

**T.C.İSTANBUL ÜNİVERSİTESİDENİZ BİLİMLERİ VE
İŞLETMECİLİĞİ ENSTİTÜSÜ**

**MARMARA DENİZİ YÜZEY SEDİMENTLERİNDE
EKSTRAKTE EDİLEBİLEN ORGANİK MADDE
FONKSİYONEL GRUPLARIN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Birol IŞKIN

Kimyasal Oşinografi Anabilim Dalı

Danışman

Doç. Dr. Nuray BALKIS

OCAK, 2010

ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
I. GİRİŞ.....	1
1.2. Alifatik Hidrokarbonlar.....	1
1.2.1. Genel Özellikleri.....	1
1.2.2. Kullanımları.....	2
1.2.3. Deşarj.....	2
1.2.4. Alifatik Hidrokarbonların Sudaki Davranışları.....	3
1.2.5. Hidrolizleri.....	3
1.2.6. Sedimentte Alifatikler.....	4
1.3. Aromatik Hidrokarbonlar.....	4
1.3.1. Üretim ve Kullanımı.....	4
1.3.2. Deşarj.....	5
1.3.3. Sudaki Davranışları.....	5
1.3.4. Aromatik Hidrokarbonların Sedimanda Tutunması.....	6
1.3.5. Oksidasyon ve Hidroliz.....	6
1.3.6. Sedimentte Bulunuşları.....	7
1.4. Petrol Hidrokarbonları.....	7
1.4.1 Üretim, Kullanım ve Deşarj.....	8
1.4.2. Petrol Hidrokarbonlarının Suda ve Sedimanda Tutulması.....	8
1.4.3. Toksisitesi.....	9
1.4.4. Sağlığa Zararları.....	9
II. ÇALIŞMA ALANI.....	10
III. MATERYAL VE METOD.....	12
3.1. Örnek Alınımı ve Korunması.....	12
3.2. Yapılan Analizler.....	12
3.3. IR Spektroskopisi.....	12
3.3.1 Çalışma İlkesi.....	12
3.3.2 Titreşim ve Dönme Sırasında, Dipol Değişimleri.....	12
3.3.3 Dönme Geçişleri.....	13
3.3.4 Titreşim / Dönme Geçişleri.....	13
3.3.5 Moleküler Titreşim Tipleri.....	14
3.3.6 Moleküler titreşimler.....	15
3.3.7 İnfrared spektrometresi.....	16
3.3.8 Işık Kaynakları.....	16
3.3.9 Nernst Çubuğu.....	16
3.3.10 Global Kaynağı.....	17
3.3.11 Analitik Uygulamalar.....	17
3.3.11.1 Numune Hazırlama.....	17
3.3.11.2 Kalitatif Analiz.....	18
3.3.12 CH ₂ Cl ₂ ile Ekstrakte Edilebilen Organik Maddelerin FTIR Spektrumlarının Alınması.....	20
IV. BULGULAR.....	23
V. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	37

KAYNAKÇA	39
ÖZGEÇMİŞ	41

ÖNSÖZ

Marmara Deniz yüzey sedimentlerinde bulunan ve ekstrakte edilebilen organik bileşiklerin ihtiva ettiği fonksiyonel grupların IR/FTIR tekniği ile tespiti amaçlanmıştır.

Tez çalışmamın gerçekleşmesi için gerekli imkanı sağlayan Kimyasal Oşinoğrafi Anabilim başkanı Prof. Dr. Reşat APAK'a, tez konumun belirlenmesinde yardımlarını, çalışmam sırasında öneri ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Nuray BALKIS'a ve yardımlarından dolayı Nuriye IŞKIN ve Ali Görkem YILMAZ'a teşekkür ederim. Ayrıca, hayat boyu yetişmemde bana emek veren ve maddi, manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen aileme de en içten dileklerimle teşekkür ederim.

ÖZET

MARMARA DENİZİNDE YÜZEY SEDİMENTLERİNDE EKSTRAKTE EDİLEBİLEN ORGANİK MADDE FONKSİYONEL GRUPLARININ BELİRLENMESİ

Birol IŞKIN

Bu çalışmada Marmara Denizi'nde yüzey sedimentlerinde bulunan, ekstrakte edilebilen organik maddelerin içerdiği fonksiyonel grupların IR/FTIR tekniği ile belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla Marmara Denizi kıta şelfinden alınan yüzey sedimentlerinin içerdiği organik maddeler iyi bir organik çözücü olan diklorometan yardımıyla ekstrakte edilmiş, daha sonra bu maddelerin IR/FTIR spektrumları alınmıştır. Fonksiyonel grupların belirlenmesinde en etkin ve pratik yöntemlerden biri olan IR/FTIR tekniği bu çalışma için son derece uygundur ve çalışma sonunda da elde edilen spektrumlar sayesinde sedimentteki organik maddelerin hangi fonksiyonel gruplarını içerdiğine dair önemli veriler elde edilmiştir.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF EXTRACTABLE ORGANIC COMPOUNDS IN THE SHELF OF THE SEA OF MARMARA USING IR/FTIR METHOD

Birol IŞKIN

In this study, the functional groups of the organic compounds which are extracted from the samples taken from the surface sediments of the Sea of Marmara were determined by using IR/FTIR technique. For this purpose, the organic materials were extracted from the samples taken from the Marmara Sea shelf by using a suitable organic solvent, dichloromethane. Afterwards, the FTIR/IR spektrums of these samples were recorded properly. The FTIR/IR technique, which is one of the most efficient way of determining the functional groups within a molecule, is a very convenient way for the purpose of this work. At the end of the study, important data were obtained to determine the functional groups in the organic material by the help of the recorded IR/FTIR spektrums of the samples.

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1. Bazı Haloalifatiklerin Hidroliz Hızları ve Yarı Ömürleri.....	3
Tablo 2. Bazı Aromatik Bileşiklerin Buharlaşımları ve Yarı Ömürleri.	6
Tablo 3. Dünya Okyanuslarındaki Petrol Miktarları ve Kaynakları.	8
Tablo 4. Bazı Fonksiyonel Grupların Karakteristik IR Absorbsiyonları	23

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. Alifatik Hidrokarbonların Sınıflandırılması.....	2
Şekil.2. Bazı Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları	2
Şekil 3. Klorobenzenlerin Kullanım Alanları	5
Şekil 4. Çalışma Alanı.....	11
Şekil 5. Moleküler Titreşimler	15
Şekil 6. IR Spektrometresi	16
Şekil 7. KO-70 m Numunesine Ait IR Spektrumu.....	26
Şekil 8. M 3-28 m Numunesine Ait IR Spektrumu.....	27
Şekil 9. M 8 Numunesine Ait IR Spektrumu.	28
Şekil 10. M 11 Numunesine Ait IR Spektrumu	29
Şekil 11. M 14 Numunesine Ait IR Spektrumu.	30
Şekil 12. M 20 Numunesine Ait IR Spektrumu.	31
Şekil 13. MBÇ Numunesine Ait IR Spektrumu.....	32
Şekil 14. MK Numunesine Ait IR Spektrumu	33
Şekil 15. MKÇ Numunesine Ait IR Spektrumu.....	34
Şekil 16. MY 1 Numunesine Ait IR Spektrumu.	35
Şekil 17. MY 2 Numunesine Ait IR Spektrumu.	36

I. GİRİŞ

1970’li yıllara kadar dünyada doğal kaynakların kullanımı konusunda çok rahat ve düşüncesiz davranılmış, özellikle son yirmi yılda yeraltı ve yer üstü kaynaklarının alarm vermesi sonucu yapılan yanlışlar uyarıcı olmuştur. Bütün uyarılara ve gelişen teknolojiye rağmen doğal kaynakların korunması mümkün olamamaktadır. Kirlenmeyle doğal özelliklerini yitiren kaynaklarımızdan biri de denizlerdir.

Deniz ulaşımı petrol platformları ve deniz kazalarının bıraktığı atıklar, özellikle koy ve körfezlerin kirlenmesinde ve canlılar üzerinde etkili olmaktadır. İstanbul Boğazı uluslararası transit taşımacılığın yolu üzerinde endüstriyel ve evsel atıkların yoğun olduğu bir bölgedir. Organik madde atıkları sedimentte birikerek buradaki canlılara ve ortama zarar vermektedir. Bu atıkların sedimentde çeşitli inceleme yöntemleri arasında “Infrared spectroscopy” yöntemi de uygulanmaktadır. Bu çalışmada IR ve FITR cihazları ile bu bölgelerdeki organik madde türevleri analiz edilmektedir.

Su ortamındaki bazı organik madde formları şöyle sıralanabilir:

1.2. Alifatik hidrokarbonlar

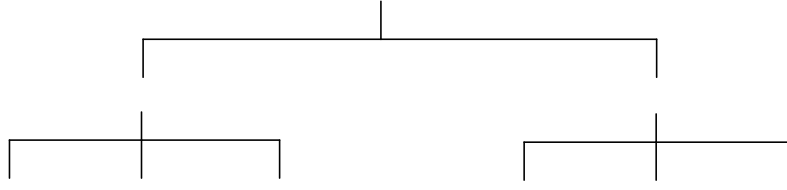
1.3. Aromatik hidrokarbonlar (monosiklik)

1.4. Poliaromatik hidrokarbonlar

1.2. Alifatik Hidrokarbonlar

1.2.1. Genel özellikleri

Alifatik hidrokarbonlar çok sayıda bitki tarafından çeşitli proseslerde üretilirler. Alifatiklerin endüstriyel varlığı hemen hemen her yerde mevcuttur. Çok sayıda belirli bir kaynağı olabileceği gibi belirsiz pek çok kaynaktan da gelebilir. (Arrendale R.F. v.dig., 1980)

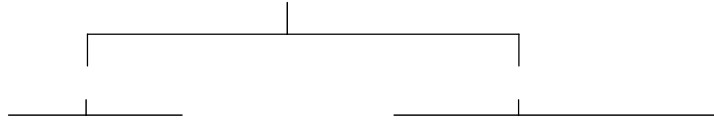


Şekil 1. Alifatik Hidrokarbonların Sınıflandırılması

Alifatik hidrokarbonlar açık bir zincirle karakterize edilen, muhalif sayıda değişen çift, üçlü ve tek bağ içeren organik bileşik gruplarını içerir. Doymuş hidrokarbonlara alkanlar, yapılarında çift bağ içerenlere alkenler, üçlü bağ içerenlere ise alkinler denir.

1.2.2. Kullanımları

Alifatik hidrokarbonlar en çok çözücü olarak kullanılırlar.



Doymuş Hidrokarbonlar

Alkanlar Dallar Alkanlar

Şekil 2. Bazı Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

1.2.3. Deşarj

Alifatik hidrokarbonların büyük bir kısmı doğal olarak petrolde ve gaz yataklarında oluşur. Dökülme ile çevreye bulaşırlar. Emisyonla kontrol edilirler. Çeşitli şekilde değişmesine rağmen ham petrolün bileşenleri alifatik n-alkan ve izoalkan gruplarıdır. Bunlar çoğunlukla aralarında izooktan, n-hegzan, etan, metan gibi bileşiklerin de bulunduğu karbon sayısı (C_1 - C_{40}) birden kırka kadar sıralanabilirler. Bazı petroler siklopentan, siklohegzan, dekalin gibi siklo alkanları içerir. Okyanuslarına giren hidrokarbonların toplam miktarı 11,110 ton/yıldır. Bunun %25-50 si rafineriler, kirli petrol ve lağım pisliği gibi kara kaynaklı deşarjlardır.

