

ORIGINAL ARTICLE

커피 찌꺼기의 카페인 용출 및 산화분해 특성

신민정 · 김영훈*

안동대학교 환경공학과

Extraction of Caffeine from Spent Coffee Grounds and Oxidative Degradation of Caffeine

MinJeong Shin, Young-Hun Kim*

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

Abstract

During the past few decades, significant increase in the consumption of coffee has led to rapid increase in the production of coffee waste in South Korea. Spent coffee waste is often treated as a general waste and is directly disposed without the necessary treatment. Spent Coffee Grounds (SCGs) can release several organic contaminants, including caffeine. In this study, leaching tests were conducted for SCGs and oxidative degradation of caffeine were also conducted. The tested SCGs contained approximately 4.4 mg caffeine per gram of coffee waste. Results from the leaching tests show that approximately 90% of the caffeine can be extracted at each step during sequential extraction. Advanced oxidation methods for the degradation of caffeine, such as UV/H₂O₂, photo-Fenton reaction, and UV/O₃, were tested. UV radiation has a limited effect on the degradation of caffeine. In particular, UV-A and UV-B radiations present in sunlight cause marginal degradation, thereby indicating that natural degradation of caffeine is minimal. However, O₃ can cause rapid degradation of caffeine, and the values of pseudo-first order rate constants were found to be ranging from 0.817min⁻¹ to 1.506 min⁻¹ when the ozone generation rate was 37.1 g/m³. Additionally, the degradation rate of caffeine is dependent on the wavelength of irradiation.

Key words : Spent coffee grounds, Caffeine, Oxidation, Degradation, Extraction

1. 서론

현대사회에서 인간은 문명이 발달함에 따라 보건과 위생에 관해 많은 관심을 쏟고 있다. 질병에 대처하기 위해 다양한 종류의 의약품들을 섭취하기도 하며, 청결을 위해 비누, 샴푸 등 여러 종류의 화학물질이 혼합된 개인 위생용품들을 사용하고 있다. 이러한 물질들이 수계에서 흔히 발견되고 있다. 이런 물질들을 통칭하여 의약품

및 개인생활용품(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)라고 한다. 현대사회에서는 PPCPs의 사용이 불가피하나 이에 대한 관심이 미흡하고 처리 또한 사각지대에 놓여있는 실정이다. 국립환경과학원에 의하면, 수계에서는 acetaminophen, carbamazepine, sulfamethoxazole, sulfamethazine, lincomycin, triclosan 과 같은 PPCPs가 발견된다. 그 중 제일 잦은 빈도로 검출되는 항목이 카페인이다(Kim, 2008; National

Received 13 September, 2018; Revised 10 December, 2018;

Accepted 11 December, 2018

*Corresponding author: YoungHun Kim, Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea
Phone : +82-54-820-5818
E-mail : youngkim@anu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Institute Of Environmental Research, 2011). 최근 수년간 전 세계적으로 커피의 소비량이 증가하고 있다. 국내 커피소비량도 급격히 증가하였으며 이에 따라 발생하는 커피 찌꺼기는 카페인의 주된 발생원으로, 카페인뿐만 아니라 탄닌 및 폴리페놀과 같은 유기오염물질이 함유되어 있다. 또한 자연계에 노출된 커피 찌꺼기에서 다량의 유기오염물질이 용출될 가능성이 있으며, 수 환경에서 카페인과 다른 PPCPs와 마찬가지로 저농도로 존재하면서(Lacey et al., 2008; Loos et al., 2009; Santos et al., 2009; Sim et al., 2010; Tewori et al., 2011; Kosma et al., 2014) 생태계에 악영향을 미칠 가능성이 높다. 카페인과 중추신경계 및 정신활성물질로(Pohler, 2010), 의학계에서는 중추 신경, 호흡기계 및 심장 자극제, 이뇨제 등으로 사용하고 있다(O'Neil, 2006). 식품의약품안전처에서 권장하는 성인의 일일 섭취량은 400 mg 이하이며(Macdonald, 2010), 치사량은 10 g이다(Goodman and Gilman, 1965). 과다복용 하였을 시에는 두통, 심혈관계 질환, 불안감, 불면증 등의 증상이 나타난다(Pohler, 2010). 카페인은 다른 의약품들과는 달리 처방 없이도 주위에서 흔히 접할 수 있으며, 커피뿐만 아니라 차나 음료에도 흔히 함유되어 있는 물질이다.

인간은 주로 에너지음료, 차, 커피 등을 통해 다량의 카페인을 섭취하고 있다. 그 중 커피는 최근 10년간 다른 차에 비해 소비량이 급격히 증가하고 있으며, 그에 따라 커피 찌꺼기(Spent Coffee Grounds, SCG)의 발생량 또한 증가하고 있다. 커피 찌꺼기는 커피 생두의 수분을 제거한 후 커피를 추출하고 남은 부분으로, 1 ton의 생두에서 SCG는 약 650 kg이 만들어진다(Pfluger, 1975). 2016년 우리나라 생두의 수입량은 143만 톤, 원두는 10만 톤이며, 생두는 매년 약 10%씩, 원두는 약 20%씩 수입량이 증가하고 있다(Korea Customs Service, 2017). 2016년 수입된 모든 생두와 원두를 소비하였을 때 약 100만 톤의 커피 찌꺼기가 생성이 된다.

