

사과 내에서 페놀의 확산에 대한 온도와 증기압의 영향

박현주¹⁾ · 이기원 · 정경환²⁾ · 송요순 · 서 곤*

전남대학교 응용화학공학부, ¹⁾농촌진흥청 연구개발국, ²⁾전남대학교 기능성나노신화학소재사업단
(2006년 12월 20일 접수, 2007년 3월 9일 수리)

The Effects of Temperature and Pressure on the Diffusion of Phenol in Apples

Hyeon Ju Park¹⁾, Ki Won Lee, Kyong-Hwan Chung²⁾, Yo Soon Song, and Gon Seo* (School of Applied Chemical Engineering; Chonnam National University 300 Yongbong-dong, Gwangju 500-757, Korea; ¹⁾Research Management Bureau, Rural Development Administration, 250 Seodundong, Kwonsungu, Suwon 441-707, Korea; ²⁾Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea)

ABSTRACT: The accumulation curves of phenol in the flesh of apples were measured at 5°C, 25°C and 40°C when they were exposed to phenol vapor. The effective diffusivities of phenol at the rind and flesh were determined by comparing its experimentally obtained accumulation curves with simulated ones. The simulation was carried out by the non-steady state diffusion rate equation. The diffusion model assumed the consecutive diffusion of phenol at the rind and flesh of apples. The detection time of phenol in the flesh of apples was shortened with increasing temperature, and its accumulated amount also increased rapidly. The estimated effective diffusivity of phenol at the rind of apples increased with temperature as like $1.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ at 5°C, $1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ at 25°C and $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ at 40°C, but those at the flesh of apples were invariant as $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ at this temperature range. The effect of temperature on the diffusivity of phenol was small, but the increase of the vapor pressure of phenol with temperature accelerated the penetration of phenol at the rind, resulting in the rapid accumulation at the flesh of apple.

Key Words: Apple, Phenol, Diffusion, Temperature, Pressure

서 론

수확 전에 과실의 비대나 낙과를 억제하기 위해 dichlorprop나 gibberellin 등 약제를 과일에 살포하기도 하고^{1,2)}, 수확 후 저장성과 상품성을 높이기 위해 과피에 왁스 등 피막제를 도포하기도 한다³⁾. 이런 과정에서 과일은 여러 종류의 화학물질에 노출된다. 과일에 사용하는 화학물질의 대부분은 인체에 무해하고 쉽게 분해될 뿐만 아니라 사용 방법과 살포 시기를 엄격하게 관리하므로, 이들이 과일에 축적될 가능성은 매우 희박하다. 그러나 과일의 안정성을 더욱 높이고 화학물질의 사용 조건을 합리적으로 설정하기 위해서는 이들이 과일 내에서 어떤 속도로 이동되어 축적되는지를 알아야 한다.

우리는 사과를 구형 입자로 가정하고 비정상상태 확산속도식을 적용하여 페놀의 확산과 축적 과정을 해석한 바 있다⁴⁾. 과피와 과육은 조직의 구조와 치밀도가 달라 물질이동에 대한 저항이 다르므로, 과피와 과육에서 유효확산계수를 다르게 설정하여 고찰하였다. 우리나라에서 많이 생산되는 후지 사과의 과육에서 측정된 페놀의 축적량 곡선은 페놀의 유효 확산계수를 과피에서는 $5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 과육에서는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하면 잘 모사할 수 있었다. 과육에서 유효 확산계수는 물에서 페놀의 유효 확산계수보다 조금 작으나 과피에서 유효 확산계수는 상당히 작아서, 과피에서 화학물질의 이동이 억제됨을 보여주었다. 그러나 이 논문에는 물질이동 속도의 주요 결정인자인 온도와 압력의 영향이 언급되지 않았다.

수확한 과일은 연화, 과피와 과육의 갈변, 이취 등으로 품질이 저하되지 않도록 저온에서 저장한다⁵⁾. 그러나 수확과 포장 또는 이송 중에는 온도가 높아질 수도 있다. 밀폐된 용기 내에서 온도가 높아지면 화학물질의 증기압이 높아져 과일

*연락처:

Tel: +82-62-530-1876 Fax: +82-62-530-1899
E-mail: gseo@chonnam.ac.kr

내로 이들의 확산이 촉진될 수 있다. 특히 화학물질이 과피에 묻어 있으면 이들은 과일 내로 빠르게 이동할 수 있다. 저장 온도에 따른 과일의 호흡 및 과피의 색차, 과육의 경도 등 품질 변화는 많이 연구되었으나^{6,7)}, 온도와 압력이 화학물질의 과일 내 확산에 미치는 영향은 보고된 바 없었다.

확산 현상은 분자의 운동과 관련되기 때문에 온도가 높아지면 확산속도가 빨라지나 온도에 따른 확산계수의 증가 정도는 작다. 일반적으로 액상에서 유효확산계수는 점도와 관련 있기 때문에 온도 의존성을 단순화하기 어려우나, 온도가 아주 높지 않으면 온도에 따른 확산계수의 증가 폭은 그리 크지 않다⁸⁾. 이에 비해 단위면적과 단위시간 당 확산되는 물질의 양은 확산계수에 농도 기울기의 곱으로 표시되므로, 농도 차이가 커지면 확산이 빨라진다. 기상에서 확산의 원동력인 물질의 농도 차이는 압력에 비례하므로 압력이 높아지면 물질이동이 빨라진다. 따라서 밀폐된 기상계에서 온도가 높아지면 확산계수가 커지고, 온도 증가에 따라 증기압도 커져서 물질이동 속도가 더 빨라진다.

