Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric (2010)
Vol. 29, No. 4, pp. 396-401 DOI : 10.5338/KJEA.2010.29.4.396

Research Article Open Access

살균제 Tolclofos-methyl의 화학적 처리에 의한 분해

신갑식 · 전영환 · 김효영 · 황정인 · 이상만 · 신재호 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

Degradation of Fungicide Tolclofos-methyl by Chemical Treatment

Kab-Sik Shin, Young-Hwan Jeon, Hyo-Young Kim, Jung-In Hwang, Sangman Lee, Jae-Ho Shin and Jang-Eok Kim*

(School of Applied Biosciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

Received: 19 November 2010 / Accepted: 20 December 2010
ⓒ The Korean Society of Environmental Agriculture

Abstract: Tolclofos-methyl is one of the most widely used organophosphorous pesticides in control of soil-borne diseases in ginseng field. In Korea, residues of tolclofos-methyl in ginseng and cultivation soil is quite often detecting. The objective of this study was to know the possibility for the accelerated degradation of tolclofos-methyl by various chemical treatment under soil slurry condition. The degradation of tolclofos-methyl was accelerated by zerovalent metals treatment in soil slurry. The degradation rate of tolclofos-methyl was found to be at higher zerovalent zinc than unannealed zerovalent and annealed zerovalent iron. The effect of different sizes of zerovalent iron on tolclofos-methyl degradation was showed that the smaller size of zerovalent iron, the greater the degradation rate. In aqueous solution of pH 4.0 below the degradation rate of tolclofos-methyl was very high. Under this experimental condition, tolclofos-methyl degradation was the greatest at 2% (w/v) of ZVI under 0.1 N of HCl in 24 hours, the degradation rate was 94.4%. By testing various chemicals, it was found that $Fe_2(SO_4)_3$ as iron source showed better for degrading tolclofos-methyl in H_2O_2 500 mM treatment and sodium sulfite also showed the degradable possibility tolclofos-methyl in soil slurry.

Key Words: Degradation, Fenton reagent, Sodium bisulfite, Tolclofos-methyl, ZVMs

*교신저자(Corresponding author): J. E. Kim
Tel: +82-53-950-5720 Fax: +82-53-953-7233
E-mail: jekim@knu.ac.kr

서 론

인삼 재배과정에서 모잘록병을 방제하기 위하여 토양 살균제로 사용되고 있는 유기인계 살균제인 tolclofos-methyl은 분제의 경우에는 파종직후 토양혼화처리 그리고 수화제의 경우에는 파종직전 종자에 분의 처리하도록 등록되어 있다. Tolclofos-methyl은 물에 대한 용해도가 매우 낮아서 물옥타놀 분배계수(K_{ow}) Log P 값이 4.56의 비이온성 농약으로서 환경 중에서 이동성이 거의 없고 잔류성도 비교적 긴 농약으로 알려져 있다 (Tomlin, 2009). Tolclofos-methyl은 인삼재배 중에는 사용을 하지 못하는 약제로 품목고시 되어 있으며 국내에서 생산되는 양을 보면 최근 5년간 계속적으로 줄어드는 경향을 보이고 있다 . 그러나 매년 국가 기관에서 발표하고 있는 농산물에 대한 안전성 평가결과를 보면 tolclofos-methyl은 수삼 중 부적합 농약 또는 검출빈도가 높은 농약으로 지목되고 있다.

인삼 재배시에 지상부에 살포된 농약이 어떻게 뿌리인 인삼에 농약이 이행되는 가에 대한 연구결과 (Kim *et al.*, 2008)에 의하면 살포된 농약은 약액이 줄기를 타고 내려와 인삼의 뇌두부분을 통하여 인삼으로 전이되거나 토양으로 이동되는 것으로 나타났다. Tolclofos-methyl은 인삼모밭에서 파종직후 토양 혼화처리와 본답에서 파종직전 분의처리에 의해서 사용하도록 안전사용기준이 설정되어 있으나 상당수의 농가들이 인삼재배 중에 토양살균제로 사용하고 있음이 인삼과 인삼재배 토양의 잔류농약 분석결과에서 나타나고 있다 (Kim *et al.*, 2008).