그러나 커피 찌꺼기가 대량 발생되고 있음에도 불구하고, 커피 찌꺼기의 처리를 위한 법이 부재하기 때문에 커피 찌꺼기의 폐기에 대한 규제가 이루어지지 않고 있다. 대부분의 커피 찌꺼기는 일반폐기물로, 커피음료는 일반폐수로 버려지고 있다. 커피 찌꺼기와 커피 찌꺼기에서 발생하는 부산물은 환경에 악영향을 미칠 수 있으며(Mussatto et al., 2011), 또한 카페인에 만성노출 될

경우 독성이 발현될 것이라 예측 된다. 수계에서는 카페인이 매우 빈번하게 검출되고 있다. 한강수역에서는 0.012~0.373 µg/L(Kim, 2008), 낙동강수역에서는 5.4~558.5 µg/L의 농도로 검출되었다(Son, 2012). 따라서 커피 찌꺼기로부터 카페인의 용출특성과 수중의 카페인에 대한 분해방법을 고려할 필요가 있다.

고도산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP)은 수산화 라디칼과 같은 반응성이 강한 산화제를 이용하여 유기물질을 산화시키는 방법(EPA, 1998)으로, 일반적으로 과산화수소, 자외선, 오존 등의 처리와 함께 수산화라디칼을 생성하여 유기물을 분해한다. AOP는 PPCPs (Abdelmelek, 2011), 농약(Klancar, 2016) 등 기존의 염소소독이나 미생물로 제거하기 어려운 유기물질을 효과적으로 처리할 수 있고 2차오염의 가능성이 적기 때문에 최근 주로 연구되고 있는 방법 중 하나이다. 본 연구에서는 커피 찌꺼기로부터 용출되는 카페인의 용출 특성 및 고도산화공정을 이용한 카페인의 분해 특성을 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

카페인의 추출에 사용된 커피 찌꺼기는 국내 H사의 커피 찌꺼기를 이용하였다. H사는 국내 커피판매의 메이저회사의 하나이며 커피 찌꺼기는 원두의 로스팅 방법이나 커피 제조방식을 고려하지 않고 1일간 발생한 찌꺼기를 모두 수거하여 혼합하였으며 1개 메이저사의 평균적 발생형태의 시료를 만들고자 노력하였다. 커피 찌꺼기는 자연건조하여 수분을 제거한 후 -4 °C에서 보관하였다. 실험 시 마다 12 시간 동안 상온에서 거치하였으며, 균질한 상태를 위해 고루 섞은 다음 그 중 일부를 이용하였다.

표준시약으로는 caffeine (99%, Sigma-aldrich)을 이용하였다. UV의 파장에 따른 카페인 분해율을 조사하기 위해 소비전력 8W인 자외선램프를 사용하여 UV-A (F8T5BL, Sankyo), UV-B (G8T5E, Sankyo), UV-C (G8T5, Sankyo)를 발생시켰다. Hydrogen peroxide (35%, Junsei, Tokyo, Japan), ferrous sulfate heptahydrate (Extra pure, Duksan, Kyeonggido, Korea), titanium dioxide (≥99.5 trace metals basis, Sigma-aldrich, St. Louis, USA)를 사용하였다. 초기 pH조절을 위해 0.1 N

sodium hydroxide (97%, Daejung), 0.1 N hydrochloric acid (37%, Merck, New jersey, USA)를 사용하였다. 시약제조를 위해 사용된 물은 모두 초순수이며 초순수제조기(Pure Power II, 휴먼과학)를 사용하였다. 커피 찌꺼기로부터 카페인을 추출 한 이후 원심분리기(MF600, Hanil)를 통해 원심분리 후 상등액만 추출하여 분석하였다. 오존은 오존발생기(PC-57L, Ozonetec)을 사용하여 제조하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 커피 찌꺼기로부터의 카페인 연속추출

커피 찌꺼기를 연속추출하기 위해 500 mL 용량의 비커를 회분식 반응조로 사용하였다. 물의 온도는 20±2°C, 80±2°C 로 맞추어 사용하였다. 액체의 증발을 고려하여 입구를 호일로 덮은 다음 초순수의 온도를 증가시켰다. 초순수 200 mL에 1 g의 커피 찌꺼기를 가하여 400 rpm으로 교반하며 실험을 진행하였다. 시료는 3시간까지 일정시간마다 채취하여 분석하였다. 실험의 정확도를 위해 동일 실험을 3회 진행하여 평균값을 이용하였다.

2.2.2. 카페인의 산화분해

자연광에 의한 분해정도를 실험하기 위해 분해병에 1 mM 카페인 용액 1 L를 넣고 뚜껑을 닫은 후 자연광 아래에 거치하였다. 실험은 10일 중순경 진행하였으며 분해정도를 분석하였다.