%10'u ise atmosfer kaynaklarıdır. Bunların dışında tankerlerin yüklenmesinden, atık sularından ve kazalardan dökülen petroler toplam alifatik hidrokarbon miktarını arttırır. Klorlu alifatik bileşikler yaygın olarak şehir kirli sularında ve belirli tiplerdeki endüstriyel deşarjlar da bulunur.

1.2.4. Alifatik Hidrokarbonların sudaki davranışları

Alifatik Hidrokarbonların, klorometan tabanlı katılar ile veya sedimentlerde birbirlerine yüzey etkileri ya çok azdır ya da yoktur.

1.2.5. Hidrolizleri

Yüksek buhar basınçları ve düşük kaynama noktaları yüzünden su ile birlikte atmosfere transfer edilirler. Bazı haloalifatiklerin sudaki hidroliz sabitleri ve yarı ömürleri ($t_{1/2}$) aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. Bazı Haloalifatiklerin Hidroliz Hızları ve Yarı Ömürleri

Bileşik	Hidroliz hızı	Yarı ömür ($t_{1/2}$)
Klorometan	$1,9 \times 10^{-8}$	417 gün
Diklorometan	0,039	18 ay
Triklorometan	$6,9 \times 10^{-12}$	3500 yıl
Tetraklorometan	$4,8 \times 10^{-7}$	7000 yıl

1.2.6. Sedimentte Alifatikler

Alifatikler genel olarak yüzey sularında dağılmış olarak bulunurlar ve nisbeten düşük konsantrasyondadırlar. 1980 yılında ortalama klor seviyesi Amerikadaki Kanawha nehrinde litrede 5 mg'dan daha az olarak bulunmuştur. Fakat genel olarak litrede 45-80 mg'a kadar çıkar. Özellikle endüstriyel kirli sularda bu oran görülür. İtalya Milanda sanayi bölgesinde bulunan sularda litrede 150-200 mg'a ulaşmıştır. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

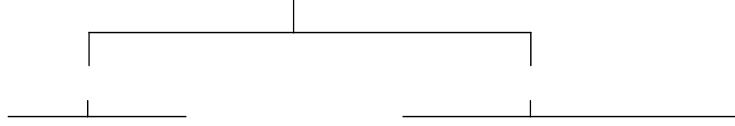
Buharlaşımlarından dolayı Alifatiklerin çoğu sedimentte ya çok az oluşur veya izlenemez. Hegzaklorobutadien nispeten daha düşük buhar basıncına sahip olduğundan endüstri şehirlerinde sedimentte bulunur. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

1.3 Aromatik Hidrokarbonlar

Monosiklik aromatik bileşiklerin esas 3 çifte bağa sahip, 6 karbon ve 6 hidrojen atomundan oluşan benzen halkasıdır. Halkadaki hidrojen atomunu substitüsyonu ile klorobenzen, nitrobenzen, etilbenzen, toluen ve diğer türevler elde edilebilir. Elektron çiftlerinin konjugasyonu nedeniyle oluşan referans yapılar sayesinde, benzen halkası doymamış siklohegzatrien gibi düşünülemez. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

1.3.1. Üretimi ve Kullanımı

Monosiklik aromatik hidrokarbonlar bir çok endüstriyel ve tarımsal kullanım alanına sahip oldukları için çevrede oldukça yaygın olarak bulunurlar. 1960-1970 yıllarında ABD'de durmaksızın üretimi artmıştır. Çok yaygın olarak kullanılan bazı aromatikler klorobenzen, toluen, ksilen ve etil benzendir. Yıllık benzen üretimi ABD'de 1960-1965 yılları arasında ortalama 62×10^6 galondur. Klorobenzenler geniş kullanım alanı olan endüstriyel üretimden açığa çıkan çeşitli bileşiklerdir. Monoklorobenzen DDT gibi artık kullanılması yasaklanmış bazı organik maddelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. (Chemical Marketing Reporter 1980-83)



Şekil 3. Klorobenzenlerin Kullanım Alanları

1.3.2. Deşarj

Monoalifatik bileşiklerin orijini, oksitlenme ve petrol dökülmelerinden, sızıntılardan, şehre ait atıklardan ve endüstriyel atık gibi sayısız kaynaklardır. Yıllık 1,9 - 11,1 milyon ton petrolün dünya okyanuslarına girdiği Miller tarafından 1981’de tahmin edilmiştir. Yaklaşık olarak bunların %15’i aromatik hidrokarbon içeriğidir.

1.3.3. Sudaki Davranışları

Birkaç monosiklik bileşik doğal şartlara genellikle daha az direnç gösterdiği için sularda belirli koşullarda çözünür. Benzen halkasının halojen substitusyonu *orto* ve *meta* pozisyonlarında erime noktasının azalması ve kaynama noktasının yükselmesiyle bileşiğin sıvı fazda kalma aralığı artar. Substitusyon *para* pozisyonunda olursa tam tersi bir etki görülür. Erime noktası 5,5 °C’den (benzen) 53,1 °C’ye yükselir (*p*-diklorobenzen). Çözünürlük benzen halkasının klorlanması ile azalır. Klorlanma ile benzen halkası 12 farklı bileşik türü meydana getirebilir. (U. S. Enviromental Protection Agency, 1980)

1.3.4. Aromatik Hidrokarbonların Sedimentte Tutunması

Sedimentler ve asılı kalıntılar hümik maddelerin ve metal oksitlerin, alümina, silika minerallerin kompleks karışımıdır. Bu bileşiklerin oranları iklime ve jeolojik oluşumlara bağlı olarak bir yerden başka bir yere çok büyük değişiklik gösterebilir. Nonpolar monosiklik birçok aromatik bileşik suda çözünmediği veya şartlı olarak suda çözündüğü için büyük ölçüde sediment ve asılı parçacıkların organik bileşenleri tarafından tutulurlar. Klorobenzenlerin ve diğer monosiklik aromatik bileşiklerin değerleri ve çevredeki konsantrasyon düzeyleri sedimentin organik kısmı tarafından büyük ölçüde tutulduğunu gösterir. Kimyasal tutunma olayı büyük fraksiyonlarda ise sıvı fazdaki mevcut organik bileşiğin konsantrasyonu tampon eğilimi gösterir.

1.3.5. Oksidasyon ve Hidroliz

Birçok aromatik monosiklik bileşik akuvatik oksidasyona dayanıklıdır. Suda kolaylıkla oksidasyona uğradığı bilinen tek bileşik 2, 4- dinitrotoluendir. Metil grubu hidroksiperoksit oluşturur. Bu reaksiyon hava ara yüzeyinde oldukça önemli olabilir.

Tablo 2. Bazı Aromatik Bileşiklerin Buharlaşımları ve Yarı Ömürleri

Bileşik	Yarı Ömür ($t_{1/2}$)
Benzen	4, 81 saat
Klorobenzen	9 saatten az
1, 2- Diklorobenzen	9 saatten az
1, 3- Diklorobenzen	10 saatten az
1, 4- Diklorobenzen	9 saatten az
Hegzaklorobenzen	8 saat
Etilbenzen	5-6 saat
Nitrobenzen	200 saat
Toluen	5, 18 saat
2, 4- Dinitrotoluen	Yüzlerce gün
2,6- Dinitrotoluen	Yüzlerce gün

1.3.6. Sedimentte Bulunuşları

Benzen, toluen ve diğer bazı türevler hem suda çok az da olsa çözünür, hem de ılımlı koşullarda buharlaşırlar. Bu yüzden büyük ölçüde sedimentte tutunmaları mümkün olmaz. Çoğu göllerde, nehirlerde ve kıyı alanlarında miktarları ölçülemez ve çok az miktarlarda bulunurlar. Ancak benzen halkasında süstitüsyonun artması hem çözünürlüğün daha da azalmasına sebep olur, hem de bileşiğin buhar basıncının artmasına sebep olur ve dolayısıyla diklorobenzen, hegzaklorobenzen ve nitrotoluen gibi bileşiklere sedimentte oldukça yüksek oranlarda rastlanır. Özel endüstri bölgelerinin atıklarına maruz kalan sedimentler buna en iyi örnektir. Sedimentte süstitüye mevcudiyetine şehir deşarj sularında da rastlanmaktadır. Böyle bir çalışma 1978'de Güney Kaliforniya'da Young Etal tarafından yapılmıştır. Toplam klorobenzen miktarı kirli sularda ortalama 0, 11 mg olarak bulunmuştur. Maksimum miktarı ise 0, 80 mg/lt'dir.

1.4. Petrol Hidrokarbonları

Petrol kalıntısı, eser metal tuzları, organik bileşikler, oksijen, azot ve kükürtten meydana gelen, doğal olarak oluşan, yağimsı bir sıvıdır. Petrol, yer kabuğunun altında bulunur ve çeşitli teknikler ile yukarı çıkartılır. Rafine edilmemiş petrole fueloil denir. Petrol destilasyonla çeşitli bileşenlerine ayrılır.

Petrolün fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi çok büyük ölçüde kökenine bağlıdır. Renksiz sıvı gazolinden asfalta kadar sıralanır. Ham petrolün çoğunun rengi siyah olmasına rağmen bazıları amber, kırmızı veya kahverengidir.

Petrolde bulunan hidrokarbon tipleri:

- 1- Parafinler
- 2- Sikloparafinler ve diklorohegzan
- 3- Aromatikler

Parafinler metandan n-hegzana kadar sıralanırlar. Yüksek kaynama noktasına sahip fraksiyonlar başlıca C₂₂-C₃₀ düz zinciri ticari olan parafinlerdir. Sikloparafinler başlıca halkada 5 ve 6 karbondan oluşan monosiklik parasiklik bileşiklerdir.

1.4.1. Üretim, Kullanım ve Deşarj

Petrol 1965 yılında dünyada kömürün yerini aldığından beri üretim, rafinedeki kolaylık ve ulaştırma kolaylığı nedeni ile büyük miktarlarda tüketilmektedir. Gerek deniz, gerekse kara yolu ile dünyadaki her yere taşınabilmektedir. 1980’li yılların başında dünya denizlerine giren toplam petrol miktarı her yıl yaklaşık $4,6 \times 10^6$ tondur. Nehirden giren kısım ise $1,6 \times 10^6$ ton/yıl’dır. Bunların arasında yükleme, boşaltma ve tanker atıkları da dahildir. (World Oil Production by Region Half, 1982)

1980’li yılların başında dünya okyanuslarında bulunan tahmini petrol miktarları aşağıdaki gibidir.

