

## PDMS 1060 막을 이용한 다성분 Aroma 모델액의 투과증발

유종근 · 박영호 · 이준호\* · 최용희

경북대학교 식품공학과

\*대구대학교 식품·생명·화학공학부

### Pervaporation of Multicomponent Aroma Model Solutions Using the PDMS 1060 Membrane

Jong-Geun Yoo, Young-Ho Park, Jun-Ho Lee\* and Yong-Hee Choi

Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Div. of Food, Biological and Chemical Engineering, Taegu University, Kyungsan 712-714, Korea

#### Abstract

A multicomponent aroma model solution, consisting of seven organic model components in a dilute water solution, was pervaporated through the polydimethylsiloxane (PDMS 1060) membrane. Flux slightly decreased with increasing downstream pressure at low feed temperature but the flux slightly increased as the feed temperature was increased. And the flux strongly increased as aroma concentration was increased. The enrichment factor of a aroma model solution had greatly effect on pervaporation parameters. Especially, acetic acid had the greatest value and the others had a severe fluctuation with the pervaporation parameters. In this study, the downstream pressure, aroma concentration and feed temperature were the most important factors affecting on the recovery of aroma in pervaporation.

Key words: pervaporation, aroma model, recovery, flux, enrichment factor

## 서 론

Aroma 화합물들은 주로 음료의 가공 중에 종종 손실되는데 음료에는 aroma 화합물들이 아주 낮은 농도로 존재하고 있어 농축음료에서와 같이 최종생산물에 다시 손실된 aroma들을 주입시키는 것은 커다란 관심사가 되고 있다(Karlsson *et al.*, 1993). 대다수 식품 생산물에서 aroma 나 포도주의 독특한 향(bouquet)은 수백 가지의 다른 성분들의 복합적 작용으로 일어난다(Rapp *et al.*, 1995). 식품 특히, 음료와 그리고 화장품 업계에서 aroma성분의 효율적이고 경제적인 회수를 위한 시도가 계속되어 오고 있는데, 대다수 음료의 aroma 성분들은 열적 증발이나 증류장치로 인한 분획 증류로 회수되며 회수하는 동안 aroma가 소실되는 경우가 크다. 따라서 이런 손실을 줄이는 한 방법으로 투과증

발(pervaporation)을 이용할 수 있다. 이 경우 농축 전에 열에 약한 aroma성분을 회수 한 뒤 농축 후 다시 aroma 성분을 넣는 방법과, 농축 중에 열로 인해 발생하는 증기를 회수해서 그 증기로부터 aroma 성분을 추출 후 농축물에 다시 넣는 두 가지 방법이 있다(Hicks, 1990; Karlsson *et al.*, 1993).

투과증발(pervaporation)법은역삼투(reverseosmosis),한외여과(ultrafiltration), 정밀여과(microfiltration) 그리고 기체분리(gas separation) 등과같이막분리기술의하나이다.투과증발은친수성 고분자막에 의한 유기수용액의 탈수나 소수성 고분자막에 의한 유기물의 제거나 유기 혼합물 중 특정성분의 분리 등에 매우 효과적이며 특히 기존의 분리공정으로는 분리가 불가능한 알콜 수용액 등의 공비혼합물의 분리, 비등점이 유사한 액체 혼합물의 분리, 이성질체 및 열에 민감한 액체혼합물의 분리와 폐수 중 유해성분의 제거, 유기용매의 회수 등 다방면에 적용이 되는 공정이다. 그럼에도 실용화가 늦어지고 있는 것은 투과와 증발이 동시에 요구되

Corresponding author: Yong-Hee Choi, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-Dong, Taegu 702-701, Korea (phone: 053-950-5777)

어 증발잠열을 공급하기 위한 가열비용과 투과증발된 증기를 포집하기 위하여 필요한 냉각비용 등으로 인한 운전비의 상대적 상승 때문이다(Takeshi, 1994; Kim, 1994).

투과증발을 이용한 분리공정은 대표적으로 사탕수수에서 발효·증류된 93% 에탄올을 99.8% 이상의 무수 에탄올로 농축하기 위하여 물을 탈수하는 공정(Lim *et al.*, 1999; Ahn *et al.*, 1997)과 반도체 웨이퍼나 LCD 세정제로 사용되는 고순도 IPA 농축공정(Hong *et al.*, 1998; Hong *et al.*, 1999), 정밀화학 산업에 세정제로 사용되는 초산에틸·아세톤 등의 유기용매 농축 공정(Rajagopalan *et al.*, 1994; Ray *et al.*, 1998)에 적용되고, 폐수나 대기 중에 함유된 방향족·염소계 탄화수소 등의 휘발성 유기성분(VOC)을 제거·회수하는 유기물 농축공정에도 사용되고 있다(Boddeker *et al.*, 1990; Schnabel *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1999). 또한 투과증발은 이성질체의 분리 및 유기물질에서의 특정 유기물질의 분리 등에 적용이 될 수 있다.

일반적으로 포도에는 약 500여종의 aroma성분들이 있지만(Baek *et al.*, 1997; Welch *et al.*, 1982) 실제로 지각에 영향을 미치는 aroma들은 매우 적으며 가공 처리 시 많이 소실되고 있다. 보통 농축 포도주스 100ml 당 단맛을 내는 당질이 20g, 신맛을 내는 산은 1g, 색과 수렴한 맛을 내는 페놀류가 0.1g 그리고 aroma를 내는 향기물질들이 0.00001 g 정도 존재한다(Hicks, 1990; Steven *et al.*, 1993).

