

Shake Flask법을 이용한 1-Octanol/Water 분배계수 측정

한선덕 · 박수진 · 박소진*

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 4월 8일 접수, 1996년 10월 25일 채택)

Determination of 1-Octanol/Water Partition Coefficients by Using Shake Flask Method

Seon-Deok Han, Soo-Jin Park and So-Jin Park*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University
(Received 8 April 1996; accepted 25 October 1996)

요 약

화학물질의 운명과 생체에 대한 평가에 유용하게 이용되는 1-octanol/water 분배계수(K_{ow})를 shake flask(SF)법으로 측정하기 위하여, 먼저 *tert*-butanol을 모델로 포화용액제조와 분배평형에 필요한 교반시간을 정립하고, *n*-alcohol(C_1 - C_7)에 대해 K_{ow} 를 측정하여 문헌치와 비교하였다. 비교편차가 평균 5% 미만으로 본 실험방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었으므로, 이 방법으로 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 를 측정하였다. 이들의 K_{ow} 는 모든 화합물에서 몰부피에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, K_{ow} 와 water에 대한 포화용해도사이의 관계를 1차 선형식으로 표현할 수 있었다.

Abstract—The 1-octanol/water partition coefficient(K_{ow}) is used to estimate the chemical's fate and the behavior of chemicals against the organization. We want to determine the K_{ow} by using shake flask(SF) method. Firstly we established the requiring time for preparing of saturated solution and for partitioning equilibrium in the SF method with *tert*-butanol. The accuracy and reproducibility of this SF method was reliable since the average deviation was less than 5% between measured K_{ow} values of alcohols(C_1 - C_7) and the reported values. The K_{ow} for some chlorinated and aromatic compounds were measured. The K_{ow} of these organic chemicals were linearly proportional to their molar volumes and the relationship of K_{ow} and water solubilities can be expressed by a first order linear equation.

Key words : K_{ow} , SF Method, Solubility, Chlorinated Compound, Aromatic Compound

1. 서 론

오늘날 여러 형태의 유해물질(chemical)은 자연상태의 물, 공기, 토양, 음식 등에 고루 분포되어 존재하면서 자연환경과 생체에 시간의 경과와 함께 치명적인 해를 입히고 있다. 따라서 최근에 와서 이러한 유해물질로부터의 위험에 대한 연구로 이들의 질적, 양적 영향에 대한 평가가 1980년 이후 분배계수를 매개체로 열역학적인 관점에서 시도되기 시작하였으며, 특히 의약품, 농약 등 인간의 질적 삶을 위해 필수적이면서도 그 부작용으로 자연환경과 생체에 폐해를 일으키는 화학물질에 대한 분배계수연구가 chemodynamics라는 새로운 분야의 일환으로 연구되고 있다[1].

이러한 분배계수는 접촉하는 두 불용상에 따라서 air/water 분배계수(K_{aw}), 1-octanol/water 분배계수(K_{ow}) 그리고 organic carbon/water 분배계수(K_{oc}) 등 여러 가지로 표현할 수 있는데, 이들 중에서 두 상이 1-octanol과 water인 K_{ow} 는 1-octanol[$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$]이 생물체의 구성 성분인 lipid[$CH_3(CH_2)_nCOOH$; $n=12-20$]의 C:H 구성비율과 유사하며, 거의 순수한 성분으로 얻을 수 있기 때문에 화학물질이 생물체에 미치는 영향을 평가하거나 환경에서의 거동을 연구하

는데 중요한 데이터로 사용될 수 있다[1-2].

K_{ow} 를 얻는 방법으로는 간접적으로 추산하는 방법과 직접 측정하는 방법으로 나눌 수 있다[3]. 추산법으로는 화학물질의 구조로부터 K_{ow} 를 계산하는 group contribution법과 열역학적 관계수식으로부터 water에 대한 용해도를 이용하는 방법 그리고 K_{ow} 와 RP-HPLC(Reverse Phase-High Performance Liquid Chromatography) retention time의 상관관계로부터 예측하는 방법 등이 연구되어지고 있다. 그러나 이러한 추산법은 측정 시간과 실험의 번거로움을 줄일 수 있는 장점이 있는 반면, 불완전한 mixing rule이나 계산에 필요한 parameter들의 부족으로 인하여 정확한 K_{ow} 를 얻기 어려운 단점을 가지고 있기 때문에 이들에 대한 계속적인 연구가 진행되어지고 있다[4-7]. 직접 측정하는 방법으로는 대표적인 shake flask(SF)법을 비롯하여 generator column법, gas-liquid chromatography법, equilibrium partitioning in closed system(EPICS)법 등이 이용되고 있다[8-16]. 이 중에서 SF법은 가장 대표적인 방법으로 현재까지 사용되어 오고 있는 분배계수 측정의 한 방법이다. SF법은 실험과정과 장치 등이 비교적 간단하고 조작의 큰 어려움이 없으며 $\log K_{ow} = -2.5-3.5$ 범위 안의 일반적인 물질의 측정에 널리 적용할 수 있는 장점을 가진다. 그러나 아

