

토양 훈증제 1,3-Dichloropene의 물 및 토양 중 분해

김 정 호

대구한의대학교 소방방재환경학과

(2007년 11월 5일 접수; 2007년 11월 22일 채택)

Transformation for 1,3-Dichloropene of Soil Fumigant in Water and Soil

Jung-Ho Kim

Department of safety & Environmental Prevention, Daegu Haanny University, Gyeongbuk, 712-715, Korea
(Manuscript received 5 November, 2007; accepted 22 November, 2007)

Emission of methyl bromide(MeBr) of soil fumigant was implicated in stratospheric ozone depletion. To determine the environmental fate for 1,3-dichloropene(1,3-D) of alternatives fumigants for MeBr, this paper researched the transformation for 1,3-D in water and soil. Half lives of cis-1,3-D in water with first-order kinetics are 9.9day and 1.7day at 25°C and 40°C, half lives of trans-1,3-D are 8.6day and 1.5day at 25°C and 40°C, respectively. Transformation for 1,3-D in water at high temperature faster then at low temperature. Hydrolysis for 1,3-D in water are unaffected at pH 2.5~pH 10.0, but hydrolysis for 1,3-D at pH 11.5 higher then at pH 2.5~pH 10.0. Half lives of cis-1,3-D in soil are 11.5day and 7.7day at 3% and 10% of soil moisture, half lives of trans-1,3-D are 9.9day and 6.9day at 3% and 10% of soil moisture, respectively. Transformation for 1,3-D in water increased with increasing soil moisture. Transformation for trans-1,3-D isomer are more rapid then cis-1,3-D isomer in water and soil. This research has identified that transformation for 1,3-dichloropropene are affected by temperature, pH, soil moisture, and isomer of cis and trans in water and soil.

Key Words : Fumigant, Volatile Organic compounds, ozone-depleting chemicals, Methyl bromide, 1,3-dichloropropene, Transformation

1. 서 론

토양병 방제를 위해 사용되는 토양 훈증제는 유효성분을 가스로 해서 해충을 방제하는 데 쓰이는 약제를 말한다. 이러한 토양훈증제로 많이 사용되어 온 훈증제로는 methyl bromide(MeBr), chloropicrin(CP) 등이 있다. MeBr는 1932년 처음으로 살충성이 인정된 훈증제로서 토양 중 가스 확산성이 커서 다른 토양훈증제보다 효과가 매우 크다. 토양병해, 선충을 방제하고 제초효과를 기대할 수 있어 그동안 가장 많이 사용 되었던 토양훈증제이다. 그러나 MeBr는 지구의 오존층을 파괴하는 물질로 밝혀졌다. 따라서 세계적으로 지구환경보호의 중요성이 지

적되면서 오존층을 파괴하는 토양훈증제 MeBr를 지난 2001년까지 50%를, 2003년까지 70%를 감축하였으며, 2005년에는 생산과 사용이 전면 금지되었다^{1,2)}. 이에 전 세계적으로 MeBr을 대체할 대체 훈증제에 대한 연구가 진행되고 있다³⁻⁵⁾. 대체 훈증제로는 1,3-dichloropropene(1,3-D), methyl iodide(MeI), propargyl bromide(PBr)등이 사용되고 있다⁶⁾.

미국의 경우 1,3-D의 사용량이 전체 농약 사용량의 4위에서 6위 정도로 많이 소비되고 있다⁶⁾. 우리나라에서는 토양훈증제로 MITC의 전구 약제인 metam sodium과 밧사미드를 사용하고 있다⁷⁾. 우리나라에서 1,3-D, MeI, PBr, CP등의 토양훈증제를 사용하지 않는 이유는 처리기의 보급과 사용방법, 사용자의 안전, 방제비용 등으로 수입하여 사용하기에 어려움이 있기 때문이다. 또한 훈증제는 기체형태로 다루어야 하기에 국내에서는 훈증제에 대한

Corresponding Author : Jung-Ho Kim, Department of safety & Environmental Prevention, Daegu Haanny University, Gyeongbuk, 712-715, Korea
Phone: +82-53-819-1416
E-mail: kim@dhu.ac.kr

연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 우리나라에서 사용하고 있는 MITC 토양훈증제와 함께 또 다른 토양훈증제인 1,3-D등을 수입하여 사용할 수 있다면 농업생산성이 향상 될 것이므로 이에 대한 연구가 필요하다.

