

## Gas Chromatograph를 利用한 에틸렌 分析 技術

李 昇 九\*

### Procedures for Analyzing Ethylene by Gas Chromatograph

Seung Koo Lee\*

#### ABSTRACT

Ethylene gas classified as one of five major plant hormones plays an important role in various plant metabolism. The precise analysis of ethylene production of plants or plant parts is a valuable research procedure because knowledge of ethylene production facilitates measures of the physiological activity within the tissue. This paper describes procedures for analyzing ethylene from plant tissues by gas chromatography and discusses problems associated with extracting gas samples either by introducing a vacuum to plant samples or by using a hypodermic syringe. Introduced are a continuous flow system for efficient analysis and an automated system for sampling, analyzing, calculating and recording ethylene production data.

Key words : ethylene, gas chromatograph, plant hormone, automation.

#### 緒 言

에틸렌은 두개의 탄소가 이중결합으로 이루어져 있는 간단한 有機化合物이며, 미세한 양으로 식물의 생장이나 발육에 여러가지 영향을 미칠뿐만 아니라 모든 작물에 의해 생산되기 때문에 하나의 식물호르몬으로 인정받고 있다. 그리고 에틸렌은 다른 식물호르몬들과 상호 관계를 가지며 식물에 대해 여러가지 生理的 效果를 나타낸다.

에틸렌이 식물에 미치는 수많은 영향 중에서 대표적인 것은 組織의 老化現象을 촉진하는 것이다. 에틸렌은 組織의 軟化 및 여러가지 生化學的 反應을 동반하면서, 酶素의 생성을 촉진하며 ripening을 유기한다. 이러한 반응은 합성기작이 분해기작으로 유도됨으로써 老化(senescence) 현상이 일어나고 결국은 조직의 봉괴를 일으킨다.

에틸렌은 과실이나 잎의 脱離層을 약화시킴으로서

탈리현상을 촉진시키고, 엽록소의 봉괴와 carotenoid나 anthocyanin 등의 색소형성을 촉진시키며 呼吸을 증진시켜 收穫後의 성숙 과정을 촉진시킨다. 이상의 에틸렌의 효과는 園藝作物의 收穫後 生理(postharvest physiology)와 밀접한 관련이 있어 이 分野에서 많이 研究, 利用되고 있다.

그의 일반적인 식물생리에 미치는 영향으로는 식물의 정상적인 발육을 저해시켜 epinasty나 hook 현상을 일으키고, 休眠打破를 유기하며, 개화를 촉진시키거나 암꽃의 발현을 유기시키며, 뿌리털이나 adventitious 뿌리의 형성을 촉진시킬 뿐만 아니라, 分泌物質의 형성을 촉진시키는 등 여러가지 생리현상을 나타낸다.

옛부터 향물을 피워 과실을 신속히 익히는 등 간접적으로 에틸렌이 이용되었지만, 1901년 소련의 식물학자 Neljubow<sup>6</sup>에 의해 식물에 대한 에틸렌의 효과가 최초로 文獻에 기록되었다. 그는 온실에서 pea seedling을 키우던 중 가스등에서 不完全燃

\*서울大學校 農科大學 園藝學科 Department of Horticulture, College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 440-744, Korea.

燒되어 발생하는 에틸렌에 의해 생장이 부진한 것을 관찰하였다. 미국의 Crocker 등<sup>2)</sup>은 에틸렌이 식물生長調節劑로서의 가능성을 내포하고 있다고 처음으로 제시하였다. 그 후 몇몇 식물생리학자에 의해 에틸렌이 연구되었지만 그 당시 auxin이 식물호르몬으로서 제일 주목을 끌었기 때문에 에틸렌에 대한 연구 활동은 그다지 활발하지 않았다.

대다수의 식물생리학자들은 auxin만이 식물생장을 지배하는 주된 요소라고 믿었고 식물생장에 미치는 에틸렌의 역할을 경시하였지만 收穫後生理學分野에 종사하던 학자들은 꾸준히 에틸렌이 식물체에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 그 당시 에틸렌에 대한 연구에 가장 큰 障害要素은 에틸렌의 分析法이 未備한 것이었다. Bioassay나 화학적으로 에틸렌 분석이 가능하였지만 分析課程에 있어 시간과 노력이 많이 들고, 감도도 그다지 좋지 않았다.

