

정수처리 과정에서의 미량오염물질의 거동 및 제거 특성

남승우 · 조경덕[†]

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

Fates and Removals of Micropollutants in Drinking Water Treatment

Seung-Woo Nam and Kyung-Duk Zoh[†]

Department of Environmental Health Graduate School of Public Health Seoul National University 599
Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 157-742, Korea

ABSTRACT

Micropollutants emerge in surface water through untreated discharge from sewage and wastewater treatment plants (STPs and WWTPs). Most micropollutants resist the conventional systems in place at water treatment plants (WTPs) and survive the production of tap water. In particular, pharmaceuticals and endocrine disruptors (ECDs) are micropollutants frequently detected in drinking water. In this review, we summarized the distribution of micropollutants at WTPs and also scrutinized the effectiveness and mechanisms for their removal at each stage of drinking water production. Micropollutants demonstrated clear concentrations in the final effluents of WTPs. Although chronic exposure to micropollutants in drinking water has unclear adverse effects on humans, peer reviews have argued that continuous accumulation in water environments and inappropriate removal at WTPs has the potential to eventually affect human health. Among the available removal mechanisms for micropollutants at WTPs, coagulation alone is unlikely to eliminate the pollutants, but ionized compounds can be adsorbed to natural particles (e.g. clay and colloidal particles) and metal salts in coagulants. Hydrophobicities of micropollutants are a critical factor in adsorption removal using activated carbon. Disinfection can reduce contaminants through oxidation by disinfectants (e.g. ozone, chlorine and ultraviolet light), but unidentified toxic byproducts may result from such treatments. Overall, the persistence of micropollutants in a treatment system is based on the physico-chemical properties of chemicals and the operating conditions of the processes involved. Therefore, monitoring of WTPs and effective elimination process studies for pharmaceuticals and ECDs are required to control micropollutant contamination of drinking water.

Keywords: Micropollutants, pharmaceuticals, endocrine disruptors, water treatment plant, coagulation, adsorption, chlorination

I. Introduction

과학 기술의 발전에 따라 100,000여 종 이상의 수 많은 합성 화학 물질들이 오늘날 가정, 산업, 농업 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다.¹⁾ 이들 중 대부분은 하·폐수 처리장, 매립지, 인공습지 등의 기존 시설들에서 효과적으로 제거 되고 있다. 그러나 의약품류나 내분비계 장애물질 등 기존의 오염물질

로 고려되지 않았던 신종물질들의 존재가 1990년대 후반부터 알려지기 시작하였다.²⁻⁴⁾ 이러한 물질들은 지속적으로 배출되어 수환경 내에서 part per billion(ppb)나 part per trillion(ppt)의 수준으로 축적되고 있다.⁵⁾ 이러한 오염물질들의 존재는 인간 및 환경보건 측면에 있어서 명백한 이슈가 되어 왔다. 때문에 이들의 건강에 미치는 영향과 관련된 많은 연구들이 현재까지 지속적으로 진행 중이다.⁶⁻⁷⁾

[†]Corresponding author: Department of Environmental Health Graduate School of Public Health Seoul National University, Seoul, 157-742, Korea, Tel: +82-2-880-2737, Fax: +82-2-745-9104, E-mail: zohkd@snu.ac.kr

Received: 01 October 2013, Revised: 17 October 2013, Accepted: 2013

Table 1. Definition for the trace pollutants in the international organizations

Item	Definition	Organizations (abbreviation)
Micropollutants	Pollutants which exist in very small traces in water.	European environmental agency (EEA) ¹⁴⁾
Emerging pollutants	A substance currently not included in routine environmental monitoring programs and which may be candidate for future monitoring of emerging environmental legislation due to its adverse effects and/or persistency.	Network of reference laboratories for pollutants (NORMAN) ¹⁵⁾
Emerging substances	A substance that has been detected in the environment, but which is currently not included in routine monitoring programs and whose fate, behavior, and (eco)toxicological effects are not well understood.	
Contaminants of emerging concerns	Chemicals are being discovered in water that previously had not been detected or are being detected at levels that may be significantly different than expected.	United states environmental protection agency (USEPA) ¹⁶⁾

이러한 화학물질들은 대부분 인간의 활동으로부터 기원된 인위적인 오염물질들이다. 그러나 이들은 인간의 활동에 편리함을 가져다 주고 또한 생명 유지에 기여하는 기능적 역할을 하고 있어 우리생활 주변에서 이러한 물질들의 완전한 규제가 쉽지는 않다. 예를 들어 의약품의 경우 질병 치료에 활용되고 농약류는 작물의 관리 및 병충해를 예방하며, 플라스틱제는 공산품 및 생활용품의 주된 재료이기도 하다. 실제로 2002-2011년간의 국내 의약품 생산액은 \$7,200,000~15,500,000로 2배 이상 증가하였다.⁸⁾ 이러한 경향으로부터, 전보다 더 많은 양의 미량오염 물질들이 환경 중으로 배출되었을 것으로 예측할 수 있다. 수환경 중 미량오염 물질의 검출과 관련된 모니터링 연구들은 지표수, 지하수, 해수, 음용수, 하·폐수 등의 다양한 분야에서 검출 사례들을 보고하여 왔다.⁹⁻¹¹⁾

특히 지표수내에서의 미량오염 물질들의 축적은 지표수 (하천, 호수, 저수지 등)를 정수처리장의 수원으로 사용하기 때문에 명백히 음용수의 수질에 영향을 주며 이들의 음용을 통하여 인간에 대한 만성 노출을 발생시킬 수 있다.^{5,11)} 따라서 정수처리 시 이들의 효과적인 저감을 위한 처리방법이 요구된다. 이를 위해 일부 연구들은 정수처리장에서 아세트아미노펜 (acetaminophen), 카페인 (caffeine), 이부프로펜 (ibuprofen) 등의 의약품과 비스페놀-에이 (bisphenol-A), 노닐페놀 (nonylphenol) 등의 내분비계 장애물질들에 대한 실제 제거가 확인되었고,^{1,5)} 실험실 규모이지만 응집, 흡착, 염소처리 등을 통한 주요 제거 기작에 대한 연구가 수행되어 왔다.^{12,13)} 그러나 이전 연구들은 의약품이나 내분비계 장애물질들의 제거에

대한 모호한 결과들을 보고하였고 이는 기존의 정수처리시설들이 건강영향의 위해성이 밝혀지고 수중에 명백한 농도로 존재하여 오염물질로 선정된 기존의 유기오염물질, 중금속, 소독부산물, 병원균 등에 그 제거의 초점이 맞추어져 있어 미량오염물질의 제거에 적절하게 적용하기 어렵다. 그러므로 정수처리 시 미량오염물질들의 발생 및 제거에 대한 현실적인 예측 및 평가가 이루어져야 한다.

본 연구는 국·내외에서 다수 검출되는 의약품과 내분비계 장애물질을 중심으로 14종의 미량오염물질을 선정하고 정수처리장 모니터링 및 응집, 흡착, 살균 등 정수처리와 관련된 주된 처리공정들을 이용하여 대상물질들에 적용한 연구결과들에 대한 문헌 연구를 통하여 이들의 발생 및 거동적 특성을 조사하고 제거 가능한 기작들을 제시하고자 하였다.

