

Zerovalent Iron에 의한 유기염소계 살충제 Endosulfan의 탈염소화

신현수 · 김택겸 · 김장억*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생명과학부

(2009년 5월 22일 접수, 2009년 6월 9일 수리)

Dechlorination of Organochlorine Insecticide, Endosulfan by Zerovalent Iron

Hyun-Su Shin, Taek-Kyung Kim, and Jang-Eok Kim* (School of Applied Bioscience, Kyungpook National University, 1370 Sankuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea)

ABSTRACT: The dechlorination of endosulfan (*6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepine-3-oxide*) and its metabolite, endosulfan sulfate via reaction with zerovalent iron under various pH conditions was studied using aqueous solution. The reaction products, which were probably produced from endosulfan and endosulfan sulfate by ZVI were identified by GC-MS. The lower the pH of reaction solution, the higher the transformation rate of endosulfan and endosulfan sulfate. The transformation rates of endosulfan and endosulfan sulfate in pH 3.0 by ZVI were 28% and 90% but those of endosulfan and endosulfan sulfate in mixture solution of water/acetone were 65% and 92%, respectively. The pH of reaction solution after ZVI treatment was increased to pH 10. Endosulfan was hydrolyzed at pH 10 but endosulfan sulfate was not hydrolyzed. Two unknown peaks were produced from endosulfan sulfate by treatment of ZVI. As a result of GC-MS analysis, unknown peaks were guessed to be structural isomer substituted hydrogen for chlorine.

Key Words: Endosulfan, endosulfan sulfate, zerovalent iron, dechlorination

서 론

Endosulfan은 cyclodiene계로서 DDT, BHC 및 heptachlor 등과 같이 유기염소계 살충제로 분류된다. 대부분의 유기염소계 살충제들이 생태계 내에서 잔류성 문제로 사용이 금지되었으나 endosulfan은 토양 환경 중 반감기가 짧은 이유로 여러 나라에서 등록되어 현재까지 사용되어지고 있다¹⁾. Endosulfan은 α, β 두개의 입체이성질체(stereoisomer)로 존재하며 일반적으로 technical grade의 경우 α는 64-67%, β는 29-32%로 존재한다. Endosulfan의 토양 환경 중 반감기는 이성질체에 따라 다르며, α-endosulfan의 경우 약 30-50일, β-endosulfan의 경우 약 70-150일인 것으로 알려져 있다²⁾.

Endosulfan의 환경 중에서의 분해는 산화과정과 가수분해 과정의 두 가지 경로로 이루어진다. Endosulfan의 구조

중 sulfite 부분이 공격받는 양상에 따라 다른 대사물이 생성되는데 산화과정은 sulfite가 산화되어 독성 있는 endosulfan sulfate가 생성되는 것이고, 가수분해 과정은 sulfite 부분이 알칼리 조건에서 가수분해되어 비교적 독성이 없는 endosulfan diol을 생성하는 것이다. 산화과정은 주로 미생물 작용에 의한 생물학적인 분해에 의해서 생성되며 가수분해 과정은 주로 알칼리 조건하에서 일어나는 화학적인 분해에 의해서 일어난다³⁾. Endosulfan은 매우 높은 어독성을 가지고 있으며 포유류에 대한 생식독성(gonadal toxicity), 유전독성(genotoxicity), 신경독성(neurotoxicity) 등을 유발시킬 가능성이 있는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁶⁾.

Zerovalent metal(ZVM)은 자신이 산화되면서 다른 물질을 환원시키는 능력을 가지고 있다. 이중 zerovalent iron(ZVI)은 다른 금속(Zn, Mg, Cu)과 비교해 인축에 크게 영향이 없으며 또한 생태계에 대한 독성도 낮을 뿐 아니라 우리 주변에서 쉽게 구할 수 있는 값싼 금속이다. ZVI는 환원위가 낮아 물이나 토양 중에서 다른 물질을 환원시킬 수 있기 때문에 중금속 이온의 제거나 할로겐화 알킬화합물의 탈할로겐화에 실제로 많이 연구되고 사용되고 있다.

