

생분해 과정 중 용존 유기물 특성 변화에 미치는 휴믹물질의 영향

박민혜 · 이보미 · 이태환 · 허진[†] · 양희정^{*}

세종대학교 지구환경과학과
^{*}국립환경과학원 한강물환경연구소

Effects of Humic Substances on the Changes of Dissolved Organic Matter Characteristics by Biodegradation

Min-Hye Park · Bo-Mi Lee · Tae-Hwan Lee · Jin Hur[†] · Hee-Jeong Yang^{*}

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University
^{*}Han-River Environment Research Center

(Received 31 December 2008, Revised 13 March 2009, Accepted 10 April 2009)

Abstract

Characteristics of humic substances on the changes in dissolved organic matter (DOM) characteristics by biodegradation was investigated using three types of the artificial water samples composed of glucose and Suwannee River fulvic acid (SRFA). Some selected DOM characteristics including the specific UV absorbance (SUVA), the synchronous fluorescence spectra and the molecular weight (MW) were compared for the artificial water samples before and after 28-day microbial incubation. The changes of the DOM characteristics were minimal for SRFA during the incubation whereas they were significant for glucose. SUVA, dissolved organic carbon (DOC)-normalized fluorescence intensity, and MW values of glucose increased, suggesting that such labile organic compounds could be exclusively transformed into more humified materials by biodegradation. For glucose-SRFA mixture, the selected DOM characteristics were greater than those estimated using the assumption that the individual changes of either glucose or SRFA are conservative for the mixture of the two materials. Our results suggest that the presence of humic substances (HS) may lead to the enhancement of the formation of refractory organic materials during biodegradation of labile compounds. Detailed analyses of size exclusion chromatography (SEC) revealed that the enhancement occurred for the DOM mixture with a MW range between 500 Da to 4000 Da.

keywords : Biodegradation, Dissolved organic matter, Humic substances, Labile component

1. 서론

최근 20년간 한강 수계 내 유기물 관련 수질변화 추이를 보면 생분해성 유기물 지표인 BOD(Biochemical Oxygen Demand)는 거의 변화가 없거나 일부 감소한 반면 난분해성 유기물을 반영하는 COD(Chemical Oxygen Demand) 농도는 지속적으로 증가하는 추세를 보인다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 이러한 추세는 수계 내 지속적인 난분해성 물질 유입을 반영하는 것으로 보인다. 난분해성 물질 증가는 수 생태계 내 탄소원 증가로 인한 조류 대증식 등의 2차적인 상수원오염을 유발하며 상수처리시설에서는 염소소독부산물의 전구체 역할을 하여 상수처리 비용의 증가를 가져 올 수 있다(허진 등, 2006).

주요 상수원이 되는 인공호수 내 유기물은 내부생성 뿐 아니라 외부에서 기인하는 유기물의 유입 정도 및 특성에 따라 그 성상이 달라진다. 예를 들어, 토양 침출수나 낙엽

으로부터 기원한 외부생성 유기물의 경우, 내부생성 유기물에 비해 방향족 탄소 구조와 같은 휴믹성분을 더 많이 포함하고 있다고 알려져 있다(Malcolm, 1990; McKnight et al., 2001). 하폐수 처리장에서 발생하는 방류수에는 상당량의 유기물이 포함되어 있으며 이것은 전형적인 상수원 난분해성 물질 외부유입원이 된다. Imai 등은 하폐수 시설에서 발생하는 방류수 내에 대표적인 난분해성 물질인 휴믹 물질이 많이 분포하고 있으며 이러한 방류수 유입이 호수 내 난분해성 물질 증가에 크게 기여함을 지적한 바 있다 (Imai et al., 2002).

