ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 9, No. 1, 1996
Printed in the Republic of Korea

# Humic Acid와 화학물질간의 결합상수 측정

육근성† · 김용화*
국립기술품질원 공업용수시험과
*한국화학연구소 환경독성연구실
(1995. 7. 18. 접수)

# Measurement of Binding Constant between Chemical Compound and Humic Acid

**Keun-Sung Yook† and Yong-Hwa Kim***
*Industrial Water Testing Division, NITQ, Kwachun 427-010, Korea*
**Environmental Toxicology Lab., KRICT, Taejon 305-600, Korea*
(Received July. 18, 1995)

**요약 :** 수계에서 화학물질의 독성에 대한 humic acid(HA)의 영향을 예측하기 위하여 HA와 화학물질간의 결합상수($K_B$)를 equilibrium dialysis를 이용하여 cartap, diazinon, fenobucarb, pentachlorophenol, P,P′-DDT를 대상으로 측정하였다. $K_B$의 실험치 및 옥탄올/물 분배계수를 이용한 예측치로부터 대상 화합물 중 P,P′-DDT를 제외하고는 HA에 의해 수계 독성에 영향을 줄만한 농도의 감소는 없을 것으로 추정되었다. 실제 자연환경에서는 $K_B \geq 10^5$ 또는 $K_{OW} \geq 10^6$ ($\log K_{OW} \geq 6$)인 화학물질에 대해서만 HA에 의한 독성감소 효과를 기대할 수 있는 것으로 생각되었다.

**Abstract :** The extent of binding($K_B$) between chemical compound and humic acid was measured as an indicator of decrease in toxicity. From the experimental $K_B$ and estimated $K_B$ calculated from $K_{OW}$, no reduction of toxicity among test chemicals in aquatic systems were predicted except P,P′-DDT. The effect of humic acid on aquatic organisms is not expected to be significant for the compounds with $K_B \leq 10^5$ or $K_{OW} \leq 10^6$.

**Key words :** Humic acid, Binding constant, Equilibrium dialysis, log $K_{OW}$

## 1. 서 론

환경 중에서 화학물질의 독성을 예측하고 신뢰성 있는 수질 기준치를 마련하기 위해서는 수계에서 화학물질의 behavior를 이해하는 일이 중요하다. 그러나 현재 화합물들과 수계에 녹아 있는 유기물질들과의 상호작용에 관한 연구의 부족으로 화학물질의 영향을 정확히 예측하기 어렵다. 수중에 녹아 있는 유기물 중 가장 많은 관심의 대상이 되고 있는 물질은 humic substance이다. 이 중 humic acid(HA)는 유기오염물질과 결합하여 안정한 착화합물을 형성하며[1,2], HA와 결합한 오염물질은 수서생물계가 취할 수 없게 되어 생물이용성(bioavailability)이 줄어든다.[3~5] 이와 같은 결과는 오염물질의 축적(accumulation)과 독성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[6~8]

수계에서 오염물질의 생물이용성, 축적, 독성에 대한

HA의 영향을 예측하기 위해서는 우선 HA와 오염물질간의 결합 정도를 나타내는 결합상수(binding constant, $K_B$)를 아는 것이 가장 중요하다. 어떤 화합물의 $K_B$는 소수성을 나타내는 옥탄올/물 분배상수($\log K_{OW}$)와 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으며[1,9,10], $\log K_{OW}$값이 큰 화합물은 결합이 잘 되며 $\log K_{OW}<4$인 화합물은 HA와 잘 결합하지 않는 것으로 보고되었다.[1] 따라서 그 동안의 연구도 대부분 DDT, PCB, PAH 등과 같은 소수성이 큰 화합물에 치중되었다. 그러나 현재 사용되고 있는 상당수의 화학물질은 소수성이 작은, 물에 잘 녹는 화합물들로 HA가 이들 화합물의 독성에 미치는 영향을 정확히 파악하는 일이 중요하나 이에 관한 연구는 극히 드문 실정이다.[12,13]