폐놀은 과일에 살포하는 농약 등과 화학구조가 비슷하고 증기압이 높아 확산 현상을 조사하는 표지물질로 매우 적절하다. 이 연구에서는 온도와 압력이 사과 내 폐놀의 확산에 미치는 영향을 검토하기 위하여 5~40°C에서 사과를 폐놀 증기에 노출시켜 사과 과육에 폐놀이 축적되는 현상을 조사하였다. 실험적으로 측정된 폐놀의 축적량 곡선에서 과피와 과육에서 폐놀의 유효확산계수를 추정하여 온도와 압력의 영향을 고찰하였다.

이 론

폐놀의 사과 내 확산 과정을 과피와 과육에서 연계 확산을 고려한 확산 방정식으로 묘사하였다⁴⁾. 사과를 구형 입자로 가정하였으며, 등온조건에서 비정상상태 확산속도식으로 폐놀의 확산을 나타내었다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

씨 부분에서 폐놀의 확산이 과육에 비해 매우 느리므로, 과피와 과육에만 폐놀이 축적된다고 가정하여 경계조건을 아래와 같이 설정하였다.

$$\text{I.C.} \quad C=0 \quad \text{at } t=0, \quad r \geq 0 \quad (2)$$

$$\text{B.C.} \quad C=C_s \quad \text{at } t \geq 0, \quad r=R_s \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{at } t \geq 0, \quad r=R_0 \quad (4)$$

과피와 과육에서 유효확산계수를 설정하여 Park 등⁴⁾의 논문에 제시된 수치해석방법으로 시간별로 사과 내에서 폐놀

의 농도 분포와 축적량을 계산하였다. 노출 시간별 사과 내 폐놀의 축적 분율은 (5)와 (6)식으로 계산할 수 있다.

폐놀의 축적량 측정값을 평형 농도로 설정한 용해도에서 계산한 평형 축적량으로 (5)식처럼 나누어 실험적 축적 분율 ($F_{exp,j}$)을 구한다. 반면 확산속도식으로 묘사한 폐놀의 이론적 축적 분율은 각 시간대에서 사과 내 위치별 폐놀 농도를 무차원 농도 $U_{i,j}$ 로 나타낸 (6)식으로 계산한다.

$$F_{exp,j} = \frac{Q_{exp,j}}{Q_{exp,\infty}} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{outer}^3 - r_{inner}^3)C_j}{Q_{exp,\infty}} \quad (5)$$

$$F_{sim,j} = \frac{Q_{sim,j}}{Q_{sim,\infty}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)U_{i,j}}{\sum_{j=1}^n \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - r_{i-1}^3)} \quad (6)$$

폐놀의 확산 과정에서는 온도가 높아지면 폐놀의 증기압이 높아지고, 이로 인해 물질의 이동속도가 빨라 사과 내 폐놀의 축적량이 많아진다. 폐놀의 증기압은 5°C에서는 0.05 Torr, 25°C에서는 0.35 Torr, 40°C에서는 1.19 Torr로서⁹⁾, 5°C에서 40°C로 온도가 높아지면 20배 정도 높아진다. 온도가 높아지는데 따른 폐놀의 증기압 변화를 사과 과피에서 폐놀의 농도(C_s) 변화로 나타낼 수 있으면 계산이 용이하다. 그러나 C_s 는 사과 내로 폐놀이 확산되어 평형에 이른 상태에서 과육 내의 폐놀 농도를 뜻하기도 하여, 폐놀의 증기압 변화가 이 농도에 바로 반영하기가 쉽지 않다.

사과 과육 내에 축적될 수 있는 폐놀의 최대 농도는 물에 대한 폐놀의 용해도로부터 추정할 수 있다. 사과 과육의 85%가 물이다. 과육의 색깔은 폐놀에 노출된 후 상당 시간이 경과하여야 검어지므로, 확산과정을 시험하는 범위 내에서는 과육의 고형 조직에 폐놀이 축적되는 양은 상대적으로 적다. 따라서 과육 내 폐놀의 농도는 순수한 물에 대한 폐놀의 용해도와 비슷하거나 낮다고 보는 게 합리적이다. 이런 점에서 평형 상태에서 과육 내 폐놀의 최대 축적 농도를 물에 대한 폐놀의 용해도로 가정하였다. 온도에 따라 폐놀의 용해도가 달라지겠지만, 5~40°C의 좁은 온도 범위에서는 차이가 매우 적어서 폐놀의 용해도가 달라지지 않는다고 보는 게 합리적이다. 이로 인해 5~40°C 범위에서 C_s 는 일정하다고 보아 25°C에서 물에 대한 폐놀의 용해도 6.7%를¹⁰⁾ 사용하였다. 대신 온도에 따른 증기압의 영향은 과피에서 폐놀의 축적 속도를 지배하는 유효확산계수 D_{ei} 값에 반영하였다. 즉 온도가 높아져 폐놀의 증기압이 커지면 과일 표면에서 확산 원동력이 커져 폐놀의 이동량이 많아지는데, 이를 과피에서 유효확산계수가 커진 효과로 나타내었다. 엄밀하게 보면 유효확산계수와 확산 원동력은 서로 구별되는 개념이지만, 이 계산에서는 증기압 증가에 의한 확산 원동력의 증가를 유효확산계수에 포함시켰다.

