

## Zerovalent Iron 및 Manganese Oxide에 의한 살균제 Chlorothalonil의 탈염소화

윤종국 · 김태화 · 김장억\*

경북대학교 응용생물화학부

(2008년 1월 5일 접수, 2008년 3월 10일 수리)

### Dechlorination of the Fungicide Chlorothalonil by Zerovalent Iron and Manganese Oxides

Jong-Kuk Yun, Tae-Hwa Kim and Jang-Eok Kim\*

Division of Applied Biology and Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

#### Abstract

This study is conducted to determine the potential of zerovalent iron (ZVI), pyrolusite and birnessite to remediate water contaminated with chlorothalonil. The degradation rate of chlorothalonil by treatment of ZVI, pyrolusite and birnessite was much higher in low condition of pH. Mixing an aqueous solution of chlorothalonil with 1.0% (w/v) ZVI, pyrolusite and birnessite resulted in 4.7, 13.46 and 21.38 hours degradation half-life of chlorothalonil, respectively. Dechlorination number of chlorothalonil by treatment of ZVI, pyrolusite and birnessite exhibited 2.85, 1.12 and 1.09, respectively. Degradation products of chlorothalonil by treatment of pyrolusite and birnessite were confirmed as trichloro-1,3-dicyanobenzene and dichloro-1,3-dicyanobenzene which were dechlorinated one and two chlorine atoms from parent chlorothalonil by GC-mass. Degradation products of chlorothalonil by ZVI were identified not only as those by pyrolusite and birnessite but as further reduced chloro-1,3-dicyanobenzene and chlorocyanobenzene.

**Key words** Chlorothalonil, zerovalent iron, pyrolusite, birnessite, dechlorination, D/N value, degradation products

### 서 론

환경 중에 유출된 농약의 분해에는 생물학적인 요인과 화학적인 요인들이 관여한다. 미생물에 의한 분해가 아닌 화학적인 분해란 화학적인 요인들에 의하여 농약이 가수분해, 산화 그리고 환원되는 반응이다. 농약의 화학적인 분해중 산화환원반응에 의한 분해는 점토광물이나 전이 금속 등에 의해 이루어지는 것으로 알려져 있다.

농약의 화학적 산화반응은 농약의 산화환원전위와 용해도,

토양의 산화환원전위, 수분함량 및 온도가 영향을 주로 미친다고 알려져 있다. 농약의 화학적 환원반응은 Fe 또는 Mn 등의 전이 금속이 관여하는 것으로 알려져 있다(Singh 등, 1998). 농약의 환원반응을 유도하는 전이금속인 Fe와 Mn은 환경오염물질들의 분해를 위하여 다양한 형태로 변형되어 사용되고 있으며 TNT(trinitrotoluene), TCE(tetrachloroethylene) 및 일부 농약들을 잘 분해시키는 것으로 밝혀졌고 오염현장 처리에도 사용되고 있다(Doong 등, 2006; Doong 등, 2005).

ZVI(zerovalent iron)는 비교적 독성이 낮고 값이 싸고 생물학적인 방법보다 단시간내에 처리할 수 있는 장점이 있어서 지하수로 유입되는 난분해성 오염물질이나 용매류들을 분

\*연락처자 : Tel. +82-53-950-5720, Fax. +82-53-953-7233  
E-mail: jekim@knu.ac.kr

해시키는데 사용되고 있다(김 등, 2002). ZVI는 FeO가 ferrous cation이 되면서 2개의 전자를 방출하면서 화합물을 환원시키는 작용을 한다. 계속해서 ferrous cation은 ferric cation이 되면서 전자 하나를 방출하여 환원 반응은 더욱 가속된다. ZVI는 현재 annealed type과 unannealed type이 이용되고 있는데 unannealed type이 훨씬 반응성이 큰 것으로 보고되었다(Kim 등, 2007). 또한 최근에는 nano sized ZVI 및 기능화된 ZVI 등도 합성되어 반응성을 증가시키는데 이용되고 있다(김 등, 2007).

