

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
DENİZ BİLİMLERİ VE İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ

SEDİMENTTE PETROL KİRLİLİĞİ TAYİNİNDE
EKSTRAKSİYON TEKNİĞİNİN ROLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Filiz NESİMİGİL
Fiziksel Oşinografi ve Deniz Biyolojisi Anabilim Dalı

Danışman
Prof. Dr. Halil İbrahim SUR

Temmuz, 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışmada sedimentte petrol kirliliği tayininde yaş sediment suyunun giderilmesinde uygulanan tekniklerin petrol kirliliği sonuçları üzerinde etkisi tartışılmıştır. Bunun için literatürde kayıtlı üç ayrı yöntem uygulanmıştır. Tayin için UVF ve GC/MS aletleri kullanılmıştır. Sedimentte petrol kirliliği miktarını tespit için Türkiye'ye Tüpraş tarafından ithal edilen Rusya federasyonu kökenli ham petrol kullanılmıştır. Bunun sebebi Rusya Federasyonu petrolünü taşıyan gemilerin İstanbul Boğazından geçmesi ve Karadenize kirlilik açısından etkisi olmasıdır. Bu denemede ele alınan sedimentler Karadenizde bulunan istasyonlardan alınmıştır. Bu istasyonların seçim nedeni petrol kirliliğinin standardın 100 katı oranında fazla olmasıdır. Böylece uygulanan tekniklerde sonuçların daha belirgin olacağı düşünülmüştür.

Çalışmamıza esas olan referans ham petrol örneklerini veren Tüpraş idaresine, tezi başlangıçta yöneten merhum Prof. Dr. Erdoğan Okuş' a sonra tezin yönetimini üstlenen Prof. Dr. Halil Sur' a yardımlarından dolayı Prof. Dr. Kasım C. Güven' e ve kimyager MSc. Tuncay Gezgin'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
I. GİRİŞ	1
1.1. Petrolün Kimyası.....	1
1.1.1. Alifatik grup petrol bileşikleri	4
1.1.1.1. Alkanlar	4
1.1.1.1.1. Dalsız grup	4
1.1.1.1.2. Dalı grup	5
1.1.1.1.3. Alifatik halkalı grup	6
1.1.1.1.3.1. Tek halkalı alifatik grup	6
1.1.1.1.3.2. Çok halkalı alifatik grup	6
1.1.1.1.3.3. Doymamış halkalı grup	6
1.1.1.2. Doymamış grup; alkenler.....	6
1.1.1.3. Akinler	7
1.1.2. Aromatik grup	7
1.1.2.1. Bir halkalı	7
1.1.2.2. İki halkalı	7
1.1.2.3. Üç halkalı	7
1.1.2.4. Dört halkalı	8
1.1.2.5. Beş halkalı	8
1.1.3. Kükürtlü bileşikler	10
1.1.4. Azotlu bileşikler	10
1.1.5. Oksijenli bileşikler	11
1.2. Denizde Petrol Kirliliği	11
1.2.1. Deniz suyunda tespit edilen hidrokarbonlar	11
1.2.1.1. Türkiye sahillerinde tanker kazaları sonrası petrol kirliliği	11

	Sayfa
1.2.2.Sedimentte hidrokarbon bileşikleri	12
1.2.2.1.Dünya ve Türkiye sedimentlerinde petrol kirliliği	13
1.2.2.2.Türkiye sahilleri sedimentlerinde petrol kirliliği	14
1.2.2.3.Deniz sedimentinde petrol kirliliğine ait limit değerler	15
1.3. Petrol Kirliliği Tayini	15
1.3.1. Suda tayin	15
1.3.2. Deniz sedimentinde tayin	16
1.3.2.1. Sedimentten petrolün ekstraksiyonuna ait problemler	17
1.3.2.2. Soxhlet çalışma tekniği	17
1.3.2.3. Sediment üzerinde yapılan çalışmalar	17
1.4. Petrol Kirliliği Miktarı Tayin Teknikleri ve Teşhiste Kullanılan Aletler.....	19
1.4.1. Ultraviolet - Fluorospektrofotometre (UVF)	19
1.4.1.1. UVF, Ultraviole fluoresans spektrometreye ait bilgiler.....	20
1.4.2.Gaz Kromatografisi (GC) / Gaz - Mass Spektrometri (GC/ MS).....	20
1.4.3. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)	23
1.5. Alifatik ve Aromatik Grup Petrol Hidrokarbonlarının ayrılması	23
1.5.1 Petrol kirliliğinin orijininin tayininde kullanılan yöntemler	23
1.5.2. Petrol kirliliğinin menşeyini tayinde kullanılan yöntemler	24
1.5.2.1. Seçimli Karbon İndeksi CPI (Carbon Preference Index)	25
1.5.2.2. Petrol kirliliğinde orijin tayini: Parmak izi (Finger Printing)	25
1.6. . Petrolün Petrojenik/ Pirolitik Orijinli Oluşumunun Tayini	25
1.7. Denizde Petrolün Degredasyonu, Kaybı.....	25
1.7.1 Petrolün denizde kaybı /sedimentte parçalanması	26
1.8. Petrolün Toksik Etkisi	27
1.9 Sedimentte Kurutma ve Ekstraksiyonda Distilasyon Tekniklerinin	
Petrol Kaybı Üzerine Etkisi	28
II. MATERYAL ve METOT	29
2.1. Materyal	29

	Sayfa
2.1.1. Sediment	29
2.1.1.1. Sedimentler üzerinde yapılan çalışmalar	29
2.1.2. Kullanılan ölçüm aletleri ve kimyasallar	29
2.1.2.1. Ölçüm aletleri	29
2.1.2.2. Cihazlar	30
2.1.2.3. Kullanılan kimyasallar	30
2.2. Metot	30
2.2.1. Sedimentler üzerinde yapılan çalışmalar	30
2.2.2. UVF' de tayin	31
2.2.3. GC/MS' de tayin	33
III. BULGULAR	34
3.1. UVF Sonuçları	34
3.2. GC/MS Sonuçları	41
IV. TARTIŞMA ve SONUÇ	71
4.1. UVF sonuçları	71
4.2. Sediment'in Kurutulmasında Kullanılan Tekniğin Rolü.....	71
4.3. GC/MS sonuçları.....	72
4.3.1. 02.10.2005 tarihli TRK 13 örneği sonuçları	72
4.3.2. 02.10.2005 tarihli TRK 14 örneği sonuçları	72
4.4 Sodyum Sülfat İle Çalışma Sonrası Soxhlet Ekstraktının Distilasyon Tekniklerinin Petrol Kirliliği Tayinindeki Rolü	73
4.4.1. TRK 13 istasyonunda alınan sediment örneği sonuçları	73
4.4.2. TRK 14 istasyonunda alınan sediment örneği sonuçlar	73

	Sayfa
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ	77

ÖZET
SEDİMENTTE PETROL KİRLİLİĞİ TAYİNİNDE
EKSTRAKSİYON TEKNİĞİNİN ROLÜ

Filiz Nesimigil

Bu çalışmada sedimentte petrol kirliliğinin tayininde yaş sedimente uygulanan kurutma tekniklerinin sonuçlara etkisi incelendi. Bunun için UVF ve GC/MS aletleri kullanıldı. Tayin için TÜPRAŞ' tan temin edilen Rusya Federasyonuna ait yedi ham petrol örneği referans materyal olarak kullanılmıştır. Bunların her birine ait standart eğriler çizildi ve denklemleri hesaplamalarda kullanıldı. Bu denklemler kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarına göre sedimentteki petrol kirliliği miktarı büyük farklılıklar gösterdi. Bu bize petrol kirliliği tayininde çözümü gereken yeni problemler ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışmada sedimentin suyunu kurtarmada kullanılan yöntemler: 1-etüvde ısıtarak kurutma 2-liyofilizasyon tekniği ile kurutma 3-sodyum sülfat tekniği ile kurutmadır. Ekstraksiyon Soxhlet'te iki farklı solventle ard arda yapıldı. Sonuçlar yaş ve kuru ağırlık üzerinden verildi.

UVF' de yapılan tayin sonuçlarında farklı kurutma tekniklerinin petrol kirliliği miktarına etkisine göre sıralama aşağıdadır:

Liyofilizasyon >Etüv> Sodyum sülfat

Buna göre en yüksek petrol kirliliği liyofilizasyon tekniği uygulamasında görüldüğü için bu tekniğin uygun bir metot olduğu tespit edilmiştir.

GC/MS' te yapılan tayinde sedimentte farklı kurutma tekniklerinin petrol komponentlerinin kaybı üzerindeki rolü incelenmiştir. Uygulanan değişik tekniklerde petrol komponentlerinin cins ve miktar kaybının farklı olduğu saptanmıştır. GC/MS analizi sonunda bulunan aromatik komponentlerin sayısı:

	TRK 13	TRK 14
Susuz sodyum sülfat	41	31
Etüv	70	51
Liyofilizasyon	67	37

Sedimentte petrol kirliliğinin kuru ağırlık üzerinden hesaplanmasının uygun olduğu tespit edilmiştir. Yaş uygulamada sedimentin içerdiği su miktarının her zaman eşit olmaması dolayısı ile bulgularda büyük farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Sedimentte yapılan ekstraksiyon sonucu ele geçen ekstraktın, distilasyon tekniğinin de sonuca etki ettiği saptanmıştır. Bu sebepten rota evaporatörün kullanılması halinde sonuçta kaybın fazla olduğu tespit edilmiştir.

ABSTRACT
THE ROLE OF EXTRACTION TECHNIQUES ON THE OIL POLLUTION IN
SEDIMENTS

Filiz Nesimigil

In this study the effects of drying techniques on oil pollution levels of sediments are discussed.

The analyses were performed using UVF and GC/MS instruments and related methodologies. The standard curves were calculated using crude oil from Russia, as obtained from the TUPRAŞ refinery. The results indicated that amount of oil on sediments varied depending on the standard equations calculated.

The drying technique used are;1-Heating in oven 2-Freeze drying 3-Addition of sodium sulfate anhydrous.

Oil extraction was carried out in duplicate on Soxhlet apparatus using different solvents. The results are given as dry and wet weight of the sediment.

UVF results of oil pollution depending on the drying techniques are as followed;
Freeze drying> oven> sodium sulfate anhydrous.

The loss of oil amount is very low in freze drying technique.

The affect of different drying techniques on the loss of oil components in sediments (as depicted by GC/MS) showed differences in aromatic compounds.

	TRK 13	TRK 14
Sodium sulfate anhydrous	41	31
Oven	70	51
Freeze dried	67	37

Results indicated that aromatic compounds are better preserved in freeze drying technique.

The final calculations are made on both wet and dried sediments and it is concluded that dry sediment results are better since water amount in sediments display a great variation.

The distillation efficiency of Soxhlet was also questioned and it is seen that the rota evaporator maintained a greater percent of oil components than ordinary distillation techniques.

TABLO LİSTESİ**Sayfa**

Tablo 1.	Petrol komponentlerinin kanser yapma durumu.....	28
Tablo 2.	Yaş ağırlık üzerinden yapılan çalışmada sedimentte bulunan petrol miktarı ...	38
Tablo 3.	Kuru ağırlık üzerinden yapılan çalışmada sedimentte bulunan petrol miktarı .	39
Tablo 4.	TRK13 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneği sonuçları	41
Tablo 5.	TRK 13 sedimentinde Na ₂ SO ₄ çalışması sonrası adi distilasyonu takiben kayıp petrol komponentleri.....	51
Tablo 6.	TRK 13 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben kayıp petrol komponentleri.....	53
Tablo 7.	TRK 13 sedimentinde etüvde kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri.....	55
Tablo 8.	TRK 13 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri	56
Tablo 9.	TRK14 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneği sonuçları	57
Tablo 10.	TRK 14 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben kayıp petrol komponentleri	66
Tablo 11.	TRK 14 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben kayıp petrol komponentleri	67
Tablo 12.	TRK 14 sedimentinde etüvde kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri.....	68
Tablo 13.	TRK14 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası kaybolan petrol komponentleri	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.	Örnek alınan istasyonlar.....	29
Şekil 2.	REB oil (26.02.2005) standart eğrisi.....	34
Şekil 3.	REB oil (08.06.2005) standart eğrisi.....	35
Şekil 4.	REB oil (20.06.2005) standart eğrisi.....	35
Şekil 5.	SEB (Rusya) (17.04.2005) standart eğrisi.....	36
Şekil 6.	Siberian light (24.04.2005) standart eğrisi	36
Şekil 7.	Siberian light (18.06.2005) standart eğrisi	37
Şekil 8.	Rusya Federasyonu (2003) standart eğrisi	37
Şekil 9.	TRK 13 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben GC/MS kromatogramı	46
Şekil 10.	TRK 13 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben GC/MS kromatogramı	47
Şekil 11.	TRK 13 sedimentinde etüvde kurutma sonrası GC/MS kromatogramı	48
Şekil 12.	TRK 13 sedimentinde liyofilizasyonda kurutma sonrası GC/MS kromatogramı.....	49
Şekil 13.	TRK 14 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben GC/MS kromatogramı	61
Şekil 14.	TRK 14 sedimentinde Na ₂ SO ₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben GC/MS kromatogram	62
Şekil 15.	TRK 14 sedimentinde etüvde kurutma sonrası GC/MS kromatogramı.....	63
Şekil 16.	TRK 14 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası GC/MS kromatogramı.....	64

KISALTMA LİSTESİ

A	: Antrasen
Adi D.	: Adi distilasyon
BaA	: Benzo (a) antarsen
BaP	: Benzo (a) piren
C	: Karbon
Chry	: Krisen
CI	: Kiğmyasal iyonizasyon
DBT	: Dibenzotiofen
DCM	: Diklorometan
ECD	: Elektron yakalama dedektörü
e.d.	: Erime derecesi
EI	: Etki iyonizasyonu
ex/em	: Extinction/Emission
FID	: Alev iyonizasyon dedektörü
Fluo	: Fluoantren
FPD	: Alev fotometrik dedektör
GC/MS	: Gaz kromatografisi / Kütle spektroskopisi
H	: Hopan
HPLC	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
k.d.	: Kaynama derecesi
ng	: Nanogram
PAH	: Poliaromatik hidrokarbonlar
PH	: Fenantren
Ph	: Fitan
Pr	: Pristan
Py	: Piren
REB/SEB	: Rusya kaynaklı petroler
Rota D.	: Rota distilasyonu
rpm	: Dakikada devir
Rt	: Retantion time
SCAN	: Tarama
SIM	: Selective İonization Method
sp.	: Species
THC	: Toplam hidrokarbon konsantrasyonu
TÜPRAŞ	: Türkiye petrol rafineri anonim şirketi
UCM	: Çözülemeyen kompleks karışımı
UVF	: Ultraviole floresans spektrofotometre
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre

I. GİRİŞ

Petroleum kelimesi latince'dir. Bu kelime petra (yağ) ve stone (taş) kelimelerinin birleşmesi sonucu doğmuştur. Petrolün kaynama derecesi yüksek olana verilen parafin adı ise parum az, affinis ilgi kelimesinden gelir. Petrol yeraltında poroz ve poroz olmayan kayalar arasında yerleşmiş olarak bulunur. Bu yere traps (hazne, kayaçlar) denir. Tarihçe olarak petrol ilk defa Pennsylvania'da satıktan 23 m derinlikte 1859'da Edwin Drake tarafından bulundu. M.Ö. 2000 yıllarında Mezopotamya'da gemileri kalafatlamada bitum kullanıldı. Petrol ilk defa aydınlatma sonra ısınma ve 20. yüzyılda oto yakıtı olarak kullanılmıştır. Başlangıçta yüzeye yakın bulunan petrol bugün 3000 m' ye inilerek elde edilmektedir. Karasal petrolün yanında bugün deniz dibinden de petrol çıkarılmaktadır.

1.1.Petrolün Kimyası

Petrolde temel madde olarak C, H ve az miktar O, S, N vardır. Bunun yanında eser metal olarak antimon, arsenik, kadmiyum, krom, kobalt, bakır, demir, kurşun, manganez, civa, molibden, nikel, selenyum, vanadyum ve çinko bulunur. Petrol kimyasal olarak hidrokarbon karışımıdır. Petroldeki ana madde olan organik bileşiklerin molekül tartısı 16 – 20.000 arasında değişir. Yapısındaki hidrokarbonlar gaz, sıvı ve katı halde bulunur. Bunlardan C₄ altındakiler gaz, C₆ – C₁₅ arası sıvı, C₁₆ – C₆₀ arası katıdır. Ham petrol içinde bulunan bileşiklerde C, H, S, N yüzdeleri leri aşağıda verilmiştir.

C	82 – 87
H	11.7 – 14.7
S	0.1 – 5.5
N	0.1 – 1.5
O	0.1 - -4.5
Organik madde	0.1 – 1.2

Petrolün yoğunluğu 0.67 – 1.085 arasında değişir, yalnız tanımlamada kullanılan ölçü gravitedir. Gravite: (A.P.I. Gravity) = 141.5 / spesifik dansite 60° F- 131.5 dir. Buna göre;

Dansite ile gravite arası bağıntı aşağıdadır.

D	A.P.I. Gravite
<0.85	— > 30
0.85 – 0.9	— 20 – 30
0.9 – 1	— 10 – 20

Petrol hidrokarbonlarının k.d. ve e.d. leri aşağıdadır.

(Ehret, 1950)

<u>Hidrokarbonlar</u>	<u>k.d./e.d. (°C)</u>
Metan	-165
Etan	-88
Propan	-45
Butan	1
Pentan	36
Heksan	69
Heptan	98
Oktan	125
Heksadekan (C ₁₆ H ₃₄)	288 e.d.20°
Pentatriakontan (C ₃₅ H ₇₂)	e.d. 75

Ham petrol, kaynama derecesine göre farklı fraksiyonlara, kolon distilasyonu ile ayrılır ve bu fraksiyonlandırma sonucu değişik kullanma alanına göre sınıflandırılır.

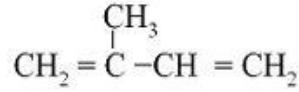
Bunlar aşağıda gösterilmiştir.

	<u>k.d. (°C)</u>	<u>C sayısı</u>
Petrol gazları	30	C ₁ – C ₄ (yakıt)
Hafif gazolin	40 – 200	C ₇ – C ₈
Nafta	150 – 200	C ₉ – C ₁₁
Kerosen	200 – 275	C ₁₂ – C ₁₈ (traktör yakıtı, aydınlatıcı)
Gaz yağı (diesel)	175 – 330	C ₁₀ – C ₁₉ (ısıtma, dizel)
Fuel oil ve bakiye asfalt,	350	C ₁₇ – C ₃₅ (fraksiyonlarına göre parafin, mum)

Ham petrolün fraksiyonlandırılmasında kolondan sıra ile gaz yağı, sonra kerosen, sonra nafta en üstten gaz ve gazolin (oto yakıt petrolü) gelir. En altta geçmeyen, kalan kısım ise ağır kısım asfalttır.

Petrol içindeki, gaz yapısındaki; maddeler metan, etan, propan ve butandır. Sıvı kısım ham petrol olarak isimlendirilir. Bunun düşük molekül tartılısı gazolin ve kerosendir. Diğer önemli hidrokarbonlar parafin ve naftalendir. Bu geçmeyen kısım asfalttenler, inert bileşiklerdir. Petrolün kendisi toksik, insan, bitki ve hayvan için zararlıdır. Ayrıca petrolün yanması ile yapısındaki azot ve kükürt bileşikleri, doğaya zararlı nitrik ve sülfürik aside dönüşür ve bu asitler asit yağmurlarına sebep olur.

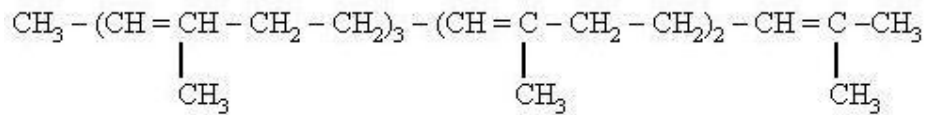
Petrol hidrokarbon bileşiklerinin temel maddesi isoprenidir. Bu temel madde, bitki ve hayvanlarda oluşan pek çok maddenin temel maddesi olarak bilinir. İsoprenin yapısı aşağıdadır. Bu madde hayvanlarca da sentez edilir.



İzopren (metil butadien)

Bu maddenin polimerizasyonu sonucu ortaya çıkan önemli bir madde, squalendir (C₃₀), bu bir triterpen olup kolesterolün ve hormonların ön maddesidir. Safra asitleri de bundan doğar. Bu madde hayvanlarca da sentez edilir.

Squalen yapısı aşağıdadır. 4 çifte bağ içeren dallı alkandır.



Bu gruba isoprenoidler denir. İzoprenoidlere ham petrol ve sedimentte de rastlanır. İsopirenden oluşan fitol, klorofilin yan zincirini teşkil eder. Fitol 20 karbonlu bir alkoldür. Bu madde tek çifte bağ taşır. Bunun oksidasyonu pristan (Pr) ve fitanik asit ve bunun dekarboksilasyonu ve redüksiyonu sonucu fitan (C₂₀) doğar. Bu maddelerden pristan deniz

canlılarında ve fitan ise ham petrolde yüksek oranda bulunur. Bu farklılık kirlilik tayininde doğal petrolü, canlılardaki hidrokarbon bileşiklerinden ayırmada karakteristik bir madde olarak tanımlanır.

Petroldeki hidrokarbonlar alifatik ve aromatik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Bunlara ait bilgiler aşağıdadır.

1.1.1. Alifatik grup petrol bileşikleri

Alifatik grup maddeler düz zincir halinde veya halkalı bileşikler olabilirler. Ayrıca çifte bağda taşıyabilirler. Bunların izahı aşağıdadır.

1.1.1.1. Alkanlar

Alkanlar doymuş karbon hidrojen bileşikleridir. Bunlar zincir halinde dalsız, dalı veya halkalı ve süstitüe halkalı olabilirler.

