

# 한강수계 내 Melamine 농도검출과 GAC처리에서의 파과모델링 Melamine Concentration in Han River Basin and the in GAC Column Breakthrough Curve Model

이상중 · 이재엽 · 한인섭<sup>†</sup>  
Lee Sang Jung · Lee Jai Yeop · Han Ihn Sup<sup>†</sup>

서울시립대학교 환경공학과  
Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

(2011년 2월 28일 접수, 2011년 10월 26일 채택)

**Abstract :** Currently, melamine is being used variously in our lives such as resins, flame retardants, adhesive, laminate etc. And understandably sewer of stream of wastewater containing Melamine has also increased. GHS (Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals) of EU safety guidelines says that it can cause cancer. Still, study on toxicity of Melamine is going on. In this research, melamine contamination level of the Han River and River Basin was analyzed by HPLC/UV. And the experiments of GAC adsorption were conducted and the model was studied. We collected the 3 same samples at the suburbs of Paldang Dam located in the relative upstream in Han River and Tutkseom amusement park, the downstream region and collected samples equally at the Hongreung stream, Wangsuk stream, Cheonggye stream among streams flowing into Han River and then measured Melamine concentration after purification. As a result, melamine was not detected at the suburbs of Paldang Dam and it was detected at Tutkseom amusement park, the downstream of it, in the concentration of 0.312 µg/L. The Wangsuk stream with 0.578 µg/L highest Cheonggye stream and Hongreung stream was detected with each 0.197 µg/L and 0.325 µg/L. Although the concentration was low in general, melamine detection could be checked at most point. In 1970, the world capacity of Melamine was estimated at 200,000 ton, with current production estimated to be 1,400,000 ton. Melamine of Han River and rivers flowing into Han River is present at low concentration but pollution will increase in the future due to increase of use. Depending on the size of activated carbon in the experiment were slightly different. But the breakthrough model is almost identical.

**Key Words :** Melamine, HPLC, Cyanuric Acid, GAC

**요약 :** 현재, melamine은 레진, 내화제, 접착제, 라미네이트 등 우리 생활에 다양하게 사용되고 있다. 그로 인해 melamine이 포함된 폐수의 수계 유입 또한 증가하고 있다. EU안전지침서의 GHS에는 melamine을 암 유발 가능성이 있는 물질로 구분하고 있다. 하지만 아직까지 melamine에 대한 독성연구는 진행 중이며 어떤 영향을 주는지 아직까지 밝혀진 사실이 적다. 본 연구에서는 한강과 주변하천의 melamine 오염 정도를 HPLC/UV를 이용하여 오염 정도를 파악하였다. 그리고 활성탄을 이용한 흡착실험 및 모델링에 관한 연구를 하였다. 우선 한강수계 중 상대적으로 상류에 있는 팔당댐 근교와 그보다 하류지역인 독섬유원지에서 동일한 시료를 3개씩 채수하였고 한강에 유입되는 하천 중 홍릉천, 왕숙천, 청계천에서 동일하게 시료를 채수하여 정제 후 melamine 농도를 측정하였다. 그 결과 팔당댐 근교의 시료에서는 melamine이 검출되지 않았으며 그보다 상대적으로 하류인 독섬유원지에서는 0.312 µg/L 농도가 검출되었다. 왕숙천에는 0.578 µg/L로 가장 높았으며 청계천과 홍릉천은 각 0.197 µg/L, 0.325 µg/L로 검출되었다. 전체적으로 낮은 농도지만 대부분의 지점에서 melamine의 검출을 확인할 수 있었다. 1970년대에는 melamine 생산량이 200,000 ton에서 최근에는 1,400,000 ton으로 지속적인 사용의 증가로 수계오염은 심화될 것으로 보인다. 활성탄을 이용한 흡착 실험에서는 활성탄 크기에 따라 melamine 흡착에 약간의 차이를 보였으나 파과모델과 어느 정도 일치함을 보였다.

**주제어 :** Melamine, HPLC, Cyanuric Acid, GAC

## 1. 서론

Melamine은 1834년 Liebig이 조합해낸 물질로 1930년에 공업용으로 사용되었고 1970년에는 전 세계적으로 약 200,000 톤 정도로 생산량이 증가되고 있으며 2008년에는 연간 1,400,000톤이 생산되고 있다.<sup>1)</sup> Melamine은 수지나 라미네이트, 접착제, 몰딩화합물, 코팅제, 종이, 섬유, 내화제 등의 여러 가지 산업공정에 사용되고 있으며 네덜란드의 경우 생산된 Melamine 1톤당 0.4 kg의 질소가 폐수로 유출되고 폐수처리시설을 통과한 후, 0.02 kg 이하의 질소가 강으로 방