Manganese oxide는 토양 중 널리 분포하는 광물로 다양한 유기 및 무기화합물의 산화환원 반응에 관여하는 것으로 알려져 있다(Miessler, 2004). 여러 형태의 Mn 산화물들이 환경학적으로 이용이 되고 있는데  $\delta\text{-MnO}_2$ 인 birnessite가 가장 활성이 좋은 것으로 평가되고 있다. 김 등에 의하면 제초제 bentazon의 대사산물인 8-hydroxybentazon은 birnessite에 의하여 빠르게 coupling 된다고 하였고(Kim 등, 2002) 박 등은 PCP(pentachlorophenol)도 birnessite에 의해 빠르게 전환되는 것으로 밝혔다(박 등, 1999).

Chlorothalonil(tetrachloroisophthalonitrile)은 1963년 Diamond Shamrock에서 개발하여 Daconil, Bravo 등의 상품으로 등록되어 전세계적으로 널리 이용되며, 우리나라에는 9품목의 혼합제가 등록되어 있다(Litchfield, 1996). 현재 국내에서 시판되고 있는 타로닐수화제 및 클로로탈로닐 액상수화제는 어독성 I급으로 분류되어 있으며 U.S. EPA에 의해 잠재적 발암가능 물질로서 인정되어 발암에 관련된 독성구분에서 B2 group(probable human carcinogen)에 포함되고 있다(Tomlin, 2006; 윤, 1996; Park 등, 2002). Chlorothalonil의 토양 중 주요 대사산물은 4-hydroxychlorothalonil로서 모화합물에 비해 급성독성이 30배 이상 높고 토양 중 잔류성과 이동성이 증가되어 환경생태계에 영향을 미칠 가능성이 있는 것으로 알려져 있다(Litchfield, 1996).

따라서 본 연구에서는 살균제 chlorothalonil의 분해를 가속화시키기 위한 연구의 일환으로서 철 및 망간산화물 처리에 의한 살균제 chlorothalonil의 분해정도를 알아보기 위하여 수용액 조건에서 ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 처리한 후 chlorothalonil의 탈염소화 정도와 분해산물의 구조를 확인하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 시험농약

살균제 chlorothalonil(purity 98.8%) 표준품은 SDS Biotech

사(일본)에서 구입하여 사용하였다. 표준품은 acetone에 용해시켜 stock solution을 조제하고 냉동고(-20°C)에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 working solution으로 사용하였다.

### 금속처리제

Zerovalent iron(ZVI)은 electrolytic-powder형으로 Fisher Scientific Co.(USA)에서 구입하여 사용하였다. Pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ )는 5 micron미만의 크기로 Aldrich Chemical Co.(USA)에서 구입하여 사용하였고, birnessite( $\delta\text{-MnO}_2$ )는 Mckenzie 방법에 따라 조제하여 사용하였다(Mckenzie, 1971).

### Chlorothalonil의 분해

Chlorothalonil을 2.0 mg/L 수준으로 처리한 후 pH 3.0, 5.0 그리고 7.0 조건에서 ZVI 및 manganese oxide를 0.0 1~2.0%(w/v) 수준으로 각각 처리하였다. 일정 시간동안 orbital shaker에서 200 rpm으로 반응시킨 시료들을 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과시켜 시료 중에 남아있는 chlorothalonil의 농도를 HPLC를 이용하여 정량분석 하였다. 기기분석에 사용된 HPLC는 UV검출기(235 nm)가 장착된 Shimadzu사의 10A 모델이고 column은 Intersil Phenyl-3[150 mm(L)  $\times$  4.6 mm(i.d.)]를 사용하였다. 이동상은 acetonitrile/water(55/45, v/v)을 0.9 mL/min의 유속으로 흘려주었다.

