

Zerovalent Iron에 의한 Metolachlor의 분해 Kinetics

김수정 · 양재의* · 오상은

강원대학교 자원생물환경학과
(2007년 3월 5일 접수, 2007년 3월 13일 수리)

Kinetics of Metolachlor Degradation by Zerovalent Iron

Su-Jung Kim, Jae E. Yang*, and Sang-Eun Oh (Division of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

ABSTRACT: Metolachlor may pose a threat to surface and ground water qualities due to its high solubility in water. Zerovalent iron (ZVI) releases e^- which can degrade the organochlorinated compounds. The objective of this research was to evaluate the kinetics of metolachlor degradation as affected by ZVI sources [Peerless unannealed (PU) and Peerless annealed (PA)] and ZVI levels (1 and 5%) under batch conditions at different metolachlor concentrations (200 and 1000 mg/l) and temperatures (15, 25, and 35°C). The effectiveness of ZVI on metolachlor degradation was assessed by characterizing the dechlorinated metolachlor byproduct molecules. Metolachlor degradation by ZVI followed the first-ordered kinetics with a higher rate constant at higher level of ZVI treatment. At 5% (w/v) of PU and PA treatments, the half-lives of metolachlor degradation were 9.93 and 6.51 h and all of the initial metolachlor were degraded in 72 and 48 h, respectively. Rate constants (k) of metolachlor degradation were higher at the lower initial metolachlor concentration. The metolachlor degradation by ZVI was temperature dependent showing that the rate constants (k) at 15, 25, and 35°C were 0.0805, 0.1017, and 0.3116 /h, respectively. The ZVI-mediated metolachlor degradation yielded two byproduct molecules identified as dechlorinated metolachlor ($C_{13}H_{18}NO$) and dechlorinated-dealkylated metolachlor ($C_{12}H_{17}NO$). The PA ZVI was more effective than PU ZVI in metolachlor degradation.

Key Words: Dealkylation, Dechlorination, Kinetics, Metolachlor, Zerovalent iron (ZVI)

서 론

Metolachlor[2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-ethoxy-1-methylethyl) acetamide]는 chloroacetanilide 계의 토양처리용 제초제로서 주로 국내에서는 밭 토양의 일년생 화분과 및 방동산이과 잡초 그리고 일부 광엽 잡초의 방제에 사용된다. 환경계에서 Metolachlor의 이동성은 기후조건, 토성, 점토와 유기물함량에 따라서 크게 변화되며 물에 대한 용해도가 530 mg/l로 비교적 크다¹⁻³⁾. 따라서 metolachlor와 그 대사산물은 강우 등에 의해 지하수나 지표수로 용탈되거나, 유거수를 통해 수계로 확산될 가능성이 크다고 보고되고 있다^{4,5)}.

토양 오염물질은 자연적인 정화나 복원의 속도가 느리고, 국소적 오염상태가 계속 유지되므로 환경에 지속적인 악영향을 미치기 때문에⁶⁾, 지하수나 지표수의 오염을 원천적으로 예방하기 위해서는 오염된 토양의 인위적인 복원이 매우 중요하고 필수적이다.

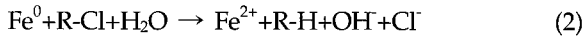
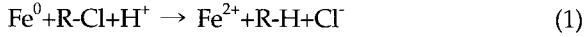
Zerovalent iron(ZVI)은 환경계에서 쉽게 산화되면서 전자(e^-)를 방출하고 전자는 각종 무기 및 유기화합물을 변형시킬 수 있다. ZVI를 이용한 화학적 오염물질 처리기술은 환경의 보호라는 측면과 함께 경제성과 현장 적용성의 가능성으로 주목을 받으며 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다⁷⁾. ZVI는 가격이 저렴하고, 독성을 야기하지 않는다는 점에서 atrazine, metolachlor와 같은 유기 염소계 오염물질 뿐만 아니라 산화 환원반응에 민감한 Cr, As, Cd 등과 같은 중금속 및 제초제와 살충제 등의 농약에 사용되는 니트로기가 결합된 방향족 화합물(Nitro Aromatic Compounds: NACs)과 같은 많은

*연락처:

Tel: +82-33-250-6446 Fax: +82-33-241-6640
E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

오염물질의 정화기술에 널리 사용되고 있다⁸⁻¹⁴⁾.