하폐수 처리시설 방류수 특성은 처리공정 변수나 초기 유입수의 성상에 따라 특성이 크게 달라질 수 있다(Servais et al., 1999). 그러나 대부분 처리시설 내 유기물 제어는 생물학적 공정에 기반을 두고 있으며 그 기본원리가 미생물의 유기물 산화 및 섭취를 통한 제거에 있기 때문에 기존 점오염원 시설 내에서의 난분해성 유기물 제어는 어느 정도의 한계가 있을 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 미생물 분해 과정 중 일어나는 유기물 성상 변화는 그보다 더 복잡한 양상을 보일 수 있다. 예를 들어, 생물학적 공정 내

[†] To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

미생물이 사멸하는 과정 중 배출하는 용존성 유기물의 상당수는 고분자성 난분해성 물질로 전환될 수 있음을 많은 연구 논문에서 시사하고 있다(Barker and Stuckey, 1999; Jarusutthirak and Amy, 2007). 한편 Ogawa 등은 미생물 분해과정 중 생분해성 유기물질의 일부가 휴믹화 과정을 거쳐 미지의 난분해성 물질로 전환한다는 것을 체계적인 분석자료를 통해 입증한 바 있다(Ogawa et al., 2001). 생분해 과정에서 유기물의 휴믹화 경향 혹은 난분해성 물질 전환에 관한 이전 연구에서는 최종 유기물 성상에 대한 생분해성 유기물과 휴믹물질 간의 상호작용이 가지는 역할에 대한 가능성을 조사하지 않았다. 대부분의 연구가 휴믹물질과 비휴믹물질에 대한 생분해 실험과 유기물 성상변화를 비교하는데 그쳤다(Rosenstock et al., 2005). 그러나 실제로 생활하수에 국한하더라도 강우기에 상당량의 휴믹물질이 하수처리시설 내로 유입될 수 있으며 이렇게 유입된 휴믹물질이 생물학적 공정 내에서 최종 유기물 형성에 어떤 역할을 하는지에 대한 의문이 남는다. 생분해성 유기물과 휴믹물질이 공존 시 적용할 수 있는 가장 간단한 예측 모델은 미생물 분해 과정동안 생분해성 물질 농도는 감소하고 난분해성 물질은 변화가 없는 것이지만 생분해성 유기물 중 일부 탄수화물 및 아미노산이 난분해성 물질인 휴믹물질과 결합하는 등의 내부에서 일어나는 유기물질의 성분 변화는 보다 복잡한 양상을 보일 수 있다. 이러한 변화 양상을 보다 체계적으로 조사하기 위해서는 유기탄소 농도 이상의 보다 심도 있는 분석법을 동원해서 결과를 해석할 필요가 있다.

본 연구에서는 총유기탄소(TOC) 분석 외에 고유흡광도(Specific UV absorbance: SUVA), 크기별 배제 크로마토그램(Size exclusion chromatography, SEC), 형광측정법 등 다양한 유기물 분석법을 사용하여 서로 다른 포도당 및 휴믹물질 성분비를 가진 3 종류의 인공 수질시료를 대상으로 생분해 후 달라지는 유기물 특성을 비교하고자 한다. 또한, 생분해 과정 후 변화한 각각의 포도당과 휴믹물질 특성 및 그 혼합비율을 사용하여 계산된 유기물 특성과 실지 측정결과와 비교하여 수중 휴믹물질의 존재가 최종 유기물 성상에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

인공 수질시료 내 생분해성 유기물과 난분해성 유기물을 대표하는 성분으로 각각 포도당(D-glucose, Aldrich)과 SRFA(Suwannee River fulvic acid)를 사용하였다. SRFA는 수질성(aquatic) 휴믹물질을 대표할 수 있으며 지금까지 휴믹물질 연구에서 가장 광범위하게 사용된 물질이다(McKnight et al., 2001). 준비한 3가지 시료는 순수 포도당 용액(AS A), 포도당과 SRFA를 4:1로 섞은 혼합액(AS B), 그리고 순수 SRFA 용액(AS C)으로서 그 농도는 각각 53.1, 52.4, 19.8 mg C/L이었다.