따라서 본 연구에서는 천연 포도 주스를 바로 투과증발에 이용할 경우 많은 aroma성분으로 인해 분석의 어려움이 야기되어 자료로부터 얻은 포도의 대표적 aroma성분 7개를 선택하여 모델 포도 주스를 만들어 실험에 이용하였다. 뿐 만 아니라 소수성 고분자

(hydrophobic polymer)막으로 알려진 PDMS 1060으로 투과증발 시스템을 이용하여 모델 포도 주스로부터 aroma성분의 회수 및 농축의 가능성을 평가하고, 투과증발 공정의 효율적 이용을 위해 반응표면분석(response surface methodology, RSM)법을 이용하여 aroma의 투과증발 특성에 대하여 연구하였다.

## 재료 및 방법

### 투과증발 시스템

본연구에서 사용한 실험장치는 Lab. scale과 Pilot plant의 중간 단계의 규모이고 feed tank, PV cell(module), 1차 및 2차 응축기(condenser), 폭발장치를 갖춘 진공펌프로 구성되어 있다. Feed tank는 10~80°C까지 온도조절이 가능하고 내부는 stainless로 되어 있으며 순환펌프가 작동한다. 또 stainless관 지름이 9.5 mm인 Latex tubing에 air filter가 부착된 air pump (Model 101, Micropump Inc., USA)로 연결되어 PV 모듈에 연결되고 retentate와 permeate로 나누어진다. Retentate는 feed tank로 되돌아오고 permeate는 응축기에서 dry ice와 acetone 혼합물을 이용해 -80°C로 응축기에서 수집되며 응축기에 연결된 진공펌프(Model RA0025 E503, Busch co., Germany)는 10~75 cmHg의 진공을 유지 가능하다. 실험 전에는 약 1시간동안 초순수로 막을 세척한다. PV system을 Fig. 1에 나타내었다.

### Aroma 모델용액

포도주스 aroma모델액은 두 개의 ester (butyl acetate, ethyl acetate), 두 개의 aldehyde(hexanal, benzaldehyde), 두 개의 alcohol(3-methyl-1-butan-ol, 2-phenylethanol), 하나

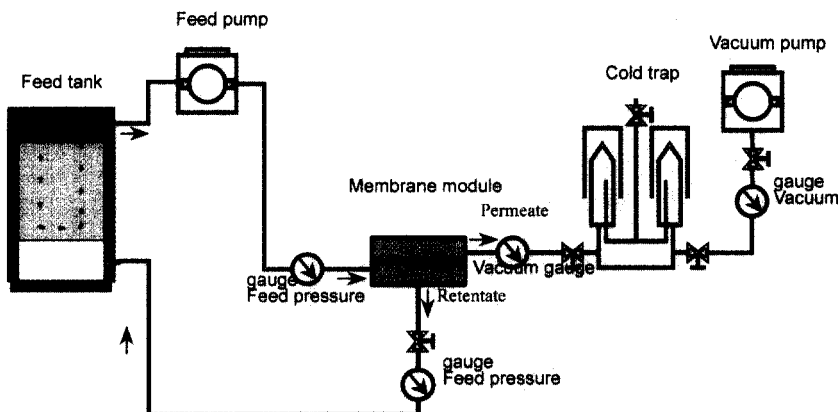


Fig. 1. Schematic diagram of the pervaporation system.

의 acid(acetic acid)로 구성되어 있고 모두 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI, USA)에서 구입하여 초순수 물로 각각의 농도를 맞추고 약 98-99.9%의 순도를 가지는 것을 사용했다.

**화학분석**

용촉기에서 수집된 permeate는 상온에서 완전히 녹을 때까지 기다렸다가 flux를 결정하고 용촉기로부터 분리한다. 용촉기에서 분리된 성분들의 농도를 동정 결정하기 위해 A사에서 순도가 표시된 제품으로 GC 용 dichloromethane을 이용 1:2 (v/v, permeate : solvent)로 30분 동안 분리 바이알에서 추출한다. 추출된 aroma들은 1 μL의 양으로 GC column에 직접 주입된다. Peak의 동정이나 정량은 외부표준물질(external standard)에 의해 확인되고, 포도주스 aroma 모델액을 표준물질로 이용한다. GC의 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

**중심합성계획 및 통계분석**

Aroma 회수를 위한 투과증발의 특성을 보기 위한 실험계획으로 중심합성계획(central composite design)에 의하여 설계하였고, 공정의 독립변수(분리조건)는 downstream pressure(vacuum, X1), aroma concentration (ppm, X2) 그리고 feed temperature(°C, X3)를 5 단계로 부호화 하였고, 분리능의 특성을 종속변수(Yn)로 하여 회귀분석을 실시하였다. 세 개의 독립변수와 종속변수에 대한 2차 회귀 모형식은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3$$

**Table 1.** GC conditions for analysis of aroma components from the permeate

Items	Conditions
Model	Varian Star 3400 (Varian Associates, Sunyvale, CA)
Column	Silica capillary GC column (Rtx <sup>®</sup> -1, 60 m×0.53 mm, ID, Bellefonte, PA)
Carrier gas	N <sub>2</sub>
Detector	Flame ionization detector (260°C)
Injection port temperature	220°C
Temperature program	70°C to 190°C at a rate 2°C/min, with an initial hold of 15 min and a final hold of 5 min.
Split ratio	20 : 1

여기서 Y는 종속(반응)변수, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>는 독립(요인)변수, b<sub>0</sub>는 절편, bn은 회귀계수이다. 회귀분석에 의한 모델식의 예측은 SAS program(SAS, 1988)이 이용되었고, 회귀분석 결과 임계점이 최대점이거나 최소점이 아니고 안장점(saddle point)일 경우에는 능선분석(ridge analysis)을 하여 최적점을 구하였다. 분리조건이 분리능의 특성에 미치는 영향은 예측 모델식을 바탕으로 SigmaPlot program(SPSS Institute Inc)을 이용해 3차원 반응표면으로 해석하여 살펴보았다.

