

물과 토양에서 훈증제의 동시분석법 확립

김 정 호

대구한의대학교 보건환경학과

Multi Analysis of Fumigants in Soil and Water

Jung-Ho Kim

Department of Health Environment, Daegu Haany University, Kyungsan 712-715, Korea

ABSTRACT

Emission of methyl bromide (MeBr) from soil was implicated in stratospheric ozone depletion. To determine multi analysis of alternatives fumigants for MeBr, this paper describes the methods of analysis in water and soil. The MeBr, methyl iodide (MeI), propargyl bromide (PBr), cis 1,3-dichloropropene (cis 1,3-D), trans 1,3-dichloropropene (trans 1,3-D) and chloropicrin (CP) are separated on the base line on GC-ECD at three column of AT+DB+DB (90 m) with temperature programing of 35°C → 110°C on GC-ECD. The relative retention time for MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D and CP is 1.0, 1.4, 2.3, 3.2, 3.6 and 3.7, respectively. The detection limit for MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D and CP is 469 pg, 5 pg, 21 pg, 79 pg, 101 pg and 5 pg, respectively. Recovery of MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D and CP in water added 150 ppm fumigants were 81%, 96%, 95%, 97%, 98% and 99%, respectively. Recovery of MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D and CP in soil added 150ppm fumigants were 56%, 84%, 85%, 81%, 87% and 88%, respectively.

Key words : fumigant, volatile organic compounds, multi analysis, ozone-depleting chemicals, methyl bromide, 1,3-dichloropropene

서 론

토양에 있는 해충, 잡초 등을 방제하기 위해 여러 가지 제형의 농약이 사용된다. 농약 중 훈증제는 상온에서 쉽게 증발하여 그 가스가 살균력, 살충력을 가진 농약이며 토양 중에 있는 선충 등을 가장 효율적으로 방제할 수 있는 제형이다(이성환과 홍종욱, 2003). 이러한 토양훈증제로 많이 사용되어온 훈증제로는 methyl bromide (MeBr), chloropicrin (CP) 등이 있다. MeBr는 1932년 처음으로

살충성이 인정된 훈증제로서 공기에 대한 가스의 비중은 3.28이고 낮은 끓는점을 가지므로 훈증제로서 적당하다. MeBr는 창고 등의 해충 방제제로 사용되며, 묘목, 청과물, 종자 등의 해충 및 토양해충 방제제로도 사용되고 있다(이성환과 홍종욱, 2003).

이렇게 사용된 훈증제는 가스형태로 대기 중에 쉽게 휘발됨으로서 대기오염물질로 되고 있다(Baker *et al.*, 1996). 특히 훈증제로 많이 사용되어온 MeBr는 오존층 파괴물질로 알려지면서 미국의 경우 2005년에 사용이 중지되었다(Anonymous, 2000; Arvieu, 1983). 이에 전 세계적으로 MeBr를 대체할 대체 훈증제에 대한 연구가 진행되고 있으며(Gan *et al.*, 1998; park *et al.*, 2004), 대체 훈증제

※ To whom correspondence should be addressed.
Tel: +82-53-819-1416, E-mail: kim@dhu.ac.kr

Table 1. Chemical properties of fumigants used in this study

Fumigants	Structure	Molecular weight	Boiling point (°C)	Vapor pressure (mmHg)
Methyl bromide (MeBr)	CH ₃ Br	94.9	4.5	1,800
Methyl iodide (MeI)	CH ₃ I	141.9	42.5	398
Propargyl bromide (PBr)	C ₃ H ₃ Br	118.9	89.0	180
cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D)	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.0	104.3	27
trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D)	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.0	112.0	17
Chloropicrin (CP)	CCl ₃ NO ₂	164.4	112.4	24

로는 1, 3-dichloropropene (1, 3-D), methyl iodide (MeI), propargyl bromide (PBr) 등이 사용되고 있다 (Aspelin and Grube, 1999).

대체 훈증제에 대한 물 및 토양 등 자연 환경 중에 동태를 연구하기 위해서 훈증제를 각각 분석할 수 있다. 그러나 여러 가지 훈증제의 자연계 중 동태를 동일한 조건에서 비교하기 위해서는 혼합된 훈증제의 동시 다성분 분석이 필요하다. 그러나 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP는 Table 1과 같이 끓는점과 증기압이 매우 유사한 것이 있어 동시분석하기가 매우 어렵다 (Tomlin, 1994). 지금까지 MeBr을 대체할 훈증제로서 CP, 1, 3-D, MeI, PBr 등의 다성분 동시분석에 대해 보고된 바 없다. 더욱이 훈증제는 증기압이 높아 물과 토양시료에서의 분석이 매우 어렵다.

