

생물막 끈상여재를 이용한 낙차형태별 수중 미량유해물질 ibuprofen, acetaminophen, caffeine 분해 특성

Removal characteristic on micropollutants as ibuprofen, acetaminophen, caffeine in small water fall system using HBC ring media

독고석

Seok Dockko

단국대학교 토목환경공학과

(2009년 1월 13일 접수; 2009년 2월 2일 수정; 2009년 2월 17일 채택)

Abstract

PPCP (pharmaceuticals and personal care products) is known as micropollutant that is released from wastewater treatment plant. Research represents that these contaminants have increased in the last 10 years. This study tries to make four different trickling filter systems using plastic fiber media to remove PPCP such as acetaminophen, ibuprofen, caffeine. The results of the experiment that compares the process efficiencies of four different systems (A, B, C and D) using HBC media show that almost all the reactor has around 95% removal efficiency. Slope type HBC reactor has twice higher efficiency rather than submerged type reactor to remove PPCP in water system. In 8 hours, 89% of acetaminophen, ibuprofen, caffeine are removed in slope type reactor while 39% of them in submerged type.

Keywords: trickling filter process, biofilm, plastic fiber media, PPCP

주제어: 살수여상공정, 생물막, 플라스틱여재, 폐의약품

1. 서론

최근 보고에 의하면 하수처리장으로부터 배출되는 처리수 중에 완전히 분해되지 않은 미량유해물질, 예를 들면 항생제, 각성제, 두통약 등과 같은 의약품 성분(pharmaceutical and personal care products, PPCP) 함량이 허용기준치를 넘고 있다는 국내보도와 논문들이 지적하고 있다(중앙일보, 2007; 장혜원, 2007; 오희경, 2006; 김일호, 2006; 박건영, 2003). 인체에서 배출되어 하수처리장에서 완전히 처리되지 못하고 다시 방류되어 식수원으로 재유입될 경우 인체에 유해하게 작용할 수 있다. 외국의 경우 독일 하수처리장에서 유입되는

소염진통제 ibuprofen의 경우 하루에 222g이 유입되고 있으며 처리효율은 90%정도이다(T.A. Termes, 1998). Ibuprofen은 diclofenac, naproxen, acetylsalicylic acid 등과 함께 존재할 경우 단독으로 있는 경우보다 독성이 높아진다고 발표된 바 있다(M. Cleuvers, 2004)

특히 최근 국내에서 조성되고 있는 자연형 하천의 경우, 대부분이 하천유지용수가 부족하여 하류에 위치한 하수처리장에서 처리된 처리수를 중상류지역까지 매설된 관거를 통하여 운반하여 순환시키면서 연중 일정한 하천유지용수로서 사용하고 있다는 것을 감안하면 이러한 처리수내에 함유된 미량유해물질의 존재유무는 인근 지역주민들에게 위

생적으로 영향을 줄 있는 잠재적 위험성을 내포하고 있다고 할 수 있다.

반면 자연형 하천의 경우는 하천의 자정작용에 의존하기에는 특별한 수질정화기능이 부여되어 있기 보다는 하천 주변에 조성된 자연형 식생과 수중에 자연적으로 존재하는 미생물 자정능력에만 의존하게 됨으로서 특별한 수질정화효과를 기대하기 어려운 형편이다. 그리고 유입되는 유기물질의 농도와 성분에 따라서 생분해성/난분해성, 수온, 인근 식생분포 등의 차이에 따라서 자연적 분해능력이 다르게 나타나고 있다. 특히 콘크리트 낙차블록의 경우에는 수중의 용존 산소를 향상시키는 기능을 하고 있으나, 낙차블록이 설치된 지역은 유속이 빨라 미생물의 개체수가 증가하지 못한다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 하수처리수 중에 함유된 미량유해물질이 자연형하천으로 유입될 경우에 이를 생물학적으로 분해하는데 있어서 수질정화능력을 지닌 생물막 끈상여재를 활용하여 낙차블록과 결합한 경우에 수중에 함유된 PPCP 물질의 분해능을 비교분석하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험 장치

