

## 풀빅산과 카드뮴(II)과의 착화합 반응 : 풀빅산의 농도와 pH의 영향

崔瑞永 · 鄭鐘鎭 · 田宋熙 · 文熙正\*

한국과학기술원 화학과

(1994. 5. 23 접수)

### Complexation of Cadmium(II) with Soil Fulvic Acid : Effect of pH and Fulvic Acid Concentration

Se Young Choi, Kun Ho Chung, Songhui Jun, and Hichung Moon\*

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and

Technology, Taejeon 305-701, Korea

(Received May 23, 1994)

**요 약.** 토양에서 추출하여 이화학적 성질을 잘 규명한 풀빅산과 카드뮴과의 착화합 반응을 풀빅산의 서로 다른 농도와 다양한 pH 조건하에서 이온 선택성 전극을 이용하여 연구하였다. 결합상수는 Scatchard Plot에 근거한 연속분포모델을 이용하여 구하였다. 이 모델은 결합자리의 성격에 대한 정보 없이도 자연산 유기 고분자의 결합 자리의 다양성을 잘 반영해 줄 수 있다.  $\log K_f(\mu)$ 의 평균값은 pH가 높아질 수록(pH 4.0:  $\mu=3.79\pm 0.74 \text{ l mol}^{-1}$ ; pH 6.0:  $\mu=4.51\pm 0.78 \text{ l mol}^{-1}$ ) 풀빅산의 농도가 묽어질 수록([FA]=50  $\text{mg l}^{-1}$ :  $\mu=4.16\pm 0.60 \text{ l mol}^{-1}$ ; [FA]=151  $\text{mg l}^{-1}$ :  $\mu=3.75\pm 0.56 \text{ l mol}^{-1}$ ) 증가하는 경향을 나타냈다. 가장 강한 결합자리의 결합에 대한 결합상수인 고유결합상수( $\log K_{in}$ )는 pH 4.0과 5.0에서 4.72  $\text{l mol}^{-1}$ 이었으며 pH 6.0에서는 6.03  $\text{l mol}^{-1}$ 으로 증가하는 경향을 나타냈다.

**ABSTRACT.** The complexation of cadmium(II) with a well characterized local soil fulvic acid was investigated at different solution pH and fulvic acid concentration using ion selective electrode. The stability constants were determined using a continuous distribution model based on Scatchard Plot; this model takes into consideration the diversity of cation binding sites on a naturally occurring organic macromolecules even if the nature of the binding sites may not be known. The mean value of  $\log K_f(\mu)$  was found to increase at higher pH(pH 4.0:  $\mu=3.79\pm 0.74 \text{ l mol}^{-1}$ ; pH 6.0:  $\mu=4.51\pm 0.78 \text{ l mol}^{-1}$ ), and in more dilute fulvic acid concentration([FA]=50  $\text{mg l}^{-1}$ :  $\mu=4.16\pm 0.60 \text{ l mol}^{-1}$ ; [FA]=151  $\text{mg l}^{-1}$ :  $\mu=3.75\pm 0.56 \text{ l mol}^{-1}$ ). The intrinsic constant( $\log K_{in}$ ) for binding at the strongest site was measured to be around 4.72  $\text{l mol}^{-1}$  at both pH 4.0 and 5.0, but was found to be increased to 6.03  $\text{l mol}^{-1}$  when pH was 6.0.

### 서 론

자연수계에 섞여 있는 여러 종류의 유기 및 무기성 환경입자(environmental particles)들은 chemical speciation에 커다란 영향을 미친다<sup>1</sup>. 하천수에는 약 5  $\text{mg l}^{-1}$ 의 유기물(DOM: dissolved organic matter)이 녹아 있는데 이 중에는 동식물이 분해되어 생기는 휴믹물질(Humic substance)이 다량 섞여 있다. 휴믹물질은 여러 종류의 작용기를 보유하고 있는 다

전해질성 물질(polyelectrolyte)로서 수용액에 녹아 있는 미량의 중금속이온( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )들과 착화합 반응을 잘하며, 이들 이온의 생물학적 활성(bioavailability)을 증가시킬 수 있다<sup>2</sup>.