직 정확한 실험방법이 확립되어 있지 않고 발표된 문헌마다 약간의 차이가 있는 것을 알 수 있다[8-9, 16-19]. 본 연구에서는 SF법의 정립을 위하여 최소 교반시간을 시간에 따른 농도변화를 측정하여 알아보고, 일차로 alcohol(C_1 - C_7)의 K_{ow} 를 측정하여 문헌치와 비교하여 본 실험방법의 타당성을 검증해 본 다음 산업체의 폐수속에 다량 존재하여 환경오염의 원인이 되는 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 를 측정하여 보고 water에 대한 포화용해도와와의 상관관계도 알아보 고자 한다.

2. 이 론

상호 섞이지 않는 불용성의 두 가지 액체 조성이 경계층을 중심으로 두 층을 이룰 때, 이 두 층에 제3의 용질을 첨가하면 분배법칙에 따라 용질의 양에 무관하게 일정한 농도의 비율로 분배된다. K_{ow} 는 1-octanol상과 water상에서 용질의 분배정도에 따른 용질농도의 비로 표현할 수 있으므로 각 상에 용질의 분배가 평형에 도달하였을 경우, 각 상에서의 농도비로써 K_{ow} 를 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (1)$$

여기서 C_o 는 1-octanol상에서 용질의 농도이고, C_w 는 water상에서 용질의 농도이다.

두 불용성에서 용질 분배의 평형은 푸개시터로 나타낼 수 있고 평형에 도달하면 1-octanol상과 water상에서 용질의 푸개시터가 서로 같으므로 (2)식과 같이 표현할 수 있고, 불용의 두 액상에서의 활동도계수와 연관해서 (3)식과 같이 쓸 수 있다.

$$f_o = f_w \quad (2)$$

$$\gamma_o C_o V_o = \gamma_w C_w V_w \quad (3)$$

따라서 (1)식과 (3)식으로부터 K_{ow} 를 활동도계수의 항으로 유도할 수 있다.

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{\gamma_w}{\gamma_o} \cdot \frac{V_w}{V_o} \quad (4)$$

(4)식에 자연대수를 취하면 (5)식과 같이 표현되고 용액속 성분 i의 부분 몰 과잉 Gibbs 에너지는 (6)식과 같이 나타낼 수 있으므로 이를 (5)식과 연관시키면 (7)식을 얻을 수 있다.

$$\ln K_{ow} = \ln \gamma_w - \ln \gamma_o + \ln \left(\frac{V_w}{V_o} \right) \quad (5)$$

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (6)$$

$$\ln K_{ow} = -\frac{\Delta \bar{g}_{ow}^E}{RT} + C \quad (7)$$

한 상에서의 부분 몰 과잉 Gibbs 에너지는 용액의 비이상성의 척도를 나타낸다. 따라서 (7)식에서와 같이 K_{ow} 는 부분 몰 과잉 Gibbs 에너지로 표현되므로 두 상에서의 비이상성을 나타내는데 필수적인 항으로 사용할 수 있다.

그리고 용질이 포화되어 평형에 도달했다면 water상의 포화된 용질의 활동도계수는 (8)식과 같으며, (4)식과 연관시켜 (9)식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_w^s V_w = \frac{1}{C_w^s} \quad (8)$$

$$K_{ow} = \frac{1}{C_w^s \gamma_o V_o} \quad (9)$$

그리고 (9)식의 양변에 상용대수를 취하면 (10)식과 같은 형태의 선형식으로 표현된다.

$$\log K_{ow} = -\log C_w^s - \log \gamma_o - \log V_o \quad (10)$$

이상적인 경우 γ_o 는 1로 볼 수 있고, V_o 는 용질의 농도가 적어 1-octanol상의 몰부피에 영향을 미치지 않는 경우 1-octanol상에 용해되는 water의 몰부피로 일정한 값을 가진다고 볼 수 있다. 따라서 K_{ow} 와 포화용해도와와의 관계를 (11)식과 같은 간단한 1차 직선식으로 나타낼 수 있다.

$$\log K_{ow} = a \log C_w^s + b \quad (11)$$

따라서 K_{ow} 와 C_w^s 의 값을 양대수 그래프로 도시하면 직선의 식을 얻을 수 있고, 이 식의 기울기와 절편을 이용하여 화학물질의 포화용해도로부터 K_{ow} 를 예측할 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

K_{ow} 를 측정하기 위한 SF법의 실험장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다.