일반적으로 농약의 독성은 농약자체의 독성과 농도에 의해 결정된다. 여기서 농약의 농도는 자연계의 노출농도에 의해 결정된다. 따라서 농약의 환경중 노출농도를 정확히 평가하기 위해서는 물과 토양 중 분해에 대한 연구가 필요하다^{8,9)}. 물은 환경중에 가장 많이 분포하고 있으며 사용된 농약은 물 환경에 노출되게 된다. 물에 접촉된 농약의 분해는 물의 특성, 온도, pH 등의 수질조건을 비롯하여 증발, 가수분해, 산화, 환원, 이성질화, 광분해, 미생물 분해 의해서 크게 영향을 받는 것으로 보고되어있다¹⁰⁾. 또한 토양 중에서는 특히 토성, 토양미생물, 토양수분등에 영향을 받는다. 그리고 농약자체의 물리화학적 특성에 의해서도 영향을 받는데 농약구조, cis와 trans차이, 농약의 증기압, 용해도 등이 있다⁵⁾.

현재 MeBr를 대체할 대체 토양훈증제로 가장 많이 사용되고 있는 것은 1,3-D이다. 1,3-D의 분해경로는 Fig. 1과 같이 1,3-D가 가수분해되어 3-chlor-

allyl alcohol(3-CAA)된다. 이어서 3-CAA는 산화되어서 3-chloroacrylic acid로 분해되고 이어서 acetic acid, propionic acid, succinic acid 등으로 분해된 후 CO₂, H₂O, Cl⁻로 최종 분해된다¹¹⁾. 이러한 1,3-D의 분해는 물의 특성, 온도, pH 등의 수질조건과 토양미생물, 토양수분등 토양조건에 영향을 받으므로, 1,3-D의 자연계 중 동태를 파악하기 위해서는 이들 인자에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 토양훈증제 1,3-D의 분해에 미치는 물의 온도와 pH, 토양수분의 함량에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 1,3-D의 물에서 분해

1,3-dichloropropene(1,3-D)는 토양에 바로 주입하는 제형인 Telone II(0.61 g/mL cis-1,3-D와 0.58 g/mL trans-1,3-D)을 Dow AgroSciences (Zionsville, IN)에서 구입하여 사용하였다¹²⁾.

물에서 분해실험을 하기위해 증류수에 1,3-D를 150mg/L되게 Telone II를 첨가하여 측정하였다. 먼저 headspace vials(21.6mL 용량의 유리병)에 10mL의 증류수를 넣고 10μL Telone II 모용액을 첨가하였으며, 훈증제가 휘발되지 않도록 유리병에 마개를 하고 25±0.2°C와 40±0.2°C의 햇빛이 차단된 항온실에 각각 보관하였다. 그리고 0.5, 2, 4, 6, 12, 18, 30, 46일 후에 headspace vials에 hexane 10mL을 첨가하고 30분간 왕복 진탕기에서 흔들여 주었다. 이후 상층부에 있는 hexane을 GC vials(2mL 용량의 유리병)에 옮기고 GC-ECD로 분석하였다¹³⁾.

pH의 영향을 조사하기 위해 물에서 분해실험과 동일한 조건으로 시료를 조제하였으나, 단지 HCl과 NaOH로 pH만 2.5, 4.0, 5.0, 5.8, 7.0, 8.5, 10.0, 11.5로 각각 조정하였다. 이를 25±0.2°C와 40±0.2°C의 항온실에서 12일 보관한 후 분석하였다.