이러한 문제점들은 미국의 Burg 와 Stolwijk<sup>3)</sup>가 에틸렌을 손쉽게 분석할 수 있는 gas chromatograph(GC)를 고안함으로서 쉽게 풀렸다. 이는 1960년 이후에 에틸렌에 대한 논문수가 幾何級數의 으로 증가함을 보더라도 쉽게 증명된다.

에틸렌은 常溫에서 가스 상태로 존재하며 조직사이로 자유롭게 확산된다. 따라서 生成部位와 作用部位가 정의된 식물호르몬으로 분류되기 까지에는 여러 가지 논란이 많았다. 가스에 대해 새로운 호르몬名稱을 사용하는 것이 부적합하여, 현재로서는 에틸렌이 5대 식물호르몬 중의 하나로 認定을 받고 있다. 그 후 식물체에서의 에틸렌 生合成이 어떠한 기작으로 이루어지며 이것을 어떻게 조절할 수 있는 가에 대한 관심이 높아졌고 이러한 연구는 현재까지 미국의 Yang<sup>7)</sup>에 의해 획기적인 진척을 보고 있다. 그러나 아직도 에틸렌이 어떠한 기작으로 식물체에 여러가지 생리적 현상을 발현시키는가는 정확하게 알려져 있지 않다.

### 에틸렌 测定方法

에틸렌 测定方法으로 GC가 개발되기 이전에는 에틸렌에 민감한 식물체를 골라 生體反應 정도를 측정함으로써 주위 에틸렌의 濃度를 측정하였다. 대표적인 bioassay 예로서는 pea triple response, bean hypocotyl hook closure, bean de-bladed petiole abscission, tomato leaf epinasty 등을 들 수 있다. 그러나 이와 같은 방법은 과정이 복잡하고 노력

과 시간이 많이 들어, 에틸렌의 생리적인 반응이나 특성을 직접 나타낼 필요가 있을 경우에만 이용하고 그 후 화학적인 방법으로 개선되었다.

여러가지 화학적 방법 중에서도 에틸렌에 대한 선택성이 가장 좋은 방법은 mercuric perchlorate를 이용한 manometric 방법이다.<sup>8)</sup> 에틸렌을 포함한 공기를 일정시간 동안 0°C에 있는 mercuric perchlorate 溶液(0.25 M mercuric oxide in 2 M perchloric acid)에 통과시키면 에틸렌-mercury 혼합체가 형성되어 에틸렌이 혼합기체로부터 분리된다. 흡수된 에틸렌은 chloride ion(2N HCl)을 첨가하여 에틸렌-mercury 혼합체로부터 분리시키며 이때 분리되어 나오는 에틸렌의 양은 Warburg micromanometer와 같은 manometric 기구를 이용하여 측정한다. 이 방법은 0.5 ppm 이상의 에틸렌 농도를 측정하는데 적당하며 에틸렌과 같은 不飽和氣體에만 반응하기 때문에 다른 化學的 方法에 비해 선택성이 높다. 과정이 복잡하고 노력이 많이 드는 방법이지만 GC가 개발되기 이전에는 많이 쓰이던 방법이다.

GC를 이용한 에틸렌 分析法은 간단하고, 정확하며 가장 감도가 높은 방법으로 현재 널리 사용되는 방법이다. GC는 混合ガス를 注入하는 injector 와 혼합ガ스를 분리하는 column과 분리된 가스를 감지하는 detector 등 크게 세 부분으로 구성된다. 주입된 혼합ガ스는 helium이나 nitrogen과 같은 不活性ガ스의 흐름으로 column을 통과하게 된다. Column 내에서는 주입 가스와 物理, 化學的相互作用을 할 수 있는 물질로 채워져 있고 이러한 작용으로 column을 통과하는 동안 혼합ガ스가 단일成分으로 분리된다.

여러가지 column이 사용될 수 있지만 표면적이 넓고 多孔性인 activated alumina나 divinyl benzene과 ethyl vinyl benzene이 상호 교차되어 polymer를 이룬 porapak 系統이 제일 많이 이용되고 있다. 이들은 비교적 열에 강해 250°C와 같은 고온에서도 구조의 변화가 없다. Alumina는 공기 중 탄산ガ스와 수분을 흡수하여 aluminum carbonate를 형성해 column의 效率이 시간이 경과함에 따라 감소되지만 porapak은 탄산ガ스와 수분을 분리하는 장점이 있다. 두 column 공히 비교적 낮은 온도에서 isothermal 하게 분석 가능하다.