본 연구에서는 수계에서 오염물질의 독성을 평가할 때, $K_B$를 실험적으로 측정하지 않고 $\log K_{OW}$값을 이용하여 스크리닝할 수 있도록 $\log K_{OW}$값의 기준을 마련하고자 하였다. Carter 등은[1] HA와 잘 결합하는 소수성 화합물의 기준을 $\log K_{OW}\geq 4$로 결론지었으나, 그들 연구대상 화합물 중 $\log K_{OW}<4$인 화합물은 $\log K_{OW}=3.7$인 lindane 한 종류로 이와 같은 결론을 내리기에는 자료가 불충분하다고 생각되었다. 따라서 본 연구는 대상 화합물로 소수성이 작은 유기인계 diazinon과 카바메이트계 fenobucarb, $\log K_{OW}$가 크며 급성 독성이 높고 미생물 분해가 어려운 DDT, 소수성이 크며 발암물질인 pentachlorophenol 외에 cartap을 선정하였다. Cartap을 선정한 이유는 HA는 많은 수의 carboxyl과 alcohol group을 포함하고 있는 것으로 알려져 있으며[11], 이와 같은 친수성 ionic moiety를 가지고 있다면 cartap과 같이 물에 잘 녹는 이온성 화합물의 경우 HA와 결합하여 나타내는 독성의 변화를 조사하고자 하였다. 이와 같은 화합물의 $K_B$는 가장 많이 사용되고 있는 equilibrium dialysis[5,10,12,13]를 이용하여 측정하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 시약

시험물질인 cartap(순도 98%)과 diazinon(순도 95%)은 성보화학, fenobucarb(순도 97%)는 동방농약, pentachlorophenol(PCP, 순도 99%)은 Aldrich, P,P′-DDT(순도 99.48%)는 미국 EPA 제품을 각각 사용하였다. 실험에 사용한 물은 탈이온수로 1차 증류수를 NANO PURE Ⅱ(미국 Barnstead 제품)를 통과시켜 얻었다. Methylene chloride(MC)와 methanol은 Burdick & Jackson(B & J Brand, High Purity Solvent) 제품을, acetone과 hexane은 일본 Wako Pure Chemical(잔류농약 시험용) 제품을 각각 사용하였다. Buffer 제조에 필요한 potassium dihydrogen phosphate($KH_2PO_4$), sodium hydroxide(NaOH), citric acid($H_3C_6H_5O_7\cdot H_2O$), boric acid($H_3BO_3$), trisodium phosphate($Na_3PO_4\cdot 2H_2O$) 등은 일본 Junsei Chemical사의 특급시약을 사용하였다. Sodium azide는 순도 99.0% 이상(일본 Showa Chemical)을, anhydrous sodium sulfate는 특급(일본 Kanto Chemical), humic acid(sodium salt)는 Aldrich 제품의 technical grade를 사용하였다. Dialysis tubing은 미국 Spectrum사의 Spectra/Por 6(MWCO 1000 daltons)를 Spectra/Por closures와 함께 사용하였다.

### 2. 2. 기기 및 분석조건

UV-Visible Spectrophotometer는 Shimadzu UV-265형을 사용하였다. 기체크로마토그래프는 Varian 3700형으로 컬럼은 DB-1(30m×0.25mm i.d., 0.25㎛ film), split mode로 시료는 1㎕씩 주입하였으며 분석조건은 *Table* 1과 같다. HPLC는 JASCO 제품으로 UV 검출기를 사용하였으며 PCP의 분석조건은 다음과 같다 : 컬럼 : Phenomenex사 Ultracarb ODS 20 (5㎛, 250×4.6mm), 이동상 : 100% Methanol, 검출파장 : 254nm, 유속 : 1.0㎖/min, 시료부피 : 10㎕. 원심분리기는 Beckman J2-21M/E형으로 25℃, 10,000×g(9,200rpm)에서 30분간 원심분리하였다.