1.1.1.1.1. Dalsız grup

Gaz halinde olanlar :Metan C_1 , etan C_2 , propan C_3 , butan C_4 ,

Sıvı halinde olanlar: C_5 - C_{13} arası: Pentan C_5 , heksan C_6 , heptan C_7 , oktan C_8 , nonan C_9 , Dekan C_{10} , undekan C_{11} , dodekan C_{12} , tridekan C_{13}

Katı olanlar :

C_{14} - C_{20} arası :Tetradekan C_{14} , pentadekan C_{15} , heksadekan C_{16} , heptadekan C_{17} , oktadekan C_{18} , nonadekan C_{19} ,

C_{20} - C_{30} arası: Eikosan C_{20} , heneikosan C_{21} , dokosan C_{22} , trikosan C_{23} , tetrakosan C_{24} , pentakosan C_{25} ,

C_{30} - C_{40} arası :Triakontan C_{30} , hentriakontan C_{31} , dotriakontan C_{32} ,

C_{40} - C_{50} arası: Tetrakontan,

C_{50} - C_{60} arası: Pentakontan,

C_{60} - C_{70} arası :Heksakontan,

C_{70} - C_{80} arası : Heptakontan,

Ayrıca bunlardan doğan sayısız (1 – 1855) izomerler vardır.

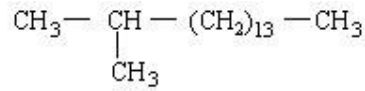
Yüksek hidrokarbonlar ayrıca doğada, C₂₇, C₃₁ bal mumunda, spermde, alg, balıklar ve meyveler de bulunur.

Doymuş gruba bir örnek :Oktadekan CH₃(CH₂)₁₆- CH₃

1.1.1.1.2. Dalı grup

Butan, pentan, heksanın ve bunların metilli derivelerine örnekler; metil heksan, dimetil pentan 2.2/2.3/3.3/2.4, 3 – etil pentan, 2.2.3 trimetil butan gibi. Ayrıca bu grupta iso ve anteiso olmak üzere iki ayrı izomer şekli daha vardır. Metil grubu, iso'da 2 no' lu karbona, anteiso' da ise 3 no'lu karbona bağlıdır. Örneğin isoheksan (2 metil pentan), anteiso heksan (3- metil pentan).

Dalı doymuş gruba örnek:



2- Metilheksadekan

Petrol hidrokarbonlarından alkanlara ait pek çok izomer vardır. Bunlardan bazılarının izomer sayısı aşağıdadır (Selwood,1950)

Alkan adı	İzomer sayısı	Alkan adı	İzomer sayısı
Butan C ₄ H ₁₀	2	Dodekan C ₁₂ H ₂₆	159
Pentan C ₅ H ₁₂	3	Undekan C ₁₁ H ₂₄	355
Heksan C ₆ H ₁₄	5	Tridekan C ₁₃ H ₂₈	802
Nonan C ₉ H ₂₀	35	Liosan C ₂₀ H ₄₀	366, 319
Dekan C ₁₀ H ₂₂	75	Tetrakontan C ₄₀ H ₈₂	62,491,178 , 805,83

1.1.1.1.3. Alifatik halkalı grup

1.1.1.1.3.1. Tek halkalı alifatik grup

Siklopentan, sikloheksan ve bunların metilli deriveleridir. Alifatik halkalı grupta halka 5' li veya 6' lı olabilir. Siklopentan, sikloheksan dallanma (metil, etil) farklı numaralı karbondan olabilir, böylece izomerlerin sayısı artar.

1.1.1.1.3.2. Çok halkalı alifatik grup

Bunlar:

İki halkalı; Disikloalkan, dekalin (C₁₀ H₁₈),

Üç halkalı; trisikloalkan,

Dört halkalı; tetrasikloalkan, kolestan (C₂₇ H₄₈),

Beş halkalı pentasikloalkan,

Petrolde bulunan Grammacerane (C₃₀ H₃₂) bu gruba dahildir.

Bu grupta önemli yeri steran, triterpan ve naften' ler (mono aromatik veya tetra aromatik) alır. Sedimentte, trisiklik diterpenoid C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ diasteran, C₂₉, C₃₀, C₃₁ hopanoid triterpan, n- C₃₃ diiplopten, C₂₅-C₃₀ polien bisiklodien, antropogenik hidrokarbon, karasal kökenli mikroorganizma, hidroliz ürünleri olarak saptandı. Pentasiklik, triterpan (17 α H-hopan tipi) ve steranlar sedimentin fosil hidrokarbonları ile kirlenip kirlenmediğinin tayininde kullanılır. Bu maddeler ayrıca petrol kirliliğinin, parmak izi ile tayininde de kullanılır.

1.1.1.1.3.3. Doymamış halkalı grup

Bu grupta alifatik hidrokarbonla 1 çift bağ, halkalı, (siklohekzen), 2 çift bağ, dien, (sikloheksandien), ve çok çift bağ ise polienler vardır.

1.1.1.2. Doymamış grup, alkenler

Bu grupta :

Mono doymamış grup : Heptadeken $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$

Poli doymamış grup : Nonadekaptent $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH})_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Heneikosahekzen $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH})_6 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

1.1.1.3. Alkinler

Alkin üçlü bağı aasetilen grubunu teşkil eder. Bunların sayısı azdır.

1.1.2. Aromatik grup

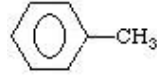
Bu hidrokarbonlar bir ve çok halkalı olabilirler.

1.1.2.1. Bir halkalı :

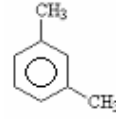
Benzen ve metilli derivelere; toluen, ksilen vs.



Benzen



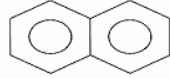
Toluen



Ksilen

1.1.2.2. İki halkalı :

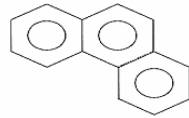
Naftalen ve metil derivelere; metil naftalenler.



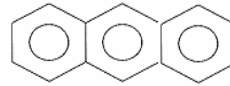
Naftalen

1.1.2.3. Üç halkalı :

Fenantren, antrasen ve derivelere.



Fenantren



Antrasen

1.1.2.4. Dört halkalı :

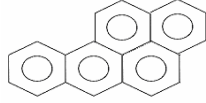
Piren (4 benzen), fluanthren (3 benzen 1 siklopentan).



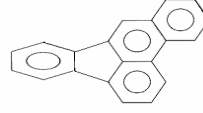
Piren

1.1.2.5. Beş halkalı :

Benzopiren (5 benzen halkalı) (BaP), benzofluantren (4 benzen halka ve 1 siklopentan).



Benzopiren



Benzofluantren

Poliaromatik hidrokarbonlar kısaca PAH olarak ifade edilir. Bunlarda metil grubu farklı karbona bağlanabilir, ayrıca metil sayısı da farklı olur ve dolayısı ile pek çok izomer içerirler. Örneğin; Naftalen, 1 ve 2 metil naftalen, 3,6 dimetil naftalen, 2,3,5 trimetil naftalen, asenaftilen, asenaften, fluoren, fenantren, metil fenantren, antrasen, metil antrasen, fluoranten, piren, benzo(a)piren, benzo(b) ve benzo (k) piren, krisen, perilen, dibenz (antrasen) antrasen, indenol (1.2.3 cd) piren, benzo (ghi) perilen. PAH bileşiklerinin listesi aşağıdadır.

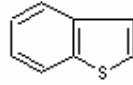
Naftalen	C ₁ -Fluoren
C ₁ -Naftalen	1-Metilfluoren
1-Metilnaftalen	9-Etilfluoren
2-Metilnaftalen	C ₂ -Fluoren
1-Etilnaftalen	C ₃ -Fluoren
2-Etilnaftalen	Piren
C ₂ -Naftalen	C ₁ -Piren/fluoranten
1,4-Dimetilnaftalen	2,3-Benzofluoren
1,3-Dimetilnaftalen	Benzo(a)fluoren
2,6-Dimetilnaftalen	Naftasen
2,3-Dimetilnaftalen	Krisen
1,5-Dimetilnaftalen	Trifenilen
C ₃ -Naftalen	C ₃ -Piren/ fluoranten
2,3,5-Trimetilnaftalen	Benzo(a)piren
1,4,5-Trimetilnaftalen	Perilen
C ₄ -Naftalen	Benzo(e)piren
Asenaftilen	Benzo(b)fluoranten
Asenaften	Benzo(j)fluoranten
Antrasen	Benzo(k)fluoranten
C ₁ -Fenantren/antrasen	7-Metilbenzo[a]piren
2-Etilantrasen	Benzo[ghi]perilen
C ₂ -Fenantren/antrasen	İndeno[1,2,3-cd]piren
9,10-Dimetilantrasen	İndan
2-Metilantrasen	
1-Metilantrasen	
9-Metilantrasen	
2-Metilfenantren	
1-Metilfenantren	
3,6-Dimetilfenantren	
C ₃ -Fenantren/antrasen	
Benz(a)antrasen	
C ₄ -Fenantren/antrasen	
C ₁ -Benzantrasen/krisen	
C ₂ -Benzantrasen/krisen	
9,10-Dimetilbenz(a)antrasen	
7,12-Dimetilbenz(a)antrasen	
C ₃ -Benzantrasen/krisen	
Dibenz(a,h)antrasen	
Dibenz(a,j)antrasen	
Dibenz(a,c)antrasen	
C ₄ -Benzantrasen/krisen	
C ₁ -Dibenz(a,h)antrasen	
Koronen	
C ₂ -Dibenz(a,h)antrasen	
C ₃ -Dibenz(a,h)antrasen	
Fluoren	

PAH bileşikleri arasında üzerinde en fazla durulan madde benzopiren'dir. Zira bu madde karsinogendir.

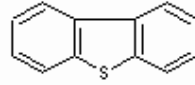
Benzopiren (BaP): Benzopiren yanma, yakma sonucu evde sobadan oluşur ve otomobil eksozundan çıkar. Bu önce atmosfere ve oradan yağmur ile karaya ve denize ulaşır. BaP değişik orijinli petrolde farklı oranda bulunur. Libya petrolünde 1.48 ppm, Kuveyt petrolünde 2.8 ppm, İran petrolünde 0.45 ppm, oranında bulunur. Benzo (a) pirenin suda çözünürlüğü 0.001 µg/L' dir. Bu sebepten tehlikelidir. Odesa, Sivastapol sedimentinde 0.076 µg/g (Polikarpov *ve ark.* 1991), Marmara denizi sedimentinde 0.22 – 3.02 ng/g miktarında bulundu (Shimkus *ve ark.* 1993).

WHO' nun PAH' ın kontaminasyon için suda tanıdığı limit, 0.2 µg/L' dir.

1.1.3. Kükürtlü bileşikler : İsobutiltiol, etiltiofen, benztiofen, dibenztiofen, naftobenztiofen, v.d.

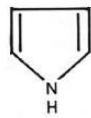


Benztiofen

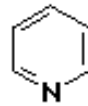


Dibenztiofen

1.1.4. Azotlu bileşikler : Piyol, Piyidin, v.d.



Piyol



Piyidin

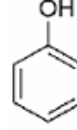
1.1.5. Oksijenli bileşikler : Furan, piran, fenol, naftol, v.d.



Furan



Piran



Fenol

1.2. Denizde Petrol Kirliliği

Denizde petrol kirliliği tanker kazaları, balast suyu boşaltma, sintine, gemi trafiği, rafineri tesisleri, tankere petrol yükleme veya boşaltma tesisleri, denizde petrol üretiminden, buna ek karasal olarak da; endüstriden, petrol tesislerinden, otoların eksozundan çıkan gazların yağmur ile denize ulaşması sonucu oluşur.

Bu şekilde denize giren petrol, denizde çözülmüş, dağılmış veya asılı halde maddeye tutunmuş (absorbe/ adsorbe/ sorbe) olarak bulunur ve çökerek sedimente bağlanır.

Petrol denizde uzun zaman sebatlı kalır, uçucu olanları uçar veya suda, sedimentte, ışık ve mikroorganizm etkisiyle parçalanır. Dallı alifatik hidrokarbon bileşikleri dalsız bileşiklerden daha geç parçalanırlar. Bu önemli bir miktardır. Aromatik bileşiklerde ise parçalanma alifatik dallı derivelerden daha yavaştır. Deniz sedimentinde kirlilik, yığılma sonucu yüksek değerlere ulaşabilir.

1.2.1. Deniz suyunda tespit edilen hidrokarbonlar

Deniz suyunda sayısız petrol hidrokarbonları bulunmuştur. Bunlar arasında metan, n-alkanlar, C₁₄-C₃₃, pristan, fitan, naftalen, benzen, indan, inden, naften, asenaften, fluoren, fenantren, tetraaromatikler, kükürtlü; benztiöfen, dibenztiöfen vardır. Aromatik hidrokarbonlar derinliğe doğru artarlar.

1.2.1.1. Türkiye sahillerinde tanker kazaları sonrası petrol kirliliği

Türkiye sahillerinde en büyük kaza 15.11.1979' da meydana gelen Independenta' dır. Bu kaza sonucu 20.000 ton denize döküldü ve 70.000 ton petrol yanımtır. Bunun doğurduğu petrol kirliliği üzerinde İstanbul Boğazı ve Marmara Denizi suyunda, deniz canlılarında ve

sedimentte maalesef bir çalışma yapılmamıştır. İkinci büyük kaza 13.03.1994 tarihinde vuku bulan 100.000 tonluk Nassia tanker kazasıdır. Bunun sonucu doğruluğu tartışmalı olan 2000 ton ham petrolün denize döküldüğü ve 20.000 ton petrol yandığı bildirildi. Nassia kazasından 1 ay sonra: Karaburun' da 110 µg/g, Eylül 1994, Poyraz' da 125 µg/g, Altinkum' da 270 µg/g, Beykoz' da 260 µg/g' dir. Kaza anındaki kuvvetli rüzgar ve akıntı başlangıçta çok yaygın olan ve deniz yüzeyini kalın bir tabaka halinde örten petrolün süratle Marmara'ya geçerek dağıldığı tespit edilmiştir (Okuş ve ark.,1996;Güven ve ark., 1998).

13 Şubat 1997' de olan TPAO tankeri yangını kazası sonrası Tuzla' da 214.3 ton petrol döküldü ve 250 ton petrol yandı. Bunun sonucu kirlilik suda ilk gün 33.2 mg/L, 5 gün sonra 3.7 g/L'dir. Sedimentte petrol kirliliği miktarı 15 gün sonra 636.2 µg/g'dir. Deniz canlısı midyede 1 ay sonra 2067 µg/g (2.06 mg/g) bulunmuştur. Bu miktarlar deniz ve midye için petrol kirliliği açısından çok büyük değerlerdir (Ünlü ve ark., 2000).

29.12.1999' da Volganefit – 248 tankeri 4365 ton fuel oil yüklü iken Ambarlı'da çıkan fırtına ile batmıştır. 3086 ton fuel oil denize akmıştır. Bunun doğurduğu kirlilik deniz suyunda başlangıçta 14 g/L ve 20 ay sonra 567.6 µg/L bulunmuştur. Sedimentteki en yüksek miktar, 441 µg/g dir (Standart değer 40 katı olarak bulunmuştur) (Güven ve ark., yayımlanmamış çalışma).

6.10.2002'de vuku bulan GOTİA kazası Emirgan' da olmuş ve gemi rıhtıma çarpmış ve 25 ton fuel oil denize dökülmüştür. En yüksek değer deniz suyunda Boğaz içinde 813.5 mg/L, Haliç'te 7.3 mg/L, Yenikapıda 27.4 mg/L, midyede 0.30 mg/g, algde 179 mg/g bulunmuştur (Güven ve ark., 2004).

1.2.2.Sedimentte hidrokarbon bileşikleri

Sedimentte petrol hidrokarbonları, denize gelen petrol kirliliğinin çökmesi ve deniz tabanına tutunması sonucudur. Bu hidrokarbonların bir grubu biogenik (biogenic, biogenous) deniz canlılarınca oluşturulur ve bunların ölümü sonucu sedimente bulaşır. Diğer grup ise insan kaynaklı, antropogenik (anthropogenous) petrol bulaşması sonucudur.

Sediment heterojen yapıya sahiptir ve yapısı bölgeden bölgeye değişir ve iyi pekişmemiş partiküllerden oluşur. Kıta sınırdakine neritic, açıktakine oceanic denir. Sedimentte petrol

alkanları 2 sene kalır. Sedimentte petrolün miktarının azalması deniz suyuna geçiş ile veya mikrobiyal parçalanma ile olur. Sedimentin kimyasal yapısı, partikül boyutu, orijini, sedimentasyon hızı ve dağılımı değişiktir. Sediment taneciklerinin boyutuna göre sınıflandırılması; Çamur $4 \mu\text{m}$, silt $1/256 - 1/32 \text{ mm}$, sand $1/16 - 1 \text{ mm}$ (çok kaba 1, kaba $1/2$, orta/1.8, çok ince $1/16$) şeklindedir.

Deniz tabanını oluşturan kayalar; fosforit, barit, glaukonit ve zoolit yapısındadır. Fosforit iskelet ve deniz kabuklularından oluşur. Yavaş bir hızla karbonat, fosfatın yerini alır. Barit BaSO_4 , glaukonit ve zoolit deniz omurgasızlarına ait materyal ürünüdür. Zoolit ekseriya CaCO_3 , glaukonit ise demirce zengin silikat yapısındadır.

1.2.2.1. Dünya ve Türkiye sedimentlerinde petrol kirliliği (Güven, 2005)

Johor Boğaz sedimentinde $0.014 - 0.36 \text{ mg/g}$,

Hong kong sedimentinde $0.116 - 1.1 \mu\text{g/g}$,

Colombia sahillerinde sedimentinde total aromatik hidrokarbon $5.85 \mu\text{g/g}$,

Santa Cruz limanında $0.02 - 3.2 \mu\text{g/g}$,

Casco Körfezinde $16 - 20748 \mu\text{g/g}$,

Brezilya Sao Sebastio sedimentinde $7.1 - 257 \text{ ng/g}$, (Zanardi ve ark., 1999)

İngiltere doğu sahili $10 - 51 \mu\text{g/g}$ (bir tanesinde $160 \mu\text{g/g}$), Kuzey sahili (Beatrice) te $0.2 - 8850 \mu\text{g/g}$,

İngiltere sahillerinde PAH miktarı Blyth, Tyne, Wear ve Tees nehirleri kıyı sedimenti ile

Milford limanında $10 \mu\text{g/g}$, güneyinde $3010 \mu\text{g/kg}$, doğusunda $43 - 470 \mu\text{g/kg}$, batısında $102 - 471 \mu\text{g/kg}$,

İngiltere $41200 \mu\text{g/kg}$, (Law ve ark., 1994;1996;2000)

Thames nehri ağzında $6 - 519 \mu\text{g/kg}$ (Woodhead ve ark. 1999)

Arap Körfezi içi açık deniz sedimentinde $4 - 56 \mu\text{g/g}$, bir diğer çalışmada $0.018 - 1448 \mu\text{g/g}$,

Oman Körfezi sedimenti $110 \times 10^6 \mu\text{g/g}$ (Badawy ve Al- Harty, 1981)

Arap Körfezi'nde (1993) $13 - 540 \mu\text{g/g}$, kuzey $49 \mu\text{g/g}$, iç kısım $4 - 56.2 \mu\text{g/g}$ (Al-Lihabi ve Ol-Omran, 1996)

Kuwait sahil sedimentinde $13 \mu\text{g/g}$,

Suudi Arabistan $5 - 1400 \mu\text{g/g}$ ve $13 - 540 \mu\text{g/g}$,

Arap körfezi diğer sedimentinde

Bahreyn 3 – 14 µg/g, (Fowler ve ark., 1993)

Katar 48 – 248 µg/g, (Dahab ve Al-Madfa, 1993)

Arab Emirliğinde 5 -7 µg/g, (Fowler ve ark., 1993)

Cezayir sedimentinde 1992 yılında 1.2 – 36 µg/g.

Adriyatik'te 3.57 – 14.35 µg/g,

Trieste körfezinde 30 -600 ng/g (Notar ve ark., 2001)

Hongkong' ta 1.159 µg/g (PAH),

Meksika Salina Cruz limanı 3.2 µg/g, (Botello ve ark., 1998)

Kuzey denizinde Dogger Bank 160 µg/g,

Kuveyt 241 µg/g, 56.2 µg/g (1998),

Rhone deltası 2622 ng/g,

Avusturalya (Great Barrier Reef) (1978) 28 400 ng/g

Sidney Limanı 10-380000 µg/kg (McCready ve ark., 2000)

Karadeniz, Ukrayna sahil sedimentinde total hidrokarbon 2.1 – 310 µg/g,

Rusya federasyonu sahilinde 15 – 170 µg/g,

1.2.2.2.Türkiye sahilleri sedimentlerinde petrol kirliliği (Güven ve ark, yayınlanmamış çalışma)

İstanbul Boğazı 270 µg/g,

2000 yılı Karadeniz 3.3 mg/g, İstanbul Boğazı 6.2 mg/g, Marmara Denizi 5.3 mg/g,

2001 yılı İstanbul Boğazı 601.1 µg/g, Marmara Denizi 1mg/g,

2002 yılı İstanbul Boğazı 754 µg/g, Marmara Denizi 1.7 mg/g,

2003 yılı İstanbul Boğazı girişi 341.1 µg/g, Marmara Denizi 2.2. mg/g;

2004 yılı İstanbul Boğazı girişi 243.50 µg/g dir. Marmara Denizi (1995) 0.9 mg/g

Marmara Denizi (2004) 1.151 µg/g,

Batı Karadeniz sedimenti (2004) 262.01 µg/g, Doğu Karadeniz 863,8 µg/g

Çanakkale Boğazı µg/g (1996) : giriş 51.13 çıkış:338.76, (1997) giriş : 369.56 çıkış: 339.56 (Güven ve Ilgar, 2002),

Bu konuda yapılmış diğer çalışmalar:

Marmara Denizi 150 µg/g (Shimkus ve ark., 1993),

Karadeniz sedimentinde 5-37 µg/g, Ukrayna sahillerinde; Odesa, Tuna, Sochi limanında 54-490 µg/g, İstanbul Boğazı'nda 33-180 PAH konsantrasyonu İstanbul Boğazı civarında <50 µg/g (kuru ağırlık) bulunmuştur. Buna karşı Tuna kıyısında 638 µg/g , Odesa' da 635 µg/g, Sochi' de 368 µg/g, İstanbul Boğazı'nda 15.8-531 µg/g PAH bulundu (Readman ve ark., 2002).

1.2.2.3. Deniz sedimentinde petrol kirliliğine ait limit değerler

Deniz suyunda petrol kirliliği limiti 13 µg/L dir. Bir görüşte deniz suyunda UVF' de ölçülen petrol miktarı 1 µg/L için tipik deniz suyu, (bu önemsenecek bir miktar değildir), 5 µg/L' nin altında petrol kirliliği (sahilde) düşük değer olarak kabul edilir.

