

전해질 수용액에서 L-Alanine의 활동도계수와 용해도의 측정 및 모델링

이봉섭 · 김기창[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자2동 192-1
(2010년 3월 12일 접수, 2010년 4월 13일 채택)

Measurements and Modeling of the Activity Coefficients and Solubilities of L-alanine in Aqueous Electrolyte Solutions

Bong-Seop Lee and Ki-Chang Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1 Hyoja-dong, Chuncheon-si, Gangwon-do 200-701, Korea
(Received 12 March 2010; accepted 13 April 2010)

요 약

본 연구에서는 L-형 아미노산인 L-Alanine과 무기염인 NaCl, KCl, NaNO₃ 및 KNO₃의 각 전해질로 이루어진 L-Alanine/전해질 수용액 계에서 L-Alanine의 활동도계수와 용해도를 298.15 K에서 측정하였다. L-Alanine의 활동도계수는 양이온 및 음이온의 선택성 전극으로 이루어진 화학전지에서 두 전극간의 기전력을 측정하는 전기화학 법으로 측정하였으며, 용해도는 L-Alanine의 고체상과 상평형을 이루고 있는 포화용액을 중량 분석하여 측정하였다. 한편 본 연구에서는 아미노산(L-Alanine)/전해질 수용액 계의 잔류(residual) Helmholtz 자유에너지를 섭동사슬-통계역학적 회합성유체이론(perturbed chain-statistical associating fluid theory)과 단순-평균구근사(primitive-mean spherical approximation)이론을 결합한 관계로 모델링 하였으며, 이로부터 아미노산의 활동도계수 및 용해도에 대한 열역학적 관계식을 얻었다. Helmholtz 자유에너지를 모델링 하는 과정에서는 아미노산은 양쪽성 이온(zwitterion) 형태로 존재하며 아미노산의 양쪽성 이온은 같은 이온끼리 자기-회합(self-association)하며 동시에 물분자와 교차-회합(cross-association)하는 회합체로 가정하였으며, 또한 아미노산의 양쪽성 이온이 전해질(무기염)로부터 해리된 양이온 및 음이온과 상호작용하여 이온복합체(ion complex)를 형성하는 과정을 회합현상으로 가정하였다. 본 연구에서 제안된 이론적 모델로부터 L-Alanine/전해질 수용액 계에서 계산되는 L-Alanine의 활동도계수 및 용해도 값은 본 연구의 실험값과 일치하는 경향을 보였다.

Abstract – Activity coefficients and solubilities of L-Alanine in aqueous solutions containing each of four electrolytes (NaCl, KCl, NaNO₃ and KNO₃) were measured at 298.15 K. The measurements of activity coefficients were carried out in the electrochemical cell coupled with two ion-selective electrodes(cation and anion), and the solubilities were measured by the gravimetric analysis of saturated solutions in equilibrium with the solid phase of L-alanine. To model the activity coefficients and solubilities of amino acid in the amino acid/electrolyte aqueous solutions, thermodynamic relations of the residual Helmholtz free energy in the amino acid/electrolyte aqueous solutions were developed based on the perturbed-chain statistical associating fluid theory(PC-SAFT) combined with the primitive mean spherical approximation(primitive-MSA). In the present model, it is assumed that the zwitterions of L-alanine are associated with each other and cross-associated with water molecules, and also cross-associated with the cation and anion dissociated from an electrolyte(inorganic salt). The activity coefficients and solubilities of L-Alanine calculated from the theoretical model proposed in this work are found to be well agreeable with experimental data.

Key words: Electrolyte, Amino Acid, Activity Coefficients, Solubilities, PC-SAFT, Primitive-MSA

1. 서 론

생물공학의 발전과 더불어 아미노산, 펩타이드 및 단백질 등과 같은 생화학물질들을 분리 및 정제하기 위한 방법이 중요시됨에 따라, 멤브레인 법, 크로마토그래피 법 및 상평형관계를 이용한 방법

등이 관심을 끌어 왔다. 이들 방법 중 특히 상평형 관계를 이용한 방법에는 유기용매를 이용한 액상추출법, 고분자/전해질을 이용한 수용성 이상계(aqueous two-phase) 추출법, 용매 침전법, 전해질(무기염)의 첨가 및 pH의 조절에 의한 침전법 등이 있으며 이들 중 전해질 첨가에 의한 침전법은 공정이 비교적 간단하고 비용이 저렴한 장점이 있어 생화학물질의 분리공정에 자주 응용되어 왔다[1,2]. 이와 같은 상평형 관계를 이용한 분리공정의 설계 및 운전은 위해서는 생화

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kichang@kangwon.ac.kr

화물질의 수용액 상에서의 활동도계수 및 용해도를 정확히 예측하는 것이 필수적이다. 한편 생화학물질 중 아미노산은 펩타이드, 단백질, 항생제와 같은 생화학분자를 이루는 가장 간단한 기본 단위로서 타 생화학물질과 분자구조 면에서 유사성을 갖는다. 따라서 아미노산 수용액의 열역학적 물성 즉, 활동도 계수 및 용해도 등에 관한 연구는 아미노산의 분리 및 정제를 위한 공정설계의 자료로 활용되는 중요성뿐만 아니라 펩타이드, 단백질 및 항생제 등을 포함하는 수용액의 열역학적 물성에 관한 기초 연구로서의 중요성도 있어 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어 왔다.

본 연구에서는 아미노산의 분리공정 중에서 전해질이 첨가되는 공정에 관심을 갖고 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 활동도계수 및 용해도를 열역학적 관계에 의하여 모델링 하고자 하였다. 전해질이 포함된 아미노산의 수용액에서 아미노산의 활동도계수와 용해도와 같은 열역학적 물성 또는 수용액의 상거동 등에 대한 정확한 이해와 예측을 위해서는 수용액내에 존재하는 화학종(분자 및 이온) 간의 모든 상호작용들을 고려해야 한다. 이에 관한 연구는 1930년대에 Kirkwood[3,4]가 선구적인 연구를 수행한 바 있으며, Kirkwood는 수용액상태에 존재하는 아미노산의 양쪽성 이온(zwitterion)과 전해질의 해리에 의한 양이온 및 음이온들 간의 정전기적(electrostatic) 상호작용만을 고려하여 활동도계수를 이온농도의 멍급수 형태로 전개하였다. 그러나 Kirkwood의 연구 이후 아미노산의 활동도계수와 용해도에 대한 이론적 연구는 별로 진행되나 없으며, 주로 활동도계수와 용해도를 실험적으로 측정하는 연구들이 진행되어 왔다. 아미노산/전해질 수용액내에서는 물분자 이외에 전해질(염)의 해리에 의한 양이온 및 음이온, 아미노산의 양쪽성 이온(zwitterion) 등이 존재하며, 수용액내에서 이들의 각 이온들은 물분자와 용매화 현상(solvation, 또는 수화현상(hydration))을 일으키며 동시에 용매인 물분자들 간에는 자기-회합현상(self-association)이 일어난다. 또한 이온 간의 정전기적(electrostatic) 장거리 상호작용(long-range interaction), 이온 및 물분자 간의 근거리 상호작용(short-range interaction)이 일어나는 등 수용액내에서 일어나는 화학종 간의 상호작용이 매우 복잡하다. 이러한 이유로 아미노산/전해질 수용액에서의 활동도계수 및 용해도에 대한 이론적 연구가 Kirkwood의 연구 이후 별로 진행되지 않은 것으로 추측된다. 그러나 이와 같은 아미노산/전해질 수용액에 관한 연구와는 별도로 전해질 수용액 및 회합성 유체에 대하여 많은 이론적 연구가 진행되어 오며 따라, 1980년대 후반부터 이들의 연구 결과를 아미노산/전해질 수용액에 적용하려는 노력이 시도되었다. Chen 등[5]은 NRTL식이 전해질 수용액에 적용되도록 수정된 electrolyte-NRTL식[6]을 아미노산 수용액 및 아미노산/전해질 수용액에 적용하여 아미노산의 용해도를 계산하였으며, Rodriguez-Raposo 등[7]과 Fernandez-Mrida 등[8]은 전해질 수용액에 대한 Pitzer의 관계식[9]을 아미노산/전해질 수용액에 적용하여 전해질 및 아미노산의 활동도계수를 정의한 바 있다. Khoshkbarchi와 Vera[10,11]는 아미노산/전해질 수용액에서 전해질 및 아미노산의 활동도계수에 영향을 미치는 분자간의 상호작용을 용매분자-이온 및 용매-용매분자 간의 근거리 상호작용과 이온-이온 간의 장거리 상호작용으로 구분하고, 근거리 상호작용은 NRTL식 및 Wilson식으로 묘사하고 장거리 상호작용은 Bromley식[12] 및 그들이 제안한 K-V모델 식[13] 등으로 묘사하여 전해질 및 아미노산의 활동도계수를 모델링 하였다. 또한 Pazuki 등[14]은 이온-이온 간의 정전기적 장거리 상호작용은 K-V모델 식으로 근거리 상호작용은 NRTL-NRF모델 식[15]으로 묘사한 연

구를 수행하였으며, 이들 연구이후 Pazuki 등[16]은 Zhao 등[17]이 Wilson식을 전해질 수용액에 적용하기 위하여 수정한 modified Wilson식을 아미노산/전해질 수용액에 적용하여 전해질의 활동도계수를 모델링한 바 있다. 최근에는 Sadeghi[18,19]가 NRTL식 및 Wilson식을 아미노산/전해질 수용액에 적용하도록 수정한 modified NRTL 및 modified Wilson식을 제안하고 이들 식을 이용하여 아미노산의 활동도계수 및 용해도를 계산하였다. 이상과 같이 언급된 모든 연구들은 아미노산/전해질 수용액의 과잉(excess) Gibbs 자유에너지(g^E)를 모델링하고 이로부터 활동도계수의 관련 식을 얻는 연구이다. 한편 위와 같은 연구와는 별도로 아미노산/전해질 수용액의 잔류(residual) Helmholtz 자유에너지(A^{res})를 모델링하고 이로부터 상태방정식과 활동도도 계수를 얻는 연구도 진행되었다. Khoshkbarchi와 Vera[20]는 아미노산/전해질 수용액의 잔류 Helmholtz 자유에너지를 섭동이론(perturbation theory)에 근거한 perturbed hard-sphere 식과 mean spherical approximation(MSA)식[21]을 결합한 모델로 정의하고 이 모델로부터 아미노산 및 전해질의 활동도계수를 모델링하였다. 또한 Gao와 Vera[22]는 앞서의 Khoshkbarchi와 Vera의 모델[20]에서 섭동 항(perturbation term)을 간략화시킨 새로운 모델을 제시한 바 있다. 그러나 이와 같이 아미노산/전해질 수용액에서 잔류 Helmholtz 자유에너지를 모델링 하는 연구는 아미노산/전해질 수용액에 적용 가능한 상태방정식과 수용액내의 각 성분의 활동도계수를 정의할 수 있는 장점이 있음에도 불구하고 2000년 초에 발표된 Gao와 Vera의 연구[22] 이후 현재까지 별로 진행된 바가 없는 실정이다.

본 연구는 통계역학적 회합성유체이론(statistical associating fluid theory, SAFT)[23,24]을 아미노산/전해질 수용액에 적용하여 잔류 Helmholtz 자유에너지(A^{res})를 모델링하는 연구로서, SAFT 계통의 모델 중 Gross와 Sadowiski[25]가 제안한 perturbed-chain SAFT(PC-SAFT) 모델을 아미노산/전해질 수용액에 적용하여 잔류 Helmholtz 자유에너지를 정의하고 이로부터 아미노산 및 전해질의 활동도계수와 아미노산의 용해도를 모델링하였다. PC-SAFT 모델은 지난 약 10년 동안 다양한 종류의 비전해질(non-electrolyte) 유체의 혼합물에 대한 상평형 계산에 많은 응용성을 보여 온 모델로서 본 연구의 저자들은 PC-SAFT 모델을 전해질 수용액에 적용시킨 연구[26]와 아미노산 수용액에 적용시킨 연구[27] 등을 수행한 있으며, 본 연구에서는 이들 연구의 결과를 근거로 하여 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 활동도계수와 용해도를 모델링하였다. 한편 본 연구의 실험에서는 아미노산으로는 L-Alanine을 택하고 전해질로는 4개의 무기염 NaCl, KCl, NaNO₃ 및 KNO₃을 택하였으며, 각 무기염을 포함하는 L-Alanine/전해질 수용액에 대하여 아미노산의 활동도계수와 용해도를 측정하였으며 이들의 실험결과를 본 연구의 이론적 모델로 검토하였다.

