

인공합성된 Layered Double Hydroxides의 토양중 행동

최충렬 · 서영진¹ · 이동훈 · 김준형 · 여상각 · 최정 · 박만*

경북대학교 농화학과, ¹경상북도농업과학기술원

Behavior of Synthetic Layered Double Hydroxides in Soils

Choong-Lyeal Choi, Yong-Jin Seo¹, Dong-Hoon Lee, Jun-Hyeong Kim,
Sang-Gak Yeou, Jyung Choi, and Man Park*

Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
¹Kyeongsangbuk-do Agricultural Technology Administration, 702-708, Korea

This study was to elucidate the effects of layered double hydroxides(LDHs) application on the chemical properties of the soils along with the fate of the applied LDHs. The effects of LDHs application were compared with those of calcium carbonate widely used for the neutralization of acidic soils. Incorporation of LDHs into the soil resulted in higher pH value and Mg^{2+} content in soil leachate than that of $CaCO_3$ treatment. There was no significant difference in water-soluble P content in both the treatments. However, Al^{3+} and Si^{4+} contents were decreased by LDHs and $CaCO_3$ treatment, even though a large amount of Al^{3+} was released into soil solution with the disintegration of LDHs framework. LDHs structure in soil was gradually disintegrated from the its original layered structure under acidic condition of soil. Therefore, this study suggests that LDHs could be utilized as a carrier of functional substances to enhance the efficiency of various agro-chemicals without any ill effects on the soil environments.

Key words : Layered double hydroxides, acidic soil, $CaCO_3$, Carrier, Functional substances.

서 언

Layered double hydroxides(LDHs)는 음이온교환능력, 층간팽창능력, 산에 대한 분해성 및 carbonate 이온의 높은 친화력 등과 같은 독특한 성질을 가지고 있으므로 촉매제, 의약품, 화장품, 필름, optical memory, separator 및 흡착제 등의 광범위한 분야에서 활용되고 있다 (Inacio et al., 2001; Miyate, 1975; Park et al., 2004; Sumio et al., 2002). 최근에는 이와 같은 LDHs의 특성을 이용한 농약 또는 비료성분의 전달체 및 다양한 식물 생장조절제와 같은 농업소재로서의 활용가능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 (Lee, 2003; Pokrovsky et al., 2005; Youwen et al., 2002).

지금까지의 농업은 생산성 증대와 다수확에 초점을 맞추어 증산위주의 고투입 농법에 의존하여온 결과, 농약 및 화학비료의 과다사용으로 인한 수질, 대기, 토양 및 농산물 오염 등의 많은 위해요소들의 발생은 국민건강 안전과 지속가능한 농업생산기반을 크게 위

협 하고 있다 (Park et al., 2001; Zhu and shaw, 2000; Yeou, 2005). 비록 농약 및 질소 비료와 같은 자재의 효율성을 높이기 위하여 농업 및 환경 분야에서 지속적으로 연구되어 왔으나, 여전히 이들의 과다 사용은 목인되고 있는 실정이다 (Park and Kormarneri, 1998; Wossink and Denaux, 2006). 따라서 새로운 농업적 접근방법으로 목표지점에 특정물질을 보다 효과적으로 전달할 수 있는 시스템 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 같은 시스템은 토양환경과 작물생육에 어떠한 악영향도 미치지 않는 기능성 전달체(functional carrier)가 필요하며, LDHs가 뛰어난 후보물질이 될 수 있다. LDHs의 높은 양이온 밀도와 층간팽창능력은 층 사이의 공간에 다양한 음이온 분자들을 안정적으로 수용할 수 있다 (Hussein et al., 2002; Rives, 2002; Yang et al., 2006). 더욱이 LDHs의 골격을 형성하고 있는 hydroxide(OH^-)는 산성조건에서 쉽게 분해되어 산성토양의 중화는 물론 층간에 존재하는 음이온 분자들이 천천히 유출될 뿐만 아니라, 주요 골격을 구성하는 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 성분은 식물 생장을 위한 영양소로 이용될 수 있다 (Lee, 2003; Yeou, 2005). 지금까지 LDHs의 음이온 교환 및 흡착 특성에 관한 연구는 광범위하게 연구되어왔으나 현재

접수 : 2007. 3. 16 수리 : 2007. 7. 18
*연락처자 : Phone: +82539505717,
E-mail: manpark@knu.ac.kr

까지 농약 및 비료 등 주요 농자재의 효과적인 전달을 위한 시스템으로서 LDHs의 적용에 관련된 연구는 거의 없는 실정이다. 그러므로 다양한 농자재의 전달체로서의 활용성을 제고하기 위한 기초연구로서 무엇보다도 토양에서 LDHs의 행동을 규명하는 것이 절실히 요구되고 있다.