### 2. 3. 실험

#### 2. 3. 1. Buffer 용액 제조

0.01M $KH_2PO_4$ 500㎖와 0.01M NaOH 291㎖를 혼합한 후, 탈이온수를 넣어 1ℓ의 용액을 만들었다. 이 용액을 탈이온수로 10배 희석하여 0.5mM $KH_2PO_4$와 0.29mM NaOH, ionic strength(Ⅰ)가 0.003인 pH 7 buffer 용액을 제조하였다. $H_3BO_3$ 12.37g과 $H_3C_6H_5O_7\cdot H_2O$ 10.51g을 탈이온수에 녹여 1ℓ의 용액(0.20M boric acid+0.05M citric acid)을 만든 다음, 이 용액 390㎖와 0.10M trisodium phosphate 610㎖를 혼합하여 pH 8.5 buffer 용액을 준비하였다. 그 결과 이 용액은 7.8mM boric acid, 1.95mM citric acid,

*Table* 1. Experimental Condition of GC

| Compound | Temperature(℃) | | | Detector type | $N^2$ (ml/min) |
|---|---|---|---|---|---|
| | Column | Injector | Detector | | |
| Cartap | 150 | 250 | 300 | TSD* | 25 |
| Diazinon | 220 | 250 | 300 | TSD | 30 |
| Fenobucab | 200 | 250 | 300 | TSD | 25 |
| P,P´-DDT | 240 | 250 | 300 | ECD** | 40 |

* TSD : Thermionic Specific Detector.
** ECD : Electron Capture Detector.

6.1mM trisodium phosphate를 포함하였으며 I=0.08 이었다. 위와 같이 만들어진 buffer 용액들은 pore size가 0.45㎛인 membrane filter(Whatman, WCN Type)를 통과시켜 입자를 제거한 후 사용하였다.

**2. 3. 2. Humic acid(HA) 용액 제조**

Aldrich HA 15mg을 탈이온수에 녹여 100ml 용액을 만들었다. 이와 같이 준비된 150mg/l의 HA는 25℃, 10,000×g(9,200rpm)에서 30분간 원심분리한 후, 0.45㎛ filter를 통과시켜 입자를 제거하였다. 15mg/l의 HA는 150mg/l HA를 적합한 pH의 buffer 용액으로 10배 희석하여 제조하였다.

**2. 3. 3. Equilibrium dialysis**

Spectra/Por 6 dialysis tubing은 방부제인 sodium azide($NaN_3$)를 제거하기 위하여 탈이온수로 3회 씻은 후, 한쪽 끝을 Spectra/Por closure로 묶었다. Dialysis tubing 안에 15mg/l의 HA를 30ml 채운 후 다른 한쪽 끝도 closure로 묶었다. 이 때 control의 경우는 HA 대신 buffer 용액을 넣었다. 250ml의 비커에 250ml의 buffer 용액을 부은 후, 미생물 활동을 막기 위하여 0.02g $NaN_3$를 넣고 메탄올에 녹인 시험물질을 spiking하였다. 비커에 있는 혼합물을 잘 섞은 후, dialysis tubing을 비커 안에 넣고 plastic foil과 aluminum foil로 비커를 봉하였다. 비커를 24.5±0.5℃의 incubator에 옮긴 후, magnetic stirrer로 4일 동안 계속 저어 주었다.

P,P´-DDT의 경우는 1l의 눈금실린더에 1l의 buffer 용액, 0.08g $NaN_3$를 넣고 아세톤에 녹인 표준물질을 spiking하였다. Dialysis tubing에는 150mg/l의 HA를 100ml 넣었으며 실험은 5.5일 동안 진행시켰다.

