi,
Jin Se Kim, Sung Sik Oh, and Jin Su Lee²

Division of Postharvest Engineering, National Academy of Agricultural Science

¹Advanced Process Technology Research Group, World Institute of Kimchi

²Postharvest Research Team, National Institute of Horticultural & Herbal Science

Abstract

This study was conducted to develop the domestic production of a controlled atmosphere (CA) storage system, including nitrogen generator and carbon dioxide eliminator using selective gas separation membrane and operating program. Generally, the gas composition inside general cold stores constantly changes due to the metabolic activity of the respiring vegetables and fruits and leakage of gases through doors and walls. However, the CA container developed by our research team is able to control of the level of oxygen and carbon dioxide inside the reefer, making it simple and effective in operation. The efficiency of the nitrogen generator to replace oxygen with nitrogen inside the CA container was approximately 1.33% per hour. The change in oxygen concentration inside the CA container during the operation refrigerator almost did not show any difference for 8 days. Therefore, CA storage container should be a promising approach to maintaining the high quality of agricultural products during storage.

Key words: agricultural product, storage, controlled atmosphere, container

서 론

농산물의 저장은 수확 후 과잉 공급에 의한 가격 폭락을 방지하고 우수한 농산물의 유통 기간을 연장하여 생산 농가뿐만 아니라 국민 생활 안정과 건강 증진에 중요한 역할을 담당한다.

특히, controlled atmosphere (CA) 저장은 저온상태에서 저장고의 환경대기 중 산소 농도를 낮추고, 이산화탄소 농도를 증가시킴으로써 농산물의 호흡작용 억제 및 저장기간을 연장할 수 있는 기술이다(Park, 2003; Zhu et al., 2013). 하지만 이탈리아, 미국, 일본 등 수확 후 관리기술이 선진화된 국가에서는 이미 농산물 저장의 50% 이상을 CA 저장시설을 이용하는 반면 국내에서는 농산물 산지유통센터와 대형유통업체의 저장유통센터 등 10 여 개의 곳에서만

운영되고 있는 미진한 상태이다. 국내에 설치된 CA 저장 시설은 이탈리아나 일본의 CA 시스템을 그대로 수입하여 설치해 운영하고 있기 때문에 설치 및 운영 비용이 비싸고, 시설과 설비에 대한 충분한 운영기술을 습득한 전문인력의 부족, 국산 농산물의 저장특성을 고려하지 않아 발생하는 생리적 장애 등이 국내 CA 저장기술의 보급이 지연된 주요 원인이다(Park, 2003). 따라서 질소 발생기, 이산화탄소 제거장치, 기밀을 유지하는 저장고 등으로 구성된 CA 저장 시스템의 국산화 노력이 반드시 필요하다.

선택적 기체분리막(gas separation membrane)은 0.2 mm 내경의 중공 섬유사를 통해 공기를 통과시키면 중공의 벽으로 용해 및 확산속도가 빠른 산소는 중공의 벽으로 빠져나오고, 투과속도가 느린 질소는 중공을 통과하여 그대로 배출되는 원리를 이용하고 있으며, 중공사의 소재는 주로 polysulfone이 이용된다(Ye et al., 2005; Kim et al., 2010). 최근 중공사형 기체분리막이 국산화되어 낮은 가격과 높은 에너지 효율의 장점에 의해 천연가스 분리, 합성가스 공정, 연소배가스 세척 등 다양한 응용분야 관심을 받고 있다(Kim et al., 2008). 또한 미국, 독일, 덴마크에서 생산하는

*Corresponding author: Seok Ho Park, Division of Postharvest Engineering, National Academy of Agricultural Science, Wanju, Jeollabuk-do, 565-851, Korea

Tel: +82-63-238-4123; Fax: +82-63-238-4105

E-mail: shpark1827@korea.kr

Received October 17, 2014; revised December 22, 2014; accepted December 29, 2014

선박용 CA 컨테이너의 구성기기 중 질소 발생기, 압력변동흡착 시스템, 이산화탄소 제거장치, 에틸렌 제거기에 핵심 소재로 이용되고 있으며 보급가격도 국내 CA 저장시설의 면적대비 약 1/4 정도로 가격 경쟁력이 우수하다(Verdijck et al., 2001). 최근 국내 연구진은 중공사 분리막 모듈을 이용한 CA 컨테이너를 이용하여 과채류의 품질유지기간을 연장하는 환경을 수학적으로 모델링 한 결과 CA저장시스템은 대기중의 공기를 컨테이너로 공급하고 배출구에만 기체분리막을 장착하여 저장고 내 산소와 이산화탄소의 농도를 조절하는 방법이 가장 효과적이라고 보고하였다(Chong et al., 2013).

