

휘발성 유기 화합물의 헨리상수 결정 및 추산 방법 비교

박수진, 박소진*
 충남대학교 공과대학 화학공학과
 (sjpark@cnu.ac.kr*)

Comparison of estimation methods for Henry's law constant of VOCs

Soo-jin Park, So-jin Park*
 Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
 (sjpark@cnu.ac.kr*)

서론

휘발성 유기화합물질(volatile organic compounds : VOCs)은 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로서[1], 이들이 환경에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 우선적으로 분배계수와 같은 정확한 물성데이터가 요구되며, 보다 정확한 평가를 위해 새로운 물질에 대한 물성의 실측과 기존 물질에 대한 물성의 보완이 필요하다.

헨리상수는 화학물질의 휘발도를 나타내며, 화학물질의 전달 현상과 fate 예측에 필수적인 물성으로 이용되나, 정확한 값을 측정하는 것은 어려운 문제점을 내포하고 있다. Brennan 등[2]에 의하면, 대표적으로 유통되고 있는 7만여 종의 화학물질 중 단 600여개 유기화합물의 헨리상수만이 문헌에 보고되었다고 발표하는 등, 헨리상수 값의 확보가 절대적으로 필요함을 알 수 있다. 또한, 그동안 발표된 문헌에서 헨리상수를 직접 측정한 경우를 살펴보면[4,5], 같은 실험방법으로 측정한 결과도 문헌마다 큰 편차를 보이는 실정이다.[2]

이와 같이 실측한 헨리상수 값의 수가 절대적으로 부족하고, 또한 측정된 값 상호간의 편차가 큰 이유로는, 헨리상수 측정에서 분석의 정확성과 신뢰성을 갖추기가 어렵고, 시간과 비용이 많이 소모되는 비경제성을 들 수 있다. 따라서 보다 정확한 헨리상수를 확보하기 위해서는 실험법의 검증과 실험값의 신뢰성에 필요한 다양한 추산법의 연구가 필수적이다. 그동안 보고된 대표적 추산방법은 크게 두 가지로, bond 및 그룹 기여도법과 같은 구조 활동도 관계(structure activity relationship; SAR)접근 방법과 물질의 증기압과 액상용해도로부터 계산하는 등의 물성 활동도 관계(property activity relationship; PAR)접근 방법으로 나눌 수 있다.

본고에서는, 최근 논란의 대상이 되는 휘발성 유기화합물 군의 일부에 대해서 EPICS 법과 HSGC법을 이용하여 실측하여 보았으며, 또한 환경부에서 고시한 37종의 유기화합물에 대해서 Henrywin 프로그램과 물질의 증기압과 액상용해도의 비로 추산하는 방법을 사용하여 헨리상수를 결정하고, 이를 실측한 새로운 측정값과, 보고된 문헌들의 헨리상수 평균값과 비교하여 두 예측방법의 적용성을 검토하였다.

이론

1. 헨리상수

헨리상수(Henry's law constant;H)는 일정한 온도 하에서 희박한 농도의 화학물질이 기-액 상간 평형을 이루었을 때, 기상의 분압(P_i)과 액상농도(x_i)의 비로 나타낸다.

$$H = \frac{P_i}{x_i} \quad (1)$$

보다 전형적인 표현으로 헨리상수는 기상과 액상에서의 농도의 비로 표현되며 이를 무

차원 헨리상수(H') 또는 air/water 분배계수(K_{aw})라고 한다.

$$H' = \frac{C_g}{C_l} = K_{aw} \quad (2)$$

2.추산 방법

HENRYWIN은 미국 환경청에서 개발한 모델로, 짧은 시간에 넓은 범위의 유기화학물질에 대한 비교적 정확한 헨리상수 값을 얻을 수 있는 장점을 가진다. 이 모델의 시초는 J. Hine & P. Mookerjee[11]의 방법으로 오직 화학적 구조만으로 헨리상수를 결정하였으나, 현재 통용되는 모델은 W. Meylan & P. Howard[12]에 의해 보장된 것이다.