에틸렌을 감지할 수 있는 detector로서는 Thermal Conductivity Detector(TCD)와 Flame Ionization Detector(FID)가 많이 쓰이는데, 감지능력

에 있어 TCD는 10 ppm 내외인 반면 FID는 1 ppb 정도까지 감지할 수 있다. 이와 같이 FID는 감도에 있어 TCD보다 10,000배 이상 우수하기 때문에 식물생리 연구에 많이 쓰이는 detector이다. FID는 큰 범위의 농도에 있어서도 直線的인 反應을 나타냄으로써 시료 농도에 대한 FID의 반응을 정확하게 구할 수 있다.

試料를 GC에 주입할 때는 注射器에 back pressure가 나타나므로 주사기 누르는 부분을 염지 손가락으로 지탱하고 신속하고 일관성 있는 동작으로 주사하여야 한다. 이때 나타나는 압력은 carrier gas의 유속, column의 길이, column 물질의 기체 통과에 대한 抵抗性 등에 비례하여 나타나는데 이러한 조건을 변경시킴으로써 back pressure의 정도를 조절할 수 있다.

주사기로 GC에 시료를 주입하려면 주사 바늘을 injector 앞부분에 위치한 septum에 통과시켜야 한다. 계속하여 주사하면 septum에 작은 구멍이 생기면서 内部壓力에 의해 carrier gas가 새어 나오게 된다. 사용도중 기록계의 baseline이 일정하지 않을 때는 제일 먼저 septum에 누설이 없는가 점검하여야 한다. Gas sample은 보통 1 ml 내외이고 GC용으로 사용되는 값비싼 gas-tight 주사기로 주사하지만 1 ml짜리 plastic 제품의 일회용 피하주사기도 무방하다. 단지 plastic이 gas를 흡착할 수도 있기 때문에 몇 번 pumping을 하여 gas에 오염되지 않도록 주의하여야 한다.

시료의 에틸렌 농도는 GC에 주입시킨 후 detector에 나타나는 반응을 같은 양의 표준가스가 나타내는 반응과 비교함으로써 계산된다. 분리되는 시료의 양은 기록계에 나타나는 peak의 넓이에 비례하므로 記錄計에 나타나는 peak 면적을 비교함으로써 농도를 계산하는데, 편의에 따라서는 peak의 높이만을 비교하기도 한다. 근자에는 peak의 면적을 손쉽게 그려지고 이의 면적을 계산할 수 있는 integrator가 발달되어 GC와 더불어 많이 사용되고 있다.

### 에틸렌 sampling

식물체에서 생산되는 에틸렌의 양을 측정하려면 組織이나 細胞間隙에 존재하는 内部氣體를 몇 가지 방법으로 직접 뽑아내어 그 중에 含有되어 있는 에틸렌의 양을 직접 측정한다. 에틸렌은 상온에서 기

체이므로 조직내에서 생산되는 에틸렌은 조직 내부와 외부와의 농도 차에 비례하여 외부로擴散된다. 따라서 에틸렌이 조직 외부로 發散되는 속도를 측정하면 조직 내부에서 에틸렌이 발생되는 속도에 대한 충분한 정보를 얻을 수 있어 이를 간접적으로 측정하기도 한다.

### 1. 内部 가스抽出方法

대부분의 植物組織에는 細胞와 細胞 사이에 孔隙이 존재하고 이에는 氣體가 함유되어 있다. 이 기체는 그림 1과 같이 식물조직을 물이 반 정도 채워진 desiccator에 넣고 真空狀態를 유지하여 조직으로부터 抽出한다. 내부 공기를 한 곳에 모으기 위해서는 부피 눈금이 표시된 유리 centrifuge tube와 유리 깔대기 윗부분을 接續시킨다. Centrifuge tube 끝에 구멍을 뚫고 고무로 된 serum stopper를 끼워 주사기로 기체를 용이하게 採取할 수 있게 만든다.