ZVI는 환원작용에 의해 휘발성 유기화합물의 탈염소화반응을 유도하여 비독성 물질인 ethene과 ethane으로 전환시키며[Eq.(1)], 각종 환경계에서 물과 같은 양성자 수용체가 존재할 경우 할로알칸(R-Cl) 화합물의 환원적 탈염소화 반응을 유도할 수 있는 것으로 알려져 있다[Eq.(2)]¹⁵⁾.



그러나 ZVI를 이용하여 수계에 유입된 metolachlor를 효율적으로 탈염소화 시키기 위한 처리방법에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 Batch 실험을 통해 ZVI의 종류와 처리농도가 metolachlor의 분해 kinetics에 미치는 영향을 구명하고자 하였다. 아울러 metolachlor의 초기농도와 반응온도에 따른 metolachlor 분해속도를 비교 평가하였다.

재료 및 방법

ZVI에 의한 metolachlor의 탈염소화 반응 kinetics

Metolachlor 반응용액은 metolachlor 원제(96.1%; Chem Service Co., USA)를 20 ml acetone에 용해 후 초순수로 희석하여 조제하였다. 수용액 중 ZVI에 의한 metolachlor의 분해 kinetics에 영향을 주는 인자를 조사하기 위해 PA (Peerless annealed) ZVI 및 PU (Peerless unannealed) ZVI powder (Peerless metal Co., Detroit, MI, USA) 5% (w/v)를 metolachlor 용액(200 mg/l) 25 ml에 처리한 후 반응온도 25°C, 교반속도 150 rpm에서 0, 6, 12, 24, 48, 72, 96, 120시간 동안 반응시켰다. Table 1은 ZVI의 물리적인 특성을 보여주고 있다. ZVI의 처리농도가 metolachlor의 분해 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 200 mg/l metolachlor에 1 및 5%(w/v)의 각 ZVI를 처리한 후 교반속도를 150 rpm으로 조절하고, 위와 동일한 조건에서 반응시켜 metolachlor의 분해 kinetics을 조사하였다. 또한 초기 metolachlor의 농도(200 및 1000 mg/l)와 반응온도(15, 25 및 35°C)별로 PA 및 PU ZVI를 5%(w/v)씩 첨가하여 위와 동일한 조건에서 반응시켜 metolachlor의 분해 kinetics을 조사하였다. 이렇게 얻은 결과를 아래 Eq. (3)과 (4)의 kinetic

model에 적용하여 rate constant 및 rate curve 등을 계산하였다.

$$d[\text{C}]/dt = -k[\text{C}] \quad (3)$$

$$\ln([\text{C}]_t / [\text{C}]_0) = -kt \quad (4)$$

[C]₀: Initial metolachlor concentration

[C]_t: Remaining metolachlor concentration after time, t

t: Reaction time (h)

k: Rate constant

수용액 중 Metolachlor의 분석

반응용액 25 ml를 0.45 μm syringe filter로 여과한 뒤 여과액을 separatory funnel을 이용하여 n-hexane 100 ml로 2회 추출하였다. 추출액은 rotary vacuum evaporator를 사용하여 35°C에서 감압, 증류한 후 최종적으로 5 ml n-hexane에 용해한 뒤 GC-NPD(Hewlett Packard 6890, USA)를 사용하여 metolachlor의 농도를 측정하였다. GC의 분석조건으로 HP-5 column(0.25 μm×30 m)을 사용하여 split방식(split ratio, 20:1)으로 시료를 주입하였으며, carries gas인 N₂, H₂, Air(O₂)의 flow rate은 각각 1.0, 3.0, 60 ml/min이었다. Column oven 온도는 210°C, injection port 온도는 230°C, detector port 온도는 250°C로 설정하였다. 이와 같은 조건에서 metolachlor를 분석한 결과 머무름 시간은 7.3분으로 나타났다.

