Journal of Environmental Science International
34(10); 563~573; October 2025

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2025.34.10.563

ORIGINAL ARTICLE

지르코늄 기반 금속유기골격체 UiO-66을 이용한 수중 유기오염물질 흡착 특성

정상조*
육군사관학교 토목·환경학과

Adsorption Characteristics of Organic Pollutants from Aqueous Solution Using Zirconium Based Metal Organic Framework UiO-66

Sangjo Jeong*
Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy, Seoul 01805, Korea

Abstract

The adsorption characteristics of zirconium-based metal organic framework (UiO-66) for the removal of representative organic pollutants commonly found in aquatic environments were investigated. Amoxicillin (AMX), naphthalene (NAP), and trichloroethylene (TCE) were selected as model contaminants. UiO-66 was synthesized using a solvothermal method, and its structural properties were evaluated based on BET surface area measurements and FT-IR analysis. Batch adsorption experiments were conducted to evaluate the kinetic models and equilibrium isotherms. Kinetic experiments showed that the initial rate of adsorption of NAP onto UiO-66 was the highest, whereas AMX required a longer time to reach equilibrium because of its relatively larger molecular size. TCE adsorption showed the lowest overall uptake. The fitting of the experimental data indicated that the pseudo-second-order model provided a better description of NAP and TCE adsorption, whereas the pseudo-first-order model provided a better description of AMX adsorption. The Langmuir and Freundlich isotherms revealed that UiO-66 exhibited the highest adsorption capacity for AMX, followed by NAP and TCE. The FT-IR spectra indicated that hydrogen bonding and ionic interactions contributed to the adsorption of AMX and TCE, whereas π-π interactions between NAP and the aromatic ligands of UiO-66 enhanced NAP uptake. Overall, these findings indicate that the selective adsorption behavior of UiO-66 depends on the pollutant solubility, polarity, and functional groups. These results demonstrate the potential of UiO-66 as a sustainable adsorbent for water purification; however, further studies under realistic environmental conditions are required.

Key words : Metal organic frameworks, UiO-66, Adsorption, Amoxicillin, Naphthalene, Trichloroethylene

1. 서 론

급격한 산업화와 도시화는 자연환경으로 다양한 유기 및 무기 오염물질의 유입을 초래하며, 이는 수질 오염의 주요 원인이다. 특히, 생활 하수, 산업 폐수 등이 다양한 경로로 강, 호수, 지하수 등 수자원에 유입됨으로써 생태계와 인류 건강에 중대한 위협을 가하고 있다. 이러한 환경오염물질은 높은 농도에서는 생태계 구성 개체의 건강에 직접적인 위협이 되고, 낮은 농도에서도 장기간 노출 시 생물농축 등을 통해 생태계의 건전성을

Received 7 July, 2025; Revised 14 September, 2025;
Accepted 13 October, 2025
*Corresponding author : Sangjo Jeong, Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy, Seoul 01805, Korea
Phone : +82-2-2197-2960
E-mail : sangjo.jeong@gmail.com

저하시키기 때문에 신속하고 효과적인 제거 기술 개발이 요구된다.

생활환경 및 산업공정에 많이 사용되는 아목시실린(Amoxicillin, AMX), 나프탈렌 (Naphthalene, NAP), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene, TCE)은 환경에 미치는 영향이 큰 대표적인 오염물질이다. AMX은 대표적인 항생제로 일상 생활에 많이 사용되고 있으며, Ehalt et al.(2025)의 연구에 의하면 현재의 폐수처리시스템은 항생제 물질을 제대로 걸러내지 못하기 때문에 매년 전세계에서 사용되는 주요 항생제의 약 30%가 강으로 유입되고 있으며, 이는 박테리아의 항생제 내성을 키워 인류 및 생태계에 악영향을 미칠수 있다고 우려하였다. NAP은 다환방향족 유기화합물 (PAHs) 중 하나로 대부분 콜타르와 석유 공정 과정에서 발생되며, 2019년 기준 미국에서 연간 45,450 ~ 113,640 ton이 생산되고 있다(ATSDR, 2025). NAP 은 주로 방충제 (mothball)로 사용되어 대기오염을 유발하고, 살충제와 폭죽제의 효과증진을 위해 첨가되어 토양오염을 일으키며, 폐기물 매립지 등에서 물과 함께 토양 내부로 유입되어 지하수 오염을 초래하기도 한다(Park et al., 2009). 미국 환경청의 독성물질 배출 프로그램은 매년 약 472 ton, 3 ton, 46 ton, 그리고 313 ton의 NAP이 각각 대기, 지표수, 지하, 그리고 토양으로 유출되어 환경에 영향을 미친다고 발표하였다(ATSDR, 2025). TCE는 할로겐화된 지방족 유기화합물로서 기계 및 장비 제조업 등에 많이 사용되는 그룹 1 발암물질이다. 2014년도 우리나라 환경부의 화학물질 배출량 조사 결과 그룹 1 발암물질 12종 총배출량의 67%인 713톤을 TCE가 차지하고 있다(Park et al., 2020). 미국 환경청과 유럽 화학국은 지하수에서 TCE가 ppm의 농도로 발견됨을 보고하였고, 우리나라 강원도에 위치한 산업단지 지하수에서도 ppm 농도의 TCE 오염이 관측되기도 하였다(Jeon et al., 2017; Moghaddam et al., 2019).

현재 수중 환경오염물질을 제거하기 위해 응집, 침전, 산화 및 환원, 미생물 및 촉매를 이용한 분해, 막 분리 등 다양한 기술이 개발되어 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 장점도 많지만 처리 효율의 한계, 고비용, 슬러지 발생, 에너지 소비 등에서 각각 단점을 가지고 있으며, 보다 효과적으로 미량 환경오염물질을 제거하기 위해 지속가능한 대체 기술 개발이 요구되고 있다(Kam and Lee, 2018).

흡착(adsorption)은 구조적으로 단순하고 조작이 용이하며, 높은 선택성과 효율성을 가지는 오염물질 제거 공정으로 평가받고 있다. 현재 탄소나노튜브, 바이오차, 활성탄을 비롯한 많은 흡착제(adsorbent)들이 수중 오염물질 제거를 위해 연구되고 있다(Jeong et al., 2005; Chen et al., 2008; Wei and Seo, 2010; Largitte and Pasquier, 2016; Moghaddam et al., 2019; Krasnova et al., 2020). 특히, 비표면적이 넓고 미세기공을 많이 갖는 흡착제를 이용하면 미량의 오염물질도 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단되어 많은 탐구가 이루어지고 있다(Lee et al., 2022).

