

PESTİSİT GİDERİMİNDE FENTON PROSESLERİNİN KULLANIMINA YÖNELİK BİR ENVANTER ÇALIŞMASI

*Seval K.A. SOLMAZ**

*Hilal AZAK***

*Gökhan E.ÜSTÜN**

*Tülay MORSÜN BÜL**

Özet: Bu çalışma kapsamında, tarımsal mücadele ilacı olarak kullanılan pestisitlerin yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarına karışması neticesinde su ortamlarında oluşturacağı çevresel etkilerin giderimi için uygulanan arıtma tekniklerinden Fenton proseslerine yönelik günümüze kadar yapılmış olan uygulamaları içeren geniş kapsamlı bir envanter ortaya konmuştur. Mevcut literatür incelendiğinde, Fenton prosesleri ile pestisit degradasyonu, mineralizasyonu, oluşan yan ürünler, kullanılan oksidantların ve başlangıçtaki pestisit konsantrasyonunun, pH, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi işletme parametrelerinin, pestisit giderimine etkilerinin araştırıldığı ve reaksiyon kinetikleri oluşturularak değerlendirildiği görülmüştür. Çalışma neticesinde, pestisitlerin sınıflandırılmasına göre Fenton proseslerinin giderim verimliliği değerlendirilmiş, proseslerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmış, özellikle 2001-2004 yılları arasında yoğun olarak Elektro ve Fotoelektro Fenton prosesleri ile çalışıldığı, son yıllarda ise klasik Fenton, Foto-Fenton ve Solar Foto-Fenton çalışmalarında bir artış olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Envanter, fenton prosesleri, pestisit, yeraltı suyu, yüzeysel su.

A Review of Pesticide Removal with Fenton Processes

Abstract: From past to present, several studies by using Fenton type processes on agricultural pesticides removal for preventing possible environmental impacts of reaching the pesticides to ground and surface water resources have given as a well rounded inventory. Several studies by using Fenton type processes emphasized the effects of pesticide degradation, mineralization, by-products, concentrations of oxidants and initial pesticide, pH, temperature, reaction time on pesticide removal and reaction kinetics has developed and evaluated. As a result of this work, removal efficiencies of the pesticides by using Fenton type processes were evaluated, advantages and disadvantages of these processes were introduced and it is seen that, the years between 2001-2004 studies focused on Electro and Photo-Electro Fenton. In recent years increasing the amount of Classic Fenton, Photo-electro Fenton and Solar Photo-Fenton studies has been observed

Key Words: Inventory, fenton processes, pesticide, ground water, surface water.

1. GİRİŞ

Tarım bütün dünya ülkeleri için en önemli beslenme kaynağıdır. Artan nüfusun beslenme ihtiyacını sürekli karşılayabilmek için daha fazla ürün elde edebilmek amacıyla, ürüne zarar verecek ve verimliliği etkileyecek nitelikteki her tür zararlı ot, bitki ve böceklerin, ürüne zarar vermesinin önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Bu zararlı ot, bitki ve böceklerle mücadele için geliştirilen tarımsal ilaçlara genel olarak pestisit adı verilmektedir. Pestisitler; kullanım amaçlarına göre insektisitler, herbisitler, fungusitler, akarisitler, rodentisitler, nematocidler, avisitler, ağaç koruyucular ve kirliliği önleyiciler (defoliant) olarak gruplandırılmakta (Laetz ve diğ., 2009), içerdikleri aktif maddelerine göre de ayrıca anilin türevleri, karbamatlar, klorofenoksi bileşikler, organoklorinli bileşikler, organofosforlu bileşikler, pridin ve primidin türevleri, triazinler, üre içeren bileşikler ve sınıflandırılmamış bileşikler olarak

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, BURSA.

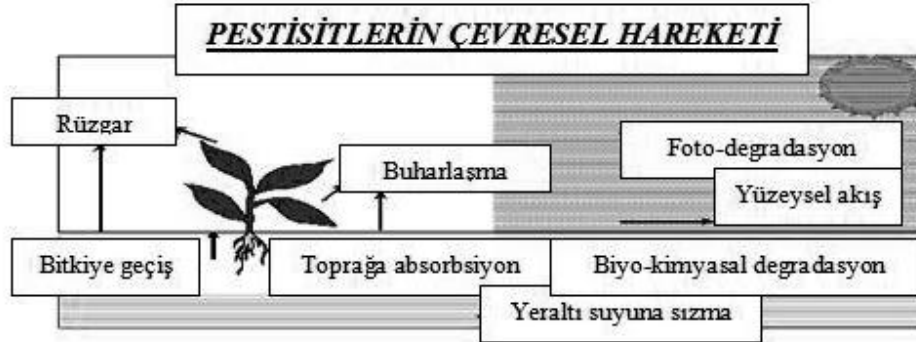
** TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı, Bursa.

tanımlanmaktadır (Ikehata ve Gamal El-Din 2005, 2006). Suda çözünürlüğü yüksek, toprakta absorpsiyonu düşük ve çevresel ortamlarda kalıcılığı yüksek olan pestisitlerin uygulandıkları bölgenin coğrafik ve iklimsel özelliklerine (Tablo I) göre yüzeysel ve yeraltı sularına ulaşarak bu ortamları kirletme olasılığı yüksektir (Arias-Estevez ve diğ., 2008).

Tablo I. Pestisitlerin yeraltı sularına ulaşma riski.

	Yeraltı sularının Pestisit ile Kirlenme Riski	
	Düşük Risk	Yüksek Risk
Pestisit Özellikleri		
Suda Çözünürlüğü	Düşük	Yüksek
Toprakta Absorpsiyonu	Yüksek	Düşük
Dayanıklılığı (yarı-ömrü)	Düşük	Yüksek
Toprak Özellikleri		
Toprak Yapısı	Kil	Kum
Organik Madde İçeriği	Yüksek	Düşük
Gözeneklilik	az ve küçük	çok ve geniş
Yeraltı suyu Derinliği	Derin (> 30 metre)	Sığ (< 6 metre)
Su Hacmi		
Yağmur/Sulama	Seyrek aralıklarla az miktarda	Sık aralıklarla fazla miktarda

Pestisitlerin çevresel yayılımında etkin olan mekanizmalar Şekil 1’de verilmiştir (Anonim c., 2009). Bunlar, farklı çevresel ortamlar arasında sürekli geçiş yapabilen oldukça kompleks bir çevresel harekete sahiptir. Birçok organoklorlu pestisitlerin yasaklanmış olmasına rağmen 20 yıl sonra bile yüzeysel sularda halen tespit ediliyor olması (Arias-Estevez ve diğ., 2008), bunların uzun yıllar ekosistem içerisinde bozunmadan kalabildiğinin ve etkilerinin devam ettiğinin bir göstergesidir.



*Şekil 1:
Pestisit-Çevre etkileşimi*

Son yıllarda yeraltı sularında, yüzeysel sularda ve bu ortamlarda yaşayan canlılarda yüksek konsantrasyonlarda toksik ve kanserojen pestisitlerin tespit edilmesi, bu maddelerin yeraltı sularına kadar taşındığını ve su kaynaklarını kirlettiğini ifade etmektedir (Kolpin ve diğ., 1998; Gilliom, 2007). Pestisitlerin suda çözünürlüğü, toprak absorpsiyon katsayısı (Koc), hidroliz süresi, aerobik ve anaerobik toprak ortamlarında kalıcılığına (dayanıklılığına) bağlı olarak, topraktan yeraltı suyuna ulaşma potansiyeli, 1989 yılında, Kaliforniya EPA tarafından, Tablo II’de verildiği üzere, özel sayısal değerler (SNVs) ile ifade edilmiş ve bu değerler en son 1993 yılında güncellenmiştir (Anonim b., 2008).

