

## 전자기공명기법을 이용한 Humic Acid 용액에서의 라디칼 발생 특성에 관한 연구

한 상 국

목포해양대학교 해양시스템공학부 해양환경공학전공  
(2008년 3월 26일 접수; 2008년 6월 19일 채택)

## A Study on Generative Characteristics of Radicals in Aqueous Solutions of Humic Acids using Electron Spin Resonance

Sang-Kuk Han

Department of Marine Environmental Engineering, Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo  
National Maritime University, Chukkyo, Mokpo 530-729, Korea  
(Manuscript received 26 March, 2008; accepted 19 June, 2008)

### Abstract

We studied to determine quantitatively the radical species generated from humic acid (HA) solutions by irradiation(>400 nm). The formation of radical species from HA solutions was investigated with ESR spectroscopy. We gave ESR spectrum with g-value 2.0048 and line width 0.559mT, coincided with those of the semiquinone radical. 0.1 mg/L HA solution generated the radicals of  $1.2 \times 10^{-6} M$ , increased with increasing HA concentration. Also, pH and ionic strength effect of the amount of the semiquinone radical generate from HA solution. In this study, we have found that the singlet oxygen affects the semiquinone radicals generation in HA solution.

**Key Words :** Humic acid, Singlet oxygen, Irradiation, ESR, Semiquinone radical

### 1. 서 론

자연유기물질(natural organic matter, NOM)은 환경에서 자연적으로 발생된 유기화합물질로서 동식물성분이 환경 중에서 분해, 축합되어 생성되는 화합물질이다. 이들은 수용액에서의 pH에 따른 용해도에 따라, humic acid와 fulvic acid 등의 휴믹물질(humic substances)과 같은 소수성 유기물(hydrophobic

NOM)과 단백질, 탄수화물과 같은 친수성 유기물((hydrophilic NOM)로 나누어진다<sup>1)</sup>. 휴믹물질은 토양 또는 수중환경에 존재하는 빛, 산소, 그리고 친산화제 등과의 광물리-화학적 반응을 통해서 그들의 화학적 구성성분과 구조형태를 변화시킨다<sup>2)</sup>. 또한 휴믹물질 구조 중 -COOH와 R-OH의 해리도는 pH의 조건에 따라 달라지며, 탈양자는 휴믹물질의 극성을 변화시키고 그 구조를 바꾼다<sup>3,4)</sup>. Baalousha등<sup>4)</sup>은 pH와 염도변화가 휴믹물질의 크기와 구조에 상당한 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 다양한 연구에서 휴믹물질에 의한 유기오염물질의 제거능은 pH와 이온강도의 변화에 의해서 결정된다고 하였

Corresponding Author : Sang-Kuk Han, Department of Marine Environmental Engineering, Faculty of Ocean System Engineering, Mokpo National Maritime University, Chukkyo, Mokpo 530-729, Korea  
Phone: +82-61-240-7313  
E-mail: skhan@mmu.ac.kr

다<sup>5,6</sup>). 이러한 휴믹물질의 광물리-화학적 반응은 자연계에서 오염물질을 제어하는데 중요한 프로세스 중 하나이다<sup>7</sup>). 따라서 환경 중에서 휴믹물질의 광물리-화학적 반응(pH, 이온강도, 자외선, 가시광선, 산소 등)을 이해하거나 그들의 역할을 예견하는 것은 자연계에서의 오염물질의 거동 특성을 파악하는데 중요한 요소이다.

한편, Polewski 등<sup>8,9</sup>)은 휴믹물질이 가지고 있는 빛 흡수성 때문에 그들의 구조와 성분이 변화될 수 있고 휴믹물질에 존재하는 quinone group들이 빛에 의해 환원될 때 semiquinone radicals을 발생시키며 이들의 생성반응기전에 pH가 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 그러나, pH와 염도변화에 의한 휴믹물질의 물리-화학적 특성변화가 라디칼 중간체 생성에 어떤 영향을 미치는가에 대한 정량적 논의는 불충분하다.

따라서 본 연구에서는 라디칼 중간체를 정량화시킬 수 있는 Electron Spin Resonance(ESR: 전자기공명기법)을 이용하여 휴믹물질로부터 발생 가능한 semiquinone radical의 생성을 정량화하였으며 그들의 생성반응에 pH와 염도변화가 어떤 영향을 미치는가에 대해 정량적으로 고찰하였다. 또한 휴믹물질 존재시 semiquinone radical의 생성반응 기전을 규명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장비

Sodium azide ( $\text{NaN}_3$ ), Fremy's salt, mannitol, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol(TEMPL), 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide(DMPO), superoxide dismutase(SOD), NaCl,  $\text{CaCl}_2$ , humic acid(HA)는 Aldrich 제품의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl(DPPH)는 Wako제품의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 증류수는 1차 증류 후 MQ 기기(Millipore 제품)로 통수한 것이다. 모든 실험은 실온에서 수행하였으며 pH는 Wako 제품의 완충용액을 사용하여 조절하였다.  $\text{NaN}_3$ , Fremy's salt, mannitol, TEMPL, DMPO, 그리고 SOD는 MQ 증류수를 사용하여 본 실험에 사용된 농도보다 10배 높은 농도를 만들어 희석하여 사용하였다. NaCl,  $\text{CaCl}_2$ 는 10 mg/L의 stock을 만들어 단계별로 MQ수

로 희석하여 실험에 사용하였고 HA는 완충용액으로 농도를 조절하여 실험하였으며 DPPH는 벤젠용액에 녹여 실험에 이용하였다.

### 2.2. 시료조제

시료액은 HA와 완충용액, 그리고 실험목적을 위해 사용된 각 화학물질을 혼합하여 전체용량 1mL로 만들었으며 그 중 500  $\mu\text{L}$ 를 취하여 ESR capillary에 주입한 후 ESR 측정에 이용하였다.