토양에 잔류되어 있는 비교적 분해가 잘 되지 않는 유기오염물질의 무독화를 위하여 물리, 화학 및 생물학적 방법을 이용하여 분해를 촉진 시키거나 무독화 시키는 것에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 그중 화학적인 방법으로 Fenton

reagent (Kim *et al.*, 1999; Rahman *et al.*, 2010), zerovalent metal(ZVM)(Shea *et al.*, 2004) , sodium bisulfite (Bian *et al.*, 2009) 등 다양한 방법이 발표되어 왔다. ZVM은 자신이 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 능력을 가지고 있다. 이 중 zerovalent iron(ZVI)은 다른 금속들(Zn, Mg, Cu)과 비교해서 환경 생태계에 대한 독성이 적고 구하기 쉬운 값싼 금속으로 표준전극전위도 낮으므로(E^0 = -0.44 V) 물이나 토양 중에서 다른 물질을 환원시킬 수 있어 실제로 중금속 이온의 제거나 할로겐화 알킬화합물의 탈할로겐화에 많이 연구되고 있다 (Shea *et al.*, 2004). Zerovalent zinc(ZVZn)도 ZVI와 함께 유기오염 물질의 무독화에 다양한 방법으로 연구되고 있다 (Roberts *et al.*, 1996; Fennelly and Roberts, 1998). 특히 표준전극전위가 -0.76 V로 철보다 높아 탈염소화에 더 유리한 것으로 알려져 있다. Sarathy *et al.* (2010)은 1,2,3-trichloropropane(TCP)의 분해에 있어 ZVI와 ZVZn를 비교하였을 때 ZVZn가 더 효율적이라고 보고하였다. Fenton 시약은 강력한 산화반응을 유발시키는 것으로 ferrous ion을 촉매로 하여 hydrogen peroxide로부터 hydroxyl radical을 생성시켜 각종 유기오염물질을 분해시키게 된다 (Kim *et al.*, 1999; Rahman and Kim, 2010). 생성된 hydroxyl radical을 직접 이용하거나 UV 등을 이용하여 분해를 가속화 시킨 연구들이 Villa와 Nogueria (2006)에 의해 DDT, Kim *et al.* (1999)의 paraquat 및 Rahman과 Kim (2010) 의 oxadiazon 등의 분해에 대하여 발표되었다. 또한 친핵성 치환반응에 있어서 농약이 친전자체, sodium bisulfite가 친핵체로 작용하는 S_N2 반응을 통해 농약이 분해되어 무독화 되는 기작을 이용하여 chloroacetanilide계 제초제 alachlor, acetochlor 및 metolachlor를 무독화 시키는 연구도 진행되었다 (Bian *et al.*, 2009).

본 연구는 우리나라 인삼재배지에서 문제가 되고 있는 thiophosphate계 살균제인 tolclofos-methyl을 다양한 화학적 처리를 통해 분해시켜 인삼의 안전성 확보를 위한 기초자료로 삼고자 하였다.

재료 및 방법

농약

Tolclofos-methyl의 표준품(순도 99.8%)은 Chem Service (West Chester, PA, USA)에서 구입하여 사용하였다. 표준품을 acetone에 용해시켜 stock solution을 조제하고 냉동고(-20℃)에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 working solution으로 사용하였다. Tolclofos-methyl의 구조는 Fig. 1과 같다.

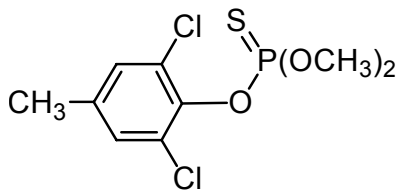

Fig. 1. Chemical structure of fungicide tolclofos-methyl.

시약 및 토양

ZVI는 annealed형은 electrolytic-powder로 Fisher Scientific Co.(USA)에서 unannealed형은 Peerless Metal Powders & Abrasive(USA)에서 구입하여 사용하였으며, ZVZn은 granular로 Acros Organics(USA)에서 구입하여 사용하였다. Fenton 반응의 시약은 $FeCl_2$는 Sigma Chemical Co.(USA), $FeCl_3$는 Katayama Chemical Co.(Japan), $Fe_2(NO_3)_3$, 및 $Fe_2(SO_4)_3$는 Junsei Chemical Co. (Japan), H_2O_2는 Sigma-Aldrich Chemical Co.(German)를 사용하였다. Sodium bisulfite는 Oriental Chemical Industry (Korea)에서, HCl은 Junsei Chemical Co.(Japan)에서 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 토양은 대구광역시 북구 복현동 소재 경북대학교 실습포장의 토양을 채취하여 풍건한 다음 2 mm 체를 통과시켜 실험재료로 사용하였으며 토성은 light clay(clay 33.2%, silt 41.8%, sand 25.0%) 이었으며 유기물 함량 1.0%, CEC 13.2 cmol/kg이었다.