### Chlorothalonil의 탈염소화

40  $\mu\text{M}$  chlorothalonil 용액 20 mL에 1.0% acetic acid를 1 mL 첨가한 후 ZVI 및 manganese oxide를 각각 0.2 g 넣고 일정시간동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후의 반응액은 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후 ion chromatograph로 chloride ion의 농도를 정량분석 하였다. 기기분석에 사용된 ion chromatograph는 conductivity detector(S3111)가 장착된 Sykam사의 S-135 모델이고 column은 LCA anion separation column [250 mm(L)  $\times$  3.0 mm(i.d.), Sykam]을 사용하였다. 분석시 conductance는 100  $\mu\text{S}$ , 칼럼온도는 70°C, 펌프압력은 2.4-2.6 mPa, 유속은 1.5 mL/min의 조건이었다.

### 분해산물의 동정

반응액을 n-hexane, ethylacetate 및 methylenechloride로 각각 분배한 후 유기용매 층을 합하여 농축, 건고한 후 acetone으로 재용해한 다음 GC-MS를 이용하여 분해산물의 분자량을 확인하였으며 이때의 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

**Table 1.** GC-MS system conditions for analysis of transformation products of chlorothalonil

Model	Varian 3800 GC system
Detector	Varian Saturn 2000 ion-trap mass detector
Column	60 m (L) × 0.25 mm (i.d.) DB-5 MS capillary column
Injection port Temp.	220°C
Column Temp.	100°C (2 min, hold) → 180°C (12°C/min) → 280°C (4°C/min, 20 min, hold)
electron impact	70 eV
acquisition	40 - 400 m/z
Mode	Scan mode

## 결과 및 고찰

### pH에 따른 chlorothalonil의 분해

ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 1.0%(w/v) 처리하여 각기 다른 조건의 pH에서 24시간 반응 시킨 후 조사한 chlorothalonil의 분해정도는 Fig. 1과 같다. pH 3.0, 5.0 및 7.0에서 ZVI 처리시 각각 98.8%, 43.3%, 32.3%가 분해되었으며, pyrolusite는 각각 55.3%, 27.3%, 0.9%가 분해되었다. 그리고 birnessite의 경우에는 27.4%, 8% 및 3% 분해되었다. 전체적으로 3개의 처리제에 의한 chlorothalonil의 분해율은 pH가 낮을수록 증가하는 것으로 나타났으며 Mn 산화물 보다는 ZVI가 높았다. 이러한 결과는 ZVI에 의한 TCE(Chen 등, 2001) 및 atrazine(Tombek 등, 2001)의 dechlorination은 낮은 pH에서 잘 일어난다고 한 결과와 일치하였다.

Chlorothalonil의 ZVI에 의한 분해기작은  $\text{Fe}^0$ 가  $\text{H}^+$ 의 존재로 ferrous ion으로 산화되거나 혹은 ferrous ion이 ferric ion으로 산화되면서 생성된 전자는  $\text{H}^+$ 를 환원시켜 hydride

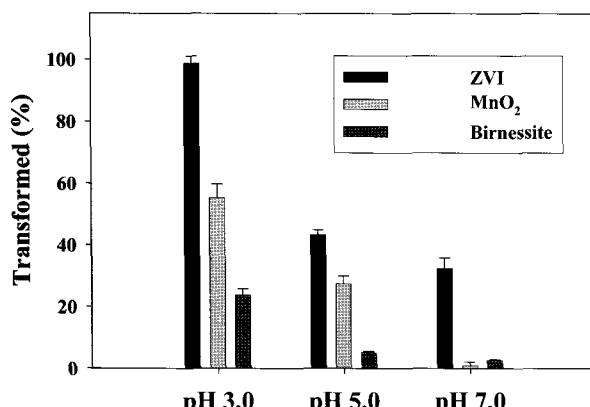
ion( $\text{H}^-$ )을 형성하면서 동시에 chlorothalonil의 염소기와 치환이 되어 탈염소화가 되어 분해가 되는 것으로 사료된다.

