

XAD 수지분획에 의한 용존유기물질 특성 연구

박정민 · 허성남 · 임태효 · 신찬기

국립환경과학원

Study on the characterization of dissolved organic matters by XAD resin fractionation

Jeong-Min Park · Seong-Nam Heo · Tae-Hyo Im · Chan-Ki Shin

National Institute of Environmental Research

Abstract

Changes in the characteristics of dissolved organic matter was studied at selected stations in the Nakdong river basin using physical and chemical methods. Characteristics of dissolved organic matters were analysed and assessed. Production of disinfection byproducts were also investigated. Distribution of the organic compounds according to the Molecular weight(MW) indicate that MWs higher than 100K were highest with cattle excrement wastewater and MW between 100-10K were highest with waters from forest streams. Low MW compounds (less than 1K) were highest with the effluents from environmental facilities. Results of resin fractionation study show that acidic hydrophobic substances(AHS) were dominant in many stations. The values were higher in the samples from mainstreams and sidestreams where the influence of organic matter is higher than the water from environmental facilities. Hydrophilic neutral substances(HoN) such as hydrocarbon, pesticides and detergents were higher in the wastewater treatment facilities. HoN values of water from the forest streams were 4.7% indicating there is no synthetic pollutant.

Key words : Dissolved organic matter, Molecular weight, Resin Fraction

*Corresponding author E-mail : shallom@me.go.kr

I. 서론

산업의 발달은 인류에게 풍요로운 물질 문명의 혜택을 주었으나, 각종 환경 오염물질의 발생으로 인한 생태계파괴, 수질, 대기오염을 유발시켰다. 이러한 환경문제는 오늘날 국내외적으로 시급하게 대처하지 않으면 안 될 중요한 과제로 대두되고 있다. 특히 국내의 수자원은 산업폐수, 축산폐수 등의 영향으로 심각하게 오염되어 있으며, 수질(폐수 및 지하수)에 포함된 유해물질은 자연계 및 동·식물에 대한 피해는 물론 인간에게까지 직·간접적으로 해를 미치므로 이에 대한 보다 효율적인 수질관리 기법의 개발이 절실히 요구되는 실정이다¹⁾. 본 연구의 대상하천인 낙동강은 유역 및 유역인근에 거주하는 일천만 주민의 상수원으로 이용되고 있을 뿐만 아니라 각종 농·공 용수원으로 이용되고 있는 중요한 수자원이다. 그러나 낙동강 중·상류 유역에는 인구의 도시 집중화와 내륙지방의 대규모 신규 공단들이 조성되면서 하·폐수 발생량이 증가하고 있으나 이를 처리할 수 있는 환경기초시설이 아직 완전히 설치되지 않아 처리되지 않은 채 방류되는 경우도 있으며, 처리는 되었지만 완전하지 못하여 낙동강의 오염을 가중시키고 있는 실정이다. 특히 낙동강 유역의 수천개의 공장에서 발생하는 하루 100만톤 이상의 각종 공단 폐수에 함유되어 있는 난분해성 유해물질과 경작지의 과다한 농약 및 비료사용으로 인해 용수 및 상수원에 대한 수질오염을 가중시키고 있는 실정이다⁵⁾.

더욱이 낙동강은 중·상류 지역에 있는 댐과 하구둑의 영향으로 유속이 현저히 감소되어 오염물질의 침전에 따른 저질오염은 물론 자정기능 상실로 인해 하천의 기능을 상실해 가고 있으며 계절에 따라 호소와 같이 정체적인 성격을 나타내어 전형적인 호소형 하천의 특성을 보이기도 한다. 특히 강수량이 적은 겨울과 봄에 낙동강

하류는 오염물의 유입과 하천유지 유량의 절대 부족으로 인하여 수질오염이 심화되고 있으며 이러한 요인에 의해 수질관리 및 용수이용이 더욱 어려워지고 있다.^{3),6)10)} 현재 수질평가를 위한 환경기준 항목으로서 생화학적산소요구량(BOD) 및 화학적산소요구량(COD)을 유기오염물 지표로 이용되어 왔으나 다량다종의 유기물질이 수중에 함유되어 있기 때문에 유기물의 총량을 하나의 대표적인 나타내기에는 어려움이 많다.