**2. 3. 4. 분석**

**(1) Diazinon과 Fenobucarb의 분석**

Dialysis tubing 안과 밖의 용액을 각각 10ml씩 취하여 50ml의 Teflon-lined screw cap test tube에 넣고 10ml의 MC로 5분간 추출하였다. 추출을 3회 반복한 후, MC 추출액은 20g의 무수황산소다를 통과시켜 수분을 제거한 후, 감압농축기를 이용하여 약 5ml로 농축하였다. MC 농축액을 20ml의 Teflon병에 옮긴 후 질소를 이용하여 용매를 증발시킨 후, n-hexane을 가하여 최종 부피를 0.5ml로 만들었다. Dialysis tubing 안과 밖의 용액에 대해 위 과정을 각각 2회씩 반복 실험하였다.

**(2) Cartap의 분석**

pH 7 buffer 용액에서 실험한 경우는 dialysis tubing 안과 밖의 용액을 각각 22ml씩 취한 후, 0.5M NaOH를 8ml 가하여 pH를 약 12로 조정한 후 약 1시간 동안 저어 주었다. 이 용액 중 14ml를 취하여 10ml의 MC로 5분간씩 3회 반복 추출한 후, 수분제거, 감압농축, 질소증발 등의 과정을 진행하였다. 최종적으로 methanol을 가하여 부피를 0.5ml로 만들었다.

pH 8.5 buffer 용액에서 실험한 경우에는, dialysis tubing 안과 밖의 용액을 각각 20ml씩 취한 후, 0.5M NaOH를 2ml 가하여 pH를 약 12로 조정한 후 약 1시간 동안 저어 주었다. 이 용액 중 11ml를 취하여 추출과 농축과정을 위와 같은 방법으로 진행하였으며, 각 조건에서 2회씩 반복 실험하였다.

**(3) PCP의 분석**

Dialysis tubing 안과 밖의 용액을 각각 30ml씩 취한 후, 35% HCl을 0.04ml 가하여 pH를 2 이하로 조정한 후 약 1시간 동안 저어 주었다. 이 용액 중 10ml를 test tube에 옮긴 후 10ml의 MC로 5분간 3회 반복 추

출하였다. MC 추출액은 수분제거, 감압농축, 질소증발 과정을 거친 후, methanol을 가하여 최종 부피를 1.0ml로 만들었다.

**(4) P,P′-DDT의 분석**

Dialysis tubing 안의 용액(100ml)과 밖의 용액(1l)을 취하여, 각각 100ml의 MC로 5분간 3회 반복 추출하였다. MC 추출액은 30g의 무수황산소다로 수분을 제거한 후, 감압농축, 질소증발 과정을 거친 후, acetone을 가하여 최종 부피를 1.0ml로 만들었다. Dialysis tubing 안과 밖의 용액에 대해 각각 2회씩 반복 실험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. Dissolved Organic Carbon(DOC) 측정

DOC 측정을 위한 표준용액은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 100mg acetic acid를 탈이온수에 녹여 100ml 용액을 만들었다. 이 용액은 400mg/l C에 해당하는 것으로 검량곡선 측정시 탈이온수로 희석하여 사용하였다. 검량곡선은 UV-Visible spectrophotometer를 사용하여 336nm에서 DOC 표준용액의 흡광도를 측정한 후, DOC 농도와의 관계로 표시하였다.

탈이온수를 사용하여 2. 3. 2에서 만든 150mg/l의 HA 표준용액을 적합한 농도로 희석한 후, 336nm에서 HA 용액의 UV 흡광도를 측정하여 HA 농도와 흡광도의 관계를 나타내는 검량곡선을 작성하였다.

위에서 얻은 DOC 농도와 UV 흡광도, HA 농도와 UV 흡광도의 관계로부터 HA 농도와 DOC 농도의 관계(*Fig.* 1)를 구할 수 있으므로 HA의 농도로부터 DOC 농도를 계산하였다.