실제 상업적 수준에서 CA 저장 기술을 적용할 때 가장 고려해야 할 사항은 기밀 유지(gas tightness)로 CA 저장고 구조의 적합성과 밀접한 관련이 있다. Choi et al.(1997)는 한국형 CA 저장 시스템을 개발하는데 가장 중요한 것은 저장고의 완전한 기밀유지이며 저장고 내 온도변화에 따라 공기가 수축 또는 팽창을 하는데 대기의 온도가 32°C일 때 CA 저장고의 문을 닫고 0°C까지 냉방을 할 경우에 7.19 bar에서 1.92 bar로 저장고 내 진공압력이 발생하여 저장고의 바닥과 내벽이 크게 손상될 수 있기 때문에 기밀유지로 발생하는 압력 차를 보상할 수 있는 압력조절 에어백(air breather bag)이 반드시 필요하다고 보고하였다.

한편, 국내 CA 저장관련 연구 중 지연 CA 저장이 ‘후지’사과의 품질에 미치는 영향(Kweon et al., 2013), 신품종 사과의 CA 저장특성(Chung et al., 2006), 착색 단고추의 CA 저장 중 탄성도, 경도, 탄수화물의 변화 분석(Yang, 2004) 등 기체환경조절에 따른 농산물의 저장성에 대한 연구결과가 많이 이루어졌지만 실제 국내에 CA 저장기술이 보급되지 못한 가장 중요한 원인 중의 하나인 CA 저장 시스템의 국산화를 해결하기 위한 한국형 CA 저장 시스템 개발에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구는 농가단위에서 활용 가능한 CA 컨테이너를 국산화하기 위한 1년차 연구결과로써 기밀을 유지하는데 유리하다고 판단되는 컨테이너 방식으로 개발방향을 설정하였다. CA 저장고의 핵심 장치인 질소발생기, 이산화탄소 제거장치는 국내에서 보급되는 부품을 이용하여 개발하였다. 본 연구에서 개발한 CA 컨테이너 성능은 CA 컨테이너 내의 기체조성을 얼마나 빨리 조정할 수 있는가와 조성된 기체환경이 얼마 동안 그대로 유지되는지의 여부로 검증하였다. 본 연구결과를 바탕으로 금년도에 수확한 후지 사과를 대상으로 CA 컨테이너 축소모델의 성능을 확인하고, 최종 연구목표인 CA 컨테이너 국산화 모델 설계에 본 연구결과를 반영할 계획이다.

재료 및 방법

CA 컨테이너 시스템 구성

본 연구에서 개발한 농산물 저장용 CA 컨테이너의 시스

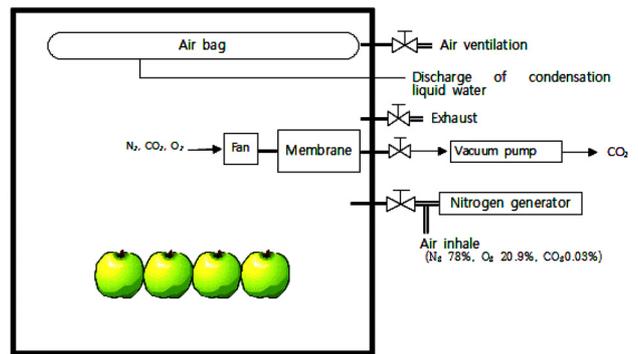


Fig. 1. A schematic view of CA container system.

Table 1. The specification of CA container system.

