

粘土鑛物에 의한 methyl 2-benzimidazole carbamate의 吸着

金博精·朴滿·許南皓·崔 埏
慶北大學校 農化學科

초록 : 土壤中에서 methyl 2-benzimidazole carbamate(MBC)의 吸着樣相에 關한 基礎資料를 얻고자 Kaolinite, Bentonite 및 Zeolite에 Na와 Mg를 飽和시키고 MBC를 添加하여 濕式振盪法으로 吸着實驗을 行하였다. MBC-粘土鑛物의 懸濁液에 있어서 Kaolinite는 2時間, Bentonite와 Zeolite는 10時間 振盪 反應으로 各各 反應平衡에 到達하였다. MBC의 吸着量은 Zeolite>Bentonite>Kaolinite의 順이었으며 飽和시킨 各 이온의 種類 間에는 Mg보다 Na飽和 粘土가 多少 컸다. MBC의 濃도가 높을수록 吸着量은 增加하였으며, 粘土量이 많아질수록 MBC의 吸着量은 增加하였으나, Kd値는 오히려 減少되었으며, Na-Zeolite가 가장 높은 Kd 値를 나타냈다. 各 濃度에서 懸濁液의 pH가 낮을수록 MBC의 吸着量은 增加하였다. 따라서 粘土鑛物에 의한 MBC吸着은 土壤中에 存在하는 粘土鑛物의 種類와 含量, pH 및 CEC 등에 影響을 받을 것으로 思料된다.

Imidazole系 農藥은 種子 및 植物 眞菌病에 有效한 廣範圍 浸透性 殺菌劑²⁾로 Benomyl(Benlate), Thiabendazole, MBC(Methyl 2-benzimidazole carbamate) 등이 있으며, 이들 중 MBC는 imidazole系 農藥이 水溶液, 土壤 및 植物 組織 中에서 여러가지 要因들에 의해 급속히 分解되어 生成되는 安定한 化合物로서 1973년 Hoechst A. G社에 의하여 Derosal이란 商標名으로 紹介되었다⁹⁾.

一般的으로 Benzimidazole系 浸透性 殺菌劑는 주로 葉面 撒布用으로 使用되지만 土壤 및 種子에도 사용되며, 土壤에 加해진 農藥은 植物의 뿌리로 吸收되어 잎의 眞菌病을 防除한다²⁾. 土壤에 處理된 農藥은 土壤에 吸着되거나 土壤 微生物 및 土壤 環境要素등에 의하여 分解 또는 流失된다^{12,1)}.

一般的으로 農藥은 그 理化學的 性質에 따라 土壤에 可逆的 혹은 非可逆的으로 吸着되며, 이온化되는 化合物이 이온화되지 못하는 化合物보다 훨씬 강하게 또한 많이 吸着되는 것¹⁶⁾으로 알려져 있다.

Aharonson¹⁾ 등은 土壤中에서 Thiabendazole은 土壤에 可逆的으로 吸着되어 土壤環境要素에 의한 分解·流失이 遲延되며 植物體에 吸收될 수 있기 때문에 吸着으로 인하여 農藥의 效率性이 增進되지만, MBC는 非可逆的으로 吸着되어 그 效率이 減少된다고 報告하였다. 또한 Schroeder등⁶⁾은 MBC는 溶解도가 낮고 土壤에 處理된 MBC의 대부분이 土壤

有機物이나 粘土鑛物에 吸着되기 때문에 土壤 處理劑로서 非效率的이라고 報告한바 있다. 또한 有機物 含量과 CEC가 높을수록 MBC效率이 減少되는 것으로 報告⁶⁾되어져 있다.

農藥의 吸着을 左右하는 因子로서 藥劑 自體의 理化學的 特性인 蒸氣壓, 溶解度 및 分子量, pH 및 CEC등이 關與하는^{1,6,11)} 것으로 알려져 있다.