Tablo II. Pestisitlerin topraktan yeraltı suyuna ulaşma potansiyeli için tanımlanan SNVs

Pestisit Özellikleri	SNVs
Suda Çözünürlüğü	> 3 mg/l
Toprak Absorpsiyon Katsayısı (Koc)	< 1900 cm ³ /g
Hidroлиз Yarı-Ömrü	> 14 gün
Aerobik Toprakta Yarı-Ömrü	> 610 gün
Anaerobik Toprakta Yarı-Ömrü	> 9 gün

Amerika’da, 1992-2001 yılları arasında, U.S. Geological Survey’s (USGS’s) National Water-Quality Assessment (NAWQA) tarafından oluşturulan bir program kapsamında, 51 su havzasında, bölgesel bazda, yüzeysel ve yeraltı sularında pestisit kirliliği araştırılmış (Gilliom, 2007) ve yüzeysel sularda, yeraltı sularında, nehir yataklarındaki sedimentlerde ve balıklarda pestisit tespit edilmiştir. En sık ve yüksek konsantrasyonlarda rastlanılan pestisitler acetochlor, alachlor, atrazine, bentazon, bromacil, carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, cyanazine, 2,4-D, dacthal, deethylatrazine, diazinon, dieldrin, diuron, EPTC, malathion metolachlor, metribuzin, molinate, norflurazon, prometon, simazine, tebuthiuron ve trifluralin’dir. 1998 yılında, U.S.EPA tarafından, yüzeysel sularda en az 76 farklı, yeraltı sularında en az 46 farklı pestisit mevcut olduğu rapor edilmiştir. Pestisitler arasında en sık görülenler atrazine, endosulfan, pronofos, dimethoate, chlordane, diuron, prometryn ve fluometuron olduğu belirtilmiştir (Anonim c., 2005).

Pestisitlerin yüzeysel ya da yeraltı sularında eser miktarda ($\mu\text{g/l}$) bulunmasından, oldukça toksik ve kompleks yapılarından dolayı sulardan biyolojik olarak parçalanma (biodegradasyon) yolu ile gideriminin pek mümkün olmadığı (Feakin ve diğ., 1995); nanofiltrasyon, ters osmoz (Boussahel ve diğ., 2000), kum filtrasyonu (Lambert ve Graham, 1995), aktif karbon adsorpsiyonu (Thacker ve diğ., 1997) gibi fiziksel arıtma ünitelerinin, ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri (Camel ve Bermond, 1998) gibi kimyasal oksidasyon proseslerinin daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Fakat, fiziksel ve kimyasal giderim tekniklerinin tek başlarına pestisitlerin tamamının gideriminde etkin olmadığı görülmüş ve bunların bir kombinasyonunun gerekliliği gündeme gelmiştir. Pestisitlerin kimyasal oksidasyon yöntemi ile giderimi amacıyla klor, klordioksit, potasyum permanganat, ozon ve hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidant maddeler denenmiştir (Ikehata ve Gamal El-Din 2005 ve 2006). Ozonun, diğerlerine nazaran daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline (2.07 V) sahip olması nedeniyle, oksidasyon potansiyelini arttırıcı kombinasyonlar üzerinde çalışılmıştır. Ozon ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile birlikte demir tuzları, titanyum dioksit (TiO_2) ve/veya ultraviyole radyasyonu (UV-Vis) kombinasyonları ile çok kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikalleri (OH) oluşturulmuştur. OH radikali, çok yüksek reaksiyon hızları ile seçici olmayarak tüm organik ve inorganik molekülleri parçalayabilecek bir oksidasyon potansiyeline (2.8 V) sahiptir (Akal Solmaz ve diğ., 2006, 2007; Üstün ve Akal Solmaz, 2006; Üstün ve diğ., 2007). Çeşitli kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla yüksek oksidasyon potansiyeline sahip OH radikallerinin oluşturulduğu bu prosesler İleri Oksidasyon Prosesleri (İOPler) olarak bilinmektedir ve son yıllarda pestisit içeren su ve atıksuların arıtımında oldukça fazla popülerite kazanmışlardır.

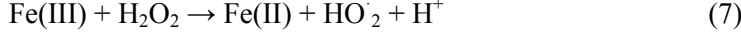
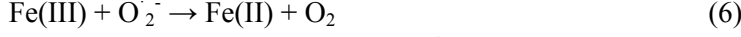
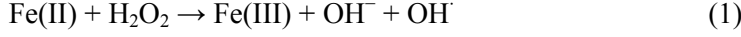
Eser miktardaki pestisit kalıntılarının ve yan ürünlerinin, yeni bir kirlilik kaynağı oluşturmadan, tamamen sulardan giderimi için yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, İOP’lerin en etkin giderim tekniği olduğu, özellikle son 17 yıl içerisinde yayınlanan literatürden görülmektedir. İOP’ler içerisinde en fazla ilgi gören Fenton prosesleridir. Fenton proseslerinin sulardan pestisit giderimi amacıyla kullanılmaya başlanması oldukça yeni olan bir yöntemdir. Diğer İOP’lere nazaran bir çok avantajları vardır. H_2O_2 ; oksijen ve suya dönüştüğü için çevre dostu bir kimyasaldır, toksik değildir, sudan giderimi kolaydır ve oldukça bol miktarda bulunur (Burbano ve diğ., 2005, 2008; Kestioğlu ve diğ., 2005; Yonar ve diğ., 2005).

2. FENTON PROSESLERİ İLE SULARDAN PESTİSİT GİDERİMİ

Fenton prosesi ilk olarak, 1894 yılında, tartarik asidi dihidroksi maleik aside okside etmek için hidrojen peroksidi demir tuzları ile karıştırarak kullanan Fenton tarafından ortaya konulmuştur. Hidrojen peroksitin demir katalizörlüğünde bozunması ile hidroksil radikallerinin oluşumu 1934 yılında

Haber ve Weiss tarafından da önerilmiş (Ikehata ve Gamal El-Din, 2006; Burbano ve diğ., 2005, 2008) ve daha sonraları başka araştırmacılar tarafından da uygulanmıştır (Kestioğlu ve diğ., 2005; Yonar ve diğ., 2005; Akal Solmaz ve diğ., 2006, 2007; Üstün ve Akal Solmaz 2006; Üstün ve diğ., 2007).

En önemli Fenton reaksiyonlarından birkaçı aşağıda verilmiştir (Burbano ve diğ., 2005, 2008).



Fenton reaktifi [$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe (II)}$] ve Fenton-like reaktifi [$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe (III)}$] olarak da adlandırılan hidrojen peroksit ve demir tuzları karışımı; Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumu ile birçok kompleks reaksiyon zincirini başlatmaktadır (Neyens ve Baeyens, 2003). Fenton reaktifi ile birlikte UV ışınlarının uygulanması durumunda organik maddenin daha fazla parçalandığı ve degradasyon hızının daha yüksek olduğu görülmüştür (Pignatello, 1992). UV radyasyonu uygulanarak modifiye edilen bu Fenton prosesi Foto-Fenton olarak adlandırılmaktadır. Burada UV ışını, demir iyonu hidroksil komplekslerinin [Fe(OH)^{2+}], hidroksil radikali ve demir iyonuna fotolizini sağlamaktadır.

Foto-Fenton prosesine oksalat ve sitrat gibi bağlayıcı bir madde (chelat) ilave edilmesi durumunda, UV ışını dalga boyu aralığının genişlediği ve daha fazla demir komplekslerinin fotoliz olduğu görülmüştür (Zepp ve diğ., 1992).



UV ışın kaynağı olarak; UV lambaları, UV-A lambaları, polikromatik Hg lambaları, siyah ışıklı ampuller, floresan lambalar ve güneş ışığı gibi gözle görülebilir ışık kaynakları kullanılabilir (Sun ve Pignatello, 1993c; Malato ve diğ., 2003b).

Elektro-Fenton prosesinde ise organik madde degradasyonu platinyum, PbO_2 , IrO_2 veya boron-doped diamond (BDD)'tan yapılan yüksek oksijen voltajlı anot elektrotun yüzeyinde adsorblanan OH^\cdot radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Brillas ve diğ., 2003a). Elektro-Fenton prosesi, anyon-değiştirici bir membran ile iki yarım hücreye bölünürse fenton reaksiyonu anodik yarım hücrede meydana gelmektedir. Bu tip fenton prosesi Anodik Fenton prosesi olarak tanımlanmaktadır (Saltmıras ve Lemley, 2002; Wang ve Lemley, 2002a). Anodik ve Katodik Fenton proseslerinin kombinasyonu ise Peroksi-Koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır (Brillas ve diğ., 2003c; Duran Moreno ve diğ., 2004). H_2O_2 asidik ortamda grafit, camsı karbon, civa, karbon keçe ve/veya oksijen-difüzyon katot üzerinde dioksijenin iki-elektron indirgemesi ile elektriksel olarak üretilmektedir (Oturun ve diğ., 1999; Brillas ve diğ., 2003a). Elektro-Fenton prosesinde; reaksiyon öncesi katot elektrot oksijen ile doyurulmakta, daha sonra sisteme demir tuzlarının ilavesiyle reaksiyon başlatılmaktadır.