토양으로의 LDHs의 도입은 토양의 화학적 성질, 특히 pH와 무기이온의 형태적 변화 및 이동성에 영향을 미칠 수 있다. 즉 토양에서 LDHs 기본골격의 점진적 분해는 pH의 상승을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, LDH 구조에서 방출되는 다양한 음이온과 양이온이 토양에 유출되어 토양에 존재하는 양이온 및 인산 등과 같은 음이온들과 반응할 수도 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 토양에 처리된 LDHs의 행동과 LDHs에 의한 토양이화학성의 변화를 calcium carbonate와 비교하여 규명함으로써 LDHs의 기능성 농업소재로서의 활용가능성을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

LDHs의 합성 및 동정 MgAl LDHs의 합성은 Gardner 등(1998)의 방법에 따라 0.3M $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액과 0.1M $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 용액을 혼합한 용액에 structure directing agent (SDA)로서 2.0 N NaOH 용액을 이용하여 pH를 10.0으로 조절하였다. 흰색의 침전물이 형성되면 80°C에서 16시간 동안 반응시킨 후, 반응생성물을 증류수로 5회 세척하여 60°C에서 24시간 건조시켜 실험에 사용하였다. 합성된 MgAl LDHs의 pH는 9.51, 표면적은 85.3 m^2/g , 화학적조성은 Mg, Al 및 NO_3 가 각각 43.5%, Al 14.8% 및 41.7% 이었다.

LDHs의 X-선 회절분석(D/Max-B, Rigaku)은 Ni-filter와 CuK X-radiation을 사용하여 powder 법으로 100 KV, 40 mA, scanning speed 5°/min의 조건에서 5~40°의 범위를 측정하였다. 주사전자현미경(S-4200, Hitachi, Japan) 분석은 시료를 gold coating한 다음 10,000배의 배율로 관찰하였다.

LDHs에 의한 토양의 이화학성 변화 본 연구에 사용된 논토양의 이화학적 특성은 Table 1과 같았다.

LDHs가 첨가된 토양의 이화학성을 조사하기 위해

여 Fig. 1과 같은 column 장치를 이용하였다.

MgAl LDHs를 중량비로 5.0%가 되도록 토양에 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 토양-LDH 혼합물 25.0 g을 내경 2.6 cm, 높이 13 cm의 PVC column에 용적 밀도 1.25 g/cm^3 가 되게 충전한 다음 토양의 수분함량이 포화수분상태에 도달하도록 증류수를 약 13.0 ml 첨가하였다. 토양-LDHs 혼합물로 충전된 column을 25.0°C의 항온기에 보관하면서 경시적인 토양의 이화학성 변화를 조사하였다. 한편 토양 pH의 교정효과 및 무기이온의 변화를 $CaCO_3$ 처리와 비교하기 위하여 5.0%(W/W) 해당량을 토양에 첨가하여 동일한 방법으로 column에 충전하였다. Column 내에 토양수분의 변화를 최소화하기 위해 column 입구는 알루미늄 호일로 밀봉하였으며, column 아래 부분은 삼방콕크를 설치하였다. 토양침출수의 채취는 LDHs와 $CaCO_3$ 를 처리한 후 처리기간(0, 1, 7, 14 및 21일) 별로 각 column에 13.0 ml의 증류수를 첨가하여 유출되는 증류수를 수집하였다. 침출된 용액은 pore size 0.2 μm membrane filter로 여과한 후 여액을 pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , water soluble-P, Al^{3+} 및 Si^{4+} 등을 분석하였다. pH는 초자전극법으로 측정하였으며, 무기이온의 농도는 원자흡광분석기(AAS 3300, Perkin-Elmer, USA)