비록, 전체적인 분해율은 ZVI보다 낮았지만 pyrolusite와 birnessite를 처리한 시료에서도 낮은 pH에서 chlorothalonil의 분해율은 높게 나타났다. 이는 Manganese oxide가 토양이나 수중에서 유기화합물의 산화반응에 관여하는 것으로 알려진 것(Zhang 등, 2003; Marcos 등, 1998)과 일치하는 것을 보여 주었다. 그러나 manganese oxide는 낮은 pH에서 자연적으로  $\text{Mn}^{3+}$  그리고  $\text{Mn}^{2+}$ 로 환원이 되는데 이를 이온들이 다시 산화가 일어나면서 각각  $\text{MnO}_2$  그리고  $\text{Mn}^{3+}$ 로 전환이 가능하다. 이렇게  $\text{Mn}^{2+}$ 는  $\text{Mn}^{3+}$ 로,  $\text{Mn}^{3+}$ 가  $\text{MnO}_2$ 로 전자를 잃고 산화될 때 표준환원전위값은 각각 -1.51 V 그리고 -0.95 V이다. 이 과정 중 chlorothalonil이 manganese ion이 산화되면서 생성된 전자를 획득하여 환원이 되는 것으로 사료된다. 따라서 chlorothalonil의 표준환원전위값은 Miessler의 설명을 근거(Miessler, 2004)로 최소 0.95 V이상인 것으로 사료된다.

pH 5.0에서 ZVI, pyrolusite 및 birnessite의 처리량을 증가시켰을 때 처리량이 증가할 수록 chlorothalonil의 분해율도 증가하는 것으로 나타났다. ZVI의 경우 0.1%, 0.5%, 1.0% 및 2.0% 까지 처리하였을 경우 17.2, 24.4, 78.0 및 84.0% 정도 분해되는 것으로 나타나 초기 급속한 분해는 1.0% 이상에서는 약간 둔화되는 되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Ghauch 등이 ZVI를 40 mg/L의 carbaryl에 처리하였을 경우 0.9% 이상에서는 분해율의 증가가 이루어지지 않는다고 한 연구 결과와 유사한 것으로 나타났다. Manganese oxide의 경우에도 처리량을 증가 시켰을 경우 chlorothalonil의 분해율도 증가하는 것으로 나타났다.

### Chlorothalonil의 분해반감기

ZVI 및 manganese oxide의 처리량에 따른 chlorothalonil의 분해율을 알기 위하여 처리량과 분해속도 상수 값을 직선화



**Fig. 1.** Transformation of chlorothalonil by ZVI and manganese oxides at different pH. Amount of reagent; 1.0% (w/v), Reaction time; 24 hrs.

귀식으로 구하였다. 분해 속도 상수 계산은 다음의 first-order rate 식을 이용하여 계산하였다.

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

$C_t$ 는  $t$  시간에서의 농도를 나타내며  $C_0$ 는 초기농도를 나타낸다.  $k$ 는 속도상수( $K_{obs}$ )이다. 구해진 분해속도상수 값은 처리량과 직선회귀식으로 나타낸 결과 상관계수 ( $r^2$ ) 값이 모두 0.96이상을 나타내었고 abiotic reagents의 함량과 반응속도 상수간의 관계식을 구하여 Table 3에 나타내었다.

수중에서 ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 1.0% 처리시의 각각의 pH에서 반감기를 구하는 공식( $t_{1/2} = 0.693/k$ , 단  $k$ 는 분해 상수)을 이용하여 분해반감기를 조사한 결과는 Table 4와 같다. pH 3.0, 5.0 및 7.0 조건에서 ZVI의 분해 반감기는 pyrolusite나 birnessite 보다는 짧게 나타났다. pH 7.0의 경우를 대표로 살펴보면 ZVI의 반감기는 24.47시간으로서 pyrolusite의 48.59나 birnessite의 109.23보다 짧게 나타났다.