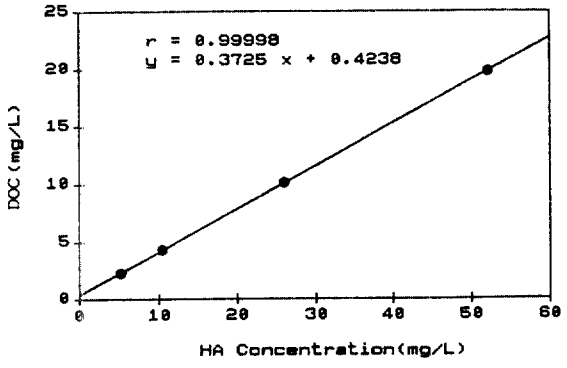


*Fig.* 1. Plot of DOC vs. HA.

### 3. 2. 회수율

pH 7 buffer 용액에 cartap, diazinon, fenobucarb, P,P′-DDT, PCP를 각각 spiking하여 3회씩 반복한 실험의 평균 회수율은 *Table* 2와 같으며, 5종 화합물들은 모두 좋은 회수율을 보였다. HA와 결합한 화합물들이 완전히 추출되는지를 조사하기 위하여 150mg/l의 HA 용액에 P,P′-DDT를 1.05μg/l의 농도로 첨가한 결과, HA가 화합물 분석에 방해가 되지 않으며 HA로부터 완전히 회수됨을 알 수 있었다.

*Table* 2. Recovery of Compound

| Compound | Spiked concn. (μg/l) | % Recovery (Mean±S. D) |
|---|---|---|
| Cartap | 154 | 100.3±2.2 |
| Diazinon | 60.7 | 92.3±1.9 |
| Fenobucarb | 17.6 | 97.2±6.0 |
| P,P′-DDT | 14 | 101.4±9.5 |
| | 1.05* | 104.6±7.7 |
| PCP | 120 | 89.7±5.5 |

* pH 7 buffer 용액 대신 150mg/l의 HA에 spiking.

### 3. 3. Equilibrium dialysis

Dialysis tubing 안과 밖의 용액이 평형에 도달하는 기간을 측정하기 위하여 dialysis tubing 안에 HA 대신 pH 7 buffer 용액을 채우고 cartap은 2일, diazinon, fenobucarb, PCP는 3일, P,P′-DDT는 4일 동안 24.5±0.5℃에서 dialysis를 진행한 결과 모두 평형에 도달하였다. 그러나 보다 충분한 기간을 할당하기 위하여 P,P′-DDT를 제외한 4종의 화합물은 4일 동안, P,P′-DDT는 5.5일 동안 dialysis를 계속하였으며, 각 화합물에 대해 3~4회씩 반복 실험하였다.

Dialysis tubing 안에는 15mg/l의 HA를 30ml, tubing 밖에는 250ml의 buffer를 넣어 dialysis에 사용한 용액의 총 부피는 280ml였다. *Fig.* 1에서 5mg/l와 150mg/l의 HA는 각각 5.8mg/l와 56mg/l의 DOC에 해당하므로 dialysis에 사용한 용액 전체에 대한 DOC의 농도는 (5.8μg/ml×30ml)/280ml=0.62μg/ml, P,P′-DDT의 경우는 (56μg/ml×100ml)/1100ml=5.1μg/ml였다.