과피와 과육에서 유효확산계수를 바꾸어 계산한 사과 내

페놀의 축적량 곡선을 Fig. 1에 보였다. 위 그림은 과육에서 페놀의 유효확산계수 D_{e2} 를 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 고정하고, D_{e1} 을 바꾸어가며 그린 결과이다. 폴리스타이렌에서 페놀의 유효확산계수인 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 부터¹²⁾ $1.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 범위 내에서, D_{e1} 이 축적량 곡선에 미치는 영향을 비교하였다. D_{e1} 이 커질수록 사과 내에서 페놀이 처음 검출되는 시기가 빨라지고, 초기 기울기 역시 급해진다. 아래 그림은 D_{e1} 을 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 고정하고 D_{e2} 값을 바꾸어가며 그린 축적량 곡선이다. D_{e2} 값이 커지면 축적량 곡선의 기울기가 급해지나, 페놀이 처음 검출되는 시기는 달라지지 않았다. D_{e1} 과 D_{e2} 모두 페놀의 사과 내 축적에 영향을 주지만, D_{e1} 은 검출 시기에, D_{e2} 는 축적량 증가 경향에 영향이 컸다.

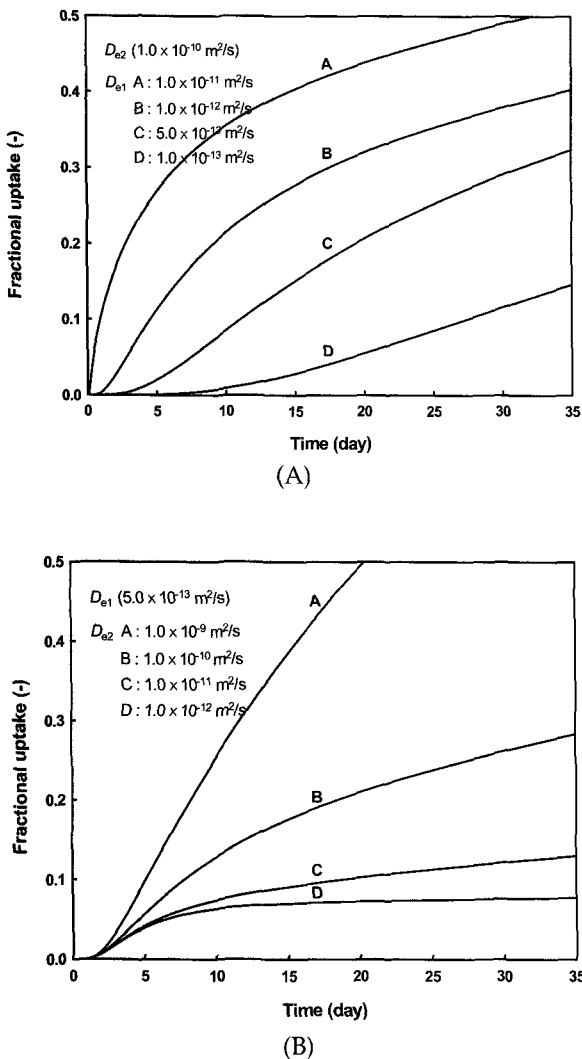


Fig. 1. Simulated accumulation curves of phenol in apples with different effective diffusivities. Accumulation curves (A) were obtained with different D_{e1} and fixed D_{e2} ($= 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) and those (b) were obtained with different D_{e2} and fixed D_{e1} ($= 5.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$).

재료 및 방법

경남 거창 지역에서 2005년 10월에 수확하여 8개월 정도 저온에서 저장한 후기 사과를 2006년 6월 광주광역시 각화동 농산물 도매시장에서 상자 단위로 구입하였다. 한 상자에 들어 있는 38~40개 사과 중에서 크기와 무게가 비슷한 20개를 선택하였다. 이들의 직경은 9.8~10.2 cm, 생체중은 410~420 g이다. 60°C 건조기에서 24시간 건조한 후 결정된 수분 함량은 $85 \pm 1\%$ 였다. 확산 실험에 시료로 사용하기 전에 사과를 디클로로메탄(덱산, 99%)으로 세 번 닦아서 사과 피에 발라져 있는 왁스와 기타 물질을 제거하였다. 사과의 광택 향상을 위해 표면에 도포하는 왁스의 도포량에 따라 사과 표면에서 물질의 투과 속도가 달라지므로, 사과 내의 확산 현상을 조사하기 위하여 사과 표면에서 이물질을 제거한 후 시료로 사용하였다.

저장기간에 따른 사과 표면의 상태 차이를 비교하기 위하여 경남 거창 지역에서 2006년 10월에 수확한 후기 사과를 구입하였다. 2006년 11월 광주광역시 각화동 농산물 도매시장에서 상자 단위로 구입하여 표면을 디클로로메탄으로 닦은 후, 이 햇사과의 표면을 주사형 전자현미경(S-4700, HITACHI)으로 조사하였다. 사과 표면에서 가로와 세로가 각 1 cm가 되도록 잘라 -40°C 냉각기가 달린 동결 건조기로 처리하여 표면 조사용 시편을 만들었다.

순환 항온조와 공기 순환기를 이용하여 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절된 용기의 가운데에 사과를 놓고 주위에 고체 페놀(Sigma Chemical Co.)을 담은 조그만 원통형 용기를 놓아두었다 (Fig. 2). 온도가 일정하게 유지되므로 고체-기체 간에 평형이 이루어져서 페놀의 증기압은 일정하다. 증기압에서 이상 기체 방정식을 사용하여 계산한 페놀의 기상 농도는 5°C에서는 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ 이고, 40°C에서는 $5.7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ 으로 높아진다. 일정 기간 페놀 증기에 노출시킨 후 사과를 꺼내어 페놀의 축적량을 측정하였다.