Parameter	Specification
External dimensions	2,420×3,000×2,950 mm
Air bag (to equilibrate pressure) dimensions	1,500×1,500×200 mm
Internal capacity	20.9 m ³
The maximum loading capacity	1,700 kg (114 box, 15 kg/box)

템 구성도와 제원은 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 컨테이너는 기계실(냉동장치와 기체조성장치), 농산물 저장실, 압력조절 에어백으로 구성되어 있으며 내부용량은 20.9 m³로 약 1.7 ton의 농산물을 저장할 수 있는 크기이다. 특히 1,500×1,500×200 mm 크기의 에어백은 저장고 내 온도변화에 따른 공기의 수축과 팽창으로 발생하는 압력을 자동 조절하기 위해 저장고 내 상단에 설치하였다. 이 에어백은 컨테이너 내 온도가 내려갈 때는 외부의 공기를 흡입하고 온도가 올라갈 때는 에어백 안의 공기를 외부로 배출하게 된다. 그리고 저장고 내부와 에어백 내부 공기의 온도 차에 의해 에어백 내부에 결로가 발생되기 때문에 에어백 하부에 고인 물은 관을 통해 외부로 배출되도록 제작하였다.

질소 발생기

본 연구에서 개발한 질소 발생기는 Fig. 2에, 질소 발생기의 제원은 Table 2에 각각 나타내었다. 질소발생기는 공기압축기, 공기건조기, 기체분리막, 공기유량 제어기, 기체농도 표시부 등으로 구성하였다. 대기를 공기압축기로 압축시킨 후 공기건조기로 수분을 제거하고 기체분리막을 통과시켜 질소를 만들도록 설계하였다. 공기압축기의 압력은 0.9 MPa, 기체분리막의 공기분사 압력은 0.5 MPa, 질소의 유량은 10-200 L/min으로 조절되도록 설계하였다.

컨테이너 내부로 질소를 주입할 때 내부의 산소 및 이산화탄소 농도를 확인할 수 있도록 산소 센서와 이산화탄소 센서를 부착하고 기체농도 표시부에서 확인할 수 있도록 제작하였다(Fig. 3).



Fig. 2. Nitrogen generator.

Table 2. The specification of nitrogen generator.

Part	Parameter	Specification
Air compressor	Model	TFPS 37-10
	Dimension	1,470×470×1,050 mm
	Compression type	Oil-free reciprocating
	Power supply	380 V/3 ph/60 Hz
Air dryer	Model	HYD-OHT
	Dimension	1,500×1,500×200 mm
	Power supply	220 V/1 ph/60 Hz
Oxygen sensor	Mode	Zirconium oxide
	Operating range	0-21%
	Accuracy	±0.5%
	Power supply	8-15 V DC
	Output	RS-485
Carbon dioxide sensor	Mode	Non-dispersive infrared
	Operating range	0-20%
	Accuracy	0.1%
	Power supply	8-15 V DC
Gas separation membrane	Material	Polysulfone
	Model	MN-4060N
	Nitrogen flow rate	5.84 /min at air flow 29.11

산소 센서는 지르코늄(zirconium oxide)방식으로 작동범위는 0-21%, 정밀도는 ±0.5%이며 이산화탄소 센서는 비분산 적외선센서 방식으로 작동범위는 0-20%, 정밀도는 ±0.1%이다. 질소 분리를 위해 사용한 분리막의 재질은 polysulfone으로 원통형의 알루미늄에 케이스에 직경 400 μm의 중공섬유다발을 접착시켜 넣은 모듈(MN-4060, AIRRANE Co., Daejeon, Korea)을 사용하였다.

이산화탄소 제거장치

본 연구에서 설계 및 제작한 이산화탄소 제거장치는 저장 중 농산물 호흡에 의해 발생하는 이산화탄소를 효과적



Fig. 3. Oxygen and carbon dioxide sensors in the CA container.

Table 3. The specification of carbon dioxide removal system.

Part	Parameter	Specification
Gas separation membrane	Material	Polysulfone
	Type	MCU 1512 in aluminum case
	Number of membrane	4
	Diameter	400 μm
Vacuum pump	Model	140 RND
	The maximum vacuum pressure	700 mmHg
	The maximum pressure	2 bar
Dimension	240×118×157 mm	

으로 제거하는데 이용하며 제원은 Table 3에 나타났다. 이산화탄소 농도가 증가된 컨테이너 내부의 공기는 진공펌프를 작동시켜 중공사 구조의 분리막에 통과하면 선택적으로 이산화탄소를 분리 및 배출할 수 있도록 제작하였다. 특히, 진공펌프는 분리막의 이산화탄소 제거 성능에 따라 진공압력을 변화시킬 수 있도록 3 개의 진공펌프를 직렬로 연결하여 구성하였으며 진공펌프의 최대 진공압력은 700 mmHg, 최대압력은 2 bar, 모터 전원은 200 W이다.