### 2.3. 조사

시료용액에 조사하기 위해서 1 kW Xe arc 램프를 사용하였으며  $\lambda > 250 \text{ nm}$ 은 직접조사,  $\lambda > 300 \text{ nm}$ 은 window glass로 차단한 간접조사, 그리고  $\lambda > 400 \text{ nm}$ 은 30 mm pathlength용액필터( $\text{NaNO}_2$  48.4 g/L,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1 g/L,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0.2 g/L로 만듦)를 통과시킨 간접조사 방법으로 조사과장영역을 구분하였다.

### 2.4. ESR 실험방법

X-band ESR의 측정은  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 행하였으며 그 측정조건은 microwave power : 5 mW, modulation frequency : 100 kHz, modulation field : 0.1 mT, center field :  $348 \pm 5 \text{ mT}$ , microwave frequency : 9.745 GHz이었다. 시료액을 500  $\mu\text{L}$  용량의 capillary에 넣은 후 ESR cavity에 고정시키고 400 nm 이상의 파장영역에서 조사하면서 ESR을 측정하였다. 측정된 spectrum은 표준시료 DPPH의 spectrum 면적비와 비교하여 정량화하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HA 용액으로부터 발생한 ESR 스펙트럼

Fig. 1은 pH 10으로 조절된 HA 용액(0.1 mg/mL)을 400 nm 이상의 파장에서 조사하여 얻어낸 ESR 스펙트럼이다. 이 스펙트럼의 g-value는 2.0048이고 넓이가 0.559 mT로 넓은 단일 피크로 이루어져 있다. 또한 스펙트럼의 g-value와 넓이는 파장영역을 바꿔서 조사( $\lambda > 250 \text{ nm}$ ,  $> 300 \text{ nm}$ )하여도 변하지 않았으며 HA 농도 의존적으로 스펙트럼의 크기는 증가하였다(data not shown). 이러한 ESR특성은 Polewski 등<sup>9</sup>)이 자연산 휴믹물질을 조사하여 얻은 semiquinone radical의 스펙트럼과 동일하였다. Steelink와 Tollin<sup>10</sup>)은 quinone-phenol물질로부터 생성된 스펙트럼의 ESR 특성이 휴믹물질에서의 것과 동일하다고 보고

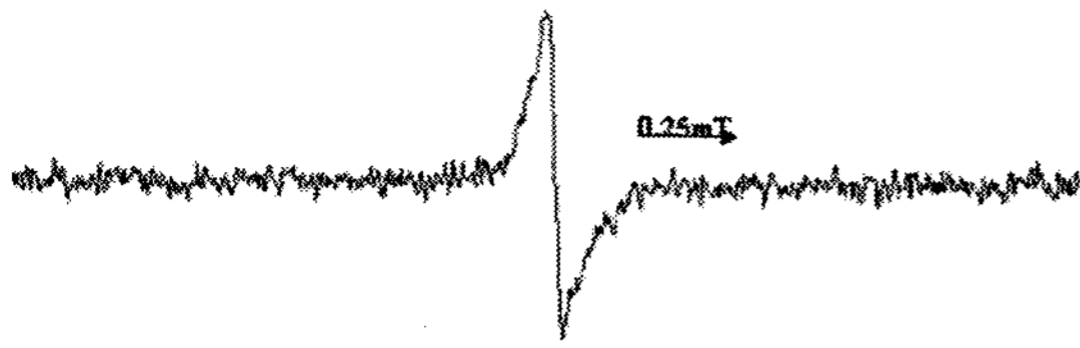


Fig. 1. ESR spectrum of humic acid solution measured by irradiation (>400 nm).