2.2. 배양준비

미생물 배양을 위하여 시료의 이온화 세기는 0.01 M NaCl이 되도록 하고 0.1 N HCl과 NaOH를 이용해 pH를 7.0으로 조절하였다. 배양 기간 동안 미생물의 영양 부족을 막기 위해 최종시료에 C:N:P의 질량비율이 30:10:3이 되도록 NH_4NO_3 (28.6 mg/L)와 K_2HPO_4 (16.9 mg/L)을 첨가한 후 멸균된 300 mL 삼각 플라스크에 준비한 시료를 250 mL씩 옮겨 담았다. 미생물 접종을 위한 시료(inoculum)는 하폐수 처리장의 포기조 시료를 대상으로 하였으며 100 μm 공극체를 사용하여 큰 고형물을 제거 후 각 배양 플라스크에 총 시료 부피의 1%가 되도록 첨가하고 용기 입구를 봉한 후 20도 항온 조건에서 암실 배양하였다. 미생물 접종으로 인한 유기탄소 농도 증가는 전체 농도에 비해 미미한 것으로 나타났다(0.26 mgC/L). 배양 기간 동안 충분한 산소 공급을 위해 각 플라스크의 입구를 열어 매일 흔들어 주었다. 배양 전 시료 내 유기물 분석은 공정한 비교를 위해 미생물 접종 후 실시하였다. 암실배양 28일 후 남은 물질을 난분해성 물질로 정의(R-DOM)하여 배양 전과 28일 후 유기물 특성을 서로 비교하였다(Servais et al., 1999).

2.3. 분석방법

시료의 용존 유기탄소(Dissolved organic carbon; DOC)는 500°C에서 2시간 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 시료를 여과한 후, 총 유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Shimadzu V)로 분석하였다. 유기물 내 방향족 탄소성분 지표를 위한 SUVA 값 측정에는 흡광 광도계(Evolution 60, Thermo Scientific)를 사용하였다. 유기물 내 형광성 물질의 성분 분석을 위해 형광 분광계(Luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS-50B)를 사용하였다. 측정 시 형광 분광계의 여기파장과 방출파장 슬릿은 각각 10으로 고정시켰다. 유기물을 제외한 배경용액으로부터 형광특성을 배제하기 위해 측정 시마다 3차 증류수를 사용하여 형광측정을 실시하고 시료의 형광세기로부터 이를 차감 하였다. 또한 0.05 M sulfuric acid를 용매로 quinine sulfate dehydrate 100 $\mu\text{g/L}$ 를 제조하여 형광 측정 시 여기파장과 방출파장이 각각 350와 450 nm에 해당하는 형광세기를 시료의 형광세기 값에 대해 나누어 모든 시료의 형광세기의 단위를 quinine sulfate equivalents(QSE) 단위로 표준화 하였다(Chen et al., 2007). 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차 랠리 산란(Raleigh scattering) 효과로 인한 용존 자연유기물질 형광특성 분석 방해 제거를 위해 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 형광 측정 전 모든 시료에 대해 흡광 광도계로 측정된 254 nm에서의 흡광도 값이 0.1 이하가 되도록 희석하여 용존 자연유기물질 자체가 흡수하는 빛으로 생길 수 있는 영향을 최소화하였다(Baker, 2001). Synchronous 형광 스펙트럼 분석은 여기파장과 방출파장의 차이를 30 nm로 고정하여 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 한 시료에 대해 반복 측정된 결과 형광세기 및 흡광도는 1% 미만의 오차를 보여주었다.

분자량 크기 분포를 위한 SEC 시스템은 고성능 액체크

로마토그래피(Waters model 590 pump)를 기본으로 UV 감지기(Waters 486 absorbance detector)와 Protein Pak 125A 컬럼(Waters, 7.8×4300 mm)으로 구성되었다. UV 감지기는 파장 254nm에서 측정하였다. 표준물질로는 분자량 18K, 8K, 4.6K daltons을 가진 sodium polystyrene sulfonates (PSS)(Polysciences, Inc., PA), salicylic acid(138 daltons 99.99% purity, Aldrich)와 acetone(58 daltons, HPLC grade, Aldrich)을 사용하였다. 시료의 최종 분자량 분포는 표준물질 분자량 로그값과 머무름 시간(Retention time; Rt)과의 일차 선형 관계식($\log MW = -0.3549RT + 6.771$, $R^2 = 0.99$)을 사용하여 얻었다. SEC 시스템에 사용된 이동상은 인산염 완충 용액(0.1M NaCl+2mM $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{mM Na}_2\text{HPO}_4$) 이었고 시료는 컬럼을 통과하면서 분자량별로 분획되었다. 유속은 1 mL/min로 유지되었다(Hur and Schlautman, 2003).