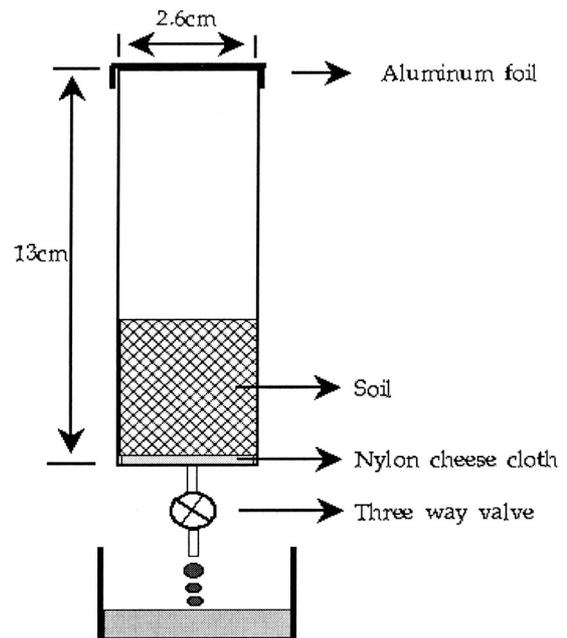


Fig. 1. Schematic diagram of soil column experiment.

Table 1. Physico-chemical properties of soil before experiment.

pH	OM	Water-soluble						Soil texture
		P	Ca	Mg	K	Si	Al	
1:5	$g\ kg^{-1}$	----- $mg\ kg^{-1}$ -----						
5.6	23	0.5	56	10	17	8.4	1.9	Clay Loam

와 유도결합플라즈마분광분석기(Perkin Elmer, Optima 3200RL)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 LDHs의 기능성 농업물질의 전달체로서의 활용가능성과 토양 이화학성에 미치는 유해한 영향을 규명하기 위하여 LDH를 보다 과량으로 처리하였다.

Fig. 2는 LDHs 처리가 토양반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 LDHs와 CaCO₃를 첨가한 토양침출수의 pH 변화를 조사한 결과이다.

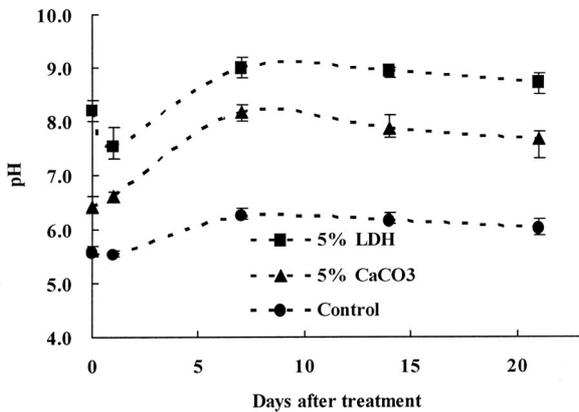
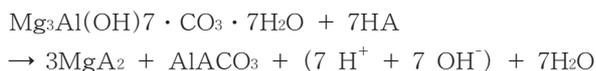


Fig. 2. Periodical changes of pH of soil leachate under LDHs and CaCO₃ treatment.

무처리구, LDHs 및 CaCO₃를 첨가한 토양침출수의 pH는 7일까지 증가하였으나 그 이후에는 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 무처리구의 pH는 5.6~6.2 정도로 유지되었으나 CaCO₃ 처리구에서는 초기침출액의 pH가 8.2로 증가한 후 서서히 감소하여 21일 후에는 pH가 7.7로 낮아졌다. LDHs 처리구에서는 CaCO₃ 처리와 유사한 pH 변화를 나타내었으나, 전기간에 걸쳐 pH가 1.0 정도 높게 나타났다. 이러한 결과는 LDHs 구조를 형성하고 있는 OH기가 강한 알칼리성으로 물에는 용해되지 않지만 토양을 구성하고 있는 물질과 접촉하여 반응하는 solid base로 작용하는 것으로 판단된다. 즉 토양 중의 각종 산과 반응하여 중화반응이 일어나며 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다 (Lee, 2003).



