

劉銀娥 教授指導

碩士學位 請求論文

메조다공성 실리카의 흡착성에
관한 연구(농약)

2007

誠信女子大學校 大學院

化學科

吳 宣 子

메조다공성 실리카의 흡착성에
관한 연구(농약)

劉銀娥 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2006년 12월

誠信女子大學校 大學院

化學科
吳 宣 子

認 准 書

吳宣子の 碩士學位 論文으로 認准함

審査委員 _____ 印

審査委員 _____ 印

審査委員 _____ 印

誠信女子大學校 大學院

논문 개요

최근 연구되고 있는 나노구조 물질은 대부분 계면활성제나 이와 비슷한 양쪽성 분자들의 자기조립 현상을 이용하여 직접 합성하거나, 이렇게 합성한 물질을 거꾸집으로 활용하여 제조되고 있다. 이러한 연구 분야 중에서 무기 소재의 기능성과 응용성을 높이는 한 방법이 메조 크기의 동공을 갖는 물질에 대한 연구이다. 최근에는 메조 다공성 물질을 합성할 때 물리적으로 또는 화학적으로 불안정한 기능성물질들을 동공에 포집하여 그 기능성을 확인하는 연구가 의약품, 화장품, 농약 등 여러 산업분야에서 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 수용성 유기물을 흡착하는데 효과적인 메조다공성 실리카를 합성하여 농약에 대한 흡착성을 알아보았다. 메조다공성 실리카는 흡착제로써 넓은 표면과 동공을 가진 구조로, 모세관 응축현상과 친수성과 소수성인 특성 뿐만 아니라 동공의 크기와 구조에도 영향을 받는다. 따라서 메조 다공성 실리카를 합성하여 농약을 농도와 시간별로 단순 흡착시켜 HPLC를 이용하여 농도변화로 인한 흡착량을 알아보았다. 또한 농약을 나노 에멀전 방법 (nano-emulsion method)를 이용하여 에멀전화 시켜 porous한 실리카와 함께 SNEDDS방법으로 합성한 후 탈착시켜 흡착성을 비교·연구하였다.

농약은 현대 농업에서 없어서는 안 될 중요한 농업자재로 등장하면서 농약의 사용은 일반화되어 가고 있다. 미량의 성분으로도 큰 독성을 나타내는데 농민들은 점차 농약과 접촉하는 기회가 많아지고 있다. 따라서 농약을 실리카로 포집하여 보호하면서도 기능성을 발휘한다면 현대 농약산업의 응용분야로서 큰 기대가 되어진다.

목 차

논문개요

List of Figures

List of Schemes

List of Tables

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
1. 메조다공성 물질	4
2. 농약에 대한 고찰	10
3. SNEDDS 기술	12
4. 나노 에멀션	14
III. 실험	17
1. 시약	17
2. 분석기기 및 장치	18
3. 실험과정	19
3-1. 메조다공성 실리카 합성	19
1) 양쪽성 올리고머의 합성	19
2) 비이온성 계면활성제를 이용한 메조다공성 실리카의 합성	21
3-2. 농약 흡착실험 과정	22
1) 농약의 농도와 시간에 따른 흡착실험	22

3-3. SNEDDS 방법을 이용한 농약의 포집	24
1) 농약의 나노 에멀션 용액의 제조	24
2) 비이온성 계면활성제를 주형으로 하는 메조다공성 실리카 복합체의 농약 포집	25
3-4. 메조다공성 실리카 복합체의 분석	26
3-5. 포집된 농약의 정량분석	26
IV. 결과 및 고찰	27
1. 합성한 메조다공성 실리카의 형태	27
2. HPLC을 이용한 농약 표준용액의 검량곡선	33
3. 메조 다공성 실리카의 농약 흡착률 비교	36
3-1. 농도에 따른 메조 다공성 실리카의 흡착률	36
3-2. 시간에 따른 메조 다공성 실리카의 흡착률	39
3-3 메조포러스 실리카에 포집된 농약의 탈착	41
3-4. SNEDDS 방법으로 농약을 포집한 메조다공성 실리카	42
3-5. SNEDDS 방법으로 포집한 농약의 흡착성 비교	43
3-6 농약의 포집량 비교	48
V. 결 론	49

참고문헌

Abstract in English

List of Figures

Figure 1. Classification of Pore size

Figure 2. Structure of porous silica

Figure 3. Surfactant vs Micelle

Figure 4. Liquid crystal templating mechanism

Figure 5. Various pore structure in mesoporous materials

Figure 6. Organic-Inorganic material by complex structure

Figure 7. Particle size of nano emulsion

Figure 8. Schematic representation of variation of interfacial tension with temperature

Figure 9. Idealized structure of the amphiphilic oligomer synthesized

Figure 10. FT-IR spectra of amphiphilic oligomer
(A: IPDI, B: HEA, C: Amphiphilic oligomer)

Figure 11. XRD spectrum of mesoporous silica material synthesized with non-ionic surfactant, p-64 and oligomer 0.5g

Figure 12. XRD spectrum of mesoporous silica material synthesized with non-ionic surfactant, p-64 and oligomer 1g

Figure 13. Calibration curve of Imidacloprid

Figure 14. Calibration curve of Thiamethoxam

Figure 15. Calibration curve of Pyroquilon

Figure 16. Calibration curve of Cyhalofop-butyl

Figure 17. Calibration curve of Thenylchlor

Figure 18. Rate of adsorption(%) by imidacloprid(ppm)

Figure 19. Rate of adsorption(%) by Thiamethoxam(ppm)

Figure 20. Rate of adsorption(%) by Pyroquilon(ppm)

Figure 21. Rate of adsorption(%) by Cyhalofop-butyl(ppm).

Figure 22. Rate of adsorption(%) by Thenylchlor(ppm)

Figure 23. Concentration by time of Imidacloprid

Figure 24. Concentration by time of Thiamethoxam

Figure 25. Concentration by time of Pyroquilon

Figure 26. concentration by time of Cyhalofop-butyl

Figure 27. concentration by time of Thenychlor

Figure 28. Rate of dispersion by agricultural chemicals.

Figure 29. HPLC spectrum A

Figure 30. HPLC spectrum B

Figure 31. Rate of adsorption by time(thiamethoxam)

Figure 32. Rate of adsorption by time(imidacloprid)

Figure 33. Rate of adsorption by time(thenylchlor)

Figure 34. Rate of adsorption by time(Cyhalofop-butyl)

Figure 35. Rate of adsorption by time(pyroquilon)

Figure 36. Simply adsorption method vs SNEDDS

List of Schemes

Scheme 1. Synthesis of amphiphilic oligomer

List of Tables

Table 1. Structure of pesticides

Table 2. Standard material by using analysis

Table 3. The analysis condition of HPLC

I. 서론

21세기 들어 화두가 되고 있는 나노기술(nanotechnology, NT)이란 나노미터(10^{-9} m) 수준에서 물질을 만들거나 조작 또는 분석하는 기술을 통칭하는 말이다¹⁾. 나노기술은 너무나 다양한 분야의 내용이 종합된 분야로 한마디로 어떠한 분야라고 말하기는 매우 어렵지만, 크게 나노 재료의 합성과 나노 재료의 응용으로 나눌 수 있다고 본다. 본 연구에서는 나노포러스(nanoporous) 물질의 흡착성에 대해 알아보려고 한다. porous란 어떠한 물질에 많은 구멍을 함유하고 있다는 것을 의미하고 나노포러스는 그 구멍의 크기가 나노미터 수준이라는 것을 뜻한다. 동공(porous)를 갖는 물질들은 높은 표면적을 갖기 때문에 전통적으로 촉매, 흡착제 또는 담체 물질로 응용되어 왔다. 이러한 물질들은 Figure 1과 같이 동공(porous)의 크기에 따라 크게 마이크로 포러스(microporous), 메조포러스(mesoporous) 및 마크로포러스(macroporous) 물질로 분류된다.²⁾

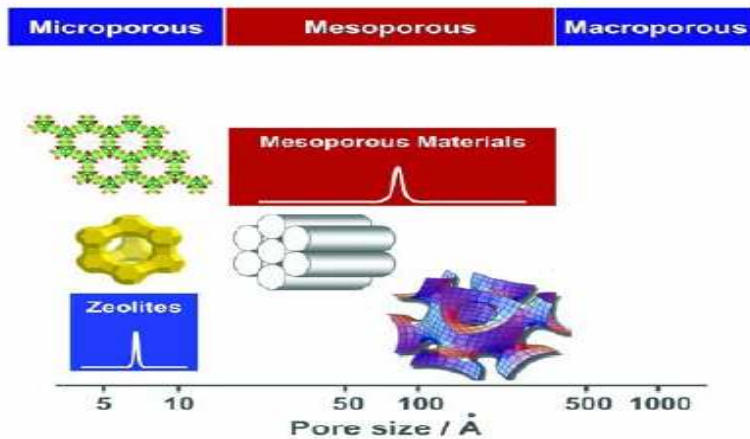


Figure 1. Classification of Pore size

일반적으로 메조포러스 물질들은 계면활성제(surfactant)나 친양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 구조 유도 물질로 사용하여 수열반응을 통해 합성된다. 본 연구는 메조 다공성 실리카에 농약과 같은 기능성 물질을 흡착하는 흡착제로서, 그리고 포집제로서의 응용성을 확인하였다. 농약은 현재 시중에서 흔히 쓰고 있는 제초제 및 살충제 25여종((Imidacloprid, Thiamethoxam, Pyroquilon, Cyhalofop-bytyl, Thenylchlor, Carbendazim, Acetamiprid, Azoxystrobin, Clofentezine, Benomyl, Difubenzuron, Pyriproxyfen, Hexaflumuron, Lufenuron, Cymoxanil, Pyributicarb, Fenpyroximate, Teflubenzuron, Methabenzithiazuron, Pyrimethanil, Benzoximate, Oryzalin, Pentoxazon, Imibenconazole, Flufenoxuron)을 각각 합성한 실리카에 대한 흡착성을 확인한 후 특이성을 보이는 농약만을 선별하였다. 흡착성을 측정한 후 나노물질들을 동공에 포집하여 운반하는 운반체(Drug Delivery System) 기술과 기능성 물질의 나노 에멀전화 기술을 접목시킨 새로운 SNEDDS(Self Nano-Emulsified Drug Delivery System) 방법을 이용한 실험을 수행하여 비교 연구하였다. 기존의 단순 흡착보다는 고분자 메조 다공

성 실리카를 새로운 방법(SNEDDS)으로 합성한 것이 흡착성이 보다 높고 효율적인 면에서도 높을 것으로 기대된다.

II. 이론적 배경

1) 메조 다공성 물질

메조 동공 크기의 규칙적인 세공을 갖는 유기-무기 복합 구조체의 화학은 나노공학의 중요한 분야로, 다양한 조성, 세공크기, 그리고 관능기를 포함하는 나노 구조체는 촉매, 분리, 센서 등 산업적으로 매우 중요한 분야에서 새로운 용도를 창출할 수 있을 것으로 예측되고 있어, 현재 그 합성연구에 많은 노력이 집중되고 있다.

처음 메조 다공성 물질은 1992년에 Mobil사의 연구진에 의하여 M41S군 (M41S family)이라고 명명된 물질, MCM-41과 MCM-48의 합성이 발표되었다. (MCM은 Mobil Composition of Matter의 약자임)³⁾ 이들 물질은 Figure 2에 보듯이 동공의 크기가 나노미터 수준에서 매우 균일하며 그 배열이 마치 벌집을 보듯 일정한 것을 알 수 있다. 또한 나노 동공의 크기를 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있으며 이후에 여러 연구자에 의해 다양한 구조를 갖는 메조 다공성 물질들이 합성되어 폭발적인 발전을 가져왔다.⁴⁻⁷⁾

일반적으로 메조포러스 물질들은 계면활성제(surfactant)나 양쪽성 고분자(amphiphilic polymer)와 같은 유기 분자를 구조 유도 물질로 사용하여 수열 반응을 통해 합성된다. 계면활성제나 양쪽성 고분자는 친수성의 머리 부분과 소수성의 꼬리 부분으로 이루어져 있어 수용액 내에서 자기조립(self-assembly)현상을 통해 Figure 3에서 볼 수 있는 것과 같은 다양한 구조의 마이셀(micell) 또는 액정(liquid crystal) 구조를 이룬다는 것은 잘 알려져 있다.