실험방법

Tolclofos-methyl의 수용액중 분해 실험은 증류수 20 mL로 수행하였으며, 토양 분해실험은 slurry 상태로 Morales *et al.* (2002)의 방법에 따라 토양 5 g에 water/acetone의 비가 7/3(v/v)인 용액 10 mL를 처리하여 수행하였다. ZVI 종류에 따른 분해정도를 알기 위하여 annealed ZVI(aZVI)와 unannealed ZVI(uZVI)를 각각 2%(w/v)로 처리하였고, ZVI 처리량에 따른 차이를 파악하기 위하여 uZVI를 0.5, 1.0, 3.0%(w/v)로 처리하였다. Tolclofos-methyl의 처리농도에 따른 분해정도를 알기 위하여 각각 1, 5, 10, 20 mg/L를 처리한 후 uZVI를 2%(w/v)로 처리하여 실험하였으며, ZVI 입경에 따른 영향은 uZVI를 100 mesh 이하, 100-250 mesh, 250 mesh 이상으로 구분하여 실험하였다. ZVZn을 이용한 분해실험은 ZVI와 동일한 조건으로 수행하였다. 산성 조건에서의 tolclofos-methyl의 분해 실험은 uZVI를 처리하고 HCl로 산도를 맞추어 수행하였다. Fenton reagent에 의한 분해실험은 iron source에 따른 영향을 실험하기 위해 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, 및 $Fe_2(NO_3)_3$를 각각 3%(w/v) 처리하고, H_2O_2 처리농도를 달리하여 수행하였다. Sodium bisulfite에 의한 분해는 sodium bisulfite를 각각 5, 10, 20, 50 mM (v/v) 수준으로 처리하고 phosphate buffer를 가하여 수행하였다. 각 처리구의 tolclofos-methyl의 잔류량은 *n*-hexane으로 추출하여 12,000 rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 취해 0.45 ㎛ syringe filter로 여과하여 DB-17 column(30 m × 0.53 mm i.d. × 0.5 ㎛)을 이용하여 GC/FPD(Shimadzu GC-2010, Japan)로 분석하였다.

결과 및 고찰

ZVI를 이용한 tolclofos-methyl의 분해실험에서 ZVI 종류에 따른 영향은 토양 slurry 조건에서 uZVI에 의해 44.7%, aZVI에 의해 10.8% 분해되어 uZVI에 의한 tolclofos-

methyl의 분해가 Fig. 2와 같이 더 많이 이루어 진 것으로 나타났다. 이 두 가지 형태는 uZVI의 표면이 anneal될 때 표면의 탄소를 포함한 불순물들이 제거된 상태로 만들어지기 때문에 Min *et al.* (2009)의 수용액 조건에서의 연구와 같이 uZVI를 처리한 경우가 tolclofos-methyl의 분해율이 더 높았던 것으로 사료된다.

토양 slurry 조건에서 uZVI 처리량에 따른 영향은 Fig. 3에서와 같이 처리 48시간 후에 0.5, 1, 3% 처리구에서 각각 33.7, 44.7 및 51.9%의 분해율로 ZVI 처리량이 증가함에 따라 tolclofos-methyl의 분해가 증가하는 경향을 나타내었다. ZVI의 처리량이 많아짐에 따라 철의 원자가가 0으로부터 +2로 증가되면서 전자를 방출하는 양이 많아 짐에 따라 수소 이온과 tolclofos-methyl은 전자를 더 많이 받아 환원이 일어나는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 수용액 중의 chlorothalonil, endosulfan의 분해를 위하여 ZVI를 처리한 결과와 유사한 것으로 나타났다 (Yun *et al.*, 2008; Shin *et al.*, 2009). Tolclofos-methyl의 농도에 따른 ZVI 처리에 의한 분해양상은 tolclofos-methyl 의 농도에 따라 분해되는 경향은 비슷하게 나타났으나 분해율은 저 농도일 때가 더 높게 나타났다. Tolclofos-methyl의 분해는 ZVI 처리 후 대략 6시간 경과 후에는 Fig. 4와 같이 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