호수수 및 하천수 중의 용존유기물은 복잡균일한 혼합물로서 물리·화학적 및 생물학적으로 그 특성을 충분히 설명할 수 없으며, 용존유기탄소는 비선택적인 지표로서 용존하는 총 유기물량을 나타내는 우수한 지표로 볼 수 있다.⁴⁾ 자연환경계의 여러 상호작용의 결과로 생성되는 NOM(Natural Organic Matter)은 다양한 크기와 화학적 구조를 갖는 유기물질의 복합체이며, 수변의 지질·지리적 환경에 의존적이고 생성환경에 따라 고유의 특성을 갖는다. 기원별로 보면 외부기원 유기물은 육상 및 수중 생물을 포함한 생물체 유기물, 토양유기물이 포함되고, 내부생성 유기물은 식물성 플랑크톤 및 수초에서의 배출, 동물성 플랑크톤 증식에 따른 배설 및 퇴적물에서의 용출 등에 의해 발생된다.^{4),10)}

따라서 본 연구에서는 낙동강 수계의 유역에서 유입되는 용존유기오염물질들의 기원에 대하여 평가하기 위하여 낙동강 수계별, 시기별로 대상지점에 대해 수질을 조사하고 수치분획을 이용하여 NOM을 성상별로 분리하여 유기물의 특성변화에 대하여 연구하였다.

II. 연구내용 및 방법

1. 한외여과막에 의한 분자량 크기에 따른 용존유기물의 분리

본 연구에서는 Amicon사의 한외여과막 장치를 이용하여 대상원수를 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과한 후 여액을 Millipore사의 Ultrafiltration 멤브레인 YM100, YM10, YM1 series를 이용하여 순차적으로 여과, 분리하여 용존유기물질의 분자량 범위를 대략 Molecular weight cutoff(MWCO) 100,000에서 1000의 범위로 구분하여 특성분석에 이용하였다.

2. HPLC-SEC(Size Exclusion Chromatography)를 이용한 분자량 분포특성 조사

HPLC-SEC법은 분자 크기 분포뿐만 아니라 분자수와 평균분자량에 대한 정보도 제공해 준다. 따라서 본 연구에서는 HPLC-SEC방법을 이용하여 Table 1에 나타낸 조건으로 용존유기물질의 분자특성을 연구하였다.

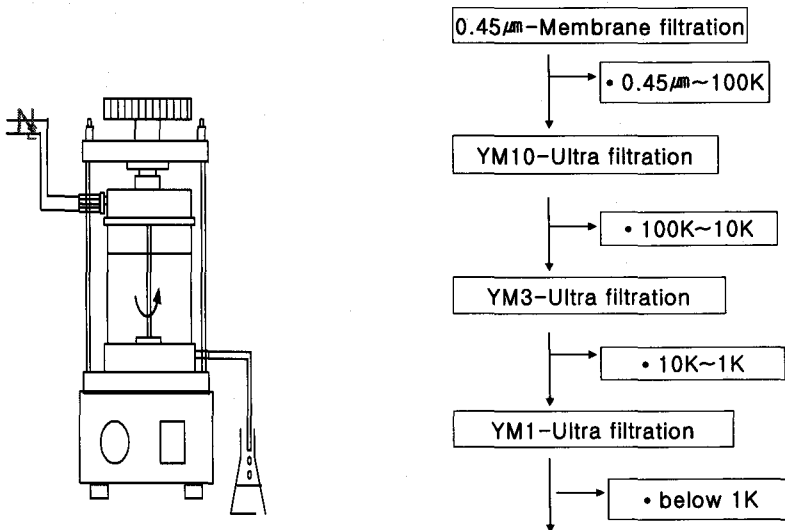


Fig. 1. Molecular weight distribution system condition for HPLC-SEC.

Table 1. Condition for HPLC-SEC

항목	시험방법
High-pressure size exclusion chromatography	HPLC(waters 600)
	Column : TSKgelG3000SW(7.5 mm × 30cm)
	Mobil phase : sodium acetate buffer(pH7)
	Flow : 0.8 ml/min
	Detector : PDA(waters 996)