*연락처자:

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

Siantar 등⁷⁾은 1,2-dibromo-3-chloropropane과 nitrate로 오염된 물을 ZVI와 수소, Pd를 촉매로 사용할 경우 수분내에 propane과 nitrite로 전환된다는 보고를 하였으며, Korte 등⁸⁾은 tetrachloroethylene(TCE)으로 오염된 미국 Ohio와 Missouri 주의 대수층의 지하수를 palladium/iron으로 정화하였다고 보고하였다. 또한 TCE 및 chlorinated 화합물에 대한 ZVI에 의한 dechlorination에 대한 연구들도 많은 연구자들에 의하여 보고되었다⁹⁻¹⁴⁾. 김 등¹⁵⁻¹⁷⁾, Dombek 등¹⁸⁾, Monson 등¹⁹⁾ 그리고 Ghauch 등²⁰⁾은 농약성분의 경우에도 ZVI에 의해 빠르게 분해되는 것을 보고하였으며, 난분해성 물질로 알려진 trinitrotoluene(TNT)의 ZVI에 의한 분해도 보고되었다²¹⁻²²⁾. 이와 같이 최근 위험성 환경오염물질을 빠르게 분해시켜 무독화 시키는데 ZVI를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 우리나라 토양이나 농산물에서 가장 검출빈도가 높은 농약으로 나타난 유기염소계 살충제 endosulfan과 그의 분해산물인 endosulfan sulfate를 빠르게 분해시키기 위한 연구의 일환으로서 먼저 ZVI에 의한 탈염소화 과정을 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

표준품 및 시약

α -Endosulfan 및 이의 대사산물인 endosulfan sulfate는 Riedel-dehaen(German)에서 구입하였다. 표준품은 acetone에 용해하여 모액을 조제하고 냉동고 (-20°C)에 보관하면서 필요한 농도로 희석하여 실험 재료로 사용하였다. ZVI는 100 mesh powder 형으로써 Fisher Scientific Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

ZVI에 의한 endosulfan의 분해

ZVI 처리량과 pH에 따른 endosulfan의 분해를 알아보기 위해 α -endosulfan과 endosulfan sulfate를 pH 3.0, 5.0, 7.0의 citrate-phosphate buffer에 각각 1 mg/L되게 용해시킨 후 ZVI를 0, 0.2, 1, 2, 10%(w/v)되게 처리하고 상온에서 24시간동안 60 rpm으로 진탕 후 hexane으로 추출하여 시간별로 모 화합물의 감소량, 대산물의 생성 및 pH의 변화를 조사하였다. 분해산물의 생성을 많이 하기 위하여 α -endosulfan 및 endosulfan sulfate를 Engelman 등²³⁾과 Morales 등¹¹⁾이 시험한 방법과 같이 유기용매의 첨가 비율(water/acetone : 50/50, v/v)을 높여서 2.5 mg/L 수준으로 시험을 하였다. pH는 acetic acid를 이용하여 3.0으로 조절하였으며 용매의 최적 처리량은 20% 수준이었다. 반응 시간은 0, 1, 3, 7, 16, 24, 48시간 간격으로 시료를 채취하여 hexane으로 추출하고 모 화합물의 남은 양과 pH의 변화, 반응산물의 생성 등을 조사하였으며 또한 first-order equation을 이용하여 반응 상수와 반감기 등을 구하였다.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt$$

$$t_{1/2} = -\frac{0.693}{k}$$

C_0 : initial concentration
 C_t : t time concentration
 k : rate constant
 t : time
 $t_{1/2}$: half-life

Endosulfan 및 대사물의 분석

반응 후 hexane으로 추출된 용액은 GLC-ECD(Varian 3400 CX)를 이용하여 endosulfan 및 endosulfan sulfate를 정량 분석하였다. Column은 J&W Scientific DB-5(30 m, length x 0.25 mm, i.d.), 온도는 180°C에서 2분간 유지시킨 후 분당 8°C로 승온하면서 280°C 까지 높혀 splitless mode로 분석하였다. 반응산물의 분석은 추출된 용액을 N₂ gas로 농축하여 GC-MS(Agilent 5973 N)를 이용하여 분석하였다. Column은 HP-5 M.S.(Crosslinked 5% Ph Me Silicone) 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm film thickness를 사용하였으며 mass selective detector를 사용하였다.

결과 및 고찰

ZVI의 처리량에 의한 분해

α -Endosulfan과 endosulfan sulfate를 GLC-ECD로 분석하기 위해 사용된 hexane 추출법에 의한 회수율은 본

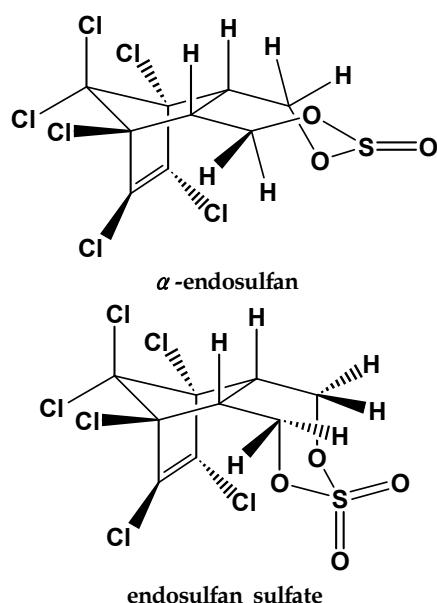


Fig. 1. Chemical structures of α -endosulfan and endosulfan sulfate.

