

## 수정된 EPICS법에 의한 환경오염물질의 Air/Water 분배계수 측정과 분배계수와 물성과의 상관관계

류선아 · 박소진<sup>†</sup>

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 2월 11일 접수, 1998년 5월 19일 채택)

### Determination of Air/Water Partition Coefficient for Environmental Pollutant by Using Modified EPICS Method and the Relationship between Partition Coefficient and Physical Properties

Seon-Ah Ryu and So-Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received 11 February 1998; accepted 19 May 1998)

#### 요 약

환경에 노출된 유해물질이 소멸되기까지는 이동현상과 혼합현상 그리고 화합물의 구조적 교체과정이 진행되며, 이중에 이동현상은 분배계수로 나타내어진다. 여러 분배계수 중 air/water 분배계수( $K_{ow}$ )를 bubble 칼럼을 이용하여 수정된 EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법으로 측정하였다. 실험방법의 정확성과 재현성을 위해 *n*-alkane계의  $K_{ow}$ 를 측정하고 문헌치와 비교한 결과 1%내의 작은 편차로 잘 일치함을 확인하였으므로 *n*-alkene, 방향족과 염소화합물의  $K_{ow}$ 를 측정하고, 포화증기압과 물에 대한 포화용해도로부터 Henry 상수를 계산하였다. Henry 상수와 물부피, 용해도, 포화증기압과의 상관관계에서는, 염소로 치환된 벤젠화합물을 제외하고는, 모든 화합물에서 물부피에 따라서 증가하고 용해도와 포화증기압에 대해서는 감소하는 경향을 보였다. 또한 단일결합과 같이 결합력이 약한 화합물일수록  $K_{ow}$ 는 증가하는 경향을 보였다.

**Abstract**—Environmental organic chemicals disappear by means of transport and mixing phenomena and alterations of the structure of a compound. The transport phenomena can be represented by partition coefficient. In this work, the air/water partition coefficient( $K_{ow}$ ) was measured by using our own modified EPICS(equilibrium partitioning in closed system) method. The accuracy and reproducibility of this method were reliable since measured data were agreed well with the literature values within 1% average deviation for *n*-alkanes. The  $K_{ow}$  and Henry's law constants for *n*-alkenes, aromatic and chlorinated compounds were measured. The relationships between  $K_{ow}$  and molar volume, vapor pressure and water solubility were also analysed. The  $K_{ow}$  was linearly proportional to molar volume and inversely proportional to vapor pressure and water solubility except chlorinated benzene compounds. The chlorinated benzene compounds didn't show the consistent tendency for molar volume, vapor pressure and water solubility. It may be caused from the difference of intermolecular force. The  $K_{ow}$  was changed by difference of molecular structure. The weaker the bond energy of chemicals, the larger the  $K_{ow}$  of chemicals.

Key words: Environmental Organic Chemicals,  $K_{ow}$ , Modified EPICS, Henry's Law Constants, Bond Energy

#### 1. 서 론

천연자원, 합성 화학물질, 에너지 및 자원공간 등의 이용 증대는 환경에 대한 인위개변적 유기 화학물질의 사용량 증가를 동반하게 되었으며, 이들 환경에 노출된 화학물질이 소멸되기까지는 이동현상과 혼합현상 그리고 화합물의 구조적 교체과정이 진행된다.

유출된 화학물질들이 토양, 수질, 대기, 생물체 등으로 이동하는

경로는 각각의 화학적, 물리적 특성에 의해 결정되며[1], 이들 분배계수로 나타낼 수 있다. 따라서, 화학물질이 생물체에 미치는 영향을 평가하거나 환경에서의 거동을 연구하기 위해서는 환경매개변수로의 분배계수에 대한 연구가 선행되어야 한다.

분배계수는 유해물질이 각 자연상에서 평형에 도달하게 될 때 각 상에 존재하는 그 물질의 농도비로 표현된다. 토양과 수질을 대상으로 하는 경우 화학물질들은 토양에 존재하는 유기탄소(organic carbon)에 우선적으로 흡착되는 경향이 있으므로 이들 두 상간의 분배계수는 organic carbon/water 분배계수( $K_{oc}$ )로 나타내며, 대기와 수질사이

<sup>†</sup>E-mail: sjpark@hanbat.chungnam.ac.kr

에서의 화학물질의 거동은 air/water분배계수( $K_{aw}$ )로 나타낸다. 생물체와 수질사이에서의 분배계수는 화학물질이 생물체에 흡수되는 주 매개체인 지질(lipid)을 이용하여 lipid/water분배계수( $K_{fw}$ )로 그 분배 정도를 결정하게 된다. 그러나 실제적으로 지질을 순수한 성분으로 얻기 어려우므로 C:H 구성 비율이 유사하고 거의 순수한 성분으로 얻을 수 있는 1-octanol을 모델로 이용한 1-octanol/water분배계수( $K_{ow}$ )를 이용하게 된다[1].

분배계수를 구하는 방법으로는 열역학적 관계수식이나 화학물질의 구조를 이용하여 얻는 추산법과 두 상에서의 평형개념을 이용하여 실험을 통하여 구하는 방법이 있다. 실험을 통하여 직접 측정하므로써 편리하게 얻어지는 분배계수는  $K_{ow}$ ,  $K_{fw}$ 이며, 그 외의 분배계수는 이 두 개의 분배계수와 상관지어 구하거나 다른 매개변수로 추산하여 구하는 경우가 많다.  $K_{ow}$ 는 shake flask법[2], generator column법[3], gas-liquid chromatography법[4] 등에 의해 측정된다.  $K_{ow}$ 는 칼럼에 얇은 막을 형성하고 있는 액상과 기상이 접촉하여 평형에 도달함으로써 측정하는 wetted wall column법[5]과, 밀폐된 용기 안에서 평형에 도달한 후 각 상의 농도를 분석하여 측정하는 방법이 있으며[6], 이를 보완한 EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법[7]이 일반적으로 사용되고 있다.