Elektro-Fenton ve Peroksi-Koagülasyon proseslerine, UV ışın kaynağının ilave edilmesi ile organik madde degradasyonunun önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bu tip fenton prosesleri; Fotoelektro-Fenton ve Fotoperoksi-koagülasyon prosesi olarak tanımlanmaktadır (Brillas ve diğ., 2003c, 2003d).

Günümüze kadar sıklıkla çalışılan pestisitler ve bu pestisitlerin su ortamlarından giderilmesi için uygulanan Fenton proseslerinin bir literatür özeti Tablo III'de verilmiştir. 1992-2009 yılları arasında geçen son 17 yıl içerisinde 83 farklı aktif madde içeren pestisit ile 336 adet deneysel çalışma gerçekleştirilmiş ve bunların çoğunluğunda (135 adet) Foto-Fenton ve Solar Foto-Fenton prosesleri kullanılmıştır. Bunu sırasıyla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/h\nu$ (solar) ve Fe^{3+} -chelat/ H_2O_2 içeren diğer İOP'leri (92 adet), Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton prosesleri (57 adet) ve klasik Fenton prosesleri (52 adet) takip etmektedir.

Literatürden; 2001-2004 yılları arasında bir grup araştırmacı tarafından Elektro ve Fotoelektro Fenton prosesleri ile çalışıldığı (Oturan ve diğ., 1999, 2001; Aaron ve Oturan 2001; Wang ve Lemley, 2001, 2002a, 2002b, 2003a, 2003b; Boye ve diğ., 2002, 2003a, 2003b; Brillas ve diğ., 2003a, 2003b, 2003c, 2003d, 2004), son yıllarda ise (2008-2009) klasik Fenton ve Foto-Fenton (Tamimi ve diğ., 2008; Çatalkaya ve Kargı, 2007, 2009; Zimbron ve Reardon, 2009; Kassinos ve diğ., 2009; Li ve diğ., 2009) çalışmalarında artış olduğu görülmektedir.

Literatürde yer alan Solar Foto-Fenton çalışmalarının çoğunluğu, İspanya Almeria kentinde bulunan Enerji, Çevre ve Teknoloji Araştırma Merkezi (CIEMAT)'ne bağlı olan Plataforma Solar de Almeria (PSA)'da kurulu olan pilot ölçekli solar reaktör ile gerçekleştirilmiş ve UV radyasyon kaynağı olarak güneş ışığı kullanılmıştır (Fallmann ve diğ., 1999a, 1999b; Blanco ve diğ., 1999; Fernandez-Alba ve diğ., 2002; Malato ve diğ., 2001, 2002a, 2002b, 2003a, 2003b; Farre ve diğ., 2005, 2008; Hincapie ve diğ., 2006; Gernjak ve diğ., 2006; Oller ve diğ., 2006, 2007; Lapertot ve diğ., 2006, 2007, 2008; Martin ve diğ., 2008, 2009; Zapata ve diğ., 2009a, 2009b; Klamerth ve diğ., 2009).

Tablo III. Fenton prosesleri ile pestisit giderimi (literatür özeti)

Fenton Prosesleri	Çalışılan Pestisit	Literatür
Fenton ve Fenton Like	Acophate, Alachlor, Aldicarb, Atrazine, Carbaryl, Carbofuran, Chlorfenvinphos, Chlorothalonil, Chlorpyrifos, Cyanazine, 2,4-D, Diazinon, Dichlorvos, Diquat, Diuron, DDT, Edifenphos, Endrin, EPN, EPTC, Fenitrothion, Fenuron, Imazapyr, Lindane (gamma-HCH), Linuron, Malathion, Methamidofos, Methomyl, Methoxychlor, Metolachlor, Methyl-parathion, Monolinuron, Oxamyl, Pentachlorophenol, Phorate, Picloram, Propoxur, Simazine, 2,4,5-T, Triazophos, Toxaphene, Trifluralin	Haag ve Yao, 1992 Pignatello, 1992 Lee ve Carberry, 1992 Sun ve Pignatello, 1993a, 1993b Pratap ve Lemley, 1994 Dowling ve Lemley, 1995 Arnold ve diğ., 1995, 1996 Lu ve diğ., 1997, 1999 Doong ve Chang, 1998 Barlas, 2000 Barbusinski ve Filipek, 2001 Yu, 2002 Park ve diğ., 2002 Acero ve diğ., 2002 Benitez ve diğ., 2002 Kwan ve Chu, 2003 Chan ve Chu, 2003a, 2003b Chu ve diğ., 2004a, 2004b Kaichouh ve diğ., 2004 Çatalkaya ve Kargı, 2007, 2009 Tamimi ve diğ., 2008 Zimbron ve Reardon, 2009 Kassinos ve diğ., 2009 Li ve diğ., 2009
Foto Fenton ve Foto Fenton Like	Abamectin, Acrinathrin, Alachlor, Aldicarb, Atrazine, Azinphos-methyl, Bendiocarb, Captan, Carbaryl, Carbofuran, Chlordane, Chlorothalonil, Chlorfenvinphos, 2,4-D, Dalapon, Diazinon, Dicamba, Dimethoate, Disulfoton, Diuron, Endrin, EPN, Fenitrothion, Fenuron, Glyphosate, Imazapyr, Imidacloprid, Isoproturon, Linuron, Malathion, Methamidofos, Methidathion, Methomyl, Methoxychlor, Metobromuron, Metolachlor, Methyl-parathion, Oxydemeton-methyl, Phorate, Pentachlorophenol, Picloram, Pyrimethanil, Profenofos, Simazine, 2,4,5-T, Triazophos	Haag ve Yao, 1992 Pignatello, 1992 Sun ve Pignatello, 1993a, 1993b Pignatello ve Sun, 1995 Doong ve Chang, 1998 Huston ve Pignatello, 1999 Fallmann ve diğ., 1999a, 1999b Engwall ve diğ., 1999 Blanco ve diğ., 1999 Balmer ve Sulzberger, 1999 Parra ve diğ., 2000 Aaron ve Oturan, 2001 Fukushima ve Tatsumi, 2001 Benitez ve diğ., 2002 Park ve diğ., 2002 Acero ve diğ., 2002 McMartin ve diğ., 2003 Derbalah ve diğ., 2004 Lin ve diğ., 2004 Kaichouh ve diğ., 2004 Chu ve diğ., 2004a, 2004b

		Kwan ve Chu, 2004a, 2004b, 2004c Paterlini ve Nogueira, 2005 Hincapie ve diğ., 2005, 2006 Farre ve diğ., 2005, 2007 Badawy ve diğ., 2006 Lapertot ve diğ., 2006, 2007, 2008 Evgenidou ve diğ., 2007 Tamimi ve diğ., 2008 Segura ve diğ., 2008 Martin ve diğ., 2008, 2009 Kassinou ve diğ., 2009 Kitsiou ve diğ., 2009
Solar Foto Fenton	Alachlor, Atrazine, Chlorfenvinphos, Cymoxanil, Dimethoate, Diuron, Endosulfan, Formetate, Imidacloprid, Isoproturon, Linuron, Lufenuron, Methomyl, Oxamyl, Pentachlorophenol, Pyrimethanil, Propamocarb, Telone, Triazophos	Huston ve Pignatello, 1999 Fallmann ve diğ., 1999a, 1999b Blanco ve diğ., 1999 Fernandez-Alba ve diğ., 2002 Malato ve diğ., 2001, 2002a, 2002b Malato ve diğ., 2003a, 2003b Lin ve diğ., 2004 Farre ve diğ., 2005, 2008 Hincapie ve diğ., 2005, 2006 Gernjak ve diğ., 2006 Oller ve diğ., 2006, 2007 Lapertot ve diğ., 2006, 2008 Zapata ve diğ., 2009a, 2009b Klamerth ve diğ., 2009 Kitsiou ve diğ., 2009
Elektro Fenton	Alachlor, Amitrole, Atrazine, Bendiocarb, Cyanazine, 4-CPA, 2,4-DP, Dicamba, Diuron, Imazapyr, Imidacloprid, Malathion, Metolachlor, MCPA, MCPP, Pentachlorophenol, Parathion, Picloram, Protham, 2,4,5-T, TEPP,	Pratap ve Lemley, 1994, 1998 Oturam ve diğ., 1999, 2001 Oturam, 2000 Aaron ve Oturan, 2001 Boye ve diğ., 2002, 2003b Guivarch ve diğ., 2003 Brillas ve diğ., 2003b, 2003d, 2004 Kaichouh ve diğ., 2004 Edelahi ve diğ., 2004 Pozzo ve diğ., 2005 Özcan ve diğ., 2008
Anodik Fenton	Amitrole, Atrazine, Bendiocarb, Carbaryl, Carbofuran, 2,4-D, Diazinon, Dioxacarb, Fenobucarb, Metribuzin, Promecarb, Trifluralin	Saltmiras ve Lemley, 2001, 2002 Wang ve Lemley, 2001, 2002a, 2002b Wang ve Lemley, 2003a, 2003b, Wang ve diğ., 2004 Scherer ve diğ., 2004 Pozzo ve diğ., 2005
Foto Elektro Fenton	Atrazine, 4-CPA, Dicamba, Malathion, Methyl-parathion, Metolachlor, MCPA, 2,4,5-T	Roe ve Lemley, 1997 Pratap ve Lemley, 1998 Boye ve diğ., 2002, 2003b Brillas ve diğ., 2003a, 2003d
Peroksi Koagülasyon	4-CPA, 2,4-D, Dicamba, MCPA, 2,4,5-T	Boye ve diğ., 2003a Brillas ve diğ., 2003a, 2003c
Foto Peroksi Koagülasyon	4-CPA, MCPA, 2,4,5-T	Boye ve diğ., 2003a Brillas ve diğ., 2003b, 2003c