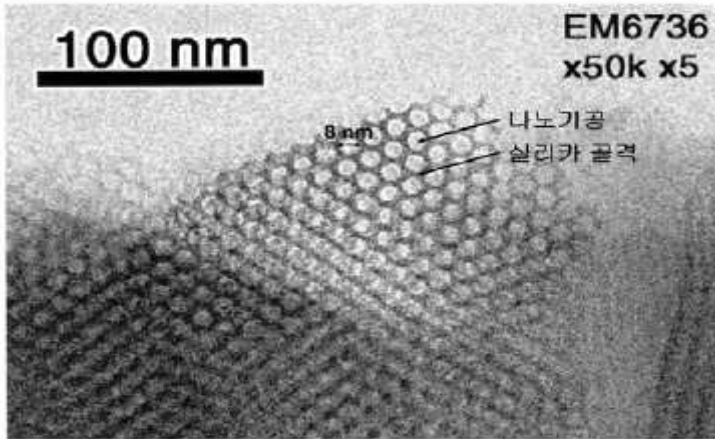


Figure 2. Structure of porous silica

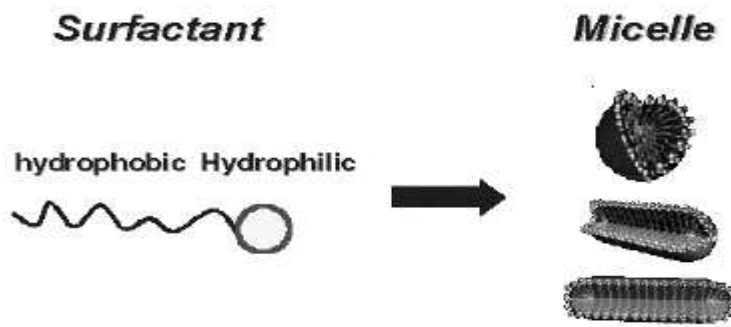


Figure 3. Surfactant molecule vs Micelle

메조 다공성 물질에 대한 합성 메커니즘으로 처음 제안된 것은 모빌사의 과학자들이 제안한 Figure 4의 액정 주형 메커니즘(liquid crystal templating

mechanism)으로, 합성된 무기 물질의 동공 구조가 계면활성제 연구에서의 액정(liquid crystal) 구조와 매우 유사하다는 점에서 착안되었다.³⁾

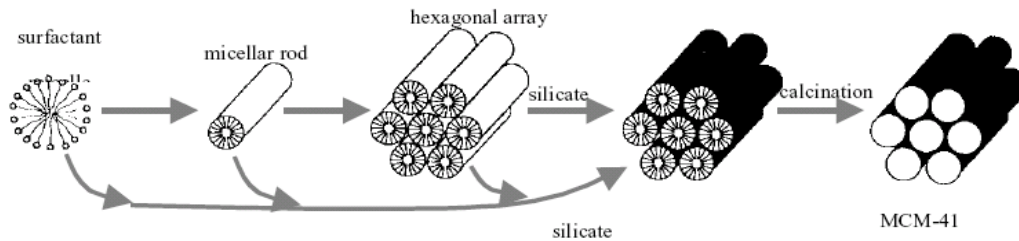


Figure 4. Liquid crystal templating mechanism

최근에는 수백 나노 크기까지 동공의 크기를 확장시키기 위해 Triblockcopolymer인 poly(ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide)⁸⁻¹⁰⁾와 같은 양쪽성 고분자 계면활성제를 주형으로 사용하고 있다. 이 경우 계면활성제들 및 block copolymer를 주형물질로 이용하면 무기 전구체의 선택과 합성조건에 따라 다양한 금속 산화물, 황화물, 인 산화물 및 금속을 함유하는 무기 메조 동공 분자체의 합성이 가능하다. 계면활성제가 주형으로서 역할을 하게 되는 과정을 살펴보면, 계면활성제를 임계 마이셀 농도(CMC, critical micell concentration)이상으로 용액에 첨가 시 구형의 마이셀이 막대형의 마이셀을 형성하고, 이 막대형 마이셀은 용액에서 육각 조밀 구조를 형성한다. 이 막대형 마이셀이 메조 동공의 주형이 되어 다공성 물질이 만들어지게 된다. 특히 계면활성제의 용매 분산성이나 용해성, 즉 마이셀의 안정성과 구조는 용매와 계면활성제 사이의 상호작용에 의존한다. 계면활성제의 임계 마이셀 농도는 용액의 온도 뿐만 아니라 용매의 극성-비극성 특성에도 크게 의존한다. J.W.Long¹³⁾등은 졸-겔 방법을 이용하여 금속 양이온이 혼입된 산화망간의 메조 동공 박막에 대하여 전기 분광학적인 연구를 수행하였고, S. Cheng¹⁴⁾등은

졸-겔 방법에 의해 메조동공을 갖는 금-실리카 나노 복합 화합물 합성에 대해서 보고하였다.

졸-겔 반응은 이미 잘 알려진 바와 같이 초기의 가수분해 반응 과정, 가수분해된 졸의 고분자화 과정에 의한 젤화 과정, 그리고 미립자의 성장과정으로 구분된다. 이때 고분자체의 극성 중간물질이 막대형의 미셀을 형성하고 있는 계면활성제의 극성부분과 반응하여 유기/무기 복합 화합물을 형성한다. 따라서 막대형 마이셀의 크기와 구조가 여러 가지 형태 동공의 크기와 구조 (Figure 5)를 결정하게 된다.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

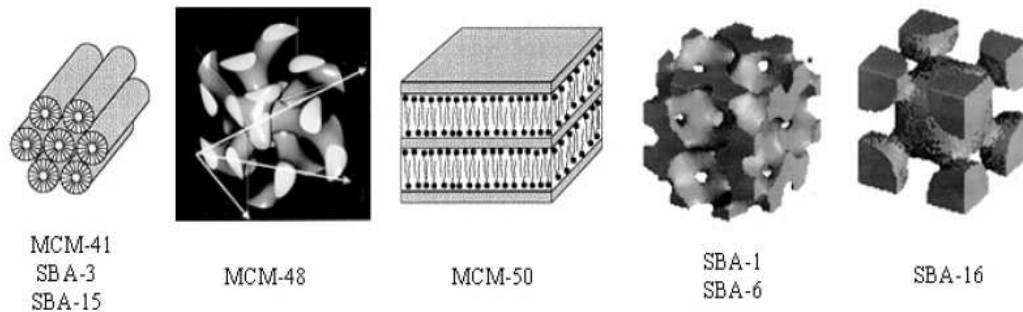


Figure 5. Various pore structure in mesoporous materials.

Figure 6에서와 같이 메조 다공성 물질의 동공 표면에 존재하는 실란올기에 유기물을 부착하거나 골격 내부에 첨가하여 유기-무기 하이브리드 형태의 메조 포러스 물질에 대한 합성 연구도 진행되고 있다. 또한 골격 자체가 탄소로 이루어진 메조 포러스 탄소 물질의 합성도 최근에 보고되었다.^{18,19)}

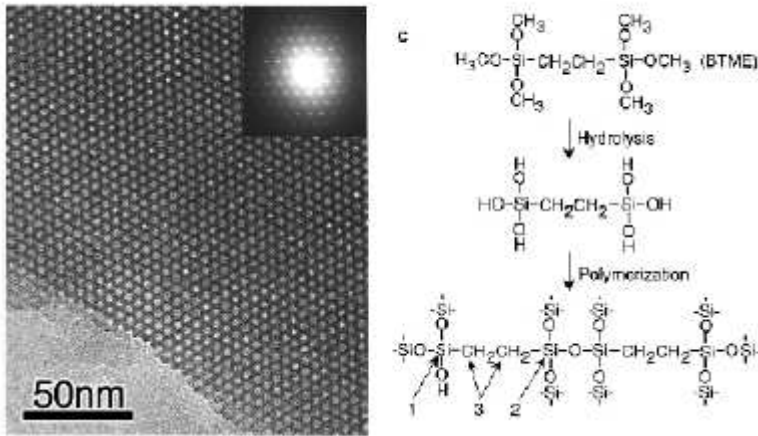


Figure 6. Organic-Inorganic material by complex structure

메조 동공물질의 경우에는 분자 크기에 의해 제한되었던 큰 분자들에 대한 분리 흡착은 물론이고 최근에는 동공속의 나노 공간을 유기화학 반응기로 이용하는 등 다양한 응용 연구가 진행되고 있다. 특히 물리적으로나 화학적으로 불안정한 광학활성 물질이나 나노 금속, 그리고 기능성 나노물질들을 동공에 포집하여 안정화시키는 담체로 사용되고 있다. P.Braos-Garcia^{20,21)} 등은 Zr이 첨가된 메조 동공 물질에 니켈 촉매를 혼입시켜 아세토니트릴의 기체상 수소화에 대한 연구를 발표하였다. 이와 같이 메조 다공성 물질은 최근에 사회적인 쟁점이 되고 있는 NT, IT, BT 등과 맞물려 그 중요성이 날로 증가하고 있으며 광범위한 응용 가능성을 가지고 있다.²²⁾

약물전달체계에서 약물을 담는 재료로 고분자가 많이 사용되는데 과거에는 단순 농도 차에 의한 확산을 조절해 주는 기능으로서의 고분자가 약물 전달체로 사용되었으나, 수년 전부터 생분해성 고분자를 이용하여 약물의 방출조절 및 온도, pH 등 체내 환경 변화에 따라 약물 방출의 양을 조절 할 수 있는 자

극 응답성 고분자(Stimuli-sensitive polymer) 전달체를 설계하여 사용하고 있는 수준에 이르렀다. 최근에는 표적지향형 약물전달(Targeted drug delivery)의 개념을 도입 고분자 전달체와 질병이 발생한 부위 선택적인 반응(specific/selective interaction, 혹은 receptor-donor complex)을 통해 직접 약을 질병 발생 부위에 도달하게 하여 약물의 질병에 대한 효과뿐 아니라 약물의 효능을 극대화 시키려는 연구가 진행되고 있다.²³⁾

2) 농약에 대한 고찰





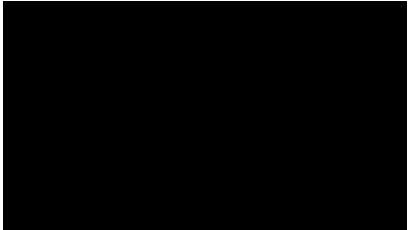
Name	Struture	Formula	Activity
Imidacloprid		$C_9H_{10}ClN_5O_2$	Nitroguanidine Insecticides
Pyroquilon		$C_{11}H_{11}NO$	Fungicides
Thiamethoxam		$C_8H_{10}ClN_5O_3$ S	Nitroguanidine Insecticides
Cyhalofop- butyl		$C_{20}H_{20}FNO_4$	Aryloxy- Phenoxy- Propionic- Herbicides
Thenylchlor		$C_{16}H_{18}ClNO_2$ S	Chloroacetanili- -de Herbicides

Table 1. Structure of pesticides

메조 다공성 실리카에 흡착성을 보이는 농약 5가지에 대한 특성을 Table 1에 열거하였다.³¹⁾

3) SNEDDS 기술

약물전달체계(DDS) 기술이란 기존 의약품의 부작용을 최소화하려고 효능 및 효과를 극대화시켜 필요한 양의 약물을 효율적으로 전달할 수 있도록 하는 의학 기술로서 최근 나노 기술과 결합하면서 의약품뿐만 아니라 화장품 및 기타 산업계에서 새로운 부가가치를 창출하는 첨단기술의 한 분야로 자리 잡았다.

약물전달체계에서 약물을 담는 재료로는 고분자가 많이 사용되는데 최근에는 표적지향형 약물전달(Targeted drug delivery)의 개념을 도입 고분자 전달체와 질병이 발생한 부위와의 선택적인 반응(specific/selective interaction, or receptor-donor complex)을 통해 직접 약을 질병 발생 부위에 도달하게 하여 약물의 질병에 대한 효과뿐 아니라 약물의 효능을 극대화 시키려는 연구가 진행되고 있다.