그러므로 土壤에 의한 MBC의 吸着程度를 糾明하는 것은 效果的인 病害 防除을 위하여 合理的인 使用法 및 施用量을 決定하는데 큰 影響을 미치므로 土壤중 MBC의 吸着樣相을 調査하는 것은 매우 重要하다.

따라서 本 研究에서는 몇가지 粘土 鑛物을 使用하여 imidazole系 殺菌劑의 主 藥效成分인 MBC의 吸着樣相을 調査하였다.

材料 및 方法

本 研究에 使用한 粘土鑛物은 Zeolite, Bentonite 및 Kaolinite로 이들의 理化學的 性質은 Table 1과 같으며, 粘土는 Weber¹³⁾와 Hence⁴⁾의 方法에 準하여 調製하였다.

pH는 粘土 : 蒸溜水의 比率을 1 : 5로 한 懸濁液을 pH meter로, CEC는 Schollenberger法으로, 置換性 陽이온은 N-CH₃COONH₄(pH 7.0)로 置換 浸出시키

Key words : Methyl 2-benzimidazole carbamate, adsorption, clay mineral

Corresponding author : J. Choi

Table 1. Chemical properties of the clay minerals used

Sample	pH (1:5)	CEC (me/100g)	Ex-cations (me/100g)			
			Ca	Mg	K	Na
Zeolite	6.3	112.0	25.3	4.1	26.5	35.7
Bentonite	5.6	87.6	20.1	42.4	1.3	1.7
Kaolinite	6.5	12.1	5.0	2.5	0.8	0.5

原子吸光分光分析器로 各各 測定³⁾하였다.

MBC原劑(純度 95%)는 동오화학(株)에서 分讓 받았으며, 稀釋液의 1/20(V/V)에 해당하는 量의 Ethanol에 完全히 녹인 다음 蒸溜水로 稀釋한 後 冷暗室에 保管하면서 本 實驗의 Stock Solution으로 使用하였다.

MBC의 分析은 各 條件別로 反應시킨 MBC-粘土 懸濁液을 2,000rpm으로 30分間 遠心分離하여 얻은 上澄液을 濾紙(Toyo No. 5C)로 濾過시킨 後 0.01 M-Calcium nitrate를 添加하여 UV Spectrophotometer (Beckman No. 35)로 吸光度를 測定⁷⁾하여 行하였으며, 添加 濃도와 平衡濃도와의 差를 吸着量으로 看做하였다.

Na 및 Mg로 飽和시킨 試料를 100ml 삼각 flask에 넣고 MBC 溶液을 20ml씩 添加하여 往復振盪機로 室溫에서 (60 Strokes/min)로 振盪 反應시켜서 MBC의 吸着量을 調査하였다.

結果 및 考察

反應時間의 影響

供試藥劑와 粘土礦物의 懸濁液이 動的平衡狀態를 形成하는데 必要한 時間을 구하고자 各 粘土에 MBC溶液을 添加하여 振盪時間의 增加에 따른 MBC의 吸着量을 調査한 結果는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 吸着量은 振盪時間 2 時間까지는 試料 共히 增加하는 傾向이었으나 그 以後에는 各各 相異한 傾向을 나타내었다.

Kaolinite와 Bentonite 共히 2時間의 振盪으로 吸着平衡에 到達하였으나 Zeolite는 8時間의 振盪으로 吸着平衡에 到達하였다. 이는 Zeolite가 微細하고 複雜한 構造의 孔洞⁵⁾을 가지고 있는 多孔性 粘土礦物 이므로 Kaolinite나 Bentonite에 比하여 相對的으로 藥劑浸透가 容易하지 못했기 때문으로 思料된다.

供試粘土礦物 試料 共히 10時間 以後에는 吸着平衡에 到達하였다. 22時間의 振盪으로는 分解된 증거가 없었으므로 本 研究에서는 實驗 便宜上 吸着反應時間을 22時間으로 하였다.

