

휴믹산에 의한 유기 염소계 농약의 수중 용해도 증가에
중금속이 미치는 영향에 관한 연구

조현희·강소영·권효진·박재우

이화여자대학교 국가지정 지하환경연구실

**Effect of heavy metal on the solubility enhancement of organochlorine
pesticides by humic acids**

Hyun-Hee Cho, So Young Kwang, Hyo Jin Kwon, Jae-Woo Park

National Subsurface Environmental Research Laboratory, Ewha Womans University

ABSTRACT

Many organochlorine pesticides are persistent in the environment and have a tendency to bioaccumulate significantly through food chains. Aquatic environments are particularly more affected because the pesticides applied to agriculture systems are eventually carried into water bodies, through surface runoff, rivers, and groundwater flow. The objective of this paper is to study the effect of the coexistence of a heavy metal on the solubility enhancement of the two representative organochlorine pesticides, lindane and dieldrin, by humic acids. The solubility enhancement of pesticides by humic acid in a single system was compared with that in a binary system. The extent of solubility enhancement of lindane by humic acids was constant, while that of dieldrin by humic acids increased. Also, the solubility enhancement of dieldrin by humic acid with Pb decreased than that by humic acid without Pb.

Key words : organochlorine pesticides, heavy metal, humic acid, solubility

요 약 문

많은 유기 염소계 농약들은 환경에서 매우 지속적이며, 먹이 사슬을 통해서 중요하게 생물학적으로 농축하는 경향이 있다. 농업에 적용되는 농약은 지표수의 유출이나 지하수의 흐름을 통해서 사실상 수계로 이동되어지기 때문에 수환경에 특히 많은 영향을 끼치게 된다. 이 논문의 연구 목적은 두 가지 다른 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약인 lindane과 dieldrin의 수중 용해도 증가에 중금속인 납 이온이 미치는 영향에 대해 알아보고자 하는 것이다. 또한 유기 염소계 농약이 두 가지 혼합물로 존재할 때 각각의 용해도에 서로의 상호작용에 대해서도 연구해 보고자 하였다. 휴믹산에 의한 lindane의 용해도 증가 정도는 거의 일정하였지만, 이에 비해 휴믹산에 의한 dieldrin의 수중 용해도 증가는 훨씬 증가함을 보여주었다. 또한 수중에 휴믹산과 납이 공존하면 dieldrin의 용해도는 납이 존재하지 않을 때보다 더욱 감소하였다.

주제어: 유기 염소계 농약, 휴믹산, 중금속, 용해도

1. 서 론

유류나 유독 화학물질의 유출사고, 농약의 살포 등으로 인해 토양과 지하수 환경은 심하게 오염되어지고 있는데, 이중 특히 농약이 토양에 미치는 영향이 크다. 근대 산업 사회가 시작된 이래 급속한 인구 팽창에 따른 식량 증산을 위하여 화학비료와 농약의 대량 사용이 불가피해졌고 이로 인해 여러 가지 문제가 발생하고 있다. 오늘날 농약 문제가 심각한 문제로 등장하고 있는 것은 농약의 생리적 활성이 특이할 뿐 아니라 특히 잔류성 농약의 경우는 토양에 잔류되어 유익한 미생물에 피해를 주고 다른 작물에 흡수되어 연쇄 축적될 수 있으며 해충의 내성을 증가시키는 등의 여러 가지 피해를 유발할 수 있다. 또한 그 잔류분이 지하수를 오염시킬 가능성이 있어 적지 않은 위협이 되고 있다⁴⁾.

토양 및 수계의 대표적인 오염원 중 농약과 같은 유기오염물질이외에 중금속을 들 수 있다. 윤이용 등⁵⁾의 논문에서는 강릉 남대천의 수계에서 구리, 카드뮴, 니켈, 철의 농도를 세계 평균치와 비교해

볼 때 비슷한 수준이었으나, 납과 아연은 세계 평균치보다 각각 2배, 8배 높았으며 특히, 하구에서 도시하수의 유입과 오염물질의 정체현상으로 인하여 농도가 급격히 증가하는 추세임이 보고될 정도로 지표수의 중금속 오염 심각성이 대두되어지고 있다. 특히, 우리 나라의 경우에는 하수관망 시설의 미비, 광산폐수의 부적절한 처리로 인하여 중금속이 포함된 폐수의 유입에 의한 지하수의 오염 가능성이 커진다^{6, 7)}.