따라서 본 연구에서는 MeBr 훈증제의 대체 훈증제로 많이 사용되고 있는 훈증제를 중심으로 물과 토양시료에서 동시 분석 조건을 확립하였다.

재료 및 방법

1. 표준 훈증제

훈증제의 표준품은 methyl bromide (MeBr) 99.0% (TriCal, Hollister, CA), methyl iodide (MeI) 99.0% (Chem. Service, Wester Chester, PA), propargyl bromide (PBr) 97.0% (Fluka, Buchs, Switzerland), cis 1, 3-dichloropropene (1, 3-D) 99.9% (Dow agrosciences LLC, Indianapolis, IN), trans 1, 3-dichloropropene (1, 3-D) 99.9% (Dow Agrosciences LLC, Indianapolis, IN) and chloropicrin (CP) 99.0% (Chem. Service, Wester Chester, PA) 등 6가지를 사용하였다 (Table 1). 공시훈증제의 표준품을 acetone에 녹

여 1,000 ppm의 표준원액을 만들고, 이 표준원액을 혼합 희석하여 GC 분석용 표준품과 회수율실험에 사용하였다.

2. 훈증제의 분석기기

ECD가 부착된 6890GC (Hewlett packard, USA)를 사용하여 훈증제를 분석하였다. Column은 30 m × 0.25 mm × 1.4 μm의 모세관으로 구성된 AT-624 (Alltech Associate, Inc IL)와 DB-VRX (J & W Scientific Incorporated)을 사용하였다. 온도는 주입구를 230°C로 하였으며, 검출기는 280°C로 하였다. Column은 100°C의 정온분석과 35°C → 100°C (1.5 °C/min)의 승온분석 두 가지 방법으로 하였다. Carrier gas는 He를 1.5 mL/min으로 하였으며, Injection volume은 2 μL로 하였다.

3. 물에서 회수율 실험

물에서의 회수율은 증류수에 혼합 훈증제를 각각 150 ppm되게 첨가하여 측정하였다. 먼저 head-space vials (21.6 mL 용량의 유리병)에 10 mL의 증류수를 넣고 10 μL 혼합 훈증제를 첨가하였으며, 훈증제가 휘발되지 않도록 유리병에 마개를 하고 25°C에 보관하였다. 그리고 1, 3, 7일 후에 head-space vials에 hexane 10 mL을 첨가하고 30분간 왕복 진탕기에서 흔들어주었다. 이후 상층부에 있는 hexane을 GC vials (2 mL 용량의 유리병)에 옮기고 GC-ECD로 분석하였다 (Kim *et al.*, 2003a).

4. 토양에서 회수율 실험

토양에서의 회수율은 토양에 혼합 훈증제를 각각 150 ppm되게 첨가하여 측정하였다. 공시 토양은 coarse loamy (sand : 74.6%, silt : 18.0%, clay : 7.4%)