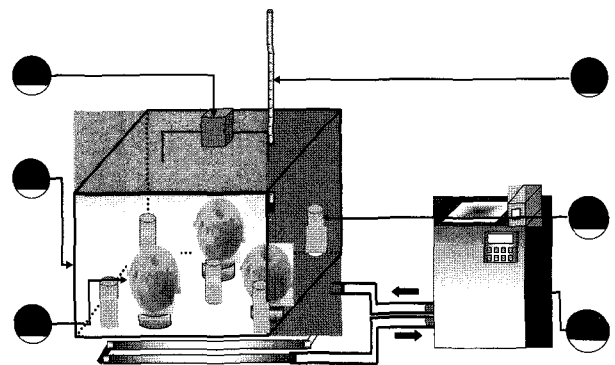


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for phenol diffusion.

- a. Air-circulating pump
- b. Air-tight container
- c. Apple
- d. Thermometer
- e. Dish for phenol
- f. Water-circulator

같은 방법으로 5°C와 40°C에서도 페놀의 확산 실험을 진행하여 노출기간에 따른 페놀의 축적량을 측정하였다. 페놀이 과피에 축적되고 사과가 부패하면 과피가 검게 변하고 과육이 연화된다. 사과가 부패되면 과피나 과육의 조직이 달라지므로 페놀의 확산 현상으로 축적 거동을 설명하기 어렵다. 따라서 사과가 심하게 부패되지 않은 범위, 즉 5°C에서는 32일까지, 25°C에서는 19일까지, 40°C에서는 11일까지 확산 실험을 수행하였다.

사과의 과육 내에 축적된 페놀은 다음 방법으로 분석하였다. 지름이 1.6 cm인 스테인레스 강 천공기(cork borer)로 사과 가운데에서 직각으로 교차하는 두 방향으로 시편을 채취하였다. 과피를 제거하고 표면에 3.0 cm 깊이까지 자른 원기둥 시편 두 개를 뚜껑이 달린 원심분리관에 넣고 잘 으갠다. 내부 표준물질인 큐멘(Acros, 98%)을 녹인 에탄올 추출용액 5 ml를 마이크로 피펫으로 으갠 시편에 가하였다. 마개를 잘 막은 후 초음파 세척기(JAC, 4020)에 넣고 25°C에서 60분간 진동을 가하여 과육에 들어 있는 페놀을 용출시켰다. 추출한 용액은 PTFE 필터(Whatman, 0.45 µm)로 거른 후, HP-5 모세관 칼럼(0.32 mm×30 m)과 FID 검출기가 장착된 기체 크로마토그래프(Donam Instrument, DS6200)에 주입하여 분석하였다. 크로마토그램에서 페놀/큐멘의 면적비를 구한 후 검량선과 비교하여 페놀의 농도를 결정하였다. 매 실험마다 사과를 두 개씩 취하고 각 시료에서 제조한 페놀 용출액을 세 번씩 분석하여 사과 개체와 시험에 기인한 오차를 줄였다.

사과에 페놀 용액을 주입하여 분석방법의 적정성을 확인하였다. 페놀과 내부표준물질인 큐멘을 녹인 표준용액 자체의 분석 재현성은 99.9%로 매우 높다. 이어 페놀 증기에 노출된 사과에서 검출되는 페놀 농도 범위의 페놀 표준용액을 사과에 주입하여 1일 방치한 후 앞에 설명한 추출과정을 거쳐 페놀 농도를 분석하였다. Table 1에 정리한 대로 페놀의 회수율은 90% 정도로 조금 낮았다. 페놀 농도가 낮으면 분석 편차도 조금 컸다. 회수율이 낮아지는 이유는 사과 내 특정 성분이 페놀과 반응하여 검은 색의 불용성 물질을 형성하여 에탄올에 용출되지 않기 때문으로 추정한다. 정확도가 일정하게 유지되는 범위에서 구한 최소 검출 한계는 5 ppm이고, 이 조건에서 최소 검출량은 900 ng이었다. 그러나 페놀의 회수율은 확산 실험이 진행되는 10일 정도에서는 90%로 거의 일정하므로, 분석 결과에 이를 보정하여 사과 내 페놀 농도를 결정하였다. 이런 한계 때문에 분석 결과에 근거하여 결정한 사과 내 페놀의 농도나 축적량을 유효숫자 두 자리로만 나타내었다. 참고로 기체 크로마토그래프의 조작 조건을 Table 2에 기재하였다.

페놀에 노출되지 않는 사과를 같은 방법으로 분석하여 페놀이 검출되지 않음을 확인하였다. 사과 내에는 폴리페놀 화합물이 들어 있다고 보고되어 있으나¹¹⁾, 처리 전 사과는 물론 25°C에서 10일 페놀에 노출한 사과에서도 페놀이 검출되지

Table 1. Recovery and detection limit of phenol in apples

Fortified concentration (ppm)	Recovery (%)				LOD ^a (ppm)	LOQ ^b (ng)
	A	B	C	mean ±sd		
240	84.7	90.2	96.2	90.4±5.8	5	900
600	88.8	91.3	86.0	88.7±2.7		

^a limit of detection

^b limit of quantification

Table 2. Feature and operation condition of the analysis of phenol using a gas chromatograph

Instrument	DS 6200 Gas chromatograph
Detector	Flame ionization detector (FID)
Column	HP-5 capillary column 30 m L.×0.32 mm I.d.×0.25 µm (film thickness)
Temperature	Oven 40°C → 200°C (10°C/min) Injection port 220°C Detector block 220°C
Gas flow	Carrier (He) 20 ml/min Air: 320 ml/min Hydrogen: 30 ml/min
Sample size	1 µl

않아서, 사과 내에서 페놀을 분석할 때 페놀 중간체나 유도체로부터 페놀의 생성을 고려하지 않았다.