휴믹 물질은 동·식물 사체의 화학적, 생물학적 분해와 미생물의 합성 활동의 결과인데 이 중에서 휴믹산과 펠빅산은 수 환경에서 자연용존유기물질의 주요 부분이다^{8, 9)}. 휴믹물질은 방향족과 지방족으로 구성되어 있으며, 카르복실기, 케톤기, 페놀기 등과 같은 다양한 작용기가 포함된 산소가 풍부한 고분자 유기화합물의 불균일한 혼합물이다^{10, 11)}.

휴믹산은 다작용기(polyfunctional) 구조로서, 중금속 등과 같은 무기물질 또는 농약 등과 같은 유기물질과 상호작용을 할 수 있는데, 휴믹산과 농약의 상호작용에 관해서 많이 연구되어져 있으며^{4, 12-14)}, 휴믹물질과 중금속의 착화합물을 형성하여

환경에서 중금속의 이동성과 생분해능에 큰 영향을 미칠 수 있다^{15,17)}.

앞에서 언급한 것처럼 자연에 널리 존재하는 휴믹산은 유기 염소계 농약의 용해도를 증가시키고, 중금속과 결합한다는 것이 알려져 있다. 하지만 이 두 가지가 공존할 수 있는 실제상황에서의 연구는 이루어진 것이 별로 없다.

본 연구에서는 두 가지 다른 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약인 lindane과 dieldrin의 수중 용해도 증가에 있어서, 수중에 중금속 납 이온이 존재할 때, 소수성 농약의 용해도에 납이 미치는 영향에 대해 알아보았고, 또한 유기 염소계 농약이 두 가지 혼합물로 존재할 때 각 농약간의 상호작용에 대해서도 연구해 보고자 하였다. 따라서 본 연구는 여러 가지 성질이 다른 오염물질들이 복합적으로 존재하는 실제 상황에서, 다른 오염물질들이 미치는 영향을 이해할 수 있게 되어, 이들 오염물질의 실제 거동을 설명하는데 중요한 정보를 제공할 것이다.

Chemicals사에서 구입한 상업용 휴믹산과 경기도 고양시 토양에서 추출한 휴믹산을 사용하였다. 이 실험에서 사용되어진 유기 염소계 농약은 lindane (1, 2, 3, 4, 5, 6, -hexa- chlorocyclohexane- isomer, 순도 97%)과 dieldrin (순도~90%)으로서, Aldrich Chemicals사에서 모두 구입하였으며 Table 1에 두 가지 농약의 특성에 대해 나타내었다¹⁸⁾. lindane은 최근에 농작 목적으로 가장 널리 사용되고 있는 물질이며, 환경에서 천천히 분해되어 유기체 조직에 쉽게 축적될 수 있다¹⁹⁾. 중금속으로는 납을 선택하였으며 Aldrich사에서 구입한 lead(II) nitrate(순도 99.99+%)를 사용하여 납의 농도를 10 mg/l로 하였다. 과포화 용액을 여과하기 위해 종이 필터(Whatmann사, No. 5)를 사용하였고, 유기 염소계 농약의 용해도 증가는 ECD가 장착되어 있는 HP 6890 series Gas Chromatography로 분석하였으며, 컬럼은 HP-5 (30m×0.32mm×0.25µm)를 사용하였다. 납의 농도는 Perkin Elemer 사의 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy)를 사용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에서는 휴믹 물질로서 Aldrich

2.2 휴믹산 추출

경기도 고양시 행신동 창릉천변 농지에서 채취

Table 1. Molecular Properties of Organochlorine Pesticides¹⁸⁾

	Molecular structure	Molecular weight	Water solubility (mg/ l)
Lindane (γ-BHC)		290.9	17.0 (24℃)
Dieldrin		381.0	0.1 (24℃)

된 토양 샘플을 실험실로 가져와 얇게 편 후 공기 건조하였다. 건조된 토양 샘플을 2 mm 체로 친 후, 250 ml 원심분리기병(polypropylene)에 40 g을 넣고 0.05N HCl 150 ml를 첨가하여 실온에서 교반하여 토양 샘플을 산세척 하였다. 산 처리된 토양 샘플을 250 ml 원심분리기병에 넣은 다음, 추출 용매로서 0.1N NaOH 150 ml를 첨가한 후 용기에 공기 대신 질소 가스를 주입하였다. 실온에서 24시간 동안 교반한 다음 25 ℃에서 8000 rpm으로 15분 동안 원심분리한 후 상등액을 분리하여 모았다. 이 상등액을 건조한 후 0.1N HCl로 처리하였다. 이렇게 얻어진 휴믹산을 마개가 있는 갈색병에 넣어 보관하였다. 본 실험에서 사용한 상업용 Aldrich 휴믹산과 창릉천변 농지에서 추출된 휴믹산을 기초 원소 분석을 하였고 그 결과는 Table 2에서 나타내었다.

