

《原著》

영가철 기반 펜톤 시스템을 활용한 페놀의 산화분해

김학현¹ · 이혜진¹ · 김형은¹ · 이흥신¹ · 이병대^{2*} · 이창하^{1*}¹울산과학기술대학교 도시환경공학부²한국지질자원연구원 지구환경연구본부

Oxidative Degradation of Phenol Using Zero-Valent Iron-Based Fenton-Like Systems

Hak-Hyeon Kim¹ · Hye-Jin Lee¹ · Hyung-Eun Kim¹ · Hongshin Lee¹
Byeong-Dae Lee^{2*} · Changha Lee^{1*}¹School of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST)²Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

ABSTRACT

For the last couple of decades, the Fenton (-like) systems have been extensively studied for oxidation of organic contaminants in water. Recently, zero-valent iron (ZVI) has received attention as a Fenton catalyst as well as a reducing agent capable of producing reactive oxidants from oxygen. In this study, the ZVI-based Fenton reaction was assessed for the oxidative degradation of phenol using ZVI/O₂, ZVI/H₂O₂, ZVI/Oxalate/O₂ and hv/ZVI/Oxalate/O₂ systems. Reaction parameters such as pH and reagent dose (e.g., ZVI, H₂O₂, and oxalate) were examined. In the presence of oxalate (ZVI/Oxalate/O₂ and hv/ZVI/Oxalate/O₂ systems), the degradation of phenol was greatly enhanced at neutral pH values. It was found that ZVI accelerates the Fenton reaction by reducing Fe(III) into Fe(II). The conversion of Fe(III) into Fe(II) by ZVI was more stimulated at acidic pH than at near-neutral pH values.

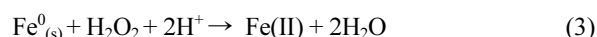
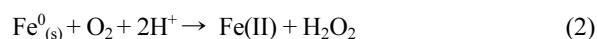
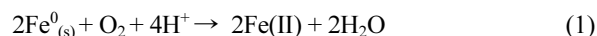
Key words : Advanced oxidation process, Fenton reaction, Zero-valent iron, Hydroxyl radical, Phenol oxidation

1. 서 론

국내외의 지하수에서 검출되는 유해물질의 검출빈도는 나날이 증가하고 있다. 검출되는 유해물질은 주로 염소계 화합물, 니트로 화합물, 비소 등이 있으며(Ministry of Environment, 2012), 유해물질로 오염된 지하수토양을 복원하기 위한 방법 중 하나로 영가철(Zero-valent iron)의 환원적 처리기법이 사용되어 왔다(Agrawal and Tratnyek, 1996; Ruangchainikom et al., 2006; Roberts et al., 1996). 한편, 최근 연구에서는 영가철의 산화적 처리기법을 이용해서 유해물질을 처리한 연구들이 보고되고 있는데(Joo et al., 2004; Zhou et al., 2008), 영가철과 외부에서 주입한 과산화수소의 반응을 활용하는 방법뿐 아니라 영가철과 용존 산소와의 반응을 통해 과산화수소를 직

접 생성하여 사용하는 방법도 연구되고 있다.

영가철은 용존 산소와의 부식 반응을 통해서 2가철 이온과 과산화수소를 생성하며, 이러한 생성물들은 펜톤반응(Fenton reaction)을 통해서 수산화라디칼($\bullet\text{OH}$, $E_0[\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}] = +2.8 V_{\text{NHE}}$)을 발생시켜 오염물질을 산화시킬 수 있다(Buxton et al., 1988; Joo et al., 2004; Roy et al., 2003).



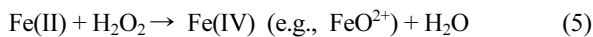
*Corresponding author : blee@kigam.re.kr (B. D. Lee) / clee@unist.ac.kr (C. Lee)

원고접수일 : 2013. 6. 19 심사일 : 2013. 8. 27 게재승인일 : 2013. 8. 27

질의 및 토의 : 2013. 10. 31 까지

영가철의 산화반응을 상세히 설명하면, 영가철은 산소를 물로 바꾸는 4-전자 산화반응(반응식 1)으로 나타낼 수 있지만, 실제적으로는 두 단계의 2-전자 산화반응(반응식 2와 3)이 단계적으로 일어난다고 제시된 바 있다(Zecevic et al., 1989; Zecevic et al., 1991). 이 경우 과산화수소(H₂O₂)가 반응 중간체로 발생되는데 생성된 과산화수소는(반응식 4)에서와 같이 영가철과 다시 반응하지 않고 2가철(Fe²⁺)과 반응하게 되면 수산화라디칼이 발생된다.

한편, 중성 pH에서는 철이온의 낮은 용해도로 인한 철이온의 침전 때문에 펜톤반응이 제한되며, 산성 pH에 국한되어 발생한다. 최근 연구들에 의하면 중성 혹은 염기성 pH 영역에서는 펜톤반응으로 발생하는 활성산화제(reactive oxidants)는 수산화라디칼보다 산화력이 다소 약한 4가철 형태의 새로운 산화제(페릴 이온, ferryl ion)를 생성하는 것으로 보고 되고 있다(반응식 5)(Keenan and Sedlak, 2008a, b; Lee and Sedlak, 2008).