3. XAD수지에 의한 용존유기물의 분리

용존유기물은 물에 대한 친화도에 따라 친수성과 소수성으로 구분할 수 있다. 친수성은 물분자와 결합을 만들기 쉬운 성분으로 극성 작용기를 가지고 있으며 소수성은 물분자와 결합을 만들기 어려운 비극성 작용기를 가지고 있다. 수중 용존유기물의 이러한 성상을 알아보기 위하여 주로 XAD-합성수지가 사용되며 XAD-합성수지의 종류와 분리조건(pH 등)에 의해 소수성 휴믹물질, 친수성산, 친수성염기, 중성, 소수성산, 소수성염기 등으로 구분되어 진다. 본 연구에 사용한 XAD-8 수지는 Nonionic Macro 망상형 Acryl계 Amberlite XAD-8 (20~60 mesh ; 평균비표면적 450 m²/g ; 평균공극 250 Å)수지의 세정은 Thurman과 Malcolm의 방법에 준하여 수행하였다. 즉 수지를 0.1 M NaOH 용액에 넣고 24시간 침적한 후, 미세입자를 포함한 상등액을 버린다. 상기 조작을 연속 5일간 행한 다음, 24시간 Soxhlet에 Methanol, Diethylether, Acetonitrile, Methanol의 순서로 추출 세정한 후 세정한다. 수지를 Glass Column에 충전 후, 약 1 L의 증류수에 세정하고,

0.1 M NaOH - 0.1 M HCl로 세정을 3회 반복하고, 마지막으로 약 200 ml의 Milli-Q수를 통과한 정제된 XAD-8수지를 Methanol 혼합액에 보존했다. 강산성 Macroporous Cation Exchange Resin(BioRad AG-MP-50, 50-100 Mesh, Hydrogen Form)과, 강염기성 Macroporous Anion Exchange Resin(BioRad AG-MP-1, 50-100 Mesh, Chloride Form)은 Methanol에 24시간 Soxhlet에 추출 세정한다.

양이온 교환수지는 Milli-Q로서 세정하고, 음이온 교환수지는 1 M NaOH로서 수산기 이온형으로 변환한 후, 용출수 pH가 중성이 될 때까지 Milli-Q로서 세정했다. 다음에 적량의 수지를 Glass Column에 충전하고, 증류수를 약 1 L 흐르게 한 후, Flow- Adaptor에 의해 Cation-Anion수지 칼럼의 순서로 연결하여 약 200 ml의 Milli-Q수를 통과시켰다. 이와 같이 추출 세정한 XAD-8 Resin 과 AG-MP-50 Cation Exchange Resin 및 AG-MP-1 Anion Exchange Resin을 항온실에서 보관하면서 실험하였다.

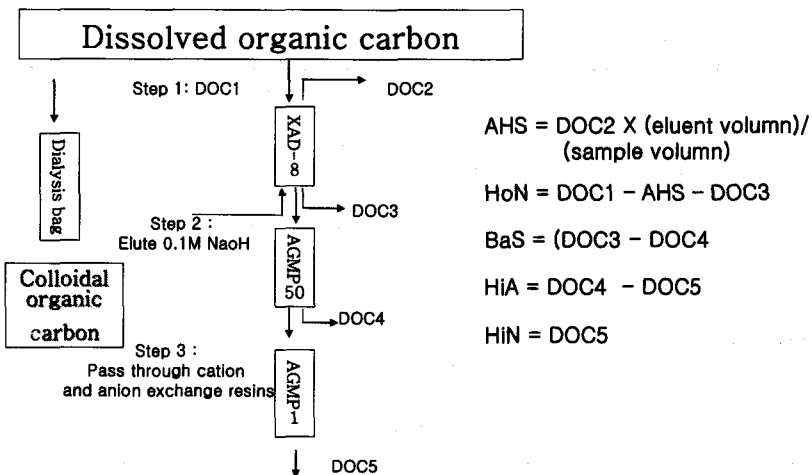


Fig. 2. XAD resin fraction system.

III. 결과 및 고찰

1. 한외여과막을 이용한 발생원별 분자량 분포비

발생원별로 분자량 분포비를 비교하기 위하여 분자량 분포를 월평균한 값에 대하여 본류, 지천, 산림하천수, 전답유입·유출수, 하수처리장, 폐수처리장, 분뇨처리장, 축산폐수 등으로 나누어 Figure 3에 나타내었다. 용존유기물은 미생물분해에 의해 분해되기 쉬운 생분해성 용존유기물과 난분해성유기물로 분류하며 이 중 생분해성 용존유기물의 대부분은 수 중 식물플랑크톤 및 식물의 광합성 활동에 의해 세포막 외로 배출된 용존유기물이며 비교적 분자량이 작은 화합물로 잘 알려져 있고 배출 후 단기간에 미생물에 의해 이용되므로 수 중에서 생분해성 용존유기물의 농도는 매우 낮게 나타난다. 반면 난분해성 용존유기