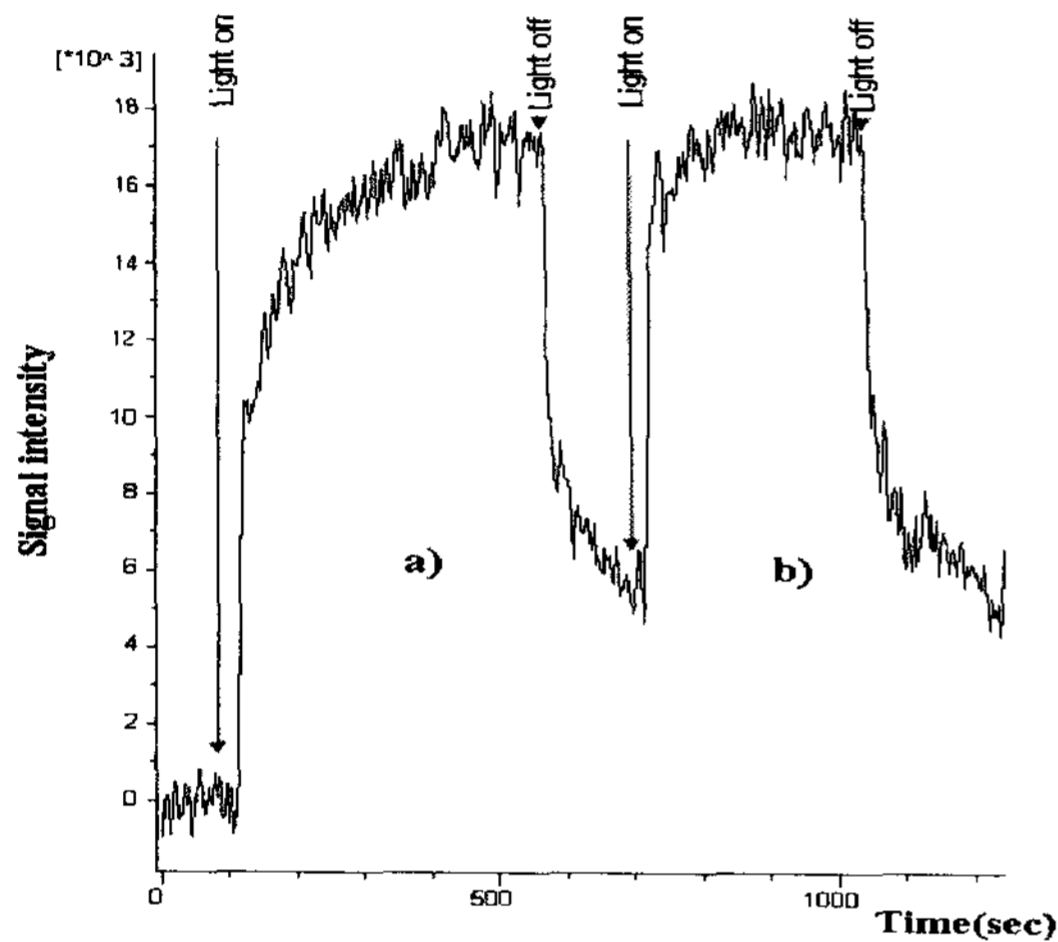


Fig. 2. The kinetics of the ESR amplitude change during irradiation (0 to 20 min) with  $\lambda > 400$  nm.

하였다. 이러한 결과를 통해서 본 실험에서 발생된 스펙트럼은 HA에 존재하고 있는 방향족 구조로부터 발생하는 semiquinone radical로 확인되었다. 또한 Senesi와 Schnitzer<sup>11)</sup>에 의하면 semiquinone radical은 아르곤 존재조건에서의 휴믹물질 용액에서보다 산소존재 조건에서 더 많이 발생된다고 하였다. 따라서 semiquinone radical 발생과정에 휴믹물질 용액중에 존재하는 산소가 직간접적으로 영향을 줄 것으로 판단된다.

### 3.2. Semiquinone radical의 안정성 평가

Fig. 2는 HA 용액으로부터 생성된 semiquinone radical의 안정성에 관한 결과를 나타내었다. 이 radical 스펙트럼의 크기는 조사하자마자 급격히 상승하여 조사시간에 따라 완만히 증가함을 보였고 조사 8분 후에 그 크기는 최고점에 도달하였다. 최고점에서 빛을 차단하였더니 그 스펙트럼의 크기는 완만히 감소하였다(Fig. 2a). 다시 조사를 한 결과, 조사 차단 전의 스펙트럼 크기로 복귀되었으며 그 증가

속도도 유사하였다. 또 다시 조사 차단을 반복한 결과, 첫 번째 조사 차단 결과와 동일하였으며 그 크기는 조사 후의 최대 크기의 35% 정도였다(Fig. 2b). 이러한 결과는 조사하는 동안 HA용액으로부터 안정된 semiquinone radical이 생성되고 있음을 시사해 준다. 또한 Fig. 2a와 b의 그림에서 나타난 조사 차단 후의 스펙트럼 감소는 동일한 경향을 보였다. 이러한 결과는 HA의 조사 후에 스핀 결합이 반복되어지고 있음을 의미한다. 또한 Slawinska 등<sup>12)</sup>도 휴믹물질에 존재하는 스핀 수는 휴믹물질 1g에  $10^{16} \sim 10^{19}$  범위에 있고 이들 스핀들의 쌍극자-쌍극자간의 강한 인력에 의하여 free radical이 많이 발생된다고 보고한바 있다.

### 3.3. Semiquinone radical의 정량

Fig. 3은 pH 9에서 HA 용액으로부터 발생하는 semiquinone radical을 정량한 것이다. 모든 정량값은 조사( $\lambda > 400$  nm) 후 semiquinone radical의 스펙트럼 크기가 정점이 되는 10분 후에 산출하였다. Semiquinone radical은 측정된 HA농도범위에서 농도 의존적으로 증가함을 보였고 0.1 mg/L HA로부터  $1.2 \times 10^{-6}$ M의 semiquinone radical가 발생하는 것으로 나타났다.

### 3.4. pH와 이온세기가 semiquinone radical 발생에 미치는 영향

HA 용액으로부터 생성되는 semiquinone radical량 변화에 대한 pH 영향을 6.0, 7.4, 8.2, 9.0, 10.0의 5영역에서 측정하였다(Fig. 4). Semiquinone radical량은 pH 의존적으로 증가하였지만 중성영역 이하에서보