이러한 단점을 극복하기 위해서 최근 중성 pH 범위에서 적용 가능한 펜톤반응에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 주요한 연구로는 철이온과 용해성 착화합물(complex)을 형성할 수 있는 유기 리간드(organic ligand)를 사용하는 기술들이 적용되고 있다(Nam, et al., 2001; Xue et al., 2009).

본 연구에서는 전통적인 펜톤 산화반응의 단점을 극복하기 위한 다양한 영가철(Zero-valent iron, ZVI) 기반의 펜톤 시스템을 제안 하였으며, 유기오염물질의 제거효율로 각 결합 시스템의 성능을 평가하였다. 영가철 기반의 다양한 펜톤 시스템(the ZVI/O₂, the ZVI/H₂O₂, the ZVI/Oxalate/O₂, and the *hν*/ZVI/Oxalate/O₂ systems)에서 대상 유기오염물질(페놀)의 분해 효율에 미치는 영향인자들을 조사하고 실험결과들을 영가철의 화학반응들에 기초한 기사를 통해 해석하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 고순도(analytical grade)의 시약을 구입하여 실험에 사용하였다. 영가철은 Acros Organics사에서 <212 μm(70 mesh)로 상업적으로 제조한 것을 구입하였다. 또한 페놀(phenol), 과산화수소(hydrogen peroxide), 옥살산 칼륨염(potassium oxalate), 그리고 황산 제2철(ferrous sulfate) 시약은 Aldrich사에서 구입하였다. 모든 시약의

제조에 사용된 용매는 초순수(18 MΩ·cm Milli-Q)를 이용하여 제조하였다. 반응 용액의 pH 조절은 0.1 N NaOH와 0.1 N HClO₄를 사용하였으며, 표준용액은 매일 제조하여 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험은 반응용기로 100 mL serum bottle를 이용하여 회분식 실험을 실시하였다. Rotary shaker에 serum bottles를 고정한 이후에 교반 속도는 200 rpm으로 조절하였다. 초기 반응용액의 페놀농도를 0.05 mM로 조절하여 모든 시스템에서 페놀의 분해실험을 진행하였으며 초기 반응용액의 pH를 각각 3.0과 5.0으로 조절한 이후에 일정량의 영가철을 투입하였다. 반응 샘플은 미리 정해놓은 반응시간 간격에 따라 0.45-μm PTFE 재질의 filter로 영가철 입자를 제거 하였으며, 샘플 한 반응용액 안에서 페놀의 산화분해 억제를 위한 quenching 시약으로 메탄올 50 μL를 첨가하였다.

광활성 평가 실험의 광원으로는 4 W Black Light Blue(BLB) lamp(Philips. Co; λ_{max} = 365 nm)를 사용하였다. 또한 분광복사계(spectro-radiometer)를 이용하여 광의 파장별 스펙트럼 및 강도를 측정하였으며, 페리옥살레이트 액티노메트리(ferrioxalate actinometry) 방법으로 광량(light intensity; 5.3 × 10⁻⁷ Einstein L⁻¹ s⁻¹)을 측정하였다(Hatchard and Parker, 1956).

2.3. 분석 방법

철 이온과 과산화수소의 농도는 각각 1,10-Phenanthroline method(ε₅₁₀ = 11050 M⁻¹ cm⁻¹)(Tamura et al., 1974)와 Titanium sulfate method(ε₄₀₅ = 730 M⁻¹ cm⁻¹)(Eisenberg, 1943)로 UV-VIS spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 3가철 이온(Fe³⁺)의 농도는 총철(Fe^t)의 농도에서 2가철 이온(Fe²⁺)의 농도를 제함으로써 계산하였다. 페놀의 농도는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Dionex Ultimate 3000)를 사용하여 아세토나이트릴(acetonitrile)과 질산용액(0.1% (v/v) aqueous nitric acid solution)을 50 : 50의 비율로 혼합한 용매를 이동상 용매로 이용하여 1.0 mL/min의 속도로 주입하면서 270 nm의 파장에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 영가철/산소 시스템 (the ZVI/O₂ system)

산소 조건에서 영가철의 투입량에 따른 페놀의 분해 및

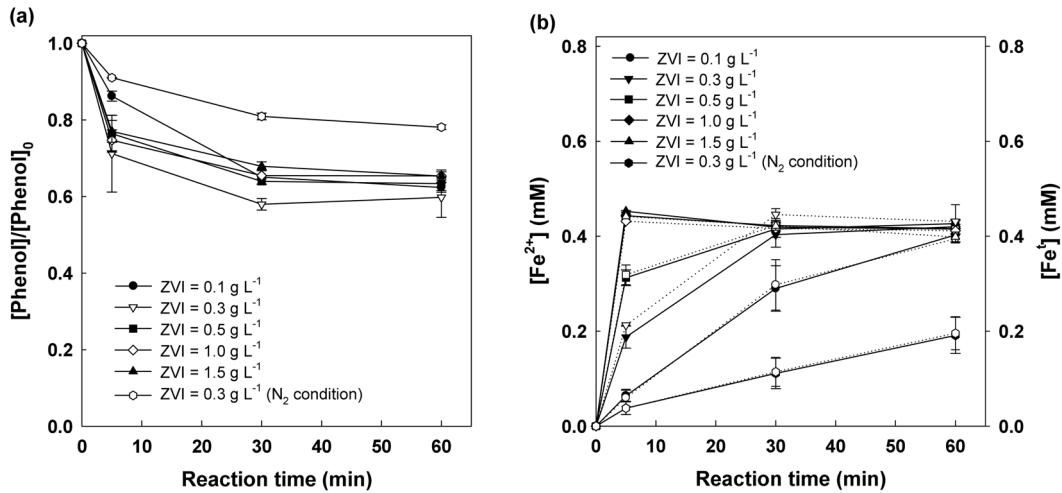


Fig. 1. Degradation of phenol (a) and concentration of dissolved iron ion (b) as a function of zero-valent iron dose in the ZVI/O₂ system ([Phenol]₀ = 0.05 mM; [ZVI]₀ = 0.1 g L⁻¹, 0.3 g L⁻¹, 0.5 g L⁻¹, 1.0 g L⁻¹, 1.5 g L⁻¹) (Fe²⁺, solid line with filled symbols) and total dissolved iron (Fe^t, dotted line with empty symbols).