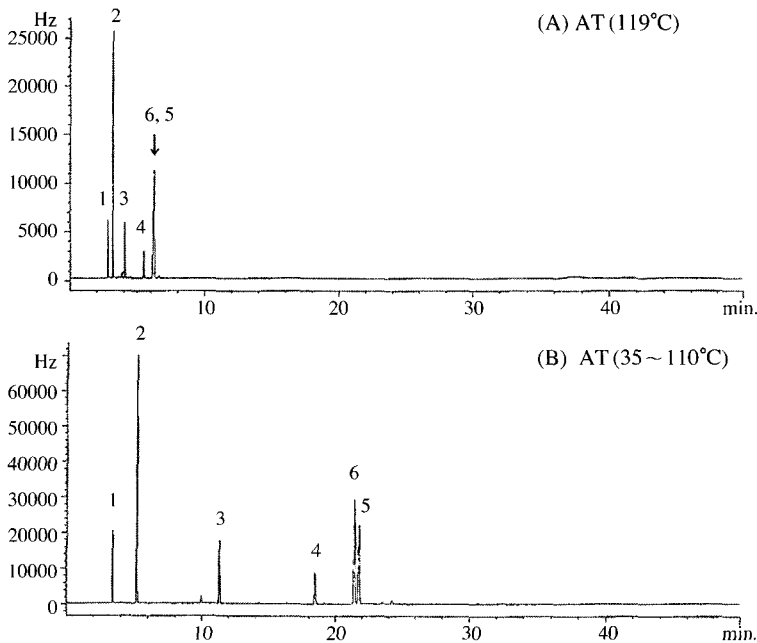


Fig. 1. Standard chromatogram of halogenated fumigants at one column of AT (30 m) with 1. methyl bromide (MeBr) 307.5 ng, 2. methyl iodide (MeI) 9.0 ng, 3. propargyl bromide (PBr) 11.6 ng, 4. cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D) 22.2 ng, 5. trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D) 82.3 ng and 6. chloropicrin (CP) 20.5 ng.

이며, pH는 7.2, 유기물함량은 0.92%이었으며, 회수율 실험에서는 토양수분을 10.0%로 조정하여 사용하였다. 회수율실험을 하기 위해 먼저 headspace vials (21.6 mL 용량의 유리병)에 10 g의 토양(건조 상태로 계산된 무게)을 넣고 10 μ L 혼합 훈증제를 첨가하고 훈증제가 휘발되지 않도록 유리병에 마개를 하고 25°C에 보관하였다. 그리고 1, 3, 7일 후에 headspace vials에 ethyl acetate 10 mL과 anhydrous sodium sulfate 10 g을 첨가하고 30분간 왕복 진탕기에서 흔들어서 주었다. 이후 ethyl acetate를 GC vials (2 mL 용량의 유리병)에 옮기고 GC-ECD로 분석하였다 (Gan and Yates, 1996; Kim *et al.*, 2003b).

결과 및 고찰

1. 다성분 훈증제의 분리

AT column을 사용하여 100°C의 정온분석과 35°C \rightarrow 100°C (1.5°C/min)의 승온분석 두 가지 방법으로

Table 2. Resolution of peak between trans 1, 3-dichloropropene and chloropicrin at three column of AT+DB+DB (90 m) with temperature programming of 35°C \rightarrow 110°C on GC-ECD

Columns	Resolution	
	trans 1, 3-D & minor CP	minor CP & major CP
AT	Not separated	Not separated
AT+DB	0.32	2.77
AT+DB+DB	10.06	3.09

하였는데, 6가지 혼합 훈증제 표준품의 GC-ECD chromatogram은 Fig. 1과 같았다. 100°C의 정온분석에서는 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D 등 4가지는 베이스라인까지 완전 분리되었다. 특히 cis 1, 3-D와 trans 1, 3-D의 이성질체도 분리가 양호하였다. 그러나 trans 1, 3-D와 CP는 분리되지 않았으며, 이는 trans 1, 3-D와 CP의 끓는점이 112.0°C와 112.4°C로 크게 차이가 나지 않는 이유 등으로 분리되지 않았다 (Table 1). 여기서 trans 1, 3-D와 CP를 분리