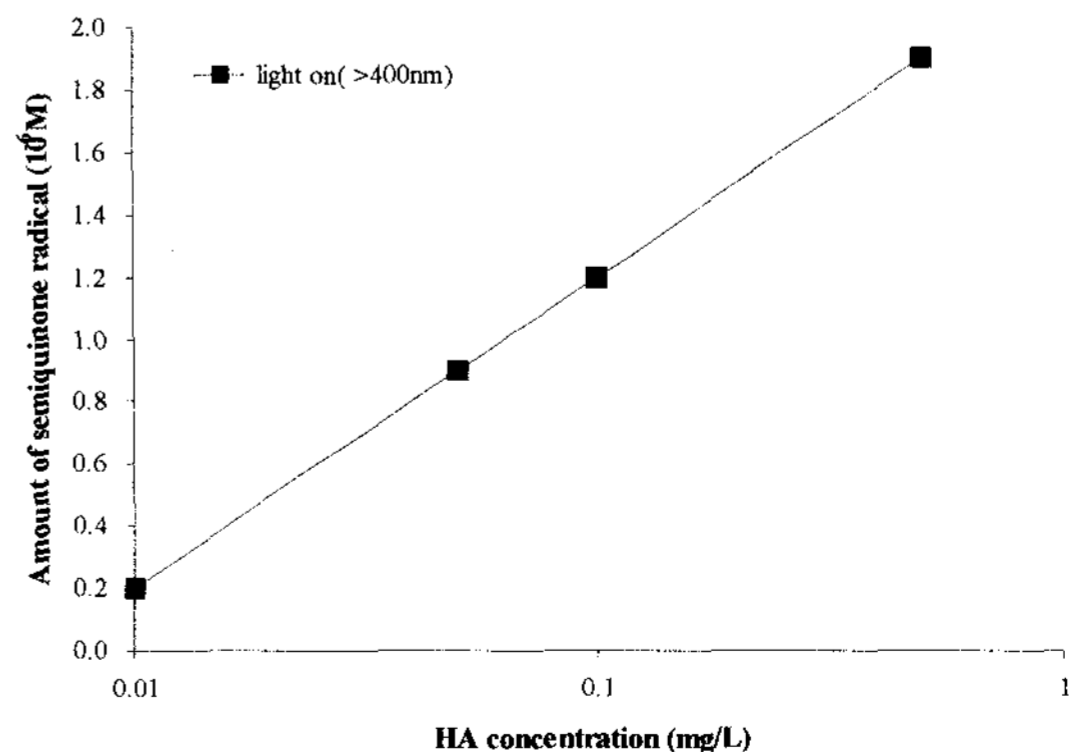


Fig. 3. Amount of semiquinone radical generated by irradiation (>400 nm, 10 min) in HA solutions.

다는 알칼리성 용액에서 그 생성량 변화가 뚜렷하게 나타났다. pH 7.4와 pH 10의 결과를 비교해 보면 약 5배 정도의 차이가 나타났다. 이러한 결과는 알칼리영역에서 -COOH, R-OH의 해리도가 높다는 결과와도 일치한다<sup>3)</sup>. 따라서 휴믹물질은 높은 pH상태(즉 알칼리성)에서 semiquinone radical을 더욱 많이 발생시키는 것으로 판단된다. 한편, 염도에 의한 semiquinone radical 발생 영향을 조사하기 위해서 NaCl과 CaCl<sub>2</sub>를 사용하였으며 각각 0.001, 0.01, 0.05, 0.1 그리고 0.5 mg/L의 농도영역에서 관찰하였다. Fig. 5는 pH와 NaCl의 농도를 조절한 HA 용액을 준비하여 10분 후 조사하고 그 결과를 나타낸 것이다. NaCl의 일정농도 하에서 semiquinone radical량은 pH 의존적으로 증가하였고 고정된 pH값에서는

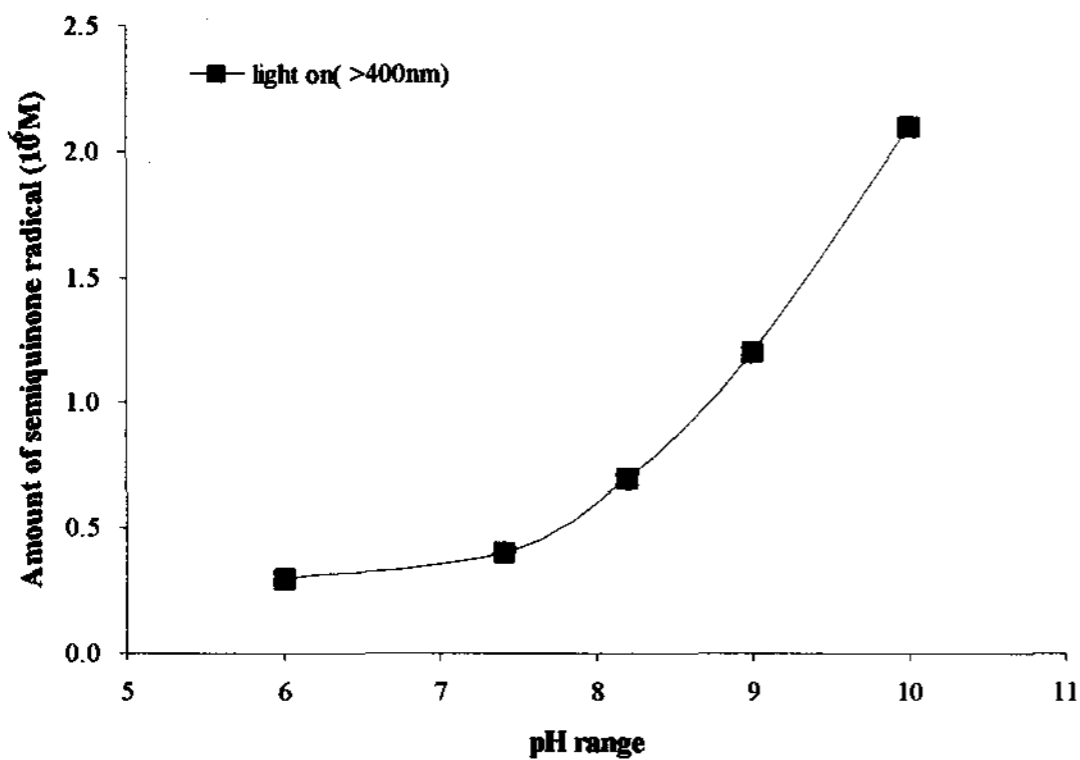


Fig. 4. Effects of pH on the generation of semiquinone radical during irradiation(>400 nm, 10 min) in HA(0.1 mg/L) solution.