**수행매개변수**

**Flux**

단위 막 면적과 시간에 대한 무게나 부피로 투과증발 막을 통한 주어진 성분의 투과를 말하고 “J”로 표시될 수 있다.

$$J = g/m^2 \cdot hr$$

**Enrichment factor**

투과증발 동안 각 성분들의 농도를 나타내는 것으로 aroma 성분의 enrichment factor(β)는 성분의 원래 농도에 대한 permeate속의 그 성분의 농도비로 나타내고 다음과 같이 표현된다.

$$\beta_i = \frac{C_i \text{ permeate}}{C_i \text{ feed}}$$

(여기서 C<sub>i</sub>는 i 성분의 농도를 나타낸다)

**결과 및 고찰**

**Flux**

투과증발 공정의 성능 평가를 위한 매개 변수로 flux, separation factor 그리고 enrichment factor가 널리 이용되는데 특히 flux의 경우 막의 성능과 투과특성을 이해하는데 매우 중요한 변수로 여겨지고 있다(Karlsson et al., 1992).

Flux의 경우 전체 모형에 대한 결정계수의 값에서 각 순차 제곱합의 기여량을 나타내는 R-square 값은 0.7106이었다. 도출된 회귀식에서 SigmaPlot을 이용한 3차원 반응표면분석을 실행하여 Fig. 2에 나타냈고, 정준분석(canonical analysis)에서 고유의 값이 안장점(saddle point)이었다. 따라서 능선분석(ridge analysis)에 의한 능선의 최대반응지점은 최대반응 1.092001에서 X<sub>1</sub>이 64.001310, X<sub>2</sub>가 44.379419 및 X<sub>3</sub>가 62.049293이었다.

### Effect of downstream pressure

막 하부 공정은 투과증발 공정의 추진력과 막 내부의 상 변화의 결정 뿐 아니라 투과액 쪽으로의 물질 전달을 결정하는 중요한 인자가 될 수 있고, 막 모듈 및 공정 설계 시 중요한 인자가 될 수 있다.

Fig. 2에서와 같이 낮은 온도에서 하부압력이 증가할수록 flux의 약간의 감소를 보였으나, 온도가 높아질수록 flux의 약한 증가를 보이고 있다. 일반적으로 하부 압력이 증가하면 막 하부면에서 투과성분의 증발, 탈착속도가 느려져 탈착 저항이 증가하고, 막 하부면에 투과성분 농도가 증가하게 된다. 또한 막 내부의 상 구배 변화를 야기 시키고, 투과성분간의 상대휘발도가 분리도에 영향을 준다. 다시 말해 휘발성이 큰 성분이 빨리 증발해서 투과속도는 감소하게 된다고 한다(Yeom, 1998). 본 연구실험에서 높은 온도에서 flux의 증가는 공급액의 온도가 높아지면서 막의 유동성이 커져 flux의 증가가 이루어지지 않았나 여겨진다. Boddeker *et al.*(1990)은 물로부터 낮은 휘발성 aroma의 투과증발 특성에서도 수용액 속 폐놀의 flux의 경우 하부압력에 거의 의존성이 없는 것으로 나타났다.

### Effect of aroma concentration

공급액의 농도에 대한 flux의 변화에 대해 Fig. 2에서와 같이 농도가 증가할수록 flux의 급격한 증가를 볼 수 있다. 특히 공급액의 온도가 15°C, 하부 압력이 75 cmHg vac. 일 때 flux의 값이 매우 저조한 것을 볼 수 있는데 이것은 낮은 온도에서의 막의 유동성 저하와 aroma 농도가 극히 미미해 막을 투과하는 물이나 aroma들이 적었을 거라 생각된다. Boddeker *et al.*(1990)는

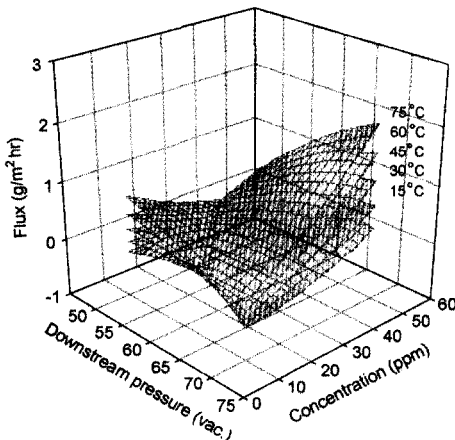


Fig. 2. Response surface plot for the flux of a multicomponent aroma model by pervaporation.

물로부터 저 농도 휘발성 aroma의 투과증발 특성에서 수용액 속의 폐놀의 농도가 31 mg/kg에서 994 mg/kg 증가할 때 폐놀의 flux는 0.4 g/m<sup>2</sup>hr에서 12.7 g/m<sup>2</sup>hr로 증가하였고, 물의 flux는 173.8 g/m<sup>2</sup>hr에서 189.4 g/m<sup>2</sup>hr 만큼 증가하였다고 보고하였다.