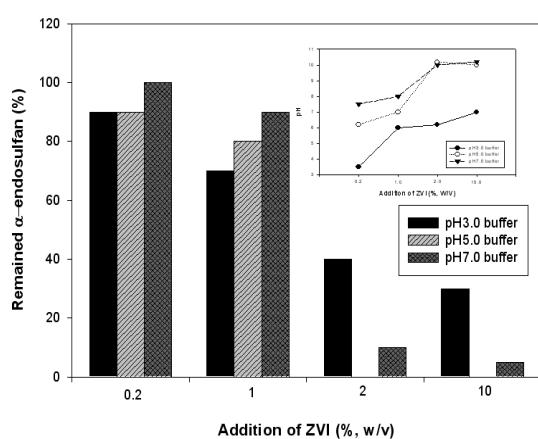


Fig. 2. α -Endosulfan transformation and pH change as affected by ZVI concentration in various pH solution.

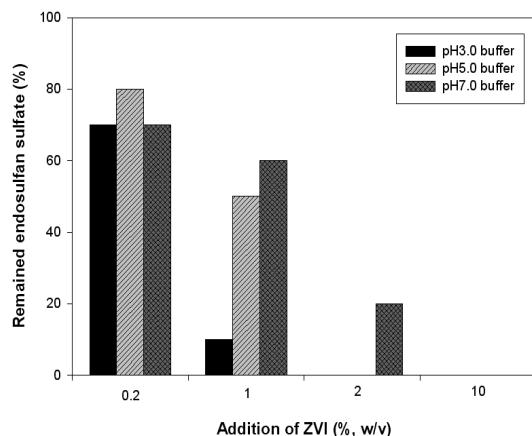


Fig. 3. Endosulfan sulfate transformation and pH change as affected by ZVI concentration in various pH solution.

시험에서 사용된 1.0 및 2.5 mg/L의 농도수준에서 평균 $95.0 \pm 2.3\%$ 로 나타났다.

α -Endosulfan의 pH 3.0, 5.0 및 7.0의 조건에서 ZVI 첨가량에 따른 분해 정도를 조사한 것은 Fig. 2와 같다. 각 pH 별로 ZVI를 0.2%에서 2%까지 증가시켰을 경우 처리량이 증가함에 따라 α -endosulfan의 분해는 증가하는 경향을 나타내었다. 1.0%(w/v) ZVI를 첨가할 시는 pH가 낮을수록 분해가 더 많이 일어나는 것으로 나타났으나, 2.0% 이상 첨가 시는 pH 5.0 및 7.0이 pH 3.0에서 보다 더 많은 분해가 일어났다. Chen 등¹⁰⁾의 ZVI에 의한 TCE 탈염소화 연구나 Dombek 등¹⁸⁾의 ZVI에 의한 atrazine의 탈염소화 실험에서 ZVI는 반응액의 pH가 낮을수록 철의 부식정도가 많아지기 때문에 그 반응성은 높아진다고 보고하였다. Liu 등⁹⁾은 영가의 Fe는 산화됨에 따라 용액의 pH를 증가 시킨다고 하였다. 본 실험에서 ZVI 처리 후 용액의 pH 변화를 측정한 결과, pH 5.0 및 7.0에서 ZVI 2.0%(w/v)를 처리하였을 경우 반응 초기에 pH가 10 가까이 증가되는 것으로 나타났다. 따라

서 2.0%(w/v) 이상의 ZVI 첨가시 pH가 증가하여 알칼리 조건을 형성하게 되면 화합물의 가수분해가 촉진되어 낮은 pH 조건보다 더 많은 분해가 일어날 수도 있을 것으로 사료된다.

Endosulfan sulfate의 경우에도 ZVI 첨가량이 증가함에 따라 분해율이 Fig. 3과 같이 증가하였다. pH의 변화 양상은 α -endosulfan과 같은 경향이었으며 endosulfan sulfate의 분해는 pH가 낮을수록 더 많은 분해율을 보였다. Endosulfan sulfate는 α -endosulfan과는 달리 pH에 안정한 화합물로서 pH가 증가되더라도 가수분해가 잘 일어나지 않으므로 용액의 pH가 알칼리성이 되더라도 분해에는 거의 영향 미치지 않는 것으로 나타났다.