2.2. 1,3-D의 토양에서 분해

공시 토양은 미국의 University of California, Riverside 대학교 근처 포장의 Arlington(Ar)토양을 공시토양으로 하였다. Ar토양의 토성은 sand가 74.6%, silt가 18.0%이었으며 clay가 7.4%인 sandy loam(coarse loamy, mixed, thermic Haplic Durixeralf)이었다. 또한 유기물 함량은 0.92%였고 pH는 7.2였다¹²⁾. 1,3-D 분해실험에서는 토양수분을 3.0%(w/w)와 10.0%(w/w)로 조정하여 사용하였다.

토양 훈증제 1,3-D 초기농도를 150mg/L으로 하기 위해 21.6mL의 headspace vial(Supelco Co., Bellefonte, PA)에 10μL의 Telone II 모용액을 10g의 토양에 처리하였다. 처리 후 곧 바로 headspace

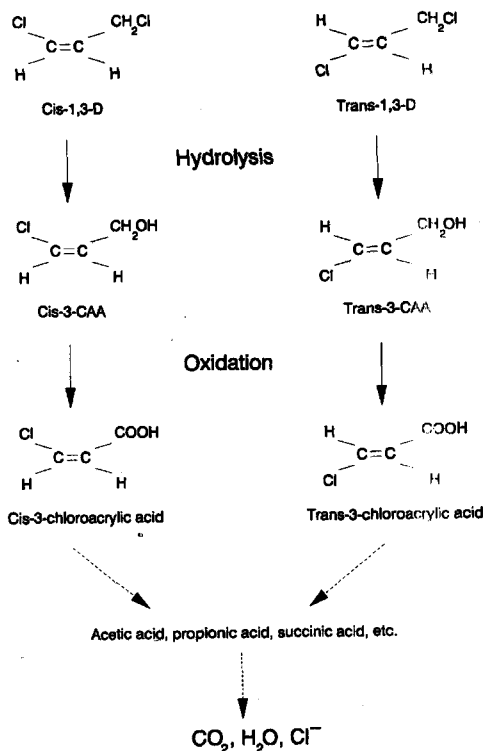


Fig. 1. Transformation pathways of cis- and trans-1,3-dichloropropene in soils¹¹⁾.

vials를 Teflon-faced butyl rubber septa로 막고 aluminum seals(Supelco Co., Bellefonte, PA)로 마개를 하였다. 그리고 25±0.2°C의 햇빛이 차단된 항온실에 항온 하였다. 0.02, 1, 2, 3, 4, 6, 10, 15, 25일 후 headspace vials에 ethyl acetate 10mL과 anhydrous sodium sulfate 10g을 첨가하고 30분간 왕복 진탕기에서 흔들여 주었다. 이후 ethyl acetate를 GC vials(2mL 용량의 유리병)에 옮기고 GC-ECD로 분석하였다¹²⁾.

2.3. 1,3-D의 분석

ECD가 부착된 6890GC(Hewlett packard, USA)를 사용하여 훈증제 1,3-D를 분석하였다. column은 30 m×0.25 mm×1.4 μm의 RTX-624 (Restek Co., Bellefonte, PA)를 사용한다. carrier gas는 N₂를 1.5 mL/min 조건으로 하였다. oven 온도는 정온으로 110°C, 주입구는 230°C, 검출기는 280°C로 하였다¹³⁾.

GC 분석용 표준품은 48% cis-1,3-D와 49% trans-1,3-D를 함유한 1,3-D를 Chem Service(West Chester, PA)(West Chester, PA)에서 구입하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물 온도의 영향

수중에서 1,3-dichloropropene(1,3-D)의 온도에 따른 분해는 Fig. 2와 같았다. 1,3-D의 초기농도에 따른 분해는 1차 분해속도식 (1)에 따랐다⁸⁾.