3. PESTİSİT GİDERİMİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Fenton prosesleri ile sulardan pestisit giderimi üzerine günümüze kadar yapılmış olan deneysel çalışmalar incelendiğinde; pestisitlerin hızlı bir reaksiyonla çok kısa süre içerisinde parçalanarak su ortamından yok olduğu (degradasyon ve giderim) ancak parçalanma ürünlerinin nihai ürünlere dönüşmesinin (CO_2 ve H_2O) daha yavaş bir reaksiyonla uzun sürede gerçekleştiği (mineralizasyon), mineralizasyon oranının fenton reaksiyonunun süresine bağlı olduğu, degradasyon ürünlerinden kaynaklanan toksisitenin pestisitten daha fazla olabileceği ve pestisit degradasyon ürünlerinin mineralizasyonu ile oluşan toksisitenin giderimi arasında doğrudan bir ilişki olmadığı, birbirlerinden bağımsız olarak geliştiği tespit edilmiştir.

Pestisit degradasyonu, degradasyon ürünlerinin mineralizasyonu ve reaksiyon süreleri pestisitlerin yapısına ve içerdiği aktif maddeye göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla her bir pestisit için Fenton proseslerinde kullanılan oksidant miktarı (H_2O_2), katalist miktarı (Fe^{+2}/Fe^{+3}), fenton reaktifi oranları (Fe/H_2O_2) da değişmekte, maksimum degradasyon ve mineralizasyon verimlerinin elde edilmesi için kullanılacak fenton reaktiflerinin optimum miktarlarının ve bu miktarlar için uygun olan başlangıçtaki pestisit konsantrasyonunun, fenton reaksiyonunun gerçekleştiği optimum pH değerinin önceden belirlenmesi gerekmektedir. Bunlar; pestisit degradasyonuna, degradasyon ürünlerinin mineralizasyonuna etki eden ve bütün reaksiyon verimini belirleyen başlıca parametrelerdir (Neyens ve Baeyens, 2003). OH^- radikali üretiminde ve reaksiyon süresince tüketiminde bu parametreler arasındaki karşılıklı ilişkileri anlamak önemlidir.

3.1. pH Etkisi

pH değeri OH^- radikallerinin oluşumuna ve bu da oksidasyon verimine etki etmektedir. H_2O_2 'in ayrışması için H^+ iyonları gerekir. Dolayısıyla, maksimum miktarda OH^- radikali oluşumu ancak asidik bir ortamda gerçekleşir (Neyens ve Baeyens, 2003). pH değeri 1-2 iken oluşan OH^- radikalleri, H^+ iyonları tarafından kullanılmakta, pH değeri arttıkça da OH^- radikallerinin oksidasyon potansiyeli azalmaktadır (Tamimi ve diğ., 2008). Her iki durum da pestisit degradasyon veriminin azalmasına neden olur.

Ayrıca yüksek pH değerlerinde ($pH > 4$) demir iyonları kimyasal koagülasyon etkisiyle demirhidroksil iyonları olarak çökme meylinindedir ve ortamda oluşan çamurunun sistemden uzaklaştırılması gerekir (Derbalah ve diğ., 2004). Bu durum, UV ışınının ortamdaki iletimini engellemesi ve pestisit degradasyonunun azalmasına neden olması nedeni ile Foto-Fenton prosesleri açısından daha önemlidir (Badawy ve diğ., 2006).

Fenton reaksiyonlarında maksimum degradasyon verimi için belirlenen optimum pH değeri 2-4 aralığında olup, çoğunlukla pH 3 civarındadır.

3.2. H_2O_2 Etkisi

Başlangıçtaki H_2O_2 miktarı OH^- radikallerinin oluşumuna ve özellikle de pestisit degradasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin mineralizasyonuna etki etmektedir. Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki H_2O_2 miktarı arttıkça, ilave üretilen OH^- radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır (Tamimi ve diğ., 2008). Ancak optimum miktardan daha fazla ortamda bulunan H_2O_2 , OH^- radikalleri ile reaksiyona girerek çok daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip olan HO_2^- radikallerinin oluşmasına neden olur (Reaksiyon 2). OH^- radikallerinin, H_2O_2 tarafından tüketildiği bu durumda oksidasyon potansiyeli dolayısıyla pestisit degradasyon verimi azalır (Neyens ve Baeyens, 2003; Derbalah ve diğ., 2004; Tamimi ve diğ., 2008). Ortamda optimum miktardan daha az H_2O_2 olması durumunda ise daha az miktarda OH^- radikali oluşmasından (Reaksiyon 1) ötürü oksidasyon verimi ve mineralizasyon derecesi düşük olur.

3.3. Demir İyonu (Fe^{+2} / Fe^{+3}) Etkisi

Demir iyonları, H_2O_2 üzerinde katalitik ayrıştırma etkisine sahiptir (Tamimi ve diğ., 2008). Fenton reaksiyonunda katalisit olarak kullanılan demir iyonunun (Fe^{+2}/Fe^{+3}) değerliği ve başlangıçtaki miktarı, H_2O_2 ile reaksiyonu neticesinde oluşan OH^- radikalleri miktarına ve dolayısıyla pestisit degradasyonuna etki etmesi nedeni ile önemlidir.

Fe^{+2} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen fenton reaksiyonunda, Fe^{+3} iyonu kullanılarak gerçekleştirilen fenton-like reaksiyonuna nazaran, OH^- radikallerinin oluşumu daha hızlı, miktarı daha fazla ve dolayısıyla pestisit degradasyon verimi daha yüksek ve reaksiyon süresi daha kısadır (Pignatello, 1992). Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu doğrudan H_2O_2 ile reaksiyona girerek OH^- radikallerini oluşturur (Reaksiyon 1). Fenton-like reaksiyonunda ise Fe^{+3} iyonu önce Fe^{+2} iyonuna indirgenir (Reaksiyon 7), bu nedenle OH^- radikallerinin oluşumu daha yavaştır (Zapata ve diğ., 2009)

Fenton reaksiyonunda Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna dönüşür. Bu reaksiyon hızlı ve en fazla pestisit degradasyonunun gerçekleştiği aşamadır. Bu aşamada H_2O_2 hızlıca tüketilir ve daha sonraki reaksiyon kademesinde Fe^{+3} iyonları ile H_2O_2 'nin ayrışması yavaşlar. Fe^{+3} iyonunun azalımı, Fe^{+2} iyonunun azalımından daha düşüktür ve bu degradasyon hızını belirleyen adımdır (Neyens ve Baeyens, 2003).

Fenton reaksiyonu (Fe^{+2}/H_2O_2) çok kısa süre içerisinde fenton-like (Fe^{+3}/H_2O_2) reaksiyonuna dönüşür (Pignatello, 1992; Doong ve Chang, 1998; Neyens ve Baeyens, 2003).