흡착제로서 금속유기골격체는 재사용이 가능하고 다양한 표면 기능화가 용이하여 지속가능한 환경 정화 물질로 알려져 있다. UiO (Universitetet i Oslo)-66은 지르코늄 기반 금속유기골격체(MOF, metal organic framework)로서 넓은 비표면적을 가지며 열 및 물에 대한 안정성으로 수중 오염물질 제거에 사용할 수 있는 후보물질 중의 하나이다(Liu et al., 2020; Jang and Jeong, 2022). Jeong and Kim(2020)은 UiO-66가 공기 중 DIMP (diisopropyl methylphosphonate)를 이용한 유사 화학작용제 흡착 실험에서 상용 활성탄(AC, activated carbon) 보다 흡착 성능이 우수함을 발견하기도 하였다.

본 연구의 목적은 산업현장 및 생활환경에서 많이 사용되어 수중 환경에서 흔히 발견되는 주요 유기오염물질인 AMX, NAP, TCE의 UiO-66에 대한 흡착 특성을 평가하고, 이들 간의 물리화학적 상호작용에 근거한 흡착 메커니즘을 규명하는 것이다. 이를 위해 등온흡착 및 흡착 동역학 실험을 실시하여 UiO-66의 흡착제로서 활용 가능성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 염산(HCl, 37%), 아세톤(CH_3COCH_3, 99.5%), NAP은 삼전순약에서 구매하였으며, N, N-dimethylmethanamide (DMF, 99%), 포름산 (HCOOH, 97%)는 Alfa Aesar에서 구입하였다. AMX, TCE, 메탄올은 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. UiO-66 합성을 위한 zirconium(IV) chloride ($ZrCl_4$, 98%) 및 terephthalic acid (BDC, 99%)는 Acros Organics에서 구입하였다. 모든 실험에 사용된

용액은 Thermo Scientific의 Branstead Nanopure 시스템을 통해 만들어진 초순수(>18 MΩ·cm)를 사용하여 준비하였다. 또한 실험에 사용된 고순도 질소는 한미가스테크에서 공급받았으며, 구매한 모든 시약은 별도의 전처리 없이 실험에 사용하였다.

2.2. UiO-66 제조

UiO-66은 Katz et al.(2013)의 합성 방법을 변형하여 실험실에서 제조하였다. 먼저, zirconium(IV) chloride ($ZrCl_4$, 625 mg, 2.7 mmol)를 N, N-dimethylmethanamide (DMF) 20 mL에 용해시키고, 조절제로서 포름산 20 mL 및 염산 1.5 mL를 첨가하였다. 이 혼합용액은 초음파 처리기(Power Sonic 410, Hwashin Technology)를 이용하여 10분간 처리 후, 120℃에서 1시간 동안 가열하여 용해시켰다. 동시에, 별도의 terephthalic acid (BDC, 615 mg, 3.7 mmol)를 DMF 50 mL에 넣고 동일한 방식으로 10분간 초음파 처리 후 120℃에서 1시간 동안 가열하여 용해시켰다. 이후 두 용액을 상온까지 냉각시킨 후 혼합하고, 이를 120℃에서 20시간 동안 열처리하여 UiO-66 결정체를 합성하였다. 생성된 흰색 침전물은 여과를 통해 회수한 후, DMF와 아세톤으로 각각 3회 세척하고, 120℃에서 24시간 동안 건조한 후 상온의 데시케이터 안에 보관하였다.

2.3. 적외선 분광기 분석

흡착 전후의 UiO-66의 작용기 변화를 분석하기 위해, AMX, NAP, TCE를 흡착하기 전과 후의 UiO-66을 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, Spectrum 3, PerkinElmer)를 이용하여 분석하였다. 분석을 위해 약 3 mg의 UiO-66 시료를 브롬화칼륨(KBr) 300 mg과 함께 절구를 이용해 균질하게 분쇄·혼합한 후, 감쇠 전반사(attenuated total reflection, ATR) 방식으로 측정하였다. 이를 통해 UiO-66의 흡착물질과의 상호작용에 따른 작용기 변화를 관찰하였다.

2.4. UiO-66의 흡착실험

흡착실험은 상온에서 배치(batch) 형태로 진행되었으며, 테플론으로 처리된 마개를 가진 40 mL 유리병을 이용하여 실시하였다. 흡착물질의 용해도, 분석장비의 분해능 등을 고려하여 등온흡착 및 흡착동역학 실험에 사용한 흡착물질 초기농도는 AMX, NAP, TCE 각각 3∼395 ppm, 1∼29 ppm, 0.002∼3 ppm으로 선정하였고, 투입된 UiO-66의 양은 0.001∼0.1 g이었다.

등온흡착 실험을 위한 초기 실험 결과를 바탕으로 약 20∼85%의 수중 오염물질을 흡착할 수 있는 양의 UiO-66를 유리병에 넣었다. 유리병을 탈이온 증류수로 적당량 채운다음 메탄올에 녹인 NAP 혹은 TCE, 증류수에 녹인 AMX을 마이크로시린지 혹은 파이펫을 이용하여 주입하였다. 오염물질 주입 후 탈이온 증류수로 유리병을 충만한 후 공기없이 밀봉하였으며, 등온흡착 실험은 약 48시간동안 회전기(Glas-Col)로 교반하여 평형을 이루도록 하였다. 평형 후 유리병은 원심분리기(Sorvall RC 5C plus)를 이용하여 1500 rpm에서 2시간 처리 후 상등부 용액을 채취하였다. 용액 속 TCE 농도를 측정하기 위해 0.01∼5 mL의 시료를 5 mL plastic syringe (NORM-JECT)로 채취하여 40 mL 유리병에 넣고 탈이온 증류수로 40 mL유리병을 충만한 후 Purge & Trap (Tekmar 2000) 가스크로마토그래피 (Hewlett Packard 6890)를 사용하여 분석하였다. 용액 속 AMX와 NAP의 농도는 약 2 mL의 시료를 채취 후 액체크로마토그래피(Agilent Technologies 1200 series)를 사용하여 분석하였다. 흡착동역학 실험은 지정된 교반 시간 경과 후 시료를 채취하고 분석하는 것을 제외하고 등온흡착 실험과 동일한 절차로 진행하였다. 등온흡착 및 흡착동역학 실험은 2회 이상 실시하였다.