본 연구에 앞서 저자들은  $K_{ow}$ 를 shake flask법과 generator column법으로 측정할 바가 있으며[8],  $K_{ow}$  또한 EPICS법을 이용하여 측정하였다[9]. EPICS법으로 실험하면서 측정 시간이 오래 걸리는 단점을 발견하고, 이를 보완하고자 본 실험에서는 장치에 변화를 주어 bubble 칼럼을 이용한 수정된 EPICS법으로 측정 시간을 크게 단축시켰다. 측정 시간은 물질에 따라 다르기는 하지만 EPICS의 경우 최소 1시간에서 길게는 하루 이상의 교반을 해주었으나, 본 방법에서는 최고 측정 시간이 대략 4시간 정도로 단축되었다. 즉 기존의 EPICS법에 사용된 serum bottle대신 bubble column을 사용하여 공기과 물의 접촉면적을 증가시킴으로써 평형에 빠르게 도달하도록 장치를 수정하여, 공업용 용매로써 공업용수의 주 오염물로 존재하는 n-alkane, n-alkene, 방향족화합물, 염소화합물의  $K_{ow}$ 를 측정하였으며, 또한 물부피와 용해도 등과의 상관관계도 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 분배계수

불용상의 두 상이 경계층을 중심으로 두 층을 이룰 때, 제3의 용질을 첨가하면 분배법칙에 따라 용질의 양에 무관하게 일정한 농도의 비율로 두 상에 분배되게 된다. 용질의 분배가 평형에 도달하였을 경우, 각 상에서의 농도의 비는 일정한 수치를 가지게 되며, 이를 분배계수라고 한다.

상  $\alpha$ ,  $\beta$ 에서 용질의 농도를 각각  $C_\alpha$ ,  $C_\beta$ 라 하면 분배계수( $K_{\alpha\beta}$ )는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$K_{\alpha\beta} = \frac{C_\alpha}{C_\beta} \quad (1)$$

분배계수는 농도의 비율이기 때문에 용해도와 밀접한 상관관계를 가지며, 온도와 압력에 큰 영향을 받는다. 따라서 일정한 온도와 압력 하에서 상호 포화된 각 상에서 평형에 도달된 용질의 농도를 직접 측정할 수 있다면 분배계수를 구할 수 있다.

### 2-2. Henry 상수와 무차원 Henry 상수( $K_{ow}$ )

매우 낮은 농도로 존재하는 소수성 화합물의 거동이나 용해도를 알아보기 위하여 Henry 상수를 사용하였다.

기상과 액상의 평형은 다음과 같은 일반적인 기액상평형식으로

나타낼 수 있다.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^s P_i^s \exp \left( \frac{v_i (P - P_i^s)}{RT} \right) \quad (2)$$

낮은 압력이라면 exponential항인 poynting correction은 1에 접근하고 푸개시팅항  $\phi_i$ 와  $\phi_i^s$ 는 서로 상쇄되며 액상에서의 농도가 극히 미량이므로 다음과 같이 간단히 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} p_i &= y_i P \\ &= H_i x_i \quad x_i \ll 1 \end{aligned} \quad (3)$$

일반적으로 식 (3)을 Henry의 법칙이라 하고 H를 Henry 상수라 한다.

Henry 상수는 기상과 액상에서의 용질의 부분압과 몰분율 대신에 각각의 농도로 표현할 수 있으며, 이는  $K_{ow}$ 와 같은 무차원 Henry 상수( $H_c$ )라 한다. 그리고 이상기체의 상태방정식으로부터 H와  $H_c$ 는 다음과 같은 상관관계를 가진다.

$$K_{aw} = \frac{C_a}{C_w} = H_c = \frac{H}{RT} \quad (4)$$

또한, 용질의 용해도(S)와 포화증기압( $P_i^s$ ), 그리고 분자량을 이용하여 식 (5)로부터 Henry 상수를 계산할 수 있다. 여기서 포화증기압을 얻는 방법으로는 식 (6)의 Antoine 식을 이용하였다.

$$H = \frac{P_i^s M_w}{S} \quad (5)$$

$$\log P_i^s (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})} \quad (6)$$

Henry 상수를 측정하는 방법에는 밀폐된 계의 평형상태에서 직접 기상과 액상의 농도를 측정하는 방법[10]과 상들간의 계속적인 접촉으로 평형에 이르렀을 때 한 상에서 농도의 상대변화량(relative change)을 측정하는 방법[11]이 있다. 그러나 이들 방법을 각각의 환경에 적용하기 위해서는 매우 낮은 농도이어야 하므로 직접 농도를 측정하기가 어렵고, 완전한 평형에 도달시키지 못한다는 단점을 가지고 있다.

한편, EPICS법은 서로 다른 부피의 액상을 담고 있는 밀폐된 용기로부터 얻어지는 headspace(증발된 기상)에서의 용질의 농도를 측정하여 이들 농도의 비로써 간단하게 Henry 상수를 얻게 된다.

밀폐된 용기 안에서 용질의 총 몰수, M은 기상과 액상에서의 용질의 합과 같다.

$$M = C_w V_w + C_g V_g \quad (7)$$

그리고 무차원 Henry 상수는 기상과 액상에서의 농도비( $C_g/C_w$ )이므로 이를 적용시키면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$M = C_g \left[ \frac{V_w}{H_c} + V_g \right] \quad (8)$$

두 용기의 액상부피가 다르다면 각각의 용기(1, 2)에서 용질의 양은 식 (8)로부터 다음과 같이 나타낸다.

$$M_1 = C_{g1} \left[ \frac{V_{w1}}{H_c} + V_{g1} \right] \quad (9)$$

$$M_2 = C_{g2} \left[ \frac{V_{w2}}{H_c} + V_{g2} \right] \quad (10)$$

식 (9)와 (10)을 각각  $M_1$ 과  $M_2$ 로 나누면 두 식은 같게 되는데 이를 무차원 Henry 상수로 정리하면 식 (11)을 얻을 수 있다.