UV, UV/H₂O₂, photo-Fenton, UV/O₃ 조건에서 카페인의 분해를 위해 유리로 제작된 반응조(Fig. 1)를 사용하였다. 자외선에 의한 분해반응을 위해 1 mM 카페인 용액 1 L를 반응조에 주입한 후 균질한 상태를 유지하기 위해 600 rpm으로 교반하면서 실험을 진행하였으며 5분 동안 교반 한 후 UV를 파장별로 조사하였다. UV/H₂O₂ 조건에서는 2 mM 카페인 용액 500 mL, 증류수 495.7 mL를 반응조에 주입하여 회분식 교반기에서 600 rpm으로 5분 동안 교반 한 후, 과산화수소 4.3 mL (50 mM)의 주입과 동시에 UV를 조사하였다. Fenton 및 photo-Fenton 조건에서는 2 mM 카페인 용액 500 mL, 증류수 490.7 mL, 0.1 M Ferrous Sulfate heptahydrate 용액 5 mL를 반응조에 주입하여 회분식 교반기에서 600 rpm으로 5분 동안 혼합한 후, 과산화수소 4.3 mL (50 mM)의 주입과 동시에 UV를 조사하였다. UV/O₃ 조건의 경우 1 mM 카페인 용액 1.5 L를 넣

은 후 산소를 5분간 폭기한 후 오존을 발생시켰으며, 그와 동시에 UV를 조사하였다. 오존은 6.4(Set 1), 8.9(Set 2), 37.1(Set 3) g/m³의 농도로 발생시켰으며 오존발생량은 각각 0.7, 1.0, 3.1 g/hr에 해당한다.

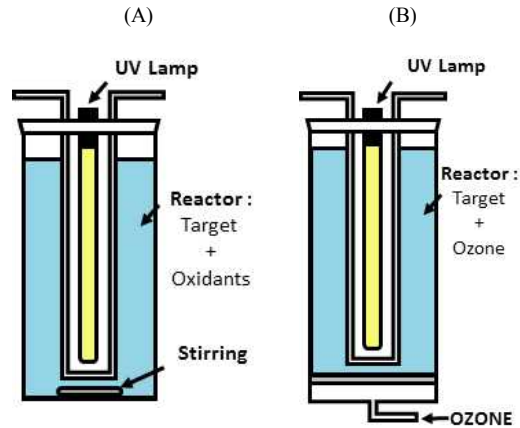


Fig. 1. (A) Redox reaction reactor. (B) Redox reaction reactor using ozone.

2.3. HPLC를 이용한 카페인의 분석

카페인은 Srdjenovic et al.(2008)의 분석 방법을 참고하여 다음과 같이 분석 하였다(Table 1). 모든 시료는 멤브레인 필터(0.45 µm, Advantec)를 이용하여 여과 후 HPLC (1200 Series, Agilent)로 카페인을 분석하였다. 검출기는 Diode Array Detector (DAD)를 이용하였으며, 컬럼은 Eclips XDB-C18(4.6 id×150 mm, 5 µm, Agilent)을 이용하였다. 이동상은 0.1% Tetrahydrofuran 과 Acetonitrile을 9 대 1 비율로 1분에 0.8 mL를 흘려 주었다. 시료의 주입량은 10 µL이다.

2.4. 반응속도

고도산화공정에 의한 카페인의 분해는 UV 및 자연광의 조사로 인한 물 분자의 분해, UV의 조사로 인한 과산화수소의 분해, 2가 철의 촉매작용으로 인한 과산화수소의 분해, 오존의 분해 등으로 인한 수산화라디칼에 의해 분해되거나, 오존에 의해 직접 분해되는 것이라 가정하였으며 유사 1차 반응으로 가정하여 반응속도상수를 도출하였다.

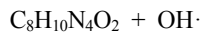
분해반응식은 아래의 식과 같이 표현 할 수 있다(kim,

Table 1. Analytical conditions for determination of caffeine

Instrument	HPLC (1200 Series, Agilent)
Detector	Diode array detection
Wavelength	273 nm
Column	Eclipse XDB-C18 column (4.6 id×150 mm, 5 μm, Agilent)
Column temperature	25 °C
Mobilephase	(A) : (B) = 9 : 1 (A) 0.1% tetrahydrofuran in water (B) Acetonitrile pH 8
Injection volume	10 μL
Flow rate	0.8 mL/min

2008).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (4)$$



→ intermediates → mineraliation

따라서 카페인이 분해되는 속도는 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$-\frac{d[\text{CAF}]}{dt} = k_1[\text{CAF}][\text{OH}\cdot] \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{CAF}]}{dt} = k_2[\text{CAF}][\text{OH}\cdot][\text{O}_3] \quad (2)$$

식 1은 본 연구에서 사용된 산화분해 방법 중 오존을 이용한 방법을 제외한 방법에 대한 것이며, 식 2는 오존을 이용한 방법에 대한 식이다. k 는 수산화 라디칼 및 카페인의 2차 반응 속도 상수이며, $[\text{CAF}]$, $[\text{OH}\cdot]$, $[\text{O}_3]$ 는 각각 카페인, 수산화 라디칼, 오존의 농도이다. 여기서 수산화라디칼 및 오존의 농도가 일정하다고 가정하면 아래와 같이 표현할 수 있으며, 식은 유사 1차 반응으로 나타난다(kim, 2008; Liao et al., 2001)(식 3).

$$-\frac{d[\text{CAF}]}{dt} = k[\text{CAF}] \quad (3)$$

여기서 k 는 유사 1차 속도 상수이며, 단위는 min^{-1} 이다. k 값은 위의 식을 적분하여 얻은 식을 이용하였으며(식 4), 각 실험결과에 대하여 k 값을 구하여 비교하였다.