$$C = C_0 e^{-kt} \tag{1}$$

여기서 C₀는 1,3-D의 초기농도이며, C는 시간 t에서의 1,3-D농도이다. k는 분해속도상수이다. 여기서 1,3-D의 반감기는 0.693/k로 계산되며, 이식에 의해 계산된 분해반감기는 Table 1과 같았다. 25°C에서 분해속도상수는 cis와 trans-1,3-D가 각각 0.07과 0.08 day⁻¹이었다. 그리고 40°C에서는 각각 0.39와 0.45 day⁻¹이었다. 분해속도상수로부터 계산된 반감기는 cis-1,3-D가 25°C와 40°C에서 각각 9.9일과 1.7일이었고, trans-1,3-D는 각각 8.6일과 1.5일이었다. 본 연구에서의 반감기는 McCall이¹⁴⁾ 보고한 수중에서의 1,3-D가 10, 20, 30°C의 반감기가 각각 51, 11.3, 3.1일과 유사하였다.

일반적으로 온도에 의한 농약의 분해는 Arrhenius 식 (2)에 따른다⁸⁾.

$$k = A e^{-E_a/RT} \tag{2}$$

여기서 k는 농약의 분해속도상수이며, A는 계수이며, E_a는 활성화 에너지, R은 기체상수이다. Ma 등⁸⁾ 1,3-D 분해가 20°C에서 40°C에서 Arrhenius

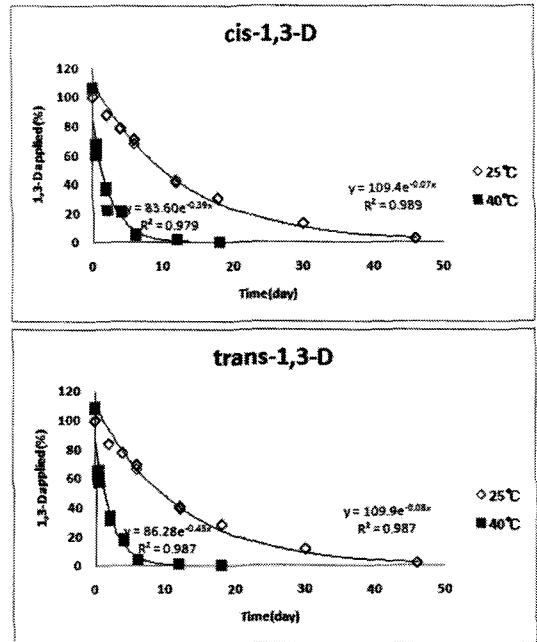


Fig. 2. Transformation of 1,3-dichloropropene(1,3-D) isomers in water at 25°C and 40°C.

Table 1. First-order transformation rates(k) and half lives of 1,3-dichloropropene(1,3-D) isomers in water at 25°C and 40°C

Fumigant	Temperature (°C)	k (day ⁻¹)	Half life (day)	R ²
cis-1,3-D	25	0.07	9.9	0.98 ^{b)}
	40	0.39	1.7	0.97
trans-1,3-D	25	0.08	8.6	0.98
	40	0.45	1.5	0.98

^{b)}The term R² indicates fit to first-order kinetic model.

식에 따랐으며, E_a는 cis-1,3-D는 52.3kJ/mol이었고 trans-1,3-D는 59.3kJ/mol이라고 보고하였다. 본 연구에서도 cis-1,3-D는 40°C에서 25°C보다 5.8배 분해가 빨랐으며, trans-1,3-D도 5.3배 분해가 빨랐으므로 온도가 높을수록 분해가 빠르게 일어났다.

3.2. 물 pH의 영향

pH도 농약의 분해에 미치는 인자 중 하나이므로 1,3-D의 pH에 따른 분해를 조사하였는데 Fig. 3과 같았다. pH 2.5에서 pH 10.0 범위에서 분해에 미치는 영향은 크게 나타나지 않았다. 따라서 산성과 중성 그리고 약 알칼리 범위에서는 1,3-D 분해가 pH에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. Pesticide manual¹⁵⁾에 따르면 물의 pH 5에서 pH 9 범위에서

1,3-D 분해반감기는 11일이다. pH 5에서 pH 9 범위에서는 pH에서는 영향을 받지 않고 분해반감기는 11일이므로 본 연구 결과와도 일치하였다.