ZVI와 농약의 접촉면적에 따른 반응성을 알기 위하여 uZVI를 체로 입경에 따라 100 mesh 이하, 100-250 mesh, 250 mesh 이상으로 구분하여 실험한 결과 토양 slurry 조건에서 Fig. 5에서와 같이 ZVI 입경이 작을수록 분해 속도가 증가하였으며, 처리 48시간 후 분해율 또한 40.2%에서 68.1%로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 입경이 작아질수록 uZVI의 표면적이 증가하여 tolclofos-methyl과 반응할 수 있는 site가 증가하여 분해속도 및 분해율이 증가한 것으로 사료된다. 이러한 경향은 Liu *et al.* (2001)이 chlorophenol의 ZVI에 의한 분해실험에서도 ZVI의 표면적이 증가할수록 화합물의 분해가 빨리된다는 결과와 같은 양상이었다.

Tolclofos-methyl의 ZVI에 의한 분해를 가속화시키기 위하여 철의 부식 속도가 빨라지는 조건인 pH 4.0 이하의 산성용액에서 시험을 수행한 결과는 Fig. 6과 같이 tolclofos-methyl의 분해가 90%이상을 나타내었다. pH 4.0 이하의 산성용액에서는 산화물이 침전되지 않고 용해되어 환원반응

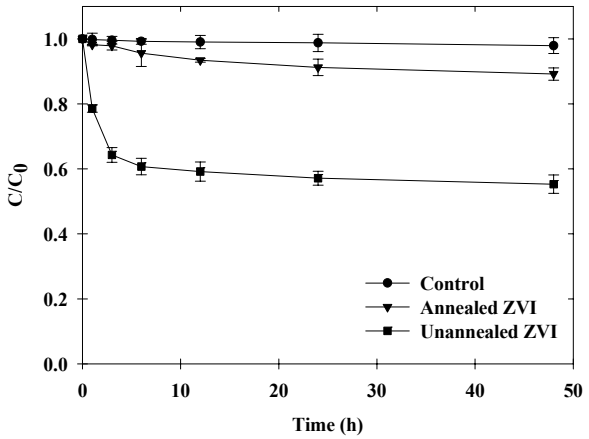

Fig. 2. Degradation of tolclofos-methyl as affected by annealed and unannealed ZVI in soil slurry.

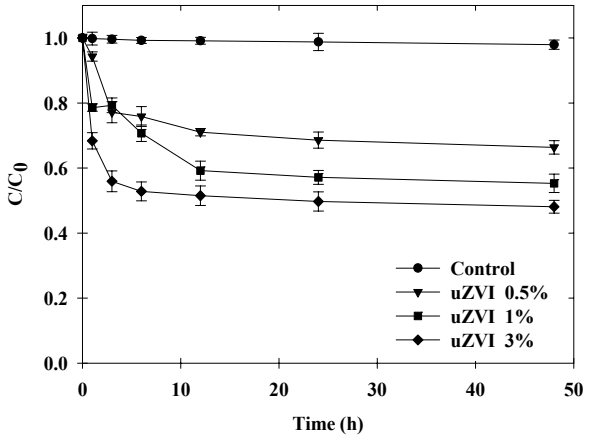

Fig. 3. Degradation of tolclofos-methyl as affected by uZVI concentration in soil slurry.

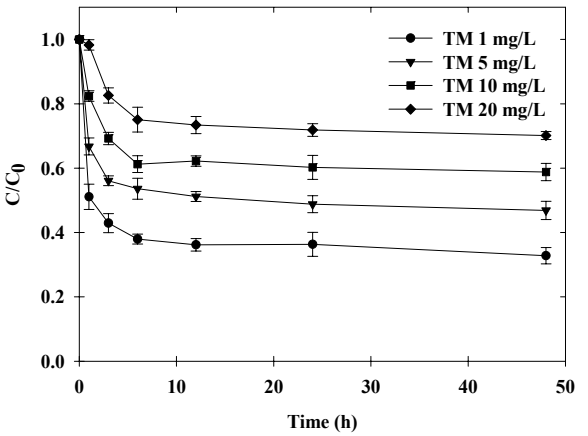

Fig. 4. Degradation of tolclofos-methyl under various initial concentration by ZVI in soil slurry.

