

Generator Column법을 이용한 1-Octanol/Water 분배계수 측정과 Water Solubility와의 상관관계

박소진[†] · 류선아 · 한선덕

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 11월 9일 접수, 1997년 3월 6일 채택)

Measurement of 1-Octanol/Water Partition Coefficient by Using Generator Column Method and Relationship between 1-Octanol/Water Partition Coefficient and Water Solubility

So-Jin Park[†], Seon-Ah Ryu and Seon-Deok Han

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea
(Received 9 November 1996; accepted 6 March 1997)

요 약

생물의 구성기관이나 세포에 대한 유기화합물의 영향을 연구하기 위한 필수적인 정보이며, 소수성의 척도가 되는 1-octanol/water 분배계수(K_{ow})를 generator column법으로 측정하였다. 본 방법의 정립을 위하여 고정상인 1-octanol상에서의 용질 농도와 이동상(1-octanol과 포화된 water)의 유속에 변화를 주어 실험하였으며, C_4 - C_7 alcohol에 대해 K_{ow} 를 측정해 본 결과 문헌치와 4% 미만의 편차를 보여 본 실험방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었다. 이 방법으로 n -alkane, 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 를 측정하였다. 몰부피의 증가에 따라 K_{ow} 는 모든 화합물에서 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, K_{ow} 와 water에 대한 포화용해도 사이의 관계를 1차 선형식으로 표현할 수 있었다.

Abstract—1-Octanol/water partition coefficient (K_{ow}) is not only an useful parameter in studying the effect of organic compounds on organs or cells of an organs but also an index of hydrophobicity, which was measured by generator column method. In the experiment, the water saturated 1-octanol and the 1-octanol saturated water were chosen as stationary and mobile phases respectively. The K_{ow} was measured with changing concentration of the solute in stationary phase and the flow rate of mobile phase. The accuracy and reproducibility of this method were reliable since the average deviation is within 4% compared with the literature values for C_4 - C_7 alcohol systems. Thus, the K_{ow} of some n -alkanes, chlorinated and aromatic compounds were measured in this work. The measured K_{ow} of these organic compounds were linearly proportional to their molar volumes and the K_{ow} vs. water solubilities could be expressed by a first order linear equation.

Key words: K_{ow} , Generator Column, Organic Compounds, Hydrophobicity, Solubility

1. 서 론

산업폐기물, 석유화학제품, 농약, 의약, 유독가스 등 여러 형태의 유기화합물은 환경과 인간을 포함한 유기체에 매우 낮은 농도로 존재하여, 장기간 경과 후에나 그 폐해가 나타나기 시작한다. 따라서 유기화합물의 fate를 검토할 필요성이 있으며, 이는 각각의 물질에 따른 특성인 용해도, 증기압, 분배경향 등에 의해 지배받게 된다. 이중 분배경향을 1980년 이후 열역학적인 관점에서 자연과 인체에 적용하기 시작하였으며, 자연상태인 공기, 물, 토양, 생물체들 사이의 유기화합물의 거동을 예측하기 위한 air/water 분배계수(K_{aw}), organic carbon/water 분배계수(K_{oc}), lipid/water 분배계수(K_{lw}) 등이 연구되고 있다[1]. 이러한 여러 종류의 분배계수들은 유기화합물의 사

용을 효과적이고 경제적으로 조절하거나 이미 오염된 환경과 생물체에 대한 치유 방법을 제시하는데 이용된다.

그러나 가장 관심의 대상이 되는 생물체의 구성 성분인 lipid [CH_2 -(CH_2)_n-COOH; n=12-20]의 경우는 순수한 성분으로 얻기 어려우므로 C:H 구성 비율이 lipid와 유사한 친유성 용매이며, 거의 순수한 성분으로 얻을 수 있는 1-octanol을 모델로 유해한 유기화합물이 생물체에 미치는 영향을 평가하게 되었다[2,3]. 1-Octanol/water 분배계수(K_{ow})의 측정방법은 직접 실험에 의한 방법과 추산법으로 나눌 수 있다. 추산법으로는 K_{ow} 가 용해도와 밀접한 관계를 가지므로 이를 이용하여 각 상에서의 포화용해도로부터 계산하는 방법[4]과 화합물의 구조로부터 추산하는 group contribution법[5,6]이 있다. 이 외에도 HPLC의 retention time과 분배계수와의 상관관계를 이용하는 방