ZVI에 의한 Metolachlor 탈염소화 반응 2차 산물의 검정

ZVI에 의한 metolachlor의 분해 반응에 의해 생성된 2차 산물의 구조를 검정하기 위해 metolachlor 200 mg/l 수용액에 5%(w/v) PA 및 PU ZVI를 처리한 후 반응온도 25°C, 교반속도 150 rpm에서 0, 6, 12, 24, 48, 72시간 동안 반응시켰다. 시간 별로 반응 전후의 추출물을 전개용매 ethyl ether:n-hexane=3:1을 이용하여 thin-layer chromatography로 분석하였으며, 분리된 spot들을 column chromatography를 이용하여 분리 정제한 후 gas chromatography-electron impact mass spectroscopy(GC/EIMS, JMS-AM 150 JEOL, Japan)를 사용하여 화합물의 구조를 분석하였다.

결과 및 고찰

ZVI 처리에 따른 metolachlor 분해 kinetics

Table 2와 Fig. 1은 ZVI 처리량을 달리하였을 때 시간에 따른 수용액 중 metolachlor의 농도변화를 나타낸 것이다. metolachlor의 초기 농도(200 mg/l)에 대하여 ZVI를 1% (w/v) 농도로 처리하였을 때, PU는 반응 120시간 후 약 95%를, PA는 100%를 감소시켰고, ZVI를 5%(w/v)로 증가시켜 처리하였을 때, PU 및 PA 모두 반응을 시작한 후 48시간 만

Table 1. Physical characteristics of the Peerless unannealed (PU) and Peerless annealed (PA) ZVIs used in the experiments

| ZVIs | Bulk density | Particle density | Porosity | Specific surface area |
|------|---------------------------|------------------|----------|-----------------------|
| | --- g/cm ³ --- | | % | m ² /g |
| PU | 2.43 | 7.15 | 66.0 | 0.055 |
| PA | 2.51 | 8.00 | 68.6 | 0.078 |

Table 2. The rate curve equation and half-life of the first order kinetic model for the metolachlor degradation at the different concentrations of the Peerless unannealed (PU) and Peerless annealed (PA) ZVI

| ZVIs | Concentration %, w/v | Rate curve equations | r ² | t _{1/2} [†] |
|------|-------------------------|--|-------------------|-------------------------------|
| | | | | h |
| PU | 1 | $\ln (C/C_0) = -2.27 \times 10^{-2} t + 0.0727$ | 0.94** | 30.53 |
| | 5 | $\ln (C/C_0) = -6.98 \times 10^{-2} t - 0.1537$ | 0.88 [†] | 9.93 |
| PA | 1 | $\ln (C/C_0) = -2.72 \times 10^{-2} t + 0.0093$ | 0.95** | 25.48 |
| | 5 | $\ln (C/C_0) = -10.65 \times 10^{-2} t - 0.1611$ | 0.81 [†] | 6.51 |

[†] half-life of metolachlor degradation.

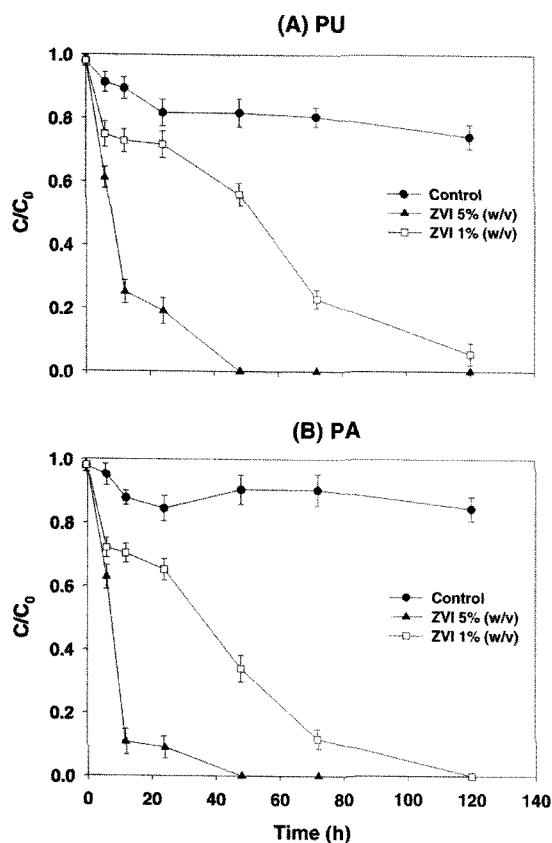


Fig. 1. Effect of ZVI concentrations on metolachlor degradation by (A) Peerless unannealed (PU) and (B) Peerless annealed (PA) ZVIs.