LAUDA사의 mgw M12 항온조를 이용하여 플라스크가 담겨 있는 항온조를 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 정도의 편차로 일정하게 유지하였고, R46 저장 온도계로 항온조안의 온도를 확인하였다. 밀폐된 플라스크안의 1-octanol상과 water상을 교반시키기 위해 CORNING사의 자석 교반기를 사용하였으며, 정확한 온도 유지를 위해 항온조는 단열재로 외부와 차단하였다.

3-2. 시 약

K_{ow} 측정에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 시약 내의 불순물은 분배 정도에 영향을 미칠 뿐 아니라 분석시에도 정확한 농도측정에 영향을 주므로 용질의 순도를 향상시키기 위해 전처리과정으로 molecular sieve 3\AA 를 사용하여 drying하였으며, water는 이온교환수를 두 번 증류한 bidistilled water를 사용하였다. 처리 후 순도를 알아보기 위해 가스 크로마토그래피로 분석을 한 결과 99.8-99.9 wt% 정도로 나타났고, digital vibrating tube densimeter를 이용하여 순도를 평가해 본 결과는 문헌치와 약 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$ 정도의 적은 오차를 보여 시약의 순도를 확인할 수 있었다. 이 결과를 Table 1에 나타내었다.

3-3. 실험방법

순수한 1-octanol과 water는 상호 용해도를 가지고 있으므로 먼저 포화용액을 제조하기 위하여 충분한 양의 1-octanol과 water를 동일

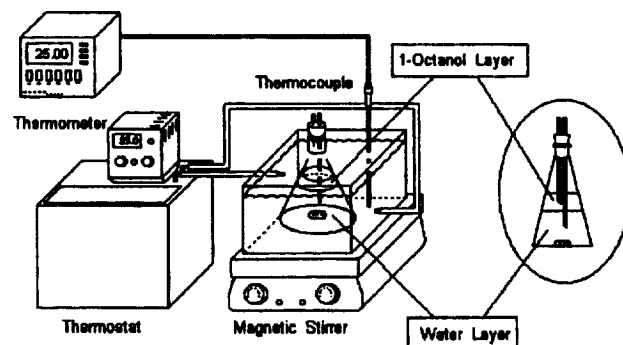


Fig. 1. Schematic diagram of the shake flask measuring system.

Table 1. Densities and wt% of the pure components with literature values

Chemicals	$\rho(\text{g/cm}^3)$ at 25 °C		wt%
	Present study	Lit. value	
1-Octanol	0.82161	0.82170 ^a	99.83
Methanol	0.78645	0.78637 ^b	99.92
Ethanol	0.78503	0.78500 ^c	99.98
1-Propanol	0.79948	0.79957 ^c	99.96
2-Propanol	0.78101	0.78082 ^c	99.83
1-Butanol	0.80584	0.80600 ^d	99.87
2-Butanol	0.80246	0.80260 ^d	99.86
tert-Butanol	0.78086	0.78086 ^d	99.99
1-Pentanol	0.81162	0.81150 ^e	99.88
2-Pentanol	0.80174	0.80178 ^e	99.83
1-Hexanol	0.81872	0.81874 ^d	99.92
1-Heptanol	0.81534	0.81536 ^d	99.90
CCl ₄	1.58439	1.58430 ^f	99.94
CHCl ₃	1.49843	1.49850 ^f	99.82
CH ₂ Cl ₂	1.32548	1.32550 ^f	99.82
Benzene	0.87416	0.87420 ^g	99.82
Toluene	0.86283	0.86270 ^g	99.88
p-Xylene	0.85659	0.85660 ^g	99.95

a: ref. 20, b: ref. 21, c: ref. 22, d: ref. 23, e: ref. 24, f: ref. 25, g: ref. 26.