뿐만 아니라 Rajagopalan *et al.*(1994)은 투과증발에 의한 diacetyl의 회수에서 공급액의 온도가 33°C일 때 하부 압력이 5 mmHg에서 27 mmHg로 증가할 때 flux는 53 g/m<sup>2</sup>h에서 19 g/m<sup>2</sup>h로 감소하였고, 온도가 24°C에서 43.5°C로 증가할 때는 flux가 35 g/m<sup>2</sup>h에서 90 g/m<sup>2</sup>h까지 증가한 결과를 보였다. 또 diacetyl의 농도가 20-2000 mg/L일때는 flux의 변화가 미미했지만 그 이상에서는 flux의 급격한 증가가 있어 약 55% 만큼 증가하였다고 보고하였다. 본 연구 실험에서도 위와 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

### Effect of feed temperature

Fig. 2에서와 같이 낮은 온도일수록 flux의 변화가 적고 온도가 높아질수록 flux가 하부압력이 증가할수록 공급액의 농도가 커질수록 직선식에 가깝게 증가함을 볼 수 있다.

일반적으로 온도가 증가할 경우 투과저동은 크게 두 가지 요소에 의해 영향을 받는데 첫째, 온도가 증가하면 막의 유동성이 증가하여 flux를 증가시키는 원인이 되고 둘째, 온도가 증가함에 따라 투과성분간의 인력 약화에 의해 선택도가 증가하기도 하고 감소하기도 한다. 일반적으로 첫 번째 영향이 크다면 선택도의 저하를 야기 시킨다고 한다(Lee *et al.*, 1999). 특히 낮은 온도에서의 flux의 미미한 감소는 막의 유동성이 감소해 투과량이 줄어들지 않았나 사료된다. 또 Hong *et al.*(1998)은 낮은 온도에서는 세라믹 세공을 투과하는 물이 세라믹 지지체의 높은 친수성으로 인해서 응축이 되고 이렇게 응축이 일어난 부분은 계속해서 물의 증발만 일어나게 되므로 선택적인 투과증발이 기여하지 못하게 되며, 공급액의 농도가 증가할수록 물의 농도가 낮아짐에 따라 세라믹 지지체의 세공내에서 일어나는 물의 모세관 응축이 줄어들기 때문에 투과량이 증가한다고 한다. 한편 Park (1997)은 모델 오렌지 주스의 투과증발 특성에서 온도가 10°C에서 50°C까지는 flux 변화에 유의성을 나타내지 않았으나 70°C에서는 flux의 유의성을 보였다.

### Effect of downstream pressure

하부 압력이 증가함에 따라 추진력 감소에 따른 각 투과 성분의 투과속도가 감소하게 되는데 각 투과 성

분의 감소하는 정도에 따라 선택도가 증가 또는 감소하게 된다. 일반적으로 친수성 고분자막을 통한 유기물 탈수 시 하부 압력이 커짐에 따라 물에 대한 선택도가 감소하고 소수성 막을 통한 유기물 수용액 투과 시 하부압력이 커짐에 따라 유기물에 대한 선택도가 증가한다. 다시 말해 빨리 통과하는 성분이 비휘발성 물질일 경우 압력에 따른 선택도는 감소하고 선택적으로 투과하는 성분이 휘발성분일 경우 압력에 따른 선택도는 증가한다. 하부 압력의 증가 시 막 하부면에서의 투과성분의 증발이 늦어지고 결과적으로 탈착 저항이 커져 투과성분의 농도는 증가하게 되는데, 이 경우 휘발성이 강한 투과성분이 더 빨리 증발하게 된다. 포화 증기압이 매우 큰 휘발성 유기성분은 하부압력 변화에 따른 투과속도 변화가 심하다. 즉, 하부압력이 증가함에 따라 휘발성 유기성분의 투과속도의 감소는 매우 작으나 물에 대한 투과속도 감소는 현저하여 유기 성분에 대한 선택도가 높아짐을 알 수가 있다. 이로부터 낮은 하부압력에서는 낮은 포화증기압의 성분의 선택적 투과에 유리하고 높은 하부압력에서는 휘발성 성분의 선택적 투과에 유리하다.

Rajagopalan *et al.*(1994)은 diacetyl의 투과증발에서 하부 압력이 증가에 따른 선택도의 변화에서 하부 압력이 5 mmHg에서 27 mmHg로 증가할 때 선택도는 35정도에서 큰 변화를 관찰하지 못했다. 반면 물과 페놀 수용액에서의 투과증발에서는 하부 압력이 증가함에 따라 페놀의 선택도는 상당히 많은 감소를 보였다 (Boddeker *et al.*, 1990).

따라서 막 하부압력은 추진력, 막 내부의 상 변화 결정 뿐 아니라 막 하부쪽에서의 물질전달을 결정하는 중요한 인자가 되며 막 모듈 및 공정 설계 시 이러한 막 하부압력의 영향을 충분히 반영하여야 한다.

**Effect of aroma concentration**

알콜의 투과증발 특성에서 공급액의 알콜 농도가 증가할수록 알콜의 선택도는 감소하는데 이는 알콜에 의한 막과의 가소화 효과 때문이다. 다시 말해 공급액의 알콜 농도가 증가하게 되면 막의 무정형 영역의 팽윤 정도가 증가하게 된다. 팽윤 정도가 증가함에 따라 고분자 사슬이 유연하게 되며 따라서 막을 통한 확산 전달에 요구되는 에너지가 감소하게 된다. 이것은 공급액에서 알콜 농도가 증가함에 따른 투과량의 증가에 대한 이유가 될 수 있다. 투과물의 coupling의 측면에서 보면 다 성분 aroma 모델액과 물과의 짝지움에 의해 가소화 효과에 따른 자유부피의 증가로 인해 단일한 물의 투과도는 공급액의 농도에 비해 증가하게 된

다. 그러므로 공급액의 농도 증가에 따른 선택도는 감소하는 경향을 지닌다.