C_0 는 초기 카페인의 농도, C 는 각 반응의 반응 종결 직전의 카페인의 농도이며, 반응이 종결되지 않은 경우에는 R^2 값이 가장 높은 지점을 선택하여 사용하였으며 최소 3지점 이상을 사용하여 속도상수를 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카페인의 환경적 거동 특성

커피 찌꺼기는 카페인, 탄닌, 폴리페놀과 같은 유기오염물질을 함유하고 있으며, 수 환경에서 용출될 가능성이 있다. 따라서 커피 찌꺼기를 연속추출하여 카페인의 함량을 평가하였다. 커피 찌꺼기 5 g을 끓는 초순수 200 mL에 투입하여 3회 연속추출하였다. 반응시간은 30분이며, 균질한 상태를 유지하기 위해 실험을 진행하는 동안 400 rpm으로 교반하였다. 실험결과 카페인은 1회 추출하였을 때 커피 찌꺼기 1 g당 약 4 mg이 용출되었으며, 추출을 반복할 때 마다 약 90%가 감소된 0.4 mg, 0.04 mg이 검출되었다(Fig. 2). 따라서 1 g의 커피 찌꺼기에서 용출된 카페인은 약 4.4 mg으로 추정되며, Cruz et al.(2012)의 연구결과와 매우 유사하다. 물의 온도를 80 °C와 20 °C로 달리하여 시간별 카페인의 용출을 평가하였다. 카페인은 초기 약 10분 이내에 커피 찌꺼기 1 g당 약 4 mg이 용출되며 20 °C의 경우 3시간동안 추가로 용출되는 양은 미미한 것으로 나타났으며 80 °C에서 용출한 경우 급격한 용출은 없으나 용출이 지속되는 것을

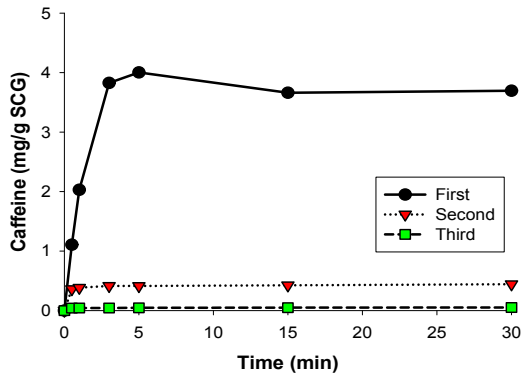


Fig. 2. Sequential extraction of caffeine from SCG.

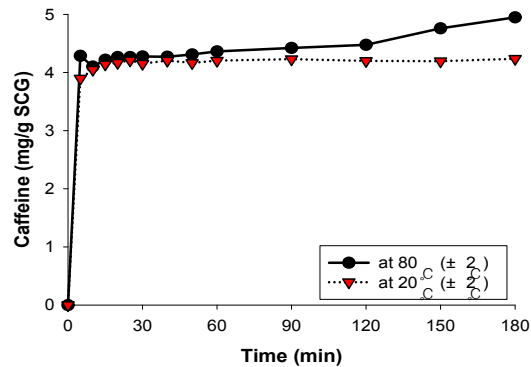


Fig. 3. Extraction of caffeine by hot and cold water.

알 수 있다(Fig. 3). 따라서 커피 찌꺼기가 자연수계에 노출되었을 때 커피 찌꺼기가 포함하고 있는 대부분의 카페인이 쉽게 용출되며 온도에 의한 차이는 크지 않은 것으로 판단된다.

매우 많은 양의 커피 찌꺼기가 자연수에 노출될 경우 카페인 성분은 자연수에 용출될 수 있으며 저농도로 존재하는 경우에도 생태계에 영향을 미칠 우려가 있다. 저농도의 카페인이 노출되었을 때의 위해도에 대한 연구결과는 미흡한 실정이며 일반적으로 카페인은 미생물에 독성을 나타내기 때문에 생물학적 분해법을 고려함과 동시에 물리-화학적 분해법을 연구하여야 한다(Dash and Gumadi, 2006; Kim and Sano, 2008).

3.2. AOP에 의한 카페인 분해

3.2.1. 자외선 및 자연광에 의한 분해

자외선 및 자연광을 조사하여 카페인을 분해하는 실험을 통해 자연계에 노출된 카페인의 화학적인 분해특성을 확인하고자 하였다. 시간에 따른 카페인의 분해를 Fig. 4에 나타내었다. 자연광에 노출된 카페인 성분은 약 72시간 동안 거의 분해되지 않았으며 UV-A를 조사하였을 때 유사한 결과를 나타내었다. 자연광과 UV-A를 조사한 경우와는 상반되게 UV-B, UV-C를 조사한 경우에는 약 82시간 동안 약 92%, 99.8%가 분해가 된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 자연광의 경우 대부분 가시광선이며 일부 UV-A 영역이 포함되어 있어 실제 자연광하에서 카페인이 광분해 되는 것을 기대하기는 어려우나 에너지가 큰 UV-B, UV-C를 조사하여 인위적인 분해는 가능

한 것으로 판단된다.