법[7]과 linear free-energy 상관관계(LFERs)로부터 얻는 방법[8] 등이 있다. 그러나 이러한 추산법은 측정시간과 실험의 번거로움을 줄일 수 있는 반면, 불완전한 mixing rule 등 계산에 필요한 매개변수들의 부족으로 인하여 정확한 K_{ow} 를 얻기 어려운 단점을 가지고 있기 때문에, 이들에 대한 계속적인 연구가 요구된다.

K_{ow} 를 직접 측정하는 방법에는 전통적인 shake flask(S.F)법[9]과 generator column법[10, 11], gas-liquid chromatography법[12], 그리고 최근에는 liquid-liquid counter current chromatography(L.L.C.C.C)법[13] 등이 시도되고 있다. 이 중에서 generator column법은 S.F법에서 용질이 두 상 모두에 대해 완전한 평형에 도달하도록 장시간 교반을 할 때 생길 수 있는 emulsion의 형성을 피할 수 있고 water jacket으로 단열하여 항온 유지가 용이한 장점이 있다. 또한 폐쇄계이므로 용질이 기상으로 휘발하는 것을 억제하고 측정 범위가 $\log K_{ow}=2.7$ 까지로 소수성이 강한 물질을 측정할 수 있으나[14], 정확한 실험방법이 확립되지 않아 문헌마다 약간의 차이가 있다.

본 연구에서는 generator column법에 의한 K_{ow} 측정방법을 정립하고, 산업폐수속에 다량 존재하는 염소화합물과 범용의 용매로 많이 사용되는 방향족화합물 그리고 소수성이 강한 *n*-alkane의 K_{ow} 를 측정하는 다음 water에 대한 이들 유기화합물들의 포화용해도와 K_{ow} 의 상관관계를 알아보고자 한다.

2. 이 론

상호 불용의 액체가 두 층을 이룰 때, 제3의 용질을 가하면 용질의 양에 무관하게 분배법칙에 따라 일정 비율로 분배된다. 이때 각 층에 일정 비율로 분배된 용질의 농도를 C_1 , C_2 라 한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

(1)식에서 K 를 분배계수라고 하며, K_{ow} 는 water상과 1-octanol상에서 용질의 농도의 비로 표현할 수 있으며 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (2)$$

1-Octanol과 water의 두 불용상이 평형에 도달하면 두 상에서 용질의 fugacity는 서로 같으므로 (3)식과 같고, 두 액상의 활동도계수에 연관해서 (4)식과 같이 쓸 수 있다.

$$f_o = f_w \quad (3)$$

$$\gamma_o x_o = \gamma_w x_w \quad (4)$$

물분율을 몰부피와 몰농도의 곱으로 나타내면 (4)식은 (5)식과 같이 되며 K_{ow} 를 활동도계수항과 몰부피항으로 유도할 수 있다.

$$\gamma_o V_o C_o = \gamma_w V_w C_w \quad (5)$$

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} = \frac{\gamma_w}{\gamma_o} \cdot \frac{V_w}{V_o} \quad (6)$$

물분율이 몰부피와 몰농도의 곱임을 이용하여 용질이 water상에서 포화되어 평형에 도달했을 때 water상의 포화농도는 (7)식과 같이 나타낼 수 있다. 일반적으로 유기용매에 포화된 water의 물분율은 무시할 정도로 아주 작으며 일반적인 미량의 유기화합물들은 1-octanol에 대해 용해가 잘 이루어지므로 1-octanol상에서의 포화된 미량의 용질 물분율은 1로 볼 수 있으며, 이상적인 경우 γ_o 는 1로 볼 수 있다[8]. 따라서 (4)식에서의 water상에서 용질의 물분율은 (8)식

과 같이 나타낼 수 있으므로 (7)식과 (8)식을 연결하여 (9)식을 얻을 수 있다.