II. 수환경중에서의 미량오염물질

1. 정의 및 환경 중 거동

미량의 화학물질들이 수중에 검출되면서 신종오염물질 (emerging pollutants), 신종 유해오염물질 (contaminants of emerging concerns), 미량오염물질 (micropollutants) 등 이들에 대한 용어의 정리가 다양하게 이루어 졌다. Table 1은 몇몇 환경관련 기관들에서 정의된 해당 물질들의 용어를 요약하였다. 이러한 부류의 화학물질들은 유해화학물질로 결론짓기에 아직까지 근거가 불명확하고 또한 식별되지 않은 수많은 물질들이 존재하여 포괄적인 의미의 부여가 필요하다. 이러한 측면에서 미량오염물질의 정의는

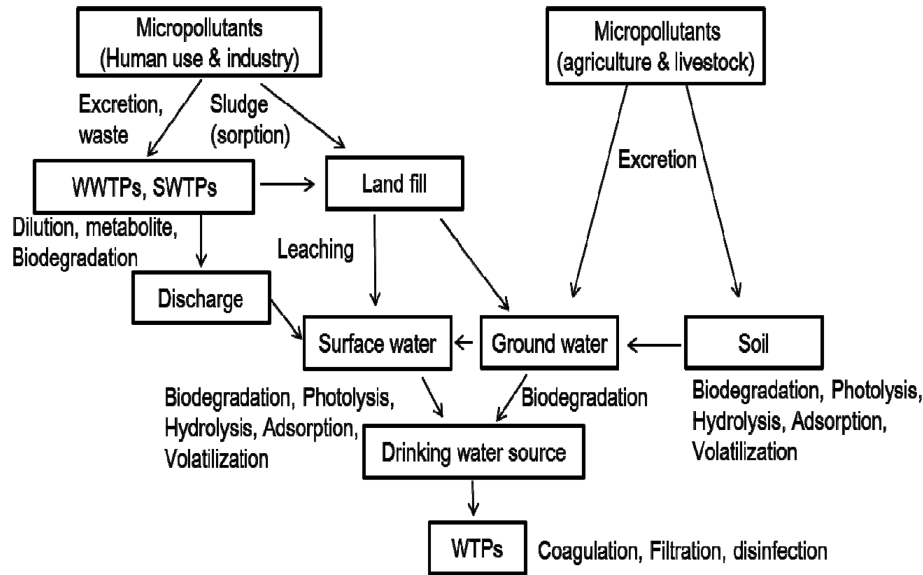


Fig. 1. The fate of micropollutant in environment; WWTP= wastewater treatment plant, SWTP= Sewage water treatment plant, and WTP=water treatment plant²¹⁾.

범용적 특성에 부합된다고 볼 수 있겠다.

미량오염 물질들은 농약류, 의약품, 화장품, 난연재 (flame retardants), 향수, 방수제, 표백 세제, 플라스틱제, 차단용제 (insulating foams) 등 다양한 범주의 물질들을 포함한다.¹⁷⁾ 그중에서도 의약품은 수 환경에서 빈번하게 검출되는 물질로 이는 병원이나, 약국 등에서 주로 취급하고 최근에는 편의점에서도 진통소염제인 아세트아미노펜, 이부프로펜, 나프록센, 아스피린 등은 처방전 없이 구입 할 수 있다. 이러한 물질들은 비록 인간 및 동물에 대한 건강관리를 목적으로 활용하고 있으나 체내에 사용시 완전하게 전부가 대사되지 않는다.¹⁸⁾ 의약품의 체내 잔류량과 대사체들 (metabolites)은 분변을 통하여 하·폐수로 배출되고 더불어 병원이나 제약회사의 의약 폐기물 역시 주된 오염원이 될 수 있다.

천연 호르몬 (hormone), 농약류, 과불화합물 (perfluorinated compounds), 플라스틱제 등의 내분비계 장애물질들 역시 의약품과 함께 주목해야할 만한 미량오염물질들이다. 이들은 동물이나 인간의 체내로부터 발생하는 자연적인 경로와 플라스틱, 세제, 농약류 등의 공산품이나 산업활동 간 발생하는 인위적인 경로를 통하여 수계에 배출된다.¹⁹⁾ 이러한 물질들의 체내 노출 시 발생하는 호르몬 장애 작용은 명백히

건강에 악영향을 미치는 것으로 인식되고 있다.²⁰⁾ 내분비계 장애물질 역시 의약품과 더불어 하·폐수에 포함되어 처리시설을 거쳐 수계로 배출된다. 이러한 이유로 하·폐수 유출수는 미량오염물질 오염의 주된 원인으로 고려 되어진다. 또한 매립지 침출수 및 오염된 토양 역시 또 다른 오염원이 될 수 있다. Fig. 1은 미량오염물질의 환경적 거동을 보여준다.

미량오염물질이 수계에 배출되었을 때 이들의 잔류에는 여러 가지 요소들이 영향을 줄 수 있다. 이러한 영향 인자들은 대상물질들의 생물학적 이용도 (bioavailability), 물리화학적 특성 등이 밀접한 관련을 가진다.^{22,23)} Table 2는 미량오염물질들의 환경적 거동에 영향을 줄 수 있는 영향 요소들을 요약하였다. 이러한 물질들의 발생 및 제거는 화학적 물성 (chemical-related properties), 환경적 영향요인 (environmental factors), 이동/체류 (transportation/retention), 변환 (transformation), 축적 (accumulation) 등의 5개 범주로 구분된다. 물질의 화학적 특성 등인 용해도, 휘발성, 화학구조의 안정성, 분배계수 (partitioning coefficients) 등은 수계내 용존 여부를 결정하는 주요 인자들이다. 수리, 대기, 온도, 염도, 지질 등의 환경적 영향 요인들은 대기-토양-수계 간의 매체이동과 관련이 있으며, 이동/체류는 흡착, 침

Table 2. The factors governing the behaviors of micropollutants in the environment²³⁾

Category	Factor	Examples of possible mechanisms
Chemical-related properties		
	Solubility	Ionic water soluble micropollutants; increased and dispersal/dilution
	Volatility	Some pesticide and industrial ECDs
	Stability	Many persistent organic halogenated compounds
	Partitioning	Non-polar micropollutants bind to solids and lipids, partition into soil/sediment and biota (solid/liquid/gas)
Environmental		
	Hydrology	Water as carrier; release pulses; leaching; freezing and thawing
	Atmosphere	Evaporation/precipitation (wet and dry); dusting
	Geology	Leaching to ground water depending on permeability, depth to saturated zone etc.
	pH	Affects ionic compounds (e.g. sulfonamides, and phenolics)
	Salinity	Osmoregulation; affects also fate of ionic species in coast gradients
	Temperature	Governs reactions; extremes (cold) increase stress; adapted hormonal functions
	Photoperiodicity	Marked effects on many hormone cycles (diurnal, lunar, annual)
	Humus content	Binder, carrier, reaction site etc.
Transportation/retention		
	Sorption	On humus/minerals; on natural particles; on plants and other biological tissues
	Precipitation	In sorbing particles or as salts; dynamic equilibria with resuspension
	Complexation	With other ligands (e.g. in humus)
	Colloid formation	With humus; may enhance transport of e.g. heavy metals in soil
	Advection /dispersion	In surface water, ground water (porous soil)
	Diffusion	In impermeable soils; slow but may be important overall
	Active transport	by humans/animals
Transformation		
	Acid dissolution	Of polar micropollutants in particular
	Hydroxylation	Important for many persistent organic compounds
	Chemical adducts	Methylation of metals, sulphurization etc.
	Degradation /biotic	Depends on molecular structure and environment (pH, nutrients, redox)
	Degradation/abiotic	Photo-decay in surface water
	Polymerization	For some ECDs/conditions
Accumulation		
	Bioaccumulation	Bio-accumulation in food-chain, in tissues
	Other accumulation	In sediment and soils

전, 확산 등의 기작을 통하여 물질 자체의 물리적 이동상태를 결정한다. 화학적 분해, 결합들의 과정을 발생시키는 변환 인자들은 자연적인 대상물질들의 일부에 대한 제거 또는 저감과 밀접한 관련될 수 있다. 대부분은 물질의 제거 과정 진행의 중간 단계가 될 수 있고 이로 인한 분해 부산물 또는 대사체 등

으로의 전환이 가능하나, 완전한 처리 및 제거 기작을 제공하지는 않는다. 그러므로 대상물질들에 대한 이러한 인자들의 적절한 적용은 오염물질의 처리에 매우 중요할 수 있다. 마지막으로 축적은 미량오염물질의 오염현상과 밀접한 관련이 있다. 토양이나 퇴적층에 대한 미량오염물질들의 축적은 이러한 매체

