

## PDMS막과 DS-7막을 이용한 복숭아 향기성분의 투과 증발공정

송병섭 · 이준호\* · 최용희  
경북대학교 식품공학과  
대구대학교 식품·생명·화학공학부\*

### A Pervaporation Technique for Peach Flavors Using the PDMS and DS-7 Membrane

Byoungsub-Song, 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

The recovery of trace volatile flavor components from the peach by pervaporation was investigated. The effect of an affinity between permeate and membrane material has been investigated by the permeation behavior of permeants in the pervaporation of peach flavor solution. Comparing with three types of membrane, the productivity of peach flavor in the DS-7 membrane was increased and reached to a certain maximum response value of 53.74%, as the feed temperature was increased. However, the permeate flux of the peach flavor in the other two PDMS membranes was decreased, and the selectivity factor was increased with increasing the downstream pressure of permeate side.

Key words: peach flavor, flavor recovery, pervaporation, total permeate, flux, total component permeate, productivity

## 서 론

복숭아는 사과, 감귤, 배, 포도와 함께, 전국적으로 재배되고 있는 주요과실의 하나로 매년 가공율이 25%에 육박하고 있고(농림부, 1994), 우리나라 5대 과실의 하나임에도 불구하고, 유연 다즙하여 장기간 저장하는데 문제점이 많고, 과즙을 성수기에 농축하여 필요에 따라 희석하여 음료로 제품화하며, 그 동안 상당한 량의 향기성분이 손실된다(Askar *et al.*, 1981). 또한 기존의 증발 농축법은 작동이 비교적 간단하고 운영비가 저렴하여 오래 전부터 식품 산업에 사용되었으나 농축과정중 과실주스의 향기 성분손실이 동반되어 일어나는 것이 현실인데(Thijssen *et al.*, 1970), 이러한 문제점을 해결하고자, 휘발성

향기성분의 손실을 회복시키는 방법으로 투과증발법(pervaporation)을 적용하고자 하였다.

투과증발법은 막 분리기술의 하나로서 지금까지 잘 알려진 역삼투(reverseosmosis), 한외여과(ultrafiltration), 정밀여과(microfiltration) 등과같이 분리능에 의해 성능이 평가되지만 기존의 다른 막 분리와는 달리 화학적 친화도 즉, 막 소재 물질과 분리 대상 유기물사이의 상호 작용과 배제작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물중의 특정성분에 대한 선택도가 높은 비 다공성 고분자 복합막을 사용하며(Olsson *et al.*, 1999; Jegal *et al.*, 1990). 그 적용범위가 본 연구에서 시도되는 향기성분의 분리 회수와 같이 휘발성 유기성분(volatile organic component)분리에 있어서도 그 응용이 확대되었다(Boddecker *et al.*, 1990). 투과증발장치의 투과 구동력은 일반적으로 투과 성분의 부분 증기압차와, 앞서 설명한 막 소재 물질과 분리 대상 유기물사이의 상호 작용이며, 투과액 부에는 부분압을 낮추어 주기 위하여 감압

Corresponding author : Yong-Hee Choi, Department of Food Science and Technology, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-Dong, Daegu, 702-701, Republic of Korea  
Phone: 053-950-5777

에 의한 증기상으로의 전환을 이루게 하고, 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 한다(Kim *et al.*, 1999). 이에 본 연구에서는 복숭아의 대표적 향기성분이라 할 수 있는 8개의 표준물질을 선택하여 모델 복숭아 용액을 만들어 실험에 이용하였으며, 소수성 고분자막인 PDMS 1060, PDMS 1070, DS-7의 세 가지 막으로 투과 효율과 높은 선택도를 만족시키도록, 투과증발장치에 적용하고자 하며, 각 막의 특성에 따른 flux, total permeate, total component permeate, productivity 등을 비교하고자 하였다. 더불어 모델 복숭아 용액으로부터 휘발성 향기성분의 회수공정 중, 그 효율적 적용을 위해 반응표면분석(response surface methodology)법을 이용하여 향기성분의 투과증발 특성을 해석하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 1) 복숭아 향기성분 용액

복숭아 향기성분 용액은 복숭아 고유의 향기를 내는 주요한 성분인 8가지 표준물질을 채택하여 모델 용액으로 제조, 유입액으로 사용하였으며 일반적으로 복숭아 펄프에서 발견되는 aldehyde류의 benzaldehyde (Nariaetal.,1990), hexanal, 2-metyl-1-butanol 등(Robertson *et al.*, 1990)과 lacton 류의 숙성되지 않은 신선한 복숭아 향이라고 알려진  $\gamma$ -dodecalacton(Jenning *et al.*, 1964; Robertson *et al.*, 1990; Horvat *et al.*, 1990; Spencer *et al.*, 1978), acid류로 복숭아의 이취 성분이라고 알려져 있는 formic acid(Power *et al.*, 1921), ether류의 ethyl acetate (Spencer *et al.*, 1978), 그리고 복숭아를 비롯한 과실의 풋내를 내는 alcohol류의 2-metyl-1-propanol, hexanol 등을 채택하여, 복숭아가 함유하고 있는 일반적인 농도에 준하여 초순수로 희석하여 제조하였다.

### 2. 실험장치

#### 1) 투과증발막

##### (1) Polydimethylsiloxane(PDMS) 1060 membrane

PDMS 1060 막은 전형적인 소수성 elastomer 투

과증발막으로, 이 소수성 elastomer는 dicumylperoxide를 교차 결합시켜 제작하였으며, 이는 유기용매를 수용액에서 제거하는데 우수한 성능을 보이고 있다(Koops and Smolders, 1991, Watson and Payne, 1990, Takegami *et al.*, 1992). 이 막은 유기용매에 대한 상호인력이 높고, polydimethylsiloxane의 고유한 특성으로 alcohol성분 등에 뛰어난 투과도와 선택도를 가지고 있다.

##### (2) Polydimethylsiloxane(PDMS) 1070 membrane

PDMS 1070 막은 ion-exchange capacity, adsorption capacity등의 분리능력에 molecular sieving 효과를 더해, 이미 그 기능이 입증된 바 있으며(Hennepe *et al.*, 1987, Dotremont *et al.*, 1995), polydimethylsiloxane에 silicalite를 도포하여 선택적 성질을 개량한 막으로, Hennepe(1987) 등에 의해서 처음 도입되었다. 본 연구에서 사용한 silicalite는 세공크기가 0.3~1 nm 인 다공성 알루미늄 silicalite이며, 세공의 분포가 매우 조밀한 crystal 구조의 세공 막이다. 이러한 silicalite의 흡착인력은 결과적으로 화학적이며, 물리적인 용해능력을 동시에 막에 부여할 수 있어, PDMS 1060 막과의 성능에 비교가 되고 있으며, alumina의 성분율을 어느 정도 감소시켜 친수성에서 소수성으로 변성되는 성질을 이용하여 제작하였다.