ZVI에 의한 분해 산물

Endosulfan은 물에 대한 용해도가 0.32 mg/L로 상당히 낮아 ZVI 처리에 의한 반응 후 분해산물의 확인에 상당한 어려움이 있다. 이러한 점을 보완하고자 Engelman 등²³⁾과 Morales 등¹¹⁾이 물에 대한 용해도가 거의 없는 DDT와 PCP의 탈염소화 실험을 하면서 반응산물을 더욱 잘 용해시키기 위해 유기 용매의 첨가 비율을 높이고 또한 pH를 맞추기 위해 acetic acid를 사용한 결과를 근거로 본 실험에서도 유기용매의 첨가비율을 높이고 (50/50, v/v) 초기 pH는 acetic acid로 3.0에 맞추었다. ZVI에 의한 분해산물을 얻을 목적으로 ZVI를 10% 처리한 혼합용액에서 α -endosulfan 및 endosulfan sulfate의 분해양상을 조사하였다. α -Endosulfan은 반응 시간이 경과함에 따라 계속 분해되어 반감기가 Fig. 4에서와 같이 18.4시간으로 나타났다. 또한 α -endosulfan의 농도가 감소될수록 2개의 미확인 물질의 peak는 계속 증가하였다. 반응 기간 동안 용액의 pH는 ZVI를 첨가 직후 6.0까지 증가하였고 그 후 반응 48시간까지 pH 6.0~7.0으로 계속 유지되었다.

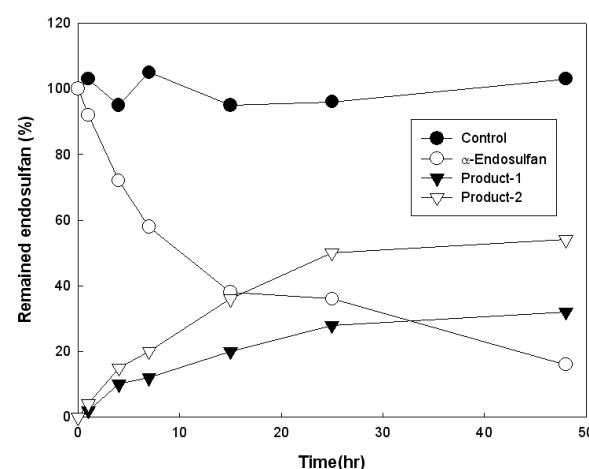


Fig. 4. α -Endosulfan transformation as affected by ZVI in acetone/water mixed (50/50) solution.

Endosulfan sulfate의 경우는 48시간째 거의 대부분이 분해되었으며, 반감기는 Fig. 5에서와 같이 8.9시간으로 α -endosulfan보다 빨리 분해되었다. Endosulfan sulfate 역시 반응이 진행되어 갈수록 2개의 미확인 물질 peak의 생성이 증가하였으며, 반응기간 동안 pH의 변화 양상은 α -endosulfan의 양상과 같았다.

α -Endosulfan과 endosulfan sulfate의 ZVI의 pseudo-first order constant를 보면 Table 1과 같이 각각 0.038, 0.075로서 endosulfan sulfate가 α 보다 2배 이상의 반응속도로 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 endosulfan sulfate가 모화합물인 α -endosulfan보다 더 산화된 형태이기 때문에 반응성이 더 좋은 것으로 사료된다. ZVI는 환원작용을 통해 dechlorination을 일으키는 것으로 알려져 있으므로 화합물의 산화정도에 따라 반응성이 다를 것으로 사료된다. α -Endosulfan과 endosulfan sulfate에서 각각 생성되는 unknown peak들은 GLC chromatogram 상에서 모화합물 peak보다 앞에 나타났으며 그중 주 반응산물로 보이는 2개의 peak가 크게 나타났다. α -Endosulfan과 endosulfan sulfate의 반응산물의 peak들은 서로 retention time은 달랐지만 그 생성 경향은 비슷한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통하여 ZVI에 의한 α -endosulfan과 endosulfan sulfate의 분해 경향은 유사한 양상으로 추측되었다. 또한 각각에서

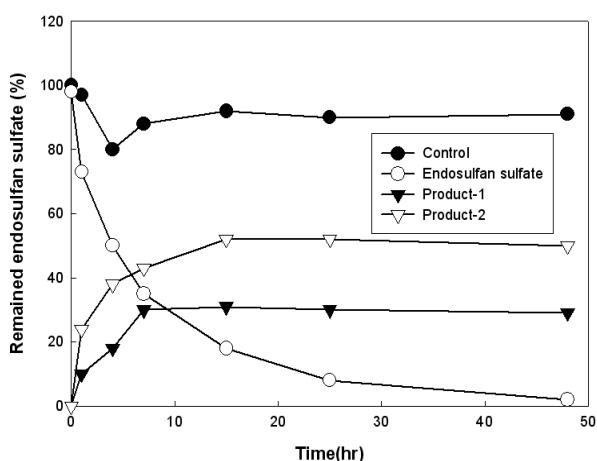


Fig. 5. Endosulfan sulfate transformation as affected by ZVI in acetone/water mixed (50/50) solution.

