멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 16, No. 1 March, 2006, 68-76

투과증발법을 이용한 감귤 Essence Aroma 모델액의 농축

박 중 원 · 신 동 호 · 이 용 택†

경희대학교 환경 · 응용화학대학 화학공학 및 신소재공학전공

(2006년 2월 28일 접수, 2006년 3월 20일 채택)

Concentration of Citrus Essence Aroma Model Solution by Pervaporation

Joong-Won Park, Dong-Ho Shin, and Yong Taek Lee†

College of Environment and Applied Chemistry Chemical Engineering & Advanced Materials Engineering,
Kyung Hee University, Kyunggi-do, 449-701, Korea

(Received February 28, 2006, Accepted March 20, 2006)

요 약: 본 연구는 투과증발법을 이용하여 수용액 중 미량의 감귤 향 성분을 농축하는 방법으로, 4종류의 실록산계 고분자 복합막을 이용하여 막 종류와 구조에 따른 투과 특성을 살펴보았다. 또한 최적의 막을 선정하여 공급액의 온도와 농도, 순환 유속에 따른 투과 특성을 살펴보고, 이를 resistance-in series model을 이용하여 해석하였다. 4종류의 실록산계 고분자 복합막을 통한 감귤 essence aroma 모델액의 투과 실험에서 지지층이 polyvinylidene fluoride (PVDF)이고 활성층이 polyoctylmethyl siloxane (POMS)인 막이 가장 높은 향 성분 플럭스와 농축계수 값을 나타내었으며, 공급액의 온도와 농도, 순환유속을 변화시키며 투과 실험을 하였다. 그 결과 공급액의 온도와 농도가 증가됨에 따라 향성분의 플럭스는 증가하고 농축계수 값은 감소하였으며 순환유속이 증가됨에 따라 향성분의 플럭스와 농축계수 값 모두 증가하였다.

Abstract: This is the research about the concentration of trace citrus flavor components in water by pervaporation. We have investigated the permeation characteristics depending on the material and formation of membranes using four siloxane-based polymer composite membranes. We have also chosen the optimal membrane and investigated the permeation characteristics depending on the feed temperature, concentration and flow rate. And then it has been analyzed by using resistance-in series model. In the permeation experiment of citrus essence aroma model solution through the four siloxane-based polymer composite membranes, PVDF/POMS membranes have showed the best flavor flux and enrichment factor. As a result of the permeation experiment depending on the feed temperature, concentration and flow rate, we can find that as the feed temperature and concentration increase, the flavor flux increases while the enrichment factor decreases. And the flavor flux and enrichment factor increased as the flow rate increases.

Keywords: *citrus flavor, pervaporation, d-limonene, siloxane-based polymer composite membrane, resistance-in series model*

1. 서 론

최근 천연 과일주스의 수요가 증대됨에 따라 우리나라 5대 과실의 하나인 감귤 또한 가공율이 증가하고 있다[1]. 감귤은 성수기에 과즙을 농축하여 필요에 따라 희석하며 음료로 제품화하는 과정에서 풍미(Flavor)에 영향을 주는 향기물질들은 상당량 손실된다[2]. 대부분의 감귤 향기물질들은 과육 안에 있는 oil sac에서 유래되는데 껍질에 0.02~0.03%, 주스 내에는 0.002~0.005% 존재하고 있다[3]. 감귤 essence oil에는 모노테르펜(monoterpene)계 탄화수소인 d-limonene, α-pinene, γ-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 보편적

†주저자(e-mail : yongtlee@khu.ac.kr)