Belirli bir pestisit konsantrasyonu için kullanılan başlangıçtaki demir iyonu miktarı arttıkça, ilave üretilen OH⁻ radikalleri nedeni ile pestisit degradasyon verimi de artmaktadır. Ancak ortamda optimum miktardan daha fazla demir iyonu (Fe^{+2} veya Fe^{+3}) olması durumunda, fenton veya fenton-like reaksiyonlarından gelen çok fazla miktardaki Fe^{+3} iyonu, asidik ortamda kolaylıkla $Fe(OH)^{+2}$ formuna geçerek demirhidroksil çamuru oluşumuna neden olur (Derbalah ve diğ., 2004; Tamimi ve diğ., 2008). Bu durumda özellikle de Foto-Fenton prosesinde pestisit degradasyon verimi azalır (Badawy ve diğ., 2006; Tamimi ve diğ., 2008). Ortamda optimum miktardan daha az demir iyonu olması durumunda ise demir iyonunun hızlıca tüketilmesi nedeniyle H_2O_2 'in ayrışması durur ve degradasyon verimi azalır.

3.4. Fe/H₂O₂ Oranının Etkisi

Başlangıçtaki Fe/H₂O₂ oranı, pestisit degradasyon/mineralizasyon hızı ve reaksiyon süresi açısından önemlidir. Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı az ise reaksiyon hızlıdır, reaksiyon süresi kısadır ve degradasyon oranı fazladır (Tamimi ve diğ., 2008). Çünkü; oluşan OH⁻ radikalleri, reaksiyon hızının daha fazla olması nedeniyle öncelikle Fe^{+2} iyonu ile reaksiyona girer, H₂O₂ ile girmez (Neyens ve Baeyens, 2003). Başlangıçta demir iyonu miktarına nazaran H₂O₂ miktarı fazla ise reaksiyon yavaştır, reaksiyon süresi uzar ve degradasyon oranı azalır (Tamimi ve diğ., 2008). Çünkü; Fe^{+2} iyonu hızlıca Fe^{+3} iyonuna indirgenir ve bundan sonraki Fe^{+3} iyonunun zincir reaksiyonları ile H₂O₂'nin ayrışması yavaşlar (Neyens ve Baeyens, 2003).

3.5. Pestisit Konsantrasyonunun Etkisi

Optimum miktarları belirlenen sabit bir Fe/H₂O₂ oranı için oluşan OH⁻ radikali miktarı da sabittir. Bu nedenle, aynı optimum şartlarda artan pestisit konsantrasyonuna karşı pestisit degradasyon hızı azalma gösterir.

3.6. UV Radyasyonunun Etkisi

UV radyasyonu kullanılması ile oluşan Foto-Fenton prosesinin pestisit degradasyon verimi Fenton proseslerine nazaran daha fazladır. Çünkü, UV ışını hem fenton reaksiyonunda ilave OH⁻ radikallerinin oluşumuna, hem de Fe^{+3} iyonunun indirgenmesi ile Fe^{+2} katalistinin tekrar oluşumuna (Reaksiyon 10) öncülük eder (Kwan ve Chu, 2003; Badawy ve diğ., 2006; Tamimi ve diğ., 2008).

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fenton prosesleri ile sulardan pestisit giderimi üzerine günümüze kadar yapılmış olan deneysel çalışmalardan görüldüğü üzere; pestisit degradasyon ve mineralizasyon reaksiyonları genelde 2 kademeli bir reaksiyon kinetiği ortaya koyar. İlk kademe fenton reaksiyonunun etkin olduğu, OH⁻ radikallerini oluşturan ana reaksiyon kademesidir. Bu kademedeki pestisit degradasyon hızı yüksek, degradasyon süresi oldukça kısadır (< 5 dakika) ve pestisit tamamı ya da çoğunluğu giderilir. İkinci kademe ise fenton-like reaksiyonunun etkin olduğu, Fe^{+3} iyonunun Fe^{+2} iyonuna indirgenen reaksiyonların önde geldiği durumdur. Bu kademedeki fenton reaktiflerinin miktarının azalması ve degradasyon ürünlerinin rekabet edici yan reaksiyonları nedeni ile pestisit degradasyon hızı yavaşlar, daha çok pestisit mineralizasyonu önem kazanır.

Demir iyonu, H₂O₂'in ayrışmasına etki etmektedir. Bu nedenle pestisit mineralizasyonuna nazaran pestisit degradasyonunda daha fazla öneme sahiptir. Fenton prosesi kullanımındaki amaç pestisit degradasyonu ve yok edilmesi ise fazla miktarda demirhidroksil çamuru oluşmaması için mümkün olduğunca düşük demir iyonu konsantrasyonlarında çalışılması tavsiye olunur. Ancak amaç pestisit mineralizasyonu ise düşük demir iyonu konsantrasyonlarında H₂O₂'in ayrışması azaldığı için reaksiyon hızı yavaşlamakta, reaksiyon süresi uzamakta ve kısa reaksiyon süreleri için pestisit tamamen mineralizasyonu gerçekleştirememektedir. Çalışılan pestisit % 100 oranında parçalanarak ortamdaki giderilse bile degradasyon ürünleri uygulanan deneysel koşullar altında stabil kalabilir. Mineralizasyon için daha uzun reaksiyon süresine ihtiyaç olabilir. Eğer pestisit tamamen mineralize olması isteniliyorsa, reaksiyon süresinin uzun tutulması ya da daha fazla miktarda H₂O₂ kullanılması tavsiye olunur.

Fenton reaksiyonları esnasında oluşan toksisite tamamen pestisit ve pestisitlerin degradasyon ürünleri ile ilişkilidir. Çoğu zaman degradasyon ürünlerinden kaynaklanan toksisite, pestisitten kaynaklanan toksisiteden daha fazla olabilir. Bu durumda pestisit mineralize olsa dahi sudaki toksisite artabilir. Fenton proseslerinde toksisite oluşumu ile mineralizasyon arasında doğrudan bir ilişki olmadığı, birbirlerinden bağımsız olarak geliştiği tespit edilmiştir.

Organofosforlu pestisitlerin fenton prosesleri ile oksidasyonu sonucu CO_2 , H_2O ve asetat, oksalat gibi toksik olmayan ara ürünler oluşur. Fosfor, kükürt, azot içeren pestisitlerin oksidasyonu sonucunda ise sülfat, fosfat ve amonyak bileşikleri oluşur (Barbunski ve Filipek, 2001). Klorlu asetanit ve organoklorlu pestisitlerin oksidasyonu sonucu daha toksik degradasyon ürünleri oluşur. Bu tür pestisitlerin toksisitelerinin giderimi için klor gideriminin (deklorinasyon) önemli olduğu bildirilmiştir (Arnold ve diğ., 1995; Hincapie ve diğ., 2005; Farre ve diğ., 2005). Triazine sınıfında yer alan atrazine pestisitinin ise triazine halkaları fenton reaksiyonuna karşı direnç göstermekte ve bu nedenle fenton prosesleri ile tamamen mineralizasyonu gerçekleştirilememektedir (Arnold ve diğ., 1995; Huston ve Pignatello, 1999; Hincapie ve diğ., 2005, 2006; Kassinos ve diğ., 2009).

Tamamen mineralizasyonun gerekmediği ve/veya gerçekleşmediği durumlarda, çok toksik pestisitler ve degradasyon ürünleri, fenton reaksiyonları ile biyolojik olarak parçalanabilen ara ürünlere dönüştürülebilmekte ve biyolojik arıtma ile tamamen giderimi sağlanabilmektedir. Bu nedenle, Fenton proseslerinin biyolojik arıtma öncesi ön arıtma prosesi olarak kullanımının uygun olduğu bildirilmiştir (Barbunski ve Filipek, 2001; Malato ve diğ., 2002a) ve son yıllarda bu çalışmalar hız kazanmıştır (Farre ve diğ., 2008; Martin ve diğ., 2008, 2009; Lapertot ve diğ., 2008; Zapata ve diğ., 2009a, 2009b).

