

폐감귤피에서 추출한 limonene 오일의 세정성에 관한 연구

송민경* · 김윤신** · 임호섭† · 오은하†

*한국환경산업기술원

† 고려대학교 부설 보건과학연구소

† 네오딘의학연구소 생명환경과학센터

**한양대학교 일반대학원 보건학과

(2010년 4월 2일 접수 ; 2010년 6월 15일 채택)

A Study on the Cleaning Efficiency using the *d*-Limonene Oil Extracted in Wasted Mandarin Peels

Min-Kyung Song* · Eun-Ha Oh† · Ho-Sub Im† · Yoon-Shin Kim**

*Korea Environment Industry & Technology Institute

† Research Institute of Health Sciences, Korea University, Jeongneung-Dong, Sungbuk-Ku,
Seoul, Korea 136-703, Korea

† Center for life & Environmental Science Neodin Medical Science Institute

**Department of Public Health Graduate School of Hanyang University

(Received April 2, 2010 ; Accepted June 15, 2010)

Abstract : The object of this research is to conform of practicable possibility and recycling of producing junk after citrus fruits is processed. With extracting *d*-limonene oil that have 70~90% a component of oil out of junk citrus peel, making certain the about 12000ppm concentration of it. Limonene derived from citrus in Jeju using conventional synthetic detergents can be replaced with the development of environmentally friendly natural detergent investigated the possibility. Mostly due to ocean dumping, disposal and cause environmental problems by recycling natural citrus cleaner alternative to the research conducted on the possibility. Cleaning efficiency with temperature did not affect the largest concentrations were able to identify the difference between cleaning efficiency. At least 10% of the *d*-limonene oil could be from the cleaning performance, increasing the concentration of the cleaning efficiency was increased in size. Ultrasonic is very high removal efficiency under the conditions shown in the cause of pure self-generated ultrasonic cleaning power as co-effects of *d*-limonene oil appears to chemical cleaning effect of ultrasonic cavitation occurs in the physical cleaning effect due to a combination of synergistic stability is maximized by low concentrations of *d*-limonene oil in a short time showed an excellent cleaning ability. Having the ability of cleaning at the same time, considering the side recycling in the junk citrus peels reflects possibility of basic materials utility eco-friendly in the skin soap, bath soap, cosmetics etc,

†주저자 (E-mail :mksong@keiti.re.kr)

through ability of exclusion a contaminant in based cleaning effect(EC) it can prospect substitution effect environmentally in the pre existence synthetic detergents.

Keywords : junk citrus peels, d-limonene oil, cleaning effect, ultrasonic

1. 서론

제주산 감귤은 감귤을 비롯한 오렌지농축액이 전면 수입 개방됨에 따라 저급품 감귤 격리창구가 사라졌고, 한해 길러 풍작과 흉작을 반복하는 감귤나무의 특성인 해거리 현상에 따른 가격폭락 및 저급품 감귤의 시장유입에 따른 가격폭락 등 감귤산업의 격동기를 맞았다. 이에 따라 제주도에서는 지역경제 활성화 목적으로 감귤가공 산업이 시작되었으며, 소비자 또한 국내산 감귤주스의 선호가 점점 높아짐에 따라 가공 산업 역시 점차 활성화되고 있는 추세에 있는데, 1999년부터 시작된 가공 산업의 현황은 2002년에는 전체 감귤 총 생산량의 7%정도가 가공처리 되었고, 2004년에는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다[1, 2]. 감귤가공은 주로 감귤 주스 생산을 위한 농축액 제조이며, 이 과정에서 감귤박이 필연적으로 발생된다. 발생하는 감귤박은 습기준으로 생과의 50~60%정도로 많은 양이 발생된다. 감귤피의 처리에 있어 이미 오래 전부터 알려진 대로 건조시킬 경우 그 자체로도 진피라는 한약재로 쓰일 뿐 만 아니라 별도의 전처리 없이도 사료로서 대단히 유용하게 활용될 수 있는 것으로 연구되어 있고 실제로도 많이 이용되고 있는 실정이며, 퇴비화 기술도 이미 개발되어 활용되고 있다[3-5].