Total PAHs için açık denizde sınır 0.074 µg/L' dir .

Tanker yolu için bu sınır 500 µg/L' dir (Cripps,1992)

Sedimentte kıyı bölgesinde petrol kirliliği sınırı 10 µg/g (kuru ağırlık) dır (National Academy of Science, 1985).

1.3. Petrol Kirliliği Tayini

Petrol hidrokarbonları organik çözücülerde çözünür. Böylece deniz suyundan organik solventler ile ekstre edilir. Bunun için değişik solventler kullanılır. Petrol kirliliği tayini örneğe (hava, su, toprak, sediment) göre değişir.

1.3.1. Suda tayin

Belli miktar (800 ml- 3 L) deniz suyu alınır ayırma hunisine konur ve organik solventler ile ekstre edilir. Solvent olarak heksan, diklorometan (DCM), nadiren karbon tetraklorür kullanılır. DCM ile ekstraksiyonu UNESCO (1984) tavsiye eder. Bunun sebebi DCM'nin kaynama derecesinin düşük (35°C) olması ve böylece uçucu petrol hidrokarbonlarının distilasyon esnasında kaybının önlenmiş olmasıdır. Deniz suyundan ekstraksiyonda kullanılan solventin distilasyonu için adi distilasyon yapılır. Alçak baskıda (rotaevaporatör) uygulaması da literatürde kayıtlıdır. Fakat bu uçucu hidrokarbonların daha çok kaybına sebep olabilir. Adi

distilasyon uygulamasında distilasyon balonu ile soğutucu arasına deve boynu yerine koruyucu özel başlık (Dimroth başlığı) konur. Böylece uçucu hidrokarbon kaybı en aza indirilir. Su örneğinin analizinin 7 gün içinde yapılması istenir. Bekletilme halinde koruyucu olarak DCM ilave edilir.

1.3.2. Deniz sedimentinde tayin

Bu analiz için bu örneklerde bulunan deniz organizmalarına ait yağların giderilmesi gereklidir. Bunun için değişik yöntemler uygulanır:

a) Sediment önce %2-5 KOH/metanol, 8 saat geri çeviren soğutucu altında ısıtılarak sabunlaşmaya bırakılır.

b) Sediment organik solvent ile ekstraksiyondan sonra ekstrakt alkollü KOH (%2 - 5) ile sabunlaştırılır.

Her iki halde de sedimentin ekstraksiyonunda Soxhlet apareyi kullanılır.

Bu tayinde deniz canlısının veya sedimentin önce suyundan kurtarılması gereklidir. Bunun için: a) Etüv de 60°C' de kurutma, b) Liyofilizasyon, c) Susuz sodyum sülfat ilavesi yöntemi uygulanır.

Bu metotlardan etüvde ısıtma veya liyofilizasyon'da (freeze dried, dondurarak kurutmak) alçak baskıda çalışıldığından uçucu hidrokarbon bileşiklerinin uçma tehlikesi vardır. Etüvde kurutmada uçucu hidrokarbon bileşiklerinin keza uçması, kaybı mümkündür. Yaş metot ile çalışmada su miktarının sedimentteki su oranının farklılığı, sonuca etki eder.

Bu çalışmada kullanılan liyofilizasyon aletinde alçak baskıda çalışılır. Bu teknikte önce sediment dondurularak içindeki su buz haline getirilir, sonra alçak baskı ve düşük temperatürde donmuş su, buz halinden doğrudan doğruya sıvı fazını atlayarak buhar haline geçer. Liyofilizasyon işleminde birinci kademede temperatürün düşürülmesi halinde bir ötektik noktanın altına inilir. İkinci kademede buharlaşma alçak baskıda meydana gelir. Bu esnada temperatür iyi kontrol edilir ve donmuş kısmın erimemesine dikkat edilir. Metodun iyi çalışması için ötektik noktanın tayini ve en düşük ötektik temperatürde çalışılması gereklidir. Buzun süblimasyonu esnasında ölü ısı kaybını karşılamak için de çok düşük bir ısı takviyesi

gerekir.

Maddenin liyofilize edilmesinde temperatur -45°C civarındadır. Ekseriya önceden donma temperaturü için -45°C , -25°C veya -30°C civarı kullanılır. Liyofilizasyonda örneğin miktarı konulan kabın içindeki yüksekliği 0.5-2 cm arasında olmalıdır. Liyofilizasyonda uygulanan alçak baskı ise 0.005 mm'dir.

1.3.2.1.Sedimentten petrolün ekstraksiyonuna ait problemler

Bu ekstraksiyonlarda bir diğer konu sedimentte kükürt içeren (Benztiöfen v.d.) petrol komponentlerinin ekstraksiyon esnasında oksidasyona uğraması tehlikesidir. Bunun için sedimente çok az bakır tel veya bakır tozu ilave edilir. Böylece kükürtlü bileşiklerin bozulması engellenir.

Sedimentte genelde 20–40 g örnek ile çalışılır. Deniz canlısında örnek miktarı ise 10–40 g arasında değişir.

1.3.2.2.Soxhlet çalışma tekniği

Soxhlet ekstraksiyonu esnasında Soxhlet' in soğutucusundan kaçan solvent yanında uçucu petrol komponentlerinin kaybı problemi vardır. Bu konuda ise bir araştırma yoktur. Fakat Soxhlete konan solventin kaybı deney esnasında görülmekte ve hiçbir zaman Soxhlet' e konan miktar solvent geri alınamamaktadır. Bir diğer husus ekstraksiyon sonrası sedimentin tuttuğu solventin alınması için Soxhlet haznesindeki sedimente pres yapılarak geri alınmasıdır. Bütün bunların tam olarak başarılı olduğu söylenemez. Diğer bir husus sedimentin tane büyüklüğü petrolün adsorbsiyonunda önem taşır. Küçük taneler yüksek oranda petrol absorbe ederler. Bu sebepten sediment elenir ve belli boyutlara göre ayrılır ve bu ayrılan kısımlar üzerinde ayrı ayrı tayin yapılır.

1.3.2.3.Sediment üzerinde yapılan çalışmalar

Soxhlet metodu ile çalışmada örnek önce susuz sodyum sülfat ($\sim 20 - 30$ g) ve çok az bakır tozu ile karıştırılır. Susuz sodyum sülfat suyu çeker ve katı bir kütle oluşur ve bu Soxhlet apareyi haznesine konur. Solvent olarak 1) heksan – aseton (3:1), 2) heksan, 3) DCM, 4) heksan-metanol (8:2, 9:1) ile ön ekstraksiyonu takiben DCM ile ikinci bir ekstraksiyon yapılır ve süre 8 saattir bundan sonra süzülür, ayrılan organik faza tekrar susuz sodyum sülfat

eklenir ve sonra distillenir. Önceden hidroliz uygulanmamış ise alkollü potas ile geri çeviren soğutucu altında 2 saat ısıtılır, sonra üzerine 50 ml su ve 25 ml pentan ilave edilir. Petrol hidrokarbonları pentan fazına alınır ve distillenir, bakiye heksan ile alınır, belli hacme getirildikten sonra UVF'de intensitesi okunarak önceden çizilmiş standart eğri denklemine göre petrol miktarı bulunur. Kalan bakiye sabunlaştırıldıktan sonra GC/MS analizine tabi tutulur.

Diğer teknikler aşağıdadır.

a) 1 g sediment 50 cm³ lük bir erlende tartılır. 4 ml su ve 10 ml n-heksan ilave edilir. ½ saat karıştırılır, aktarılır ve 10 dak. 2000 rpm' de santrifüje edilir. Heksan fazı alınır ve kuru sodyum sülfat ile suyundan kurtarılır. 5 ml kalana kadar rotaevaporatörde distillenir ve UVF' de intensitesi ölçülür. Analizlenen örnek sediment kurutulur, tartılır ve kuru ağırlık üzerinden petrol miktarı hesaplanır.

b) Sediment 50°C' de 8 saat kurutulur sonra Soxhlet'te %50 n- heksan – DCM karışımı ile ekstre edilir. 5 µg n-oktadesen ve 5 µg 9-10 dihidroantrasen internal standart olarak ilave edilir. Kükürt giderme için aktive edilmiş bakır kullanılır. Alumina ve silicagel kolon kromatografisi ile alifatik aromatik fraksiyonlar ayrılır. GC veya GC/MS' de analize edilir.

c) Sedimentin yüzeyinden 1 cm lik kısım spatula ile alınır. Ekstraksiyon için sediment suyundan kurtarılır. 5 g örnek % 25 DCM/heksan – metanol içinde (1:1) karışımı ile Soxhlet de ekstre edilir. Ekstrakt DCM- heksan ve metanol – su tabakası ayrılır. DCM – heksan fazı alınır ve sabunlaştırarak yağı uzaklaştırılır. UVF ve GC/MS ile tayin yapılır.

d) Sedimente ultrasonik ekstraksiyon tekniği uygulanır. Bunun için çözücü olarak heksan, heksan- propanol (4:1) kullanılır.

e) İSO 3735:1999' a göre tayin (Anon, 1999) Bunun için özel ekstraksiyon kafesine bağlı soğutucu içeren özel aparey içerisinde ekstraksiyon yapılır. Ekstraksiyon için toluen kullanılır.

1.4. Petrol Kirliliği Miktarı Tayin Teknikleri ve Teşhiste Kullanılan Aletler

Petrol hidrokarbonlarının konsantrasyonunun tayini için UV spektrofotometri (UVF), gaz kromatografisi (GC), Gas/Mass spektrometresi (GC/MS), yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (High performance liquid chromatography, HPLC) en çok kullanılır. Ayrıca bu aletlerden GC/MS ve HPLC-MS aletleri petrol komponentlerinin teşhisi için de kullanılır.

1.4.1. Ultraviole - Fluorospektrofotometre (UVF)

UVF total hidrokarbon konsantrasyonu (THC) tayininde çok kullanılır. Bu polisiklik bileşiklerin UVF de fluoresansının ölçümüne dayanır. Ölçme 310 / 360 nm (ex/em)' de yapılır. UV fluoresans intensitesi hidrokarbonun oksidasyona uğraması sonucu (OH, CO, CHO, grubuna dönüşme) halinde azalır. UVF' de tayin için kullanılan ex/em'ler: 310/ 360 (ex/em) ham petrol, 280 / 327 (ex/em) fuel oil destilla, 380 / 430 (ex/em) petrolün oksidasyon ürünlerinin tayininde kullanılır. Analizlenen örneğin; oksidasyona uğramaması istenir. Bu halde fluoresans azalır ve ölçüm hatalı olur. Örneğin oksidasyon ürünü, fluorenone' un fluoresans kuantumu fluoren'den 20 defa azdır. Fluoren' e ait bu durum bütün bu aromatik hidrokarbonlar için benzerdir.

UVF' de petrol tayininde standart eğri çizimi için esas alınan standart (referans) materyal ham petrol veya krisendir. Ham petrol ile tayinde her ülkenin petrolüne göre farklı sonuçlar alınır. Hatta bir ülkede üretilen petrolün cinsi, tipi (heavy, medium, light) yanında, krisen miktarı, üretim tarihi tayin için önemlidir. Bunlar hidrokarbon içerisinde yapısal değişikliklere sebep olur. Bu sebepten standart eğri çiziminde aynı ülkeden ithal edilen petrollerden zaman içinde farklı sonuçlar alınır. Bunun için zaman içinde ithal edilen petrol üzerinde devamlı tayin yapılmalıdır.

Diğer bir yöntem petrolün içinde bulunan krisen, kullanılarak standart eğri çizimidir. Buna dayanarak miktar tayini sonucu ise çok tartışmalıdır. Bu ham petrol standartına göre çok farklı sonuç (20 kat daha düşük) verir (Emara ve ark., 1998; Badawy and Al –Harty, 1991; Abdullah ve ark., 1996; Ünlü and Güven, 2001). Denizi kirleten ham petrolün cinsi, menşei ve her seri üründe krisen miktarında farklılıklar vardır ve bu sebepten sonuçlar farklı olur.

Sonuçta hangi standart madde kullanılırsa bunun raporda belirtilmesi gereklidir. Örneğin İran, Irak petrolüne ait equivalent veya krisen equivalent şeklinde belirtilir. En uygun teknik,

örnekteki petrol kirliliğinin UVF ile tayininde o bölgeye nakledilen veya o bölgede kullanılan ham petrolü referans materyal olarak kullanılmalıdır (Erhardt ve Buns, 1993).

Tayinde diğer bir hatada ekstraksiyon için kullanılan çözücüye aittir. Bu husus yukarıda belirtildi. Bunun için pentan, heksan, DCM ve diğer çözücüler kullanılır. Burada UNESCO (1984) DCM'yi tavsiye eder, bu sebepten DCM kullanılmalıdır.

1.4.1.1. UVF, Ultraviole fluoresans spektrofotometreye ait bilgiler (Gezgin, 2005)

Bazı organik maddeler fluoresans sisteminde uyarılarak temel enerji seviyelerinden bir üst düzeye geçerler, fakat bu seviyede fazla durmazlar, tekrar temel seviyeye geçerken fluoresans bir ışımaya gösterirler.

Bu aletlerde uyarılmayı Xenon lambadan çıkan ışın yapar. Işın örnek hücrenin üzerine geçerken uyarımı yapar ve bundan sonra uyarılan örnek farklı dalga boylarında ışımaya yapar, sonra hücreye 90° lik açı ile yerleştirilen detektöre gelir ve belli dalga boyu seçilerek intensitesinin ölçümü yapılır ve sonra evvelce bu maddeye ait standart eğri denkleminde örnekteki miktar tayin edilir.

1.4.2. Gaz Kromatografisi (GC) / Gaz - Mass Spektrometresi (GC/ MS)

Bunun için GC veya GC/MS aletlerinde değişik kolonlar kullanılarak analiz yapılır. Bu teknik ile kalitatif ve kantitatif tayin yapılabilir. GC'de kalitatif tayinde referans maddelere ihtiyaç vardır. Bunlar ile petrol komponentlerinin Rt'lerinin tayini yapılır ve bunun örnekteki uygunluğu incelenir. GC/MS'te ise aletin hafızasındaki spektrumlar ile örneğin spektrumlarının karşılaştırılması yapılır. Buna ek olarak referans maddenin spektrumları da incelenerek karar verilir. Çalışma esnasında örneğe kontrol için değişik internal standartlar ilavesi önerilir.

Gaz kromatografisinde uçucu solvent içindeki madde aletin kolonundan geçerken taşınır ve sıralanır. Bunun için itici gaz, hareketli faz olarak N₂, He veya H₂ gibi gazlar kullanılır. Sabit faz ise kolon içindeki inert yapıda katıdır.

Uygulamada uçucu solvent içinde çözündürülmüş madde bu dolgulu kolonlara 20 µL, kapiler kolonlara ise 1-5 µL arası verilir.

Enjektör split ve splitless olmak üzere iki farklı şekilde çalışabilir.

Enjeksiyon bloğunda enjeksiyonun yapıldığı 'liner' ve onu çevreleyen ısıtıcı vardır.

Kolonlar: Genel olarak kapiler ve dolgulu olmak üzere iki farklı kolon tipi vardır. Dalgulu kolonlar sıvı sabit faz ile kaplanmış, küçük çaplı, inert, dolgu maddelerinden oluşur. Genelde boyları 1.5 –10 m ve iç çapları 2-4 mm arasında değişir. Bu kolonlardan petrol için kullanılan: Polidimetilsiloksan OV-1, SE-30, max. sıcaklık 350 °C, Genel amaçlı apolar faz, hidrokarbonlar için uygundur.

Kolonu ısıtmak için fırın kullanılır Hassas ve tekrarlanabilir çalışmalar için kolon sıcaklığı hassas bir şekilde kontrol edilir. Burada kolon fırını sıcaklığı sürekli veya kademeli olarak artırılarak ayırıştırma sağlanır.

Dedektörler: Gaz kromatografisi sistemlerinde bir çok dedektör kullanılabilir. Farklı dedektörler farklı seçicilikler sağlarlar. Seçici olmayan dedektör taşıyıcı gaz dışında tüm bileşiklere cevap verir. Seçici dedektör belli yapılardaki, (kimyasal ve fiziksel özelliklerdeki) bileşiklere cevap verirken, spesifik dedektörler ise tek bir kimyasal bileşiğe cevap verir.

Alev İyonizasyon Dedektör (FID): FID dedektörü çalışmada iyon haline geçen bileşikler kollektor denilen elektrodla çarparak sinyalin oluşmasını sağlar.

Elektron Yakalama Dedektörü (ECD):Elektron yakalama dedektörü genellikle halojen, sülfür ve nitro grubu içeren elektonegatif içeren bileşiklere uygun bir dedektördür.

Termal İletkenlik Dedektörü (TCD): TCD dedektör kolon çıkışında dedektöre gelen örneklerin ısı iletkenliğinin değişimini ölçmeye dayanan bir dedektördür .

Alev Fotometrik Dedektör (FPD):Çevre analizlerinde kullanılan bu dedektör kükürt ve fosfor içeren bileşiklere karşı seçicidir. Özellikle fosfor içeren pestisidlerin analizinde oldukça fazla kullanılır

Kromatografi sistemlerine bağlı dedektörlerin haricinde kütle spektroskopisi de bu sisteme bağlanabilir. Kromatografi sistemlerinde çok iyi ayrılan maddeler Kütle spektroskopisinde

kolaylıkla tanınabilir. Bunlara ait hafızada, GC/MS'in kütüphanesinde, 275.000 maddenin spektrumu kayıtlıdır.

GC/MS sistemleri kendi içinde üç bölümden oluşur bunlar sırası ile;

1. Örnek Kısmı (Gaz Kromatografisi)
2. İyonlaşma Bölümü (APCI, ESI ve APPI problemler, EI, CI)
3. Kütle analizörü (Quadropol, İyon Trap, TOF)

GC/MS sistemlerinde kullanılan İyonlaşma teknikleri aşağıdadır.

Quadropol analizör: Yüksek voltaja dayanıklı 4 metal çubuktan oluşan bir sistemdir. Uygulanan voltaja göre küçük veya büyük kütle sayısına sahip iyonlar quadropolün içinden geçerek dedektöre gelirler. Sabit bir voltaj uygulanırsa sadece istenilen iyon quadropolden geçer, bu tekniğe SIM (Selective İonization Method) denir.

Eğer voltaj bir zaman programı ile yavaş yavaş artırılarak uygulanırsa bir çok iyon quadropolden geçer, bu tekniğe SCAN (tarama) denir.

Vakum pompaları: Bunlar gaz fazın katı faz içeren kolondan geçmesini hızlandırır. Dakikada vakumda pompa hızı litre (l pm) dir. Farklı pompa tiplerinin pompalama hızları pompanın fiziksel büyüklüğüne göre değişir.

Kütle spektrometresi iyonizasyon metodları: Elektronik Etki İyonizasyon (EI); Elektron iyonizasyon kaynağı, gaz fazındaki atom veya molekülleri iyonize etmek için genelde tungsten filament vasıtasıyla üretilen elektron akımını kullanır. Akımdaki bir elektron analit atomundan veya molekülünden bir elektron kopartarak iyonları oluşturur. Kimyasal iyonizasyon (CI), analit molekülleri ile reaksiyona girerek proton veya hidrit transferi sağlayan reaktif iyonlarını kullanır.

Reaktif iyonları, iyonizasyon kaynağına, analite göre yüksek miktarda metan iyonları gönderilmesiyle meydana gelir. Elektron çarpışması ile oluşan iyonlar, metanla reaksiyona girerek tayine yardım ederler.

1.4.3. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)

Bu çalışmada HPLC kullanılmamasına rağmen genel teknikler arasında olması dolayısıyla burada kısa bilgi verilmiştir

HPLC aletinde PAHs tayini için floresan detektörü ilavesi gereklidir. PAH için C₁₈ ve Ultraspher – ODS(150* 4.6 mm, 5 µm) kolonu kullanılır. Mobil faz : metanol – su, 80: 20, elusyon 1ml/ 1 dak, UV 254 nm’ de izlenir.

HPLC ile tayinde buna kombine olarak katı faz ekstraksiyonu (Solide Phase Extraction, Spe tekniği) kullanılır. Bu tekniğin kullanılması HPLC’ de tayinin hassasiyetini arttırır.

1.5. Alifatik ve Aromatik Grup Petrol Hidrokarbonlarının ayrılması

Bu ayırım kolon kromatografi ile yapılır. Bunun için değişik adsorbanlar kullanılır. Burada kullanılan kolonlar : Alumina 90 active/neutral, Alumina Woelm asid, Fluorosil’dir. Elusyon; n- heksan, % 20 DCM- heksan içinde veya %50 DCM - heksan içinde olmak üzere 3 ayrı solvent ile yapılır. F₂ ve F₃ fazı aromatik hidrokarbonları içerir. Bu eluatlar 1 -2 ml’ ye kadar distillenir ve son olarak da 0.1 ml’ ye saf azot gazı akımı ile düşürülür ve GC/MS’ te analiz yapılır.

1.5.1 Petrol kirliliği orijininin tayininde kullanılan yöntemler

Hidrokarbon bileşiklerinin doğada biogenik, antropogenik veya geokimyasal olarak bulunduğu yukarıda belirtilmiştir. Biogenik kaynak, bitki (kara, deniz) veya deniz canlılarınca (balık, zooplankton v.d.) sentez sonucudur. Bunlarda C₂₅, C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ karbon alkanları hakimdir. C₁₅, C₁₇, C₁₉ ve C₂₁ alkanları başlıca alg, zooplankton ve balıkta bulunur. Alglerde ayrıca C₂₁ mono-hexa olefinler mevcuttur. Pristan ve ftadienler, C₂₀ mono ve di olefinler zooplankton ve balıkta bulunur.

Antropogenik kaynaklı hidrokarbonlar, n-alkan 1:1 veya bu orana yakın olarak çift ve tek karbon alkanları mevcuttur. Burada kompleks bir karışım vardır. Yüksek karbon sayısına sahiptirler ve çözünmeyen kompleks karışım (Unresolved Complex Mixture – UCM) sinyali verirler.

Geokimyasal kaynaklı hidrokarbonlar, eski sedimentte organik maddelerin dönüşümü sonucu oluşurlar. Yalnız tespit edilen hidrokarbon konsantrasyonu düşüktür. Bu maddelerden fenol, aldehidler ve lignin'in parçalanması ile ortaya çıkar.