또한 낮은 pH 조건에서 LDHs와 산이 반응하면서 층상형의 기본구조가 붕괴되어 골격을 구성하는 물질들이 토양중에 용해되어 유출되는 특성이 있다 (Yeou, 2005). 이와 같이 LDHs는 약산성의 토양에서

solid base의 역할뿐만 아니라 결정구조가 분해되어 OH⁻기가 지속적으로 유출됨으로 산성토양을 효과적으로 중화할 수 있을 것으로 기대된다.

LDHs의 첨가에 의한 토양침출수의 Mg²⁺ 함량변화를 조사한 결과는 Fig. 3과 같았다.

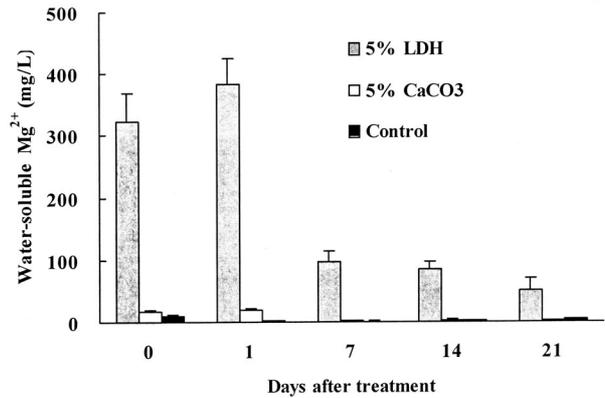


Fig. 3. Periodical changes of water soluble Mg concentration of soil leachate under LDHs and CaCO₃ treatment.

LDHs를 첨가한 토양침출수의 Mg²⁺ 함량은 무처리구와 CaCO₃ 처리구에 비해 전기간(全期間)에서 매우 높게 나타났다. 무처리구에서는 1.0~10.0 mg/l, CaCO₃ 처리구에서는 1.0~20.0 mg/l으로 낮은 경향을 나타내었다. 그러나 LDHs 처리구에서는 처리기간에 따라 감소하였으나 52.0~383.0 mg/l으로 무처리구와 CaCO₃ 처리구에 비해 매우 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 시험전 토양의 초기 약산성 조건에서 LDHs의 구조가 붕괴되어 골격을 형성하고 있는 Mg²⁺가 토양중에 용해되어 유출되는 것으로 판단된다. 따라서 LDHs는 Ca, Mg, Zn 및 Cu 등과 같은 2가 양이온들을 기본골격에 도입할 수 있으므로 작물의 다양한 영양소 공급 원으로서의 활용 가능성이 있을 것으로 기대된다.

Fig. 4는 LDHs와 CaCO₃를 첨가한 토양침출수의

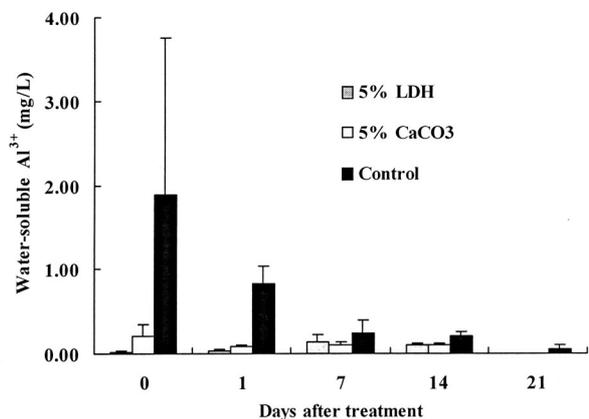


Fig. 4. Periodical changes of water soluble Al concentration of soil leachate under LDHs and CaCO₃ treatment.

Al³⁺ 함량 변화를 조사한 결과이다.