##### (3) DS-7 Nanofiltration membrane

Desalination 막은 일반적으로 nanofiltration(NF: Molecular Weight Cut Off (MWCO)=200~1000 nm) system에도 사용되어 왔으며, 투과증발과 함께 역삼투와 hyperfiltration 장치에도 사용 가능한 막이다. 본 연구에 사용된 Desalination 막은 silicon으로 합성된 활성층의 얇은 경막을 도포하여 사용하였고, 이것이 용매에 대한 저항력을 갖도록 하였다. Table 1에 본 실험에 사용된 세 막의 특성을 표시해 놓았다.

#### 2) 투과증발 시스템

본 연구에서는 사용하는 투과증발막의 단면과 투과증발장치를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. 본 장치는 Lab. scale과 Pilot plant scale의 중간규모로서, 시료 tank, 투과증발 cell(module), 1차 및 2차

Table 1. Specification for PDMS 1060, PDMS 1070 and DS-7 membrane

Membrane	Description	Thickness ( $\mu$ m)	Max. vacuum(bar)	Max. temp. ( $^{\circ}$ C)
PDMS 1060	Polydimethylsiloxane	2 $\mu$ m	3 bar	95 $^{\circ}$ C
PDMS 1070	Polydimethylsiloxane+silicalite	2 $\mu$ m	3 bar	95 $^{\circ}$ C
DS-7	Desalination, Silicon based thin-film	1.9 $\mu$ m	-	80 $^{\circ}$ C

응축기, 막 하부 감압 장치인 진공펌프로 구성되어 있다. 투과증발 cell은 두 부분으로 나누어 볼 수 있는데, 먼저 feed의 압력을 측정할 수 있는 막의 상부는 그 압력을 1 mbar로 일정하게 유지하여 실험에 적용하였고, 막 하부는 감압의 조절과 측정이 가능하며, 막을 통과한 투과액이 응축기로 수집될 수 있도록, 직접 제작하여 사용하였다. 시료 tank는 10~80°C까지 온도조절이 가능하도록 하였고, 순환 펌프의 장착으로 균일한 농도의 시료가 유입되도록 제작하였다. 시료 tank에 채워진 복숭아 향기성분 용액은 feed pump(Model 101, Micropump Inc., USA)의 구동력으로 투과증발 cell로 유입되어, 투과증발막에 도달하게 된다. 이렇게 일정한 유속으로 공급되는 액상의 향기성분 용액은 Fig. 1에서와 같이, 대부분 막을 통과하지 못하고 다시 배제액(retentate)으로 회복되며, 화학적 포텐셜 차와 molecular sieving에 의해, 증기상으로 전환된 기체상의 향기성

분만이, 선택적으로 막을 통과하여 응축기에 모이게 된다. 유입액은 일정유량으로 순환 공급하였고, 시료 탱크의 부피를 충분히 크게 만들어 (20l), 투과액의 부피가 유입액의 부피에 비해 무시할 만큼의 소량으로써 이에 따른 유입액의 농도변화를 배제시킬 수 있을 만큼 적게 하였다. 투과액은 dry ice와 acetone 혼합반응을 이용해 -80°C로 고체상으로 응축하여, 응축기에서 수집이 가능하며, 응축기에 연결된 진공 펌프는 10~75 cm/Hg의 진공을 유지할 수 있다.

Flux는 단위시간당 투과된 혼합물의 성분비와 유입액 혼합물의 성분비의 비로부터 결정하였으며, 투과액은 운전 시작 후, 두 시간 후부터 투과액을 수집하여 결정하는 방법(Rajagopalan *et al.*, 1995)을 채택하였다. 유입액(feed), 투과액(permeate), 배제액(retentate) 모두, 매 공정마다 채취하여, 계산, 확인하였고, 3반복 공정으로 평균값을 구하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) 공정조건

투과증발 시스템에 이용된 공정조건은 하부압력, 향기성분농도, 유입액의 온도로, 10~75 cmHg의 진공을 유지 가능한 하부압력은 본 실험에서 최소 60 cmHg에서 최고 70 cmHg까지 2.5 cmHg의 간격으로 설정하였고, 유입액의 향기성분농도는 30~70 ppm으로 10 ppm 간격으로 하였으며, 유입액의 온도는 15~75°C로 15°C 간격으로 실험하였다.

#### 2) 투과성분분석

투과증발 시스템의 운전이 끝난 후, 응축기에서 회수된 고체의 향기성분 투과액을 상온에 30분간 방치하여, 모두 다 액상이 되면 flux와 total permeate를 측정하고 응축기로부터 분리하였고, 분리된 permeate에서 휘발성 향기성분들의 분석을 위해 GC 용 hexane을 이용 1:2 (v/v, permeate : solvent)로 혼합하여 휘발성 향기성분들을 완전히 녹여낸 후 바이알에서 수집하였다. 추출된 향기성분들을 1 µl의 양으로 GC column에 직접 주입하여 결과를 확인하였다. 내부표준 물질법에 의해 peak의 정량과 동정을 확인하였고, diethyl disulfide를 내부표준물질로 이용하였다.

#### 3) 실험계획 및 통계분석

복숭아 주스의 향기성분 회수에 대한 최적 조건

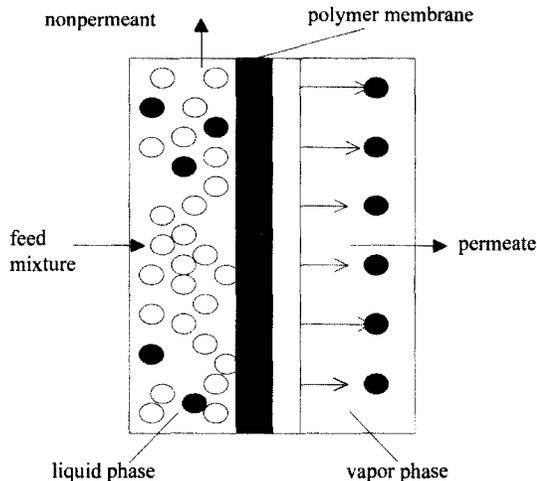


Fig. 1. Schematic of pervaporation in the membrane process.