또한 감귤피에는 정유성분과 여러 가지 카로티노이드, 플라보노이드 및 각종 비타민 등이 다량 함유되어진 것이 특징이며, 이들의 생리 기능 활성에 대한 평가연구도 활발히 진행되고 있으며, 특히 정류성분의 70~90%를 차지하는 d-limonene은 중추신경의 흥분을 진정시켜주며 항암작용이 있는 것으로 알려져 있으며 상쾌한 향과 인체에 대한 무독성 때문에 향수, 방향제, 비누 등의 화장품과 식품산업 등에 널리 사용되고 있다[6,7].

우리나라의 귤 재배지인 제주도는 연평균기온이 높고 과거부터 재배의 중심지가 되어 왔

고 재배역사도 오래된 곳이다. 제주도의 감귤은 온주밀감류가 대부분이고, 재래 감귤로는 12종이 알려져 있으며 제주산 감귤의 연간 생산량은 약 789,000톤 이다. 귤 재배지역이 세계적으로 가장 북쪽에 위치하고 있어서 내한성이 강한 온주 밀감이 주종을 이루고 있기 때문이다[8,9]. 이러한 상황에도 불구하고 문제가 되는 것은 감귤박이 년 중 일정한 양이 꾸준히 발생되는 것이 아니라 약 2개월이라는 짧은 기간 동안 집중적으로 발생되기 때문에 저장 문제가 해결되지 않아 지역적 현안 문제로 대두되고 있으며, 집중 발생시에는 처분이 어려워 상당량을 해양투기 하고 있는 실정이다[10].

최근 들어 사회적으로 환경 문제에 대한 위기의식이 확산되고 있고 이와 더불어 생활 수준의 질적 향상에 따라 무공해 연료와 쾌적한 환경에 대한 인식이 점차 높아지고 있으며 국지적인 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다. 따라서 발생된 오염 물질을 단순히 처리하는 방법이 아니라 에너지와 자원의 소비를 줄이면서 오염 물질의 발생을 원칙적으로 없애거나 극소화하는 방법으로 환경문제를 해결해야 하는 인식 전환이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 제주산 폐감귤피에서 추출한 리모넨을 이용하여 기존의 인공 합성 세제를 대체 할 수 있는 환경 친화적인 천연세제의 개발의 가능성을 알아보았다. 폐기시 대부분을 해양투기 등으로 인해 환경적 문제를 일으키는 폐감귤피를 재활용하여 천연 대체세제로 가능성에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기 분석

사용된 감귤박은 가공공정으로부터 발생하는 감귤의 껍질을 이용하였으며, 건조시키지 않고 유수분이 있는 상태를 이용하였다. 보관은 냉장

보관으로 약 4°C로 유지시켜 보관하였으며, 최대한 오염이 되지 않은 상태를 유지하여 과육으로부터 분리되고 3일을 넘기지 않고 실험에 이용하였다. 리모넨의 추출을 위해 환류냉각장치와 냉온수조 및 순도 99% 에테르를 이용하였다. 세정실험을 위한 기기 및 재료로 일본산 스탠플러 충전용 유성잉크를 오염물질로 사용하였으며, 알루미늄 플레이트를 피오염물로 하고 세정 전후의 무게차이 측정을 위해 감도 0.001mg 까지 가능한 전자저울을 이용하였고, 온도변화에 따른 세정효과를 확인하기 위해 항온수조를 사용하였다. 초음파기기로 국내산 화신기계의 Power Sonic 400시리즈에서 410계열을 이용하였다.