용액 속에 녹아있는 오염물질의 양은 분석을 통해 측정하였으며, UiO-66에 흡착된 오염물질의 양은 질량균형(mass balance)을 통해 계산하였다. 흡착물질(adsorbate)과 탈이온 증류수로만 구성된 참고 시료 분석 결과 전반적인 실험 오차는 10% 이내였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착물질(adsorbate)과 흡착제(adsorbent)의 특성

Table 1은 본 연구에서 흡착물질로 사용된 AMX, NAP, 그리고 TCE의 물리·화학적 특성을 나타낸다. Log K_{ow} 값은 NAP과 TCE가 상대적으로 큰 값을 가지며, AMX은 작은 값을 보인다. AMX와 TCE의 물에 대한 용해도는 높은 반면 NAP은 낮은 용해도를 보였다. 분자량과 충돌 단면적(collision cross section)은

Table 1. The physical and chemical properties of adsorbates

Adsorbates	Chemical formula	Molecular weight (g/mol)	Log K_{ow}	Water solubility (mg/L)	Collision cross section (nm^2)
Amoxicillin[*]	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	365.4	0.87	2,703	1.92
Naphthalene[*]	$C_{10}H_8$	128.2	3.30	31	1.20
Trichloroethylene[*]	C_2HCl_3	131.4	2.61	1,280	1.17[**]

[*]: National Library of Medicine, 2025, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
[**]: Universite du Luxembourg, 2025, https://pubchemlite.lcsb.uni.lu

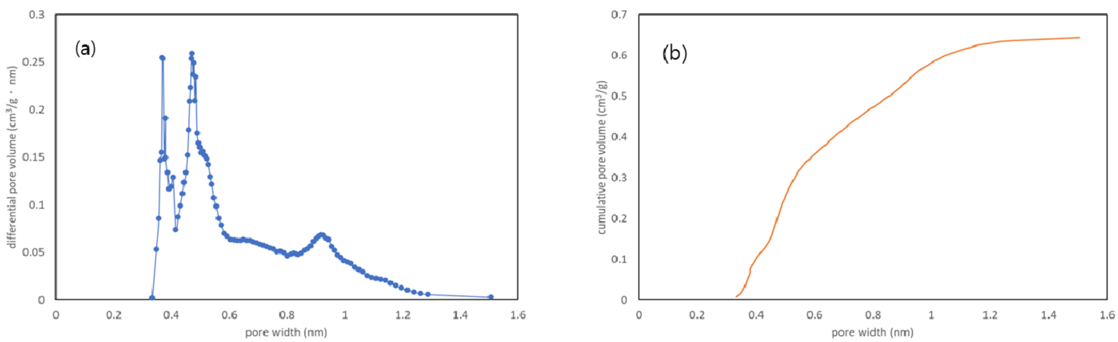

Fig. 1. (a) Differential pore volume distribution and (b) cumulative pore volume distribution of UiO-66.

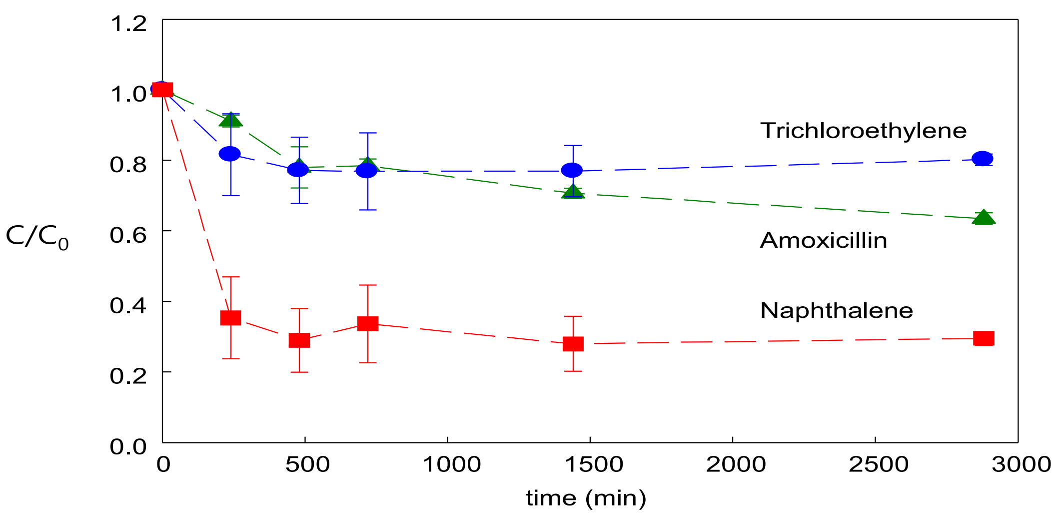

Fig. 2. Sorption kinetics of Amoxicillin, Naphthalene, and Trichloroethylene on UiO-66.

AMX이 상대적으로 큰 값을 보이고, NAP과 TCE는 유사한 수준의 작은 값을 나타낸다. AMX은 COOH, OH 등의 작용기를 보유함으로써 극성을 띠며, TCE는 염소 원자에 의한 극성을 갖는다(Krasnova et al., 2020; Liu et al., 2020). 반면, NAP은 방향족 화합물로서 극성을 가지지 않는다.

UiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(C_8H_4O_4^{2-})_6$)은 $Zr_6O_4(OH)_4$ 노드와 6개의 테레프탈산 ($C_8H_4O_4^{2-}$) 리간드가 결합하여 만들어진다(Katz et al., 2013). 실험실에서 제조한 UiO-66는 BET 비표면적이 1,707 m^2/g, Horvath Kawazoe (H-K) 방식으로 계산한 최대 공극부피는 0.644 cm^3/g이다. Fig. 1은 UiO-66의 공극 부피 분포를 나타낸다. H-K 방식으로 계산한 공극의 폭은 0.33~1.5 nm에 분포하며, 약 50%의 공극 부피가 공극 폭이 0.33~0.55 nm인 구간에 분포한다.