무처리구에서 침출되는 Al³⁺ 함량은 반응초기에 2.0 mg/l 수준이었으나 점진적으로 감소하여 21일 후에는 0.05 mg/l로 낮아졌다. LDHs와 CaCO₃ 처리구에서는 전기간에 걸쳐 0.2 mg 이하의 낮은 함량을 나타내었다. 특히 LDHs 처리구에서는 LDHs 구조가 붕괴되어 골격을 형성하고 있는 Al³⁺가 토양중에 상당량 유출되었음에도 불구하고 Al³⁺의 침출량이 전기간에 걸쳐 매우 낮게 나타났다. 일반적으로 Al은 pH 6.5 이상의 수용액에서는 주로 Al(OH)₄⁻의 형태로 존재하지만, 토양에서는 다양한 형태의 침전물로 존재하며, pH 조건에 따라 Al³⁺ 화학종의 형태 변화가 일어나는 것으로 알려져 있다 (Gestel and Hoogerwerf, 2001). 따라서 LDHs와 CaCO₃ 첨가에 의해 토양용액 중의 Al³⁺ 함량이 급격히 감소하는 것은 토양 pH의 증가에 의한 Al³⁺의 침전에 기인한 것으로 추정된다.

LDHs와 CaCO₃ 첨가에 의한 토양침출수의 수용성 인(P)의 함량변화를 조사한 결과는 Fig. 5와 같았다.

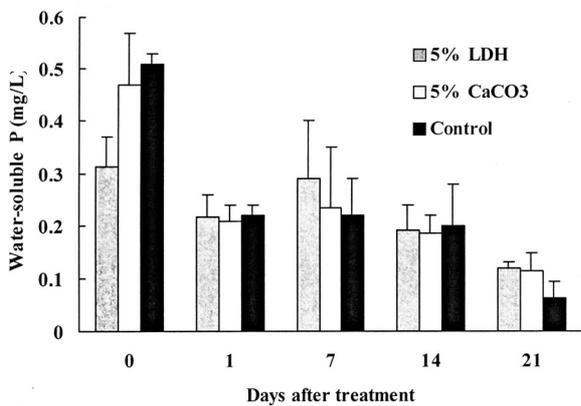


Fig. 5. Periodical changes of water soluble P concentration of soil leachate under LDHs and CaCO₃ treatment.

침출수 중 인산의 함량은 LDHs 또는 CaCO₃ 첨가에 의한 유의성 있는 상관관계는 나타나지 않았다. 일반적으로 인산은 토양에 용해되어 있는 Ca²⁺, Fe³⁺ 및 Al³⁺ 등의 금속이온과 반응하여 침전물의 형태로 존재하며, 이들은 토양의 산화환원반응 및 pH 변화에 민감하다 (Gomez et al, 1999). pH 6.5 이하에서 인산은 주로 FePO₄와 AlPO₄의 형태로 존재하지만, pH 6.5 이상에서는 철과 알루미늄은 산화물 또는 수산화물의 형태로 급격히 변화되고 인산은 Ca²⁺와 반응하여 apatites 또는 hydroxyapatites 형태의 침전물을 형성한다 (Irdemez et al., 2006). 따라서 LDHs와 CaCO₃를 처리한 토양침출수의 인산 함량이 급격히 감소할 것으로 예상되었으나 무처리구와 유사한 경향을 나타내었다.

LDHs와 CaCO₃ 첨가에 의한 토양침출수의 silicate

함량변화를 조사한 결과는 Fig. 6과 같았다.

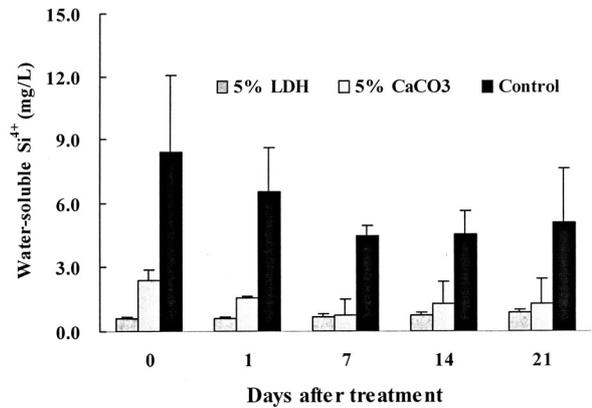


Fig. 6. Periodical changes of water soluble Si concentration of soil leachate under the LDHs and CaCO₃ treatment.