우리나라의 하천은 미흡하게 처리된 생활오수와 산업폐수로 심각하게 오염되어 있다. 선진국인 이웃 일본의 경우 오염된 하천수가 농업용수로 사용되어 발생한 itai-itai 환경사고는 수계에서의 chemical

speciation의 중요성을 알려주고 있다<sup>3</sup>. 자연수계에서 생기는 각종 화학종들(chemical species)은 화학평형모델(chemical equilibrium model)들을 사용하여 규명되고 있다<sup>4-8</sup>. 그러나 자연유기 다전해질성 물질인 휴믹물질과 미량의 중금속 이온과의 반응을 확실히 이해하는 과정에는 다소의 어려움이 남아 있다<sup>9</sup>. 그 이유는 첫째, 휴믹물질은 화학적 구조가 잘 알려진 단일 화합물이 아니고 화학적 성질이 유사한 여러 종류의 물질들의 불균일 혼합물(heterogeneous mixture)로 형성되어 있기 때문이다. 분자량별 분광학적(spectroscopic)<sup>10</sup> 조사와 pH 편차 크로마토그래피(pH gradient chromatography)<sup>11</sup> 연구 결과도 휴믹물질의 부분적인 구조를 규명하기보다는 이 물질의 복잡성(complexity)을 증명하는 결과를 얻을 수 있을 뿐이다. 둘째, 휴믹물질에 존재하는 여러 종류의 카르복실기와 페놀기가 어떠한 형태(class)의 결합 자리를 형성하는지가 잘 알려져 있지 않다. 이러한 문제점 때문에 더 복잡하고 다양한 화학평형 모델식(chemical equilibrium model)들이 사용되어 결합상수를 구하고 있다<sup>4-8</sup>.

본 연구에서는 최근 구리(II)와 휴믹산(humic acid)의 착화합 반응 결과를 처리할 때 사용된 Scatchard plot에 근거한 연속분포모델(continuous distribution model)<sup>8</sup>을 이용하여 한국 옥천제 토양에서 얻은 폴빅산과 카드뮴(II) 이온과의 결합상수를 구하였다. 이 모델의 장점은 폴빅산의 결합자리에 관한 정보는 미흡하더라도, 폴빅산의 특징을 고려한 평균결합상수와 표준편차를 얻을 수 있다. 아울러 가장 강한 결합자리의 결합상수인 고유결합상수(intrinsic constant;  $\log K_{im}$ )도 계산하였다. 또한, 결합상수 측정시 많은 영향을 끼치는 리간드의 농도와 pH의 효과도 아울러 검토하였다.

## 실 험

**시료 및 장치.** 착화합 반응에 사용된 폴빅산(FA)은 충북 옥천제 괴산지역의 상부 토양을 채취하여 건조한 후 염기 처리(base digestion)하여 얻었다<sup>12</sup>. 즉, 건조된 토양을 1 M HCl로 충분히 씻어 불순물을 제거한 후 여기에 1 M NaOH를 가하여 휴믹물질을 녹여낸다. 이들 휴믹물질이 녹아있는 수용액의 pH를 약 1.0으로 낮추어 휴믹산(HA)을 침전 분리하고 원

용액층에 남아 있는 폴빅산(FA)은 XAD-8 수지(resin)에 흡착시킨 후, 미량의 무기물을 제거하기 위하여 산으로 중화해서 씻어주고 0.1 M NaOH 용액으로 용출시킨다. 이 용출물을 Dowex-50×8(H<sup>+</sup>) 양성자 이온 교환 수지에 통과시켜 완전히 양성자화(fully protonated)된 상태로 얻은 후 동결 건조하여 고운 분말상태의 고체 시료를 얻었다. 이렇게 얻어진 폴빅산은 화학적, 분광학적 방법을 통해 이화학적 성질을 규명하였다<sup>13</sup>.