그러나 pH를 11.5의 강 알칼리 상태로 하였을 경우 Fig. 3과 같이 분해가 상당히 일어났다. 수중에서의 화학적 분해는 주로 가수분해에 의해 일어난다^{14,16}. 1,3-D는 쉽게 2분자친핵성치환반응(S_N2)이 일어난다. 일반적으로 친핵체 그룹인 -NH₂, -NH, -SH와 -OH등의 농도가 높을 때 2분자친핵성치환반응(S_N2)이 일어난다¹⁷. pH를 11.5로 하였을 경우 상대적으로 높은 농도의 -OH가 친핵체로 작용하여 S_N2반응이 일어나서 가수분해가 더 진행되는 것으로 생각된다.

가수분해는 [H₃O]에 의해 이루어지는 산 가수분해와 [OH]에 의해 일어나는 알칼리 가수분해로 나누어진다. Diazinon은 산 조건에서, malathion, monocrotophos는 알칼리 조건에 의해 가수분해가 잘되는 것으로 알려져 있다¹⁰. 본 연구에서 1,3-D는 산성이나 약알칼리에서는 영향을 받지 않으나, 강알칼리 조건 할 경우에는 가수분해가 좀 더 일어나는 경향을 보였다. 이러한 결과는 25°C와 40°C에서 동일하게 나타났으며, 역시 cis-1,3-D와 trans-1,3-D도 구분되지 않고 동일한 경향을 보였다(Fig. 3).

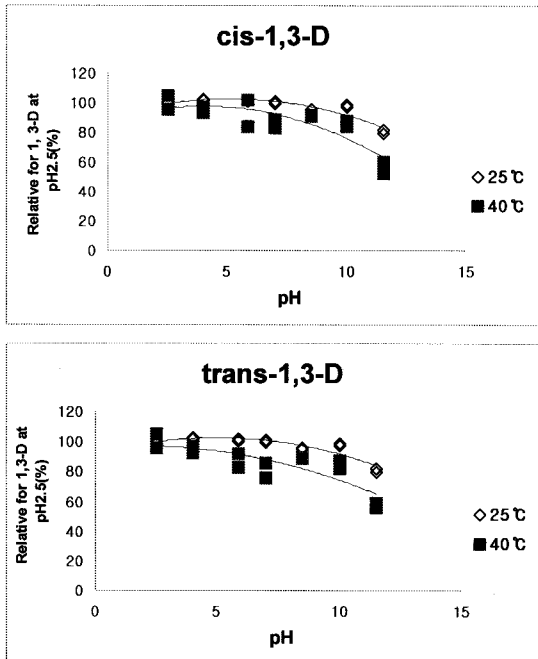


Fig. 3. Stability of 1,3-dichloropropene(1,3-D) isomers with different pH in water.

3.3. 토양 수분의 영향

1,3-D의 Ar토양 중에서 분해는 Fig. 4와 같았다. 토양에서의 1,3-D의 분해는 1차분해속도식⁸에 따르며, 이들 분해속도상수와 반감기는 Table 2와 같았다. 토양수분 3%에서 분해상수는 cis와 trans-1,3-D가 각각 0.06과 0.07 day⁻¹이었다. 그리고 10%에서는 각각 0.09와 0.10 day⁻¹이었다. 분해속도상수로부터 계산된 반감기는 cis-1,3-D가 3%와 10%에서 각각 11.5일과 7.7일이었고, trans-1,3-D는 각각 9.9일과 6.9일이었다. Pesticide manual¹⁵에 의하면 호기성 상태에서 토양중 반감기는 20°C에 6~17일이었다. Ou¹¹의 20°C에서 cis와 trans 1,3-D가 각각 3~19일과 3~15일이라는 보고와 본 연구의 토양중 반감기는 유사하였다.