본 실험에서는 하천정화에 사용되고 있는 polyethylene 재질의 끈상여재를 활용하여 이곳에 미생물을 배양집속한 A, B, C, D의 반응조 4개를 제작하여 실험하였다. 끈상여재는 내심이 4mm, 직경은 30~32mm, 비표면적은 1.0~1.2 m²/m이고 공극율은 95~96%로서 BCF (bulky continuous filamentous) 구조로 되어있다. 반응조는 Table 1과 같이 아크릴로 제작되었으며 원수 20ℓ를 담아 소형 수중pump를 사용하여 연속순환이 가능하도록 제작되었다. A반응조는 끈상여재를 완전침지

하여 미생물여재로 사용하였으며 현재 Y천의 수질정화에 사용되고 있는 형태이다. 그러나 홍수 및 만수시에는 침지된 여재에 하중이 부과되어 미생물의 탈리와 여재의 절단현상이 발생하여 유지관리에 어려움이 있으며 특히 수중의 DO 공급이 미흡하여 미생물에 의한 유기물 산화반응이 지연되어 효율이 낮은 case이다. B반응조의 경우에는 낙차를 주어, 낙차후 DO량이 증가할 경우에 미생물 분해능을 향상시킬 수 있는 형태로서 A반응조의 문제점을 개선한 형태이다. C반응조의 경우에는 끈상여재를 수직형으로 부착시킨 살수여상형태로서 순환수의 공급 및 높은 DO유지가 가능하나 유지관리가 소홀하면 날파리 등의 유충이 서식하는 문제점이 있다. D반응조의 경우는 경사면에 polyethylene 여재를 일체화하여 월류하는 수중에 함유된 오염물질을 분해시키는 형태로서 충분한 DO공급과 더불어 반침지형태로서 날파리등의 유충접근이 방지된 구조로 제작되었다.

2.2 실험 방법

끈상여재에 부착되는 미생물은 경기도 G 하수처리장의 반송슬러지를 이용하였으며 네 개의 여재에 동일하기 2 L씩을 주입하여 1주일간 배양하였다. polyethylene 여재는 nylon성분이 함유된 기성제품으로 길이는 각 반응조에 0.42m씩 나누어 동일한 비표면적을 지니도록 하여 실험에 사용하였다. 초기에는 하천수 수질의 인공시료를 Table 2와 같이 제조하여 각 반응조별 CODcr분해능을 비교해 보았으며 인공오수의 주입전과 후의 DO분포를 비교해 보았다. DO 측정은 Table 1에 나타나 있듯이 측정위치별로 ①, ②, ③, ④, ⑤로 구분하여 측정하였으며, 측정시간은 시료주입전, 주입후, 1시간후, 2시간후로 측정하였다. 또한 이 실험에서 미생물 분포를 알아보기 위하여 각 반응조별로 하단에 있는 미생물을 채취하여 미생물 분포를 확인하였다. A, B, C, D

Table 1. polyethylene 여재를 이용한 4가지 낙차블록 반응조형 및 특징

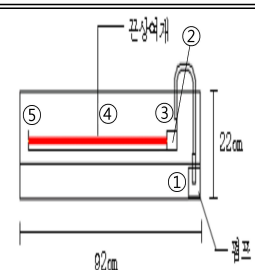
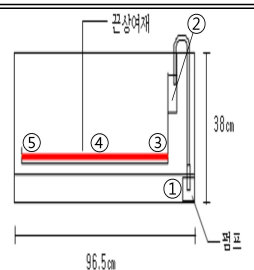
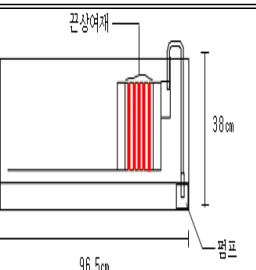
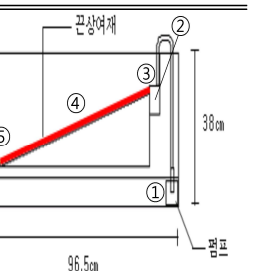
반응조	A reactor	B reactor	C reactor	D reactor
형 태				
특 징	- 끈상여재를 물속에 침지시킴 - 낙차없음	- 끈상여재를 물속에 침지시킴 - 낙차있음	- 끈상여재를 끈상형으로 대기중에 노출시킴	- 25% slope를 주어 끈상여재 일부를 대기중에 노출시킴

