

# 폼알데하이드 흡착능에 대한 커피부산물의 열처리 조건 영향<sup>1</sup>

안 세 희<sup>2,†</sup>

## Effect of Heating Temperature and Time of Coffee Waste on The Adsorptivity of Formaldehyde<sup>1</sup>

Sye Hee Ahn<sup>2,†</sup>

### 요 약

본 연구는 커피부산물(이하 CW)의 재자원화 방안으로 여러 조건에서 열처리한 CW를 폼알데하이드(이하 HCHO)와 함께 데시케이터에 방치한 후, CW에 흡착된 HCHO 양을 아세틸아세톤법과 dinitrophenylhydrazine (이하 DNPH) 법으로 측정 및 비교하여 섬유판 제조에 있어 흡착제로서 CW의 적용 가능성을 탐색하기 위하여 수행하였다. 데시케이터 내의 증류수에 흡착된 HCHO 양을 아세틸아세톤법으로 측정한 결과 열처리하지 않은 CW에서 가장 낮았고 100℃의 열처리 온도까지 계속 증가하였으나, 100℃ 이상의 온도에서는 차이가 없었다. CW에 직접 흡착된 HCHO 양은 100℃에서 열처리한 CW에서 가장 높았으며, 50℃, 150℃, 0℃, 250℃ 그리고 200℃ 순으로 측정되었다. DNPH법으로 측정한 CW의 HCHO 흡착능 결과는 데시케이터 내에 HCHO와 함께 방치시킨 무열처리 CW의 증류수에 교반시킨 용액에서는 HCHO가 검출되지 않은 반면, 열처리 CW 교반액에서는 일정량의 HCHO가 검출되었다. 그 검출량은 100℃에서 10분간 열처리시킨 CW에서 가장 높았다. 또한 HCHO가 흡착된 CW 자체의 HCHO 양은 열처리 시간과 상관없이 100℃의 열처리 온도까지 계속 증가하였으나, 그 이상의 열처리 온도에서는 HCHO 검출량의 증가폭이 줄거나 검출량이 감소하는 것으로 나타났다. 결과를 종합하면, 최대 HCHO 흡착을 위한 CW의 열처리 조건으로 기술적 그리고 경제적 측면을 고려하여 100~150℃의 온도 범위에서 10분으로 판단되며, 이 열처리 CW를 섬유판 제조에 있어 흡착제로 일정량 첨가한다면 기존 섬유판의 HCHO 방산량을 낮출 수 있는 하나의 방안이 될 것으로 생각한다.

### ABSTRACT

This study was conducted to examine the potential use of coffee waste (CW) as an adsorbent of HCHO by adding into fiberboard. For the purpose, CW treated with various temperatures and times was placed in desiccator with a HCHO solution and then the HCHO adsorptivity of the CW was measured by acetylacetone (ATAN) and DNPH

<sup>1</sup> Date Received January 27, 2015, Date Accepted March 31, 2015

<sup>2</sup> 대구대학교 생명환경대학 산림자원학과, Department of Forest Resources, Daegu University, Kyongsan 712-714, Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author) : 안세희(e-mail: shahn@daegu.ac.kr)

methods. In the results of ATAN analysis, amount of HCHO adsorbed in distilled water was the lowest on the non-treated CW and steadily increased to 100°C-treated temperature. However, over the 100°C, heating temperature (H-Temp) had not an effect on the HCHO adsorptivity of CW. Amount of HCHO adsorbed on CW itself was the highest at 100°C H-Temp, following by 50°C, 150°C, 0°C, 250°C and 200°C. For the HCHO adsorptivity of CW measured by DNPH methods, HCHO was not detected in the distilled water stirred with non-treated CW, but detected from the distilled water stirred with heating-treated CW. The content was the highest in the CW heating-treated at 100°C for 10 min. In addition, HCHO adsorbed on CW itself increased to the H-Temp of 100°C regardless of heating time, but decreased or reduced greatly degree of the increase over 100°C H-Temp. In conclusion, optimal heating conditions of CW for the HCHO adsorption might be H-Temp between 100 and 150°C with 10 min according as technical and economical reasons. Heating-treated CW manufactured with above the conditions can be used as an adsorbent in conventional fiberboard production for reducing HCHO emission.

*Keywords* : coffee waste, formaldehyde emission, adsorptivity, acetylacetone, dinitrophenylhydrazine

## 1. 서 론

아미노계 접착제로 제조된 파티클보드, 섬유판, 합판 등으로 생산된 건축자재 및 가구에서 방출되어 나오는 비교적 높은 농도의 폼알데하이드가 인체에 유해한 것으로 판명되며, 많은 선진국에서 폼알데하이드 방산에 대하여 엄격한 규제가 이루어지고 있는 상황이다. 우리나라에서도 “다중이용시설 등의 실내공기질 관리법”에 따라 상기 제품군에서 방출되는 폼알데하이드를 법적으로 규제하고 있다(Department of the Environment 2011). 이와 같이 석유화학계 접착제인 요소수지를 사용한 목질계 판상재로부터 과도하게 방출되는 폼알데하이드를 억제하기 위하여 정부 및 관련업체에서는 규제 강화 및 품질인증제와 같은 정책을 시행 또는 추진 중에 있으나, 기술적인 접근을 통한 해결 방안 마련은 현재 상황에서 크게 미진한 실정이다. 따라서 폼알데하이드 방산에 대한 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 기술적인 방안의 강구가 필요한 상황이다.