2.2 감귤피에서 *d*-limonene oil 추출

과육으로부터 분리시킨 감귤피를 이용하여 자체 제작한 압착기를 이용하여 expression 추출을 시행하였으며, 자체 제작한 압착기의 재질은 강철 스테인레스로 상단부의 완전 개폐가 가능하며 하단부 끝에서 약 5mm 위로 4곳의 배출구를 만들어 유연한 파이프를 이용하여 1차 추출물을 얻는다. 1차 추출물 획득시 미세철망으로 감귤피를 싸서 압착과 동시에 여과를 도모할 수 있게 하였다. 1차적으로 걸러진 감귤피는 감압여과를 이용하여 한번 더 불순물을 제거하여 유수분과 미량의 미세 고형성분의 상태로 얻어진다. 이 상태를 약 24시간 냉장 방치하면 미세 고형성분이 침전되고 감압여과시 혼합된 증류수 층 위에 얇은 오일층이 발생한다. 이 오일층인 정유성분을 *d*-limonene oil로 간주하여 GC-MS로 분석한 결과 라이브러리의 데이터와 일치함을 확인하여 Soxhlet 추출법 중 일반적 ether 추출법을 이용하여 *d*-limonene oil을 추출하였다. 또한 추출한 정유성분을 *n*-hexane과 acetone을 1:1로 섞은 용매를 이용하여 HP5973 Mass Detector를 장착한 HP6890 Series gas chromatograph로 분석하였다. GC조건은 50°C에서 1분간 머무른 후 분당 5°C씩 온도를 올려주었으며, 150°C에서 2분간 체류시간을 주었다.

2.3 세정 실험

2.3.1 오염물질 코팅

오염물질로 일본산 스탠플러 충전용 유성잉

크를 이용하여 피세정물인 알루미늄 플레이트에 오염물질을 도포하는 방법은 다음과 같은 조건으로 실행하였다. 일정한 규격의 초자기구(100ml 비커)에 오염물질인 유성잉크를 알루미늄 플레이트 질편이 충분히 오염이 될 수 있게 30~50ml 정도 넣고 준비한 후, 피오염물질로 이용한 알루미늄 플레이트를 아세톤을 이용하여 재질표면에 손상이 가지 않도록 부드러운 천으로 닦았다[11].

이 피세정물을 80~100°C 건조기에서 2분 동안 건조시켜 오염이 되지 않도록 최대한 깨끗한 상태를 유지하였고 건조 후 피세정물의 무게를 0.001mg까지 측정이 가능한 전자저울을 이용하여 무게를 측정하였다. 피세정물을 오염물질에 약 1분가량 담가 코팅이 충분히 될 수 있도록 하였고, 3분간 매달아 코팅되지 않은 유성잉크들이 흘러내릴 수 있는 조건을 만들어 실험에 영향을 미칠 수 있는 무게 오차를 최소화하였다[12].

잔여 유성잉크가 흘러내지 않으면 75°C의 조건으로 약 8분정도 건조시킨 후 코팅된 피세정물의 무게를 측정하여 기록하였다.

2.3.2 잔막 수율법에 의한 세정실험

250ml 메스실린더를 세정용기로 하고 사용 전에 아세톤으로 깨끗이 세척한 후에 건조기(100°C, 60분)에서 건조시키고, 메스실린더를 항온조에 고정시키고 온도 범위는 25~45°C로 하였다.

세정제로 이용될 *d*-limonene oil은 건조시킨 메스실린더에 10~60%까지 10% 농도별로 나누어 총 용적이 100ml씩 넣어 대조군을 포함하여 7개의 세정용기를 만들고, 시간이 지남에 따라 세정제로 사용된 농도별 *d*-limonene oil의 유성잉크 제거 효율을 확인하였다. 실험 조건들은 Table 1과 같고, 피세정물에 오염물질의 코팅은 상기에서 언급한대로 하였다. 코팅이 된 피세정물 약 3분간 매달아 하단부의 오염물질을 제거하고 동일한 피세정물을 사용하여 실험을 5회 반복하여 피세정물의 무게편차에 따른 실험오차를 최소화 하였다[13].