FA 모액은 0.180±0.002 g의 고체 FA 시료를 미량의 0.1 M KOH에 녹인 다음 0.1 M KNO<sub>3</sub> 바탕용액(pH 5)을 사용하여 1000 ml로 묽혀서 만들었다. 실험에 사용된 여러 농도의 FA 용액은 모액을 바탕용액으로 묽혀서 만들었고 pH는 0.1 M HNO<sub>3</sub>와 0.1 M KOH를 사용하여 조절하였다. Cd 모액은 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 KNO<sub>3</sub> 바탕용액에 녹인 후 pH를 5.0으로 맞추어 사용하였다. Cd 모액의 농도는 원자흡수분광기(AAS, Instrumental Laboratory, Video 12)로 측정하였다. Cd(II) 선택성 전극(Orion, No. 94-48)은 먼저 polishing strip(Orion, No. 948201)을 사용하여 표면을 30초 정도 갈아준 다음, 기준용액에 넣어 안정한 전위 값이 얻어진 후 사용하였다. 결합하지 않은 카드뮴(Free Cd) 이온 농도는 Cd(II) 선택성 전극(Orion, No. 94-48)과 double junction 기준 전극(Orion, No. 90-02)을 Expandable Ion Analyzer(Orion, EA 920)에 연결시켜 측정하였다. 검정 곡선 작성시에는 FA 용액 대신 100 ml의 바탕용액만을 담은 적정 용기에 적정액을 조금씩 가해가며 적정 실험을 행하였다. Cd 농도 영역 pCd 3.14~6.01, Nernstian 기울기 24.66 mV. 적정 실험은 150 ml 적정용기에 100 ml의 FA 용액을 넣고 질소 분위기 하에서 온도 조절 자기 교반기를 이용하여 일정한 속도와 온도(25±1°C)에서 천천히 저어주며 Cd 모액(1.18×10<sup>-2</sup> M)을 첨가하였다. pH가 같은 용액이 사용되었으므로 pH 변화는 적었고, 소량의 KOH를 사용하여 일정한 pH를 유지시켰다. 각 적정실험은 약 3시간 30분 가량 소요되었으며, 분석결과의 정확성과 정밀성을 높이기 위하여 각 실험 조건에서 반복 실험하였다. 실험에 사용된 시약은 분석 등급 시약이었고, 용액은 3차 증류수를 사용하여 이산화탄소 기체가 없는 장소에서 만들어졌다.

**계산방법.** 화학평형모델 중 Scatchard Plot에 대해서는 많은 보고가 되어 있다<sup>14-16</sup>. Scatchard Plot 방법을 간략하게 요약하면 다전해질 리간드(L)와 금속이온(M)이 결합하면 LM<sub>n</sub>과 같은 착물이 형성된다. n번째 결합자리에서 만들어지는 착물의 안정도 상수(stability constant)는 다음과 같이 표현된다.

$$k_n = \frac{[LM_n]}{[LM_{n-1}][M]} \quad (1)$$

금속이온이 얼마만큼 결합되는지의 결합 정도는 형성상수(formation function)인 v로 정의되며,

$$v = \frac{\text{금속이온이 흡착된 자리수}}{\text{리간드의 전체 농도}} = \frac{M_b}{L_t} \quad (2)$$

여기서 M<sub>b</sub>와 L<sub>t</sub>는 결합된 금속이온의 농도(금속이온 전체 농도에서 결합하지 않은 금속이온 농도를 뺀 결과)와 리간드의 전체 농도를 말한다. 금속이온의 결합자리가 유사하다고 가정하면 v를 아래에서 보여주는 Adair의 식으로 표현할 수 있다.

