

# DFT 계산을 활용한 Sulfonamide계 항생물질의 활성화탄 흡착에 관한 연구 A Study on the Adsorption of Sulfonamide Antibiotics on Activated Carbon Using Density Functional Theory

조준호 · 임동희\* · 서규태<sup>†</sup>  
Jun-Ho Jo · Dong-Hee Lim\* · Gyu Tae Seo<sup>†</sup>

창원대학교 환경공학과 · \*한국과학기술연구원  
Department of Environmental Engineering, Changwon National University  
\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(2013년 4월 30일 접수, 2013년 6월 7일 채택)

**Abstract :** The removal of sulfonamide antibiotics (SAs) by activated carbon was investigated by using granular activated carbon (GAC) tests and density functional theory (DFT) simulations. The GAC absorption tests show the removal efficiency of 68.4~90.7% and 99.0~99.9% in 1 and 24 hours, respectively. In both GAC tests, the removal efficiency of sulfamethazine (SMZ) was the highest followed by those of sulfathiazole (STZ) and sulfamethoxazole (SMTZ): SMZ > STZ > SMTZ. In DFT adsorption simulations, we found that the 4-aminobenzenesulfonamide parts of SMZ and STZ and the 3-methyl-1,2-oxazol-5-amine part of SMTZ are preferentially adsorbed on the edges of graphene model, provided that the adsorbates keep their structures without dissociation upon adsorption process. The adsorption energies of SMZ, STZ, and SMTZ are -4.91, -4.64, and -4.62 eV, respectively. This adsorption strength (SMZ > STZ > SMTZ) agrees with the trend of the removal efficiency of SAs by GAC. In addition, dissociative adsorption configurations of SAs are discussed.

**Key Words :** DFT, Activated Carbon, Sulfonamide Antibiotics, Adsorption, Pharmaceutical

**요약 :** 본 연구는 수계에 잔류된 미량오염물질이 활성화탄 여과공정을 통해 제거되는 메커니즘을 파악하고자 입상활성탄(GAC)을 이용하여 sulfonamide계 항생물질(SAs)에 대한 흡착제거 실험 및 Density functional theory (DFT)를 활용한 흡착 모델링 계산을 수행하였다. 활성화탄 흡착실험결과 1시간 및 24시간 동안의 흡착 제거율은 각각 68.4~90.7% 그리고 99.0~99.9%로 나타났으며, 두 가지 경우 모두 흡착 제거율의 크기는 sulfamethazine (SMZ) > sulfathiazole (STZ) > sulfamethoxazole (SMTZ)의 순으로 높게 나타났다. DFT 흡착 모델링 계산 결과에서는, graphene 모형에 대한 SAs의 결합 형태는 SAs의 공통부분인 4-aminobenzenesulfonamide 고리 부분을 통하여 안정된 흡착형태를 나타내었으며, SMTZ의 경우에는 반대쪽 고리인 3-methyl-1,2-oxazol-5-amine 고리 부분과의 결합이 우세한 것으로 나타났다. 또한 흡착물의 형태가 보존되는 흡착모형에서의 흡착에너지는 SMZ, STZ, 그리고 SMTZ가 각각 -4.91, -4.64, 그리고 -4.62 eV로 나타났다(흡착에너지 강도: SMZ > STZ > SMTZ). 이는 흡착제거 실험에서 측정된 흡착제거율 크기와의 일치되는 경향을 나타낸다. 또한, SAs 물질이 분해되면서 흡착될 때 발생될 수 있는 구조상의 특성 변화에 대한 정보를 나타내었다.

**주제어 :** 활성화탄, Sulfonamide계 항생물질, 밀도범함수 이론, 미량오염물질, 흡착

## 1. 서론

의학의 발달로 인한 항생물질의 제조 및 사용은 지난 수십 년 동안 인간이나 가축 및 양식 어류의 질병 예방 또는 구제의 목적으로 많이 사용되고 있다. 하지만, 이러한 항생물질의 과다 사용 등으로 인해 각종 항생물질이 가정 및 병원, 또는 도시 하수, 축산폐수 등의 다양한 경로를 통해 자연환경에 노출되었으며 자연 중에 분해되지 않고 그대로 잔류하게 되었다. 이렇게 잔류된 항생물질은 물질 자체의 독성으로 인한 피해뿐만 아니라, 항생물질에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하면서 인간 및 자연의 생태계를 위협하는 문제가 심각해지고 있으며 또한, 국내·외 항생물질의 사용 규모나 종류들도 더욱 더 증가하는 추세이기 때문에 이에 대한 관리가 더욱 필요한 실정이다.<sup>1-8)</sup> 특히 수생태계에 유입되는 항생물질들은 분해가 잘되지 않아