류된다고 보고되었다.<sup>2)</sup> 또한 수계에서 Melamine은 쉽게 생분해 되지 않는 물질로 분류되며 생분해율에 대한 Zahn Wellen의 두 시험에서 분해율은 0~16%라 보고되었다.<sup>2)</sup> 생산자의 폐수처리시설에서 80~90%가 제거되었으며 다른 폐수처리시설에서는 Melamine이 활성슬러지공정에서 8시간 배양 후 완전히 제거되었으나, 오스트리아 폐수처리시설의 활성슬러지내 배양에서는 분해되지 않았다. 따라서 폐수처리시설의 미생물이 이 물질에 지속적으로 노출될 경우 Melamine에 적응한다고 할 수 있다.<sup>2)</sup>

현재 유해성으로 인해 사용이 금지된 DDT의 경우 개발 초

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: ishan@uos.ac.kr Tel: 02-2210-2418 Fax: 02-2244-2245

기에는 ‘값싸고 효과 좋은 꿈의 신기술’로 불리었고 1950년대에는 세계 보건기구에서 말라리아를 막기 위해 적극 권장하기까지 하였다. 전 세계적으로 셀 수 없이 많은 화학물질들이 생산, 가공되어 사용되고 있지만 이중 유해성이 파악된 제품은 일부에 지나지 않으며 실제 유해성이 있더라도 상당한 기간 동안 일정량을 사용해야만 인과관계를 밝혀낼 수 있기 때문에 모든 화학물질의 유해 여부를 정확하게 판단하는 것은 쉽지 않다.

Melamine 역시 인체 유해성에 대한 연구가 부족하며 Melamine 자체의 위험성 외에도 화학물질의 카테일 효과(Cocktail effect) 즉, 다른 물질과 섞여 예상치 못한 어떤 유해성을 나타낼 수 있다.

중국에서 Melamine으로 오염된 분유 사건이 발생되기 전까지 Melamine은 중국 어디에서 누구나 쉽게 구입할 수 있었던 물질이었고 1978년 이전에는 합법적으로 가축 사료로 사용된 적이 있었다.<sup>3,4)</sup> Melamine은 보통 단일 물질로 사용되기보다는 포름알데히드 등과 함께 플라스틱이나 염료, 잉크, 접착제 등의 원료로 이용된다.<sup>5)</sup> 하지만 일부 비도덕적인 동물 사료업체 및 우유 가공업체에서 고질소화물인 Melamine 또는 시아누릭 산(Cyanuric Acid, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)을 사료나 우유 등의 제품에 첨가해 질소 함량을 높이는 방법으로 품질 검사를 통과해 왔다.<sup>4)</sup> 2007년에는 Melamine과 Cyanuric Acid가 포함된 중국산 밀 글루텐(Wheat gluten) 및 쌀 단백질로 제조된 애완동물용 사료 섭취로 개와 고양이 약 500마리에서 신장 이상이 발견되었으며 이 중 14마리가 죽음에 이른 사건이 있었다.<sup>6,7)</sup> 최근 중국에서 Melamine으로 오염된 분유로 큰 파동이 있었고 중국 MoH (Ministry of Health)의 보고에 따르면 ‘싼루(三鹿) 영·유아 분유’ 사건의 피해로 영·유아 가운데 12,892명이 입원 중이며 39,965명은 진료를 받았거나 건강을 회복한 상태라고 밝혔다. 그 가운데 입원한 영·유아 중 104명이 중태라고 한다. 또 입원 어린이 가운데 2세 이내는 81.80%이고, 2~3세는 17.33%로 3세 이하가 전체의 99%를 차지한다고 덧붙였다. 중국 MoH는 이들 피해 영·유아가 싼루사의 분유와 관련이 있으며, 아직 우유를 마신 어린이에게서 질병 사례는 발견되지 않았다고 말했다. 최종적으로 보고된 ‘Melamine 분유 파동’ 사건과 관련해 사망한 영·유아는 모두 6명이고 중국에 보고된 증상은 Table 1에 나타내었다.<sup>8,9)</sup>

Melamine을 이용한 제품의 사용이 증가함에 따라 생산 과정에서 발생하는 폐수로 인하여 수계 노출성은 높아지고 난분해성 물질이기에 지속적으로 농축이 되고 있다. 본 연구

**Table 1.** Symptoms caused by the administration of Melamine

| Signs / symptoms (issued by MoH, China)                                       |
|---|
| ◦ Unexplained crying in infants, especially when urinating, possible vomiting |
| ◦ Naked eye visible or microscopic hematuria                                  |
| ◦ Acute obstructive renal failure (Oliguria or anuria)                        |
| ◦ Stones discharged while passing urine                                       |
| ◦ High blood pressure, edema, painful when knocked on kidney area             |