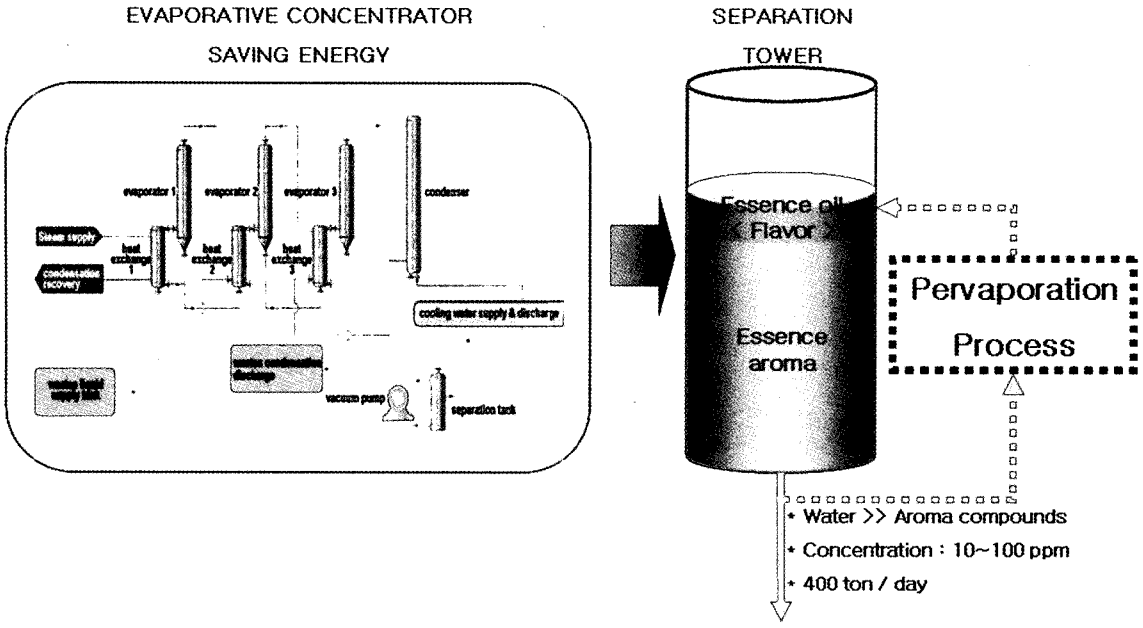

Fig. 1. Schematic diagram of industrial concentration process (Jeju Provincial Development Corp.).

으로 사용하는 물질이다[4]. 대다수 음료의 향기물질들은 열적 증발이나 증류장치를 이용한 분획 증류로 회수되는데, 현재 국내에서는 제주도 지방개발공사가 운영하고 있는 감귤 복합 처리 가공단지에서 이 공정을 운영하고 있다. 그러나 공정상 회수하는 과정에서 essence oil과 essence aroma는 서로 상분리되고 향성분의 농도가 100 ppm 미만인 essence aroma는 하루에 400 t 정도가 그대로 버려지는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 이렇게 버려지는 essence aroma로부터 d-limonene 등의 향 성분을 회수하기 위해 기존의 공정에 투과증발(pervaporation) 공정을 적용하여 새로운 농축공정을 Fig. 1과 같이 제시하여 보았다. 투과증발이란 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로서 역삼투(reverseosmosis), 한외여과(ultrafiltration), 정밀여과(microfiltration), 기체분리(gas separation) 등과 같은 막분리 기술의 하나이다. 투과증발 공정은 분리대상 물질의 각 성분에 대해 투과 속도가 서로 다른 특성을 갖는 비다공성 선택 투과막을 이용하여 혼합물 중의 한 성분을 분리하는 공정으로, 그 적용범위가 향기성분의 분리 회수와 같이 휘발성 유기성분(volatile organic component)분리에 있어서도 응용이 확대되었다[5]. 투과증발공정의 투과 구동력은 투과 성분의 부분증기압차이며, 투과부에 부분압을 낮추어 주기 위하여 감압에 의한 증기상으로 전환을 이루게 하고 이를 다시 응축하여 연속 투과가 일어날 수 있게 된다[6]. 투과증발공정을 이용하여 휘발성 유기성분을 분리함에 있어서 그 분리능은 막 재질의 선정뿐만 아니라 공정 조건이 중요한 변수로 작용한다[7]. 이에 본 연구에서는 감귤향의 주성분인 d-limonene을 선택하여 essence aroma 모델액을 제조하여 공급액으로 이용하였으며, 4종류의 실록산계 고분자 복합막으로 투과 실험을 하여 막 재질과 구조에 따른 분리능의 차이를 알아보았다. 또한 분리성능이 우수한 PVDF/POMS 복합막으로 공급액의 온도와 농도, 순환유속을 변화시키며 투과 실험을 하여 공정 조건의 변화에 따른 분리능의 변화를 투과 mechanism식에 적용하여 해석하였다.

2. 이 론

투과증발공정을 이용하여 수용액으로부터 미량의 유기물을 제거하는데 있어서 농도분극의 중요성이 연구되고 있다[8,9]. 투과증발공정에서 농도분극은

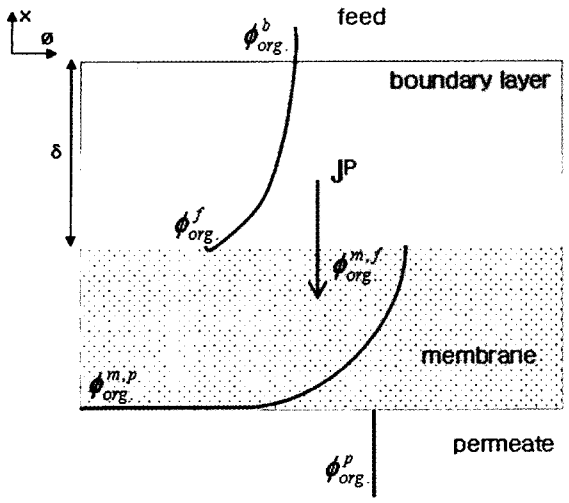

Fig. 2. Concentration profile for the organic component during pervaporation[10].

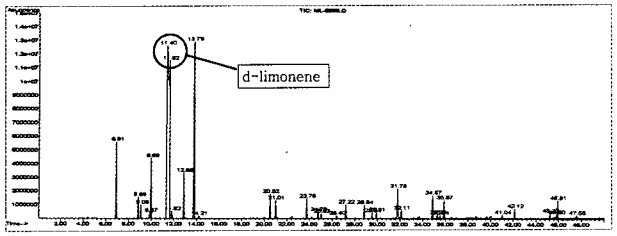

Fig. 3. GC/MS chromatogram of citrus essential oil.