그대로 잔류하게 되며 최근 이에 대한 현황이나 처리 및 관리에 대한 문제가 대두되고 있다.<sup>9)</sup> Choi 등의 연구에서는 낙동강 부근에 위치한 하수처리장(활성슬러지 공법)과 축산폐수 처리장(A<sub>2</sub>O 공법)의 2차 처리수에서 tetracycline계와 sulfonamide계 항생물질이 각각 0.98~171 µg/L, 3.45~1158 µg/L까지 검출되었다고 보고된 바 있다.<sup>10)</sup>

이 중 sulfonamide계 항생물질은 sulphanilic acid에서 유래된 물질로 dihydrofolic acid와의 합성을 방해하여 세균의 성장을 억제시키는 역할을 한다. 하지만, 이 물질 등은 생분해성이 낮기 때문에 오랜 시간 동안 수계에 잔류되어 존재한다고 보고된 바 있으며, 또한 다양한 미생물 등의 유기체에도 쉽게 잔류된다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 이렇게 수계에 유입, 잔류된 항생물질 등은 이를 식수원으로 사용하는 정수장 등에서 수처리 공정을 통해 반드시 제거된 후 공급되어야 한다. 하지만 아직까지 이들 물질에 대한 처리 방법이나 제거

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: gts@changwon.ac.kr Tel: 055-213-3746 Fax: 055-281-3011

메커니즘의 대한 명확한 기준이 없으며, 이에 항생물질의 처리나 관리에 관한 많은 연구들이 진행 중에 있다.<sup>12)</sup> 하지만, 현재까지의 연구로는 잔류의약품질에 대한 분석방법이나 단순한 제거방법에 대한 연구만 진행이 되었지 실질적으로 어떠한 기작을 통해 항생물질이 제거되는지에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 잔류 항생물질 중 sulfonamide계 항생물질의 처리를 위해 활성탄 여과공정에서 일어나는 흡착메커니즘을 규명하고자 실제적인 흡착 제거 실험을 통한 결과와 density functional theory (DFT) 시뮬레이션 계산을 통해 항생물질의 흡착 제거 특성을 파악하고자 한다.

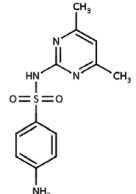
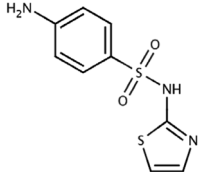
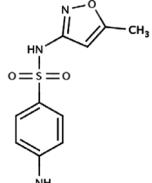
## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

실험에 사용된 항생물질은 sulfonamide계 항생물질(SAs) 3종으로 sulfamethazine (SMZ), sulfathiazole (STZ), sulfamethoxazole (SMTZ)이며, Sigma-aldrich사(USA)에서 제조한 순도 99% 이상의 특급물질을 사용하였으며, 이에 3종에 대한 특성은 Table 1에 나타나있다. SAs은 4-aminobenzenesulfonamide기를 공통으로 포함하고 있으며, 본 연구에서 대상이 된 물질들은 각각 SMZ는 4,6-Dimethyl pyrimidine, STZ는 Thiazole, SMTZ는 4-methyl-1,2-oxazole이 합성되면서 각각의 다른 구조와 특성을 나타낸다.

활성탄 흡착실험에 사용되는 원수는 SMZ, STZ, SMTZ 3종을 methanol에 녹여 증류수에 각각 100 µg/L로 1 L씩 조제하여 사용하였다. 흡착실험은 Jar-tester를 이용하여 실시하

**Table 1.** Physical characteristics of sulfonamide antibiotics (SAs)

Compound	CAS-NO.	Formular	Structure	Molecular weight
Sulfa-methazine (SMZ)	57-68-1	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		278,33
Sulfa-thiazole (STZ)	72-14-0	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>		255,32
Sulfa-methoxazole (SMTZ)	723-46-6	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S		253,38

였으며, 실험에 사용된 활성탄은 야자계 입상활성탄을 사용하여 100 mg의 GAC를 각각의 1 L 시험조에 넣고 교반하였다. 흡착 조건은 250 rpm으로 각각 1시간, 24시간씩 교반하였다.