의 목적은 Melamine에 상대적으로 영향을 받기 쉬운 영·유아에게 더 나은 물의 공급을 위한 수자원의 확보와 물 환경에 존재하는 Melamine 오염수준을 데이터화 하는데 있다.<sup>10)</sup> 또한 Melamine이 수계에 존재할 때 효과적으로 저감할 수 있는 방법연구에 있다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

#### 2.1.1. 대상물질

본 실험의 대상 물질은 Melamine으로 분자식 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>의 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine으로 시안우르아미드(Cyanuramide) 또는 트리아미노트리아진(Triaminotriazine)이라 불리는 질소 유기 화합물로 s-triazine ring을 가진 매우 안정된 형태이며 물리화학적 성질은 Table 2에 나타내었다.<sup>11)</sup>

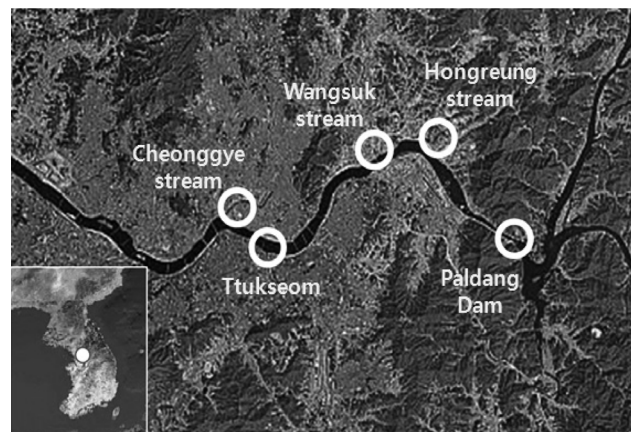
실험에 이용한 표준물질은 Sigma-Aldrich사의 Melamine (< 99%)을 별도의 정제 없이 사용하였고 모든 시약과 증류수는 특급이상의 품질의 것을 사용하였다.

#### 2.1.2. 대상시료

한강수계 중 상대적으로 상류에 있는 팔당댐 근교와 그보

**Table 2.** Physical & chemical properties of Melamine

| Classification                      | Melamine                                       |
|-------------------------------------|--|
| Form                                | Powder   |
| Color                               | White  |
| Odor                                | Inodorous                                      |
| Molecular weight                    | 126.12   |
| Molecular formula                   | C <sub>3</sub> -H <sub>6</sub> -N <sub>6</sub> |
| Melting point                       | 345 °C   |
| Vapor density                       | 4.34   |
| Solubility in water                 | 3,240 mg/L at 20 °C                            |
| Octanol/water partition coefficient | -1.37  |
| Density                             | 1.573 at 16 °C                                 |



(www.earth.google.com)

**Fig. 1.** Sampling points of Han River and River Basin.

다 하류지역인 독섬유원지에서 동일한 시료를 3개씩 채수하였고 또한 한강에 유입되는 하천 중 홍릉천, 왕숙천, 청계천에서 동일하게 시료를 채수하여 정제 후 HPLC/UV를 이용하여 Melamine 농도를 측정하였다. Fig. 1은 시료를 채수한 지점을 나타낸 것으로 좌측부터 청계천, 독섬유원지, 왕숙천, 홍릉천, 팔당댐 근교이다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1. 정제방법

분석을 위해서 시료에 존재하는 Melamine 추출이 필요하며 본 연구에서는 Oasis MCX 150 mg 함유 6 cc로 설포산기 (-SO<sub>3</sub>H)를 갖는 강산성 양이온교환수지인 카트리지를 사용하였다. 정제 방법은 미리 아세토니트릴(ACN) 5 mL, 4% Formic acid in water 5 mL를 차례로 흘려 활성화시킨 카트리지에 4% 포름산 용액과 시료를 3:2 비율로 혼합하여 주입하였다. 정제를 할 때 일정한 압력을 가하여 동일한 조건에서 농축하기 위하여 Manyfold (Waters)장치를 이용하였다. 이어서 ACN 5 mL, 아세토니트릴에 Diethylamine 0.2% 농도의 용매 5 mL를 차례로 흘린 후 카트리지 내에 남아있는 용액을 감압펌프를 이용하여 제거하고 아세토니트릴에 Diethylamine 2% 농도의 용매 5 mL를 용출시켜 용출액 2 mL를 50℃에서 건조 후 물 1 mL를 가하여 녹인 후 분석하였다.