### Chlorothalonil의 탈염소화

ZVI 및 manganese oxide의 처리로 인하여 chlorothalonil이 분해되면서 생성되는 chloride ion의 농도를 확인 한 결과는 Fig. 2와 같다. ZVI를 처리한 구에서는 35.28 μM의 chlorothalonil transformation 되었고 생성되는 chloride ion의 transformation 되었고 생성되는 chloride ion

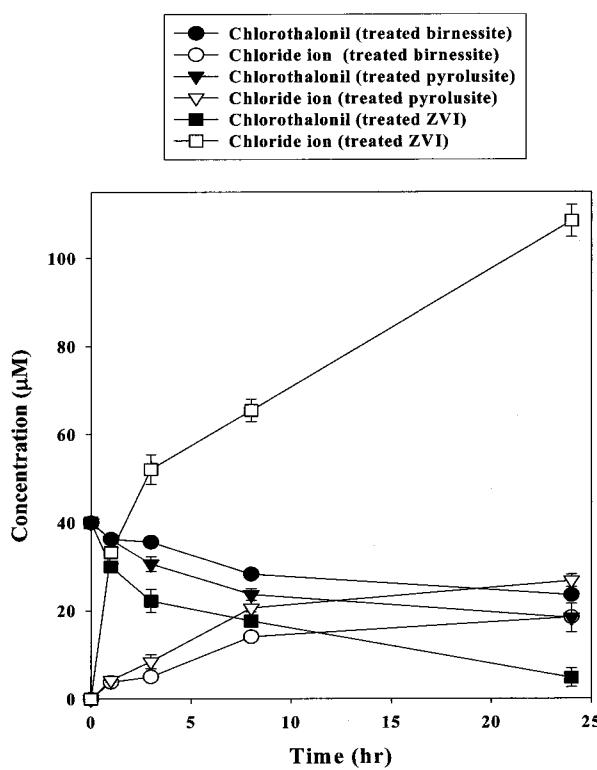


Fig. 2. Effect of ZVI and manganese oxides on chlorothalonil dechlorination and chloride ion effluence in aqueous solution. Graph shows the transform of chlorothalonil concentration (■, ▼, ●) and increase of chloride ion concentration (□, ▽, ○) versus time.

Table 2. D/N<sup>1)</sup> value of chlorothalonil by ZVI and manganese oxides

Reagents	Reaction time (hr)				Avg.	RSD.
	1	3	8	24		
ZVI	3.32	2.12	2.94	3.01	2.85	0.512
Pyrolusite	1.08	0.90	1.26	1.23	1.12	0.165
Birnessite	1.02	1.12	1.12	1.11	1.09	0.047

<sup>1)</sup>D/N value means number of chloride ions able to be theoretically released per one molecule of transformed chlorothalonil.

Table 3. The linear regression of  $K_{obs}$  versus ZVI and manganese oxides

	$K_{obs}$	$r^2$
ZVI	6.588 [Fe <sup>0</sup> content (%)] - 0.416	0.965
pyrolusite	0.084 [Mn oxide content (%)] - 0.027	0.998
Birnessite	0.014 [Birnessite content (%)] - 0.028	0.984

Table 4. Transformation rate constant ( $K_{obs}$ ) and half-lives of chlorothalonil by ZVI, pyrolusite and birnessite at different pHs

reagent	$K_{obs}$			Half-lives (hr)		
	pH 3.0	pH 5.0	pH 7.0	pH 3.0	pH 5.0	pH 7.0
ZVI	4.35	0.15	0.03	0.16	4.70	24.47
pyrolusite	0.11	0.05	0.01	6.20	13.46	48.59
Birnessite	0.04	0.03	0.01	16.70	21.38	109.23

ion의 농도는  $108.36 \mu\text{M}^\circ$ 었다. Pyrolusite를 처리한 경우  $21.74 \mu\text{M}$ 의 chlorothalonil $^\circ$  transformation 되었고  $26.68 \mu\text{M}$ 의 chloride ion $^\circ$  생성되었다. Birnessite에 의한 chlorothalonil의 transformation은  $16.55 \mu\text{M}^\circ$ 었으며 이때의 chloride ion의 농도는  $18.45 \mu\text{M}^\circ$ 었다. 각각의 시간대별에 분석된 chloride ion의 농도를 transform된 chlorothalonil의 농도로 나누어 한 분자의 chlorothalonil이 분해될 때 생성되는 chloride ion의 개수를 나타내는 D/N(dechlorination number) 값은 Table 2와 같다.