### 2.2. 분석방법

각 처리실험 후 채취한 시료는 liquid chromatography-tandem mass spectrometric (LC/MS/MS)를 이용하여 분석하였으며, 처리 후의 항생물질의 농도가 매우 낮았기 때문에 GF/C 여지로 여과한 여액 500 mL를 water사의 oasis HLB extraction cartridge를 사용하여 고체상 추출(solid phase extraction, SPE)<sup>6)</sup>을 하였다. 고체상 추출은 Oasis HLB Extraction 카트리지의 conditioning을 위해 MTBE (Methyl tertiary butyl ether)용액 5 mL, 메탄올 5 mL를 분당 15 mL의 속도로 통과시킨 후 3차 증류수 5 mL로 세척하였다. 시료의 고체상 추출은 GF/C 여지를 통해 여과한 시료 500 mL를 15 mL/min의 유량으로 loading하여 SPE 카트리지에 흡착시켰으며, 1 : 9의 비로 메탄올과 MTBE를 혼합한 액 5 mL와 메탄올 5 mL로 SPE 카트리지에 흡착된 SAs을 용출시키는 과정을 통해 최종적으로 10 mL의 농축된 용액을 0.2 µm의 유리 재질의 실린지 필터 (syringe filter)를 이용해 여과 후 LC/MS/MS로 분석하였다.

### 2.3. DFT 계산방법

Density functional theory (DFT) 계산은 vienna ab initio simulation package (VASP)<sup>13)</sup>을 이용하여 projector-augmented wave (PAW)<sup>14)</sup> 방법으로 원자와 전자의 구조와 에너지를 구하였다. 전자 교환-상관성 범함수(the exchange-correlation functional)는 generalized gradient approximation (GGA)를 기반으로 한 Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) 모델 방법으로 계산되었다.<sup>15)</sup> 흡착제인 활성탄을 DFT 시뮬레이션 하기 위해, 활성탄의 C-C의 결합구조가 육각형 또는 오각형에 형태로 존재한다는 점에 착안하여<sup>16)</sup> 가장 간단한 구조인 graphene 모델을 본 연구에 활용하였다. Graphene 모델은 사방정계 (orthorhombic system)형의 supercell의 크기로서 주기적 경계 조건(periodic boundary condition)을 고려하여 19.75 Å × 17.10 Å × 32.01 Å로 하였으며, Fig. 1에 나타난 것처럼, graphene 시스템에서 Z축 방향으로 24.9 Å의 진공 공간을 주어 graphene 끝 부분이 표면을 형성할 수 있도록 하였다. 흡착질이 흡착되는 위치(Fig. 1의 8f 표면)도 함께 표시하였다. 이러한 graphene 모델은 활성탄을 단순화시켜 흡착물의 상대적인 흡착에너지 값을 비교하는 계산에 있어서 기존 연구에서 많이 활용되어 왔다.<sup>17-20)</sup> 표면에서 일어나는 수직방향의 dipole moment를 보정한 다양한 흡착에너지 계산 결과에서 그 효과가 0.02 eV로 미미하여 dipole moment 보정을 전체 흡착에너지 계산에 포함시키지 않았다. Kinetic energy의 cutoff 에너지는 plane-wave를 기초로 하여 400 eV로 설정하여 graphene의 격자 상수(lattice constant)를 결정하였고, 흡착에너지를 구하는 과정에서는 효율적인 계산을 위해 280 eV로 설정하였다. 이때의 흡착에너지는 400 eV 계산과 비교

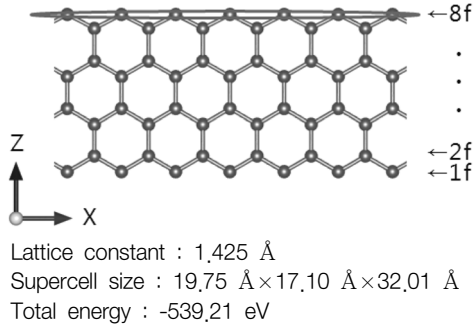


Fig. 1. The structure and physical properties of graphene model. 1f-8f indicate the layers of graphene. The solid eclipse at 8f indicates adsorption sites for sulfonamide antibiotics (SAs).

할 때 0.03~0.17 eV 범위로 차이가 났지만 상대적인 흡착에너지 비교에는 미미한 영향임을 확인하였다. Brillouin zone은  $\Gamma$ -point를 포함하고 0.1 eV의 범위에서 1차 반응을 정의한 Methfessel-Paxto 방법을 통해  $2 \times 2 \times 1$  Monkhorst-Pack grid를 이용하여 계산되었다.<sup>12)</sup> 흡착에너지( $E_{ads}$ )는 식 (1)과 같은 수식으로 계산하였다.

$$E_{ads} = E_{substrate + adsorbate} - (E_{substrate} + E_{adsorbate}) \quad (1)$$

$E_{substrate+adsorbate}$ ,  $E_{substrate}$ ,  $E_{adsorbate}$ 는 각각 graphene과 결합된 흡착물 전체, graphene, 흡착물의 총 에너지이며, 계산되어진 에너지( $E_{ads}$ )의 값이 큰 음수(-)일 때 발열반응으로서 흡착 반응이 더 강하게 이루어진다고 할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. GAC 흡착 실험 결과

입상활성탄(GAC)을 이용한 흡착실험 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 1시간 동안 교반하였을 때의 각각의 제거 효율은 SMZ는 87.7~96.3%의 범위에서 평균 90.7%의 제거율을 보였으며, STZ는 75.8~88.6%의 범위로 평균 82.5%, 그리고 SMTZ는 58.8~77.8%의 범위에서 평균 68.4%의 제거율을 보였다.