Table 2. 인공오수 제조농도

약품명	농도(mg/L)
Pepton	50
Yeast Extract	50
CH ₃ COONa ₃ H ₂ O	110
NH ₄ Cl	90
K ₂ HPO ₄	10

4개의 반응조에 acetaminophen, ibuprofen, caffeine의 초기 농도를 Table 3과 같이 3~6 ng/L내에서 각각 제조하여 순환시키면서 반응시간에 따라 분석하였다. 실험온도는 10~15℃하에서 수행하였고 순환에 사용된 순환수는 수도수를 1일 체류시킨 후 염소성분이 완전히 제거된 다음에 주입하여 순환비 11.1회/시간으로 조정하였다. 실험에 사용된 acetaminophen은 Sigma Aldrich CAS 103-90-2, C₈H₉NO₂ 이고 ibuprofen은 CAS 51146-56-6, C₁₃H₁₈O₂이며, caffeine은 CAS 58-08-2, C₈H₁₀N₄O₂이 사용되었으며, 시료분석은 시료주입후 8시간 간격으로 24시간 샘플링을 하여 LC/MS (Qattro Premier Mass Spectrometer)로 측정하였다.

2.3 처리수 농도 예측 모델링

살수여상에서 여재의 비표면적 A_v에 비례한 다음 관계가 성립된다.

$$\frac{S}{S_0} = e^{-KA_v D / Q^* S_0} \quad (1)$$

S₀ = 순환 흐름과 유입수를 혼합한 흐름의 유기물농도(mg/L)

S_a = 유입수 유기물농도(mg/L)

S = 유출수 유기물농도(mg/L)

Q* = Hydraulic Loading(m³/m²·d)

D = 여상의 깊이

K = 반응상수

N = 순환비(recirculation ratio)

이 식에서 수량부하 Q*는 통과 흐름과 순환 흐름을 포함한 것이다. 대부분의 경우 여상 배출수를 순환시키면 유기물 제거율이 증가하는데, 이 순환 흐름은 유입 폐수의 희석제 역할을 한다. 재순환시킬 때 여상에 공급되는 유기물 농도는 다음 식 (2)과 같다.

$$S_0 = \frac{S_a + NS}{1 + N} \quad (2)$$

식 (1)은 여상 효율을 나타내며, 식 (1)와 식 (2)으로부터 다음과 같은 유기물제거율 관계식을 구할 수 있다.

Table 3. PPCP 주입농도

미해유량물질	농도(ng/L)	검출방법
Acetaminophen	3.8	LC/MS
caffeine	4.5	LC/MS
Ibuprofen	5.3	LC/MS

$$\frac{S}{S_0} = \frac{e^{-KA_v D / Q^* S_0}}{(1 + N) - e^{-KA_v D / Q^* S_0}} \quad (3)$$

(3)식에 의하여 순환비에 따른 수중의 유기물 저감량을 산정한다.

3. 실험결과

3.1 각 반응조의 CODcr 분해능과 DO 분포도

3.1.1 각 반응조의 CODcr 분해능

아래의 Fig. 2에서 보면 A, B, C, D 반응조 중에서 C와 D는 1시간 후면 CODcr 0 mg/L가 되었으나, A와 B는 상대적으로 높게 나타났다. 2시간이 지나면 모든 반응조에서 오염물질이 완전히 분해되는 결과를 나타내고 있다. 따라서 CODcr 부하율을 보면 D반응조가 0.056 kg/cm²·d의 CODcr를 분해할 수 있다고 나타났다. 이는 1시간 단위로 측정된 결과로서 4개의 반응조 모두가 2시간 이내에 100%의 유기물 산화능을 지녔다고 볼 수 있다. Fig. 2와 같이 B반응조가 가장 낮게 나타났



Fig. 1. 배양 후 biofilm

음에도 불구하고 2시간 후에는 완전히 분해되었다.

각 반응조의 제거율은 Fig. 3에 나타나 있다. 실험 결과에 따르면 제거율은 2시간이 지나면 4개 반응조가 모두 완전히 분해에 도달되는 것으로 나타났으며, 그 중 D의 반응조가 초기 분해능이 가장 좋은 것으로 나타났다.