일반적으로 농약은 토양미생물에 의해 생물학적인 분해가 일어난다. Ma 등은⁸ 토양의 살균과 무살균 토양에서 1,3-D의 분해는 토양미생물이 주된 분해경로라고 보고하였다. Ibekwe 등도¹⁸ 토양 중 여러 가지 미생물군집에 따른 1,3-D의 분해 연구에서 1,3-D의 분해는 토양미생물에 영향을 받는다고 보고하였다. 1,3-D는 토양 중에서 쉽게 3-chloroallyl alcohol(3-CAA)로 가수분해된다. 3-chloroallyl alcohol(3-CAA)는 chloroacrylic acid로 산화가 이루어지며, 이어서 propionic acid, acetic acid,

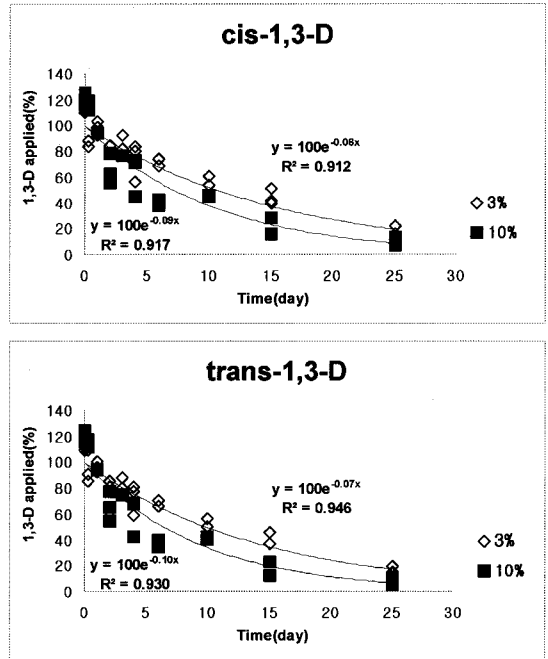


Fig. 4. Transformation of 1,3-dichloropropene(1,3-D) isomers in soil at 3% and 10% of soil moisture.

Table 2. First-order transformation rates(*k*) and half lives of 1,3-dichloropropene(1,3-D) isomers in soil at 3% and 10% of soil moisture

Fumigant	Moisture (%)	<i>k</i> (day ⁻¹)	Half life (day)	<i>R</i> ²
cis-1,3-D	3	0.06	11.5	0.91 ¹⁾
	10	0.09	7.7	0.91
trans-1,3-D	3	0.07	9.9	0.94
	10	0.10	6.9	0.93

¹⁾The term *R*² indicates fit to first-order kinetic model.

succinic acid와 같은 aliphatic carboxylic acids로 분해된다. 마지막으로는 최종 산화물인 CO₂와 H₂O로 분해된다¹¹⁾.

이러한 토양 중 분해에 관여하는 인자로는 토양 수분이 매우 큰 영향을 미친다. Dungan 등은¹⁹⁾ 20°C에서 토양의 수분을 최대용수량의 25%, 50%, 75%로 조정 한 후 1,3-D의 분해를 보고하였다. Gan 등은²⁰⁾ 토양수분이 있는 토양과 건조한 토양에서 MeBr의 분해연구에서 토양수분이 많은 토양에서 분해가 빨랐으며, 토양수분이 훈증제의 분해에 영향을 미치는 것으로 보고하였다.

본 연구에서도 토양의 수분을 3.0%와 10.0%로 조정하였는데 토양수분 3.0%보다 10.0%에서 1,3-D의 분해가 조금 빠른 것으로 나타났다. 이는 토양미생물의 생육조건에 영향을 미칠 수 있는 토양수분을 조정하여 차이가 나타날 수 있는 3.0%와 10.0%를 택하였기 때문에 반감기의 차이가 나타났다고 생각된다.