에 metolachlor를 100% 감소시켰다. ZVI 처리량을 증가시켰을 때 metolachlor의 농도가 감소하는 것은 ZVI의 이온화량 증가, 즉 산화량과 전자 방출량의 증가에 의한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 ZVI를 이용한 다른 유기화합물의 환원에서도 ZVI의 처리량이 증가함에 따라 반응속도 또한 증가한다는 결과와 일치함을 보여주고 있다¹⁶⁾.

Table 2는 ZVI의 처리량에 따른 metolachlor의 탈염소화 반응속도상수(k)와 결정계수(r²)를 보여주고 있다. ZVI에 의한 metolachlor의 분해는 first order kinetic model에 의해 유의성있게 설명되었다. ZVI 처리량이 1%일 때 metolachlor

의 분해반응속도상수(k)는 PU의 경우 0.0227 /h이었으며, PA는 0.0272 /h로 PA가 PU에 비해 metolachlor를 약 1.2배 빠르게 분해시켰다. ZVI를 5%(w/v) 처리 시 반응속도상수(k)는 PU의 경우 0.0698 /h, PA는 0.1065 /h로 PA가 PU에 비해 metolachlor를 약 1.53배 빠르게 분해시켰다. PU와 PA 모두 ZVI 처리량이 증가할수록 metolachlor의 분해반응속도상수(k)가 증가하여 탈염소화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다. PA ZVI가 PU ZVI보다 metolachlor 분해에 있어서 효율성이 더 큰 것은 Table 1에 나타난 바와 같이 두 종류 ZVI의 표면적 등 물리적 특성 차이에 기인된 것으로 판단된다¹⁷⁾.

ZVI의 처리량에 따른 metolachlor의 탈염소화 반응속도상수(k)를 식(4)에 적용하여 반감기(t_{1/2})를 계산한 결과(Table 2), PU의 경우, ZVI 처리량을 1%와 5%로 처리하였을 때 metolachlor의 분해 반감기(t_{1/2})는 각각 30.5 및 9.9 h로 나타났으며, PA의 경우에는 반감기가 각각 25.4 및 6.5 h로 나타나 ZVI 처리량이 증가할수록 반감기가 짧게 나타났다. 또한, PA에 의한 반감기가 PU에 의한 반감기에 비해 짧게 나타나서, PA가 PU보다 metolachlor의 분해 반응에 있어 더 효율적임을 알 수 있었다.

Table 3 과 Fig. 2는 동일한 ZVI의 처리농도(5%, w/v)에 대해 초기 metolachlor의 농도가 수용액 중 ZVI에 의한 metolachlor의 분해 kinetics에 미치는 영향을 보여주고 있다. 초기 metolachlor의 농도가 200 mg/l일 때, 5%(w/v) PU와 PA ZVI처리시 모두 반응 시작 후 48시간 만에 metolachlor를 100% 분해시켰다. 그러나 초기 metolachlor의 농도를 1000 mg/l로 증가시켰을 때 5%(w/v) PU ZVI의 경우, 반응 72시간 만에 metolachlor를 100% 감소시켰으나, PA ZVI의 경우에는 반응 48시간 만에 metolachlor를 100% 분해시켰다. 초기 metolachlor의 농도가 증가할수록 metolachlor의 탈염소화 반응속도(k)는 감소함을 알 수 있었다. 초기 metolachlor의 농도가 200 mg/l와 1000 mg/l일 때, PU ZVI의 반응속도상수(k)는 각각 0.0702 및 0.0665 /h로 감소하였으며, PA ZVI의 경우도 마찬가지로 각각 0.1024 및 0.0941 /h로 감소되었다. 또한, 초기 metolachlor의 농도를 200 mg/l로 처리하였을 때, PA ZVI가 PU ZVI보다 약 1.45배, 초기농도가 1000 mg/l일 때는 PA ZVI가 PU