이와 같이 만든 funnel에 물을 완전히 채운 다음 分析하고자 하는 식물조직을 funnel 속에 넣고 물이 채워진 desiccator 속에 그림에서와 같이 거꾸로 세운다. 이때 조직의 종류에 따라 浮力을 받으면 funnel이 뜨는 경우가 있으므로 funnel이 움직이지 않도록 중량이 있는 원형 고리를 funnel 위에 위치시킨다. Desiccator 내의 공기를 빨아냄으로써 용기 내부가部分의인 真空狀態가 되도록 한다. 압력이 떨어짐에 따라 조직내에 들어 있던 가스가 팽창하며, 이는 다

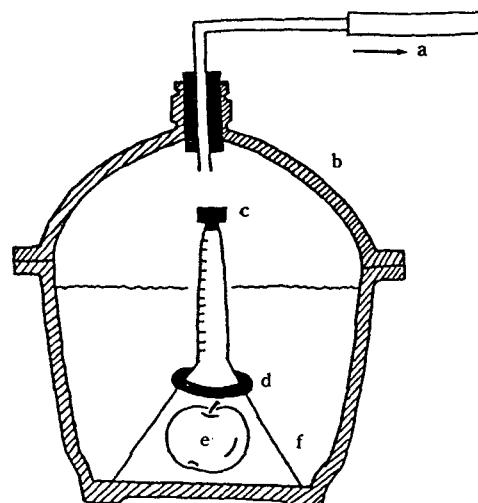


Fig. 1. Vacuum extraction of internal gas from plant tissues. a : vacuum, b : desiccator, c : serum stopper, d : weights e : plant tissues, f : funnel

시 진공을 통해 외부로 빠져 나와 funnel 끝에 모이게 된다. 약 2분 후 desiccator의 진공 상태를 풀어 주면 이미 조직을 빠져나온 팽창된 기체는 압력이 증가함에 따라 부피는 줄어들지만 다시 조직 속으로 뜻들어 가고 funnel 끝에 모이게 된다.

Funnel tube에 부피는 눈금이 있으면 추출된 내부가스의 부피를 읽는데 편리하다. 이에 모여진 기체를 주사기로 뽑아내 GC에 주사시켜 그 기체의 조성을 손쉽게 분석할 수 있다.

진공을 들어줄에 따라 조직 주위에 있는 물이 조직 속으로 들어가게 되고 이때문에 식물 조직은 異常代謝를 일으킨다. 따라서 위 방법은 반복해서 sampling을 할 수 없고 sample이 상하게 되므로 파괴적인 sample採取方法이라 할 수 있겠다.

기체가 물에 溶解되는 정도를 줄이기 위해서는 sodium chloride, ammonium sulfate, magnesium sulfate 와 같은 鹽으로 饋和溶液을 만들고 이를 desiccator에 넣어 물 대신 사용한다. 용액 속에 남아 있는 기체를 완전히 제거하기 위해서는 식물 조직을 용액에 넣기 전에 끓이거나 진공을 만든 후 식혀서 사용한다. 진공을 이용하여 내부가스를 추출하면 細胞液에 용해되어 있는 gas도 일부 추출이 되기 때문에 다른 방법으로 측정하는 것보다 가스의 농도가 일반적으로 높게 나타난다.

사과나 melon과 같이 조직 내부에 공간이 큰 實驗材料의 경우는 직접 주사바늘을 내부 공간에 주입시키고 gas sample을 취하므로서 내부가스의組成

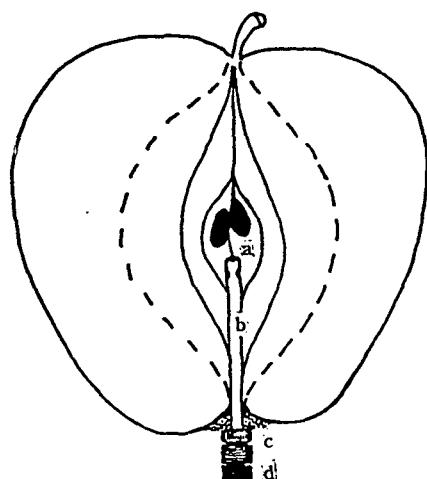


Fig. 2. Removal of internal gas from the cavity of an apple fruit. a : cavity, b : side-delivery needle, c : sealant, d : serum stopper

을 분석할 수 있다(그림 2). 사과의 경우 꽃받침 부위로부터 주사바늘을 주입하는데 외부공기가 섞이는 것을 막기 위해 주사바늘 주위를 silicon grease, petroleum jelly, lanolin 등으로 密封하거나 sample을 물에 담근 후 gas를 추출하기도 한다. 이때 주사바늘이 組織肉質로 막히거나 또는 가스 대신細胞液이 추출되는 경우가 있다. 이것을 막기 위해 주사바늘 끝을 미리 조금 구부려 주입하거나 주사바늘 세척용 가는 철사를 미리 끼운 다음 조직에 주사하고 다시 철사를 빼낸 후 가스를 채취하기도 한다.