$$C_w^s = x_w^s \times \frac{1}{V_w} \quad (7)$$

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

$$\gamma_w^s V_w = \frac{1}{C_w^s} \quad (9)$$

(9)식으로 (6)식을 치환하여 (10)식을 얻을 수 있으며, 양변에 상용로그를 취하면 (11)식과 같은 형태의 선형식으로 표현할 수 있다.

$$K_{ow} = \frac{1}{C_w^s \gamma_o V_o} \quad (10)$$

$$\log K_{ow} = -\log C_w^s - \log \gamma_o - \log V_o \quad (11)$$

이상적인 경우 γ_o 는 1로 볼 수 있고, V_o 는 용질의 농도가 적어 1-octanol상의 몰부피에 영향을 미치지 않는 경우 K_{ow} 와 용해도의 관계를 용질에 따라 (12)식과 같은 선형식으로 나타낼 수 있다.

$$\log K_{ow} = a \log C_w^s + b \quad (12)$$

같은 관능기를 갖는 물질들은 포화용해도와 일정한 상관관계를 가지므로, 같은 구조 형태의 여러 유기물질로부터 이 직선식을 유도하여 분배계수를 추산할 수 있을 것이다.

3. 실험

3-1. 실험장치

1-Octanol/water 분배계수를 측정하기 위한 generator column의 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 칼럼은 2중관으로 내관은 내경 1cm, 길이는 37cm이며, 외관은 내경 2.2cm인 water jacket으로 항온조와 연결하여 온도를 일정하게 유지하여 외부와 단열시켰다. 고정상을 코팅시킬 고체지지체는 chromosorb W(100-120 mesh)를 사용하였으며, 칼럼내 glass filter를 장착하여 고체지지체를 지지해 주었다. 항온조는 LAUDA사의 mgw M12를 사용하여 온도를 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 의 편차로 유지하였고, 이동상인 1-octanol과 포화된 water는 연동펌프(Cole-Parmer사 Masterflex L/S)를 이용하여 유량을 조절하며 유입시켰다.

분배평형에 도달한 후 각 상에서의 용질의 농도분석은 Hewlett Packard사의 5890 ser. II gas chromatography(G.C.)와 3394 integrator를 연결하여 사용하였으며, G.C.의 운반기체는 99.9995% 이상의 헬륨가스를 사용하였고, 검출기는 water의 분석을 위해 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하였다.

3-2. 시 약

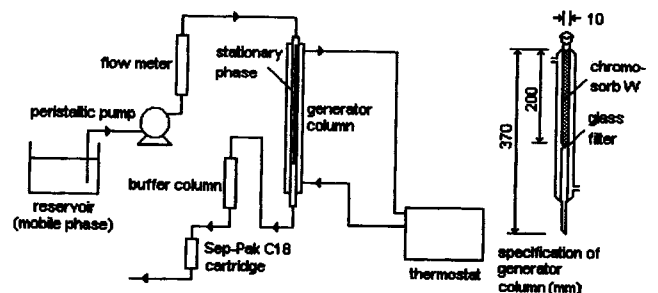


Fig. 1. Schematic diagram of the generator column measuring system.

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

Compounds	$\rho(\text{g/cm}^3 \text{ } 25^\circ\text{C})$		wt%
	Present study	Lit. value	
1-Butanol	0.8061	0.80600 ^a	99.87
2-Butanol	0.8024	0.80260 ^a	99.86
1-Pentanol	0.8116	0.81150 ^b	99.88
2-Pentanol	0.8017	0.80178 ^b	99.83
1-Hexanol	0.8187	0.81874 ^c	99.92
1-Heptanol	0.8154	0.81536 ^c	99.90
1-Octanol	0.8216	0.82170 ^c	99.83
<i>n</i> -Hexane	0.6551	0.65509 ^d	99.88
<i>n</i> -Heptane	0.6796	0.67948 ^e	99.87
<i>n</i> -Octane	0.6998	0.69872 ^f	99.86
Dichloromethane	1.3254	1.3255 ^g	99.82
Trichloromethane	1.4984	1.4985 ^g	99.82
Tetrachloromethane	1.5840	1.5843 ^g	99.82
Benzene	0.8741	0.8742 ^h	99.82
Toluene	0.8628	0.8627 ^h	99.88
<i>p</i> -Xylene	0.8565	0.8566 ^h	99.95

a: ref. 16, b: ref. 17, c: ref. 18, d: ref. 19, e: ref. 20, f: ref. 21, g: ref. 22, h: ref. 23.