또한, 액상에서의 화학물질의 농도가 희박하다면(xi<0.02) 식(1)은 이상기체 상태방정식을 대입하여 화학물질의 증기압과 액상용해도의 비와 거의 근사한 형태로 나타낼 수 있다.

$$H' = \frac{P_i M_w}{C_w R T} \quad (3)$$

본고에서는 추산의 정확성을 입증하기 위한 세 가지 기준, 즉 평균 절대 오차(AE), 치우침(BI), 기준 밖의 결과의 수(outlier no.)를 사용하였다.

$$AE = \sum \text{abs}(\log H_m - \log H_e) / N \quad (4)$$

$$BI = \sum (\log H_m - \log H_e) / N \quad (5)$$

여기서, H_m은 헨리상수 측정값, H_e는 헨리상수 추산값이고, N은 화학물질의 수이다.

$$H_e/H_m < \eta \quad \text{또는,} \quad H_e/H_m > 1/\eta \quad (6)$$

η 는 사용자가 결정하는 범위의 한계(기준)로, 값이 커질수록 정확성의 요구정도가 증가한다. 정해진 기준(η)에서 벗어난 화학물질의 수를 Q라고 하고, 이를 N으로 나누어 주면 기준 밖의 결과의 수, K_{out}을 얻게 된다.

$$K_{out} = Q / N \quad (7)$$

실험

EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법은 J. Gossett [6]이 처음 정립한, 비교적 휘발도가 높은 물질의 헨리상수를 측정하는 대표적인 방법이다. 다른 용량의 액상을 가진 두개의 용기내의 기상농도만을 측정하여 헨리상수를 결정하는 방법으로써, 용질의 비 변화량을 이용하므로 비교적 편리한 방법이다. 본 실험에서는 HSS(Headspace autosampler)를 도입하여 기상 농도를 보다 정확하고 빠르게 측정할 수 있도록 150ml vial 대신에 HSS의 vial(22ml)을 사용하여 용질이 평형에 도달하는 시간을 줄이고, vial의 기상농도 측정에 정확성과 편이성을 향상시켰다. 한편 HSGC(Headspace sampler with gas chromatography) 방법은 G. Peng 등[15]이 제안한 것으로, 희박한 기상의 농도를 가스크로마토그래피를 이용하여 보다 빠르고 정확하게 측정할 수 있다는 장점을 가진다. 본 실험에서는 방향족화합물에 대하여 같은 모액으로 3set의 실험 균을 준비하여 평균값을 취함으로써 실험데이터의 신뢰성을 높이고자 하였다.

결과 및 고찰

1. EPICS법과 HSGC법을 이용한 헨리상수 측정 및 비교

환경부 고시된 37종의 휘발성 유기화합물질 중 일부 16개 화합물에 대하여 헨리상수를 직접 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 문헌에 보고된 헨리상수의 평균값과 본 실험에서 직접 측정한 측정값을 상호 비교하였고, 에러인자(FE; factor of error)를 도입[8]하여 측정값의 신뢰성을 검토하였다. EPICS로 측정한 계의 결과는 FE의 범위가 1.01~3.33, AFE는 1.30을 나타내었다. 한편 HSGC 측정결과는 1.03 ~1.41 범위의 FE, AFE는 1.23이었다.

환경부에서 고시된 휘발성 유기화합물질 37종에 대한 헨리상수 문헌값을 조사하여 정

리하였는데, 보고된 헨리상수 측정값의 대수치 평균값($\log H_{\text{mean-ref}}$)을 계산하여 본고의 측정값 및 추산결과를 검증하는 기준으로 삼았다.