### 2.2.2. HPLC/UV 분석

HPLC는 Dionex사 제품을 이용하여 분석하였고, Melamine 분리를 위하여 칼럼 충전물의 pore size가 8 nm, 내경 및 길이가 4.6 mm ID × 250 mm인 SP Column C18(Waters)을 이용하였다. 이동상 용액으로 무수구연산 1.92 g과 옥탄설포산나트륨(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>SNa) 2.16 g을 950 mL의 물에 녹이고 1 M 수산화나트륨을 사용하여 pH 3.0으로 한 후 전량을 1 L로 한 완충용액과 아세토니트릴을 85:15 (v/v)의 비율로 혼합하여 사용하였다. 그 외 분석에 필요한 조건은 Table 3에 나타내었다.<sup>12,13)</sup>

Table 3. HPLC/UV analytical conditions for Melamine

| HPLC/UV              | Conditions              |
|----------------------|-------------------------|
| Column               | C18(4.6 × 250 mm, 5 μm) |
| Detection Wavelength | 240 nm                  |
| Flow Rate            | 1.0 mL/min              |
| Injection Volume     | 20 μL                   |
| Column Temp.         | 40℃                     |

Table 4. Characteristics of the water in this study

|                  | water temperature (℃) | DO (mg/L) | BOD (mg/L) | COD (mg/L) | SS (mg/L) | TN (mg/L) | TP (mg/L) |
|------------------|-----------------------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Hongreung stream | 0.4                   | 11.7      | 2.8        | 3.0        | 5,413     | 9,897     | 0.128     |
| Wangsuk stream   | 7.1                   | 11.2      | 7.8        | 9.1        | 7,542     | 15,930    | 0.951     |
| Cheonggye stream | 2.4                   | 12.1      | 0.3        | 2.2        | 2,031     | 2,558     | 0.034     |
| Paldang Dam      | 1.3                   | 14.1      | 0.6        | 3.1        | 1,247     | 1,705     | 0.017     |
| Ttukseom         | 3.2                   | 15.6      | 2.5        | 5.1        | 4,629     | 4,803     | 0.196     |

### 2.2.3. 활성탄 흡착실험

활성탄 실험에 앞서 Freundlich 등온흡착실험을 통하여 실험에 필요한 인자를 산출하였고 그를 바탕으로 활성탄 흡착실험을 진행하였다. 실험은 Melamine 200 mg/L를 유속 3.5 mL/min으로 0.3 g의 활성탄 칼럼에 통과시켰다. 실험에 사용된 활성탄은 Norit사의 Norit GAC로서 20, 40, 60, 80 mesh의 체에 거른 후 흡착실험을 실행하였고 사용직전 분쇄, 체가름, 세척 및 건조하여 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 한강과 주변하천의 Melamine 분포

상대적으로 한강의 상류지역인 팔당댐 근교와 하류지역인 독섬유원지 및 한강에 유입되는 하천 중 홍릉천, 왕숙천, 청계천에서 동일한 시료를 3개씩 채수하였고 그 수질을 Table 4에 나타내었다. 왕숙천이 모든 항목이 높게 측정되었고 이는 오염원 유입이 가장 많다고 보여진다. 각 시료는 MCX 카트리지를 이용하여 정제 후 HPLC/UV를 이용하여 분석하였고 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 팔당댐 근교는 HPLC/UV로 Melamine이 검출되지 않았으며 그보다 하류인 독섬유원지에서는 0.312 μg/L의 농도로 검출되었다. 팔당댐 근교에서 Melamine이 검출되지 않은 것으로 보아 팔당댐 위쪽으로 유입원이 없는 것으로 판단되며 그 아래에 위치한 하천 홍릉천, 왕숙천, 청계천 등 여러 도시를 경유하면서 Melamine으로 오염된 하폐수가 유입 되는 것으로 판단된다.

### 3.2. 활성탄을 이용한 Melamine 제거

등온흡착실험을 통해 GAC에 대한 Melamine의 흡착특성을 통해 Freundlich parameter 및 초기 GAC 충전량에 접근하였다.