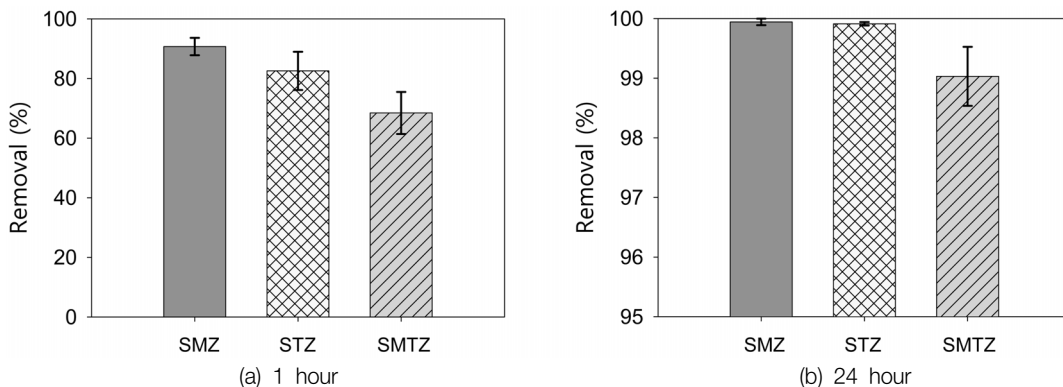


Fig. 2. Removal of sulfonamide antibiotics (SAs) by 100 mg of GAC.

또한 24시간을 교반하였을 때는 SMZ 99.94%, STZ 99.91%, SMTZ 99.03%로 모두 99% 이상의 제거율을 보였다. 두 조건 모두 SMZ > STZ > SMTZ 순으로 제거가 잘되는 것으로 나타났으며, 이러한 항생물질 등이 상수처리 공정 중 활성탄 여과공정에서 주로 제거됨을 확인하였다. Choi 등의 연구에서도 SAs의 다양한 조건하에서의 분말활성탄(PAC)을 이용한 흡착 제거율을 조사하였으며,<sup>17)</sup> 활성탄의 입자크기와 종류가 달라 정확한 비교는 할 수 없었지만, 비슷한 조건의 실험에서 본 실험 결과와 동일한 순으로 제거율이 높음을 확인하였다.

#### 3.2. DFT 시뮬레이션

##### 3.2.1. 활성탄 구조 및 sulfonamide antibiotics (SAs) 구조 모델링

활성탄을 DFT 계산을 통하여 모사하기 위해 활성탄의 구조를 선행연구를 통해 확인해보았다. Peter 등은 전자현미경을 통해 활성탄 탄소 원자 구조를 조사하였는데, 탄소 간 (C-C) 결합의 길이는 1.42 Å이며, 주로 6각형의 구조를 이루고 있고, 부분적으로 5각형의 형태도 가질 수 있는 것으로 나타났다.<sup>16)</sup> 실제 활성탄의 복잡한 구조를 DFT 계산으로 재현하기에는 구조적 비정형성과 많은 계산량으로 인해 어려움이 따른다. 따라서 보다 단순한 활성탄의 구조를 모사하는 방법이 필요하게 되며, 이에 6각형의 탄소 고리 구조로 이루어진 graphene 구조를 이용하여 DFT 계산에 활용하였다. 현재까지 많은 연구들이 이를 이용하여 그에 따른 물리적인 특성이나 흡착특성 연구에 많이 이용되고 있으며, Bihter 등의 연구에서는 graphene 구조를 활용하여 활성탄에서 일어나는 흡착질과의 흡착에너지와 결합 형태 등을 밝히는데 사용된 바 있는데, graphene의 모서리(edge) 부분을 활용하여 Hg와 C의 결합에너지와 결합길이 등을 계산하고, Hg가 활성탄에 흡착될 때  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$  중 어떤 상태의 Hg가 흡착될지의 여부 등을 구하며, 그에 따른 Cl이나 Br이 결합된 물질 ( $HgCl$ ,  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $Hg_2Br_2$ )이 활성탄 표면에 흡착될 때의 특성을 구하는 등 다양하게 활용되고 있다.<sup>18-21)</sup> 본 연구에서도 graphene 구조를 구축하여 계산에 이용하였으며, 계산에 사용된 graphene 구조는 평면형이 아닌 수직형으로 구