Tablo 3. Dünya Okyanuslarındaki Petrol Miktarları ve Kaynakları

Kaynak	Dünya Okyanusları (10^6 ton/yıl)
Nehir	1, 6
Ulaşım	0, 8
Doğal Sızıntı	0, 6
Rafineri	0, 02
Çeşitli endüstriyel girişler	0, 4
Kıyıdan gelen	0, 2
Atmosferden gelen	0, 2
Diğerleri	0, 2

1.4.2. Petrol Hidrokarbonlarının Suda ve Sedimentte Tutulması

Deniz suyunda petrol hidrokarbonların olağan üstü yüksek seviyesi petrol dökülmelerinde görülmektedir. Petrol hidrokarbonlarının deniz suyundaki en yüksek konsantrasyonu, Meksika Körfezi’nde 1982 yılındaki tarihin en büyük petrol dökülmelerinden biri olan kazada ölçülmüştür.

Genellikle yüksek konsantrasyonda dökülme, kontrollü ve kontrolsüz deşarjlardan oluşur. Sudaki hidrokarbonların kaynakları dökülmeler ve deşarj dışında denizdeki sondaj çalışmaları, rafine işlemleri ve petrol terminallerinden kaynaklanır. Deniz suyunda çeşitli ülkelerde yapılan analizlerde petrol hidrokarbonları litrede 1 mg ile 365 mg arasında değiştiği bulunmuştur. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

Hidrokarbonların sedimentteki buluşu son derece değişkendir. Kilogram sedimentteki 1mg ile 500 mg arasında değişebilmektedir. Düşük miktarlara genelde değişken kıyı bölgelerinde rastlanır. Lokalize hidrokarbon yatakları tatlı sularda büyük miktarda kalıntılar oluşturur. Bu bölgelerde kilogram sedimentte içerik 943 mg değerine kadar çıkabilmektedir. Genelde bu durum, rafineleri kirli sularda ve ağır endüstriden kaynaklanır. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

1.4.3. Toksisitesi

Petrol hidrokarbonları akuatik bitkilerde oldukça değişken etkilere sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda bu maddeler yetişen bir çok tür için aynı etkilere sahipken yüksek konsantrasyonlarda büyümeyi oldukça azaltırlar. Örneğin, ham petrolün 30-200 g/L'si ftoplanktonların birincil üremesini 5 gün içinde % 90-100 arasında azaltmıştır. Balıkların ham petrole olan hassasiyeti ise oldukça değişkendir. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

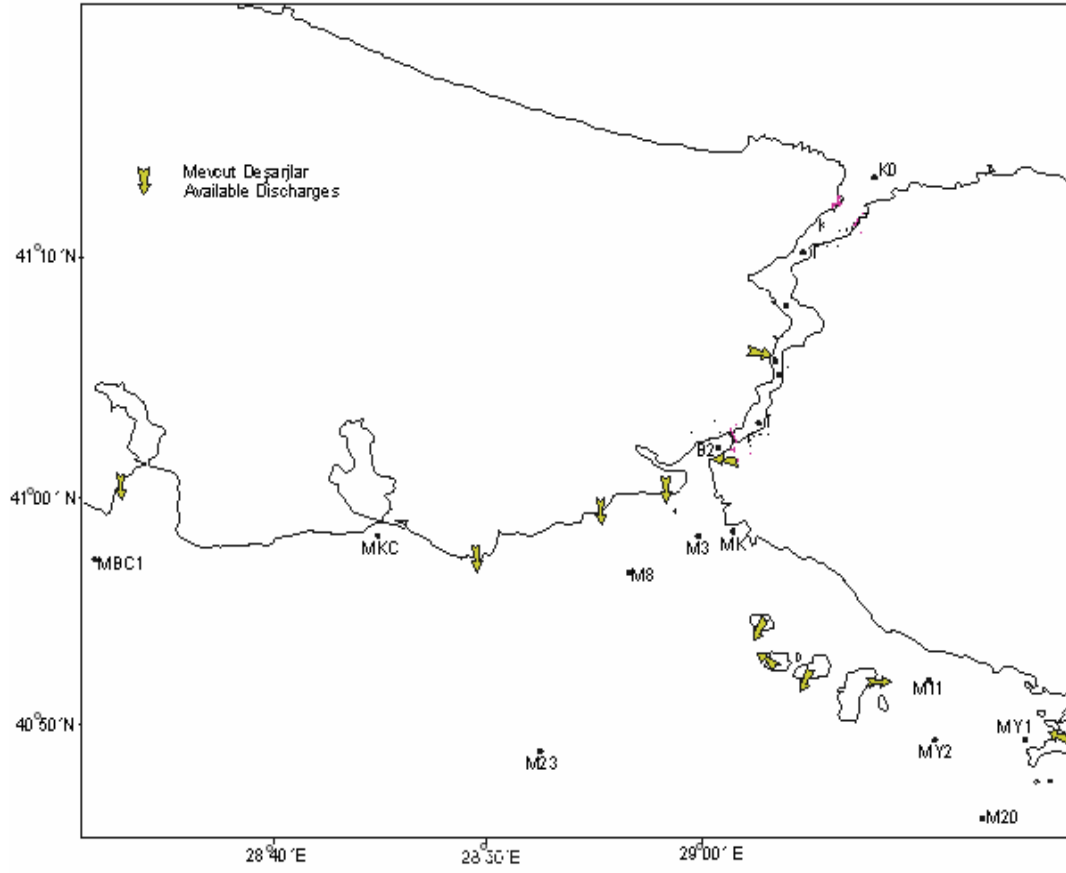
1.4.4. Sağlığa Zararları

Petrol hidrokarbonlarının içerdiği çeşitli maddeler potansiyel olarak sağlığa zararlıdır. Bunlara alifatik, monosiklik aromatik, polisiklik aromatik ve ağır metal tuzları dahildir. Çoğu petrol ürünü insan sağlığına vereceği toksisitenin altında bir seviyede koku ve tada sahiptir. Bilinen en büyük toksisite belirtileri kusma ve ishaldir. Bazı türevleri kanserojeniktir. Petrol hidrokarbonlarının her yerdeki miktarı bir tehlike işareti sayılmaz. Ancak belirli bir limit değer üzerinde bu etkilere sahip olabilirler. Örnek vermek gerekirse kanserojen benzopirenin deniz tabanındaki konsantrasyonu 0-20 g/kg olarak bulunmuştur. Oysa sebze yağlarında bu oran 35 g/kg olarak tayin edilmiştir. (U. S. International Trade Commission, 1960-1981)

II. ÇALIŞMA ALANI

Marmara Denizi ve Boğazlar iki tabakalı bir ekosisteme sahiptir. Karadeniz kaynaklı az tuzlu sular 15-20m üst su kolonunda yer alırken dip basende Çanakkale'den giren Akdeniz kaynaklı tuzlu sular yer almaktadır (Beşiktepe v.d., 1994). Bu sistemde ışıklı tabakanın haloklin ile çakışması nedeniyle fotosenteze bağlı üretim üst tabakaya sınırlanmıştır; alt suda ise yüzeyden çöken partikül organik madde ve bunlarla beslenen bakteriler biyokimyasal döngüde rol oynamaktadır (Polat v.d.,1998; Yayla, 1999). Marmara Denizi üst tabakasındaki ekosistem gerek Karadeniz kaynaklı ve gerekse karasal kaynaklı (İstanbul şehir atıkları ile bölgedeki endüstriyel atıklar) kimyasal girdilerin yoğun etkisi altındayken, alt tabakanın kimyasal özellikleri, yüzeyden çöken partiküllerin yoğun etkisi altındadır (Polat ve Tuğrul, 1995; Polat v.d., 1998). Marmara yüzey sularında kirliliğin son 30 yılda belirgin şekilde artması sonucu, denizdeki organik madde üretim, artmış ise de, alt suların çözünmüş oksijen değeri, 70'li yıllardaki ölçümlere göre çok fazla değişmemiştir. Ancak kirliliğin etkisi yüzey sularında daha belirgin olmuş, ışıklı tabakanın kalınlığı azalmış ve haloklinin hemen altındaki suların çözünmüş oksijen değerlerinde hızlı çöküşler (oksiklin) oluşmuştur (Tuğrul v.d., 2000). Besin tuzları profilleri bölgesel ve mevsimsel ölçekte incelenirse, en düşük konsantrasyonların Çanakkale girişine yakın bölgede, en yüksek değerlerin de İstanbul Boğazı'na yakın alanlarda ve haloklinin hemen altındaki oksijen minimum tabakasında gözlemlendiği anlaşılmaktadır (Polat v.d., 1998).

Aşağıda, üzerinde çalışılan numunelerin alındığı bölgeler harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4. Çalışma Alanı ve Örnekleme İstasyonları

K0: İstanbul boğazı Karadeniz girişi

M8:İstanbul boğazı Marmara girişi

MY1: Tuzla Kıyı Bölgesi

MY2, M20: Tuzla bölgesi açığı

MBC: Büyükçekmece Koyu

MKÇ M14 :Küçükçekmece Koyu

MK: Moda koyu

III. MATERYAL VE METOD

3.1. Örnek alımı ve korunması

Örnekler Şekil 4’de sunulan noktalardan Van veen grableri kullanılarak Mart-Nisan 2009’da alınmıştır. Alınan örnekler korunmak amacıyla alüminyum folyoda buzdolabında +4 °C’de analiz yapılana kadar saklanmıştır. Örnekten diklorometan CH₂Cl₂ ile ekstrakte edilen organik maddeler yine analiz anına kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.2. Yapılan Analizler

Numunelerden ekstrakte edilen organik maddelerin FTIR spektrumları alınmıştır.

3.3. IR (Kızıl Ötesi) Spektroskopisi

3.3.1. Çalışma ilkesi

Moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 µm dalga boylu veya 12800 – 10 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir. İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0.78 µm-2.5 µm), 2- Orta (2.5 µm—25 µm), 3- Uzak infrared (25 µm—1000 µm) Genellikle 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir. Dalga sayısı(1/λ), hem enerji ve hem de frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalgasayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalgasayısı dalgaboyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir.

3.3.2. Titreşim ve Dönme Sırasında, Dipol Değişimleri

Bu nedenle, infrared ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır.

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momentı vardır ($\mu=1,60 \cdot 10^{-19} \text{ coul.}$, $1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ coul.m}$, $6,08 \text{ D}$, DeneySEL olarak $1,03 \text{ D}$) ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin *genliğinde* bir değişme meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir.

O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışını absorplarlar.

3.3.3. Dönme Geçişleri

Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm^{-1} veya daha azdır ($> 100 \text{ } \mu\text{m}$). Dönme seviyeleri kuantlı olduğundan, uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilir. Katı veya sıvılarda moleküller arası çarpışma ve etkileşmeler, bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşmasına neden olur.

3.3.4. Titreşim /Dönme Geçişleri

Titreşim enerji seviyeleri de kuantlı olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta infrared bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahip olduğundan dolayı, gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan, katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.