Table 2. Analytical conditions of gas chromatography for measuring of concentration

Column	FFAP(polyethylene glycol; Hewlett Packard) 25 m × 0.2 m × 0.3 μm
Detector	Thermal conductivity detector
Carrier gas	He(99.9995 %)
Injection port temp.	200 °C
Detector temp.	250 °C
Oven temp.	Initial value 70 °C(3 min) Rate 40 °C/min Final value 190 °C(2 min)

한 크기의 플라스크에 준비하여 교반시켜 포화가 이루어지게 한다. 그리고 시간에 따른 농도변화를 측정하여 적당한 교반시간을 알아 보았다. 또한 일정 교반속도에서 용질이 분배되어 평형에 도달되는 시간을 알아보기 위하여 각 시간에서 K_m 를 측정하여 실험방법을 정립하였다.

각 화합물의 K_m 를 측정하기 위하여 포화된 1-octanol과 water를 플라스크에 약 1:3 정도의 부피비로 두 상을 형성시킨다. 그리고 K_m 를 측정하고자 하는 용질을 포화된 1-octanol층에 주입한 후 평형에 도달하도록 충분한 시간동안 교반시킨다. 이때 플라스크 안의 용액과 용질이 휘발되는 것을 막기 위해 플라스크를 밀봉하고, 두 상의 계면이 유지되고 emulsion이 형성되지 않도록 유의하면서 천 천히 교반시킨다. 교반시킨 후 두 층이 완전히 분리되도록 충분한 시간 동안 중력장에서 정치시킨 다음 각 상의 농도를 측정하기 위해 sampling tube를 통하여 시료를 채취한다. 그리고 온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 항온조를 20 °C와 25 °C의 온도로 유지하면서 각각 실험을 수행하였다. 채취한 각 상의 시료는 G.C.를 이용하여 분석하고, 이때의 농도를 이용하여 K_m 를 계산하였다. 이와 같은 방법으로 *n*-alcohol, *iso*-alcohol, 염소화합물 그리고 방향족화합물의 K_m 를 측정하였다.

3-4. 조성분석

분배되어 평형에 도달된 후 플라스크에서 채취한 각 상의 시료는

Hewlett Packard사의 5890 ser. II 가스 크로마토그래피(G.C.)를 사용하여 분석하였다. 분석에 사용한 G.C의 carrier gas는 99.9995 % 이상의 헬륨가스를 사용하였고, 검출기로는 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다. 검출되어 3394 integrator에 기록된 피크의 면적으로부터 시료의 농도를 외부표준법을 이용하여 계산하였다. 분석조건을 Table 2에 나타내었다.

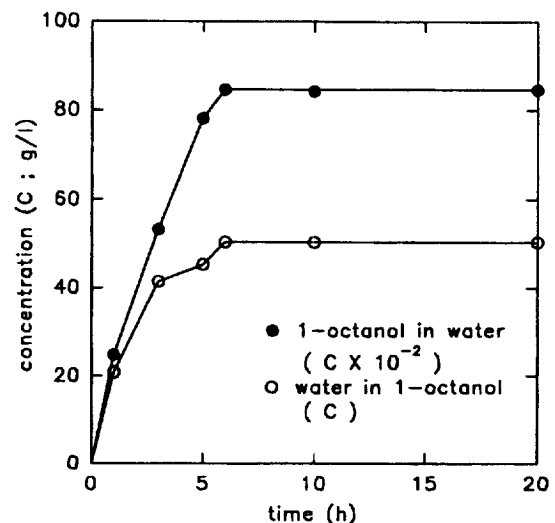
4. 결과 및 고찰

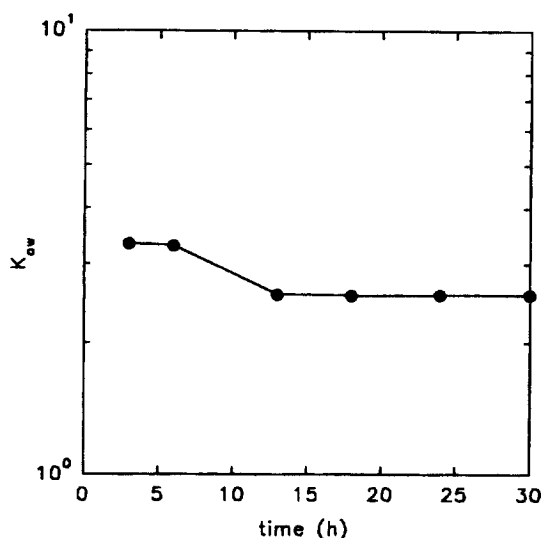
각 용질에 대한 K_m 측정에 들어가기 전에 1-octanol과 water의 두 상은 상호 용해도를 가지고 있으므로 분배가 이루어지는 두 상이 미리 포화되어야 정확한 용질만의 분배에 따른 K_m 를 측정할 수 있다. 따라서 두 상의 포화용액을 미리 만들어야 하며, 이때 필요한 최소 교반시간을 결정하기 위하여 시간에 따라 각 상에서의 농도 변화를 측정하였다. 시간의 경과와 함께 상호간의 용해도가 증가하다가 약 6시간 이후부터 1-octanol과 water상의 상호 농도가 일정해짐을 알 수 있고, 이 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 이와 같은 결과를 바탕으로 1-octanol과 water의 포화용액을 제조할 때에는 최소 6시간 교반을 실시하였다.