Equilibrium dialysis의 결과는 *Table* 3과 같다. Dialysis 실험에서 dialysis tube 안쪽의 농도는 완전히

*Table* 3. Results of Equilibrium Dialysis

| Compd. | DOC (mg/l) | pH | I* | Spiked concn. (μg/l) | Dialysis period (day) | N** | Conc. inside(I) and outside(O) the dialysis tube(μg/l) Mean±S. D.(RSD, %) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cartap | 0.62 | 7 | 0.003 | 270.9 | 4 | 3 | I : 179.3±10.4(5.8%)<br>O : 177.2±4.2(2.4%) |
| | 0.62 | 8.5 | 0.08 | 282.8 | 4 | 4 | I : 216.3±3.5(1.6%)<br>O : 212.1±3.0(1.4%) |
| | 0.62 | 8.5 | 0.08 | 282.8 | 2 | 3 | I : 229.4±7.2(3.1%)<br>O : 228.9±9.0(3.9%) |
| Diazinon | 0.62 | 7 | 0.003 | 205.3 | 4 | 4 | I : 154.2±5.0(3.2%)<br>O : 153.3±4.0(2.6%) |
| Fenobucarb | 0.62 | 7 | 0.003 | 94.3 | 4 | 3 | I : 70.5±3.6(5.1%)<br>O : 68.2±1.8(2.6%) |
| PCP | 0.62 | 7 | 0.003 | 100 | 4 | 4 | I : 78.2±1.9(2.5%)<br>O : 80.7±5.5(6.8%) |
| P,P′-DDT | 5.1 | 7 | 0.003 | 0.95 | 5.5 | 3 | I : 2.4±0.25(10.4%)<br>O : 0.33±0.01(4.2%) |

* : Ionic strength of buffer solution.

** : Number of replicates.

용해된 화합물과 HA에 결합된 화합물의 합이며, dialysis tube 밖의 농도는 완전히 용해된 화합물로 간주하므로 tube 안과 밖의 농도 차이로부터 HA와 결합한 화합물을 추정할 수 있다. 따라서 *Table* 3에서 cartap, diazinon, fenobucarb, PCP의 dialysis tube 안과 밖의 농도를 비교할 때 실험오차를 감안하면 차이가 전혀 없으므로 위 실험조건에서 4종 화합물은 HA와 결합하지 않음을 알 수 있었다.

P,P′-DDT의 결합상수($K_B$)를 계산하면

$$K_B = \frac{\text{ng of bound compound/kg DOC}}{\text{ng of free compound/}l\text{ water}}$$

free DDT의 농도=0.33μg/l

free DDT의 무게=0.33μg/l×1.1l

=0.363μg=363ng

bound DDT의 농도=(2.4−0.33)μg/l=2.07μg/l

bound DDT의 무게=2.07μg/l×0.1l=0.207μg

=207ng

HA의 무게(DOC로 표시)=56mg/l×0.1l=5.6mg

$=5.6\times10^{-6}$kg

$$K_B = \frac{207\text{ng}/5.6\times10^{-6}\text{kg}}{363\text{ng}/1.1l} = 1.12\times10^5 l/\text{kg}$$

log $K_B$=5.05이며, Aldrich HA를 이용하여 구한 다른 문헌값(*Table* 4)과 비교할 때 약간 낮으나 비교적 비슷한 범위의 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

P,P′-DDT의 결합상수값을 *Table* 5의 옥탄올/물 분배상수와 비교하면 약 5~10%이다. 이 결과는 Aldrich HA를 사용한 경우, $K_B$값은 $K_{OW}$값의 약 0.1의 관계를 보인 다른 연구들[12,14~16]과 비슷한 경향임을 알 수 있었다.

P,P′-DDT를 제외한 4종 화합물의 실험에 사용한 dissolved organic carbon(DOC)의 농도는 보통 자연환경에서의 물의 평균 DOC 농도인 4~5mg/l보다 낮은 값으로, 이 때문에 HA와 화합물의 결합이 관찰되지 않을 가능성이 있다. 따라서 P,P′-DDT와 같은 실

*Table* 4. Comparison of P,P′-DDT Binding Constant (Aldrich HA was used)

| DOC concn. (mg/l) | log $K_B$ | Method | Reference |
|---|---|---|---|
| 9.5 | 5.45 | dialysis | 14 |
| 9.5 | 5.11 | Sep-pak | 14 |
| 8.5 | 5.61 | dialysis | 12 |
| 7.1 | 5.72 | dialysis | 12 |
| 5.1 | 5.05 | dialysis | this study |

*Table* 5. Octanol/Water Partition Coefficiant(log $K_{OW}$) of Compound

| Compound | log $K_{OW}$ | Reference |
|---|---|---|
| Cartap | – | |
| Diazinon | 2.88 | 17 |
| Fenobucarb | 3.3 | 18 |
| PCP | 5.15 | 19 |
| P,P′-DDT | 6.36 | 20 |