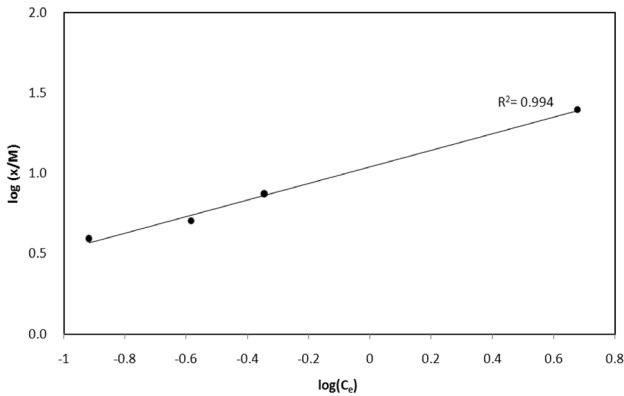
$$\frac{x}{m} = X = KC_e^{1/n}$$

Table 5. Measurement of Melamine in Han River and River Basin

| Point            | Concentration (μg/L) | Standard deviation (%) |
|------------------|----------------------|------------------------|
| Hongreung stream | 0,325                | 1,223                  |
| Wangsuk stream   | 0,578                | 1,424                  |
| Cheonggye stream | 0,197                | 0,660                  |
| Paldang Dam      | -                    | -                      |
| Ttukseom         | 0,312                | 1,019                  |

**Table 6.** The deactivation factor and coefficient constant in GAC treatment of Melamine

| Time (min.)        | Values | 10    | 20     | 40     | 60     | 80     | 100    | 120    | 140    | 160    | 180    |
|--------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\ln[-\ln(1-X_a)]$ |        | 1.139 | 0.793  | 0.055  | -0.712 | -1.387 | -1.959 | -2.317 | -2.642 | -2.826 | -2.954 |
| $-k_d$             |        | -     | -0.035 | -0.036 | -0.037 | -0.036 | -0.035 | -0.033 | -0.030 | -0.028 | -0.025 |
| $\ln(k_T)$         |        | -     | 1.485  | 1.508  | 1.524  | 1.508  | 1.465  | 1.375  | 1.270  | 1.144  | 1.006  |
| RSQ                |        | -     | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 1.000  | 0.998  | 0.990  | 0.981  | 0.966  | 0.948  |



**Fig. 2.** Freundlich isotherm for Melamine removal.

실제 실험을 통한 Freundlich parameter를 구하기 위한 추세선은 다음 Fig. 2와 같았다.<sup>14)</sup> 그 결과를 통해 Kf는 10.990, 1/n은 0.516임을 알 수 있었다. 그리고 실제 반응기에서의 제거효율과 파과경향을 확인하기 위해 칼럼실험을 실시하였다. GAC 1 g에 대해 Plug flow reactor로 설계할 경우 200 mg/L 원수 4 mL/min의 유량일 때 90% 제거 기준으로 1 g GAC에 대한 Melamine 흡착량은 다음과 같이 Freundlich 등온흡착식을 통해 구할 수 있다.

$$10.990 \times [200 \text{ mg/L} \times (100 - 90)\%]^{0.516} = 51.561 \text{ mg/L}$$

따라서, 90% 흡착 기준으로 흡착량은 51.561 mg/L이었으며 유입물질량으로 나누어주면 다음과 같이 제거율 90%에 해당하는 흡착능 소진시간을 구할 수 있다.

$$51.561 \text{ mg/L} \div (200 \text{ mg/L} \times 4 \text{ ml/min} \times 1 \text{ L/1,000 mL}) = 64.451 \text{ min}$$

흡착능 소진 시간을 통하여 예상되는 파과시간은 약 65분이었다.

### 3.2.1. 칼럼 반응기에 의한 활성탄 처리

반응속도식에 비활성인자 a를 포함한 칼럼 충전반응기의 기본 설계식은 다음과 같다.

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{dX}{-kC_A^a}$$

W : 흡착제 충전량

$F_{A0}$  : 물질의 유입량

X : 제거율

k : 반응속도상수

비활성인자 a를 시간에 따른 1차식이 지배한다고 하였을 때 a는  $e^{-k\tau}$ 로 바꾸어 쓸 수 있다.  $k_d$ 를 비활성상수라고 한다. 따라서 반응식은 아래와 같이 전개할 수 있다.<sup>15)</sup>