NaCl 농도가 증가함에 따라 그 크기도 증가하였지만 0.05 mg/L이상의 농도에서는 오히려 감소되었다. 한편 Baalousha등<sup>4)</sup>은 NaCl과 CaCl<sub>2</sub>는 0.05 mg/L 이상의 농도에서 HA의 크기가 감소된다고 보고하였다. 따라서 0.05 mg/L 이상의 NaCl 농도에서 semiquinone radical의 생성량이 감소되는 것은 HA의 크기감소와 상관성이 있을 것으로 판단된다. Fig. 6은 pH와 CaCl<sub>2</sub>의 농도를 조절한 HA 용액을 준비하여 10분(Fig. 6a), 120분(Fig. 6b) 후 조사하고 그 결과를 나타낸 것이다. HA와 CaCl<sub>2</sub>의 접촉시간(10분, 120분)과 상관없이 pH 7.4와 8.2에서 semiquinone radical량은 CaCl<sub>2</sub> 농도 의존적으로 증가하다 0.05 mg/L

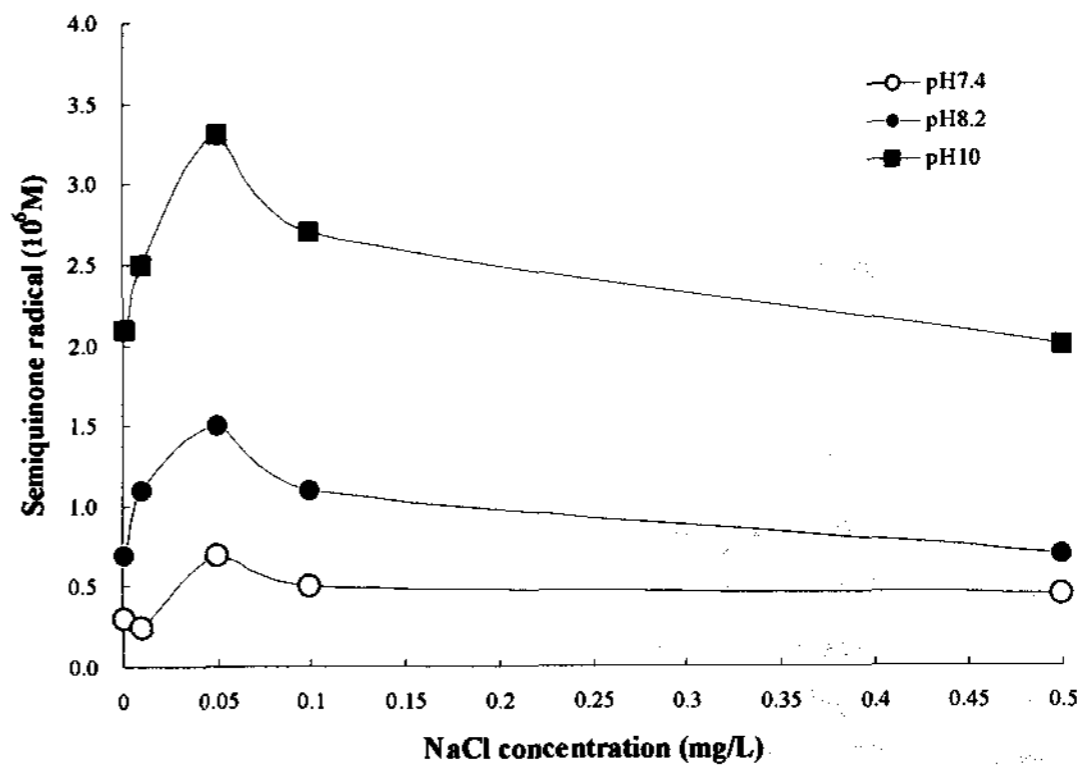


Fig. 5. Amount of semiquinone radical generated by HA(0.1 mg/L) and NaCl solution with various NaCl concentrations in the range of 0.001-0.5 mg/L at pH 7.4, 8.2, and 10.0, 10min after the addition of NaCl.