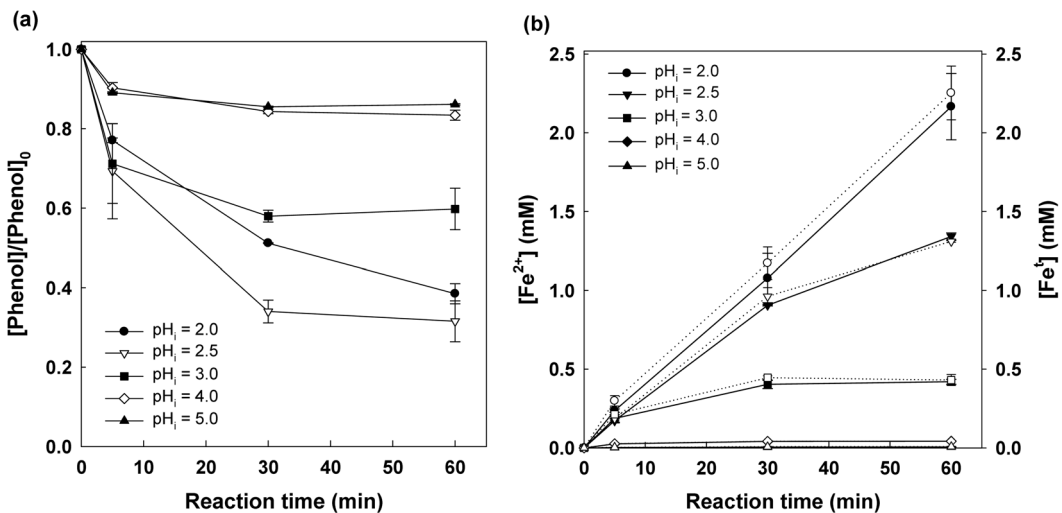


Fig. 2. Degradation of phenol (a) and concentration of dissolved iron ion (b) under different pH conditions in the ZVI/O₂ system ([Phenol]₀ = 0.05 mM; [ZVI]₀ = 0.3 g L⁻¹) (Fe²⁺, solid line with filled symbols) and total dissolved iron (Fe^t, dotted line with empty symbols).

철 이온의 농도는 Fig. 1에 나타내었다. 페놀의 제거효율은 영가철의 투입량에 따라 약간 증가하였으나 영가철의 투입량 0.3 g L⁻¹을 정점으로 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 결과로부터 모든 실험에 사용된 영가철의 최적 투입량을 0.3 g L⁻¹로 결정하였다. 최종 반응용액의 pH는 4.0-5.2로 나타났으며, 무산소 조건에서의 페놀 제거효율은 20% 내·외로 산소 조건에서의 결과보다 낮게 나타났다. 이러한 현상을 통해 전술한 바와 같이 영가철/산소시스템에서 생성되는 활성산화제는 용존 산소의 환원반응이 개시반응임을 알 수 있다. 따라서 무산소 조건에서는 활성산화제의 생성이 불가능하기 때문에 페놀 농도가 감소된

주요한 요인은 단지 흡착현상에 기인한 것으로 판단된다. 반응용액의 초기 pH를 pH 2.0, pH 2.5, pH 3.0, pH 4.0, pH 5.0으로 변화시키면서 페놀의 분해효율 관찰하였다. 연구결과 최종 반응시간 60분 이후에 페놀의 제거효율은 산성 조건(pH 2.0, pH 2.5)에서 40-60%로 나타났으며 중성 pH 범위에 접근 할수록 페놀의 제거효율은 크게 감소하였다(Fig. 2). 영가철로부터 용존 철이온(Fe²⁺)의 농도는 산성 조건(pH 2.0)에서 최대 2.3 mM로 나타났으며 pH의 범위가 중성영역에 접근할수록 철이온의 농도는 감소하였다. 용존된 철이온의 농도와 페놀의 제거효율은 양의 상관관계로 나타났다(용존 철이온 농도와 페놀 제거