페놀 증기에 노출되어 사과의 색깔이 달라지는 과정은 디지털 카메라(Nikon, Coolpix 5400)로 촬영하여 비교하였다.

결과 및 고찰

페놀이 사과의 과피와 반응하여 표면에 축적되면 색깔이 검게 변한다. Fig. 3에는 페놀에 노출된 사과의 색깔 변화를 비교하였다. 5°C에서 페놀 증기에 노출된 사과의 표면은 12일이 경과하여야 일부가 검게 변한다. 그러나 25°C에서는 9일 후에, 40°C에서는 3일 후부터 색깔이 변한다. 노출온도가 높아지면 과피에 페놀 축적이 빨라져, 빠르게 검어진다. 5°C에서 페놀 증기에 노출된 사과는 32일이 지나야 아주 검게 변한다. 반면 25°C에서 노출된 사과는 19일만에, 40°C에서 노출된 사과는 11일만 지나도 검게 변한다. 낮은 온도에서는 페놀이 과피에 많이 축적되어 겉 색깔이 아주 검어져도 과육은 단단하지만, 높은 온도에서 페놀 증기에 사과가 노출되면 사과 자체가 부패되어 연화되었다.

사과가 페놀 증기에 노출되면 길에서부터 색깔이 달라진다. Fig. 4에 40°C에서 페놀 증기에 노출된 사과의 단면을 보였다. 2일 지난 후에는 과피가 검게 변하고, 내부는 부분적으로 검어졌다. 그러나 3일이 지나면 과피에 인접한 과육이

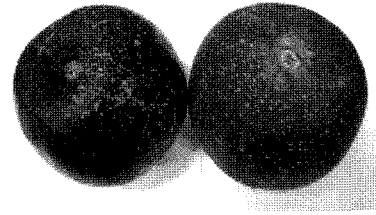
Exposing temperature : 5°C



(a) 12 days



(b) 28 days



(c) 32 days

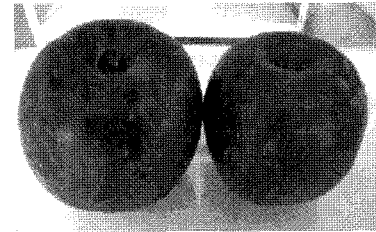
Exposing temperature : 25°C



(d) 9 days



(e) 10 days



(f) 19 days

Exposing temperature : 40°C



(g) 3 days

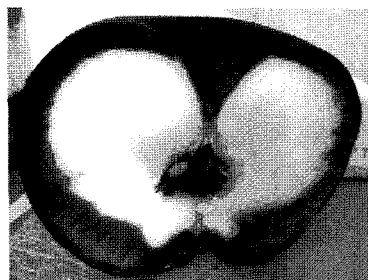


(h) 8 days

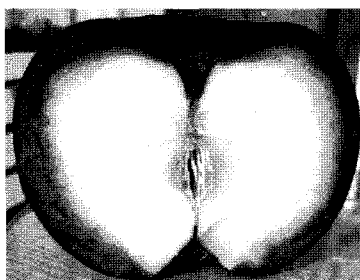


(i) 11 days

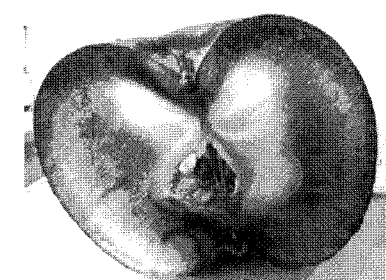
Fig. 3. Photographs of apples exposed to phenol vapor at different temperatures.



(A)



(B)



(C)

Fig. 4. Photographs of inner cross sections of apples exposed to phenol vapor at 40°C.

Exposed time : (A) 2 days (B) 3 days (C) 5 days

상당히 짙게 검어져 사과 내부로 페놀이 상당량 이동하였음을 보여준다. 5일 후에는 사과 전체가 검게 변하여 페놀이 내부까지 이동하였다. 노출기간이 길어지면 내부가 더 검어진다. 10일이 지나면 사진을 찍기 어려울 정도로 사과가 심하게 부패되었다.

사과 내 과육에 축적된 페놀을 노출기간에 따라 나타낸 축적량 곡선을 Fig. 5에 보였다. 측정값의 정확도를 나타내기

위하여 측정 결과의 표준편차를 막대로 나타내었다. 페놀 증기에 노출된 시험의 결과 대부분에서는 편차가 크지 않았다. 그러나 노출기간이 아주 길어지면 편차가 커지는데, 이는 사과가 부패하여 조직이 불균일해지기 때문으로 생각한다.

어느 온도에서나 초기에는 페놀이 검출되지 않는다. 페놀이 처음 검출되는 시기는 온도에 따라 차이가 컸다. 5°C에서는 13일이 경과하여도 페놀 축적량이 매우 적었다. 이에 비

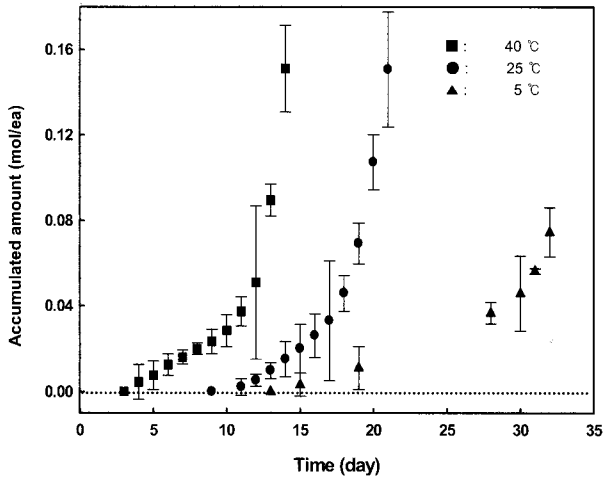


Fig. 5. Accumulation curves of phenol in apples at different temperatures.