2.4. 난분해성 물질 특성 예측

생분해 과정 중 휴믹물질이 유기물 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 포도당과 휴믹물질의 특성변화가 혼합시료에도 그 비율에 따라 그대로 적용된다는 가정에 기초하여 혼합 시료 AS B의 28일 배양 후 남은 난분해성 물질 특성을 계산식을 이용하여 예측하고 실제 측정된 특성과 비교하였다.

계산식은 아래와 같이 배양 후 포도당과 휴믹물질 개별 시료의 측정 값과 혼합액의 예상 비율을 고려하여 구하였다.

$$DOM_{mix} = X_{GLU} \cdot DOM_{GLU} + X_{HS} \cdot DOM_{HS}$$

여기서, DOM_{mix} = 28일 배양 후 혼합시료의 유기물 특성

DOM_{GLU} = 28일 배양 후 포도당 특성

DOM_{HS} = 28일 배양 후 휴믹물질 특성

X_{GLU} = 혼합액 내에서 포도당이 차지하는 유기탄소 농도 비율

X_{HS} = 혼합액 내에서 휴믹물질이 차지하는 유기탄소 농도 비율

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 농도 및 고유흡광도 변화

3가지 인공 수질시료의 배양 전 후 휴믹물질 및 난분해성 물질의 분포를 비교하였다(Fig. 1). 배양 후 DOC 농도는 세 가지 시료에서 모두 감소하였으나 유기물 성상에 따라 그 감소폭은 크게 달랐다. 순수한 포도당 용액인 AS A의 경우, 초기농도 53.1 mg/L에서 6.3 mg/L로 88.1%의 DOC 감소율을 보인 반면 순수 휴믹물질 용액인 AS C에서는 19.8 mg/L에서 19.0 mg/L로 4.0%($p=0.015$)의 적은 감소폭을 보여주었다. 이것은 미생물이 생분해성 물질인 포도당을 선택적으로 섭취함을 보여 준다. 이 결과는 미생물에 의한 유기물 섭취가 휴믹성분보다 비휴믹성분에서 더 크게 나타난다고 보고한 Rosenstock 등의 결과와 잘 일치한다(Rosenstock et al., 2005). 포도당과 휴믹물질이 혼재해 있는 AS B 시료의 경우, 각각 성분에서 관찰된 유기탄소 감소폭이

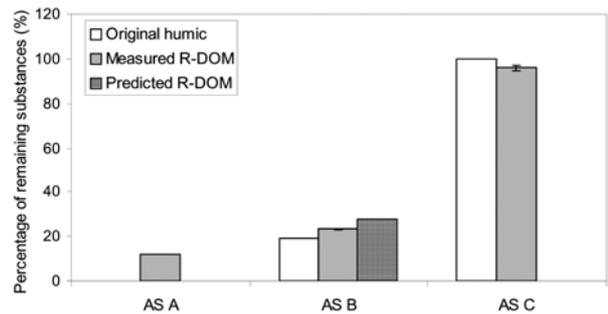


Fig. 1. Percentage of the remaining substances of DOM for artificial water samples before and after 28-day microbial incubation.

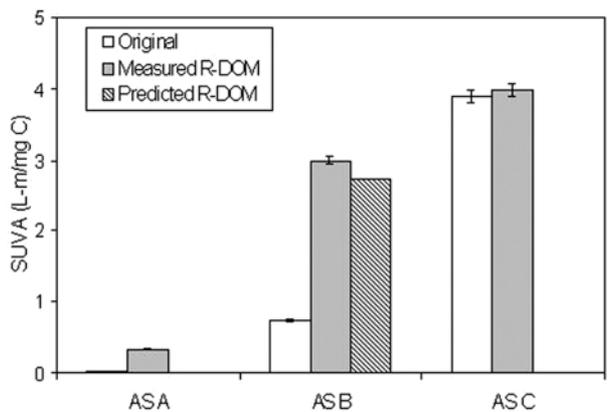


Fig. 2. Changes of SUVA values for artificial water samples before and after 28-day incubation.