3.4. 1,3-D의 cis와 trans 이성질체의 영향

1,3-D는 입체이성질체로 cis형과 trans형이 있다. 수중 25°C에서 cis-1,3-D와 trans-1,3-D의 반감기는 각각 9.9와 8.6일 이었고, 40°C에서는 각각 1.7일과 1.5일이었었다(Table 1). 그리고 토양 중에서는 토양수 3%에서 반감기는 cis-1,3-D와 trans-1,3-D가 각각 11.5일과 9.9일이었고, 토양수 10%에서는 각각 7.7일과 6.9일이었었다(Table 2). 이와 같이 수중에서는 trans-1,3-D가 cis-1,3-D보다 분해가 약간 빠른 경향이였다. 또한 토양에서도 trans-1,3-D가 cis-1,3-D보다 분해가 약간 빠른 경향을 보였다.

Ou에¹¹⁾ 따르면 1,3-D의 반복 투여 된 야외포장 토양에서 분해반감기는 15°C일 때 cis와 trans 1,3-D가 각각 7~33일과 4~32일 이었고, 15°C일 때 3~19일과 3~15일이였다. 1,3-D가 휘발성 농약이기 때문에 일반적인 비휘발성농약보다 토양의 조건에 따

라 반감기의 범위가 넓다. 그렇더라도 1,3-D의 cis와 trans형태는 분해 반감기에서 조금의 차이가 나타나는데 cis-1,3-D보다 trans-1,3-D가 조금 빠르게 분해되는 경향을 보인다고 하였다. 본 연구에서도 cis-1,3-D보다 trans-1,3-D가 조금 빠르게 분해되는 것으로 나타났다.

이는 cis-1,3-D와 trans-1,3-D의 물리적, 화학적 성질의 차이로 인한 것이다. cis-1,3-D와 trans-1,3-D의 끓는점(B.p.)은 각각 104.3°C와 112.0°C이며, 밀도(SG/density)는 각각 1.224와 1.217이다. 특히 cis-1,3-D와 trans-1,3-D의 증기압(V.p.)은 20°C에서 각각 2.3kPa와 3.5kPa으로 cis-1,3-D보다 trans-1,3-D가 더 휘발성이 강하다. 그러나 물에 용해도는 cis-1,3-D와 trans-1,3-D가 25°C에서 각각 2.32g/L과 2.18g/L이다¹⁵⁾. 따라서 휘발성이 크고 물에 용해도가 낮은 trans-1,3-D가 토양 중에 잔류는 적게 될 것이므로 토양중 반감기가 낮게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

훈증제로 많이 사용되어온 methyl bromide (MeBr)는 지구의 오존층을 파괴하는 물질로 알려지면서 사용이 중지되었으며, 이에 MeBr을 대체할 대체 훈증제에 대한 연구가 필요하였다. 본 연구에서는 대체 훈증제로 많이 사용되고 있는 1,3-dichloropropene의 물 및 토양 중 분해 조건을 확립하였다.

cis-1,3-D는 물의 온도가 25°C와 40°C에서 각각 9.9일과 1.7일이었고, trans-1,3-D는 각각 8.6일과 1.5일 이었으므로, 온도가 높을수록 분해가 빠르게 일어났다. 물에서 1,3-D의 가수분해는 pH 2.5~pH 10.0 범위의 산성이나 약알칼리에서는 비슷하였으나, pH 11.5의 강알칼리 조건에서는 가수분해가 좀 더 일어났다.

토양 중 cis-1,3-D의 분해 반감기는 토양수분이 3%와 10%에서 각각 11.5일과 7.7일이었고, trans-1,3-D는 각각 9.9일과 6.9일이었으므로, 토양수분이 많을수록 분해가 빠르게 일어났다. 1,3-D는 입체이성질체로 cis형과 trans형은 물과 토양 중에서도 cis-1,3-D보다 trans-1,3-D가 조금 빠르게 분해되었다. 따라서 본 연구에서 온도, pH, 토양수분함량, cis와 trans의 이성질체구조 등이 1,3-dichloropropene의 분해에 영향을 주는 인자로 규명되었다.