ZVI에 비해 약 1.41배 반감기($t_{1/2}$)가 짧게 나타났다. 초기 Metolachlor의 농도가 증가할수록 ZVI에 의한 metolachlor의 분해율이 감소하는 경향을 나타내었고, PA ZVI가 PU ZVI보다 반응성이 더 뛰어났다. 이는 다른 유기 염소계 화합물의 연구 결과와도 일치하고 있다¹⁶. 이와 같이 초기 오염물질의 농도에 따른 ZVI 반응성이 차이를 나타내는 것은 ZVI의 capacity 즉, ZVI 단위 g당 오염물질을 환원시킬 수 있는 농도는 한계가 있기 때문에 어느 일정농도 이상으로 오염물질이 존재하게 되면 ZVI의 capacity를 초과하게 되어 반응이 완전히 이루어지지 않는 결과와 일치한다¹⁷. 그러므로, ZVI를 현장에 처리하여 복원기법으로 사용할 경우 오염물질

의 농도에 적합한 ZVI의 처리량을 산출함으로써 과도한 ZVI의 사용을 방지하여 보다 경제성 있고 효율성 있는 처리 공정을 설계해야 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

동일한 metolachlor의 농도(200 mg/l)와 ZVI의 처리 조건 (5%, w/v)에서 반응온도가 증가할수록 수용액 중 ZVI에 의한 metolachlor의 탈염소화 반응은 증가되었다(Fig. 3). 반응온도가 15°C일 때, 반응 48시간 경과 후 PU ZVI는 metolachlor를 약 59%, PA ZVI는 100% 감소시켰다. 반응온도를 25°C로 증가시켰을 경우, PU와 PA ZVI 모두 반응 시작 후 48시간 만에 metolachlor를 100% 분해시켰다. 반응온도를 35°C로 증가시켰을 경우에는, PU와 PA ZVI 모두

Table 3. The rate curve equation and half-life of the first order kinetic models for the metolachlor degradation by the Peerless unannealed (PU) and Peerless annealed (PA) ZVI at the different initial metolachlor concentrations

| ZVIs | Initial metolachlor concentrations mg/l | Rate curve equations | r^2 | $t_{1/2}^\dagger$ h |
|------|--|---|--------|------------------------|
| PU | 200 | $\ln(C/C_0) = -7.02 \times 10^{-2} t - 0.1476$ | 0.88* | 9.87 |
| | 1000 | $\ln(C/C_0) = -6.65 \times 10^{-2} t + 0.1356$ | 0.97** | 10.42 |
| PA | 200 | $\ln(C/C_0) = -10.24 \times 10^{-2} t + 0.1415$ | 0.83* | 6.77 |
| | 1000 | $\ln(C/C_0) = -9.41 \times 10^{-2} t + 0.0847$ | 0.98** | 7.36 |

[†] half-life of metolachlor degradation.

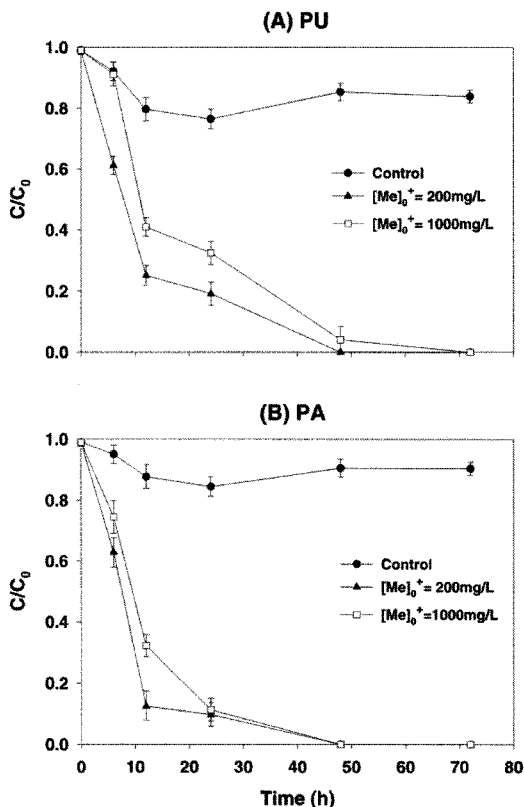


Fig. 2. Effect of the initial metolachlor concentrations on the metolachlor degradation by (A) Peerless unannealed (PU) and (B) Peerless annealed (PA) ZVIs (5%).