2. 이론적 배경

아미노산/전해질 수용액내에는 물 분자이외에 용해된 아미노산 분자, 전해질(염)의 해리에 의한 양이온 및 음이온 등이 존재한다. 본 연구에서는 수용액에 용해된 아미노산 분자는 Lee와 Kim의 연구[27]에서와 같이 양쪽성 이온(NH_3^+ -CHR-COO⁻)형태로 존재한다고 가정하였고, 또한 아미노산의 양쪽성 이온은 국부하전을 떠나 정전기적으로 중성인 분자로 양쪽성 이온에 존재하는 암모늄기(-NH_3^+) 및 carboxylate기(-COO^-)의 특성에 의하여 회합성질(associating)을

갔다고 가정하였다. 즉, 이들의 연구에서는 양쪽성 이온의 암모늄기($-\text{NH}_3^+$)와 물 분자의 산소원자 간의 수소결합(hydrogen bonding) 또한 카르복실기($-\text{COO}^-$)와 물분자의 수소원자 간의 수소결합 등에 의하여 양쪽성 이온과 물분자 간에는 교차-회합(cross-association, hydration)이 일어나며, 또한 양쪽성 이온 간에는 $-\text{NH}_3^+$ 기와 $-\text{COO}^-$ 기 간의 수소결합에 의하여 자기-회합(self-association)이 일어난다고 가정하였다[27]. 한편 Lee와 Kim[26]은 전해질(염) 수용액에 적용 가능한 상태방정식 모델을 개발하기 위하여 PC-SAFT 모델에 primitive-MAS 모델[21]을 결합한 형태의 전해질-상태방정식을 제안한 바 있다. 이들의 연구에서는 전해질(염) 수용액의 잔류 Helmholtz 자유에너지를 정의하기 위하여 물분자, 양이온 및 음이온 간의 상호작용이 잔류 Helmholtz 자유에너지에 미치는 과정을 4 단계로 가정하였다. 본 연구에서는 전해질 수용액에 대한 이들 연구[26]의 4 단계과정을 아미노산/전해질 수용액에 적용하고자 하였다. 따라서 아미노산/전해질 수용액의 잔류 Helmholtz 자유에너지가 정의되는 과정을 다음과 같이 4 단계로 가정할 수 있다. 즉 i) 수용액내의 양이온 및 음이온은 방전(discharging)되어 중성의 입자로 변화되고, ii) 물분자, 아미노산의 양쪽성 이온, 중성의 양이온 및 음이온 입자 간에는 물리적인 인력 및 척력이 작용하며, 또한 아미노산의 양쪽성 이온은 물분자와 교차회합하며 동시에 물분자 및 양쪽성 이온들은 자기-회합한다. iii) 중성의 양이온 및 음이온 입자는 재 하전(recharging)되어 본래의 이온상태로 변화되고, iv) 하전된 양이온 및 음이온은 물분자와 교차회합하며(수화되며), 수화된 이온 간에는 정전기적 장거리 상호작용이 일어난다.

위와 같은 4 단계에 의하여 아미노산/전해질 수용액계의 잔류 Helmholtz 자유에너지(A^{res})를 Lee와 Kim[26]의 연구에 근거하여 정의하면 다음과 같이 된다.

$$A^{res} = A^{pc-saft} + A^{Born} + A^{ele} \quad (1)$$

이때 A^{Born} 항은 단계 i)의 이온의 방전(discharging) 과정과 단계 iii)의 재충전(recharging) 과정들이 A^{res} 에 기여하는 항으로 Lee와 Kim[26]의 연구에서와 같이 Born식[28]에 의하여 정의할 수 있다. A^{ele} 항은 단계 iv)에서 수화된 이온들 간의 정전기적 상호작용이 A^{res} 에 기여하는 항이며, 이 항 역시 Lee와 Kim[26]의 연구에서와 같이 primitive-MSA 모델[21]로 정의할 수 있다. A^{Born} 및 A^{ele} 항에 대한 관련 식은 이들의 연구에서 자세히 설명되었기 때문에 본 연구에서는 생략한다. 또한 $A^{pc-saft}$ 항은 단계 ii)에서 수용액계의 구성 성분 간의 물리적 상호작용 및 회합작용과 단계 iv)에서 하전된 양이온 및 음이온과 물분자 간의 교차-회합 등이 A^{res} 에 기여하는 항이며, PC-SAFT 모델에 의하여 아래와 같이 쓸 수 있다[26].

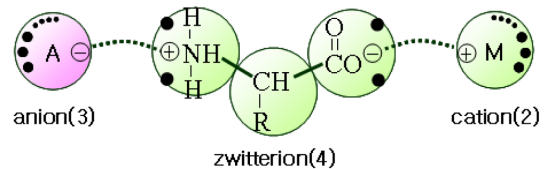
$$A^{pc-saft} = A^{hs} + A^{chain} + A^{disp} + A^{assoc} \quad (2)$$

위의 관계에서 A^{hs} , A^{chain} 및 A^{disp} 들은 PC-SAFT 모델과 관련된 항이며, PC-SAFT 모델에서는 분자를 여러 개의 강체 구(hard-sphere) 형태의 세그먼트(segment)가 연결된 사슬(chain)분자로 가정하고 사슬분자 간의 상호작용을 고려하였다. A^{hs} 는 계의 모든 세그먼트들 간의 반발작용(repulsive interaction)이 계의 A^{res} 에 기여하는 항이며, A^{chain} 는 세그먼트들의 사슬 형성(chain formation)에 의한 기여 항이며 또한 A^{disp} 는 사슬분자들 간의 분산작용(dispersion interaction)이 A^{res} 에 기여하는 항이다. 이들의 관계식도 PC-SAFT 관련 논문[25]에서 자세히 설명되고 있기에 본 연구에서는 생략한다.

한편 식 (2)의 A^{assoc} 항은 단계 ii)에서 아미노산의 양쪽성 이온과 물분자와의 교차회합, 물분자 및 양쪽성 이온 각각의 자기-회합, 단계 iv)에서 하전된 양이온 및 음이온과 물분자와 교차회합 등이 A^{res} 에 기여하는 항으로, SAFT 모델의 회합 관련 식으로부터 정의할 수 있다. 혼합물에서 구성 성분 분자간의 회합현상을 SAFT 모델로 묘사하기 위해서는 우선 회합성 분자들의 회합자리(association site)를 규정할 필요가 있다. 물분자에 대하여는 4개의 회합자리, 즉 산소원자에 존재하는 2개의 비 공유 전자쌍(lone electron pair)과 2개의 수소원자(H)를 회합자리로 가정할 수 있다[24,26]. 또한 Lee와 Kim의 전해질 수용액에 대한 연구[26]에서는 양이온 및 음이온은 물분자와 교차-회합(또는 hydration)하는 각각 S 개의 회합자리를 갖는다고 가정한 바 있으며, 아미노산 수용액에 대한 연구[27]에서는 아미노산의 양쪽성 이온에 존재하는 암모늄기($-\text{NH}_3^+$) 및 카르복실기($-\text{COO}^-$)는 각각 2개의 회합자리를 갖는다고 가정하였다. 본 연구에서는 이와 같은 물분자, 양이온 및 음이온, 아미노산의 양쪽성 이온 등의 회합자리에 대한 가정을 토대로 하여, 아미노산/전해질 수용액에서 성분 분자간의 회합작용이 수용액계의 A^{res} 에 기여하는 항인 A^{assoc} 을 SAFT 모델로 정의하였다. 아미노산/전해질 수용액 계에서 물분자를 성분 1, 양이온 및 음이온을 각각 성분 2 및 3 이라하고, 아미노산의 양쪽성 이온을 성분 4 라 가정하면, 물분자에는 2개의 회합자리 $1e$ (비 공유 전자쌍)와 2개의 $1H$ 회합자리(수소원자), 양이온 및 음이온은 물분자와 교차 회합하는 각각 S_2 및 S_3 개의 회합자리, 양쪽성 이온은 암모늄기($-\text{NH}_3^+$)에 2개의 $4N$ 회합자리, 카르복실기($-\text{COO}^-$)에는 2개의 $4C$ 회합자리가 존재한다고 가정할 수 있다. 한편 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 양쪽성 이온(AA^\pm)은 전해질로부터 해리되는 양이온(M^+) 및 음이온(A^-)과 다음과 같이 이온복합체(ion complex)를 형성하는 것으로 알려져 있다[29,30].



본 연구에서는 위와 같은 아미노산 양쪽성 이온의 이온복합체 형성을 양쪽성 이온과 양이온 및 음이온간의 교차-회합 현상으로 고려하고자 하였으며, 이를 위하여 다음의 그림과 같이 양쪽성 이온의 암모늄기 및 카르복실기 각각에 회합자리 $4\oplus$ 및 $4\ominus$ 를 추가적으로 가정하였으며 또한 양이온 및 음이온에도 물과의 교차회합자리(S_2 및 S_3 개) 이외에 양쪽성 이온과 교차-회합하는 회합자리 $2\oplus$ 및 $3\ominus$ 를 각각 갖는다고 가정하였다.



이때 위 그림에서 \bullet , \oplus 및 \ominus 는 각 성분의 회합자리를 의미하며, 위와 같은 가정에 의하면 아미노산/전해질 수용액에는 모두 10종류의 회합자리가 가정된다. 즉, 물분자(성분1)의 $1e$ (2개) 및 $1H$ (2개) 회합자리, 양이온(성분2)의 회합자리 $2(S_2$ 개), 음이온(성분3)의 회합자리 $3(S_3$ 개) 및 아미노산 양쪽성 이온(성분4)의 회합자리 $4N$ (2개) 및 $4C$ (2개) 등 6종류의 회합자리와 아미노산 양쪽성의 이온복합체 형성을 고려하기 위하여 가정되는 4종류의 회합자리인 $4\oplus$ (1개), $4\ominus$ (1개) 및 $2\oplus$ (1개), $3\ominus$ (1개) 등이 가정된다. 이러한 가정 하에 아미노산/전해질 수용액에서 성분 분자간의 모든 회합현상에 의한 A^{assoc} 을 SAFT 모델의 회합관계식[24-26]에 의하여 정의하면 다음과 같

이 된다.

$$\begin{aligned}
 A^{assoc}/NkT = & 2x_1 \left[\ln X_{1e} - \frac{X_{1e}}{2} + \ln X_{1H} - \frac{X_{1H}}{2} + 1 \right] \\
 & + x_2 S_2 \left[\ln X_2 - \frac{X_2}{2} + \frac{1}{2} \right] + x_2 \left[\ln X_{2\oplus} - \frac{X_{2\oplus}}{2} + \frac{1}{2} \right] \\
 & + x_3 S_3 \left[\ln X_3 - \frac{X_3}{2} + \frac{1}{2} \right] + x_3 \left[\ln X_{3\ominus} - \frac{X_{3\ominus}}{2} + \frac{1}{2} \right] \\
 & + 2x_4 \left[\ln X_{4N} - \frac{X_{4N}}{2} + \ln X_{4C} - \frac{X_{4C}}{2} + 1 \right] \\
 & + x_4 \left[\ln X_{4\oplus} - \frac{X_{4\oplus}}{2} + \ln X_{4\ominus} - \frac{X_{4\ominus}}{2} + 1 \right] \quad (4)
 \end{aligned}$$

이때 x_i 는 수용액내에서 각 화학성분 i 의 몰분율이며, 또한 X_A 는 회합자리 A 가 회합하지 않은 분자의 몰분율을 의미한다. 본 연구에서 가정된 10 종류의 회합자리 각각에 대한 X_A 의 관계식들은 부록에 정리하였다.

이상과 같이 정의되는 아미노산/전해질 수용액 계의 잔류 Helmholtz 자유에너지(A^{res})부터 아래와 같은 관계에 의하여 상태 방정식을 얻을 수 있으며

$$\begin{aligned}
 P/\rho kT &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial A^{res}/kT}{\partial \rho} \right)_{N,T} \\
 &= P^{hs}/\rho kT + P^{chain}/\rho kT + P^{disp}/\rho kT + P^{assoc}/\rho kT \\
 &\quad + P^{Born}/\rho kT + P^{ele}/\rho kT \quad (5)
 \end{aligned}$$

또한 각 성분의 잔류(residual) 화학포텐셜(chemical potential)은 다음과 같은 관계에 의하여 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \mu_i^{res}(T, V)/kT &= \left(\frac{\partial A^{res}/kT}{\partial N_i} \right)_{T, N_{j \neq i}} \\
 &= \mu_i^{hs}/kT + \mu_i^{chain}/kT + \mu_i^{disp}/kT + \mu_i^{assoc}/kT + \mu_i^{Born}/kT + \mu_i^{ele}/kT \quad (6)
 \end{aligned}$$

이때 위의 식 (17) 및 식 (18)에 포함된 각 항들의 관계식은 Gross와 Sadowiski의 논문[25] 및 Lee와 Kim의 논문[26,27]의 관련 식으로부터 정의될 수 있다.