3.2. 흡착동역학

Fig. 2는 물 속에서 UiO-66에 대한 AMX, NAP, TCE의 흡착 반응 속도를 평가하기 위해 동역학 실험을 진행하였고, 시간에 따른 C/C_0 변화를 나타내었다. 에러바는 2회 반복 실험의 표준 편차를 나타낸다.

AMX, NAP, TCE의 초기농도(C_0)는 용해도와 분석의 용이성을 고려하여 약 15, 12, 3 ppm으로 각각 설정하였다. AMX, NAP, TCE 흡착을 위해 투입된 UiO-66는 각각 약 0.05, 0.035, 0.1g이었다. 실험은 흡착제 UiO-66와 흡착물질을 각각 40 mL 유리병에 주입하여 교반하고, 240, 480, 720, 1440, 2880분 경과 후에 해당하는 시료를 채취하여 분석하였다. 이때 흡착 시간은 분석에 필요한 용액 채취를 용이하기 위해 UiO-66의 원심분리에 소요되는 2시간을 포함한다. 동역학 실험 결과 NAP과 TCE는 8시간 이내에 흡착 반응이 완료된 것으로 보이지만, AMX은 흡착반응 완료를 위해 추가적인 시간이 필요하였다. 분자 크기가 큰 흡착물질은 크기가 작은 흡착물질 대비 평형에 도달하는데 많은 시간이 소요되고, 흡착 시 미세 기공에 대한 차단효과 (blockage effect)로 흡착량이 감소하기도 한다 (Liu et al., 2021).

수중 흡착물질의 흡착제 단위 질량당 흡착량은 식 (1)에 따라 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서q_e는 흡착제 단위 질량당 등온흡착 후 흡착된 흡착물질의 양(μg/g), C_o는 흡착물질의 초기농도 (mg/L), C_e는 흡착물질의 등온흡착 후 평형농도 (mg/L), m은 투입된 흡착제의 양(g), V는 흡착 실험 시 사용된 용액의 부피(L)를 나타낸다.

등온흡착 속도는 유사 1차 반응(pseudo first order)과 유사 2차 반응(pseudo second order) 모델로 속도상수를 계산하였다. 수용액 상의 흡착 과정에 널리 사용되는 유사 1차 반응식은 Lagergren에 의해 제시되었으며 결과 식은 식 (2)와 같다(Lagergren, 1898; Kim et al., 2017; Wang and Guo, 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad}\,t \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 t는 반응 시간(min), q_t는 t 시간 경과 후 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착물질의 양(μg/g), 그리고 k_{ad}는 유사 1차 반응속도 상수(min^{-1})를 나타낸다.

Fig. 3과 Table 2는 실험결과와 이로부터 계산된 k_{ad}, q_e, R^2를 나타낸다. 실험 결과를 유사 1차 반응속도 식에 적용시킬 때, k_{ad} 값은 NAP이 1.6×10^{-3} min^{-1}으로 TCE의 9.8×10^{-4} min^{-1}, AMX의 8.5×10^{-4} min^{-1}보다 1.6~1.8배 크게 나타났다. q_e 값은 AMX이 15,184 μg/g, NAP이 7,259 μg/g, 그리고 TCE가 214 μg/g으로 AMX의 q_e 값이 TCE의 q_e 값 보다 약 71배 크게 나타났다. R^2은 AMX이 0.96으로 가장 크게 나타났고, NAP과 TCE은 각각 0.78과 0.67로 나타났다.

식 (3)은 유사 2차 반응모델 식을 선형으로 표현한 것이다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\,q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서, k_2는 유사 2차 반응 속도 상수(g/μg· min)를 의미한다.

Table 2와 Fig. 4는 흡착 실험 결과와 이를 유사 2차 반응속도 모델에 적용한 결과를 나타내었다. 실험 결과를 유사 2차 반응속도식에 적용시킬 때, k_2 값은 TCE가 2.0×10^{-5} g/μg·min 가장 크고 NAP이 8.0×10^{-7} g/μg·min, AMX이 9.9×10^{-8} g/μg·min 로 뒤를 이었다. TCE의 k_2값은 AMX의 k_2값 대비 약 202배 크게 나타났다. q_e 값은 AMX이 17,857 μg/g으로 가장 크고, NAP는 10,000 μg/g, 그리고 TCE는 341 μg/g으로 나타났다. AMX의 q_e 값은 TCE의 q_e 값 대비 약 52배

Table 2. The first and second order rate constants of the sorption kinetics

adsorbates	k_{ad} (min^{-1})	q_e ($\mu g/g$)	R^2	k_2 ($g/\mu g \cdot min$)	q_e (ug/g)	R^2	h ($\mu g/g \cdot min$)
Amoxicillin	8.5×10^{-4}	15,184	0.96	9.9×10^{-8}	17,857	0.93	31.49
Naphthalene	1.6×10^{-3}	7,259	0.78	8.0×10^{-7}	10,000	0.99	79.81
Trichloroethylene	9.8×10^{-4}	214	0.67	2.0×10^{-5}	341	0.98	2.33