Table 3. Chemical properties of the target micropollutants²⁴⁾

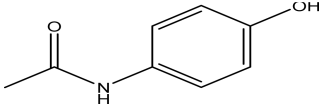
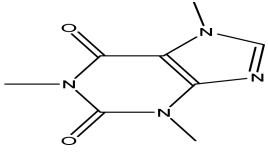
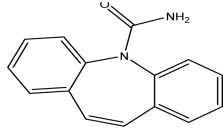
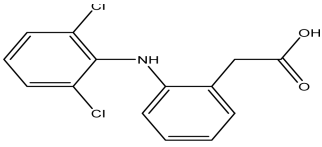
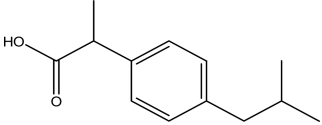
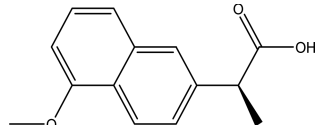
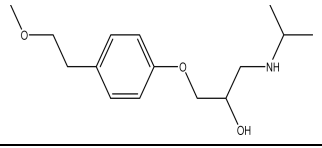
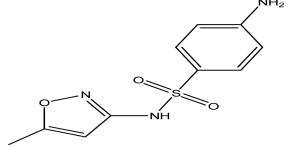
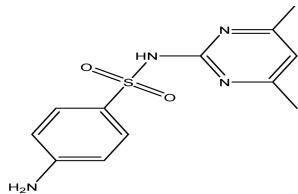
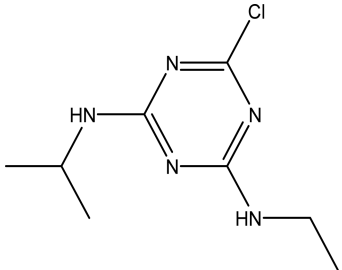
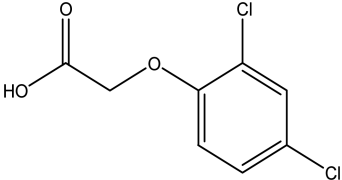
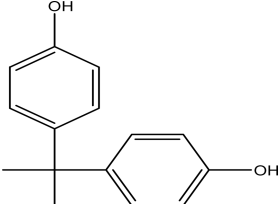
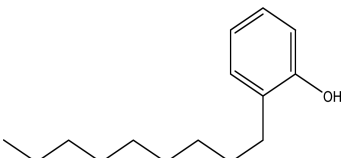
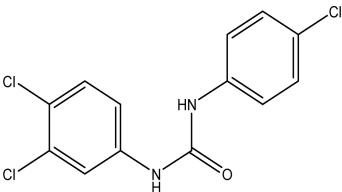
Analytes (Acronym ;Molar formula)	CAS-No.	Water solubility (mg/L)	M.W.	pKa (pKa ₁ / pKa ₂)	Log K _{ow}	Chemical structure
Pharmaceuticals (9)						
Acetaminophen (ACT ;C ₈ H ₉ NO ₂)	103-90-2	14000	151.06	9.38	0.46	
Caffeine (CF ;C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)	58-08-2	21600	194.08	14	-0.5	
Carbamazepine (CBM ;C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O)	298-46-4	17.7	236.09	7	2.47	
Diclofenac (DCF ;C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂)	15307-79-6	2.37	295.02	4.15	3.91	
Ibuprofen (IBU ;C ₁₃ H ₁₈ O ₂)	15687-27-1	21	206.13	4.51	3.64	
Naproxen (NPX ;C ₁₄ H ₁₄ O ₃)	22204-53-1	15.9	230.09	4.2	2.84	
Metoprolol (MTP ;C ₁₅ H ₂₅ NO ₃)	56392-17-7	1000	267.18	9.68	1.88	
Sulfamethoxazole (SMZ ;C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S)	723-46-6	610	253.05	5.7	0.68	
Sulfamethazine (SMA ;C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S)	57-68-1	1500	278.08	2.6 /7.7	0.62	

Table 3. Continued

Analytes (Acronym ;Molar formula)	CAS-No.	Water solubility (mg/L)	M.W.	pKa (pKa ₁ / pKa ₂)	Log K _{ow}	Chemical structure
Endocrine disruptors (5)						
Atrazine (ATZ ;C ₈ H ₁₄ ClN ₅)	1912-24-9	34.7	215.09	1.85	2.67	
2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D ;C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃)	94-75-7	677	219.97	2.73	2.81	
Bisphenol-A (BPA ;C ₁₅ H ₁₆ O ₂)	80-05-7	300	228.12	9.59	3.4	
4-nonylphenol (NP ;C ₁₅ H ₂₄ O)	25154-52-3	6.35	220.18	10.3	4.48	
Triclocarban (TCB ;C ₁₃ H ₉ Cl ₃ N ₂ O)	101-20-2	0.0023	313.98	12.7	4.2-6	

들을 통한 지속적인 오염을 발생시킬 수 있는 기회가 되고 미량오염물질의 체내 흡수는 이들의 생태 노출 경로를 제시하게 된다.

2. 대상 미량오염물질들의 특성

본 연구는 인간 활동에 빈번히 사용되고 지표수에

서 자주 검출되어 온 14종의 미량 오염물질들(의약품 9종, 내분비계 장애물질 5종)을 연구대상 오염물질들로 선정하였다. Table 3은 이러한 물질들의 물리화학적 특성과 주된 용도를 요약하였다. 전반적인 해당물질들의 분자량은 150-320 Da이며 서로 유사한 물질 없이 다양하게 분포하고 있다. 화학적 구조

Table 4. Removals of micropollutants in water treatment plants

Target compounds	Influent (ng/L)	Effluent (ng/L)	Removal (%)	References
Pharmaceuticals				
Acetaminophen	163-260	10.7-22	96±2	[35]
Caffeine	100-190	ND-60	42-99	[1]
Carbamazepine	191-600	29-140	66-85	[1]
	4.1-51	6-18	-46-88	[34]
Diclofenac	1.1-1.2	ND	99	[34]
Ibuprofen	15	ND	99	[10]
Metoprolol	90	ND	99	[11]
Naproxen	0.9-32	ND	99	[34]
Sulfamethoxazole	8000	ND	99	[5]
Sulfamethazine	113	ND	99±1	[35]
Endocrine disruptors				
Atrazine	32-870	49-870	-53	[34]
Bisphenol-A	107-360	26-220	38.8-76	[1]
	6.1-14	25	-78	[34]
Nonylphenol	100-130	93-100	7	[34]

상으로 설펜아미이드계 (sulfonamides)의 항생제물질 (SMZ and SMA)들은 유사구조 (-SO₂-NH-)를 가지고 있고 이들은 피부 발진, 호산구증가증 (eosinophilia), 약물 유도열 (drug induced fever) 등과 같은 알레르기 반응 (allergic reaction)들을 발생시킬 수 있다.²⁵⁾

수계내 대상물질들의 발생 가능한 거동적 특성을 살펴보면 ACT, CFF, SMZ, SMA 등은 친수성 물질들 (Log K_{ow} < 1)로 용해도는 610~21,600 mg/L 이다. 친수성 물질들은 부유 물질 등과 같은 자연 입자들이나 하·폐수처리장의 활성슬러지 (activated sludge)에 잘 흡착되지 않아 제거가 어렵다.²⁶⁻²⁷⁾ Rogers²⁷⁾는 미량오염물질의 친·소수성에 대한 흡착능 (sorption potential)을 낮은 흡착능 (log K_{ow} < 2.5), 중간 흡착능 (log K_{ow} > 2.5, and < 4.0) 높은 흡착능 (log K_{ow} > 4.0)의 3단계로 분류하였다. DCF, IBU, BPA, NP, TCB 등과 같은 소수성 물질들은 자연 입자, 퇴적층, 용존 유기물질 (dissolved organic matter) 등에 쉽게 흡착될 수 있다. 항생의약물질인 SMA (pKa= 5.7)와 SMZ (pKa₁= 2.6, and pKa₂= 7.7)의 해리상수는 대상 물질들로 하여금 pH 7 조건에서 음이온으로 유지할 수 있는 특성을 지닌다. 특히 SMA는 pH 7 이상의 조건에서 2가의 음이온을 형성한다. 이러한 물질들은 양이온 화합물과 수중에서 결합가능성을 가진다. 생

물학적 이용도 측면에서는 ACT, CFF, TCB 등이 미생물에 의한 분해가 가능한 것으로 알려져 있다.²⁸⁻³⁰⁾

III. 정수처리장에서의 발생 및 제거

지표수는 보편적으로 식수원으로 재이용되는 수자원 중 하나이다. 그러므로 지표수내의 미량오염물질들은 정수처리장으로 유입될 수 있는 가능성을 가지고 있고 선행연구들에 의하면 실제 음용수내에 존재하는 것으로 보고되고 있다. Grundwasser 등³¹⁾은 최초로 콜레스테롤 (cholesterol) 저하제인 클로피브릭산 (clofibric acid)을 165 ng/L 이상의 농도로 베를린 (Berlin)의 수돗물에서 검출하였고, McLachlan 등³²⁾ 역시 정수처리장 유출수에서 호르몬제인 17β-estradiol과 NP 등의 ECD 물질의 존재 등을 기술한 바 있다. 그 이후에도 몇몇 연구에서 음용수내 미량오염물질들의 검출 사례를 보고하였다. Table 4는 수돗물내에 미량오염물질들의 농도를 나타내었다. 수돗물 내 검출된 물질들은 비록 낮은 수준이지만 명백한 농도를 나타내어 왔다. 이러한 결과들은 식수인구들이 음용, 샤워, 목욕 등을 통하여 이러한 물질들에 무의식적으로 노출될 수 있음을 의미한다.