유기물에 대한 선택적 투과에 의해 공급액측 막 계면에서의 유기물의 농도가 bulk 공급액에서의 유기물의 농도보다 훨씬 낮아지는 현상을 말하며, 유기물 플럭스를 감소시킨다. 투과증발공정에서 막을 통한 물질전달은 용해-확산이론에 근거하여 resistance-in series model을 이용하여 해석할 수 있다[10]. 용질은 bulk 공급액에서 막 표면에 흡착되고, 고분자 matrix를 통해 막하부로 확산되어 막 하부 계면에서 탈착된다. Fig. 2에 개략적인 유기물의 농도변화를 나타내었다. 여기서 δ는 경계층의 두께, Φ_{org}는 유기물의 volumetric fraction을 나타낸다. Resistance-in series model에서 유기물의 플럭스(J^P_{org})는 식(1)에 의해 총괄물질전달계수(K_{OV})와 두 bulk상에서의 농도차와 관계된다.

$$J^P_{org} = K_{OV}(\Phi^b_{org} - \Phi^P_{org}) \tag{1}$$

정상상태로 가정하면, 막 하부에서 유기물의 농도는 무시할 수 있고 확산계수($D_{org,L}$ and $D_{org,m}$)와 흡착계수(S)는 상수가 되어 총괄물질전달계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{K_{OV}} = \frac{1}{K_L} + \frac{e}{P_{org,m}} \tag{2}$$

여기서 $K_L(=D_{org,L}/\delta)$은 액상의 물질전달계수, $P_{org,m}(=D_{org,m} \cdot S)$은 유기물의 투과계수(permeability coefficient)이고, e는 막 두께이다.

묽은 용액에서 물에 대한 경계층의 저항은 무시할 수 있고, 다음과 같이 표현된다.

$$J^P_{water} = \frac{P_{water}}{e} \tag{3}$$

i, j성분으로 구성되어 있는 혼합물에서 농축계수 β_i는 다음과 같이 정의된다.

$$\beta_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{4}$$

여기서 x_i는 공급액중 i성분의 몰분율, y_i는 투과물중 i성분의 몰분율이다.

3. 실 험

3.1. 감귤 Essence Aroma 모델액 제조

감귤 essence aroma 모델액은 본래의 감귤 essence aroma가 가지는 향 성분 중 주성분인 d-limonene을 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA)에서 97%의 순도를 가지는 것을 구입하였고 감귤 essence aroma에 함유되어 있는 일반적인 농도에 준하여 초순수로 희석하여 제조하였다. Fig. 3에 감귤 essence oil에 포함된 향성분의 GC/MS (HP 6890 Plus GC/HP 5973 MSD, HP, U.S.A.) 분석결과를 나타내었다.

3.2. 실록산계 고분자 복합막

투과증발공정에 사용한 4종류의 실록산계 고분자 복합막은 모두 독일 GKSS사로부터 구입하였으며,

Table 1. Specification of GKSS Membrane

Membrane	Thickness of functional layer [μm]	oxygen / nitrogen selectivity
A[PAN / POMS]	2	2.31
B[PAN / POMS]	3	2.10
C[PVDF / POMS]	20	2.35
D[PAN / PDMS]	20	1.92