배구공 공기 주입용 주사바늘과 같이 바늘의 끝부분 양옆으로 공기 구멍이 더 있는 바늘을 이용하면 주입시 바늘 끝 부분이 조직으로 막혀도 양옆의 공기 구멍을 통해 gas 채취를 할 수 있어 편리하다. 고무 serum stopper를 주사바늘 머리 부분에 끼우면 몇번이고 반복하여 경시적으로 가스 성분을 조사할 수 있다. 장시간 반복하여 실험할 때는 腐敗菌의繁殖을 막기 위하여 주입하기 전에 주사바늘을 미리消毒하여야 한다.

## 2. Closed system

에틸렌 發生速度가 작은 시료는 일정시간 동안 密閉된 容器(시험관, flask, 병)에 넣어 에틸렌을 측정시킨 후, 조직 주위의 공기를 분석함으로써 조직의 에틸렌 發生速度를 측정한다. 이때 밀폐시키는 시간은 실험기기로 에틸렌을 분석할 수 있을 만큼 충분하여야 되지만 그동안 호흡으로 인하여 탄산가스가 축적되고 산소가 소모되는 등 공기 조성이 큰 변화가 있으므로 적절한 密閉時間은 찾아야 한다. 呼吸으로 인해 탄산가스의 누적이 심하면 많은 식물에서 에틸렌의 합성이 저해되고 장해가 일어난다. 따라서 에틸렌을 측정할 때는 용기안의 탄산가스의 농도를 가능한한 낮게 유지하여야 한다. 시료에 비해 용적이 큰 용기를 사용하거나 밀폐시간을 최소화 하면 밀폐시키는 동안 空氣造成이 주는 이차적인處理效果를 감소시킬 수 있다. 탄산가스를 흡수하는 alkali 용액을 용기안에 넣어주면 더욱 탄산가스의 농도를 낮출 수 있다.

밀폐된 system에서 에틸렌 發生速度의 계산은 다음과 같다.

$$\text{에틸렌 발생속도} = \frac{\text{용기의 기체 용적} \times \text{에틸렌 농도}}{\text{밀폐 시간} \times \text{시료의 무게}}$$

용기의 기체 용적 = 용기 부피 - 시료의 부피

시료의 부피 = 시료의 무게 + 비중

예) 100 g의 식물 조직을 500 ml 용기에 넣고 1시간 동안 밀폐한 후 용기 안의 축적된 에틸렌 농도를 분석하니 1 ppm 이었다. 식물 조직의 비중은 0.8 g/ml 일 때 식물 조직의 에틸렌 발생속도는?

$$\text{시료의 부피} = 100 \text{ g} + 0.8 \text{ g/ml} = 125 \text{ ml}$$

$$\text{용기의 기체 용적} = 500 \text{ ml} - 125 \text{ ml} = 375 \text{ ml}$$

$$\begin{aligned}\text{에틸렌 발생속도} &= \frac{375 \text{ ml} \times 1 \times 10^{-6}}{1 \text{ hr} \times 0.1 \text{ kg}} \\ &= 3.75 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{kg} \cdot \text{hr}) \\ &= 3.75 \mu\text{l} / (\text{kg} \cdot \text{hr})\end{aligned}$$

### 3. Continuous flow system

試料 주위의 空氣造成이 크게 변화되는 것을 감소시키기 위해 시료가 들어있는 용기에 일정속도로 공기를 흘리게 하고 용기 밖으로 나오는 공기 조성을 분석하여 에틸렌 발생속도를 측정하는 방법이다. 이 방법은 일정한 공기의 흐름을 유지해야 하기 때문에 pump나 壓縮空氣, regulator 또는 flow meter 등을 필요로 한다. 따라서 이 system을 만드는데 있어 closed system보다 복잡하고 비용이 더 많이 든다. 그러나 closed system에서는 시료 주위의 공기 조성이 변해 이차적 처리 효과가 있으므로 순수한 生理現象을 조사하는데는 continuous flow system이 더욱 바람직하다.