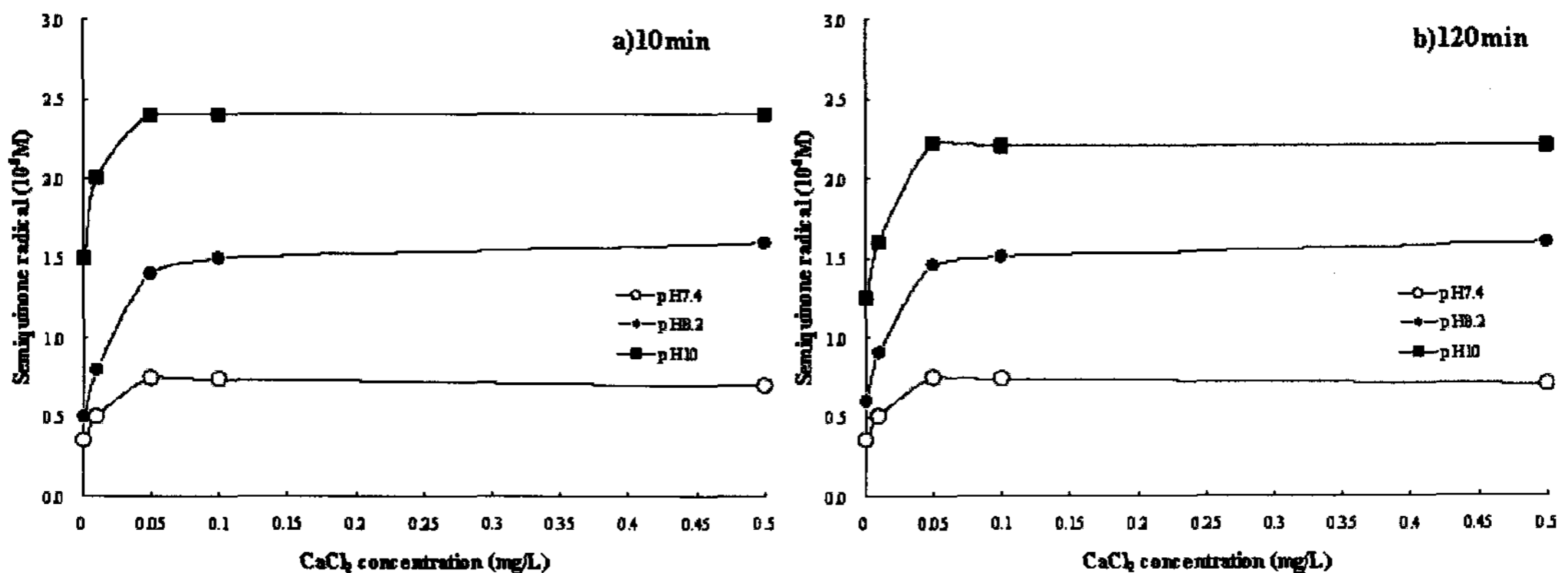


Fig. 6. Amount of semiquinone radical generated by HA(0.1 mg/L) and CaCl<sub>2</sub> solution with various CaCl<sub>2</sub> concentrations in the range of 0.001-0.5 mg/L at pH 7.4, 8.2, and 10.0, 10 min(a) and 120 min(b) after the addition of NaCl.

이상에서 생성량 변화가 나타나지 않았으며 고정된  $\text{CaCl}_2$  농도에서는 pH가 알칼리성으로 변함에 따라 그 생성량도 증가하였다. 반면, pH 10에서는 HA와  $\text{CaCl}_2$ 를 120분 접촉시키면 semiquinone radical량이 감소되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 알칼리성 용액에서 접촉시간에 의한 생성량 변화가 발생하고 그 변화는 해리된  $\text{Ca}^{2+}$  양이온에 의해 HA의

크기를 감소시키기 때문으로 판단된다. 한편, Palmer와 Von Qandruszka<sup>12)</sup>는 pH변화가 이온세기에 영향을 주며 양이온의 수가 증가할수록 HA의 크기가 감소한다고 보고하였다. 이러한 고찰은 NaCl보다 양이온의 수가 많은  $\text{CaCl}_2$ 를 첨가한 실험에서 semiquinone radical생성량이 감소되는 본 실험결과와 일치한다(Fig. 5와 6). 따라서 HA로부터 생성되는

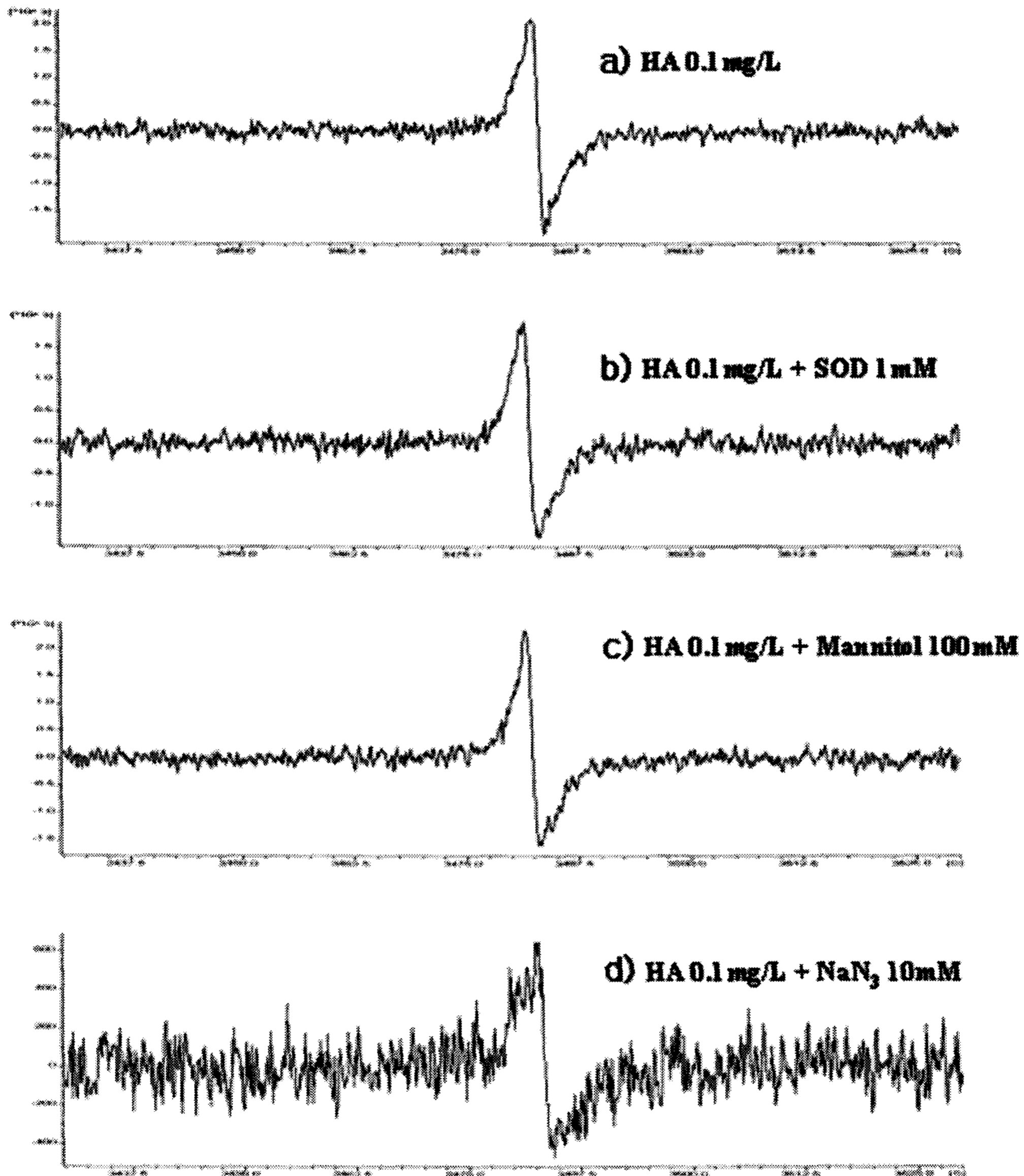


Fig. 7. Effect of radical scavengers added in humic acid solution on the signal intensity of ESR spectrum generated by irradiation (>400 nm).