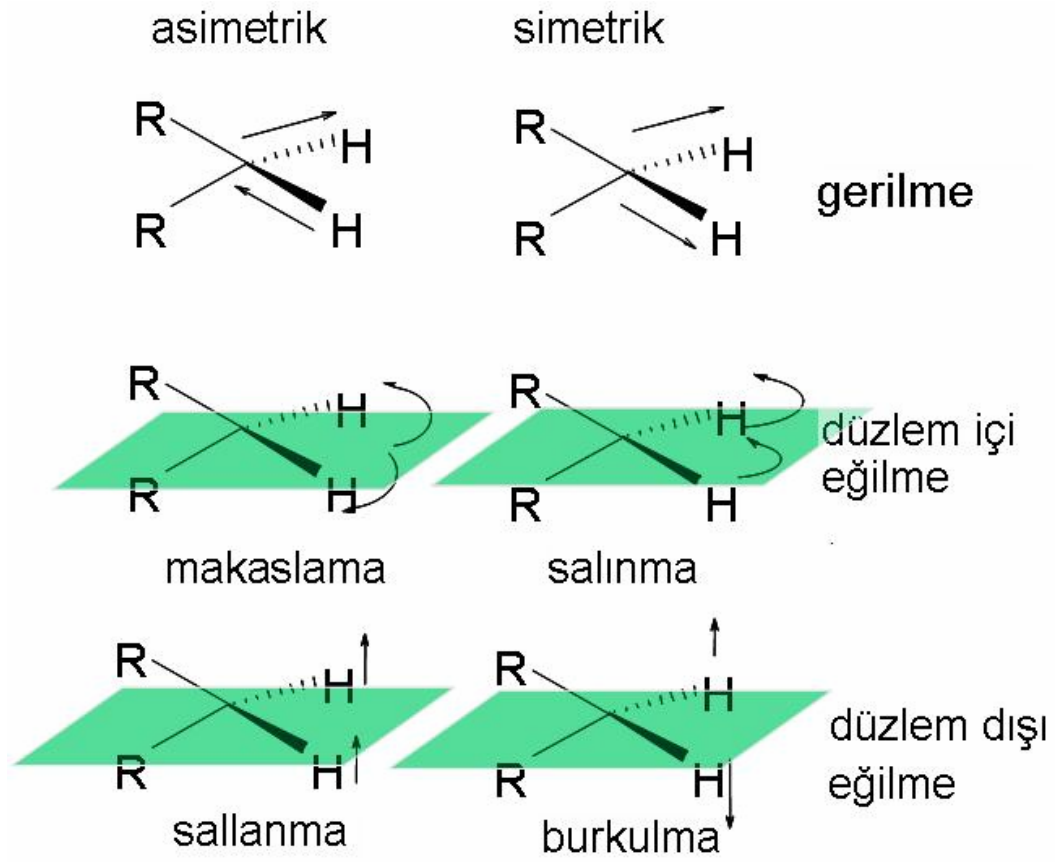
3.3.5. Moleküler Titreşim Tipleri

Bir moleküldeki atomların birbirine göre yerleşim durumları tam olarak sabit olmayıp, moleküldeki bağlar etrafında çok sayıda titreşim ve dönme sonucu devamlı değişir. Basit iki veya üç atomlu bir molekül için, böyle titreşimlerin sayısını, özelliğini ve bu titreşimlerle absorplanan enerji arasındaki ilişkiyi açıklamak kolaydır. Böyle bir analiz, çok sayıda atomdan meydana gelen moleküller için imkansız değilse bile, zor olur. Büyük moleküllerde sadece çok sayıda titreşim merkezi bulunmaz, ayrıca bazı titreşim merkezleri arasında etkileşim de söz konusudur ve bu etkileşimlerin de göz önüne alınması gerekir.

Titreşimler *gerilme* ve *eğilme* denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. *Makaslama*, *sallanma*, *salınma* ve *burkulma*. Titreşim tipleri Şekil 5'de şematik olarak görülmektedir.

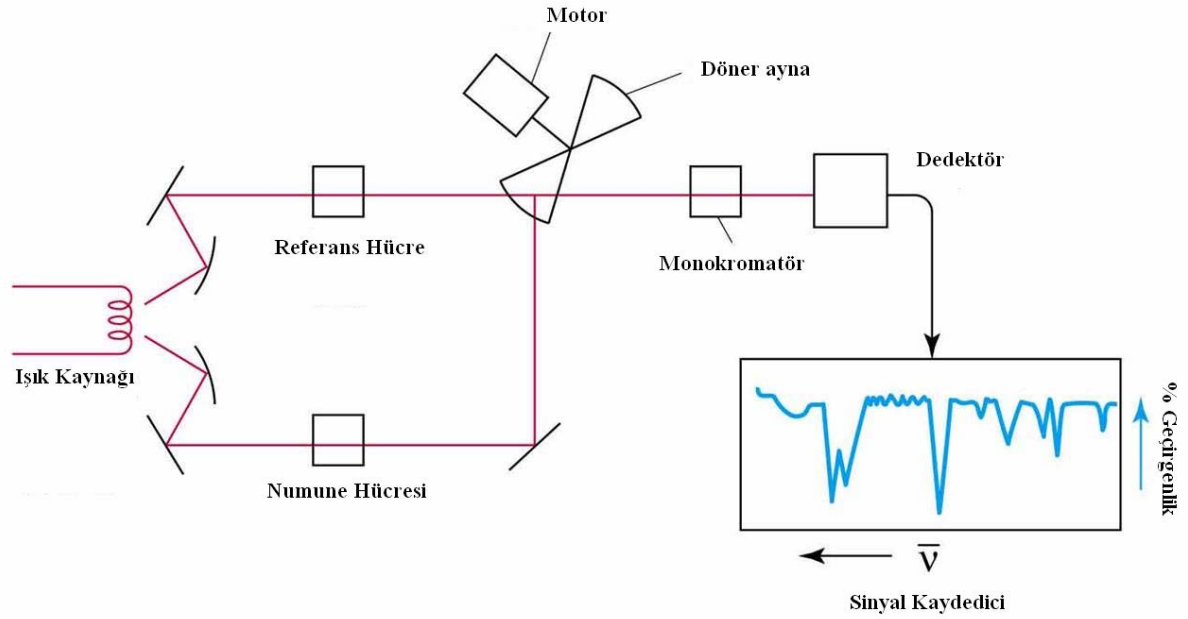
Şekil 5'de gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya *örtüşmesi* meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişim olur.

3.3.6. Moleküler titreşimler



Şekil 5. Moleküler Titreşimler

3.3.7. İnfrared spektrometresi



Şekil 6. IR Spektrometresi

3.3.8. Işık Kaynakları

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminkine yakın sürekli bir ışıma oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile 1,7 μm) arasındadır. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} (15 μm)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} (1 μm) civarında gözlenir.

3.3.9. Nernst Çubuğu

Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş nadir toprak elementlerinin oksitlerinden ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır.

3.3.10. Globar Kaynağı

Globar, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur. Bu da elektrikle ısıtılır (1300 ile 1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır. Öte yandan, ark yapmasını önlemek için su soğutmalı elektrik bağlantılarına gerek vardır. Globar ve Nernst kaynaklarının spektral enerjileri, Globar kaynağının çok daha büyük bir çıktı verdiği 5 μm 'nın altındaki bölge hariç birbirine yakındır.

Ayrıca , Akkor Tel Işın Kaynağı, Cıva Arkı, Tungsten Telli Lamba, Karbon Dioksit Lazer Işın Kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır.

3.3.11. Analitik Uygulamalar

3.3.11.1. Numune Hazırlama

İnfrared spektroskopisi ile gaz sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgilenilen bölgede infrared ışınlarını geçirilmesi istenir. Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600 cm^{-1} ile 33 cm^{-1} arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir.

Sıvılar saf halde inceleniyorsa, kalınlığı yaklaşık 0.02 mm olan hücreler, çözeltilerin spektrumunun çekildiği durumlarda ise, kalınlığı yaklaşık 0.50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır. İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2 ile CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm infrared bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 'de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su, infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemeden yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir.

Katı örneklerin ölçümleri çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Bir kaç mg ağırlığındaki katı örnek birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujolün kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulması gerekir.

Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle TlBr-TlI karma kristali veya ZnSe kristali kullanılır.

3.3.11.2. Kalitatif Analiz

Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. İnfrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür. Bir tepkimede oluşan kimyasal değişimler endüstride üretilen bir maddenin verimi ve bir maddede bulunan safsızlıkların veya katkı maddelerinin varlığı infrared spektrumları ile kolayca anlaşılabilir.

Moleküllerin infrared spektrumları yardımıyla yapılarının aydınlatılması bu yöntemin en yaygın olarak kullanıldığı alandır. Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumlar özellikle parmak izi bölgesi kataloglardaki spektrumlar ile uyuşmalıdır.

Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve *korelasyon tablosu* adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Elementel analiz sonuçları biliniyorsa moleküldeki *doymamışlık derecesi* hesaplanmalıdır. Doymamışlık derecesinin bilinmesi ile yapısından şüphelenilen maddeler daha kolay

aydınlatılabilir. Doymamışlık derecesi bir moleküldeki [çift bağ sayısı + 2(üçlü bağ sayısı) + halka sayısı] olarak tanımlanır. Örneğin, benzenin doymamışlık derecesi 4 asetilenin 2 dir.

Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz üstünde gözlenir. Aromatik bileşiklerde ayrıca 1450 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} arasındaki üç veya dört C=C gerilme titreşim bandı vardır. 750 cm^{-1} - 950 cm^{-1} arasındaki eğilme titreşimine ait bantlarla 1600 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} arasında bulunan bu titreşimlerin üst tonlarının sayısı ve birbirine göre bağlı şiddetleri benzen halkasına kaç sübstitüentin bağlı olduğunu ve bunların hangi konumlarda yer aldığını belirler.

- Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz altında gözlenir. Ayrıca 1400 cm^{-1} civarında bir çift C-H eğilme bandı vardır. Alken türü bileşiklerde C=C gerilme titreşimi 1650 cm^{-1} civarındadır. Allenlerin (C=C=C) 1950 cm^{-1} de ketenlerin (C=C=O) 2150 cm^{-1} de, izosiyanatların (-N=C=O) 2250 cm^{-1} de belirgin bantları vardır. Alkinlerin 2200 cm^{-1} deki C=C gerilme titreşimi 3300 cm^{-1} de kuvvetli bir bantla birlikte çıkıyorsa terminal bir alkin (-C≡C-H) söz konusudur.
- Aldehitlerde 1700 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşimi, 2800 cm^{-1} civarında bir veya iki C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenir. Ester, lakton ve karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi 1100 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birlikte dir. Karboksilli asitlerde ayrıca 3000 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimine ait bant da gözlenir. Amidlerde, 1650 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bandına 3200 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} civarında bir çift N-H gerilme bandı eşlik eder. Asit anhidritlerde 1840 cm^{-1} ve 1770 cm^{-1} civarında bir çift bant gözlenir.
- Alkol ve fenollerde serbest O-H gerilmesi 3600 cm^{-1} de keskin bir bant, hidrojen bağı O-H gerilmesi 3100 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasında geniş bir bant şeklinde gözlenir. Bu bileşiklerin spektrumunda ayrıca 1300 cm^{-1} civarında C-O gerilme, 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} arasında ise O-H eğilme bantları vardır. Eterlerde 1100 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında gözlenen C-O gerilme bandı belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları 3200 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasındadır ve hidrojen bağı oluşumundan O-H grubu kadar olmasa bile bir miktar etkilenir. Aminlerde N-H eğilme bandı 1600 cm^{-1} de, C-N gerilme bandı ise 1300 cm^{-1} de belirgin bir biçimde gözlenir. Nitril bileşiklerinin 2200 cm^{-1} deki bandı çok belirgindir. Nitro bileşiklerinde simetrik ve asimetrik N-O gerilme titreşimlerine ait bantlar, 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} arasındadır.
- Bir molekülün yapısı eldeki öteki fiziksel özelliklerle birlikte IR spektrumunu yorumlayarak açıklanamıyorsa o zaman o moleküle ait Raman spektrumu nükleer

manyetik rezonans spektrumu ve kütle spektrumu da incelenir ve bunların birlikte yorumu yapılarak sonuca daha kolay gidilir.