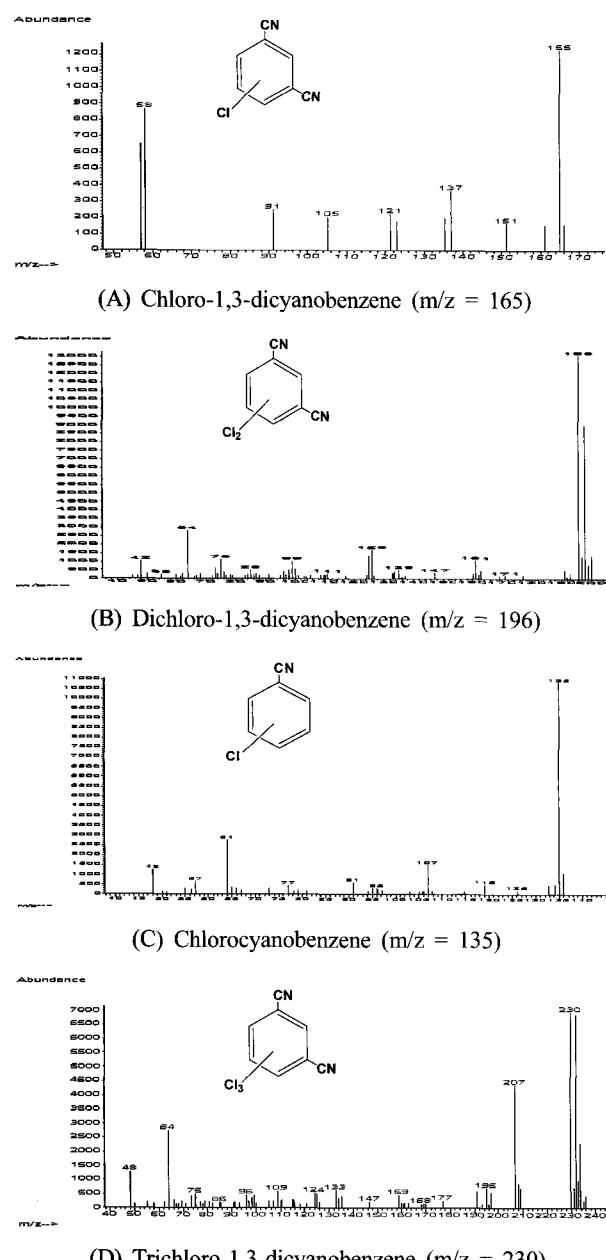


Fig. 3. Mass spectrum of transformation products of chlorothalonil by ZVI and manganese oxides.

ZVI, pyrolusite 및 birnessite에 의한 chlorothalonil의 D/N 값의 평균은 각각 2.85, 1.12, 1.09로 나타났다. Chlorothalonil은 4개의 염소기를 가지고 있는데 ZVI에 의해 약 3개의 염소원자가 이탈되고 manganese oxide들에 의해서는 약 1개의 염소원자가 이탈되는 것으로 추정된다.

### chlorothalonil의 분해산물

ZVI 및 manganese oxide에 의한 chlorothalonil의 분해산물들을 GC-MS를 이용하여 분석한 spectrum은 Fig. 3과 같다. Chlorothalonil은 ZVI에 의해 4개의 분해산물(A, B, C, D)이 생성되는 것으로 확인되었으며 pyrolusite와 birnessite에 의해 2개의 분해산물이 생성되었다. Mass spectrum을 확인 한 결과 ZVI에 의한 분해산물 B, D와 pyrolusite와 birnessite에 의한 2개의 분해산물은 동일한 물질로 나타났다. 분해산물 B는 분자량 196으로 chlorothalonil에서 두개의 염소기가 이탈된 trichloro-1,3-dicyanobenzene, 분해산물 D는 분자량 235로 나타나 하나의 염소분자가 이탈된 dichloro-1,3-dicyanobenzene으로 동정되었다.