해 25°C에서는 8일 이후부터, 40°C에서는 3일 이후부터 페놀의 축적량을 측정할 수 있었다. 페놀의 축적량 증가 정도 역시 온도에 따라 달랐다. 온도가 높아질수록 사과 내 페놀의 축적량이 빠르게 증가하였다.

페놀의 사과 내 축적량이 개당 30 mmol을 넘어서면 그때부터 페놀의 축적량이 아주 급격히 증가한다. 40°C에서는 10일 근처에서, 25°C에서는 20일 근처에서 축적량이 급격히 증가하였다. 이 시점에서 과피가 검게 변하였고, 사과 내부는 심하게 부패되어 변질되었다. 사과가 부패되면 사과의 과피와 과육 조직이 붕괴되어, 페놀이 사과 내로 빠르게 유입된다. 사과의 조직이 유지되는 조건에서만 확산에 의한 사과 내 페놀의 축적 현상을 해석할 수 있기 때문에, 사과 조직이 심하게 부패된 상태에서 측정한 결과는 유효확산계수의 추정에 사용할 수 없다. 이런 점에서 5°C 실험에서는 32일 이내, 25°C 실험에서는 19일 이내, 40°C 실험에서는 10일 이내에서 얻은 결과만 활용하여 유효확산계수를 추정하였다.

물의 함량이 85%인 과육에서는 페놀이 확산 현상에 의해 서만 이동한다. 반면 페놀 증기에 노출되어 있는 과피에서는 페놀이 먼저 과피에 축적된 후 과육으로 이동하므로 페놀의 이동방법은 서로 다르다. 이처럼 과육에서는 페놀의 이동이 액체에서 확산과 비슷하므로 유효확산계수 D_{e2} 의 온도 의존성은 매우 적다. 따라서 D_{e2} 는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 온도에 무관하게 일정한 값으로 설정하였다. 반면 과피에서 유효확산계수 D_{e1} 은 페놀의 증기압 변동을 고려하여 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 다르게 설정하여야 축적량 분율 곡선을 모사할 수 있었다. 사과 내부가 심하게 부패되지 않아 과피나 과육이 제 상태를 유지하는 범위 내에서 모사한 페놀의 축적량 곡선을 Fig. 6에 보였다. 표면에 페놀 용액을 도포한 사과 내에서 페놀의 축적량 모사 결과도 같이 보였다. 과피와 과육의 유효확산계수를 설정하여 실험적으로 구한 축적량 곡선을 모사할 수 있었다. 40°C에서 측정한 페놀의 축적량 곡선은 모사 결과와

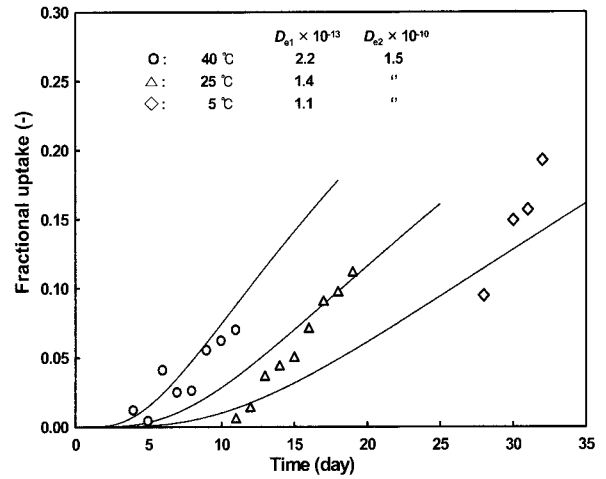


Fig. 6. Comparison of simulated accumulation curves obtained using given effective diffusivities with measured accumulation ones in the diffusion of phenol at different temperatures. The units of effective diffusivities are $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

잘 일치하나, 5°C에서 측정한 페놀의 축적량 곡선은 모사 결과와 차이가 컸다. 노출온도가 너무 낮아지면 측정기간이 길어져 사과의 상태가 달라지기 때문에 나타나는 차이로 추정되나 아직 확실치는 않다.

D_{e1} 과 D_{e2} 값의 추정 정확도를 검증하기 위하여 이들 값을 바꾸어가며 계산한 축적량과 실험값의 편차를 계산하였다. Table 1에는 D_{e1} 과 D_{e2} 를 바꾸어가며 모사한 결과와 측정한 결과의 편차를 보였다. D_{e1} 은 $10^{-12} \sim 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, D_{e2} 는 $1 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 범위에서 서로 교차 설정하여 편차를 계산하였다. D_{e2} 를 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하였을 때, D_{e1} 변화에 대한 편차가 적었다. 5°C에서는 D_{e1} 을 $1.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 25°C에서는 D_{e1} 이 $1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로, 40°C에서는 D_{e1} 이 $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 설정하였을 때 편차가 가장 적었다.

페놀의 확산 과정에서 온도가 높아지면 페놀의 증기압이 높아지고 동시에 유효확산계수도 커져서 사과 내 페놀의 축적량이 많아진다. 실제로 측정한 축적량 곡선도 이 예상과 잘 일치한다. 특히 과육에서 유효확산계수를 온도에 관계없이 일정하게 설정할 때 축적 거동을 잘 모사할 수 있었다. 즉, 과피에서 유효확산계수 D_{e1} 은 온도가 높아짐에 따라 점차 크게 설정하여야 축적량 곡선을 잘 모사할 수 있는 데 반해, 과육에서 유효확산계수는 이 온도 범위 내에서 일정하게 설정하여도 축적량 곡선을 잘 모사할 수 있었다.