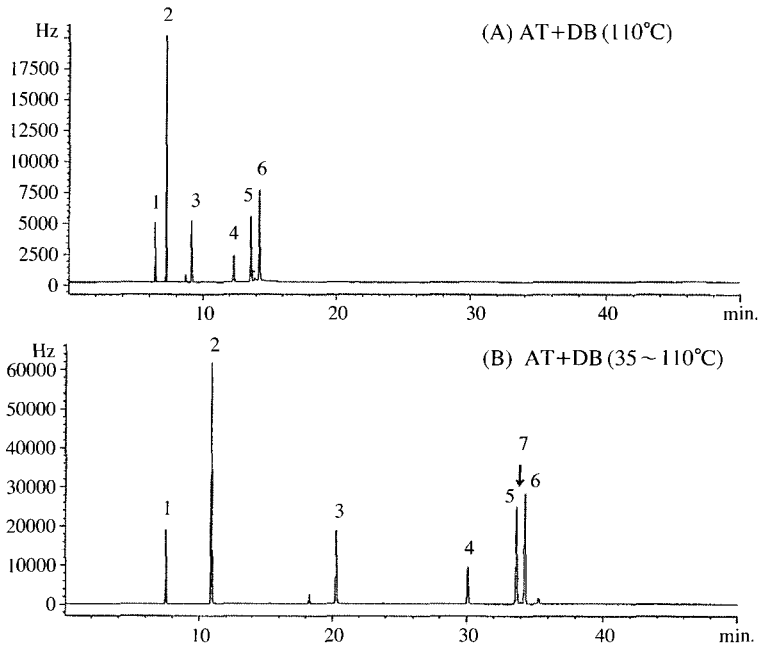


Fig. 2. Standard chromatogram of halogenated fumigants at two column of AT+DB (60 m) with 1. methyl bromide (MeBr) 307.5 ng, 2. methyl iodide (MeI) 9.0 ng, 3. propargyl bromide (PBr) 11.6 ng, 4. cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D) 22.2 ng, 5. trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D) 82.3 ng and 6. chloropicrin (CP) 20.5 ng.

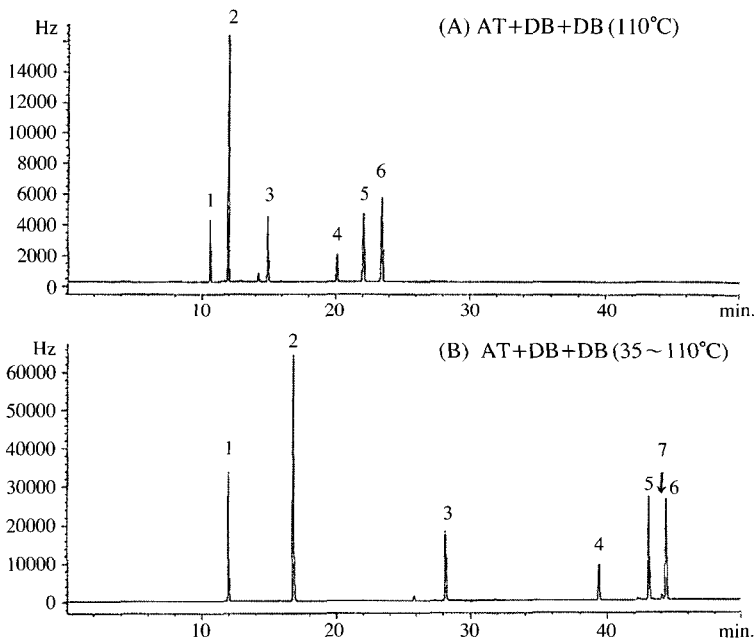


Fig. 3. Standard chromatogram of halogenated fumigants at three column of AT+DB+DB (90 m) with 1. methyl bromide (MeBr) 307.5 ng, 2. methyl iodide (MeI) 9.0 ng, 3. propargyl bromide (PBr) 11.6 ng, 4. cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D) 22.2 ng, 5. trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D) 82.3 ng and 6. chloropicrin (CP) 20.5 ng.

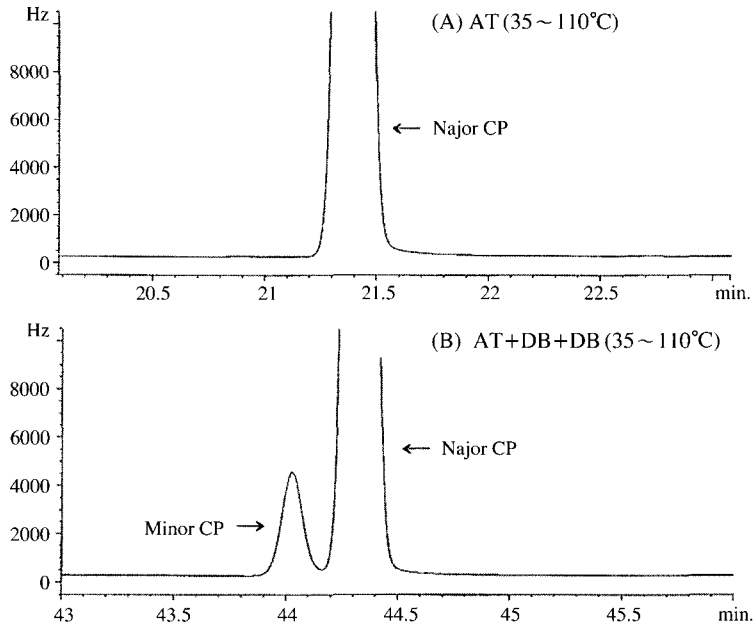


Fig. 4. Standard chromatogram of halogenated fumigants at three column of AT+DB+DB (90 m) with major peak of chloropicrin and minor peak of chloropicrin.