Continuous flow system에서 쓰이는 용기가 sample 용적에 비해 지나치게 크면 좋지 않은데, 이는 들어오는 공기와 나가는 공기 간의 平衡狀態가 빨리 이루어지지 않기 때문이다. 용기로 들어가는 공기와 나가는 공기 조성의 차이는 실험기가 정확하게 측정할 만큼 커야 되지만 동시에 용기 안의 공기 조성이 식물체 생리에 영향을 줄 만큼 커서는 안된다. 이때는 압축공기의 needle valve나 flow meter로 공기의 流速을 조절함으로서 적당한 범위를 구할 수 있다.

Continuous flow system에서는 계속적으로 공기가 흘리기 때문에 용기 안에 있는 sample이 乾燥되지는 경우가 있다. 이를 막기 위하여 용기내로 흘리는 공기는 먼저 물을 통과시킨 후 시료가 들어 있는 용기 내로 통과되도록 하여야 한다.

시료의 에틸렌 발생량이 매우 적은 경우 발생되는 에틸렌을 낮은 온도에 있는 silica gel이나 porapak column에 일정시간 吸收시키고 다시 이 column을 끓는 물에 넣어 이때 방출되는 기체를 분석하면 미세하게 생성되는 에틸렌도 定量할 수 있다. Column은 U자형으로 만들고 양끝에는 glass wool을 끼어 column에 들어 있는 물질이 흘러 나오지 않도록 한다. 낮은 온도의 매체로는 dry ice와 acetone을 섞어 만든 용액(-70°C)이 많이 쓰인다. Silica gel column에 탄산가스나 수분이 흡수되면 분석에 방해가 되므로 탄산가스 吸收劑나 吸濕劑를 에틸렌 包集 column 앞에 위치시켜 탄산가스나 수분을 제거하여야 한다.

Continuous flow system에서 에틸렌 發生速度의 계산은 다음과 같다.

$$\text{에틸렌 발생속도} = \frac{\text{에틸렌 농도} \times \text{유속}}{\text{시료의 무게}}$$

예) 100 g의 식물 조직을 용기에 넣고 에틸렌을 함유하지 않은 공기를 유속 500 ml/hr로 보냈을 때 용기 밖으로 나오는 공기의 에틸렌 농도는 1 ppm 이었다. 이때 식물 조직의 에틸렌 발생속도는?

$$\begin{aligned}\text{에틸렌 발생속도} &= \frac{(1 \times 10^{-6}) \times (500) \text{ ml/hr}}{0.1 \text{ kg}} \\ &= 5 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{kg} \cdot \text{hr}) \\ &= 5 \mu\text{l} / (\text{kg} \cdot \text{hr})\end{aligned}$$

### 分析의 自動化

최근 들어 化學分析을 自動化 하는 데에 대한 관심은 점차 높아지고 있으며 컴퓨터 기술의 발달과 더불어 점차 自動化가 이루어지고 있다. 이러한 자동화는 에틸렌 분석에도 적용할 수 있다. 자동화를 하면 많은 양의 시료분석을 수행할 수 있을 뿐만 아니라 야간이나 주말에도 運續的으로 자료를 수집하여 無人管理가 가능하여 인간의 노력과 시간을 절약 할 수 있다. 더우기 공기 조성이나 온도, 습도의 변화를 일정하게 制御할 수 있고 주위환경의 변화없이 연속적인 실험환경을 유지할 수 있는 장점이 있다.

몇몇 생리학자가 자신의 실험목적에 맞게 몇 가지 기구를 조합하여 자동화 system을 개발하였는데 機械組合이나 資料處理에 있어 실험실마다 특색이 있다.<sup>3,4,5,9)</sup> 본 대학 연구팀에 의해서 개발한 자동화

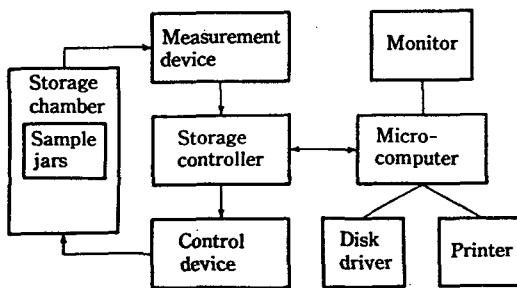


Fig. 3. Block diagram of the automated continuous flow system for measuring ethylene production and respiration.