이러한 표적지향형 약물전달체계는 세 부분으로 구성되어 있다. 첫째, 약물을 전달할 수 있는 수용성 고분자 전달체, 둘째, 약물 전달체가 우리가 원하는 부위와 선택적인 반응을 할 수 있는 물질(target moiety), 마지막으로 약물과 고분자 전달체가 표적부위까지 안전하게 운반될 수 있도록 고분자 전달체와 약물을 결합 시켜주는 (bioconjugated) spacer로 구성된다. 이를 통해 얻을 수 있는 장점으로서는 지용성 약물의 경우 약물이 물과의 용해도를 증가시킬 수 있고 protein이나 peptide drug의 경우 protein의 형태를 안정화 할 수 있으며, 항암제의 경우 부작용이나 복수약품 저항성을 줄일 수 있다. 특히 표적물질(target moiety)을 도입하여 약물 전달체가 치료하고자 하는 세포나 조직과 직접 선택적인 반응을 하기 때문에 종양의 크기가 작은 초기 단계에서도 사용이 가능하고, 훨씬 효과적으로 질병을 치료할 수 있다.

최근에는 DDS 기술 체계를 벗어나 나노 기술을 응용한 SNEDDS 기술 개발이 활기를 띠고 있다. 최근 관심을 갖는 분야 중 하나인 약물 전달용 나노 입자의 경우 그 응용범위는 입자 자체의 크기뿐만 아니라 입자의 고기능화에 연구의 초점이 맞추어진다.^{1,3,4)}

SNEDDS 방법은 Kommuru와 그의 동료들에 의해 처음 개발되었다.^{24,25)} 전형적인 SNEDDS 제조 방법에서는 활성 성분들을 오일이나 트리글리세라이드에 녹여 적절한 가용화제와 블렌딩 시키는 방법을 이용했었다. 그러나 오일에 대한 한정된 용해도로 인하여 소량만 포집되었고²⁷⁾, 시간이 지남에 따라 첨가제나 활성 성분이 비가역적인 침전을 형성하게 되었다.²⁸⁾ 따라서 현재 가역적으로 재결정화 된 반 고형 타입(semisolid type)의 물질을 제조하기 위한 SNEDDS를 연구에 관심이 모이고 있다.

4) 나노 에멀션

나노 에멀션이란 1 μm 이하 크기의 입자로 이루어진 에멀션을 말한다.(대체로 100-200nm) 이것은 입자의 크기가 작기 때문에 오일상과 연속상 사이의 굴절율 차이에 의해 투명하거나 반투명하게 보인다. 나노 에멀전은 열역학적으로 안정한 마이크로 에멀션과 (Micro Emulsion)과 구별되어야 한다. (투명 또는 반투명하고 크기는 5-50nm)

일반 마이크로 에멀션에 비해 나노 에멀션은 잘 변형되지 않는다. 즉, 더 좋은 안정성을 갖게 된다. 따라서 표면에 응집이 최소화되고 어떠한 유합도 막을 수 있다. 나노 에멀션의 주된 장점 중 하나는 활성 성분들의 전달 효율성이 좋다는 것이며 큰 표면적을 가진 작은 입자들은 효과적으로 피부에 전달될 수 있다. 또한 이들 작은 입자들은 고르게 피부 표면을 덮을 것이고 피부 표면의 거친 조직을 통해서도 침투 될 것이다.

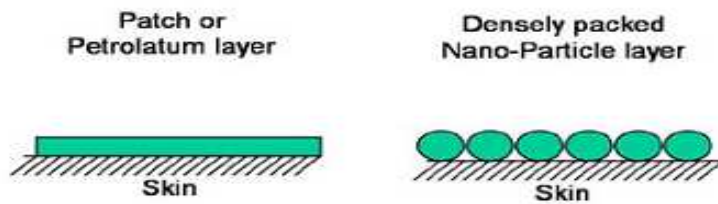


Figure 7. Particle size of nano emulsion

나노 입자를 제조하기 위한 계면화학적 방법은 유화제의 HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)조절로 이루어지며 여기에는 반전 유화법, 전상온도 유화법, D상 유화법, 액정 유화법 등이 있다, 기계적인 방법으로는 고 전단력, 고압을 걸어 줄 수 있는 고압유화기를 사용하는 방법이 있다.

기존의 나노 에멀전의 유화방법은 고압 균질기 (Homogeniser)을 이용하며 나노 에멀전의 형성은 주화학종의 특성과 작용으로 나누어지며, PIT(Phase

inversion temperature) 법칙을 이용하여 유화시킨다. 본 연구에서는 전상 온도 유화법을 이용하였다. 이는 Shinhoda와 Friebg가 제안한 PIT(Phase Inversion Temperature)를 이용하는 것으로 일반적으로 PIT에 가까워지면, 계면장력이 10^{-4} mN/m 정도로 매우 낮은 값이 되기 때문에 PIT 보다 2 ~ 4 °C 가량 낮은 온도에서 유화가 이루어지게 한 후 빠르게 냉각시켜 나노 에멀션을 제조한다는 것이다.²⁹⁾

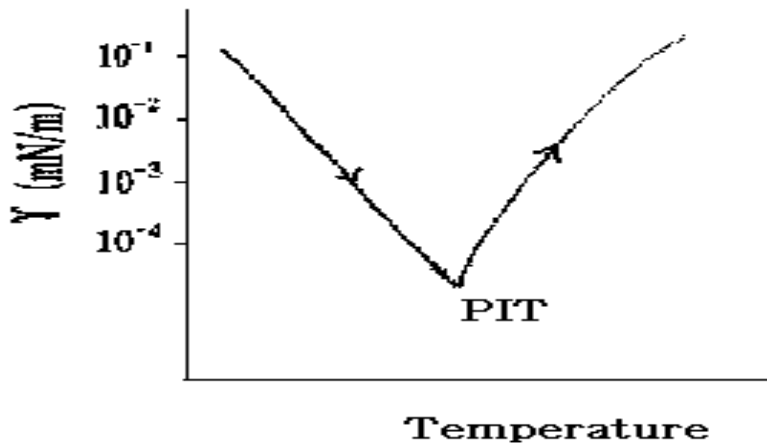


Figure 8. Schematic representation of variation of interfacial tension with temperature

PIT 에 인접한 온도에서 유화가 시작되면 낮은 계면 장력에 의해 유합이 촉진되어 입자의 직경이 매우 빠르게 증가하므로 나노 에멀션을 만들기 위해서는 PIT 보다 2 ~ 4 °C 가량 낮은 온도에서 에멀션을 제조하는 것이 중요하다. 빠른 냉각으로 O/W 계에서 W/O가 형성되기 때문에 PIT 이상의 온도에서 유화작용으로 작은 입자들이 형성되지 않는다. 따라서 아주 작은 입자를 만든다는 것은 일반적으로 매우 어렵기 때문에 많은 양의 에너지나 계면활성제를 사용해야 한다는 단점이 있다. 그러므로 현재 나노 에멀션을 만드는 데 고압 유화기(Homogeniser)를 이용하는 고압유화기술이 주로 이

용되는데 이것은 최소량의 유화제를 사용하면서도 안정한 나노 입자를 제조할 수 있는 장점을 갖고 있어 신제형을 개발하는 연구에 많이 활용되고 있다. 본 연구에서는 기능성 물질인 농약을 나노 에멀전화하여 메조다공성 실리카에 포집하였다.

Ⅲ. 실험

1. 시약

표준물질로 분석에 사용한 농약 표준품 Thiamethoxam과 Imidacloprid, Pyroquilon은 Labour Dr. Ehrenstorfer로부터 구입하였고 또 다른 농약표준품 cyhalofop-butyl과 Theynlchlor은 Wako사로부터 구입하였다

합성을 위한 HMDS(hexamethy disilazone)과 TEOS(tetraethyl orthosilicate)는 Degussa로부터, 공중합체 고분자 계면활성제 poly(ethylene oxide-propylene oxide (PEO-PPO))계인 P-64는 그린소프트캠(Korea)에서 구입하여 사용하였다. 염산은 J.T Baker, 제품을 구해서 사용하였다. HPLC분석을 위한 이동상 원료인 메탄올은 J.T Baker사에서 HPLC grade, 2-4 pentanedione은 Acros organics 사에서, 구입하였다. 실험에 사용된 물은 모두 3차로 여과된 초순수 증류수를 사용하였다.

2. 분석기기 및 장치

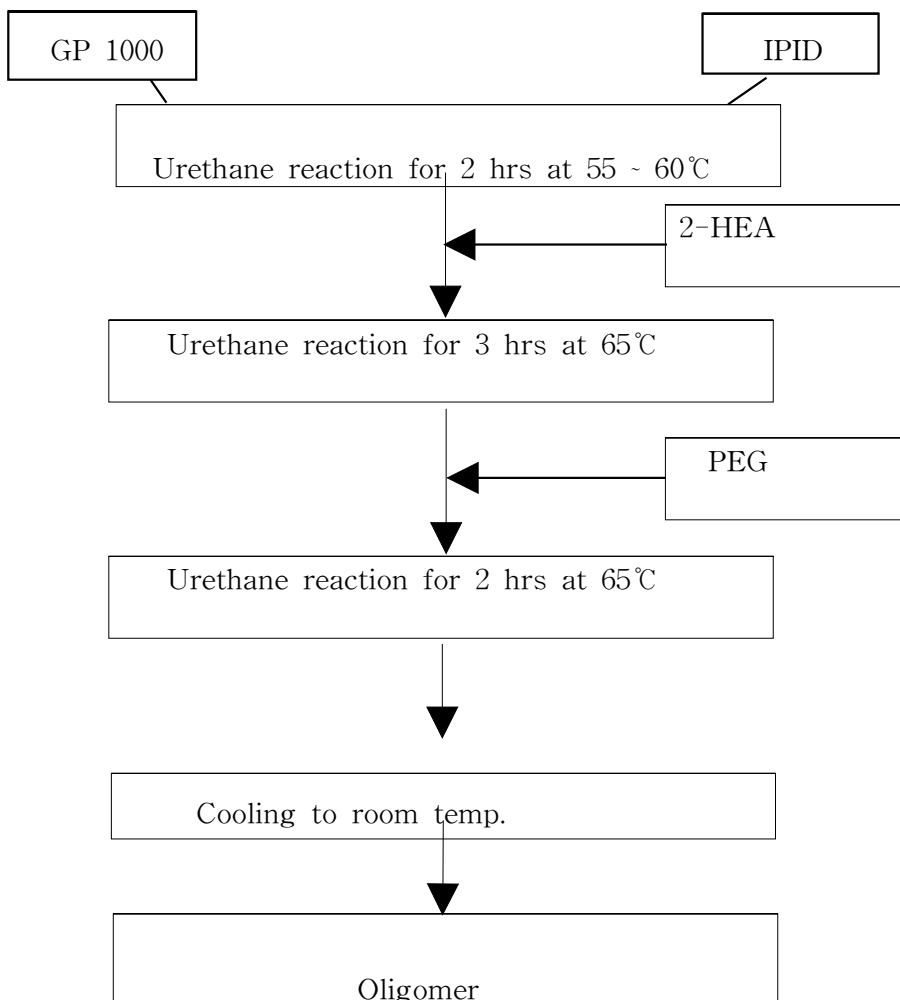
고성능 액체크로마토그래피-다이오드 어레이 검출기(HPLC, DAD-detector)는 autosampler가 부착된 Agilent 사의 HP series 1100을 사용하였다. X선 회절분석기 (XRD X-RAY Diffractometer)는 Rigaku사의 D/MAX 2200모델을 사용하였다. Shaker는 Eyelar사의 FMS-1000을 사용하였고, 진공펌프는 A.O.Smith 사의 제품을 이용하였다. 원심분리는 한일사의 HA500을 사용하였고 Auto Homomixer는 Tokushukika사의 제품을 사용하였고 microfluidizer는 Microfluidics사의 M110F 모델을 사용하였다. UV Spectrophotometer는 Hewlett packard사의 HP8453모델을, 믹서는 Thermodyne사의 Maxi Mix II 를 사용하였다.