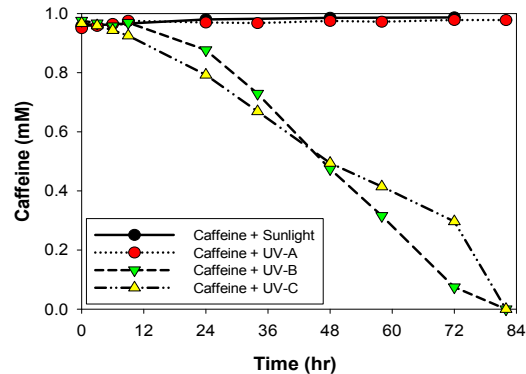


Fig. 4. Degradation of caffeine by irradiation of UV and natural light.

3.2.2. UV/Hydrogen peroxide 공정을 이용한 카페인의 분해

Fig. 5는 50 mM의 과산화수소와 UV를 조사하여 카페인을 분해한 결과이다. UV의 조사 없이 과산화수소만을 이용하였을 때 카페인 성분은 약 10% 분해되었으며 UV-A를 조사하였을 때 약 20%가 분해되었다. UV-A보다 에너지가 큰 UV-B는 반응종료까지 약 96% 분해되었으며 UV-B보다 에너지가 큰 UV-C를 조사한 경우 60분 이내에 카페인이 모두 분해됨을 확인하였다. 유사 1차 속도 상수는 UV의 조사가 없는 경우 0.0062 min^{-1} , UV-A를 조사할 경우 0.0018 min^{-1} , UV-B를 조사할 경우 0.0148 min^{-1} 로 나타났다. UV-C를 조사하였을 때

는 반응속도가 0.106 min^{-1} 으로 다소 높은 경향을 나타냈으며 UV를 조사하지 않은 경우, UV-A, UV-B를 조사하였을 때에 비해 약 17배, 9배, 약 7배 빠른 반응을 보인다. 이러한 photo-fenton의 높은 효율은 선행연구결과에서도 보고되고 있으나 반응조건이 달라 반응속도를 직접적으로 비교하기는 어렵다(Trovo et al., 2013).

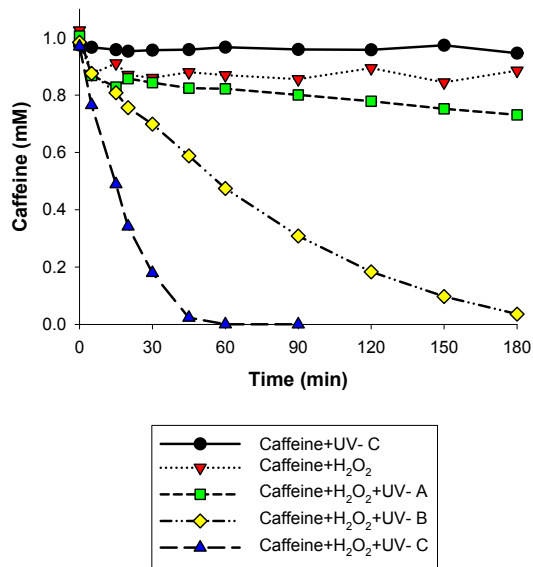


Fig. 5. Degradation of caffeine by UV/H₂O₂ process.

3.2.3. Fenton 공정을 이용한 카페인 분해

UV/H₂O₂ 공정에 2가 철을 추가로 주입한 경우 펜톤 반응의 활성화로 수산화 라디칼의 발생 효율을 증진시킬 수 있다. 철 이온은 촉매로 작용하면서 과산화수소를 분해하여 수산화라디칼을 생성한다. 생성된 수산화 라디칼이 유기오염물질을 분해하면서 2가 철에서 산화된 3가 철은 다시 환원되는 과정을 반복하며 오염물질을 분해한다. pH 3 - 4 조건에서 철 이온이 활성도가 높은 것으로 알려져 있다. UV/H₂O₂ 공정을 이용한 실험 조건에서 촉매로 0.5 mM의 2가 철을 주입하여 실험하였다. Fig. 6은 초기 pH를 조절하지 않은 조건의 실험 결과이다. 2가 철을 주입하지 않은 UV/H₂O₂ 공정을 이용한 실험과 마찬가지로 UV-C를 조사한 경우 60분 이내에 카페인의 분해가 완료됨을 확인하였다. UV-B의 경우에는 180분에 모두 분해되었으며, UV/H₂O₂ 공정을 이용한 실험에서 UV-A의 조사 시에 카페인이 분해가 되지 않았던 것