물의 화학구조는 잘 알려져 있지 않지만 대부분이 부식물질 인 것으로 추측되고 있다^{14,15}. 100K이상의 고분자 영역의 분자량 분포비가 가장 높게 나타난 지점은 5.4%인 축산폐수였으며 다음은 전답유출수, 산림하천수, 분뇨처리장 순으로 각각 4.7, 3.9, 3.4%로 나타났다. 휴믹산이 높은 분포를 보이는 100~10K 영역은 산림하천수가 26.7%로 가장 높게 나타났다. 중저분자영역인 10K~1K 영역은 전답유입수, 본류, 전답유출수 순이었으며 각각 26.8, 24.3, 24.2%로 조사되었다. 1K이하의 저분자물질은 환경기초시설의 경우 68%정도의 비율로 유사한 분포비를 나타내었으며 지천이 본류에 비해 10%이상 높은 비율을 나타내었고 토양 유래의 소수성 고분자 물질이 많이 존재하는 산림하천수와 전답유입수는 50%이하의 분포비를 나타내었다.

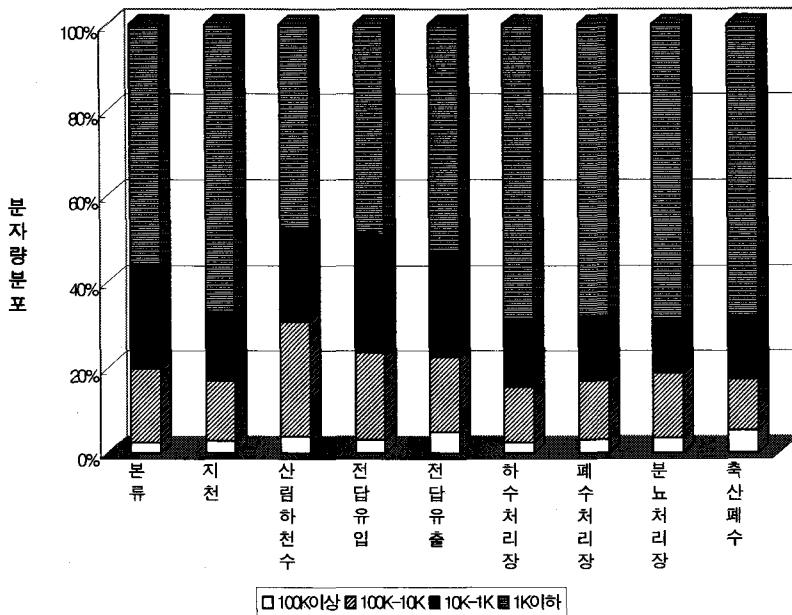


Fig. 3. Distribution of the organic compounds according to the molecular weight.

2. HPLC-SEC를 이용한 분자크기 비교

시료에 대하여 6개의 peak를 분리하여 피크 I, II는 고분자, III, IV는 중간, V, VI는 저분자로 각 fraction에 대하여 분자크기는 결정하지 않고 지문방법으로 조사하였다. 앞서의 걸보기 분자량 분석은 한외막을 이용하여 유기물 전체 중 분자량의 비율을 살펴본 것이라면 HP-SEC는 이보다 좁은 범위의 소수성 유기물에 대한 구성비를 살펴보는 방법이다. 6개의 peak 중 분리되어 유출되지 않는 지점도 있었으나 대부분의 지점에서 6개의 peak로 분리가 되었다.

분류와 지천 환경기초시설의 HP-SEC 결과를 peak height(단위 : AU)로 하여 DOC와의 상관성을 살펴보고 발생원별(분류, 지천, 하수·폐수·분뇨·축산폐수처리장, 산림하천수, 전담유입·유출수로 나누어 각 지점의 peak height를 평균하여 도시한 것을 Figure 4에 나타내었다.

분류지점의 분자크기 분포를 살펴보면 전체 분자크기 분포비 중 대부분의 지점에서 II, III 그룹의 물질의 분포가 각각 23.4, 29.1%로 가장 많은 것으로 조사되었으며 고분자 피크인 I 피크는 전체적으로 15% 정도로 조사되었다. 저분자영역인 V, VI 피크는 각각 8.1%,와 3.9%로 나타났다. 지천의 경우 도시하·폐수의 직접적인 영향을 받는 성서공단천, 강창, 달서천, 팔달교, 무태교, 신천 등이 각 피크의 농도(peak height)가 황강, 남강, 밀양강 등에 비해 2~10배 정도로 검출되었으며 각 피크 농도의 합은 달서천이 21.51 AU로 가장 많은 유기물질이 존재함을 알 수 있었다. 이는 조사기간 중 달서천 지점이 다른 지천 지점에 비해 DOC 농도가 가장 높게 나타난 것과 일치한다.