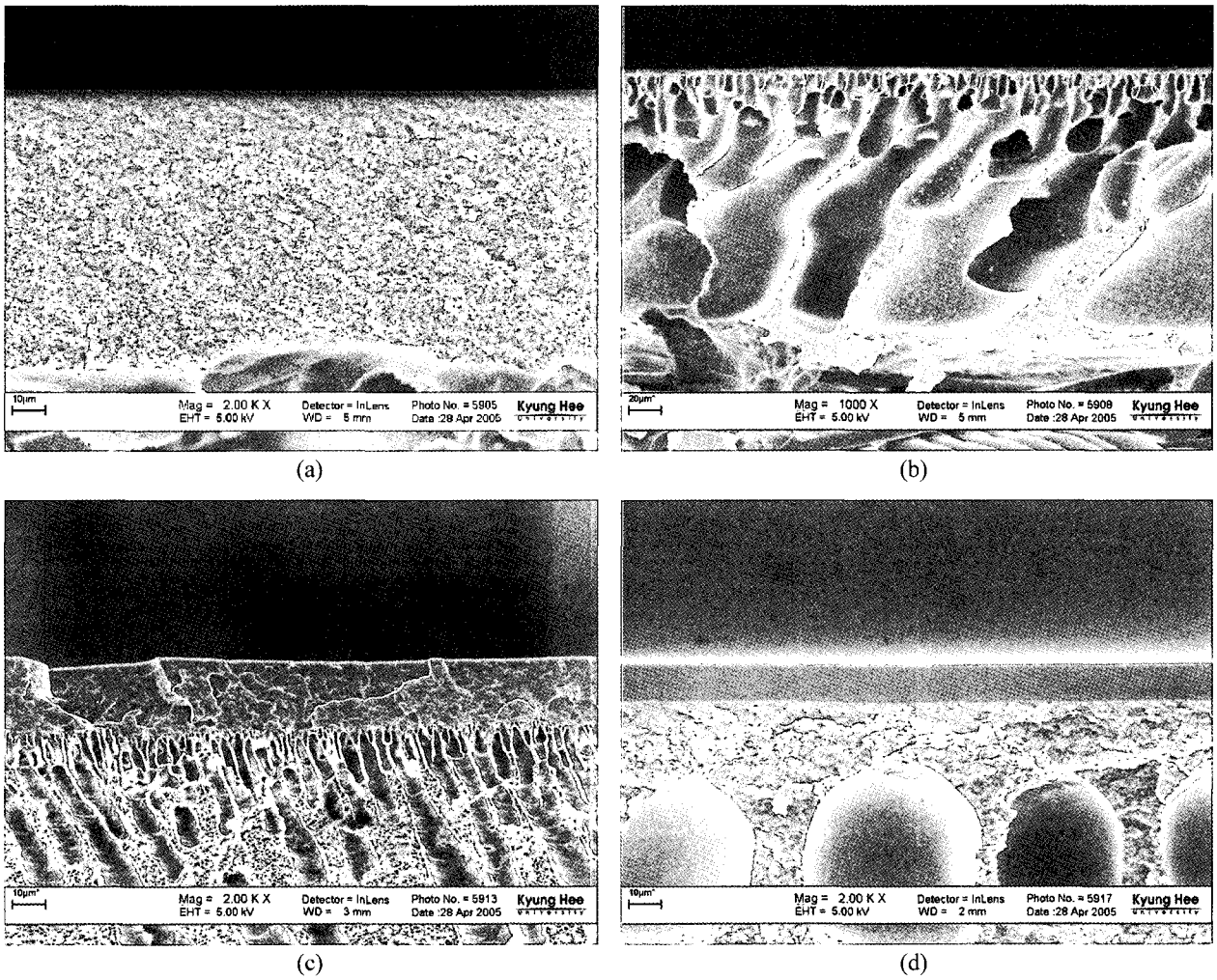

Fig. 4. FE-SEM photographs of the cross section of siloxane based composite polymer membrane; (a) PAN/POMS (b) PAN/POMS (c) PVDF/POMS (d) PAN/PDMS.

세부적인 특성을 Table 1에 나타내었고 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss Model LEO SUPRA 55)을 통한 분리막의 단면을 Fig. 4에 나타내었다. 4종류의 분리막은 모두 polyester 부직포 위에 서로 다른 지지층과 활성층이 coating된 복합막이다. A막과 B막은 지지층이 polyacrylonitrile (PAN)이고 활성층이 polyoctylmethyl siloxane (POMS)으로써 막재료가 같지만 Fig. 4에 나타난 것과 같이 지지층의 구조와 활성층의 두께가 다르다. C막은 지지층이 polyvinylidene fluoride (PVDF)이고 활성층이 POMS이며, D막은 지지층이 PAN이고 활성층이 polydimethyl siloxane (PDMS)이다.

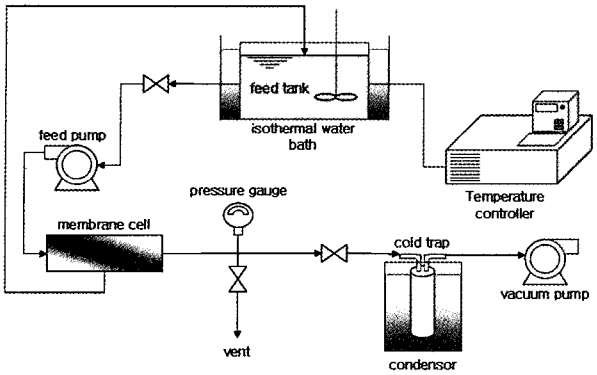

Fig. 5. Schematic diagram of pervaporation equipment.

3.3. 투과증발장치

본 연구에서 사용된 투과증발 장치를 Fig. 5에 나타내었다. 본 장치는 공급액 tank, 순환펌프, 투과증발 cell, 응축기, 막 하부 감압을 위한 진공펌프로 구성되어있다. 공급액 tank는 항온조를 이용하여 일정한 온도유지가 가능하도록 하였고, 자력교반기(magnetic stirrers)의 사용으로 균일한 농도의 공급액이 투과증발 cell에 유입되도록 제작하였다. 공급액은 순환펌프에 의해 연속식 투과증발 cell로 유입되어 막에 도달하게 된다. 이때 대부분의 공급액은 막을 통과하지 못하고 다시 배제액(retentate)으로 회복되며 그 중 일부만이 선택적으로 막을 통과하여 cold trap에 모이게 된다. 공급액은 일정한 유량으로 순환 공급하였고, 공급액 tank의 부피를 충분히 크게 만들어(6 L), 투과액의 부피가 공급액의 부피에 비해 매우 적은 양으로써 이에 따른 공급액의 농도변화를 무시할만하게 하였다. 투과액은 액체질소를 이용해 cold trap에 회수하고, cold trap에 연결된 진공펌프는 10 mmHg 이하의 진공을 유지하였다. 기초실험을 수행하여 정상상태에 도달하는데 소요되는 시간은 2시간으로 하였으며, 정상상태에서 1시간 동안 cold trap에 회수된 투과물의 플럭스(flux)와 농축계수(enrichment factor)를 GC (ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.)로 결정하였다.