2.3 실험방법

500 ml 등근 바닥 플라스크에 휴믹산 용액을 각각 20, 40, 60, 80, 100 mg/l로 만들어 준비하였다. 40 ml 병에 휴믹산 용액을 채운 다음 lindane과 dieldrin을 과량 첨가하였다. 이 샘플을 72시간 동안 25 ℃에서 250 rpm으로 교반시킨 후 용해되지 않은 lindane과 dieldrin을 여과하였다. 이 여과액을 헥산으로 1:1 추출하여 GC로 분석하였으며, 이때 GC 분석 조건은 oven 온도 220 ℃, injector 온도 250 ℃, 그리고 detector 온도 300 ℃로 하였다. 휴믹산 용액에 과량의 lindane과

dieldrin을 넣은 후 10 mg/l의 납을 첨가한 후 위와 같이 반복 실험을 하였으며, 납의 농도 변화는 AAS로 분석하였다. 모든 실험은 두 번 반복하였고 실험 오차 범위는 $\pm 5\%$ 이내였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약의 용해도 증가

Table 2는 두 가지 다른 휴믹산의 성분을 분석한 것이다. 상업용 휴믹산(Aldrich)의 탄소 함량은 39.35 %이고, 창릉천변 토양에서 추출한 휴믹산의 탄소함량은 10.23 %로 상업용 휴믹산이 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 토양에서 직접 추출한 경우에는 실험과정에서 HCl과 NaOH에 의한 Na^+ , Cl^- 이온이 상당한 양으로 첨가되었고, Aldrich 휴믹산의 경우 peat에서 추출된 것이기 때문이라고 추정된다. 일반적으로 유기 탄소함량이 높을수록 유기오염물질을 수착시킬 수 있는 능력이 커서, Table 2의 결과만으로도 상업용 휴믹산이 실제 토양에서 추출된 휴믹산에 비하여 소수성 유기화합물의 수증 용해도를 훨씬 증가시킬 것으로 예상해 볼 수 있다.

휴믹산과 소수성 유기화합물의 상호작용은 pH에 따라 달라질 수 있는 것으로 알려져 있으므로, 준비된 용액에 대해서 각각 pH값을 측정하였으며 그 결과 6.3~6.8로 거의 일정하였다. 따라서 본 연구에서 pH에 의한 영향은 크지 않은 것으로 해

Table 2. Elemental Analysis of Two Humic acids

Sample (%)	C	H	O	N	S
Aldrich humic acid	39.35 \pm 0.14	4.38 \pm 0.05	28.29 \pm 0.11	3.01 \pm 0.04	0.45 \pm 0.06
Hangsin soil humic acid	10.23 \pm 0.07	1.83 \pm 0.01	23.85 \pm 0.13	0.39 \pm 0.02	0.17 \pm 0.01

석하였다. 이전 연구들^{19, 20)}의 결과를 토대로 모든 실험은 72시간 동안 교반을 시켜 평형에 도달하게 하였다.

Chiou et al.,¹²⁾에서 보고되어진 식 (1)을 이용하여 유기 염소계 농약의 용해도 증가 결과를 모델링하였다.

$$S_w^*/S_w = 1 + K_{HA}[HS] \dots\dots\dots(1)$$

여기서 S_w^* 는 휴믹산을 포함하고 있는 물에서의 오염물질의 용해도이고, S_w 는 순수한 물에서의 오염물질의 용해도이다. $[HS]$ 는 사용된 휴믹산의 농도이고 K_{HA} 는 휴믹산과 물 사이에서 오염물질의 분배 계수(partition coefficient)이다²⁰⁾. 두 가지 유기 염소계 농약의 용해도 증가 실험 결과, 성질이 다른 두 가지 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 오염물질의 실제 용해도가 증가함을 보였다(Fig. 1과 2).