아미노계 접착제를 적용시켜 제조한 목질보드 제품에서 발생하는 폼알데하이드 방산량을 저감시키는 기술에는 천연계 대체 접착제의 사용(Yang *et al.* 2006; Yang *et al.* 2009; Yang *et al.* 2012), 접착제 제조시 포르알데히드 몰비 저감(Que *et al.* 2007), 단합성에 의한 접착제 제조(Lee *et al.* 2010), 포착제 첨가(Kim *et al.* 2008) 등과 같은 화학적인 방법

과 도장 및 overlay와 같은 물리적인 방법(Park *et al.* 2004) 등이 개발 또는 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 방법을 이용하여 제조한 목질보드 제품은 강도의 저하 및 제조원가의 상승을 초래할 것으로 판단되며, 따라서 이러한 문제점을 해결하면서 폼알데하이드 방산량을 저감시킬 수 있는 효율적인 방안에 대한 기술 개발이 필요한 실정이다.

상기의 모든 목적들을 충족시킬 수 있는 방안을 탐색하는 과정에서 인스턴트 및 원두 커피 제조시에 발생하는 커피부산물의 이용에 대한 가능성을 확인하는 연구가 필요할 것으로 판단하였으며, 그 이유는 다음과 같다. 먼저 커피부산물(coffee waste)은 인스턴트 및 원두 커피의 제조 공정에서 발생하는 폐기물로서, 커피 진액을 추출하고 남은 찌꺼기이다. 따라서 그 발생량은 1톤의 원두에서 약 480 kg 정도에 달하는데 2009년 기준으로 전 세계적으로 730만톤의 생두가 수확되었으므로(ICO 2013), 연간 약 350만 톤의 커피부산물의 확보가 산술적으로 가능하다. 국내의 경우, 2009년 기준으로 생두 및 원두 수입량은 각각 96,000톤과 3,500톤으로 매년 10% 내외의 증가세를 보이고 있으므로 원료의 용이한 수급이 가능하다(Kim 2011). 다음으로 이렇게 발생하는 커피부산물은 현재 가정이나 커피전문점에서 탈취제, 비료, 동물 사료 및 보일러용 원료 등의 용도로만 재활용되고 있으며, 많은 양이 폐기 처분되고 있어 무상 또는 저렴한 가격으로 원료의 확보가 가

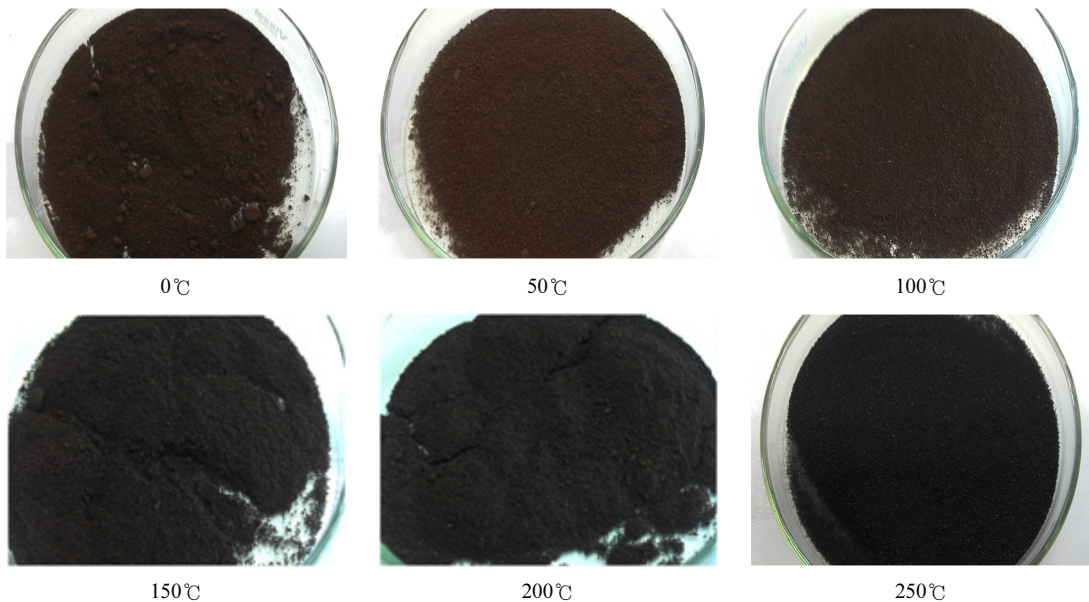


Fig. 1. Images of coffee waste treated with various temperatures.