하기 위해 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 승온분석 하였는데 trans 1,3-D와 CP는 분리가 이루어졌으나 베이스라인까지 완전 분리되지 않았다(Fig. 1, Table 2).

이와 같이 AT 한 개의 column (30 m)으로는 trans 1,3-D와 CP가 완전 분리되지 않았으므로, AT와 DB column 두 개를 연결하여 (60 m) 분리를 시도하였다(Fig. 2). 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 승온분석 한 경우 trans 1,3-D와 CP는 베이스라인까지 완전 분리되었다. 그런데 CP의 major 6번 피이크에 minor 7번 피이크가 나타났다(Figs. 2, 4).

여기서 이들 피이크의 분리된 상태는 피이크의 분리능(Resolution)으로 검토할 수 있다. Column의 분리능은 2가지의 분석물질들을 분리하는 정도를 나타내는 정량적인 척도로써,

$$\text{분리능} = 2 \times \frac{\text{뒤의 피이크 유지시간(분)} - \text{앞의 피이크 유지시간(분)}}{[\text{앞의 피이크 밀변길이의 시간(분)} + \text{뒤의 피이크 밀변길이의 시간(분)}]}$$

로 계산된다(Skoog *et al.*, 1996). 일반적으로 분리능 1.0은 두 개의 피이크가 4.0% 겹친다. 분리능이 1.5일 때는 두 개의 피이크가 0.3% 겹치므로 완전 분

리된다. 여기서 trans 1,3-D와 minor CP의 분리능은 0.32로 베이스라인까지 완전분리가 이루어지지 않았다(Table 2).

이와 같이 AT+DB 두 개의 column (60 m)에서는 trans 1,3-D와 minor CP가 완전 분리되지 않았으므로, AT 한 개와 DB 두 개를 연결하여 (AT+DB+DB, 90 m) 분리를 시도하였다(Fig. 3). 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 승온분석 한 경우 trans 1,3-D와 minor CP는 분리능이 10.06으로 베이스라인까지 완전 분리되었다. 또한 CP의 major 6번 피이크와 minor 7번 피이크도 Fig. 4와 같이 완전분리 되었으며 분리능도 3.09였다(Table 2). 따라서 MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D와 CP의 동시 다성분 분석은 AT+DB+DB (90 m) column을 사용하여 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 승온분석으로 할 수 있었다.

2. column조건과 검출농도

MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D와 CP의 혼합 훈증제를 AT+DB+DB (90 m) column을 사용하여 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 승온분석 하였을

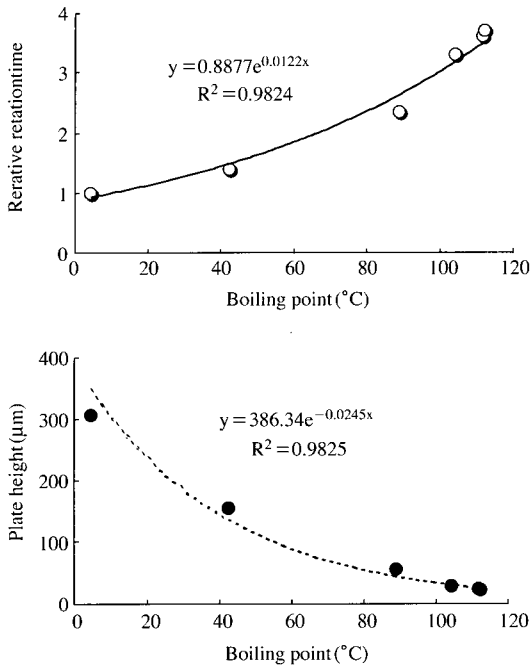


Fig. 5. Relation between boiling point and relative retention time, plate height (H).

때 유지시간은 각각 11.9분, 16.7분, 28.1분, 39.3분, 43.0분 및 44.3분이었다(Fig. 3). 여기서 MeBr의 유지시간을 1로 하였을 때의 상대적인 유지시간을 혼증제의 끓는점과 상관관계를 보면 Fig. 5와 같다. 혼증제의 끓는점이 높을 수록 유지시간이 길었으며 높은 상관관계를 보였다($R^2=0.98$).