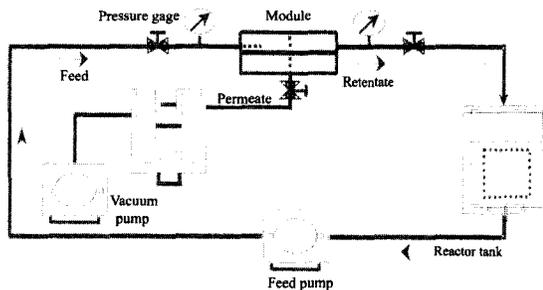


Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation system.

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

Design point	Independent variables		
	$X_1^{1)}$	$X_2^{2)}$	$X_3^{3)}$
	coded (non coded)	coded (non coded)	coded (non coded)
1	-1(62.5)	-1(40)	-1(30)
2	-1(62.5)	+1(60)	-1(30)
3	-1(62.5)	-1(40)	+1(60)
4	-1(62.5)	+1(60)	+1(60)
5	+1(67.5)	-1(40)	-1(30)
6	+1(67.5)	+1(60)	-1(30)
7	+1(67.5)	-1(40)	+1(60)
8	+1(67.5)	+1(60)	+1(60)
9	0(65)	0(50)	0(45)
10	0(65)	0(50)	0(45)
11	-2(60)	0(50)	0(45)
12	2(70)	0(50)	0(45)
13	0(65)	-2(30)	0(45)
14	0(65)	2(70)	0(45)
15	0(65)	0(50)	-2(15)
16	0(65)	0(50)	2(75)

<sup>1)</sup> $X_1$ : downstream pressure (cm/Hg vac.)<sup>2)</sup> $X_2$ : flavor concentration (ppm)<sup>3)</sup> $X_3$ : feed temperature (°C)

을 구하기 위한 실험계획법으로서, 5단계, 3가지 변수의 구간별 최소 실험을 위한 중심합성계획법(central composite experiment design)을 사용하였고, 반응표면분석을 통한 회귀분석을 위해 SAS(Statistical Analysis System)program을 사용하였다. 공정의 독립변수(분리조건)는 downstream pressure, concentration, temperature이었으며, 각 투과증발 조건들을 -2, -1, 0, +1, +2, 다섯 단계로 부호화 하였고 (Table 2), total permeate, flux, total component permeate, productivity를 종속변수( $Y_n$ )로 하여 회귀분석을 실시하였으며, 각 막에 따른 특성을 중심으로 표현하였다. 중심합성계획에서 중심점의 수는 제한 없이 하나 이상이므로 여기에서는 두 개의 중심점을 (0,0,0)으로 설정하였고, 축점에서  $\alpha$  및  $-\alpha$ 값은 각각 2 및 -2로 하고 축점으로  $(-\alpha, 0, 0)$ ,  $(-\alpha, 0, 0)$ ,  $(-\alpha, 0, 0)$ ,  $(-\alpha, 0, 0)$ 으로 설정하였다. 그리고 요인 실험점으로는 23 즉, 여덟 개

의 요인 실험점으로 하였으며, 각각의 요인 실험점은  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ ,  $(-1, -1, -1)$ 로 설정하였다. 각각의 실험은 3반복 실시하였으며, 세 가지 독립변수에 대한 2차 회귀 모형 식은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

여기서 Y는 종속(반응)변수로서, 각 막에 따른 total permeate, flux, total component permeate, productivity가 반응변수로 구해지고,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ 는 독립(요인)변수로서, 각각 downstream pressure, concentration, temperature로 정하였으며,  $b_0$ 는 절편,  $b_n$ 은 회귀계수이다. SAS program을 이용한 회귀분석에 의한 최적조건의 예측 결과, 정상점(stationary point)이 최대점이나 최소점을 판별할 수 없는 안장점(saddle point)일 경우에는 능선분석(ridge analysis)을 삽입하여 최대 반응점을 구하였다. 또한 공정조건이 투과성능의 특성에 미치는 영향을 반응표면 회귀식으로 sigma plot program을 이용해 3차원 반응표면으로 해석하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 반응변수분석

PDMS 1060, PDMS 1070, DS-7 막에 따라, 중심합성계획에 의한 16구간의 투과증발공정 후, total permeate와 flux의 측정치를 Table 3에 표기하였고, total component permeate와 productivity는 Table 4에 표기하였다.

### 2. Total permeate

공정 변수로 하부압력, 유입액 농도 그리고 유입액 온도를 설정하여 투과 증발을 시켜 전체 투과액을 얻었다. 반응변수인 총 투과액은 투과증발공정 후, 얻은 전체 투과량으로서 복숭아 향기성분과 물을 포함하고 있으며, 반응표면분석결과를 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다.

그림에서와 같이 total permeate의 반응표면분석 결과, PDMS 1060 막의 total permeate는 15°C 부근에서는 유입액 농도에 투과액의 양이 차이가 컸지만, 온도가 증가할수록 투과액의 양이 미미하게

**Table 3. Experimental data for total permeate and flux based on control composite for response surface analysis**

No. 1	Total permeate (g)			Flux (g/m <sup>2</sup> · hr)		
	PDMS 1060	PDMS 1070	DS-7	PDMS 1060	PDMS 1070	DS-7
1	2.49	6.77	2.97	1.3106	3.5639	1.5684
2	1.79	3.79	2.86	0.9406	1.9997	1.1926
3	3.51	2.79	7.39	1.8489	1.4717	3.7330
4	3.41	1.92	7.39	1.7924	1.0153	3.8938
5	1.89	0.98	2.82	0.9736	0.5185	1.4866
6	2.29	0.40	2.97	1.2064	0.2152	1.5625
7	2.34	0.86	7.84	1.2326	0.4549	4.1322
8	6.36	0.91	9.43	3.3460	0.4815	4.9658
9	2.47	0.65	7.52	1.3010	0.3437	3.9600
10	2.76	0.63	7.47	1.4546	0.3339	3.9339
11	7.91	1.66	4.82	4.1640	0.8760	2.5378
12	7.80	1.16	7.52	4.1061	0.6132	3.9595
13	2.11	0.80	5.52	1.1107	0.4227	2.9054
14	0.39	0.34	6.94	0.2053	0.1817	3.6541
15	4.60	3.75	2.61	2.4215	1.9766	1.3815
16	6.15	4.48	9.05	3.2375	2.3607	4.7674

1 Refer to the Table 2.

**Table 4. Experimental data for Total productivity and Total component permeate based on control composite for response surface analysis**