그대로 적용된다고 가정했을 때 배양 후 AS B의 예상 DOC 감소율은 72.1%로 나타났다. 그러나 실제 측정된 DOC 감소율은 계산된 수치보다 조금 높은 76.7%($P<0.001$)로 나타났다. 이것은 생분해성 물질과 휴믹물질이 함께 존재 시 미생물에 의한 유기물 분해 양상이 단순한 두 가지 물질의 이상적 혼합 결과보다 복잡해 질 수 있음을 시사한다.

배양 후 SUVA 값은 시료의 종류에 상관없이 증가하였다(Fig. 2). 미생물 배양에 따른 SUVA 값의 증가 경향은 이전의 연구결과와 잘 일치한다(Kalbitz et al, 2003; Saadi et al, 2006). 일반적으로 SUVA 값의 증가는 시료 내 유기물 구조 중 이중 결합 탄소 구조 및 방향족 성분 물질의 분포가 상대적으로 많아졌음을 시사한다. SUVA 값의 증가 폭은 포도당/휴믹물질 비율에 따라 크게 달랐다. AS A의 경우에도 배양 전과 후의 SUVA 값은 0.02에서 0.33으로 증가하였다. 실제로 Ogawa 등(2001)은 glucose, glutamate와 같은 단당류 유기물질이 미생물 배양을 통해 초기구조와는 다른 난분해성 유기물로 전환될 수 있음을 보여 준바 있다. AS C의 SUVA 값은 배양 전후 큰 차이를 보이지 않았다($p=0.347$). 한편 배양 후 포도당과 휴믹물질에서 측정된 개별 SUVA 값이 AS B의 경우에도 혼합비율에 따라 그대로 적용된다는 가정 하에 배양 후 AS B의 SUVA 값은 0.74에서 2.73으로 증가할 것이라고 예측되었지만 실제 SUVA 값은 3.0($p<0.001$)으로 계산된 수치보다 높게 나타났다. 이것은 생분해성 물질과 휴믹물질이 함께 존재할

때 생분해 과정 중 휴믹화 경향은 예상보다 더 크게 나타날 수 있음을 시사한다. 실제로 생분해에 의한 유기물 성분 변화는 초기 유기물의 성분 및 구조, 미생물의 종류, 온도 등의 다양한 수 환경에 의해 크게 달라지는 것으로 알려져 있다(Hertkorn et al., 2002). 본 연구 목적상 미생물 자체에서 생성된 물질에 의한 영향은 거의 없다고 판단된다. 우선 생분해 실험 시 첨가된 inoculum의 유기탄소 농도는 0.5 mg C/L 이하로서 무시할 만한 수준이며 비슷한 농도의 하천수 inoculum을 사용한 Hur 등(2009)에서도 대조실험을 위해 유기물이 배제된 상태에서 순수 inoculum의 생분해 실험을 진행한 결과 미생물 특성에 유의한 변화가 관찰되지 않았다(Hur et al., 2009). 한편, 보다 체계적인 분석을 위해서 휴믹물질의 존재가 생분해 물질의 휴믹화 경향을 강화시키는 방향으로 작용하는지 혹은 미생물에 의한 생분해성 물질 섭취가 난분해성 물질의 SUVA 값을 높이는데 도움을 주는지에 대한 보다 심도 있는 연구가 필요하다.