에 비해 2가 철을 주입하였을 때는 약 80%까지 분해율이 증가하였으며, UV를 조사하지 않은 경우도 약 50%의 카페인이 분해가 되는 것이 확인되었다. 이는 2가 철이 촉매로 작용하면서 수산화 라디칼의 발생 효율이 높아진 것이라 판단된다. 초기 pH를 3으로 설정하였을 때는 pH를 조절하지 않은 경우와 비교하여 3시간까지 분해를 하였을 때, UV를 조사하지 않은 경우 카페인 분해율이 10% 증가하였다(Fig. 7). UV를 조사한 경우 3시간 이내에 95%이상의 카페인이 분해되었으며 UV-B의 경우에 90분, UV-C를 조사하였을 때 30분 이내에 반응이 종결됨을 확인할 수 있다. 따라서 초기 pH 조절 유무에 따라 반응 속도 및 분해율이 차이가 확인되었으며, 초기 pH를 적정수준으로 조절하였을 때 효율이 증대되는 것으로 판단된다. pH를 조절하지 않은 실험의 경우 k값은 UV를 조사하지 않았을 때, UV-A, UV-B, UV-C 각각 0.0015 min^{-1} , 0.0062 min^{-1} , 0.0221 min^{-1} , 0.116 min^{-1} 로 나타났다. 초기 pH를 3으로 설정한 경우에는 k값은 UV를 조사하지 않았을 때, UV-A, UV-B, UV-C 순서로 커졌으며, 각각 0.0045 min^{-1} , 0.0166 min^{-1} , 0.0468 min^{-1} , 0.3065 min^{-1} 로 나타났다. 이는 pH를 조절하지 않은 photo-Fenton 공정 뿐만 아니라 UV/H₂O₂ 공정에 비해 UV-C를 조사한 경우 약 2.6배, 2.8배 높은 수준으로 확인되며 UV를 조사하지 않은 경우 및 UV-A, UV-B를 조사한 경우에는 그 수치가 매우 유사한 것으로 판단된다. 따라서 photo-Fenton 공정에서는 초기 pH가 3인 조건에서 UV-C를 조사하였을 때가 반응 속도 뿐만 아니라 분해 효율도 높은 것으로 나타났다.

3.2.4. UV/O₃ 공정을 이용한 카페인 분해

오존은 오존 발생량을 기준으로 3가지 조건에서 실험을 진행하였다. SET 1은 오존 발생율이 6.4 g/m^3 , SET 2는 8.9 g/m^3 , SET 3은 37.1 g/m^3 이다.

SET 1에서 UV를 조사하였을 때 UV의 파장에 관계없이 30분 이내에 모두 분해되었다(Fig. 7). 그러나 UV를 조사하지 않은 경우는 반응속도뿐만 아니라 분해율도 현저히 떨어졌으며 카페인은 약 30% 제거되었다(Fig. 8). SET 2는 SET 1과 비교하여 반응이 빨라졌으며, SET 1과 마찬가지로 UV의 파장에 따른 차이는 보이지 않았다. 반응은 모두 20분 이내에 종결되었다(Fig. 9). 오존 발생율이 가장 높은 SET 3은 카페인이 5분 이내에 모두 분해되었으며 SET 1, SET 2와 비교하여 반응속도가

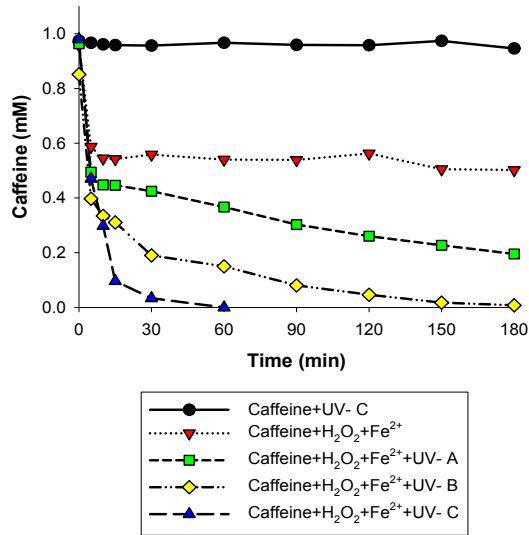


Fig. 6. Degradation of caffeine by photo-Fenton process.

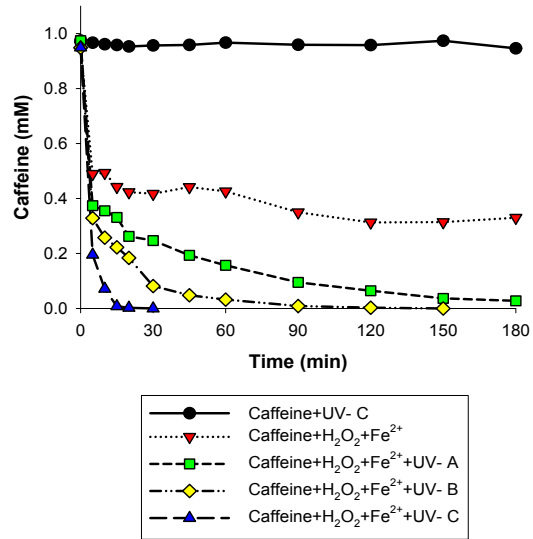


Fig. 7. Degradation of caffeine by photo-Fenton process at pH 3.

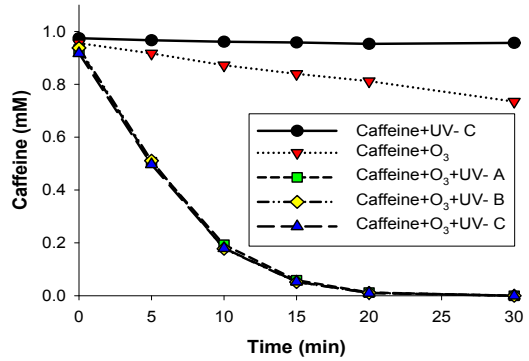


Fig. 8. Degradation of caffeine by UV/O₃ process (SET 1).