3.1.2 각 반응조의 DO 분포도

본 실험에서는 네 개의 반응조 중 DO를 측정할 수 있는 A, B, D 반응조에 대하여 DO를 측정하였다. 현재 하천에서 사용되고 있는 끈상여재의 경우 biomass의 부착과 증식이 진행됨으로서 요구되는 산소농도가 결핍되면 혐기화되어 분해가 곤란해진다. 따라서 낙차블록 등을 활용하여 수중에 산소를 강제적으로 유입시킬 경우에는 DO상승으로 인하여 미생물들의 반응성도 향상된다.

측정결과가 아래의 그림에 나타나 있으며, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에는 반응조에 인공시료를 인공시료를 주입하기 전과 주입한 직후에서 2시간후까지의 DO변화를 보여주고 있다. 시료주입 전에 A와 B의 3번 측정점에서 낙차가 없는 A의 2번 지점 DO는 7.58 mg/L로 측정되었고 3번 지점은 7.38 mg/L로 더 낮게 측정되었지만 낙차가 있는 B의 반응조에서는 2번

지점 DO는 7.68 mg/L로 측정되었으며 3번지점 DO는 7.84 mg/L로 더 높게 측정되었다. A반응조와 B반응조의 1번 지점에서의 DO값은 7.67 mg/L로 똑같지만 다른 지점에서의 DO는 모두 B의 반응조에서 0.1~0.5 mg/L정도 더 높게 나왔다. D반응조의 DO값이 다른 반응조에 비하여 0.02~0.2 mg/L정도로 높게 나왔으며 이는 경사면을 흐르면서 대기 중의 산소가 용존되는 비율이 상대적으로 높기 때문인 것으로 사료된다.

A, B 반응조의 경우는 시료 주입직후보다 1시간후에 DO가 더욱 감소하였으나, C반응조의 경우는 1시간후부터 3측정점에서 DO가 주입직후보다 상승됨을 알 수 있다. 이는 A, B 반응조에 비하여 D반응조의 구조적형태가 DO를 회복시키는 데 유리하다는 것임을 나타내주는 결과이다. 2시간 후의 결과를 보면 A반응조는 4, 5측정점은 주입직후 보다 높은 DO값을 회복하였으나, 1, 2측정점에는 아직도 주입직후와 같은 정도로 DO회복시간이 지체되었다. B, C 반응조의 경우는 이미 시료주입시점에 비하여 50%까지 DO가 회복되었다. 이러한 결과를 통하여 대상이 된 A, B, D 반응조의 경우는 D반응조가 DO회복율과 속도가 가장 빠른 형태를 지녔음을 알 수 있다.