$$v = \frac{nK_0[M]}{1+K_0[M]} \quad \text{or} \quad v/[M] = nK_0 - vK_0 \quad (3)$$

여기서 K<sub>0</sub>은 미시적 결합상수(microscopic binding constant)이고, n은 FA의 결합자리의 수를 말한다. 그리고 v/[M]과 v의 plot에서의 기울기로부터 K<sub>0</sub>을 얻는다. 이 실험에서 사용된 Scatchard Plot에 기초를 둔 연속분포모델은 Plot의 각자 data 쌍에서 얻은 기울기로부터 점진적 결합상수 K<sub>i</sub>를 계산할 수 있고, 이렇게 얻어진 log K<sub>i</sub>는 정규분포함수를 이용하여 처리하는 방법이다.

$$\frac{C_i}{C_L} = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\mu - \log K_i}{\sigma}\right]^2\right)_{dpK} \quad (4)$$

여기서 C<sub>i</sub>/C<sub>L</sub>는 log K<sub>i</sub>값을 가지는 결합자리의 몰분율이고 μ와 σ는 log K<sub>i</sub>의 평균값과 표준편차이다.

**결과 및 고찰**

수용액속에서 일어나는 Cd(II) 이온과 FA간의 착화합 반응을 나타내는 Scatchard Plot(v/[M] vs. v)을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 나타난 plot에서

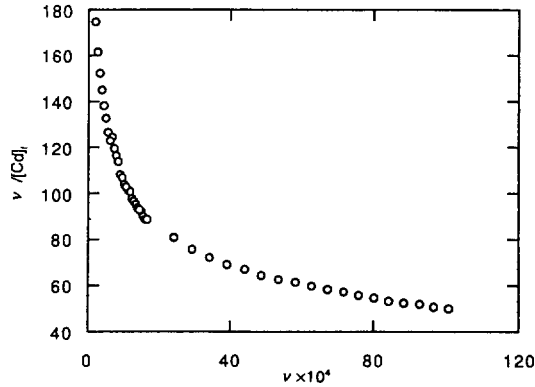


Fig. 1. The Scatchard plot for binding of Cd(II) ion on soil fulvic acid ([FA]=50 mg l<sup>-1</sup>; pH=5.0; I=0.1; T=25±1°C).

plot의 모양이 곡선으로써 농도가 증가되면서 카드뮴(II) 이온이 FA의 강한 결합자리에서부터 약한 결합자리까지 점차적으로 결합되고 있음을 보여주는 것이다. 과거 이와 유사한 Scatchard Plot으로부터 두 가지 종류의 결합자리인 강한 결합자리(log K<sub>1</sub>=4.73 l mol<sup>-1</sup>)와 약한 결합자리(log K<sub>2</sub>=3.31 l mol<sup>-1</sup>)의 결합상수를 규명하였다<sup>14</sup>. 그러나 FA에는 다양한 종류의 카르복실기를 포함한 여러 종류의 작용기가 불균일하게 섞여 있고(heterogeneous polyfunctionality), 이들 작용기가 여러 형태로 착화합 반응을 하고 있어서, 결합자리의 종류가 더 복잡할 것이라고 예측하고 있다<sup>17</sup>. 또한 다전해질 리간드의 특징으로 금속이온의 착화합 반응이 진행되면서 생기는 정전기 효과(electrostatic effect)도 언급되고 있다. 그리하여 본 연구에서는 점진적인 결합상수(log K<sub>i</sub>)를 일정한 농도별로 측정된 후 이 결과를 식 (4)에서 보여준 가우스 분포식(Gaussian distribution)을 통하여 data를 처리하였다.