한편 column의 효율은 단높이(H, plate height)로 나타낼 수 있는데 여기서 단높이(H)의 계산은(Skooq *et al.*, 1996),

$$N(\text{단의 수}) = 16 \left[\frac{\text{피이크의 유지시간(분)}}{\text{피이크 밀면 길이의 시간(분)}^2} \right]$$

$$H(\text{단의 높이}) = \text{column의 길이} / N$$

혼증제의 끓는점과 단높이(H)와의 상관관계를 보면 Fig. 5와 같다. 혼증제의 끓는점이 높을 수록 단높이(H)는 작았으며 높은 상관관계를 보였다($R^2=0.98$).

공시혼증제의 GC-ECD검출기에 대한 최소 검출량은 Table 3과 같았다. MeBr, MeI, PBr, cis 1,3-D, trans 1,3-D와 CP의 최소 검출량은 각각 469 pg, 5 pg, 21 pg, 79 pg, 101 pg 및 5 pg이었다. 상대적 감도

Table 3. Detection limit and relative sensitivity of fumigant at three column of AT+DB+DB (90 m) with temperature programming of 35°C → 110°C on GC-ECD

Fumigants	Detection limits (pg) ¹⁾	Relative sensitivity ²⁾
MeBr	469.5	1.0
MeI	5.0	92.6
Pbr	21.8	21.4
cis 1,3-D	79.4	5.9
trans 1,3-D	101.2	4.6
CP	5.9	79.5

¹⁾Detection limit was calculate from peak area

²⁾Relative sensitivity was calculate with methyl bromide detection limit as 1

Table 4. Recovery of fumigants on water and soil added 150ppm at 25°C

Sample	Fumigants	Recovery (%)			Mean ± SD
		Time after treatment (h)			
		.1 ¹⁾	3	7	
Water	MeBr	81.2	82.2	79.5	81.0 ± 1.3
	MeI	96.9	96.0	95.4	96.1 ± 0.8
	Pbr	95.6	95.7	93.9	95.0 ± 1.7
	cis 1,3-D	97.0	96.5	93.4	95.6 ± 2.2
	trans 1,3-D	98.8	97.8	94.4	97.0 ± 2.7
	CP	99.7	99.4	99.0	99.4 ± 0.4
Soil	MeBr	56.1	54.6	54.9	55.2 ± 1.0
	MeI	84.9	84.2	83.8	84.3 ± 1.0
	Pbr	85.2	85.7	85.2	85.4 ± 1.9
	cis 1,3-D	81.3	82.0	79.6	81.0 ± 2.1
	trans 1,3-D	87.2	85.2	85.0	85.8 ± 1.2
	CP	88.4	86.9	86.7	87.4 ± 1.5

¹⁾Mean of tripticcate

를 비교하면 6개 혼증제 중 MeBr가 가장 감도가 좋았으므로 최소 검출량도 가장 높았다. 혼증제 모두가 최소 검출량이 pg 단위로 아주 낮았으므로, GC-ECD 검출기가 특히 할로젠화된 화합물에 감응성이 매우 크다는 것을 보여주고 있다(유홍일 등, 1991)