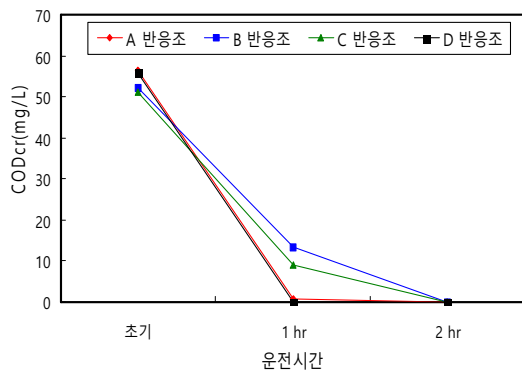


Fig. 2. 시간 변화에 따른 CODcr 변화율

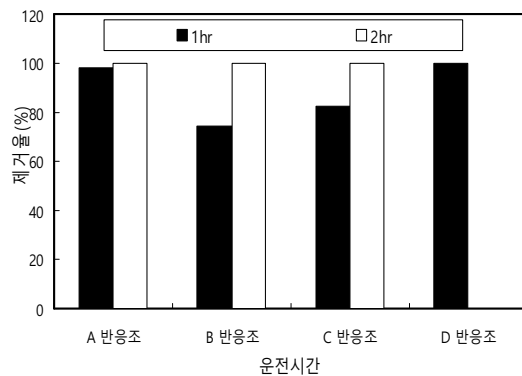


Fig. 3. 시간변화에 따른 각 반응조의 제거율

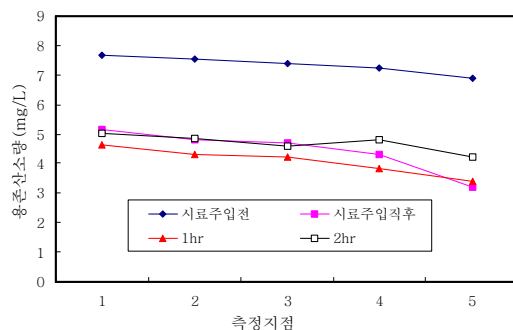


Fig. 4. A반응조의 DO변화율

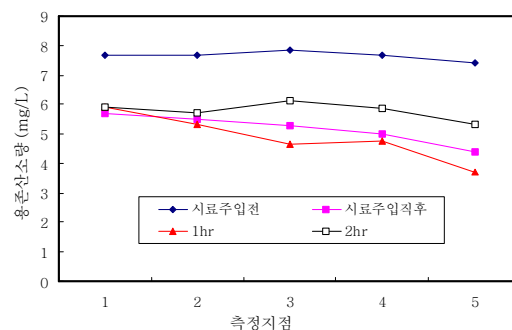


Fig. 5. B반응조의 DO변화율

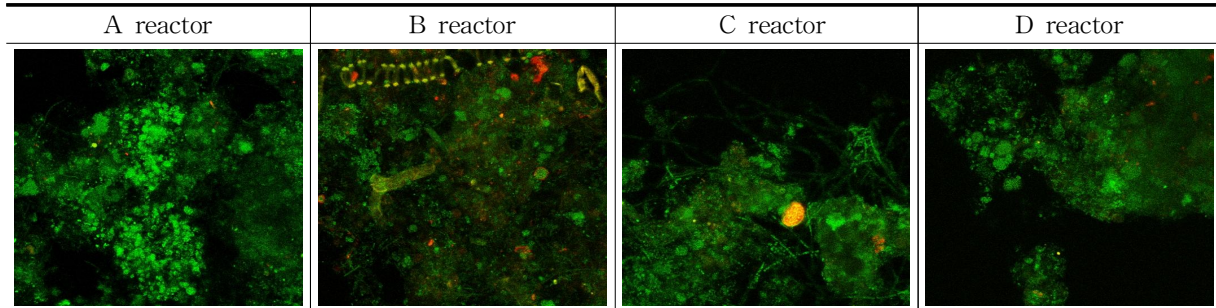


Table 4. 각 반응조별 미생물의 분포

3.2 미생물의 분포

Table 4는 샘플링 사이트 별 미생물 균집분포(FISH) 나타내고 있는 결과이다. 전반적으로 간균 혹은 구균 형태의 미생물들이 cluster를 형성하여 존재하는 것으로 관찰되었다. A 반응조, C 반응조와 D 반응조에서는 사상체가 관찰되었으며 C 반응조 하에서 arch915와 hybridization된 미생물 cluster가 동정되었으나 다른 시료에서는 archaea가 존재하지 않는 것으로 나타났다.

3.3 각 반응조별 미량유해물질 분해능 실험

Fig. 7~Fig. 10은 4개의 반응조에 acetaminophen, ibuprofen, caffeine 3종류의 미량유해물질 분해능비교 실험결과이다. 세 개의 그림에 나타나 있듯이 8시간후에 4가지 반응조 평균분해능(C/C_0)이 0.61, 0.42, 0.31, 0.11 등으로 D 반응조가 89%의

제거율을 나타내었다. 반응조 별로는 D반응조가 가장 높고 C, B, A 반응조 순으로 나타났다. 8시간 후까지는 4가지 반응조의 분해능력이 크게 차이를 보이다가 16시간후에는 비슷한 분해능이 나타남을 알 수 있었다. 위의 DO도 실험에서 DO가 가장 낮게 나온 A반응조에서는 미량유해물질의 분해능력의 속도가 느리게 나타남을 알 수 있었다. 3개의 미량유해물질 가운데 ibuprofen이 가장 활발하게 분해되었으나, caffeine의 경우는 분해속도가 늦었다.