수돗물 생산에 있어서 이러한 물질들의 존재는 기

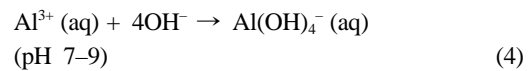
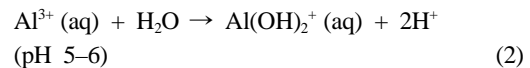
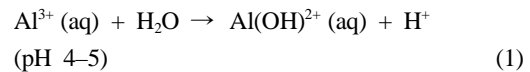
존의 처리시설들이 완벽하게 미량오염물질들을 제거하지 못하고 또한 법적으로 규제되지 않고 있는 미량의 물질들을 제거하기 위해 운용되지 않기 때문에 주목해야 할 문제가 되었다.^{5,10-11)} 그럼에도 불구하고 정수처리장에서의 미량오염물질들의 제거는 일정한 수준을 유지하지 못하는 불확실성을 가지고 있고 이로 인하여 정수처리장에서 미량오염물질들의 전반적인 제거효율을 평가하기 위한 많은 연구들이 수행되었다. Table 4는 정수장에서 처리한 미량오염물질들의 제거결과를 요약하였다. Gibs 등³³⁾은 응집/침전, 모래여과, 염소처리 등의 연속적인 공정을 거치는 정수처리시설에서 113종의 미량오염물질들의 제거효율을 평가하였다. 그 결과 ACT, DCF, SMZ 등은 95% 이상의 높은 제거율을 보였으나 동시에 CFF, CBM, BPA 등은 처리효율의 극심한 변화를 보였다. 이와 같이 예측할 수 없는 정수처리 간 미량오염물질에 대한 제거 경향은 다른 여러 연구들에서도 발견되었다.^{5,34)} 예를 들면, Table 4에서와 같이 동일한 미량오염물질들에 대하여 서로 상이한 결과들을 보여 주었다. 특히, CFF (42-99%), CBM (-46-88%), BPA (-78-76%) 등은 높고 낮은 처리결과를 모두 나타내고 있었다. 이와 같은 결과들은 정수처리 조건에 있어 처리공법의 배치 및 구성, 지역적 조건, 기후 등의 상이한 차이를 발생 시킬 수 있다. 그러나 이러한 개별적 정수처리과정에서의 차이는 발생할 수 있으나 근본적으로 이들 미량오염물질들에 대한 해당 시설에서의 거동 특성이 불명확하고 또한 물질들의 제거가 가능한 기작의 예측이 적절하지 않았다는 사실이 가장 심각한 문제가 될 수 있다. 때문에 이에 대한 예측 및 평가에 관한 연구들이 지속적으로 이루어져야 한다.

IV. 정수 처리간의 제거 메커니즘

1. 응집(coagulation) / 침전(sedimentation)

수중에 존재하는 점토입자나 콜로이드성 물질(colloidal materials)등과 같은 천연 입자들과 자연 유기물질(natural organic matters: NOM)들은 음이온적인 성질을 띠고 같은 극성으로 인하여 전기적인 반발력을 통하여 서로 간격을 두고 있다.³⁶⁾ 더불어 이와 같은 물질들은 크기가 너무 작아서 하천이나 호수의 퇴적층으로 중력침전이 되지 않는다. 그러므

로 이들은 인위적인 처리를 통한 효과적인 제거가 요구되었다. 정수처리장의 화학적 응집 공정은 응집제와 같은 화학물질을 투입시켜 수중의 부유물질이나 NOM 등을 정전기적인 결합을 통하여 제거하기 위한 대표적인 처리 기술이다.³⁷⁾ 알루미늄 이온(aluminum ion: Al^{3+})이나 철3가 이온(ferric ion: Fe^{3+}) 등의 양이온계 금속염들은 주로 응집제로 사용되고 있으며 pH 조건에 따라 음이온 또는 양이온의 형태를 띤다. 예를 들면, 알루미늄 이온은 다음과 같이 수중에서 수화반응을 발생시킨다.³⁶⁾



pH의 증가에 따라 염기성 조건(pH 7-9)에서 알루미늄 이온은 물과의 수화반응시 수소이온(proton: H^+)의 증여로 인하여 음이온으로 존재하게 된다(Eq. (4)). 따라서 음이온의 형태를 띤 응집제는 수중 입자들과 반발력을 작용한다. 반면에 산성조건에서는 $Al(OH)_2^+$ 이온 형태를 띠며 수소이온으로 둘러 싸인 입자들과 정전기적인 반발력이 발생된다(Eq (1)). 중성 pH 조건(5-7)시 알루미늄 이온으로 하여금 양이온의 전기적 성질을 띠게 하여(Eq (2)-(3)), 부유 입자들과 전기적인 결합을 통한 전기적 중화(electrical neutralization)를 발생시킨다.³⁸⁾ 이러한 현상은 화학적 플록(floc)을 형성 시키고, 이는 반데르 발스 힘(van der waals force)을 통하여 플록간의 인력을 발생시키며 커진 플록의 중력 침전을 유도하여 오염물질의 고액분리를 발생시킨다. 이러한 기작은 자연 입자나 NOM의 처리에 주된 방법으로 활용되어 왔다.

정수처리장으로 미량오염물질이 자연스럽게 유입될 경우 응집 처리단계를 겪게 되는 데 이전 연구들은 이러한 처리에 대하여 명확한 확인을 하기 위하여 실제 정수장 응집지에서의 모니터링을 실시하

Table 5. Removal efficiencies of micropollutants by coagulation

Compounds	Removal (%)	Coagulants type	Coagulant dose (mg/L)	pH	References
Pharmaceuticals					
Acetaminophen	60	FeCl ₃	20-45	4.5-5.5	[1]
Caffeine	0-38	Al ₂ (SO ₄) ₃	25-78	6.8	[12, 42]
Carbamazepine	30	Al ₂ (SO ₄) ₃	—	7.4-8.5	[11]
Diclofenac	8-77	Fe ₂ (SO ₄) ₃	94	4.5-4.9	[3, 43]
	> 65	Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃	50	—	[44]
	70	PACl*	200	—	[45]
Naproxen	42	FeCl ₃	25	7.9-8.5	[46]
Ibuprofen	50	Fe ₂ (SO ₄) ₃	140	4.5	[3]
Metoprolol	< 30	Al ₂ (SO ₄) ₃	—	7.4-8.5	[11]
Sulfamethoxazole	0-33	FeCl ₃	20-45	4.5-5.5	[46]
Endocrine disruptors					
Atrazine	0-36	Al ₂ (SO ₄) ₃	6.3	6.8	[12]
Bisphenol-A	< 20	Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃	—	—	[47]
Nonylphenol	< 20	Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃	—	—	[47]
Triclocarban	< 40	Al ₂ (SO ₄) ₃ , FeCl ₃	—	—	[47]

*PACl: polyaluminum chloride

거나 Jar test 등과 같은 실험실 규모의 실험을 수행하였다. 이러한 연구들은 미량오염물질들의 응집처리가 잘 이루어지지 않아 저조한 제거 결과들을 보고하였다.^{3,10,39)} Table 5는 응집 처리를 이용한 미량오염물질의 제거 연구결과들을 요약하였다. Table 4에서 대상 미량오염물질들은 pH, 응집제 투입량 및 종류 등이 다양한 조건에서 처리된 결과를 보여 주었다. ACT, DCF 등을 제외하고 대부분의 물질들은 50%이하의 낮은 제거율을 보였다. 그러나 일부 연구에서는 응집처리를 통한 미량오염물질의 효과적인 제거 결과를 제시하였다. Stackelberg 등¹⁾은 ACT, SMZ 등과 같은 Log K_{ow} 1 이하인 친수성 미량오염물질들의 경우 pH 조건에 따라 음이온성 이온 상태로 응집제와 결합이 가능하다고 보고하였다. Choi 등⁴⁰⁾은 실제로 항생제인 테트라사이클린 (tetracycline, log K_{ow} < -1.37)을 43-94% 까지 응집처리를 통하여 제거하였다. Adams 등¹³⁾은 소수성 미량오염물질들 역시 점토입자 등에 흡착, 침전되어 응집과정간의 제거 가능성을 주장하였다. Alexander 등⁴¹⁾은 pH, 응집제 투입량 및 종류 등과 같은 운전 조건의 최적화를 통한 효과적인 제거의 가능성을 제시하였다. 이와 같이 응집처리에 의한 미량오염물질들의 제거 가

능성은 다음과 같은 제거 기작으로 표현될 수 있다.