$$k\tau e^{-k\tau} = [-\ln(1 - X_a)]$$

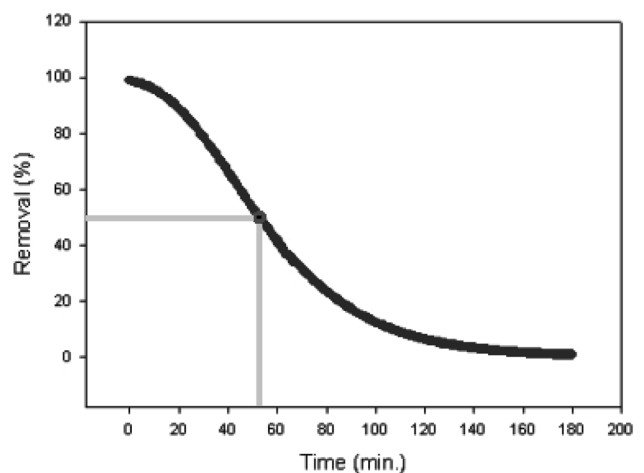
k : 반응속도 상수

$$\tau : \frac{WC_{A0}}{F_{A0}}$$

$k_d$  : 비활성상수

$X_A$  : 처리율

선행 추세선으로 해당시간까지  $k_d$  및  $\ln(k_T)$ 를 구한 결과 Table 6과 같다. 60분에 해당하는 비활성인자 기율기식의 추세선의 일치 여부를 나타내는 RSQ 상관계수(Returns the square of the Pearson product moment correlation coefficient)는 60 mesh의 활성탄 칼럼을 통과 시 0.950으로 비교적 1에 가까운 값을 보였다. 따라서 Melamine에 의한 GAC 흡착은 1차 파과라고 판단할 수 있다. 위에서 구한 비활성인자 값 0.051로 제거율 0%에 이르는 파과시간을 예측한 결과 다음 Fig. 3과 같았다. 모델링을 통한 예상된 파과시간은 약 55분이고 약 100분이 지나면 제거율이 10% 이하로 나타났다.



**Fig. 3.** Expected removals in GAC treatment of Melamine.

### 3.2.2. 활성탄 mesh별 제거율

0.3 g의 활성탄으로 채워진 칼럼에 200 mg/L농도의 Melamine을 4 mL/min으로 통과시켰고 이때, 활성탄의 크기는 20, 40, 60, 80 mesh로 각각 실험 하였고 실험결과는 다음 Table 7과 Fig. 4에 나타내었다. 실험에서 활성탄 크기는 제거율에 있어서는 약간의 차이가 보였다. 상대적으로 활성탄 크기가 작을수록 초반 제거율이 다소 높았지만 활성탄의 크기와 상관없이 약 50분에 파과점이 나타나는 경향을 보였다. 그리고 100분 이후로는 제거율이 10%전후로 Melamine이 흡착되지 않고 통과하는 것을 알 수 있다.

### 3.2.3. 모델링과 실험값의 비교

반응속도식에 비활성인자 a를 시간에 따른 1차식이 지배한다 하였을 때 얻을 수 있는 추세를 통하여<sup>15)</sup> 예측되는 파과시간과 실험을 통해 얻게 된 20, 40 mesh의 결과 값을 Fig. 5에 나타내었다. 그래프를 보면 활성탄 입경이 작을수록 파과모델링과 일치함을 보였다.

### 3.2.4. 파과모델링과 실험값의 오차율

모델링을 통하여 예측된 값과 실험을 통하여 제거된 값의 오차율을 비교하여 Table 8에 나타내었다. 20 mesh에서 제거율이 86.950%일 때 오차율은 30.05%이고 제거율 55.046%에서는 42.15%로 86.950%제거율을 나타낸 모델이 더 정확했다. 40 mesh에는 오차율이 거의 비슷하였고 60 mesh때는

Table 7. Removal efficiency and concentration according to size of GAC

| Time (min.) | 20 mesh | Con. (mg/L) | Removal (%) | 40 mesh | Con. (mg/L) | Removal (%) | 60 mesh | Con. (mg/L) | Removal (%) | 80 mesh | Con. (mg/L) | Removal (%) |
|-------------|---------|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|---------|-------------|-------------|
| 10          | 16,832  | 13,560      | 93,220      | 10,799  | 8,798       | 95,601      | 0,157   | 0,399       | 99,801      | 0,121   | 0,152       | 99,924      |
| 20          | 32,721  | 26,100      | 86,950      | 27,448  | 21,939      | 89,031      | 0,794   | 0,901       | 99,549      | 0,775   | 0,357       | 99,822      |
| 40          | 113,565 | 89,908      | 55,046      | 87,750  | 69,533      | 65,234      | 25,169  | 20,139      | 89,930      | 17,668  | 13,631      | 93,185      |
| 60          | 163,125 | 129,024     | 35,488      | 154,760 | 122,421     | 38,789      | 152,368 | 120,534     | 39,733      | 145,671 | 115,248     | 42,376      |
| 80          | 205,677 | 162,609     | 18,696      | 197,022 | 155,777     | 22,111      | 216,744 | 171,344     | 14,328      | 199,834 | 157,997     | 21,002      |
| 100         | 221,628 | 175,198     | 12,401      | 219,747 | 173,714     | 13,143      | 232,859 | 184,062     | 7,969       | 229,566 | 181,463     | 9,268       |
| 120         | 226,889 | 179,350     | 10,325      | 229,252 | 181,215     | 9,392       | 238,658 | 188,639     | 5,680       | 231,552 | 183,031     | 8,485       |
| 140         | 233,152 | 184,294     | 7,853       | 235,637 | 186,255     | 6,873       | 242,147 | 191,393     | 4,304       | 240,871 | 190,386     | 4,807       |
| 160         | 237,743 | 184,917     | 6,041       | 238,465 | 188,487     | 5,757       | 242,292 | 191,507     | 4,246       | 241,798 | 191,118     | 4,441       |
| 180         | 240,720 | 190,267     | 4,867       | 240,173 | 189,835     | 5,082       | 243,931 | 192,801     | 3,599       | 241,816 | 191,132     | 4,434       |