K_{ow} 측정에 사용한 시료물질은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 시약내의 불순물은 분배정도에 영향을 미칠 뿐 아니라 분석시에도 정확한 농도 측정에 영향을 주므로, 순도를 향상시키기 위해 전처리 과정으로 molecular sieve 3Å를 사용하여 drying하였다. Water는 이온교환수를 두 번 증류한 이차증류수를 사용하였다. 처리 후 순도는 G.C로 분석한 결과 99.8-99.9 wt% 정도로 나타났고, digital vibrating tube densimeter를 이용하여 밀도를 평가해 본 결과 문헌치와 약 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 정도의 작은 오차를 보여 시료의 순도를 확인할 수 있었다. 이 결과를 Table 1에 나타냈다.

3.3. 실험방법

본 실험에 앞서 두 불용상인 1-octanol과 water가 미량의 상호용해도를 가지고 있으므로, 미리 상호 포화시킬 필요가 있음에 따라 일정비율의 두 용매를 6시간이상 교반시켜 상호 평형에 도달하게 하였다. 칼럼의 온도를 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 고정상(water와 포화된 1-octanol과 용질의 혼합용액)의 농도와 이동상(1-octanol과 포화된 water)의 유속 변화에 따른 K_{ow} 를 측정하여 본 실험방법을 정립하였다. 각 용질의 K_{ow} 를 측정하기 위해 먼저 water와 포화된 1-octanol층을 용질과 혼합하여 일정농도의 고정상을 만든 다음 고체 지지체인 chromosorb W에 코팅시켜 칼럼안에 채우고, 칼럼안으로 연동펌프를 이용하여 1-2 ml/min의 유속으로 이동상을 흘려보내 주었다. 칼럼에서 유출된 용출액에서의 용질의 농도(C_s)와 고정상에서 용질의 농도(C_m)로 K_{ow} 를 계산하였다. 물에 대해 어느 정도의 용해도를 가지는 물질인 경우는 유출된 용출액에서의 용질을 분석하기가 쉬우나 소수성이 강한 물질인 경우에는 아주 미량의 용질이 나오므로 그 분석이 어렵게 된다. 따라서 본 실험에서는 소수성이 강한 물질인 경우 1000 ml의 이동상을 흘려보내 Sep-Pak C_{18} cartridge에 다량의 용질이 농축되도록 하였다. Cartridge를 사용할 경우에는 칼럼과 cartridge사이에 buffer 칼럼을 장치하여 water상에 용해되지 않고 이동상과 함께 밀려나오는 미량의 고정상이 cartridge안으로 유입되지 않도록 하였다. 용질이 농축된 cartridge에 10 ml의 *n*-hexane을 주입하여 용질을 추출하였으며, *n*-hexane 실험시에는 10 ml의 *n*-heptane을 사용하였다. 성분 분석은 G.C를 사용하였으며, 외부표준물법을 이용하여 농도를 계산하였으며, Table 2에는 화합물에 따른 G.

Table 2. Analytical conditions of G.C.(HP 5890 Ser. II)

Compounds	a	b
Column	HP-FFAP Polyethyleneglycol	HP-1 dimethylpolysiloxane
Inj. temp.	200 $^\circ\text{C}$	
Det. temp.	250 $^\circ\text{C}$	
Oven temp.		
Initial value	70 $^\circ\text{C}$ (3 min)	
Rate	40 $^\circ\text{C}/\text{min}$	
Final value	190 $^\circ\text{C}$ (2 min)	
Detector	TCD	
Carrier gas	He(99.9999 %)	

a: alcohols, chlorinated compounds, aromatic compounds, b: *n*-alkanes.