포화용액을 제조한 후 용질을 주입하고 분배가 완전히 이루어져 평형에 도달할 때까지의 교반시간을 알아보기 위하여 tert-butanol을 모델로 시간을 변수로 하여 분배계수의 변화를 알아보았다. 주입한 tert-butanol의 양이 일정하지 않아 1-octanol과 water상에서의 농도의 변화는 일관성을 보이지 않지만, 그 농도의 분율, 즉 K_m 는 시간의 경과에 따라 감소하였고, 약 13시간 이후부터 일정한 값에 도달됨을 알 수 있었다. 이 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

이와 같은 결과를 바탕으로 본 연구에서 사용한 SF법의 정확성과 재현성을 검증하기 위하여 C₁-C₄ alcohol의 K_m 를 측정하였고, 문헌치와 비교하여 보았다. 측정치와 문헌치와는 약 5 % 미만의 편차를 보이므로 본 실험방법의 정확성과 재현성을 검증할 수 있었으며, 이 결과를 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다.

온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 20 °C에서 *n*-alcohol의 K_m 를 측정하여 결과를 Table 4에 나타내었다. 온도차가 크지 않기 때문에 많은 차는 보이지 않지만 25 °C에서 보다 전체적으로 약간 적은 값을 나타내었다. 이를 비교하여 Fig. 5에 도시하였을 때 25 °C에서와 같이 물부피에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

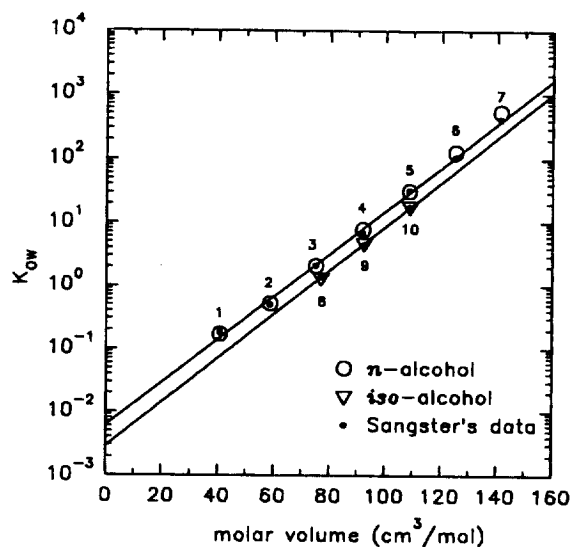
**Fig. 2. The effect of time on dissolution of water in 1-octanol and 1-octanol in water at 25 °C.**

Fig. 3. The effect of time on K_{ow} of *tert*-butanol at 25 °C.Table 3. Comparison of experimental K_{ow} data with the reported data

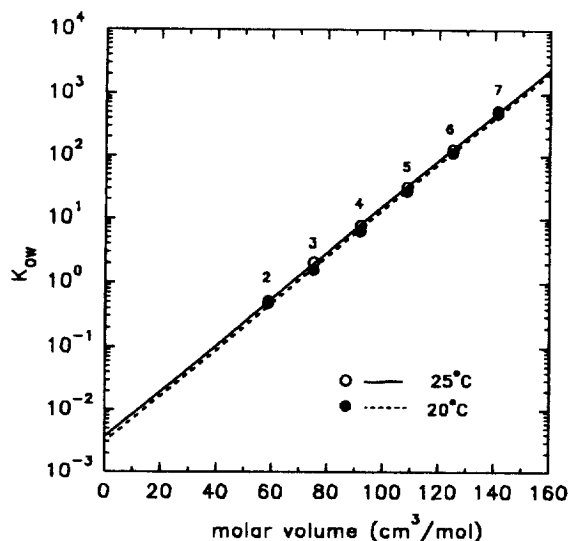
Solute	$\log K_{ow,exp}$	$\log K_{ow,ref}^a$	Deviation(%) ^b
Methanol	-0.77	-0.74	3.90
Ethanol	-0.29	-0.30	3.45
1-Propanol	0.31	0.30	3.23
1-Butanol	0.88	0.84	4.55
1-Pentanol	1.50	1.51	0.67
1-Hexanol	2.11	2.03	3.79
1-Heptanol	2.73	2.62	4.03
2-Propanol	0.12	0.12	0.00
2-Butanol	0.68	0.65	4.41
2-Pentanol	1.26	1.25	0.79

a: ref. 18, b: $\frac{|\log K_{ow,exp} - \log K_{ow,ref}|}{\log K_{ow,exp}} \times 100$