Literatürde yer alan çalışmalardan, Fenton proseslerinin bütün pestisit yapılarının parçalanarak giderimi için uygun olduğu görülmektedir (Ikehata ve Gamal El-Din, 2006). Fenton prosesleri arasında pestisit degradasyon ve mineralizasyon verimliliği açısından bir sıralama yapılacak olursa; en hızlı ve kısa sürede, en fazla degradasyonun gerçekleştiği Fenton proseslerinin Fotoelektro-Fenton ve Foto-peroksi-koagülasyon prosesleri olduğu, bunu sırasıyla Elektro-Fenton, Anodik Fenton, Peroksi-Koagülasyon, Foto-Fenton (solar ya da UV lambası vasıtasıyla), Foto-Fenton Like, Fenton ve Fenton Like proseslerinin takip ettiği görülmektedir. Bu proseslerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları kısaca özetlenecek olursa;

- Elektro-Fenton proseslerinde, H_2O_2 asidik ortamda bir katot (grafit, camsı karbon, civa, karbon keçe ve/veya oksijen-difüzyon) elektrot üzerinde elektriksel olarak üretilir ve oluşan OH^\cdot radikalleri yüksek oksijen voltajlı bir anot (platinyum, PbO_2 , IrO_2 veya borondoped diamond) elektrotun yüzeyinde absorblanır. Pestisit degradasyonu anot elektrotun yüzeyinde adsorblanan OH^\cdot radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle sisteme H_2O_2 ilavesi gerekmez. Fotoelektro-Fenton proseslerinde ise sisteme ilave bir UV radyasyon kaynağı kullanılır (Brillas ve diğ., 2003a, 2003b; Oturan ve diğ., 1999; Boye ve diğ., 2003a, 2003b). Elektro-Fenton ve Fotoelektro-Fenton proseslerinde kullanılan elektrot cinsleri ve elektrotun yüzey alanı pestisit degradasyon verimi açısından önemlidir. Diğer Fenton proseslerine nazaran daha karışık bir proses yapısı vardır. Yüksek debili suların arıtımında ekonomik ve avantajlı olmayabilir.
- UV radyasyon kaynağı olarak güneş ışığından (solar) faydalanılan solar Foto-Fenton prosesleri, UV lambası kullanılan Foto-Fenton proseslerine nazaran daha ekonomik görünse bile güneş parabolünün kurulması, işletim kontrolünün zor olması ve daha fazla demirhidroksil çamuru oluşturması nedeniyle pek avantajlı görülmez. Güneş ışığından uzun süre faydalanılabilen ülkelerde daha verimli kullanılabilir. UV lambası kullanılan Foto-Fenton proseslerinde pestisit degradasyon ve mineralizasyon süresinin daha kısa olması ve daha verimli giderim elde edilmesi bu prosesleri daha avantajlı kılar.
- Fenton proseslerinin pestisit degradasyon ve mineralizasyon verimliliği, Foto-Fenton proseslerine nazaran daha düşüktür. Ancak her tür pestisit için kolaylıkla uygulanabilmesi, çok maliyetli olmaması, işletim ve kontrolünün basit olması nedeniyle daha avantajlı görülebilir.
- Fenton proseslerinin pestisit degradasyon ve mineralizasyon verimliliği, reaksiyon hızı ve süresi her zaman Fenton-Like proseslerine nazaran daha fazladır.

Fenton prosesleri ile gerçekleştirilen pestisit degradasyon ve mineralizasyon verimliliği, pestisitlerin sınıflandırılmasına göre değerlendirildiğinde ise;

- Karbamat bileşikli pestisitlerin Fenton proseslerine karşı çok fazla reaktif olduğu, en iyi degradasyon veriminin Foto-Fenton prosesi ile, toksisite gideriminin ise solar Foto-Fenton prosesi ile gerçekleştirildiği,
- Organofosforlu pestisitlerin özellikle Foto-Fenton ve Elektro-Fenton proseslerinde önemli derecede mineralize olduğu,
- Klorofenoksi bileşikli pestisitlerin en iyi degradasyon veriminin Foto-Fenton ve Elektro-Fenton prosesleri ile gerçekleştirildiği,
- Klorlu asetanilit ve organoklorlu pestisitlerin, Fenton prosesleri ile çok yavaş ve değişen hızlarda reaksiyon verdiği, daha toksik degradasyon ürünleri oluşturduğu ve bu tür pestisitlerin toksisitelerinin giderimi için klor gideriminin (deklorinasyon) önemli olduğu,
- Triazin bileşikli pestisitlerin Fenton proseslerine karşı çok fazla reaktif olduğu ancak triazine halkalarının fenton reaksiyonuna karşı direnç göstermesi nedeniyle fenton prosesleri ile tamamen mineralizasyonunun gerçekleştirilemediği,
- Pridin ve Primidin türevli pestisitlerin Fenton prosesleri ile yüksek oranda mineralize olduğu,
- Anilin bazlı pestisitler ile üre bileşikleri içeren pestisitlerin Fenton prosesleri ile degradasyonunun mümkün olduğu

belirlenmiştir.

Bu bildiri de, Fenton prosesleri ile sulardan pestisit giderimi üzerine günümüze kadar yapılmış olan deneysel çalışmaların neticesinde elde edilen bulgular ve pestisit degradasyonuna ve mineralizasyonuna etki eden başlıca faktörler kısaca özetlenmiş, ayrıca bundan sonra yapılması planlanan bilimsel çalışmalara ışık tutması amacıyla tavsiyelerde bulunulmuştur.

Ülkemizde de, içme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarının pestisit kirliliğinden korunumunun sağlanarak, pestisit gideriminde daha etkin Fenton proseslerini baz alan ileri arıtma metodlarının bir an evvel uygulamaya konulmasının çevre ve insan sağlığı açısından çok büyük kamusal fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle; üniversiteler, araştırma kurumları, kamusal laboratuvarlar ve ilgili özel kuruluşlar tarafından eşgüdümlü araştırmalara ve bilimsel çalışmalara ağırlık verilmeli ve desteklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, M2008/50 no'lu Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ve 109Y397 no'lu TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi kapsamında oluşturulmuş ve bu projeler tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Aaron, J.J. ve Oturan, M.A. (2001) New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media-Environmental applications, *Turk. J. Chem.*, 25 (4), 509–520.
2. Acero, J.L., Benitez, F.J., Gonzalez, M. ve Benitez, R. (2002) Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (17), 4225–4232.
3. Akal Solmaz, S.K., Birgül, A., Üstün, G.E. ve Yonar, T. (2006) Colour and COD Removal from Textile Effluents by Coagulation and Advanced Oxidation Processes, *Coloration Technology.*, 122, 102–109.
4. Akal Solmaz, S.K., Üstün, G.E., Birgül, A. ve Taşdemir Y. (2007) Treatability Studies with Chemical Precipitation and Ion Exchange for an Organized Industrial District (OID) Effluent in Bursa, Turkey, *Desalination*, 217, 301-312.
5. Anonim a (2008) http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/grndwtr/polprocd/2021_sanders.pdf (15 Nisan 2008).
6. Anonim b (2005) <http://www.epa.gov/opp00001/carlist> (2005).