3.4. 공정조건

4종류의 실록산계 고분자 복합막에 대한 투과실험은 각각의 막에 대하여 동일한 공정 조건에서 진행하고 비교하였는데, 공급액의 온도는 25°C로 하고 농도는 25°C에서 d-limonene의 용해도 값인 13.8 ppm으로 하였다. 또한 순환유속은 0.8 L/min으로 하고 투과부측의 압력은 10 mmHg 이하로 유지하였다. PVDF/POMS복합막에 대해 공정변수인 공급액의 온도와 농도 그리고 순환유속을 변화시키며 투과실험을 진행하였다. 공급액의 온도는 15, 25, 35 °C로 농도는 13.8, 50, 100 ppm으로 그리고 순환유속은 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 L/min으로 변화시켜가면서 각각의 공정조건변화에 따른 투과실험을 하였다. 또한 모든 실험은 결과의 신뢰성을 높일 수 있도록 3회씩 반복하였고 평균값과 표준편차를 그래프에 나타내었다.

3.5. 투과성분분석

투과증발 실험 후, cold trap에 회수된 투과액의 질량을 측정하여 전체 투과물의 플럭스를 결정하였다. 회수된 투과액은 물과 향 성분간에 상분리가 일어나기 때문에, GC로 바로 분석하기에 문제점이 있어 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA)에서 구입한 순도 99% 이상의 hexane을 일정량 첨가하여 향 성분을 전부 용해시킨 후 분석하였다. GC의 분석조건은 Table 2에 나타내었다. 투과물의 농도를 분석하기 위해 d-limonene에 대한 hexane의 검량곡선(calibration curve)을 구하고 이를 이용하여 투과물의 농도를 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 막 종류에 따른 투과특성

투과증발공정에서 복합막을 사용하는 경우 지지층 물질과 활성층 물질의 여러 조합에 따라 다양한 선택적 특성이 나타난다[11]. 본 연구에서는 물 선택성(water selective)을 가진 PAN과 유기물선택성(organic selective)을 가진 PVDF가 복합막의 지지체이고 활성층이 유기물선택성인 POMS와 PDMS가 coating된 복합막을 사용하여 투과실험을 한 결과, 지지층 물질과 활성층 물질의 여러 조합에 따라 선택도의 변화를 나타내었다. 4종류의 실록산계 고분자 복합막에 대해 물 플럭스와 d-limonene 플럭스를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 지지층이 PAN인 복

Table 2. GC Conditions for Analysis of Aroma Components from the Permeate

Items	Conditions
Model	ACME 6000, Young Lin Instrument Co. Ltd.
Column	Silica capillary GC column (HP-5, 30.0 m×0.32 mm, 0.25 μm)
Carrier gas	He
Detector	Flame ionization detector (250°C)
Injection port temperature	230°C
Oven temperature	60°C for 2min, then increased (10°C/min) to 150°C 150°C for 2min, then increased (25°C/min) to 220°C
Split ratio	1/20

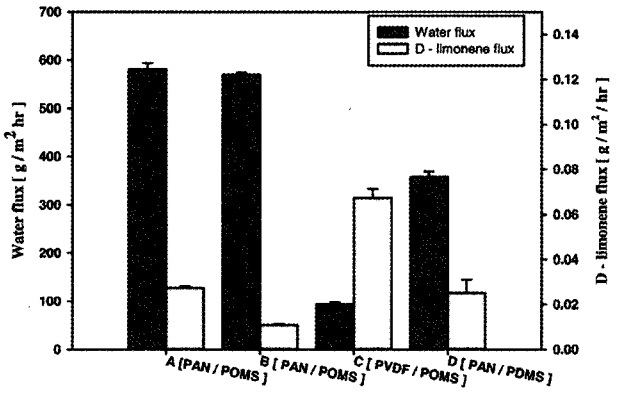

Fig. 6. Water flux and d-limonene flux with various membrane type.

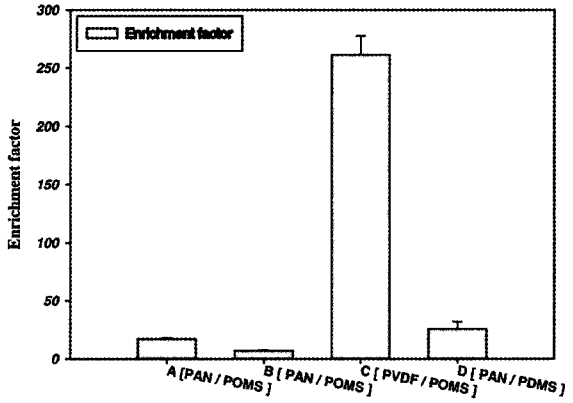

Fig. 7. D-limonene enrichment factor for various membrane type.