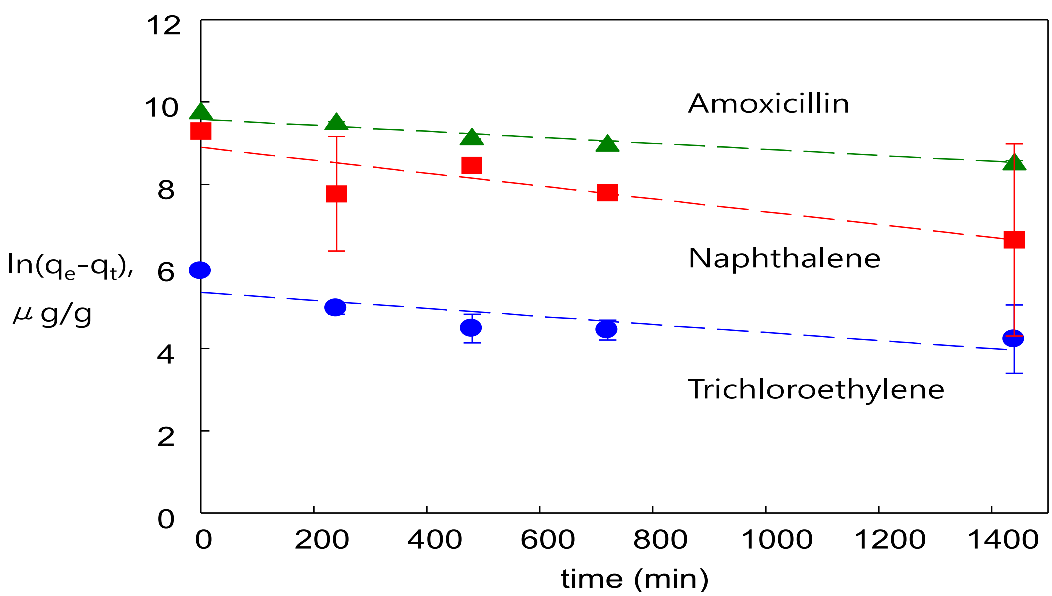

Fig. 3. Pseudo first order kinetics of Amoxicillin, Naphthalene, and Trichloroethylene on UiO-66.

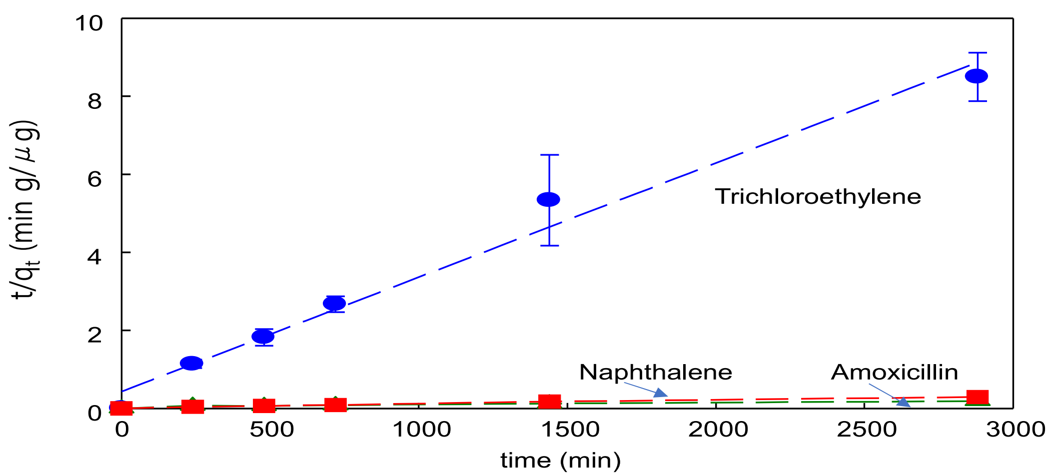

Fig. 4. Pseudo second order kinetics of Amoxicillin, Naphthalene, and Trichloroethylene on UiO-66.

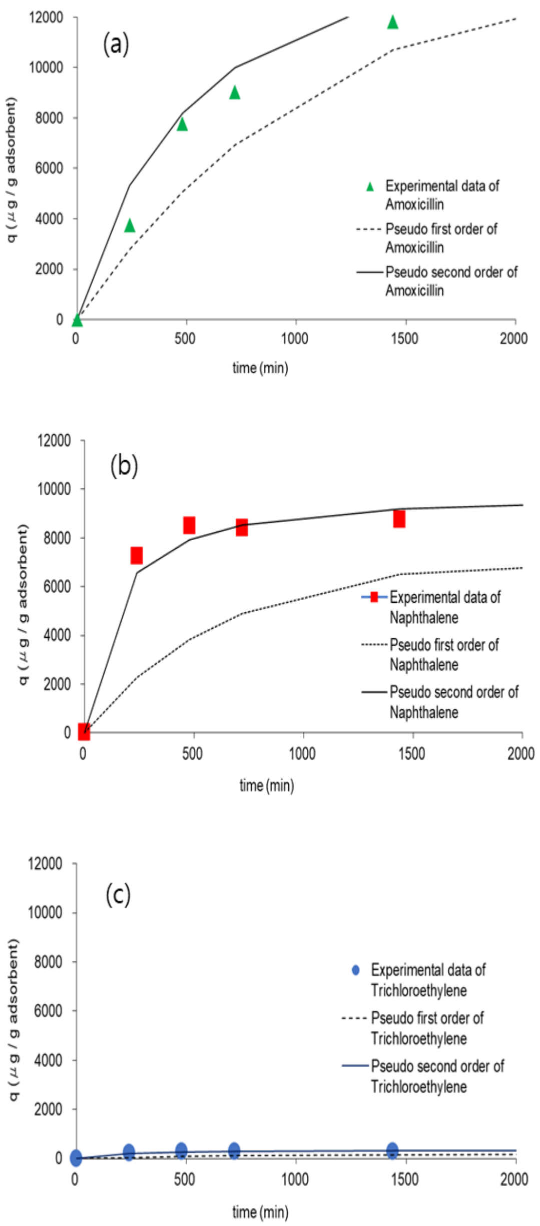

Fig. 5. Model prediction and measured data of (a) Amoxicillin, (b) Naphthalene, and (c) Trichloroethylene for the time changes of q in an aqueous system.

크게 나타났다. 따라서 이들로부터 초기 흡착율 h(μg/g· min)는 식 (4)를 통해 구할 수 있다(Na and Park, 2011)

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

계산결과 초기 흡착율은 NAP가 79.81 μg/g· min로 가장 크고, AMX가 31.49 μg/g· min, 그리고 TCE가 2.33 μg/g· min으로 가장 작았다. R^2 값은 AMX은 0.93으로 유사 1차 반응속도 모델 보다 다소 낮았으나, NAP과 TCE의 R^2 값은 0.98 이상으로 유사 1차 반응속도 모델 보다 높게 나타났다. Fig. 5는 시간에 따른 UiO-66 단위 질량 당 흡착되는 흡착물질 양의 실험 결과 평균값과 유사 1차(점선) 및 2차(실선) 반응 모델 결과를 나타낸다.

3.3. 등온흡착

일반적으로 흡착제의 성능은 등온흡착 실험이 평형에 도달하였을 때 등온흡착식으로 평가한다(Na and Park, 2011). 물 속의 AMX, NAP, TCE의 UiO-66에 대한 등온흡착 실험 결과는 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 적용하여 평가하였다.