3.3.1 각 반응조별 acetaminophen의 분해능 비교실험

Fig. 7에 나타나 있듯이 4가지 반응조 중 D반응조에서 acetaminophen은 89% 제거능을 나타내었고 8시간 후에서 분해능은 D반응조가 0.13로서 가장 많이 분해된 반면, A반응조가 0.58로서 초기주입시료의 42%만 분해되었다. 이는

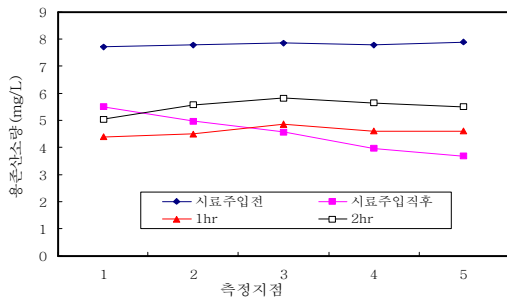


Fig. 6. D반응조의 DO변화율

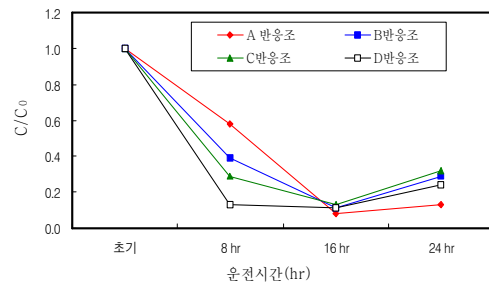


Fig. 7. actaminophen 주입후 시간에 따른 농도 변화

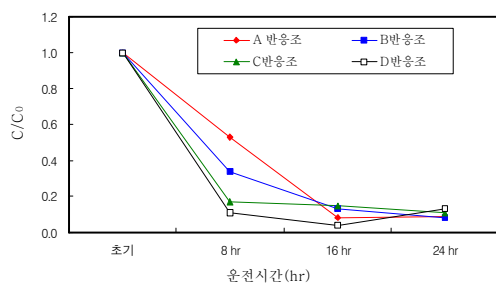


Fig. 8. ibuprofen 주입후 시간에 따른 농도 변화

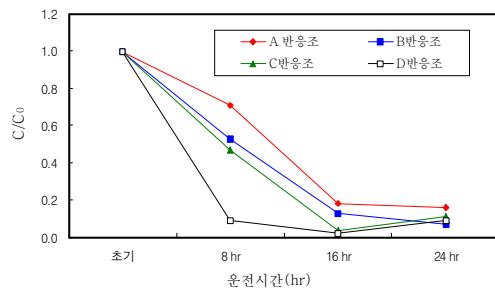


Fig. 9. caffeine 주입후 시간에 따른 농도 변화

DO분포가 평균적이었던 D반응조가 초기에 가장 높은 속도의 분해능력을 보여주었으며 DO분포가 가장 낮은 A 반응조에서는 초기에 가장 낮은 분해속도를 보여주는 결과이다.

3.3.2 각 반응조별 ibuprofen의 분해능 비교 실험

Fig. 8를 보면 알 수 있듯이 4가지 반응조 중 D 반응조 제거율이 89%로 분해능이 가장 좋게 나타났으며 8시간 후의 분해능력은 전술한 바와 같이 D, C, B, A의 순을 보이고 있다. 8시간 후까지는 4가지 반응조의 C/C_0 가 A 반응조가 0.53, B 반응조가 0.34, C 반응조가 0.17, D 반응조가 0.11로 크게 차이를 보이다가 16시간후에는 비슷한 분해능이 나타났다. 8시간 후에서 분해능력이 가장 좋은 D반응조 다른 반응조의 분해능력의 차이는 A반응조가 0.42, B반응조가 0.23, C반응조가 0.06 정도로 D반응조의 분해능력이 크게 나타났다. 하지만 D반응조와 C반응조의 차이는 0.06으로 다른 반응조보다는 작은 차이를 보였다. 이는 DO분포가 평균적으로 높은 D와 C반응조에서 분해능의 초기속도가 가장 빠르다는 것을 보여주는 결과이다.