한편 아미노산/전해질 수용액 계에서 아미노산의 양쪽성 이온, 양이온 및 음이온의 활동도계수는 무한희석 상태에서의 활동도계수가 1이 되는 비대칭(unsymmetric) 조건을 만족하여야 하며, 이러한 비대칭조건을 만족하는 각 성분의 활동도계수는 각 성분의 $\mu_i^{res}(T, V)$ 로부터 다음과 같이 정의될 수 있다[26,27].

$$\gamma_i = \frac{V_{m_i \rightarrow 0, m_{AA} \rightarrow 0}^{I, \infty}}{V^I} \exp \left[\frac{\mu_i^{res}(T, V) - \mu_i^{res, \infty}(T, V)_{m_i \rightarrow 0, m_{AA} \rightarrow 0}}{kT} \right] \quad (7)$$

위의 관계에 의하여 정의되는 양이온 및 음이온의 활동도계수로부터 다음과 같은 관계에 의하여 평균이온(mean ionic) 활동도계수(또는 전해질의 활동도계수)를 얻을 수 있다.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v} \quad (8)$$

이때 v 는 $v = v_{+} + v_{-}$ 와 같다. 한편 위의 식(19) 및 식(20)에 의하여 정의되는 아미노산 양쪽성 이온의 활동도계수 γ_{AA} 및 전해질(무기염)

로부터 해리된 양이온 및 음이온의 평균이온 활동도계수 γ_{\pm} 는 몰분율(x_i)을 기반으로 한 값이며, 이들 값은 다음과 같은 관계에 의하여 몰랄농도(m_i)에 기반 한 값으로 변환된다.

$$\gamma_{\pm}^{(m)} = \gamma_{\pm} / [1 + 0.001 M_w (vm_{\pm} + m_{AA})] \quad (9-1)$$

$$\gamma_{AA}^{(m)} = \gamma_{AA} / [1 + 0.001 M_w (vm_{\pm} + m_{AA})] \quad (9-2)$$

위의 식에서 m_{\pm} 는 $m_{\pm} = (m_{+}^{v_{+}} \cdot m_{-}^{v_{-}})^{1/v}$ 와 같은 관계를 갖는다.

3. 실험

본 연구의 실험에서는 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 활동도계수와 아미노산의 용해도를 측정하는 실험을 수행하였으며, 각 실험의 구체적인 내용은 다음과 같다.

3-1. 아미노산의 활동도계수의 측정

아미노산/전해질 수용액 계에서 아미노산의 활동도 계수를 측정하는 방법은 등증기압(isopiestic) 법 및 이온선택성 전극(ion-selective electrode, ISE) 법 등이 있으며, 본 연구에서는 이온선택성 전극 법으로 아미노산의 활동도계수를 측정하였다.

3-1-1. 이온선택성 전극(ISE) 법의 관련식

이온선택성 전극 법은 전해질 수용액에서 양이온 선택성 전극과 음이온 선택성 전극간의 전위차를 측정하는 방법으로 측정된 전위차로부터 이온의 활동도 계수를 얻고 얻어진 이온의 활동도 계수로부터 열역학적 관계에 의하여 아미노산의 활동도계수를 간접적으로 얻는 방법이다. 아미노산/전해질 수용액(ternary solution)에서 다음과 같이 구성되는 화학전지의

Cation-ISE | electrolyte+amino acid | Anion-ISE; (화학전지 I)

두 전극간의 전위차 ΔE^{ter} 는 Nernst 관계에 의하여 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\Delta E^{ter} = E^0 + S \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^{ter}) \quad (10)$$

이때 S 는 화학전지의 Nernst 기울기이며 $S = vRT/n_e F$ 의 관계를 갖는다. 한편 아미노산이 포함되지 않은 전해질 수용액(binary solution)의 화학전지에서

Cation-ISE | electrolyte | Anion-ISE; (화학전지 II)

두 전극간의 전위차 ΔE^{bin} 는 다음과 같이 된다.

$$\Delta E^{bin} = E^0 + S \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^{bin}) \quad (11)$$

위의 식 (10)과 식 (11)으로부터 다음의 관계를 얻을 수 있다[10,31].

$$\ln(\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}) = \exp[(\Delta E^{ter} - \Delta E^{bin})/S] \quad (12)$$

한편 아미노산/전해질 수용액에서는 전해질의 활동도계수와 아미노산의 활동도계수는 아래와 같은 교차미분(cross-differential) 관계식이 성립하며[31].

$$v \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m_{AA}} \right)_{m_{\pm}, T, P} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_{AA}}{\partial m_{\pm}} \right)_{m_{AA}, T, P} \quad (13)$$

따라서 아미노산의 활동도계수는 다음의 식과 같이 전해질의 활동

도계수(평균 이온 활동도계수)로부터 정의될 수 있다.

$$\ln(\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}) = \nu \int_0^m \frac{\partial \ln(\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin})}{\partial m_{AA}} dm_{\pm} \quad (14)$$

이때 γ_{AA}^{ter} 은 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 활동도계수이며 γ_{AA}^{bin} 은 아미노산 수용액(전해질이 없는)에서 아미노산의 활동도계수이다. 한편 평균 이온 활동도계수(전해질의 활동도계수)의 비, $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 는 전해질의 농도(m_S) 및 아미노산의 농도(m_{AA})에 따라 달라지며 그 함수 관계를 Chung과 Vera[32]가 제안한 다음과 같은 식으로 가정하면

$$\ln(\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}) = m_{AA} \sum_{k=0}^4 c_k m_S^k, \quad c_k = \frac{C_{ok}}{1 + C m_{AA}} + C_{1k} \quad (15)$$

식 (14) 및 식 (15)의 관계로부터 아미노산의 활동도계수의 비 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\ln(\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}) = \sum_{k=0}^4 B_k m_S^{k+1}, \quad B_k = \frac{\nu}{k+1} \left[\frac{C_{ok}}{(1 + C m_{AA})^2} + C_{1k} \right] \quad (16)$$

이상의 관계로부터 아미노산의 활동도계수를 실험적으로 얻는 방법은 다음과 같다. 즉, 전해질 수용액 및 아미노산/전해질 수용액 각 용액에서 양이온과 음이온 선택성 전극간의 전위차 ΔE^{bin} 및 ΔE^{ter} 을 전해질의 농도에 따라 측정하면 식 (12)에 의하여 $\ln(\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin})$ 을 얻을 수 있으며, 전해질의 농도에 따라 얻어지는 $\ln(\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin})$ 값으로부터 식 (15)의 상수 C , C_{ok} 및 C_{1k} ($k=0, 1, 2, 3, 4$)와 같은 11개의 상수 값을 구하면 식 (16)의 관계에 의하여 아미노산의 활동도계수의 비 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 을 전해질 및 아미노산 농도의 함수형태로 얻을 수 있다.

3-1-2. 이온선택성 전극(ISE)법의 실험방법 및 장치

본 연구의 실험에서는 L-Alanine/전해질 수용액에서 L-Alanine의 활동도계수를 앞서 설명한 바와 같은 ISE 법으로 측정하였다. 실험에 사용된 전해질로는 4 종류의 무기염, 즉 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 질산나트륨(NaNO₃) 및 질산칼륨(KNO₃)을 사용하였으며, 각 염이 포함된 4 종류의 L-Alanine/전해질 수용액에 대하여 실험하였다. 실험에 사용된 L-Alanine 및 각 무기염은 시판용 시약(Sigma-Aldrich Co.)으로 L-Alanine의 순도는 98% 이상이었으며, 각 염의 순도도 99% 이상이었다. 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같다. 전해질 수용액의 전위차 측정을 위한 용기는 내경 4.5 cm 및 높이 약 9 cm의 원통형 유리용기로 외부에는 물 순환용 자켓이 부착되어 있으며, 용기 내부에는 양이온 및 음이온 선택성 전극과 온도측정용 열전대를 장착하였다. 실험에 사용된 이온 선택성 전극은 Thermo Orion사 제품으로 Na⁺-ISE(glass body, 84-11 model) 및 K⁺-ISE(polymer body, 93-19 model)의 양이온 전극과, Cl⁻-ISE(polymer body, 94-17 model) 및 NO₃⁻-ISE(polymer body, 9307 model)의 음이온 전극이었다. 또한 양이온 및 음이온 전극간의 전기화학적 전위차(electro-chemical potential, EMF) 측정을 위하여 분해능 ± 0.1 mV의 pH/ISE 메타(Orion, 920A 모델)를 부착하였다. 실험방법은 전해질 수용액 약 100 ml 정도를 원통형 유리용기 내에 주입한 후 일정 온도 유지된 항온조의 물을 용기 외부의 자켓에 순환시켜 전해질 수용액의 온도를 298.15(± 0.1) K로 일정하게 유지시켰다. 또한 마그네틱 교반기로 용기 내의 수용액을 교반시켰으며 두 전극간의 전위차 값의 시간에 따른 변화가 ± 0.1 mV 이내로 안정화 된 상태에서 전위

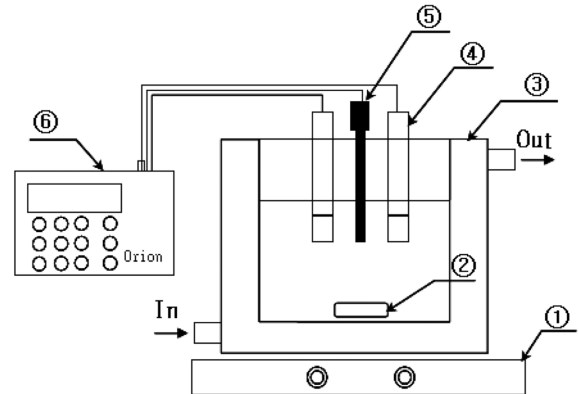


Fig. 1. Schematic view of the experimental apparatus.

- | | |
|---------------------|-----------------------------|
| 1. Magnetic stirrer | 4. ISE |
| 2. Magnetic bar | 5. Thermocouple |
| 3. Glass jacket | 6. pH/ISE meter(Orion 920A) |

차 값을 측정하였다. 실험을 수행한 아미노산/전해질 수용액은 아미노산(L-Alanine)의 농도(m_{AA})가 0.0~1.5 m 범위, 전해질의 농도(m_S)는 0.0~1.0 m 범위의 여러 농도 조건의 수용액이었으며, 전해질 수용액 제조 시 사용된 물은 초 순수장치(Millipore, milli-Q 시스템)를 통과한 탈 이온 증류수를 사용하였다.

한편 전해질 수용액에서 양이온 및 음이온 선택성 전극간의 전위차는 식 (10) 및 (11)과같이 전해질의 활동도($m_{\pm}\gamma_{\pm}$)의 대수 값에 따라 선형적으로 비례하며 298.15 K의 1:1 전해질 수용액에서는 선형관계의 기울기 $S(=vRT/nF)$ 의 이론값은 51.38 mV가 된다. 그러나 본 실험에서는 실험에 사용된 이온 선택성 전극은 예비실험을 통하여 S 값을 보정하였다. NaCl 수용액에서 Na-ISE/Cl⁻-ISE 전극간의 값은 51.12 mV이었으며 NaNO₃ 수용액에서 Na-ISE/NO₃⁻-ISE 전극간의 S 값은 51.41 mV이었다. 또한 KCl 수용액에서 K-ISE/Cl⁻-ISE 전극간의 S 값은 48.86 mV이었으며 KNO₃ 수용액에서는 K-ISE/NO₃⁻-ISE 전극간의 S 값은 48.04 mV이었다.

3-2. 아미노산 용해도의 측정 실험

전해질 수용액에 대한 아미노산의 용해도는 전형적인 중량분석법으로 측정하였으며, 일정 농도의 전해질 수용액에서 아미노산의 용해도를 298.15 K에서 측정하였다. 측정방법은 우선 전해질 농도가 일정 농도로 유지된 수용액 약 50 ml를 측정용기에 넣고 수용액의 온도를 용해도 측정 온도보다 약 5 K 높게 유지한 상태에서 과량의 아미노산, 즉 수용액내에 미 용해된 아미노산의 고체성분이 미량 존재할 정도의 양을 용해시킨 후 약 3 시간 동안 방치하였다. 다음에는 이 수용액의 온도를 용해도 측정온도(298.15 K)로 유지한 상태에서 마그네틱 교반기를 이용하여 48 시간 동안 수용액을 교반하여 평형 상태에 도달되도록 하였으며, 그 후 교반을 멈추고 약 7 시간 동안 방치하여 수용액내의 용해되지 않은 아미노산의 고체성분이 충분히 침전되도록 하였다. 이와 같은 방법으로 아미노산의 포화용액을 얻은 후 예열된 유리주사기에 0.2 μ m 필터(sartorius 사)를 부착하여 상등액(포화용액) 약 5 ml의 시료를 채취하여 무게를 측정하였다. 채취된 시료는 무게 측정 후 323.15 K에서 24 시간 건조하고 다시 343.15 K에서 48 시간 동안 완전히 건조하였으며, 건조된 시료를 제습제가 채워진 데시케이터 내에서 상온까지 냉각한 후 무게를 측정하여 아미노산의 용해도를 계산하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 이온 선택성 전극의 전위차 측정 실험

앞서의 실험에서 설명된 바 있듯이 이온선택성 전극을 사용하여 L-Alanine/전해질 수용액(ternary system)의 전위차 ΔE^{ter} 를 측정하였으며 또한 같은 전해질 농도($m_s(m_{\pm})$) 값을 갖는 전해질 수용액(binary system)에서의 전위차 ΔE^{bin} 도 측정하였다. 측정된 ΔE^{ter} 및 ΔE^{bin} 을 이용하여 식 (25)의 관계로부터 전해질의 활동도계수(평균 이온 활동도계수)의 비 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 을 얻었다. 4 종류의 무기염, NaCl, KCl, NaNO₃ 및 KNO₃의 각 염으로 이루어진 L-Alanine/전해질 수용액에서 아미노산과 전해질의 농도를 달리한 조건의 수용액에서 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 을 측정하였으며 측정결과는 Fig. 2와 같다. 측정된 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값을 식 (15)의 관계로 회귀분석(regression)하여 식 (15)에 포함된 11

개의 상수 값을 얻었으며 그 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보면 각 전해질 수용액의 경우 ARD(average relative deviation) 값이 약 0.07% 이하로 좋은 결과를 보이고 있으며, 측정된 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값과 회귀 분석한 값과의 비교를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 각 전해질 수용액의 경우 실험을 수행한 농도 범위인 $0.1 \leq m_s \leq 1.0$ 및 $0.1 \leq m_{AA} \leq 1.5$ 조건의 농도에서 측정된 모든 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값은 식 (15)의 관계와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에서 보면 전해질이 다른 4 종류의 수용액 모두 전해질의 농도가 낮은 영역에서는 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값이 1.0 보다 작은 값으로 아미노산(L-Alanine)의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 전해질의 농도가 높아질수록 L-Alanine 농도에 따른 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값의 감소 경향은 줄어들어 1.0 근처의 값으로 수렴하는 경향을 보인다.

한편 앞서와 같이 전해질의 활동도계수의 비 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값을 회귀

Table 1. Estimated coefficients of eqn. (15)

Systems	ARD (%)	C_{00} C_{10}	C_{01} C_{11}	C_{02} C_{12}	C_{03} C_{13}	C_{04} C_{14}	C
L-Alanine-NaCl	0.044	-0.15470 0.03125	0.32595 0.03503	-0.69456 0.03436	1.03124 -0.30165	-0.53559 0.21756	0.42139
-KCl	0.027	-0.12771 0.02070	0.38030 -0.03581	-0.64484 0.13087	0.59059 -0.15799	-0.20997 0.06603	0.46490
-NaNO ₃	0.052	-0.02077 -0.09065	-0.29259 0.31293	1.09783 -0.75156	-1.35780 0.82684	0.54674 -0.32436	0.81168
-KNO ₃	0.065	-0.26597 0.00407	0.98998 -0.16093	-2.13715 0.71856	2.55794 -1.05037	-1.16878 0.51522	0.75232

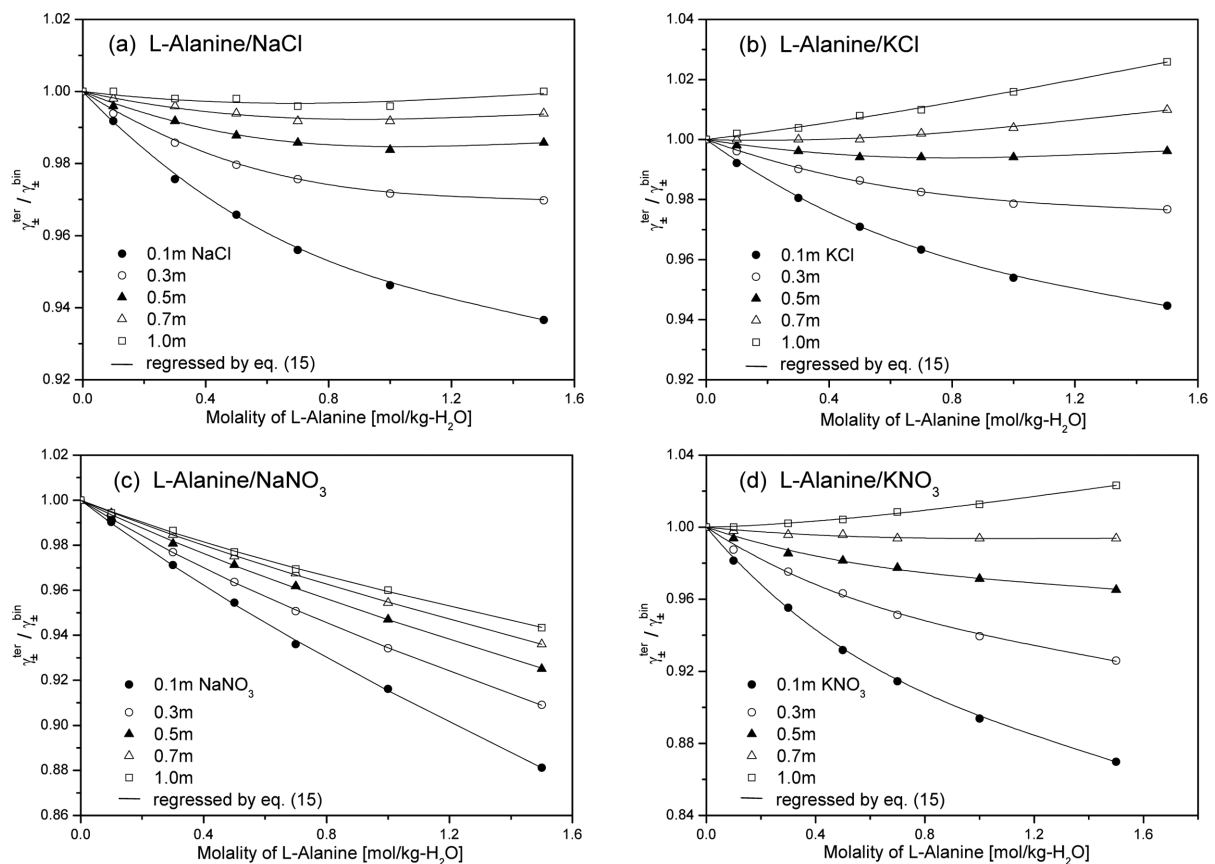
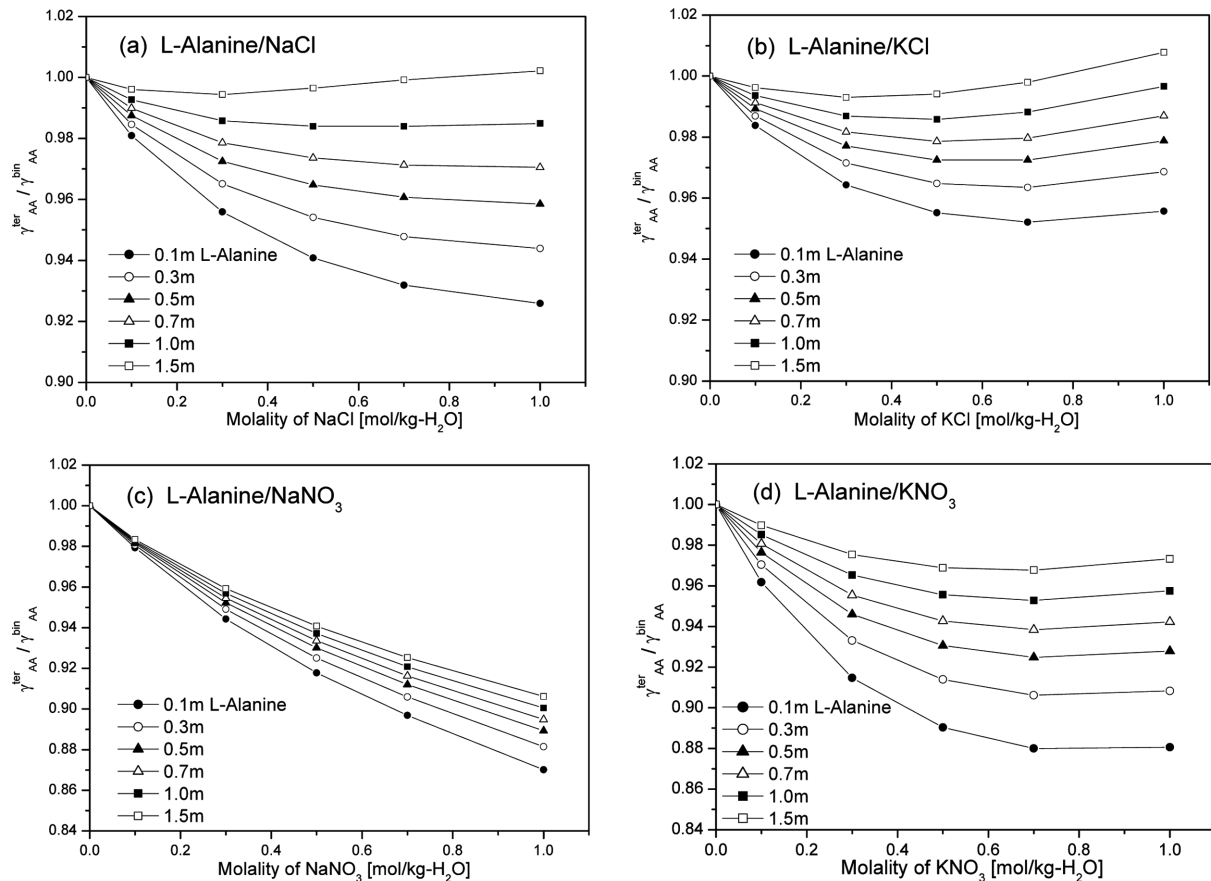


Fig. 2. Experimental results for the ratio of the mean ionic activity coefficient of electrolytes in the presence of L-Alanine and in the absence of L-Alanine: (a) L-Alanine/NaCl aqueous solution, (b) L-Alanine/KCl aqueous solution, (c) L-Alanine/NaNO₃ aqueous solution, (d) L-Alanine/KNO₃ aqueous solution.

Table 2. Correlated results of for activity coefficients of amino acid and densities in the amino acid/electrolyte aqueous solutions

Amino acid+electrolyte	Estimated parameters			ARD(%) ^a			Data source		
	l	$n/N_{av} \cdot 10^3$	$e_{ion,AA}^{assoc}/k$	γ_{AA}^{ter}	ρ	γ_{\pm}^{ter}	γ_{AA}^{bin}	ρ	γ_{\pm}^{bin}
L-Alanine+NaCl	-0.0340	0.0027	2525.07	0.174	0.218	0.414	[36]	[37]	[39]
L-Alanine+NaNO ₃	-0.0124	0.0104	2449.24	0.143	0.093	1.105	[36]	[38]	[39]
L-Alanine+KCl	-0.0079	-0.0025	2453.06	0.210	-	0.346	[36]	-	[39]
L-Alanine+KNO ₃	0.0549	0.0136	2569.48	0.325	-	1.871	[36]	-	[39]
overall average				0.213	0.156	0.934			

Fig. 3. Experimental results for the ratio of the activity coefficient of L-Alanine in the presence of electrolyte and in the absence of electrolyte: (a)L-Alanine/NaCl aqueous solution, (b)L-Alanine/KCl aqueous solution, (c)L-Alanine/NaNO₃ aqueous solution, (d) L-Alanine/KNO₃ aqueous solution.

분석 얻어진 식 (15)의 상수 값(Table 1)을 이용하여, 식 (16)의 관계로부터 실험을 수행한 농도 조건에서 아미노산(L-Alanine)의 활동도계수의 비($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$) 값을 얻었다. 본 연구에서는 이와 같이 얻어진 값을 L-Alanine의 활동도계수의 비($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$)의 실험값으로 간주하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보면 각 L-Alanine/전해질 수용액에서의 L-Alanine의 활동도계수 γ_{AA}^{ter} 값도 전반적으로, 전해질의 활동도계수 γ_{\pm}^{ter} 의 경우와 같이, L-Alanine/수용액에서의 활동도계수 γ_{AA}^{bin} 값보다 작은 값을 나타내며, 또한 L-Alanine의 활동도계수의 비 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값도 전해질의 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 이러한 감소경향은 L-Alanine의 농도가 증가될수록 둔화되는 경향을 보인다. 전해질의 활동도계수의 비($\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$) 값 및 아미노산(L-Alanine)의 활동도계수의 비($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$) 값이 이와 같은 현상을 보이는 것은 수용액 상태에 존재하는 아미노산 양쪽성 이온이 큰 쌍극자 모멘트(물 분자보다 큰)를 갖기 때문에, 하전된 양이온 및 음이온과 아미노산 양쪽성 이온 간에 일어나는 이온-쌍극자 상호작용에

용에 의하여 기인되는 것으로 알려져 있다[29,32]. Fig. 2에서 보면 전해질의 농도가 저 농도인 경우에는 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 아미노산이 존재하는 수용액에서의 전해질의 활동도계수 γ_{\pm}^{ter} 값은 아미노산이 존재하지 않는 경우의 활동도계수 γ_{\pm}^{bin} 값보다 작은 값을 가지며 아미노산 농도의 증가에 따라 감소하는 것으로 생각된다. 반면에 전해질의 농도가 증가하면 이온 입자의 차폐효과(screen effect)에 의하여 이온과 아미노산 양쪽성 이온 간의 이온-쌍극자 상호작용이 약화되거나[32], 또는 전해질의 양이온 및 음이온이 식(3)과 같이 아미노산 양쪽성 이온과 합체되어 이온-복합체를 형성하는 경향이 커짐에 따라 이온-쌍극자 상호작용의 지배력이 약화되는[29] 등의 이유로 아미노산의 농도에 따른 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 의 감소 경향이 둔화되는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 3과 같은 L-Alanine의 활동도계수도 L-Alanine의 농도가 낮은 영역에서는 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 γ_{AA}^{ter} 값이 γ_{AA}^{bin} 값보다 적은 값으로 전해질의 농도 증가에 따라 감소하며, 또한 L-Alanine의 농도가 높아지면 L-Alanine의 양쪽성 이

온과 양이온 및 음이온과의 이온-복합체를 형성하는 경향이 지배적이 되어 γ_{AA}^{ter} 값이 전해질 농도에 따라 감소되는 경향이 둔화되는 것으로 생각된다.

한편 이와 같은 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 및 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 의 경향에 대하여 음이온 및 양이온이 미치는 영향을 살펴보면, NO_3^- 이온을 포함하는 수용액의 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값(Fig. 2-c & d)은 전해질의 농도가 낮은 영역에서, Cl^- 이온을 포함하는 수용액의 값(Fig. 2-a & b)보다 작은 값을 보이고 있으며, 또한 아미노산(L-Alanine)의 활동도계수도 NO_3^- 이온을 포함하는 수용액의 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값(Fig. 3-c & d)은 L-Alanine의 농도가 낮은 영역에서, Cl^- 이온을 포함하는 수용액의 값(Fig. 3-a & b)보다 작은 값을 보이고 있다. 특히 아미노산(L-Alanine)의 활동도계수를 살펴보면, NO_3^- 이온을 포함하는 수용액(Fig. 3-c & d)의 경우는 실험을 수행한 모든 농도조건에서 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값이 전해질의 농도에 따라 감소하는 염용(salting-in)-효과를 보이고 있다. 반면에 Cl^- 이온을 포함하는 수용액(Fig. 3-a & b)의 경우는 L-Alanine의 농도가 낮은 영역에서는 염용-효과를 보이나, L-alanine의 농도가 높아질수록 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값이 전해질의 농도에 따라 증가하는 염석(salting-out)-효과의 경향을 약간 보이고 있다. 본 연구의 실험에서는 L-Alanine의 농도를 1.5 m 까지만 수행하였으나 L-Alanine의 농도가 더 증가되면 Cl^- 이온에 의한 L-Alanine의 이러한 염석-효과 경향은 더욱 커지리라 예상된다. 아미노산(L-Alanine)의 활동도계수 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값이 이와 같이 음이온(NO_3^- 및 Cl^-)에 따라 다른 경향을 보이는 점은 다른 연구자에 의해도 언급된 바 있다. Soto-Campos 등[29]은 DL-Threonine/NaCl 및 DL-Threonine/ NaNO_3 수용액에 대한 전해질 및 아미노산의 활동도계수를 측정한 연구에서, NaNO_3 수용액의 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 및 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값은 NaCl 수용액의 경우 보다 작은 값을 보이며, 또한 아미노산(DL-Threonine)의 활동도계수는 NaNO_3 수용액의 경우 염용-효과를 보이고 NaCl 수용액의 경우는 DL-Threonine의 농도가 높은 영역에서 뚜렷한 염석-효과를 보이는 실험적 결과를 발표한 바 있다. 이와 같은 Soto-Campos 등의 결과는 본 연구의 실험 결과와 일치하는 경향을 보인다고 할 수 있다. 한편 양이온에 의한 영향을 살펴보면, NO_3^- 이온을 공통으로 포함하고 있는 NaNO_3 및 KNO_3 의 수용액의 경우 NaNO_3 수용액에서의 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값(Fig. 2-c)이 KNO_3 수용액(Fig. 2-d)보다 작은 값을 보이며 또한 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값(Fig. 3-c)도 KNO_3 수용액의 값(Fig. 3-d)보다 작은 경향을 있다. 이점으로 미루어 보아 NO_3^- 이온을 공통으로 포함하는 수용액에서는 Na^+ 및 K^+ 이온이 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 값에 미치는 영향의 차이는 큰 것으로 생각된다. 그러나 Cl^- 이온을 포함하고 있는 NaCl 및 KCl의 수용액에서는 양이온(Na^+ 및 K^+)이 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 및 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 에 미치는 영향의 차이점은 NO_3^- 이온을 포함하는 수용액에 비하여 상대적으로 적은 경향을 보였다.

이상과 같은 전해질의 종류 즉 수용액 상태의 양이온 및 음이온의 종류가 전해질 및 아미노산(L-Alanine) 활동도계수의 실험값에 미치는 영향을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여, L-Alanine의 농도가 일정한 조건($m_{AA}=1.5$)에서 전해질 농도에 따른 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값을 Fig. 4와 나타내었다. 이 그림에서 보면 앞에서 언급된 바와 같이 NO_3^- 이온을 포함하는 수용액에서의 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값은 Cl^- 이온을 포함하는 수용액보다 작은 값으로 염용-효과를 보이며 또한 Na^+ 수용액 경우의 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값이 K^+ 수용액 보다 작은 값을 보이고 있다. 그러나 Cl^- 이온을 포함하는 수용액의 경우는 $\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$ 값이 약간의 염석-효과의 경향을 보이고 있으며 양이온에 따른 영향은 별로 없음을 알 수 있다.

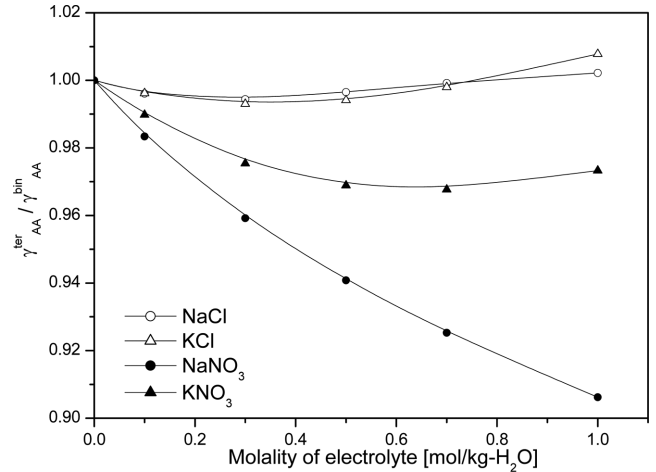


Fig. 4. Effect of electrolyte concentrations on activity coefficients of L-Alanine ($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$) in the L-Alanine/electrolyte aqueous solution, at fixed L-Alanine molality ($m_{AA}=1.5$ m).

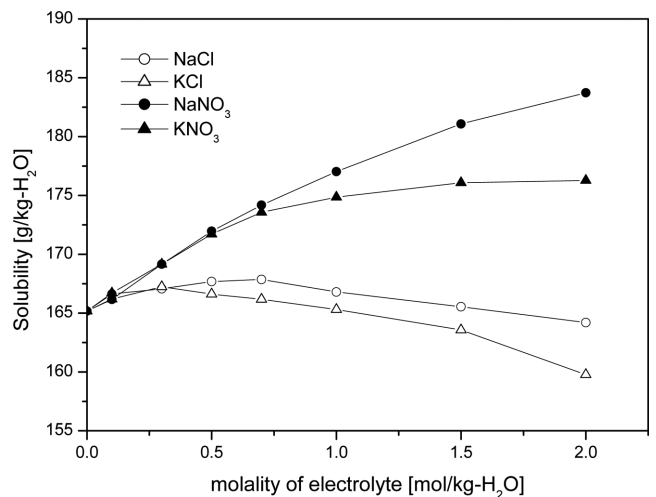


Fig. 5. Experimental solubility of L-Alanine in the aqueous solutions of different electrolytes at 298.15 K.

4-2. 용해도 측정 실험

앞에서 언급된 실험방법에 따라 NaCl, KCl, NaNO_3 및 KNO_3 의 각 염으로 이루어지는 4 종류의 전해질 수용액에서 측정된 L-Alanine의 용해도는 Fig. 5와 같다. 이 그림에서 보면 NO_3^- 이온을 포함하는 전해질(NaNO_3 및 KNO_3)수용액의 경우는 실험을 수행한 전해질의 전체 농도 영역에서 전해질의 농도에 따라 L-Alanine의 용해도가 증가하는 염용-효과를 보이고 있다. 그러나 Cl^- 이온을 포함하는 전해질 수용액(NaCl 및 KCl)에서는 전해질의 농도가 저 농도인 영역에서는 L-Alanine의 용해도가 전해질의 농도에 따라 약간 증가하는 미세한 정도의 염용-효과를 보이나 전해질의 농도가 큰 영역에서는 L-Alanine의 용해도가 전해질의 농도에 따라 감소하는 염석-효과를 보이고 있다. 이와 같이 NaCl, KCl, NaNO_3 및 KNO_3 수용액에서 전해질의 농도가 저 농도인 영역에서 L-Alanine의 용해도가 염용 효과를 보이는 현상은 L-Alanine의 양쪽성 이온과 전해질로부터 해리된 양이온 및 음이온과의 이온-쌍극자 상호작용에 의하여 아미노산(L-Alanine) 양쪽성 이온 주위에 수화된 물분자들이 양쪽성 이온으로부터 탈리되고 탈리된 물분자는 여분의 아미노산을 용해시킴으로써 용해도가 증가되는 염용-효과를 유발하는 것으로 생각된다. 그

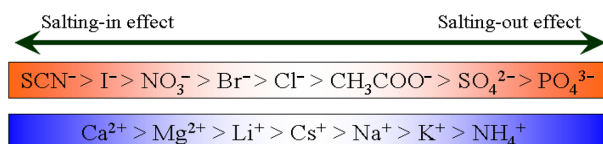
한편 L-Alanine의 용해도에 대한 음이온의 영향을 살펴보면, NO_3^- 이온을 포함하는 전해질(NaNO_3 및 KNO_3) 수용액의 경우 전해질의 농도가 높은 영역에서는 위에서 설명한바와 같이 L-Alanine 양쪽성 이온이 NO_3^- 이온 및 양이온(Na^+ 또는 K^+)과 합체되어 생성되는 이온-복합체는 L-Alanine의 탄화수소 잔류기(hydrocarbon residue)와 물분자 간의 소수성(hydrophobic) 상호작용을 차폐하는 효과가 크다 [33], 이에 따라 이온의 농도 증가에 따라 용해도가 증가하는 염용 효과를 보이는 것으로 추측된다. 그러나 Cl^- 이온을 포함하는 전해질 수용액(NaCl 및 KCl)에서는 전해질의 농도가 높은 경우 L-Alanine 양쪽성 이온이 Cl^- 이온 및 양이온(Na^+ 또는 K^+)과 합체된 이온-복합체가 NO_3^- 이온을 포함하는 수용액에서와 같이 L-Alanine의 탄화수소 잔류기와 물분자 간의 소수성 상호작용을 차폐하는 효과를 예상할 수 있으나, Cl^- 이온은 NO_3^- 이온에 비하여 수화(hydration) 능력이 매우 크므로(Cl^- 이온의 수화수(hydration number)는 약 6~7, NO_3^- 이온의 수화수는 약 3 정도로 알려져 있음 [26,34]), Cl^- 이온의 수화 현상이 아미노산(L-Alanine)의 용해도에 미치는 영향을 고찰할 필요가 있다. 즉 Cl^- 이온을 포함하는 수용액에서는 전해질의 농도가 증가되면, NO_3^- 이온을 포함하는 수용액의 경우와는 달리, Cl^- 이온의 강한 수화작용에 의하여 아미노산 주위의 물분자들이 탈리되는 현상이 매우 커지게 되며, 이에 따라 아미노산 분자에 존재하는 탄화수소 잔류기들 간의 상호작용에 의하여 아미노산의 응집현상이 일어나게 되고 [35] 이와 같은 아미노산의 응집 현상에 의하여 아미노산(L-Alanine)의 용해도가 전해질의 농도에 따라 감소하는 염석(salting-out) 효과를 보이는 것으로 추측된다. 이상과 같은 내용을 종합하여 보면 물 분자와의 수화능력이 적은 NO_3^- 이온은 L-Alanine의 용해도에 염용 효과를 보이며 수화능력이 상대적으로 큰 Cl^- 이온은 염석 효과를 보이는 것으로 추측되며, 이러한 경향은 단백질과 같은 생화학 물질의 수용액에서의 용해도에 대한 각 이온들의 영향을 순차적으로 나타낸 아래의 그림과 같은 Hofmeister 순서 [2]와 일치하는 경향을 보인다.

을 보이고 있으며 전해질의 농도가 증가될수록 그 차이는 더 커지는 경향을 보이고 있다. 그러나 앞서의 음이온에 대한 정성적인 고찰과는 달리, 양이온(Na^+ , K^+)에 의한 아미노산 용해도의 영향을 정성적으로 설명할 수 있는 이론적 근거는 명확하지 않으나 본 연구의 실험결과 즉, Na^+ 이온을 포함하는 수용액에서의 L-Alanine의 용해도가 K^+ 이온을 포함하는 수용액보다 더 큰 염용(salting-in)-효과를 보이는 경향은 음이온의 경우와 같이 위의 그림과 같은 Hofmeister 순서와 일치하였다.

5-1. 아미노산 및 전해질의 활동도계수

$$\epsilon_{24}^{assoc}/k = \epsilon_{34}^{assoc}/k = \epsilon_{ion,AA}^{assoc}/k \quad (17)$$

$$k_{24}^{assoc} = k_{34}^{assoc} = k_{ion-AA}^{assoc} \quad (18)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (19)$$


$$\varepsilon_{ij}/k = (1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_{ii}/k \cdot \varepsilon_{jj}/k} \quad (20)$$

본 연구에서는 앞서의 식 (17) 및 (18)과 같은 가정외에 위의 식 (20)에 포함된 화학성분 i, j 분자의 시그먼트 간의 상호작용 파라미터 k_{ij} 를 다음과 같이 가정하였다. 즉, 수용액 중의 양이온 및 음이온과 아미노산 양쪽성 이온 간의 각 상호작용 파라미터인 k_{24} 과 k_{34} 는 서로 같다고 가정하였으며

$$k_{24} = k_{34} = k_{ion,AA} \quad (21)$$

또한 위의 $k_{ion,AA}$ 값은 전해질의 농도와 다음과 같은 함수관계를 갖는다고 가정하였다.

$$k_{ion,AA} = l + n\rho_s \quad (22)$$

이때 ρ_s 는 전해질의 number density이며 $\rho_s = n_s/V$ 와 같은 관계를 갖는다. 따라서 아미노산/전해질 수용액에서 위와 같이 가정된 본 연구의 이론적 모델에는 3개의 파라미터 즉, 식 (17)의 $\varepsilon_{ion,AA}^{assoc}/k$, 식 (22)의 l 및 n 파라미터가 포함되며, 이들 3 개의 파라미터는 전해질 및 아미노산의 종류에 따라 다른 값을 갖는 특성 파라미터의 의미를 갖는다.

본 연구에서는 이들 3개의 파라미터를 실험에서 측정된 아미노산의 활동도계수(Fig. 3)를 본 연구의 이론적 모델에 적용하여 추산하였으며, 파라미터 추산에 사용된 목적함수(objective function)는 다음과 같다.

$$F_{obj} = \sum_i \{[(\gamma_{AA}^{ter})_{exp} - (\gamma_{AA}^{ter})_{cal}]_i^2 + [(\rho_{exp} - \rho_{cal})/\rho_{cal}]_i^2\} \quad (23)$$

본 연구의 이론적 모델은 앞에서 언급된 바 있듯이 상태방정식 모

델이므로 수용액계의 밀도의 추산이 가능하므로, 아미노산/전해질 수용액에서 아미노산의 활동도계수와 수용액의 밀도를 동시에 묘사할 수 있는 파라미터를 추산하기 위하여 목적함수를 위의 식 (23)과 같이 정의하였다. 파라미터 추산과정에서 $(\gamma_{AA}^{ter})_{exp}$ 값은 Fig. 3과 같이 측정된 $(\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin})_{exp}$ 값에서 γ_{AA}^{bin} 의 문헌 값[36]으로부터 얻었으며, 또한 아미노산/전해질 수용액의 밀도(ρ_{exp}) 데이터도 문헌 값[37,38]을 사용하였다. 파라미터의 추산결과를 Table 2에 나타내었으며, Table 2에서 보면 평균상대편차(average relative deviation, ARD) 값이 약 0.3% 이하로 좋은 회귀분석 결과를 보이고 있다. 이와 같이 추산된 3개 파라미터 값을 사용하여 본 연구의 모델로부터 아미노산의 활동도계수와 수용액의 밀도를 계산하였으며 실험값과의 비교를 Fig. 6 및 7에 각각 나타내었다. Fig. 6에서 보면 염의 종류가 다른 4개의 L-Alanine/전해질 수용액 모두 모델로부터 계산된 값과 실험값은 잘 일치함을 알 수 있으며, 또한 Fig. 7에서 보면 모델로부터 계산된 수용액의 밀도 값도 실험값과 잘 일치한다. 한편 본 연구의 모델에서는 전해질의 활동도계수 값의 계산이 가능하므로, Table 2와 같이 추산된 3개의 파라미터 값을 사용하여 모델로부터 전해질의 활동도계수 γ_{\pm}^{ter} 값을 계산하였으며, Fig. 8에서 실험값과 비교하였다. 이때 γ_{\pm}^{ter} 의 실험값은 Fig. 2와 같이 측정된 $\gamma_{\pm}^{ter}/\gamma_{\pm}^{bin}$ 데이터에서 γ_{\pm}^{bin} 의 문헌값[39]을 이용하여 얻었다. Fig. 8에서 보면 L-Alanine/NaCl 수용액 및 L-Alanine/NaNO₃ 수용액의 경우 모델에 의하여 계산된 γ_{\pm}^{ter} 은 실험값과 잘 일치함을 보이고 있다. 그러나 L-Alanine/KCl 수용액 및 L-Alanine/KNO₃ 수용액에서는 모델에 의한 계산 값이 실험값보다 약간 큰 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 계산에 사용된 이성분계 데이터의 오차에 의한 것으로 생각된다.

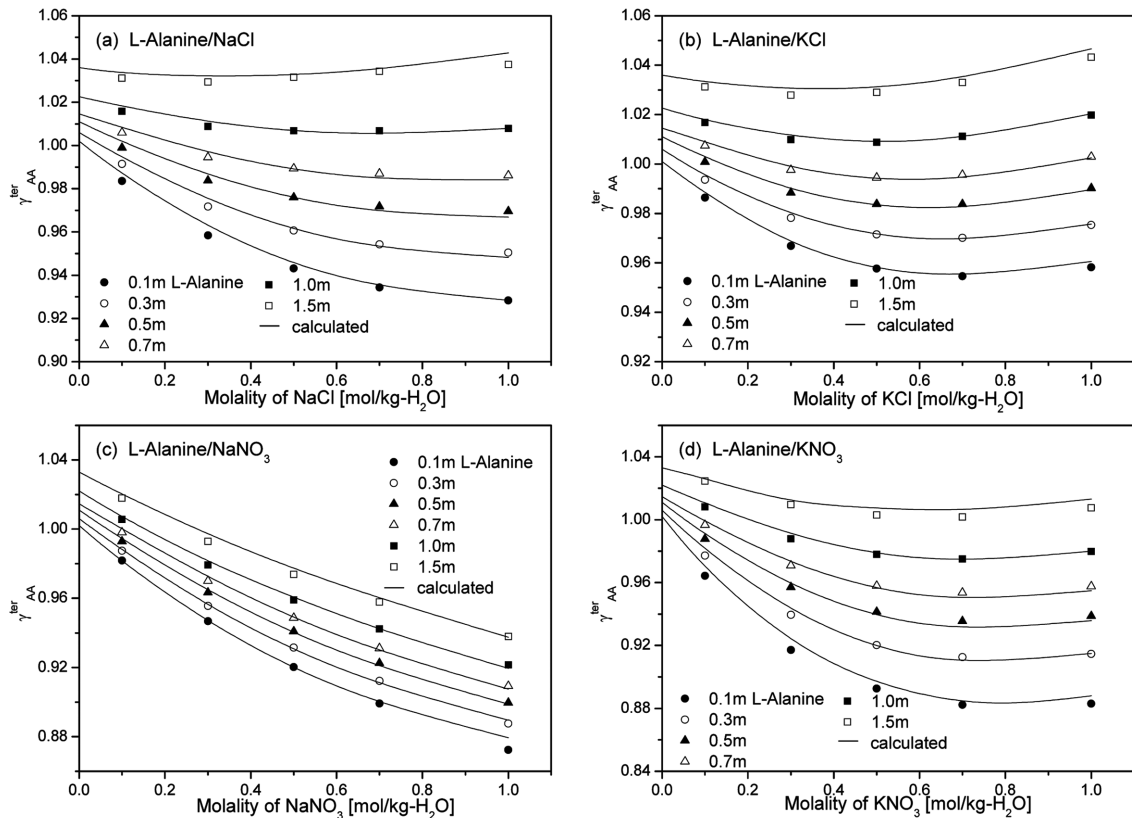


Fig. 6. Experimental and calculated activity coefficients of L-Alanine (γ_{AA}^{ter}) in aqueous electrolyte solutions: (a) L-Alanine/NaCl aqueous solution, (b) L-Alanine/KCl aqueous solution, (c) L-Alanine/NaNO₃ aqueous solution, (d) L-Alanine/KNO₃ aqueous solution.

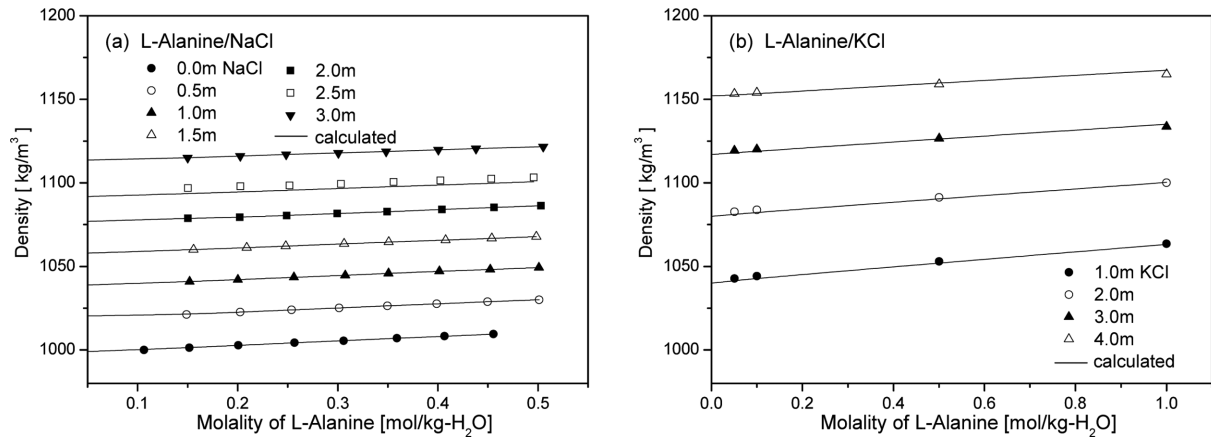


Fig. 7. Experimental and calculated densities of L-Alanine/electrolyte aqueous solutions: (a) L-Alanine/NaCl aqueous solution, (b) L-Alanine/KCl aqueous solution.

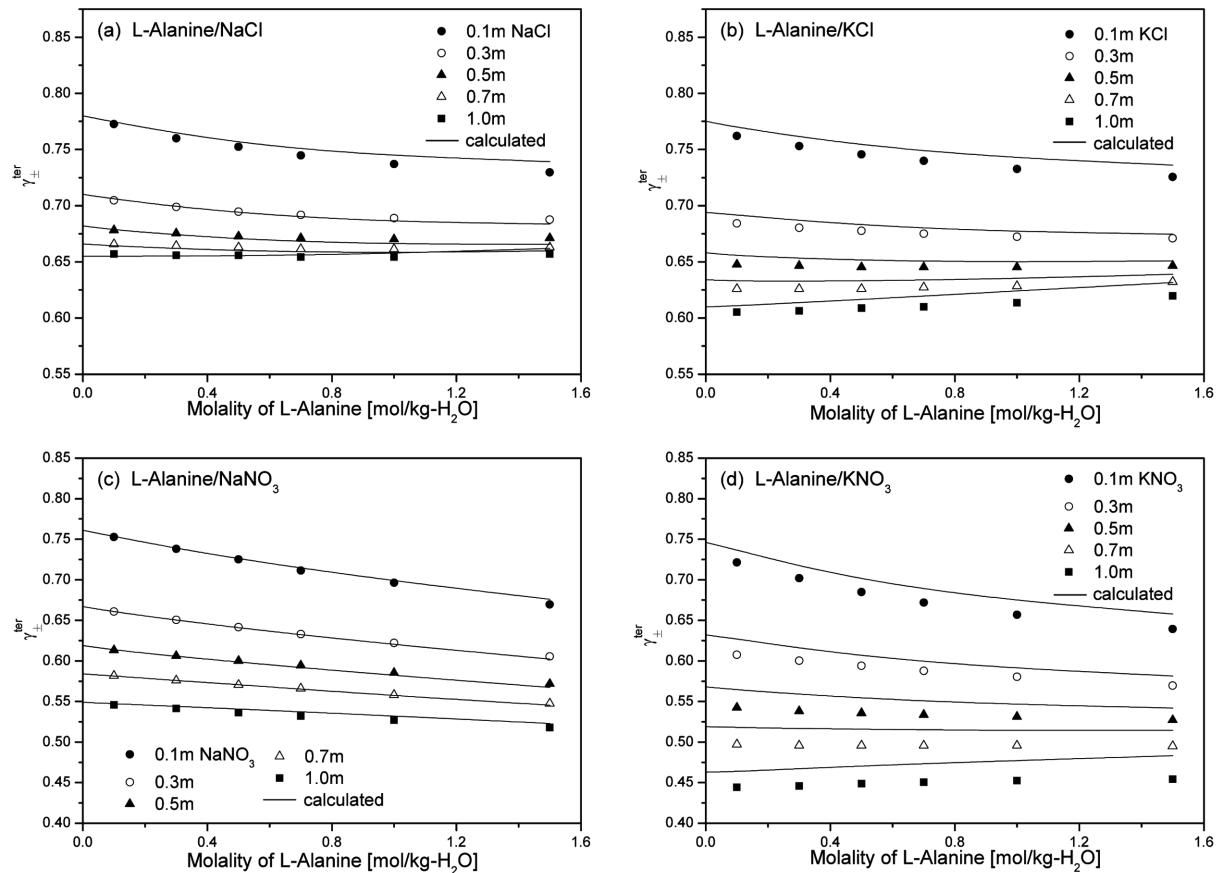


Fig. 8. Experimental and calculated mean ionic activity coefficients of electrolytes (γ_{\pm}^{ter}) in the L-Alanine/electrolyte aqueous solutions: (a) L-Alanine/NaCl aqueous solution, (b) L-Alanine/KCl aqueous solution, (c) L-Alanine/NaNO₃ aqueous solution, (d) L-Alanine/KNO₃ aqueous solution.

5-2. 아미노산의 용해도

아미노산/전해질 수용액에서 전해질의 농도에 따른 아미노산의 용해도는 고체-액체 평형관계로부터 정의될 수 있다. 우선 수용액에 전해질이 포함되지 않은 이성분계에서는 아미노산의 용해도는 다음과 같은 평형관계를 만족한다.

$$x_{AA}^{bin} \gamma_{AA}^{bin} f_{AA}^{o,l} = f_{AA}^{s,bin} \quad (24)$$

전해질이 포함된 삼성분계에서 아미노산의 용해도는 다음과 같은 관계를 만족한다.

$$x_{AA}^{ter} \gamma_{AA}^{ter} f_{AA}^{o,l} = f_{AA}^{s,ter} \quad (25)$$

이때 x_{AA}^{bin} 및 x_{AA}^{ter} 은 이성분계 및 삼성분계 각각의 경우 포화상태에서의 아미노산의 몰분율(즉 용해도)이다. 또한 γ_{AA}^{bin} 및 γ_{AA}^{ter} 은 포화상태에서의 아미노산의 활동도계수이며, 이들 값은 본 연구의 이론적 모델에 의하여 계산될 수 있다. 한편 $f_{AA}^{o,l}$ 는 기준상태의 액체 상태에서 아미노산의 퓨가시티(fugacity)를 의미하며 f_{AA}^{s} 는 고체상태에서의 아미노산의 퓨가시티를 의미한다. 위의 식 (24)와 (25)로부터 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$x_{AA}^{ter} = x_{AA}^{bin} \left(\frac{\gamma_{AA}^{bin}}{\gamma_{AA}^{ter}} \right) \left(\frac{f_{AA}^{s,ter}}{f_{AA}^{s,bin}} \right) \quad (26)$$

위의 관계에서 고체상태의 아미노산의 퓨가시티가 온도만의 함수라고 가정할 경우 $f_{AA}^{s,ter}/f_{AA}^{s,bin}$ 는 1이 되고 수용액의 전해질 농도에 독립적으로 된다. 그러나 Khoshkbarchi와 Vera[33]는 아미노산의 고체상태의 결정형태는 전해질에 영향을 받는다고 가정하여 $f_{AA}^{s,ter}/f_{AA}^{s,bin}$ 을 다음과 같은 전해질 농도에 대한 경험적 관계식으로 제안하였다.

$$\left(\frac{f_{AA}^{s,ter}}{f_{AA}^{s,bin}} \right) = \frac{1}{1 + ax_s} \quad (27)$$

위의 식 (26)과 (27)의 관계에서 a 값을 알고 있는 경우에는 γ_{AA}^{bin} 및 γ_{AA}^{ter} 값을 본 연구의 이론적 모델에 의하여 계산할 수 있으므로 식 (26)의 x_{AA}^{ter} (용해도)를 계산할 수 있다. 그러나 식 (27)은 경험적 관계식이므로 a 값에 대한 이론적 근거는 없으며, Khoshkbarchi와 Vera[33]는 아미노산 용해도의 실험데이터를 이용하여 a 값을 추산한 바 있다. 본 연구에서도 이들의 연구에서와 같이 실험적으로 측정된 아미노산의 용해도 데이터를 이용하여 a 값을 추산하였으며 그 결과는 Table 3과 같다. 추산된 a 값을 사용하여 본 연구의 이론적 모델에 의하여 아미노산의 용해도를 계산하였으며 Fig. 9에서 실험값과 비교하였다. Fig. 9에서 보면 계산된 아미노산의 용해도는 KNO_3 수용액의 경우 실험값과의 차이가 약간 있으나(Table 3의 $\text{ARD}(\%) = 1.152$) 다른 전해질 수용액의 경우는 실험값과 비교적 잘 일치하는 경향을(ARD 값이 약 0.6 이하) 보이고 있다.

이상과 같이 L-Alanine/전해질 수용액에서 실험적으로 측정된 L-Alanine의 활동도계수 및 용해도를 본 연구의 이론적 모델로 검토하

여 보았으나, 본 연구의 이론적 모델에서는 실험 데이터의 정성적 고찰에서 언급된 바 있는 양이온 및 음이온과 아미노산 양쪽성 이온이 합체되어 이온-복합체를 형성하는 현상은 고려하였으나, 이온과 아미노산 양쪽성 이온 간의 이온-쌍극자 상호작용은 고려하지 못하였다. 아미노산 양쪽성 이온의 쌍극자 모멘트는 물보다는 큰 것으로 예상되지만 실험적으로 측정된 데이터가 현재까지 보고된 바가 없으며(실험적 측정이 어려운 것으로 알려져 있음[40]), Khoshkbarchi와 Vera 등[41]은 Hyperchem의 분자 모델링 software를 사용하여 아미노산의 쌍극자 모멘트를 추산한 바는 있지만 본 연구에서는 그들이 추산한 값의 신뢰성을 검토하지 못하여 본 연구의 이론적 모델에서는 아미노산 양쪽성 이온의 쌍극자와 이온 간의 상호작용을 고려하지 못하였다.

위와 같이 본 연구의 이론적 모델에서는 아미노산 양쪽성 이온과 양이온 및 음이온간의 이온-쌍극자 상호작용을 고려하지 못하였으나 본 연구의 모델이 아미노산(L-alanine)의 활동도계수 및 용해도의 모델링에 비교적 좋은 결과를 보이는 점으로 미루어 보아, 본 연구의 모델에서는 이온-쌍극자 상호작용에 의한 영향이 근거리 상호작용항인 이온과 아미노산 양쪽성 이온 간의 분산(dispersion) 상호작용항에 흡수된 것으로 추측된다. 그러나 이점에 대하여는 향후 면밀한 검토가 필요하다고 생각된다. 앞으로 아미노산/전해질 수용액의 모델링에 사용될 수 있는 신뢰성 있는 아미노산 양쪽성 이온의 쌍극자 모멘트 값을 얻을 수 있다면, 본 연구에서 이온-이온 간의 장거리 상호작용만 고려한 식 (1)의 A^{ele} 항을 수정하여 이온-쌍극자 상호작용의 기여를 고려할 수 있으며, 이러한 과정을 통하면 본 연구의 이론적 모델은 보다 합리적이고 정교한 이론적 모델로 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

6. 결 론

본 연구에서는 아미노산/전해질 수용액에서의 전해질 및 아미노산의 활동도계수를 이온선택성 전극(ISE)을 사용한 전기화학적 방법으로 측정하였으며 또한 아미노산의 용해도는 전형적인 중량분석법으로 측정하였다. 아미노산으로는 L-형 아미노산 중에서 L-Alanine을 선택하였으며, 전해질로는 NaCl, KCl, NaNO_3 및 KNO_3 등과 같은 4 종류의 무기염을 택하여 각 무기염에 포함된 음이온(NO_3^- 및 Cl^-) 및 양이온(Na^+ 및 K^+)이 아미노산의 활동도계수 및 용해도에 미치는 영향을 검토하였다. NO_3^- 이온을 공통으로 포함하고 있는 수용액(NaNO_3 및 KNO_3 수용액)에서는 L-Alanine의 활동도계수의 비($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$) 값이 Cl^- 이온을 포함하는 수용액의 값보다 적은 경향을 보였으며, Na^+ 이온은 K^+ 이온 보다 활동도계수의 비($\gamma_{AA}^{ter}/\gamma_{AA}^{bin}$) 값을 저하시키는 영향을 보였다. 또한 L-Alanine의 용해도는 NO_3^- 이온을 공통으로 포함하고 있는 수용액에서는 염용효과를 보였으며 반면에 Cl^- 이온을 포함하는 수용액에서는 염석효과를 보였다.

한편 본 연구의 실험에서 측정된 L-Alanine의 활동도계수 및 용해도 값을 본 연구의 이론적 모델인 primitive-MSA의 관련식과 PC-SAFT 모델이 결합된 모델에 적용하여 검토하였다. 본 연구의 이론적 모델에 의하여 예측되는 아미노산의 활동도계수 및 용해도 값은 실험 데이터와 비교적 일치하는 좋은 결과를 보였으며, 따라서 본 연구에서 제안한 primitive-MSA이론과 PC-SAFT 모델이 결합된 이론적 모델은 아미노산/전해질 수용액의 열역학적 물성을 예측하는데 유용할 것으로 기대된다.

Table 3. Correlated results for solubility of amino acid in different electrolyte solutions at 298.15 K

Amino acid+electrolyte	a	ARD (%)
L-Alanine+NaCl	-0.0373	0.413
L-Alanine+KCl	-0.0283	0.536
L-Alanine+ NaNO_3	0.0188	0.340
L-Alanine+ KNO_3	-0.0668	1.152
overall average		0.610

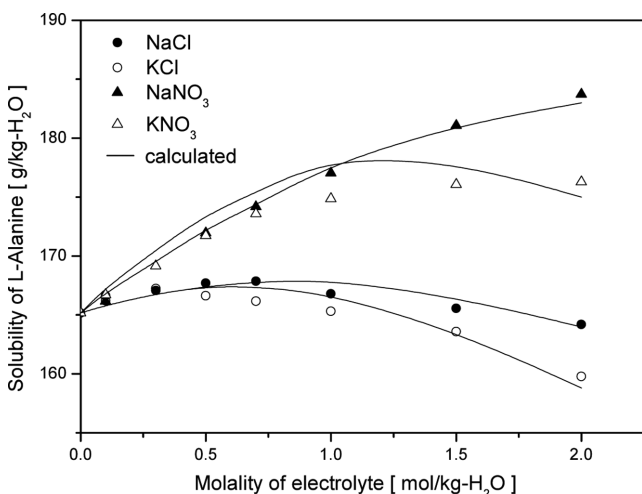


Fig. 9. Experimental and calculated solubility of L-Alanine in the aqueous electrolyte solutions at 298.15 K.

감 사

본 연구는 2009년 강원대학교 연구비 지원으로 수행되었습니다.