Table 3. Effect of flow rate of mobile phase on K_{ow} of alcohols at 25 $^\circ\text{C}$

Compounds	Concentration (g/l)	Flow rate (ml/min)	K_{ow}	$\log K_{ow}$
1-Butanol	80.5840	1.70	6.4133	0.8071
		3.51	6.4184	0.8074
		6.24	6.4042	0.8065
1-Pentanol	81.1620	9.53	6.4887	0.8122
		1.70	33.0958	1.5198
		3.51	30.1647	1.4795
		6.24	32.7489	1.5152
		9.53	30.3734	1.4825

C. 분석조건을 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 용질의 농도와 이동상의 유속 변화에 따른 K_{ow}

1-Octanol과 water가 작지만 미량의 용해도를 가지고 있음을 생각해 볼 때, 칼럼안으로 water가 흐를 때 chromosorb W에 코팅되어 있는 1-octanol이 water에 용해되면서 결국에는 1-octanol이 다량 유출됨을 예상할 수 있다. 그러므로 1-octanol과 water의 완전한 포화가 실험전에 이루어져야 한다. 또한 실험에 의한 오차가 생길 수 있는 요인은 칼럼안을 고정상으로 코팅시켜 줄 때의 적당한 흡입 그리고 cartridge에서 용질 추출시 비극성용매의 선택 등을 들 수 있다.

본 실험에서는 실험 변수인 이동상의 유속에 변화를 주어 K_{ow} 를 측정하였다. 유속이 너무 빠르면 이동상과 고정상이 접촉하는 시간이 너무 짧아 완전한 분배가 일어난다고 보기 어렵다. 따라서 유속에 따른 K_{ow} 를 측정하여 Table 3에 나타냈으며 1.70-9.53 ml/min 범위안에서는 거의 일정한 값을 보임을 알 수 있었다. 또한 고정상에서의 용질의 농도를 변화시켜 K_{ow} 를 측정해 본 결과 일정한 값을 보임을 확인할 수 있어 용질이 두 상에 분배될 때 예측한 바와 같이 농도에 상관없이 일정한 비율로 분배됨을 알 수 있다. 그 결과를 Table 4에 나타냈다.

4-2. K_{ow} 측정과 물부피와의 상관관계

C_4 - C_7 alcohol의 K_{ow} 를 측정하여 문헌치와 비교했을 때 평균 4% 미만의 편차를 보였으므로 본 실험의 정확성과 재현성을 검증할 수 있었다. 이전에 연구되었던 S.F법에 의한 측정값[15]과 문헌치 그리고 본 실험에 의한 측정값을 비교하여 Table 5와 Fig. 2에 나타냈다. S.F법과 비교하여 전체적으로 작은 값을 보이며 Fig. 2에서 보는 바와 같이 물부피가 커지고 K_{ow} 가 커질수록 S.F법보다 generator

Table 4. Effect of concentration of solute in stationary phase on K_{ow} of the C_4 - C_7 alcohol at 25 °C

Compounds	Concentration(g/l)	$\log K_{ow}$
<i>n</i> -Alcohols		
1-Butanol	80.5840	0.8071
	101.2520	0.8100
	134.3067	0.8809
1-Pentanol	81.1620	1.5198
	100.2520	1.5201
	135.2700	1.4908
1-Hexanol	73.3333	2.0519
	92.5220	2.0610
	110.0000	2.0384
1-Heptanol	68.4000	2.5823
	90.0520	2.5835
	114.0000	2.5744
<i>sec</i> -Alcohols		
2-Butanol	80.2460	0.6349
	105.2550	0.6410
	133.7433	0.6286
2-Pentanol	80.1780	1.2422
	92.5820	1.2512
	133.6300	1.2222

Table 5. Comparison of measured K_{ow} with the reference data

Compounds	$\log K_{ow}$			Deviation(%) ^c
	Ge.*	S.F	Ref. ^a	
1-Butanol	0.81	0.88 ^b	0.84	4.03
1-Pentanol	1.52	1.50 ^b	1.51	0.65
1-Hexanol	2.05	2.11 ^a	2.03	1.06
1-Heptanol	2.58	2.73 ^a	2.62	1.46
2-Butanol	0.64	0.68 ^b	0.65	2.38
2-Pentanol	1.24	1.26 ^b	1.25	0.63

a: ref. 14, b: ref. 15, c: $\frac{|\log K_{ow, Ge.} - \log K_{ow, ref.}|}{\log K_{ow, Ge.}} \times 100$, *: generator column method.

