

# Siloxane 고분자막을 이용한 감귤 Essence Aroma 모델액의 투과증발

박중원, 신동호, 이용태<sup>†</sup>

경희대학교 환경·응용화학대학 화학공학 및 신소재공학전공

## Pervaporation of citrus essence aroma model solution using siloxane polymer membrane

Joong-Won Park · Dong-Ho Shin · Yong Take Lee<sup>†</sup>

College of Environment and Applied Chemistry

Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering,

Kyung Hee University

### 1. 서론

최근 천연 과일주스의 수요가 증대됨에 따라 우리나라 5대 과실의 하나인 감귤 또한 가공율이 증가하고 있다. 감귤은 성수기에 과즙을 농축하여 필요에 따라 희석하여 음료로 제품화하며, 이 과정에서 풍미(風味, Flavor)에 영향을 주는 향기 물질들은 상당량 손실된다. 감귤 essence oil에는 d-limonene,  $\alpha$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, myrcene 등의 향 성분들이 포함되어 있고, 특히 주성분인 d-limonene(65~88%)은 인체 및 환경에 유해한 영향을 주지 않는 물질로 살충성 및 항균성을 가지며, 특수 강력 세정제의 첨가물로 선진국에서는 보편적으로 사용하는 물질이다. Fig 1에 감귤 essence oil에 포함된 향성분의 GC/MS 분석결과를 나타내었다. 대다수 음료의 향기물질들은 열적 증발이나 증류장치를 이용한 분획 증류로 회수되는데, 회수하는 과정에서 essence oil과 essence aroma는 서로 상분리되고 다량의 물이 포함된 essence aroma는 그대로 버려지는 실정이다. 이렇게 버려지는 essence aroma로부터 d-limonene 등의 향 성분을 회수하기 위해 막분리 공정 중 투과증발공정을 기존 공정에 일부 적용할 수 있다. 투과증발(pervaporation)이란 비 다공성 막을 이용하여 수작, 확산 및 증발하는 메커니즘을 통해 액상의 혼합물을 분리하는 기술을 말한다. 또한 막 소재 물질과 분리 대상 유기물사이의 상호 작용과 배제작용에 의해 분리가 이루어져 혼합물중의 특

정성분에 대한 선택도가 높은 비 나공성 고분자 복합막을 사용한다. 이에 본 연구에서는 siloxane계 고분자막들을 투과막으로 이용하고 투과증발공정을 적용하여 감귤 essence aroma로부터 향 성분 회수 가능성을 알아보려고 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 감귤 essence aroma 모델액 제조

감귤 essence aroma 모델액은 본래의 감귤 essence aroma가 가지는 향 성분 중 모노테르펜(monoterpene)계의 d-limonene,  $\alpha$ -pinene,  $\gamma$ -terpinene, myrcene.으로 구성되어 있으며, 모두 Aldrich Chemical Co.(Milwaukcc, WI, USA)에서 97-99%의 순도를 가지는 것을 구입하였고 감귤 essence aroma에 함유되어 있는 일반적인 농도에 준하여 초순수로 희석하여 제조하였다.

### 2.2. Siloxane 고분자막

투과증발막은 독일 GKSS사의 siloxane계 고분자막 중 POMS (Polyoctylmethyl siloxane)막과 PDMS(Polydimethyl siloxane)막을 이용하였다. 3종류 막의 특성에 대하여 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 공정조건

투과증발에 이용된 공정조건은 3종류의 막에 동일하게 적용하였는데, 유입액의 온도는 25℃로 그리고 유입액의 순환 유량은 0.8 L/min으로 하였으며 하부압력은 6 cmHg로 하였다. 막의 안정화 시간은 운전시작 후 두 시간으로 하였으며 이후 한 시간 동안의 투과물의 플럭스(flux)와 농축계수(enrichment factor)를 결정하였다. 투과증발에 사용된 장치를 Fig 2에 나타내었다.