험조건에서 4종 화합물 가운데 $K_{OW}$값이 가장 큰 PCP를 대상으로 결합 가능성을 다음과 같이 조사하였다. 먼저 $K_B \fallingdotseq 10^4$이나 PCP는 pKa=4.7인 약산으로 pH 6.5에서 $K_B$는 $\sim 1\times10^3$으로 보고되었다.[19] 따라서 $K_B=5\times10^3$으로 가정하고 HA에 결합하는 PCP의 무게($x$)를 계산하면,

$$\text{dialysis에 사용된 PCP의 무게} = 100\mu g/l \times 1.1l = 110\mu g$$

$$K_B = 5{,}000l/\text{kg} = \frac{x\ \text{ng}/5.6\times10^{-6}\text{kg}}{(110{,}000-x)\text{ng}/1.1l}$$

$$x = 2{,}730\text{ng}$$

$$\%\ \text{of bound PCP} = \frac{2{,}730\mu g}{110\mu g}\times 100 = 2.48\%$$

첨가한 PCP 중 2.48%만이 HA에 결합하며 이 실험에서 사용한 분석방법의 실험오차는 2.48% 이상이므로 결합한 PCP를 감지할 수 없다.

만일 P,P′-DDT와 같은 실험조건에서 DOC의 농도만 10배 증가시킬 경우 PCP의 결합 가능성을 계산하면, 결합한 PCP의 무게($x$)는 22,316ng으로

$$\%\ \text{of bound PCP} = \frac{22.316\mu g}{110\mu g}\times 100 = 20.29\%$$

첨가한 PCP 중 20.29%가 HA에 결합하므로 결합한 PCP의 농도를 분석할 수 있다. 그러므로 DOC 농도가 51 mg/l, PCP 농도가 100μg/l인 조건에서 PCP의 실제 $K_B$가 5,000 정도이면 실험을 통하여 HA와 결합된 정도를 알 수 있다.

51 mg/l의 DOC 농도에서 PCP 농도를 10μg/l로 1/10 감소시킨 경우에 HA와 결합한 PCP의 무게는 2,232ng으로

$$\%\ \text{of bound PCP} = \frac{2{,}232\text{ng}}{11{,}000\text{ng}}\times 100 = 20.29\%$$

PCP의 농도가 100μg/l인 경우와 마찬가지로 20.29%의 PCP가 HA와 결합하는 것을 알 수 있다. 위와 같은 일련의 계산과정을 통해서 DOC의 농도가 HA와의 결합에 중요한 변수임을 알 수 있으며, 51mg/l의 DOC 농도는 실제 자연환경 농도와는 거리가 먼 극히 드문 값으로 $K_B$가 5,000 정도인 화합물이 자연환경에서 HA와 결합하여 나타내는 결과를 감지하는 것은 거의 불가능하다.

$K_B$가 약 $10^5$인 P,P′-DDT의 경우, 5.1mg/l의 DOC 농도와 0.95μg/l의 DDT의 농도는 실제 자연환경값과 유사하며 HA와 결합한 DDT의 양($x$)을 이론적으로 계산해 보면,

$$K_B = 1.12\times10^5 l/\text{kg} = \frac{x\ \text{ng}/5.6\times10^{-6}\text{kg}}{(1{,}000-x)\text{ng}/1.1l}$$

$$x = 363\text{ng}$$

$$\%\ \text{of bound} = \frac{363\text{ng}}{1{,}000\text{ng}}\times 100 = 36.3\%$$

36.3%의 DDT가 HA와 결합하므로 실제 자연환경에서 DDT의 경우 HA에 의한 영향을 관찰할 수 있을 것으로 생각된다.