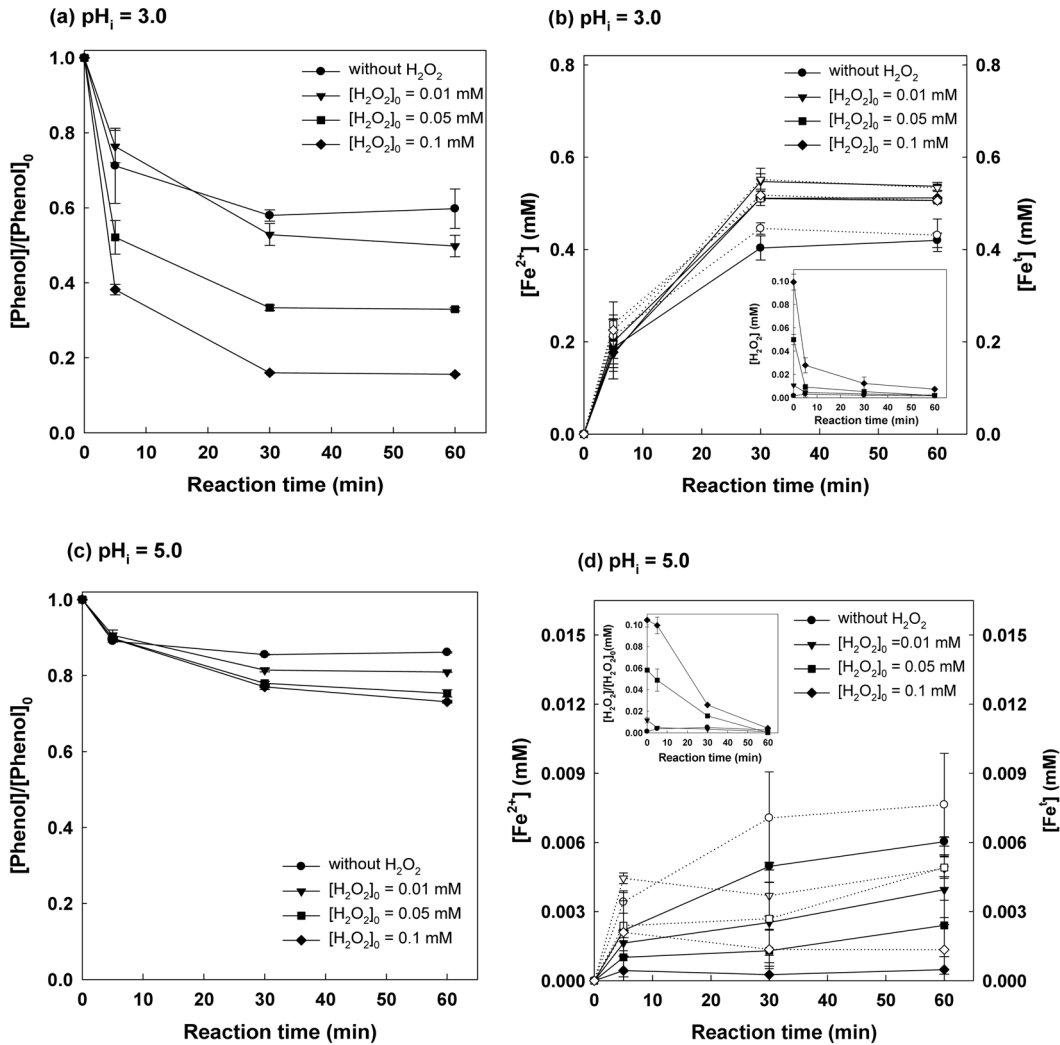


Fig. 3. Degradation of phenol (a, c) and concentration of dissolved iron ion (b, d) at different doses of H₂O₂ in the ZVI/H₂O₂ system (pH_i = 3.0 (a, b); pH_i = 5.0 (c, d); [Phenol]₀ = 0.05 mM; [ZVI]₀ = 0.3 g L⁻¹; [H₂O₂]₀ = 0.01 mM, 0.05 mM, 0.1 mM) (Fe²⁺, solid line with filled symbols) and total dissolved iron (Fe^T, dotted line with empty symbols).

율의 상관관계 R² = 0.99 at 30 min, pH 2 제외). 반응 용액의 pH는 화학반응의 기작(radical and non-radical pathway), 영가철의 부동태화(passivation), 철이온의 용해도(solubility) 등의 다양한 현상을 일으키는 주요한 원인으로 작용한다(Keenan and Sedlak, 2008a, b; Lee and Sedlak, 2008; Matheson and Tratnyek, 1994).

3.2. 영가철/과산화수소 시스템(the ZVI/H₂O₂ system)

초기 반응용액 pH 3.0에서는 과산화수소의 주입량이 증가할수록 페놀의 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3 a). 연구 결과, 0.01 mM과 0.1 mM 과산화수소를 주입하였을 때, 페놀의 제거율은 각각 52%과 82%로 나타났다. 일반적으로 과산화수소의 주입량이 증가할수록 페

놀의 제거효율이 증가함을 본 실험을 통해서 확인 할 수 있다. 이는 투입된 영가철이 대부분의 과산화수소를 분해함에 따라 주입된 과산화수소의 농도가 증가할수록 활성 산화제의 생성량이 증가하기 때문이다. 또한 용존된 철이온의 농도는 0.1 mM 과산화수소 주입농도의 실험조건에서 최대 0.7 mM로 측정되었으며 과산화수소 주입농도가 증가할수록 용존 철 이온의 농도 또한 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 3 b). 이는 선 제시한 (반응식 3)과 같이 과산화수소와 영가철의 반응을 통한 철이온의 생성이 가속화되었기 때문이다.