Sonuç olarak bazı hidrokarbonlar deniz canlılarınca oluşturulurlar. Yalnız aromatik grup hidrokarbonlar özellikle PAH bileşikleri petrole ait karakteristiklerdendir. Ayrıca C_{27} - C_{33} ve daha büyük n- alkanlar petrolde bol miktarda bulunur.

Deniz ve kara organizmaları genel olarak tek karbon zinciri n- alkanları sentez ederler. Bunlardan deniz organizmaları kısa zincir n- C_{15} – n- C_{21} arasını, buna karşı kara bitkileri uzun zincir n- C_{23} – n- C_{33} arası alifatik hidrokarbonları üretir. Petrol alkanlarında sayısı çift (even) ve tek (odd) zincir için bir seçim göstermez. Yalnız isoprenoidlerden pristan (C_{19}) ve fitan(C_{20}) petrolün menşinin ayırımında bir farklılık gösterir. Pristan zooplankton lipidleri için karakteristiktir. Petrol ile kontamine olmayan sedimentte fitan bulunmaz, fitan'ın sedimentte bulunması petrol kirliliğine işarettir. Buna karşı polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) doğal ürün olarak organizmalarda çok düşük konsantrasyonda bulunur. Bu sebepten PAH' ın su ve sedimentte bulunuşu antropojenik oluşum için iyi bir işarettir. Bunlar ancak petrolde bulunurlar. Ayrıca PAH'ın alkil deriveleri ham petrol girdisini belirlemede önemli işaret olarak kullanılır. Zira bunlar yalnız petrolde bulunurlar.

1.5.2. Petrol kirliliğinin menşini tayinde kullanılan yöntemler

Bunun için alifatik gruptan Pr/Ph, C_{19}/C_{20} , C_{17}/Pr , C_{18}/Ph , C_{13}/C_{12} oranları kullanılır. Pr/Ph oranının 1' den küçük olması halinde ortama eksogenik petrol bulaşmasını gösterir. C_{17}/Pr oranı algelerde yüksektir (2 – 100) ve fitan, petrolle kirli olmayan algde bulunmaz. C_{18}/Ph oranı örneğin isoprenoid'ce zengin olmasını gösterir ve bu oranda düşük değerler petrol kirliliğine işarettir. N- oktadekan dallı fitandan çabuk oksidasyona uğrar. C_{13}/C_{12} oranının keza < 1 petrol bulaşmasını belirler. C_{18}/Ph oranı: n- oktadekan, n- C_{18} ' ın, fitan' a göre düşük konsantrasyonda olması mikrobiyal parçalanmanın yüksek olmasına işarettir. n- C_{19} , n- C_{21} diesel oil kirliliğini gösterir. n- C_{27} , n- C_{29} ve n- C_{31} yüksek bitkilerden, C_{17} alkan Cyanobacteria' dan gelir. Ayrıca alkil indan/alkil fluoren oranının düşük olması fotooksidasyona işarettir (Ehrhardt ve Burns, 1993; Fayad ve Overton, 1995).

1.5.2.1. Seçimli Karbon İndeksi CPI (Carbon Preference Index)

Bu petrolde alifatik tek (odd), çift (even) sayılı hidrokarbonların oranıdır. Değişik şekillerde hesaplanabilir. Karbon sayısı 20 – 34 arası alifatik hidrokarbonlara ait bu oranlamada değişik formüller kullanılabilir.

1.5.2.2. Petrol kirliliğinde orijin tayini: Parmak izi (Finger Printing) (Davies ve Tibbets, 1987)

Bu metot petrolün orijin tayini için çok kullanılır. Bunun için petrolün içindeki maddelerden; alkil dibenztiofen (DBT), alkil fenantren (PH), steranlar, triterpenler kullanılır.

Bunun için yukarıda tarifi yapılan Seçimli İyon İzlemesi (Selected Ion Monitoring) tekniği kullanılır

Kükürtlü aromatik (tiofenik bileşiklerden benztiofenler, dibenztiofenler ve naftobenzotiofenler) bileşiklerin GC/MS, GC/HR kromatogramlarındaki pikler dizisindeki lineerliğin mukayesesi yapılarak bu tayin gerçekleştirir.

Halkalı alifatik gruptan C_{29}/C_{30} 17 α (H) hopan oranı ve aynı şekilde C_{29} $\beta\beta/ C_{29}\alpha\alpha$ steran oranıdır. Parmak izi petrolün orijini tayininde temel bir teknik olarak kullanılabilir.

1.6. Petrolün petrojenik/ pirolitik orijinli oluşunun tayini

Deniz sedimentinde kirliliğin petrojenik veya pirolitik (yanma sonucu) olup olmadığının tayini için fenantren/antrasen (P/A), fluorantren/ piren (Fluo/Py) krizen/benzo(a)antresen (Chry/BaA) oranları kullanılır. Pirolitik orijin için düşük fluo/ Py ve yüksek P/A oranı karakteristiktir (Baumard ve ark. 1996;)

1.7. Denizde petrolün degradasyonu, kaybı

Petrol denizde; uçma (Evaporasyon), ışık etkisi ile oksidasyon (Fotooksidasyon) (Lehto ve ark. 2003), çökme (Sedimentasyon), Mikrobiyal dönüşüm degradasyon (Biodegradasyon), kuma absorpsiyon / adsorpsiyon / sorpsiyon ile eksilir veya kaybolur. C_{12} < olan petrol komponentleri ilk 8 saatte tamamen kaybolur. Aromatiklerden benzol ve naftalen ise uçucudur. Genelde halkalı grubun alkil deriveleri daha az uçucudurlar. Oksidasyon ile –OH

grubu –CO ve –CHO ‘ ya dönüşür.(Erhardt ve Burns,1993)

Işık etkisiyle (fotooksidasyon sonucu), 1 – heksan’ dan n – hekzanol, heksanoik asit meydana gelir. Aromatik bileşiklerde ise kinonlar teşekkül eder. Fotooksidasyon sonucu alkili gruptan meydana gelen dönüşüme örnek asetofenon ve alkil asetofenon, indonenler (=indannon + alkil indanon), fluon (= fluoren + alkilfluorenon)dur.

1.7.1 Petrolün denizde kaybı /sedimentte parçalanması

Su yüzeyinde 2.5 µm kalınlığındaki petrol 100 saatte gün ışığında parçalanır. Denizde petrol parçalanması 30 – 350 g/m³/ yıl olarak hesaplanmaktadır.

Petrol denizde değişik alana dağılır ve bir kısmı su yüzeyine, atmosfere diğer bir kısmı su kolonuna ve sedimente geçer. Çökme, askıdaki katı maddeye yapışarak olur ve dansitesi dolayısı ile çöker ve sonuçta petrol kuma, sedimente çökme sonucu tutunur. Bu şekilde sedimente tutunan petrol, sedimentin yapısına göre zayıf veya kuvvetli adsorbe olur. Bunun sonucu serbest hale geçişi, deniz suyuna geçişi ya çabuk olur veya gecikir. Sedimentte/partiküle kuvvetli tutunan petrol burada mikrobiyolojik dönüşüme uğrar. Çökme genelde ağır petrol ürünlerinde görülür. Parçalanmada suda çözünürlük önemlidir. Naftalen, alkil naftalen, tetrahidronaftalen ve benzenden daha fazla suda çözünür. Petrolün bozunmasında (degradasyon) bakterilerin rolü büyüktür. Bunlardan bazılarının adı aşağıdadır:

Flavobacterium sp. ,Corynebacterium sp.

Azetobacter: Clostridium, Treponema, Rhodotorula, Burkholderia, Pseudomonas

*Brevundimonos: Acinobacter, Serratia Cyanobacteria, Corynebacterium sp.,Arthrobacter sp., Cyclothyrium sp. Cryphonectria parasitica, Ceriporiopsis subvermispora, Fusariummoniliformes, Mycobacterium spp., Sphingomonas spp., kırmızı mantar cinsleri.*Bunlar n– heksadekan’ı ve α – metilnaftalen’i parçalar.

Mikrobal parçalanmayı n- C₁₇ / pristan ve n- C₁₈ / fitan oranı gösterir. Bu şekilde degradasyonu belirlemek için bu oranlar birer indikatördür. Mikrobal degradasyon sonucu (C₁₇ / Pr), n – oktadekan /Fitan (n₁₈/Ph) oranı ortamda süratle azalır. Ayrıca dibenztiöfen ve C₁ – dibenztiöfen incelenmesinde dibenztiöfen süratle parçalanır, keza metil dibenztiöfen, 4-

metil dibenztiöfen ve 2/3 – metil dibenztiöfen izomerleri süratle parçalanırlar. Bunların parçalanma süresi 24 – 72 sa tir. Alkil benzenlerin 261 günde büyük kısmı biodegrade olur. Naftalen 2– metil naftalenden 3 – 4 defa daha hızlı parçalanır. C₃ naftalen, C₂ ve C₄ derivesine nazaran daha çabuk parçalanır.

1.8.Petrolün Toksik Etkisi

Petrolün toksik grubu PAH bileşikleri ve bu arada benzopiren en önemli komponentir. Benzopiren suda 0.001 µg/L çözünür, kansinojen olduğu yukarıda belirtilmiştir.

Deniz canlıları için % 0.01 fuel oil toksiktir.

Marmara denizi sedimentinde benzopiren yanında 0.92 – 5.6 ng/g benzoperilen bulundu (Shimkus ve ark., 1993), bunların her ikisinde karsinojendir.

Naftalen Akdeniz ülkeleri için tehlikelidir, anemi yapar, akciğere zarar verir ve deney hayvanında katarakt yapar .

Naftalen ve fenantren balıklarda benzen, toluen ve ksilene göre daha toksiktir. PAH deniz organizmalarında özellikle omurgasızlarda yığışır. Bu arada denizde petrol kirliliğini gidermede kullanılan dispersanlarında deniz canlılarına toksik etkisi vardır.

Tablo 1. Petrol komponentlerinin kanser yapma durumu (Güven,2005)

Tek aromatik gruptan:	Benzen, Toluen	+
İki halkalı :	Naftalen	-
Üç halkalı :	Fenantren	-
	Antrasen	-
	7,10 dimetil antrasen	+
Dört halkalı :	Piren	-
	Benz(a)antrasen	+
	Krisen	0/+
	Fluoranten	+
Beş halkalı :	Benzo(ghi)perilen	+
	Benzopiren	+
Yedi halkalı :	Coronen (halkalardan biri aromatik değil)	0/+

1.9 Sedimentte kurutma ve ekstraksiyonda distilasyon tekniklerinin petrol kaybı üzerine etkisi

Bu konuda literatürde fazla bilgi yoktur. Yalnız liyofilizasyon tekniğinde PAH bileşiklerinin kaybının %2 yi geçmediği kayıtlıdır (Raoux, 1991). Farrington ve ark. (1986) liyofilizasyon tekniğiyle midyelerde yapılan çalışmalarda 2- ve 3- halkalı aromatik hidrokarbonların kaybına işaret etti.

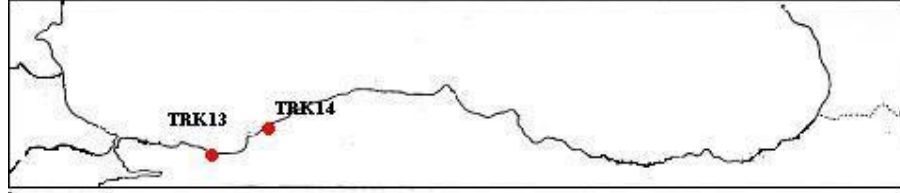
Distilasyon uygulamasında adi veya rota distilasyonu tavsiye edilmektedir. Fakat bu iki teknik sonucu petrol kaybı hakkında literatürde bir araştırmaya rastlamadık.

II. MATERYAL ve METOD

2.1. Materyal

2.1.1.Sediment

Bu çalışmada sedimentin değişik yöntemle ekstraksiyona hazırlanmasının petrol kirliliği sonuçları üzerine etkisi incelendi. Bunun için Karadeniz'den iki istasyondan; TRK13, TRK14 istasyonlarından alınan sediment örnekleri üzerinde çalışıldı (Şekil 1). Bu istasyonların seçilmesinin sebebi petrol kirliliğinin fazla oluşudur.



Şekil 1. Örnek alınan istasyonlar

Örnek alma tarihleri ve alınan derinlikler aşağıdadır.

TRK13 02.10.2005, 23 m

TRK14 02.10.2005, 51 m

Sediment örnekleri ARAR gemisi tarafından van Grap aleti ile alındı. Cam kavanozlara konulan örnekler analize kadar derin dondurucuda saklandı.

2.1.1.1. Sedimentler üzerinde yapılan çalışmalar

Yukarıda belirtilen şekilde alınan ve derin dondurucuda saklanan sediment örnekleri deney öncesi oda sıcaklığına getirildi, tahta kaşıkla karıştırılarak homojen hale getirildi ve her örnekten belirli miktar tartıldı.Çalışmada iki defa Soxhlette ekstraksiyon yapıldı ve buna ait ayrıntı aşağıda verildi.

2.1.2. Kullanılan ölçüm aletleri ve kimyasallar

2.1.2.1. Ölçüm aletleri

Ultraviole Floresans Spektrofotometresi (UVF) (Shimadzu RF 1501)

Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometresi (GC/MS) (HP 6890)

2.1.2.2. Cihazlar

Liyofilizasyon aleti (Snijders Tilburg, Holland, Type 2040)

Rotaevaporator (Buchi)

Soxhlet apareyi

Distilasyon aletleri Dimroth başlıklı

Cam malzemeler (havan,armut balon, desikatör, balon jojeler, pipet, huni, erlen, beher).

2.1.2.3. Kullanılan kimyasallar

Diklorometan (Merck)

Heksan (Merck)

Metanol (Lab Scan)

Sodyum sülfat (kuru) (La Chemia)

2.2. Metod

2.2.1. Sedimentler üzerinde yapılan çalışmalar

Yukarıda belirtilen şekilde alınmış ve derin dondurucuda saklanmış sediment örnekleri deney öncesi oda sıcaklığına getirildi ve her numuneden 20' şer gram üç adet tartıldı. TRK 13 nolu örnekten ise 2x20 gram tartıldı. Sodyum sülfatlı çalışma iki defa Soxhlette yapıldı ve buna ait ayrıntı aşağıda verilmiştir.

Tartılan örnekler üzerinde 4 ayrı işlem yapıldı. Bunlar:

1. Etüvde 60 °C' de kurutmadan sonra Soxhlet'te ekstraksiyon, adi distilasyon
2. Liyofilizasyon aletinde kurutmadan sonra Soxhlet'te ekstraksiyon , adi distilasyon
- 3.Sodyum sülfat ilavesi ile suyundan kurtarma sonrası Soxhlet'te ekstraksiyon
 - 3.1. Ekstraktın adi distilasyona tabi tutulması.
 - 3.2. Ekstraktın rotaevaporatorde distilasyonu

1. Bu çalışmalarda etüvde 60 °C' de sabit ağırlığa gelene kadar tutularak örnek suyundan kurtarıldı. Bunun için zaman zaman örnek etüvden alındı, desikatörde bekletilerek soğutuldu ve tartıldı.

2. Liyofilizasyon aletine uygulamadan önce örnek 5 gramlık kısımlara ayrılarak beher içerisinde derin dondurucuda -30 °C' de donduruldu. Bu şekilde hazırlanmış olan örnek

liyofilizasyon aletinin özel bölümüne yerleştirildi. Liyofilizasyon aleti önce – 50 °C' ye kadar soğutuldu. Bunu takiben aletin vakumu devreye kondu. Alınan örnek tartıldı ve desikatöre kondu.

3. Yaş örnek 2x20 g kuru sodyum sülfat ile karıştırıldı ve desikatöre kondu. Her ikisi Soxhlette ayrı ayrı ekstre edildi.

Yukarıda belirtilen 1 ve 2 nolu teknikle hazırlanan kuru sediment örneği Soxhlet cihazında 8 saat 2 defa ayrı solvent ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Soxhlet ekstraksiyonunda çözücü olarak önce DCM-metanol (80:20), sonra yalnız DCM kullanıldı. Kullanılan çözücü miktarı 100'er mL'dir. Bu iki ekstraksiyon sonunda ele geçen ekstrakt kuru sodyum sülfat ile muamele edildi ve süzüldü. Soxhlet'te kalan sediment çelik plak presle bastırılarak sıkıldı ve tuttuğu solventin tamamının alınmasına çalışıldı. Ayrılan kısım 35 °C 'de su banyosu üzerinde distillendi. Distilasyon sonucu ele geçen bakiye heksan' da çözündürüldü ve aynı solvent ile 10 mL' ye tamamlandı. UVF' de 310 /360 (ex / em) nm' de intansitesi okundu ve evvelce referans ham petrole göre çizilmiş standart eğrinin denkleminde sedimentin içerdiği petrol miktarı saptandı.

Kuru sodyum sülfat ile suyundan kurtarılan 3 nolu teknikte sediment örneği Soxhlet ekstraksiyonu takiben sodyum sülfat ile muamele edildi ve ekstraktın adı distilasyona UVF'de incelemeden sonra kalan kısım rotaevaporatörde distillendi. Böylece rota'da distilasyon tekniğinin sonuca etkisi incelendi.UVF' de tayin sonucu kalan bakiye GC/MS analizinin yapılması için hidrolize edildi sonra GC/MS' e uygulandı.

2.2.2. UVF'de tayin

Bu incelemede farklı tarihlerde Türkiye'ye ithal edilen Rusya Federasyonu (Türki Cumhuriyetler dahil) petroleri kullanıldı. Bu örnekler Tüpraş' tan alındı. Bunların standart eğrileri ayrı ayrı incelenerek tayin edildi. Standart eğri çizimi için kullanılan ham petrolün geliş tarihi, etiket kaydı ve UVF' de tayinde kullanılan konsantrasyonları aşağıdadır.

1. REB oil (26.02.2005)
0.32-1.28 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.
2. REB oil (08.06.2005)
0.32-1.28 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.

3. REB oil (20.06.2005)
0.5-1.5 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.
4. SEB (Rusya) (17.04.2005)
0.4-1.2 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.
5. Siberian light (24.04.2005)
0.47-1.18 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.
6. Siberian light (18.06.2005)
0.36-1.44 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.
7. Rusya (2003)
0.25-1.5 µg/mL kons. arasında standart eğri çizimi yapıldı.

UVF de tayinde, sonuçlar yaş ve kuru ağırlık üzerinden hesaplanarak verilmiştir. Yaş teknikte, tartılan yaş sediment miktarı üzerinden hesaplanmıştır. Kuru teknikte ise Soxhlet ekstraksiyonu sonrası sediment Soxhlet'ten alındı ve sabit ağırlığa gelene kadar içerdiği solvent açıkta bekletilerek uçuruldu ve tartıldı. Bu son tartılan ağırlık üzerinden petrol kirliliği hesabı yapıldı.

UVF' de tayin sonucu kalan bakiye üzerinde GC/MS analizi yapıldı.

2.2.3. GC/MS'de tayin

UVF' de ölçümden sonra kalan kısımdan 2µL alındı ve enjekte edildi.

GC/MS' te yapılan çalışmaya ait şartlar:

GC/MS	HP 6890
Mode	: Split
Gaz	: Helyum
Kolon	: HP 190915-433, 325 ⁰ C max HP-5MS 5%Ph Me Siloksan
Kapiller	: 29.5mx250umx0.25um nominal
Basınç	: 7.25psi
Akış	: 1.0 mL/min
Ortalama hız	: 37cm/sec
Çalışma süresi	: 40 dak.
Başlangıç temp.	: 40 ⁰ C
Son temp.	: 280 ⁰ C

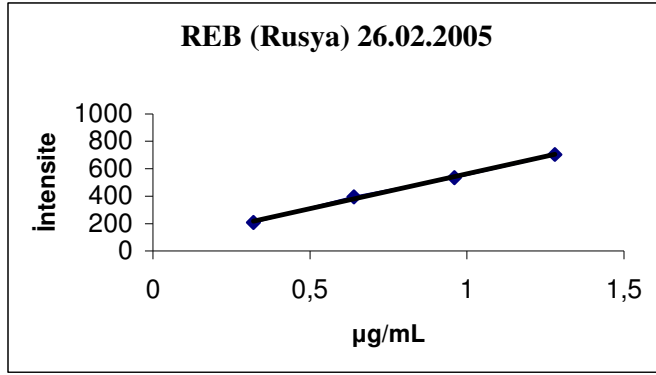
III.BULGULAR

3.1. UVF Sonuçları

UVF' de Rusya Federasyonu ham petrolünün standart eğri denklemleri aşağıdadır. Tüpraş tarafından ithal edilen Rusya' ya ait ham petrolünün referans materyal olarak kullanılma sebebi Türkiye Boğazlarından genelde Rusya ham petrolünü taşıyan tankerlerin geçmesi ve dolayısı ile kirlilik kaynağının buna ait olmasıdır.

Bu çalışmada kullanılan petrol örneklerinin standart eğrileri ve denklemleri aşağıdadır.