**pH의 영향.** 용액의 pH가 각각 4.0, 5.0과 6.0일 때 얻은 data를 Scatchard Plot에 기초를 둔 연속분포모델로 처리하여 얻은 결과는 Fig. 2에서 볼 수 있다. 동일한 방법으로 처리된 Cu<sup>2+</sup>와 HA의 착화합 반응에서는 pH가 증가되면서 평균결합상수(μ)가 같이 증가되는 것으로 나타난다<sup>8</sup>. 그러나, Cu<sup>2+</sup>에 비해 결합이 약한 Cd<sup>2+</sup>의 경우 4.0과 5.0 영역에서는 평균결합상수(μ)가 거의 비슷하나 6.0으로 증가되면서 μ도 같이 증가되는 것으로 나타난다. 유기산의 pK<sub>a</sub>는

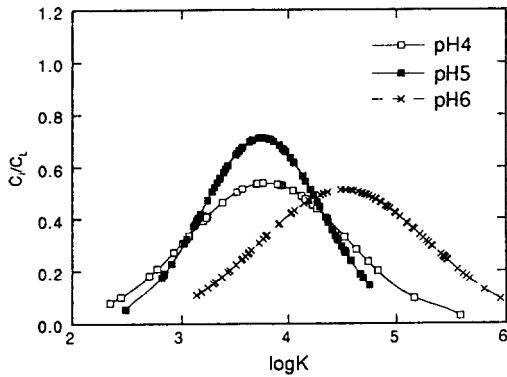


Fig. 2. The Gaussian distribution curves for  $\log K_i$  of Cd(II)-fulvate complexes as influenced by pH, evaluated using a continuous distribution model based on Scatchard plot ( $[FA]=151 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $I=0.1$ ).

통계 효과(statistical effect), 정전기적인 효과(electrostatic effect) 및 비편재화 효과(delocalization)에 의하여 변한다. Christensen *et al.*<sup>18</sup>, 및 Martell과 Smith<sup>19</sup>가 얻은  $pK_a$ 를 종합하여 보면 대다수의 유기산의  $pK_a$ 는 4~5 사이에 나타난다. 그리하여 pH가 6.0이 되면 대다수의 유기산이 해리(deprotonate)되며 금속이온과 착화합 반응에 적극 가담하게 된다. pH가 높아지면서 다전해질 리간드의 유기산 작용기가 더 많이 해리(deprotonate)되어 보다 많은 강한 결합자리가 형성되므로  $\mu$ 값은 증가되는 것이다.

**FA 농도의 영향.** 유사한 실험조건에서 FA 농도를 증가시키며 얻은  $\log K_i$ 의 정규분포는 Fig. 3에 나타나 있다. 이 결과를 보면 FA 농도가 증가되면 평균결합상수는 감소되는 것으로 나타나 있다. 결합성이 강한  $\text{Cu}^{2+}$ 의 경우 HA 농도가 증가되면 상대적으로 강한 결합자리에 더 많은 양의  $\text{Cu}^{2+}$ 가 결합되므로 평균결합상수는 증가된다고 보고되어 있다<sup>8</sup>. 그러나  $\text{Cu}^{2+}$ 에 비하여 결합성이 약한 soft metal ion인  $\text{Cd}^{2+}$ 와 FA의 경우에는 FA 농도가 증가되면서 조건부 안정도 상수(conditional stability constant)는 상대적으로 감소되는 것이 보고된 바 있다<sup>20</sup>. Saar와 Weber는 이러한 현상을 다음과 같이 설명하였다. FA의 농도가 감소되면서 점도(viscosity)는 증가되는 것으로 보아 낮은 농도에서는 휴믹물질이 좀더 퍼진 구조(open conformation)를 갖고 있다. 그러나, FA의 농도가 증가되면서 FA의 구조가 꼬인 형태로 변하여

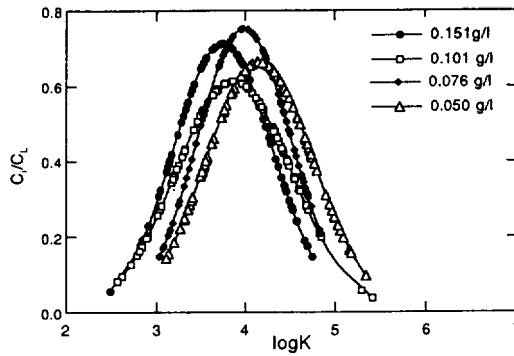


Fig. 3. The Gaussian distribution curves for  $\log K_i$  of Cd(II)-fulvate complexes as influenced by FA concentration, evaluated using a continuous distribution model based on Scatchard plot ( $\text{pH}=5.0$ ;  $I=0.1$ ).