능하다. 한편 커피부산물은 우수한 흡착능을 보유하고 있어 하수 내에 함유된 인체 유해성분의 제거 (Lee *et al.* 1998; Boonamnuayvitaya *et al.* 2004; Pickrell *et al.* 1986), 활성탄의 원료(Baqueroa *et al.* 2003), 목재 접착제의 원료(Khan & Ashraf 2004)로써 사용 가능성에 대한 연구 결과가 보고되었다. 마지막으로 커피부산물의 소각시 다이옥신과 같은 물질의 배출로 환경오염을 일으킬 수 있으며(personal communication), 따라서 이에 대한 효율적인 처리 및 재이용 방안과 이에 대한 재자원화를 위한 기술 개발이 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다양한 조건에서 열처리한 커피부산물의 폼알데하이드 흡착능을 여러 방법으로 조사하고, 이 결과를 토대로 섬유판용 폼알데하이드 흡착제로써 커피부산물의 사용 가능성을 확인하기 위하여 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료 및 화학적 조성 분석

본 연구에서 흡착제로 사용된 커피부산물(coffee waste, 이하 CW)은 청주 및 대구에서 영업 중에 있는 커피전문점 및 한국 네슬레(충북, 청원)에서 수집한 것을 함께 사용하였다. 수집된 CW의 최초 함수율은 44-61% 범위로 수집한 장소에 따라 다양하였으며, 결과적으로 확보된 CW를 상온에서 먼저 기건을 실시하여 함수율을  $15 \pm 2\%$ 로 조절하였다(Fig. 1). 한편, CW의 화학적 조성은 Ahn *et al.* (2014)에 의하여 수행된 방법에 따라 분석하였다.

### 2.2. 커피부산물의 열처리

CW의 열처리 정도에 따른 폼알데하이드(이하 HCHO) 흡착능을 비교하기 위하여 전기회화로(Wise Therm F-5, Witeg, Germany)에 기건시킨 CW를 넣고, 50, 100, 150, 200, 250°C에서 5, 10 및 20분간

열처리를 실시하였다(Fig. 1). 무열처리 및 열처리가 완료된 CW는 함수율에 따른 흡착능에 대한 오차를 최소화하기 위하여  $5.5 \pm 0.5\%$ 로 조절하였으며, 폼알데하이드 흡착능에 대한 실험 전까지 밀봉된 지퍼백에 보관하였다.

### 2.3. 커피부산물의 전자현미경 관찰

열처리 조건에 따른 CW의 차이를 시각적으로 확인하기 위하여 전계방출 주사전자현미경(Field emission Scanning Electron Microscopy, 이하 FE-SEM)을 이용하여 무열처리 및 열처리 CW의 표면을 관찰하였다. FE-SEM 관찰은 양면 탄소 접착테이프를 이용하여 금속 stud 위에 CW를 올려 고정시키고 백금을 이용하여 약 100 nm의 두께로 sputter-coating을 실시한 후, FE-SEM (Hitachi S-4300, Japan)을 이용하여 15 kV의 가속전압에서 관찰하였다.

### 2.4. 폼알데하이드 흡착능 측정

CW의 흡착능은 먼저 “국립산림과학원” 고시 제 2010-09호에 명시된 데시케이터법을 토대로 측정하였다(Korea Forest Research Institute 2010). 즉, 데시케이터 내에 5% 농도로 희석시킨 폼알데하이드 용액 5 mL와 CW없이 그리고 무열처리 및 열처리된 CW를 각각 넣고 일정시간을 방치한 후, 증류수에 결합한 HCHO량을 아세틸아세톤 방법을 이용하여 적외선분광기로 측정하였다. 이 측정 방법은 CW의 HCHO 흡착능이 증류수의 HCHO 농도에 반비례한다는 가정에서 각 조건 간에 HCHO 흡착능을 비교한 것이다. 그러나 상기의 가정은 무열처리 CW의 양(0, 1, 2, 2.5, 3, 5, 7.5, 10, 20, 30 g) 및 함수율( $5.5 \pm 0.5\%$ ,  $8.5 \pm 0.5\%$ ), 데시케이터 내의 증류수량(100, 300 mL), 데시케이터 내에서 방치시간(30, 60, 90, 120분)을 다양하게 적용시켜 CW의 HCHO 흡착능 측정방법을 표준화하였다. 이 표준화 실험결과에 따라 CW의 양과 함수율을 10 g 및  $5.5 \pm 0.5\%$

로 고정하였으며, 데시케이터 내의 증류수 양과 방치 시간은 각각 100 mL와 60분으로 정하였다.

한편, CW에 흡착된 실제 HCHO 양을 얻기 위하여 HCHO 용액과 함께 60분간 데시케이터 내에서 방치하였던 CW 3 g을 데시케이터 실험의 종료와 함께 100 mL의 증류수가 담긴 250 mL의 비이커에 넣고 60분간 2.5 cm의 교반자석과 함께 상온에서 격렬히 교반시켰다. 다음으로 교반이 완료된 CW액을 filter paper (No. 2, Adventec, Kyoto, Japan)로 여과시켰으며, filter paper를 통과한 용액에 대하여 아세틸아세톤법을 이용하여 적외선분광기로 측정하는 방법(Korea Forest Research Institute 2010)과 dinitrophenylhydrazine (이하 DNPH)로 HCHO를 유도체화하여 High Performance Liquid Chromatograph (이하 HPLC; HP 1100, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA)로 측정하는 방법을 통하여 CW 내에 흡착된 HCHO량을 간접적으로 비교하였다.