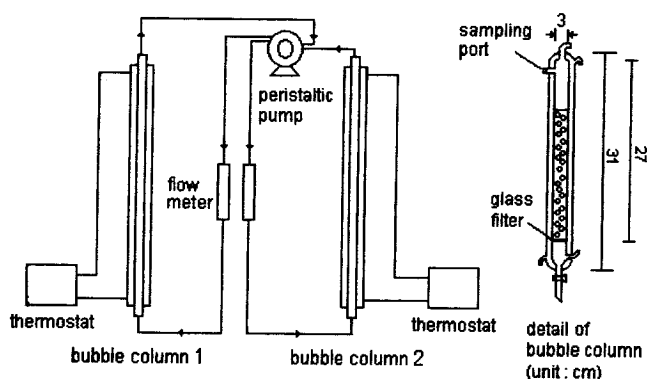


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup and details of bubble column.

$$H_c = \frac{V_{w2} - [(C_{g1}/M_1)/(C_{g2}/M_2)]V_{w1}}{[(C_{g1}/M_1)/(C_{g2}/M_2)]V_{g1} - V_{g2}} \quad (11)$$

이를 간단하게 표현하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$H_c = \frac{V_{w2} - rV_{w1}}{rV_{g1} - V_{g2}} \quad (12)$$

여기서  $r = (C_{g1}/M_1)/(C_{g2}/M_2)$

따라서 두 용기의 headspace에서 용질의 농도를 측정하여 식 (12)로부터 무차원 Henry 상수, 즉  $K_{aw}$ 를 직접 계산할 수 있고, 식 (4)로부터 Henry 상수를 얻을 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

본 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 두 개의 bubble 칼럼을 단힌 계로 하여 사용하였으며, 시료 주입부와 채취부는 screw cap과 silicone-rubber septum을 사용하여 외부와 차단하였다. Bubble 칼럼의 온도는 MONO-TECH사의 MRC-213D 항온조를 이용하여 칼럼의 water jacket으로 냉각매체를 순환시켜 항온시켰으며, bubble 칼럼안의 공기를 Cole-Parmer사의 Masterflex L/S 연동펌프로 순환시켜주었다. Metrohm사의 Dosimat 715 모터뷰렛( $\pm 1 \times 10^{-2}$  ml)을 사용하여 정확한 부피의 물을 bubble 칼럼에 주입하였다. 미량의 용질을 주입하기 위하여  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g의 정확도를 보이는 A&D사의 HA-202M 정밀저울을 사용하였다.

#### 3-2. 시약

Air/water분배계수 실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판 시약을 사용하였다. 시료내의 불순물은 용질의 분배정도에 영향을 미칠 수 있으므로 실험전 molecular sieve 3Å를 사용하여 drying하였다. 이런 처리를 한 후 GC를 이용하여 각 성분의 순도를 검사한 결과 99.2-99.9 wt%이었다.

### 4. 실험방법

수정된 EPICS법은 밀폐된 두 개의 bubble 칼럼에서 headspace 부분에서의 용질 농도만으로  $K_{aw}$ 를 측정하는 방법으로 액상에서의 농도를 필요로 하지 않기 때문에 분석시 일어날 수 있는 여러 가지 오차의 요인을 줄일 수 있다. 모터뷰렛을 이용하여 물을 두 개의 bubble 칼럼에 15 ml, 30 ml를 주입하였다. 물의 부피는 실험값에 큰 영향을

미치지 않지만 headspace의 부피를 고려하여 두 칼럼에 채워지는 물의 부피비를 1:2 정도로 하였다. Methanol은 적은 양일 경우 용질의 농도에 영향을 미치지 않으므로 용질이 물에 용해되는 것을 도와주는 역할을 하며, methanol에 상관없이 용질은 물과 공기에 분배되므로 methanol에 용질을 섞어 bubble 칼럼에 주입하였다[10]. 15 ml의 물이 들어 있는 bubble 칼럼에 주입하는 양은 30 ml의 bubble 칼럼에 주입된 양보다 보통 4배정도 많은 양을 주입하게 된다. 주입되어지는 양은 아주 미량이므로 micro syringe를 이용하여 주입하고 미량저울로 주입전후의 무게를 측정하여 정확한 주입량을 계산하였다.

항온조를 이용하여 칼럼의 내부 온도를  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지한 후 연동펌프를 이용하여 bubble 칼럼안에 있는 공기를 순환시켰다. 일정 시간이 지난 뒤에 headspace 부분을 gas tight syringe로 채취하여 GC로 분석하고 크로마토그램 피크의 면적이 같은 조건하에서 농도에 비례하므로 단순히 피크의 면적을 식 (12)의 농도항에 대입하여  $K_{aw}$ 와 Henry 상수를 계산할 수 있다. 각 상에서의 정확한 농도를 측정하기 위하여 본 실험에서는 Hewlett Packard사의 5890 ser. II gas chromatography를 사용하였다. 검출기는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였고, 고정상은 polyethylene glycol이 코팅되어 있는 HP-FFAP와 dimethylpolysiloxane이 코팅되어 있는 HP-1 모세관을 분석하고자 하는 성분에 따라서 사용하였다.

## 5. 결과 및 고찰

#### 5-1. 실험장치와 방법의 건전성 확인

Bubble 칼럼안을 순환하는 공기의 유량을 실험 전범위에 걸쳐 일정하게 유지하기 위해 *p*-xylene을 용질로 하여 유속에 따른 평형 시간을 측정하였고, 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 200 ml/min의 유속으로 공기를 순환시켰을 경우 가장 빠른 시간에 용질이 두 상에 대해 평형에 이르렀다. 이는 유속이 103 ml/min인 경우는 공기와 물의 절대적 접촉 횟수가 적어 빠른 평형에 도달할 수 없으며, 320과 503 ml/min 경우는 공기와 물의 접촉 시간이 짧아 200 ml/min 보다 느리게 평형에 도달하게 된다고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 200 ml/min의 유속으로 공기를 순환시켜주었다. 또한 *n*-alkane계로 두 칼럼에 서로 다른 부피로 물을 주입함에 따른  $K_{aw}$ 의 영향을 실험하였다. Table 2에 그 결과를 나타내었으며, 물의 부피비는  $K_{aw}$ 에 아무런 영향도 주지 않음을 알 수 있었다. 본 실험에서는 따라서 편의상 1:2의 부피비로 실험하였다. 자체 제작한 본 실

Table 1. Effect of flow rate of air on  $K_{aw}$  at  $25^\circ\text{C}$

Compound	Flow rate (ml·min <sup>-1</sup> )	Time (min)	$K_{aw}$	Flow rate (ml·min <sup>-1</sup> )	Time (min)	$K_{aw}$
<i>p</i> -Xylene	103	20	1.8922	320	20	0.4235
		30	1.5270		30	0.4052
		40	1.0240		40	0.3627
		60	0.7230		60	0.3010
		90	0.5682		90	0.2822
		110	0.3027		110	0.2816
	200	150	0.2816	503	20	0.6790
		20	0.3735		30	0.5823
		30	0.3055		40	0.3994
		40	0.2818		60	0.3134
		60	0.2817		90	0.2952
		90	0.2817		110	0.2817
		110	0.2816			