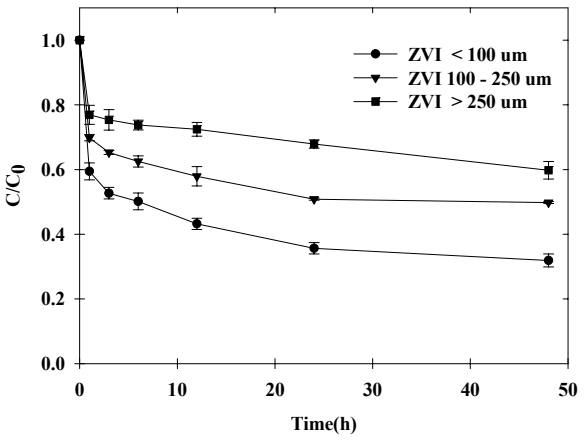

Fig. 5. Degradation of tolclofos-methyl as affected by size of ZVI in soil slurry.

을 일으킬 수 있는 수소이온이 많이 생성되기 때문에 부식도 증가하게 된다. 부식이 증가함에 따라서 tolclofos-methyl의 분해도 상대적으로 증가하여 수용액 상에서 ZVI를 처리하고 HCl을 처리한 산 조건에서 산의 농도가 증가할수록 tolclofos-methyl의 분해가 가속화되고 분해율도 향상되는 것으로 나타났다. 0.1 N HCl 처리구에서 ZVI가 처리 되지 않은 대조구에서는 tolclofos-methyl의 분해가 일어나지 않았으나 ZVI 처리구에서는 24시간에 94.4%까지 분해가 되는 것으로 나타났다.

아연의 경우에도 철과 마찬가지로 산용액에서 반응하여 염화아연을 생성하면서 표면에 수소기체를 발생시켜 철과 같은 반응의 원리에 의하여 다양한 유기오염물들을 분해시킬 수 있다. Tolclofos-methyl이 ZVZn의 처리에 의하여서도 분해가 잘 일어나는지 확인하기 위하여 ZVI와 같은 방법으로 토양 slurry 조건에서 분해양상을 파악하였다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 ZVZn 또한 처리량이 많을수록 tolclofos-methyl의 분해율이 높아지는 것으로 나타났다. 동일량의 uZVI를 처리한 경우와 비교하였을 때, 약 10-20% 정도 분해가 향상된 것으로 나타났다. 아연이 철보다 분해가 더 촉진된 결과는 ZVI의 표준전극전위가 -0.44 V, ZVZn은 -0.76 V로 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Sarathy *et al.* (2010)은 TCP의 분해에 있어 철과 아연을 비교하였을 때 아연의 탈염소화가 더 잘 이루어진다는 결과와 유사하였다. Tolclofos-methyl의 농도에 따른 분해율의 조사에서는 Fig. 8에서와 같이 tolclofos-methyl의 저농도에서 분해율이 높게 나타났고 농도가 높아질수록 분해되는 경향은 유사하게 나타났다. Tolclofos-methyl의 분해양상은 ZVZn 처리 후 12시간 지나면 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다.

토양 slurry에서 Fenton reagent 처리하여 tolclofos-methyl이 어느 정도 분해되는가를 조사한 결과는 Fig. 9와 같다. 사용된 iron source에 따른 분해율의 차이를 확인하기 위해 $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(NO_3)_3$ 및 $Fe_2(SO_4)_3$를 이용하여 분해실험을 실시한 결과 iron source 중에서 $Fe_2(SO_4)_3$가 50.9%로 가장 우수한 분해율을 보였다. Fenton reagent를 이용한 분해실험에서 H_2O_2 처리량에 따른 영향은 hydroxy radical을 형성하는 H_2O_2의 농도가 증가할수록 tolclofos-methyl은 분해가 증가하는 경향이었다. 3%(w/v) $Fe_2(SO_4)_3$를 처리하고 H_2O_2의 처리량을 각각 100 mM, 200 mM, 500 mM로 달