Electronic neutralization

$$[\text{Ionized micropollutants}] + [\text{cationic coagulant}]^+ \rightarrow [\text{Aggregation form}] \quad (5)$$

Hydrophobic effect

$$[\text{Hydrophobic micropollutants}] + [\text{natural particle}] \rightarrow [\text{Aggregation form}] \quad (6)$$

이와 같은 기작의 적용은 이온화가 가능한 ACT, CFF, SMA, SMZ 등의 log K_{ow}< 1 인 친수성 미량오염물질들의 응집제와의 정전기적 결합 또는 TCB, NP, BPA, IBU, DCF 등의 log K_{ow}> 3 인 소수성 미량오염물질들에 대한 부유물질이나 콜로이드성 물질 등의 자연계 입자들과의 흡착반응을 통한 응집 과정에서의 제거가능성을 제시할 수 있으며 기존의 연구결과와 더불어 제거가 가능한 미량오염물질들에 대한 좀더 자세한 응집 처리조건의 도출 및 최적화가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

2. 흡착 (adsorption)

수중의 용존 오염물질들은 콜로이드성 물질들이나

인위적인 첨가제 또는 반응조 벽체 등으로 이동하여 이들의 표면에 공극 부위 (pore space)에 축적될 수 있다. 흡착은 고·액 계면 (solid-water interface)에서 오염물질과 흡착제간의 이동을 발생시키는 주된 기작이다. Stumm 등⁴⁸⁾은 흡착질과 흡착제 간의 상호작용에서 5 가지의 작용원리를 제시하였다.

- (1) 표면 복합체 형성 (표면 가수분해반응 및 금속 및 리간드 (ligands)를 활용한 표면에서의 결합 형성).
- (2) 화학적 결합력 작용거리 이상으로 확장 되는 표면에서의 보다 정전기적인 상호작용.
- (3) 소수성 효과에 따른 흡착 (수중의 비극성 물질들은 물과의 접촉을 최소화하고 상대적으로 비극성 환경으로 움직이게 되어 흡착제 표면에 축적).
- (4) 계면 흡착 (표면장력을 최소화 하려는 물질이 계면에 흡착되려는 특성 발생).
- (5) 중합체 또는 고분자 전해질 흡착 (휴믹 물질 (humic substances)이나 단백질 등의 물질들이 콜로이드 표면에 달라붙거나 서로 결합하는 상호작용으로 물속이나 토양 중에서 일반적으로 발생).

흡착은 다양한 유기 오염물질들에 대한 제거를 위해 선택적으로 사용되는 처리방법으로 사용된 흡착제의 재활용이 어렵다³⁹⁾. 또한 분말형 활성탄 (powdered activated carbon: PAC)의 경우 처리 후에도 지속적으로 부유물질로 수중에 남아 있어 여과공정과 같은 후처리가 요구된다. 흡착공정은 정수처리장에 지속 활용시 흡착제의 사용비용이 지속적으로 요구되어 일반적으로 조류와 같이 기존시설에 의한 처리가 어려운 오염물질들의 일시적인 발생에 대하여 조치하기 위해 마련된 보조 수단적 기술이었다. 그러나 기존시설에서 미량오염물질들이 발생되고 지속적인 제거가 필요해지면서 처리에 효과적인 것으로 나타나 새롭게 고려되고 있다.^{12,49-50)}

미량오염물질에 대한 기본적인 흡착 기작은 주로 수중에서의 해리작용 및 친소수성 성질 등과 같은 오염물질들의 물리 화학적 성질에 기인한다. 오염물질의 소수성은 흡착 반응에 오염물질들 간의 차이를 나타내어 흡착제와의 결합에 있어 경쟁하게 되고 소수성 효과를 통하여 반응의 정도에 영향을 미칠 수 있다. 실제로 많은 오염물질들이 흡착반응간 강한 소수성을 가지는 NOM에 의하여 제거과정에서 저해 영향을 받는다⁵¹⁾. 반면, 친수성 미량오염물질들은 대

상물질과 흡착제간의 정전기적 상호작용에 의한 흡착제거가 이루어 질수 있다. 극성 오염물질들은 수중의 pH 조건에 따라 대부분 양이온 또는 음이온으로 해리되는 특성을 가지고 흡착제 역시 영전위점 (point of zero charge: P_{ZC})에 따른 전하를 띠게 되어 전기적인 상호 결합 및 반발 작용이 가능하다.⁵²⁾ 따라서 이러한 미량오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서는 pH 조건의 적절한 조정이 중요하다. 흡착 처리과정 중 미량오염물질들은 접촉시간 동안 흡착제의 미세 공극으로 확산되고 흡착반응이 포화될 때까지 반응이 진행되어 흡착평형을 이루게 된다. 따라서 반응의 극대화를 달성하기 위해서는 적절한 접촉시간이 고려되어야 한다.⁵³⁾ 활성탄의 투입량에 있어서는 투입량의 증가를 통하여 대상 미량오염물질에 좀 더 많은 접촉 표면을 제공함으로써 흡착제거 효율을 증가시킬 수 있다.^{13,49)}

오염물질이 흡착 평형에 도달하면 등온흡착식 (isotherm)을 통하여 물질 고유의 흡착능이 설명될 수 있다. 미량오염물질의 경우 주로 프렌들리히 (Freundlich) 등온흡착식이 활용되어 왔으며 관련된 공식은 다음과 같다.^{54,55)}

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad (7)$$

q = 활성탄에 흡착된 오염물질량(mg/g)
 C = 오염물질의 흡착반응 후 평형농도(mg/L)
 K = 오염물질 흡착 계수{(mg/g)·(L/mg)^{1/n}}
 1/n = Freundlich 상수

일부 미량오염물질들에 대한 흡착제거 연구들은 실험실규모 또는 파일럿 플랜트 (pilot plant) 규모로 진행되었다. Table 6은 기존 연구들에서의 미량오염물질들에 대한 흡착제거 결과들을 요약하였다. 이들에 대한 일부 제거효율들은 흡착공정이 제거에 효과적인 결과들을 제시하였다. 그러나 또 다른 결과들은 저조한 제거가 발생하는 것으로 나타났다. 흡착제거에 대한 상이한 결과들은 처리과정에 있어 영향을 줄 수 있는 접촉시간, 흡착제 투입량, 환경적 요인인 pH, NOM, 수온 등의 영향인자들에 대한 제거에 미치는 영향을 살펴보고 이들에 대한 최적화가 필요하다는 것을 보여준다. 이와 더불어 미량오염물질의 발생 수준을 고려한 ppb~ppt 수준에서의 대상 물질들의 흡착특성을 나타낼 수 있는 흡착계수의 적