Boddeker *et al.*(1990)은 물과 페놀 혼합용액에서의 투과증발 특성에서 공급액의 농도가 31 mg/kg에서 994 mg/kg로 증가할 때 enrichment factor ( $\beta$ )는 74에서 63으로 줄어들었고, 마찬가지로 Hong *et al.*(1999)도 IPA (isopropanol)과 물 혼합물의 투과증발 특성에서 공급액의 IPA 농도가 10-20% 까지는 선택도가 증가하였지만 그 이후의 농도에서는 선택도가 선형적으로 감소한 결과를 보였다. 또한 Rajagopalan *et al.*(1995)은 포도 aroma인 anthranilate의 농도가 50 ppm까지는 선택도가 증가했지만 그 이후에선 선택도가 감소함을 볼 수 있었다.

**Effect of feed temperature**

일반적으로 온도가 증가함에 따라 투과성분간의 인력 약화에 의해 선택도가 증가하기도 하고 감소하기도 한다. 만약 온도가 증가함으로 막의 유동성이 증가하여 투과속도가 증가하게 되면 선택도를 저하시키기도 한다. 그러므로 온도에 따른 선택도의 변화는 막과 투과 성분간의 상호인력이나 투과 성분과 투과성분간의 상호인력이 투과 거동에 지대한 영향을 미친다.

그러나 Rajagopalan *et al.*(1994)는 diacetyl의 투과증

**Table 2. Central composite design arrangement for pervaporation**

Design point	Independent variables		
	X <sub>1</sub> <sup>1)</sup>	X <sub>2</sub> <sup>2)</sup>	X <sub>3</sub> <sup>3)</sup>
1	-1(55)	-1(20)	-1(30)
2	-1(55)	+1(40)	-1(30)
3	-1(55)	-1(20)	+1(60)
4	-1(55)	+1(40)	+1(60)
5	+1(65)	-1(20)	-1(30)
6	+1(65)	+1(40)	-1(30)
7	+1(65)	-1(20)	+1(60)
8	+1(65)	+1(40)	+1(60)
9	0(60)	0(30)	0(45)
10	0(60)	0(30)	0(45)
11	-2(50)	0(30)	0(45)
12	2(70)	0(30)	0(45)
13	0(60)	-2(10)	0(45)
14	0(60)	2(50)	0(45)
15	0(60)	0(30)	-2(15)
16	0(60)	0(30)	2(75)

<sup>1)</sup>X<sub>1</sub>: downstream pressure (cmHg vac.).

<sup>2)</sup>X<sub>2</sub>: aroma concentration (ppm).

<sup>3)</sup>X<sub>3</sub>: feed temperature (°C).

**Table 3. Polynomial equations calculated by RSM program**

Model aroma	Polynomial model equation
Flux	$Y=0.810775+0.095602X_1-0.143020X_2-0.088407X_3-0.001605X_1^2+0.001882X_1X_2+0.000336X_2^2+0.001184X_3X_1+0.000566X_3X_2+0.000078944X_3^2$
Enrichment factor	ETAT <sup>1)</sup> $Y=312.483875-4.967137X_1-8.189194X_2-3.334288X_3+0.007665X_1^2+0.091878X_1X_2+0.043930X_2^2+0.043215X_3X_1-0.016684X_3X_2+0.005912X_3^2$
	ACET <sup>2)</sup> $Y=339.173750-10.706138X_1-2.394919X_2-0.124463X_3+0.085420X_1^2+0.039193X_1X_2+0.009579X_2^2-0.002155X_3X_1-0.006584X_3X_2+0.003984X_3^2$
	MTBT <sup>3)</sup> $Y=-163.516313+5.084113X_1-0.593031X_2+1.111013X_3-0.041265X_1^2+0.010418X_1X_2+0.005591X_2^2-0.009978X_3X_1-0.005529X_3X_2+0.002817X_3^2$
	HEXA <sup>4)</sup> $Y=13.564250+0.664925X_1-0.291225X_2-1.430817X_3-0.016125X_1^2+0.004075X_1X_2+0.005525X_2^2+0.028240X_3X_1-0.006230X_3X_2+0.000089444X_3^2$
	BTAT <sup>5)</sup> $Y=1.984750+0.746462X_1-2.181944X_2+0.227638X_3-0.012640X_1^2+0.031363X_1X_2+0.008341X_2^2-0.002755X_3X_1-0.001378X_3X_2+0.000392X_3^2$
	BZAH <sup>6)</sup> $Y=15.016625-0.247975X_1-0.727325X_2+0.094917X_3+0.000520X_1^2+0.011365X_1X_2+0.002436X_2^2-0.002990X_3X_1-0.001495X_3X_2+0.0011657X_3^2$
	PNAT <sup>7)</sup> $Y=5.480813-0.136513X_1-0.058494X_2+0.269296X_3-0.000340X_1^2+0.010063X_1X_2-0.000042500X_2^2-0.002122X_3X_1-0.001061X_3X_2-0.001038X_3^2$

<sup>1)</sup>ethyl acetate, <sup>2)</sup>acetic acid, <sup>3)</sup>3-methyl-butanol, <sup>4)</sup>hexanal, <sup>5)</sup>buthyl acetate, <sup>6)</sup>benzaldehyde, <sup>7)</sup>2-phenyl ethanol.