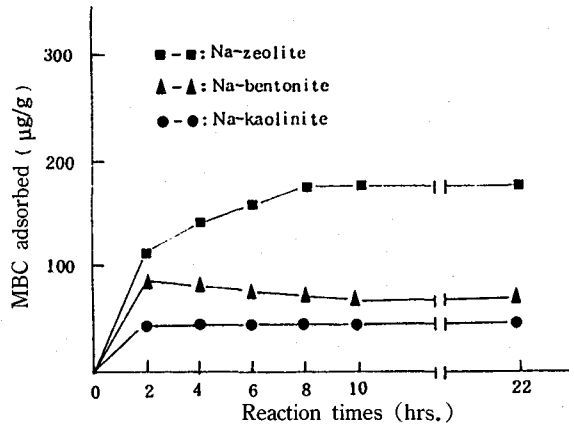


Fig. 1. Effect of reaction time on MBC adsorption.

試料量의 影響

試料量과 MBC 吸着量과의 關係를 調査하기 위하여 試料量을 달리하여 MBC의 吸着量을 測定한 結果는 Fig. 2와 같았다.

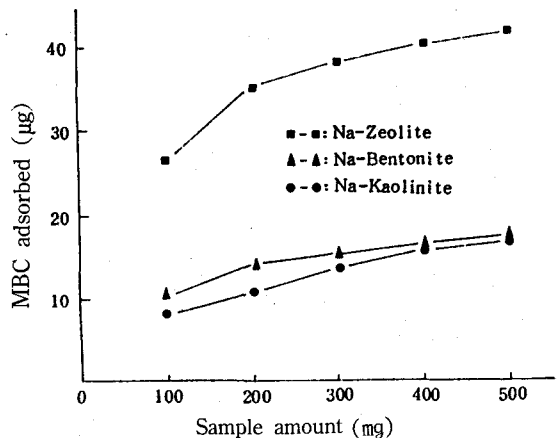


Fig. 2. Effect of sample amount on the adsorption of MBC on different clay minerals.

MBC adsorption (µg/g) Reaction times (hrs)
 MBC adsorption (µg) Sample amount (mg)

Table 2. Kd values of samples at different sample vs solution ratios.

Sample	Sample weight(mg)				
	100	200	300	400	500
	Kd value (µg/g)				
Na-Zeolite	260	175	127	100	83
Mg-Zeolite	230	150	123	105	86
Na-Bentonite	105	73	51	41	35
Mg-Bentonlite	95	70	52	42	34
Na-Kaolinite	85	53	47	41	35
Mg-Kaolinite	75	52	47	43	35

供試粘土鑛物 共히 粘土量이 많을 수록 MBC의 總吸着量은 增加하지만 그 增加量은 점점 減少하는 樣相을 보였다.

또한 粘土量別 共히 Kaolinite와 Bentonite의 MBC 吸着量은 비슷하였으나 Zeolite의 MBC 吸着量은 이들에 比하여 2배정도 높았다.

各 이온 및 粘土의 種類에 따른 吸着量의 差異를 알아보기 위하여 Kd值(distribution coefficient)를 調査한 結果는 Table 2와 같았다.

試料量이 增加할수록 Kd値는 점점 작아졌는데 이는 試料量이 增加할수록 單位重量當 吸着量이 줄어드는 것을 意味한다. 이는 試料量이 增加할수록 總反應表面積이 增加하므로 總吸着量은 增加되지만, 單位表面積에 吸着할 수 있는 MBC의 有效濃度는 減少되기 때문에 思料된다.

藥劑濃度의 影響

試料 200mg에 MBC溶液을 各 濃度別 20ml씩 添加하여 吸着量을 調査한 結果는 Table 3과 같았다.

MBC의 添加濃度가 增加함에 따라 吸着量은 增加하였으며 Kaolinite나 Bentonite에 比하여 Zeolite에서 특히 높은 吸着量을 나타내었다.