No. 1	Total Productivity (%)			Total component permeate (mg)		
	PDMS 1060	PDMS 1070	DS-7	PDMS 1060	PDMS 1070	DS-7
1	5.58	6.50	7.15	3.57	4.16	4.58
2	3.44	4.99	25.21	3.30	4.79	24.21
3	8.31	6.38	6.89	5.32	4.08	4.41
4	6.18	29.05	18.22	5.93	27.89	17.50
5	6.47	7.95	4.00	4.14	5.09	2.56
6	5.08	5.27	5.19	4.88	5.06	4.99
7	10.13	75.11	32.93	6.48	48.07	21.08
8	17.81	53.80	23.94	17.10	51.65	22.99
9	7.06	5.18	4.71	5.65	4.14	3.77
10	8.25	5.40	4.70	6.60	4.32	3.76
11	27.40	4.10	3.76	13.15	3.28	3.01
12	7.37	6.65	3.28	8.25	5.32	2.63
13	4.84	6.54	7.65	3.87	3.14	3.67
14	4.69	2.50	2.89	3.75	2.80	3.24
15	5.96	3.58	0.44	4.77	2.86	0.35
16	13.65	36.34	52.39	10.92	29.07	41.91

1 Refer to the Table 2.

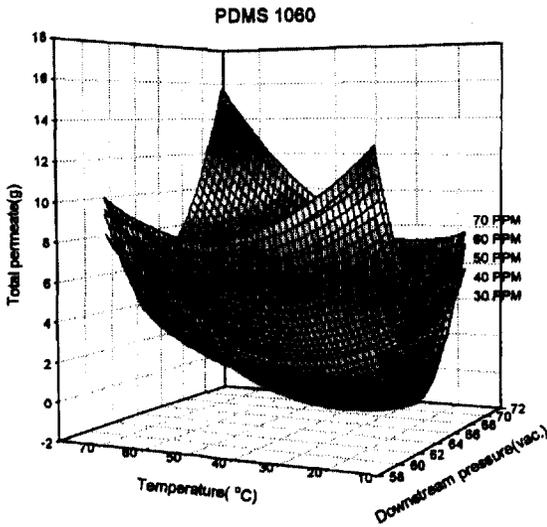


Fig. 3. Response surface plot for the total permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1060 membrane.

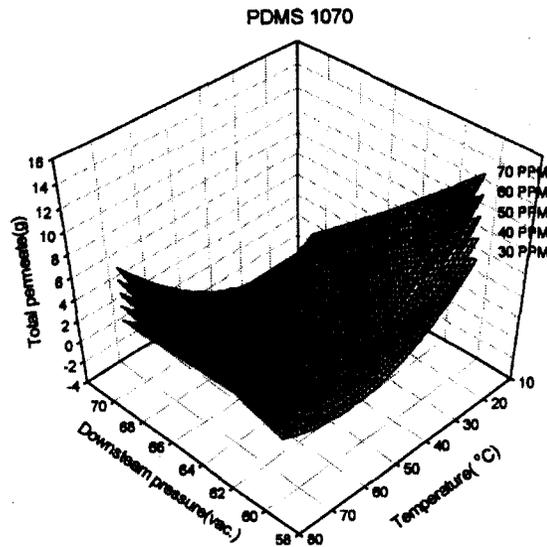


Fig. 4. Response surface plot for the total permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1070 membrane.

증가하여, 유입액 농도에 대한 의존도가 확연히 낮아졌으며, DS-7 막의 total permeate은 각 유입액 농도별로, 하부압력과 유입액 온도에 깊은 연관성을 보여, 반응변수에 대한 요인변수의 의존성이 높게 평가, 특히, DS-7 막에서의 유의성 검증이 유의수준 0.0166으로 인정, 가장 신뢰성 있게 나타났다. 한

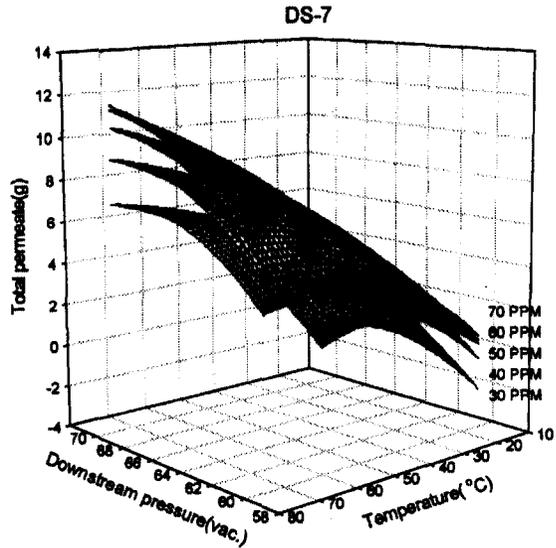


Fig. 5. Response surface plot for the total permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the DS-7 membrane.

편 PDMS 1070 막에서는 하부 압력과 유입액의 온도가 낮고, 농도가 44 ppm 부근에서 전체 투과액의 양이 급격하게 증가함을 볼 수 있었다. 일반적으로 온도가 증가할 경우 투과저항은 크게 두 가지 요소에 의해 영향을 받는데 첫째, 온도가 증가하면 막의 유동성이 증가하여 total permeate를 증가시키는 원인이 되고 둘째, 온도가 증가함에 따라 투과성분 간의 인력 약화에 의해 선택도가 증가하기도 하고 감소하기도 한다. 일반적으로 첫 번째 영향이 크다면 선택도의 저하를 야기시킨다고 한다(Lee et al., 1999). 특히 DS-7 막에서의 낮은 온도에서의 total permeate의 급격한 감소는 막의 유동성이 감소에 따른 투과량의 감소로 사료된다. 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 투과에 기여하지 못하게 되며, 또한 유입액의 유기성분 농도가 증가할수록 물의 농도가 상대적으로 낮아짐에 따라 세라믹 지지체 세공 내에서 일어나는 물의 모세관 응축이 줄어들기 때문에 투과량이 증가했다고 했다. 한편 Park(1997)의 모델 오렌지 주스의 투과증발 결과에서는, 온도가 10°C에서 50°C까지는 총 투과액 변화에 유의성을 나타내지 않았으나 70°C에서는 유의성을 보였다.