3. 실험과정

3-1 메조다공성 실리카 합성

1) 양쪽성 올리고머의 합성

메조 다공성 실리카 합성에 첨가하는 양쪽성 고분자 올리고머의 합성을 Scheme 1에 나타내었다. Polypropylene glycol(GP1000) 130.19g을 isophorone diisocyanate 130.19g과 함께 첨가하고 45-50℃에서 2시간 반응시켰다. 주석 화합물 촉매 0.02g을 첨가하여 65℃로 유지시켜 반응을 3시간 동안 교반하여 반응시켰다. 이 온도에서 2-hydroxyethylacrylate(2-HEA) 45.34g과 촉매 0.02g을 더 첨가하여 2시간 교반, 반응시킨 후 다시 polyethylene glycol 128.84g 과 촉매 0.02g을 첨가하고 3시간 반응을 지속했다. 반응은 적외선 분광기를 이용하여 잔여 -NCO(isocyanate)가 없음을 확인 한 후 종결했다.



Scheme 1. Synthesis of amphiphilic oligomer

2) 비이온성 계면활성제를 이용한 메조 다공성 실리카의 합성.

P-64(ethylene oxide- propylene oxide (PEO-PPO)) 계면활성제를 사용하여 메조다공성 실리카를 합성하였다. 용매인 물 각각 200ml에 P-64 20g 과 앞에서 합성한 양쪽성 올리고머 0.5g과 1g을 각각 첨가하고 30분 가온(50-60℃)하면서 교반시켰다. HMDS 1g과 TEOS 20ml를 가하고 염산을 촉매로 12시간 가수분해 하였다. 가수분해 후 다공성 소결 유리 깔때기로 감압펌프를 사용하여 여과하고 물로 2회 이상 세척한 후 75℃에서 건조시킨 후 130℃에서 열처리 하였다.

3-2. 농약 흡착 및 탈착 실험과정

1) 농약의 농도와 시간에 따른 흡착실험

(1) 농약 표준 용액의 제조

표준품(5가지)를 각각 용매(물:메탄올=30:70 V:V)에 녹여 200ppm용액을 만든 후 각각 농도별(20-150ppm)로 희석하여 사용하였다. 표준용액은 -20℃인 어두운 장소에서 보관하였다. 또한 제조한 농약의 최대흡수 파장을 알기위해 UV로 분석하여, λ_{MAX} 를 찾고 Diode array Detector를 이용해 검량곡선을 작성하였다.

(2) 흡착 과정

각 농도 용액 일정량 (10ml)을 취하고, 합성된 메조다공성 실리카를 각각 0.5g을 첨가한 후 교반 시킨 후 (시간에 따라) 원심 분리하여 일정 상등액 (0.2ml)을 취했다.

(3) HPLC분석

앞에서 취한 상등액을 0.2ml vial에 취하여, HPLC/UV(detector)로 분석하였다. 컬럼은 역상 컬럼인 LUNA C18이며 이동상으로는 Methanol: Water(7:3) 혼합용액을 1시간 sonication 시켜 degassing 시킨 후 filtering(Milipore) 하여 사용하였다. 분석 조건은 Table 3와 같으며 파장은 농약의 주요 피크를 나타

내는 254 nm로 고정시켰다. 분석에 관한 조건을 Table 3에 정리하였다.

* Coulmn : LUNA C18 250 x 4.60 mm

* Solvent : Methanol : Water (7:3)

* Injection volume : 10 μ l

* Run time : 15 min

* Flow rate : 1.0 ml/min

* Coulmn temperature: room temp.

* Detector : UV-detector (254nm)

Table 3. The analysis condition of HPLC

(2) 포집이 된 농약의 탈착 실험

농약이 포집된 실리카의 잔여물을 건조시킨 후 용매(물 : 메탄올= 3:7) 를 10ml를 넣고 shaker에서 3시간 탈착 후 그 양을 확인하였다.

3-3. SNEDDS 방법을 이용한 농약의 포집

(1) 농약의 나노 에멀션 용액의 제조

농약을 나노 크기로 분산시켜 안정화된 에멀션 용액을 제조하기 위해 먼저 소수성의 유상용액과 친수성의 수상 용액을 각각 제조한 후, 두 용액을 혼합하여 제조하였다.

① 유상 용액의 제조

에탄올 100g에 수소화된 포화 레시틴(SMS-3) 2g과 Caprylic/captriglyceride(MCT) 20g을 첨가하여 약 80℃로 가열하여 녹인 후 상온으로 냉각시켰다.

② 수상 용액의 제조

용매(methanol: water=7:3) 100ml에 각각 2개의 농약 2가지(Imidacloprid와 Thiamethoxam)을 각각 0.015g씩을 취하여 녹인 용액(A), 3가지 농약(Pyroquilon, Thenylchlor, Cyhalofop-butyl)각각 0.015g을 녹인 용액(B)에 킬레이트제인 disodium EDTA 0.01g, Sodium Ascorbyl phosphate(SAP) 0.05g과 물 57g을 각각 첨가하여 약 80℃로 가열하여 녹인 후 상온으로 냉각시켰다.

③ 유상 용액에 수상 용액을 첨가하고 호모 믹서로 5분이상 충분히 교반하여 균일하게 혼합시켰다.

④ 이 용액을 Microfluidizer로 1000psi 이상의 압력에서 연속 3회 통과시켜 나노 에멀션 용액을 제조하였다.

(2) 비이온성 계면활성제를 주형으로 하는 메조다공성 실리카 복합체의 농약 포집

비이커에 농약 나노 에멀션 용액 5g(A), P-64g 2.5g 양쪽성 올리고머 1g과 물 200ml를 넣고 30분간 교반 시켰다. 별도의 다른 비이커에 각각 TEOS 12g 에탄올 2g, 2-4 pentanedion 1g 을 넣고 10분간 교반시킨 후 염산 1ml을 첨가하고 다시 10분간 반응시켰다. 이 용액을 비이커에 첨가하여 교반 후 계속해서 40-50℃에서 약 16시간 동안 교반시켰다. 그 후에 다공성 소결 유리칼때기로 여과하고 물로 2회 이상 세척한 후 자연 건조시켰다. 농약 나노 에멀션 용액 (B)도 위와 같은 방법으로 포집시켰다.

3-4. 메조 다공성 실리카 복합체의 분석

합성한 메조 다공성 실리카와 농약을 포집한 실리카 복합체의 형상과 구조는 XRD와 BET를 이용하여 관측하였다. 동공의 크기는 X선 회절 분석기를 이용하여 계산되는데, Bragg 식 $2d\sin \theta = n\lambda$ 를 이용한다. X-선 회절 분석 조건은 1° 의 low angle, 분당 0.1° 의 scanning rate, 그리고 $1-7^\circ$ 의 2θ 영역에서 측정하였다. X-선 광원은 Cu K α 선으로 파장은 1.45\AA 이다.

3-5. 포집된 농약 탈착에 대한 정량분석

메조 다공성 실리카 복합체에 포집되었던 농약을 용매로 탈착시켜 HPLC를 이용하여 앞서 분석한 방법과 동일하게 분석 정량하였다. 포집이 된 실리카 복합체를 0.5g 취하여 용매(Methanol: water=7:3)를 10ml 첨가후, 교반기에 넣어 5분, 15분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간 별로 동공 속에 있는 농약을 추출하였다. 시간별로 추출한 용액을 HPLC로 분석하였다. 이동상으로는 (Methanol: water=7:3)을 1시간 Sonication 시킨 후 사용하였다. HPLC 조건은 앞서 언급한 Table 3과 같다.

IV. 결과 및 고찰

1. 합성한 메조 다공성 실리카의 형태

J. Y. Kim등은 amphiphilic polyurethane particles을 물에 분산시킨 수용액을 사용하여 oil에 오염된 soil-washing process에 대해서 연구한 결과, 계면활성제를 CMC 농도 이상으로 사용하여 soil을 washing하는 경우보다 polyurethane particles 분산된 수용액이 더욱 효과적이라 보고하였다. 그러나 amphiphilic polyurethane을 흡착제로 사용하기 위해서는 흡착제가 고체상이어야 하며 amphiphilic polyurethane의 담체가 화학적으로나 물리적으로 안정한 물질이어야 한다. 본 연구에서는 amphiphilic acrylic urethane (AAU) oligomer가 함침된 메조 다공성 실리카를 합성하여 흡착제를 사용하였다.

메조 다공성 물질의 주형으로 사용된 양쪽성 올리고머를 합성하였다. FT-IR과 GPC를 이용하여 합성된 올리고머의 화학적 구조와 분자량을 측정하였다. Figure 9은 양쪽성 올리고머의 화학적 구조이다. Figure 10은 올리고머와 단량체의 FT-IR 측정 결과이다.

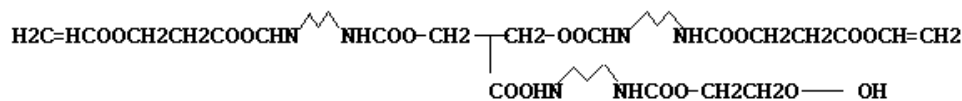


Figure 9. Idealized structure of the amphiphilic oligomer synthesized

IPID를 적외선 분광기로 분석한 Figure 10의 첫 번째 피크는 합성한 올리고머의 결과인 세 번째 피크에서는 거의 나타나지 않았으며, 이러한 결과로부터 우레탄 반응이 완결되었음을 확인 할 수 있었다.

올리고머의 합성 반응은 FT-IR을 이용하여 잔여 -NCO(isocyanate)기가 거의 없음을 확인한 후 반응을 종결하였다. IPDI(isophorone diisocyanate)의 -NCO기와 2-HEA(2-hydroxy ethylacrylate)의 -OH기에 의한 우레탄 반응으로 양쪽성 올리고머의 합성 여부를 판단 할 수 있다. -N=C=O-의 stretching 이 2260cm^{-1} 부근에서 나타난다.

메조 다공성 실리카를 극성 용매에 녹아 있는 탄화수소 화합물의 흡착제로 사용하고자 할 경우에 1)메조 동공에 있는 계면활성제와 hydrocarbon 사이의 상호작용 2)실리카 표면과 hydrocarbon 사이의 상호작용 3)실리카 표면의 hydrophobic/hydrophilic 특성에 따른 극성용매의 wetting 특성을 고려해야 한다. 메조 다공성 실리카 흡착제표면이 소수성 특성이 크면 용매인 물과 실리카의 wetting특성이 감소하는 경향이 있어서 흡착제로의 응용성면에서는 문제점이 있다. Y. X. Zaho등은 메조 다공성 실리카 동공에 계면활성제가 포함된 경우와 포함되지 않은 경우에 대해서 물에 용해된 유기화합물의 흡착 특성을 비교 연구한 결과, 메조 동공에 계면활성제가 포함되어 있는 경우

가 exchanged나 calcined mesoporous silica보다 흡착특성이 더 크다고 보고 하였다.

메조 다공성 실리카의 흡착 특성은 메조 동공의 크기와 구조에 의존하므로 XRD를 이용하여 합성한 실리카 메조 동공의 구조적 특성을 확인하였다. 동공의 크기는 Bragg 식인 $2d \sin\theta = n\lambda$ (d=동공의 직경)로부터 계산할 수 있으며, 동공의 직경이 커질수록 2θ 값이 작은 위치에 XRD 회절결과가 나타난다.