된 식물생리 분석기는 탄산가스 분석을 위한 infrared gas analyzer(IR)와 에틸렌 분석을 위한 GC로構成되었고 microcomputer 와 microprocessor를 이용하여 制御, 測定, 資料處理를 할 수 있도록 설계되었다(그림 3).

이것은 continuous flow system의 일종으로 air-pump 나 압축공기를 이용하여 air distributor에 공기를 유입시킨다. 시료상자(sample jar)에 일정한 유속이 유지되도록 連結管의 크기나 길이는 일정하다. 여덟개의 시료상자는 solenoid valve로 이루어진 sampling selector와 연결되어 있어 제어기로부터 조작 신호가 오면 선택된 시료상자의 valve가 열리고 시료상자로부터 배출되는 공기는 制御機기로 연결되어 배출공기의 분석이 시작된다. 計測單子의 수는 온도, 탄산가스, 에틸렌, 무게 계측용으로 모두 4개이다(그림 4).

Air distributor 와 시료상자는 일정한 온도를 유지하기 위하여 온도조절이 가능한 냉장고 내에 위치하고 있다. 냉장고 내의 온도分布를 균일하게 하기

위하여 強制對流 方式을 취하였고 냉동펌프의 진동이 냉장고 내에 파급되지 않도록 냉동기와 냉장실을 분리하였다.

시료상자의 材質로는 투명 아크릴을 사용하여 내용물을 관찰할 수 있도록 하였고 상자의 뚜껑에는 공기의 밀폐를 보장하기 위하여 sealing ring을 부착하였다. 온도 및 무게 계측 센서는 시료상자 뚜껑 위에 부착시키고 작은 상자를 만들어 습기로부터 보호하였다. 무게 계측 센서로는 load cell을 이용하여 저장중 시료의 무게 변화를 연속적으로 측정할 수 있도록 하였다.

온도와 같은 저장환경의 제어는 Z-80 microprocessor 가 전담케 하였고 資料의 審集, 貯藏, 檢索 등은 Apple II personal computer 가 처리토록 하였다. 운영 program은 basic 어로 매화 및 조작조건을 지시할 수 있게 마련하였고 저장환경의 입력과 제어, 계측자료의 저장과 처리 등의 기능을 포함시켰다.

#### 標準 에틸렌 가스 製造

표준가스는 GC를 사용하여 기체시료의 정량분석을 하는데 있어 필수적으로 요구된다. 원하는 농도의 표준가스는 標準研究所로부터 구입할 수 있지만 구입하는데 시간과 비용이 많이 듈다. 표준 에틸렌 가스는 고압 탱크에 일정량의 순수한 에틸렌을 넣고 공기나 질소로 압력을 가함으로써 실험실에서 제조할 수 있다. 탱크에 주입시키고자 하는 순수한 에틸렌의 양은 원하는 농도, 탱크의 크기, 제조 후 탱크의 압력에 따라서 다르며 다음 수식에 의해 계산된다.

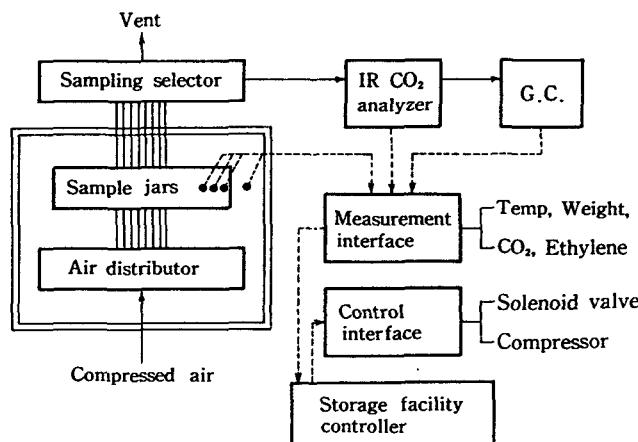


Fig. 4. Flow diagram for gas sample handling in the automated system.

$$Ve = P_c \times V_c \times C_e / P_a$$

C<sub>e</sub> : 원하는 표준 에틸렌 농도

V<sub>e</sub> : 100 % 에틸렌 부피

V<sub>c</sub> : 고압 탱크의 용적

P<sub>a</sub> : 1기압(1.033 kg/cm<sup>2</sup>)