### 2.4. 투과성분분석

투과증발 장치의 운전이 끝난 후, cold trap에서 회수된 고체의 향기성분 투과액을 상온에 30분간 방치한 후 전체 투과물의 플럭스를 결정하였다. 회수된 투과액은 물과 향성분간에 상분리가 일어나기 때문에, GC(ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.)로 바로 분석하기에 문제점이 있어 일정량의 hexane을 첨가하여, 향성분을 전부 용해시킨 후 분석하였다. 투과물의 농도를 분석하기 위해 각 향성분에 대한 hexane과의 검량곡선(calibration curve)을 구하고 이를 이용하여 투과물의 농도를 계산하였다.

## 3. 결과 및 토론

실험결과 전체 투과물 플럭스의 경우 지지층이 PAN(Polyacrylonitrile)인 A막과 C막이 B막에 비해 월등히 크게 나타났다. 이는 B막의 지지층인 PVDF(Polyvinylidene difluoride)가 PAN에 비해 더 소수성이고 따라서 B막에서의 물

의 투과량이 A막과 C막에 비해 상대적으로 적었기 때문인 것으로 사료된다. 농축계수에 대한 실험결과를 보면 활성층이 POMS인 A막과 B막이 C막에 비해 높게 나타났다. 이는 POMS가 PDMS에 비해 더 소수성이고 따라서 막 표면에서 소수성의 향 성분들이 선택적인 투과를 하였기 때문인 것으로 생각된다. 전체 투과물 플럭스와 농축계수의 실험결과를 종합적으로 살펴보면, 감귤 essence aroma로부터 향 성분 회수를 위한 막으로서 지지층이 PVDF이고 활성층이 POMS인 B막이 가장 적합한 것으로 사료된다. Fig. 3에 전체 투과물 플럭스와 농축계수를 3종류의 막에 대하여 나타내었다.

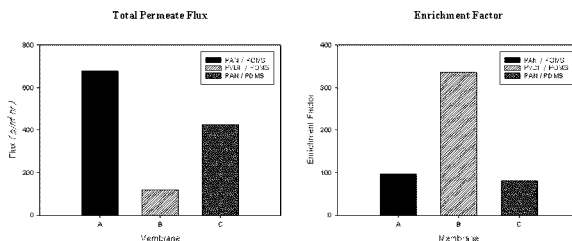


Fig. 3 Total permeate flux and Enrichment factor of siloxane membranes

#### 4. 참고문헌

- 1) P. Sampranpiboon, R. Jiratananon, D. Uttapap, X. Feng, R.Y.M. Huang, "Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane(POMS) and polydimethyl siloxane(PDMS) membranes", J. Membr. Sci. 174 (2000) 55-65
- 2) N. Rajagopalan, M. Cheryan, "Pervaporation of grape juice aroma", J. Membr. Sci. 104 (1995) 243-250
- 3) J.G. Wijmans, R.W. Baker, "The solution-diffusion model: A review", J. Membr. Sci., 107 (1995) 1

Table 1. Specification for siloxane membranes

Membrane	Porous substrate	Selective layer	oxygen/nitrogen selectivity
A	PAN	POMS	2.097
B	PVDF	POMS	2.347
C	PAN	PDMS	2.151

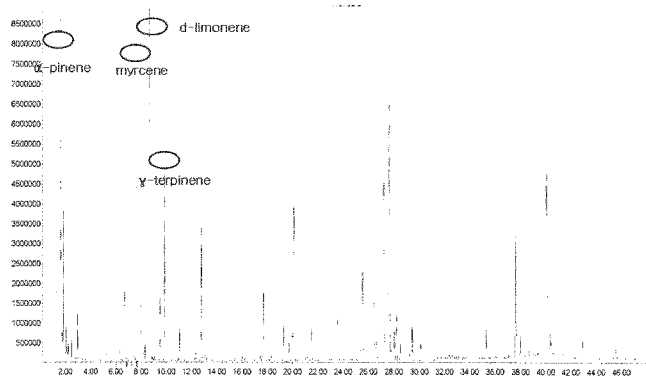


Fig 1. GC/MS chromatogram of citrus essential oil

Fig 2. Schematic diagram of pervaporation equipment