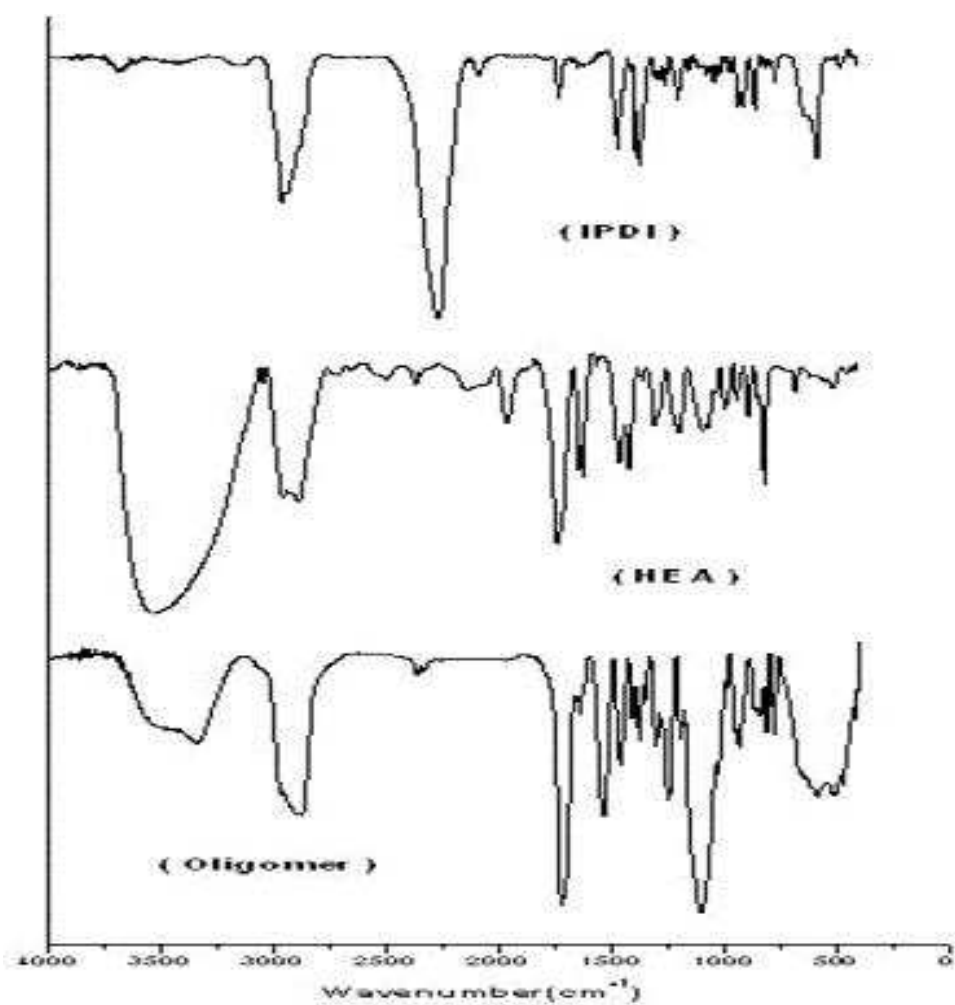


Figure 10. FT-IR spectra of amphiphilic oligomer

(A: IPDI, B: HEA, C: Amphiphilic oligomer)

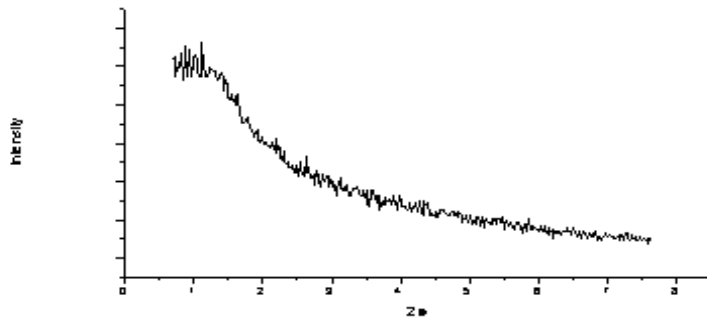


Figure 11. XRD spectrum of mesoporous silica synthesized with non-ionic surfactant, p-64 and oligomer 0.5g.

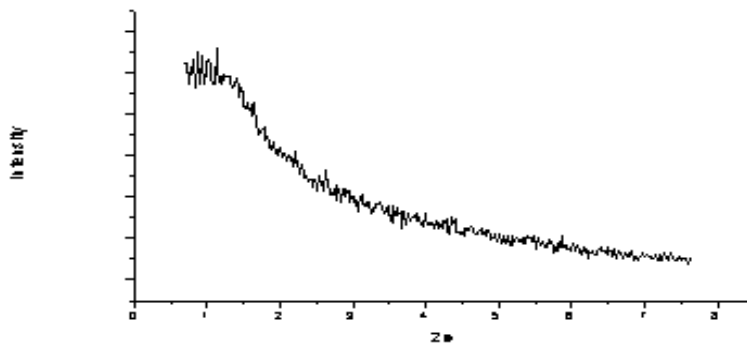


Figure 12. XRD spectrum of mesoporous silica synthesized with non-ionic surfactant, p-64 and oligomer 1g.

본 연구에서는 먼저 올리고머의 양에 따른 메조 다공성 실리카의 메조 동공 특성을 비교하고자 올리고머의 첨가량을 변화시키면서 메조 다공성 실리카를 합성하고 이 시료를 XRD로 측정하였으며, 이 측정결과를 그림 11과 12에 나

타내었다. 올리고머의 첨가량이 증가할 수록 동공의 크기는 크게 증가하지 않으나 조금 증가함을 알 수 있었고, 메조 동공의 구조는 비교적 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 본 연구에서는 올리고머의 첨가량에 따라 동공의 크기가 크게 달라지지 않으므로 첨가량을 0.5g으로 고정하여 실험하였다.

BET Surface Area는 $453\text{m}^2/\text{g}$ 이며 표면적이 큰 것으로 보아 다공성을 확인할 수 있었고 Average Pore diameter는 23Å 으로 이 동공의 크기가 메조 다공성임을 확인하였다.

2. HPLC을 이용한 농약 표준용액의 검량곡선

실리카에 흡착성을 보이는 5가지 농약(Imidacloprid, Pyroquilon, Thenylchlor Thiamethoxam, Cyhalofop-butyl,)에 대한 표준품을 농도별로 제조하여 분석하고, 검량곡선을 작성하였다. 이 검량곡선을 바탕으로 흡착되는 농약의 농도를 정량하였다. 표준용액의 범위는 10-150ppm이며, 상관계수는 0.99이상으로 양호한 직선성을 나타내었다.

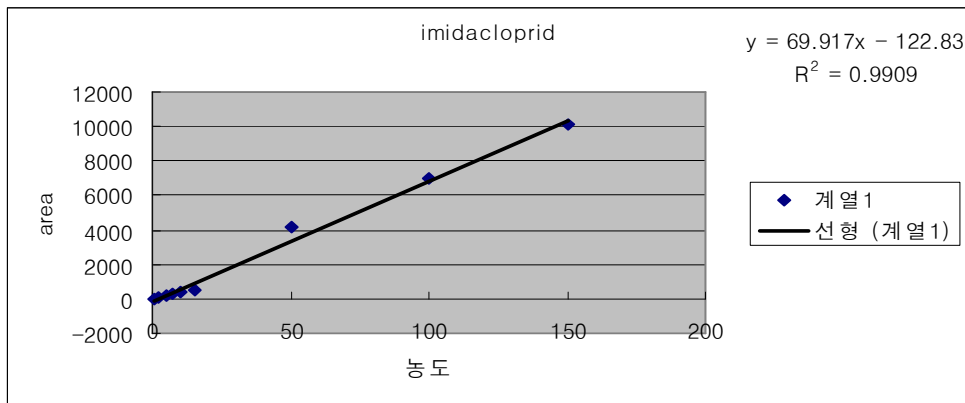


Figure 13. Calibration curve of Imidacloprid

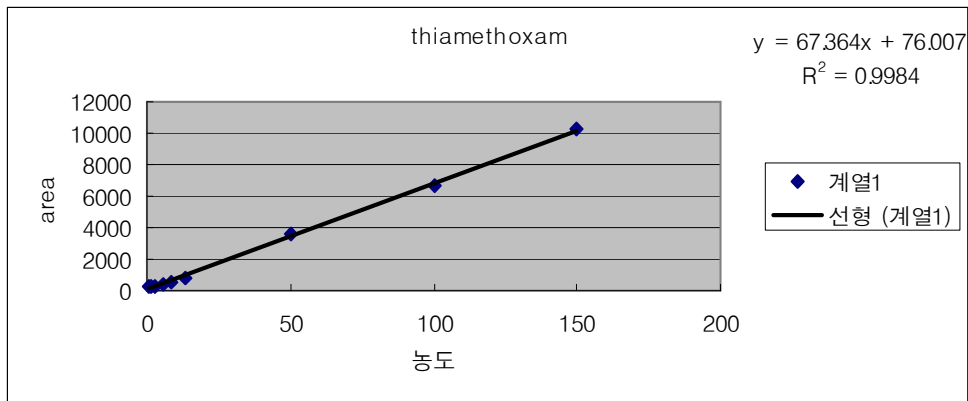


Figure 14. Calibration curve of Thiamethoxam

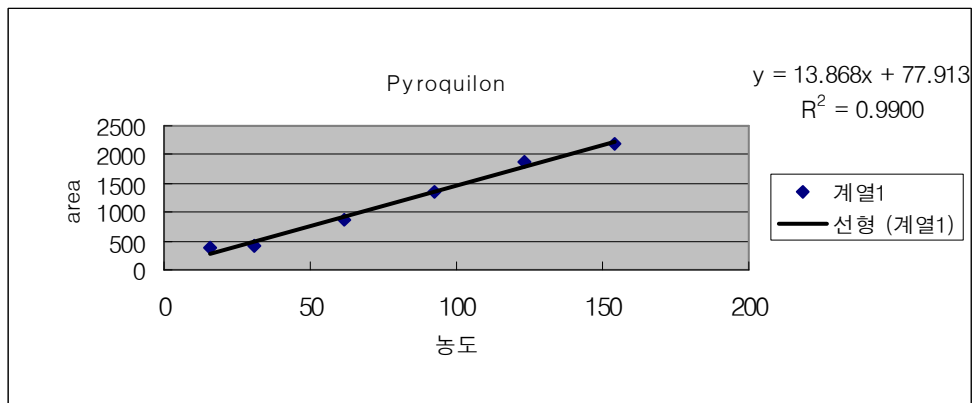


Figure 15. Calibration curve of Pyroquilon

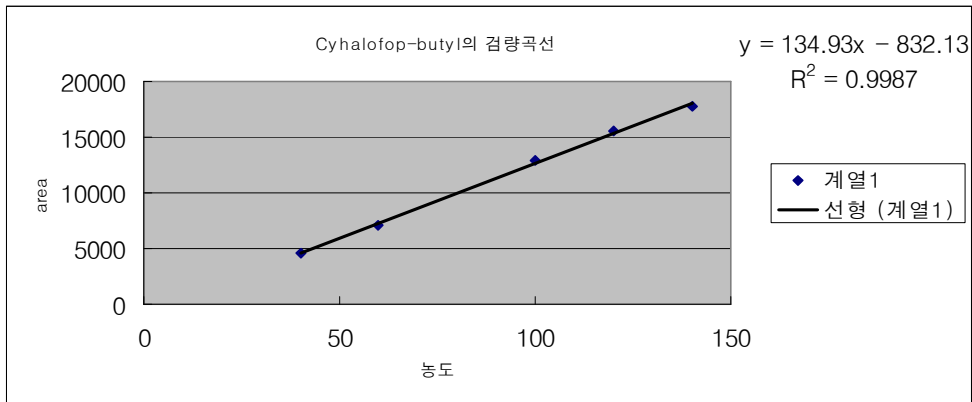


Figure 16. Calibration curve of Cyhalofop-butyl

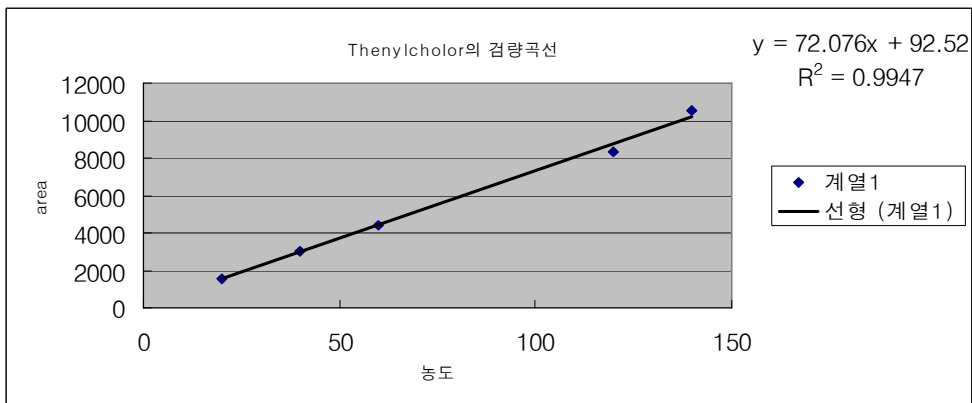


Figure 17. Calibration curve of Thienlchlor

3. 메조 다공성 실리카의 농약 흡착률 비교

3-1. 농도에 따른 메조 다공성 실리카의 흡착률

농약을 농도별로 제조하여 합성한 메조 다공성 실리카에 대한 흡착정도를 알아보았다. 분석결과 5가지 농약 모두 100ppm부근(100-120ppm)이 가장 흡착률이 높았고 따라서 이 농도로 고정시켜 시간에 따른 흡착률을 비교하였다.