Table 1. Pseudo-first order constants and half-life of endosulfan and endosulfan sulfate in the ZVI reaction

Pesticide	k^*	$t_{1/2}^{**}$ (hour)	R
α -endosulfan	-0.03775	18.36	0.9794
endosulfan sulfate	-0.07787	8.90	0.9866

* k = (pseudo-first order constant)

** $t_{1/2}$ = half-life

나타나는 두개의 peak는 반응시간에 따라 일정 비율로 두개가 동시에 증가하는 것으로 나타나 두 개의 peak가 동시에 생성되는 반응산물인 것으로 추측되었다.

분해산물의 분석

ZVI 처리 후 α -endosulfan의 GLC-ECD chromatogram에서 미확인 물질의 peak가 두 개 나타났는데 α -endosulfan의 retention time은 11.3분, 미확인 물질의 peak는 각각 10.5 및 10.6분으로 나타났다. 이들을 GC-MS를 통해 분석한 결과 Fig. 6과 같이 α -endosulfan은 최종 fragment가 406 m/z로 나타났으며 반응산물로 예상되는 두 미확인 물질의 peak는 최종 fragment가 305 m/z로 나타났다. 또한 두 반응산물의 fragment pattern이 비슷한 것으로 보아 두 물질은 구조이성질체인 것으로 예상된다. 반응산물의 fragment chromatogram과 비교하면 α -endosulfan의 fragment는 주로 170, 241, 307, 339 m/z가 나타났으며, 두 반응 산물은 137, 207, 373, 305 m/z로 이들 fragment는 34 m/z의 차를 보여준다. 이로 볼 때 두개의 peak는 ZVI에 의해 α -endosulfan에서 Cl^- 하나가 떨어진 산물들로 서로 동시에 생성되는 물질인 것으로 예측된다. Morales 등¹¹⁾에 의하면 ZVI는 표준 환원전이가 -0.44 volts로 다른 탈염소화를 유도하는 metal에 비해 약하여 반응의 한계가 있는 것으로 보고하고 있다. 그러므로 ZVI에 의해 endosulfan에서 Cl^- 가 하나 떨어진 산물이 빠르게 형성되는 것으로 사료된다.

Endosulfan sulfate의 반응산물의 GLC-ECD chromatogram에서 endosulfan sulfate의 retention time은 12.96분으로 unknown compound의 peak는 각각 11.47, 12.78분으로 나타났다. GC-MS chromatogram에서 endosulfan sulfate는 Fig. 7과 같이 422 m/z를 나타냈으며 반응산물로 예상되는 두 unknown peak는 34 m/z 적은 388 m/z의 fragment를 보여준다. 각각의 fragment를 비교해보면 모화합물은 272, 387, 422 m/z를 반응산물은 238, 353, 388 m/z로 34 m/z 차이가 나는 fragment들이 주요 peak로 나타나고 있다. 위의 결과로 볼 때 endosulfan sulfate의 반응산물도 α -endosulfan의 결과와 마찬가지로 Cl^- 기가 하나 떨어지는 형태로 두개의 반응산물이 동시에 생성되는 것으로 사료된다.

이러한 결과들을 종합하여 보면 α -endosulfan과 endosulfan sulfate의 ZVI에 의한 반응산물은 하나의 Cl^- 기가 H로 치환되는 dechlorination 반응에 의한 결과라 할 수 있으며 이 반응 산물들은 서로 문자량이 같은 구조 이성질체로 예상된다.

Zhang 등²⁴⁾이 연구한 Fe^0 에 의한 PCE(perchloroethane)의 탈염소화의 실험을 보면 ZVI 표면에 접촉된 $Cl_2C=CCl_2$ 는 electron donor 역할을 하는 ZVI에게 전자를 받고 다시 H^+ 를 받아서 C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_3Cl , $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 등이 형성된다고 하였다. 일반적으로 ZVI에 의한 반응은 ZVI 표면에서 일어나는 반응으로 ZVI에 접촉된 chlorinated