DNPH법의 자세한 실험 과정은 다음과 같다. HCHO가 흡착된 용액의 분석을 위하여 35% 농도의 HCl 35.6 mL에 2,4-DNPH 0.1 g을 넣고 녹을 때까지 가열한 다음, 증류수를 넣어 100 mL로 조제한 0.1% DNPH 시액을 검액과 반응시킨 것을 HPLC로 분석하였다(Yi *et al.* 2013). 또한 HCHO가 흡착된 CW 3 g을 공기가 차단된 상태의 반응기에 넣고 40°C의 온도로 일정시간 반응시킨 후, 마지막으로 30분간 He 가스의 공급과 함께 반응기 내부의 공기를 배기시키면서 DNPH 시약이 코팅되어 있는 카트리지에 흡착된 HCHO를 직접적으로 측정하였다. 이때 오존에 의한 간섭작용을 배제하기 위하여 DNPH 카트리지 앞쪽에 오존 스크리버를 직렬로 연결하였으며, DNPH 유도체화된 물질을 acetonitrile로 용출한 액을 검액으로 사용하여 HPLC로 분석하였다(Yi *et al.* 2013). HPLC 분석을 위한 조건으로 이동상은 acetonitrile과 증류수를 60 : 40의 비율로 혼합하여 사용하였고, column은 Perkin Elmer Choice C18 (250 mm × 4.6 mm)을 사용하여 35°C의 온도에서 1 mL/min의 유속으로 분석을 실시하였으며, 검출 파장은 360 nm로 조정하였다.

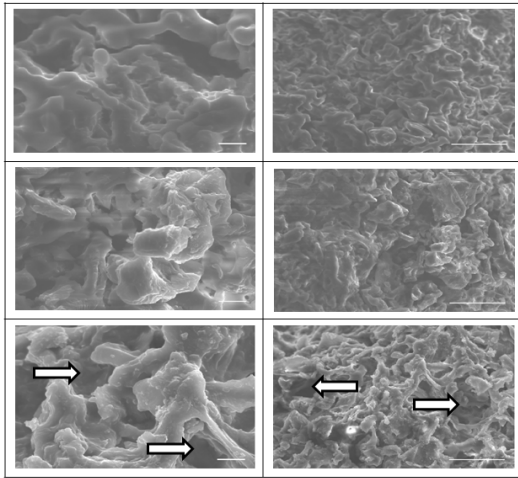


Fig. 2. Scanning electron microscopic images of non-treated coffee waste (top), coffee waste treated with the temperatures of 50°C (middle) and 250°C (bottom). Bar = 1  $\mu$ m. Arrows mean the cavity produced by the heating treatment of coffee waste.

## 2.5. 실험설계 및 통계 분석

CW의 열처리 온도에 따른 HCHO 흡착능의 차이를 확인하기 위하여 무열처리 및 50, 100, 150, 200, 250°C에서 10분 동안 열처리한 CW의 HCHO 흡착량을 조사하였다(1 × 6). 그 결과를 토대로 열처리 온도를 무열처리, 50, 100, 150°C로 고정하고 열처리 시간을 10분과 20분으로 조절하여 열처리 CW의 HCHO 흡착량을 조사하였으며(2 × 3), 두 결과를 종합하여 최대 HCHO 흡착을 CW의 열처리 조건을 얻었다.

측정된 각 결과 값은 SAS (Statistical Analysis System) 프로그램에 의하여 분산분석을 실시하였으며, 그 분석은 95%의 신뢰범위에서 실시하였다. 통계학적으로  $p < 0.05$  수준에서 영향을 받았을 경우 Fisher's LSD (least significant different: 최소유의차) 검정을 다중비교 방법 중에 가장 많이 사용되는 Student t-test에 의해 실시하여 각 데이터의 평균치 간의 차이가 유의한지 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이화학적 성질

커피부산물(이하 CW)은 23.5%의 전섬유소, 11.6%의 단백질, 22.7%의 지방/오일, 41.7%의 리그닌 그리고 0.5%의 회분을 함유하고 있었다(Ahn *et al.* 2014). 한편, 2.1절에서 언급한 바와 같이 수거된 CW는 매우 많은 수분(44.1-61.3%)을 함유하였으나, 기건만으로도 용이한 건조가 가능한 것으로 나타났다. 또한 CW에 대한 열처리 온도가 올라감에 따라 함수율은 감소하였으며, 250°C에서 열처리한 CW의 함수율은 2.0% 전후로 측정되었다.

### 3.2. 전자현미경을 이용한 관찰

Fig. 2는 수거한 CW 및 50°C와 250°C에서 열처리한 CW를 전계방출 주사전자현미경으로 관찰한 것으로, 무열처리와 50°C에서 열처리한 CW의 구조 간에서는 큰 차이를 확인할 수 없었다. 그러나 250°C에서 열처리한 CW는 공극이 많아진 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 CW의 열처리 온도 상승에 따른 표면적의 증가와 HCHO 흡착능과의 관계에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 판단된다.