7. Anonim c (2009) <http://extoxnet.orst.edu> (21 Temmuz 2009).
8. Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C. ve Garcia-Rio, L. (2008) The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agr., Ecosys. and Env.*, 123, 247-260.
9. Arnold, S.M., Hickey, W.J. ve Harris, R.F. (1995) Degradation of atrazine by Fentons reagent-condition optimization and product quantification, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (8), 2083–2089.
10. Arnold, S.M., Hickey, W.J., Harris, R.F. ve Talaat, R.E. (1996) Integrating chemical and biological remediation of atrazine and striazine containing pesticide wastes, *Environ.Toxicol. Chem.*, 15 (8), 1255–1262.
11. Badawy, M.I., Montaser, Y.G. ve Gad-Allah, T.A. (2006) Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, *Desalination*, 194, 166-175.
12. Balmer, M.E. ve Sulzberger, B. (1999) Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (14), 2418–2424.
13. Barbusinski, K. ve Filipek, K. (2001) Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater, *Pol. J. Environ. Stud.*, 10 (4), 207–212.
14. Barlas, H. (2000) Treatment of chlorinated organic materials containing wastewater by oxidation processes, *Fresenius Environ. Bull.*, 9 (9-10), 590–596.
15. Benitez, F.J., Acero, J.L. ve Real, F.J. (2002) Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.*, 89 (1), 51–65.
16. Blanco, J., Malato, S., Milow, B., Maldonado, M.I., Fallmann, H., Krutzler, T. ve Bauer, R. (1999) Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors, *J.Phys.*, IV (9), 259–264.
17. Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M. ve Montiel, A. (2000) Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process, *Desalination*, 132 (1-3), 205–209.
18. Boye, B., Dieng, M.M. ve Brillas, E. (2002) Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (13), 3030–3035.
19. Boye, B., Brillas, E. ve Dieng, M.M. (2003a) Electrochemical degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation, *J. Electroanal. Chem.*, 540, 25–34.
20. Boye, B., Dieng, M.M. ve Brillas, E. (2003b) Electrochemical degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous medium by peroxi-coagulation. Effect of pH and UV light, *Electrochim. Acta*, 48 (7), 781–790.
21. Brillas, E., Banos, M.A. ve Garrido, J.A. (2003a) Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochim. Acta*, 48 (12), 1697–1705.
22. Brillas, E., Boye, B., Banos, M.A., Calpe, J.C. ve Garrido, J.A. (2003b) Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxicoagulation method, *Chemosphere*, 51 (4), 227–235.
23. Brillas, E., Boye, B. ve Dieng, M.M. (2003c) Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (3), E148–E154.
24. Brillas, E., Boye, B. ve Dieng, M.M. (2003d) General and UV assisted cathodic Fenton treatments for the mineralization of herbicide MCPA, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (11), E583–E589.
25. Brillas, E., Boye, B., Sires, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P.L. ve Comninellis, C. (2004) Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*, 49 (25), 4487–4496.
26. Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Richardson, T. L., (2005) Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Res.*, 39, 107-118.
27. Burbano, A.A., Dionysiou, D. D., Suidan, M.T., (2008) Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Res.*, 42, 3225-3239.
28. Camel, V. ve Bermond, A. (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Res.*, 32 (11), 3208–3222.
29. Catalkaya, C.E. ve Kargı, F. (2007) Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach, *Chemosphere*, 69, 485–492.

30. Catalkaya, C.E. ve Kargı, F. (2009) Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 688-694.
31. Chan, K.H. ve Chu, W. (2003a) Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *Chemosphere*, 51 (4), 305-311.
32. Chan, K.H. ve Chu, W. (2003b) The dose and ratio effects of Fe(II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine, *Environ. Technol.*, 24 (6), 703-710.
33. Chu, W., Chan, K.H., Kwan, C.Y. ve Lee, C.K. (2004a) The system design of UV-assisted catalytic oxidation process-degradation of 2,4-D, *Chemosphere*, 57 (3), 171-178.
34. Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H. ve Chong, C. (2004b) An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Chemosphere*, 57 (9), 1165-1171.
35. Derbalah, A.S., Nakatani, N. ve Sakugawa, H. (2004) Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, 57 (7) 635-644.
36. Doong, R.A. ve Chang, W.H. (1998) Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 37 (13), 2563-2572.
37. Dowling, K.C. ve Lemley, A.T. (1995) Organophosphate insecticide degradation by non-amended and cupric ion-amended Fentons reagent in aqueous-solution, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric.Wastes*, 30 (5), 585-604.
38. Duran Moreno, A., Frontana-Uribe, B.A. ve Ramirez Zamora, R.M. (2004) Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water, *Water Sci. Technol.*, 50 (2), 83-90.
39. Edelahi, M.C., Oturan, N., Oturan, M.A., Padellec, Y., Bermond, A. ve El Kacemi, K. (2004) Degradation of diuron by the electro-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.*, 1, 233-236.
40. Engwall, M.A., Pignatello, J.J. ve Grasso, D. (1999) Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photofenton reaction, *Water Res.*, 33 (5), 1151-1158.
41. Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K. ve Poulios, I. (2007) Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research*, 41, 2015-2027.
42. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. ve Blanco, J. (1999a) Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*, 54 (2-3), 309-319.
43. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S. ve Blanco, J. (1999b) Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process, *Z. Phys. Chem., (Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.)*, 213, 67-74.
44. Farre, M.J., Franch, M.I., Malato, S., Ayllon, J.A., Peral, J. ve Domenech, X. (2005) Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere*, 58 (8), 1127-1133.
45. Farre, M.J., Brosillon, S., Domenech, X. ve Peral, J. (2007) Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 364-373.
46. Farre, M.J., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domenech, X. ve Peral, J. (2008) Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale, *Chemosphere*, 72, 622-629.
47. Feakin, S.J., Gubbins, B., McGhee, I., Shaw, L.J. ve Burns, R.G. (1995) Inoculation of granular activated carbon with s-triazine triazinedegrading bacteria for water treatment at pilot-scale, *Water Res.*, 29 (7), 1681-1688.
48. Fernandez-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Caceres, J. ve Malato, S. (2002) Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency, *Water Res.*, 36 (17), 4255-4262.
49. Fukushima, M. ve Tatsumi, K. (2001) Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-fenton systems in the presence of iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (9), 1771-1778.
50. Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernandez-Ibanez, P., Blanco, J. ve Malato, S. (2006) Solar photo-Fenton treatment-Process parameters and process control, *Applied Catalysis B: Environmental*, 64, 121-130.
51. Gilliom, R.J. (2007) Pesticides in U.S. Streams and Groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (10), 3408-3414.
52. Guivarch, E., Oturan, N. ve Oturan, M.A. (2003) Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fentons reagent, *Environ. Chem. Lett.*, 1, 165-168.

53. Haag, W.R. ve Yao, C.C.D. (1992) Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking-water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5), 1005–1013.
54. Hincapie, M., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Sanchez-Perez, J.A., Ballesteros, M.M. ve Malato, S. (2005) Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances, *Catal. Today*, 101 (3-4), 203–210.
55. Hincapie, M., Penuela, G., Maldonado, M.I., Malato, O., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., (2006) Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Applied Catalysis B : Environmental*, 64, 272-281.
56. Huston, P.L. ve Pignatello, J.J. (1999) Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Res.*, 33 (5), 1238–1246.
57. Ikehata, K. ve Gamal El-Din, M. (2005) Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review. Part I., *Ozone Sci. Eng.*, 27 (2), 83–114.
58. Ikehata, K. ve Gamal El-Din, M. (2006) Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81–135.
59. Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K. ve El Hourch, A. (2004) Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions, *Environ. Chem. Lett.*, 2, 31–33.
60. Kassinos, D., Varnava, N., Michael, C. ve Piera, P. (2009) Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions, *Chemosphere*, 74, 866–872.
61. Kestioğlu, K. , Yonar, T. , Azbar, N. (2005) Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, 40, 2409–2416.
62. Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D. ve Poullos, I. (2009) Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86, 27–35.
63. Klammerth, N., Gernjak, W., Malato, S., Agüera, A. ve Lendl, B. (2009) Photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos: Determination of reaction pathway, *Water Res.*, 43, 441- 449.
64. Kolpin, D.W., Barbash, J.E. ve Gilliom, R.J. (1998) Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (5), 558–566.
65. Kwan, C.Y. ve Chu, W. (2003) Photodegradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems, *Water Res.*, 37 (18), 4405–4412.
66. Kwan, C.Y. ve Chu, W. (2004a) A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation, *Water Res.*, 38 (19), 4213–4221.
67. Kwan, C.Y. ve Chu, W. (2004b) Photooxidation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by ferrous oxalate-mediated system, *Water Sci. Technol.*, 49 (4), 117–122.
68. Kwan, C.Y. ve Chu, W. (2004c) Transformation of 2,4- dichlorophenoxyethanoic acid (2,4-D) by a photo-assisted ferrous oxalate/H₂O₂ system, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79 (6), 663– 669.
69. Laetz, C. A., Baldwin, D. H., Collier, T. K., Hebert, V., Stark, J. D., Scholz, N. L. (2009) The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon, *Environ. Health Perspect*, 117, 348-353.
70. Lambert, S.D. ve Graham, N.J.D. (1995) A comparative evaluation of the effectiveness of potable water filtration processes, *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*, 44 (1), 38–51.
71. Lapertot, M., Pulgarin, C., Ibanez, P.F., Maldonado, M.I., Estrada, L.P., Oller, I., Gernjak, W. ve Malato, S. (2006) Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water Research*, 40, 1086-1094.
72. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A. ve Pulgarin, C. (2007) Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 34–40.
73. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Malato, S. ve Pulgarin, C. (2008) Evaluating Microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69, 546–555.
74. Lee, S.H. ve Carberry, J.B. (1992) Biodegradation of PCP enhanced by chemical oxidation pretreatment, *Water Environ. Res.*, 64 (5), 682–690.

75. Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G. ve Guo, J. (2009) Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), 1028-1032.
76. Lin, K., Yuan, D., Chen, M. ve Deng, Y. (2004) Kinetics and Products of Photo-Fenton Degradation of Triazophos, *J. Agric. Food Chem.*, 52 (25), 7614-7620.
77. Lu, M.C., Chen, J.N. ve Chang, C.P. (1997) Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, *Chemosphere*, 35 (10), 2285-2293.
78. Lu, M.C., Chen, J.N. ve Chang, C.P. (1999) Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *J. Hazard. Mater.*, 65 (3), 277-288.
79. Malato, S., Caceres, J., Agüera, A., Mezcua, M., Hernando, D., Vial, J. ve Fernandez-Alba, A.R. (2001) Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (21), 4359-4366.
80. Malato, S., Blanco, J., Caceres, J., Fernandez-Alba, A.R., Agüera, A. ve Rodriguez, A. (2002a) Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, *Catal. Today*, 76 (2-4), 209-220.
81. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. ve Richter, C. (2002b) Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B : Environ.*, 37 (1), 1-15.
82. Malato, S., Albanis, T., Piedra, L., Agüera, A., Hernando, D. ve Fernandez-Alba, A. (2003a) LC/MS and LC/MS/MS strategies for the evaluation of pesticide intermediates formed by degradative processes: photo-Fenton degradation of diuron, In *Liquid chromatography/ mass spectrometry, MS/MS and time-of-flight MS: analysis of emerging contaminants*. Edited by I. Ferrer and E.M. Thurman. ACS Symp. Ser. 850. American Chemical Society, Washington, D.C., 66-95.
83. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Alarcon, D., Maldonado, M.I., Caceres, J. ve Gernjak, W. (2003b) Applied studies in solar photocatalytic detoxification : an overview. *Sol. Energy*, 75 (4), 329-336.
84. Martin, M.M.B., Sanchez Perez, J.A., Acien Fernandez, F.G., Casas Lopez, J.L., Garcia-Ripoll, A.M., Arques, A., Oller, I. ve Malato, R.S. (2008) Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics, *Chemosphere*, 70, 1476-1483.
85. Martin, M.M.B., Sanchez Perez, J.A., Casas Lopez, J.L., Oller, I. ve Malato, R.S. (2009) Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation, *Water Research*, 43, 653-66.
86. McMartin, D.W., Headley, J.V., Wood, B.P. ve Gillies, J.A. (2003) Photolysis of atrazine and ametryne herbicides in Barbados sugar cane plantation soils and water, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, 38 (3), 293-303.
87. Neyens, E. ve Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.*, 98 (1-3), 33-50.
88. Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Perez-Estrada, L.A., Sanchez-Perez, J.A. ve Malato, S. (2006) Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 507-517.
89. Oller, I., Malato S., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I. ve Gasso, R. (2007) Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system, *Catalysis Today*, 129, 69-78.
90. Oturan, M.A., Aaron, J.J., Oturan, N. ve Pinson, J. (1999) Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *Pestic. Sci.*, 55 (5), 558-562.
91. Oturan, M.A. (2000) An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2,4- D, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (4), 475-482.
92. Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C. ve Trevin, S. (2001) Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (1-2), 96-102.
93. Özcan, A., Sahin, Y., Oturan, M.A. (2008) Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism, *Chemosphere*, 73, 737-744.
94. Park, J.W., Lee, S.E., Rhee, I.K. ve Kim, J.E. (2002) Transformation of the fungicide chlorothalonil by Fenton reagent, *J. Agric. Food Chem.*, 50 (26), 7570-7575.
95. Parra, S., Sarria, V., Malato, S., Peringer, P. ve Pulgarin, C. (2000) Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, *Appl. Catal. B: Environ.*, 27 (3), 153-168.

96. Paterlini, W.C. ve Nogueira, R.F.P. (2005) Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D, *Chemosphere*, 58 (8), 1107–1116.
97. Pignatello, J.J. (1992) Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (5), 944–951.
98. Pignatello, J.J. ve Sun, Y.F. (1995) Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction, *Water Res.*, 29 (8), 1837–1844.
99. Pozzo, A.D., Merli, C., Sires, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M. ve Brillas, E. (2005) Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton, *Environ. Chem. Lett.*, 3, 7–11.
100. Pratap, K. ve Lemley, A.T. (1994) Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions, *J. Agric. Food Chem.*, 42 (1), 209–215.
101. Pratap, K. ve Lemley, A.T. (1998) Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor, *J. Agric. Food Chem.*, 46 (8), 3285–3291.
102. Roe, B.A. ve Lemley, A.T. (1997) Treatment of two insecticides in an electrochemical Fenton system, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam., Agric. Wastes*, 32 (2), 261–281.
103. Saltmiras, D.A. ve Lemley, A.T. (2001) Anodic Fenton treatment of Treflan MTF(R), *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic-Hazard. Subst., Environ. Eng.*, 36 (3), 261–274.
104. Saltmiras, D.A. ve Lemley, A.T. (2002) Atrazine degradation by anodic Fenton treatment, *Water Res.*, 36 (20), 5113–5119.
105. Scherer, E.M., Wang, Q.Q., Hay, A.G. ve Lemley, A.T. (2004) The binary treatment of aqueous metribuzin using anodic Fenton treatment and biodegradation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 47 (2), 154–161.
106. Segura, C., Zaror, C., Mansilla, H.D. ve Mondaca, M.A. (2008) Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 679–686.
107. Sun, Y.F. ve Pignatello, J.J. (1993a) Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water, *J. Agric. Food Chem.*, 41 (2), 308–312.
108. Sun, Y.F. ve Pignatello, J.J. (1993b) Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *J. Agric. Food Chem.*, 41 (7), 1139–1142.
109. Sun, Y.F. ve Pignatello, J.J. (1993c) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (2), 304–310.
110. Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabane, A. ve Ait-Ichou, Y. (2008) Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Separation and Purification Technology*, 61, 103–108
111. Thacker, N.P., Vaidya, M.V., Sipani, M. ve Kalra, A. (1997) Removal technology for pesticide contaminants in potable water, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, 32 (4), 483–496.
112. Üstün G.E. ve Solmaz S.K.A., (2006) Colour and COD removal from organized industrial district (OID) wastewater by Fenton process, *Fresenius Environ. Bull.*, 15, 508–511.
113. Üstün, G.E., Akal Solmaz, S.K. ve Birgül, A. (2007) Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion Exchange - A case study, *Conservation and Recycling*, 52, 425–440.
114. Wang, Q.Q. ve Lemley, A.T. (2001) Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (22), 4509–4514.
115. Wang, Q.Q. ve Lemley, A.T. (2002a) Oxidation of carbaryl in aqueous solution by membrane anodic Fenton treatment, *J. Agric. Food Chem.*, 50 (8), 2331–2337.
116. Wang, Q.Q. ve Lemley, A.T. (2002b) Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment, *Water Res.*, 36 (13), 3237–3244.
117. Wang, Q.Q. ve Lemley, A.T. (2003a) Oxidative degradation and detoxification of aqueous carbofuran by membrane anodic Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.*, 98 (1-3), 241–255.
118. Wang, Q.Q. ve Lemley, A.T. (2003b) Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic Fenton treatment, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (18), 5382–5390.
119. Wang, Q.Q., Scherer, E.M. ve Lemley, A.T. (2004) Metribuzin degradation by membrane anodic Fenton treatment and its interaction with ferric ion, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (4), 1221–1227.
120. Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioğlu, K., Azbar, N. (2005) Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical oxidation Processes, *Color. Tech.* 121, 258 - 264

121. Yu, J.J. (2002) Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction, *Water Res.*, 36 (4), 1095– 1101.
122. Zapata, A., Velegraki, T., Sanchez-Perez, J.A., Mantzavinos, D., Maldonado, M.I. ve Malato, S. (2009a) Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water : Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 448-454.
123. Zapata, A., Oller, I., Bizani, E., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I., Malato, S. (2009b) Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture, *Catalysis Today*, 144, 94-99.
124. Zepp, R.G., Faust, B.C., and Hoigne, J., (1992) Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 26 (2), 313–319.
125. Zimbron, J.A. ve Reardon, K.F. (2009) Fenton's oxidation of pentachlorophenol, *Water Research*, 43, 1831–1840.

Makale 11.11.2009 tarihinde alınmış, 02.03.2010 tarihinde düzeltilmiş, 04.10.2010 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: S. K. A. Solmaz (akal@uludag.edu.tr).