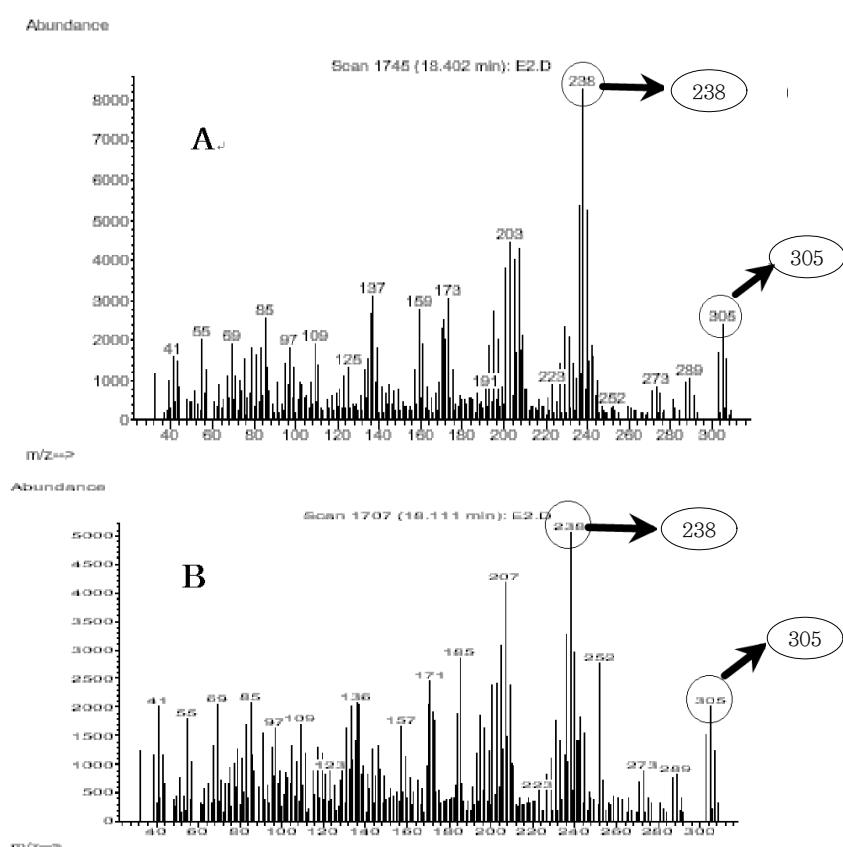


Fig. 6. GC-MS chromatogram of α -endosulfan by-products by powder ZVI. (A : product-1, B : product-2).

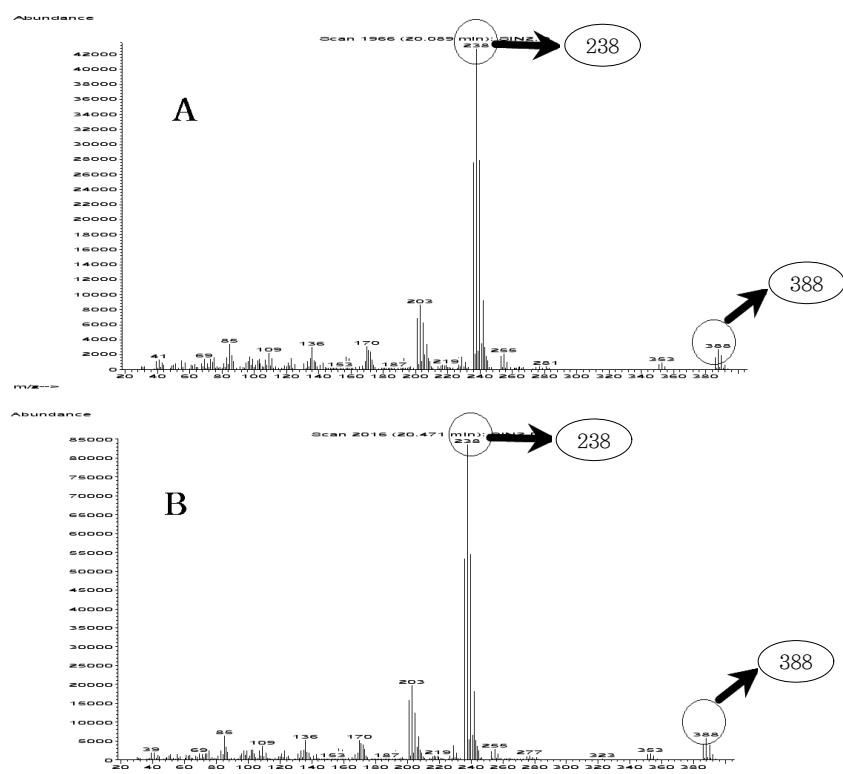


Fig. 7. GC-MS chromatogram of endosulfan sulfate by-products by powder ZVI. (A : product-1, B : product-2).