1.REB oil (26.02.2005) standart eğrisi



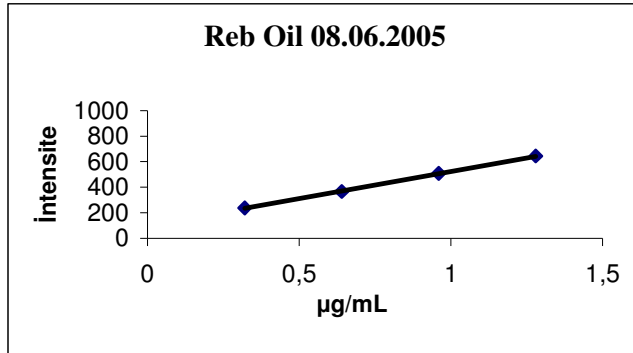
Şekil 2. REB oil (26.02.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 509.37x C + 53.06$$

$$r^2 = 0.9986$$

2.REB oil (08.06.2005) standart eğrisi



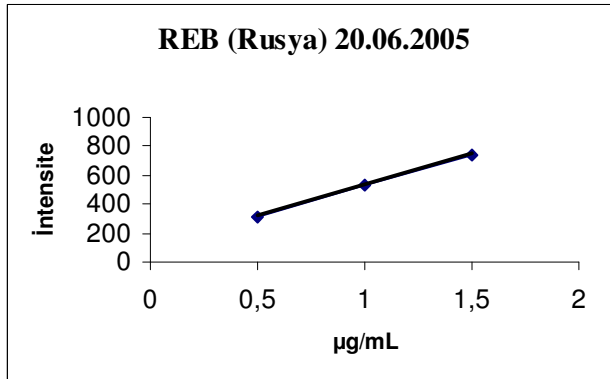
Şekil 3. REB oil (08.06.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 425.40xC + 98.641$$

$$r^2 = 0.9998$$

3.REB oil (20.06.2005) standart eğrisi



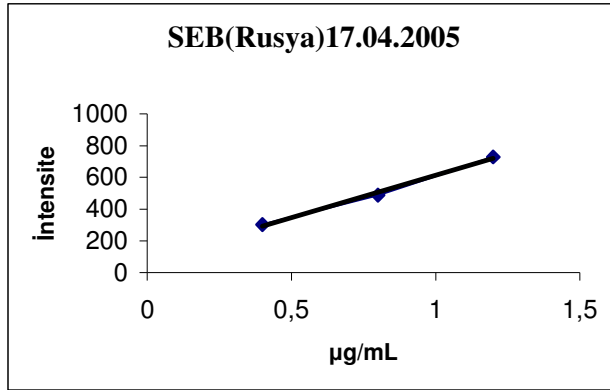
Şekil 4. REB oil (20.06.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 428.96xC + 104.28$$

$$r^2 = 0.9999$$

4. SEB (Rusya) (17.04.2005) standart eğrisi



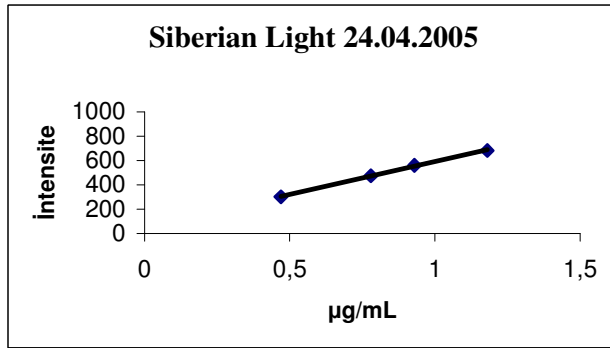
Şekil 5. SEB (Rusya) (17.04.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 534.51xC + 79.187$$

$$r^2 = 0.9971$$

5. Siberian light (24.04.2005) standart eğrisi



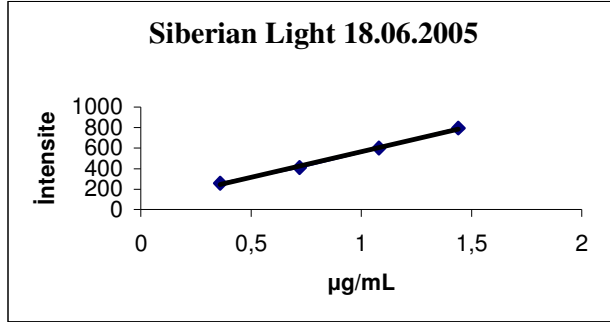
Şekil 6. Siberian light (24.04.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 539.24xC + 51.837$$

$$r^2 = 0.992$$

6.Siberian light (18.06.2005) standart eğrisi



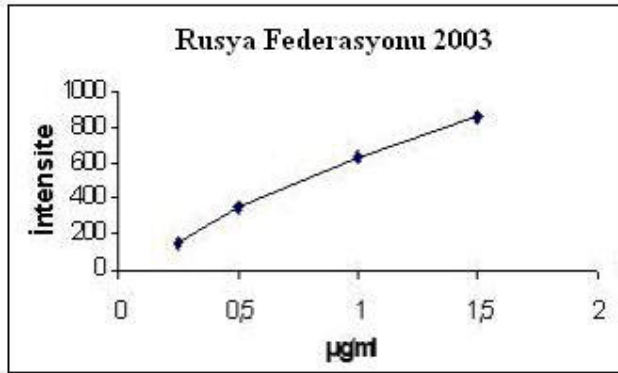
Şekil 7. Siberian light (18.06.2005) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 500.48x C + 65.536$$

$$r^2 = 0.9987$$

7.Rusya Federasyonu (2003) standart eğrisi



Şekil 8. Rusya Federasyonu (2003) standart eğrisi

Bu eğriye ait denklem;

$$F_1 = 552.67x C + 51.554$$

$$r^2 = 0.9878$$

Sedimentte değişik tekniklerden sonra petrol kirliliği tayininde kullanılan UVF analizi ile bulunan petrol kirliliği miktarı Tablo 1 ve 2' de verilmiştir.

Bu tabloda farklı zamanda gelen Rus menşeli 7 ayrı ham petrol referans materyal olarak kullanılmış ve bunlara ait standart eğri denklemleri üzerinden yapılan hesaplamalar verilmiştir. Sonuçlar yaş ve kuru ağırlık üzerinden verilmiştir.

Tablo.2 Yaş ağırlık üzerinden yapılan çalışmada sedimentte bulunan petrol miktarı (mg/g)

Suyu Tutma/ giderme için kullanılan yöntem	Referans ham petrol	İstasyon No ve örnekleme tarihi	
		TRK 13 02.10.2005	TRK 14 02.10.2005
Na ₂ SO ₄	R1	0.985	1.099
	R2	1.073	1.209
	R3	1.051	1.186
	R4	0.890	0.999
	R5	0.933	1.041
	R6	0.978	1.094
	R7	0.911	1.016
Etüvde alıřma	R1	8.863	10.216
	R2	8.490	10.100
	R3	8.160	9.755
	R4	7.478	8.763
	R5	8.417	9.695
	R6	8.526	9.901
	R7	8.304	9.517
Liyofilizasyon	R1	10.365	18.057
	R2	8.229	17.357
	R3	7.648	16.690
	R4	7.970	15.262
	R5	9.879	17.147
	R6	9.576	17.386
	R7	9.900	16.835

Bu çalışma sonucunda yaş teknikte en yüksek kirlilik TRK 14 istasyonuna ait örnekte liyofilizasyon uygulaması sonucunda bulunmuştur. Bu sediment için tanınan sınır değer olan 10 µg/g ' in 1800 kat fazla bulunmuştur.

Tablo.3 Kuru ağırlık üzerinden yapılan çalışmada sedimentte bulunan petrol miktarı (mg/g)

		İstasyon No ve örnekleme tarihi	
Suyu Tutma/ giderme için kullanılan yöntem	Referans ham petrol	TRK 13 02.10.2005	TRK 14 02.10.2005
Na ₂ SO ₄	R1	1.146	1.588
	R2	1.247	1.747
	R3	1.222	1.713
	R4	1.035	1.443
	R5	1.085	1.503
	R6	1.137	1.580
	R7	1.059	1.467
Ettüvde çalışma	R1	11.856	14.260
	R2	11.358	14.098
	R3	10.916	13.616
	R4	10.004	12.231
	R5	11.260	13.533
	R6	11.406	13.821
	R7	10.999	13.218
Liyofilizasyon	R1	14.165	25.381
	R2	11.247	24.397
	R3	10.452	23.459
	R4	10.892	21.453
	R5	13.502	24.102
	R6	13.087	24.438
	R7	13.201	23.545

Kuru ağırlık üzerinden hesaplamada en yüksek kirlilik TRK 14 istasyonunda liyofilizasyon tekniği uygulaması sonucu bulunmuştur. Aynı bulgu yaş teknik çalışmasında da liyofilizasyon tekniği sonucu bulunmuştur.

Yukarıdaki tabloda görüldüğü üzere farklı zamanda gelen Rusya menşeli ham petrol ile çizilen standart eğri denklemi üzerinden yapılan hesaplamalar sonucu TRK 13 ve TRK 14 örneklerindeki bulgulara 1-3 mg/g arasında yansımıştır. Bu fark çok fazladır. Sedimentte petrol kirliliği sınırı 10 µg/g' dır. Bu dikkate alınırsa Karadeniz TRK13 ve TRK14 istasyonlarındaki petrol kirliliği standarttan 900-2500 katı fazladır. Burada standart eğri denkleminin rolü ayrıca önem taşımaktadır.

TRK 13 02.10.2005 tarihli örnekte en yüksek petrol miktarı liyofilizasyon metodunda ve bunu takiben etüvde yapılan kurutma çalışmasında bulunmuştur. Bulunan petrol kirliliği miktarı uygulanan standart eğri denklemine göre farklıdır. Fakat bu farklılık uygulanan metoda göre sıralamada aynıdır. Bu sonuçların ortaya çıkardığı husus;

- 1- Suyundan kurtarma için uygulanan teknik sonuca büyük etki etmektedir.
- 2- Petrol kirliliğini tayinde kullanılan ham petrol materyaline ait standart eğri denklemine göre sonuçta farklılık büyük oranda olmaktadır.

TRK 14 02.10.2005 tarihli örneklerin liyofilizasyon metodu sonucu sodyum sülfatlı çalışma sonucundan yaş ağırlıkta 18 kuru ağırlıkta 25 kat fazladır. Bu istasyondan alınan örnekte sodyum sülfatlı teknik en düşük miktarı göstermiştir.

Bu çalışmada liyofilizasyon ve sodyum sülfat metodu arasında; yaş ağırlık üzerinden yapılan hesaplamada 18, kuru ağırlık üzerinden yapılan hesaplamada 25 misli bir farklılık bulunmuştur.

3.2. GC/MS Sonuçları

TRK13 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneğine ait GC/MS analizi sonuçları Tablo 4 ve bu sonuçlara ait kromatogramlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. TRK13 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneği sonuçları

<i>Alifatik alkil grup</i>	Na_2SO_4		Etüv	Liyofilizasyon
	Adi D.	Rota D.		
Heptakosan	-	-	+	-
Oktakosan	-	-	+	+
Trikosan	+	-	-	-
Eikosan	-	-	+	-
Heneikosan	-	-	+	+
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	+	-	-	-
Dekan	-	-	+	+
2,6-Dimetildekan	-	-	-	+
2,6,7-Trimetildekan	-	-	+	-
Tridekan	+	-	+	+
Tetradekan	+	+	+	+
N-tetradekan	-	-	+	+
Pentadekan	-	+	+	+
Pentadekan,2,6,10,14-tetrametil (pristan)	-	-	+	+
Heksadekan	-	-	-	+
Heptadekan	+	-	+	+
Undekan	+	-	-	+
Undekan,2,6-dimetil	-	-	+	+
Dodekan	-	-	+	+
2,6,11-Trimetildodekan	+	-	-	-
Dodekan2,6,10-trimetil	+	-	+	+
Oktan	-	-	+	-
Oktan,4-etil	-	-	+	-
Tetratetrakontan	+	-	-	-
Heptan,3,3,5-trimetil	-	-	-	+
Nonan	-	-	+	+

Tablo 4.'ün devamı

Nonan,3-metil	-	-	-	+
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil	-	-	-	+
Nonan,2,2,3,3,6,8,8-heptametil	-	-	+	-
2,4,6-trimetilazulen	-	-	+	-
Azulen,7-etil-1,4,dimetil	+	-	-	-

Alifatik halkalı grup

Sikloheksan-etil	-	-	+	+
Sikloheksan-butil	-	-	+	+
Sikloheksan-pentil	-	-	+	-
Sikloheksan,1,3-dimetil-,trans	-	-	+	-
Sikloheksan,1,1,3-trimetil	-	-	+	-
Sikloheksan,1-etil,4-metil-,trans	-	-	+	-
Sikloheksan,(1-metiletil)	-	-	+	-
p-Simen	-	-	+	+

Aromatik grup

C ₃ -benzen	-	-	+	+
Propilbenzen	-	-	+	+
Benzenbutil	-	-	+	+
Benzen,1,3-dietil	-	-	+	-
Benzen,1,2,3-trimetil	-	-	-	+
Benzen,1,2,4-trimetil	-	-	+	-
Benzen,1,3,5-trimetil	-	-	+	+
Benzen,1,2,4,5-tetrametil	-	-	+	-
Toluen	-	-	+	+
m-Etiltoluen	-	-	+	-
p-Etiltoluen	-	-	+	+
m-Propiltoluen	-	-	+	+
2-İzopropiltoluen	-	-	+	-
p-Kresol	+	-	-	+
Ksilen	-	-	-	+
o-Ksilen	-	-	+	-

Tablo 4.'ün devamı

m-Ksilen	-	-	+	-
p-Ksilen	-	-	+	+
3-Etil-o-ksilen	-	-	+	+
4-Etil-o-ksilen	-	-	+	-
2-Etil-m-ksilen	-	-	+	-
5-Etil-m-ksilen	-	-	-	+
Naftalen	+	+	+	+
Naftalen,1-metil	+	+	+	+
Naftalen,2-metil	+	-	+	-
Naftalen,1,2-dimetil	-	-	+	-
Naftalen,1,3-dimetil	-	+	-	-
Naftalen,1,7-dimetil	+	-	+	+
Naftalen,1,5-dimetil	-	-	-	+
Naftalen,1,6-dimetil	-	+	-	-
Naftalen,1,4-dimetil	+	-	-	+
Naftalen,2,6-dimetil	+	+	+	+
Naftalen,2,3-dimetil	+	+	+	+
Naftalen,2,7-dimetil	-	+	-	-
Naftalen,2,3,5-trimetil	-	-	-	+
Naftalen,2,3,6-trimetil	+	+	+	+
Naftalen,1,4,6-trimetil	+	+	+	+
Naftalen,1,6,7-trimetil	+	+	+	+
Naftalen,1,4,5-trimetil	+	+	+	+
Naftalen,1-etil	+	+	+	+
Naftalen,2-etil	+	-	+	+
Naftalen,2-ethenil	-	-	-	+
Naftalen,2-fenil	+	+	+	+
Naftalen(1-metiletil)	-	-	-	+
Naftalen,2-(1-metiletil)	+	+	+	+
Naftalen,1-(2-propenil)	-	-	+	-
Metilfenantren / metilantrasen	+	+	-	+

Tablo 4.'ün devamı

Fenantren,3-metil	-	+	-	-
Fenantren,4-metil	+	-	-	-
Fenantren,9-metil	+	-	-	-
Fenantren,9-etil	-	-	-	+
Fenantren,2,3-dimetil	+	+	-	+
Fenantren,2,7-dimetil	+	-	+	-
Fenantren,2,5-dimetil	+	-	+	+
Fenantren,3,6-dimetil	+	+	+	+
Fenantren,4,5-dimetil	-	-	+	+
Fenantren,2,3,5-trimetil	+	-	+	+
Fenantro[9,10-b]furan	-	-	-	+
Antrasen	+	+	+	+
Antrasen,1-metil	+	+	+	+
Antrasen,2-metil	-	-	+	+
Antrasen,2-etil	+	+	+	-
Antrasen,9-metoksi	-	-	+	-
Antrasen,1,4-dimetil	-	-	+	-
Benz[a]antrasen,7-metil	-	-	+	-
1,2-dihidro-7-metilbenz[a]antrasen	-	-	-	+
9,10-dimetil,1,2,3,4-tetrahidroantrasen	+	-	-	+
1,1'-Bifenil	+	+	+	-
1,1'-Bifenil,2-metil	+	+	+	+
1,1'-Bifenil,3-metil	-	-	+	-
1,1'-Bifenil,4-metil	+	+	-	+
1,1'-Bifenil,2,2'-dimetil	-	-	+	-
1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil	-	-	+	+
1,1'-Bifenil,3,4'-dimetil	-	-	+	+
1,1'-Bifenil,4,4'-dimetil	+	+	-	-
1,1'-Bifenil,3,3',4,4'-tetrametil	-	-	+	-
[1,1'-Bifenil]-4-metanol	-	-	+	-
2-(4'-metilfenil)propanal	-	-	+	+

Tablo 4.'ün devamı

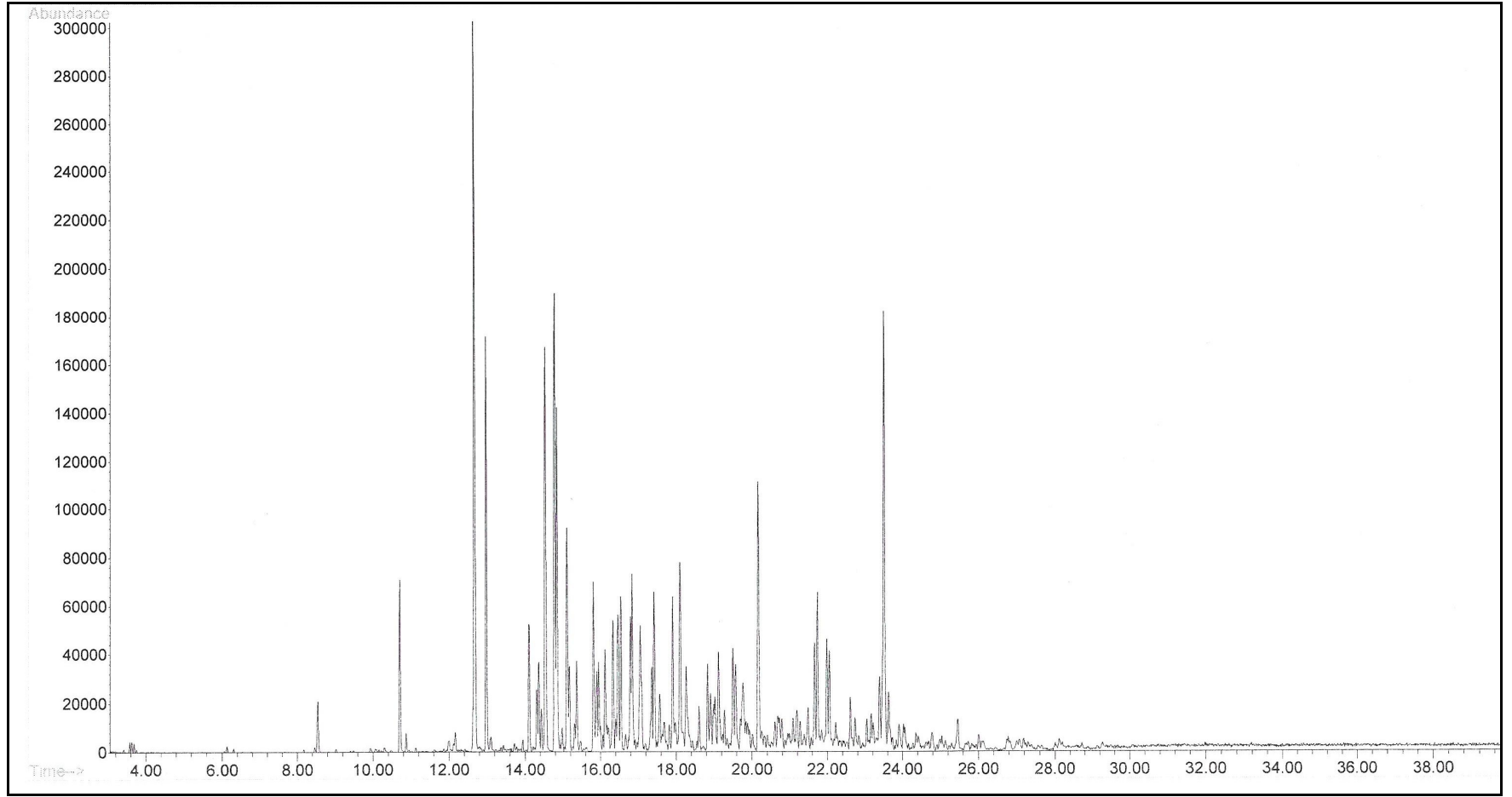
Dibenzosikloheptadien	-	-	-	+
Dibenzofuran	-	+	+	+
Dibenzofuran,4-metil	+	+	-	+
Fluoranten	+	-	-	+
9H-fluoren	+	+	+	+
9H-fluoren,1-metil	+	+	+	+
9H-fluoren,2-metil	+	-	+	+
9H-fluoren,4-metil	-	+	+	-
9H-fluoren,9-metil	-	+	-	+
9H-fluoren,2,3-dimetil	+	+	+	+
9H-fluoren-9-ol	-	-	+	-
11H-benzo(a)fluoren	-	+	+	-
11H-benzo(b)fluoren	-	-	+	+
1,2-benzofluoren	+	-	-	-
Krisen	-	-	-	+
Krisen,3-metil	-	-	+	+
Krisen,4-metil	-	-	-	+
Krisen,5-metil	-	-	+	-
Piren	-	+	+	+
Piren,1-metil	+	-	+	+
Piren,2-metil	+	-	+	+
Piren,4-metil	-	-	-	+
Piren,1,3-dimetil	-	-	+	+

Yağ asidi

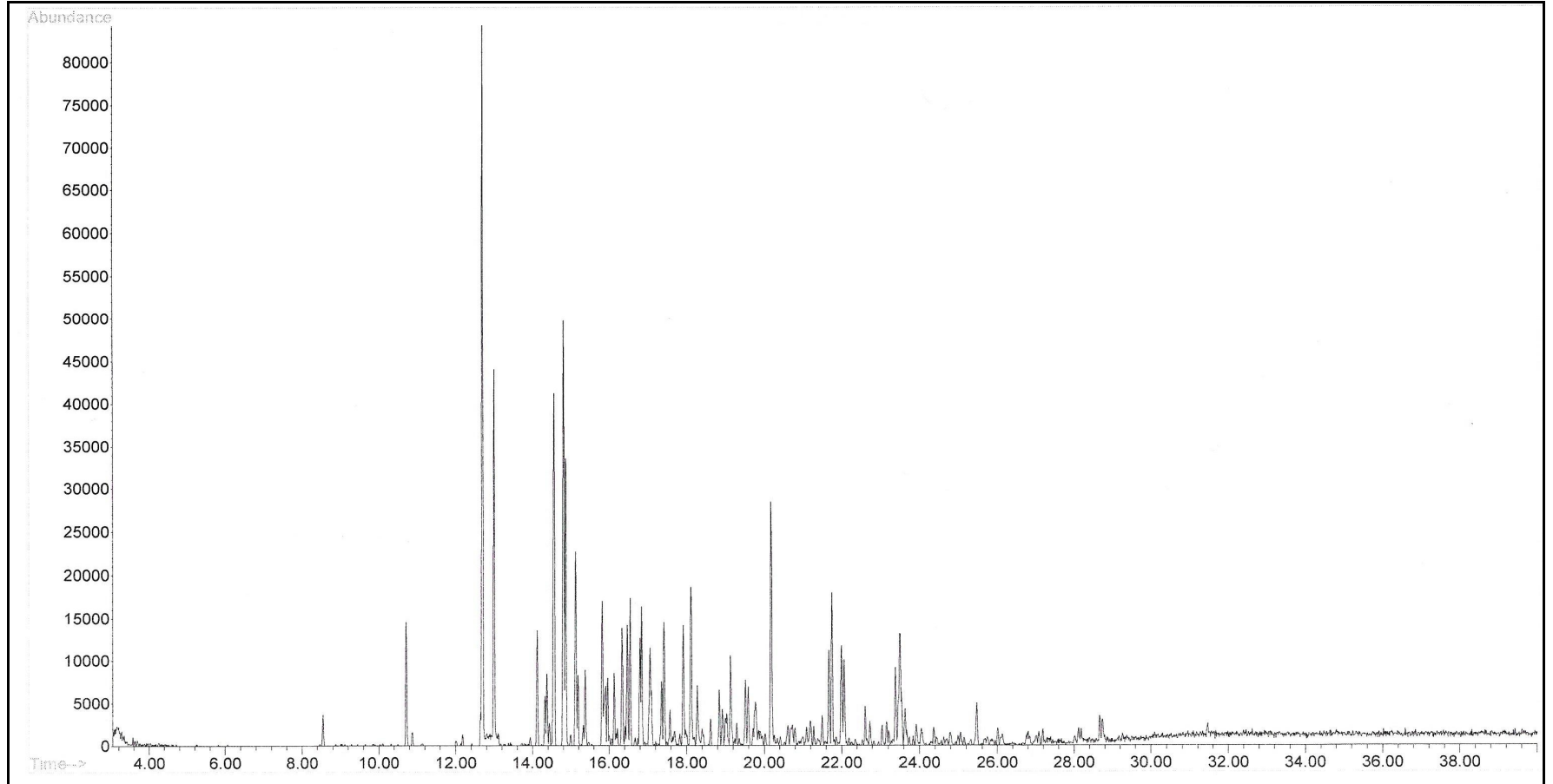
Heksadekanoik asid	+	-	-	-
--------------------	---	---	---	---