침출수 중의 silicate 함량은 LDHs와 CaCO₃ 처리에 의해 낮아지는 경향을 나타내었다. 무처리구의 4.5~8.4 mg/l에 비해 LDHs 및 CaCO₃ 처리구의 silicate 함량은 각각 0.6~0.9 mg/l 및 1.5~2.5 mg/l로 낮게 나타났다. 일반적으로 토양에 존재하는 silicate 이온의 용해율은 주로 토양용액의 pH와 유기물의 농도 및 특성에 의존하며, 특히 토양용액의 알칼리도가 증가할수록 silicate 이온의 용해율이 증가되는 것으로 알려져 있다 (Gerard et al., 2003). 따라서 LDHs와 CaCO₃ 처리에 의해 토양용액의 pH 증가와 함께 silicate의 함량도 증가될 것으로 예상되었으나 Fig. 4 및 5에서 나타난 바와 같이 Ca²⁺, Mg²⁺ 및 Al³⁺ 등의 금속과 빠르게 결합하여 불용화 되기 때문에 LDHs와 CaCO₃처리에 의해 오히려 silicate의 함량이 감소되는 것으로 추정된다.

토양중에서 LDHs의 형태학적 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 7과 같았다.

본 연구에서 합성된 LDHs는 전형적인 층상구조의 결정형인 flake 형태로서 입단을 형성하고 있으며, 입단표면은 비늘모양의 특징적인 형태를 나타내었다 (Fig. 7 A). 그러나 Fig. 7의 B, C에서 관찰된 바와 같이 LDHs는 토양에서 층상형의 기본구조가 붕괴되어 결정성 및 구조적 형태가 상당히 변화되었다. 일반적으로 flake 형태의 결정들은 합성용액에서는 균일하게 분산되어 존재하지만 건조과정에서 flake 상호간의 표면인력에 의하여 다양크기로 결집되어 2차 결정형인 입단을 형성한다 (Lee, 2003). 따라서 LDHs는 토양에 존재하는 산성물질과 입단표면이 반응하면서 층상형의 구조가 붕괴되어 골격을 구성하는 물질들이 토양중에 용해되어 유출됨으로 LDHs의 입단표면이 붕괴 및 풍화되어 크기도 점진적으로 작아지는 것으