본 연구에서 사용된 두 가지 유기 염소계 농약인 lindane과 dieldrin의 K_{ow} 와 K_{HA} 의 값을 Table 3에서 보여주고 있는데, 두 가지 농약의 물에 대한 용해도가 상당히 차이가 났으며, (Table 1) 또한 dieldrin의 K_{ow} 값이 lindane보다 더 크므로 소수성 정도가 더 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 1은 Aldrich 휴믹산에 의한 두 가지 농약의 수차 정도를 나타낸 것으로서 이 그래프의 기울기는 K_{HA} 가 된다. 소수성 정도가 낮은 lindane은 용해도 증가 정도에 있어서 약간 증가하여 거의 일정한 것으로 보였지만, 그에 비해 dieldrin은 수중 용해도가 7배 이상 증가하였다. Fig. 2는 창릉천변농지에서

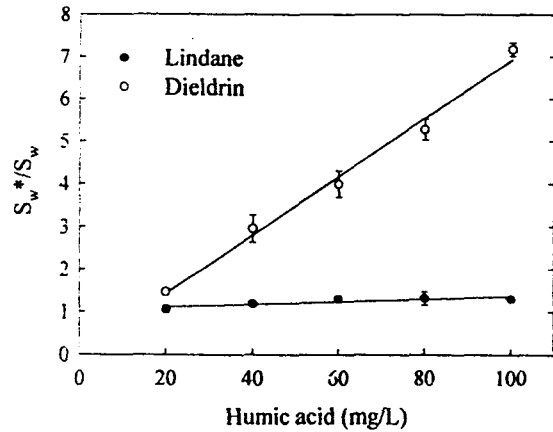


Fig. 1. Binding of two pesticides by Aldrich humic acid as determined by the solubility enhancement method.

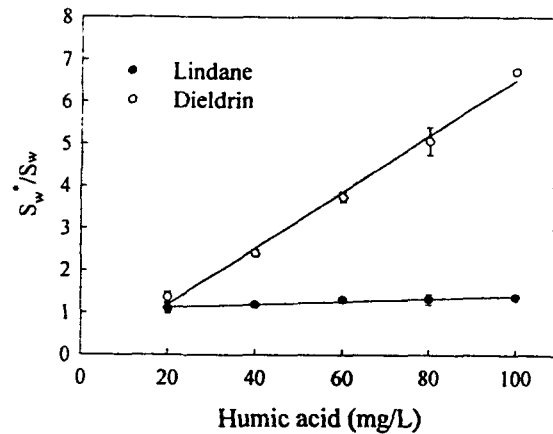


Fig. 2. Binding of two pesticides by Hangshin soil humic acid as determined by the solubility enhancement method.

Table 3. K_{ow} values for Selected Pesticides and K_{HA} values for Pesticides

Pesticides	Aldrich humic acid		Hangshin soil humic acid		log K_{ow}
	K_{HA} (l/kg)	log K_{HA}	K_{HA} (l/kg)	log K_{HA}	
Lindane	3410	3.53	3760	3.58	3.7
Dieldrin	62000	4.79	58700	4.77	6.2

추출한 휴믹산에 의한 오염물질의 수착 정도를 나타낸 것이다. Aldrich 휴믹산에 의한 결과와 마찬가지로 lindane에 비해 dieldrin의 용해도 증가 정도가 훨씬 크게 나타났다.

두 가지 다른 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약의 K_{HA} 값을 비교해보면 소수성 정도가 낮은 lindane의 경우는 비슷하지만, 상대적으로 소수성이 큰 dieldrin은 탄소함량이 높은 Aldrich 휴믹산이 창릉천변 농지보다 K_{HA} 값이 다소 큼을 알 수 있다. 하지만 Aldrich 휴믹산의 탄소 함량이 창릉천변 휴믹산에 비해 3배 이상 큼에도 불구하고, K_{HA} 값은 1.1배 정도 크게 나온 것으로 보아 휴믹산의 수착 정도에 있어서 휴믹산의 유기탄소 함량이 주된 영향 인자가 아님을 알 수 있었다.

3.2 휴믹산에 의한 두 가지 유기 염소계 농약 혼합물의 용해도 증가

앞의 연구 결과가 휴믹산에 의한 단일 화합물로서 유기 염소계 농약의 용해도 증가에 관한 것임에 반해, Fig. 3과 4는 두 가지 농약이 같이 존재할 때, 휴믹산에 의한 오염물질의 용해도 증가에 서로

가 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 보여주고 있다.