무게 측정이 끝난 피세정물을 일정한 온도로 유지되고 있는 항온수 안의 세정체에 일정시간인 10초, 30초, 60초, 90초, 120초 및 300초 동안 담가서 세정을 하였다. 피세정물을 세정기에서 꺼내어 100°C로 유지되는 건조기 안에서 약

10분간 건조시켰다. 건조기에서 꺼내 피세정물은 약 8분이 경과한 후에 무게를 측정하였다. 이유는 재질에 따라서 일정한 무게를 갖는 시간이 다르기 때문이며, 또 건조기에 꺼낸 부품은 시간에 따라 무게가 약간씩 증가하기 때문에 일정시간 경과 후 무게를 측정해야 한다 [11-13].

초기에 코팅한 오염물질의 양과 세정한 후 제거된 오염물질의 양으로써 제거효율을 식 (1)에 의해 계산하였고[14], 이 제거효율에 의하여 세정제로써의 세정성능을 비교하였다.

$$RE = (CP - WP_{pr} / CP) \times 100 \quad \cdot \cdot \quad [15, 16]$$

RE : Removal Efficiency (%)

CP : 도포된 오염물(잉크) 총 양 (g)

WP : 세정 후 잔류 오염물양 (g)

Table 1은 세정효율을 측정함에 있어서 실험 조건을 나타내는 것으로 세정매로는 *d*-limonene oil을 사용하였고, 피세정 물질로는 알루미늄 절편을 이용하였다. 오염물질로 유성 잉크를 이용하고, 오염물질의 양은 판매용기 기준으로 한 병을 이용하고 세정효과 검증방법으로 담그기 법과 초음파를 이용한 방법을 적용하였으며 재현성을 위해 최소 5번 반복 실험하였다.

Table 1. Condition of cleaning effect

Cleaning solvent	<i>d</i> -limonene oil
Part	Aluminum Plate
Contaminant	oil ink
Amount of contaminant	Bottle 1 ea
Cleaning Method	Dipping, Ultrasonic
Cleaning Temp.(°C)	25,35,45
Cleaning Time (sec)	10,30,60,90,120,300
Number of experiment	3 times

2.4. 초음파 세정 효과 실험

초음파 세정실험은 상기 잔막수율법을 공동 효과가 나타나는 주파수 40kHz의 초음파 존재 하에서 실행하는 실험방법에서는 보다 나은 세정효율을 얻을 수 있었고, 잔막수율을 구하는 식은 동일하게 시행하였다. 초음파의 주파수를 증가시키면 일정크기 이상이 되는 중간주파수

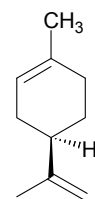
에서 고주파수 영역인 60~200kHz와 1MHz에서는 공동효과를 넘어선 분자들 간의 가속도 효과가 일어나서 *d*-limonene oil 자체의 세정 효과를 측정하는데 오차를 범할 수 있어 주파수의 크기를 일정크기인 40~80kHz 범위 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. *d*-limonene oil 추출

압착기로 추출한 유성 성분을 정제하여 GC-MS로 분석한 결과 추출한 유성 성분이 *d*-limonene oil임을 확인 할 수 있었다. Fig. 1은 Soxhlet 추출법으로 추출한 오일성분을 GC/MS로 정성분석한 것으로 감귤박에 *d*-limonene이 함유되어 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 추출한 오일성분의 무게를 측정된 결과 약 1.5 w/v%의 정유성분이 추출되었음을 확인 할 수 있었다.

감귤박에는 약 1.52%의 정유성분이 함유되어 있었으며 대부분이 limonene이었다. Table 2에는 상용 limonene과 본 실험으로 추출한 limonene의 기본 비교 물성을 나타내었다. 물리 화학적 특성 측정 결과, 상용 limonene과 본 실험에서 감귤박으로부터 추출한 limonene의 물성차이가 없는 것으로 측정되었으며 또한, GC 측정결과 농도는 약 12500ppm로 나타내었다.