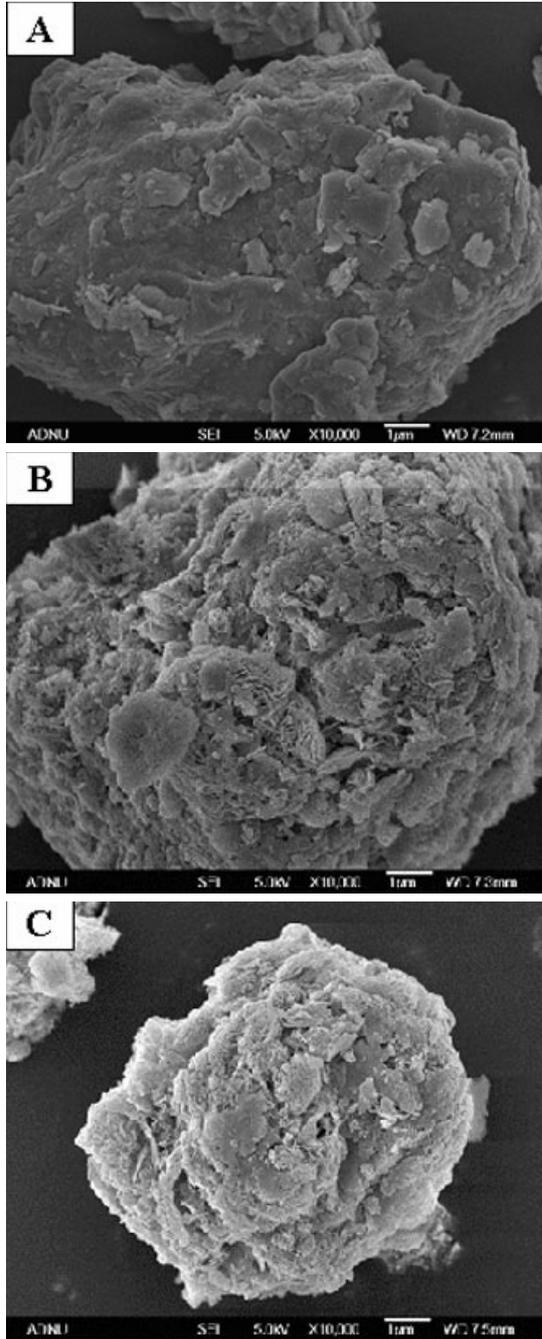


Fig. 7. Time-dependent changes of SEM image of treated LDHs in soil.
A : Raw LDHs ; B : After 7 days ; C : After 21 days

로 추측된다.

토양에 처리된 LDHs의 결정성의 변화를 x-선 회절 분석법으로 조사한 결과는 Fig. 8과 같았다.

본 연구에서 사용된 LDHs는 001 peak들이 규칙적으로 배열되는 전형적인 층상구조의 특성을 잘 나타내었다. MgAl-CO₃ LDHs의 특징적인 003, 006 및 009 peak들이 각각 7.80, 3.90 및 2.60 부근에서 뚜렷이 관찰되었다. 또한 5% LDHs가 혼합된 토양에서는 quartz와 약한 LDH peak가 관찰되었으나 21일 후의 토양에서는 LDHs의 peak가 관찰되지 않았다. 이와

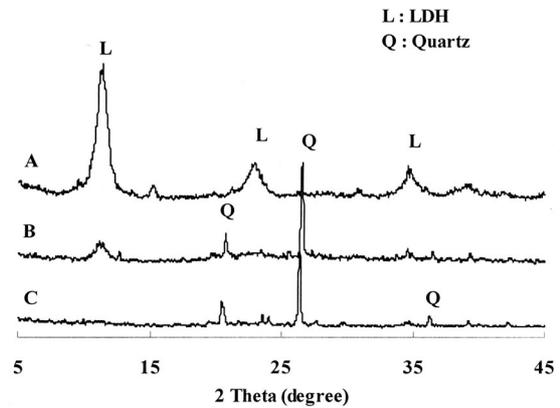


Fig. 8. Time-dependent changes of X-ray diffraction pattern of treated LDHs in soil.
A : Raw LDHs ; B : LDHs-soil mixture ; C : After 21 days

같은 결과는 Fig. 7의 C에서 나타난 바와 같이 토양 중에서 LDHs 입단표면의 결정성이 붕괴되어 LDHs의 특징적인 peak가 잘 나타나지 않은 것으로 추측된다.

적 요

Layered double hydroxides(LDHs)가 토양의 이화학성에 미치는 영향 및 결정성의 변화를 규명하기 위하여 LDHs가 처리된 토양침출수를 calcium carbonate 처리와 비교·조사하였다.

LDHs와 CaCO₃를 처리한 토양의 pH는 유사한 pH 변화를 나타내었으나, LDHs를 처리한 토양의 pH가 무처리구 및 CaCO₃ 처리구에 비해 각각 3.0 및 1.0 높게 낮아졌다. LDHs를 첨가한 토양침출수의 Mg²⁺ 함량은 52.0~383.0 mg/l으로 무처리구의 1.0~10.0 mg/l, CaCO₃ 처리구의 1.0~20.0 mg/l 보다 매우 높았다. Al³⁺ 함량은 LDH와 CaCO₃ 처리구에서 0.2 mg 이하의 수준으로 무처리구에 비해 낮은 함량을 나타내었다. 토양침출수의 인산 함량은 LDHs와 CaCO₃ 처리에 의해 유의성 있는 상관관계는 나타나지 않았으며, silicate 함량은 LDHs와 CaCO₃ 처리에 의해 낮아졌다. LDHs는 토양에서 층상형의 기본구조가 점진적으로 붕괴되어 결정성 및 구조적 형태가 변화되었다.

따라서 LDHs의 토양처리 산성 토양의 개선 및 식물영양원의 지속적 공급이 가능할 뿐만 아니라 토양환경 및 이화학성에 큰 영향을 미치지 않으므로 다양한 농업소재의 기능성 전달체로서 활용성이 매우 높은 것으로 판단된다.