초기 반응용액의 pH 5.0인 반응 용액에서는 산소 조건의 대조실험과 비슷한 결과를 보였고 과산화수소의 주입량 증가에 따른 페놀의 제거효율은 크게 증가하지 않았다

(Fig. 3 c). 용존 철이온의 농도는 과산화수소의 주입농도 1.0 mM 조건에서 최대 0.9 μM 로 아주 낮은 농도로 측정되었다(Fig. 3 d). 본 연구에서 과산화수소의 주입농도가 증가함에도 불구하고 페놀의 제거효율이 증가하지 않는 것은 저 농도의 용존 철이온과 비(非) 라디칼 생성 반응의 두 가지 요인에 의한 것으로 판단된다. 반응용액의 pH 범위가 중성으로 가까워질수록 영가철 입자의 표면은 부동태화가 가속화된다(Matheson and Tratnyek, 1994). 또한 반응 용액내의 철이온은 불용성 침전물($\text{Fe}(\text{OH})_3$)을 형성하면서 침전하게 된다. 이렇게 생성된 침전물은 과산화수소를 분해하여 활성산화제를 생성하지 않고 물로 전환하는 비라디칼 반응을 일으킨다고 선행 연구들에 의해 보고되고 있다(Pham et al., 2009). 비라디칼 반응은 Fig. 3 d의 내삽된 과산화수소의 분해 실험을 통해서 확인 할 수 있는데 고농도의 과산화수소가 대부분 분해되었음에도 불구하고 페놀이 제거 되지 않은 연구결과는 이러한 현상을 보여준다.

3.3. 영가철/옥살레이트/산소 시스템(the ZVI/Oxalate/ O_2 system)

영가철에서 용존된 철이온과 용해성 착화합물(complex)을 형성할 수 있는 유기리간드(oxalate)를 사용한 연구를 진행하였다. 연구를 진행하기에 앞서 다양한 pH 범위에 따른 옥살레이트 존재 하에 2가철, 3가철 이온의 종 분포(speciation)를 MINEQL⁺ software를 이용해 살펴보았다(Fig. 4).

2가철 이온의 경우에는 pH 3.0 이하에서는 대부분 침전하지 않고 2가철 형태로 존재하며 중성 pH 범위에서 2가철 이온(FeOH^+)과 2가철-옥살레이트 화합물($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^0$)이 공존한다. 반면, 3가철 이온의 경우에는 산성 및 중성 pH 범위에서 대부분 3가철-옥살레이트 화합물(FeC_2O_4^+ , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$)의 형태로 존재한다. 철이온의 농도의 증가는 철 이온의 용해도 감소 때문에 전체적인 철 이온 및 철이온-옥살레이트 화합물의 용존 비율이 약간 감소됨을 확인할 수 있다. 특히 염기성 pH 범위에서는

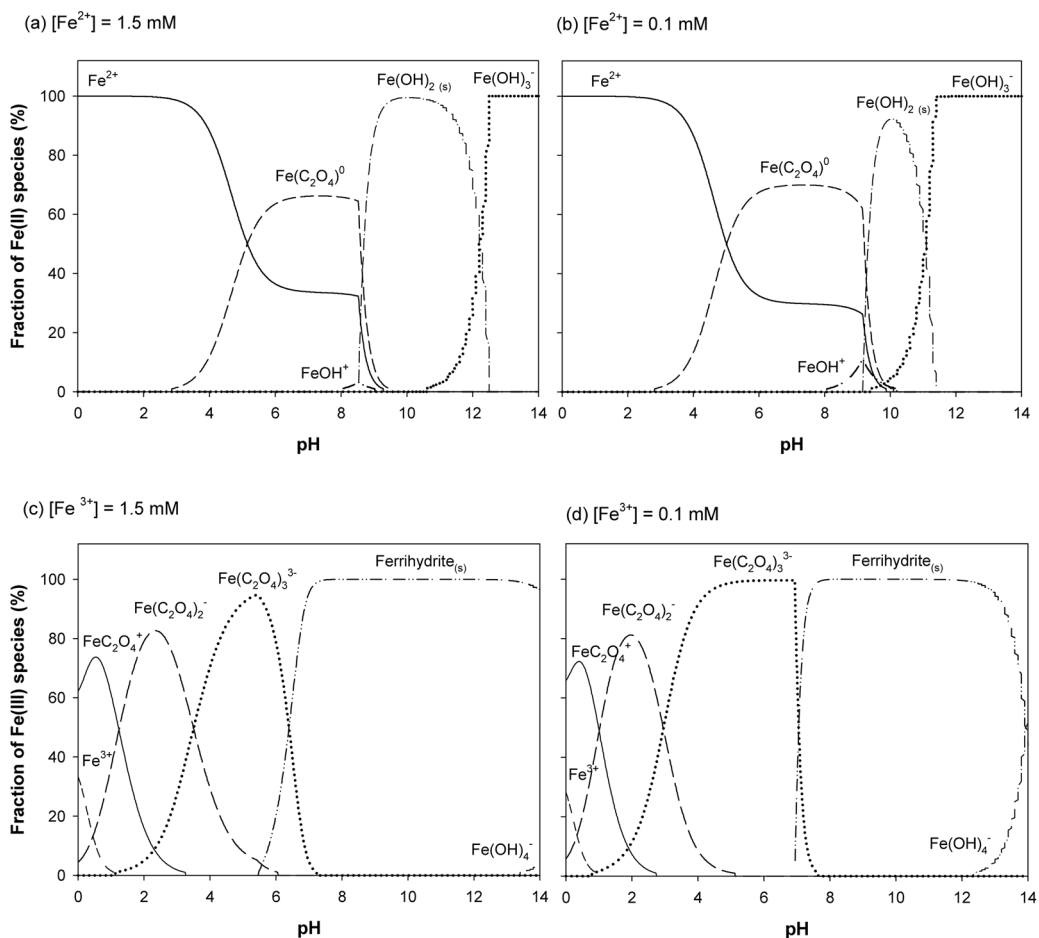


Fig. 4. Speciation of ferrous (a, b) and ferric (c, d) ion in oxalate solution ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1, 1.5 \text{ mM}$; $[\text{Oxalate}]_0 = 5.0 \text{ mM}$).