Table 6. Removal efficiencies of micropollutants by coagulation

Reference researches (experiment type)	Operation concentrations	Compounds	Removal (%)
Snyder et al. ⁴⁹⁾ (Lab scale)	[C ₀] = 100 ng/L; [Time] = 4 h; [pH] = 7.7; [Adsorbent] = 5 mg/L as PAC*; [Sample] = river water	Acetaminophen	70–78
		Caffeine	60–62
		Diclofenac	30–57
		Naproxen	52–57
		Sulfamethoxazole	30–37
		Atrazine	55–57
Snyder et al. ⁴⁹⁾ (Pilot scale)	[C ₀] = 100–200 ng/L; [Time] = 7.6 min; [pH] = 7.7; [Adsorbent] = 1, 5, 50 mg/L as PAC; [Sample] = river water	Acetaminophen	> 99
		Caffeine	3
		Atrazine	16
		Carbamazepine	15
		Diclofenac	68
		Ibuprofen	16
		Naproxen	6.3.
Sulfamethoxazole	83.8		
Yu et al. ⁵⁴⁾ (Lab scale)	[C ₀] = 500 ng/L; [Time] = 12 days; [pH] = 7.5–7.9; [Adsorbent] = 13–16 mg/L as GAC†; [Sample] = river water	Carbamazepine	> 90
		Naproxen	> 90
		Nonylphenol	> 90
Rossner et al. ⁵⁶⁾ (Lab scale)	[C ₀] = 200–700ng/L; [Time] = 3 weeks; [pH] = 7.5–7.9; [Adsorbent] = 1 mg/L as GAC; [Sample] = river water	Acetaminophen	58
		Caffeine	71.3
		Atrazine	53
		Carbamazepine	69.9
		Diclofenac	25.5
		Ibuprofen	23.3
		Naproxen	46.6
Sulfamethoxazole	27.1		

* PAC: Powdered activated carbon †GAC: Granular activated carbon

절한 산정법에 대한 지속적인 연구결과의 제시가 필요하고 전술한 흡착제 및 흡착질간의 상호작용에 근거한 대상물질들에 대한 흡착가능성의 평가 및 예측이 필요하다. 이러한 측면에서 개별 물질들의 물성에 근거한 친·소수성 성질과 관련된 흡착기작에서의 제거효율의 편차는 이러한 흡착제에 있어 중요한 경향을 보여주는 결과들이라 할 수 있다.

3. 소독 (disinfection)

정수처리과정은 수인성 질병을 예방하기 위하여 염소처리, 자외선 조사, 오존처리 등의 살균 처리공정을 포함한다. 이러한 기술들은 병원균의 제거에 99%수준의 효과를 나타낸다.⁵⁷⁾ 이중에서도 염소처리

공법(chlorination)은 정수처리장에서 주로 사용되는 대표적인 공법으로 오존이나 자외선(UV) 조사 공법보다도 비용 대비 효과 측면에서 우수하고 처리과정이 비교적 간단하다.⁵⁸⁾ 그러나 트리할로메탄(trihalomethanes), 할로아세트산 (haloacetic acids), 할로아세토니트릴 (haloacetonitrilies) 등과 같은 독성 부산물의 생산은 염소처리 시 큰 문제점으로 나타나고 있고 이러한 소독부산물들 역시 신종 오염물질로 고려되어 처리에 관한 연구가 지속되고 있다.⁵⁹⁾

염소처리공정은 살균효과와 더불어 자유 염소에 의한 산화반응으로 오염물질의 분해가 가능하다. 염소는 할로겐족에 속하며 일부 유기 화합물질에 강한 전자친화력을 갖는다.⁶⁰⁾ 예를 들어 자유 염소에 의

Table 7. Byproducts of micropollutants by chlorination

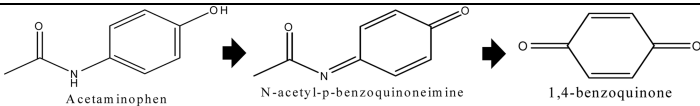
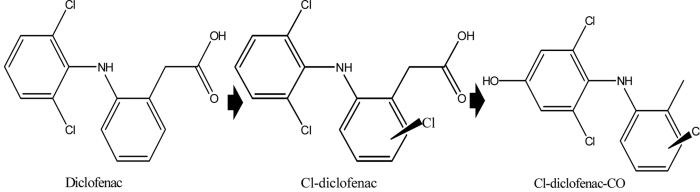
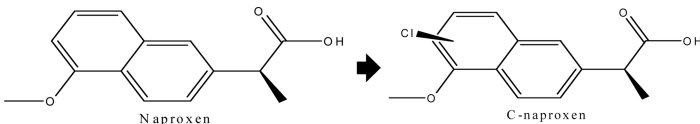
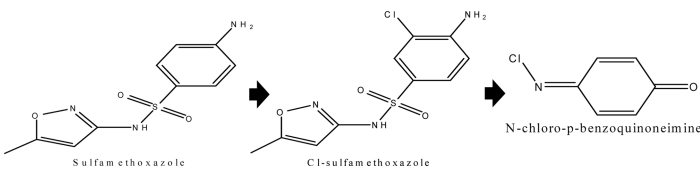
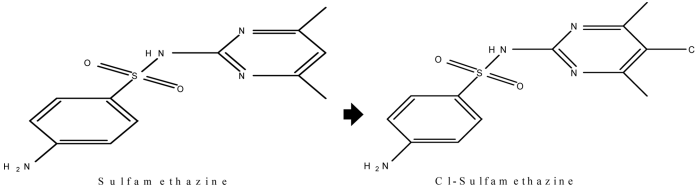
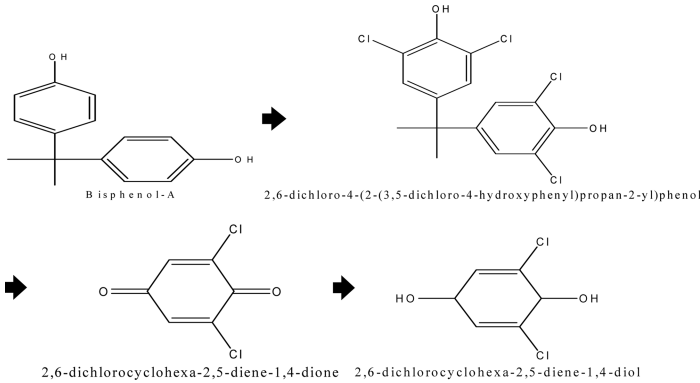
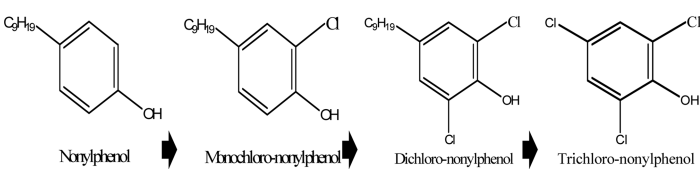
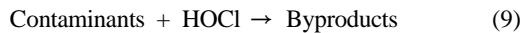
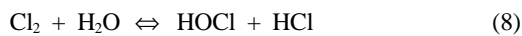
Compounds	Byproducts	Reference
Acetaminophen	 <p>Acetaminophen → N-acetyl-p-benzoquinoneimine → 1,4-benzoquinone</p>	[64]
Diclofenac	 <p>Diclofenac → Cl-diclofenac → Cl-diclofenac-CO</p>	[65]
Naproxen	 <p>Naproxen → C-naproxen</p>	[65]
Sulfamethoxazole	 <p>Sulfamethoxazole → Cl-sulfamethoxazole → N-chloro-p-benzoquinoneimine</p>	[66]
Sulfamethazine	 <p>Sulfamethazine → C1-Sulfamethazine</p>	[67]
Bisphenol-A	 <p>Bisphenol-A → 2,6-dichloro-4-(2-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propan-2-yl)phenol → 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione → 2,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-diol</p>	[68]
Nonylphenol	 <p>Nonylphenol → Monochloro-nonylphenol → Dichloro-nonylphenol → Trichloro-nonylphenol</p>	[69]

Table 8. Removal mechanisms of O₃, UV, UV/Cl₂, and UV/O₃ process for micropollutants removals

Processes	References
Ozonation (O ₃)	
H ₂ O	H ⁺ +OH
O ₃ +OH [•]	HO ₂ [•] +O ₂
O ₃ +HO ₂ [•]	§"OH + §"O ₂ [•] +O ₂
Contaminants + §"OH	Contaminants-H + H ₂ O
Contaminants-H + §"OH	End products
UV radiation (UV)	
H ₂ O+UV-C	§"H + §"OH
Contaminants + §"OH	Contaminants-H + H ₂ O
Contaminants-H + §"OH	End products
UV radiation-chlorination (UV/Cl ₂)	
Cl ₂ +H ₂ O	HOCl + HCl
HOCl + UV-C	§"OH + §"Cl
Contaminants + §"OH	Contaminants-H + H ₂ O
Contaminants-H + §"OH	End products
Contaminants + §"Cl	Contaminants-H + HCl
Contaminants-H + §"Cl	End products
UV radiation-ozonation (UV/O ₃)	
O ₃ +UV-C+H ₂ O	O ₂ +§"2HO
Contaminants + §"OH	Contaminants-H + H ₂ O
Contaminants-H + §"OH	End products

한 연속적인 산화반응은 페놀(phenol) 또는 벤젠(benzene)과 같은 방향족 링 구조를 파괴하며 연속적인 염소 치환반응이 발생한다.⁶⁴⁾ Gallard 등⁶¹⁾은 염소처리 시 유기 오염물질에 대한 산화반응에 대하여 다음과 같이 제시하였다.