1(+)-limonene

Table 2. Characterization of Physical and Chemical to *d*-Limonene

Class	Extract limonene	Current limonene
Molecular Weight	136	136.24
Boiling Point	177-180°C	178°C
Specific Gravity	0.85	0.848
Soluble Solvents	EtOH, ether	EtOH, ether

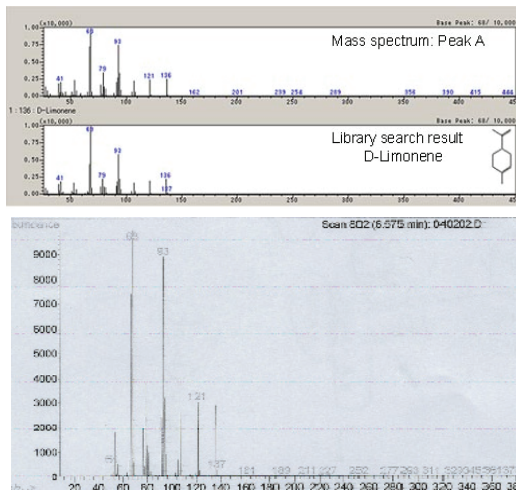


Fig. 1. Quality analysis of *d*-limonene.

Fig. 2는 Soxhlet 추출법으로 추출한 오일성분을 GC로 정량 분석한 것으로 용매로 2500배 희석한 *d*-limonene의 농도가 4.842ppm를 나타내었다. 이로서 감귤박 중 *d*-limonene 오일의 순농도를 약 12000ppm, 즉 매우 고농도로 *d*-limonene 오일이 감귤박에 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

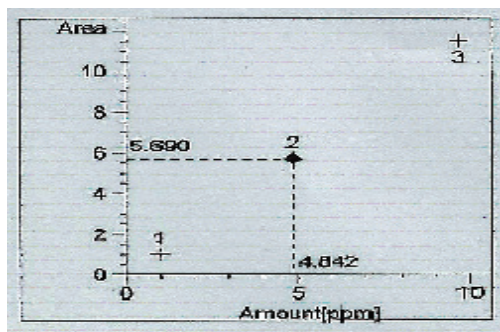


Fig. 2. Quantitative analysis of *d*-limonene on mandarin peels.

3.2. 세정실험 결과

3.2.1. 농도별 세정효율

농도별로 *d*-limonene oil과 증류수를 세정용기에 넣어 100ml로 만들고 편의상 이 용액을 리모넨 세정용액이라 명하고 결과를 확인하였다. Fig. 3과 4에 나타내었듯이 리모넨의 농도가 증가할수록 세정효과 또한 증가함을 확인할 수 있었으나 경제적인 측면을 고려한다면 최소한의 농도로 최상의 세정력을 보이는 최적농도가 필요한데 본 실험 결과 약 30~50% 최적농도로 확인되었다. Table 3은 농도에 따른 세정효율을 나타내었다. 리모넨 세정용액에 넣은 오염된 피오염 물질은 시간이 지남에 따라 그 제거 효율이 증가하다 일정 수준에서 더 이상은 제거 효율이 증가되지 않음이 확인되었다 [14-16]. 세정효율의 크기가 시간이 지남에 따라 계속 증가하지 않는 것은 알루미늄 질편에 코팅된 오염물질과 그것을 제거시키는 농도별 *d*-limonene oil의 화학반응이 한계에 도달하여 더 이상의 반응이 일어나지 않는 포화상태가 되어 제거효율이 감소된 것으로 판단하였다.

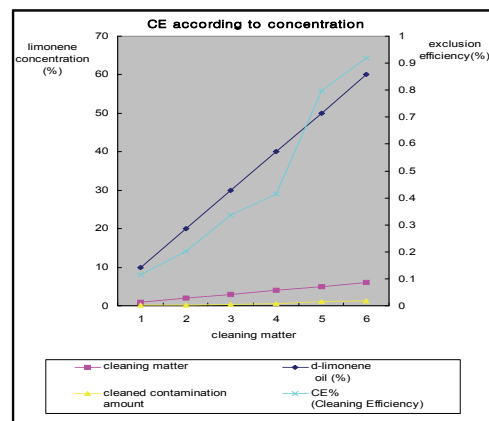


Fig. 3. CE according to concentration.