**Table 4. Predicted levels of separation conditions for the maximum responses of the enrichment factor by the ridge analysis**

Aroma <sup>1)</sup>	R <sup>2</sup>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Max	Morphology
ETAT	0.8224	64.115740	46.393661	56.95215	44.609970	SP <sup>2)</sup>
ACET	0.9214	68.115836	40.687854	37.91615	18.565959	Min.
MTBT	0.2031	61.424705	49.741950	42.80760	13.633691	SP
HEXA	0.4629	65.254934	22.794514	68.12256	9.390415	SP
BTAT	0.5976	64.090473	48.221941	46.52455	9.147159	SP
BZAH	0.4010	65.085529	45.800176	34.72702	2.915729	SP
PNAT	0.4052	67.005921	44.155192	42.27561	2.258067	SP

<sup>1)</sup>Refer to the Table 3.

<sup>2)</sup>Saddle point.

발에서 공급액의 온도가 24°C에서 43.5°C로 오를 때 flux도 증가했고 선택도도 33에서 41로 증가하였다. 일반적인 것과 다른 위와 같은 결과를 두고 그들은 온도가 높아지면서 용해도와 확산도의 증가, 또는 투과액쪽으로의 증기의 부분 농축 때문에 막으로의 diacetyl의 이동이 많아졌을 거라고 해석했다. 또한 그들이 수행한 포도 주스 aroma의 투과증발에서도 온도 증가에 따른 선택도의 증가가 보편적인 이론으로 쉽게 설명하기 힘들다고 했고 단지 규모가 큰 투과증발 시스템에서 위와 같은 가능성이 있을 거라고 그들은 보고했다(Rajagopalan *et al.*, 1995).

**Model aroma**

모수 추정에 관한 결과로 적합한 반응 모형의 공식은 Table 3에 나타내었고 최대 반응지점 및 각 순차

제공합의 기여량을 나타내는 R-square 값과 최대반응 지점을 Table 4에 나타내었다. 각각 aroma 모델 용액에 대한 enrichment factor 값에 대한 반응표면분석을 보면, Fig. 3은 ethyl acetate의 enrichment factor를 나타낸 것으로 온도가 높아짐에 따라 그 값도 증가하였다. 특히 낮은 온도로 갈수록, 하부압력이 증가할수록 enrichment factor 값은 감소했으나 온도가 높아질수록, 하부압력이 커질수록 enrichment factor 값은 약하게 증가하는 경향을 보였다. 또 공급액 농도의 영향에서 농도가 커질수록 그 값은 급격하게 증가하는 경향을 보였다. Fig. 4는 acetic acid의 enrichment factor를 반응표면으로 나타낸 것으로 하부압력이 50 cmHg(vac.)에서 60 cmHg(vac.)까지 감소하였다가 그 이후에 다시 값이 증가하였다. 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았고, 공급액 농도가 증가함에 따라 하부 압력이 커

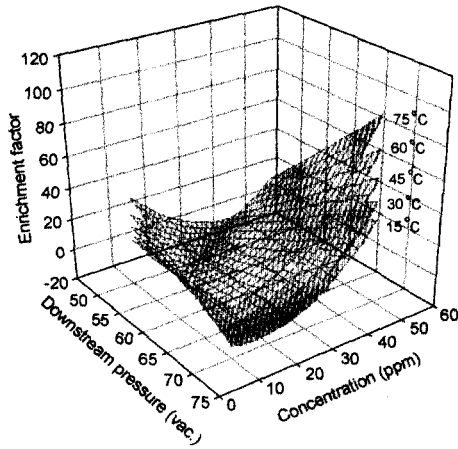


Fig. 3. Response surface plot for the enrichment factor of ethyl acetate.

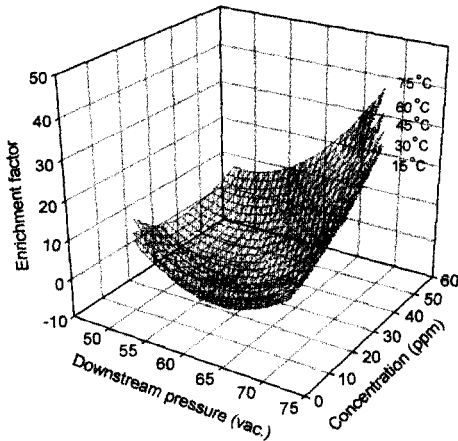


Fig. 4. Response surface plot for the enrichment factor of acetic acid.

짐에 따라 그 값도 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 5는 3-methyl-butanol의 enrichment factor를 나타낸 것으로 하부 압력의 경우 60 cmHg (vac.)에서 그 값이 최고로 나타내다가 그 이후에는 다시 감소하는 경향을 보였다. 특히 공급액의 온도가 낮은 15°C에서의 그 값은 아주 낮았고 온도가 커질수록 그 값이 증가하였다. 그리고 공급액의 농도가 커질수록 낮은 온도로 갈수록 enrichment factor 값이 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈고, 고온으로 갈수록 농도에는 크게 영향을 미치지 않았다. 이것은 알콜류인 3-methyl-butanol이 온도가 높은 곳에서 증발되어 그럴것으로 보인다. Fig. 6은 hexanal의 enrichment factor의 값을 반응표면으로 나타냈다. 하부 압력의 영향에서 보면 낮은 온도에서는 하부 압력이 커질수록 값이 선형적

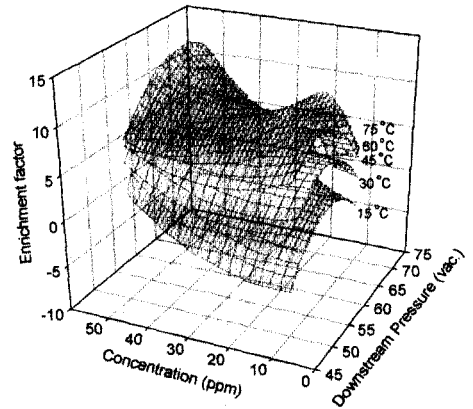


Fig. 5. Response surface plot for the enrichment factor of 3-methyl-1-butanol.