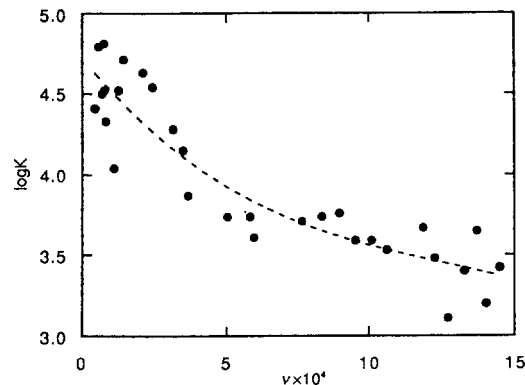


Fig. 4. Experimental plot relating  $\log K_i$  of Cd(II)-fulvate to the formation function  $v$  ( $[FA]=159 \text{ mg l}^{-1}$ ;  $\text{pH}=4.0$ ;  $I=0.1$ ;  $T=25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

금속이온의 결합자리(binding sites)가 방해 받을 것이다.  $\text{Cu}^{2+}$ 와 같은 강한 결합을 하는 이온은 다소 높은 농도에서 휴믹물질들이 서로 작용하여 결합자리가 방해(less open conformation)되더라도 이를 극복할 수 있으나,  $\text{Cd}^{2+}$ 와 같은 비교적 약한 결합을 하는 이온은 결합 자리의 방해 영향을 받아 평균결합상수가 감소된다고 말하였고, 본 실험에서도 유사한 결과를 얻었다.

강한 결합자리의 상수(intrinsic constant:  $\log K_{int}$ )는 Scatchard Plot에 기초를 둔 연속분포모델로부터 얻은  $\log K_i$ 를 형성함수( $v$ )와 plot을 하면 Fig. 4에서 나타나는 곡선 plot을 얻는다. 형성함수  $v$ 를 0으로 외삽시켜 얻은  $\log K$ 는 고유결합상수(intrinsic cons-

Table 1. The summary of the stability constants of Cd(II) fulvate complexes obtained using a continuous distribution model based on scatchard plot ( $I=0.1$ ;  $T=25\pm 1^\circ\text{C}$ ).

| [FA]<br>(mg l <sup>-1</sup> ) | pH | [Cd(II)]<br>( $\mu\text{mol l}^{-1}$ ) | $\mu \pm \sigma$<br>( $l \text{ mol}^{-1}$ ) | $\log K_{int}$<br>( $l \text{ mol}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|----|--|--|--|
| 151                           | 4  | 28.3-710                               | 3.79±0.74                                    | 4.72                                       |
| 151                           | 5  | 35.5-710                               | 3.75±0.56                                    | 4.74                                       |
| 151                           | 6  | 17.7-710                               | 4.51±0.78                                    | 6.03                                       |
| 151                           | 5  | 35.5-710                               | 3.75±0.56                                    | 4.74                                       |
| 101                           | 5  | 17.7-710                               | 3.87±0.65                                    | 4.73                                       |
| 76                            | 5  | 14.1-710                               | 3.99±0.53                                    | 4.83                                       |
| 50                            | 5  | 10.6-710                               | 4.16±0.60                                    | 5.17                                       |

( $\mu$ : mean value of  $\log K_i$ ;  $\sigma$ : standard deviation of  $\log K_i$ ;  $\log K_{int}$ : intrinsic constant).