하수처리장 방류수는 각 피크의 평균 농도가 1이상으로 높은 농도로 검출되었다. 각 피크농도의 합이 가장 높게 나타난 하수처리장은 달서천하수처리장으로 26.72 AU이었으며 다음은 북부, 서부하수처리장 순

으로 13.54, 11.47 AU로 나타났다. 달서천 하수처리장 방류수의 영향을 받는 달서천이 유기물질의 농도가 높게 나타난 것과 일치하는 결과이다. 폐수처리장과 분뇨처리장도 하수처리장과 유사한 경향으로 조사되었으며 폐수처리장 중 피크농도의 합이 가장 높게 나타난 지점은 성서공단 폐수처리장이었으며 다음은 상평, 달성, 칠서공단폐수처리장 순으로 각각 15.23, 7.23, 5.29 AU이었다. 폐수처리장의 V, VI 피크의 분포비는 21.6, 10.6%로 하수처리장과 동일하게 분류나 지천 지점에 비해 저분자가 많이 존재함을 알 수 있었다. 축산폐수처리장은 다른 처리장에 비해 중저분자 영역의 III 피크가 45.9%로 2배 정도 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 발생원별로 분자량 크기 분포비를 비교하기 위하여 분자량 분포를 월평균한 값에 대하여 분류, 지천, 산림하천수, 전담유입·유출수, 하수처리장, 폐수처리장, 분뇨처리장, 축산폐수 등으로 나누어 그림 41에 나타내었다. 토양유래의 분자크기가 큰 휴믹산의 영향을 많이 받는 산림하천수 조사에서는 저분자 영역의 피크가 전혀 검출되지 않았고 I, II 피크의 합이 80%로 대부분의 유기물질이 큰 분자 형태로 존재함을 알 수 있었으며 환경기초시설의 경우는 V 피크가 분류나 지천 지점에 비해 2배 정도 높게 존재하는 것으로 조사되었다. 비교적 생활 하수나 폐수의 영향을 많이 받는 지천지점도 분류나 산림하천수에 비해 저분자 피크의 분포가 많음을 알 수 있었다¹⁶⁾. 이는 호소수 및 하천수를 수처리하였을 때 고분자량 쪽에서 높은 제거율을 보이는 것으로 알려져 있는데 이로 인하여 폐수처리과정을 거쳐 나온 생활 하수나 폐수가 유입되는 지점이 분류에 비해 저분자 피크의 분포가 많은 것으로 사료된다. 전체적으로 DOC농도와 상관도도 피크 농도에 높은 상관성을 가지는 것으로 나타났다.

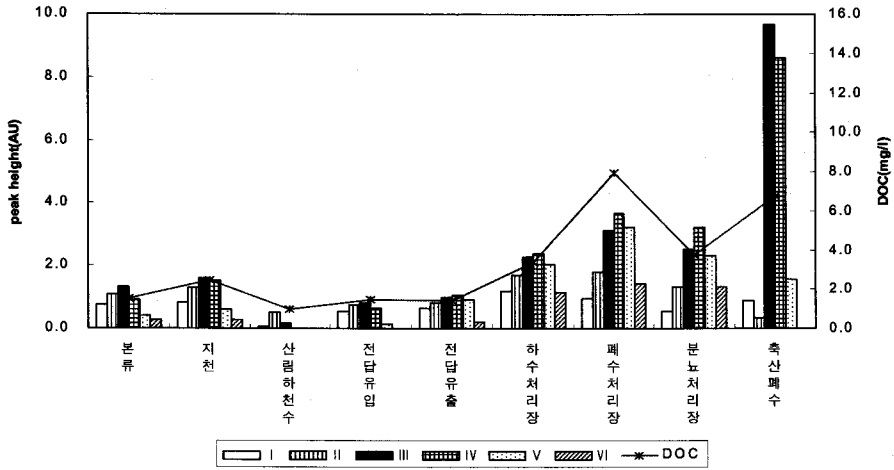


Fig. 4. HP-SEC area.