Table 2. Effect of volume ratio of water in two bubble columns

Compounds	Volume	$K_{ow}$	$\log K_{ow}$
<b><i>n</i>-Alkane</b>			
<i>n</i> -Hexane	1:2	66.0846	1.8201
	1:3	66.1082	1.8202
	1:4	66.0825	1.8201
<i>n</i> -Heptane	1:2	89.0840	1.9498
	1:3	89.0720	1.9498
	1:4	89.0099	1.9494
<i>n</i> -Octane	1:2	120.1987	2.0799
	1:3	120.2108	2.0800
	1:4	120.1983	2.0799
<i>n</i> -Nonane	1:2	185.4385	2.2682
	1:3	185.4400	2.2682
	1:4	185.4355	2.2682

Table 3. A comparison of experimental  $\log K_{ow}$  with reference and EPICS values and measured values of H

Compounds	Molar volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Exp. value	Ref. value		EPICS value	H ( $\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
			1 <sup>a</sup>	2 <sup>b</sup>		
<i>n</i> -Alkane						
<i>n</i> -Hexane	86.17	1.8201	1.8362	1.7515	1.7391	136.2212
<i>n</i> -Heptane	100.21	1.9498	1.9675	1.9115	1.8692	192.8611
<i>n</i> -Octane	114.23	2.0799	2.0829	2.0815	2.0815	297.9510
<i>n</i> -Nonane	128.26	2.2682	2.3047	2.3132	2.3281	459.6686

a: ref. 12, b: ref. 13

험장치와 실험방법의 건전성 확인을 위해 *n*-alkane계를 대상으로  $K_{ow}$ 를 실험하였고, 그 결과를 두 개의 문헌치[12, 13]와 비교하였다. 전체적으로 기존의 EPICS법 보다 정확한 값을 측정할 수 있었으며, 문헌치와 평균 1% 미만의 편차로 좋은 정확도를 보였고, Table 3에

그 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 본 실험방법의 정확성과 재현성을 확인할 수 있었으며 동일한 방법으로 *n*-alkene, 방향족, 염소화합물들의 용질에 대해  $K_{ow}$ 를 측정하였다.

## 5-2. 방향족화합물과 염소화합물의 $K_{ow}$

화합물들의 몰부피가 커질수록 공기로의 확산 정도는 감소하게 되며, 소수성인 경우 용해도도 감소하게 된다. 몰부피에 따른 확산과 용해도의 감소 정도에 따라  $K_{ow}$ 는 값의 변화를 보이게 될 것이다. 따라서 몰부피와  $K_{ow}$ 와의 상관관계를 알아보았다. 그리고 Henry 상수와  $K_{ow}$ 가 용해도와 포화증기압에 따라 영향을 받게 되므로 이에 따른 Henry 상수의 변화를 알아보았다.

방향족화합물에서 몰부피와의 상관관계를 보면 C-H만으로 이루어진 화합물들의 경우는 몰부피가 증가함에 따라  $K_{ow}$ 도 증가하는 경향을 보이거나 벤젠 치환체들의 경우는 몰부피에 따른 일정한 경향을 보이지 않는다. 이는 벤젠에 염소(Cl)가 붙으므로써 생기는 C-Cl 결합에너지에 의한 영향으로 보인다. Table 4에 나타난 측정된 벤젠치환체의  $K_{ow}$ 와 문헌치[12]를 이용해 그외의 치환체들의 값을 보면 염소가 1, 2번 탄소에 붙은 *o*-dichlorobenzene인 경우 0.0874이고, 1, 3번 탄소에 치환되어 붙은 *m*-dichlorobenzene은 0.1476으로 가장 큰 값을 가지게 된다. 1, 4번 탄소에 붙은 *p*-dichlorobenzene은 0.0646으로 다시 작은 값을 나타낸다. 또, trichlorobenzene인 경우도 마찬가지로 염소가 붙는 위치에 따라 각기 다른 값을 보였다. 염소로 치환된 벤젠 화합물은 전체적으로 순수한 벤젠보다 작은 값을 갖는다. 이런 결과는 수소가 염소로 치환되면서 탄소와의 결합력이 커져 기화시 더 많은 열량을 필요로 하게 되고, 따라서 공기로 확산되기 보다는 물에 더 많은 양이 존재하게 되므로 자연적으로  $K_{ow}$ 는 작아지게 되며, 염소가 붙는 위치에 따라 C-Cl간의 인력이 달라져 각기 다른 값을 갖고  $K_{ow}$ 의 변화에 있어 일정한 경향을 나타내지 않는 것으로 생각되며, 또한 물과 각각의 화합물들간에 일어나는 작용들에 의한 것으로 생각된다.

Alkyl benzene의 경우는 탄소수의 증가에 따라  $K_{ow}$  역시 증가하는 경향을 보였으며, 이를 Fig. 2에 도시하였다. 벤젠에 두 개의 탄소가 각

Table 4. The  $K_{ow}$  and Henry's constant(H) for aromatic & chlorinated compounds at 25 °C