3.4. CH₂Cl₂ ile Ekstrakte Edilebilen Organik Maddelerin FTIR Spektrumu Alınması

IR spektroskopisi infrared (kızıl ötesi) ışığının absorblanması ile bir moleküldeki titreşimlerin değişmesi temeline dayanır ki, bu titreşimler molekül içindeki bağların birbirine göre olan gerilme ve bükülmelerinden ileri gelir. Infrared spektroskopisinde moleküller tarafından absorbe edilen ışık yüzdesi ışığın dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Böylece ortaya çıkan absorpsiyon spektrumuna infrared spektrumu denir. IR bir bileşiğin yapısındaki fonksiyonel grupları ortaya koyar. Fonksiyonel grupların gerilme ve bükülmelere ilişkin absorpsiyonların farklı frekanslara denk gelmesinin bir sonucu olarak, fonksiyonel grupların spektrumda verdiği pikler karakteristiktir. Böylece herhangi bir numunenin içerdiği fonksiyonel gruplar IR spektroskopisi tayiniyle kolayca anlaşılabilir. IR spektrumu bir organik bileşik için çok karakteristik olduğundan yapı aydınlatılması dışında iki bileşiğin aynı olup olmadığının kanıtlanmasında kullanılır. (İkizler, 1984)

Tablo 4’de bazı Fonksiyonel gruplar ve bunlara ait karakteristik IR absorpsiyonları aşağıda verilmiştir.

Tablo 4. Bazı Fonksiyonel Grupların Karakteristik IR Absorpsiyonları

<i>Fonksiyonel Grup</i>	<i>Karakteristik Absorpsiyonlar (cm⁻¹)</i>	<i>Notlar</i>
Alkil C-H Gerilme	2950 - 2850 (m or s)	Alkanlara ait C-H absorpsiyonlarına sıkça rastlandığından genelde yapı tayinininde büyük önem teşkil etmezler.
Alkenil C-H Gerilme Alkenil C=C Gerilme	3100 - 3010 (m) 1680 - 1620 (v)	3000 cm ⁻¹ ‘in üzerindeki absorpsiyonlar genelde doymamışlığın bir delili olarak kabul edilebilir.

Alkinil C-H Gerilme Alkinil C $\equiv$ C Gerilme	~3300 (s) 2260 - 2100 (v)	
Aromatik C-H Gerilme Aromatik C-H Eğilme Aromatik C=C Eğilme	~3030 (v) 860 - 680 (s) 1700 - 1500 (m,m)	
Alkol/Fenol O-H Gerilme Eğilme	3550 - 3200 (geniş, s)	Alkoleer için daha geniş, fenoller için ise daha keskin karakteristik piklerdir.
Karboksilik Asit O-H Gerilme	3000 - 2500 (geniş, v) 1050-1200 (m)	
Amin N-H Gerilme	3500 - 3300 (m)	Birincil aminler iki N-H gerilme absorpsiyonuna, İkincil aminler ise sadece tek N-H gerilme absorpsiyonuna sahiptir. Tersiyer aminlerde N-H gerilmesine ait bir pik gözlenmez.
Eterik C-O Gerilme,	1200-1450 (m)	
Aldehit C=O Gerilme Keton C=O Gerilme Ester C=O Gerilme Karboksilik Asit C=O Gerilme Amit C=O Gerilme	1740 - 1690 (s) 1750 - 1680 (s) 1750 - 1735 (s) 1780 - 1710 (s) 1690 - 1630 (s)	Karbonil gruplarına ait gerilme absorpsiyonları en güçlü IR absorpsiyonlarından biridir. Karbonil gruplarına ait pikler çakışmadığı sürece yapıda kaç farklı karbonil grubu olduğu ve bunların hangi fonksiyonel gruptan ileri geldiği kolaylıkla anlaşılabilir.
Amit N-H Gerilme	3700 - 3500 (m)	Aminlerde olduğu gibi amitlerde de duruma göre farklı sayıda N-H gerilim piki gözlemlenir.

C=S Gerilme	1200-1050 (s)	
S=O Gerilme	1070-1140 (s)	

75 g sediment içindeki organik madde 100 ml CH_2Cl_2 ile 30 dk boyunca ekstrakte edilir. Ekstraktın polar ve apolar organik maddelerin bir karışımı olup, CH_2Cl_2 'ın düşük polaritesi düşünüldüğünde daha ziyade apolar maddeleri ihtiva ettiği düşünülebilir. Ardından ekstrakt dekantasyonla katı artıktan ayrılmış, dönel buharlaştırıcıda çözücü kısmen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ekstraktın FTIR'ı çekilmiştir. Elde edilen spektrum sediment içerisindeki organik maddeler ile çözücünün fonksiyonel gruplarını içeren bir spektrumdur.

IV. BULGULAR

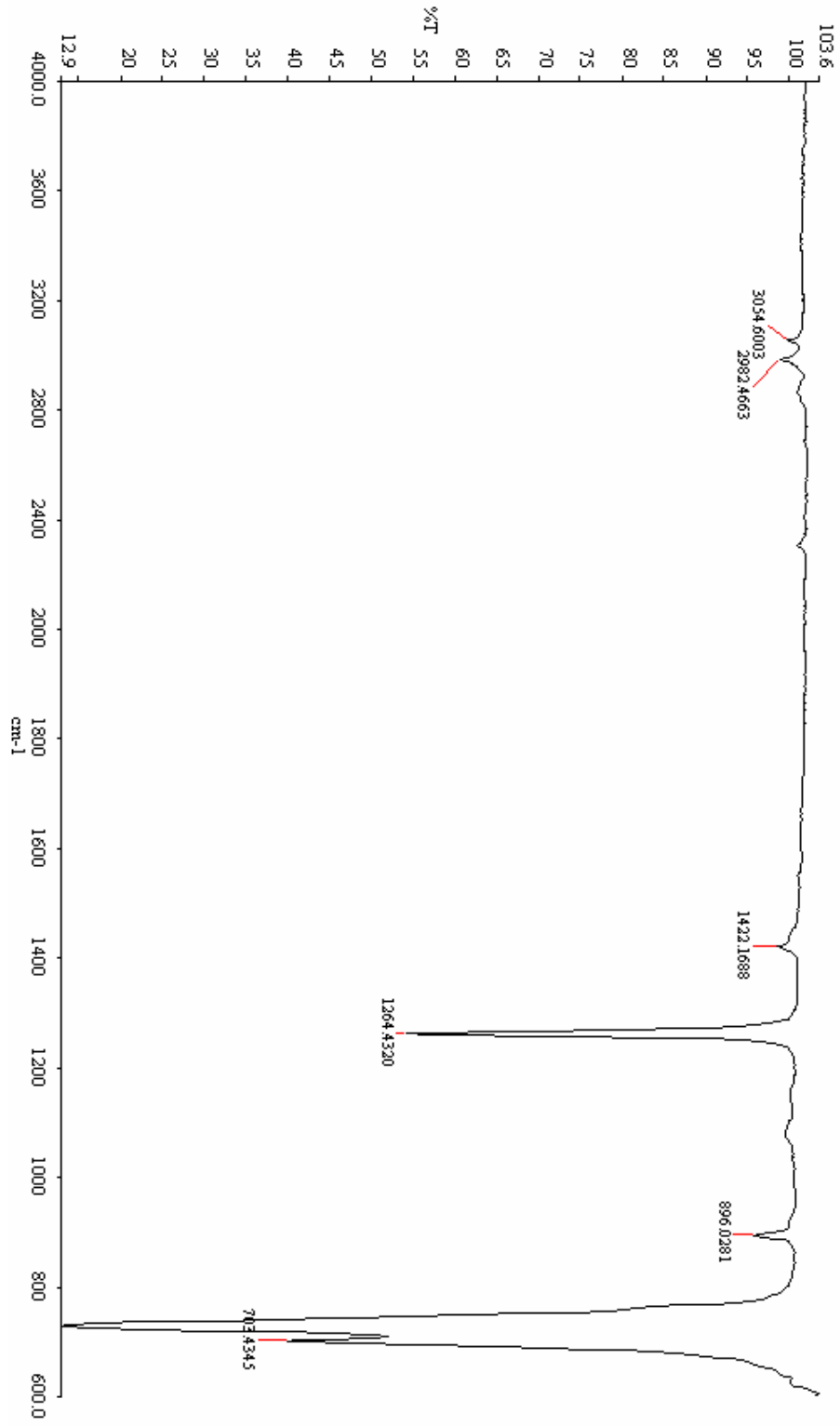
Marmara Denizi'nden alınan yüzey sedimentlerinin içerdiği tahmin edilen fonksiyonel gruplar aşağıdaki tabloda toplanmıştır. Sediment numunelerin isimleri ve IR da spektrumları Tablo 5 ve Şekil 7-17'de verilmiştir.

Tablo 5. Marmara Denizi'nden Alınan Yüzey Sedimentlerinin IR Spektrumlarının Yorumu