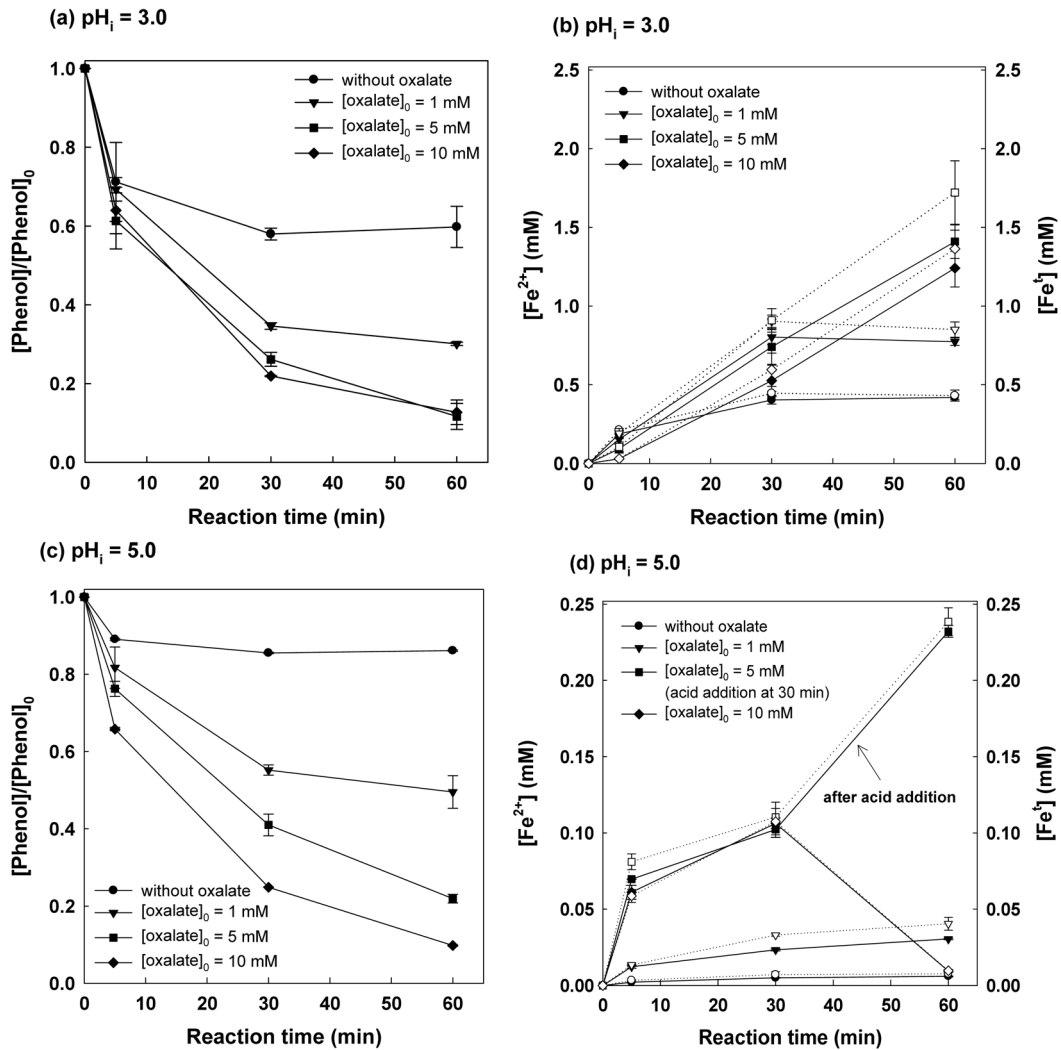


Fig. 5. Degradation of phenol (a, c) and concentration of dissolved iron ion (b, d) in the ZVI/Oxalate/O₂ system (pH_i = 3.0 (a, b); pH_i = 5.0 (c, d); [Phenol]₀ = 0.05 mM; [ZVI]₀ = 0.3 g L⁻¹; [Oxalate]₀ = 1.0 mM, 5.0 mM, 10.0 mM) (Fe²⁺, solid line with filled symbols) and total dissolved iron (Fe', dotted line with empty symbols).

옥살레이트와 2가철, 3가철 이온의 용해성 착화합물이 생성되지 않는다.

옥살레이트와 같은 유기리간드의 사용은 영가철 표면의 부동태화를 억제하고 철이온-옥살레이트의 착화합물을 형성함으로써 반응 용액내의 철이온을 고농도로 유지할 수 있다. 한편, 이러한 효과는 영가철 표면에서 산소로의 전자전달을 보다 용이하게 하여 과산화수소의 생성에도 긍정적인 영향을 줄 것으로 사료된다.