Compounds	Molar volume (cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )	K <sub>ow</sub>	logK <sub>ow</sub>	H	
				logH	kPa · m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
Aromatic compound					
Benzene <sup>1</sup>	89.41	0.2345	- 0.6299	0.5806	- 0.2361
Toluene <sup>2</sup>	106.85	0.2721	- 0.5653	0.6748	- 0.1708
<i>p</i> -Xylene <sup>3</sup>	123.93	0.2818	- 0.5500	0.6991	- 0.1554
Ethylbenzene <sup>4</sup>	140.4	0.3277	- 0.4845	0.9432	- 0.0254
<i>n</i> -Butylbenzene <sup>5</sup>	184.8	0.5485	- 0.2608	1.3578	0.1328
<i>n</i> -Pentylbenzene <sup>6</sup>	207	0.6568	- 0.1825	1.6282	0.2117
Chlorobenzene <sup>7</sup>	102.24	0.2175	- 0.6625	0.5370	- 0.2700
<i>o</i> -Dichlorobenzene <sup>8</sup>	113.05	0.0874	- 1.0582	0.2127	- 0.6722
1,2,4-Trichlorobenzene <sup>9</sup>	125.1	0.1513	- 0.8202	0.3752	- 0.4257
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene <sup>10</sup>	127	0.1165	- 0.9336	0.2890	- 0.5391
Chlorinated compound					
Dichloromethane <sup>11</sup>	64.1	0.0985	- 1.0066	0.2441	- 0.6124
Trichloromethane <sup>12</sup>	90.67	0.1496	- 0.8250	0.3708	- 0.4308
Tetrachloromethane <sup>13</sup>	97.09	1.0540	0.0228	2.6120	0.4170
<i>cis</i> -Dichloroethylene <sup>14</sup>	75.1	0.2721	- 0.5652	0.6745	- 0.1710
<i>trans</i> -Dichloroethylene <sup>15</sup>	76.6	0.2561	- 0.5916	0.6348	- 0.1973
Trichloroethylene <sup>16</sup>	90.01	0.4256	- 0.3710	1.0550	0.0233
Tetrachloroethylene <sup>17</sup>	102.71	0.7582	- 0.1202	1.8794	0.2740

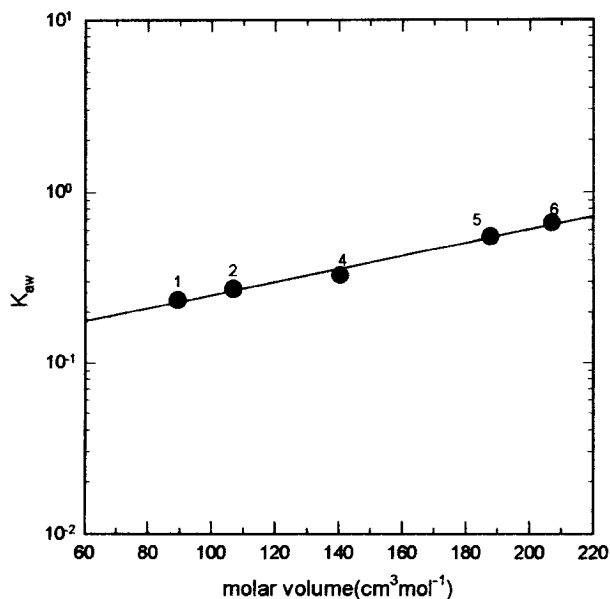
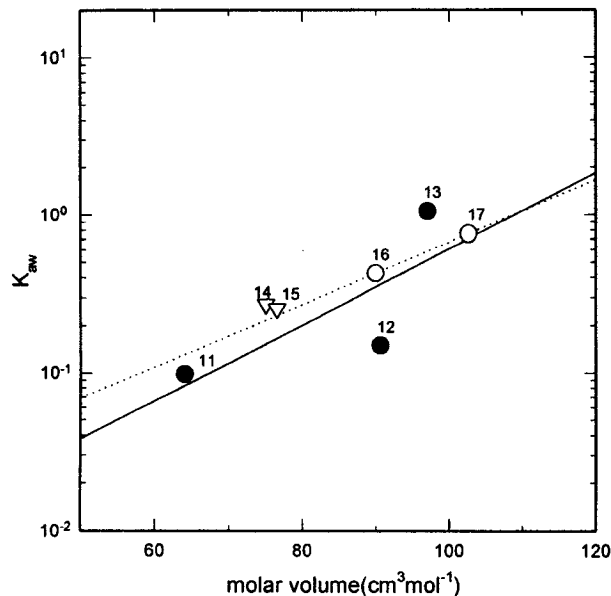
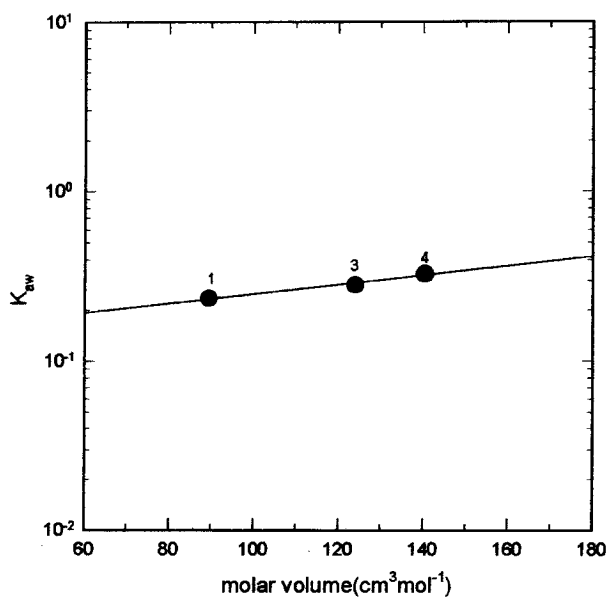
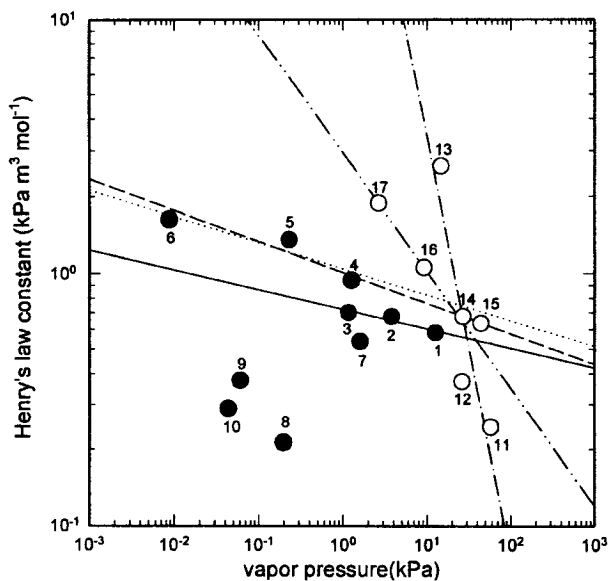
Fig. 2.  $K_{ow}$  values for alkyl benzene at 25 °C.Fig. 4.  $K_{ow}$  values for chlorinated compounds at 25 °C.Fig. 3. A comparison of  $K_{ow}$  for benzene, *p*-xylene and ethylbenzene.