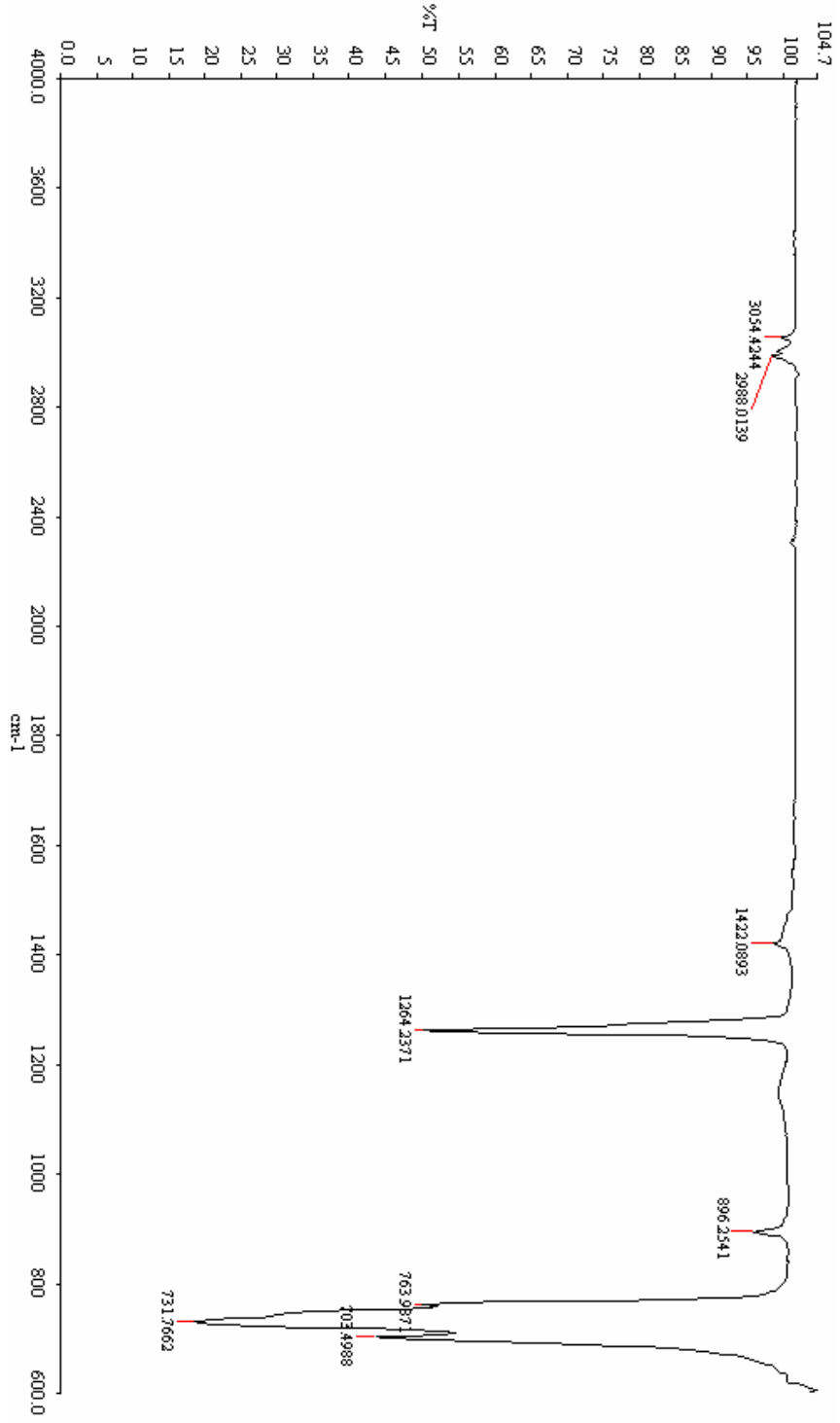
Numune Adı	IR spektrumunda gözlenen pikler	Titreşim Tipi	Numunenin ihtiva edebileceği organik gruplar
KO-70 m	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
M3-28 m	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
M8	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
M11	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler

	1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	
M14	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
M20	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
MBÇ	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
MK	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler
MKÇ	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları

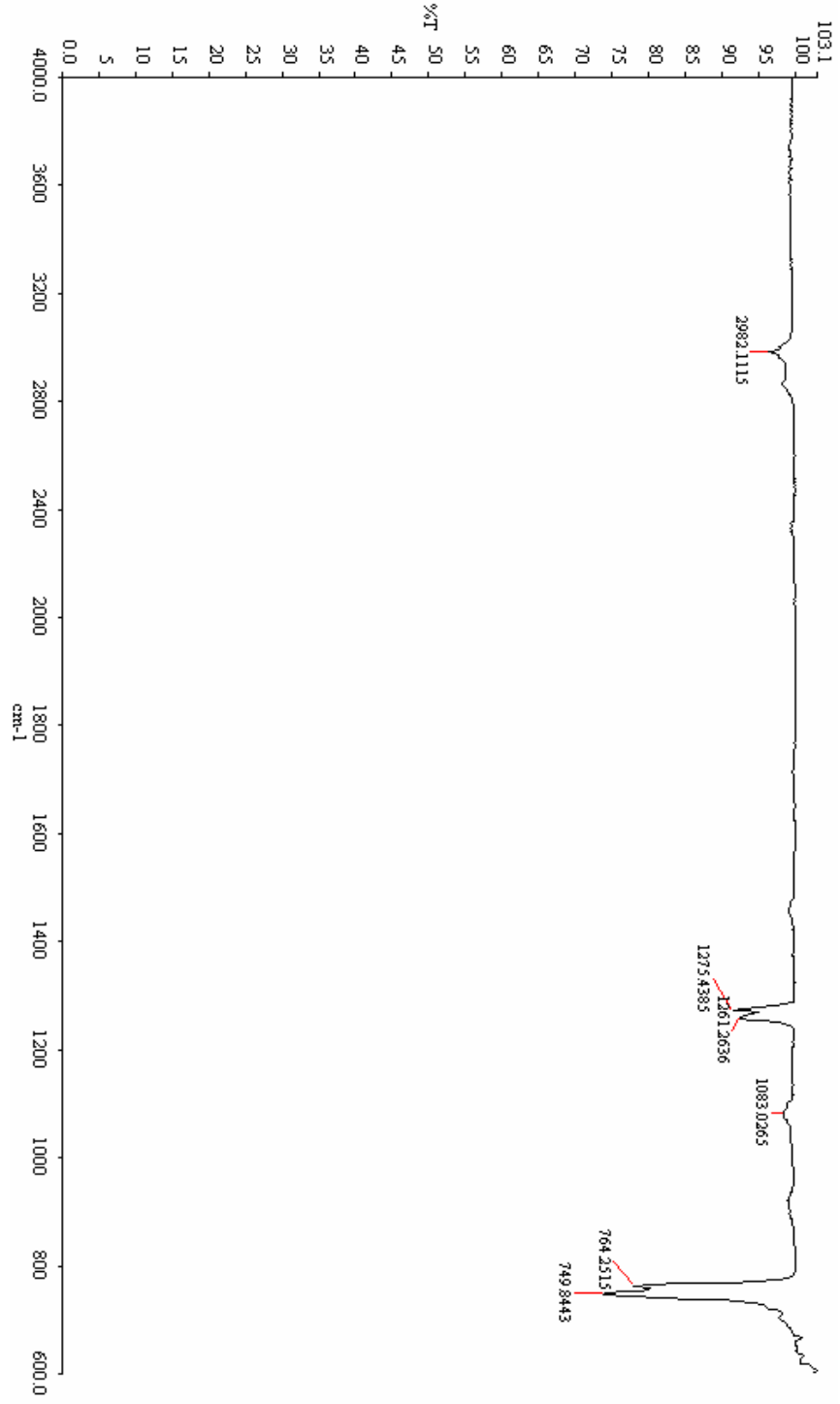
	1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alkil Halojenürler
MY1	3351 cm ⁻¹ 2095 cm ⁻¹ 1639 cm ⁻¹ 1275-1260 cm ⁻¹ 1087 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	O-H gerilme ≡ yada ≡ gerilmesi C=O gerilme C-O gerilme C-Cl gerilme	Karboksilli Asitler Alkin ya da Nitril Grupları Eter Grupları Alkil Halojenürler
MY2	3050-2900 cm ⁻¹ 1422 cm ⁻¹ 1264 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹ 896 cm ⁻¹ 700-760 cm ⁻¹	C-H gerilme C=C gerilme C-O gerilme R-CH=CH ₂ düzlem dışı eğilme C-Cl gerilme	Alken Türevleri Eter Grupları Alkil Halojenürler



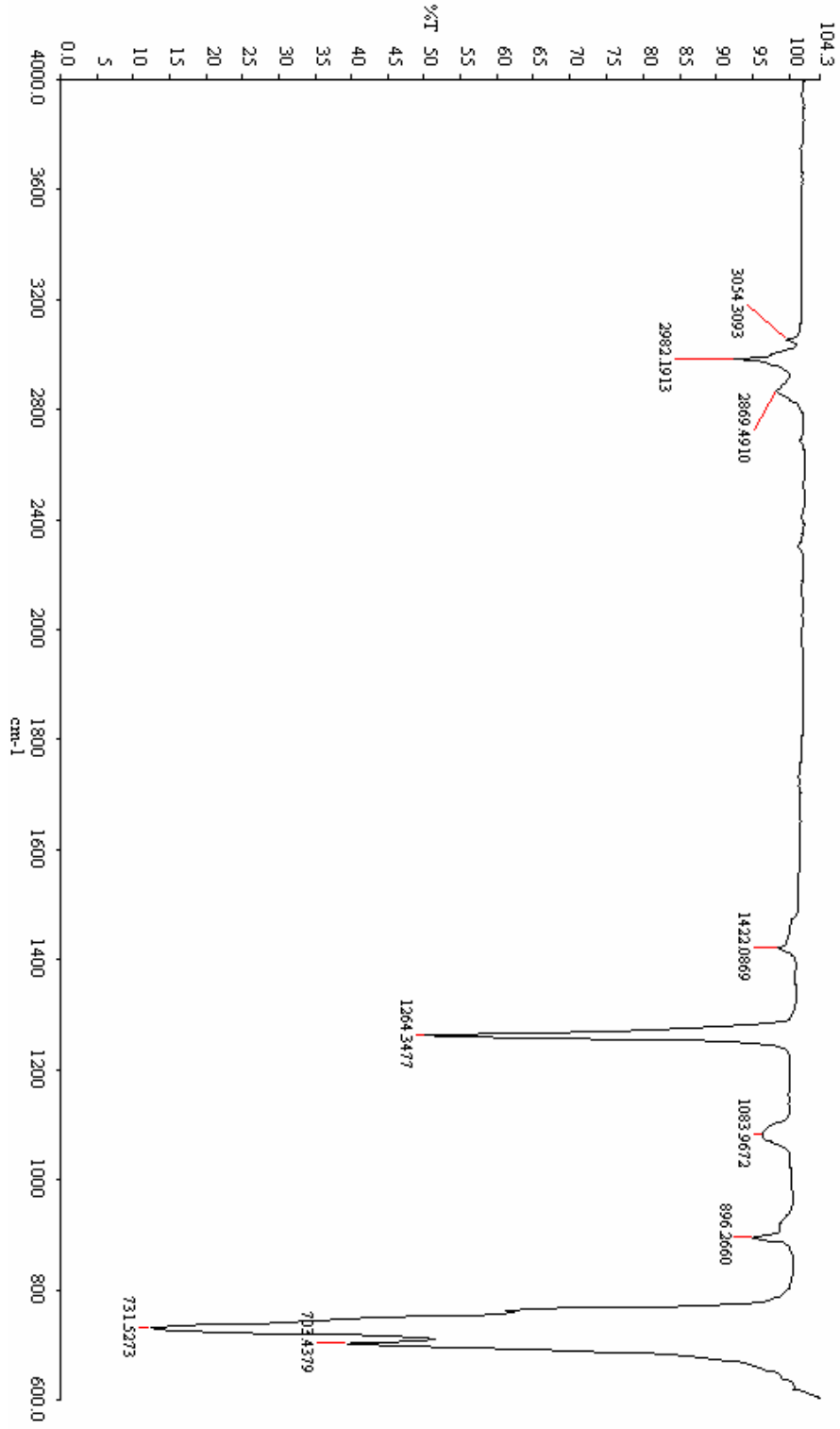
Şekil 7. KO-70 m Numunesine Ait IR Spektrumu