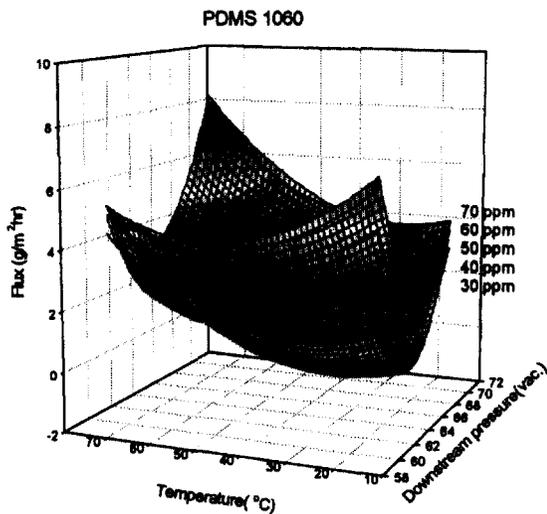
**Table 5. Polynomial equations of total permeate and flux calculated by RSM program**

Response	Membrane	Polynomial model equation
Total permeate	PDMS 1060	$y=992.571831-28.804215X_1-1.524880X_2-0.821618X_3+0.209506X_1^2+0.026334X_1X_2-0.003418X_2^2+0.006386X_3X_1+0.003473X_3X_2+0.003064X_3^2$
	PDMS 1070	$y=200.840587-3.549220X_1-1.194694X_2-1.827719X_3+0.010836X_1^2+0.016564X_1X_2-0.000174X_2^2+0.020764X_3X_1+0.002276X_3X_2+0.003862X_3^2$
	DS-7	$y=-193.316250+6.282500X_1-0.223375X_2-0.388583X_3-0.053000X_1^2+0.007700X_1X_2-0.003162X_2^2+0.009467X_3X_1+0.001533X_3X_2-0.001844X_3^2$
Flux	PDMS 1060	$y=522.518171-15.163362X_1-0.802740X_2-0.432523X_3+0.110290X_1^2+0.013863X_1X_2-0.001800X_2^2+0.003362X_3X_1+0.001828X_3X_2+0.001613X_3^2$
	PDMS 1070	$y=148.467643-3.210804X_1-0.628921X_2-0.962164X_3+0.016233X_1^2+0.008720X_1X_2-0.000091467X_2^2+0.010931X_3X_1+0.001198X_3X_2+0.002033X_3^2$
	DS-7	$y=-99.726576+3.287548X_1-0.233506X_2-0.149322X_3-0.027931X_1^2+0.005623X_1X_2-0.001668X_2^2+0.003943X_3X_1+0.001079X_3X_2-0.000969X_3^2$

정상점이 최대점을 나타낸 PDMS 1060, 1070, DS-7 막의 전체 모형에 대한 결정계수의 값에서 각 순차 제곱합의 기여량을 나타내는 R-square 값은 각각 0.8434, 0.7850, 0.9074로서 DS-7 막의 그것이 상대적으로 높은 의존성을 보였고, 최대 반응치는 10.41이었다. PDMS 1060 막과 1070 막은 정준 분석에서 고유의 값이 안장점이었으므로, 능선분석을 실시하여, 최대 반응치 8.22와 6.77을 나타냈다.

**3. Flux**

투과증발 공정의 분리능과 효율평가를 위한 수행 변수로 flux, separation factor, enrichment factor 등



**Fig. 6. Response surface plot for the flux of peach flavor solution by pervaporation using the 1060 membrane.**

이 적용되는 것이 일반적이며, flux의 경우, 막의 성능 면에서 투과특성을 이해하는데, 가장 중요한 변수로 여겨지고 있다(Karlsson *et al.*, 1992). PDMS 1060, PDMS 1070, DS-7 막의 투과구동력을 구조적 특성으로 관찰해 보면, PDMS 막은 흡착과 용해에 의한 투과분리능을 유기물에 대한 소수적 성질에 주로 의존하고 있으며, DS-7 막의 그것은 zeolite의 molecular sieving에 의한 투과선택성에 주로 관련이 있다. 이러한 성질로 인해 높은 공정온도는 DS-7 막의 공정에 높은 flux를 가지게 되어, 그림과 같이 낮은 온도에서는 하부압력이 감소할수록 flux의 감소 경향이 짙으나, 온도가 높아질수록 flux의 선형적인 증가를 보이고 있다. 한편, 막 하부 공정은 투과증발 공정의 추진력과 막 내부의 상 변화의 결정 뿐 아니라 투과액 쪽으로의 물질 전달을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있으며, 막 모듈 설계시 반드시 고려되어야 할 부분인데, PDMS 1060, PDMS 1070 막의 경우, 하부압력이 67.5 cmHg(vac.)에서부터 70 cmHg(vac.)로 증가함에 급격한 flux의 상승률을 보이면서도 하부압력의 중심점인 65 cmHg(vac.)부근에서는 오히려 낮게 투과되는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 하부 압력이 증가하면서 막 하부 면에서 투과성분의 증발, 탈착 속도가 느려져 탈착 저항이 증가하고, 막 하부 면에 투과성분 농도가 증가하게 되었고, 막 내부의 상 구배 변화로 인하여, 휘발성이 큰 성분이 빨리 증발해서 투과속도의 감소를 가져온 것으로 보인다. 이는 Yeom(1998)의 결과와도 일치하는 것이었다.

PDMS 1060, 1070, DS-7 막의 순으로 flux의 R-

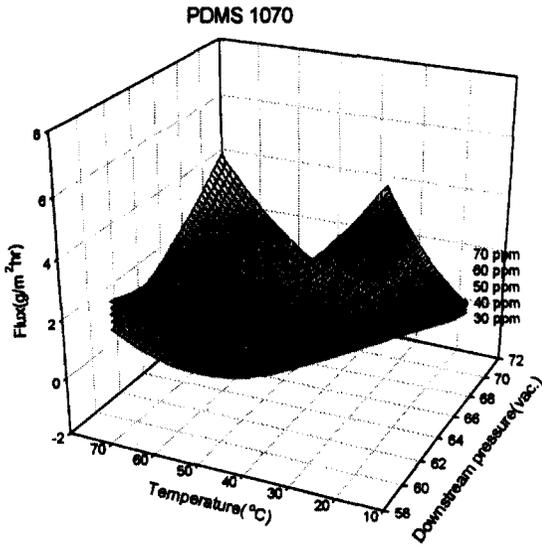


Fig. 7. Response surface plot for the flux of a peach flavor solution by pervaporation using the 1060 membrane.