Fig. 5. Henry's constants vs. vapor pressure for aromatic and chlorinated compounds at 25 °C.

기 다른 형태로 붙는 *p*-xylene과 ethylbenzene의 경우는 ethylbenzene이 *p*-xylene 보다 더 큰 값을 나타냈으며 이를 Fig. 3에 나타냈다.

염소화합물에서  $C_1$  염소화합물의 경우는 몰부피가 증가함에 따라  $K_{ow}$ 도 증가하나, Fig. 4에서 보는 바와 같이 휘발성이 다른 화합물 보다 훨씬 큰 tetrachloromethane의  $K_{ow}$ 가 큰 폭으로 증가를 한다. 이는  $CHCl_3$ 가 극성인데 비해  $CCl_4$ 는 비극성으로 물에 대한 용해도가 상당히 작아진 결과이다. 또한, 구조적인 이성질체인 dichloroethylene은 Cl이 같은 방향으로 있는 *cis*형이 Cl 자체의 큰 힘이 물과의 결합을 방해하여 결과적으로 *trans*형 보다  $K_{ow}$ 와 Henry 상수가 큰 값을 가지게 되는 것으로 생각된다.

각각의 화합물에 대해 포화증기압과 Henry 상수와의 관계를 Fig. 5에 도시하였고, Fig. 6에는 용해도와  $K_{ow}$ 의 관계를 나타내었다. 앞서 설명한 분자간의 인력의 영향으로 벤젠 치환체는 포화증기압에 따라서 일정한 경향을 나타내지 않지만 다른 화합물들은 감소하는

경향을 나타냈고, 용해도와의 관계에서도 같은 결과를 보였다.

벤젠 치환체와 구조적인 이성질체뿐만 아니라 모든 물질 특히, 극성을 띠는 물질들에 대해 생각할 점은 물과 물질들간의 상호 작용이다. 여기서, 벤젠 치환체와 구조적인 이성질체인 *cis*, *trans*형들이 다른 경향을 보이는 것을 분자간의 힘과 물과 다른 물질들간의 상호작용으로 해석되어질 수 있다.

### 5-3. *n*-Alkane과 *n*-alkene의 $K_{ow}$

*n*-Alkane과 *n*-alkene의 경우는 몰부피가 증가할수록 일정하게  $K_{ow}$ 가 증가한다. 지금까지 화합물들의 몰부피가 증가할수록  $K_{ow}$ 가 증가한다는 것은 몰부피가 큰 화합물들이 물보다 공기에 더 많이 잔류한다는 것을 의미하며, 이를 Table 5와 Fig. 7에 나타낸 바와 같다. 각각의 화합물에 대해 포화증기압과 Henry상수와의 관계를 Fig. 8에

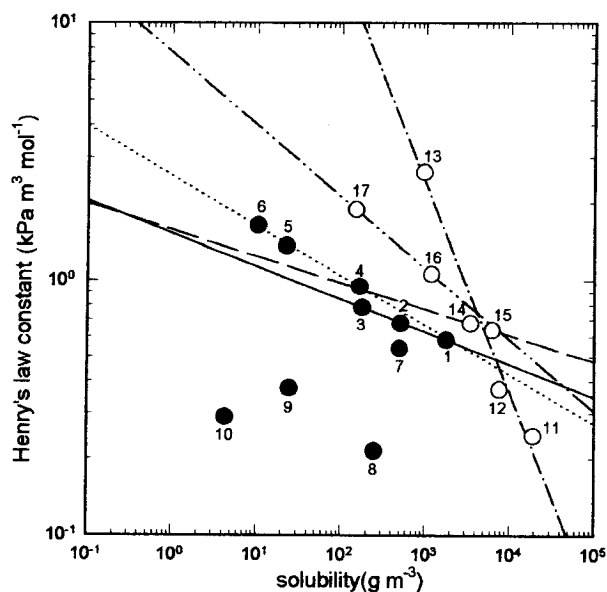


Fig. 6. Henry's constants vs. solubility for aromatic and chlorinated compounds at 25 °C.

Table 5.  $K_{ow}$  and Henry's constant(H) for *n*-alkanes & *n*-alkenes at 25 °C

Compounds	Molar volume (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	K <sub>ow</sub>	logK <sub>ow</sub>	H	logH
				kPa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<b><i>n</i>-Alkane</b>					
<i>n</i> -Hexane	86.17	66.0846	1.8201	163.8118	2.2143
<i>n</i> -Heptane	100.21	89.0841	1.9498	220.8251	2.3441
<i>n</i> -Octane	114.23	120.1987	2.0799	297.9508	2.4742
<i>n</i> -Nonane	128.26	185.4385	2.2682	459.6685	2.6625
<b><i>n</i>-Alkene</b>					
<i>n</i> -Hexene	133.2	16.1640	1.2086	40.0639	1.6027
<i>n</i> -Heptene	141.89	18.2036	1.2602	45.1231	1.6544
<i>n</i> -Octene	177.6	34.8660	1.5424	86.4302	1.9367

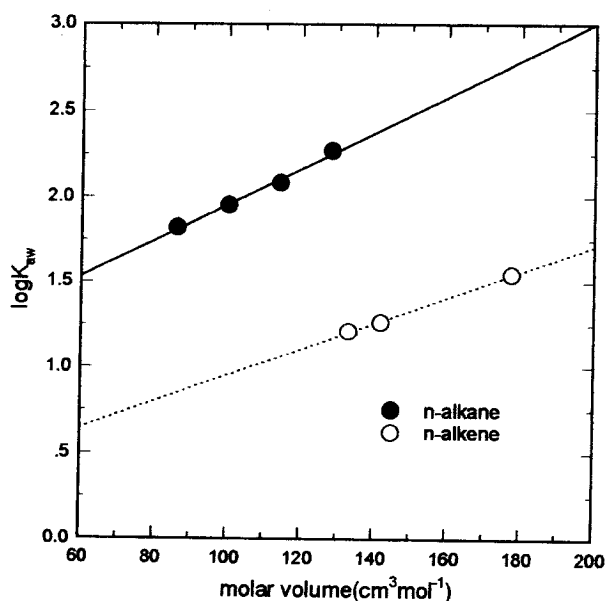


Fig. 7.  $K_{ow}$  values for *n*-alkane & *n*-alkene at 25 °C.