옥살레이트를 주입한 연구 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 페놀의 제거효율과 철이온의 농도는 반응용액의 초기 pH 3.0과 5.0에서 영가철/산소 시스템보다 영가철/옥살레이트/산소 시스템에서 전반적으로 높게 나타났다. 한편 초기 pH 5.0의 조건에서 5.0 mM 이상의 옥살레이트를 주입한

경우 반응시간 30분 이후부터 용존 철이온의 농도가 오히려 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 해당조건에서 30분 이상 반응 시 pH가 7.5 이상으로 증가함으로써 불용성 철 침전물이 형성되었기 때문이다(Fig. 4의 MINEQL⁺을 통한 중 분석의 결과 참조). 실제로 Fig. 5 d에서 같이 5.0 mM 옥살레이트 조건에서 30분 경과 이후 산을 첨가하여 pH의 상승을 억제하였을 경우 용존 철이온 농도가 지속적으로 증가함을 확인하였다.

3.4. 자외선/영가철/옥살레이트/산소 시스템 (the hv/ZVI/Oxalate/O₂ system)

3가철-옥살레이트(ferrioxalate)는 3가 철이온과 옥살레이트의 착물이며, 광에 대한 양자 수득율이 높게 나타난 것

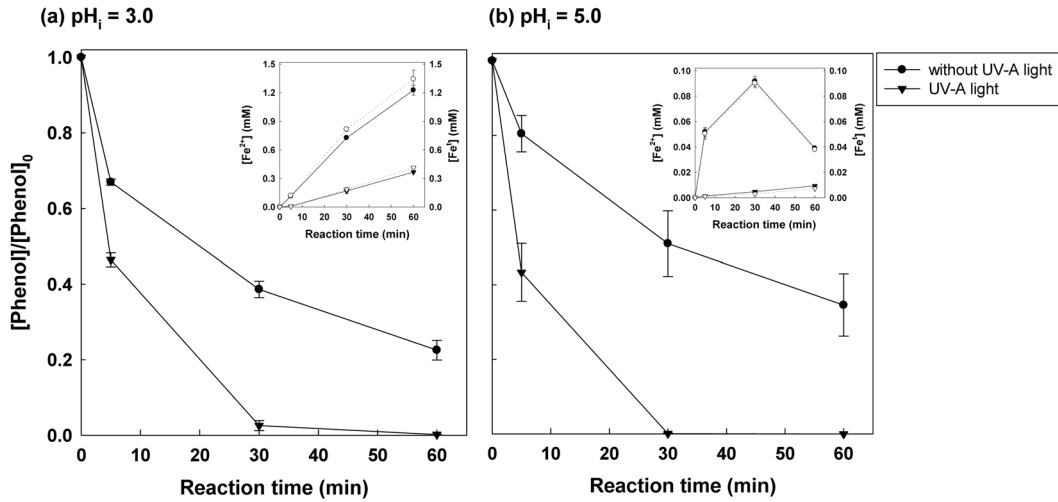
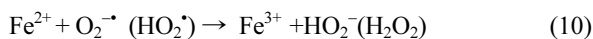
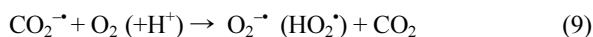
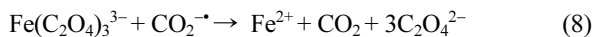
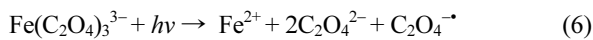


Fig. 6. Degradation of phenol and concentration of dissolved iron ion in the $h\nu$ /ZVI/Oxalate/O₂ system (pH_i= 3.0 (a); pH_i= 5.0 (b); [Phenol]₀ = 0.05 mM; [ZVI]₀ = 0.3 g L⁻¹; [Oxalate]₀ = 5.0 mM) (Fe²⁺, solid line with filled symbols) and total dissolved iron (Fe^t, dotted line with empty symbols).

은 선행 연구자들에 의해서 널리 알려진 사실이다 (Safarzadeh-Amiri et al., 1997). 3가철-옥살레이트의 광화학 반응은 아래 반응식과 같이 다양하게 나타난다 (Jeong and Yoon, 2005). 이러한 광화학반응을 이용한 수처리 기술은 실제 수 처리 현장 적용의 가능성을 확대시킬 수 있다. 기존의 전통적인 펜톤반응을 이용한 수처리 기술은 산성에서만 국한되어 적용되고 있으며, 처리 후 다량의 철 슬러지가 발생하는 문제점을 가지고 있다 (Lee et al., 2003). 또한 반응용액의 pH조절을 위한 추가적인 시설이 필요하다. 그러나 본 광화학반응을 이용 시에는 중성에서도 반응이 가능하며 반응과정에서 발생하는 3가철을 재사용하기 때문에 철 슬러지의 발생을 감소시키는 커다란 이점으로 보유하고 있다.