Fig. 3은 Aldrich 휴믹산에 의한 두 가지 유기 염소계 농약의 용해도 증가를 단일계(single system)와 이중계(binary system)로 나누어 보았다. lindane의 경우는 두 가지 같이 있는 혼합물에서는 기울기가 약간 감소한 반면에 dieldrin의 경우는 오히려 증가하였다. 단일계에서 휴믹산에 의한 dieldrin의 K_{HA} 값이 62000이었으나, lindane과 dieldrin이 함께 있는 이중계에서는 dieldrin의 K_{HA} 값이 83100으로 약 1.34배나 증가하였다. 창릉천변 휴믹산에 의한 두 가지 유기 염소계 농약의 용해도 증가에 있어서 단일계와 이중계에 대한 실험 결과, 역시 유사한 경향을 보여 주고 있다(Fig. 4).

이러한 결과는 휴믹산의 구조적인 특성과 두 가지 유기 염소계 농약의 분자 크기와 소수성 정도 차이로서 설명을 할 수 있다. 휴믹산의 구조를 살펴보면, 바깥 부분은 음전하를 띠는 작용기가 있어 친수성의 성질을 가지고 안쪽 부분은 벤젠 화합물로 이루어져 있는 소수성 미세 환경을 형성하고 있

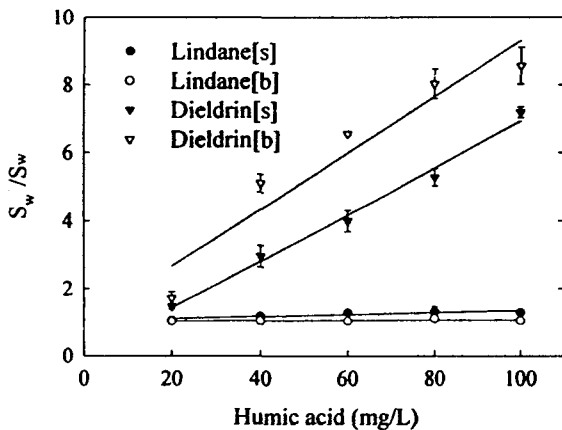


Fig. 3. Binding of two pesticides by Aldrich humic acid in single and binary system.

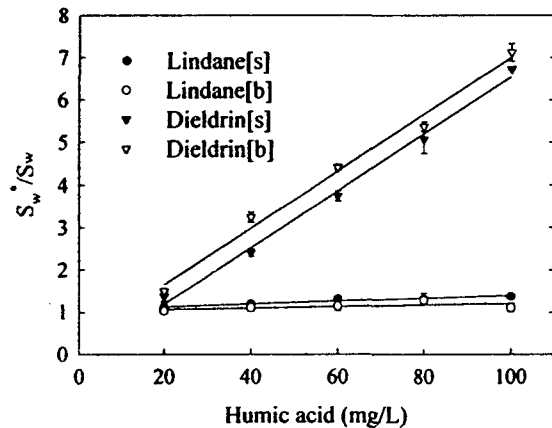


Fig. 4. Binding of two pesticides by Hangshin soil humic acid in single and binary system.

다¹⁰⁾. 이 때 소수성 유기오염물질이 유입되면 소수성 미세 환경으로 흡수가 되는 것이다.

또한, 두 가지 유기 염소계 농약의 구조를 CPK 모델로서 만들어 보았는데, 둘 다 뾰족한 입체구조였고 분자의 장축으로만 비교해 보았을 때 dieldrin이 lindane에 비해 큰 구조였다. 이러한 사실을 바탕으로 설명해보면, dieldrin에 비해 분자의 크기가 작은 lindane이 휴믹산의 소수성 내부로 접근이 용이하여 먼저 수착하게 되고, 그 다음 dieldrin이 수착하게 된다. 이 때 소수성이 상대적으로 낮은 lindane은 휴믹산의 소수성 미세 환경에 흡수되면서 dieldrin이 녹아들어 갈 수 있는 소수성 환경 부분을 더욱 확장시키는 역할을 하게 되는 것이다. 따라서, dieldrin은 단일계에서 보다 이중 혼합물일 때 lindane의 도움으로 휴믹산에 의한 수착능이 증가하게 되는 것으로 추측된다.

3.3 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약의 용해도 증가에 납이 미치는 영향

Fig. 5는 유기 염소계 농약과 납이 공존할 때, Aldrich 휴믹산에 의한 농약의 용해도에 납이 미치는 영향에 대해 보여주고 있는데, 이 때 납의 농도를 측정해본 결과 10 mg/l로 일정하였다. lindane과 dieldrin 둘 다 납이 있을 경우가 없을 때보다 용해도가 감소하였다. 특히, dieldrin의 경우는 K_{HA} 값이 62000에서 19300으로 3.21배나 감소하였다. 창릉천변 휴믹산에 의한 결과도 비슷한 결과를 보였다(Fig. 6).