합막에서 물의 플럭스는 지지층이 PVDF인 복합막에서 물의 플럭스와 비교하여 월등히 높은 값을 나타내었다. 이는 PAN재질의 지지층이 그 물질자체의 물 선택성 때문에 유기물선택성의 POMS와 PDMS가 coating되었음에도 불구하고 복합막 전체의 막성능에 큰 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 또한 4종류의 복합막에 대한 d-limonene의 농축계수 값을 Fig. 7에 나타내었다. 다른 복합막과 비교하여 낮은 물 플럭스와 높은 d-limonene 플럭스를 나타낸 C (PVDF/POMS)막이 농축계수 260 정도로서 가장 높은 값을 나타내었다. 결과적으로 C 막이 사용된 투과증발공정을 기존의 농축공정에 적용할 경우 버려지는 감귤 essence aroma로부터 d-limonene을 충분히 회수할 수 있고 농축공정의 효율이 증대될 수 있을 것으로 생각된다. 이 결과를 바탕으로 C막을 선택하여 공급액의 온도, 농도, 순환유속을 변화시키면서 투과증발공정 실험을 하여보았다.

4.2. 공급액의 온도에 따른 투과특성

투과증발공정은 Arrhenius type의 식으로 표현될 수 있는 활성화 공정이다[12]. 이것은 공급액의 온도가 막의 투과성능에 큰 영향을 준다는 것을 뜻하며, 고분자막을 통한 확산계수는 식(5)와 같은 간단한 식으로 나타낼 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

여기서 E_d는 확산의 활성화 에너지이고, D_0는 온도 의존성이 없는 상수이다.

공급액의 온도 변화에 대해 물과 d-limonene의 플럭스 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보면 공급액의 온도가 증가됨에 따라 물과 d-limonene의 플럭스 모두 지수적으로 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 공급액의 온도가 증가할수록 고분자 사슬의 움직임이 커지게 되면서 고분자 막의 자유부피가 증가함과 동시에 고분자 막을 통과하는 향성

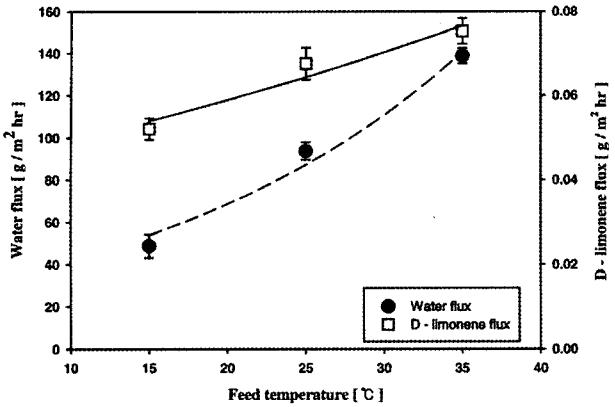

Fig. 8. Water flux and d-limonene flux vs. feed temperature: membrane C.

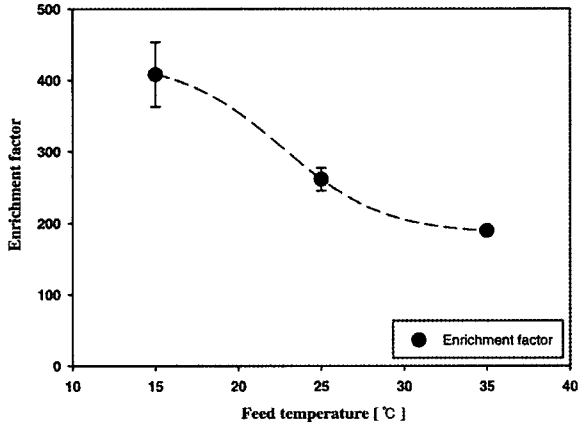

Fig. 9. D-limonene enrichment factor vs. feed temperature: membrane C.

분의 활동도도 증가하기 때문인 것으로 생각된다[13]. 공급액의 온도에 따른 농축계수 변화를 Fig. 9에 나타내었는데, 공급액의 온도가 증가됨에 따라서 농축계수 값은 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 현상은 투과증발막을 이용한 탈수분리공정에서도 보고되고 있는데, 공급액의 온도가 증가됨에 따라서 d-limonene의 막에 대한 가소화현상이 가속화되고 d-limonene과 함께 물의 투과도도 동시에 증가하기 때문인 것으로 생각된다[14]. 결과적으로 온도가 낮을 수록 더 높은 농축계수 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 감귤향의 농축공정이 성수기인 겨울철에 이루어지기 때문에 투과증발공정을 기존 공정에 적용할 경우 효율이 더 높아질 수 있을 것으로 생각된다.

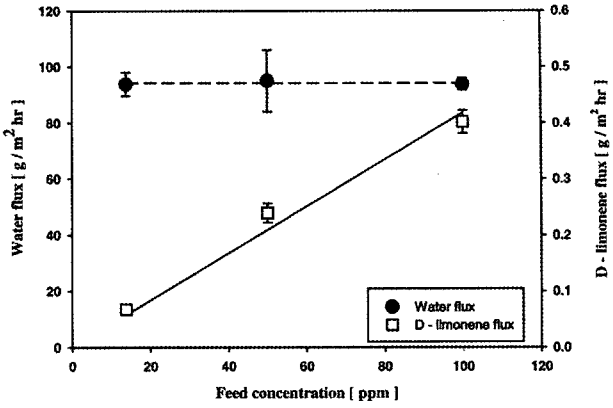

Fig. 10. Water flux and d-limonene flux vs. feed concentration: membrane C.