자외선/영가철/옥살레이트/산소 시스템에서는 5.0 mM Oxalate를 주입하고, 초기 pH를 3.0, 5.0으로 각각 조절 한 이후에 영가철을 0.3 g L⁻¹을 투입하였다. 페놀의 제거 효율은 영가철/옥살레이트/산소 시스템 보다 자외선/영가철/옥살레이트/산소 시스템이 높게 나타났다(Fig. 6). 이러

한 이유는 3가철-옥살레이트의 광화학 반응으로 설명 할 수 있다. 3가철-옥살레이트는 자외선과 반응하여 2가철로 환원되며 옥살레이트 라디칼(C₂O₄^{·-})을 생성한다. 생성된 옥살레이트 라디칼은 빠르게 가수분해하여 카보네이트 라디칼(CO₂^{·-})을 생성한다(반응식 7). 이 라디칼은 다시 Ferrioxalate와 반응하여 2가철을 생성하기도 하며(반응식 8), 용존산소와 반응하여 과산화수소를 생성하기도 한다(반응식 9, 반응식 10). 이러한 자외선/영가철/옥살레이트/산소 시스템은 외부에서 추가적인 과산화수소의 주입이 없이도 수산화라디칼의 생산이 가능해진다. 전술한 타 시스템과 달리, 옥살레이트 기반 펜톤 시스템에서는 초기 pH 범위(pH = 3.0, 5.0)에 상관없이 용존 철이온을 고농도로 유지 할 수 있으며, 페놀의 제거효율 또한 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로사이즈 영가철을 기반으로 한 다양한 펜톤 시스템(영가철/산소, 영가철/과산화수소, 영가철/옥살레이트/산소, 그리고 자외선/영가철/옥살레이트/산소)에서의 페놀 분해 효율을 조사하였다. 본 연구로부터 도출된 주요 결과들을 요약 및 정리하면 아래와 같다.

1) 페놀의 제거 효율은 자외선/영가철/옥살레이트/산소 > 영가철/옥살레이트/산소 > 영가철/과산화수소 > 영가철/산소 시스템의 순으로 나타났다.

2) 영가철/산소 및 영가철/과산화수소 시스템에서의 페놀 분해는 산성 pH에서 제한적으로 가능하였지만, 옥살레

이트가 있는 조건에서는 펜톤반응의 작용 pH 범위를 중성 영역으로 확대시킬 수 있었다.

3) 영가철을 활용한 펜톤 시스템에서 영가철은 주로 철 이온의 공급원으로서의 역할을 수행하지만 산화된 3가철 이온을 2가철로 환원시키는 환원제의 보조적인 역할도 수행하는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2009년 UNIST(울산과학기술대학교) 연구비에 의하여 연구되었습니다. 본 연구는 또한 환경부 토양 지하수 오염방지기술개발사업 (2012000550021, 2012000550008)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Agrawal, A. and Tratnyek, P.G., 1996, Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 153-160.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., 1988, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(2), 513-886.

Eisenberg, G., 1943, Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**(5), 327-328.

Hatchard, C.G. and Parker, C.A., 1956, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. Roy. Soc. Lon. A*, **235**(1203), 518-536.

Jeong, J. and Yoon, J., 2005, pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Res.*, **39**(13), 2893-2900.

Joo, S.H., Feitz, A.J., and Waite, T.D., 2004, Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.*, **38**(7), 2242-2247.

Keenan, C.R. and Sedlak, D.L., 2008a, Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(4), 1262-1267.

Keenan, C.R. and Sedlak, D.L., 2008b, Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(18), 6936-6941.

Lee, C. and Sedlak, D.L., 2008, Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(22), 8528-8533.

Lee, Y., Jeong, J., Lee, C., Kim, S., and Yoon, J., 2003, Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/

ferrioxalate/H₂O₂ process, *Chemosphere*, **51**, 901-912.

Matheson, L.J. and Tratnyek, P.G., 1994, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, *Environ. Sci. Technol.*, **28**(12), 2045-2053.

Ministry of Environment, 2012, 2011 Annual groundwater quality monitoring report.

Nam, S., Renganathan, V., and Tratnyek, P.G., 2001, Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe(III)-EDTA-H₂O₂ system, *Chemosphere*, **45**(1), 59-65.

Pham, A.L., Lee, C., Doyle, F.M., and Sedlak, D.L., 2009, A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(23), 8930-8935.

Roberts, A.L., Totten, L.A., Arnold, W.A., Burris, D.R., and Campbell, T. J., 1996, Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals, *Environ. Sci. Technol.*, **30**(8), 2654-2659.

Roy, G., de Donato, P., Görner, T., and Barres, O., 2003, Study of tropaeolin degradation by iron-proposition of a reaction mechanism, *Water Res.*, **37**(20), 4954-4964.

Ruangchainikom, C., Liao, C.-H., Anotai, J., and Lee, M.-T., 2006, Characteristics of nitrate reduction by zero-valent iron powder in the recirculated and CO₂-bubbled system, *Water Res.*, **40**(2), 195-204.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., and Cater, S.R., 1997, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water. Res.*, **31**(4), 787-798.

Tamura, H., Goto, K., Yotsuyanagi, T., and Nagayama, M., 1974, Spectrophotometric determination of iron(II) with 1,10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron(III), *Talanta*, **21**(4), 314-318.

Xue, X., Hanna, K., Despas, C., Wu, F., and Deng, N., 2009, Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH, *J. Mol. Cat. A-Chem.*, **311**(1-2), 29-35.

Zecevic, S., Drazic, D.M., and Gojkovic, S., 1989, Oxygen reduction on iron. Part III. An analysis of the rotating disk-ring electrode measurements in near neutral solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **265**(1-2), 179-193.

Zecevic, S., Drazic, D.M., and Gojkovic, S., 1991, Oxygen reduction on iron. Part IV. The reduction of hydrogen peroxide as the intermediate in oxygen reduction reaction in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, **36**(1), 5-14.

Zhou, T., Li, Y.Z., Ji, J., Wong, F.S., and Lu, X.H., 2008, Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/H₂O₂ Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors, *Sep. Purif. Technol.*, **62**(3), 551-558.