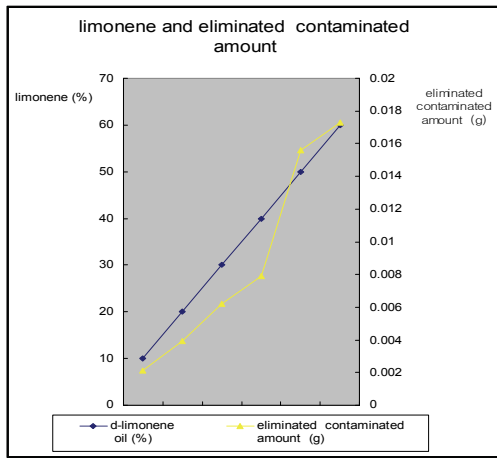


Fig. 4. *d*-limonene oil concentration and eliminated contaminant.

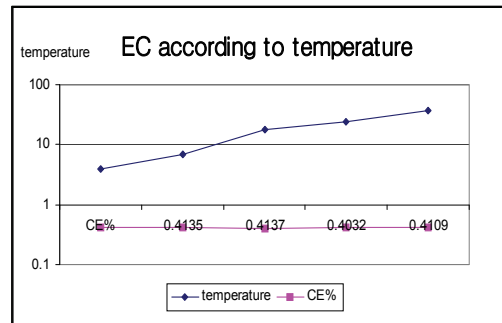


Fig. 5. EC according to temperature.

Table 3. Cleaning Efficiency according to Concentration

passive cleaned matter	1	2	3	4	5	6
<i>d</i> -limonene oil concentration(%)	10	20	30	40	50	60
eliminated contaminated amount(g)	0.0021	0.0039	0.0062	0.0079	0.0156	0.0163
Cleaning Efficiency(%)	0.1149	0.2015	0.337	0.4135	0.6991	0.8186

3.2.2. 온도변화에 따른 세정효과

Fig. 5에서 보여주듯이 온도의 변화로 인한 세정효율의 차이를 확인할 수 있었으나 그 영향은 미비한 것으로 확인되었다. 실온(24℃), 체온(37℃), 저온(5~7℃)에서 동일조건으로 실험을 하였으나 제거효율에는 큰 변화를 주지 않았다.

3.2.3. 초음파 조건하에서 세정효율의 변화

Fig. 6에서 보여주듯이 약 40kHz의 주파수가 있는 초음파의 조건을 부여하고 실온에서 세정효율을 측정 한 결과, 약 10%의 농도로도 거의 완벽한 제거 효율을 보였으며 제거되는 시간도 매우 단축됨을 알 수 있었다.

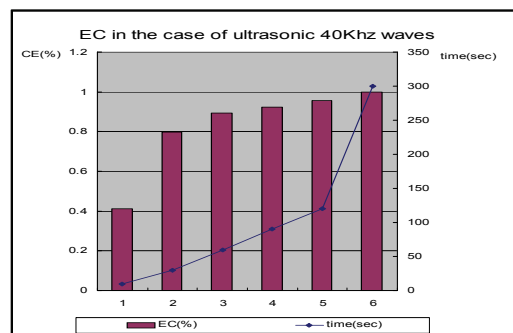


Fig. 6. EC in the case of ultrasonic waves (*d*-limonene oil 10%, 24℃).

4. 결론

제주산 감귤박에는 *d*-limonene oil이 함유되어 있음이 검증되었으며 *d*-limonene oil의 효과적이고 실용적인 적용을 위해서는 신속하고 간편하게 얻을 수 있는 대량추출 방법이 요구되고, 감귤피로부터 얻을 수 있는 순수 *d*-limonene oil은 약 12,000ppm 정도이지만 안정한 대량추출법이 개발된다면 보편적인 실생활로의 응용할 수 있으리라 전망된다.