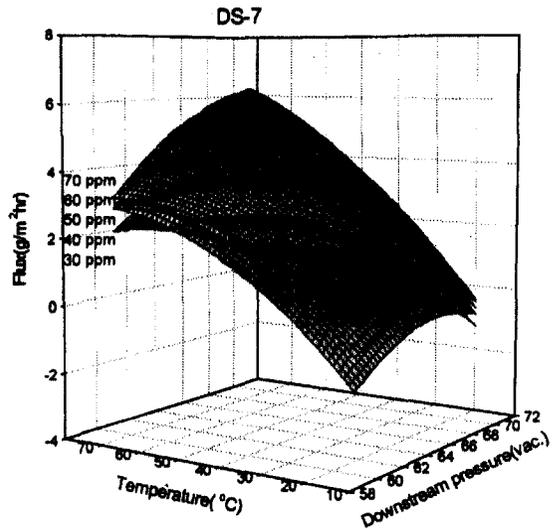


Fig. 8. Response surface plot for the flux of a peach flavor solution by pervaporation using the DS-7 membrane.

square 값은 각각 0.8434, 0.7374, 0.9006 이었고, DS-7 막이 반응표면 모형에 대한 결정계수의 값에서 각 순차 제곱합의 기여량이 상대적으로 가장 높다고 말할 수 있었으며, 정상점(stationary point)은 최대점(maximum point)으로서, 최대 반응치 5.5151에서,  $X_1$ 이 67.1627,  $X_2$ 가 57.3193 및  $X_3$ 가 69.7198 이었다. PDMS 1060과 PDMS 1070 막의 정준 분석(canonical analysis)에서는 정상점의 값이 안장점(saddle point)이었으므로 능선분석(ridge analysis)을 실시한 결과, 최대반응지점이 PDMS 1060 이 최대반응 4.3287에서  $X_1$ 이 69.4154,  $X_2$ 가 54.4262,  $X_3$ 가 57.4117 이었으며, PDMS 1070은 최

대 반응치 3.5386에서  $X_1$ 이 62.3239,  $X_2$ 가 44.8273 및  $X_3$ 가 20.8753이었다. 추정된 회귀식을 total permeate의 그것과 함께 Table 5에 표기하였고, Sigma Plot을 이용한 3차원 반응표면분석을 실행하여 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다.

4. Total component permeate

Total component permeate는 투과된 각 향기성분 들만의 양으로, PDMS 1070, DS-7 막의 경우 하부 압력과 유입액 온도에 높은 의존성을 보이는 특징 이 관찰되었다.

투과증발공정에서 비 다공성 고분자 막을 이용하

Table 6. Polynomial equations total component permeate and productivity calculated by RSM program

Response	Membrane	Polynomial model equation
Total Component Permeate	PDMS 1060	$y=1049.772500-27.955000X_1-3.334625X_2-2.695583X_3+0.183000X_1^2+0.055100X_1X_2-0.005788X_2^2+0.0033933X_3X_1+0.008967X_3X_2+0.001911X_3^2$
	PDMS 1070	$y=241.433872-3.278361X_1+6.269627X_2-16.021375X_3+0.002643X_1^2-0.104436X_1X_2-0.003152X_2^2+0.221836X_3X_1+0.022324X_3X_2+0.013036X_3^2$
	DS-7	$y=-200.461625+5.508200X_1+9.792250X_2-10.375733X_3-0.037840X_1^2-0.141900X_1X_2-0.000778X_2^2+0.144667X_3X_1-0.005883X_3X_2+0.019293X_3^2$
Productivity	PDMS 1060	$y=1963.772963-55.451581X_1-3.044095X_2-2.802261X_3+0.388988X_1^2+0.052891X_1X_2-0.007234X_2^2+0.036372X_3X_1+0.007565X_3X_2+0.002389X_3^2$
	PDMS 1070	$y=28.839062-0.420469X_1+14.590690X_2-20.723021X_3+0.003500X_1^2-0.225781X_1X_2-0.001917X_2^2+0.305833X_3X_1+0.00463X_3X_2+0.016299X_3^2$
	DS-7	$y=-283.709221+7.396734X_1+12.656995X_2-12.768725X_3-0.047300X_1^2-0.185964X_1X_2+0.001405X_2^2+0.183142X_3X_1-0.014093X_3X_2+0.024117X_3^2$

는 투과 메커니즘을 해석하는데 있어 수축-확산 모델을 이용하는 것이 일반적이지만 이 모델을 이용하여 투과 메커니즘을 해석할 경우, 단일 성분에서는 간단한 식으로 잘 표현되지만 유입액 성분들의 수가 본 연구와 같이, 많은 혼합물로 확장 될 때에는 상당히 복잡한 식이 되어, 정확한 모델 식을 구하기는 불가능하다. 이는 혼합물-혼합물, 혼합물-막

간의 상호작용을 모두 고려해야하기 때문인데, 이러한 상호작용은 보통 두 성분이상 혼합물의 투과시에 교호작용과 저해작용 등이 생기는 것으로, 각 성분의 확산현상이 다른 성분들의 확산에 영향을 미쳐서 그 투과량이 단일성분일 때와 다른 경향을 보이는 것으로 보고되어 있다(Kim *et al.*, 1999). 이제 한적인 가정은 투과증발 공정 중에 농도분극 현

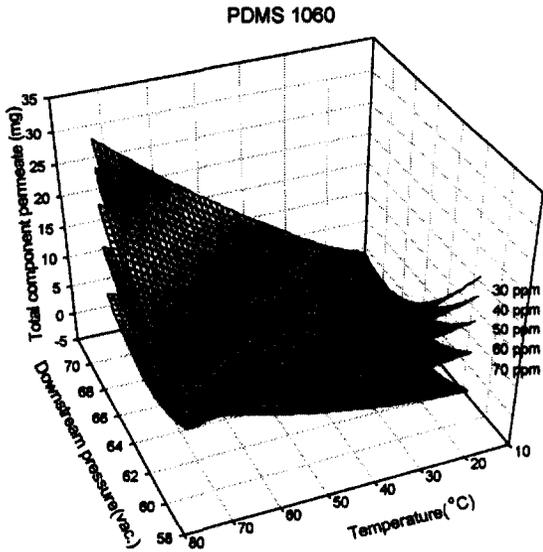


Fig. 9. Response surface plot for the total component permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1060 membrane.

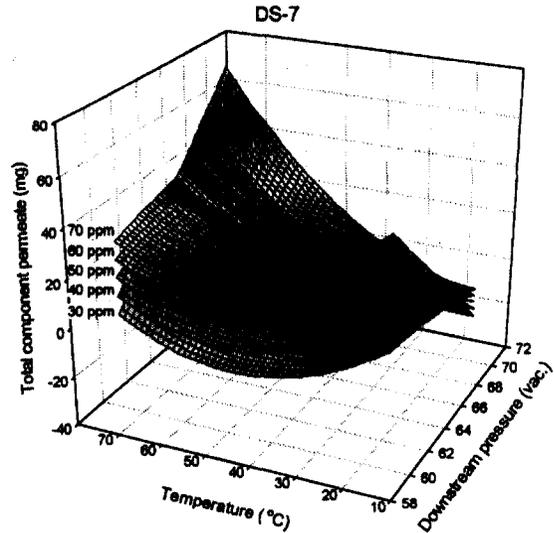


Fig. 11. Response surface plot for the total component permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the DS-7 membrane.