semiquinone radical은 함께 존재하는 양이온의 수에 따라 영향을 받을 것으로 판단된다. 한편 일반적으로 염분이 존재하면 이들의 스크리닝 효과에 의해서 해리도가 감소하지만 본 실험에서는 일정농도까지(0.05 mg/L) semiquinone radical의 생성량이 증가하는 것으로 나타나 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편, Baalousha 등<sup>4)</sup>은 pH와 염도에 따라서 휴믹물질의 크기 또는 표면적이 변화된다고 보고하였다. 그들은 pH와 염도 증가에 따라서 휴믹물질의 표면적이 커지며 CaCl<sub>2</sub>의 농도가 0.05 mg/L 이상에서는 응집이 진행된다고 주장하였다. 또한 pH가 상승함에 따라 휴믹구조 중 -COOH와 R-OH의 해리도 높아지며 그 구조도 변화된다<sup>3)</sup>. 이러한 고찰은 본 실험에서 나타난 결과와도 일치하였다. 따라서 pH와 염도 증가에 의한 semiquinone radical 발생량 변화는 HA의 구조변화에 기인하는 것으로 판단된다.

### 3.4. HA 용액으로부터 semiquinone radical의 생성기전

다수의 연구에서 휴믹물질이 superoxide anion(O<sub>2</sub><sup>-</sup>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 단일산소와 같은 활성산소를 중간생성물로 만드는 sensitizer와 precursor로 활동한다고 보고하였다<sup>13~20)</sup>. 또한, Skurlatov 등<sup>20)</sup>은 휴믹물질이 빛에 의해 조사되면, •O<sub>2</sub><sup>-</sup>의 생성속도보다(K<sub>1</sub><10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>)는 단일산소의 생성속도(K<sub>2</sub>=1~3 × 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>)가 더욱 빠르며 휴믹물질로부터 생성되는 주요 활성산소 종은 단일산소일 것이라고 발표하였다. 그러나, Nico 등<sup>21)</sup>은 •O<sub>2</sub><sup>-</sup>와 •OH가 휴믹물질에서 발생하는 주요 활성산소 종이라 보고하였다.

Fig. 7은 HA 용액을 조사할 때 생성되는 semiquinone radical이 어떤 활성산소 종에 의존하고 있는지 관찰한 결과이다. Superoxide anion radical 소거제인 SOD를 HA 용액에 첨가하여 조사한 결과, semiquinone radical 스펙트럼의 크기 변화는 나타나지 않았다(Fig. 7b). 또한, hydroxyl radical 소거제인 mannitol를 첨가한 실험에서도 스펙트럼의 크기 변화는 없었다(Fig. 7c). 반면, 강력한 단일산소 소거제로 사용되는 NaN<sub>3</sub>를 HA 용액에 첨가하여 조사한 결과, semiquinone radical 스펙트럼의 크기가 70% 이상 감소되었다(Fig. 7d).

이러한 결과로부터 조사된 HA 용액으로부터 생

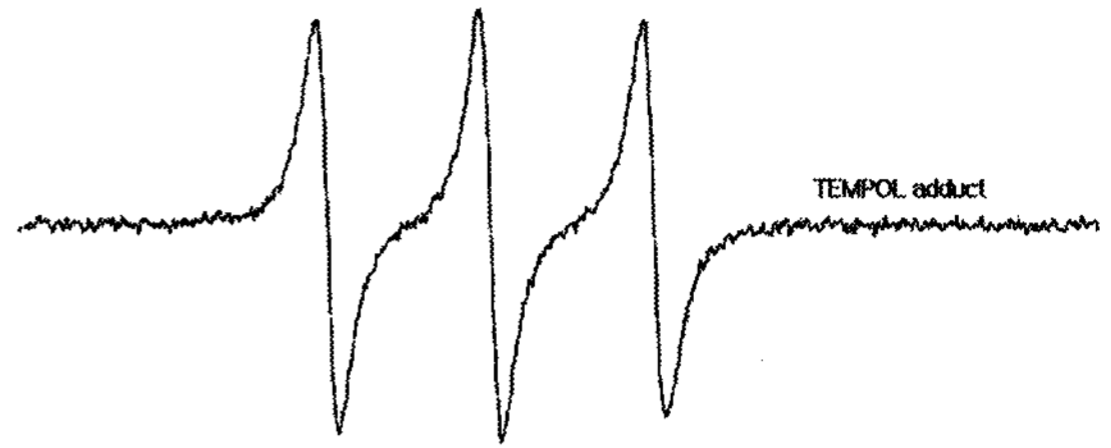


Fig. 8. ESR spectrum of TEMPOL adduct generated by reactive TEMPL with singlet oxygen radical.