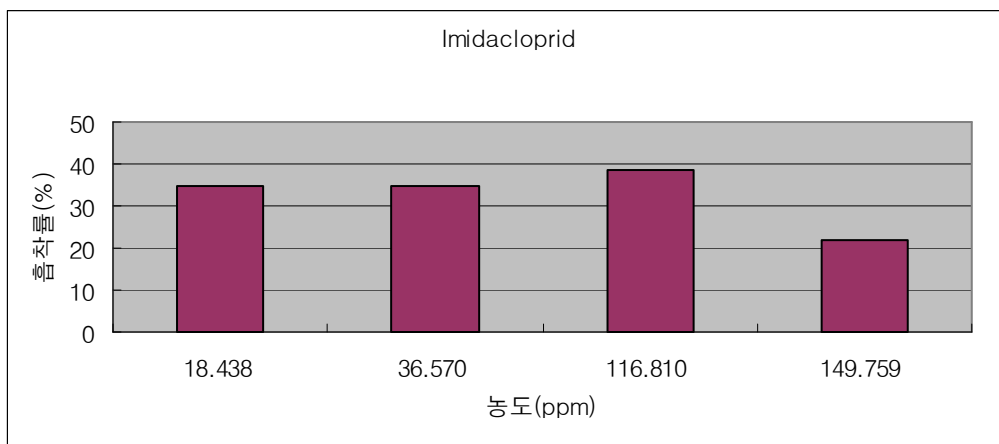


Figure 18. Rate of adsorption(%) by imidacloprid(ppm)

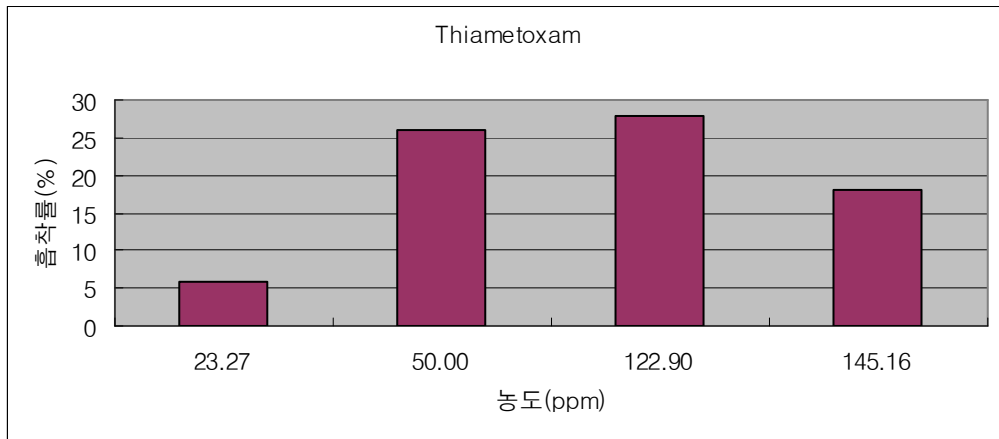


Figure 19. Rate of adsorption(%) by Thiamethoxam(ppm)

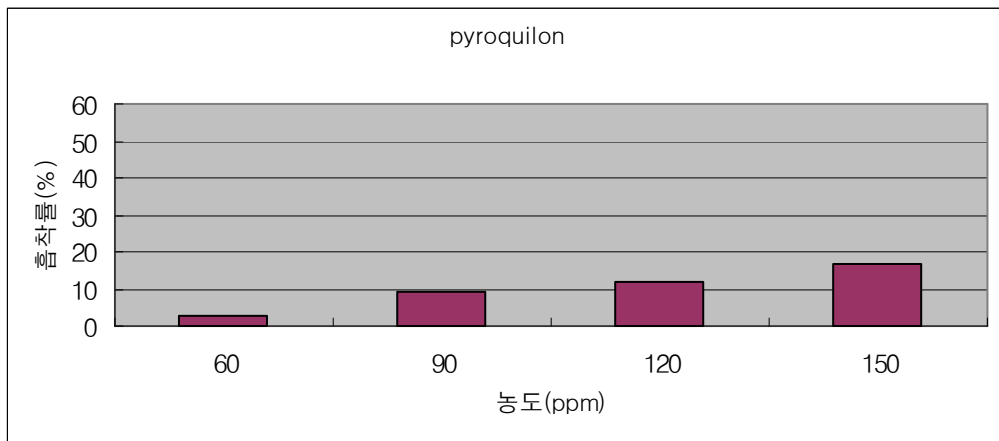


Figure 20. Rate of adsorption(%) by Pyroquilon(ppm)

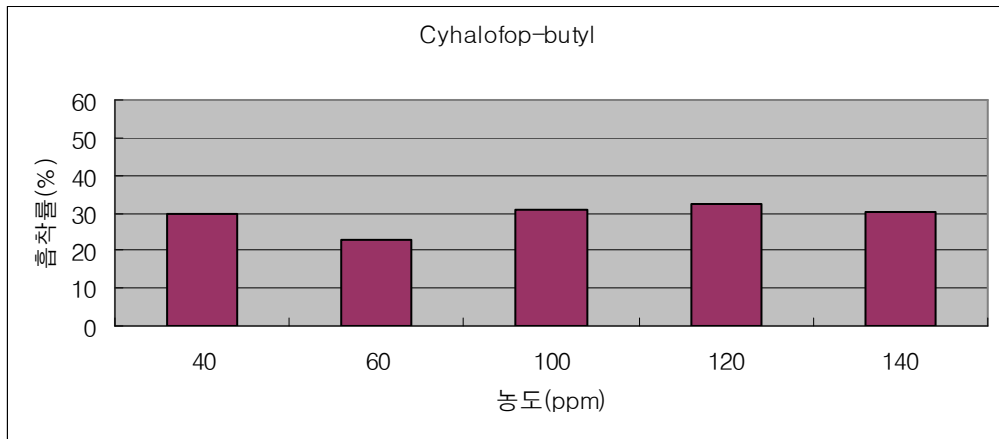


Figure 21. Rate of adsorption(%) by Cyhalofop-butyl(ppm)

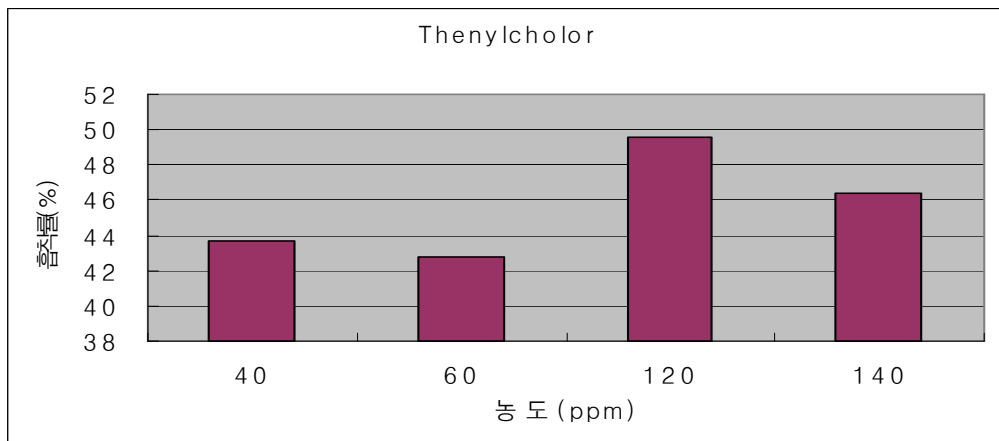


Figure 22. Rate of adsorption(%) by Thenylcholor(ppm)

5가지 농약중에 흡착률이 가장 높았던것은 Thenylcholor이며, 가장 흡착률이 떨어지는 것은 Pyroquilon 이다. 가장 흡착률이 좋은 농도로 고정시켜 이번에는 시간에 따른 흡착률을 비교해 보았다.

3-2. 시간에 따른 메조 다공성 실리카의 흡착률

시간에 따른 각 농약의 흡착 농도를 비교 한 결과 시간이 지남에 따라 메조 다공성 실리카에 흡착된 양이 많아져서 기존의 농도에서 점점 감소하는 결과가 나타났다. 특히 흡착후 3시간이 가장 많이 흡착을 한 것으로 나타났다.