위에서 검증된 방법으로 환경오염의 주원인이 되는 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 를 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었고 이를 물부피에 대하여 Fig. 6에 도시하여 보았다. 본 실험의 결과에서 모든 화합물의 물부피가 증가할수록 비례적으로 K_{ow} 가 증가하는 경향을 나타내었으며, 따라서 K_{ow} 와 물부피와는 선형적인 상관관계가 있음을 알 수 있다. 그리고 물부피가 큰 염소화합물이나 방향족화합물의 경우 1-octanol상에서의 농도가 water상에서의 농도보다 10^2 - 10^3 배 정도 큰 수치를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 물부피가 증가하면 water상보다는 1-octanol상에 더 많이 분배되는 것을 알 수 있으며, 1-octanol이 생물체의 구성성분과 유사하므로 물부피가 큰 유해한 화학물질은 생물체내에 더 많이 잔류하여 해를 일으킬 수 있을 것으로 생각되어진다. Molar volume에 대한 K_{ow} 의 의존성은 각 화합물마다 일정한 상관관계를 가지는데 이는 각 화합물이 가지고 있는 구조적 특성, 작용기에 따라서 경향은 다르게 나타나는 것으로 생각되어진다. 따라서 *n*-alcohol과 *iso*-alcohol의 경우에는 작용기가 동일한 -OH기를 가지고 있기 때문에 molar volume과 거의 동일한 상관관계를 가지나, aromatic compound나 chlorinated compound는 각 작용기나 구조적 특성이 상이함으로 molar volume에 대한 K_{ow} 의 의존성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 각 화합물에 따른 K_{ow} 의 경향을 살펴보면 *n*-alcohol이 *iso*-alcohol보다 더 큰 K_{ow} 를 가지는데 이는 직선형의 분자가 가지형의 분자보다 1-octanol에 더 많이 분배되는 경향을 가진다고 생각된다.

Fig. 4. Comparison of experimental K_{ow} with reference values for alcohols(C_1 - C_7) at 25 °C(Arabic numerals refer to chemicals in Table 5).Table 4. K_{ow} of the C_2 - C_7 alcohols at 20 °C

Solute	Molar volume (cm^3/mol)	Concentration		K_{ow}	$\log K_{ow}$
		$C_w(g/l)$	$C_o(g/l)$		
Ethanol	58.69	18.7877	9.0939	0.4840	0.3151
1-Propanol	75.14	14.2992	8.9863	1.5912	0.2017
1-Butanol	91.97	10.1529	64.8065	6.3831	0.8050
1-Pentanol	108.63	2.4692	67.2457	27.2333	1.4351
1-Hexanol	125.23	0.6226	70.6990	113.5587	2.0552
1-Heptanol	141.35	0.1976	96.4288	487.8823	2.6883

Fig. 5. Effect of temperature on K_{ow} of *n*-alcohols(Arabic numerals refer to chemicals in Table 5).

한편 식 (11)과 같이 K_{ow} 와 water에 대한 포화용해도와의 관계는 1차 직선식으로 표현될 수 있는데 이를 알아보기 위하여 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 와 water에 대한 포화용해도를 Fig. 7에 대수 그래프로 도시하여 이들의 기울기와 절편을 알아보았다. 그리고 이 1차 직선식으로부터 얻은 기울기와 절편을 Table 6에 나타내었다. 이 결과를 보면 염소화합물의 기울기는 -1.2878이고 방향족화합물

Table 5. K_{ow} of the C_1 - C_7 alcohols, chlorinated compounds and aromatic compounds at 25 °C