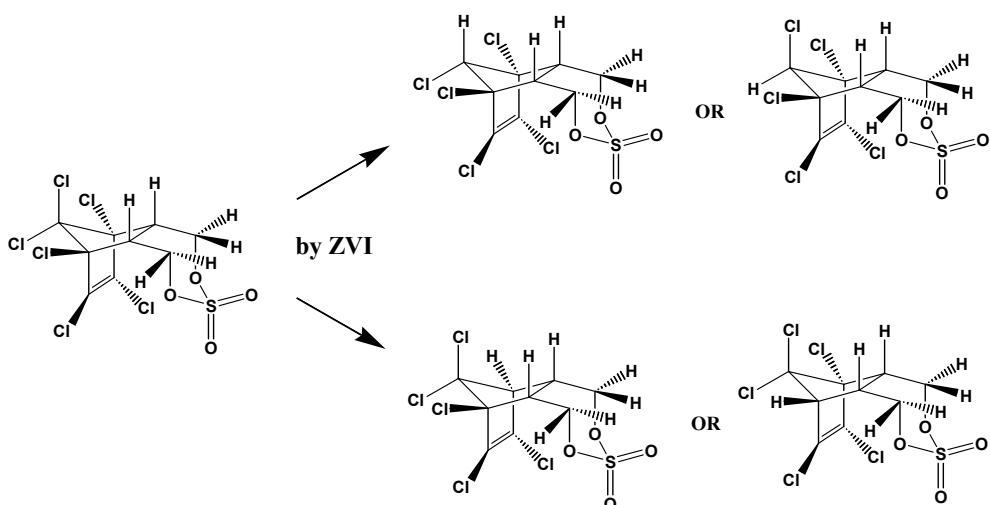
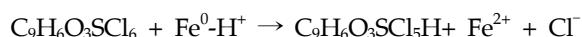


Fig. 8. Proposed structures of reductive dechlorinated products of endosulfan sulfate by the ZVI.

compound가 ZVI으로부터 전자를 받아서 dechlorination 반응이 일어나게 되고 ZVI 표면에 있던 H^+ 이온이 동시에 dechlorination 일어난 화합물에 결합하게 된다. 여기서 ZVI은 electron donor로의 역할을 하는 것을 알 수가 있다. 마찬가지로 endosulfan 역시 ZVI에 의해서 두 개의 전자를 받아 하나의 Cl^- 기가 떨어지는 다음과 같은 반응이 일어난 것으로 사료된다.



그 예로서 endosulfan sulfate의 반응산물의 구조는 Fig. 8과 같이 4가지 화합물이 생성될 것으로 예상되어진다. Endosulfan이 ZVI에 의해 하나의 Cl^- 기가 떨어져 생성될 수 있는 화합물의 수는 총 6 가지이다. 그러나 GC-MS 분석 결과를 보면 두개의 물질이 치환반응의 산물인 것으로 나타났으며, 총 6개중 이중결합 탄소에 위치한 2개의 Cl^- 는 electron donor에 의한 치환반응이 일어나기 어렵기 때문에 Fig. 8과 같이 4가지 화합물이 생성될 것으로 예측된다. 이들 반응 산물들은 서로 이성질체로서 두 개의 Cl^- 가 존재하는 탄소 부분에 dechlorination이 일어난 반응 산물들은 diastereomers이며 옆부분에 Cl^- 기가 떨어져서 생기는 산물들은 입체구조 이성질체를 가진 achiral의 이성질체로 나타난다. 따라서 서로 구조적으로는 다르나 위 반응 산물과 아래 반응산물들은 서로 각각 이성질체로 아마 라세미 형태로 이루면서 GLC chromatogram에서 두개의 peak로 나타난 것으로 사료된다.

요 약

유기염소계 살충제 endosulfan과 이의 토양 중 주 분해 산물인 endosulfan sulfate의 ZVI에 의한 분해정도와 분해 산물을 조사하였다. ZVI처리에 의해서 수용액내에서 endosulfan

과 endosulfan sulfate는 pH가 낮을수록 분해율이 높았으며 pH 3.0에서 α -endosulfan은 28%, endosulfan sulfate는 90%정도 분해되었고 acetone/water(50/50, v/v) 용액에서는 α -endosulfan은 65%, endosulfan sulfate는 92%정도 분해되었다. ZVI에 의해 α -endosulfan 및 endosulfan sulfate는 분해되어 2개의 미확인 물질을 생성하였다. 반응 시간에 따른 반응속도와 반감기를 비교해 보면 endosulfan sulfate가 α -endosulfan에 비해 빠르게 분해되는 양상을 보였다. ZVI의 처리에 인해 α -endosulfan과 endosulfan sulfate에서 생성된 2개의 미확인 물질은 GC-MS로 분석한 결과, 하나의 Cl^- 가 H^+ 로 치환된 구조이성질체로 나타났다.