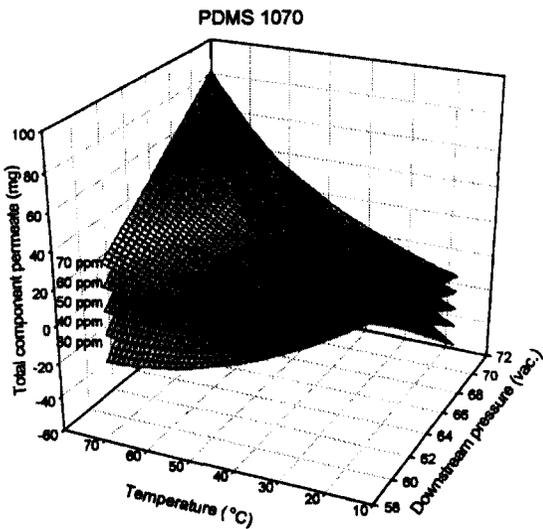


Fig. 10. Response surface plot for the total component permeate of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1070 membrane.

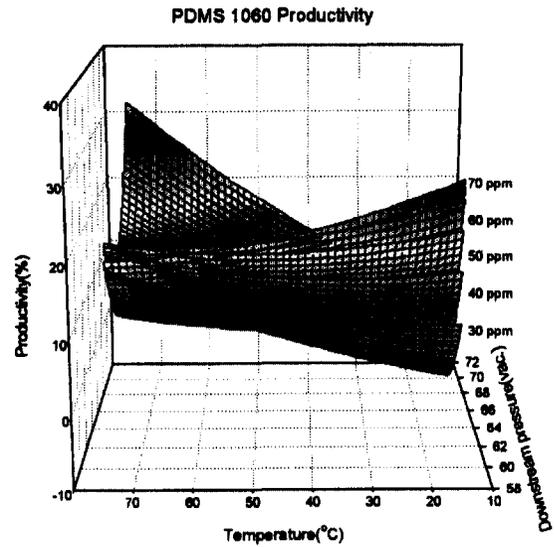


Fig. 12. Response surface plot for the productivity of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1060 membrane.

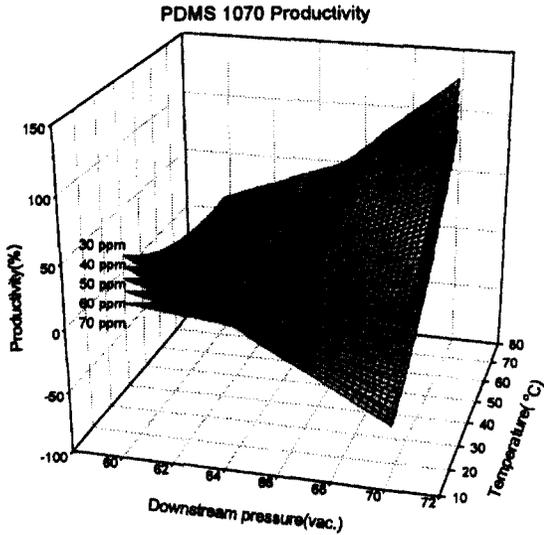


Fig. 13. Response surface plot for the productivity of a peach flavor solution by pervaporation using the PDMS 1070 membrane.

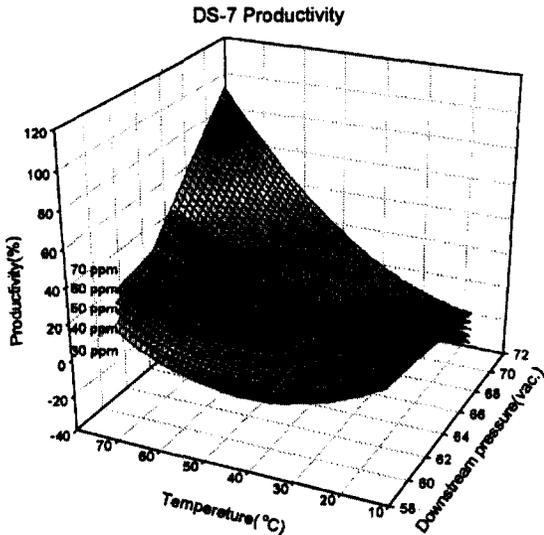


Fig. 14. Response surface plot for the productivity of a peach flavor solution by pervaporation using the DS-7 membrane.

상이 없어야 한다는 조건이 수반되기에, 더욱 더 모든 투과증발 공정에 적용하기에는 불가능하다. 하지만 본 실험과 같이 선택도에 비해, 30~70 ppm 의 미량의 유기 휘발성분이 혼합되어 있는 수용액에서는 농도분극을 무시할 수 있는 것으로 보고되어 있

다(Kim *et al.*, 1999). 정상점이 안장점을 나타낸 PDMS 1060, 1070, DS-7 막의 전체 모형에 대한 결정계수의 값에서 각 순차 제곱합의 기여량을 나타내는 R-square 값은 각각 0.7239, 0.7208, 0.8195로서 상대적으로 높은 의존성을 보였고, 최대 반응치는 능선분석을 실시결과, PDMS 1060, 1070, DS-7 막 순서대로 16.4622, 56.5610, 41.8304를 나타냈다. 추정된 회귀식을 Table 6에 표기하였고, Sigma Plot에 의한 반응표면분석결과를 Fig. 9, 10, 11에 도시하였다.

5. Total productivity

복숭아 향기성분용액의 투과증발 공정의 분리능과 효율 평가를 위해 투과증발 공정 후 각 성분의 feed 속 각 성분혼합물의 양(mg)에 대한 permeate속의 성분혼합물의 비, total productivity에 대한 반응표면분석 결과는 Fig. 12, 13, 14와 같다. 그림에서와 같이 PDMS 1060 막에서는 저온의 유입액 온도, 높은 농도에서 하부 압력이 60 cmHg(vac.) 부근에 반응치가, 고온, 고압에서는 유입액 농도 30 ppm 조건의 반응이 높게 일어나는 특성이 있었다. 한편, PDMS 1070 막과 DS-7 막의 경우, 그림에서와 같이 하부압력이 높고, 유입액 농도가 높을 때 total productivity가 상당히 증가함을 볼 수 있었다. Total productivity에 대한 반응 모형식은 Table 6과 같으며, R-square 값은 PDMS 1060, 1070, DS-7 막 순서로 각각, 0.5979, 0.7144, 0.8567로서 DS-7 막의 반응 변수의 독립변수에 대한 의존도가 상대적으로 높았다. 중심합성계획에 의한 반응표면분석 통계 프로그램을 실행하여, 세 막의 total productivity에 대한 정상점이 모두 정준 분석에서 안장점이므로, 능선분석에 의한 능선의 최대반응 total productivity는 PDMS 1060, PDMS 1070, DS-7 막의 순서로 각각, 19.8760, 73.1053, 53.7443을 보여 PDMS 1070 막이 가장 높게 나타났는데, 이것은 PDMS 1070의 투과액 중에 formic acid의 함유율이 비교적 높았기 때문이라 보인다.