3.2. 형광특성 변화

배양 전후의 각 시료에 대한 synchronous 형광스펙트럼의 특징을 비교하였다(Fig. 3). Synchronous 형광스펙트럼의 여기파장 방출파장의 차이를 30 nm로 고정하여 측정하였을 경우, 여기파장 300 nm 이하에서 나타나는 형광 피크를 단백질계(PLF: protein-like fluorescence), 파장 350 nm 근처에서의 형광 피크를 펄빅산계(FLF: fulvic-like fluorescence), 그리고 파장 450 nm에서의 형광세기를 육질성 휴믹산계(THLF: terrestrial humic-like fluorescence) 형광특징으로 정의하였다(허진 등, 2006). 이 중에서 PLF는 tryptophan과 tyrosine과 같은 방향족 아미노산 및 단백질성분과 깊은 관련이 있으며 FLF는 하천수, 호소수, 하폐수 시료에서 공통적으로 나타나는 피크로서 수중 휴믹물질 중 가장 흔한 펄빅산과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(Baker, 2001). THLF는 토양 휴믹물질과 관련이 있다(Hur et al., 2007). 일반적으로 단파장에서의 형광세기는 느슨한 저분자 탄소구조와 연관성이 있으며 장파장으로 갈수록 다방향족 물질과 같은 단단한 고분자 탄소구조와 관련이 있다(Chen et al., 2003). 실험 결과 배양 후 AS A에서는 배양 전에 관찰되지 않았던 PLF와 FLF가 뚜렷이 나타났다. 이것은 미생물 분해 과정을 통해 포도당이 형광특성을 가진 다른 구조의 유기물로 전환 될 수 있음을 시사한다. AS C에서는 배양 전후 형광 스펙트럼은 거의 비슷한 패턴을 보여주었다. 혼합액인 AS B의 경우, 배양 전 시료에 비해 형광특성이 아주 높게 나타났다. 그러나 순수 포도당과 휴믹물질의 배양 후 형광특성을 통해 예측된 전반적인 형광스펙트럼 패턴과는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 관찰된 형광특성 변화의 원인은 주로 미생물에 의한 포도당의 선택적 섭취에 있음을 말해 준다. 다만 장파장에서 FLF와 THLF 형광세기가 계산된 수치에 비해 높게 관찰되었다. 앞에서 관찰한 바와 같이 단백질계 및 펄빅산계 형광세기의 증가가 포도당의 휴믹화 과정을 주도했던 점을 고려할 때 AS B에서의

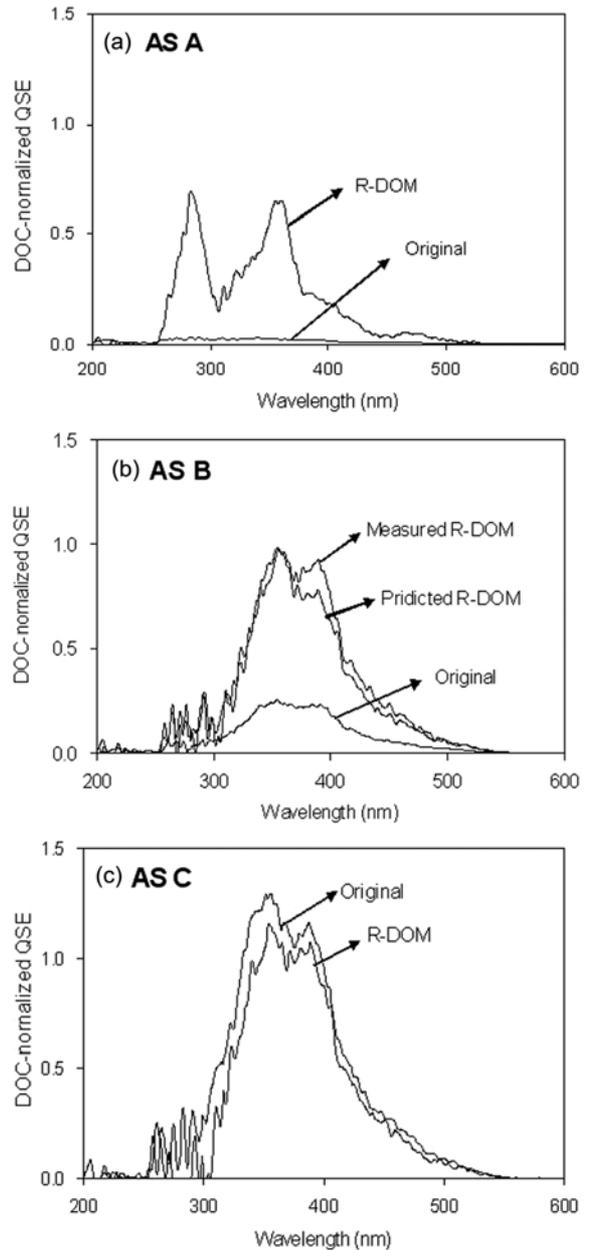


Fig. 3. Comparison of synchronous fluorescence spectra for artificial water samples before and after 28-day microbial incubation.

결과는 포도당과 휴믹물질이 혼재되어 있을 경우 휴믹물질 자체의 구조변화보다는 포도당의 휴믹화가 전체 유기물 변화를 주도할 수 있다는 것을 시사한다.