결과 및 고찰

질소 발생기의 성능

질소는 대기에서 가장 풍부한 불활성 청정가스로 해양, 식품포장, 화학, 금속가동 등 산업 전분야에서 폭발, 산화, 부패방지용 등으로 널리 이용되고 있다(Kim et al., 2008).

본 연구에서는 컨테이너 내부의 산소를 질소로 치환시키기 위해서 질소발생기를 개발하였다. 질소 발생기의 산소 치환 성능은 Fig. 4와 같이 CA컨테이너 안의 산소농도를 18.6%에서 1.3%로 낮추는데 걸리는 시간은 총 13시간이 소요되었다. 저장고 내 산소농도가 높을 때는 산소농도가 빠르게 감소하였고, 산소농도가 낮아질수록 시간이 더 소

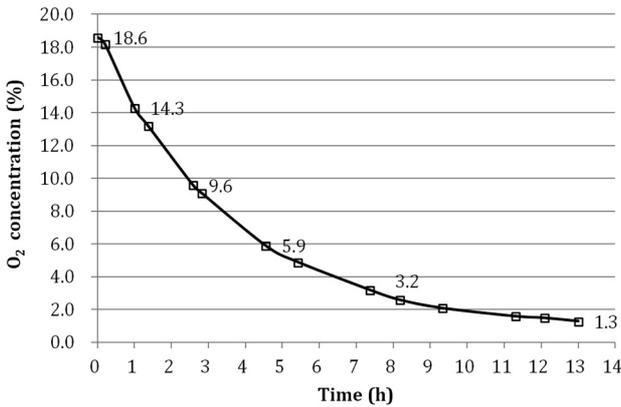


Fig. 4. Change in oxygen concentration inside CA container.

요되었다. 본 연구에서 개발한 질소발생기의 산소치환 성능을 고려하면 저산소 CA(1-2% 유지) 및 급속 CA(5 일 이내 CA조성 완료)뿐만 아니라 필요에 따라 급속하게 CA 조건을 만들어주어야 하는 농산물을 저장하는데 유용하게 이용될 것으로 판단된다.

질소발생기의 유량에 따른 산소와 질소의 농도는 Fig. 5에 나타내었다. 질소발생기의 유량이 증가할수록 산소의 농도가 0.09%에서 8.26%까지 증가했으며, 질소의 농도는 99.9%에서 91.73%까지 감소되는 나타났다. 이것은 기체분리막을 통과하는 공기량이 많을수록 공기의 속도가 빨라져 중공사의 벽으로 산소가 통과하지 못하고 그대로 통과하여 질소와 함께 배출되기 때문에 산소의 농도가 증가한 것이다. 이러한 원리를 이용한다면 저장고 내로 주입하는 산소, 이산화탄소(0.03%), 질소의 농도를 원하는 대로 조절할 수 있기 때문에 질소발생기 만으로도 충분히 CA저장고의 기체환경을 조절할 수 있을 것으로 판단된다.

이산화탄소 제거장치의 성능

수확 후 농산물의 호흡은 당 또는 유기산을 분해하여 에

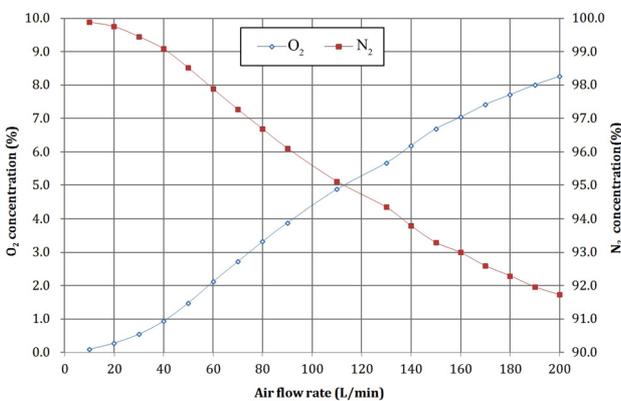


Fig. 5. Change in oxygen and nitrogen concentration according to air flow rate in the nitrogen generator.

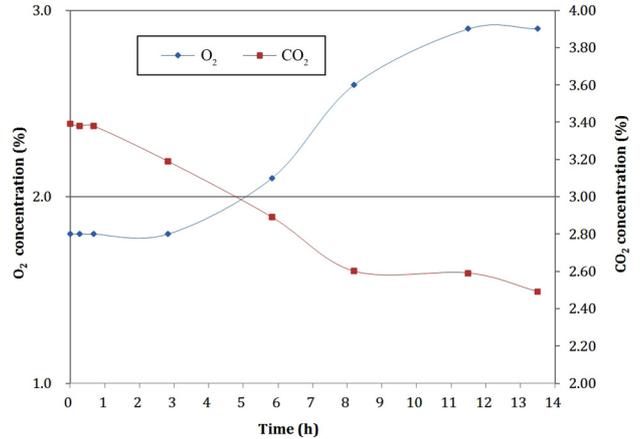


Fig. 6. Change in oxygen and carbon dioxide concentration inside CA container during the operation of carbon dioxide eliminator.

너지를 얻는 대사작용으로 산소를 필요로 하고 이산화탄소를 발생시킨다. 적당한 이산화탄소 농도는 농산물의 호흡을 억제하여 숙성 또는 노화를 지연시키는 작용을 하지만 사과, 배 등과 같은 과일에는 내부 갈변, 이취 발생, 조직 붕괴 등 생리적 장애가 발생할 수 있다(Fonseca et al., 2002; Lee et al., 2012). CA사과 저장의 경우 저장 후 3개월까지는 이산화탄소 농도를 0.5% 이하로 유지하고, 3개월 이후부터는 1.0% 이하로 유지해야 한다(Kweon et al., 2013).

이산화탄소 제거장치의 성능은 컨테이너 내부의 이산화탄소 농도를 3.39%까지 증가시킨 후 진공펌프를 작동시켜 이산화탄소 농도가 감소되는 정도로 평가하였다(Fig. 6). 13.5시간 경과 후 CA컨테이너 안의 이산화탄소 농도가 2.49%까지 감소하여, 총 0.9% 감소시키는데 13.5시간이 소요되어, 이산화탄소 0.1%를 감소시키는데 약 1.5시간이 걸리는 것으로 나타났다. 그러나, 시간이 경과함에 따라 이산화탄소 농도가 감소됨과 더불어 산소농도가 증가하는 현상이 발생하였다. 이 결과는 진공펌프로 저장고 안의 공기를 뽑아내서 저장고 안에 진공이 발생되어 외부공기가 저장고 안으로 들어가 산소의 농도가 증가해서 나타난 것으로 판단된다. 따라서, 산소의 농도를 유지하면서 이산화탄소를 0.03%까지 감소시키는 방법은 이산화탄소 제거장치를 이용하기보다 질소발생기를 이용한다면 더 정밀하게 기체농도를 제어할 수 있고, 제작비용도 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 7은 질소발생기를 이용하여 저장고 내 이산화탄소를 제거한 결과를 나타낸 것이다. 공기유량을 110 L/min 설정하여, 저장고 내로 공급되는 기체의 산소농도를 4.8%, 이산화탄소 농도를 0.03%로 공급되도록 하였다. 시험결과 저장고 내 이산화탄소 농도를 2.49%에서 0.0%까지 제거하는데 7.3시간 걸렸으며, 동시에 산소의 농도도 공급되는 산소의 농도인 4.8%로 감소되는 것으로 나타났다.

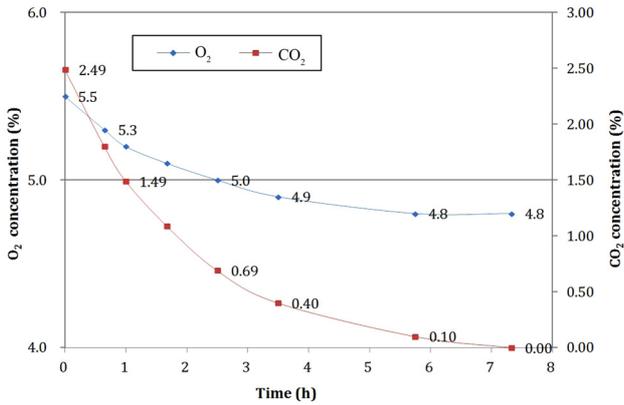


Fig. 7. Change in oxygen and carbon dioxide concentration inside CA container by the operation of nitrogen generator.

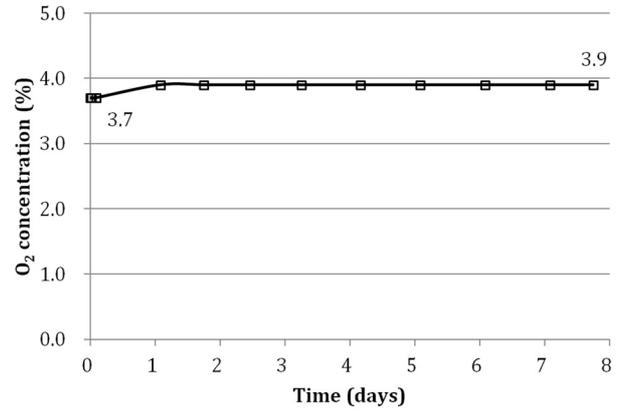


Fig. 9. Change in oxygen concentration inside CA container during the operation of refrigerator with air bag.

CA 컨테이너의 기밀유지 성능

CA 저장기술은 농산물 저장에 맞는 기체농도를 일정하게 유지하는지에 따라 농산물의 품질과 저장기간이 좌우되기 때문에 저장고의 기체 기밀도가 가장 기본이 된다고 할 수 있다. 저장고 내외의 가스교환이 벽체와 천장, 벽과 바닥, 문과 벽 사이, 전선이나 호스 등을 통해 항상 이루어지므로 구조적인 기밀도가 매우 중요한 요건이다.

CA 컨테이너의 기밀유지 성능은 컨테이너 내부의 산소농도가 유지되는지의 여부로 측정하였다. Fig. 8은 압력조절 에어백을 설치하지 않은 상태에서 CA 컨테이너의 기밀유지 성능을 측정한 것이다. 컨테이너 내부의 산소 농도는 약 15분 간격으로 0.1%씩 증가하여 4시간 경과 후 산소농도가 1.7%에서 2.4%까지 증가하였다. 저온 유지를 위해 컨테이너 내부 온도가 1.5°C에 도달하면 0°C로 하강시키기 위해 냉동기가 작동하는데 이때 컨테이너 내부 공기가 냉각되면서 진공압력이 발생하여 외기 공기가 컨테이너 내로 흡입되는 것으로 판단된다.

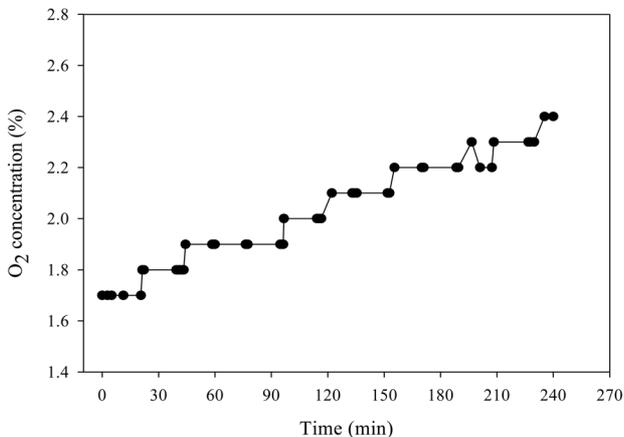


Fig. 8. Change in oxygen concentration inside CA container during the operation of refrigerator without air bag.

Fig. 9는 압력조절 에어백을 설치하고 컨테이너 입구의 도어를 일정한 압력으로 밀착시켜 줄 수 있는 형태로 개선하고 기밀유지 성능시험을 실시한 결과이다. CA 컨테이너 내부의 산소 농도를 3.7%로 맞춘 후 8일 동안 냉동장치를 가동하면서 저장고 안의 산소농도가 유지되는지를 조사한 결과, 산소농도가 초기에 0.2% 상승한 후 그대로 유지하는 것으로 나타났다. 산소농도가 초기에 0.2% 상승한 것은 질소발생기로 산소를 치환하는 과정에서 혼합된 가스가 안정화되는 과정에서 산소농도가 약간 증가된 것으로 판단된다.

이 결과로 판단해볼 때 컨테이너 방식은 외부가 철재로 용접이 되어있어서 내부의 우레탄 폼과 스테인리스 판넬을 잡아주어서 뒤틀림에 견디는 힘이 강하고 틈새가 없기 때문에 장기간 기밀을 유지하는데 적합할 것으로 판단된다.

요 약

본 연구는 농가단위에서 활용 가능한 CA 컨테이너를 국산화하기 위한 1년차 연구결과이다. CA 저장고의 핵심장치인 질소발생기, 이산화탄소 제거장치는 국내에서 보급되는 부품을 이용하여 개발하였다. 본 연구에서 개발한 CA 컨테이너 성능은 CA 컨테이너 내의 기체조성을 얼마나 빨리 조정할 수 있는가와 조성된 기체환경이 얼마 동안 그대로 유지되는지의 여부로 검증하였다. 질소발생기는 공기의 유량을 조절하여 산소의 농도를 0.09%에서 8.26% 범위에서 정밀하게 조절이 가능하기 때문에 질소발생기 만으로도 충분히 CA 저장고의 기체환경을 조절할 수 있을 것으로 판단되었다. CA 컨테이너의 기밀성능은 8일간 내부의 산소농도가 그대로 유지될 만큼 성능이 우수한 것으로 판단된다. 본 연구결과를 바탕으로 금년도에 수확한 후 지 사과를 대상으로 CA 컨테이너 축소모델의 성능을 확인하고, 최종 연구목표인 CA 컨테이너 국산화 모델 설계에 본 연구결과를 반영할 계획이다.

감사의 글

본 연구는 2014년 농촌진흥청 기관고유사업(과제번호: PJ0100112014)의 지원에 의해 이루어진 것으로 감사드립니다.

References

- Choi JU. 1997. Korean CA storage and distribution system for high quality of agricultural products. *Food Sci. Ind.* 30: 142-151.
- Chong KL, Peng N, Yin H, Lipscomb GG, Chung TS. 2013. Food sustainability by designing and modeling a membrane controlled atmosphere storage system. *J. Food Eng.* 114: 361-374.
- Chung DS, Hong YP, Lee YS. 2006. Effects of modified atmosphere film packaging application and controlled atmosphere storage on changes of quality characteristics in 'Hongro' and 'Gamhong' apples. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 24: 48-55.
- Fonseca SC, Oliveira FAR, Brecht JK. 2002. Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review. *J. Food Eng.* 52: 99-119.
- Kim JD, Lee SS, Kim JH. 2008. A study on flow rate properties and optimal selection of nitrogen membrane module of hollow fiber type. *J. Korean Soc. Mar. Eng.* 32: 915-922.
- Kim TH, Jeong JC, Park JM, Woo CH. 2010. A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane. *Membr. J.* 20: 267-277.
- 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. *Protected Hort. Plant Fac.* 22: 202-208.
- Lee J, Mattheis JP, Rudell DR. 2012. Antioxidant treatment alters metabolism associated with internal browning in 'Braeburn' apples during controlled atmosphere storage. *Postharvest Biol. Tec.* 68: 32-42.
- Park YM, Lee SK. 2003. Ethylene removal program for quality maintenance of cold-stored 'Fuji' apples. *Korean J. Hort. Sci. Technol.* 21: 203-208.
- Verdijck GJC, Lukasse LJS, Preisig HA. 2001. A control methodology for product quality control in climate controlled operations involving agro-materials: With an application to controlled atmosphere container transport of agro-materials. *Comput. Aided Chem. Eng.* 9: 811-816.
- Yang YJ. 2004. Changes in elasticity, firmness, vitamin C, and carbohydrate during controlled atmosphere storage of sweet pepper fruit. *Kor. J. Hort. Sci. Technol.* 22: 305-309.
- Ye Z, Chen Y, Li H, He G, Deng M. 2005. Preparation of a novel polysulfone/polyethylene oxide/silicone rubber multilayer composite membrane for hydrogen-nitrogen separation. *Mater Chem Phys.* 94: 288-291.
- Zhu Z, Liu R, Li B, Tian S. 2013. Characterisation of genes encoding key enzymes involved in sugar metabolism of apple fruit in controlled atmosphere storage. *Food Chem.* 141: 3323-3328.