Langmuir 등온흡착식은 흡작제와 흡착물질 사이의 단분자층 흡착을 설명하며 식 (5)와 같이 표현된다(Kam and Lee, 2018; Lee et al., 2022).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

여기서 q_m 은 최대 흡착량(mg/g), K_L 은 Langmuir 상수(L/mg)를 의미한다. 위 등온흡착식을 선형으로 변형하면 식 (6)과 같으며,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

이로부터 q_m, K_L, 그리고 R^2 값을 결정할 수 있으며, 본 실험 결과는 Table 3에 표시하였다.

Freundlich 등온흡착식은 흡착제와 흡착물질 사이의 다분자층 흡착을 설명하여 식 (7)과 같이 기술된다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

여기서 K_F ((mg/g)(L/mg)$^{1/n}$)와 1/n은 등온흡착에 영향을 미치는 상수이다. 위 등온흡착식을 실험 결과 분석을 위해 양변에 log를 취하면 식 (8)로 변형할 수 있다.

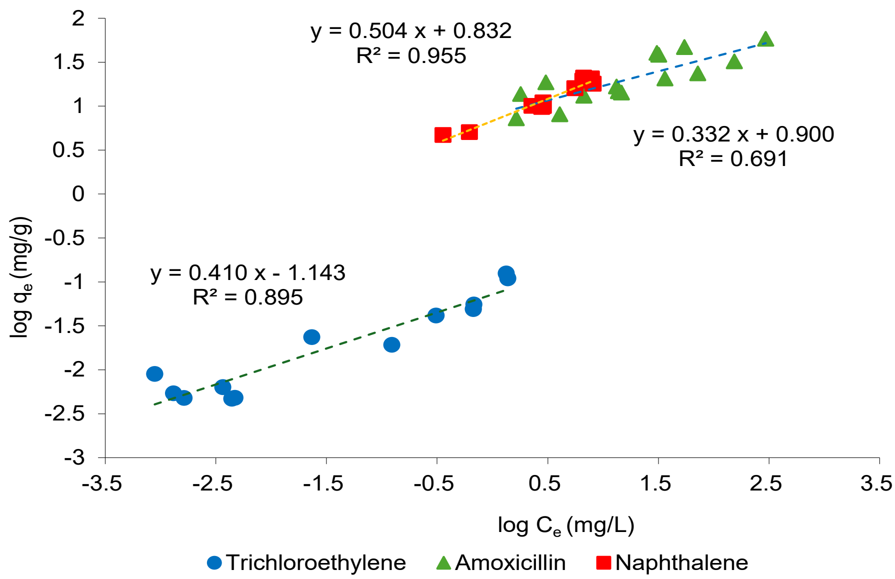

Fig. 6. Adsorption isotherm for Amoxicillin, Naphthalene, Trichloroethylene on UiO-66 in water and fits for Freundlich isotherm model.

Table 3. The Freundlich and Langmuir isotherm model for adsorption of Amoxicillin, Naphthalene, Trichloroethylene on UiO-66 in water

adsorbates	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	log K_F $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$	1/n	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
Amoxicillin	0.900	0.332	0.69	54.139	0.034	0.85
Naphthalene	0.832	0.504	0.96	28.079	0.274	0.85
Trichloroethylene	-1.143	0.410	0.90	0.108	4.725	0.73

$$log\,q_e = log\,K_F + \frac{1}{n}\,log\,C_e \quad \cdots\cdots (8)$$

Fig. 6은 물 속의 AMX, NAP, TCE의 UiO-66에 대한 흡착실험 결과의 Freundlich 등온흡착식 그래프를 나타내고, 본 실험의 결과로 결정된 K_F, 1/n, 그리고 R^2 결과는 Table 3에 표시하였다.

Freundlich 등온흡착 모델 상관계수는 NAP와 TCE가 각각 0.96과 0.90으로 Langmuir 등온흡착 모델 상관계수 0.85와 0.73 보다 높게 나타났다. 하지만 AMX의 Freundlich 등온흡착 모델 상관계수는 0.69로서 Langmuir 등온흡착 모델 상관계수 0.85 보다 낮았다.

UiO-66의 흡착량은 Freundlich 등온흡착 모델의 log K_F로 비교시 AMX가 0.900 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$으로 가장 크고 NAP이 0.832 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$, 그리고 TCE가 -1.143 $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$으로 뒤를 이었다. 흡착 강도를 나타내는 1/n 은 모두 0.332~0.504 사이로 흡착이 잘 이루어지는 구간에 존재하였다(Kim et al., 2017). UiO-66의 흡착량은 Langmuir 등온흡착 모델 q_{max} 비교시 AMX가 54.139 mg/g으로 가장 크고 NAP이 28.079 mg/g, 그리고 TCE가 0.108mg/g으로 뒤를 이었다.

AMX이 UiO-66에 대한 흡착량이 가장 큰 이유는 K_{ow} 가 가장 작고, 물에 대한 용해도가 가장 크지만, UiO-66와 결합할 다양한 작용기를 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다. NAP은 UiO-66와 결합할 작용기를