4.3. 공급액의 농도에 따른 투과특성

막 하부에서의 압력이 진공(10 mmHg 이하)에 가깝게 되면 d-limonene의 플럭스는 앞의 식 1)에 의해 공급액의 농도와 선형적인 관계를 가져야 하며, 그 기울기는 총괄물질전달계수, K_{OV}가 된다. d-limonene의 플럭스와 공급액의 농도와의 관계를 Fig. 10에 나타내었으며 그 결과 식 1)과 같이 선형관계를 잘 보여주고 있다.

투과부에서의 압력이 진공에 가깝게 되면 물의 플럭스는 식 $J^{P}_{water}=\frac{P_{water}}{e}$에 의해 공급액의 농도에 관계없이 일정한 값이어야 한다. Fig. 10을 보면 공급액의 농도에 관계없이 물의 플럭스가 일정함을 알 수 있다.

한편 식 4)에서 설명한 바와 같이 공급액과 투과액의 몰분율의 비를 농축계수로 정의하였으며 이에 따라 공급액의 농도에 따른 농축계수 값을 Fig. 11에 나타내었다. 그 결과 공급액의 농도가 증가됨에 따라서 농축계수 값은 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 공급액의 농도가 증가될수록 d-limonene의 공급액에서의 활동도 계수 감소와 막 표면에서의 sorption 증가가 일어나고[15], 막이 더 팽윤되어 상대적으로 분자크기가 작은 물의 투과가 더 크게 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

4.4. 공급액의 순환유속에 따른 투과특성

투과증발공정을 이용하여 수용액에서 휘발성 유기성분을 분리함에 있어서 공급액측의 경계층은 물

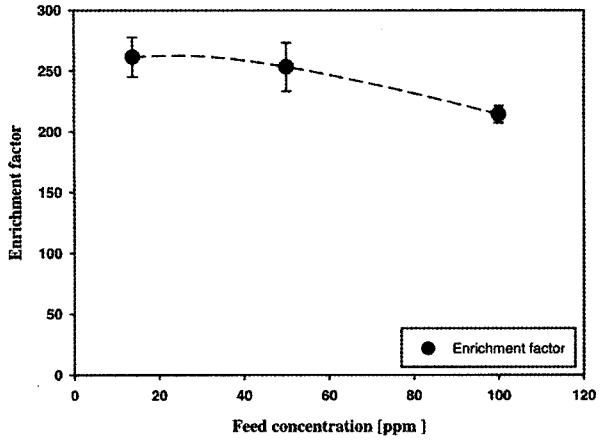

Fig. 11. D-limonene enrichment factor vs. feed concentration: membrane C.

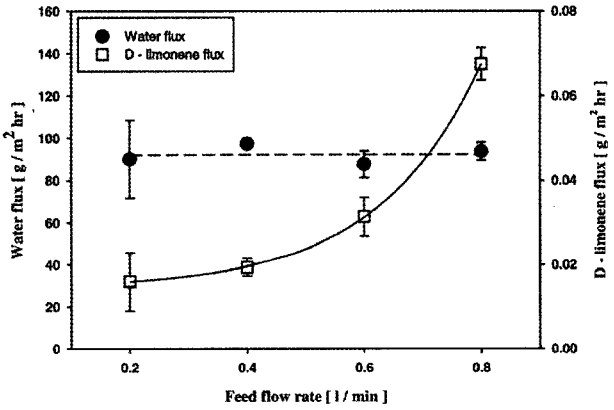

Fig. 12. Water flux and d-limonene flux vs. feed flow rate: membrane C.

질전달에서 저항으로 작용하고, 총괄저항에도 중대한 영향을 준다고 알려져 있다[16]. 경계층은 막 표면에서의 농도분극에 기인하는데, 공급액의 순환유속을 증가시킴으로써 공급액측 경계층의 영향을 줄일 수 있다. Fig. 12에 공급액의 순환유속에 대한 물과 d-limonene의 플럭스 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 물은 공급액의 순환유속이 증가하여도 일정한 플럭스를 나타낸 반면에 d-limonene의 경우 공급액의 순환유속이 증가됨에 따라 지수적인 플럭스 증가를 나타내었다. 한편, 농도가 낮은 경우에는 물에 대한 경계층의 영향이 무시되어 농도변화가 거의 일어나지 않음을 나타내었다. 또한 공급액의 순환유속 범위가 층류영역(Reynolds number 21～82)에 속하고, 크지 않았기 때문에 d-limonene의 플럭스는 지수적인 증가를 나타내었다고 생각된다. 결과적으로 Fig. 13과 같이 유속에 따른 농축계수 값도 공급액의 순환유속이 증가됨에 따라 지수적인 증가를 나타내었다.