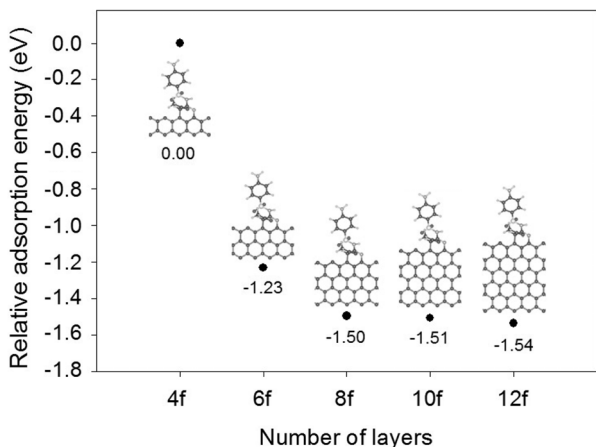


Fig. 3. Relative adsorption energies of sulfamethoxazole (SMTZ) on graphene depending on the number of layers.

축하여 graphene의 모서리 부분에서 sulfonamide계 항생물질과의 접촉 위치별 흡착에너지의 차이를 계산하였다. graphene과 항생물질간의 흡착에너지를 계산하기에 앞서 수직형 graphene의 적절한 높이를 결정하기 위해 항생물질 SMTZ가 graphene 끝부분에 흡착될 때의 흡착에너지를 graphene 층수를 다르게 설정하여 수렴정도를 계산하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼, graphene 층수를 4층에서 12층까지 바꿀 때 8층에서의 흡착에너지 값이 12층일 때의 에너지 값과의 수렴값이 1.43 meV/atom 보다 작게 나타남을 알 수 있다. 이로써, 8층의 graphene 층수만으로도 충분히 흡착에너지 계산에 사용되어질 수 있음을 알 수 있다. 12층의 graphene 모델이

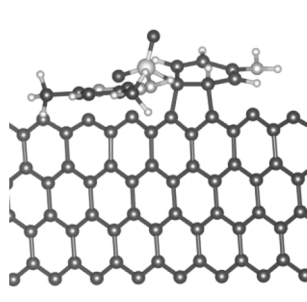
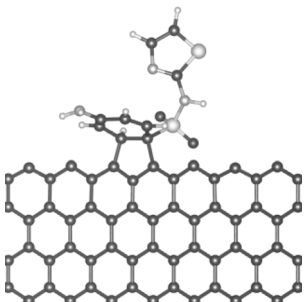
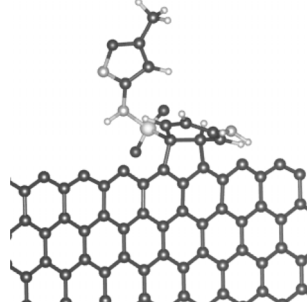
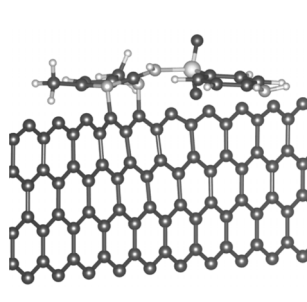
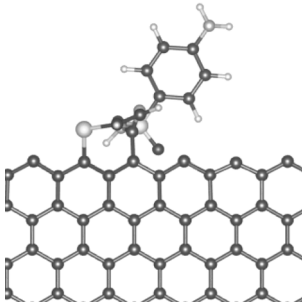
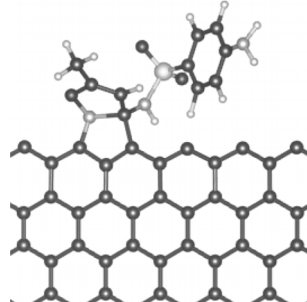
사용된다면 정확도는 다소 더 높아지겠지만 계산량이 늘어나는 단점이 있다. 최종적으로 계산에 적용된 graphene 구조 및 특성은 Fig. 1에 나타나있다. 계산된 graphene의 C-C간 길이는 1.425 Å로 실제 활성탄에서의 평균 C-C간 거리 (1.42 Å)와 매우 유사함을 알 수 있다.<sup>16)</sup>

Sulfonamide계 항생물질의 대표물질로 선정된 SMZ, STZ, SMTZ 세 물질의 3D 구조는 미국 국립생물공학정보센터 (The National Center for Biotechnology Information, NCBI)에서 제공하는 구조에 기초하여 작성하였으며,<sup>22)</sup> 각 물질들의 바닥상태(ground state)에서의 에너지 값은 SMZ -209.05 eV, STZ -158.92 eV, SMTZ -177.32 eV로 나타났다.