2 헨리상수 추산 및 추산법의 비교

Henrywin 프로그램에 의한 추산결과와 문헌평균값, $\log H_{\text{mean-ref}}$ 과의 에러인자는 Bond 기여법에 의한 결과에서는 1.00 ~ 13.74, 평균에러인자(AFE:average factor of error)는 2.00이었고, 그룹기여법의 FE는 1.00 ~ 7.77, AFE는 1.39로 그룹기여법을 이용한 추산결과가 문헌치의 평균값과 상대적으로 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. Fig. 1에는 추산값과 문헌(평균)값과의 관계를 도시하였다.

화학물질의 구조적 관계를 이용한 두 방법 모두 비교적 좋은 예측 결과를 나타내었지만, 비교적 큰 편차($FE > 2.0$)를 나타낸 물질 대부분은 염소기가 도입된 화합물이었는데, 이는 염소기의 도입 위치에 따른 구조적인 이해가 불충분하다는 것으로, 이와 같은 물질의 구조에 대한 정확한 fragment의 수정이 필요하다. 또한, Xylene과 같은 물질의 이성질체에 대한 구조적 해석에 대한 보완도 필요하다.

증기압과 액상용해도의 값의 비의 추산에서, 증기압은 Antoine 식으로부터 계산한 압력[Pa]과 용해도는 직접 실험으로 측정된 값[g/m^3]을 문헌에 있는 값 중 중간 값에 해당하는 값을 발췌하여 사용하였고, 식(3)에 대입하여 헨리상수를 계산하였다. 32종의 휘발성 유기화학물질에 대한 헨리상수 추산값과 문헌평균값과 비교한 결과, FE는 1.00~5.20, AFE는 1.32이었다. Fig. 2에 추산값과 문헌평균값과의 관계를 도시하였다.

또한, 휘발성 유기화합물에 대한 Henrywin 프로그램과 증기압/액상 용해도를 이용한 헨리상수 추산방법의 추산결과를 비교하여 Table 4에 나타내었다. 보다 정확한 비교를 위해서, 증기압과 용해도 값을 얻기 어려운 물질을 제외한 32종의 물질에 대한 비교 결과를 subset I에, 문헌값이 세가지 이상의 출처에서 발췌한 물질 20개만을 비교한 결과를 subset II에 분리하여 나타낸 결과, 상대적으로 화학물질의 관능기를 이용하여 추산하는 그룹기여법이 가장 추천할 만한 추산 방법으로 여겨진다. 그룹기여법은 비교적 넓은 범위의 화학물질에 적용이 가능하며, Henrywin program을 통해 빠르고 쉽게 헨리상수를 구할 수 있다.

증기압/액상 용해도의 방법은 정확한 증기압과 액상용해도의 값을 쉽게 얻을 수 있다는 전제하에 subset II에서 보는 것처럼 간편하고 가장 좋은 추산방법이 될 수 있다. 그러나 증기압이나 용해도의 값이 도출방법이나 문헌에 따라 큰 차이를 보이는 경우와 물질에 따라 증기압과 액상용해도의 값을 얻을 수 없는 상황일 때에는 사용하기 어렵고, 화합물 군 별로 추천할 만한 추산법의 제시가 필요하다. 이를 위해 근본적으로 관련 화학물질의 보다 정확한 물성 값의 확보가 우선되어야 할 것이며, 또한 정확한 결과를 도출할 수 있는 보다 신속하고 간편한 헨리상수의 측정방법의 개발 및 보완도 필수적이다.

참고문헌

1. 한국과학기술원 "휘발성유기물 제거를 위한 환경축매 설계기술", 과학기술부, (2000)
2. Brennan, R.A., Nirmalakhandan, N., Speece, R.E. "Comparison of predictive methods for henry's law coefficients of organic chemicals", Wat. Res., 32(4), 1901-1911(1998)
3. Altschuh, J., Bruggemann, R. "Limitations on the calculation of physicochemical properties", Lewis pub., (1993)
4. Mackay, D., Shiu, W.Y. "A critical review of henry's law constants for chemicals of environmental concern" J. Phys. Chem. Ref. Data, 10(4), 1175-1199(1981)
5. Turner, L., Chiew, Y.C., Ahlert, R.C, Kosson, D.S. "Measuring vapor liquid

equilibrium for aqueous organic systems: Review and a new technique" AIChE J., 42(6), 1772-1788(1996)

Table 1. Experimental data of $\log H'$ by EPICS & HSGC method at 298K

Chemicals	$\log H'$ EPICS	$\log H'$ HSGC	$\log H'$ ref-m	FE ^a	
				EPICS	HSGC
Acetylene Dichloride	-0.59		-0.78	1.31	
Acrylonitrile	-2.42		-2.25	1.08	
Benzene	-0.63	-0.63	-0.65	1.03	1.03
Carbon Tetrachloride	0.02		0.08	3.33	
Chloroform	-0.83		-0.77	1.07	
n-Hexane	1.82		1.68	1.08	
MethyleneChloride	-1.01		-0.98	1.02	
1,1,1-Trichloroethane	0.42		-0.13	?	
Trichloroethylene	-0.37		-0.38	1.01	
Ethylbenzene	-0.37	-0.46	-0.48	1.30	1.06
Nitrobenzene	-3.02		-3.16	1.05	
Toluene	-0.57		-0.57	1.01	
Tetra chloroethylene	-0.12		-0.09	1.31	
o-Xylene	-0.50	-0.48	-0.68	1.35	1.41
m-Xylene	-0.49	-0.46	-0.55	1.12	1.20
p-Xylene	-0.39	-0.43	-0.54	1.40	1.25
			AFE	1.30	1.23

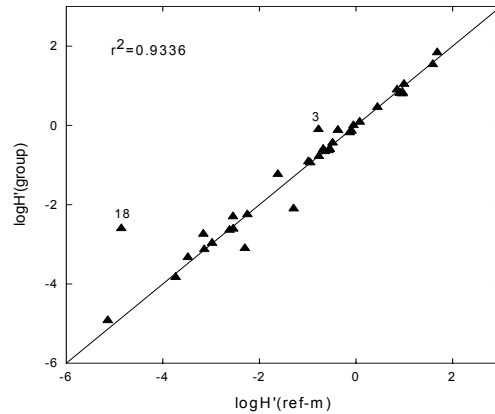
a; FE = $\log H'_{(exp)} / \log H'_{(ref)}$

Table 2. Statistical criteria of the validation analysis for various data sets

	method	N ^a	AE	Bias	Kout ^b
all VOCs	vp/as	32	0.265	-0.216	0.281
	bond	37	0.259	-0.142	0.297
	group	37	0.209	-0.072	0.162
subset I	vp/as	32	0.265	-0.216	0.281
	bond	32	0.244	-0.138	0.250
	group	32	0.203	-0.060	0.156
subset II	vp/as	20	0.098	-0.035	0.100
	bond	20	0.194	-0.088	0.250
	group	20	0.130	-0.001	0.100

Fig.1 Comparison between exp. $\log H'_{(ref.)}$ and estimated $\log H'$ at 298K

(a) bond contribution method



(b) group contribution method

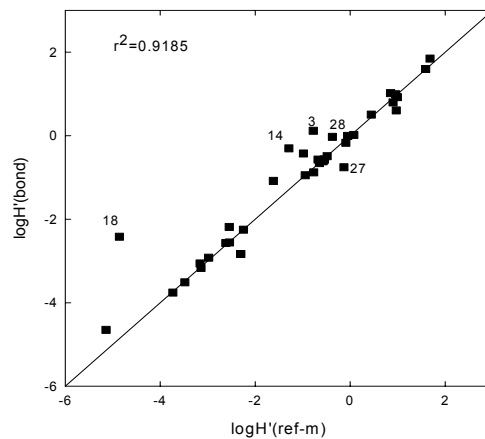


Fig.2 Plot of exp. versus calculation $\log H'$ using VP/AS method of VOCs at 298K