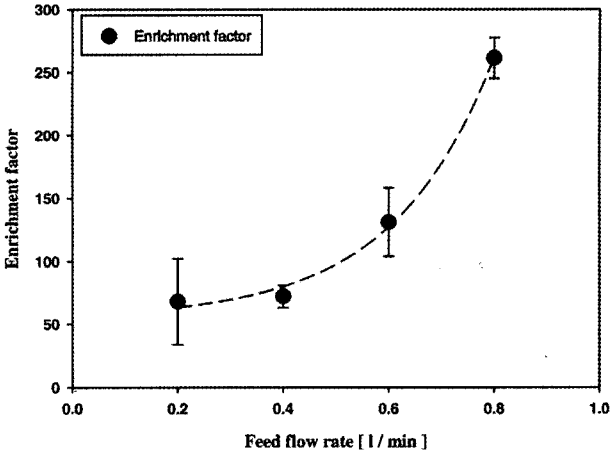

Fig. 13. D-limonene enrichment factor vs. feed flow rate: membrane C.

5. 결 론

4종류 실록산계 고분자 복합막을 이용하여 투과증발 공정특성을 살펴보았다. 또한 가장 분리능이 우수한 PVDF/POMS복합막의 공정조건 변화에 대한 분리능의 변화를 알아보고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 4종류의 실록산계 고분자 복합막으로 감귤 essence aroma 모델액에 대해서 투과실험을 한 결과 지지층과 활성층 모두 유기물 선택성인 PVDF/POMS 복합막이 가장 높은 향성분 플럭스와 농축계수 값을 나타내었다.

2) PVDF/POMS 복합막으로 공급액의 온도를 변화시키며 투과증발 실험을 한 결과 공급액의 온도가 증가됨에 따라 물과 향성분의 플럭스는 모두 지수적으로 증가하였고, Arrhenius type의 식으로 표현될 수 있는 활성화 공정임을 확인할 수 있었다.

3) PVDF/POMS 복합막으로 공급액의 농도와 순환유속을 변화시키며 투과 실험을 한 결과 공급액의 농도와 순환유속이 증가됨에 따라 물의 플럭스는 일정한 반면 향성분의 플럭스는 증가하였고, 이

러한 결과는 resistance-in series model을 통해 잘 설명될 수 있었다.

참 고 문 헌

1. http://www.jeju.go.kr, December 3 (2002).
2. A. Cassano, E. Drioli, G. Galaverna, R. Marchelli, G. Di Silvestro, and P. Cagnasso, "Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes", *J. Food Eng.*, **57**, 153 (2003).
3. J. F. Kefford and B. V. Chandler, *"The chemical constituents of citrus fruits", Academic press U.S.A.* (1970).
4. G. G. Alderman and E. H. Marth, "Inhibition of growth and aflatoxin production of Aspergillus parasiticus by citrus oils", *Z. Lebensm-Unters-Forsch.*, **160**, 353 (1976).
5. K. W. Boddecker and G. Bengtson, "Pervaporation of low volatility aromatics from water", *J. Membr. Sci.*, **53**, 143 (1990).
6. H. J. Kim, Y. S. Song, and B. R. Min, "The study on the recovery of volatile organic components by pervaporation", *Membrane Journal*, **9**, 51 (1999).
7. B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review", *J. Membr. Sci.*, **241**, 1 (2004).
8. B. Raghunath and S. T. Hwang, "Effect of boundary layer mass transfer resistance in the pervaporation of dilute organics", *J. Membr. Sci.*, **65**, 147 (1992).
9. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Concentration polarization in pervaporation separation processes", *J. Membr. Sci.*, **92**, 201 (1994).
10. C. C. Pereira, A. C. Habert, R. Nobrega, and C. P. Borges, "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membr. Sci.*, **138**, 227 (1998).
11. G. H. Koops, J. A. M. Nolten, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolder, "Selectivity as a function of membrane thickness: Gas separation and pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1639 (1994).
12. R. Y. M Huang and V. J. C. Lin, "Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2615 (1968).
13. P. Sampranpiboon, R. Jiraratananon, D. Uttapap, X. Feng, and 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**, 55 (2000).
14. S. W. Cheon, T. I. Yun, H. S. Shin, B. A. Kim, R. I. Chung, and J. W. Rhim, "Removal of volatile organic compounds from water using PU/PDMS-PTFE composite membrane by vapor permeation separation process", *Membrane Journal*, **15**, 44 (2005).
15. T. Lamer, M. S. Rohart, A. Voilley, and H. Baussart, "Influence of sorption and diffusion of aroma compounds in silicone rubber on their extraction by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **90**, 251 (1994).
16. C. K. Yeom, J. M. Dickson, and M. A. Brook, "A characterization of PDMS pervaporation membrane for the removal of trace organic from water", *Kor. J. Chem. Eng.*, **13**, 482 (1996).
17. M. Marin, C. Hammami, and D. Beaumelle, "Separation of volatile organic compounds from aqueous mixtures by pervaporation with multi- stage condensation", *J. Food. Eng.*, **28**, 225 (1996).
18. D. Beaumelle, M. Marin, and H. Gibert, "Pervaporation of aroma compounds in water-ethanol mixtures: Experimental analysis of mass transfer", *J. Food. Eng.*, **16**, 293 (1992).