Kükürt

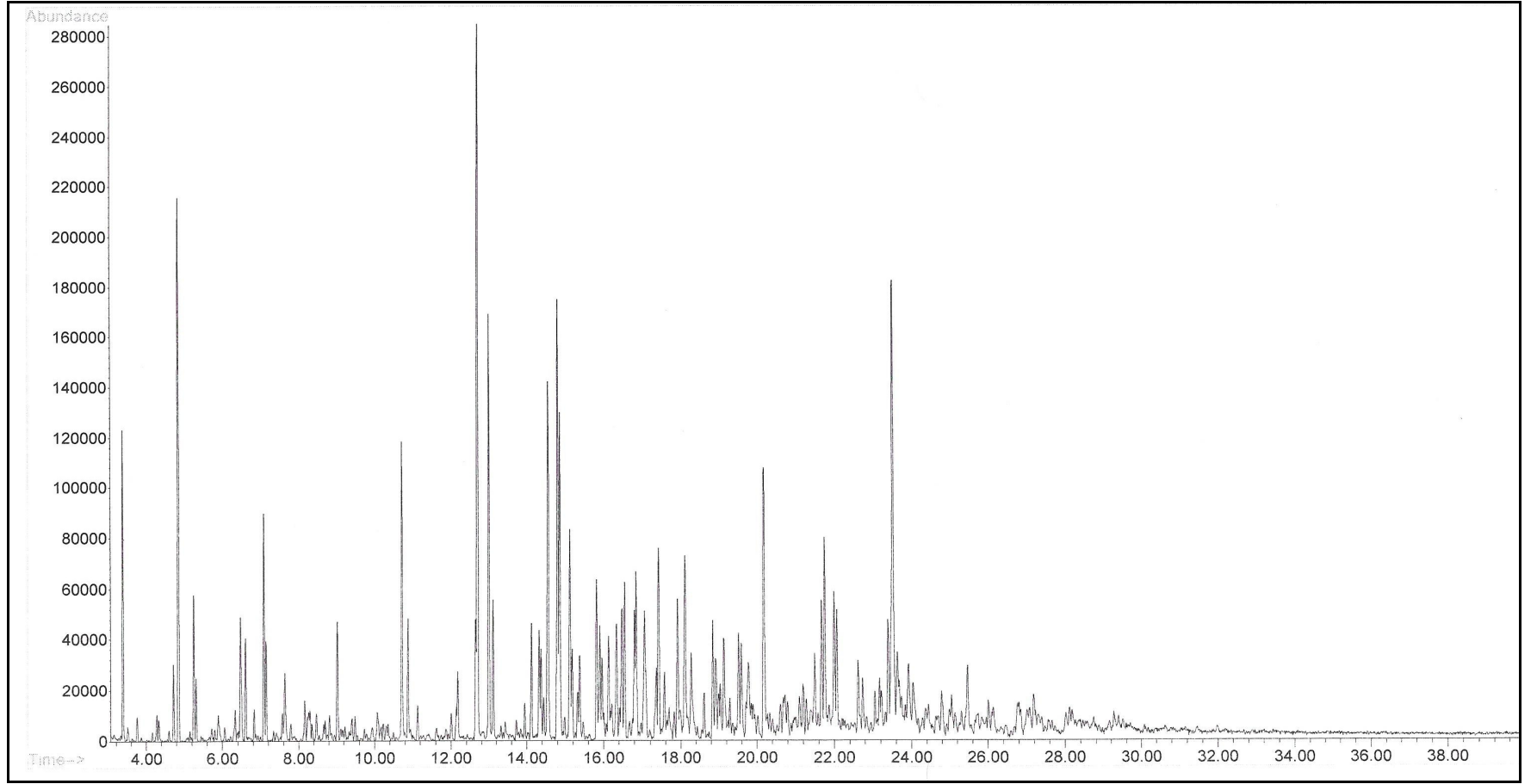
Okta-sülfür	+	+	+	+
-------------	---	---	---	---



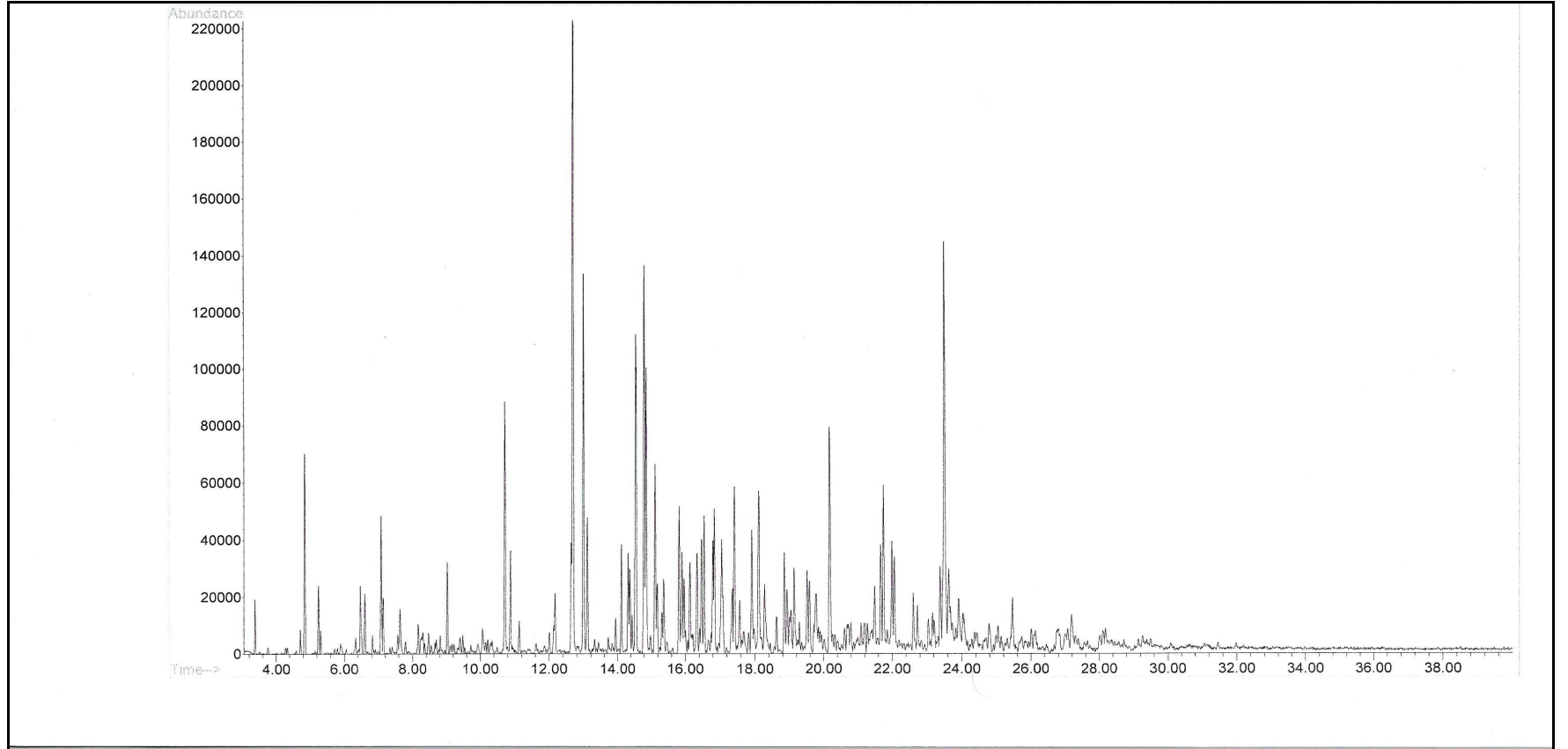
Şekil 9. TRK 13 sedimentinde Na_2SO_4 ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben GC/MS kromatogramı



Şekil 10. TRK 13 sedimentinde Na_2SO_4 ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben GC/MS kromatogramı



Şekil 11. TRK 13 sedimentinde etüvde kurutma sonrası GC/MS kromatogramı



Şekil 12. TRK 13 sedimentinde liyofilizasyonda kurutma sonrası GC/MS kromatogramı

TRK 13 02.10.2005 tarihli örnek her üç kurutma tekniğiyle yapılan çalışılma sonunda bulunan petrol komponentlerinin karşılaştırılmasında benzer olanlar aşağıdadır. Bunun dışında her bir teknikte farklı olarak bulunan petrol komponentleri arasında bazıları benzerlik bazıları ise aykırılık göstermiştir.

Naftalen

Naftalen,1-metil

Naftalen,2,6-dimetil

Naftalen,2,3-dimetil

Naftalen,2,3,6-trimetil

Naftalen,1,4,6-trimetil

Naftalen,1,6,7-trimetil

Naftalen,1,4,5-trimetil

Naftalen,1-etil

Naftalen,2-fenil

Naftalen,2-(1-metiletil)

Antrasen

Antrasen,1-metil

Fenantren,3,6-dimetil

Tetradekan

1,1'-Bifenil,2-metil

9H-fluoren

9H-fluoren,1-metil

9H-fluoren,2,3-dimetil

Okta-sülfür

Yukarıdaki listede yazılı petrol komponentlerinin dışında tespit edilen maddeler en çok liyofilizasyon metodunda görülmüştür. En çok kayıp distilasyonda rota evapartorde yapılan çalışmada görülmüştür. Liyofilizasyon ve etüvdeki çalışma arasında farklılık 9 petrol karbonu üzerindedir.

TRK 13 istasyonundan alınan sediment örneğinde değişik teknikler uygulaması sonucu GC/MS' te tespit edilen kayıp petrol komponentleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir

Tablo 5. TRK 13 sedimentinde Na₂SO₄ çalışması sonrası adi distilasyonu takiben kayıp petrol komponentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>	
Heptakosan	Sikloheksan-etil	C3-benzen	Fenantren,3-metil
Oktakosan	Sikloheksan-butil	Propilbenzen	Fenantren,9-etil
Eikosan	Sikloheksan-pentil	Benzenbutil	Fenantren,4,5-dimetil
Heneikosan	Sikloheksan,1,3-dimetil-,trans	Benzen,1,3-dietil	Fenantro[9,10-b]furan
Dekan	Sikloheksan,1,1,3-trimetil	Benzen,1,2,3-trimetil	Antrasen,2-metil
2,6-Dimetildekan	Sikloheksan,1-etil,4-metil-,trans	Benzen,1,2,4-trimetil	Antrasen,9-metoxo
2,6,7-Trimetildekan	Sikloheksan,(1-metiletil)	Benzen,1,3,5-trimetil	Antrasen,1,4-dimetil
N-tetradekan	p-Simen	Benzen,1,2,4,5-tetrametil	Benz[a]antrasen,7-metil
Pentadekan		Toluen	1,2-dihidro-7-metilbenz[a]antrasen
Pentadekan,2,6,10,14-tetrametil (pristan)		m-Etiltoluen	1,1'-Bifenil,3-metil
Heksadekan		p-Etiltoluen	1,1'-Bifenil,2,2'-dimetil
Undekan,2,6-dimetil		m-Propiltoluen	1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil
Dodekan		2-İzopropiltoluen	1,1'-Bifenil,3,4'-dimetil

Tablo 5.'in devamı

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Aromatik grup</i>	
Oktan	Ksilen	1,1'-Bifenil,3,3',4,4'-tetrametil
Oktan,4-etil	o-Ksilen	[1,1'-Bifenil]-4-metanol
Heptane,3,3,5-trimetil	m-Ksilen	2-(4'-metilfenil)propanal
Nonan	p-Ksilen	Dibenzosikloheptadien
Nonan,3-metil	3-Etil-o-ksilen	Dibenzofuran
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil	4-Etil-o-ksilen	9H-fluoren,4-metil
Nonan,2,2,3,3,6,8,8-heptametil	2-Etil-m-ksilen	9H-fluoren,9-metil
2,4,6-trimetilazulen	5-Etil-m-ksilen	9H-fluoren-9-ol
(5,8-dihidro-6-metil-5,8-eten-4H	Naftalen,1,2-dimetil	11H-benzo(a)fluoren
-3a-azaazulen-4-liden)asetonitril	Naftalen,1,3-dimetil	11H-benzo(b)fluoren
	Naftalen,1,5-dimetil	Krisen
	Naftalen,1,6-dimetil	Krisen,3-metil
	Naftalen,2,7-dimetil	Krisen,4-metil
	Naftalen,2,3,5-trimetil	Krisen,5-metil
	Naftalen,2-etenil	Piren
	Naftalen(1-metiletil)	Piren,4-metil
	Naftalen,1-(2-propenil)	Piren,1,3-dimetil

Tablo 6. TRK 13 sedimentinde Na₂SO₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben kayıp petrol bileşenleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>		<i>Yağ asidi</i>
Heptakosan	Sikloheksan-etil	C3-benzen	Fenantren,9-etil	Heksadekanoik asid
Oktakosan	Sikloheksan-butil	Propilbenzen	Fenantren,2,7-dimetil	
Trikosan	Sikloheksan-pentil	Benzenbutil	Fenantren,2,5-dimetil	
Eikosan	Sikloheksan,1,3-dimetil-,trans	Benzen,1,3-dietil	Fenantren,4,5-dimetil	
Heneikosan	Sikloheksan,1,1,3-trimetil	Benzen,1,2,3-trimetil	Fenantren,2,3,5-trimetil	
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	Sikloheksan,1-etil,4-metil-,trans	Benzen,1,2,4-trimetil	Fenantro[9,10-b]furan	
Dekan	Sikloheksan,(1-metiletil)	Benzen,1,3,5-trimetil	Antrasen,2-metil	
2,6-Dimetildekan	p-Simen	Benzen,1,2,4,5-tetrametil	Antrasen,9-metoxi	
2,6,7-Trimetildekan		Toluen	Antrasen,1,4-dimetil	
Tridekan		m-Etiltoluen	Benz[a]antrasen,7-metil	
N-tetradekan		p-Etiltoluen	1,2-dihidro-7-metilbenz[a]antrasen	
Pentadekan,2,6,10,14-tetrametil (pristan)		m-Propiltoluen	9,10-dimetil,1,2,3,4-tetrahidroantrasen	
Heksadekan		2-İzopropiltoluen	1,1'-Bifenil,3-metil	
Heptadekan		p-Kresol	1,1'-Bifenil,2,2'-dimetil	
Undekan		Ksilen	1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil	

Tablo 6.'nın devamı

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Aromatik grup</i>	
Undekan,2,6-dimetil	o-Ksilen	1,1'-Bifenil,3,4'-dimetil
Dodekan	m-Ksilen	1,1'-Bifenil,3,3',4,4'-tetrametil
2,6,11-Trimetildodekan	p-Ksilen	[1,1'-Bifenil]-4-metanol
Dodekan2,6,10-trimetil	3-Etil-o-ksilen	2-(4'-metilfenil)propanal
Oktan	4-Etil-o-ksilen	Dibenzosikloheptadien
Oktan,4-etil	2-Etil-m-ksilen	Fluoranten
Tetratetrakontan	5-Etil-m-ksilen	9H-fluoren,2-metil
Heptane,3,3,5-trimetil	Naftalen,2-metil	9H-fluoren-9-ol
Nonan	Naftalen,1,2-dimetil	11H-benzo(b)fluoren
Nonan,3-metil	Naftalen,1,7-dimetil	1,2-benzofluoren
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil	Naftalen,1,5-dimetil	Krisen
Nonan,2,2,3,3,6,8,8-heptametil	Naftalen,1,4-dimetil	Krisen,3-metil
2,4,6-trimetilazulen	Naftalen,2,3,5-trimetil	Krisen,4-metil
Azulen,7-etil-1,4,dimetil	Naftalen,2-etil	Krisen,5-metil
(5,8-dihidro-6-metil-5,8-eten-4H	Naftalen,2-etenil	Piren,1-metil
-3a-azaazulen-4-liden)asetonitril	Naftalen(1-metiletil)	Piren,2-metil
	Naftalen,1-(2-propenil)	Piren,4-metil
	Fenantren,4-metil	Piren,1,3-dimetil
	Fenantren,9-metil	

Tablo 7. TRK 13 sedimentinde etüvde kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Aromatik grup</i>		<i>Yağ asidi</i>
Trikosan	Benzen,1,2,3-trimetil	Fenantren,9-etil	Heksadekanoik asid
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	p-Kresol	Fenantren,2,3-dimetil	
2,6-Dimetildekan	Ksilen	Fenantro[9,10-b]furan	
Heksadekan	5-Etil-m-ksilen	1,2-dihidro-7-metilbenz[a]antrasen	
Undekan	Naftalen,1,3-dimetil	9,10-dimetil,1,2,3,4-tetrahidroantrasen	
2,6,11-Trimetildodekan	Naftalen,1,5-dimetil	1,1'-Bifenil,4-metil	
Tetratetrakontan	Naftalen,1,6-dimetil	1,1'-Bifenil,4,4'-dimetil	
Heptane,3,3,5-trimetil	Naftalen,1,4-dimetil	Dibenzosikloheptadien	
Nonan,3-metil	Naftalen,2,7-dimetil	Dibenzofuran,4-metil	
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil	Naftalen,2,3,5-trimetil	Fluoranten	
Azulen,7-etil-1,4,dimetil	Naftalen,2-etenil	9H-fluoren,9-metil	
(5,8-dihidro-6-metil-5,8-eten-4H	Naftalen(1-metiletil)	1,2-benzofluoren	
-3a-azaazulen-4-liden)asetonitril	Metilfenantren / metilantrasen	Krisen	
	Fenantren,3-metil	Krisen,4-metil	
	Fenantren,4-metil	Piren,4-metil	
	Fenantren,9-metil		

Tablo 8. TRK 13 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>		<i>Yağ asidi</i>
Heptakosan	Sikloheksan-pentil	Benzen,1,3-dietil	Fenantren,9-metil	Heksadekanoik asid
Trikosan	Sikloheksan,1,3-dimetil-,trans	Benzen,1,2,4-trimetil	Fenantren,2,7-dimetil	
Eikosan	Sikloheksan,1,1,3-trimetil	Benzen,1,2,4,5-tetrametil	Antrasen,2-etil	
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	Sikloheksan,1-etil,4-metil-,trans	m-Etiltoluen	Antrasen,9-metoxi	
2,6,7-Trimetildekan	Sikloheksan,(1-metiletil)	2-İzopropiltoluen	Antrasen,1,4-dimetil	
2,6,11-Trimetildodekan		o-Ksilen	Benz[a]antrasen,7-metil	
Oktan		m-Ksilen	1,1'-Bifenil	
Oktan,4-etil		4-Etil-o-ksilen	1,1'-Bifenil,3-metil	
Tetratetrakontan		2-Etil-m-ksilen	1,1'-Bifenil,2,2'-dimetil	
Nonan,2,2,3,3,6,8,8-heptametil		Naftalen,2-metil	1,1'-Bifenil,4,4'-dimetil	
2,4,6-trimetilazulen		Naftalen,1,2-dimetil	1,1'-Bifenil,3,3',4,4'-tetrametil	
Azulen,7-etil-1,4,dimetil		Naftalen,1,3-dimetil	[1,1'-Bifenil]-4-metanol	
		Naftalen,1,6-dimetil	9H-fluoren,4-metil	
		Naftalen,2,7-dimetil	9H-fluoren-9-ol	
		Naftalen,1-(2-propenil)	11H-benzo(a)fluoren	
		Fenantren,3-metil	1,2-benzofluoren	
		Fenantren,4-metil	Krisen,5-metil	

TRK14 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneğine ait GC/MS analizi sonuçları Tablo 9. ve bu sonuçlara ait kromatogramlar aşağıda. verilmiştir.