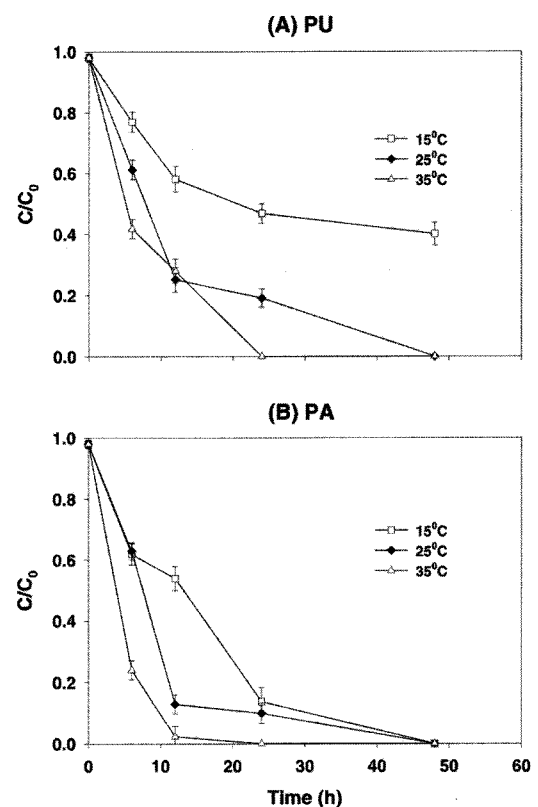


Fig. 3. Effect of temperature on the metolachlor degradation by (A) Peerless unannealed (PU) and (B) Peerless annealed (PA) ZVIs (5%).

반응 12시간 만에 metolachlor를 100% 분해시켰다. 일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 화학반응속도 또한 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 결과는 Johnson 등¹⁹⁾에 의한 이용한 염소계 유기화합물의 실험결과와 일치한다. ZVI에 의한 metolachlor의 분해 반응은 PU와 PA 모두 반응온도에 크게 영향을 받았다. 반응온도가 낮을수록 PA와 PU의 분해 반응의 차이는 더 크게 나타나 PA가 PU보다 metolachlor에 대한 분해 반응이 더 효율적인 것으로 나타났다.

ZVI에 의한 Metolachlor의 분해산물 검정

토양이나 수계로 유입되어 생태계에 악영향을 주는 화학물질을 완전히 무독화 시키는 방법은 비용 면이나 처리 효율 면에 있어 그 가능성은 매우 희박하다. 따라서, 간단한 산화환원반응을 이용하여 저독성의 화합물로 전환시키는 기술은 저 비용 고 효율적인 기술이다^{7,10,12)}. 또한 metolachlor로 오염된 지역에 ZVI 처리 시 반응산물을 검정하여 반응기작과 경로를 예측함으로써 실제 처리공정을 효율적으로 설계할 수 있을 것이다. 따라서, 본 시험은 TLC와 GC/EIMS를 통하여 ZVI에 의한 metolachlor의 분해 반응으로 생성된 2차 산물을 구조를 검정하였다.

Fig. 4는 ZVI와 반응시키지 않은 metolachlor의 원제(standard)와 5%(w/v) PA, PU ZVI와 반응시킨 metolachlor의 반응산물의 시간에 따른 TLC상의 spot 변화를 보여주고 있다. ZVI와 반응시키지 않은 모 화합물인 metolachlor에서 R_f 값이 다른 두 개의 spot인 $M_1=0.77$ 과 $M_2=0.67$ 이 확인되었다. ZVI와 반응시킨 metolachlor의 경우에는 반응시간 6시간 이후부터 반응산물로 추정되는 R_f 값이 다른 두 개의 spot인 $M_3=0.39$ 와 $M_4=0.26$ 가 확인되었다. Table 4는 모 화합물인 metolachlor 원제와 ZVI 처리 시 생성된 반응 2차 산물로 추정되는 물질의 GC-Mass 스펙트럼 상에 나타난 각각의 peak 구조를 분석한 결과이다. Fig. 4의 spot M_1 은 metolachlor의 원제(purity 96.1%)자체에 포함되어 있는 불순물로 추정되었으며, spot M_2 는 2-chloro-N-(2-ethyl-6-methyl-phenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid

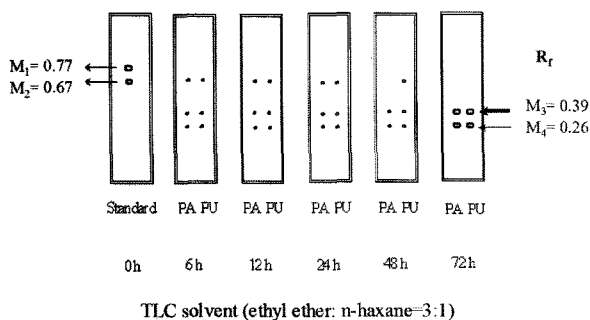
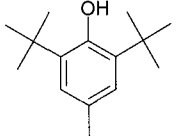
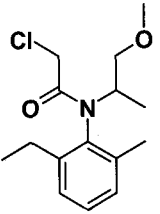
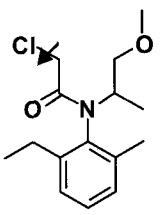
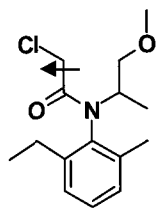


Fig 4. Thin layer chromatograph (TLC) spots of metolachlor standard and byproducts as induced by the Peerless unannealed (PU) and Peerless annealed (PA) ZVIs (5%) with time.

e의 구조를 갖는 metolachlor의 원제임이 확인되었다²⁰⁾. GC/EIMS 스펙트럼 상에서 metolachlor의 분자량(m/z)=283으로 나타나지 않고, CH_3OCH_2 ($m/z=45$)의 작용기가 이탈되어진 $m/z=238$ 로서 검출되었다. 이는 이온화에 따른 β -cleavage to nitrogen의 현상으로 인해 나타난 결과로 보고되고 있다²¹⁾. spot M_3 은 ZVI에 의해 모 화합물인 metolachlor ($m/z=238$)의 분자구조에서 Cl^- ($m/z=\text{Cl}^{37}, \text{Cl}^{35}$) 이온이 탈염소화된 반응산물($m/z=204$)로 확인되었으며, spot M_4 는 Cl^- 이온과 함께 CH_3^- 이온이 동시에 이탈되어 생성된 반응산물($m/z=191$)로 확인되었다. 이와 같은 결과는 metolachlor가 ZVI의 산화반응에 의해 발생하는 전자들로 인해 Cl^- 이온이 이탈되어 탈염소화 된 것으로 판단된다.

Table 4. Identification of metolachlor standard and ZVI-induced byproduct molecules by thin layer chromatography (TLC) and gas chromatography/ electron impact mass spectroscopy (GC/ EIMS)

| Chemical structures and molecular formulas (mf) | R_f values (TLC) | GC/EIMS peaks (m/z) [†] |
|--|--------------------|---|
|  m.f.= $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ | 0.77 < M_1 > | 220(M^+), 205, 179, 145, 105 |
|  m.f.= $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl}$ | 0.67 < M_2 > | 238(M^+), 240, 211, 162, 146, 133 |
|  m.f.= $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}$ | 0.39 < M_3 > | 204(M^+), 162, 163, 160, 134 |
|  m.f.= $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{NO}$ | 0.26 < M_4 > | 191(M^+), 192, 149, 134, 120, 106 |

[†] m/z stands for the mass number.

요 약

본 연구에서는 ZVI 종류[Peerless unannealed(PU), Peerless annealed(PA)]별 처리농도(1, 5%, w/v), 초기 metolachlor 농도(200, 1000 mg/l) 및 온도(15, 25, 35°C)가 metolachlor의 분해에 미치는 kinetics를 평가하였다. ZVI에 의한 metolachlor의 분해는 first order kinetics 모델로 설명할 수 있었다. ZVI의 처리 농도가 증가할수록 metolachlor의 분해속도가 빨랐다. 5%(w/v)의 PU와 PA ZVI를 처리 시 metolachlor의 분해 반감기는 각각 9.9와 6.5 h 이었고 metolachlor는 72 및 48 h 에 모두 분해되었다. metolachlor의 분해상수(k)는 초기 metolachlor 농도가 낮을 때 컸다. ZVI에 의한 metolachlor의 분해는 온도가 높을수록 증가되었고 15, 25, 35°C에서 metolachlor의 분해상수(k)는 각각 0.0805, 0.1017, 0.3116 /h 이었다. ZVI에 의한 metolachlor 분해 시 2종류의 분해산물이 동정되었는데 이는 탈염소화된 metolachlor(C₁₃H₁₈NO), 탈염소화-탈알킬화된 metolachlor(C₁₂H₁₇NO)이었다. PA ZVI가 PU ZVI 보다 metolachlor를 분해하는데 효율적임을 알 수 있었다. ZVI는 탈염소화기 작에 의해 metolachlor를 분해함을 알 수 있었다.