일반적으로 대부분의 오염물질들은 정수처리과정 간 소독공정 이전에 응집, 흡착 등의 여러 과정을 통하여 제거가 이루어진다. 때문에 소독공정에서 이와 같이 오염물질의 산화를 통한 제거는 정수처리과정에서 보편적으로 고려되는 목적은 아니다. 그러나 최근 최종 처리된 수돗물 내에서의 난분해성 미량오염물질의 발생은 추가적인 처리공정의 수요를 발생시켰고 이로 인하여 소독 공정 역시 미량오염 물질 처리에 대한 하나의 검토대상으로 연구되고 있다. 몇

몇 연구들은 실험실 규모의 실험과 정수처리장의 모니터링을 수행하여 미량오염물질의 소독 공정을 통한 제거를 보고하였다. 미량오염 물질의 제거 실험 결과들 에 있어서 Choi 등⁵⁰⁾은 BPA, NP 등을 5 mg/L의 염소 처리를 통하여 99%이상 완전한 제거를 달성하였고 Westerhoff 등¹²⁾은 지표수내에서 3.8 mg/L의 염소투입을 통하여 ACT (>90%), CFF (>50%), CBM (>90%), IBU (>70%), NPX (>90%) 처리하였다. 그러나 모니터링 결과에 있어 실제 정수처리장에서의 염소처리간 SMZ, ACT, CFF, MTP, IBU 등이 20% 미만으로 처리되는 결과들이 보고되어 적절한 제거가 이루어지지 못하였다.^{62,63)} 이와 더불어 또 다른 연구들은 미량오염물질의 염소처리시 부산물들의 발생을 보고하였다 (Table 7).

최근 연구들은 독성 부산물의 발생 없이 난분해성 미량오염물질의 효과적인 제거가 가능하도록 최적화 하는데 그 목표를 두고 있으며, 오존(O₃) 처리, 자외선 (UV radiation) 조사, 염소-자외선 (Cl₂/UV) 공정,

자외선-오존 (UV/O₃) 공정 등 다양한 연구들이 시도되고 있다. 이러한 공정들에서 미량오염물질들에 대한 주된 제거 기작은 Table 8과 같다. 이러한 공정들은 고도산화 처리공법으로 오존, 염소, 수산화 라디칼 (radical) 등을 활용하여 대상물질들을 분해하고자 한다. 연속적인 라디칼 산화를 통하여 미량오염물질들은 분해분산물로 변화되면서 최종적으로는 이들의 무기화 (mineralization)를 유도한다. 그러나 이러한 공법들은 에너지 소모가 크므로 비용 대 효과 측면의 고려가 필요하고 더불어 반응간 독성 부산물의 확인 및 제어가 이루어져야 한다. 이와 관련하여 제거효율의 극대화를 달성하면서 최소한의 유해부산물질을 발생시키는 처리과정에서의 운전인자 또는 영향인자의 제거 조건에 대한 도출을 위한 접근방법이 매우 중요하다. 최근 이러한 분야의 과학적인 접근방안들의 제시에 있어서 요인 분석 (factorial analysis), 실험 계획법 (design of experiments), 다중 회귀분석 (multiple regression) 등의 통계적인 수단들이 주로 활용되고 있고 이러한 방법론들은 실험 결과 발생하는 결과들에 대한 좀 더 타당한 예측 및 해석이 가능하다.

V. 결 론

음용수내 미량오염물질의 존재는 인간의 일상생활에서 직접적인 노출을 일으킬 수 있다 또한 이러한 물질들은 정수처리장에서 지속적으로 검출되고 있다. 그러나 대부분의 기존 연구들은 하·폐수처리장에서의 미량오염물질의 검출과 이에 대한 저감방안의 연구에 초점을 두고 있다. 때문에 정수처리시 미량오염물질의 효과적인 제거를 위한 지식 및 기술의 부족은 이러한 오염으로부터 안전한 식수의 보호를 어렵게 하고 있다. 그러한 가운데 본 연구에서는 기존 연구들을 토대로 정수처리 과정간 응집, 흡착, 소독공정을 통한 미량오염물질들의 제거 가능성에 대하여 제시하였다. 제시된 내용들은 개별 오염물질의 특성 및 처리공정 고유의 제거 방법이 상호 부합되어야 효과적인 처리결과를 발생시킬 수 있다. 따라서 정수처리과정 전반에 걸쳐 이와 같은 기작들이 유기적으로 작용될 수 있도록 면밀한 거동 및 제거 특성에 대한 파악이 필요하다.

비록 일부 연구들이 실험실규모의 연구들과 환경

모니터링 결과들을 통하여 정수처리과정간 일부 미량오염물질들이 어떻게 제거되는 지에 대한 확인을 위하여 노력하였으나 현재까지도 식별되지 않은 신종오염물질들을 포함한 다수의 미량오염물질들이 수계에 존재하고, 또한 이들의 처리시 처하게 되는 다양한 수질조건 및 개별 연구들에서의 실험 조건의 상이성들은 정수처리에 일관된 미량오염물질에 대한 제거 수준을 결정하기에 여러가지 제한점을 가질 수 있다. 때문에 정수처리간 존재할 수 있는 다양한 미량오염물질들 발생 가능성을 예측 및 평가하고 효과적인 제거를 달성할 수 있는 이들에 대한 공통적인 이면서 보편적으로 적용 가능한 주된 제거 기작이 무엇인지를 파악하는 것이 요구된다. 더불어 효과적인 처리방법을 통한 제거효율의 극대화를 달성하기 위한 영향인자들의 최적화를 달성하여야 현실적인 정수처리과정에서의 미량오염물질 제거가 이루어질 수 있고 깨끗하고 안전한 식수의 공급이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Stackelberg PE, Gibs J, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Lippincott RL. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci Total Environ.* 2007; 377(2-3): 255-272.
2. Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P, Ingerslev F, Holten Ltzhøft H, Jørgensen S. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review. *Chemosphere.* 1998; 36(2): 357-393.
3. Vieno N, Tuhkanen T, Kronberg L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environ Technol.* 2006; 27(2): 183-192.
4. Ratola N, Cincinelli A, Alves A, Katsoyiannis A. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *J. Hard Mater.* 2012; 239-240: 1-18.
5. Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Henderson AK, Reissman DB. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Sci Total Environ.* 2004; 329(1-3): 99-113.
6. Kim Y, Choi K, Jung J, Park S, Kim PG, Park J.

- Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environ Int.* 2007; 33(3): 370-375.
7. Kumar A, Chang B, Xagorarakis I. Human health risk assessment of pharmaceuticals in water: issues and challenges ahead. *Int. J Environ Res Publ Health.* 2010; 7(11): 3929-3953.
 8. Korea Pharmaceutical Manufacturers Association. Statistics of Korea Pharmaceutical Manufacturers Association. 2010. p.5-6.
 9. Kumar A, Xagorarakis I. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S. surface and finished drinking waters: A proposed ranking system. *Sci Total Environ.* 2010; 408(23): 5972-5989.
 10. Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 2007; 41(5): 1013-1021.
 11. Huerta-Fontela M, Galceran MT, Ventura F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* 2011; 45 (3): 1432-1442.
 12. Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, Wert E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ Sci Technol.* 2005; 39(17): 6649-6663.
 13. Adams C, Wang Y, Loftin K, Meyer M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J Environ Eng.* 2002; 128 (3): 253-260.
 14. European environment agency. Environmental terminology and discovery service (ETDS). Available: http://glossary.eea.europa.eu/terminology/concept_html?term=micropollutant. [accessed 9 July 2013].
 15. Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants in Europe. Why do we need to address emerging substances? Available: http://www.norman-network.net/index.php.php?module=public/about_us/comment_substances&menu2=public/about_us/about_us. [accessed 9 August 2013].
 16. United states environmental protection agency. Water: contaminants of emerging concern. Available: <http://water.epa.gov/scitech/cec>. [accessed 9 August 2013].
 17. International environment forum. IEF sustapedia an encyclopedia of sustainability. Available: <http://www.bcca.org/ief/sustapedia/spmicropollutant.htm>. [accessed 9 August 2013].
 18. Thomas PM, Foster GD. Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environ Toxicol.* 2005; 24(1): 25-30.
 19. Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol.* 2006; 40(1): 32-44.
 20. Birkett JW, Lester JN. Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes. CRC Press: 2003. p. 5-7.
 21. Heberer T, Reddersen K, Mechlinski A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Sci Technol.* 2002; 46(3): 81-88.
 22. Caliman FA, Gavrilescu M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment a review. *CLEAN.* 2009; 37(4-5): 277-303.
 23. Assmuth T, Louekari K. Research for management of environmental risks from endocrine disruptors, 448. The Finnish Environment: environmental protection; 2001. p.82-84.
 24. Hazardous substances data bank. Comprehensive, peer-reviewed toxicology data for about 5,000 chemicals. Available: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. [accessed 31 July 2013].
 25. World Health Organization. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 79, supplement 7. 1987. p.365-370.
 26. Nguyen LN, Hai FI, Kang J, Nghiem LD, Price WE, Guo W et al. Comparison between sequential and simultaneous application of activated carbon with membrane bioreactor for trace organic contaminant removal. *Bioresour Technol.* 2012; 130: 412-417.
 27. Rogers HR. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Sci Total Environ.* 1996; 185(1-3): 3-26.
 28. Richardson ML, Bowron JM. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J Pharm Pharmacol.* 1985; 37(1): 1-12.
 29. Zoeteman B, Harmsen K, Linders J, Morra C, Slooff W. Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. *Chemosphere.* 1980; 9: 231-249.
 30. Gledhill W. Biodegradation of 3, 4, 4'-trichlorocarbonyl, TCC in sewage and activated sludge.

- Water Res.* 1975; 9(7): 649-654.
31. Grundwasser KiBO-u, Heberer T, Schmidt-Bumler K, Stan H. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater. *Acta hydrochim hydrobiol.* 1998; 26(5): 272-278.
 32. McLachlan J, Guillette L, Iguchi Jr T, Toscano J. Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Ann NY Acad Sci.* 2001; 948: 153.
 33. Gibs, J, Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer M, Zaugg SD, Lippincott RL. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Sci Total Environ.* 2007; 373(1): 240-249.
 34. Benotti M, Trenholm R, Vanderford B, Holady J, Stanford B, Snyder S. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environ Sci Technol.* 2009; 43(3): 597-603.
 35. Boleda MR, Galceran MT, Ventura F. Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments. *Environ Pollut.* 2011; 159(6): 1584-1591.
 36. Gregory J, Duan J. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Appl Chem.* 2001; 73(12): 2017-2026.
 37. Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv Colloid Interface Sci.* 2003; 100-102: 475-502.
 38. Ye C, Wang D, Shi B, Yu J, Qu J, Edwards M, et al. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: Role of electrostatic patch. *Colloids Surf., A* 2007; 294(1-3): 163-173.
 39. Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Gulde B et al. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(17): 3855-3863.
 40. Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *J Hazard Mater.* 2008; 151(1): 38-43.
 41. Alexander JT, Hai FI, Al-aboud TM. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *J Environ Manage.* 2012; 111(30): 195-207.
 42. Huerta-Fontela M, Galceran MT, Ventura F. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ Sci Technol.* 2008; 42(18): 6809-6816.
 43. Vieno N. Occurrence of pharmaceuticals in Finnish sewage treatment plants, surface waters, and their elimination in drinking water treatment processes. Tampere University of Technology. Publication; 666. 2007. p.28-34.
 44. Carballa M, Omil F, Lema JM. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Res.* 2005; 39(19): 4790-4796.
 45. Carballa M, Omil F, Lema J. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from municipal wastewaters by physico-chemical processes. *Elect J Env Agricult Food Chem.* 2003; 2(2): 309-313.
 46. Suarez S, Lema JM, Omil, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation flocculation and flotation. *Bioresour Technol.* 2009; 100(7): 2138-2146.
 47. Roccaro P, Sgroi M, Vagliasindi FG. Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment protection: treatment processes and costs. *Chem eng trans.* 2013; 32: 505-510.
 48. Stumm W, Morgan JJ, Drever JJ. Aquatic chemistry. *J Environ Qual.* 1996; 25(5): 1162.
 49. Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J, et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination.* 2007; 202(1): 156-181.
 50. Choi KJ, Kim SG, Kim CW, Park JK. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean J Chem Eng.* 2006; 23(3): 399-408.
 51. Summers RS, Roberts PV. Activated carbon adsorption of humic substances: I. Heterodisperse mixtures and desorption. *J. Colloid Interf. Sci.* 1988; 122(2): 367-381.
 52. Avdeef A. Absorption and drug development: solubility, permeability, and charge state. 2nd ed. Wiley: 2012. p.31-34.
 53. Cantrell KJ, Serne RJ, Last GV. Applicability of the linear sorption isotherm model to represent contaminant transport processes in site-wide performance assessments. Pacific Northwest National Laboratory. Technical report PNNL-14576. 2003. p.1-6.
 54. Yu Z, Peldszus S, Huck PM. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound^oTM Naproxen, carbamazepine and nonylphenol^oTM on activated carbon. *Water res.* 2008; 42(12): 2873-2882.

55. Hari AC, Paruchuri RA, Sabatini DA, Kibbey TC. Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material. *Environ Sci Technol.* 2005; 39(8): 2592-2598.
56. Rossner A, Snyder SA, Knappe, DR. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water res.* 2009; 43(15): 3787-3796.
57. Richardson SD. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends Anal Chem.* 2003; 22(10): 666-684.
58. Yiasoumi W. Water disinfecting techniques for plant pathogen control. Combined proceedings-IPPS. 2005; 55: 138.
59. Jolley RL, Gorchev H, Hamilton JrD. Water chlorination: environmental impact and health effects. Volume 2 Ann Arbor Science Publishers, Inc Ann Arbor, MI: 1978. p.78-220
60. Heasley VL, Anderson ME, Combes DS, Elias DS, Gardner JT, Hernandez ML, et al. Investigations of the structure and reactions of the intermediate in the chlorination of resorcinol. *Environ Toxicol Chem.* 1993; 12(9): 1653-1659.
61. Gallard H, von Gunten U. Chlorination of phenols: Kinetics and formation of chloroform. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(5): 884-890.
62. Pinkston KE, Sedlak DL. Transformation of aromatic ether-and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. *Environ Sci Technol.* 2004; 38(14): 4019-4025.
63. Sim WJ, Lee JW, Oh JE. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environ Pollut.* 2010; 158(5): 1938-1947.
64. Bedner M, MacCrehan WA. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ Sci Technol.* 2006; 40(2): 516-522.
65. Quintana JB, Rodil R, Lopez-Maha P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodriguez D. Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology. *Water Res.* 2010; 44(1): 243-255.
66. Dodd MC, Huang CH. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways. *Environ Sci Technol.* 2004; 38(21): 5607-5615.
67. Melton TC, Brown SD. The fate of sulfamethazine in sodium-hypochlorite-treated drinking water: monitoring by LC-MSⁿ-IT-TOF. *J Med Chem.* 2012; 2012: 1-6.
68. Yamamoto T, Yasuhara A. Chlorination of bisphenol A in aqueous media: formation of chlorinated bisphenol A congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds. *Chemosphere.* 2002; 46(8): 1215-1223.
69. Hu JY, Xie GH, Aizawa T. Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity. *Environ Toxicol Chem.* 2002; 21(10): 2034-2039.
70. Sojic D, Despotovi V, Ori D, Szab E, Arany E, Armakovi S, et al. Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O₃ and UV/O₃ hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity. *J Hydrol.* 2012; 472-473: 314-327.