P<sub>c</sub> : 원하는 고압탱크의 압력

예) 40ℓ짜리 고압탱크에 5 ppm 에틸렌 표준가스를 만들려고 한다. 제조후의 탱크압력을 50kg/cm<sup>2</sup>로 만들려면 몇 ml의 순수한 에틸렌을 탱크에 주입하여야 하나?

$$\begin{aligned} Ve &= (50 \text{ kg/cm}^2) \times (40 \ell) \times (5 \times 10^{-6}) / \\ &\quad (1.033 \text{ kg/cm}^2) \\ &= 9.68 \times 10^{-3} \ell \\ &= 9.68 \text{ ml} \end{aligned}$$

먼저 질소나 공기가 들어 있던 빈 탱크를 구해 진공펌프로 가스를 뽑아내어 약간의 진공상태를 만든다. 탱크에 1m정도의 고무튜브를 연결한 후 위에서 계산한 일정량의 에틸렌을 고무튜브에 서서히 주사시킴과 동시에 탱크 밸브를 열어 원하는 양의 에틸렌을 탱크에 흡입시킨 후 밸브를 닫는다. 탱크는 약간의 真空狀態이기 때문에 바깥 공기가 에틸렌을 밀면서 에틸렌이 탱크 안으로 밀려 들어간다.

壓力計가 연결되어 있고 고압에 견딜 수 있는 스텐레스스틸 호스를 이용하여 에틸렌이 흡입된 탱크와 고압의 질소탱크를 연결한 후 양쪽 밸브를 열어 에틸렌이 흡입된 탱크가 일정량의 압력을 갖도록 한다. 압력이 가해진 탱크는 에틸렌이 탱크 전체에 완전히 확산되도록 하루 동안 방치시켜야 한다. 혼합된 가스의 정확한 농도는 다시 GC로 분석하여 정확한 농도를 결정한다. 이때 또하나의 표준가스가 필요한데 이는 소량으로 시판되는 표준가스를 쓰거나 실험실에서 소량으로 정확하게 혼합하여 primary standard로써 사용할 수 있다.

### 結 言

이상 논의된 에틸렌 측정방법은 각 방법마다 特色과 長短點이 있어 실험실 내의 특수한 요건에 맞도록 補完하거나 變更시킬 수 있다. Closed system은 system을 만드는데 간단하여 sampling 수가 적으면 큰 부담이 없지만 가스를 누적시키는 동안 비정상적인 공기환경에 있기 때문에 또 하나의 처리 효과가 될 수 있는 단점이 있다. 한편 continuous

flow system은 일단 system이 완성되면 주기적으로 sampling을 하는데 간단하지만 공기의 유속이 일정해야 하고 비용이 많이 드는 것이 단점이라 하겠다.

### 參 考 文 獻

- Burg, S.P. and J.A. Stolwijk. 1959. A highly sensitive katharometer and its application to the measurement of ethylene and other gases of biological importance. *J. Biochem. and Microbiol. Tech. and Engineering* 1 : 245-259.
- Crocker, W., A. E. Hitchcock, and P. W. Zimmermann. 1935. Similarities in the effect of ethylene and the plant auxins. *Contrib. Boyce Thompson Inst.* 7 : 231-248.
- Dilley, D. R., D.H. Dewey, and R.R. Dedolph. 1969. Automated system for determining respiratory gas exchange of plant materials. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 94 : 138-141.
- Lee, S.K. 1987. Development of an automated continuous flow system for measuring respiration and ethylene production of horticultural crops. *Agric. Res. Seoul Nat'l Univ.* 12 : 21-25.
- Lougheed, E.C., E.W. Franklin, and R.B. Smith. 1969. Ethylene analyses by automatic gas chromatography. *Can. J. Plant Sci.* 49 : 386-391.
- Neljubow, D. 1901. Über die horizontal nutation der stengel von *Pisum sativum* einiger anderen. *Pflanzen. Bot. Centralbl. Beih.* 10 : 128-139.
- Yang, S.F. and N.E. Hoffman. 1984. Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* 35 : 155-189.
- Young, R.E., H.K. Pratt, and J.B. Biale. 1952. Manometric determination of low concentrations of ethylene. *Anal. Chem.* 24 : 551-555.
- Watada, A.E. and D.R. Massie. 1981. A compact automatic system for measuring CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> evolution by harvested horticultural crops. *HortScience* 16 : 39-41.