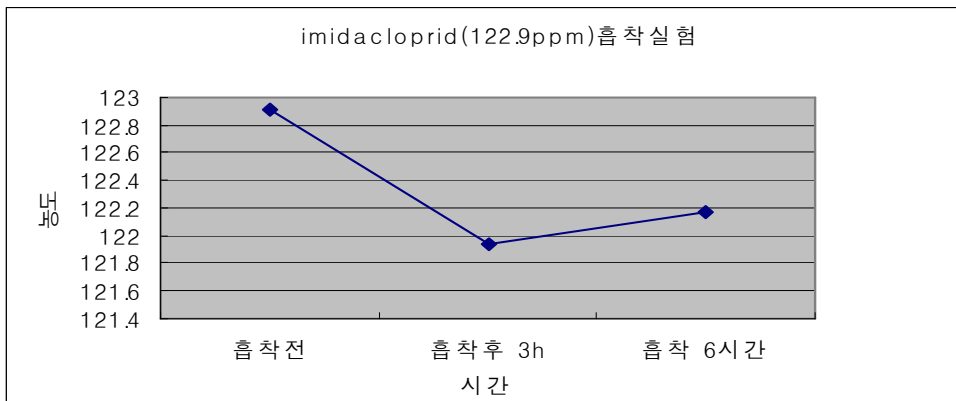


Figure 23. Concentration by time of Imidacloprid

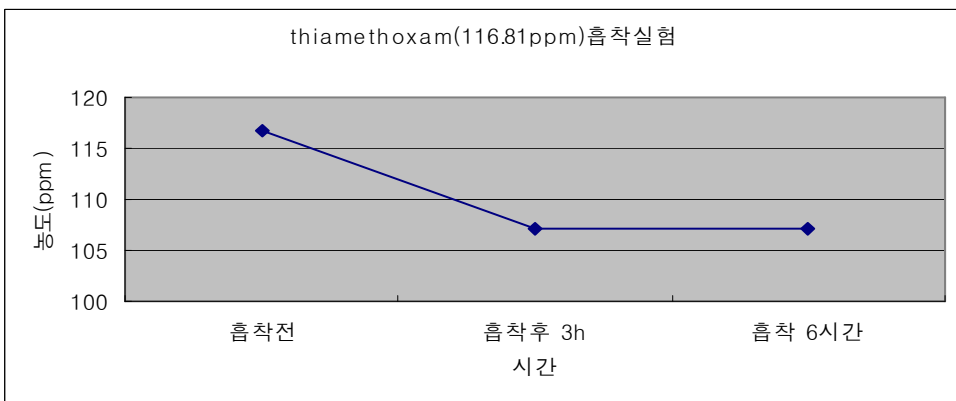


Figure 24. Concentration by time of Thiamethoxam

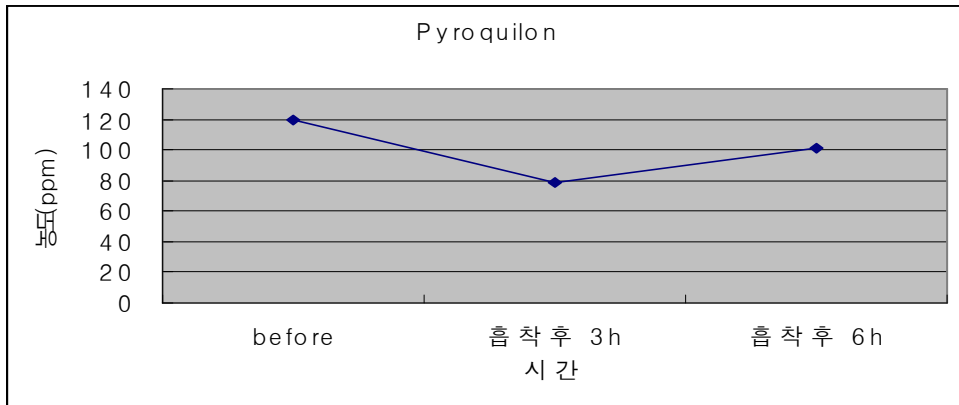


Figure 25. Concentration by time of Pyroquilon

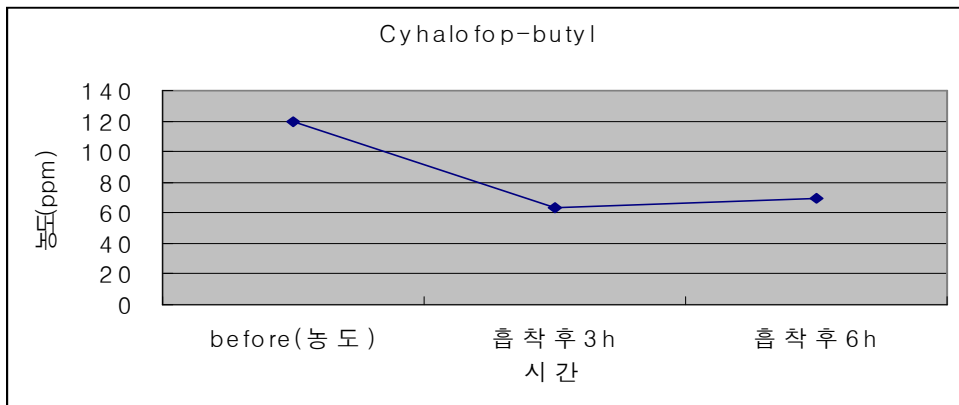


Figure 26. concentration by time of Cyhalofop-butyl

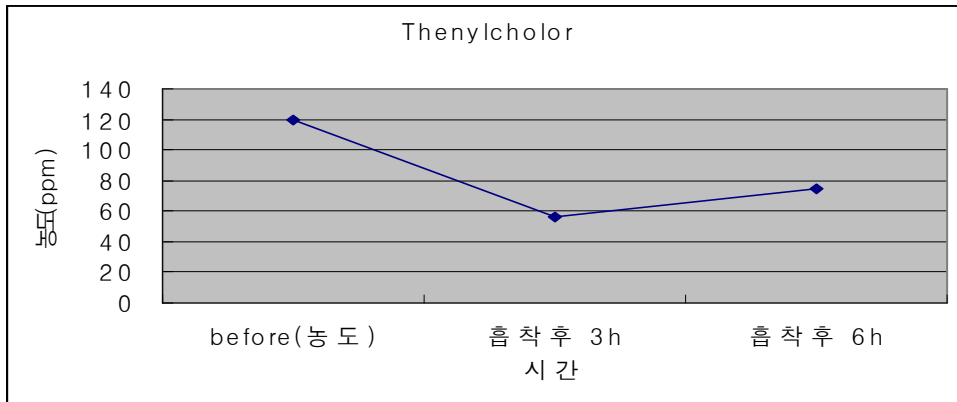


Figure 27. concentration by time of Thenylchlor

3-3. 메조포러스 실리카에 포집된 농약의 탈착

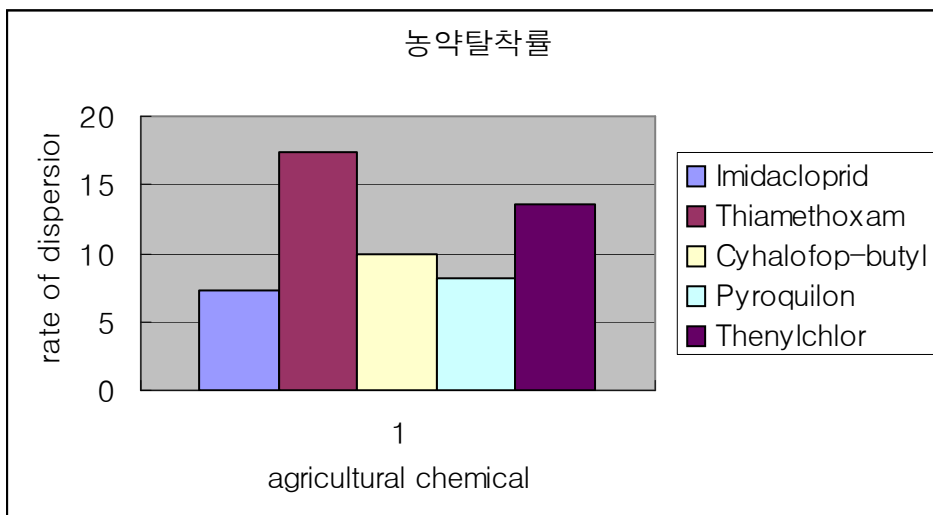


Figure 28. Rate of dispersion by agricultural chemicals.

포집된 농약을 용매로 녹여 3시간 탈착 시킨 후 HPLC를 이용하여 분석한 결과 Thiamethoxam이 약 17%의 탈착률을 보였다.

3-4 SNEDDS 방법으로 농약을 포집한 메조 다공성 실리카

합성한 실리카 복합체 A, B 안에 포집되어 있는 농약들은 서로 상호작용이 없음을 HPLC로 분석하므로써 확인하였다.

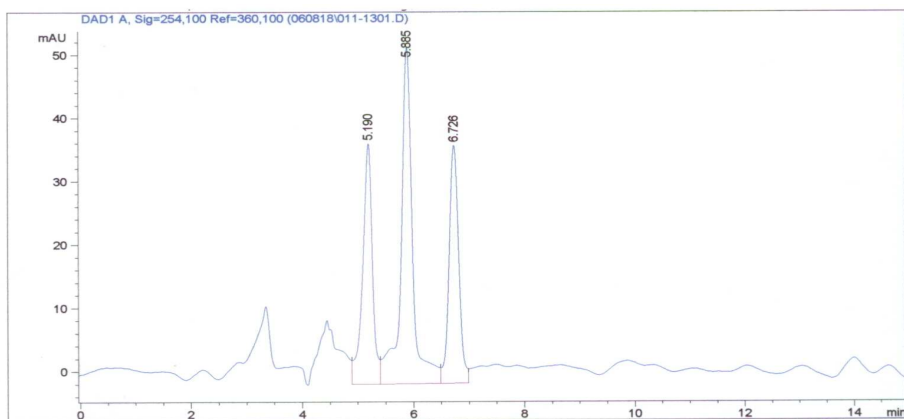


Figure 29. HPLC spectrum A

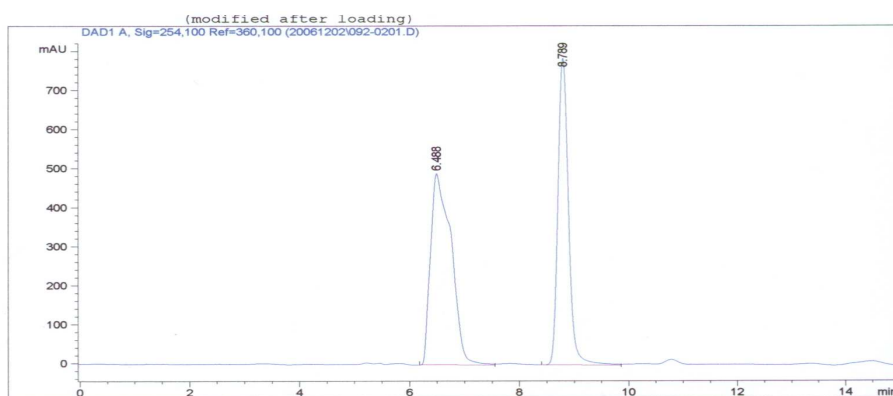


Figure 30. HPLC spectrum B

3-5 SNEDDS 방법으로 포집한 농약의 흡착성 비교

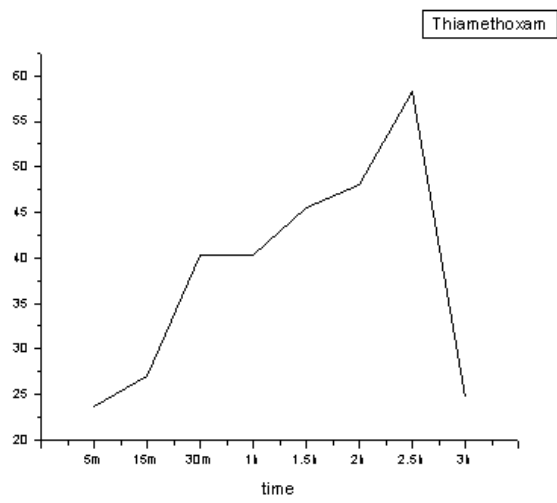


Figure 31. Rate of desorption by time(thiamethoxam)

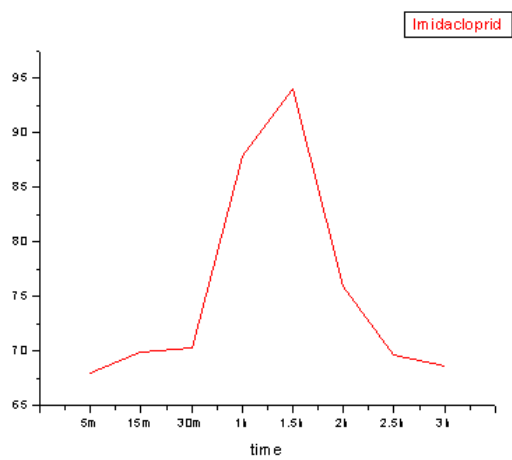


Figure 32. Rate of desorption by time(imidacloprid)

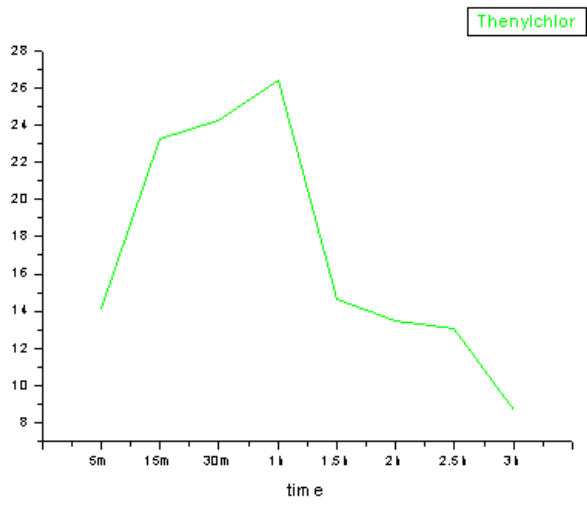


Figure 33. Rate of desorption by time(thenylchlor)

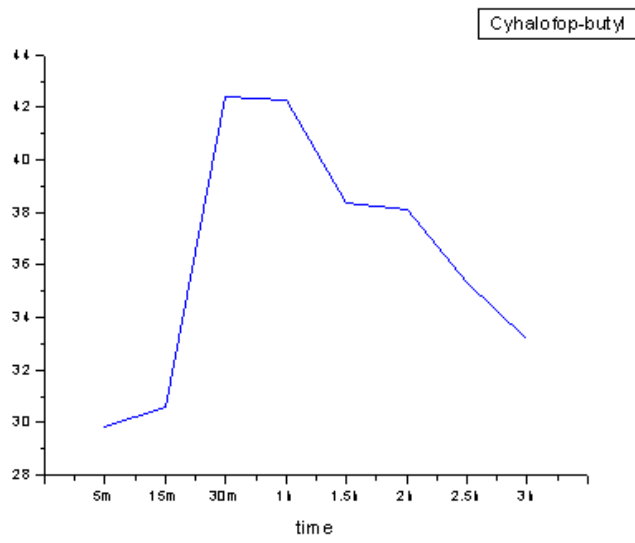


Figure 34. Rate of desorption by time(Cyhalofop-butyl)

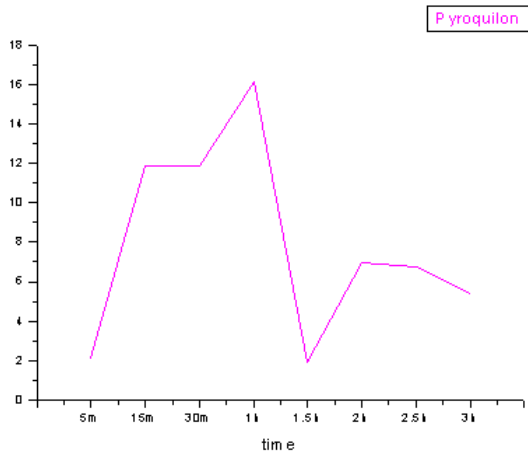


Figure 35. Rate of desorption by time(pyroquilon)

5가지 농약을 SNEDDS 방법으로 포집한 결과 탈착한 량(흡착률)이 가장 높은 것은 농약 Imidacloprid이며 가장 낮은 것은 Pyroquilon으로 확인되었다.