참고문헌

- Lee, K. B., Shim, J. H. and Suh, Y. T. (1994) *In vivo metabolism of endosulfan in carp(Cyprinus carpio L.)*, Agric. Chem. and Biotech. 37(3), 194-202.
- Tomlin, C. D. S. (1997) *The Pesticide Manual*, 11th ed., British Crop Protection Council, UK, p.459-461.
- Awasthi, N., Ahuja, R. and Kumar, A. (2000) Factors influencing the degradation of soil-applied endosulfan isomers, *Soil Biology & Biochemistry*, 32, 1697-1705.
- Kullman, S. W. and Matsumura, F. (1996) Metabolic pathways utilized by *Phanerochaete chrysosporium* for degradation of the cyclodiene pesticide endosulfan, *Applied and Environmental Microbiology*, 662(2), 593-600.
- Chaudhuri, K., Selvaraj, S. and Pal, A. K. (1999) Studies on the genotoxicity of endosulfan in bacterial systems, *Mutation Research*, 439, 63-67.

6. Hack, R., Ebert, E. and Leist, K. H. (1995) Chronic toxicity and carcinogenicity studies with the insecticide endosulfan in rats and mice, *Food Chem. Toxicol.* 33(11), 941-950.
7. Siantar, D. P., Schreier, C. G., Chou, C.-S. and Reinhard, M. (1996) Treatment of 1,2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero valent iron or hydrogen/palladium catalysts, *Water Res.* 30(10), 2315-2322.
8. Korte, N. E. Zutman, J. L., Schlosser, R. M., Liang, L., Gu, B., and Fernando, Q. (2000) Field application of palladized iron for dechlorination of trichloroethene, *Waste Management*, 20, 687-694.
9. Liu, Y., Yang, F., Yue, P. L. and Chen, G. (2001) Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron, *Water. Res.*, 35(8), 1887-1899.
10. Chen, J.-L., Al-Abed, S. R., Ryan, J. A. and Li, Z. (2001) Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron, *Journal of Hazardous Materials*, B83, 243-254.
11. Morales, J., Hutcheson, R. and Cheng, I. F. (2002) Dechlorination of chlorinated phenols by catalyzed and uncatalyzed Fe(0) and Mg(0) particles, *Journal of Hazardous Material*, B90, 97-108.
12. Cheng, S.-F. and Wu, S.-C. (2000) The enhancement methods for the degradation of TCE by zero-valent meta, *Chemosphere*, 41, 1263-1270.
13. Cho, H.-H. and Park, J.-W. (2002) Effect of surfactant and natural organic matter on reductive dechlorination of TCE by Zero-valent iron, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, 24(4), 689-696.
14. Tratnyek, P. G., Sherer M. M., Deng, B. and Hu, S. (2001) Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron, *Wat. Res.*, 35(18), 4435-4443.
15. Kim, D. H., Choi, C-L., Kim, T-H., Park, M and Kim, J-E., (2007) Degradation patterns of organo-phosphorus insecticide, chlorpyrifos by functional zerovalent iron, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, 50(4), 321-326.
16. Lee, K-H., Kim, T-H and Kim, J-E (2008) Oxidative degradation of the herbicide dicamba induced by zerovalent iron, *Korean J. of Environmental Agriculture*, 27(1), 86-91.
17. Yun, J-K., Kim, T-H and Kim, J-E (2008) Dechlorination of the fungicide chlorothalonil by zerovalent iron and manganese oxides, *The Korean Journal of Pesticides Science*, 12(1), 43-49.
18. Dombek, T., Dolan, E., Schultz, J. and Klarup, D. (2001) Rapid reductive dechlorination of atrazine by zero-valent iron under acidic conditions, *Environmental Pollution*, 111, 21-27.
19. Monson, S. J., Ma, L., Cassada, D. A. and Spalding, R. F. (1998) Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe⁰, *Analytica Chimica Acta*, 373, 153-160.
20. Ghauch, A., Gallet, C., Charef, A., Rima, J. and Martin-Bouyer, M. (2001) Reduction degradation of carbaryl in water by zero-valent iron, *Chemosphere*, 42, 419-424.
21. Hundal, L. S., Singh, J., Bier, E. L., Shea, P. J., Comfort, S. D. and Powers, W. L. (1997) Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal, *Environmental Pollution*, 97, 55-64.
22. Agrawal, A. and Tratnyek, P. G. (1996) Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 153-160.
23. Engelman, M. D., Doyle, J. D. and Cheng, I. F. (2001) The complete dechlorination of DDT by magnesium/palladium bimetallic particle, *Chemosphere*, 43, 195-198.
24. Zhang, W.-X., Wang, C.-B. and Lien, H.-L. (1998) Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles, *Catalysis Today*, 40, 387-395.