粘土鑛物의 飽和 陽이온의 種類에 따른 吸着量의 差異를 보면 Mg보다 Na로 飽和된 粘土鑛物에서 多少 높았다.

이는 Mg에 比하여 水和半徑이 크고 原子價가 낮은 Na로 飽和된 粘土鑛物에는 Mg로 飽和된 粘土鑛物에 比해 MBC의 浸透 및 置換이 容易하기 때문에 思料된다.

pH의 影響

MBC의 吸着에 미치는 pH의 影響을 調査하기 위해 MBC-粘土 懸濁液의 처음 pH를 5에서 10까지 調節하여 吸着量을 調査한 結果는 Table 4와 같았다.

本 研究에서는 一般 耕作地의 pH範圍를 考慮하여 pH5-10의 범위에서 研究를 行하였다.

MBC의 吸着量은 懸濁液의 pH가 낮을수록 增加

Table 3. Effect of concentration on the adsorption of MBC on different clay minerals

Sample	MBC concentration (µg/g)					
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
	MBC concentration (µg/g)					
Na-Zeolite	45	67	125	145	167	175
Mg-Zeolite	40	62	106	130	145	150
Na-Bentonite	20	42	50	57	65	73
	20	40	45	51	61	70
Na-Kaolinite	16	35	38	44	52	53
Mg-Kaolinite	17	36	38	42	51	52

Table 4. Effect of initial pH and concentration on the adsorption of MBC on different clay minerals

Sample	Conc.(ppm)	pH 5.0	7.0	9.0	10.0
MBC adsorbed($\mu\text{g/g}$)					
Na-Zeolite	1.0	75	45	15	10
	3.0	245	90	25	11
	5.0	410	125	28	11
Mg-Zeolite	1.0	70	30	14	10
	3.0	230	87	20	9
	5.0	401	110	26	10
Na-Bentonite	1.0	65	25	11	10
	3.0	90	43	17	10
	5.0	110	60	22	11
Mg-Bentonite	1.0	60	25	13	10
	3.0	85	40	13	9
	5.0	110	57	21	10
Na-Kaolinite	1.0	36	20	15	10
	3.0	85	36	17	12
	5.0	105	50	20	11
Mg-Kaolinite	1.0	35	19	14	9
	3.0	85	35	15	12
	5.0	102	50	21	12

하였으며 pH5에서 Kaolinite와 Bentonite에 비하여 Zeolite에 의한 MBC의 흡착량이 매우 컸다.

一般的으로 이온화가 가능한 물질은粘土表面과 水素結合 및 van der Waals 힘의 作用 등으로 物理的인 吸着을 하거나 또는 水溶液 中の H^+ 나 Colloid表面의 H^+ 에 의해 Protonation 作用을 받아서 靜電氣的인 吸着을 할 수 있다.

따라서 이온화가 가능한 물질은 이온화되지 않는 물질보다는 陰電荷를 띠는 粘土鑛物에 더 많이 吸着되는 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

本 研究에 使用한 MBC는 이온화가 가능한 물질로서 MBC의 構造中 Imidazole環의 Imine기가 산성 조건하에서 Protonation(pKa 4.0)¹¹⁾되어 陰電荷를 띠는 粘土表面에 靜電氣的으로 結合할 수 있다.

따라서 pH가 減少함에 따라 MBC의 Protonation이 增加되어 吸着량은 增加할 것으로 推定된다. 本 研究에서도 pH가 減少됨에 따라 供試 粘土鑛物 共히 MBC의 吸着량이 增加되었다.

한편, Bulk Solution의 pH가 pKa值 4.0보다 높아도 粘土表面의 pH는 粘土의 陰電荷性 때문에 Bulk Solution의 pH보다 더 낮은 狀態로 維持된다^{5,10)}.