Tablo 9. TRK14 02.10.2005 tarihinde alınan sediment örneği sonuçları

<i>Alifatik alkil grup</i>	Na_2SO_4		Etüv	Liyofilizasyon
	Adi D.	Rota D.		
Dekan	-	-	+	-
Dekan,2-metil	-	-	+	-
Tridekan	-	-	+	+
Tetradekan	+	-	+	+
N-tetradekan	-	-	+	-
Pentadekan	-	-	+	+
Heptadekan	-	+	-	+
Heksadekan	-	-	+	-
Heksadekan,2,6,10,14-tetrametil (fitan)	-	-	+	-
Undekan	-	-	+	+
3-Metilundekan	+	-	-	-
Undekan,2,3-dimetil	+	-	-	-
Undekan,3,6-dimetil	-	-	+	-
Dodekan	-	-	+	+
Nonadekan	-	-	+	-
Heksakosan	-	-	-	+
Pentakosan	+	-	-	-
Heneikosan	-	-	+	+
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	-	-	-	-
Eikosan	-	+	-	+
Tritriakontan	-	+	-	-
Heksatriakontan	-	-	-	+
Squalen	+	+	-	+
Azulen	-	+	-	+
Azulen,2,4,6-trimetil	+	-	-	-
Azulen,7-etil-1,4,dimetil	+	-	+	-

Tablo 9.'un devamı

Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil	-	-	+	+
<i>Alifatik halkalı grup</i>				
m-Simen	-	-	-	+
<i>Aromatik grup</i>				
C3-Benzen	+	-	-	-
Propilbenzen	-	-	+	-
Etilbenzen	-	-	+	-
Benzen,1,4-dietil	-	-	+	-
Benzen,1-etil,3-metil	-	+	-	-
Benzen,1,2,4-trimetil	-	-	+	-
Benzen,1,2,3,4-tetrametil	-	-	+	-
Benzen,(1-metilpropil)	-	-	+	-
Benzen,1,1'metilenebis	-	-	+	-
2-Etiltoluen	-	-	-	+
o-Etiltoluen	-	-	+	-
p-Etiltoluen	+	-	+	-
m-Propiltoluen	-	-	+	-
İzopropiltoluen	-	-	+	-
p-İzopropiltoluen	-	-	+	-
p-Kresol	+	-	-	+
Ksilen	+	-	-	-
o-Ksilen	+	-	+	-
p-Ksilen	-	+	+	+
2-Etil-m-ksilen	-	-	-	+
3-Etil-o-ksilen	-	-	+	-
4-Etil-o-ksilen	-	-	+	-
Naftalen	+	-	-	+
Naftalen,1-metil	+	+	+	+
Naftalen,2-metil	-	+	-	+
Naftalen,1,2-dimetil	-	-	+	-
Naftalen,1,3-dimetil	+	+	-	-

Tablo 9.'un devamı

Naftalen,1,7-dimetil	-	+	-	-
Naftalen,1,5-dimetil	-	-	-	+
Naftalen,1,6-dimetil	+	-	-	-
Naftalen,1,8-dimetil	-	+	+	+
Naftalen,2,6-dimetil	+	+	+	+
Naftalen,2,3-dimetil	+	+	+	+
Naftalen,2,3,5-trimetil	+	+	-	+
Naftalen,2,3,6-trimetil	+	-	+	-
Naftalen,1,4,6-trimetil	+	+	+	+
Naftalen,1,6,7-trimetil	-	+	+	+
Naftalen,1,4,5-trimetil	-	+	-	-
Naftalen,1,3,6-trimetil	-	+	-	-
Naftalen,1-etil	+	+	+	+
Naftalen,2-etil	+	-	+	+
Naftalen,2-fenil	-	+	+	-
Naftalen,1,2-dihidro-4-fenil	-	+	-	-
Naftalen,1-metil-7-(1-metiletil)	-	-	-	+
Fenantren	+	-	-	+
Fenantren,2-metil	+	-	-	+
Fenantren,3-metil	+	+	-	-
Fenantren,9-etil	-	-	-	+
Fenantren,2,3-dimetil	-	-	-	+
Fenantren,2,7-dimetil	-	+	+	-
Fenantren,2,5-dimetil	+	+	+	+
Fenantren,3,6-dimetil	-	-	+	+
Fenantren,4,5-dimetil	+	+	+	-
Fenantren,2,3,5-trimetil	+	+	+	+
Antrasen	-	+	+	-
Metilantrasen	-	+	-	-
Antrasen,1-metil	-	-	+	+
Antrasen,2-metil	+	-	+	+

Tablo 9.'un devamı

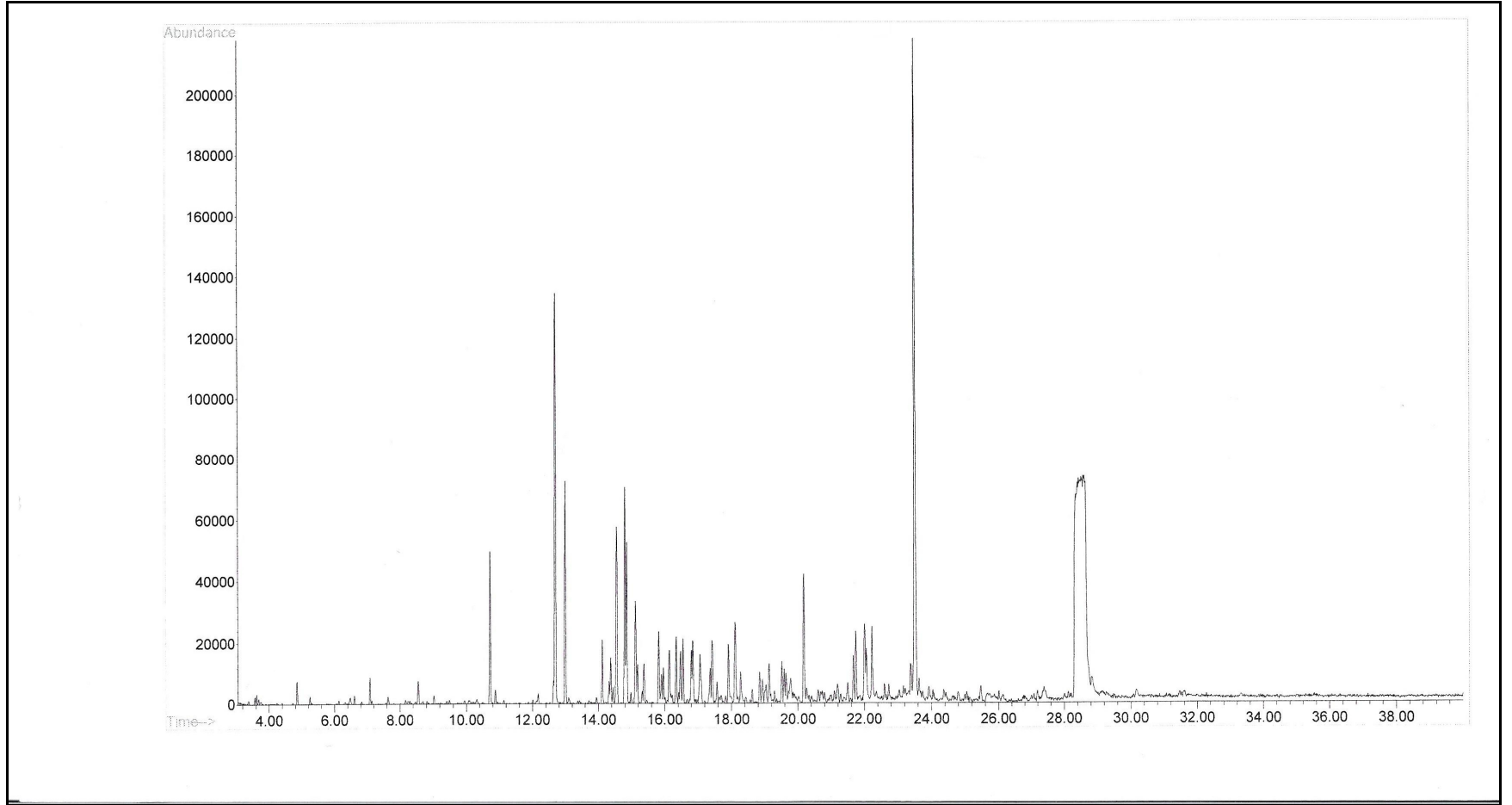
Antrasen,9-metil	-	+	-	-
Antrasen,1,4-dimetil	-	-	+	-
Antrasen,2-etil	-	-	+	-
1,1'-Bifenil	+	+	+	+
1,1'-Bifenil,2-metil	-	+	-	+
1,1'-Bifenil,3-metil	-	+	+	+
1,1'-Bifenil,4-metil	-	-	+	-
1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil	-	-	+	+
4-Metildifenilmetan	+	-	-	-
Dibenzofuran	+	+	+	+
Dibenzofuran,4-metil	+	+	+	+
Fluoranten	+	-	+	+
Fluoren,2-metil	+	-	-	-
9H-fluoren	-	+	+	+
9H-fluoren,1-metil	-	+	+	+
9H-fluoren,2-metil	-	-	+	-
9H-fluoren,2,3-dimetil	-	+	+	+
Piren	+	-	+	-
Piren,1-metil	-	-	+	+
Piren,2-metil	+	-	+	-

Yağ asidi

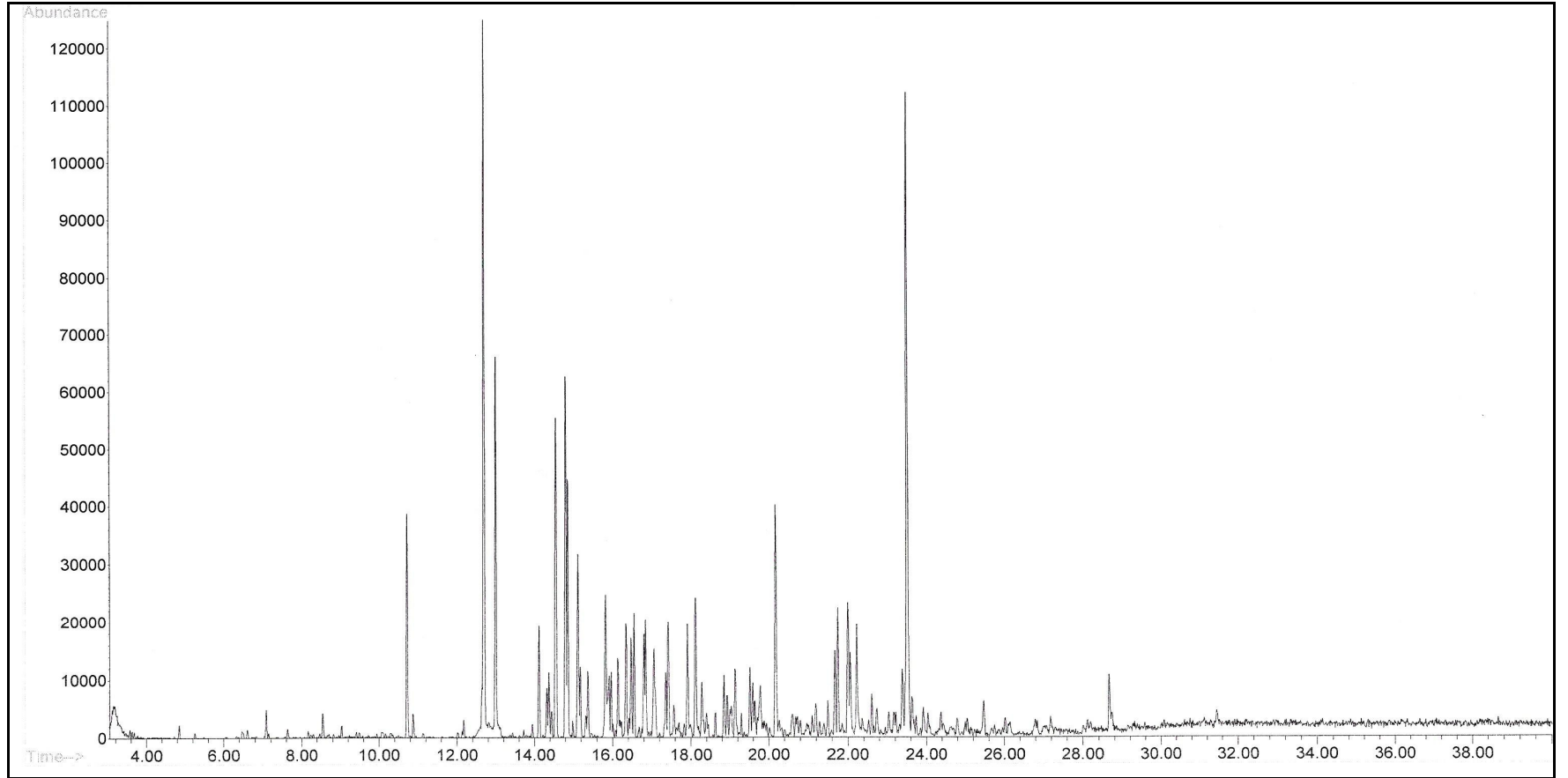
Heksadekanoik asid	+	+	-	+
Tetradekanoik asid	+	-	-	-

Kükürt

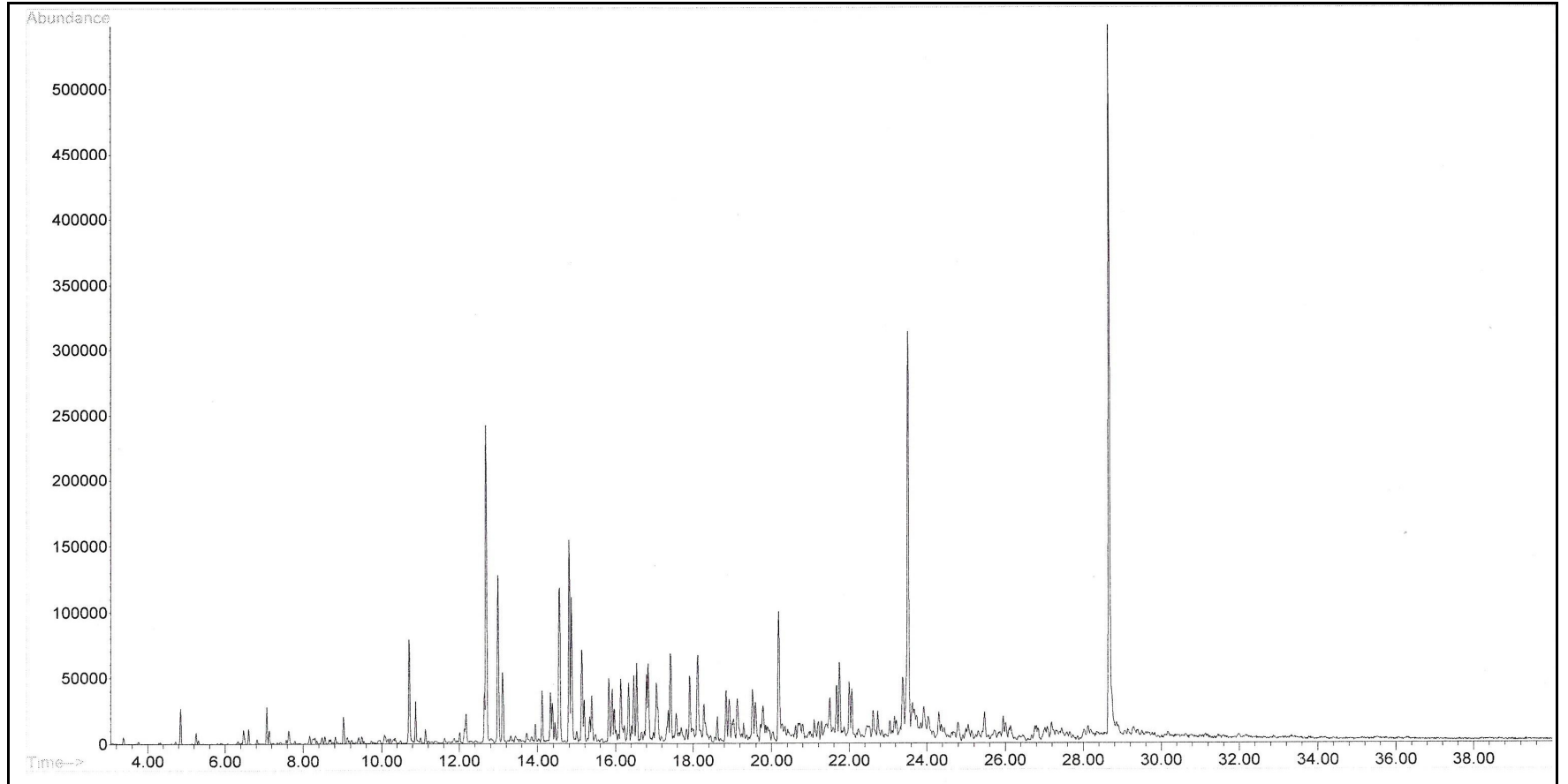
Okta-sülfür	+	+	+	+
-------------	---	---	---	---



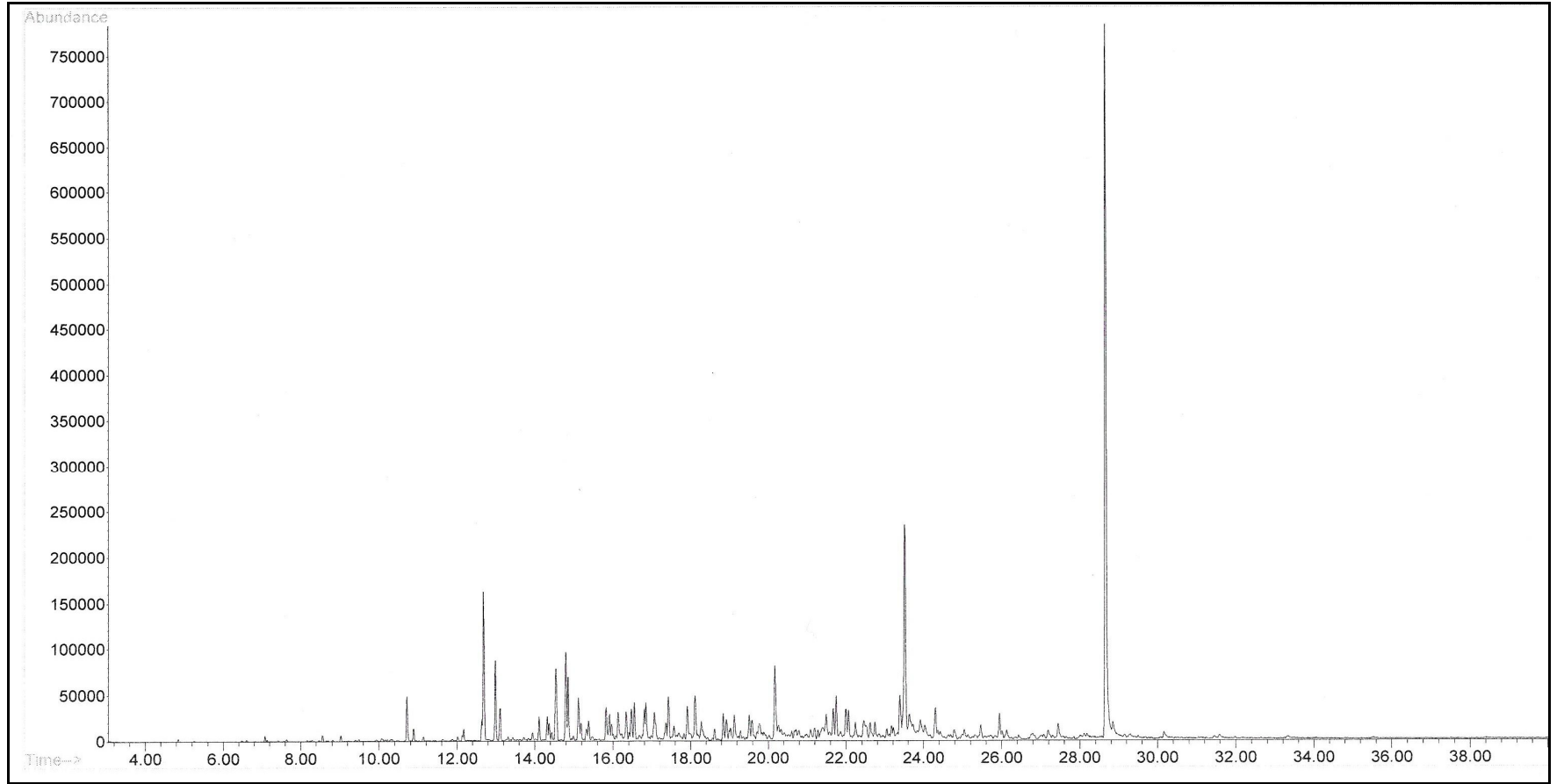
Şekil 13. TRK 14 sedimentinde Na_2SO_4 ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben GC/MS kromatogramı



Şekil 14. TRK 14 sedimentinde Na_2SO_4 ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben GC/MS kromatogramı



Şekil15.TRK 14 sedimentinde etüvde kurutma sonrası GC/MS kromatogramı



Şekil 16. TRK 14 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası GC/MS kromatogramı

Tablo 9 'da 4 farklı teknik uygulaması sonunda rastlanan petrol komponentlerinin listesi aşağıdadır.