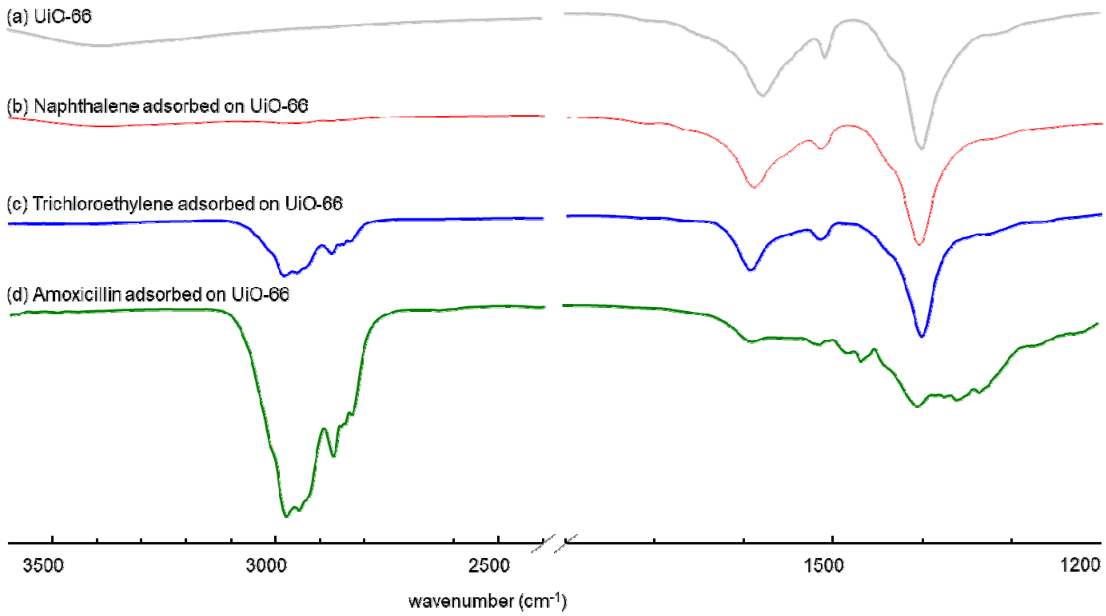

Fig. 7. Fourier Transform Infrared Spectrum of (a) UiO-66 before and after adsorption of (b) Naphthalene, (c) Trichloroethylene, and (d) Amoxicillin in water, respectively.

갖고 있지 않지만 UiO-66의 유기 리간드와 π-π 상호작용으로 흡착하고, K_{ow} 가 가장 크고, 물에 대한 용해도가 가장 작기 때문에 높은 흡착력을 보이는 것으로 판단된다. 반면 TCE는 UiO-66와 결합할 작용기와 AMX 대비 큰 K_{ow} 를 가졌지만, 물에 대한 높은 용해도로 UiO-66에 대한 흡착량이 적은 것으로 판단된다 (Chen et al., 2008; Liu et al., 2020). UiO-66의 Zr 원자 주변의 O, OH 들은 극성 부위로서 수소결합 및 이온성 상호작용으로 인한 AMX과 TCE흡착에 기여하고, 유기 리간드에 분포하는 벤젠고리는 비극성 부위로서 소수성 상호작용에 의한 NAP의 흡착에 기여한 것으로 판단된다(Liu et al., 2020).

Fig. 7은 탈이온 증류수에 침지 후 UiO-66를 건조한 시료와 탈이온 증류수에 녹아있는 AMX, NAP, 그리고 TCE를 각각 흡착시킨 UiO-66을 건조한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 탈이온 증류수에 침지 후 건조된 UiO-66 시료의 FT-IR 스펙트럼에서는 특유의 흡수 밴드들이 관찰된다. 구체적으로, 약 1600 cm^{-1} 부근의 피크는 UiO-66의 유기 리간드인 테레프탈산의 C=O 신축 진동과 벤젠 고리의 C-C 신축 진동에 기인한다. 약 1400 cm^{-1} 부근의 밴드는 카르복실기 C=O 신축 진동과 O-H 굽힘 진동을 나타낸다. 약 3400 cm^{-1} 부근의 밴드는 충분히 제거되지 못한 물의 O-H 신축 진동을 나타낸다(Liu et al., 2020; Kim et al., 2021; Jang et al., 2021; Sharafinia et al., 2023)

Fig. 7(b)는 탈이온 증류수 환경에서 UiO-66에 NAP을 흡착시킨 후 건조한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. NAP 흡착 후의 UiO-66 스펙트럼은 흡착 전의 UiO-66 스펙트럼과 비교했을 때 거의 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 NAP과 UiO-66 간의 화학적 상호작용이 미미하거나, 흡착된 NAP이 건조 과정에서 휘발되어 탈착되었을 가능성을 시사한다. 또한 FT-IR로 NAP의 UiO-66에 대한 π-π 상호작용을 감지하기에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 7(c)는 탈이온 증류수 환경에서 UiO-66에 TCE로 흡착시킨 후 건조한 시료의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. TCE 흡착 후의 UiO-66 스펙트럼은 흡착 전의 UiO-66 스펙트럼과 비교했을 때, 약 2980 cm^{-1} 부근의 피크가 새로이 관찰되는데, TCE의 C-H 신축 진동에 기인하는 것으로 판단되며 TCE가 UiO-66과 상호작용 가능성을 보여준다.

Fig. 7(d)는 AMX을 흡착시킨 후 건조한 시료에서 TCE과 마찬가지로 AMX 흡착 전의 UiO-66 스펙트럼과 비교했을 때, 약 2980 cm^{-1} 부근의 강한 피크가 관찰되며 AMX의 C-H 신축 진동에 기인하는 것으로 판단되며 AMX과 UiO-66의 강한 상호작용 가능성을 보여준다.

4. 결 론

본 연구는 대표적인 수중 유기오염물질인 아목시실린(AMX), 나프탈렌(NAP), 트리클로로에틸렌(TCE)을 대상으로, 지르코늄 기반 금속유기골격체(MOF)인 UiO-66의 흡착 특성을 평가하였다. 흡착동역학 실험 결과, 세 물질의 UiO-66에 대한 초기 흡착율은 NAP이 가장 크고 AMX와 TCE가 뒤를 이었다. 등온흡착 실험 결과 흡착량은 AMX이 가장 크고 NAP과 TCE가 뒤를 이었다. 이는 각 흡착물질의 물에 대한 용해도, K_{ow}, UiO-66의 공극 특성, 그리고 UiO-66와 흡착물질 간 상호작용 특성에 기인한 것으로 사료된다.

AMX는 분자량이 상대적으로 크기 때문에 흡착 평형을 이루는데 다소 긴 시간이 소요되지만, AMX의 극성 작용기는 수소결합을 통해 UiO-66에 흡착 가능성이 있고, AMX의 비극성 부분은 UiO-66 유기 리간드와 $\pi-\pi$ 상호작용 가능성이 있어 높은 흡착력을 보이는 것으로 판단된다. NAP은 물에 대한 낮은 용해도, 높은 K_{ow}, 작은 분자 크기로 UiO-66의 기공 내로 확산이 용이하고, $\pi-\pi$ 상호작용에 의해 UiO-66 유기 리간드 표면에 안정적으로 흡착된 것으로 해석된다. 반면 TCE는 극성 작용기로 UiO-66에 흡착 가능성이 있지만, 물에 대한 높은 용해도로 UiO-66에 대한 흡착량이 가장 작은 것으로 판단된다.