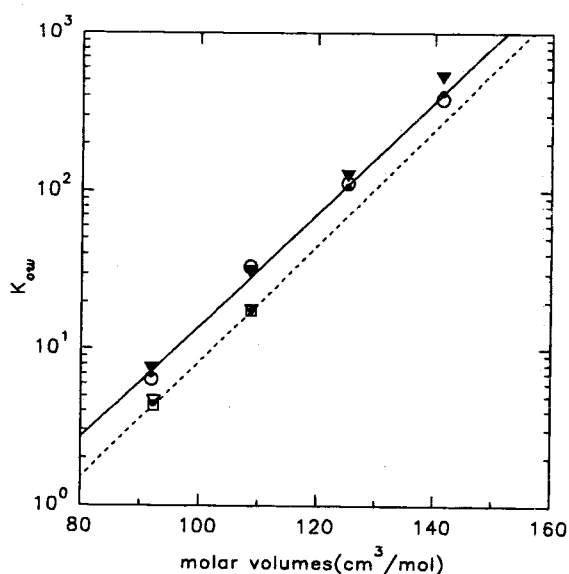


Fig. 2. Plot of the measured K_{ow} by using generator column (O: *n*-alcohol, □: *sec*-alcohol) and S.F method (▼: *n*-alcohol, ▽: *sec*-alcohol) and the reference data (·). (The used compounds are listed in Table 5.)

Table 6. The measured K_{ow} of some organic compounds at 25 °C

Compounds	Molar volume (cm ³ /mol)	Concentration		K _{ow}	logK _{ow}
		C _w (g/l)	C _o (g/l)		
<i>n</i> -Alcohols					
1-Butanol	91.97	10.8702	69.7138	6.4133	0.8071
1-Pentanol	108.63	2.3804	78.7816	33.0958	1.5198
1-Hexanol	125.23	0.6451	72.6883	112.6852	2.0519
1-Heptanol	141.35	0.1785	68.2215	382.1822	2.5823
<i>sec</i> -Alcohols					
2-Pentanol	92.35	15.1000	65.1460	4.3143	0.6349
2-Pentanol	108.85	4.3421	75.8359	17.4652	1.2422
Chlorinated compounds					
Dichloromethane	64.10	6.8656	125.6824	18.3062	1.2626
Trichloromethane	90.67	1.4389	149.4041	103.1365	2.0134
Tetrachloromethane	97.09	0.2216	158.2173	713.7513	2.8535
Aromatic compounds					
Benzene	98.41	0.5041	86.9119	172.4098	2.2366
Toluene	106.85	0.1376	86.1454	626.1844	2.7967
<i>p</i> -Xylene	123.93	0.0708	85.5882	1209.2070	3.0825
<i>n</i> -Alkanes					
<i>n</i> -Hexane	131.61	0.0059	65.9341	11232.39	4.0504
<i>n</i> -Heptane	147.47	0.0016	68.3784	43832.31	4.6417
<i>n</i> -Octane	163.54	0.0003	70.2497	244772.47	5.3887