ZVI를 처리 한 구에서 분해산물 A와 C의 분자량을 확인한 결과 각각 165와 135로 나타나서 각각 chlorothalonil에서 세 개의 chloride ion $^\circ$ 이 이탈된 chloro-1,3-dicyanobenzene과 세 개의 chloride ion과 하나의 cyano group $^\circ$ 이 이탈된 cyanochlorobenzene으로 판단된다. IC를 이용한 분석결과에서 chlorothalonil의 ZVI 및 manganese oxide에 의한 D/N 값과 그 분해산물의 분자량은 잘 일치하는 결과를 보였다. 각 분해산물 peak의 ionization fragment와 예상되는 각 분해산물의 구조식은 Fig. 4와 같다.

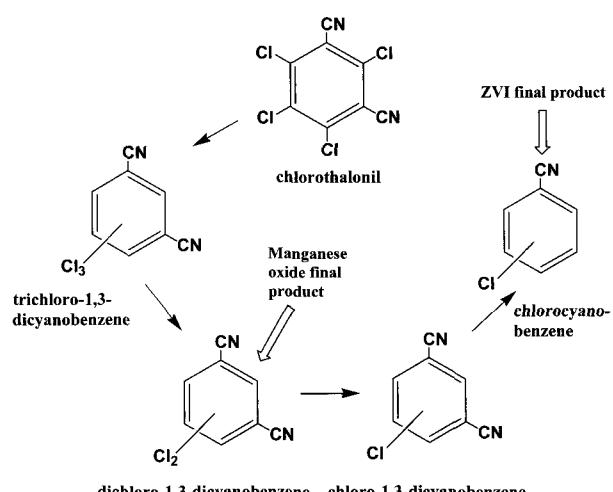


Fig. 4. Proposed reductive transformation pathway of chlorothalonil by ZVI and manganese oxides.