3.3.3 각 반응조별 caffeine의 분해능 비교 실험

Fig. 9를 보면 알 수 있듯이 4가지 반응조 중 D 반응조 제거율이 91%로 가장 높게 나타났으나 이외의 반응조에서는 caffeine 성분에 대한 분해능이 낮게 나타나고 있다. 반응

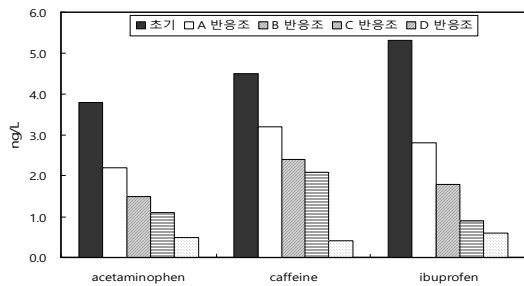


Fig. 10. 시료 주입 후 8hr후의 농도변화

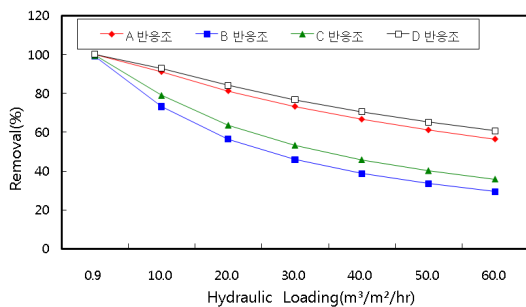


Fig. 11. 반응조별 Hydraulic Loading의 모델링 결과

조에 따른 분해능은 전술한 바와 동일하게 D, C, B, A의 순으로 나타났으나, C반응조의 경우는 8시간만에 주입한 ibuprofen의 83%가 제거되었으나, caffeine의 경우는 53%로서 상대적으로 낮은 반응성을 나타내었다. 상대적 반응성은 ibuprofen이 caffeine에 비하여 크게 나타났다.

3.4 모델링 결과

전술한 처리수질 예측 모델식에 의한 결과와 실험결과의 차이를 비교하면 A 반응조는 1.6%, B 반응조는 24.6%, C 반응조는 17.1%, D 반응조는 0.1%의 차이를 나타내었고 4개의 반응조 중 D반응조가 모델결과가 실험결과에 가장 유사한 결과를 나타내고 있다

Fig. 11에는 반응조별 수리학적 부하 증가에 따른 최종 처리수질을 추정된 것으로 실험에서 가장 높은 처리효율을 보인 D반응조의 경우, 수리학적 부하가 10배 증가하면 수질은 9% 감소하고, 30배증가하면 약 25% 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 12는 D 반응조에서 유입수질에 따라서 내부순환비의 영향을 나타낸 것으로 유입수질이 저농도에서는 순환비의 영향이 적으나 유입수질이 높아짐에 따른 순환비의 영향이 최종수질에 결정적 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 반응조를 하천정화에 사용할 경우 하천의 흐름상태상으로 상대적으로 순환기능이 떨어지지만 하천수질이 그다지 높지 않기 때문에 저농도의 처리수질에는 효과적인 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 polyethylene 끈상여재를 이용하여 낙차블록 형태별로 미생물을 접촉시킴으로써 수중에 함유된 미량유해물질인 acetaminophen, ibuprofen, caffeine에 대한 분해능을 검토하였다. 얻어진 결론은 다음과 같이 정리할 수 있다.

1) 침지방식 반응조(A), 낙차침지방식 반응조(B), 살수여상방식 반응조(C), 경사판방식 반응조(D) 등 4가지 반응조 형태를 이용하여 인공시료를 반응시킨 결과 2시간 동안 주입시료가 완전히 분해되었다.

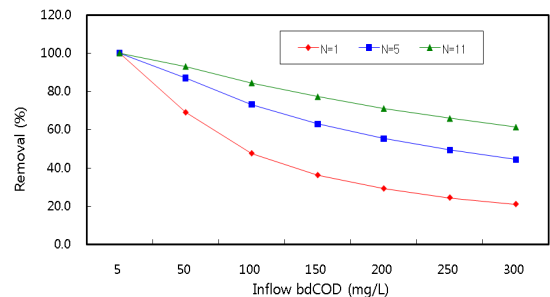


Fig. 12. D 반응조의 내부순환비 변화에 따른 모델예측 bdCOD

2) D 반응조가 A 및 B 반응조에 비하여 DO회복율이 높게 나타났으며, 2시간이 경과하면 D반응조의 경우 초기 DO 농도에 비하여 50%의 회복율을 나타내었다.