No.	Solute	Molar volume (cm ³ /mol)	Concentration		K _{ow}	logK _{ow}
			C _w (g/l)	C _o (g/l)		
<i>n</i> -Alcohol						
1	Methanol	40.73	13.7807	2.3315	0.1692	-0.7716
2	Ethanol	58.69	12.6435	6.4639	0.5112	-0.2914
3	1-Propanol	75.14	10.7071	21.8994	2.0453	0.3108
4	1-Butanol	91.97	5.5371	42.4812	7.6720	0.8849
5	1-Pentanol	108.63	2.1542	68.4404	31.7706	1.5020
6	1-Hexanol	125.23	0.5868	75.8204	129.2081	2.1113
7	1-Heptanol	141.35	0.1637	87.4579	534.1576	2.7277
<i>iso</i> -Alcohol						
8	2-Propanol	76.92	7.4698	23.2277	1.3296	0.1237
9	2-Butanol	92.35	6.7483	32.0797	4.7537	0.6770
10	2-Pentanol	108.85	7.0341	127.2833	18.0952	1.2576
Chlorinated compound						
11	CH ₂ Cl ₂	64.10	4.8397	99.7714	20.6153	1.3142
12	CHCl ₃	90.67	1.2377	136.5369	110.3167	2.0426
13	CCl ₄	97.09	0.2419	265.2021	1096.5348	3.0400
Aromatic compound						
14	Benzene	89.41	0.3386	66.3526	195.9824	2.2922
15	Toluene	106.85	0.3014	160.2298	531.6184	2.7256
16	<i>p</i> -Xylene	123.93	0.1829	251.7756	1376.5754	3.1388

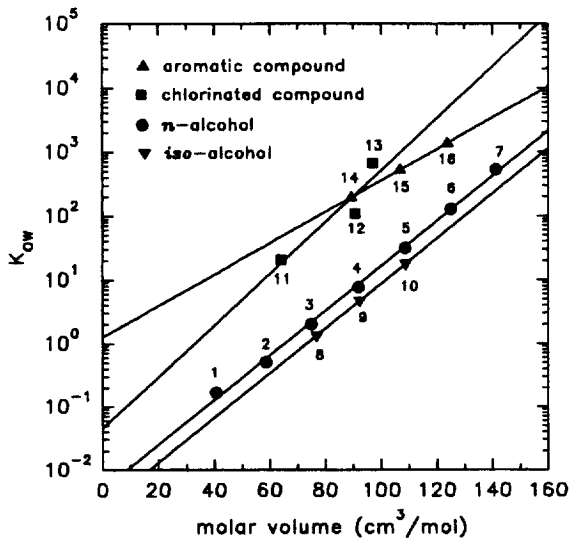


Fig. 6. K_{ow} vs. molar volume for each chemicals at 25 °C (Arabic numerals refer to chemicals in Table 5).

은 -0.8833으로 포화용해도와 반비례관계를 보였다. 그리고 직선식과의 합치시에 상관계수는 0.99 이상이었으며, 이러한 결과를 토대로 같은 관능기를 갖는 화합물의 K_{ow} 는 water에 대한 포화용해도와 일정한 상관관계를 가짐을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 얻은 1차 함수로부터 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 를 직접 측정함이 없이도 단순히 화합물질의 water에 대한 포화용해도로부터 K_{ow} 를 간접적으로 추산할 수 있다.

5. 결 론

SF법에 의한 K_{ow} 측정시 *tert*-butanol을 모델로 할 때 1-octanol/wa-

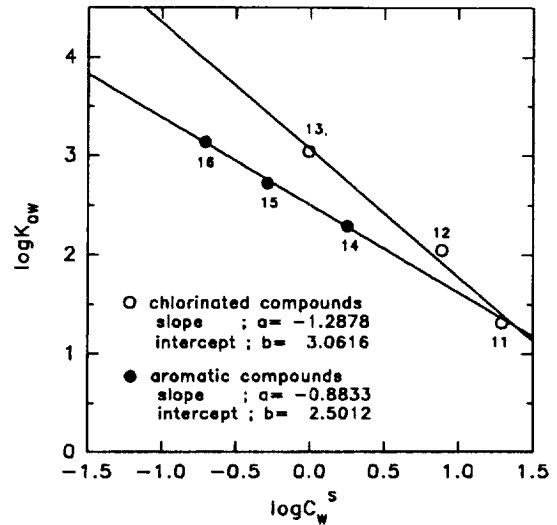


Fig. 7. $\log K_{ow}$ vs. $\log C_w^s$ for chlorinated and aromatic compounds at 25 °C (Arabic numerals refer to chemicals in Table 5).