3. 수지분획법을 이용한 용존유기물질의 물리화학적 특성 조사

낙동강 본류 및 지천, 하수·폐수·축산·분뇨처리장의 4회, DOM분획 실험한 결과의 평균에 대한 분포비를 Figure 5~7에 나타내었다. 낙동강 본류 중에는 AHS물질이 35.7~74.6%의 범위로 다른 물질에 비해 상당부분을 차지하였으며 다음은 BaS물질이 7.0~36.2%의 범위로 우위를 차지하였다. AHS의 분포비는 풍지지점과 낙단 지점이 각각 37.2, 35.7%로 본류 다른 지점에 비해 낮은 분포비를 보였고 하류로 내려갈수록 다른 물질에 대한 AHS의 비율이 증가하였다. 지천의 경우도 본류와 동일하게 AHS물질이 47.0~78.6%로 우위를 차지하였으며 산지나 농업, 토양유래의 영향을 많이 받는 황강, 밀양강, 남강 등이 도시하천인 달서천, 성서공단천 등에 비해 AHS이 비율이 높았다. 하·폐수 처리장에서 높은 비율로 존재하는 것으로 나타난 소수성중성물질의 영향으로 달서천, 성서공단천, 팔달교에서도 소수성중성물질이 각각 30.9, 19.0, 17.6%로 다른 지천지점에 비해 높은 비율로 존재하였다. 죽장천과 반변천은 산림하천수로 대개의 산림하천수는 토양이나

산림의 부식 등으로 소수성산이 60% 이상 존재하는 것으로 보고되어져 있는데⁵⁾ 이번 조사에서는 AHS가 죽장천과 반변천에서 46.0, 50.3%로 다소 낮은 분포비를 보였다. 하수처리장의 수지분획분포비를 살펴보면 처리장별로 분포비의 차이는 다소 있었지만 AHS물질이 평균 49.4%로 가장 많은 분포비를 나타내었다. 본류나 지천의 평균분포비에 비해 10%정도 낮은 분포비를 보였다. AHS물질이 가장 높은 비율로 나타난 지점은 안동하수처리장으로 60.6%이었으며 다음은 양산, 왜관, 달서천하수처리장 순으로 각각 59.6, 58.1, 57.1%의 분포비를 보였다. 본류나 지천에서 평균 10% 정도 분포비를 보였던 소수성중성물질이 하수처리장에서는 21.1%로 나타났다. 소수성중성물질이 가장 높은 비율로 나타난 지점은 김천하수처리장으로 56.8%이었으며 다음 북부, 구미, 진주하수처리장 순으로 각각 24.1, 19.2, 17.9%이었다. 혐기성물질과 친수성산, 친수성중성물질은 본류나 지천지점과 유사한 분포비를 보였다. 폐수처리장은 소수성중성물질이 평균 분포비 41.9%로 32.2%인 AHS물질에 비해 높은 분포로 존재하였다. 소수성중성물질이 가

장 높은 분포비를 나타낸 지점은 칠서공단 폐수처리장으로 64.0%였으며 다음은 달성, 상평, 성서공단폐수처리장 순으로 각각 38.1, 28.3, 16.7%이었다. 분뇨처리장과 축산폐수처리장은 5가지 분획물질 분포에 있어서 하수처리장과 유사한 경향을 나타

내었는데 분뇨처리장이 AHS, 소수성중성, 염기성, 친수성산, 친수성중성물질이 각각 46.9, 26.8, 18.6, 2.1, 5.7%의 분포비를 나타내었으며 축산폐수처리장이 각각 41.5, 29.4, 24.7, 0.1, 4.2%를 나타내었다.

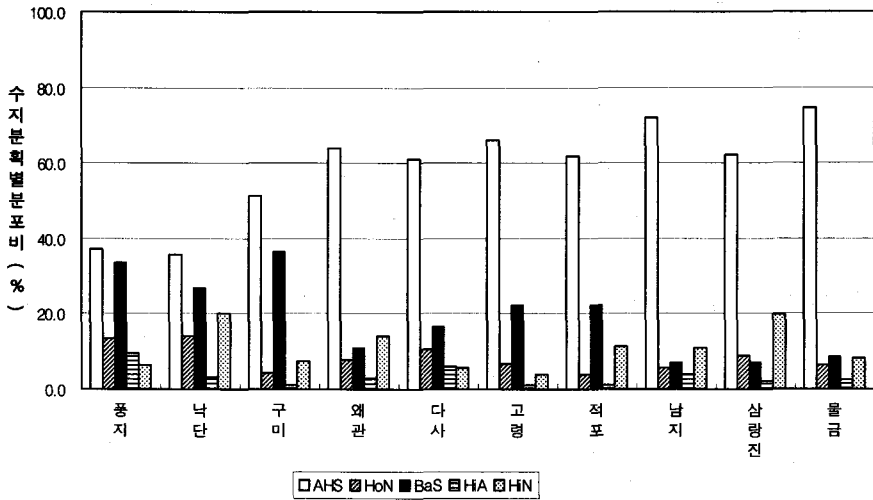


Fig. 5. Resin fraction ratio at the study stations in the major side-streams of the Nakdong river.