성된 semiquinone radical은 단일산소에 의하여 만들어졌을 것으로 판단된다. 이러한 가능성을 검토하기 위해서 선택적으로 단일산소만을 trap하여 TEMPOL adduct를 형성하는 TEMPL를 실험에 이용하였다. Fig. 8에 나타난 스펙트럼의 g-value는 2.0060이고 hyperfine splitting constant(hfc)는 1.588 mT이다. 이러한 ESR 특성은 TEMPL와 단일산소와 결합하여 생성되는 전형적인 TEMPOL(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) radical의 것으로서 Skurlatov 등<sup>20)</sup>의 결과와도 일치하였다. 따라서, HA는 활성산소 중간생성물로서 superoxide anion radical보다는 단일산소를 생성하는 sensitizer로 활동할 가능성이 높을 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서 HA 용액으로부터 생성되는 radical를 정량화하고 pH와 염도의 변화에 따른 영향, 그리고 HA에서 radical 생성기전에 미치는 주요 인자를 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HA 용액으로부터 생성된 ESR 스펙트럼은 HA에 존재하는 방향족 구조물질로부터 생성되는 semiquinone radical로 확인되었다.

2) HA 용액 0.1 mg/L로부터 생성되는 semiquinone radical량은 1.2 × 10<sup>-6</sup>M이며 이러한 생성량은 HA 농도 의존적으로 증가하였고, pH와 염도변화에 의해 정량적으로 영향을 받았다.

3) HA로부터 생성되는 주요 활성산소 종은 단일산소로 확인되었으며 이들은 HA 용액에서 semiquinone radical의 생성반응기전에 영향을 주는 주요 인자로 판명되었다.

## 감사의 글

이 논문은 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 신진교수연구사업 지원을 받아 연구되었습니다.

## 참고 문헌

- 1) 유명진, 김용환, 한인섭, 김현철, 2004, 다양한 생성 지로부터 분리된 휴믹물질의 물리·화학적 및 구조적 특성에 따른 활성탄 흡착특성의 평가, 대한환경공학회지, 26(9), 1031-1037.
- 2) Hoigne J., Faust B. C., Haag W. R., Scully F. E. J., Zepp R. G., 1989, Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants. In: Suffet I.H., MacCarthy P.(Eds.), Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, Am. Chem. Soc., Washington DC, pp. 363-381.
- 3) Powell H. K. J., Fenton E., 1997, Size fractionation of humic substances: Effect on protonation and metal binding properties, Anal. Chim. Acta, 334, 27-28.
- 4) Baalousha M., Motelica-Heino M., Coustumer P. L., 2006, Congormation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time, Colloids and Surfaces, 272, 48-55.
- 5) Wang Y., Combe C., Clark M. M., 2001, The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid, J. Membr. Sci., 183(1), 49-60.
- 6) Riggle J., Wandruszka R. V., 2002, Conductometric characterization of dissolved humic materials, Talanta, 57(3), 519-526.
- 7) Warwick P. W., Hall A., Pasnley V., Bryan N. D., Griffin D., 2000, Modelling the effect of humic substances on the transport of europium through porous media: a comparison of equilibrium and equilibrium/kinetic models, J. Contam. Hydrol., 42(1), 19-34.
- 8) Polewski K., Slawinska D., Slawinski J., 2002, The role of ortho-and para-semiquinones in the chemiluminescence and antioxidizing activity of humus substances. In: Stanley P.E., Kricka L.J.(Eds.), Bioluminescence & Chemiluminescence. World Scientific, New Jersey, 161-164.
- 9) Polewski K., Slawinska D., Slawinski J., Pawlak A., 2005, The effect of UV and visible light radiation on natural humic acid EPR spectral and kinetic studies, Geoderma, 126, 291-299.
- 10) Steelink C., Tollin G., 1966, Biological polymers related to catechol: electron paramagnetic resonance and infrared studies of melanin, tannin, lignin, humic acid and hydroxyquinones, Biochim. Biophys. Acta 112, 337-343.
- 11) Senesi N., Schnitzer M., 1977, Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid, Soil Sci., 123, 224-234.
- 12) Palmer N. E., Von Wandruszka R., 1999, Characterization of humic acid size fractions by SEC and MALS, Organic Geochemistry, 30(4), 229-235.
- 13) Slawinska D., Slawinski J., Sarna T., 1975a, Effect of light on EPR spectra of humic acids, J. Soil Sci., 26, 93-99.
- 14) Slawinska D., Slawinski J., Sarna T., 1975b, Photoinduced luminescence and ESR signals of polyphenols and quinone polymers, photochem. Photobiol., 21, 393-396.
- 15) Slawinski J., Puzyna W., Slawinska D., 1978a, Chemiluminescence during photooxidation of melanins and soil humic acids arising from a singlet oxygen mechanism, Photochem. Photobiol., 28, 459-463.
- 16) Senesi N., 1990, Application of ESR spectroscopy in soil chemistry, Stewart, B.A. Adv. Soil Sci. Springer Verlag, Heidelberg, 77-130.
- 17) Cooper W. I., Zika R. G., Petasne R. G., Fischer A. M., 1989, Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species, In: Suffet I.H., MacCarthy P.(Eds.), Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants, Am. Chem. Soc., Washington DC, 333-362.
- 18) Canonica S., Hoigne J., 1995, Enhanced oxidation of methoxy phenols at micromolar concentration photosensitized by dissolved organic material, Chemosphere, 30, 2365-2374.
- 19) Aguer J. P., Richard C., 1996, Reactive species produced on irradiation at 365nm of aqueous solutions of humic acids, J. Photochem. Photobiol., A Chem., 93, 193-198.
- 20) Skurlatov Y. I., Ernestova L. S., Vichutinskaya E. V., Samsonov D. P., Semenova I. V., Rod'ko I. Y., Shvidky V. O., Pervunina R. I., Kemp T. J., 1997, Photochemical transformation of polychlorinated phenols, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 107, 207-213.
- 21) Nico P. S., Anastasio C., Zasoski R. J., 2002, Rapid photo-oxidation of Mn(II) mediated by humic substances, Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(23), 4047-4056.