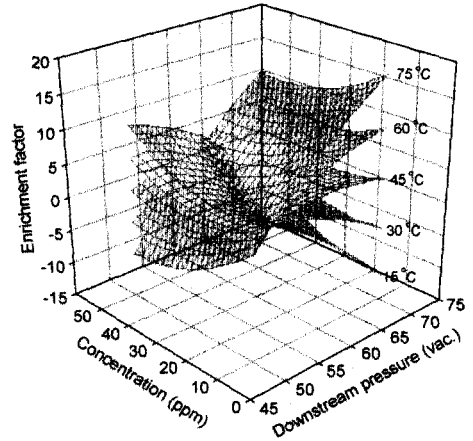


Fig. 6. Response surface plot for the enrichment factor of Hexanal.

로 감소하였다가 45°C에서는 그 값이 변화가 없었다. 그리고 높은 온도로 갈수록 그 값이 선형적으로 증가하였다. 공급액 농도의 영향 경우 모델 aroma의 농도가 커질수록 그 값의 변화는 미미한 경향을 보였다. 위와 같은 결과로 볼 때 aldehyde류인 hexanal은 공급액의 농도에는 의존성이 적고 하부압력과 공급액의 온도에 상당히 큰 영향을 받는 aroma로 생각된다. Butyl acetate의 enrichment factor를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서의 같이 낮은 공급액의 농도에서 하부 압력이 커질수록 그 값이 다소 크게 감소하였고, 농도가 높아지고 하부 압력이 커질수록 그 값은 크게 증가하였다. 온도에 대한 영향은 낮은 온도나 높은 온도에서나 그 변화량이 유사하게 나타났다. 이와 같은 결과는 같은 ester류에 속하는 ethyl acetate와 경향이 유사했다.

Fig. 8은 benzaldehyde의 enrichment factor를 나타낸

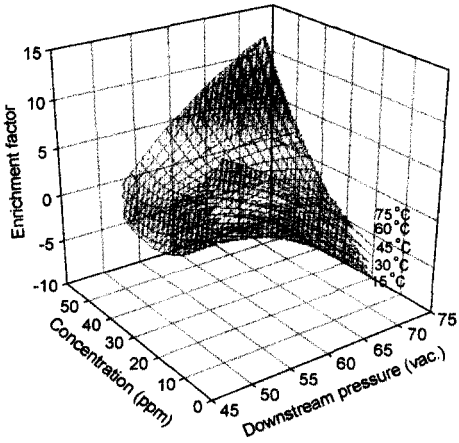


Fig. 7. Response surface plot for the enrichment factor of buthyl acetate.

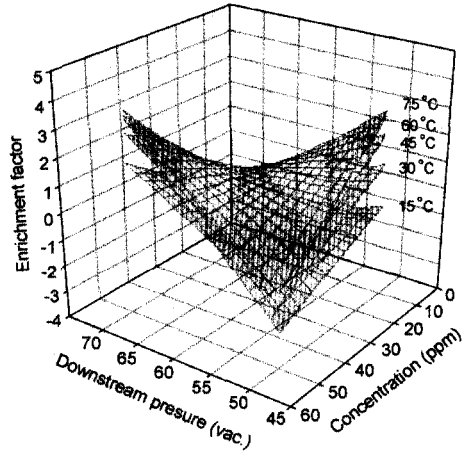


Fig. 9. Response surface plot for the enrichment factor of 2-phenyl ethanol.

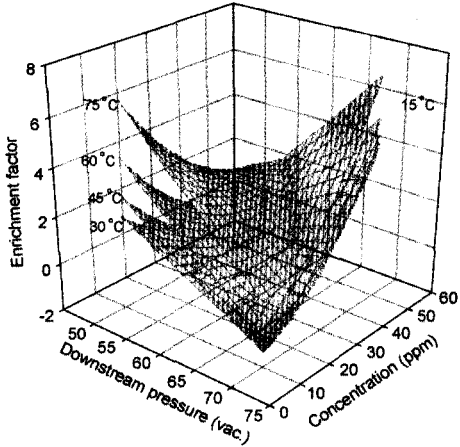


Fig. 8. Response surface plot for the enrichment factor of benzaldehyde.

것으로 하부 압력이 증가할수록 그 값이 감소하는 경향을 나타내었고 온도가 커질수록 값이 증가하였으나 공급액의 농도가 높아질수록 낮은 온도에서 그 값이 약간 커졌음을 볼 수 있었다. 특히 낮은 공급액 농도에서 하부 압력이 작아짐에 따라 온도가 올라갈수록 benzaldehyde의 enrichment factor 값은 커졌다. 2-phenyl ethanol의 enrichment factor의 값은 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서와 같이 하부 압력이 증가할수록 그 값이 미미하게 증가하였고, 온도가 높아질수록 그 값의 차이는 작았다. 하지만 공급액의 농도가 높고 낮은 하부 압력에서나 공급액의 농도가 낮고 높은 하부 압력에서 enrichment factor 값이 크게 감소했고, 반대의 경우 즉, 공급액의 농도가 낮고 하부 압력이 낮거나 공급액의 농도가 높고 하부 압력이 높을 경우엔

그 값이 증가함을 보였다.