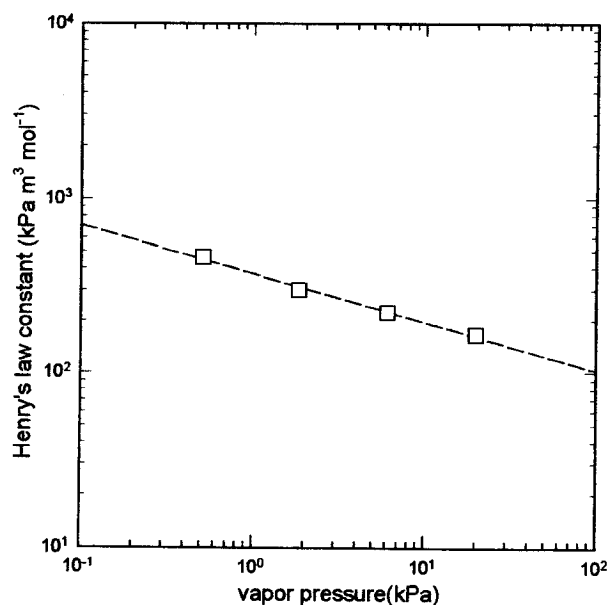


Fig. 8. Henry's constants vs. vapor pressure for *n*-alkane at 25 °C.

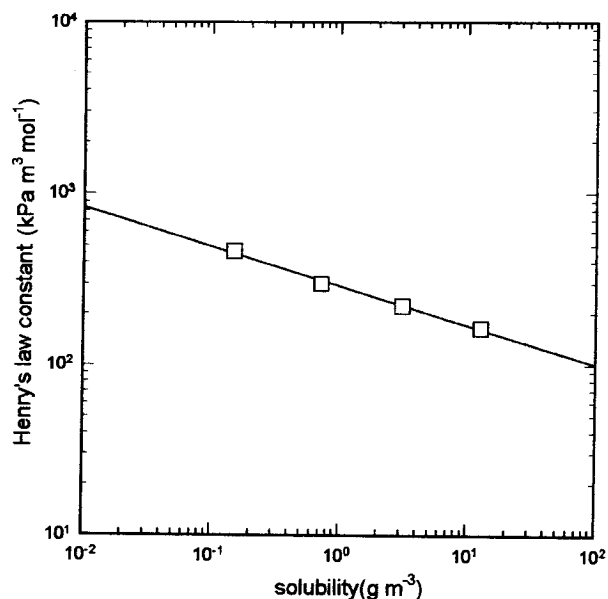


Fig. 9. Henry's constants vs. solubility for *n*-alkane at 25 °C.

도시하였으며, 포화증기압에 따라서 감소하는 경향을 보였고, 용해도와  $K_{ow}$ 의 관계에서는 Fig. 9에서와 같이 용해도가 커질수록 감소하였다. 탄소수와 결합된 형태에 따른  $K_{ow}$ 의 변화를 Fig. 10에 도시하였다. 단일결합으로 선형적인 구조를 갖는 *n*-alkane계가 가장 큰  $K_{ow}$ 값을 가지며, 강한 결합을 가지는 구조일수록 작은 값을 가지게 된다. 일반적으로 *n*-alkane과 *n*-alkene의 쌍극자모멘트를 비교해보면 *n*-alkene의 값이 크며, 이는 물에 대한 용해도가 커짐을 말하고, 따라서  $K_{ow}$ 는 작아진다.

#### 5-4. 계산된 Henry 상수와 실험값의 차이

Henry 상수는 용질의 용해도, S와 포화증기압,  $P_i^*$  그리고 분자량으로부터 식 (5)를 이용하여 계산되어질 수 있으며, Table 6에는 본 실험에서 사용한 물질의 Antoine 상수 문헌값을 나타내었다. Table 7에는 물질의 특성치를 이용하여 계산된 Henry 상수와 그로부터 계

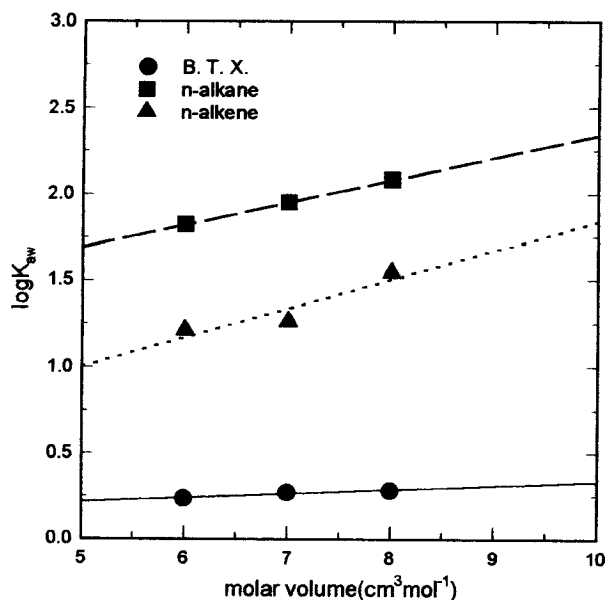
Fig. 10.  $K_{ow}$  vs. carbon number of chemicals.

Table 6. Antoine constants for used chemicals

Compounds	A	B	C
<i>n</i> -Hexane	6.91058	1189.640	226.280
<i>n</i> -Heptane	6.89386	1264.370	216.640
<i>n</i> -Octane	6.93142	1358.800	209.855
<i>n</i> -Nonane*	9.05365	2523.800	273.150
Benzene	6.87987	1196.760	219.161
Toluene	6.95087	1342.310	219.187
<i>p</i> -Xylene	6.99053	1453.430	215.310
Ethylbenzene	6.96580	1429.550	213.767
Butylbenzene	7.72519	2087.680	253.789
Chlorobenzene	7.17294	1549.200	229.260
Dichloromethane*	7.06159	1126.530	229.690
Trichloromethane	6.95465	1170.966	226.232
Tetrachloromethane	6.84083	1177.910	220.576
<i>cis</i> -Dichloroethylene*	7.17535	1293.950	240.740
<i>trans</i> -Dichloroethylene*	6.80817	1059.930	222.320
Trichloroethylene	6.51827	1018.603	192.731
Tetrachloroethylene	7.62930	1803.960	259.976