### 3.3. 폼알데하이드 흡착능

#### 3.3.1. 아세틸아세톤법

CW의 HCHO 흡착량을 측정하기 위하여 테시케이터 내에 5% 농도의 HCHO 용액 5 mL와 10 g의 무열처리 및 50~250°C의 온도에서 열처리한 CW를 함께 넣고 1시간을 방치한 후, 증류수 및 CW에 흡착된 HCHO의 양을 아세틸아세톤법을 이용하여 적외선분광기로 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. 먼저 증류수에 흡착된 HCHO량은 무열처리 CW(0°C)에서 가장 낮았으며, 100°C까지 계속 증가하였다(0°C-50°C:  $p = 0.01$ , 50°C-100°C:  $p = 0.01$ ). 그러나 100°C 이상의 온도에서 열처리한 CW를 실험한

폼알데하이드 흡착능에 대한 커피부산물의 열처리 조건 영향

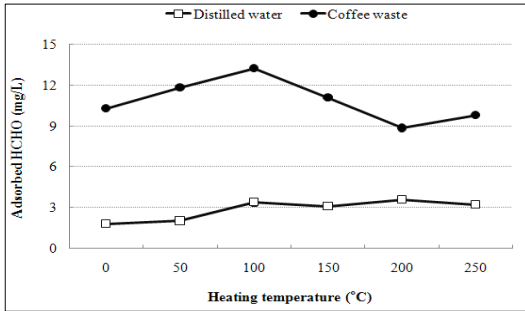


Fig. 3. Amount of formaldehyde adsorbed to distilled water and coffee waste. The coffee waste was treated with various temperatures in furnace for 10 min. The adsorbed formaldehyde was measured by the modified procedure based on 24-hr desiccator method.

데시케이터 내의 증류수에 흡착된 HCHO의 양에는 차이가 없는 것으로 나타났다(100°C-150°C:  $p = 0.13$ , 150°C-200°C:  $p = 0.16$ , 200°C-250°C:  $p = 0.20$ ). 이 결과는 무열처리 CW가 가장 많은 HCHO를 흡착하였으며, 100°C 이상의 온도에서 열처리한 CW의 HCHO 흡착능 간에는 차이가 없다는 것을 의미하는 것이다. 전자현미경을 이용한 CW의 관찰에서 열처리 온도의 증가와 함께 CW 내에 많은 공극이 발생함으로써 표면적이 증가하고 결과적으로 가장 많은 HCHO를 흡착할 것으로 예상했으나, 그 예상과 상이한 결과를 얻었다. 따라서 CW에 흡착된 HCHO의 양을 아세틸아세톤법과 DNPH법으로 직접 측정하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

CW에 흡착된 HCHO량을 조사한 결과, 100°C에서 열처리한 CW가 가장 많은 양의 HCHO를 함유하고 있는 것(13.22 mg/L)으로 측정되었다( $p = 0.01$ ). 다음으로 50°C (11.81 mg/L), 150°C (11.06 mg/L), 0°C (10.29 mg/L), 250°C (9.78 mg/L) 그리고 200°C (8.84 mg/L) 순으로 측정되었다( $p = 0.01$ ). 이와 같이 50~150°C에서 열처리한 CW가 가장 많은 HCHO를 흡착한 이유는 열처리로 CW의 공극이 증가함에 따라 표면적이 넓어지며 많은 양의 HCHO가 흡착된 것으로 추정된다. 반면 200°C 이상에서 열처리한 CW의 경우, 열처리에 의하여 관능기 간에 ether 결합이 형성되고 결과적으로 HCHO가 흡착될 수 있는

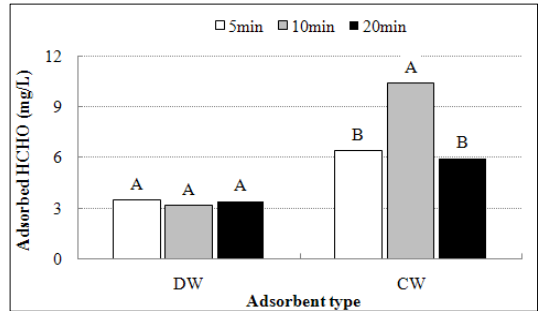


Fig. 4. Effect of heating time on the amount of formaldehyde adsorbed to distilled water and coffee waste. The coffee waste was treated at the temperatures of 150°C and 250°C in furnace. The adsorbed formaldehyde was measured by the modified procedure based on 24-hr desiccator method.

관능기의 수가 감소됨에 따라 HCHO 흡착량이 낮은 것으로 추정된다(Pouwels *et al.* 1987). CW의 열처리 온도에 따른 HCHO 흡착량을 측정한 두 종류의 실험 결과를 종합하면, 100°C~150°C에서 열처리한 CW를 섬유판 제조에 있어 흡착제로 사용하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

상기에서 언급한 바와 같이 150°C 및 250°C로 열처리한 CW와 함께 데시케이터 내에 넣은 증류수에 흡착된 HCHO량은 각각 2.68 mg/L 및 4.02 mg/L로 150°C-열처리 CW의 HCHO 흡착능이 높은 것으로 분석되었다( $p = 0.01$ ). 또한 CW에 직접 흡착된 HCHO량도 150°C-와 250°C-열처리 CW에서 각각 10.86 mg/L와 4.31 mg/L로 150°C-열처리 CW의 HCHO 흡착능이 높았다. 따라서 증류수 및 CW에 흡착되는 HCHO량에 대한 열처리 시간의 영향을 분석하였으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 먼저 증류수에 흡착된 HCHO량은 열처리 시간에 영향을 받지 않았다(5분-10분:  $p = 0.28$ , 5분-20분:  $p = 0.39$ , 10분-20분:  $p = 0.24$ ). 그러나 CW에 직접 흡착된 HCHO량은 10분의 열처리 시간에서 가장 높았으며(5분-10분:  $p = 0.02$ , 10분-20분:  $p = 0.04$ ), 5분과 20분 사이에는 차이가 없었다( $p = 0.26$ ). 결과를 종합하면, 본 연구에서 수행된 조건 가운데 HCHO의 최대 흡착을 위한 CW의 열처리 시간은 10분으로 조사되었다.