1. 세정성 검증 결과 온도에 따른 세정 효율에는 큰 영향을 미치지 않았으며 농도에 따른 세정 효율의 차이는 확인할 수 있었다. 최소 10%정도의 *d*-limonene oil부터 세정성능을 가늠할 수 있었으며 농도가 증가할수록 세정효의 크기도 증가함을 확인하였다. 적정 *d*-limonene oil의 세정농도는 40~50%로 확인되었다.

2. 40kHz의 초음파가 있는 조건하에서는 상당히 우수한 제거효율을 보이는 원인은 순수 초음파 자체에서만 발생하는 공동효과(cavitation)로 세정력이 나타나 *d*-limonene oil의 화학적 세정효과와 초음파에서 발생하는 캐비테이션의 물리적 세정효과가 합쳐진 시너지 효과로 인해서 세정성이 극대화되어 적은 *d*-limonene oil 농도로 단시간 내에 우수한 세정성을 보여주었다.

참고 문헌

1. E. Y. Lee, Optimization of Separation Process of Bioflavonoids and Dietary Fibers from Tangerine Peels using Hollow Fiber Membrane, *J. of Food Sci. Tech.*, **30(1)**, 151 (1998).
2. C. M. Kim, Taxonomical and phytochemical Studies of Citrus Plants Native to Je Ju Island(1), *J. of Kor. Nat. Prod. Sci.*, **10(1)**, 53 (2001).
3. Y. S. Ha, Chracterization of Emulsion Properties for D-limonene, *J. of Kor. Envir. Sci.*, **7(6)**, 875 (1998).
4. S. K. Jung, S. H. Kim, Status of Citrus Fruit Production and View of Utilization in Cheju, *Kor. Soc. of Food Sci. and Nutri.*, **5(2)**, 42 (2000).
5. J. S. Ko, S. H. Kim. Physicochemical Properties and Chemical Compositions of Citrus Fruits Produced in Cheju, *J. of the Kor. Agr. Chem. Soc.*, **38(6)**, 541-545 (1995)
6. S. Langer and D. L. Wise, Medical Applications of Controlled Release, CRC Press, Florida, U.S.A., 2, 2 (2004).
7. H. B. Rosen, J Chang, G. E. Wnek, R. J. Linhardt and R. Langer, Bioerodible polyanhydrides for controlled drug delivery, *Biomaterials.*, 4, 131 (2004).
8. A. J. Corraz et. al., Dual-Action Penems and Carbapenems, *J. Med. Chem.*, **35**, 1828 (2002).
9. A. C. Oyrton, Jr. Monteiro, Claudio Airoldi, Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system, *Inter. J. of Bio. Macro.*, **26**, 119 (1999).
10. R.I., Sekiguchi, Miura, K., Yagi, R. and Oba, K., Individual removals of anionic surfactants in municipal sewage treatment plants. *Yakagaku*, 24(5), 311~313, 1995.
11. E. W. Flick., *Industrial Solvent Handbook*, 4th ed., Noyes Data Corp. 255(2001).
12. L. B. Rex, *A Guide to Activated Carbon for Semi-Aqueous Processing*, Precision Cleaning, 29, (2008).
13. J. B., Dukee, Equiping for Cosolvent Cleaning, Rinsing and Drying-Part I, *Precision Cleaning*, *October*, 13(2004).
14. A. C. Greene, R. D. Cormia, Evaluating Cleaning Efficiencies of CFC Replacement Systems in the Disk-Drive Industry Using Surface Analytical Techniques, *Micro-contamination*, *Canon Communications*, **352**, (2002).
15. C. P. Wong, W. O. Gillum, Transactions on Components Packing and Manufacturing Technology, **19**, 119, (2006).
16. H. Tsuruta, Absorption of solvent mixture, *Ind. Health*, 34, 369(2006).