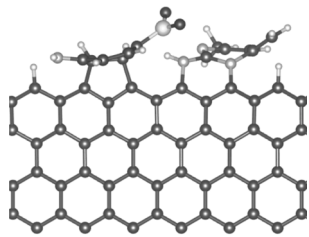
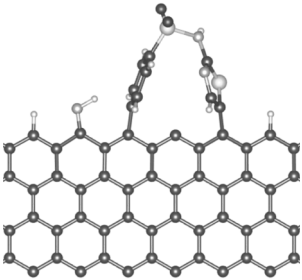
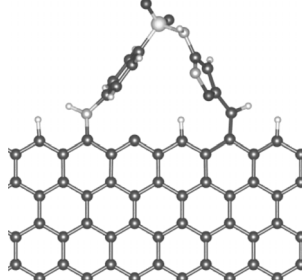
### 3.2.2. SAs 흡착에너지 비교

활성탄 표면을 모사한 graphene과 sulfonamide계 항생물질 간의 흡착에너지를 계산하기 위해 흡착물의 흡착 형태별로 구조를 구축하여 흡착에너지를 계산하였다. 흡착에너지 계산은 graphene 위에서의 각 물질의 흡착되는 구조에 따라 계산을 실시하였으며, sulfonamide계의 공통적인 부분인 4-aminobenzenesulfonamide 부분의 벤젠고리와 graphene을 흡착시킨 Type 1과 나머지 다른 고리의 구조와 graphene에 흡착시킨 Type 2와의 에너지를 비교하여 Table 2에 나타내었다. 계산된 결과 이외에도 다양한 여러 흡착 구조에 따른 흡착에너지를 계산했지만, 흡착물질의 구조가 깨어지면서 흡착되는 분해 흡착(dissociative adsorption)이 일어나 흡착에너지가 정확히 구해지지 않았다. 분해 흡착이 일어나게 되면 흡착물질의 구성 물질이 서로 분해되어 흡착되기 때문에 실제

Table 2. Adsorption energies of sulfonamide antibiotics (SAs) on graphene model

compound	SMZ	STZ	SMTZ
Type 1	 -4.91 eV	 -4.64 eV	 -4.59 eV
Type 2	 -2.49 eV	 -4.28 eV	 -4.62 eV

**Table 3.** Dissociative adsorption of sulfonamide antibiotics (SAs) on graphene model

Compound	SMZ	STZ	SMTZ
			
	-12.60 eV	-12.77 eV	-12.91 eV

로 구해지는 SAs 흡착에너지보다 비정상적으로 높게 나타나게 된다. 본 연구에서는 실제 활성탄에서 일어나는 흡착 메커니즘이 피흡착물이 분해되어 흡착되는 경우보다 물질 자체가 그대로 흡착되는 경우에 초점을 두었기 때문에(항생물질이 수중에서 외부영향을 받지 않는 이상 분해될 가능성이 낮기 때문에) 분자가 깨어지면서 나타나는 분해흡착의 경우는 흡착에너지 비교에서 제외하였다. 분해 흡착이 된 결과의 예시로는 Table 3에 나타내었다.

Table 2에 나타난 것처럼, 각 물질간의 흡착에너지를 계산한 결과 공통적인 부분(Type 1)에서의 흡착에너지 강도는 SMZ (-4.91 eV) > STZ (-4.64 eV) > SMTZ (-4.59 eV) 순으로 나타났으며, 다른 고리부분(Type 2)에서는 SMTZ (-4.62 eV) > STZ (-4.28 eV) > SMZ (-2.49 eV)로 나타났다. 동일한 물질에 대해 두 가지 경우의 흡착에너지 값들 중에서, 흡착에너지가 음수의 값을 나타낼수록 더 안정된 형태를 나타내며 더 강한 흡착강도를 가지게 된다. SMZ 물질의 경우 흡착에너지가 상대적으로 높은 형태의 SMZ-Type 2 보다 낮은 에너지를 가진 SMZ-Type 1의 결합이 더 안정되며 실제 반응에서도 공통된 부분의 고리 쪽으로 흡착될 경우가 주요한 흡착형태를 나타낸다고 할 수 있으며, 이때의 흡착에너지가 두 경우 흡착모형 중 대표적인 흡착에너지라 볼 수 있다. STZ의 경우 Type 2에서 고리부분의 C-S 결합이 깨어지면서 흡착되었음에도 Type 1의 흡착에너지 보다 낮은 값을 보였는데, 이 결과 Type 1의 결합형태가 실제 반응에서 많이 일어난다고 할 수 있다. 반면 SMTZ의 경우, Type 1의 결합형태보다 Type 2의 결합형태가 더 안정한 에너지를 보였다. 따라서 세 물질의 전체적인 흡착에너지를 비교해보면 SMZ (-4.91 eV) > STZ (-4.64 eV) > SMTZ (-4.62 eV) 순으로 높은 흡착에너지를 보였으며, 높은 흡착에너지를 가진 물질이 상대적으로 흡착반응이 더 잘 일어날 수 있다는 사실에 비춰볼 때, 본 DFT 흡착에너지 비교 결과는 GAC를 활용한 흡착 실험 결과와 전반적으로 동일한 경향을 나타낸다고 할 수 있다.