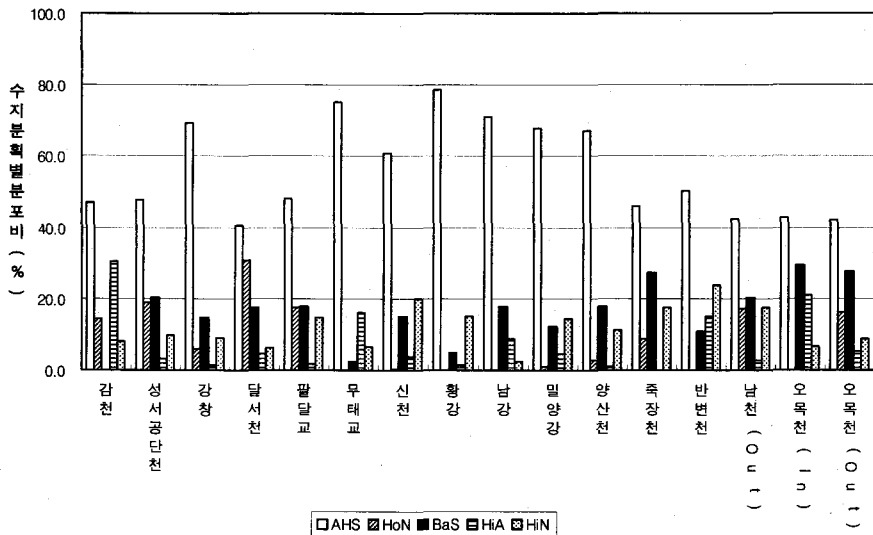


Fig. 6. Resin fraction ratio at the study stations in the major side-streams of the Nakdong river.

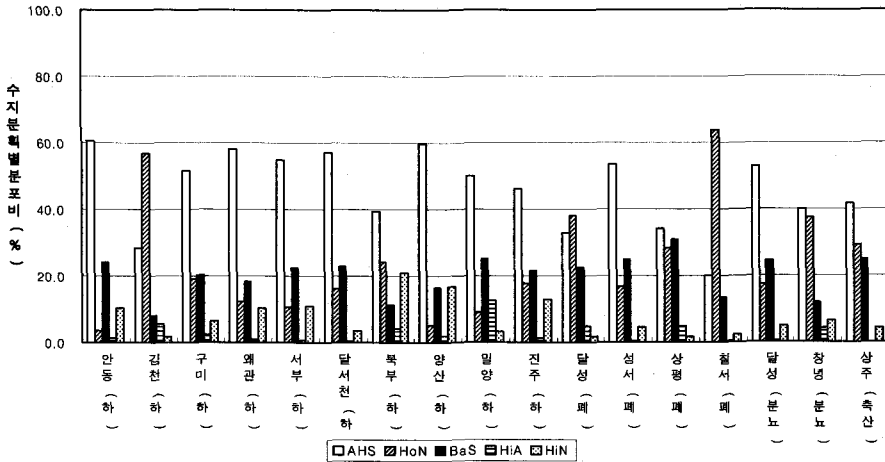


Fig. 7. Resin fraction ratio at the study stations in the major side-streams of the Nakdong river.

IV. 결론

본 연구에서는 낙동강 수계의 유역에서 유입되는 용존유기오염물질에 대해 조사하기 위하여 다양한 물리·화학적 방법을 통하여 유기물의 특성변화를 조사하여 지점별로 용존 유기물의 특성을 분석·평가한 결과는 다음과 같다.