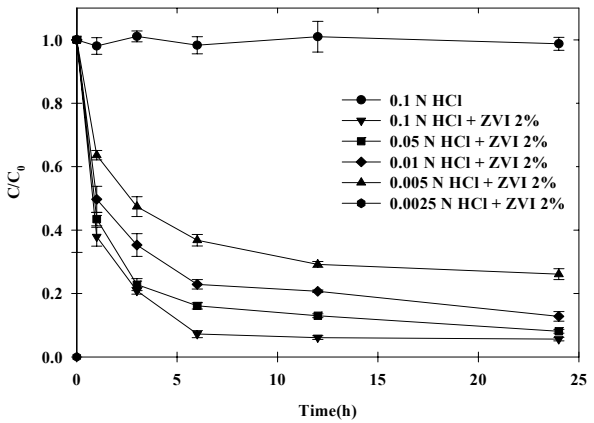

Fig. 6. Degradation of tolclofos-methyl by ZVI under acidic condition in aqueous.

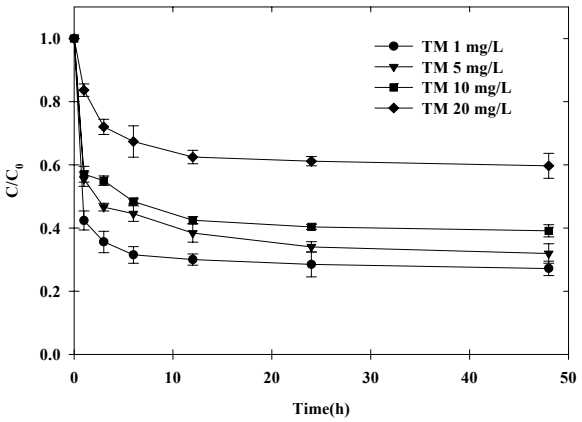

Fig. 8. Degradation of tolclofos-methyl under various initial concentration by ZVZn in soil slurry.

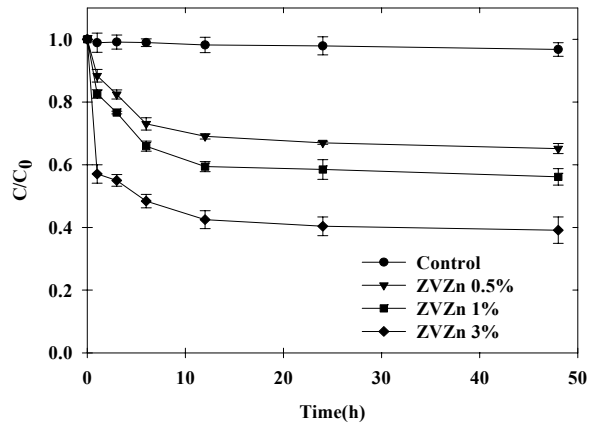

Fig. 7. Degradation of tolclofos-methyl as affected by ZVZn concentration in soil slurry.

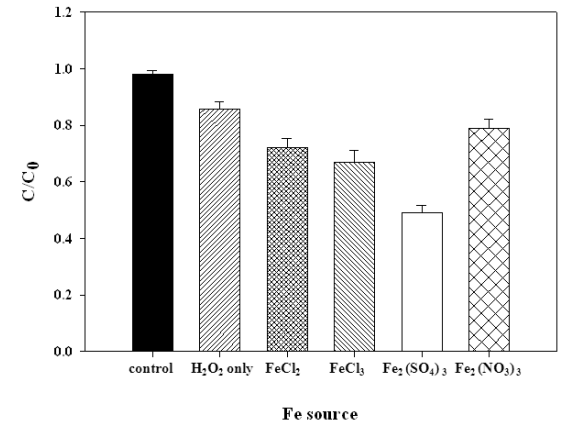

Fig. 9. Degradation of tolclofos-methyl by Fenton reagent as affected by different iron sources in soil slurry.

리하였을 경우 tolclofos-methyl의 분해는 Fig. 10과 같이 처리 48시간 후에 64.3, 76.9, 93.5%로 H_2O_2의 처리량이 증가 할수록 tolclofos-methyl의 분해가 향상되었다.