tant)로, 이는 가장 강한 결합자리에서 결합상수를 나타내는 것이다. 환경차원에서는 이와 같이 low saturation으로 결합된 휴믹물질의 상태인 가장 강한 결합상수( $\log K_{int}$ )가 가장 중요한 parameter라고 말한다<sup>21</sup>. pH와 농도 변화에 따른 평균결합상수( $\mu \pm \sigma$ )와  $\log K_{int}$ 를 Table 1에 종합하여 나타내었다.  $\log K_{int}$ 도 평균결합상수와 유사하게 pH 및 FA 농도의 변화에 민감하게 변하며, pH가 증가되면  $\log K_{int}$ 도 증가되고 HA의 농도가 증가되면  $\log K_{int}$ 는 감소되고 있음을 입증하였다.

### 결 론

본 실험에서는 한국 환경여건에서 생겨나는 플빅산과 유해성 Cd<sup>2+</sup> 이온과의 열역학적인 결합상수를 Scatchard Plot에 기초를 둔 연속분포모델을 사용하여 넓은 pH와 FA 농도 영역에서 조사하였다. 이 결과는 유해성 Cd<sup>2+</sup> 이온의 chemical speciation과 이동(migration)을 이해하는데 쓰일 수 있다. 보다 확실한 결과를 얻으려면 결합자리의 종류 및 자리수가 보다 명확히 규명되어야 하며, 이러한 연구가 현재 본 실험실에서 <sup>113</sup>Cd-NMR 방법을 이용하여 진행중이다.

본 연구는 한국과학기술원 기본연구비의 지원으로 이루어진 바 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Buffle, J.; van Leeuwen, H. P. *Environmental Particles*, IUPAC Environmental Analytical and Physical Chemistry Series; Lewis Publishers: Chelsea, Michigan, 1992; Vol. 1.
2. Saar, R. A.; Weber, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 510.
3. Kitagashi, K.; Yamane, I. *Heavy Metal Pollution in Japan*; Japan Scientific Societies Press: Tokyo, 1980.
4. Sterritt, R. M.; Lester, J. N. *Water Res.* **1984**, *18*, 1149.
5. Perdue, E. M.; Reuter, J. H.; Parrish, R. S. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, *48*, 1257.
6. Fitch, A. H.; Stevenson, F. J. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1984**, *48*, 1044.
7. Susetyo, W.; Dobbs, J. C.; Carreira, L. A.; Azaraga, L. V.; Grimm, D. M. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1215.
8. Stevenson, F. J.; Fitch, A. H.; Bara, M. S. *Soil Sci.* **1993**, *155*, 77.
9. Perdue, E. M.; Lytle, C. R. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 654.
10. Reuter, J. H.; Perdue, E. M. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 325.
11. Curtis, M. A.; Witt, A. F.; Schram, S. B.; Roger, L. B. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1195.
12. Lee, M. H.; Choi, S. Y.; Moon, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 453.
13. Shin, H. S.; Moon, H.; Yang, H. B.; Yun, S. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* in press.
14. Lee, M. H.; Choi, S. Y.; Chung, K. H.; Moon, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 726.
15. Brenahan, W. R.; Grant, C. L.; Weber, J. H. *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1675.
16. Sposito, G. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1982**, *46*, 1146.
17. Buffle, J.; Altmann, R. S.; Filella, M.; Tessier, A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 1535.
18. Christensen, J. J.; Hansen, L. D.; Izatt, R. M.; *Handbook of Proton Ionization Heats and Related Thermodynamic Quantities*; Wiley: New York, 1976.
19. Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*; Plenum: New York, 1977; Vol. 3.
20. Saar, R. A.; Weber, J. H. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1263.
21. Giesy, J. P.; Albert, J. J.; Evans, D. W. *Environ. Toxicol. Chem.* **1986**, *5*, 139.