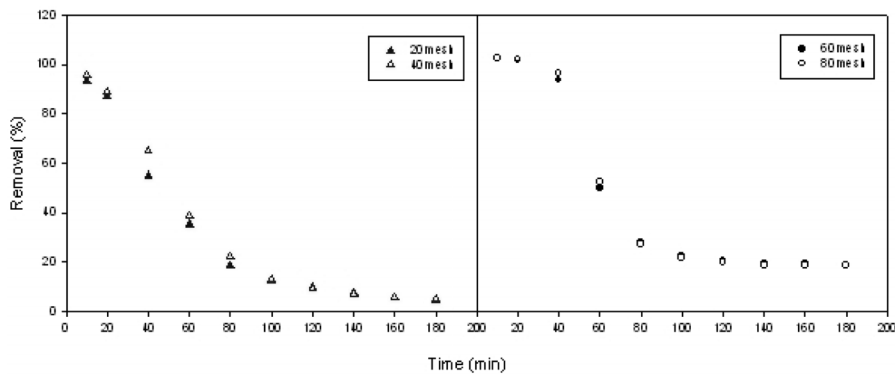


Fig. 4. Removal rate of Melamine by GAC.

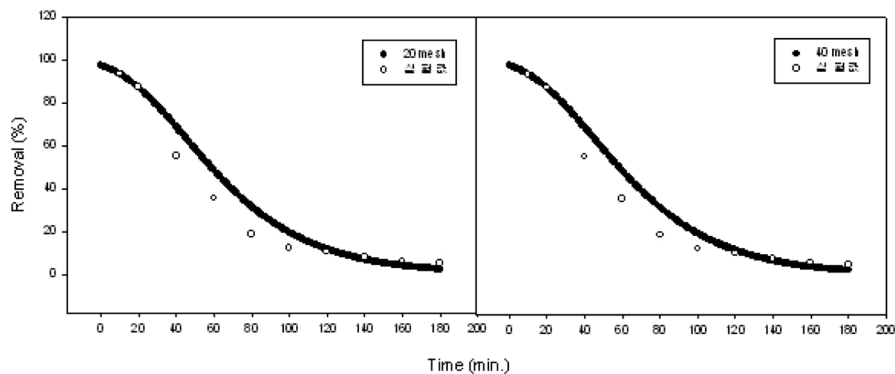


Fig. 5. A model and agreement comparison.

Table 8. Size of error-rate

| mesh    | Removal | Error-Rate |
|---------|---------|------------|
| 20 mesh | 86,950% | 30,05%     |
|         | 55,046% | 42,15%     |
| 40 mesh | 89,031% | 26,18%     |
|         | 65,234% | 27,64%     |
| 60 mesh | 89,930% | 75,96%     |
|         | 39,733% | 38,11%     |
| 80 mesh | 93,185% | 113,26%    |
|         | 42,376% | 39,13%     |

제거율 89.930%보다 39.733%이 오차율이 적었고 80 mesh 역시 낮은 제거율에서 오차율이 낮음을 알 수 있었다. 파과에 더 접근해 있는 데이터가 많을수록 오차율이 낮아지는 경향을 보여야 하나 오히려 20, 40 mesh의 데이터가 적은 부분에서 오차율이 낮았다. 또한 mesh가 작을수록 그 경향이 뚜렷하게 나타났다. 이는 Melamine 흡착실험에서 낮은 mesh의 활성탄에 흡착작용과 함께 내부 확산 등의 다른 작용이 흡착에 영향을 주는 것으로 보인다.

#### 4. 결론

Melamine은 특성상 난분해성 물질이기에 그 사용이 늘어남으로 수계에 존재하는 양은 꾸준히 증가될 것으로 예상된다. 이로 인하여 한강에 Melamine 레벨은 높아질 것이고 생태농축과 생태계의 피해를 유발할 수 있으며 무엇보다 각 테일 효과(Cocktail Effect) 즉, 인간이 Melamine이 함유된 물을 마심으로 그 물질이 다른 물질과 반응하여 어떠한 유해성을 나타낼지 알 수 없기에 수치의 계량화와 저감방법 등의 연구가 요구된다.