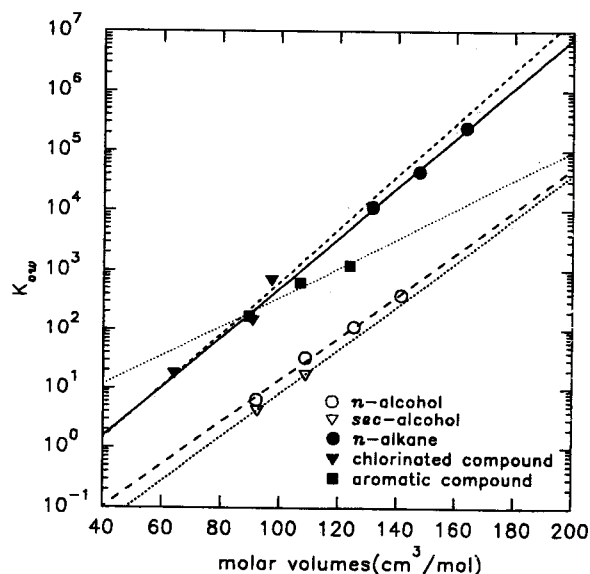


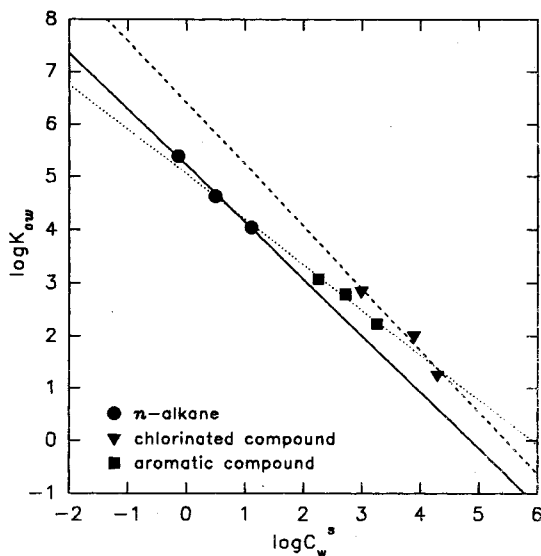
Fig. 3. The measured K_{ow} in this work vs. molar volume for some organic compounds at 25 °C. (The used compounds are listed in Table 6.)

column법에 의해 측정된 값이 문헌치와 더 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 소수성이 큰 화합물에 대해서는 generator column법이 더 유용하다 할 수 있다. 위에서 검증된 방법으로 환경의 주요오염원인 염소화합물과 방향족화합물의 K_{ow} 와 소수성이 강한 *n*-alkane의 K_{ow} 를 측정해 보았으며 이를 Table 6에 나타냈다. 또한 화합물들의 몰부피와 K_{ow} 와의 상관관계를 Fig. 3에 도시하였으며 몰부피가 증가함에 따라 K_{ow} 가 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 몰부피가 큰 유해한 화합물들이 1-octanol에 대한 분배경향이 더 크므로 water보다 생물체내에 더 많이 잔류하여 해를 일으킬 것으로 생각되어진다. 몰부피에 대한 K_{ow} 는 각 화합물이 가지고 있는 구조적 특성이나 작용기에 따라서 각기 다른 상관관계를 가지게 된다. 따라서 *n*-

Table 7. Slope and intercept of the first order linear equation of $\log K_{ow}$ vs. $\log C_w^s$ at 25 °C

Compounds	Solubility ^c (g/m ³)	Slope (a)	Intercept (b)	Correlation coeff.(r)
<i>n</i> -Alkanes		-1.0728	5.2136	0.9983
<i>n</i> -Hexane	12.75			
<i>n</i> -Heptane	3.10			
<i>n</i> -Octane	0.72			
Chlorinated compounds		-1.1734	6.4095	0.9830
Dichloromethane	19456.34			
Trichloromethane	7707.82			
Tetrachloromethane	970.54			
Aromatic compounds		-0.8542	5.0467	0.9904
Benzene	1789.40			
Toluene	518.09			
<i>p</i> -Xylene	180.30			

c: ref. 8.

Fig. 4. Relationships between K_{ow} and water solubility at 25 °C.

alcohol과 *sec*-alcohol의 경우에는 작용기가 동일한 -OH기를 가지고 있기 때문에 Fig. 3에서와 같이 몰부피에 대해 거의 동일한 상관관계를 보이나, 방향족화합물이나 염소화합물은 각 작용기나 구조적 특성이 상이함으로 몰부피에 대한 K_{ow} 의 의존성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

4.3. K_{ow} 와 포화용해도의 상관관계

Water에 대한 포화용해도와 K_{ow} 는 (12)식과 같이 1차 직선식의 관계를 가지게 되며, 각 물질에 따라 Table 7과 Fig. 4에서 보여지는 것과 같은 서로 다른 기울기와 절편을 보였으며, 포화용해도와는 반비례관계를 보였다. 또한 1차 직선식으로서의 합치시에는 0.98 이상의 상관계수를 보여 1차식에 잘 접근함을 보임으로 같은 관능기를 가지는 물질은 포화용해도와 일정한 상관관계를 갖는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에 의해 얻어진 1차 함수로 K_{ow} 값을 추산해 낼 수 있다고 생각된다. 한편 여러 화합물 중에 *n*-alkane의 K_{ow} 가 가장 큰 수치를 나타내는데 이는 Table 6에서 보는 바와 같이 *n*-alkane이 water상에서 가장 낮은 농도를 나타내고 있기 때문이다. 이것으로 다른 화합물에 비하여 *n*-alkane이 소수성을 지니고 있음을 알 수 있으며 따라서 K_{ow} 는 소수성의 척도로도 이용할 수 있다.