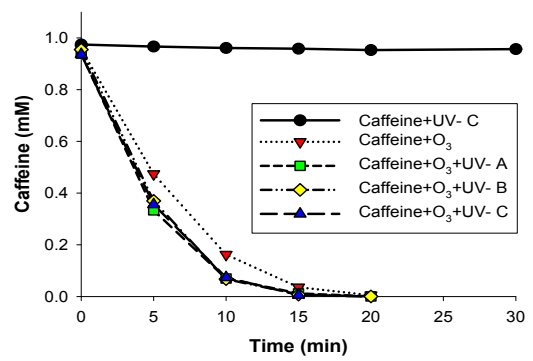


Fig. 9. Degradation of caffeine by UV/O₃ process (SET 2).

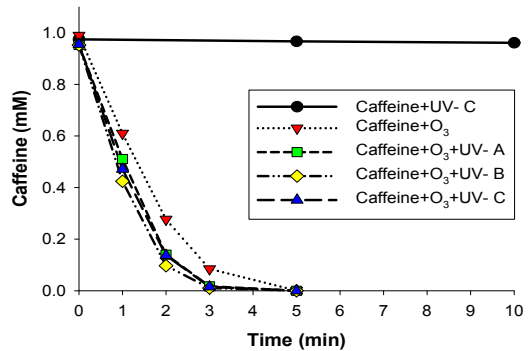


Fig. 10. Degradation of caffeine by UV/O₃ process (SET 3).

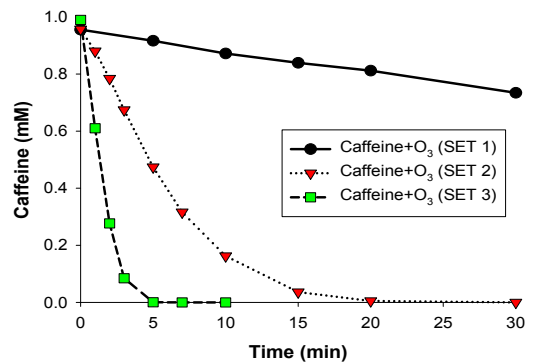


Fig. 11. Comparisons with degradation of caffeine by ozone generation (SET 1, 2, 3).

Table 2. Rate constants of degradation of caffeine by UV, UV/H₂O₂, photo-Fenton (Natural pH), photo-Fenton (pH 3), UV/O₃ (SET 1, SET 2, SET 3) using UV-C

Process	UV lamp	Oxidant/catalyst	Rate constant (min ⁻¹)	R ²	Removal (%)
UV/H ₂ O ₂		H ₂ O ₂ (50 mM)	0.1060	0.9389	99.94
Photo-Fenton (natural pH)		H ₂ O ₂ (50 mM), Fe ²⁺ (0.5 mM)	0.1163	0.9598	99.75
Photo-Fenton (pH 3)	UV-C		0.3065	0.9894	99.78
	8W	O ₃ (6.4 g/m ³ - SET 1)	0.2247	0.9716	100
UV/O ₃		O ₃ (8.9 g/m ³ - SET 2)	0.3236	0.9617	100
		O ₃ (37.1 g/m ³ - SET 3)	1.3704	0.9418	100

매우 빨라진 것이 확인 되었다(Fig. 11). SET 1, SET 2와 마찬가지로 UV의 파장에 따른 분해 정도 및 분해 속도는 비슷한 수준으로 나타났다(Fig. 10).

Table 2에서는 각 공정을 이용한 카페인 분해에 대한 k 값을 나타내었다. 오존을 이용한 공법은 R²가 0.9 이상으로 오존을 제외한 다른 공법에 비해 유사 1차 반응으로 잘 설명된다. 오존의 발생량이 낮은 두 조건은 유사 1차 반응 속도상수가 약 0.0083 min⁻¹에서 0.3311 min⁻¹로 pH 3에서의 UV-C를 조사한 photo-Fenton 공정과 유사한 경향을 나타내었다. 오존의 발생량이 가장 높은 조건에서는 속도상수가 0.817 min⁻¹에서 1.506 min⁻¹로 매우 증가된 속도를 보이며, 이는 오존이외의 공법과 비교하여 k 값이 최소 4.5배 높은 것으로 추정된다.

따라서 오존 발생율이 클수록 카페인의 분해율이 높아지는 것으로 판단되며 UV 파장에 따른 영향은 매우 작거나 없는 것으로 판단된다. Rosal 등은 선행연구에서 오존에 의한 카페인의 분해를 수행하였으며 특히 pH의 영향을 연구하였다(Rosal et al., 2009).

4. 결론

국내에서 수입 및 소비량이 급격히 증가하고 일반폐기물로 버려지는 커피 찌꺼기로부터 유출되는 카페인에 대한 유출량 및 고도산화법을 이용한 카페인의 분해에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 커피 찌꺼기로부터 카페인은 수환경에서 쉽게 용출되며 g당 약 4.4 mg이 용출되는 것을 확인하였으며 회분식 용출반응에서 매회 약 90%의 용출이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

2. 자연분해의 한 방법으로 기대되는 햇볕 및 자외선 A 영역의 파장에 의한 카페인분해는 매우 속도가 매우 느리거나 분해가 되지 않아 자연광에 의한 분해는 제한적일 것으로 판단되었다.