1) 한강과 유역하천에 Melamine 농도를 분석한 결과 상대적으로 상류인 팔당댐 근교에서 채수한 샘플은 HPLC/UV에서 검출이 확인되지 않았고 그 외 지점 중 왕숙천에서 0.578 µg/L로 가장 높은 농도를 보였고 홍릉천은 0.325 µg/L, 뚝섬유원지는 0.312 µg/L, 마지막으로 청계천에서 0.197 µg/L로 나타났다. 팔당댐을 제외한 모든 하천에서 melamine 검출을 확인할 수 있었다.

2) Melamine 흡착실험에서 20, 40, 60, 80 mesh별 제거율은 약간의 차이가 있었는데 상대적으로 활성탄 크기가 작을수록 초반 제거율이 다소 높을 뿐 약 50분 정도에서 파과를 보였고 약 100분 후에는 약 10% 정도의 Melamine만 흡착될 뿐 나머지는 그대로 유출하였다.

3) 반응속도식에 비활성인자 a를 시간에 따른 1차식이 지배한다 하였을 때 얻을 수 있는 추세선을 이용하여 예측한 값은 60, 80 mesh 즉, 활성탄 입경이 작을수록 파과모델링과 일치함을 보였다. 그러므로 활성탄 입경이 큰 20, 40 mesh의 활성탄에서는 흡착작용과 함께 내부확산 등의 다른 작용이 Melamine 흡착에 영향을 주는 것을 생각할 수 있다.

melamine의 사용량이 계속적으로 증가되고 있으며 지속적인 관찰이 필요하다 생각한다. 미량으로 존재하지만 신장에 큰 영향을 주는 물질이며 발암 가능성 물질이기에 연구가 필요하다 생각한다. 특히 신장이 약한 영유아에게 피해가 없도록 하천, 하수처리장과 정수장에서 철저한 관리가 필요하다 본다.

KSEE

#### 참고문헌

1. IARC(International Agency for Research on Cancer), "Some chemicals that cause tumours of the kidney, or urinary bladder in rodents and some other substances," *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks.* **73**, 329~338(1999).
2. OECD, "OECD SIDS Initial Assessment of Existing Chemicals," Part 6(1998).
3. Colby, R. W. and Mesler, Jr. R. J, "uminant feed compositions" *U.S. Patent No.* 2819968(1958).
4. Xin H, Stone R, "Tainted milk scandal: Chinese probe unmasks high-tech adulteration with melamine," *Science*, **322** (2008).
5. FAO, "Report of the joint meeting of the FAO Panel of Experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO Core Assessment Group on pesticide residues". *Rome, Italy, 3-12 Oct. FAO Plant Production and Protection Paper.* **187**(1-400)(2006).
6. Associated Press 2007, "Deaths Repored in Pet Food Recall," *New York Times.* 28 Mar. Available from : <http://www.nytimes.com/2007/03/28/science/28brfs-pet.html?ex=1176264000&en=8ee0fb91fd221e4b&ei=5070>. Accessed April 14th(2009).
7. Burns K, "Researchers examine contaminants in food, deaths of pets: Survey, case definition, studies implicate combination of melamine and cyanuric acid," *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, **231**, 1632-1644(2007).
8. 식품의약품안전청 & 식품의약품안전평가원, "Advanced Risk Assessment of Melamine and its Analogues"(2009).
9. Guan N, et al. "Melamine-Contaminated Powdered Formula and Urolithiasis in Young Children," *N. Engl. J. Med.* Feb. 4 (2009).
10. Melnick RL, Boorman GA, Haseman JK, Montali RJ, Huff J. "Urolithiasis and bladder carcinogenicity of melamine in rodents," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **72**, 292-303(1984).
11. William Andrew, "Encyclopedia of Organic Chemicals," Volume 5.
12. Food and Drug Administration, 2007b. "Updated FCC developmental melamine quantitation (HPLC-UV)"(2008).
13. University of California at Davis, "LC-MS/MS Method for the Analysis of Melamine in Porcine Meat Tissue" *California Health and Food Safety Laboratory*, <http://www.cahfs.ucdavis.edu/>
14. Tomoya et al., "高濃度オゾン處理による水中難分解性化合物の生分解性向上に關する研究," 埼玉縣産業技術總合センター研究報告 第2券(2004).
15. Calvin H. Bartholomew, Robert J. Farrauto. "Fundamentals of industrial catalytic processes, *N. J., Wiley-Interscience*(2006).