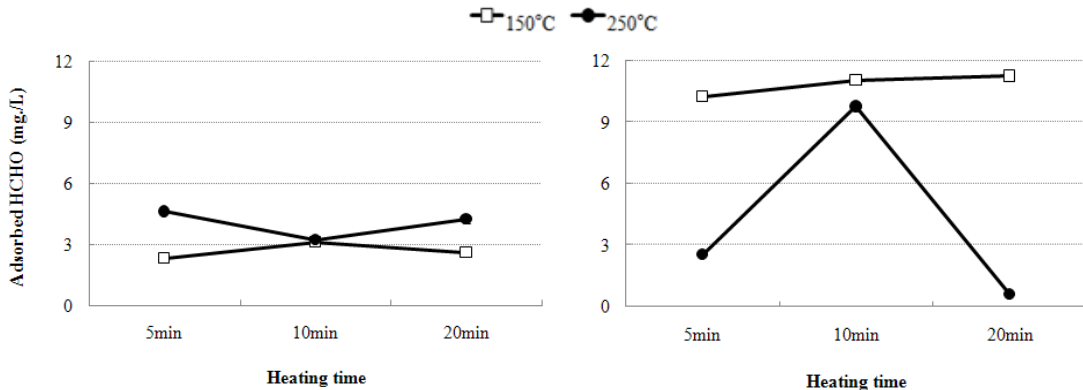


Fig. 5. Interaction effect of heating temperature and time on the amount of formaldehyde adsorbed to distilled water (left) and coffee waste (right).

아세틸아세톤법에 의하여 증류수 및 CW에 흡착된 HCHO량에 대한 열처리 온도와 시간의 상호 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 증류수의 HCHO 흡착량의 경우, 150°C의 열처리 온도에서 열처리 시간을 5분에서 10분으로 연장함에 따라 증가하였으며, 20분의 열처리 시간에서는 다시 감소하였는데 그 차이는 크지 않았다. 반면 250°C의 열처리 온도에서 증류수에 흡착된 HCHO량은 150°C의 열처리 온도와 반대의 결과를 보였으며, 그 차이도 150°C의 열처리 온도보다 큰 것으로 조사되었다. 한편 CW의 HCHO 흡착량은 150°C의 열처리 온도에서는 열처리 시간의 연장과 함께 점진적으로 증가하였으나, 250°C의 열처리 온도에서는 10분의 열처리 시간에서 높은 HCHO 흡착량을 나타냈으며, 5분과 20분의 열처리 시간에서는 상대적으로 매우 적은 양의 HCHO를 흡착하였다. 이와 같이 250°C 및 20분의 열처리한 CW의 낮은 HCHO 흡착량은 고온의 열처리와 함께 CW 내에 존재하는 성분들의 관능기(특히 수산기) 간에 ether 결합 형성이 내부까지 진행되어 HCHO가 흡착될 수 있는 관능기의 수를 감소됨으로서 나타난 결과로 추정된다. 결과를 종합하면, CW의 HCHO 흡착능은 낮은 열처리 온도에서는 열처리 시간에 영향을 크게 받지 않았으나, 높은 열처리 온도에서는 열처리 시간에 의한 영향이 매우 큰 것으로 판단된다.

### 3.3.2 DNPH법

Fig. 6은 데시케이터 내에서 CW의 HCHO 흡착량을 DNPH법으로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 먼저 데시케이터에서 꺼낸 CW를 증류수에 넣고 60분간 격렬하게 교반시킨 후, 증류수에서 검출된 HCHO량을 보면 무열처리 CW 교반액에서는 HCHO가 검출되지 않았다(Fig. 6-좌). 그러나 열처리 CW 교반액에서는 일정량의 HCHO가 검출되었다. 즉, 50, 100, 150°C-열처리 CW 교반액에서 평균 0.04, 0.10, 0.06 mg/L의 HCHO가 검출되어 100°C의 온도에서 열처리한 CW가 가장 많은 HCHO를 흡착하고 있는 것으로 조사되었다. 한편 열처리 시간에 대한 CW의 HCHO 흡착능을 측정한 결과 10분의 열처리 시간에서는 100°C에서 가장 높았으나(0.13 mg/L), 150°C에서 감소하였다. 그러나 20분간 열처리한 CW의 HCHO 흡착능은 열처리 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Fig. 6-좌).