참고문헌

- Southwick, L. M., Willis, G. H., Bengston, R. L., and Lormand, T. J. (1990) Atrazine and metolachlor in subsurface drain water in Louisiana. *J. Irrig. Drain. Eng.* 116, 16-23.
- Kruger, E. L., Zhu, B., and Coats, J. R. (1996) Relative mobility of atrazine, five atrazine degradates, metolachlor, and simazine in soils of Iowa. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 691-695
- Novak, S. M., Portal, J. M., and Schiavon, M. (2001) Effects of soil type upon metolachlor losses in subsurface drainage. *Chemosphere* 42, 235-244.
- Funari, E., Donati, L., Sandroni, D., and Vighi, M. (1995) Pesticide levels in groundwater : value and limitations of monitoring. In *Pesticide Risk in Groundwater*. Vighi, M. and Funari, E. (eds.) pp. 3-44. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Senseman, S. A., Lavy, T. L., Mattice, J. D., Gbur, E. E., and Briggs, W. S. (1997) Trace level pesticide detections in Arkansas surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 31, 395-401.
- Yang, J. E., Chung, D. Y., Kim, J. G., and Chung, J. B. (2001) Soil contamination and agricultural environment. In *Agricultural environment*. Yang, J. E. and Lee, K. S. (eds) pp. 85-125. The Korean Society of Agriculture and Environment, Suwon, Korea.
- Rock, M. L., Kearney, P. C., and Hetz, G. R. (1998) Innovative remediation technology. In *Pesticide remediation in soils and water*. Kearney, P. C. and Roberts, T. (eds.) pp. 285-306. John Wiley & Sons, New York.
- Singh, J., Comfort, S. D., and Shea, P. J. (1998) Remediating RDX-contaminated water and soil using zero-valent iron. *J. Environ. Qual.* 27, 1240-1245.
- Comfort, S. D., Shea, P. J., Machacek, T. A., Gaber, H., and Oh, B. T. (2001) Field-scale remediation of a metolachlor-contaminated spill site using zerovalent iron. *J. Environ. Qual.* 30, 1636-1643.
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., and Jabor, J. L. (1997) In situ remediation of Cr(VI)-contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3348-3357.
- Fiedor, J. N., Bostick, W. D., Jarabek, R. J., and Farrel, J. (1998) Understanding the mechanism of uranium removal from groundwater by zero-valent iron using X-ray photoelectron spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1466-1473.
- Yang, J. E., Kim, J. S., Ok, Y. S., Kim, S. J., and Yoo, K. Y. (2006) Capacity of Cr(VI) reduction in an aqueous solution using different sources of zerovalent irons. *Korean J. Chem. Eng.* 23, 935-939
- 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. *Environ. Pollut.* 97, 55-64.
- Park, J., Comfort, S. D., Shea, P. J., and Machacek, T. A. (2004) Remediating munitions-contaminated soil with zerovalent iron and cationic surfactants. *J. Environ. Qual.* 33, 1305-1313.
- Leah, J. M. and Paul, G. T. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 28, 2045-2053.
- Bae, B. (2000) The effects of environmental conditions on the reduction rate of TNT by Fe⁰. *J. Korean Soil Environ. Sci.* 5, 82-97.
- Kim, J. S. (2001) Reduction of Cr(VI) using zero-valent iron (ZVI). MS Thesis, Kangwon National University, Chuncheon, Korea.
- Gotpagar, J. E., Grulke, T., and Bhattacharyya, D.

-
- (1997) Reductive dehalogenation of trichloroethene using zero-valent iron. *Environ. Prog.* 16, 137-143.
19. Johnson, T. L., Scherer, M., and Tratnyek, P. G. (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2634-2640.
20. Gerald, R. E. and Douglas, T. D. (1998) Dechlorination of the chloroacetanilide herbicides alachlor and metolachlor by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1482-1487.
21. Timothy M. V., Craig, S. C., and Perry, L. M. (1987) Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21, 722-736.
-