ref. 14, \*: ref. 15

Table 7. Comparison of  $H$  and  $\log K_{ow}$  for organic compounds at 25 °C

Compounds	Mw	P <sup>s</sup>	C <sub>w</sub> <sup>s</sup>	H		logK <sub>ow</sub>	
				cal.	exp.	cal.	exp.
				g · mol <sup>-1</sup>	kPa	g · m <sup>-3</sup>	kPa · m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Aromatic compound</b>							
Benzene	78.11	12.6837	1789.40	0.5537	0.5806	- 0.6510	- 0.6299
Toluene	92.13	3.7906	518.09	0.6731	0.6748	- 0.5662	- 0.5653
p-Xylene	106.17	1.1676	180.30	0.6875	0.6991	- 0.5570	- 0.5500
Ethylbenzene	106.2	1.2690	168.32	0.8006	0.9432	- 0.4908	- 0.4845
n-Butylbenzene	134.2	0.2300	23.01	1.3414	1.3578	- 0.2666	- 0.2608
Chlorobenzene	112.56	1.6027	502.79	0.3588	0.5370	- 0.8394	- 0.6625
o-Chlorobenzene	147	0.1976	249.64	0.1164	0.2127	- 1.3283	- 1.0582
<b>Chlorinated compound</b>							
Dichloromethane	84.93	57.9887	19456.34	0.2531	0.2441	- 0.9910	- 1.0066
Trichloromethane	119.38	26.2211	7707.82	0.4061	0.3708	- 0.7856	- 0.8250
Tetrachloromethane	153.82	14.7641	970.54	2.3399	2.6120	- 0.0250	0.0228
cis-Dichloroethylene	96.94	26.9782	3500	0.7472	0.6745	- 0.5208	- 0.5652
trans-Dichloroethylene	96.94	44.4020	6300	0.6832	0.6348	- 0.5597	- 0.5916
Trichloroethylene	131.39	9.2236	1198.29	1.0113	1.0550	- 0.3894	- 0.3710
Tetrachloroethylene	165.83	2.6546	151.24	2.9106	1.8794	0.0697	- 0.1202
<b>n-Alkane</b>							
n-Hexane	86.17	20.0058	12.75	135.2078	163.8118	1.7368	1.8201
n-Heptane	100.21	6.1137	3.10	197.6303	220.8251	1.9016	1.9498
n-Octane	114.23	1.8647	0.72	295.8398	297.9508	2.0768	2.0799
n-Nonane	128.26	0.5127	0.15	442.2405	459.6685	2.2514	2.2682

산된  $K_{ow}$ 와 실험값을 비교하여 나타내었다. 실험에 의해 얻어진 값들과 계산에 의해 구한 값들은 Table 7에 나타난 것처럼 몇몇계에서 비교적 큰 편차를 보이는데, 이는 계산에 사용되어진 각각의 물성치의 부정확성과 열역학관계식에 포함된 구조적인 오차에 기인된다고 생각된다.

## 6. 결 론

수정된 EPICS법을 이용하여  $K_{ow}$ 를 직접 측정하고 화학물질의 포

화증기압과 물에 대한 포화용해도로부터 얻어진 Henry 상수와  $K_{ow}$ 도 계산하였다. 이들 값들과 몰부피, 용해도, 포화증기압과의 상관관계에서는 분자간의 인력 차와 물과 물질간의 상호 작용에 의해 염소로 치환된 벤젠 화합물만이 일정한 경향을 보이지 않았고, 이성질체인 *cis*와 *trans*형은 몰부피에 따라 감소하였다. 이 물질들을 제외한 모든 화학물질에서  $K_{ow}$ 는 몰부피에 따라서 증가하고 용해도와 포화증기압에 대해서는 감소하는 경향을 보였다. 또한, 분자구조차이에 의해  $K_{ow}$ 의 변화를 알아본 결과 단일결합과 같이 결합력이 약한 화학물질일수록  $K_{ow}$ 는 증가하는 경향을 보였다.

## 감 사

본 연구는 충남대학교 국책사업과 (주)푸른환경의 지원(과제번호: 97-11-05)에 의해 수행된 연구결과의 일부이며, 연구자들은 이에 감사드립니다.

## 사용기호

A, B, C	: Antoine constant
$C_i$	: concentration of solute in i phase
$C^s$	: solubility in water
$f_i$	: fugacity in i phase
H	: Henry's constant
$H_c$	: dimensionless Henry's constant
n	: total amount of solute
Mw	: molecular weight
P	: total pressure
$P_i^s$	: saturated vapor pressure of component i
$p_i$	: partial pressure of component i
R	: gas constant
T	: absolute temperature
$V_i$	: volume of i phase
$v_i$	: molar volume of chemical in i phase
$x_i$	: liquid phase mole fraction of the component i
$y_i$	: vapor phase mole fraction of the component i

## 그리스 문자

$\gamma_i$	: activity coefficient of component i
$\phi_i$	: fugacity coefficient of component i

## 참고문헌

1. Mackay, D.: "Multimedia Environmental Model; The Fugacity Approach", Lewis Pub. Inc.(1991).
2. Fujita, T., Iwasa, J. and Hansch, C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5175(1964).
3. Woodburn, K. B., Doucette, W. J. and Andren, A. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 16(1984).
4. Bidleman, T. F.: *Anal. Chem.*, **56**, 3(1984).
5. Fendinger, N. J. and Glatfelter, D. E.: *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1289(1988).
6. McAuliffe, C. D.: *Chem. Tech.*, **1**, 46(1971).
7. Lincoff, A. H. and Gossett, J. M.: "Gas Transfer at Water Surface", Brutsaert, W., Jirka, G. H. ed., Reidel, Dordrecht, Holland(1984).
8. Park, S. J., Ryu, S. A. and Had, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 3(1997).
9. Park, S. J., Had, S. D. and Ryu, S. A.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 6(1997).
10. Gossett, J. M.: *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 202(1987).
11. Leo, A., Hansch, C. and Elkins, D.: *Chemical Reviews*, **71**, 525 (1971).
12. Mackay, D. and Shiu, W. Y.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 4(1981).
13. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M.: "Environmental Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. (1993).
14. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1981).
15. Stephenson, R. M. and Malanowski, S.: "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", Elsevier(1987).