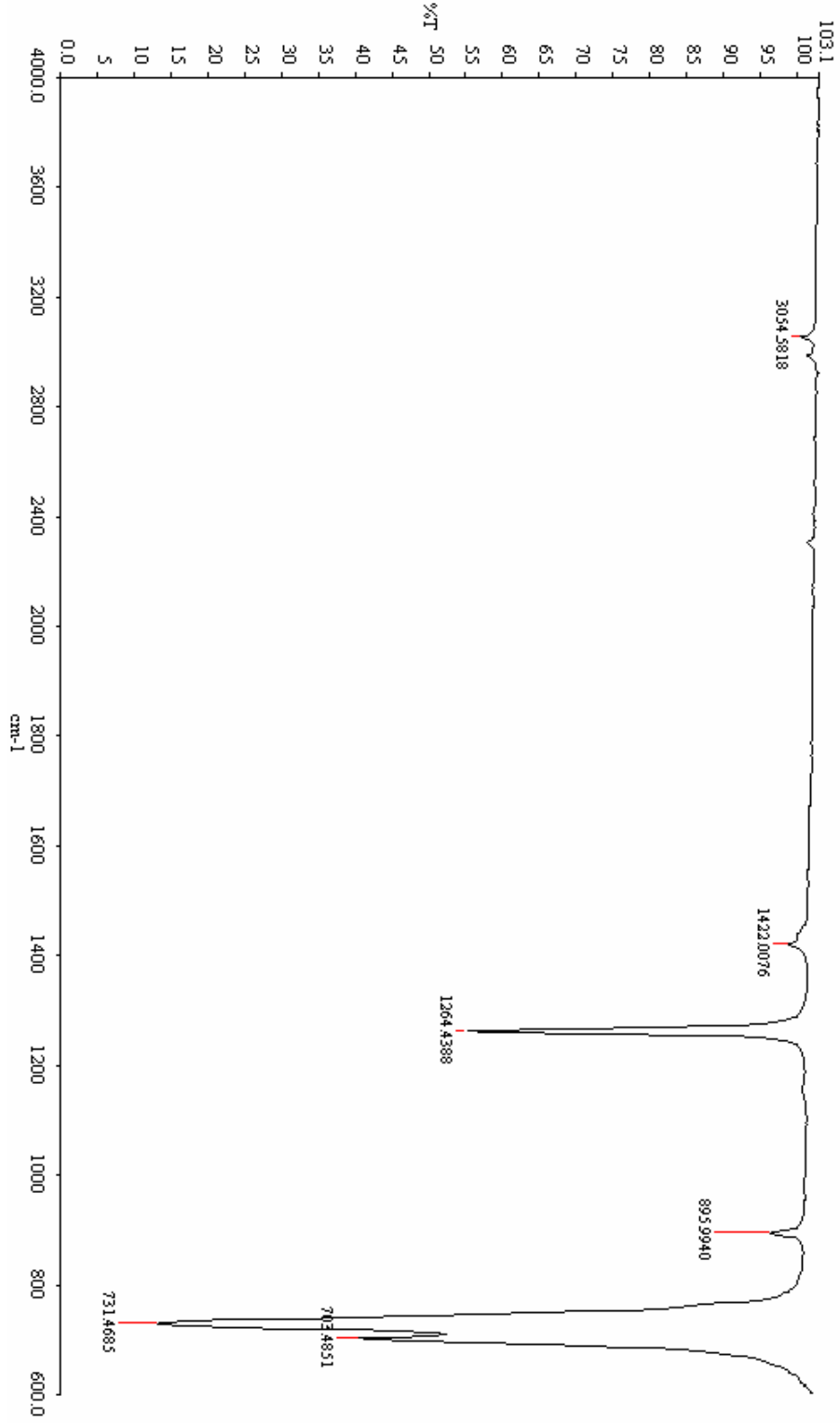
Şekil 8. M 3-28 m Numunesine Ait IR Spektrumu



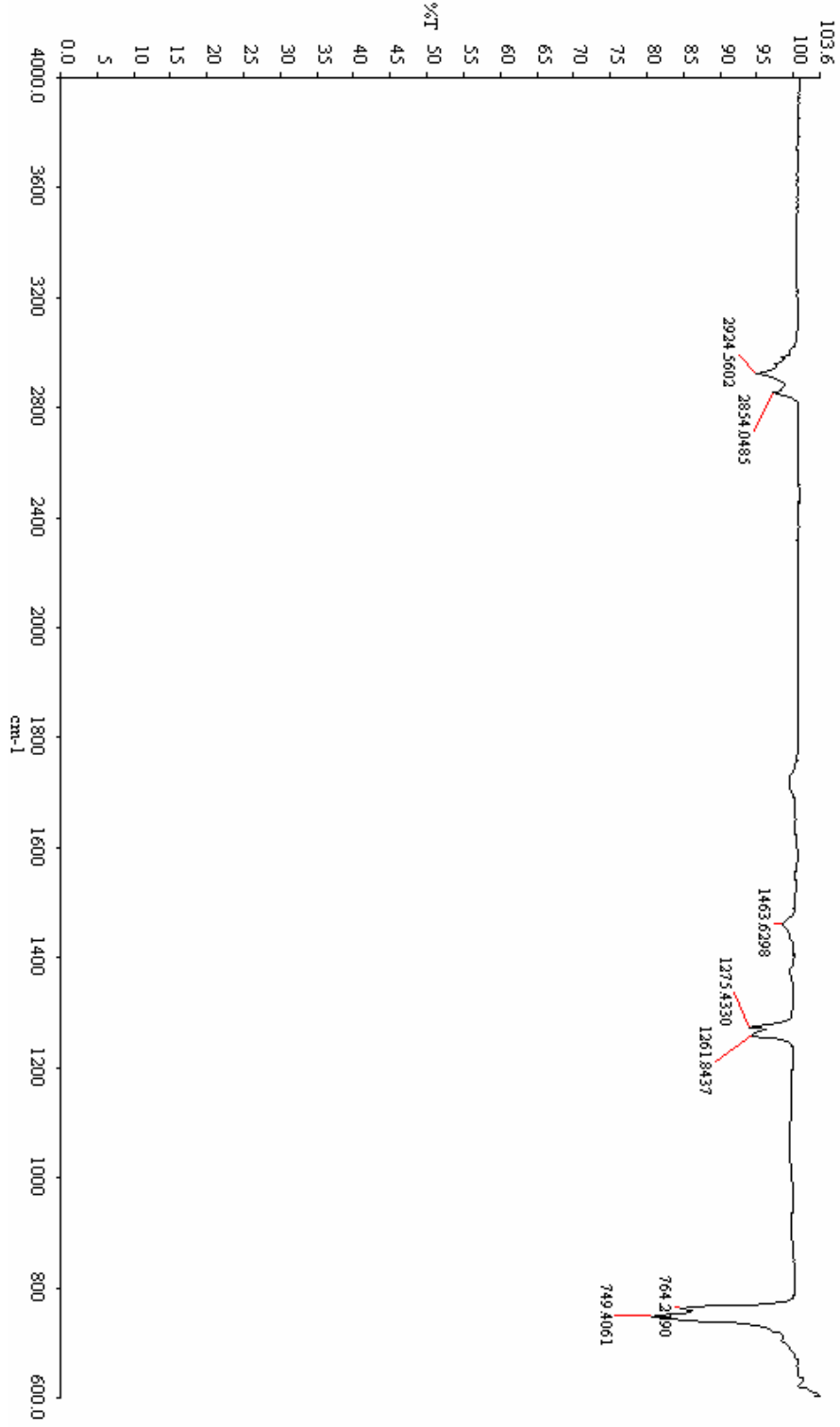
Şekil 9. M8-65m Numunesine Ait IR Spektrumu



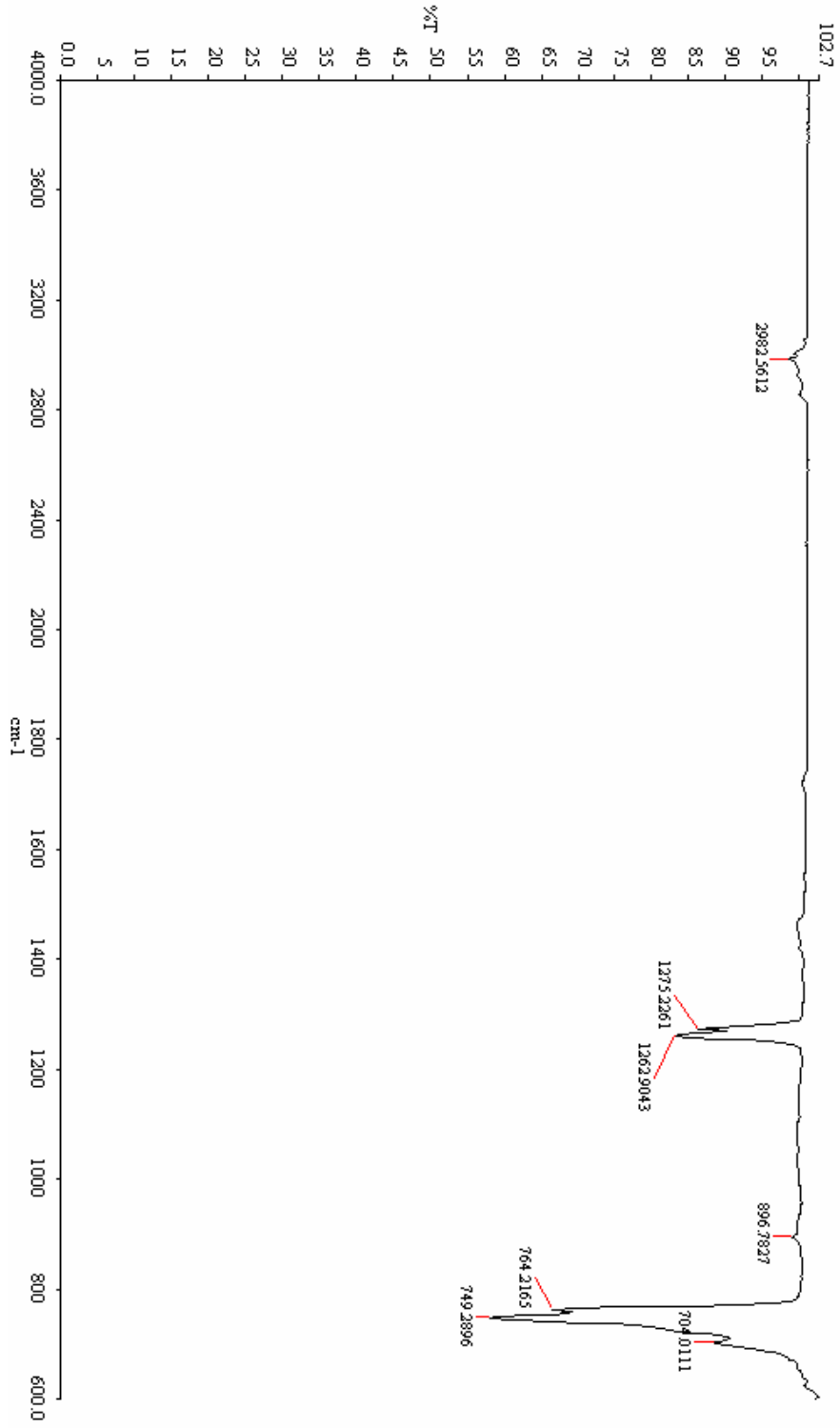
Şekil 10. M11 66m Numunesine Ait IR Spektrumu