휴믹산의 구조의 바깥 부분은 카르복실기, 페놀기, 케톤 등의 음전하를 띠는 작용기가 있다. 휴믹산과 중금속의 결합은 휴믹산 구조 바깥부분의 i) 카르복실기와 페놀기 사이의 킬레이트화, ii) 두 가지 카르복실기 사이의 킬레이트화, iii) 두 가지 카르복실기와 케톤의 화합으로 비롯된다²¹⁻²³⁾. 중금속은 수

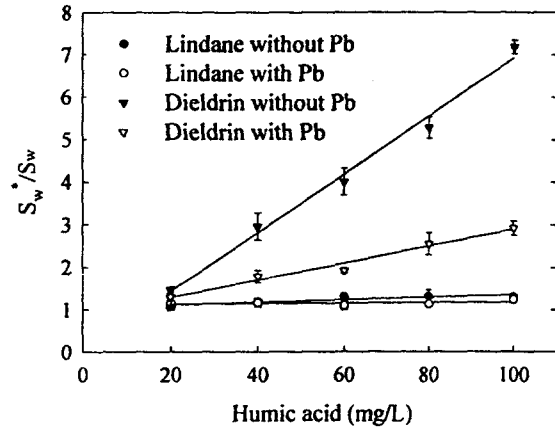


Fig. 5. Binding of two pesticides by Aldrich humic acid without Pb and with Pb.

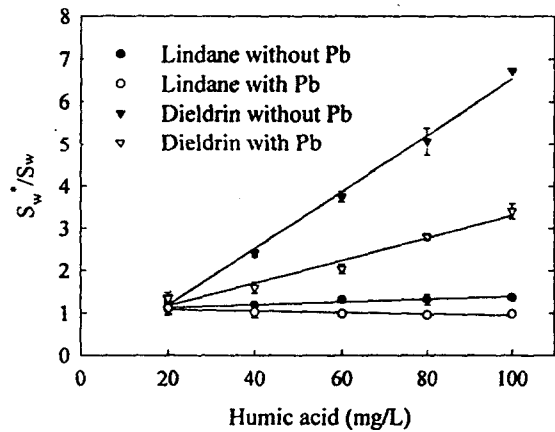


Fig. 6. Binding of two pesticides by Hangshin soil humic acid without and with Pb.

중에서 양이온을 띠게 되므로 두 전하 사이에는 이온 결합이 일어나게 된다. 이전의 연구에서도 휴믹산에 양이온이 첨가되면 휴믹산의 음전하 작용기와 결합을 하여 소수성 유기오염물질이 접근할 수 있는 공간을 좁힌다는 결과가 보고되어져 있으며²⁰⁾, 조현희 등(1999)¹⁹⁾의 논문에서도 자연용존물질과 음이온성 계면활성제가 공존할 때 음이온성 계면활성제가 수중에서 용존되면서 양이온이 첨가되므로

자연용존물질만 있을 때보다 PAH의 용해도가 감소함을 보여주었다.

본 연구의 결과에서도 마찬가지로 납이 휴믹산에 먼저 흡착되어 유기 염소계 농약이 수착될 수 있는 site를 좁혀주게 되므로 유기오염물질의 용해도가 상당히 감소하게 되는 것으로 사료된다.

3.4 이중계에서 휴믹산에 의한 유기 염소계 농약의 용해도 증가에 납이 미치는 영향

유기 염소계 농약 두 가지가 혼합물로 있을 때 각각의 용해도에 대한 상호작용은 Fig. 3과 4에서 보여주었다. 소수성이 큰 dieldrin의 경우가 소수성이 낮은 lindane에 비해 확연한 차이를 보였으므로, Fig. 7과 8에서는 dieldrin의 경우만 나타내었다.