하지만, 실제 활성탄 여과에서의 SAs 물질의 흡착제거과정은 활성탄 표면의 미세한 간극(pore) 사이로 충전되는 물리적 흡착과 미세간극 표면에서 비가역적으로 일어나는 화

학흡착 인한 제거가 함께 일어나기 때문에,<sup>23)</sup> 본 DFT 연구에서 계산된 흡착에너지가 실제 활성탄에서 일어나는 전체적인 SAs 물질의 흡착에너지를 대표한다고는 할 수 없을 것이다. 그리고 DFT 계산에서 활용한 graphene의 경우 피흡착물과 결합하는 위치가 미결합 bonding이 많이 형성된 graphene 끝부분에서의 흡착에너지를 나타내기 때문에 계산된 흡착에너지 강도가 화학적 흡착강도를 보였다(흡착에너지가 -2 eV 이하이면 화학적 흡착강도라 할 수 있다).<sup>24)</sup> DFT 모델링 결과와 실제 활성탄 실험 결과를 직접적으로 비교하기는 많은 제약이 따르지만, 본 연구의 DFT 흡착에너지 계산으로써, SAs 물질들 간의 상대적인 흡착강도를 비교할 수 있을 뿐만 아니라, 계산된 화학적 흡착에너지 값의 강도는 활성탄의 재생 시 활성탄의 사용수명이나 성능저하의 주된 요인으로 작용하는 화학적 흡착 현상을 이해하는데 응용될 수 있을 것으로 기대한다. 예를 들어, 손 등<sup>25)</sup>의 연구 결과에서도 이들 sulfonamide계 항생물질이 활성탄 흡착에서 일어나는 파괴특성과 흡착용량, 활성탄 사용률(carbon usage rates, CUR) 등을 조사하여 이들 항생물질이 활성탄 여과에서의 활성탄의 수명이나 흡착특성에 영향을 미치는 것을 밝힌 바 있는데, 본 연구에서와 같이 활성탄과 피흡착질의 흡착에너지 관계를 비교함으로써 흡착으로 인한 영향을 먼저 예측해 볼 수 있을 것이다.

추가적으로, Table 3에 나타난 분해 흡착(dissociative adsorption) 결과를 바탕으로 SAs 물질들이 오존처리와 같은 고도 산화 처리 공정에서 분해될 때 분자내의 어떤 부분이 가장 취약하게 먼저 분해되는지에 대한 정보를 추측할 수 있다. 세 물질 모두 공통적인 고리 부분의 NH<sub>2</sub> 부분에서의 결합이나 SO<sub>2</sub>가 이어지는 부분에서의 결합이 잘 깨어짐을 알 수 있었는데, 이는 Alexandra 등의 연구<sup>26)</sup>에서도 SMTZ가 오존과 탄소나노튜브 촉매를 통해 분해되는 과정에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>나 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등이 먼저 검출되는 결과와 유사한 결과라고 할 수 있다. 향후 이에 대한 추가적인 DFT 계산을 통해 어떤 분해물질이 중간 생성물로 생성될 수 있을지에 대한 연구를 수행할 계획이며, 이로써 고도정수처리 공정에서의 SAs 물질들의 분해 기작을 이해하는데 도움이 될 것으로 기대한다.

## 4. 결론

활성탄 흡착과정에서 sulfonamide계 항생물질(SAs)의 제거 메커니즘에 대한 연구로 흡착 제거 실험과 DFT 계산을 통한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 활성탄 흡착 실험을 통한 결과 흡착 제거율은 SMZ > STZ > SMTZ의 순으로 나타났으며, 교반시간 1시간일 때, 평균 68.4% 24시간일 때 평균 99% 이상의 높은 제거율을 보였다.

2) DFT계산을 활용한 SAs 물질들의 흡착에너지 계산에서 화학적 결합이 발생할 수 있을 때 SMZ와 STZ의 경우 sulfonamide계 항생물질의 공통적인 부분인 4-aminobenzene-sulfonamide의 벤젠고리와 활성탄 표면이 서로 반응될 가능성이 높으며, SMTZ의 경우 공통부분의 고리보다 반대쪽 고리인 3-methyl-1,2-oxazol-5-amine의 고리 부분에서 활성탄 표면과 결합할 가능성이 높은 것으로 나타났다.