3) A, B, D 반응조에서 DO분포도는 D(7.9mg/L) > B(7.8mg/L) > A(7.3mg/L)의 순서로 나타났으며, 유기물질 분해능도 D, C, B, A 반응조의 순서로 높게 나타났다.

4) 3개의 미량유해물질에서도 polyethylene 끈상여재는 4가지 반응조 중 D 반응조에서 89% 분해능을 나타냈으며, 8시간 후의 분해능은 전술한 바와 같이 D, C, B, A 반응조의 순을 보이고 있다. C/C₀가 A 반응조가 0.53, B 반응조가 0.34, C 반응조가 0.17, D 반응조가 0.11로 크게 차이를 보이다가 16시간후에는 비슷한 분해능이 나타났다.

5) 모델링결과에 의하면 D 반응조가 예측과 실험결과가 가장 유사하게 나타났으며, 유입수질이 저농도에서는 순환비의 영향이 적으나 유입수질이 높아짐에 따른 순환비의 영향이 최종수질에 결정적 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 반응조를 하천정화에 사용할 경우 하천의 흐름상태 상으로 상대적으로 순환기능이 떨어지지만 하천수질이 그다지 높지 않기 때문에 저농도의 처리수질에는 효과적일 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 2006년도 단국대학교 교내학술연구지원사업의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 중앙일보, 2007.10.15기사, 가정에서 버리는 의약품 '환경 오염', http://article.joins.com/article/article.asp?total_id=2914588
2. 오희경, 향천천증, 포너테랑, 도기대, 국포장일 (2006) 입상 활성탄을 이용한 이온성 및 비이온성 의약품의 제거, 대한환경공학회, Vol. 28, No. pp.1192~1197
3. 박건영, 조재원 (2003) 고도정수를 위한 멤브레인에서 의약품의 거동, 대한환경공학회 춘계학술대회논문집, pp.293-298
4. 장혜원, 박찬혁, 홍승관, 윤여민, 정진영, 정윤철 (2007) NF 막을 이용한 EDCs, PhACs, PCPs 물질의 제거특성평가, 대한상하수도학회, Vol. 21, No. 3, pp.349-357
5. 김일호, 타나카 히로아키, 야마시타 나오유키, 이와사키 타츠유키, 요시노 키요시, 타쿠보 타케시, (2006) UV를 이용한 수중 의약품 성분의 제거에 관한 연구, 대한환경공학회 추계학술대회논문집, pp. 26-30
6. 이형집, 독고석, 양기해, 정팔진, (2003) HBC media를 이용한 살수여상 공정에서 온도와 내부순환비의 영향 평가, 대한상하수도학회, 17, pp. 892-896.
7. Adriano Joss, Elvira Keller, Alfredo C. Alder, Anke Göbel, Christa S. McArdell, Thomas Temes, Hansruedi Siegrist, (2005), Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research.*, 39, Issue 14, pp.3139-3152.
8. José Benito Quintana, Stefan Weiss, Thorsten Reemtsma, (2005), Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water Research.*, 39, Issue 12, pp.2654-2664.
9. Marcus Winkler, John R. Lawrence, Thomas R. Neu, (2001) Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems, *Water Research.*, 35, Issue 13, pp.3197-3205.
10. Michael Cleuvers (2004) Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, pp.309-315,
11. Norihide Nakada, Hiroyuki Shinohara, Ayako Murata, Kentaro Kiri, Satoshi Managaki, Nobuyuki Sato, Hideshige Takada, (2007) Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Research.*, 41, Issue 19, pp.4373-4382.
12. Roberson, E. B. and Firestone, M. K., (1992) Relationship between decciation and exopolysaccharide production in a soil *Pseudomonas* sp, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, pp.1284~1291.
13. Sang D. Kim, Jaeweon Cho, In S. Kim, Brett J. Vanderford, Shane A. Snyder, (2007), Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research.*, 41, Issue 5, pp.1013-1021
14. S. Chang, and C. H. Lee., (1999) Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system: the effect of floc structure on membrane fouling. *Separation Sci.*, 4, pp.1743-1758.