Fig. 7에서는 Aldrich 휴믹산에 의한, i) 단일계에서 dieldrin의 용해도 증가, ii) 단일계에서 납이 공존할 때 dieldrin의 용해도 증가, iii) 이중계에서 납이 공존할 때 dieldrin의 용해도 증가를 보여주고 있다. 앞에서도(Fig. 5와 6) 보여 주었듯이 단일계에서 납이 첨가되면 첨가되지 않은 경우보다

용해도가 상당히 감소함을 알 수 있었다. 하지만, 이중계에서 dieldrin에 납이 첨가되면, 단일계의 경우보다 오히려 증가함을 알 수 있다. 창릉천변 휴믹산에 의한 결과도 마찬가지이다(Fig. 8). 이러한 결과는 납에 의해 dieldrin의 접근 site가 줄어들긴 했지만, 혼합물로서 같이 첨가된 lindane이 휴믹산의 소수성 공간을 증가시키므로 혼합물의 경우가 단일계보다 dieldrin의 용해도가 더 증가하게 되는 것이다. 또한 납이 공존한 이중계인 경우에 그래프의 양상이 선형(linear)에서 비선형(nonlinear) 형태로 바뀌는 것을 확인해 볼 수 있으며, 이것은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 즉, 휴믹산의 작용기에 납이온의 결합이 먼저 일어나게 되므로 lindane과 dieldrin가 접근할 수 있는 공간이 좁혀지게 된다. 하지만 휴믹산의 농도가 증가함에 비해 납 이온의 양은 일정하므로 농도가 낮을 때에 비해 유기물의 접근 공간은 커진다. 작은 분자인 lindane이 먼저 휴믹산의 소수성 부분에 녹아 들어가 소수성 부분을 넓혀주게 되므로 dieldrin의 용해도는 휴믹산의 농도가 커질수록 훨씬 증가하게 되는 것이다.

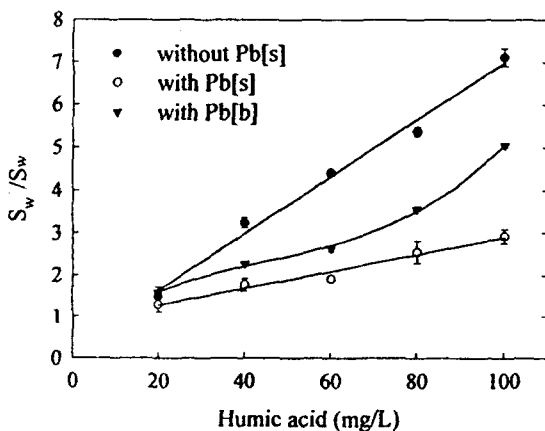


Fig. 7. Binding of dieldrin by Aldrich humic acid with Pb in single and binary systems.

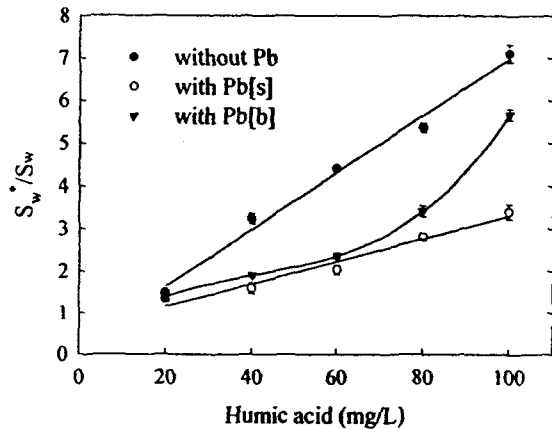


Fig. 8. Binding of dieldrin by Hangshin soil humic acid with Pb in single and binary systems.

4. 결 론

본 연구에서는 크게 네 가지로 나누어 휴믹산에 의한 오염물질의 용해도 증가를 보았다. 오염물질을 i) 유기물, ii) 유기물+유기물, iii) 유기물+무기물, iv) 유기물+유기물+무기물로 나누어서 분석한 결과 각각이 서로 상호작용을 일으킴을 알 수 있었다.

실제 환경이 오염되어질 때 한 가지의 단일 물질로만 존재하는 것이 아니라 유기와 무기 오염물질이 서로 공존하여 존재하는 경우가 대부분이다. 토양이나 지하수, 또는 지표수의 오염에 있어서도 여러 가지 경로를 거쳐 다양한 오염물질이 유입될 수 있다. 이러한 물질들로 오염된 지역을 모니터링한 후 처리하고자 할 때 단일 오염물질 각각에 대한 실험자료를 토대로 처리한다면 다른 오염물질과의 상호작용에서 미치는 영향은 고려되지 못할 것이다.

따라서 휴믹산의 물리·화학적 연구가 필요하며, 본 연구의 결과는 휴믹산과 오염물질간의 상호작용으로 인한 유기 농약과 중금속의 거동에 미치는 영향을 규명하는데 중요한 역할을 할 것이다.