3.3. 분자량 분포 변화

SEC를 이용하여 생분해에 따른 분자량 크기 분포를 비교한 결과, AS B와 C의 전 분자량 범위에서 SEC signal이 증가함을 관찰하였다(Fig. 4). 이것은 미생물 분해가 진행됨에 따라 UV를 흡수하는 방향족 및 다중결합구조를 가진 유기 성분이 모든 분자량 범위에서 상대적으로 많아졌음을 말해준다. AS B의 경우 계산식에 의한 수치 기준 SEC signal 증가폭을 분자량별로 비교하였을 때 분자량 500 Da

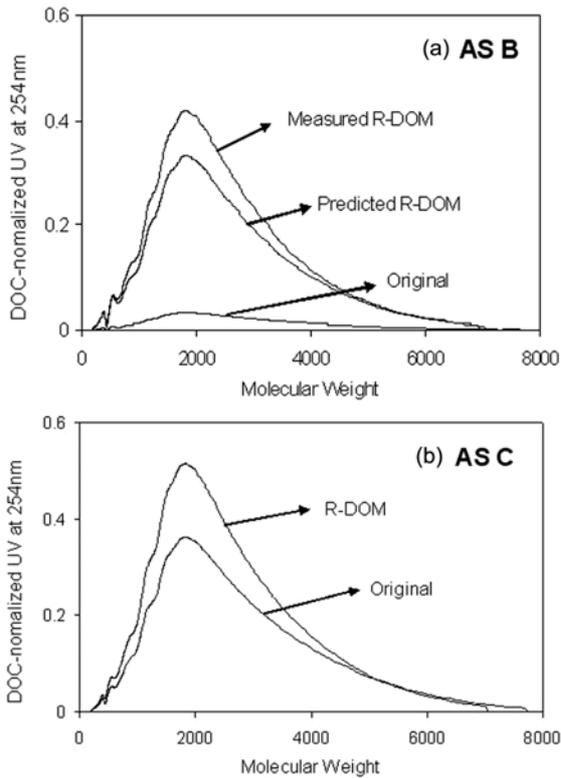


Fig. 4. Molecular weight distributions of AS B and C before and after 28-day microbial incubation.

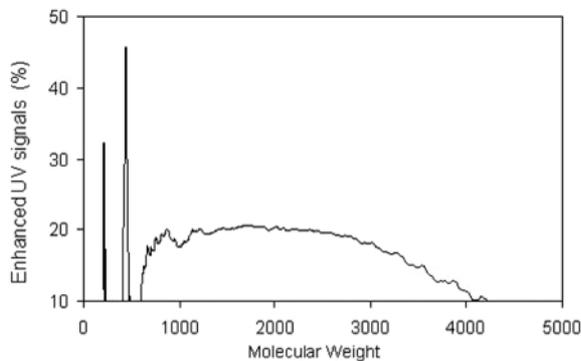


Fig. 5. Relative increase (%) of UV-absorbing compounds of AS B as a function of molecular weight after 28-day microbial incubation.

에서 4000 Da까지 중간 규모 분자량 범위를 가진 유기물에서 그 증가폭이 상대적으로 더 컸다(10% 이상)(Fig. 5). 이것은 수중에서 생분해 시 휴믹화 과정에서 휴믹물질이 함께 존재할 때 나타나는 시너지 효과는 비교적 넓은 분자량 범위에서 일어나며 특히 중간규모의 분자량 범위를 가진 유기물에서 그 효과가 더 클 수 있음을 의미한다.

4. 결론

포도당과 휴믹물질의 분포를 달리한 3가지 종류의 인공 수질시료를 대상으로 28일 동안 생분해 과정 중 변화하는 유기물 특성 변화를 관찰하였다. 28일 후 모든 시료에서