친핵성 치환반응을 통하여 tolclofos-methyl을 분해시키기 위하여 sodium bisulfite를 이용하여 토양 slurry 상에서 실험을 수행한 결과는 Fig. 11과 같다. Sodium bisulfite 처리 48시간 후 5 mM 처리구 4.0%, 10 mM 처리구 10.1%, 20 mM 처리구 18.6%, 50 mM 처리구 52.9%의 tolclofos-methyl이 분해된 것을 확인하였으며, sodium bisulfite의 처리량이 증가할수록 tolclofos-methyl의 분해가 증가되는 것으로 나타났다. Bian *et al.* (2009)의 연구에서는 alachlor, acetochlor, metholachlor의 sodium bisulfite에 의한 분해 연구에서 농약이 친전자체, sodium bisulfite가 친핵체로 작용하여 S_N2 반응을 일으키게 되어 이탈기가 떨어져 나가고 구조의 반전이 발생하여 무독화 된다고 보고하였다. Tolclofos-methyl의 분해에서도 tolclofos-methyl이 친전자체, sodium bisulfite가 친핵체로 작용하여 친핵성 치환반응을 통해 분해되었다고 사료된다.

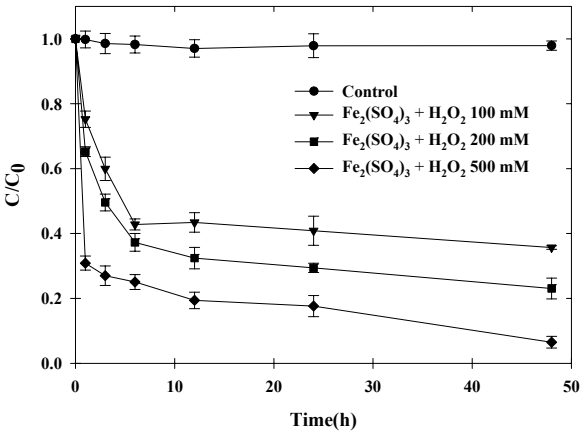

Fig. 10. Degradation of tolclofos-methyl by Fenton reagent as affected by various concentration of H_2O_2 in soil slurry.

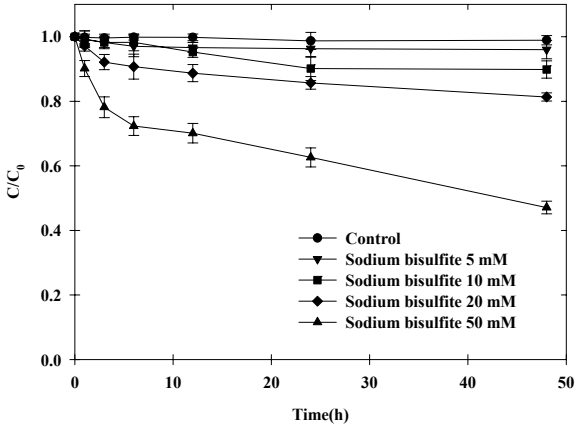

Fig. 11. Degradation of tolclofos-methyl as affected by various concentration of sodium bisulfite in soil slurry.

이상의 실험결과들을 종합적으로 검토해 보면 토양 slurry 조건에서 인삼재배지에서 문제가 되고 있는 tolclofos-methyl의 분해를 촉진시키기 위하여 사용된 다양한 화학적인 처리제들에 의하여 어느 정도 분해가 되는 것으로 타나났다. 특히 ZVM을 산성조건 하에서 처리하면 tolclofos-methyl의 분해는 더욱 가속화 될 수 있을 것으로 사료된다. 비록 실내의 제한된 조건의 실험 결과이지만 이를 토대로 실제 포장 상태에 잔류되어 있는 tolclofos-methyl의 토양 중에서의 분해를 가속화시키기 위한 기초자료 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

살균제 tolclofos-methyl은 인삼 및 인삼 경작지 토양에서 빈번히 검출되고 있어 그 안전성이 문제시되고 있다. 이에 tolclofos-methyl을 토양 slurry조건에서 여러 종류의 화학적 처리를 통하여 분해되는 정도를 조사하였다. ZVI를 처리한 경우 uZVI가 aZVI보다 tolclofos-methyl의 분해를 촉진하였으며 uZVI와 ZVZn의 경우에는 ZVZn가 더 촉진시키는 것으로 나타났다. uZVI와 ZVZn 처리구에서는 처리량이 증가할수록 그리고 입경이 작을수록 더 잘 분해되는 것으로 나타났다. pH 4.0 이하의 산성 조건하에서 처리된 ZVI는 tolclofos-methyl의 분해를 더욱 촉진시켜 수용액에서 24시간 만에 94.4%까지 분해시켰다. Fenton 반응을 이용한 tolclofos-methyl의 분해는 iron source로 $Fe_2(SO_4)_3$가 가장 효과적이었으며, H_2O_2 500 mM 처리구에서 93.5%까지 분해되었다. Sodium bisulfite를 이용한 토양 slurry 중의 tolclofos-methyl의 분해는 처리량이 증가할수록 분해가 촉진되었으며 50 mM 처리구에서 52.9%가 분해되었다.