DOC의 농도가 0.51mg/l일 때 0.95μg/l의 DDT가 HA와 결합하는 양($x$)을 위와 같은 방법으로 계산하면 $x=53.93$ng으로

$$\%\ \text{of bound DDT} = \frac{53.93\text{ng}}{1{,}000\text{ng}}\times 100 = 5.39\%$$

5.39%의 DDT가 HA와 결합하며 이 값은 실험상의 오차범위 내에 있으므로 DOC 농도가 0.51mg/l인 경우

$K_B \fallingdotseq 10^5$인 DDT도 HA에 의한 영향을 관찰하기 어렵다.

## 4. 결 론

PCP와 P,P′-DDT의 예를 통하여, HA와의 결합을 통한 독성감소 등의 영향 등을 예측할 수 있는 가장 중요한 요인은 $K_B$의 크기이며, 또한 $K_B$는 비율이기 때문에 HA(DOC)의 양에 의해서도 영향을 받는 것을 알 수 있었으며 실제 자연환경에서는 $K_B \geq 10^5$ 또는 $K_B \fallingdotseq 0.1\ K_{ow}$ 관계를 적용하면 $K_{ow} \geq 10^6$($\log K_{ow} \geq 6$)인 화합물들에 대해서만 HA에 의한 독성감소 등의 효과를 기대할 수 있다고 생각되었다.

실제 자연환경 중의 HA는 Aldrich HA 등과 같은 상업용 HA와는 조성이나 반응성이 다른 것으로 보고되었다.[21,22] 따라서 자연수 중에서 HA를 분리하여 HA 종류에 따른 화합물의 결합크기를 규명하는 일이 앞으로 필요하다.

## 감사의 글

이 연구는 1991년도 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. C. W. Carter and I. H. Suffet, "Fate of Chemicals in the Environment", ACS Symposium series 225, pp. 215-229, ACS, Washington, D. C., U.S.A., 1983.
2. J. P. Hassett and M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1526-1529(1979).
3. J. F. McCarthy and B. D. Jimenez, *Environ. Toxicol. Chem.*, **4**, 511-521(1985).
4. J. Kukkonen, J. F. McCarthy and A. *Oikari, Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **19**. 551-557(1990).
5. J. Kukkonen and A. Oikari, *Wat. Res.*, **25**, 455-463(1991).
6. K. E. Day, *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 91-101 (1991).
7. M. S. Goodrich, L. H. Dulak, M. A. Friedman and J. J. Lech, *Environ. Toxicol. Chem.*, **10**, 509-515 (1991).
8. D. J. Versteeg and S. J. Shorter, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 571-580(1992).
9. C. T. Chiou, R. L. Malcolm, T. I. Brinton and D. E. Kile, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502-508(1986).
10. J. F. McCarthy and B. D. Jimenez, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1072-1076(1985).
11. S. U. Khan, *J. Environ. Sci. Health*, **B15**, 1071-1090(1980).
12. C. W. Carter and I. H. Suffet, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 735-740(1982).
13. Y.-P. Chin and J. W. Walter, Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 978-984(1989).
14. P. F. Landrum, S. R. Nihart, B. J. Eadie and W. S. Gardner, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 187-192 (1984).
15. C. T. Chiou, D. E. Kile, T. I. Brinton, R. L. Malcolm, J. A. Leenheer and P. MacCarthy, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1231-1234(1987).
16. J. P. Hassett and E. Milic, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 638-643(1985).
17. L. Vittozzi and G. De Angelis, *Aquatic Toxicology*, **19**, 167-204(1991).
18. 김용화 외, "농약이 자연 생태계에 미치는 영향조사 연구 별책", 한국화학연구소, 1990.
19. J. Kukkonen, "Effects of pH and natural humic substances on the accumulation of organic pollutants into two freshwater invertebrates", Springer-Verlag, Berlin, 1989.
20. C. T. Chiou, D. W. Schmedding and M. Manes, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 4-10(1982).
21. R. L. Malcolm and P. MacCarthy, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 904-911(1986).
22. D. Grasso, Y. Chin and W. J. Weber, Jr., *Chemosphere*, **21**, 1181-1197(1990).