1. 발생원별로 분자량 분포비를 살펴보면 100K이상의 고분자 영역의 분자량 분포비가 가장 높게 나타난 지점은 축산폐수였으며 휴믹산이 높은 분포를 보이는 100~10K 영역은 산림하천수가 26.7%로 가장 높게 나타났다. 1K이하의 저분자물질은 환경기초시설에서 높은 분포비를 나타내었다.
2. 발생원별로 분자량 크기 분포비를 비교하기 위하여 분자량 분포를 월평균한 값에 대하여 본류, 지천, 산림하천수, 전담 유입·유출수, 하수처리장, 폐수처리장, 분뇨처리장, 축산폐수 등으로 나누어 살펴본 결과 토양유래의 분자크기가 큰 휴믹

산의 영향을 많이 받는 산림하천수 조사에서는 저분자 영역의 피크가 전혀 검출되지 않았고 I, II 피크의 합이 80%로 대부분의 유기물질이 큰 분자 형태로 존재함을 알 수 있었으며 환경기초시설의 경우는 V 피크가 본류나 지천 지점에 비해 2배 정도 높게 존재하는 것으로 조사되었다. 비교적 생활 하수나 폐수의 영향을 많이 받는 지천지점도 본류나 산림하천수에 비해 저분자 피크의 분포가 많음을 알 수 있었다. 전체적으로 DOC농도와 상관도도 피크 농도에 높은 상관성을 가지는 것으로 나타났다.

3. 수지분획결과, 대부분의 지점에서 소수성산(AHS)이 우점하고 있었지만 토양유래의 유기물질의 영향을 많이 받는 본류나 지천이 환경기초시설에 비해 다소 높게 나타났다. Hydrocarbon이나 농약, 세제 등의 유기물이 주성분을 이루는 소수성중성(HoN)은 폐수처리장이 가장 높게 나타났으며 산림하천수는 소수성 중성(HoN)유기물이 4.7%로 인위적인 유기물질의 오염이 없음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 낙동강물환경연구소, 2002. 낙동강 수계별 오염부하량 조사연구(Ⅱ)
2. 금강수질검사소, 2002. 금강수계 상수원 수질조사
3. 과학기술처, 1992, “수질향상을 위한 수자원 종합관리 운영 시스템개발”, p182
4. 김용연, 2001. 정수장에서의 소독부산물 생성특성 및 저감방안, 전북대학교 공학 석사학위논문.
5. 김용환, 今井章雄, 松重一夫, 최광순, 이순화. 2003. 호수 및 하천수중에 있어서 용존 유기물의 물리·화학적 분획법에 의한 분자량 분포, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, pp1258~1263
6. 김태윤, 1999, “낙동강의 부영양화 제어를 위한 수질관리 모델링”, 부경대학교, 박사학위논문
7. 이순화, 김용환, 이철희, 류창석, 1999. 상수원수 중의 용존 유기물질에 관한 연구, 대한환경공학회 춘계학회 초록집, pp301-302
8. 최유식, 2000. 물속 유기물 발생원에 따른 소독부산물의 생성특성, 아주대 학교공학석사학위논문.
9. 한강수질검사소, 1999. 팔당호 용존유기물 특성에 관한 연구
10. 한국수자원공사, 1999, “부산경남지역 수자원개발계획조사보고서”, 건교부
11. 허준무 등, 1999. 상수원에 따른 용존 유기물의 특성평가, 한국환경과학회지 제 8권(제3호), 337-347
12. APHA, AWWA, WEF, 1995. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater.
13. Bumchul Kim, Kwangsoon Choi, Chulgoo Kim, U-hee Lee and Yoonhee Kim, 2000. Effects of the summer monsoon on the distribution and loading of organic carbon in a deep reservoir, Lake Soyang, Korea. Wat. Res. Vol 34, No.14 pp 3495-3504
14. Bull R.J. and Kopfler F.C., 1991. Formation and occurrence of disinfection by-products. In health effects of disinfectants and disinfection by-products, Denver, CO, American Water Works Association Research Foundation, pp.55-103.
15. Chin, Y.-P, Aiken, G, Loughlin, E.O, 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Environ. Sci. Technol. 28, 1853-1858.
16. Huber, S.A, Frimmel, F.H, 1996. Size-exclusion chromatography with organic carbon detection (LC-OCD): A fast and reliable method for the characterization of hydrophilic organic matter in natural waters. Vom Wasser 86, 277-290.
17. Kimmo Hautala, Juhani Peuravuori and Kalevi Pihlaha, 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. Wat. Res. Vol.34, No.1, pp 246-258.
18. Taha F. Marhaba, PhD, PE, Yong Pu, 2000. Rapid delineation of humic and nonhumic organic matter fractions in water. Journal of Hazardous Materials A73, 221-234.