일반적으로 액상에서 확산계수는 절대온도에 비례하므로, 실험 온도 범위가 5~40°C 정도로 좁아서 온도에 따른 D_{e1} 이나 D_{e2} 의 예상 변동 폭은 크지 않았다. 따라서 확산속도계수의 차이로 인한 축적량 거동은 그리 크지 않으리라 예상된다. 그러나 과피가 노출되어 있는 페놀의 증기압은 5°C에서 40°C로 높아질 때 20배 정도 커진다. 이에 따라 과피에서 유효확산계수 D_{e1} 은 온도가 높아질수록 커지나, 증가 정도는

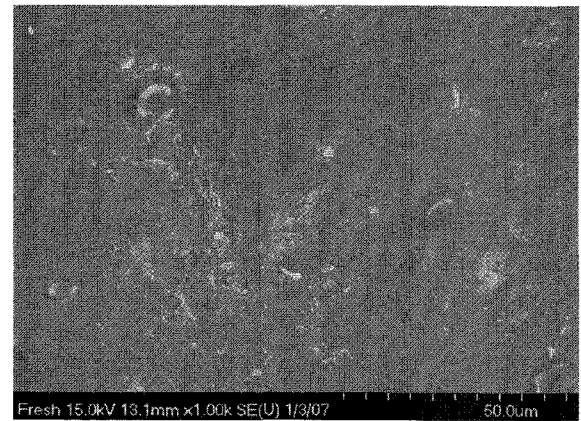
Table 3. Deviation of fractional uptakes between experimental results and simulation ones obtained using variously assumed effective diffusivities

Temperature (°C)	Pressure (Torr)	D_{e1} (m ² /s)	D_{e2} (m ² /s)	Deviation (%) ^a
5	0.05	1.0×10^{-13}	1.5×10^{-10}	2.8
		1.1×10^{-13}		2.0
		1.2×10^{-13}		2.1
		1.3×10^{-13}		2.6
		1.4×10^{-13}		3.5
25	0.35	1.1×10^{-13}	1.5×10^{-10}	2.2
		1.2×10^{-13}		1.6
		1.3×10^{-13}		1.3
		1.4×10^{-13}		1.3
		1.5×10^{-13}		1.5
40	1.19	2.0×10^{-13}	1.5×10^{-10}	1.0
		2.1×10^{-13}		0.8
		2.2×10^{-13}		0.7
		2.3×10^{-13}		0.8
		2.4×10^{-13}		1.0

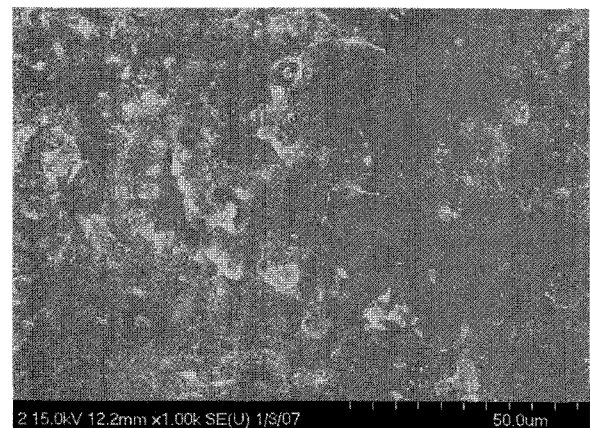
$$^a \text{Deviation} = \frac{\sum_{k=1}^m |F_{\text{exp},j} - F_{\text{sim},j}|}{m} \times 100$$

두 배 정도로 증기압 증가 폭에 비하면 적다. 이는 과피를 통과하는데 대한 저항이 커서, 페놀의 증기압 상승 비율이 유효 확산계수에 그대로 반영되지 않기 때문으로 생각한다.

이 연구에서 결정한 과육 내 유효확산계수는 Park 등⁴⁾의 논문에서 제시된 25 °C에서 결정된 값과 거의 비슷하다. 그러나 과피에서 유효확산계수는 전 논문에서 보고된 값이 5.0×10^{-13} m²/s이었는데 비해 1.4×10^{-13} m²/s로 상당히 작다. 25 °C에서 페놀 증기에 노출되었을 때 사과 내에서 페놀이 검출되는 시기도 5일에서 9일 정도로 길어졌다. 이러한 차이는 과일 자체의 차이에 기인할 수도 있으나, 저장기간의 차이에 따른 과피 조직의 차이도 주요 원인으로 생각한다. 지난 번 실험에 사용한 사과는 햇사과인데 비해, 이번 실험에서는 10개월 정도 저장된 사과를 사용하였다. 오랫동안 저온에서 저장하는 동안 과피에서 물이 탈수되어 과피 세포가 수축된다면 조직이 치밀해져서 물질이동이 느려질 수 있다. 이러한 추정을 뒷받침하기 위하여 햇사과와 저장사과의 표면을 전자현미경으로 조사하였다. Fig. 7에 보인 표면의 사진은 저장기간에 따라 상당히 다르다. 햇사과에서는 과점이 크게 나타나지만, 저장사과에서는 과점이 상당히 적다. 단위 면적당 과점의 개수는 비슷하나 저장한 사과에서는 과점이 작아져서, 저장기간이 오래된 사과에서 물질이동이 느려질 수 있다. 그러나 같은 나무에서 같은 시기에 수확한 사과를 일정 장소에서 저장하



(A) fresh



(B) stored

Fig. 7. SEM photographs of the surface of apples.