감사의 글

본 연구는 2007년 대구한의대학교 기린연구비(2007-901-20)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Anonymous, 2000, Protection of stratospheric ozone: Incorporation of Clean Air Act amendments for restrictions in Class I, Group VI controlled substances, Federal Register, 65, 70795-70804.
- 2) Arvieu J.C., 1983, Some physico-chemical aspects of methyl bromide behaviour in soil, *Acta Hortic.*, 152, 267-274.
- 3) Gao S., Trout T. J., 2007, Surface seals reduce 1,3-dichloropropene and chloropicrin emissions in field tests, *J. Environ. Qual.*, 36, 110-119.
- 4) Ou L.-T., Thomas J. E., Allen Jr. L. H., Vu J.C., 2007, Emission and distribution of methyl bromide in field beds applied at two rates and covered with two types of plastic mulches, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 42, 15-20.
- 5) Park M.-K., Kim J. H., Dungan R. S., 2004, Sorption of fumigant 1,3-dichloropropene on soil, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 39, 603-612.
- 6) Aspelin A. L., Grube A. H., 1999, 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
- 7) 농약공업협회, 2007, 농약사용지침서.
- 8) Ma Q. L., Gan J., Papiernik S. K., Becker J. O., Yates S.R., 2001, Degradation of soil fumigants as affected by initial concentration and temperature, *J. Environ. Qual.* 30, 1278-1286.
- 9) Kim J.-H., Gan J., Farmer W. J., Yates S. R., Papiernik S. K., Dungan R. S., 2003, Organic matter effect on phase partition of 1,3-dichloropropene in soil, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 165-169.
- 10) 박병준, 최주현, 이병무, 임건재, 김찬섭, 박경훈, 1998, 몇가지 수중 환경요인에 의한 iprobenfos, isoprothiolane 및 diazinon의 분해속도, *한국농약과학회지*, 2(2) 39-44.
- 11) Ou L.-T., 1998, Enhanced degradation of the volatile fumigant nematocides 1,3-D and methyl bromide in soil, *J. Nematol.*, 30, 56-64.
- 12) Kim J.-H., Papiernik S. K., Farmer W. J., Gan J., Yates S.R., 2003, Effect of formulation on the behavior of 1,3-dichloropropene in soil, *J. Environ. Qual.*, 32(6), 2223-2229.
- 13) 김정호, 2006, 물과 토양에서 훈증제의 동시분석법 확립, *한국환경독성학회지*, 21(4), 365-373.
- 14) McCall P. J., 1987, Hydrolysis of 1,3-dichloropropene in dilute aqueous solution, *Pestic. Sci.*, 19, 235-242.
- 15) Tomlin C., 1997, *The Pesticide Manual*, 11th Ed. British Crop Protection
- 16) Roberts T. R., Stoydin G., 1976, The degradation of (Z)- and (E)-dichloropropenes and 1,2-dichloropropane in soil, *Pestic. Sci.*, 7, 325-335.
- 17) Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M., 1993, Nonreductive chemical reactions involving nucleophilic species, p. 359-368, In R.P. Schwarzenbach et al. (ed.) *Environmental organic chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- 18) Ibekewe A. M., Papiernik S. K., Gan J., Yates S. R., Crowley D. E., Yang C.-H., 2001, Microcosm enrichment of 1,3-dichloropropene - degrading soil microbial communities in a compost-amended soil, *J. App. Microbiology*, 91, 668-676.
- 19) Dungan R. S., Gan J., Yates S. R., 2001, Effect of temperature, organic amendment rate and moisture content on the degradation of 1,3-dichloropropene in soil, *Pest Manag. Sci.*, 57, 1107-1113.
- 20) Gan J., Yates S. R., Anderson M. A., Spencer W. F., Ernst F. F., Yates M. V., 1994, Effect of soil properties on degradation and sorption of methyl bromide in soil, *Chemosphere*, 29(12), 2685-2700.