CW 자체에 흡착된 HCHO량을 측정한 결과는 Fig. 6-우와 같다. 무열처리와 50, 100, 150°C-열처리 CW의 HCHO 흡착량은 각각 0.72, 1.35, 2.09, 1.98 µg/mg으로 무열처리 CW와 비교하여 열처리 CW의 HCHO 흡착량이 두 배 이상 높은 것으로 측정되었다. 이 값에 대한 열처리 시간의 영향을 보면, 10분의 열처리 시간에서는 열처리 온도의 증가와 함께

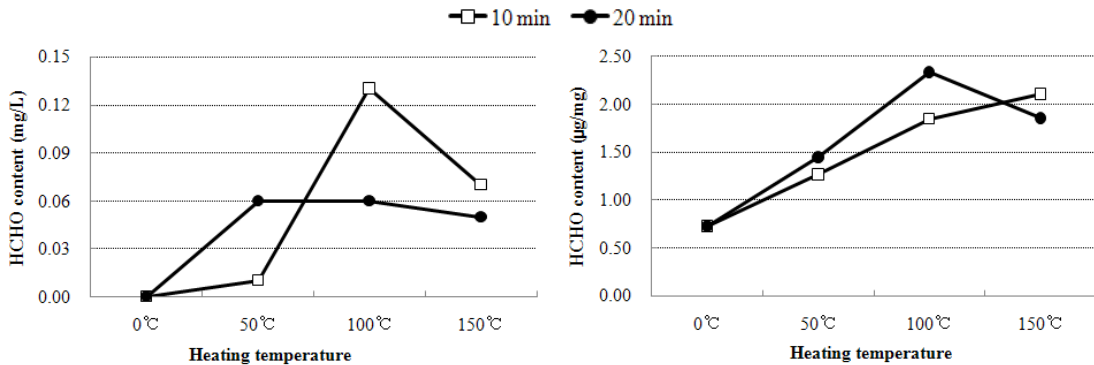


Fig. 6. Amounts of formaldehyde adsorbed to coffee waste. Each value means the amount of formaldehyde included in distilled water (left), which were stirred with non-treated or heat-treated coffee waste for 60 min, and coffee waste itself (right), respectively. The adsorbed formaldehyde was measured by the procedure based on DNPH method.

HCHO 흡착량은 계속 증가하였으나, 150°C의 열처리 온도에서는 증가폭이 크지 않았다(무열처리-50°C: 75%, 50°C-100°C: 46%, 100°C-150°C: 14%). 또한 20분의 열처리 시간에서는 열처리 온도의 증가와 함께 CW의 HCHO 흡착량은 증가하였으나, 150°C의 열처리 온도에서는 감소하는 것으로 나타났다. DNPH법으로 측정된 CW의 HCHO 흡착능 결과를 종합하면, 100°C의 온도에서 10분간 열처리시킨 CW가 HCHO 흡착을 위하여 가장 적절한 열처리 조건으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 인스턴트 또는 원두 커피 제조시 폐기물로 발생하는 CW의 재자원 방안으로 여러 조건에서 열처리한 CW의 HCHO 흡착능을 아세틸아세톤법과 DNPH법으로 측정된 후, 섬유판 제조에 있어 HCHO 흡착제로의 사용 가능성을 검토하기 위하여 수행하였다. 먼저 CW의 HCHO 흡착능은 국립산림과학원에서 규정한 데시케이터법을 토대로 다수의 예비 실험을 통하여 방법을 표준화하였으며, 이 방법에 따라 여러 조건에서 열처리한 CW를 HCHO와 함께 데시케이터에 60분간 방치한 후 흡착된 HCHO량을 아세틸아세톤법과 DNPH법으로 측정하여 CW의

최대 HCHO 흡착을 위한 열처리 조건을 제시하였다.

본 연구를 위하여 수거 및 사용된 CW는 매우 많은 수분을 함유하고 있었으나, 기건만으로도 일정한 수준까지 용이하게 함수율 조절이 가능하였다. 또한 전자현미경 관찰을 통하여, CW를 고온 열처리시 CW의 공극량을 증가하는 것으로 나타났다. 다음으로 아세틸아세톤법으로 측정된 CW에 대한 HCHO 흡착능 결과를 열처리 조건별로 요약하면, 증류수에 흡착된 HCHO량은 무열처리 CW에서 가장 낮았고 100°C의 열처리 온도까지 계속 증가하였으나, 100°C 이상의 온도에서는 차이가 없었다. 다음으로 CW에 직접 흡착된 HCHO량은 100°C에서 열처리한 CW에서 가장 높았으며, 50°C, 150°C, 0°C, 250°C 그리고 200°C 순으로 측정되었다. 다음으로 열처리 온도를 150°C 및 250°C로 고정시킨 상태에서 열처리 시간을 5, 10, 20분으로 조절하여 측정된 CW의 HCHO 흡착능은 10분에서 최대인 것으로 조사되었다. DNPH법으로 측정된 CW의 HCHO 흡착능 결과는 데시케이터 내에 HCHO와 함께 방치한 무열처리 CW를 증류수에 교반시킨 검액에서는 HCHO가 검출되지 않은 반면, 열처리 CW 교반 검액에서는 일정량의 HCHO가 검출되었다. 그 검출량은 100°C에서 10분간 열처리한 CW에서 가장 높았다. 또한 HCHO가 흡착된 CW 자체의 HCHO량은 열처리 시간과 상관없이