3) DFT 계산을 통한 흡착에너지 계산 결과 SMZ (-4.91 eV) > STZ (-4.64 eV) > SMTZ (-4.62 eV) 순으로 높은 흡착 에너지 강도를 보였으며, 더 큰 흡착에너지 강도가 더 높은 흡착 가능성을 나타낸다고 할 때, 본 DFT 흡착에너지 계산 결과는 실제 GAC를 활용한 흡착실험 제거 효율의 결과와 동일한 경향을 나타낸다고 할 수 있다.

4) DFT 흡착에너지 강도로서 graphene 끝부분과 SAs 물질간에 강한 화학적 결합이 형성되었음을 알 수 있는데, 이는 실제 흡착제거공정에서 활성탄 흡착 여과를 통해 sulfonamide계 항생물질을 제거할 경우 화학적 흡착이 일어나 활성탄의 수명이나 성능 저하에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다.

## 사사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2011-0006089).

KSEE

## 참고문헌

1. Yang, S. W. and Kenneth, C., "Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes," *Water Res.*, **37**, 4645~4656(2003).
2. Maria, H.-F., Maria, T. G. and Francisc, V., "Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment," *Water Res.*, **45**, 1432~1442(2011).
3. Anne, L. B., William, A. A. and Kristopher, M., "Photochemical Fate of Sulfonamide Drugs in the Aquatic Environment: Sulfonamide Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups,"

*Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3933~3040(2004).

4. Angela L. B., Daniel, D. S. and Diana, S. A., "Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA," *Chemosphere*, **64**, 1963~1971 (2007).
5. Lee, G.-A., "The distribution of residual pharmaceuticals in water basin of Ulsan : Focused on Taewha River and Hoiya River," Kyungbook National University(2011).
6. Kim., S. D., Cho, J. W., Kim, I. S., Brett, J. V. and Shane, A. S., "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters," *Water Res.*, **41**, 1013~1021(2007).
7. Paul, W., Yoon, Y. M., Shane, S. and Eric, W., "Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6649~6663(2005).
8. Niina, M. V., Heli, H., Tuula, T. and Lief, K., "Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5077~5084(2007).
9. Son, H.-J. and Jang, S.-H., "Occurrence of Residual Pharmaceuticals and Fate, Residue and Toxic Effect in Drinking Water Resources," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(6), 453~479(2011).
10. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Determination of antibiotic compounds in water by online SPE-LC/MSD," *Chemosphere*, **66**, 977~984(2007).
11. Kwon, J.-W., Environmental Residues and Fates of Sulfonamides and Tetracyclines, Chungnam National University (2011).
12. Lim., D.-H., Ana, S. N. and Jennifer, W., "DFT Studies on the Interaction of Defective Graphene-Supported Fe and Al Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8961~8970(2011).
13. Kresse, G. and Hafner, J., "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, **47**, 558~561(1993).
14. Blöchl, P. E., "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, **50**, 17953-17979(1994).
15. John, P. P., Kieron, B. and Matthias, E., "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865~3868(1996).
16. Peter, J. F., Harris, Z. L. and Kazu, S., "Imaging the atomic structure of activated carbon," *J. Phys.: Condensed Matter*, **20**, 362201~362205(2008).
17. Choi, K.-J., Kim., S.-G. and Kim, S.-H., "Removal of tetracycline and sulfonamide classes of antibiotic compound by powdered activated carbon," *Environ. Technol.*, **29**, 333~342(2008).
18. Bihter, P. and Jennifer, W., "Understanding mercury binding on activated carbon," *Carbon*, **47**, 2855~2864(2009).
19. Erdem, S., Abby, K., Adam, D. J., Arindom, S., David, A., Thomas, F. J., Jennifer, W., "Mercury chemistry on brominated activated carbon," *Fuel*, **99**, 188~196(2012).
20. Jennifer, W., Erdem, S., Abby, K. and Lee, S.-S., "Heterogeneous Mercury Reaction Chemistry on Activated Carbon," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **61**, 418~426(2011).

21. Bihter, P., Michael, B., Amanda, L. and Jennifer, W., "Mercury Binding on Activated Carbon," *Environ. Prog.*, **25**, 319~326(2006).
22. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>
23. Weiben, Y., Fangfang, Z., Xiaoxu, X. and Yiping, L., "Investigation into adsorption mechanisms of sulfonamides onto porous adsorbents," *J. Colloid Int. Sci.*, **362**, 503~509(2011).
24. Choi., Y.-S., Electronic and atomic structures of carbon nanotube by gas adsorption, Sungkyunkwan University (2003).
25. Son., H.-J., Jung., J.-M., Roh., J.-S. and Yu., P.-J., "Adsorption Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Compounds in GAC Process," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(4), 401~408(2008).
26. Alexandra, G. G., José, J. M., Ó. and Manuel, F. R. P., "Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials : Catalytic performance and reaction pathways," *J. Hazard. Mater.*, **239-240**, 167~174(2012).