3-6. 농약의 포집량 비교

단순 흡착 방법과 SNEDDS 방법의 포집량을 비교한 결과 화합물 종류에 따라 다양한 결과를 나타낸다.

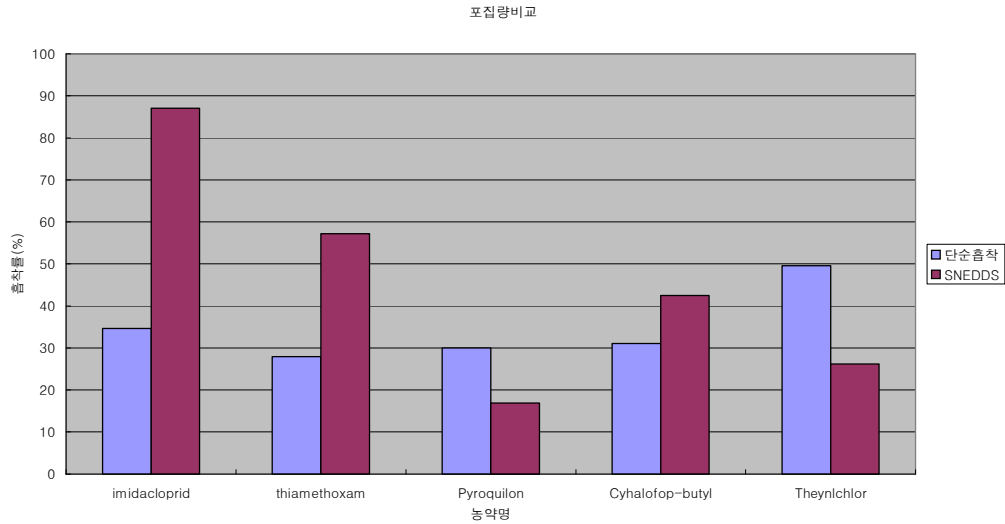


Figure 36. Simple adsorption method vs SNEDDS

탄화수소 화합물과 흡착제 사이의 상호작용은 다음과 같은 상호작용을 고려해야 한다. 1) 수소 결합, 2)쌍극자-쌍극자 상호작용, 3) 분산력. 뿐만 아니라 4) π - π 상호작용도 고려해야 한다. 본 연구에서 사용한 농약이나 흡착제인 올리고머는 이온성이 아니므로 정전기적 상호작용은 고려하지 않아도 좋으나 모두 극성 화합물이므로 쌍극자-쌍극자 상호작용을 고려해야 한다. 그러나 이 상호작용 뿐만 아니라 농약의 구조(steric effect)적 효과에 따라서 흡착 특성도 역시 달라질 것으로 판단된다. 이러한 점들과 메조 다공성 흡착체의 동공 구조적 특성을 고려하여 농약의 흡착특성을 좀 더 체계적으로 연구하면 탄화수소 화합물의 종류에 따른 흡착 특성을 정확히 파악할 수 있고 다양한 분야에 응용할 수 있으리라 생각된다.

V.결 론

본 연구에서는 농약을 메조 다공성 실리카를 포집체로 사용하여 효과적인 흡착성에 대하여 비교하였다. 메조 다공성 실리카를 합성하여 단순 흡착제로써의 효율을 비교했을 뿐 아니라, SNEDDS를 이용하여 포집체로서의 메조 다공성 실리카의 응용성을 확인하였다. BET와 XRD로 표면적과 동공 크기를 얻어 메조 크기임을 확인하였고, 포집의 정도를 확인하기 위해 UV detector가 장착된 HPLC를 이용하여 함량을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 양쪽성 고분자 올리고머와 비이온성인 계면활성제 P-64를 주형으로 합성한 Silica gel이 균일한 크기의 분말형태로 얻어졌고 이것을 흡착제로 사용하여 농약 25여종에 대한 흡착성 여부를 분석하였다. 이 중에서 실리카에 대한 뚜렷한 흡착성을 보이는 것은 5종(Imidacloprid, Thiamethoxam, Pyroquilon, Cyhalofop-bytyl, Thenylchlor)이다.

2. 농약 표준품 5종을 농도별로 제조하여 검량곡선을 작성한 후, 농도에 대한 메조 다공성 실리카의 흡착성을 비교한 결과 (10-150ppm) 비교적 고농도인 100-120ppm에서 가장 흡착성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 따라서 가장 흡착이 잘 되었던 농도로 고정을 시킨 후 시간에 따르는 흡착률을 알아보았다. 시간은 1시간-6시간까지 흡착을 시킨 후 그 결과를 HPLC를 이용하여 분석하였고, 3시간에서 가장 흡착성이 뛰어난 결과가 나타났다.

Thenylchlor가 약 50%의 흡착률로 가장 높게 나타났다. 양쪽성 올리고머를 합성하고 보조계면활성제로 사용한 결과 올리고머가 소수성부분과 친수

성 부분을 모두 갖고 있어 분자량이 큰 비극성 물질들을 포집하는데 큰 역할을 함을 알 수 있었다.

3. 비이온성 계면활성제 P-64를 주형으로 하여 SNEDDS 방법으로 농약을 포집한 경우 포집량이 앞서 단순한 흡착 보다는 훨씬 높은 흡착량 (최고흡착률 87%)을 나타내는 것을 확인하였다.

본 연구 결과 농약을 효과적으로 포집할 수 있는 방법은 메조 다공성 실리카를 단순 흡착, SNEDDS방법으로 포집할 수 있었기에 균일한 크기의 메조포어와 높은 표면적을 갖는 메조포러스 물질은 흡착/분리에서부터 나노입자의 합성에 이르기까지 광범위한 응용 가능성을 기대해본다.

참 고 문 헌

1. IUPAC Manual of symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem **31**, 578 (1972).
2. P. Pfuhl, U. Karcher, N. Haring, A. Baumeister, Mona Abdel Tawab, M. Schubert- Zsilavec, J. Pharmaceutical & Biomedical Analysis **36**, 1045-1052 (2005)
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature **359**, 710
4. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petoff and G. D. Stucky, Science **268**, 1324 (1995).
5. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Science **279**, 548 (1998).
6. P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, Science **267**, 865 (1995).
7. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko and C. H. Shin, J. Phys. Chem. **100**, 17718 (1996).
8. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024. (1998).
9. Klein (Ed.) L., C. Kluwer, Boston, (1993)

10. Dunn B., Zink J. I., *J. Mater. Chem.*, 1, 903. (1991)
11. Huo Q., Margolese D., Feng P., et al., *Chem. Mater.*, 6, 1176. (1994)
12. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, 359, 710.(1992)
13. Long, J. W, Swider-Lyons, K. E., Stroud R. M., Rolison D. R., *Electrochemical and Solid-state letters*, v.3 no. 10,453-456, 2000.
14. Cheng S., Wei Y., Feng Q., Qiu K-Y., Pang J-B., Jansen S. A., Yin R., Ong K., *Chemistry of materials*, a publication of the American chemical society, v.15 no.7, 1560-1566, 2003.
15. Alfredsson V., Andresson M. W., Ohsuna T., Terasaki O., Jacob M., Bojrup M., *Chem. Mater.*, 9, 2066 (1997)
16. Tanev P. T., Pinnavaia T. J., *Science*, 271 1267. (1996)
17. Tanev P. T., Liang Y., Pinnavaia T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 8616.(1997)
18. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature* **412**, 169 (2001).
19. J. Lee, K. Sohn and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5146, (2001).

20. Braos-Garcia P., Maireles-Torres P., Rodron E., Jimenez-opes A., *Journal of molecular catalysis A, chemical*, v.168 no.1/2. 279-287, 2001.
21. *Science*, vol 306, p.1529(2004).
22. Zhao D., Feng J., et al., *Science*, 279, 548. (1998)
23. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angew. Chem.*, 110, 117 (1998).
24. Kommuru T. R., Ashraf M., Khan M.A., Reddy I.K., *Chem. Pharm. Bull.*, 47 (7), 1024-1028. (1999)
27. Kang L., Jun H.W., McCall J.W., *Int J. Pharm.*, 206, 35-42 (2000)
28. Kommuru T. R., Ashraf M., Khan M.A., Reddy I.K., *Int. J. Pharm.*, 212, 233-246. (2001)
29. Charman S. A., Charman W.N., Rogge M.C., Wilson T.D., DuTko F.J., Pouton C.W., *Pharm. Res.*, 9(1) 87-93 (1992)
30. 이영란 논문; 메조 다공성 SiO₂-TiO₂ 복합 산화물의 합성과 기능성 물질의 포집에 관한 연구, 2006.
31. N. Takeda. T. Torimoto. S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, J.

Phy. Chem. 99(1995) 9986.

32. Jie-Bin Pang, Kun-Yuan Qiu, Yen Wei, Microporous and Mesoporous Mate
33. 박수진 논문; 메조 다공성 실리카합성 및 GC/MS를 이용한 변이원성 물질의 흡착에 대한 연구, 2005.
34. 농약공업협회, 농약사용지침서 (2003)
35. Kim J.Y., Shim S.B., Shim J.K., J. Appl. Polymer Sci., 2003, 87, 1666-1677
36. Yamashita H., Maekawa K., Nakao H., Anpo M., Appl. Surf. Sci., 2004, 237, 393-397.
37. Zao Y.S., Ding M.Y., Chen D.P., Anal. Chim. Acta, 2005, 542, 193-198.

ABSTRACT

Study on Absorption by Mesoporous Silica (Pesticides)

Sun-ja Oh
Department of Chemistry
Graduated School of
Sungshin Women's University

In this study, mesoporous silica materials were synthesized by a sol-gel process using a p-64(non-ionic surfactant) and triblockcopolymer under an acidic condition. Then, I performed two types of methods to trap pesticides in the synthesized mesoporous silicas. One is mixing and shaking the synthesized silica gel and methanol-water solution of the pesticides. The amount was analysed using HPLC(DAD) at 254nm wavelength area. Imidacloprid, Thiamethoxam, Cyhalofop-butyl, Pyroquilon, Theylchlor were the materials easily trapped. Based on this, Theychlor showed 50% of sorption rate which was the best result. Additionally, I have received maximum value in HPLC data when the mixture of silica and solution of pesticide was shaken for 3 hours rather than 1 hour or 6 hours. The other method was trapping chemicals using SNEDDS(Self Nano-Emulsioned Drug Delivery System; the pesticides were adsorbed into mesoporous silica changed from the nano emulsification). The SNEDDS technique showed the best result which was 87%

in the case of Imidacloprid.