3. 고도산화공정 중 UV/H₂O₂, photo-Fenton공정에서 파장이 짧은 자외선을 조사 하였을 때 카페인의 분해 효율이 더 높은 것을 확인하였다.

4. photo-Fenton공정의 경우 용액의 pH를 3으로 조절한 경우 조절하지 않았을 때보다 분해율이 더 높았다.

5. UV/O₃공정에서 오존의 발생량이 증가할수록 카페인의 분해율이 증가하였으나 자외선파장의 차이에 의한 영향은 적은 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 안동대학교 기본연구지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Abdelmelek, S. B., 2011, Removal of pharmaceutical and personal care products from reverse osmosis retentate using advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 3665-3671.
- Cruz, R., Cardoso, M. M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Bepista, P., Morais, S., Casal, S., 2012, Espresso coffee residues; A Valuable source of unextracted compounds, *J. Agric. Food Chem.*, 60, 7777-7784.
- Dash, S. S., Gummadi, M. M., 2006, Catabolic pathways and biotechnological applications of microbial

- caffeine degradation, *Biotechnol. Lett.*, 28, 1993-2002.
- EPA, 1998, Advanced photochemical oxidation processes, EPA/625/R-98/004, Office of research and development, Washington DC, USA.
- Goodman, L. S., Gilman, A., 1965, Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics, 3rd ed., MacMillan, New York, USA.
- Kim, J., Park, C., Kim, M., Ahn, S., 2008, Analysis of pharmaceutical residues on aquatic environment using LC/MS, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, 11, 99-108.
- Kim, S., 2008, Degradation kinetics of chlorinated solvent (TCE, PCE) contaminated groundwater by UV/H₂O₂ system, Master dissertation, Hanyang University, Seoul, Korea.
- Kim, Y. S., Sano, H., 2008, Pathogen resistance of transgenic tobacco plants producing caffeine, *Phytochemistry*, 69, 882-888.
- Klancar, A., 2016, An Advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides, *Ecol. Eng.*, 97, 168-195.
- Korea Customs Service, 2017, http://customs.go.kr/kcshome/cop/bbs/selectBoard.do?ntId=3899&layoutMenuNo=294&bbsId=BBSMSTR_1018
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., Albanis, T. A., 2014, Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 466-467, 421-438.
- Lacey, C., McMahon, G., Bones, J., Barron, L., Morrissey, A., Tobin, J. M., 2008, An LC-MS method for the determination of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plant influent and effluent samples, *Talanta*, 75, 1089-1097.
- Liao, C. H., Kang, S. F., Wu, F. A., 2001, Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere*, 44, 1193-1200.
- Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environ. Pollut.*, 157, 561-568.
- Macdonald, N., Hamilton, R., Malloy, P., Moride, Y., Shearer, J., 2010, Report by the expert panel on caffeinated energy drinks, Health Canada, Ottawa, Canada.
- Mussatto, S. I., Ercília, E. M. S., Martins, S., José, A. T., 2011, production, composition, and application of coffee and its industrial residues, *Food bioproc. Tech.*, 4, 661-672.
- National Institute Of Environmental Research, 2011, Residual pharmaceutical analysis and current survey IV, Kongju national international university industry-university cooperation foundation, Chungcheongbuk-do, Korea.
- O'Neil, M. J., 2013, The Merck Index - An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 14th edition., Whitehouse Station, NJ, Merck and Co., Inc.
- Pfluger, R.A., 1975, Soluble coffee processing. In C. L. Mantell (Ed.), *Solid wastes: origin, collection, processing, and disposal*, Wiley, New York, USA.
- Pohler, H., 2010, Caffeine intoxication and addiction, *J. Nurse Pract.*, 6, 49-52.
- Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigon-Melon, J., Petre, A., Garcia-Calvo, E., Gomez, M., Aguera, A., Fernandez-Alba, A., 2009, Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation, *Chemosphere*, 74, 825-831.
- Santos, J. L., Aparicio, I. M., Callejon, M., Alonso, E., 2009, Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain), *J. Hazard. Mater.*, 164, 1509-1516.
- Sim, W., Lee, J., Oh, J., 2010, Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea, *Environ. Pollut.*, 158, 1938-1947.
- Son, H., Yeom, H., Jung, J., Jang, S., Kim, H., 2012, Caffeine and carbamazepine: detection in nakdong river basin and behavior under drinking water treatment processes. *J. Environ. Sci. Int.*, 21, 837-843.
- Srdjenovic, B., Djordjevic-Milic, V., Grujic, N., Injac, R., Lepojevic, Z., 2008, Simultaneous HPLC determination of caffeine, theobromine, and theophylline in food, drinks, and herbal products, *J. Chromatogr. Sci.*, 46, 144-149.
- Tewari, S., Jindal, R., Kho, Y. L., Eo, S., Choi, K., 2013, Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risk, *Chemosphere*, 91, 697-704.

- Trovo, A., Silva, T., Gomes, O., Machado, A., Neto W., Muller, P., Daniel, D., 2013, Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design, *Chemosphere*, 90, 170-175.