사 사

이 논문은 국가지정연구실 사업과 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. Testard, F. and Zemb, T.h., " Excess of solubilization of lindane in nonionic surfactant micelles and microemulsions", *Langmuir*, 14, pp3175~3181(1998).
2. Cheah, U. B., Kirkwood, R. C., and Lim. K. Y.,

- "Adsorption, desorption and mo-bility of four commonly used pesticides in malaysian agricultural soils", *Pestic. Sci.* 50, pp53~63(1997).
3. Gouy, V., Dur, J. C., Calvet, R.,Belamiet, R., and Chaplain, V., "Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide run-off from soil using simulated rainfall" , *Pestic. Sci.* 55, pp 175~182(1999).
4. Testard, F. and Zemb, Th., " Excess of solubilization and curvature in nonionic microemulsions". *J. of Colloid and Interface Science*, 219, pp11~19 (1999).
5. 윤이용, 김경태, "강릉 남대천 수계의 중금속 분포 및 거동특성 연구". *대한환경공학회지*, 20, pp1039~1049(1998).
6. 조순행, 김기철, 오종식. "지하수에 함유된 무기물 처리(I)". *대한환경공학회지*, 17, pp1067~1077(1995).
7. 허해준, 서정인, 김영재, 박노심, "매립처분장에서 소각잔사로부터 유래된 납의 용출특성과 납의 흡착제로서 복토층의 역할", *대한환경공학회지*, 21, pp 225 ~ 233 (1999).
8. Combe, C., Molis, P., Riley, R., and Clark, M. M., "The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid" , *J. of Membrane Science*, 154, pp73~87(1999).
9. Engebreston, R. R. and Wandruszka, R. V., "Microorganization in dissolved humic acids", *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp1934~1941(1994).
10. Wershaw, R. L., "Model for humus in soil and sediments" , *Environ. Sci. Technol.*, 27, pp814~816(1993).
11. Puchalsky, M. P. and Morra, J. M., "Fluorescence quenching of synthetic organic compounds by humic materials", *Environ. Sic. Technol.*, 26, pp1787~1792(1992).

12. Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I., and Kile, D. E., "Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids", *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp502~508(1986).
13. Chien, Y. Y., Kim, E. G., and Bleam, W. F., "Paramagnetic relaxation of atrazine solubilized by humic micellar solutions", *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp3204~3208(1997).
14. Klaus, U., Pfeifer, T., and Spiteller, M., "APCI-MS/MS : A powerful tool for the analysis of bound residues resulting from the interaction of pesticides with DOM and humic substances", *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp3514~3520(2000).
15. Vogl, J. and Heumann, K. G., "Development of an ICP-IDMS methods for dissolved organic carbon determinations and its application to chromatographic fractions of heavy metal complexes with humic substances", *Anal. Chem.*, 70, pp2038~2043(1998).
16. Piana, M. J. and Omar Zahir, K., "Investigation of metal ions binding of humic substances using fluorescence emission and synchronous -scan spectroscopy", *J. Envir. Sci. Health*, B35, pp87~102(2000).
17. Cabaniss, S. E., "Synchronous fluorescence spectra of metal-fulvic acid complexes", *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp1133~1139(1993).
18. Verschuere, K. In *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals.*, Van nostrand Reinhold 3rd. edn.(1996).
19. 조현희, 박재우, "자연용존물질과 계면활성제가 방향족 유기화합물의 용해도에 미치는 영향에 관한 연구", *대한환경공학회지*, 21, pp2195~2203(1999).
20. 조현희, 박재우, "양수성 물질에 의한 유기오염물질의 수중 용해도 증가에 분자구조가 미치는 영향", *대한환경공학회지*, 22, pp755~764(2000).
21. Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., and Moreno- Castilla, C., "Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) Ions". *Langmuir*, 14, pp1880~1886 (1998).
22. Lu, X. Q., Vassallo, A. M., and Johnson, W. D., "Thermal stability of humic substances and their metal forms : An investigation using FTIR emission spectroscopy", *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 43, pp103~114(1997).
23. Thomasom, J. W., Susetyo, W., and Carreira, L. A., "Fluorescence studies of metal-humic complexes with the use of lanthanide ion probe spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 50, pp401~408(1996).
24. Engebretson, R. R. and Wandruszka, R. V., "Kinetic aspects of cation- enhanced aggregation in aqueous humic acids", *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp488~493(1998).