결론적으로, UiO-66은 수중 환경에서 유기오염물질에 대해 선택적인 흡착 성능을 나타내며, 흡착량은 주로 오염물질의 물에 대한 용해도, K_{ow}, 흡착물질과 흡착제의 작용기 등에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 다만, 실제 하수, 지표수, 지하수와 같은 자연 환경에서는 다양한 공존물질과 pH 변화, 유기물 존재 등에 따른 흡착 특성 변화 가능성이 존재하므로 이에 대한 후속 연구가 필요하다.

감사의 글

본 논문은 육군사관학교 화랑대연구소의 2025년 논문게재지원비 지원을 받아 연구되었음.

REFERENCES

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2025, Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene.

Chen, W., Duan, L., Wang, L., Zhu, D., 2008, Adsorption of hydroxyl- and amino- substituted aromatics to carbon nanotubes, Environ. Sci. Technol., 42, 6862–6868.

Ehalt Macedo, H., Lehner, B., Nicell, J. A., Khan, U., Klein, E. Y., 2025, Antibiotics in the global river system arising from human consumption, P. Natl. Acad. Sci. Nexus, 4, pgaf096.

Jang, W., Jeong, S., 2022, Improving the DIMP sorption capacity durability of zirconium based metal-organic frameworks coated with polydimethylsiloxane at high humidity, Appl. Chem. Eng., 33, 296–301.

Jang, W., Kim, H., Jeong, S., 2021, The characteristics of diisopropyl methylphosphonate adsorption on zirconium-based metal organic frameworks manufactured by using different acids as modulators, Appl. Chem. Eng., 32, 524-531.

Jeon, W. H., Lee, J. Y., Park, Y. C., Jun, S. C., Cheon, J. Y., 2017, High density contaminants distribution at different depths by changes in groundwater levels, J. Geol. Soc. Korea, 53, 467-476.

Jeong, S., Kim, H., 2020, A Study on the adsorption properties of diisopropyl methylphosphonate on zirconium based metal organic frameworks, Korean Journal of Military Art and Science, 76, 455-474.

Jeong, S., Werth, C. J., Jo, W. H., Han, U., 2005, The properties of carbonaceous materials that control sorption capacities of hydrophobic organic contaminants, J. Geol. Soc. Korea, 41, 437-450.

Kam, S. K., Lee, M. G., 2018, Adsorption characteristics of antibiotics amoxicillin in aqueous solution with activated carbon prepared from waste citrus peel, Appl. Chem. Eng., 29, 369-375.

Katz, M. J., Brown, Z. J., Colón, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., Hupp, J. T., Farha, O. K., 2013, A Facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, Chem. Comm., 49, 9449-9451.

Kim, H. G., Choi, K., Lee, K., Lee, S., Jung, K. W., Choi, J. W., 2021, Controlling the structural robustness of zirconium-based metal organic frameworks for efficient adsorption on tetracycline antibiotics, Water, 13, 1869-1883.

Kim, J. D., Park, C. H., Yun, Y. B., Lee, D. S., Kim, H. J., Kang, S. T., 2017, Evaluation of removal characteristics of taste and odor causing compounds using meso-porous absorbent, J. Korean Soc. Environ. Eng., 39, 26-33.

Krasnova, T. A., Belyaeva, O. V., Gorelkina, A. K., Timoshchuk, I. V., Gora, N. V., Golubeva, N. S., 2020, Trichloroethylene adsorption from aqueous solutions by activated carbons, Carbon Lett., 30, 281–287.

Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungl. SvenskaVetenskapsakad. Handl., 24, 1-39.

Largitte, L., Pasquier, R., 2016, A Review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, Chem. Eng. Res. Des., 109, 495–504.

Lee, C. H, Lee, M. G., Hu, C. G., Kam, S. K., 2022, Adsorption characteristics analysis of trimethoprim in aqueous solution by magnetic activated carbon prepared from waste citrus peel using Box-Behnken design, J. Environ. Sci. Int., 31, 691-706.

Liu, L., Cui, W., Lu, C., Zain, A., Zhang, W., Shen, G., Hu, S., Qian, X., 2020, Analyzing the adsorptive behavior of amoxicillin on four Zr-MOFs nanoparticles: Functional groups dependence of adsorption performance and mechanisms, J. Environ. Manage., 268, 110630.

Liu, W., Zhang, Y., Wang, S., Bai, L., Deng, Y., Tao, J., 2021, Effect of pore size distribution and amination on adsorption capacities of polymeric adsorbents, Molecules, 26, 5267.

Moghaddam, M. H., Nabizadeh, R., Dehghani, M. H., Akbarpour, B., Azari, A., Yousefi, M., 2019, Performance investigation of zeolitic imidazolate framework–8 (ZIF-8) in the removal of trichloroethylene from aqueous solutions, Microchem. J., 150, 104185.

Na, C. K., Park, H. J., 2011, Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbent (II), J. Korean Soc. Environ. Eng., 33, 804-811.

National Library of Medicine, 2025, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

Park, J. C., Hwang, Y. W., Kim, J., Kim, Y. W., 2020, Material flow analysis of trichloroethylene in Korea, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42, 188–196.

Park, J. S., Oh, J., Jeong, S., Choi, Y. D., Her, N. G, 2009, Development of analytical methods for micro levels of naphthalene and TNT in groundwater by HPLC-FLD and MSD, J. Soil Groundwater Environ., 14, 35-44.

Sharafinia, S., Rashidi, A., Tabarkhoon, F., Dehghan, F., Tabarkhoon, F., Bazmi, M., 2023, Effective adsorption of amoxicillin by using UIO-66@ Cr-MIL-101 nanohybrid: isotherm, kinetic, thermodynamic, and optimization by central composite design, Sci. Rep., 13(1).

Universite du Luxembourg, 2025, https://pubchemlite.lcsb.uni.lu

Wang, J., Guo, X., 2020, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, J. Hazard. Mater., 390, 122156.

Wei, Z., Seo, Y., 2010, Trichloroethylene (TCE) adsorption using sustainable organic mulch, J. Hazard. Mater., 181, 147–153.

• Professor. Sangjo Jeong
Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy
sangjo.jeong@gmail.com