100℃의 열처리 온도까지 계속 증가하였으나, 그 이상의 열처리 온도에서는 HCHO 검출량의 증가폭이 줄거나 검출량이 감소하는 것으로 나타났다. 결과를 종합하면, 최대 HCHO 흡착을 위한 CW의 열처리 조건은 기술적 그리고 경제적 측면을 고려하여 100~150℃의 온도 범위에서 10분으로 판단되며, 이 열처리 CW를 섬유판 제조에 있어 흡착제로 일정량 첨가한다면 기존 섬유판의 HCHO 방산량을 낮출 수 있는 하나의 방안이 될 것으로 확신한다. 따라서 현재 상기 최적 조건에서 열처리한 CW를 흡착제로 첨가한 섬유판의 현재 제조 및 이 섬유판에 대한 물성과 HCHO 방산량에 대한 연구를 수행하고 있다. 이 연구 결과를 통하여 CW 첨가량 및 방법 그리고 흡착제 투입 공정 순 등과 같은 현장 적용 가능성과 최적 실용화 조건을 제시할 예정이다.

## 사 사

본 논문은 2012년도 대구대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 실험에 도움을 주신 충북대학교 양인박사님과 서울대학교 농생명과학공동기원 최원실 박사님께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Ahn, B.J., Chang, H.S., Lee, S.M., Choi, D.H., Cho, S.T., Han, G.S., Yang, I. 2014. Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from *Larix kaemferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. *Renewable Energy* 62: 18-23.
- Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D. 2003. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70(2): 779-784.
- Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung S., Tanthapanichakoon, W. 2004 Preparation of activated carbons from coffee residues for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology* 42(2): 159-168.
- Department of the Environment. 2011. Act on indoor air quality management in crowd facilities. Act No.10789.
- International Coffee Organization. 2013. Annual coffee production.
- Khan, M.A., Ashraf, S.M. 2005. Development and characterization of a lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive using coffee bean shell. *Journal of Adhesion Science and Technology* 19(6): 493-509.
- Kim, J.H. 2011. Exploratory study on the strategic advantage of strong medium enterprise in Korean take-out coffee market Caffebene story. *Korean Academy of High Potential Enterprises* 2(1): 37-58.
- Kim, K.W., Lee, S.N., Baek, B.S., Lee, B.H., Kim, H.J., Choi, Y.M., Jang, S.W. 2008. The formaldehyde, VOCs emission of particleboard with cross linked vinyl resin. *Adhesion and interface* 9(1): 28-34.
- Korea Forest Research Institute. 2010. A desiccator method for determination of formaldehyde release from wood based panels. Notification No. 2010-09. KFRI.
- Lee, H.S., Kang, J.W., Yang, W.H., Zong, M.S. 1998. A study on preparation of adsorbent from coffee grounds and removal of trichloroethylene in water treatment. *Korean Journal of Environmental Health Society* 24(2): 20-31.
- Lee, S.M., Park, J.Y., Park, S.B., Park, B.D. 2010. Development of technology and syntheses of melamine-urea-formaldehyde resin adhesives. Research report of Korea Forest Research Institute. 10-20.
- Park, B.D., Kang, E.C., Park, J.Y. 2004. Formaldehyde emission of wood panel products with different surface finishing materials. *Korea*

- Forest Research Institute Journal of Forest Science 67: 112-116.
- Pickrell, J.A., Griffis, L.C., Mokler, B.V., Hobbs, C.H., Kanapilly, G.M., Bathija, A., 1986. Formaldehyde release rate coefficients from selected consumer products. In: Meyer, B., Andrews, B. and Reinhardt, R. M. (eds) Symposium Series, Formaldehyde Release from Wood Products, Washington, DC, American Chemical Society Symposium Series, 385, p. 40.
- Pouwels, A.D., Anneke, T., Eijkel, B.G.B., Boon, J.J. 1987. Characterization of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 11: 417-436.
- Que, Z., Furuno, T., Katoh, S., Nishino, Y. 2007. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. Building and Environment 42(3): 1242-1249.
- Yang, I., Ahn, S.H., Choi, I.G., Kim, H.Y., Oh, S.C. 2009. Adhesives formulated with chemically modified okara and phenol-resorcinol-formaldehyde for bonding fancy veneer onto high-density fiberboard. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15: 398-402.
- Yang, I., Kuo, M.L., Myers, D.J., Pu, A.B. 2006. Comparison of protein-based adhesive resins for wood composites. Journal of Wood Science 52: 503-508.
- Yang, I., Han, G.S., Choi, I.G., Kim, Y.H., Ahn, S.H., Oh, S.C. 2012. Properties of plywood bonded with adhesive resins formulated with enzymatically-hydrolyzed rapeseed flour. Journal of the Korean Wood Science and Technology 40(3): 177-185.
- Yi, G.H., Yun, I.C., Kim, Y.K., Kim, C.C., Choi, G.J., Lee, T.S. 2013. Comparison of ACFAS method and DNPH-LC method for quantitative analysis of formaldehyde in drinking water. Journal of Korean Society of Water and Wastewater 27(6): 827-836.