3. 물과 토양 중 회수율

Fig. 6은 물 및 토양시료를 AT+DB+DB (90 m) column을 사용하여 35°C → 100°C (1.5°C/min)로

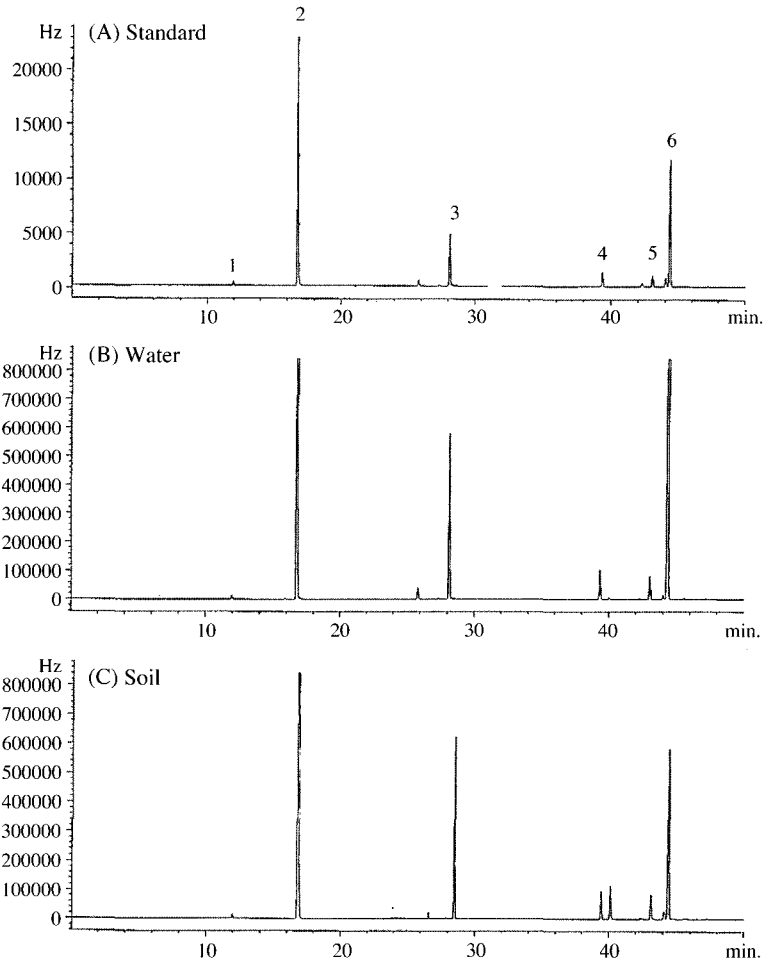


Fig. 6. Chromatogram of water and soil for analysis of halogenated fumigants at three column of AT+DB+DB (90 m). Standard chromatogram of halogenated fumigants with 1. methyl bromide (MeBr), 2. methyl iodide (MeI), 3. propargyl bromide (PBr), 4. cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D), 5. trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D), 6. chloropicrin (CP).

승온분석하였을 때 chromatogram이다. 6가지 혼합 훈증제 표준품에서 나타난 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP의 유지시간인 각각 11.9분, 16.7분, 28.1분, 39.3분, 43.0분 및 44.3분에 물과 토양시료에서 피크가 나타났다. 또한 표준품에 방해가 되는 피크가 나타나지 않았으므로 훈증제의 물 및 토양시료를 AT+DB+DB (90 m)column을 사용하여 35°C → 100°C (1.5°C/min)로 분석할 수 있었다. 이와 같은 조건으로 물 및 토양 중 혼합 훈증제를 150 ppm 첨가 하고 다시 추출하여 훈증제 농도를 측정하였다. 회수율은 첨가농도와 회수

된 농도로 부터 계산하였는데 Table 4와 같았다.

1일 후 물 시료에서 회수율을 살펴보면 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP가 각각 81%, 96%, 95%, 97%, 98% 및 99%였다. 대체로 95% 이상의 회수율을 보였으나 MeBr는 81%수준이었다. 1일 후 토양 시료에서 회수율을 살펴보면 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP가 각각 56%, 84%, 85%, 81%, 87% 및 88%였다. 대체로 80~90%의 회수율을 보였으며, 물 시료에서 보다 토양 시료에서는 회수율이 좀 더 낮게 나타났다.

한편 MeBr는 물 시료에서는 81%, 토양에서는

56%수준으로 상대적으로 낮았다. 이는 MeBr의 증기압이 1,800 mmHg로 다른 훈증제의 증기압 17~398 mmHg보다 높아 실험과정 중에 쉽게 휘발되는 것으로 나타났다. 이와 같이 훈증제는 다른 일반 농약과는 다르게 증기압이 매우 높아 대기 중에 쉽게 휘발되므로 훈증제의 분석 시 휘발되지 않도록 분석 전 과정을 매우 정밀하게 하게 할 고도의 분석기술이 필요하다.

한편 시간경과에 따른 영향을 보기 위해 훈증제 첨가 후 1일 후와 3일 후 그리고 7일 후에 회수율을 측정하였는데 Table 4와 같이 시간의 경과함에 따라 회수율은 점차 낮아지는 경향을 보였다. 이는 훈증제가 물과 토양 중에서 분해하기 때문이며 (Leistra, 1970; McCall, 1987; Yates and Gan, 1998), 따라서 회수율을 측정할 때 첨가 후 시간도 고려해야 할 중요 인자가 됨을 알 수 있다.