면서 기간별로 조사한 결과가 아니고, 시장에서 임의로 구입한 사과로 조사한 결과이어서 검증의 신뢰도는 낮다. 따라서 저장기간이 과피에서 화학물질의 이동속도에 영향을 미칠 수 있음을 보여주는 참고자료로 제시하였다. 저장기간이 과피뿐 아니라 과육에도 영향을 미치겠지만, 이 논문에서는 과육은 일정 상태를 유지하고 있다는 전제 하에서 시험한 결과이므로 과육 조직의 변화는 검토하지 않았다. 과일의 종류 및 생산지 뿐 아니라 저장 기간도 과일 내 화학물질의 축적 거동에 영향을 줄 수 있다¹³⁾.

요 약

페놀 증기에 노출된 사과에서 페놀의 축적량 곡선을 5°C, 25°C, 40°C에서 측정하였다. 과피와 과육에서 페놀의 연계 확산을 비정상상태 확산 속도식으로 모사한 축적량 곡선을 실험 결과와 비교하여, 과피와 과육에서 페놀의 유효확산계수를 추정하였다. 노출온도가 높아지면 사과 내 페놀이 검출되는 시기가 빨라지고, 페놀의 축적량이 빠르게 증가하였다. 사과가 부패되지 않은 범위에서 얻은 축적량 곡선에서 추정한 유효확산계수는 과피에서는 5°C에서 1.1×10^{-13} m²/s, 25°C

에서 $1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 40°C 에서 $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 노출온도에 따라 유효확산계수가 커졌으나, 과육에서는 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 일정하였다. 온도가 확산 속도에 미치는 영향은 작으나, 온도가 높아지면 페놀의 증기압이 커져서 과피에서 페놀의 이동이 빨라지므로 사과 내에 페놀이 빠르게 축적되었다.

사용기호

- C : concentration of phenol in apple [kg/m^3]
 C_0 : initial concentration of phenol at the surface of apple when $t=0$ [kg/m^3]
 $C_{i,j}$: simulated concentration of phenol at i position of the apple and j time [kg/m^3]
 C_j : accumulated concentration of phenol in apple at j time [kg/m^3]
 C_s : equilibrium concentration of phenol in apple [kg/m^3]
 D_e : effective diffusivity of phenol in apple [m^2/s]
 D_{e1} : effective diffusivity of phenol in the rind of apple [m^2/s]
 D_{e2} : effective diffusivity of phenol in the flesh of apple [m^2/s]
 $F_{\text{exp}j}$: fractional uptake of phenol determined by experiment [-]
 $F_{\text{sim}j}$: fractional uptake of phenol obtained by simulation [-]
 i : point counter for the x -direction [-]
 j : point counter for the t -direction [-]
 k : point counter for measured fractional uptake [-]
 m : number of measured fractional uptakes [-]
 n : number of grids for the simulation of apple [-]
 Q : uptake of phenol in apple [mol]
 Q_∞ : equilibrium uptake of phenol in apple [mol]
 R_0 : radius of apple core [m]
 R_s : radius of apple [m]
 r : radial distance of apple [m]
 U : dimensionless concentration of phenol defined as C/C_0 [-]
 t : time [s]

참고문헌

1. Lee, C. S., Kang, S. M., Hong, S. J., Yun, S. D. and Lee, Y. C. (2000) Effects of dichlorprop and GA_3

- on micro-structure of 'Tsugaru' apple fruit cells during storage. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 41(2), 187-189.
2. Petracek, P. D. and Silverman, F. P. (2003) A history of commercial plant growth regulators in apple production. *HortScience* 38(5), 937-942.
3. Lee, J. C., Kwon, O. W. and Ryou, M. S. (1986) Effects of prolong on keeping quality and ethylene evolution in 'Tsugaru' apple fruits. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 27(4), 347-352.
4. Park, H. J., Choi, D. H., Chung, K. H., Song, Y. S. and Seo, G. (2006), Diffusion of phenol in apples. *Korean Chem. Eng. Res.* 44(6), 572-578.
5. Yang, Y. J. and Kim, S. J. (1995) Changes in chlorophyll and carotenoid contents during cold and CA storage, and characterization of the carotenoids in the peel of 'Fuji' apple fruit. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 36(4), 500-505.
6. Park, H. W., Park, J. D., Hong, S. I. and Kim, D. M. (1998) Changes in respiratory and quality characteristics of 'Tsugaru' apple by storage temperature. *Kor. J. Postharvest Sci. Tech.* 7(2), 133-138.
7. Jeong, S. T., Kim, J. G., Hong, S. S., Jang, H. S. and Kim, Y. B. (2000) Influence of maturity and storage temperature on the respiration rate and ethylene production in 'Kosui', 'Chojuro' and 'Niiitaka' pears. *J. Kor. Soc. Hort. Sci.* 39(4), 446-448.
8. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. (1977) The properties of gases and liquids, 3rd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, USA, p.544-601.
9. http://www.s-ohe.com/Phenol_cal.html
10. Korea Occupational Safety & Security Agency Material Safety Data Sheet 'PHENOL' (2004. 10. 01).
11. Spanos, G. A., Wrolstad, R. E. and Heatherbell, D. A. (1990) Influence of processing and storage on the phenolic composition of apple juice. *J. Agric. Food Chem.* 38, 1572-1579.
12. Noll, K. E., Gounaris V. and Hou, W. S. (1992) Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers Inc., Michigan, p.49-70.
13. Chung, D. S., Hong, Y. P. and Lee, Y. S. (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. Tech.* 24(1), 48-55.