## >> 참 / 고 / 문 / 현

- Chen, J. L., S. R. Al-Abed, J. A. Ryan and Z. Li (2001) Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *J. of Hazardous Materials* B83:243~254.
- Dirk, S., R. Kober and A. Dahmke (2003) Competing TCE and cis-DCE degradation kinetics by zero valent iron-experimental results and numerical simulation, *J. of Contaminant Hydrology* 19(12):1~20.
- Dombek, T., E. Dolan, J. Scultz and D. Klarup (2001) Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero valent iron under acidic conditions, *Environmental pollution* 111:21~27.
- Doong, R. A. and Y. L. Lai (2006) Effect of metal ions and humic acid on the dechlorination of tetrachloroethylene by zerovalent iron, *Chemosphere* 64:371~378.
- Doong, R. A. and Y. J. Lai (2005) Dechlorination of tetrachloroethylene by palladized iron in the presence of humic acid, *Water Research* 39:2309~2318.
- Kim, J. S., J. W. Park, S. E. Lee and J. E. Kim (2002) Formation of bound residue of 8-hydroxybentazona by oxidoreductive catalysts in soil, *J. Agric. Food Chem.* 50:3507~3511.
- Kim, J. S., Patrick J. Shea, Jae E. Yang and J. E. Kim (2007) Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron, *Environmental Pollution* 147(3):634~641.
- Litchfield, M. H. (1996) Environmental Health Criteria 183 Chlorothalonil, World Health Organization, Geneva.
- Marcos, A. C. and J. Y. Shin (1998) Atrazine dealkylation on a manganese oxide surface, *Colloids and Surfaces* 137:267 ~273.
- Matheson, L. J. and P. G. Tratnyek (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 28(12):2045~2053.
- Mckenzie, R. M. (1971) The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese, *Mineral Mag.* 38:493~502.
- Miessler, Gary L. (2004) Inorganic chemistry, Upper Saddle River, N. J. Prentice Hall, USA.
- Park, J. W., S. E. Lee, I. K. Rhee and J. E. Kim (2002) Transformation of the fungicide chlorothalonil by Fenton reagent, *J. Agric. Food Chem.* 50(26):7570~7575.
- Raghuraman, V. (2002) Kinetics models for trichloroethylene transformation by zerovalent iron, *Applied Catalysis B, Environmetal* 37:139~159.
- Singh, J., P. J. Shea, L. S. Hundal, S. D. Comfort, T. C. Zhang and D. S. Hage (1998) Iron-enhanced remediation of water and soil containing atrazine, *Weed Science* 46:381~388.
- Tomlin, C. D. S. (2006) The Pesticide Manual, 14th ed., British Crop Protection Council, UK. pp.180~182.
- Zhang, H. and C. H. Huang (2003) Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by maganese oxides, *Environ. Sci. Technol.* 37:2421~2430.
- 김대현, 최충렬, 김태화, 박만, 김장억 (2007) 기능화된 Zerovalent Iron에 의한 유기인계 살충제 Chlorypyrifos의 분해 특성. *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 50(4):321~326.
- 김영훈, 고석오, 유희찬 (2002) 영가 철( $Fe^0$ )에 의한 사염화탄소와 크롬의 동시제거 효과. *대한환경공학회지* 24(11):1949~1956.
- 박종우, 이윤기, 김장억 (1999) 산화환원 촉매에 의한 Pentachlorophenol 의 Transformation. *한국농화학회지* 42(4):330~335.
- 윤재혁 (1996) 농약총람. 도서출판 한림 pp. 246~250.
- 이승우, 장덕진 (1998) 0가 금속철을 이용한 Carbon Tetrachloride 와 Penchlorethylene의 환원적 탈염소화. *대한환경공학회지* 21:991~1002.
- 정영호, 김장억, 김정한, 이영득, 임치환, 허장현 (1999) 최신농약학. 시그마프레스 pp. 3~7.

---

## Zerovalent Iron 및 Manganese Oxide에 의한 살균제 Chlorothalonil의 탈염소화

윤종국 · 김태화 · 김장억\*

경북대학교 응용생물화학부

**요 약** Arylnitrile계 살균제인 chlorothalonil의 탈염소화를 촉진시키기 위하여 금속촉매인 zerovalent iron(ZVI) 및 manganese oxide(pyrolusite 및 birnessite)를 수중 처리하여 pH에 따른 chlorothalonil의 분해정도, 탈염소화 그리고 분해산물의 구조를 조사하였다. ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 처리하였을 경우 pH가 낮을수록 chlorothalonil의 분해효율은 높게 나타났다. pH 5.0에서 ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 각각 1.0%(v/w) 처리하였을 때 chlorothalonil의 분해반감기는 ZVI 4.7시간, pyrolusite 13.46시간 및 birnessite 21.38시간으로 나타났다. Chlorothalonil의 탈염소화 정도를 나타내는 D/N value의 평균값은 ZVI, pyrolusite 및 birnessite를 처리하였을 경우 각각 2.85, 1.12 및 1.09 이었다. Chlorothalonil의 분해산물은 GC-MS를 이용하여 분석한 결과 pyrolusite와 birnessite에 의해 chloride ion이 하나 이탈된 trichloro-1,3-dicyanobenzene과 둘 이탈된 dichloro-1,3-dicyanobenzene으로 확인되었으며, ZVI에 의한 분해산물은 pyrolusite, birnessite의 분해산물과 동일한 trichloro-1,3-dicyanobenzene, dichloro-1,3-dicyanobenzene을 비롯하여 환원이 더 진행된 chloro-1,3-dicyanobenzene과 chlorocyanobenzene으로 확인되었다.

**색인어** Chlorothalonil, 영가철, pyrolusite, birnessite, 탈염소화, D/N value, 분해산물

---