DOC 농도는 감소한 반면, SUVA 값은 증가하였다. 특히 순수한 포도당인 AS A의 경우 배양 후 SUVA 값이 상대적으로 크게 증가하였으며 synchronous 형광스펙트럼에서는 관찰되지 않았던 PLF와 FLF 특성이 배양 후 뚜렷이 관찰되었다. 이것은 생분해 과정 중 생분해성 물질의 휴믹화 과정이 있음을 시사한다. 혼합 시료 AS B의 실제 SUVA 값은 배양 후 포도당과 휴믹물질 개별 시료의 측정값과 혼합액의 예상 비율에서 계산된 수치보다 높은 값을 보여 주었다. 이것은 수 내 휴믹화 경향이 휴믹물질의 존재로 인해 더 강화될 수 있음을 시사한다. 또한, AS B의 synchronous 형광스펙트럼에서 장파장에서의 형광특성인 FLF와 THLF 형광세기가 계산된 수치에 비해 높게 나타났다. 휴믹물질에 의한 휴믹화 경향 강화현상은 비교적 넓은 범위에서 일어났으며 특히 500 Da에서 4000Da까지 중간규모의 분자량을 가진 유기물에서 더 크게 일어남을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 생분해 과정 중 나타나는 유기물 분해 양상이 단순한 두 가지 물질의 이상적 혼합 결과보다 복잡해 질 수 있음을 보여준다.

사 사

본 연구는 2008년 한강 수계 환경기초조사사업 「한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구」의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

국립환경과학원(2005). 한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업, *한강수계관리위원회*.

김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철(2007). 한강수계 주요 하천과 호수 내 TOC와 DOC 분포 및 BOD와 COD의 산화를 비교, *한국물환경학회*, **23**(1), 72-80.

허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석, *대한환경공학회지*, **28**(9), 940-948.

Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environmental Science & Technology*, **35**, pp. 948-953

Barker, D. J. and Stuckey, D. C. (1999). A Review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems, *Water Research*, **33**(14), pp. 3063-3082.

Chen, J., LeBoeuf, E. J., Dai, S. and Gu, B. (2003). Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, **50**, pp. 639-647.

Chen, Z. Q., Hu, C. M., Comny, R. N., Muller-Karger, F. and Swarzenski, P. (2007). Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, **104**(1-2), pp. 98-109.

Hertkorn, N., Claus, H., Schmitt-Kopplin, P. H., Perdue, E. M. and Filip, Z. (2002). Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganism, *Environmental Science & Technology*, **36**, pp. 4334-4345.

Hur J., Chung, N. J. and Chung, Shin, J. K. (2007). Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam

- reservoir affected by turbid storm runoff, *Environ. Monit. Assess.*, **133**, pp. 53-67.
- Hur, J. and Schlautman, M. A. (2003). Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance, *Environmental Science & Technology*, **37**(5), pp. 880-887.
- Hur, J., Hwang, S. J. and Shin, J. K. (2008). Using Synchronous Fluorescence Technique as a Water Quality Monitoring Tool for an Urban River, *Water, Air and Soil Pollution*, **191**, pp. 231-243.
- Hur, J., Park, M. H. and Schlautman, M. A. (2009). Microbial Transformation of Dissolved Leaf Litter Organic Matter (OM) and its Effects on Selected OM Operational Descriptors, *Environmental Science & Technology*, accepted.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim Y. H. and Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater plants. *Wat. Res.*, **36**, pp. 859- 870.
- Jarusutthirak, C. and Amy, G. (2007). Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM), *Water Research.*, **41**, 2787-2793.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D. and Matzner, E. (2003). Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties, *Geoderma*, **113**, pp. 273-291.
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T. and Andersen, D. T. (2001). Spectrophotometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.*, **46**, pp. 38-48.
- Malcolm, R. L. (1990). The uniqueness of humic substances in each soil, stream and marine environment. *Anal. Chim. Acta.*, **232**, pp. 19-30.
- Ogawa, H., Amagai, Y., Koike, I., Kaiser, K., Benner, R. (2001). Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science*, **292**(5518), pp. 917-920.
- Rosenstock, B, Zwisler, W. and Simon, M. (2005). Bacterial consumption of humic and non-humic low and high molecular weight DOM and the effect of solar irradiation on the turnover of labile DOM in the Southern Ocean, *Microbial. Ecology.*, **50**, pp. 90-101.
- Saadi, D., Borisover, M., Armon, R. and Laor, Y. (2006). Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence; UV and DOC measurements, *Chemosphere*, **63**.
- Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N. and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents, *Water Research.*, **33**(16), pp. 3521-3531.