사용기호

A	: Helmholtz free energy of the system
ARD(%)	: average of relative deviation $(1/N_{data} \sum_i X_{exp} - X_{cal} / X_{exp}) \times 100$, N_{data} = number of data point
a	: adjustable parameter of eqn. (27)
C, C_{0k} , C_{1k}	: constants of eqn. (15)
D	: dielectric constant of solvent (water)
e	: elementary charge
F	: Faraday constant
f_{AA}	: fugacity of amino acid
g_{ij}^{hs}	: radial distribution function for a mixture
k	: Boltzmann constant
k_{ij}	: binary interaction parameter between i and j
l	: adjustable parameter of eqn. (22)
m_i	: molality of solute i]
N	: total number of molecules in the system
N_{av}	: Avogadro's number
n	: adjustable parameter of eqn. (22)
n_e	: mole of electron
P	: pressure
R	: gas constant
S	: Nernst slope of cell consisted of two electrodes
T	: absolute temperature
V	: volume
X_A	: fraction of molecules not bonded at association site A
x_i	: mole fraction of chemical component i

그리스 문자

γ_i	: activity coefficient of component i
γ_{\pm}	: mean ionic activity coefficient
ϵ_i/k	: dispersion energy parameter
ϵ_i^{assoc}/k	: association energy parameter of chemical species i
ϵ_{ij}^{assoc}/k	: energy parameter of association between chemical species i and j
k_{ij}^{assoc}	: volume parameter of association between chemical species i and j
m_i	: chemical potential of component i
v_{+}, v_{-}	: stoichiometric number of cation or anion per electrolyte molecule
ρ	: total number density of molecules
σ_{ii}	: segment diameter of component i

위첨자

assoc	: association term
Born	: Born term
bin	: binary system

chain	: chain term
disp	: dispersion term
ele	: long-range electrostatic term
hs	: hard sphere term
l	: liquid state
res	: residual property
ter	: ternary system
pc-saft	: PC-SAFT equation of state
°	: pure state
∞	: infinite dilute state

아래첨자

AA	: amino acid
e	: electron pairs of the oxygen atom
H	: hydrogen atoms of water molecule
i, j	: chemical component i, j
s	: salt
+, -	: ion (cation, anion)
exp	: experimental property
cal	: calculated property

참고문헌

1. Bell, D. J., Hoare, M. and Dunnill, P., "The Formation of Protein Precipitates and Their Centrifugal Recovery," *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, **26**, 1-27(1983).
2. Subramanian, G., *Bioseparations and Bioprocessing* vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim(2007).
3. Kirkwood, J. G., "Theory of Solutions of Molecules Containing Widely Separated Charges with Special Application to Zwitterions," *J. Chem. Phys.*, **2**(7), 351-361(1934).
4. Kirkwood, J. G., "Theoretical Studies Upon Dipolar Ions," *Chem. Rev.*, **24**, 233-251(1939).
5. Chen, C.-C., Zhu, Y. and Evans, L. B., "Phase Partitioning of Biomolecules: Solubilities of Amino Acids," *Biotechnol. Prog.*, **5**(3), 111-118(1989).
6. Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F. and Evans, L. B., "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems," *AIChE J.*, **28**(4), 588-596(1982).
7. Rodriguez-Raposo, R., Fernandez-Mrida, L. and Estes, M. A., "Activity Coefficients in (electrolyte+amino acid)(aq) the Dependence of the Ion-zwitterion Interactions on the Ionic Strength and on the Molality of the Amino Acid Analysed in Terms of Pitzer's Equations," *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, 1121-1128(1994).
8. Fernandez-Mrida, L., Rodriguez-Raposo, R., Garca-Garca, G. E. and Estes, M. A., "Modification of the Pitzer Equations for Application to Electrolyte+polar Non-electrolyte Mixtures," *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 63-69(1994).
9. Pitzer, K. S., "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions," second edition, CRC press, Boca Raton, Florida(1991).
10. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Measurement and Modeling of Activities of Amino Acids in Aqueous Salt Systems," *AIChE J.*, **42**(8), 2354-2364(1996).
11. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Activity Coefficients of DL-

- Valine in Aqueous Solutions of KCl at 25 °C. Measurement with Ion Selective Electrodes and Modelling," *J. of Sol. Chem.*, **25**(9), 865-875(1996).
12. Bromley, L. A., "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions," *AIChE J.*, **19**(2), 313-320(1973).
 13. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Measurement and Correlation of Ion Activity in Aqueous Single Electrolyte Solutions," *AIChE J.*, **42**(1), 249-258(1996).
 14. Pazuki, G. R., Rohani, A. A. and Dashtizadeh, A., "Correlation of the Mean Ionic Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Amino Acid and Peptide Systems," *Fluid Phase Equilibria*, **231**, 171-175(2005).
 15. Haghtalab, A. and Vera, J. H., "A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Solutions," *AIChE J.*, **34**(5), 803-813(1988).
 16. Pazuki, G. R., Taghikhani, V. and Vossoughi, M., "Correlation and Prediction the Activity Coefficients and Solubility of Amino Acids and Simple Peptide in Aqueous Solution Using the Modified Local Composition Model," *Fluid Phase Equilibria*, **255**, 160-166(2007).
 17. Zhao, E., Yu, M., Sauvé, R. E. and Khoshkbarchi, M. K., "Extension of the Wilson Model to Electrolyte Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, **173**, 161-175(2000).
 18. Sadeghi, R., "Thermodynamic Representation of Phase Equilibrium Behavior of Aqueous Solutions of Amino Acids by the Modified Wilson Model," *Fluid Phase Equilibria*, **260**, 266-274(2007).
 19. Sadeghi, R., "Modification of the NRTL and Wilson Models for the Representation of Phase Equilibrium Behavior of Aqueous Amino Acid-electrolyte Solutions," *Can. J. Chem.*, **86**, 1126-1137(2008).
 20. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "A Perturbed Hard-sphere Model with Mean Spherical Approximation for the Activity Coefficients of Amino Acids in Aqueous Electrolyte Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(12), 4755-4766(1996).
 21. Blum, L. and Hye, J. S., "Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes 2. Thermodynamic Properties and the Pair Correlation Function," *J. Phys. Chem.*, **81**(13), 1311-1316(1977).
 22. Gao, C. and Vera, J. H., "The Activity Coefficients of Glycine, DL-serine and DL-valine in Aqueous Solutions Containing Nitrates at 298.15 K," *Can. J. Chem. Eng.*, **79**, 392-404(2001).
 23. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. and Radosz, M., "New Reference Equation of State for Associating Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(8), 1709-1721(1990).
 24. Huang, S. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(11), 2284-2294(1990).
 25. Gross, J. and Sadowski, G., "Perturbed-chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbed Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4), 1244-1260(2001).
 26. Lee, B.-S. and Kim, K.-C., "Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions Based on Perturbed-chain Statistical Associating Fluid Theory Incorporated with Primitive Mean Spherical Approximation," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(6), 1733-1747(2009).
 27. Lee, B.-S. and Kim, K.-C., "Study on the Activity Coefficients and Solubilities of Amino Acids in Aqueous Solutions with Perturbed-chain Statistical Associating Fluid Theory," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 267-277(2010).
 28. Israelachvili, J. N., "Intermolecular and Surface Forces," second edition, Academic press Inc., San Diego, CA(1991).
 29. Soto-Campos, A. M., Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Interaction of DL-threonine with NaCl and NaNO₃ in Aqueous Solutions: e.m.f. Measurements with Ion-selective Electrodes," *J. Chem. Thermodyn.*, **29**, 609-622(1997).
 30. Soto-Campos, A. M., Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Effect of the Anion and the Cation of an Electrolyte on the Activity Coefficient of DL-alanine in Aqueous Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, **142**, 193-204(1998).
 31. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Measurement of Activity Coefficients of Amino Acids in Aqueous Electrolyte Solutions: Experimental Data of the Systems H₂O+NaCl+Glycine and H₂O +NaCl+DL-Alanine at 25 °C," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2735-2742(1996).
 32. Chung, Y.-M. and Vera, J. H., "Activity of the Electrolyte and the Amino Acid in the Systems Water+DL- α -aminobutyric acid+NaCl, +NaBr, +KCl, and +KBr at 298.2 K," *Fluid Phase Equilibria*, **203**, 99-110(2002).
 33. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "Effect of NaCl and KCl on the Solubility of Amino Acids in Aqueous Solutions at 298.2 K: Measurements and Modeling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2445-2451(1997).
 34. Liu, Y., Li, Z., Mi, J. and Zhong, C., "Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions Based on Primitive and First-order Mean Spherical Approximation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(5), 1695-1701(2008).
 35. Harris, E. L. V. and Angal, S., Protein purification methods: A practical approach, Oxford University Press, NY(1989).
 36. Barrett, G. C., Chemistry and biochemistry of the amino acids, Chapman and Hall, New York(1985).
 37. Badarayani, R. and Kumar, A., "Ionic Interactions from Volumetric Investigations of L-alanine in NaBr, KCl, KBr and MgCl₂ up to High Concentrations," *Fluid Phase Equilibria*, **201**, 321-333(2002).
 38. Yuan, Q., Li, Z.-F. and Wang, B.-H., "Partial Molar Volumes of L-alanine, DL-serine, DL-threonine, L-histidine, glycine, and Glycylglycine in Water, NaCl, and DMSO Aqueous Solutions at T =298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 20-33(2006).
 39. Hamer, W. J. and Wu, Y.-C., "Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25 °C," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 1047-1099(1972).
 40. Green, J. P. and Winitz, M., Chemistry of Amino Acids Vol. 1., John Wiley & Sons, New York(1961).
 41. Khoshkbarchi, M. K. and Vera, J. H., "A Simplified Perturbed Hard-sphere Model for the Activity Coefficients of Amino Acids and Peptides in Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(11), 4319-4327(1996).
 42. Wolbach, J. P. and Sandler, S. I., "Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Cross-associating Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(8), 2917-2928(1998).

부 록

본 논문의 이론적 배경에서 언급된 바와 같이, 아미노산/전해질 수용액에 존재하는 물분자, 아미노산의 양쪽성 이온, 전해질로부터 해리된 양이온 및 음이온에 대하여 모두 10개의 회합자리를 가정하면 각 회합자리 A가 회합하지 않은 분자의 물분율의 의미인 X_A 는 다음과 같은 비선형적 관계를 갖는다[24,26].

$$X_{1e} = [1 + \rho x_1 2X_{1H}\Delta_{11} + \rho x_2 S_2 X_2 \Delta_{12} + \rho x_4 2X_{4N}\Delta_{14}]^{-1} \quad (A-1)$$

$$X_{1H} = [1 + \rho x_1 2X_{1e}\Delta_{11} + \rho x_3 S_3 X_3 \Delta_{13} + \rho x_4 2X_{4C}\Delta_{14}]^{-1} \quad (A-2)$$

$$X_1 = [1 + \rho x_1 2X_{1e}\Delta_{21}]^{-1} \quad (A-3)$$

$$X_{2\oplus} = [1 + \rho x_4 X_{4\oplus} \Delta_{24}]^{-1} \quad (A-4)$$

$$X_3 = [1 + \rho x_1 2X_{1H}\Delta_{31}]^{-1} \quad (A-5)$$

$$X_{3\ominus} = [1 + \rho x_4 X_{4\oplus} \Delta_{34}]^{-1} \quad (A-6)$$

$$X_{4N} = [1 + \rho x_4 2X_{4C}\Delta_{44} + \rho x_1 2X_{1e}\Delta_{41}]^{-1} \quad (A-7)$$

$$X_{4C} = [1 + \rho x_4 2X_{4N}\Delta_{44} + \rho x_1 2X_{1H}\Delta_{41}]^{-1} \quad (A-8)$$

$$X_{4\oplus} = [1 + \rho x_3 X_{3\ominus} \Delta_{43}]^{-1} \quad (A-9)$$

$$X_{4\ominus} = [1 + \rho x_2 X_{2\oplus} \Delta_{42}]^{-1} \quad (A-10)$$

이때 Δ_{ij} 는 화학성분 i와 j간의 회합 세기(association strength)로서, Δ_{11} 및 Δ_{44} 는 각각 물분자 및 아미노산 양쪽성 이온의 자기-회합 세기이고 $\Delta_{21}(=\Delta_{12})$ 및 $\Delta_{31}(=\Delta_{13})$ 은 양이온 및 음이온이 각각 물분자

와 교차-회합하는 회합 세기이며, 이들 회합세기 Δ_{ij} 는 다음과 같은 관계를 갖는다[24].

$$\Delta_{ij} = g_{ij}^{hs}(d_{ij})[\exp(\epsilon_{ij}^{assoc}/kT) - 1]\sigma_{ij}^3 k_{ij}^{assoc} \quad (A-11)$$

이때 위의 관계식에 포함된 ϵ_{ij}^{assoc}/kT 와 k_{ij}^{assoc} 는 성분 i와 j간의 회합현상과 관련된 파라미터이며, 각각 회합에너지(association energy) 및 회합부피(association volume)의 의미를 갖는다. 한편 $\Delta_{24}(=\Delta_{42})$ 및 $\Delta_{34}(=\Delta_{43})$ 은 양이온 및 음이온 각각이 아미노산 양쪽성 이온과 교차-회합하는 회합세기이다. 또한 $\Delta_{14}(=\Delta_{41})$ 은 물분자와 아미노산 양쪽성 이온 간의 교차-회합 세기이며, 물분자와 아미노산 양쪽성 이온 간의 교차-회합에는 2 종류의 수소결합 즉, 양쪽성 이온의 4N 회합자리와 물분자의 1e 회합자리 간의 수소결합(4N...1e) 및 양쪽성 이온의 4C 회합자리와 물분자의 1H 회합자리 간의 수소결합(4C...1H)을 고려할 수 있으나 본 연구에서는 각 수소결합에 의한 교차회합 파라미터는 같다고 가정하였다. 따라서 물분자(성분1)와 아미노산 양쪽성 이온(성분4) 간의 교차회합 파라미터는 각 성분의 자기-회합 파라미터들로부터 다음과 같은 관계에 의하여 정의될 수 있으며[42]

$$\epsilon_{14}^{assoc}(=\epsilon_{41}^{assoc}) = \frac{\epsilon_{11}^{assoc} + \epsilon_{44}^{assoc}}{2} \quad (A-12)$$

$$k_{14}^{assoc}(=k_{41}^{assoc}) = \sqrt{k_{11}^{assoc} k_{44}^{assoc}} \left[\frac{\sqrt{\sigma_{11}\sigma_{44}}}{(\sigma_{11} + \sigma_{44})/2} \right]^3 \quad (A-13)$$

또한 교차-회합세기 $\Delta_{14}(=\Delta_{41})$ 은 위의 식 (A-11)의 관계에 의하여 정의될 수 있다.