Table 6. Saturated concentration of each solute in water and the relationships between $\log K_{ow}$ and $\log C_w^s$ for chlorinated and aromatic compounds at 25 °C

Solute	$\log C_w^{s,a}$ (g/l)	$\log K_{ow}$	r correlation coeff.	$\log K_{ow}=a \log C_w^{s,b}+b$	
				a	b
Chlorinated compound					
CH ₂ Cl ₂	1.2908	1.3142	0.9920	-1.2878	3.0616
CHCl ₃	0.8870	2.0426			
CCl ₄	0.0129	3.0400			
Aromatic compound					
Benzene	0.2506	2.2922	0.9984	0.8833	2.5012
Toluene	-0.2856	2.7256			
<i>p</i> -Xylene	-0.7040	3.1388			

a: ref. 3.

ter 포화용액을 제조하기 위하여는 최소 6시간 이상 교반시켜야 하며, 포화용액에서의 용질의 분배는 13시간 이상 교반시켜야 평형에 도달하였다. 이 실험방법을 검증하기 위해 측정된 alcohol(C_1 - C_7)의 K_{ow} 와 문헌치와는 약 5% 미만의 편차를 보임으로써 본 실험방법의 신뢰성을 확인할 수 있었다. 이 방법으로 측정된 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 는 몰부피에 따라 모든 화합물에서 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 포화용해도와와의 1차 상관식은 다음과 같다.

$$\text{염소화합물} : \log K_{ow} = -1.2878 \log C_w^s + 3.0616$$

$$\text{방향족화합물} : \log K_{ow} = -0.8833 \log C_w^s + 2.5012$$

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원(과제번호: 961-1109-053-2)에 의해 수행된 연구결과의 일부이며, 연구자들은 이에 감사드립니다.

사용기호

- a : slope of first order equation
- b : intercept of first order equation
- C : integration constant
- C_i : concentration of solute in i phase

- C_w^s : saturated concentration of solute in water phase
 f_i : fugacity in i phase
 \bar{g}^E : partial molar excess Gibbs free energy
 K : partition coefficient
 K_{ow} : 1-octanol/water partition coefficient
 R : universal gas constant
 r : correlation coefficient
 T : absolute temperature
 V_i : molar volume of solute in i phase

그리스 문자

- γ_i : activity coefficient in i phase
 ρ : density

참고문헌

- Mackay, D.: "Multimedia Environmental Models; The Fugacity Approach", Lewis Pub. Inc.(1991).
- Wasik, S. P., Miller, M. M., Tewari, Y., May, W., Devoe, H. and Zoller, W.: "Residue Reviews 85", Springer-Verlag, New York, Inc.(1983).
- Imboden, D. M. and Gschwend, P. M.: "Environmental Organic Chemistry", John-Wiley & Sons(1993).
- Burkhard, P. L., Andren, A. W. and Armsrong, D. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 500(1985).
- Suzuki, T.: *J. of Computer-Aided Molecular Design*, **5**, 149(1991).
- Kamlet, M., Doherty, R. M., Carr, P. W., Mackay, D., Abraham, M. and Taft, R. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 5(1988).
- Nirmalakhandan, N. N. and Speece, R. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 11(1989).
- Dearden, J. C. and Bresnen, G. M.: *Quant. Struc.-Act. Relat.*, **7**, 133(1988).
- Fendinger, N., Glotfelty, D. and Freeman, H.: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 12(1989).
- Bidleman, T.: *Anal. Chem.*, **56**, 2490(1984).
- Brooke, D., Dobbs, A. J. and Williams, N.: *Ecotoxicology and Environmental Safty*, **11**, 251(1986).
- Mandava, N. B. and Ito, Y.: "Countercurrent Chromatography", Marcel Dekker Inc., New York(1988).
- Alromare, C., Tsai, R., Carotti, A. and Benedetti, P. G.: *J. Pharm. Pharmacol.*, **43**, 191(1991).
- Racanatini, M.: *Quant. Struc.-Act. Relat.*, **6**, 12(1987).
- Mackay, D., Shiu, W. Y. and Sutherland, R. P.: *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 333(1979).
- Leo, A., Hansch, C. and Elkins, D.: *Chemical Reviews*, **71**, 6(1971).
- Chiou C. T. and Schmedding D. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 1(1982).
- Sangster J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 3(1989).
- Fujita, T., Iwasa, J. and Hansch, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5175(1964).
- Arce, A.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 336(1993).
- Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th ed.(1986).
- Pettenati, C., Alessi, P., Fermeiglia, M. and Kikic, I.: *Thermochimica Acta*, **162**, 203(1990).
- Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donnelly & Sons Co.(1987).
- Garg, S. K.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 227(1993).
- Cobos, J. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 535(1992).
- Arlaguppl, M. I.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 298(1992).