Naftalen,1-metil

Naftalen,2,6-dimetil

Naftalen,2,3-dimetil

Naftalen,1,4,6-trimetil

Fenantren,2,5-dimetil

Fenantren,2,3,5-trimetil

1,1'-Bifenil

Dibenzofuran

Dibenzofuran,4-metil

TRK 14 istasyonundan alınan sediment örneğinde değişik teknikler uygulaması sonucu GC/MS' de tespit edilen kayıp petrol komponentleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 10. TRK 14 sedimentinde Na₂SO₄ ile çalışma sonrası adi distilasyonu takiben kayıp petrol komponentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>	
Dekan	m-Simen	Propilbenzen	Naftalen,1,3,6-trimetil
Dekan,2-metil		Etilbenzen	Naftalen,2-fenil
Tridekan		Benzen,1,4-dietil	Naftalen,1,2-dihidro-4-fenil
N-tetradekan		Benzen,1-etil,3-metil	Naftalen,1-metil-7-(1-metiletil)
Pentadekan		Benzen,1,2,4-trimetil	Fenantren,9-etil
Heptadekan		Benzen,1,2,3,4-tetrametil	Fenantren,2,3-dimetil
Heksadekan		Benzen,(1-metilpropil)	Fenantren,2,7-dimetil
Heksadekan,2,6,10,14-tetrametil		Benzen,1,1'metilenebis	Fenantren,3,6-dimetil
(fitan)		2-Etiltoluen	Antrasen
Undekan		o-Etiltoluen	Metilantrasen
Undekan,3,6-dimetil		m-Propiltoluen	Antrasen,1-metil
Dodekan		İzopropiltoluen	Antrasen,9-metil
Nonadekan		p-İzopropiltoluen	Antrasen,1,4-dimetil
Heksakosan		p-Ksilen	Antrasen,2-etil
Heneikosan		2-Etil-m-ksilen	1,1'-Bifenil,2-metil
Heneikosan,11-[1-etilpropil]		3-Etil-o-ksilen	1,1'-Bifenil,3-metil
Eikosan		4-Etil-o-ksilen	1,1'-Bifenil,4-metil
Tritriakontan		Naftalen,2-metil	1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil
Heksatriakontan		Naftalen,1,2-dimetil	9H-fluoren
Azulen		Naftalen,1,7-dimetil	9H-fluoren,1-metil
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil		Naftalen,1,5-dimetil	9H-fluoren,2-metil
		Naftalen,1,8-dimetil	9H-fluoren,2,3-dimetil
		Naftalen,1,6,7-trimetil	Piren,1-metil
		Naftalen,1,4,5-trimetil	

Tablo 11. TRK 14 sedimentinde Na₂SO₄ ile çalışma sonrası rota distilasyonunu takiben kayıp petrol componentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>		<i>Yağ asidi</i>
Dekan	m-Simen	C3-Benzen	Naftalen,1,6-dimetil	Tetradekanoik asid
Dekan,2-metil		Propilbenzen	Naftalen,2,3,6-trimetil	
Tridekan		Etilbenzen	Naftalen,2-etil	
Tetradekan		Benzen,1,4-dietil	Naftalen,1-metil-7-(1-metiletil)	
N-tetradekan		Benzen,1,2,4-trimetil	Fenantren	
Pentadekan		Benzen,1,2,3,4-tetrametil	Fenantren,2-metil	
Heksadekan		Benzen,(1-metilpropil)	Fenantren,9-etil	
Heksadekan,2,6,10,14-tetrametil (fitan)		Benzen,1,1'metilenebis	Fenantren,2,3-dimetil	
Undekan		2-Etiltoluen	Fenantren,3,6-dimetil	
3-Metilundekan		o-Etiltoluen	Antrasen,1-metil	
Undekan,2,3-dimetil		p-Etiltoluen	Antrasen,2-metil	
Undekan,3,6-dimetil		m-Propiltoluen	Antrasen,1,4-dimetil	
Dodekan		İzopropiltoluen	Antrasen,2-etil	
Nonadekan		p-İzopropiltoluen	1,1'-Bifenil,4-metil	
Heksakosan		p-Cresol	1,1'-Bifenil,3,3'-dimetil	
Pentakosan		Ksilen	4-Metildifenilmetan	
Heneikosan		o-Ksilen	Fluoranten	
Heneikosan,11-[1-etilpropil]		2-Etil-m-ksilen	Fluoren,2-metil	
Heksatriakontan		3-Etil-o-ksilen	9H-fluoren,2-metil	
Azulen,2,4,6-trimetil		4-Etil-o-ksilen	Piren	
Azulen,7-etil-1,4,dimetil		Naftalen	Piren,1-metil	
Nonan,2,2,4,4,6,8,8-heptametil		Naftalen,1,2-dimetil	Piren,2-metil	
		Naftalen,1,5-dimetil		

Tablo 12. TRK 14 sedimentinde etüvde kurutma sonrası kayıp petrol komponentleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Alifatik halkalı grup</i>	<i>Aromatik grup</i>		<i>Yağ asidi</i>
Heptadekan	m-Simen	C3-Benzen	Naftalen,1,3,6-trimetil	Heksadekanoik asid
3-Metilundekan		Benzen,1-etil,3-metil	Naftalen,1,2-dihidro-4-fenil	Tetradekanoik asid
Undekan,2,3-dimetil		2-Etiltoluen	Naftalen,1-metil-7-(1-metiletıl)	
Heksakosan		p-Cresol	Fenantren	
Pentakosan		Ksilen	Fenantren,2-metil	
Heneikosan,11-[1-etilpropil]		2-Etil-m-ksilen	Fenantren,3-metil	
Eikosan		Naftalen	Fenantren,9-etil	
Tritriakontan		Naftalen,1,3-dimetil	Fenantren,2,3-dimetil	
Heksatriakontan		Naftalen,1,7-dimetil	Metilantrasen	
Squalene		Naftalen,1,5-dimetil	Antrasen,9-metil	
Azulen		Naftalen,1,6-dimetil	1,1'-Bifenil,2-metil	
Azulen,2,4,6-trimetil		Naftalen,2,3,5-trimetil	4-Metildifenilmetan	
		Naftalen,1,4,5-trimetil	Fluoren,2-metil	

Tablo 13. TRK14 sedimentinde liyofilizasyon ile kurutma sonrası kaybolan petrol bileşenleri

<i>Alifatik alkil grup</i>	<i>Aromatik grup</i>	<i>yağ asidi</i>
Dekan	C3-Benzen	Naftalen,1,6-dimetil
Dekan,2-metil	Propilbenzen	Naftalen,2,3,6-trimetil
N-tetradekan	Etilbenzen	Naftalen,1,4,5-trimetil
Heksadekan	Benzen,1,4-dietil	Naftalen,1,3,6-trimetil
Heksadekan,2,6,10,14-tetrametil	Benzen,1-etil,3-metil	Naftalen,1-etil
3-Metilundekan	Benzen,1,2,4-trimetil	Naftalen,2-fenil
Undekan,2,3-dimetil	Benzen,1,2,3,4-tetrametil	Naftalen,1,2-dihidro-4-fenil
Undekan,3,6-dimetil	Benzen,(1-metilpropil)	Fenantren,3-metil
Nonadekan	Benzen,1,1'-metilenebis	Fenantren,2,7-dimetil
Pentakosan	o-Etiltoluen	Fenantren,4,5-dimetil
Heneikosan,11-[1-etilpropil]	p-Etiltoluen	Antrasen
Tritriakontan	m-Propiltoluen	Metilantrasen
Azulen,2,4,6-trimetil	İzopropiltoluen	Antrasen,9-metil
Azulen,7-etil-1,4,dimetil	p-İzopropiltoluen	Antrasen,1,4-dimetil
	Ksilen	Antrasen,2-etil
	o-Ksilen	1,1'-Bifenil,4-metil
	3-Etil-o-ksilen	4-Metildifenilmetan
	4-Etil-o-ksilen	Fluoren,2-metil
	Naftalen,1,2-dimetil	9H-fluoren,2-metil
	Naftalen,1,3-dimetil	Piren
	Naftalen,1,7-dimetil	Piren,2-metil
		Tetradekanoik asid

Kayıp tablolarında görüldüğü gibi değişik tekniklerdeki çalışmada aromatik gruptaki petrol koponentlerindeki kayıp

TRK 13 sedimentinde

Na₂SO₄ ile çalışmada

Adi distilasyon; 60

Rota distilasyonu; 67

Etüv ile çalışmada; 31

Liyofilizasyon ile çalışmada; 34

TRK 14 sedimentinde

Na₂SO₄ ile çalışmada

Adi distilasyon; 47

Rota distilasyonu; 45

Etüv ile çalışmada; 26

Liyofilizasyon ile çalışmada; 42

Buna göre en yüksek kayıp Na₂SO₄ ile çalışmada rota distilasyonunu takiben görülmüştür.

Yukarıda belirtilen petrol koponentleri dışında sedimentte yağ asidi olarak heksadekanoik asid ile kükürt, okta sülfür her sedimentte rastlanmıştır. Heksadekanoik asid alg ve deniz canlısından gelir. Kükürt ise sülfat/H₂S dönüşümüne aittir.

IV.TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada petrol kirliliği tayininde sedimentin suyundan kurtarılması için uygulanan teknikler arasında sodyum sülfat, etüv ve liyofilizasyon metotlarının petrol kirliliği tayin sonucuna etkisi incelenmiştir. Hesaplamalar yaş ve kuru ağırlık üzerinden yapılmış ve aralarındaki farklılık tespit edilmiştir. Ayrıca petrol kirliliği tayini için kullanılan referans materyalinin sonuca etkisi araştırılmış ve bunun için Rusya Federasyonu'ndan 2003 ve 2005 yıllarında TÜPRAŞ' tan getirilen örnekler kullanılmıştır.

4.1.UVF Sonuçları

Petrol kirliliğinin tayini için yukarıda belirtilen ham petrol örneklerinin standart eğrileri çizilmiş ve bunların denklemleri kullanılmıştır. Bu çalışmada bu petrolere ait standart eğri denklemlerinin kullanılmasının sonuca etkisi incelenmiştir. Bu şekilde ithal edilen petrolerin homojen bir yapıya sahip olmadığı saptanmıştır. Petrol kirliliği tayininde o bölgeden tankerle geçen veya ithal edilen petrole ait standart eğrinin kullanılması prensibi vardır. Bu temel esasa dayanılarak yapılan tayinlerde yukarıda belirtilen sonuçlara göre büyük farklılıklar tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılacak olan tayinlerde devamlı olarak ithal edilen ham petrolere göre çizilen standart eğri denklemlerinin kullanılması gerektiği saptanmıştır.

4.2.Sedimentin Kurutulmasında Kullanılan Tekniğin Rolü

02.10.2005 tarihinde TRK 13 ve TRK 14 istasyonlarından alınan sediment örneklerinde yaş ağırlık üzerinden yapılan çalışmada petrol kirliliği sırası; liyofilizasyon > etüv > sodyum sülfat şeklinde bulunmuştur.

02.10.2005 tarihinde TRK 13 ve TRK 14 istasyonlarından alınan sediment örneklerinde kuru ağırlık üzerinden yapılan çalışmada petrol kirliliği sırası yine; liyofilizasyon > etüv > sodyum sülfat şeklinde bulunmuştur.

Sedimentin içerdiği sudan kurtarma teknikleri üzerinde yapılan çalışmalarda her birine ait farklı görüşler vardır. Her araştırmacı farklı teknikler ileri sürmüştür. Temel konu uçucu organik petrol komponentlerinde kayıp olup olmadığı ve bunun miktarıdır. Petroldeki uçucu komponent olarak belirtilen naftalen, fenantren ve deriveleri oranlarının alınan örnekteki farklılığı bu sonuçları doğrular. Sedimentin kurutulmasında uygulanan tekniklerden

liyofilizasyonda PAH kaybının %2 olduğu (Roux, 1991) görüşü vardır, nitekim bizim çalışmamızda da liyofilizasyon tekniğinin uygun olduğu saptanmıştır.

Petrol kirliliği sonuçlarının sedimentte yaş veya kuru ağırlık üzerinden verilmesi üzerinde yapılan çalışmada yaş teknikte sedimentin içerisindeki su miktarının hiç bir zaman sınırlanamayacağı açıktır. Örnekten rastgele alınan kısımdaki su miktarını farklılığı sonuca büyük etki eder. Başlangıçta sedimentin preslenerek suyundan kurtarılması mümkün ise de uygulamada kullanılacak presteki basıncın yüksekliği ve akan su içinde beraber giden petrol miktarı şüphesiz yine sonuca büyük etki etmektedir.

4.3. GC/MS Sonuçları

Petrol komponentlerinin uygulanan tekniklerde kaybını tespit için yapılan çalışmalarda:

4.3.1. 02.10.2005 tarihli TRK 13 örneği sonuçları

Sodyum sülfat çalışmasında 51 (41 tanesi aromatik)

Etüv çalışmasında 99 (70 tanesi aromatik)

Liyofilizasyon çalışmasında 91 (67 tanesi aromatik) adet petrol komponenti saptanmıştır.

Bunlar arasında etüvde naftalen derivesi sayısı 15, fenantren derivesi sayısı 5; liyofilizasyonda naftalen derivesi 18, fenantren derivesi sayısı 7 dir. Buna göre etüvde naftalen ve fenantren derivelere kaybı fazladır.

4.3.2. 02.10.2005 tarihli TRK 14 örneği sonuçları

Sodyum sülfat çalışmasında 38 (31 tanesi aromatik)

Etüv çalışmasında 66 (51 tanesi aromatik)

Liyofilizasyon çalışmasında 51 (37 tanesi aromatik) adet petrol komponenti saptanmıştır.

Bunlar arasında etüvde naftalen derivesi sayısı 11, fenantren derivesi sayısı 5; liyofilizasyonda naftalen derivesi 13, fenantren derivesi sayısı 7 dir. Buna göre etüvde naftalen ve fenantren derivelere kayıp fazladır.

Her iki örnekteki sonuçta etüv ve liyofilizasyon teknikleri bulgularında petrol komponenti sayısı etüvde yapılan çalışmada az bir farkla yüksek bulunmuş ise de temel uygulamada UVF analizinde liyofilizasyon tekniği uygulaması daha fazla petrol kirliliği göstermiştir. GC/MS analizinde sayısal tespit yapılmıştır. UVF analizinde ise fluoresans gösteren petrol komponentlerinin miktarı açısından fazlalığı rol oynar. Bu sebepten GC/MS sonuçlarındaki fark bundan ileri gelir. Bu fark ise ihmal edilebilir değerdedir.

4.4 Sodyum Sülfat İle Çalışma Sonrası Soxhlet Ekstraktının Distilasyon Tekniklerinin Petrol Kirliliği Tayinindeki Rolü

Materyal kısmında belirtilen şekilde yapılan Soxhlet ekstraktının farklı distilasyon teknikleriyle petrol kirliliği tayininde GC/MS sonuçları üzerine etkisi aşağıdadır. GC/MS kromatogramında farklı distilasyon tekniği sonunda tespit edilen petrol komponentleri miktarları:

4.4.1. TRK 13 istasyonundan alınan sediment örneği sonuçları

Adi distilasyon ile 51

Rota distilasyonu ile 36 petrol komponenti saptanmıştır.

Kaybolan madde sayısı 15 tir. Bu maddeler arasında fenantren grubunda adi distilasyonda 8, rota distilasyonunda ise 4 madde, naftalen grubunda adi distilasyon da 15, rota distilasyonun da 14 madde saptanmıştır. Tek halkalı aromatik grupta ise her iki teknikte kayıp büyüktür. Yalnız adi distilasyonda 1 adet tek halkalı bileşik saptanmıştır.

4.4.2. TRK 14 istasyonunda alınan sediment örneği sonuçlar

Adi distilasyon ile 38

Rota distilasyonu ile 38 adet petrol komponenti saptanmıştır.

Bunlar arasında naftalen derivesi adi distilasyonda 11, rota distilasyonunda 15; fenantren derivesi adi distilasyonda 6, rota distilasyonunda 5 adet bulunmuştur. Bu husus yani adi distilasyon ve rota distilasyonundaki farklılıkta bir paralellik saptanmıştır.

Soxhlet ekstraksiyonunu takiben bazı literatürler ekstraktın rotada distilasyonunu tavsiye ederse de bu çalışmada görüldüğü gibi rota distilasyonunda kayıp fazladır. Bu sebepten rotada distilasyonun iyi bir teknik olmadığı bu çalışmada gösterilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada sedimenti suyundan kurtarmak için liyofilizasyon tekniğinin daha uygun olduğu, ekstraktın distilasyonu için adi distilasyon tekniği uygulanması, petrol kirliliği tayininde o bölgeye ithal edilen veya o bölgeden tankerle geçen ham petrole göre petrol kirliliği sonuçları üzerinde büyük farklılıklar olabileceği saptanmış ve bu sebepten sık sık referans materyale ait standart eğri çizilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır.

KAYNAKLAR

ABOUL-DAHAB, O., AL-MADFAH. (1993): Oil pollution in Qatary coastal sediments. *Environmental Pollution*, 1981 113-116

AL-LIHAIBI, S.S., AL-OMRAN ,L. (1996): Petroleum Hydrocarbons in Offshore Sediments from the Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 32,65-69

ANON, (1999): Crude petroleum and fuel oils – determination of sediment – extraction method (ISO 3735)

BADAWY, M.I., AL-HARTHY ,F. (1991): Hydrocarbons in Seawater, Sediment, and Oyster from the Omani Coastal Waters. *Bulletin Environmental Contamination. Toxicology*, 47,386-391

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., SORBE, J.C., BURGEOT, T., BELLOCQ, J. (1998): Concentrations Of PAHs In Various Marine Organisms In Relation to Those in Sediments and to Trophic Level. *Marine Pollution Bulletin*, 36,951-960.

BOTELLO, A.V., VILLANUEVA, S.F., DIAZ, G.G., ESCOBAR-BRIONES ,E. (1998): Polycyclic aromatic hydracarbons in sediments from Salina Cruz Harbour and coastal areas, Oaxaca, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 36,554-558.

CRIPPS, G.C. 1992. Baseline levels of hydrocarbons in seawater of the Southern Ocean: natural variability and regional patterns. *Marine Pollution Bulletin* ,24: 109–114.

DAVIES, J.M., TIBBETTS, P.J.C. (1987): The use of in Situ benthic chambers to study the fate of oil in sublittoral sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24, 205-223

EHRET, W.F. (1950): *Smith’s Intraductory College Chemistry*, Appleton-Century-Comp. Co New York

EHRHARDT, M.G., BURNS, K.A. (1993): Hydrocarbons and related photo oxidation products in Saudi Arabian Gulf Coastal waters and hydrocarbons in underlying sediments and bioindicator bivalves. *Marine Pollution Bulletin*, 27, 187-197

FARRINGTON, J.W., TRIPP, B.W. (1977): Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,41,1627-1641

FARRINGTON, J.W., DAVID, A.C., LIVRAMENTO, J.B., CLIFFORD, C.H., FREW, N.M., KNAP, A. (1986): ICES/IOC inter comparison exercise on the determination of petroleum hydrocarbons in biological tissues (mussel homogenate)- ICES 2/HC/BT. ICES Cooperative Research Report ,141

- FAYAD, N.M., OVERTON, E. (1995): A unique biodegradation pattern of the oil spilled during the 1991 Gulf War. *Marine Pollution Bulletin*, 30, 239-246.
- FOWLER, S.W., READMAN, J.W., OREGION, B., VENEUEVE, J.P. McKAY, K. (1993): Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediment and biota before and after the 1991 war. *Marine Pollution Bulletin*, 27, 187-197
- GEZGİN, T. (2005): Deniz kirliliği analizinde kullanılan aletler, İn : Deniz Kirliliği (K.C. Güven, B. Öztürk, Eds.), Tüдав, Berka Ajans ltd., İstanbul S:99-146
- GÜVEN, K.C. (2005): Denizde petrol kirliliği, İn : Deniz Kirliliği (K.C. Güven, B. Öztürk, Eds.), Tüдав, Berka Ajans ltd., İstanbul S:99-146
- GÜVEN. K.C., ILGAR. R. (2002): Oil and detergent pollution on coastal areas of Dardanelles in 1996-1997. *Turkish Journal of Marine Sciences.*, 8, 3-8
- GÜVEN. K.C., OKUŞ. E, ÜNLÜ. S., DOĞAN.E., YÜKSEK. A. (1998): Oil pollution of marine organisms after Nassia tanker accident in the Black Sea, Bosphorus and sea of Marmara. *Turkish Journal of Marine Sciences.*, 4, 3-10
- GÜVEN. K.C., ÜNLÜ. S., ÇETİNTÜRK. K., OKUŞ. E. (2004): Oil pollution in Bosphorus, Golden Horn and Sea of Marmara after M/V GOTIA ship accident. *Journal Black Sea/ Mediterranean Environmental*, 10, 85-102
- LAW, R.J., KLUNGSØYR, J. (1996): The 1994 QUASIMEME laboratory-performance studies: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in standard solutions. *Marine Pollution Bulletin*, 32, 667-673
- LAW, R.J., KLUNGSØYR, J. (2000): The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples. *International Journal Environmental and Pollution*, 13, 1-6
- LAW, R.J., WALDOCK, M.J., ALLCHIN, C.R., LASLETT, R.E., BAILEY, K.J. (1994): Contaminants in seawater around England and Wales: Results from monitoring surveys, 1990-1992. *Marine Pollution Bulletin*, 28, 668-675
- LEHTO, K.M. PUHAKKA, J.A., LEMMENTYINEN, H. (2003): Biodegradation, UV-irradiated and non-irradiated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Biodegradation*, 14, 249-263
- McCREADY, S., SLEE, D.J., BIRCH, G.F., TAYLOR, S.E. (2000): The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 999-1006
- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE (NAS) (1985): *Oil in the Sea: Inptus, Fates an Effect*. Washington, D.C., National Academy Press

- NOTAR, M., LESKOVŠEK, H., FAGANELI, J. (2001): Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 36-44
- OKUŞ. E., YAZICI. Z., ÜNLÜ. S., DOĞAN. E., GÜVEN. K.C. (1996): Oil pollution in Marmara Sea after Nassia tanker accident. *Turkish Journal of Marine Sciences*, 2, 173-154
- POLİKARPOV, G.G. ZAITSEV, Yu.P. ZATS, V.I. RADCHENKO, L.A. (1991): Pollution of the Black Sea (levels and sources). In: *Proceeding of the Black Sea Symposium*, (ed. K.C. Güven 16-18 sept. Istanbul, Karadeniz Eğitim Kültür ve Çevre Koruma Vakfı Acar Matbaası
- READMAN, J.W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.-P., CATINNI, C., MEE, L.D. (2002): Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48-62
- RAOUX, Ch. (1991): Modelisation du mecanisme de contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des sediments marins cotiers de Mediterranee consequences sur biodisponibilite des HAP dans le milieu marin. These de doctorat de l'Universite de Bordeaux 1; No 565, 136 pp; ref : Benlahcen K.T. Chaoui, H., Budzinski, H., Bellocq, J., Garigues, PH. (1997): Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments, 34, 298-305
- SELWOOD, P.W. (1950): *General Chemistry*, Henry Holt and Company, New York
- SHIMKUS, K., ÖZTÜRK, B., YASIN, N.V. (1993): Oil products, heavy metals and radionuclides in the recent bottom sediments of the Marmara Sea shallow water area, *Medcoast Nov.*, 2-5 Antalya, Türkiye
- UNESCO (1984): *Manuals and Guides No:113 Procedures for the petroleum component of the IOC Marine Pollution Monitoring System (MARPOLMON-P)* UNESCO, Paris pp:35
- ÜNLÜ. S., GÜVEN. K.C., DOĞAN. E. OKUŞ., E. (2000): Oil pollution in Tuzla Bay after TPAO Tanker accident. *Turkish Journal of Marine Sciences*, 6(2), 135-150
- ÜNLÜ. S. and GÜVEN. K.C. (2001): Role of reference materials used in measurement of oil pollution and a correlation equation to determine oil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67, 1-5
- WOODHEAD, R.J., LAW, R.J., MATTHIESSEN, P. (1999): Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*. 38, 773-790
- ZANARDI, E., BICEGO, M.C., MIRANDA L.B., WEBER, R. (1999): Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 261-267

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 16.11.1978

Doğum yeri : İstanbul

Lise :(1993 –1999) Özel Üsküdar Akşam Lisesi

Lisans :(1999-2003) İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü

Çalıştığı Kurum :(2004- devam ediyor) İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü