

천연제올라이트의 전처리 방법에 따른 에틸렌 흡착 효과

이보경 · 허상선* · 이종원** · 홍주현 · 최용희

경북대학교 식품공학과, *중부대학교 식품생명공학과, **경북대학교 농업토목학과

Ethylene Adsorbing Efficiency of Natural Zeolite by Several Pretreatments

Bo-Kyung Lee, Sang-Sun Hur*, Jong-Won Lee**, Joo-Heon Hong and Yong-Hee Choi

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University

*Dept. of Food and Bio Technology, Joongbu University

**Dept. of Agricultural Civil Engineering, Kyungpook National University

Abstract

Various pretreatments such as acid, alkali, and oxidizer treatments to natural zeolite were conducted to investigate their effects on specific surface area and ethylene adsorbing efficiency. The 1.0 N HCl treated Chinese zeolites has the largest specific surface area, 129.66 m²/g, and ethylene adsorbing efficiency, 4.8 ppm, among acid, alkali and acid after alkali treatments. The 1.0 N KMnO₄ treated Chinese zeolite powder has the ethylene adsorbing efficiency of 100% inside a sealed 3.5-liter desiccator in which ethylene concentration was adjusted to about 100 ppm. However, it was initially purple and turned brown, indicating that the scrubber was completely oxidized and had no more absorbing efficiency.

Key words: natural zeolite, ethylene gas, pretreatment method

서 론

식물의 성장호르몬으로 알려져 있는 에틸렌 가스(C₂H₄)는 수확 후 저장 중에도 호흡작용을 일으켜 과일, 채소 등의 성장촉진, 성숙 및 노화를 촉진시킨다(Ables *et al.*, 1992). 따라서 숙성된 과일이나 채소류의 신선도를 연장시키기 위해서는 에틸렌 가스를 효과적으로 제거 및 흡착하는 기술개발은 중요한 과제이다.

에틸렌가스의 제거기술로는 에틸렌가스를 제거하거나, 발생억제, 유전조작, 환기, 연소, 감압저장, 흡수, 흡착 및 산화 등의 방법이 제시되고 있다. 에틸렌 분해 제거의 경우 효과적인 기재로는 silver nitrate, sodium thiosulfate, methylcyclo-propene(1-MCP) 등이 있으며, 산화기재로는 KMnO₄, UV램프,

촉매산화 등의 방법이 있다. 한편, 물리적 방법인 감압 처리는 통상 상압의 1/10 정도면 산소는 2% 정도 감소시킬 수 있으며, 흡착기재로는 활성탄, 제올라이트 분말, 기타 세라믹 등의 이용방법이 제시되고 있다(Eun *et al.*, 1997).

천연 제올라이트는 화산재나 화성암 등의 염수작용에 의하여 변성된 광물로 물분자를 함유한 crystalline aluminosilicate로 정의된다. 제올라이트 골격은 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 각각 4개의 가교 산소를 통해 연결되어 있는 삼차원적인 무기 고분자(inorganic polymer)이며 이때 알루미늄이 4개의 산소와 결합을 하게 됨에 따라 음 전하를 갖는다. 이러한 음 전하를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온(M⁺)이 존재한다. 제올라이트는 3~20Å 정도의 균일한 세공을 지니고 있는 입체망상 구조로서 탈착이 자유로운 수분을 함유하고 있으며 광물 중에서 가장 높은 양이온 교환능과 기체에 대한 선택적 흡착력이 큰 광물로 알려져 있다(하백현, 1978a).

제올라이트의 흡착에 관한 연구로는 천연제올라

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Republic of Korea.
Phone: +82-53-950-5777

이트의 상규명 및 암모니아 제거 특성(김화중 등, 1996), 천연제올라이트의 질소 및 산소흡착 특성(서곤 등, 1981), 한국산 천연제올라이트의 암모늄과 아연이온의 흡착특성(강신정, 1989) 등 여러 분야에서 연구 보고되고 있다.

이상의 연구는 주로 이온교환수지, 금속제거제 등으로 이용하고자 제올라이트를 가공하였으나 본 연구에서는 제올라이트의 가스 흡착능을 이용하여 과일, 채소류의 식물생장호르몬인 에틸렌가스를 흡착시키기 위한 소재로 가공하기 위하여 국내산과 중국산 천연제올라이트 각각에 산, 염기 및 산화제 처리를 하여 이들 중 비표면적과 가스 흡착능이 높은 것을 에틸렌가스 흡착을 위한 가공용 소재로 이용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용한 국내산과 중국산 천연 제올라이트는 에틸렌가스 흡착소재 생산을 위한 실험재료로 사용하였으며 그 화학적 조성은 XRF(PW 2400, Philips, Netherlands)로 분석하였다.

천연 제올라이트의 산, 염기 처리

에틸렌가스 흡착소재로의 생산을 위한 원 시료의 가공방법은 다음과 같다. 원 시료를 산(HCl) 및 염기(NaOH)용액으로 80°C에서 2시간 동안 가열 및 교반 한 후 1L의 증류수로 여과 세척하였으며 각각 100°C 에서 2시간 건조한 후 분석시료로 사용하였다. 1차로 비표면적 값이 큰 처리구를 선택하고, 2차로 비표면적 값이 큰 처리구를 농도별로 각각 처리하여 비표면적과 에틸렌가스 흡착량을 비교·분석하였다.

천연 제올라이트의 산화제 처리

국내산과 중국산 제올라이트 분말 100g을 각각 1.0N KMnO₄ 용액 10mL와 잘 섞어서 100에서 2시간 건조한 후 분석시료로 사용하였으며 국내산과 중국산 제올라이트의 에틸렌가스 흡착량을 비교·분석하였다.

비표면적 측정

비표면적 측정은 BET 장치(High Speed Gas Sorption Analyzer, NOVA 2000, Quanchrome, U.S.A)를 이용하여 액체 질소 온도 하에서 질소기체의 흡착량을 측정하였다.

에틸렌가스 흡착량 측정

에틸렌가스 흡착량 측정은 분말시료 일정 양을 3.5L 밀폐상자에 넣고 일정량의 에틸렌가스를 주입하고 일정시간 후 에틸렌 농도를 측정하여 대조구와 비교하여 상대적 에틸렌 농도를 표시하였다. 에틸렌 농도는 gas chromatography(DS 6200, Donam Instrument Inc., Korea), F.I.D(Frame Ionized Detector)를 이용하였고, column은 CTR-1(Altech Associates, Inc)를 사용하였으며, column, detector, injector의 온도는 40, 250, 40°C였으며 N₂를 carrier gas로 사용하였다.

결과 및 고찰

천연 제올라이트의 성분조성

국내산과 중국산 천연 제올라이트의 성분조성을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 중국산은 SiO₂ 79.69%, Al₂O₃ 13.65%였으며 국내산은 SiO₂ 73.99%, Al₂O₃ 15.15%로 나타났다. 국내산의 Si/Al mol 비가 4.88인데 반해 중국산은 Si/Al의 mol 비가 5.62로 Silica 함량이 비교적 높은 종류의 제올라이트임을 알 수 있었다. Shin *et al.*(1981)은 영일만의 천연 제올라이트의 Si/Al의 mol 비가 8.2~8.3이었다고 보고한 바 있었으며 본 연구에서 천연 제올라이트의 mol 비가 낮은 것은 구성광물의 종류와 산지차이에 의한 광석의 특징으로 생각된다.

산, 염기 처리한 분말의 비표면적

국내산과 중국산의 천연제올라이트 분말을 1N HCl, 1N NaOH 및 1N HCl+1N NaOH로 80°C에서 2시간씩 처리한 분말의 비표면적을 측정된 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 국내산제올라이트의 경우 1N HCl 용액으로 처리한 시료가 73.75 m²/g로 가장 높은 값을 나타내었고, 1N NaOH 용액으로 처리한

Table 1. The chemical composition of natural zeolite

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Others
Chinese zeolite (% , w.b.)	76.69	13.65	1.46	2.17	0.44	0.08	3.61	1.81	0.05	0.04
Korean zeolite (% , w.b.)	73.99	15.15	2.19	2.32	1.45	0.31	2.83	1.62	0.08	0.06

Fig. 1. Comparison of specific surface area of natural zeolite powder treated with acid, alkali and acid after alkali.

Z.C : natural zeolite powder of Chinese product.

Z.K : natural zeolite powder of Korean product.

The other samples were treated with 1.0 N HCl, 1.0 N NaOH and 1.0 N HCl after 1.0 N NaOH solutions at 80°C for 2 hr.

시료는 17.45 m²/g이었으며 1 N HCl 처리 후 이를 다시 1 N NaOH 용액으로 병용 처리한 시료는 12.50 m²/g로 나타났다. 중국산 제올라이트의 경우 1 N HCl 용액으로 처리한 시료가 129.66 m²/g로 가장 높은 값을 나타내었고, 1 N NaOH 용액으로 처리한 시료는 26.00 m²/g이었으며 1 N HCl 처리 후 이를 다시 1 N NaOH 용액으로 병용 처리한 시료는 38.52 m²/g로 나타났다. 이는 Shin *et al.*(1981)의 연구 결과에서와 같이 흡착특성을 높이기 위해 산, 염기처리를 한 결과 산 처리가 염기처리보다 흡착특성을 높이는 데는 더 좋다는 보고와도 일치하고 있으며 본 실험에서는 국내산과 중국산의 두 시료 모두 산 처리가 염기처리보다 높은 비표면적을 나타내었고 국내산보다는 중국산에서 더 높은 결과를 보였다. 또 하백현(1978b)은 흡착제 및 촉매로서의 제올라이트에 관한 연구에서 촉매로서의 이용에 있어 산 성도는 가장 중요한 성질중 하나라고 보고한 바 있다.

산 농도별 처리한 분말의 비표면적

Fig. 1에서 보듯이 국내산과 중국산 천연제올라이트 모두 산 처리한 제올라이트 분말의 비표면적 값이 가장 높게 나타났으므로 이 두 분말시료를 0.5,

Fig. 2. Comparison of specific surface area of acid treated natural zeolite powder.

Z.C : natural zeolite powder of Chinese product.

Z.K : natural zeolite powder of Korean product.

The other samples were treated with 0.5 N, 1.0 N and 1.5 N HCl solutions at 80°C for 2 hr.

1.0, 1.5 N HCl 용액으로 각각 처리한 분말의 비표면적을 측정하였다(Fig. 2). 국내산의 경우 0.5 N HCl 용액으로 처리한 시료는 65.02 m²/g, 1.0 N HCl 용액으로 처리한 시료는 73.75 m²/g, 1.5 N HCl 용액으로 처리한 시료는 40.55 m²/g로 나타났다. 중국산의 경우 0.5 N HCl 용액으로 처리한 시료는 83.99 m²/g, 1.0 N HCl 용액으로 처리한 시료는 129.66 m²/g, 1.5 N HCl 용액으로 처리한 시료는 119.94 m²/g로 나타났다. 1.5 N 농도에서는 더 이상 흡착량이 증가하지 않고 도리어 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 Park *et al.*(1997)의 연구결과에서와 같이 HCl 용액으로 처리한 경우 1.0 N 농도 이상에서는 흡착량이 증가하지 않았고 오히려 감소되었다는 보고와 일치하였다.

산 농도별 처리한 분말의 에틸렌가스 흡착량

국내산과 중국산 천연제올라이트 각각에 0.5, 1.0, 1.5 N HCl 용액으로 각각 처리한 분말의 에틸렌가스 흡착량을 측정된 결과는 Fig. 3와 같다. 국내산의 경우 1 N HCl 처리구가 2.5 ppm으로 가장 높은 값을 나타내었으며 가공하지 않은 천연 제올라이트 분말 시료는 0.9 ppm, 0.5 N HCl 처리구는 1.4

ppm, 1.5 N HCl 처리구는 0.9 ppm으로 나타났다. 중국산의 경우 1 N HCl 처리구가 4.8 ppm으로 가장 높은 값을 나타내었으며 가공하지 않은 천연 제올라이트 분말 시료는 1.6 ppm, 0.5 N HCl과 1.5 N HCl 처리구는 3.6 ppm으로 나타났다. 이상의 결과에서 중국산 천연제올라이트에 1 N HCl 처리한 것의 에틸렌가스 흡착량이 가장 높게 나타났다. Park

et al.(1997)의 연구결과에서와 같이 넓은 비표면적은 가스 흡착능 향상에 영향을 미친다는 보고와 일치하였으며 Tsutsumi *et al.*(1989)은 Na-형, Ca-형, Ca-Na형 제올라이트 중 에틸렌 흡착시험을 한 결과 이들의 이온교환 능력에 의해 에틸렌가스 흡착량은 달라진다고 보고한 바 있다.

산화제(KMnO₄) 처리한 분말의 에틸렌가스 흡착량

국내산과 중국산 천연제올라이트를 1.0 N KMnO₄ 용액으로 처리한 분말의 에틸렌가스 흡착량을 측정한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 국내산의 경우 KMnO₄을 처리한 제올라이트 1g, 2.5g 및 5g의 경우 5시간 후 67.8%, 48.34%, 22.73%이었다. 중국산의 경우 KMnO₄을 처리한 제올라이트 1g, 2.5g 및 5g 처리에 5시간 후 32.9%, 15.1%, 0%로 대조구와 비교하여 에틸렌을 완전히 제거하여 에틸렌가스 흡착능이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이때 에틸렌 초기농도는 약 100 ppm이었다. KMnO₄를 흡수한 제올라이트의 에틸렌 제거 활성은 유한하므로 주기적인 관찰이 필요하였다. 활성정도는 색깔 변화로 나타나는데 진한 자주색에서 흐린 붉은 색으로 변하며 이 후 칙빛으로 변하였는데, 이는 MnO₄⁻가 MnO₂로 환원되면서 나타나는 것이다. Lidster *et al.*(1984)은 에틸렌 제거효율이 온도에 비례하여 증가하였고 에틸렌 제거제로 진입하는 저장고 내의 공기를 미리 가열하여 에틸렌 제거 효율을 증대시킨 후 제거제를 떠난 공기를 다시 냉각시키는 방법을 사용함으로써 제거제

Fig. 3. Comparison of ethylene adsorbing efficiency of acid treated two kinds of natural zeolite powder.
1 gram of each scrubber was used for adsorbing ethylene gas inside on 3.5-liter desiccator.
Abbreviations are the same as in Fig. 2.

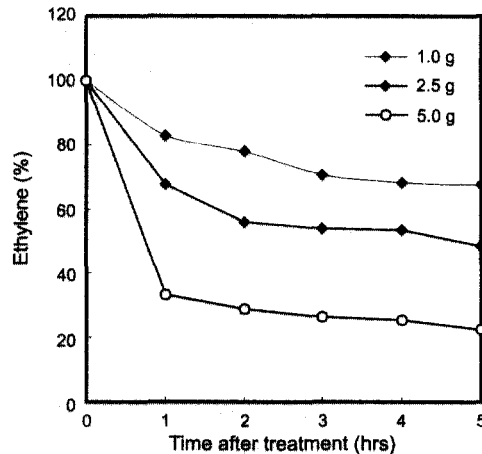
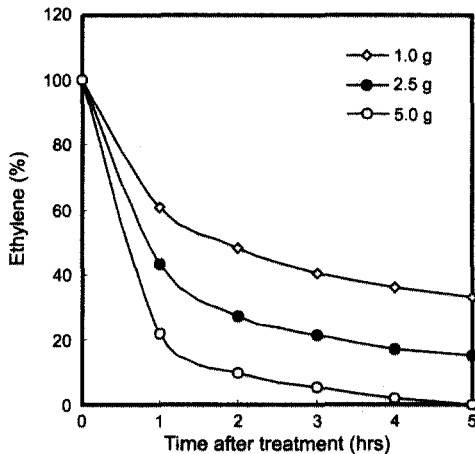


Fig. 4. Changes in relative ethylene concentration as influenced by quantity of two kinds of natural zeolite soaked in 1 N KMnO₄ (left : natural zeolite powder of Chinese product, right : natural zeolite powder of Korean product).
Each scrubber was used for adsorbing ethylene gas inside on 3.5-liter desiccator and percentage of ethylene concentration divided by control ethylene concentration.

의 효율을 증대시킬 수 있었다고 보고한 바 있다.

요 약

본 연구에서는 과일, 채소류의 식물생장호르몬인 에틸렌가스를 흡착시키기 위한 소재로서 국내산과 중국산 천연제올라이트 각각에 산, 염기 및 산화제 처리를 하여 이들 중 비표면적과 가스 흡착능이 높은 것을 에틸렌가스 흡착을 위한 가공용 소재로 이용하고자 하였다. 1.0 N HCl로 처리한 경우 국내산 제올라이트는 비표면적과 에틸렌가스 흡착량이 $73.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 2.5 ppm으로 비교적 높은 값을 나타내었으며, 중국산은 $129.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 4.8 ppm으로 높은 값을 나타내었다. 1.0 N KMnO_4 용액으로 처리한 경우 국내산 제올라이트 1 g, 2.5 g 및 5 g 처리의 에틸렌가스 흡착량은 5시간 후 67.8%, 48.34%, 22.73%이었으며, 중국산은 1 g, 2.5 g 및 5 g 처리에 5시간 후 32.9%, 15.1%, 0%로 대조구와 비교하여 에틸렌을 완전히 제거할 수 있어서 효율적이었다. 이때 에틸렌 초기농도는 약 100 ppm이었다. 그러나 KMnO_4 를 흡수한 제올라이트의 에틸렌 제거 활성은 유한하므로 주기적인 관찰이 필요하였다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 대산농촌문화재단에 의해 일부 지원된 연구 과제인 일부이며 이에 감사드립니다.

문 헌

- 강신정. 1989. 한국산 천연제올라이트의 암모늄과 아연 이온의 흡착특성. *한국농화학회* **32**(4): 386-392
- 김화중, 유재철, 이명철, 이기정. 1996. 천연제올라이트의 상규명 및 암모니아 제거 특성. *공업화학* **7**(1): 43-50
- 박형우, 박종대, 김병삼, 김훈, 양한철. 1997. 과일 채소류의 MA포장용 소재의 효과제고에 관한 연구(2). *한국포장학회지* **4**(1): 17-22
- 서곤, 김기문, 문희, 박홍철. 1981. 천연제올라이트의 질소 및 산소흡착 특성. *화학공학* **19**(5): 349-354
- 하백현. 1978a. 제올라이트의 구조와 성질. *화학공학* **16**(1): 1-11
- 하백현. 1978b. 흡착제 및 촉매로서의 제올라이트. *화학공학* **16**(2): 71-79
- Abeles, F.B., P.W. Morgan and M.S. Saltveit. 1992. Ethylene in plant biology. Academic Press. New York
- Eun, J.B., J.D. Kim, C.Y. Park and Y.S. Choi. 1997. Storage of Strawberries using Low Density Polyethylene film Filled with silver-coated Ceramic and/or Chitin. *Korean J. Postharvest Sci. Technol. Agri. Products* **4**(3): 251-258
- Lidster, P.D., R.A. Lawrence, G.D. Blenpied and K.B. McRae. 1984. Laboratory evaluation of potassium permanganate for ethylene removal from CA apple storages. *Trans. of the ASAE* **28**: 331-339
- Sin, B.S., N.W. Han, W.T. Lee, J.H. Kim and J.G. Oh. 1981. Adsorption properties of domestic natural zeolite. *J. Res. Institute for Catalysis* **3**: 23-29
- Tsutsumi, K., K. Mizoe and H. Ito. 1989. Energy distribution of ethylene adsorption and calcium ion positions in A-type zeolite. *Chem. Soc. J.* **3**: 453-456