요 약

훈증제로 많이 사용되어온 methyl bromide (MeBr)는 오존층 파괴물질로 알려지면서 사용이 중지되었으며, 이에 MeBr을 대체할 대체 훈증제에 대한 연구가 필요하다. 대체 훈증제에 대한 물 및 토양 등 자연 환경 중에 동태를 연구하기 위해서는 혼합된 훈증제의 동시 다성분 분석이 필요하며, 본 연구에서는 훈증제의 다성분 동시분석 조건을 확립하였다.

MeBr, methyl iodide (MeI), propargyl bromide (PBr), cis 1, 3-dichloropropene (cis 1, 3-D), trans 1, 3-dichloropropene (trans 1, 3-D), and chloropicrin (CP)의 동시 다성분 분석은 GC-ECD에서 AT+DB+DB (90 m) column을 사용하여 35°C → 100°C (1.5 °C/min) 승온분석으로 할 수 있었다. MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP의 상대적 유지시간은 각각 1.0, 1.4, 2.3, 3.2, 3.6 및 3.7이었다. MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D 및 CP의 최소 검출량은 각각 469 pg, 5 pg, 21 pg, 79 pg, 101 pg 및 5 pg이었다. 물 시료에서 회수율은 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP가 각각 81%, 96%, 95%, 97%, 98% 및 99%였다. 토양 시료에서 회수율은 MeBr, MeI, PBr, cis 1, 3-D, trans 1, 3-D와 CP가 각각 56, 84, 85, 81, 87 및 88%였다.

감사의 글

본 연구는 2006년 동일문화장학재단 학술연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이성환, 홍종욱, 개정 농약학, 향문사, 2003.
 유홍일, 이해근, 전성환, 농약잔류분석방법, 동화기술, 1991.
 Anonymous. Protection of stratospheric ozone: Incorporation of Clean Air Act amendments for restrictions in Class I, Group VI controlled substances, Federal Register. 2000; 65: 70795-70804.
 Arvieu JC. Some physico-chemical aspects of methyl bromide behaviour in soil, Acta Hort. 1983; 152: 267-274.
 Aspelin AL and Grube AH. Pesticide Industry Sales and Usage: 1996 and 1997 Market Estimates, The U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., Publication No. 733-R-99-001, 1999.
 Baker LW, Fitzell DL, Seiber JN, Parker TR, Shibamoto T, Poore MW, Longley KE, Tomlin RP, Propper R and Duncan DW. Ambient air concentrations of pesticides in California, Environ. Sci. Technol. 1996; 30: 1365-1368.
 Gan J and Yates SR. Degradation and phase partition of methyl iodide in soil, J. Agric. Food Chem. 1996; 44: 4001-4008.
 Gan J, Yates SR, Wang D and Ernst FF. Effect of application methods on 1, 3-dichloropropene volatilization from soil under controlled conditions, J. Environ. Qual. 1998; 27: 432-438.
 Kim JH, Gan J, Farmer WJ, Yates SR, Papiernik SK and Dungan RS. Organic matter effect on phase partition of 1, 3-dichloropropene in soil, J. Agric. Food Chem. 2003a; 51: 165-169.
 Kim JH, Papiernik SK, Farmer WJ, Gan J and Yates SR. Effect of formulation on the behavior of 1, 3-dichloropropene in soil, J. Environ. Qual. 2003b; 32(6): 2223-2229.
 Leistra M. Distribution of 1, 3-dichloropropene over the phases in soil, J. Agric. Food Chem. 1970; 18: 1124-1126.
 McCall PJ. Hydrolysis of 1, 3-dichloropropene in dilute aqueous solution, Pestic. Sci. 1987; 19: 235-242.
 Park MK, Kim JH and Dungan RS. Sorption of fumigant 1, 3-dichloropropene on soil, J. Envi. Sci. Health. 2004; 39(4): 603-512.

Skoog DA, West DM and Holler FJ. Fundamentals of analytical chemistry, 7th ed. Saunders College Publishing, 1996; 660-685.

Tomlin, C. The Pesticide Manual. 10th Ed. British Crop

Protection Council, U.K, 1994.

Yates SR and Gan J. Volatility, adsorption and degradation of propargyl bromide as a soil fumigant, J. Agric. Food Chem. 1998; 46: 755-761.