요 약

가공 처리 중에 소실되는 포도 주스의 aroma 회수를 위한 가능성 평가를 위해 다 성분 모델 포도 주스(ethyl acetate, buthyl acetate, hexanal, benzaldehyde, 3-methyl-1-butanol, 2-phenylethanol, acetic acid)를 제조하여 전형적인 소수성 막인 PDMS 1060으로 투과증발 실험을 실시하였다. 투과증발 시스템은 Lab. scale과 pilot plant의 중간단계로 실험실에서 직접 설계 제작하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 낮은 공정온도에서 하부 압력이 증가할수록 약간의 flux 감소를 볼 수 있었고 점차 온도가 올라갈수록 flux의 약한 증가를 보였고, aroma의 농도에 의한 영향에서 공급액의 농도가 증가할수록 flux의 급격한 증가를 볼 수 있었다. Aroma에 대한 enrichment factor 값의 경우 각각 다양한 특징이 나타났는데 공정변수에 따라 aroma의 enrichment factor 값은 큰 차이를 보였으며, 이것은 소수성 막인 PDMS 1060에 대한 선택성 때문이다. 따라서 투과증발 시스템을 이용해 효과적인 aroma의 회수를 위해서는 막 분리 성능에 영향을 미치는 하부 압력의 영향, aroma의 농도, 투과물의 분리에 미치는 공급액의 온도 등과 같은 요인들을 고려해야 하고 각 aroma들에 대한 막의 선택성이 다르므로 막의 선택에 있어 신중을 기여해야 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 대구대



학교 농산물 저장·가공 및 산업화 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 문 헌

- Ahn, S.H., J.H. Chang, J.K. Yoo, K.H. Lee and S.M. Ko. 1997. Concentration of fermented ethanol by using pervaporative system. *Membrane J.* **7**(2): 65-74
- Baek, H.H., K.R. Cadwallader, E. Marroquin and J.L. Silva. 1997. Identification of predominant aroma compounds in Muscadine grape juice. *J. Food Sci.* **62**(2): 249-252
- Boddeker, K.W. and G. Bengtson. 1990. Pervaporation of low volatility aromatics from water. *J. Membr. Sci.* **53**: 143-158
- Hicks, D. 1990. *Production and Packaging of Non-carbonated Fruit Juices and Fruit Beverages*. Blackie and Son Ltd., NY, USA
- Hong, Y.K. and W.H. Hong. 1998. Pervaporation characteristics of aqueous isopropanol solution using tubular type PDMS/ceramic composite membrane. *Hwahak Konghak* **36**(4): 524-529
- Hong, Y.K. and W.H. Hong. 1999. Influence of ceramic support on pervaporation characteristics of IPA/water mixtures using PDMS/ceramic composite membrane. *J. Membr. Sci.* **159**: 29-39
- John, A. Dean. 1992. *Lange's handbook of chemistry*. 14th ed. McGraw-Hill Inc., NY
- Karlsson, Hans O.E. and G. Tragardh. 1993. Aroma compound recovery with 1 pervaporation-feed flow effects. *J. Membr. Sci.* **81**: 163-171
- Kim, H.J. 1994. Separation characteristics of ethanol-water mixture by pervaporation. M.S. Thesis, Chonnam National University
- Kim, H.J., Y.S. Song and B.R. Min. 1999. The study on the recovery of volatile organic compounds by pervaporation. *Membrane J.* **9**(1): 51-61
- Kober, P.A. 1995. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *J. Membr. Sci.* **100**: 61-64
- Lee, S.H., C.K. Yeom and J.M. Lee. 1999. Effect of the interaction between 1 permeant/permeant or permeant/membrane in the pervaporative permeations of 1 homogeneous series of alcohol aqueous mixture. *Membrane J.* **9**(3): 163-169
- Lim, K.T., H.L. Kim and S.S. Kim. 1999. Characterization of pervaporation membrane and its operation parameters for alcohol concentration. *Membrane J.* **9**(2): 107-113
- Park, Y.H. 1997. Separation of volatile flavor compounds from model orange juice using pervaporation system. Ph.D. Thesis, University of Texas A&M
- Rajagopalan, N. and M. Cheryan and T. Matsuura. 1994. Recovery of diacetyl by pervaporation. *Biotechnology Techniques* **8**(12): 869-872
- Rajagopalan, N. and M. Cheryan. 1995. Pervaporation of grape juice aroma. *J. Membr. Sci.* **104**: 243-250
- Rapp, A. and G. Versini. 1995. Influence of nitrogen compounds in grapes on aroma compounds of wines. Food flavors: Generation, Analysis and Process Influence. Elsevier Science B.V.
- Ray, S.K., S.B. Sawant, J.B. Joshi and V.G. Pangarkar. 1998. Dehydration of 1 acetic acid by pervaporation. *J. Membr. Sci.* **138**: 1-17
- SAS Institute, Inc. 1988. *Statistical Analytical Systems User's Guide*, Vol. 2. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA
- Schnabel, S., P. Moulin, Q.T. Nguyen, D. Roizard and P. Aptel. 1998. Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices. *J. Membr. Sci.* **142**: 129-141
- Takeshi, M. 1994. *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*. CRC Press Inc., Florida, USA
- Yeom, C.K. 1998. Importance of permeate pressure on pervaporative performance. *Membrane J.* **8**(3): 109-116
- Welch, R.C., J.C. Johnson and G.L.K. Hunter. 1982. Volatile constituents of the Mustadine grape (*Vitis rotundifolia*). *J. Agric. Food Chem.* **30**(4): 631-634