감사의 말

본 연구는 2010년도 농촌진흥청의 공동연구사업(과제번호: 200802A01033084)의 지원에 의해 수행된 과제의 일부이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

Bian, H., Chen, J., Cai, X., Liu P., Wang, Y., Huang, L., Qiao, X., Hao, C., 2009, Dechlorination of chloroacetanilide herbicides by plant growth regulator sodium bisulfite, *Wat. Res.* 43, 3556-3574.

Fennelly, J. P., Roberts, A. L., 1998, Reaction of 1,1,1-trichloroethane with zero-valent metals and bimetallic reductants, *Envirion. Sci. Technol.* 32(13), 1980-1988.

Kim, B.H., Ahn, M.Y., Kim, J.E., 1999, Degradation of herbicide paraquat by Fenton reagent and UV light irradiation, *Korean J. Pestic. Sci.* 3(3), 20-26.

Kim, J.E., Kim, T.H., Kim, Y.H., Lee, J.H., Kim, J.S., Paek, S.K., Choi, S.Y., Youn, Y.N., Yu, Y.M., 2008,

Residues of tolclofos-methyl, azoxystrobin and difenoconazole in ginseng sprayed by safe use guideline, *Korean J. Medical Crop Sci.*, 16(6), 390-396.

Lee, J.H., Kim, Y.H., Jeon Y.H., Shin, K.S., Kim, H.Y., Kim, T.H., Park, C., Yu, Y.M., Kim, J.E., 2009, Residues amounts of cypermethrin and diethofencarb in ginseng sprayed by safe use guideline, *Korean J. Environ. Agric.*, 28(4), 412-418.

Liu, Y., Yang F., Yue, P. L., Chen G., 2001, Catalytic dechlorination of chlorophenols in waterby palladium/iron, *Wat. Res.* 35(8), 1887-1899.

Min, Z.W., Kim, T.H., Shin, J.H., Lee, S.M., Kim, J.E., 2009, Accelerated effect of ferric salts on degradation of thiophosphate fungicide, tolclofos-methyl by zerovalent iron, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 52(6), 681-687.

Morales, J., Hutcheson, R., Cheng, I. F., 2002, Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and un catalyzed Fe(0) and Mg(0) particles, *J. Hazardous Mater.* B90, 97-108.

Rahman, M.M., Kim, J.E., 2010, Remediation of water contaminated with herbicide oxadiazon using Fenton reagent, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 53(4), 458-463.

Roberts, A. L., Totten, L. A. T., William, A. A., David, R. B., Timothy, J. C., 1996, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Envirion. Sci. Technol.* 30(8), 2654-2659.

Sarathy, V., Salter, A. J., Nurmi, J. T., Johnson, G. O., Johnson, R. L., Tratnyek, P. G., 2010, Degradation of 1,2,3-trichloropropane(TCP) : hydrolysis, elimination and reduction by iron and zinc, *Envirion. Sci. Technol.* 44, 787-793.

Shea, P. J., Machacek, T.A., Comfort, S.D., 2004, Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron, *Environ. Pollut.* 132, 183-188.

Shin., H.S., Kim, T.K., Kim J.E., 2009, Dechlorination of organochlorine insecticide, endosulfan by zerovalent iron, *Korean J. Environ. Agric.* 28(2), 202-208.

Tomlin, C. D. S., 2006, The Pesticide Manual, fourteenth edition, BCPC, Hampshire, UK, pp. 1043-1044.

Villa, R. D., Nogueira, R. F. P., 2006, Oxidation of *p,p′*-DDT and *p,p′*-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system, *Sci. Total Envirion.* 371, 11-18.

Yun, J.K., Kim, T.H., Kim, J.E., 2008, Dechlorination of the fungicide chlorothalonil by zerovalent iron and manganese oxides, *Korean J. Pestic. Sci.* 12(1), 43-49.