사 사

This work was supported by the Korea Research Foundation Grant funded by the Korean Government (KRF-2005-003-F0004)

인 용 문 헌

- Comez, E., C. Durillon, G. Rofes, and B. Picot. 1999. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence. *Wat. Res.* 33:2437-2447.
- Gardner, E. A., S. K. Yun, T. Kwon, and T. J. Pinnavaia. 1998. Layered double hydroxides pillared by macropolyoxometalates. *Applied Clay Sci.* 13: 479-494.
- Gestel, C. A. M. and G. Hoogerwerf. 2001. Influence of soil pH on the toxicity of aluminium for *Eisenia andrei*(Oligochaeta: Lumbricidae) in an artificial soil substrate. *Pedobiologia.* 45:385-395.
- Gerard, F., J. Ranger, C. Menetrier, and P. Bonnaud. 2003. Silicate weathering mechanisms determined using soil solutions held at high matric potential. *Chemical Geology.* 202:443-460.
- Hou, X. and R. J. Krikpatrick. 2002. Interlayer structure and dynamics of ClO₄- layered double hydroxides. *Chem. Mater.* 14:1195-1200.
- Hussein, M. Z., Z. Zainal, A. H. Yahaya, and D. W. V. Foo. 2002. Controlled release of a plant growth regulator, -naphthaleneacetate from the lamella of Zn Al-layered double hydroxide nanocomposite. *J. Controlled Release.* 82:417-427.
- Inacio, J., C. T. Gueho, and J. P. Forano. 2001. Adsorption of CPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. *Applied Clay Sci.* 18:255-264.
- Irdemez, S., N. Demircioglu, and S. Yildiz. 2006. The effect of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *J. Hazard. Mater. B.* 137:1231-1235.
- Lee, C. I. 2003. Application of layered double hydroxides in order to improvement soil environment. Ph. D. Thesis, Kyungpook National University, Daegu, Korea.
- Miyate, S. 1975. The syntheses of hydrotalcite-like compound and their structures and physico-chemical properties: I. The system Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl₃⁻, and Zn²⁺-Al³⁺-Cl₃⁻. *Clays Clay Miner.* 23:369-375.
- Park, B. Y., Y. W. Uh, S. Y. Yang, S. M. Jang, J. H. Kim, and D. H. Lee. 2001. A study on the acidification of soils. *J. Kor. Environ. Sci. Soc.* 10:305-310.
- Park, M. and S. Komarneni. 1998. Ammonium-nitrate occlusion vs. cation exchange in natural zeolites, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:1455-1459.
- Park, M., C. L. Lee, E. J. Lee, J. H. Choy, J. E. Kim, and J. Choi. 2004. Layered double hydroxides as solid base for beneficial remediation of endosulfan-contaminated soils. *J. Physics & Chem. Solids.* 65:513-516.
- Pokrovsky, O. S., J. Schott, and A. Castillo. 2005. Kinetics of brucite dissolution at 25 °C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 69:905-918.
- Rives, V. 2002. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Mater. Chem. & Phys.* 75:19-25.
- Sumio, A., H. Hidetoshi,, U. Hiroaki, T. Satoshi, and N. Eiichi. 2002. Synthesis and thermal decomposition of Mn-Al layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.* 167:152 - 159.
- Wossink A. and Z. S. Denaux. 2006. Environmental and cost efficiency of pesticide use in transgenic and conventional cotton production. *Agricultural Systems.* 90:312-328.
- Yang, Q. Z., J. Yang, and C. K. Zhang. 2006. Synthesis and properties of cordycepin intercalates of Mg Al nitrate layered double hydroxides. *International J. of Pharmaceutics.* 326:148-152.
- Yeou, S. G. 2005. Application of layered double hydroxide and ozone to improvement of soil environment. Ph. D. Thesis, Kyungpook National University, Daegu, Korea.
- Youwen, Y., Z. Hong, F. V. George. 2002. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxides. 2002. *Applied Clay Sci.* 21:217-226.
- Zhu, Y. G. and G. Shaw. 2000. Soil contamination with radionuclides and potential remediation. *Chemosphere.* 41:21-128.