따라서 pH4 以上에서도 MBC의 吸着이 많이 일어나는 것은 Bulk Solution의 pH가 4以上이 되어도 MBC의 Protonation에 依한 靜電氣的 吸着이 可能하며, 또한 一部 物理的인 吸着도 일어날 수 있기 때문에 推定된다.

pH減少에 따른 MBC의 吸着량의 增加는 Aharonson 등¹¹⁾이 Benzimidazole系 誘導體들의 土壤 및 粘土鑛物에 대한 吸着實驗에서 얻은 結果와 一致하는 傾向이었다.

pH의 減少와 동시에 藥劑의 添加濃度가 增加할 수록 吸着량이 크게 增加하는 傾向이었으며, 이러한 傾向은 Zeolite에서 보다 顯著하게 나타났다.

이는 CEC가 큰 Zeolite는 吸着能力이 높으므로 溶液中 MBC의 Protonation이 增加됨에 따라서 많은 量이 MBC를 吸着할 수 있으나, Kaolinite나 Bentonite는 吸着能力이 낮기 때문에 MBC의 Protonation에 큰 影響을 받지 않은 것으로 思料된다.

以上的 結果로 볼 때 MBC의 吸着량은 粘土鑛物의 種類 및 pH에 크게 左右되었다. 따라서 MBC의 吸着은 주로 靜電氣的 結合에 의하여 일어나며 物理的인 힘에 의한 吸着은 매우 적은 것으로 思料된다.

參考文獻

1. Aharonson, N. and U. Kafkafi : J. Agri. Food Chem., 23(4) : 720(1975).
2. Baudem F. J., H. I. Pease and R. F. Holt : J. Agri. Food Chem., 22(3) : 413(1969).
3. 최정, 김정제, 신영오 : 토양학실험, 형성출판사, p. 23(1985)
4. Hence, K. J. : Can. J. Soil Sci., 49 : 357(1969)
5. 장남일, 최정 : 한국토양비료학회지, 7(4) : 197(1974)
6. Koren, E., L. F. Chester and F. M. Aston : Weed Sci., 1712 : 148(1970)
7. Nippon Soda Co. LTD, Analytical method for residues of thiophanate-methyl and methyl 2-benzimidazolylcarbamate in corps by UV spectrometry, p. 241(1973)
8. Olphen, H. V. : An introduction to clay colloid chemistry, John Wiley Sons, p. 162(1959)
9. Peterson, C. A. and L. V. Edgington : J. Agri. Food Chem., 17 : 898(1969)
10. Sand, L. B. and F. A. Mumpton : Natural Zeolite, p. 31(1976)
11. Schroeder, W. T. and R. Provvidenti : Plant Dis. Repr., 52 : 630(1968)
12. Wainwright, M. : J. Soil Sci., 29 : 287(1978)
13. Weber, J. B. : Clay Tech., American Mineralogist, 51 : 1657(1966)

Adsorption of methyl 2-benzimidazole carbamate on clay minerals

Bark Jung Kim, Man Park, Nam Ho Hur and Jung Choi (Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-010, Korea)

Abstract : This experiment was carried out to examine the MBC adsorption on clay minerals by the slurry method. The adsorption of MBC on Kaolinite nearly reached equilibrium after shaking for 2hrs. but on Bentonite and Zeolite, 10hrs., respectively. The adsorption amount was in the order of Zeolite>Bentonite>Kaolinite, and Na-saturated clay mineral adsorbed more MBC than Mg-saturated clay mineral did. The more the amount of clay minerals, the more MBC was adsorbed by clay minerals, whereas the amount of MBC adsorbed per unit gram of clay minerals reduced and Kd value of MBC was greatest on the Na-Zeolite. The lower the pH of the water-clay system at each concentration, the more MBC was adsorbed by clay minerals. The pH dependence of the adsorption of MBC may be due to protonation of MBC in acid solution.