요 약

복숭아의 가공 과정 중 쉽게 손실되는 과일 고유의 향기성분을 분리 회수하기 위하여, 투과증발공정을 도입, 비 다공성 복합막인 PDMS계 막과 DS-7막을 이용하여 투과성분/투과성분, 투과성분/막의 성질 등이 향기성분 회수에 어떠한 영향을 미치는

지 연구하고, 효율적인 투과증발공정조건을 수립하고자 하였다. PDMS 1060, PDMS 1070, 그리고 DS-7의 세 가지 막 특성에 따라 막 하부 압력, 유입액 온도, 유입액 농도의 3가지 요인변수, 5단계 중심합성계획법에 따라 실험을 설계하였고, 이에 따라 복숭아의 대표적 향기성분들의 투과증발현상 특성을 분석하여 반응표면분석법으로 해석한 결과, PDMS 1060 막의 productivity는 최대반응 지점 19.88%에서 막 하부 압력, 유입액 농도, 온도가 각각 60.10, 46.41, 42.69 부근으로 낮은 하부압력에서 높은 결과를 보였다. 한편 PDMS 1070과 DS-7 막의 경우, 투과액의 투과성분들의 분리능력별, 특성면에서, 높은 투과량을 보여주었으며, productivity의 최대 반응치는 각각, 73.10%, 53.74%를 보여 PDMS 1060 보다 높은 생산력이 있었다.

온도의 증가로 막의 유동성이 증가, 투과속도를 증가시키고 투과성분간의 인력약화에 의해 선택도가 증가와 감소를 복합적으로 보이는 경향은 세 막 모두 두드러졌으며, 본 실험과 같은 소수성 막을 통한 유기물 수용액 투과 시 하부압력이 커짐에 따른 선택도는 감소함이 있을 수도 있으나, 휘발성 성분의 특성상 압력 증가에 따른 투과도의 증가성향이 나타났다. 이러한 온도에 대한 하부압력의 영향은 PDMS 1060 막에서 특히 큰 변화를 보였고, 유입액 온도 45°C 부근의 조건이 대부분 투과물 들의 선택도에 최저 반응치를 기록하는 특징이 있었으며, PDMS 1070 막에서는 total component permeate의 정상점이 유입액 온도 45°C 부근에서 최적 조건 수치를 보이기도 하였다. 또한 DS-7 막은 PDMS 1060, PDMS 1070 막에 비해 고온의 유입액 온도에 유동성이 커지고, 그에 따른 반응치의 의존성이 높아, total permeate, flux, total component permeate, productivity 모두 최적 반응조건이 유입액 온도 70°C 부근인 고온에서 설정되는 특징이 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 대구대학교 농산물 저장·가공 및 산업화 연구센터의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 문 헌

농림수산부. 1994. 93 과실 및 과채류 가공현황. 일반통계, 126-22-13호: 5

- Askar, A., E-Samashy, Abd, M.M.A. El-Baki, and M.G. Abd El-Fadwd, 1981. Concentration of mango juice. I. Evaluation of four method of mango juice concentration. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* **7**: 70
- Boddecker K.W., Bengtson G. 1990 Pervaporation of low volatility aromatics from water. *J. Membr. Sci.* **53**: 143-158
- Hennepe, H.J.C., D. Bargeman, M.H.V. Murder and C.A. Smolders. 1987. Zeolite filled silicone rubber membranes. Part 1. Membrane separation and pervaporation results. *J. Mem. Sci.* **35**: 39-55.
- 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
- Horvat, R.J. and G.W. Chapman. 1990. Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivar. *J. Agric. Food Chem.* **38**: 234
- Jegal J. and Lee K. H. 1997. Polymeric Materials for Pervaporation Membranes. *Membr. J.* **7**: 157-166
- Jennings, W.G. and M. R. Sevenants. 1964. Volatile components of peach. *J. Food Sci.* **29**: 1196
- Karlsson, Hans O.E. and G. Tragardh. 1993. Aroma compound recovery with pervaporation-feed flow effects. *J. Membr. Sci.* **81**: 163-171
- 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
- Koops, G.H. and C.A. Smolders. 1991. Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes. Ch.5 in Pervaporation Membrane Separation Processes. R. Y. M. Huang(Ed.), p. 253-278, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Lee, S.H., C.K. Yeom and J.M. Lee. 1999. Effect of the interaction between permeant/permeant or permeant/membrane in the pervaporative permeations of homogeneous series of alcohol aqueous mixture. *Membrane J.* **9**(3): 163-169
- Naria, N., T.C.Y. Hsieh and C.E. Johnson. 1969. Dynamic head space concentration and comparison of the volatiles of peach fruit as related to harvest maturity and artificial ripening. *J. Food Sci.*, **34**: 618
- Olsson J. and Tragardh J. 1999. Influence of feed flow velocity on pervaporative aroma recovery from a model solution of apple juice aroma compounds. *J. Food Eng.*, **39**: 107-115
- Park, Y. H. 1997. Separation of volatile flavor compounds from model orange juice using pervaporation system. Ph.D. Thesis, University of Texas A&M
- Power, F.B and V.K. Chestnut. 1985. The odorous constituents of peaches. *J. An. Chem.* **33**: 795
- Rajagopalan, N. and M. Cheryan. 1995. Pervaporation of grape juice aroma. *J. Membr. Sci.* **104**: 243-250
- Robertson, J. A., F.I. Meredith, R.J. Horvat and S.D. Senter.

1990. Effect of cold storage and maturity on the physical and chemical characteristics and volatile constituents of peach(Cv.Cresthaven). *J. Agric. Food Chem.* **38**: 620
- Spencer, M.D., P.M. Pangborn and W.G. Jennings. 1978. Gas chromatographic and sensory analysis of volatiles from Cling peaches. *J. Agric. Food Chem.* **26**: 725
- Takegami, S., H. Yamada and S. Tsuji. 1992. Pervaporation of ethanol/water mixtures using novel hydrophobic membranes containing polydimethylsiloxane., *J. Mem. Sci.* **75**: 93-105
- Thijssen, H.A.C. 1970. Concentration process for liquid foods containing volatile flavors and aromas. *J. Food Technol.* **5**: 211
- Yeom, C.K. 1998. Importance of permeate pressure on pervaporative performance. *Membrane J.* **8**(3): 109-116
- Watson, J.M. and P.A. Payne. 1990. A study of organic compound pervaporation through silicone rubber. *J. Mem. Sci.* **49**: 171-205