5. 결 론

Generator column법에서 칼럼을 흐르는 이동상의 유속을 변화시킨 결과 거의 일정한 값을 나타냈으며, 고정상에서 용질의 농도변화에도 거의 일정한 K_{ow} 를 보였다. 실험방법의 검증에 의해 C_4 - C_7 alcohol의 K_{ow} 를 측정된 결과 문헌치와 4% 미만의 편차를 보여 신뢰성을 확인할 수 있었으며, *n*-alkane, 염소화합물, 방향족화합물의 K_{ow} 를 측정하였다. 몰부피가 증가함에 따라 K_{ow} 는 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 포화용해도와와의 1차 상관식은 화합물에 따라 다음과 같았다.

$$n\text{-alkane: } \log K_{ow} = -1.0728 \log C_w^s + 5.2136$$

$$\text{염소화합물: } \log K_{ow} = -1.1734 \log C_w^s + 6.4095$$

$$\text{방향족화합물: } \log K_{ow} = -0.8542 \log C_w^s + 5.0467$$

사용기호

- a : slope of the first order equation
- b : intercept of first order equation
- C_i : concentration of solute in i phase
- C_w^s : saturated concentration of solute in water phase
- f_i : fugacity of solute in i phase
- K : partition coefficient
- K_{ow} : 1-octanol/water partition coefficient
- r : correlation coefficient
- V_i : molar volume of solute in i phase
- x_i : liquid phase mole fraction of the solute in i phase

그리스 문자

- γ_i : activity coefficient of solute in i phase
- ρ : density

감 사

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

참고문헌

- Wasik, S. P., Miller, M. M., Tewari, Y., May, W., DeVoe, H. and Zoller, W.: "Residue Reviews 85", Springer-Verlag, New York, Inc.(1983).
- Mackay, D.: "Multimedia Environmental Model; The Fugacity Approach", Lewis Pub. Inc.(1991).
- Hansch, C. and Leo, A.: "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York(1979).
- Pinsuwan, S., Li, A. and Yalkowsky, S. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 3(1995).
- Leo, A., Hansch, C. and Elkins, D.: *Chemical Reviews*, **71**, 6(1971).
- Hine, J. and Mookerjee, P. K.: *J. Org. Chem.*, **40**, 3(1975).
- Swann, R. L., Laskoski, D. A., McCall, P. J., Vander, K. K. and Dishburger, H. J.: "Residue Reviews 85", Springer-Verlag, New York, Inc.(1983).
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend P. M. and Imboden D. M.: "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc.(1993).
- Fujita, T., Iwasa, J. and Hansch, C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**,

- 5175(1964).
10. DeVoe, H., Miller, M. M. and Wasik, S. P.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **86**, 4(1981).
11. Woodburn, K. B., Doucette, W. J. and Andren, A. W.: *Environ. Sci., Technol.*, **18**, 6(1984).
12. Bidleman, T. F.: *Anal. Chem.*, **56**, 3(1984).
13. Braumann, T.: *J. Chromatography*, **373**, 191(1986).
14. Sangster, J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 3(1989).
15. Park, S. J., Han, S. D. and Park, S. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 1(1997).
16. Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donnelly & Sons Co.(1987).
17. Garg, S. K.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 227(1993).
18. Arce, A.: *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 336(1993).
19. Saez, C., Compostizo, A., Rubio, R. G., Crespo Colin, A. and Piaz Pena, M.: *Fluid Phase Equilibria*, **24**, 241(1985).
20. Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th ed.(1986).
21. Kumaran and Benson, G. C.: *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 175(1984).
22. Cobos, J. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 535(1992).
23. Arlaguppl, M. I.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 298(1992).