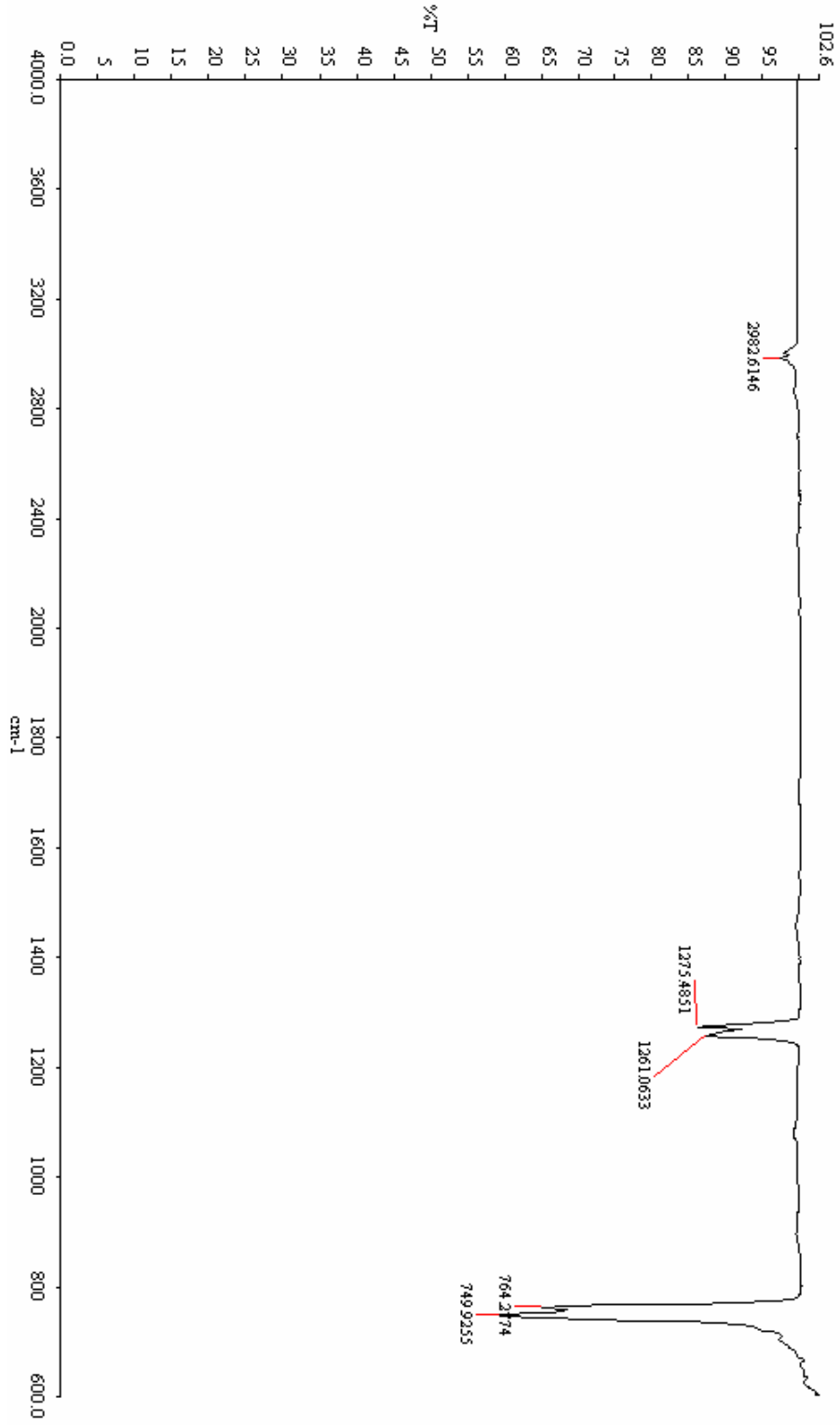
Şekil 11. M14 66m Numunesine Ait IR Spektrumu



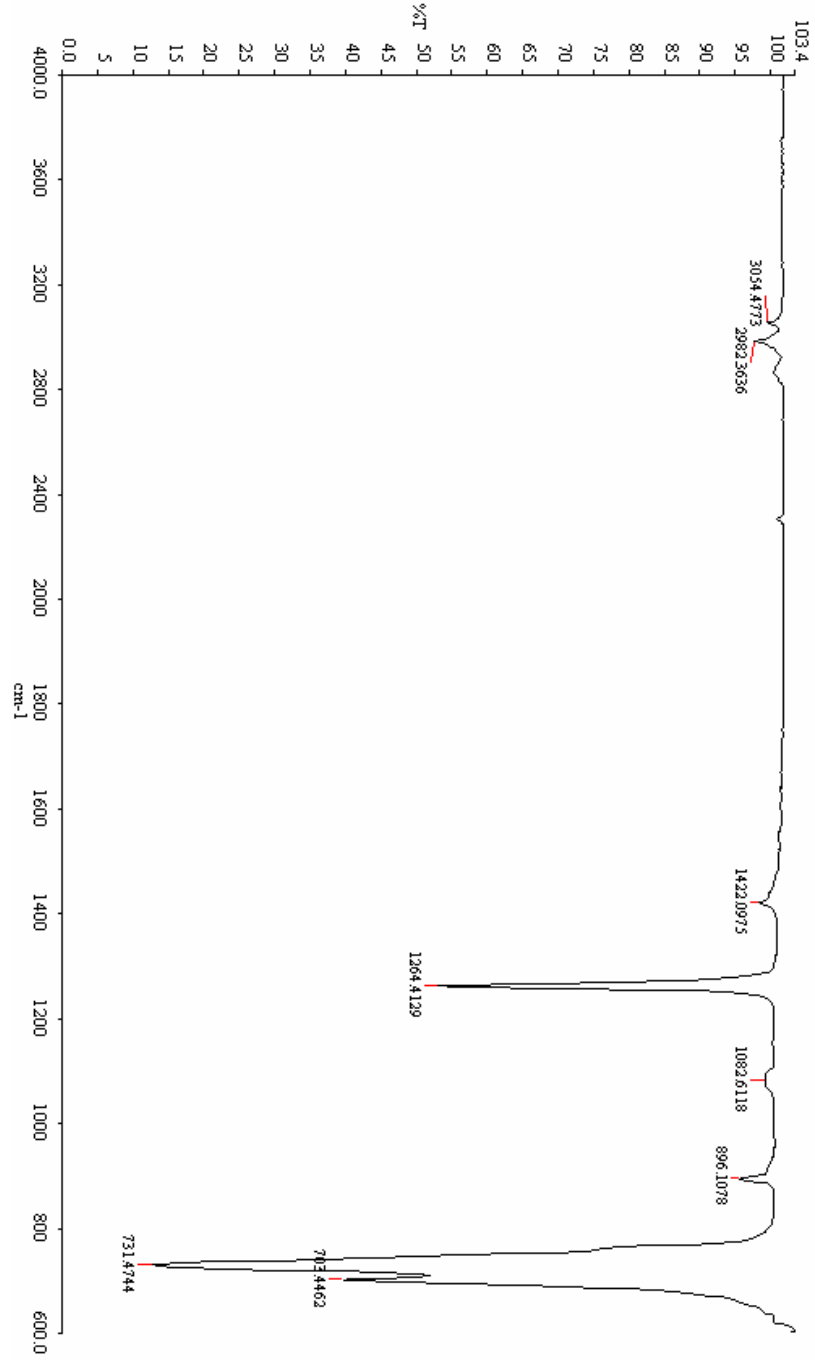
Şekil 12. M20 88m Numunesine Ait IR Spektrumu



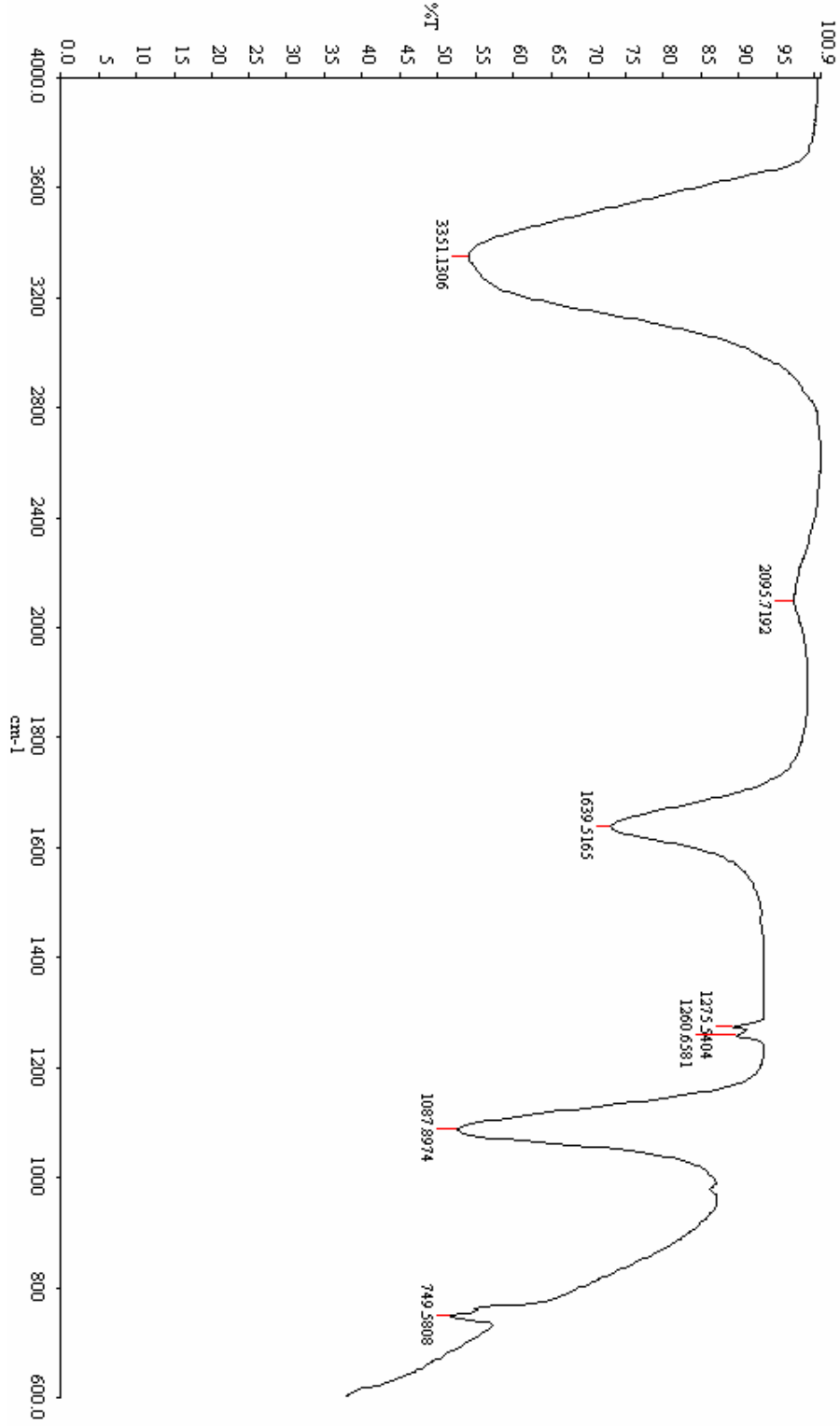
Şekil 13. MBÇ 50m Numunesine Ait IR Spektrumu



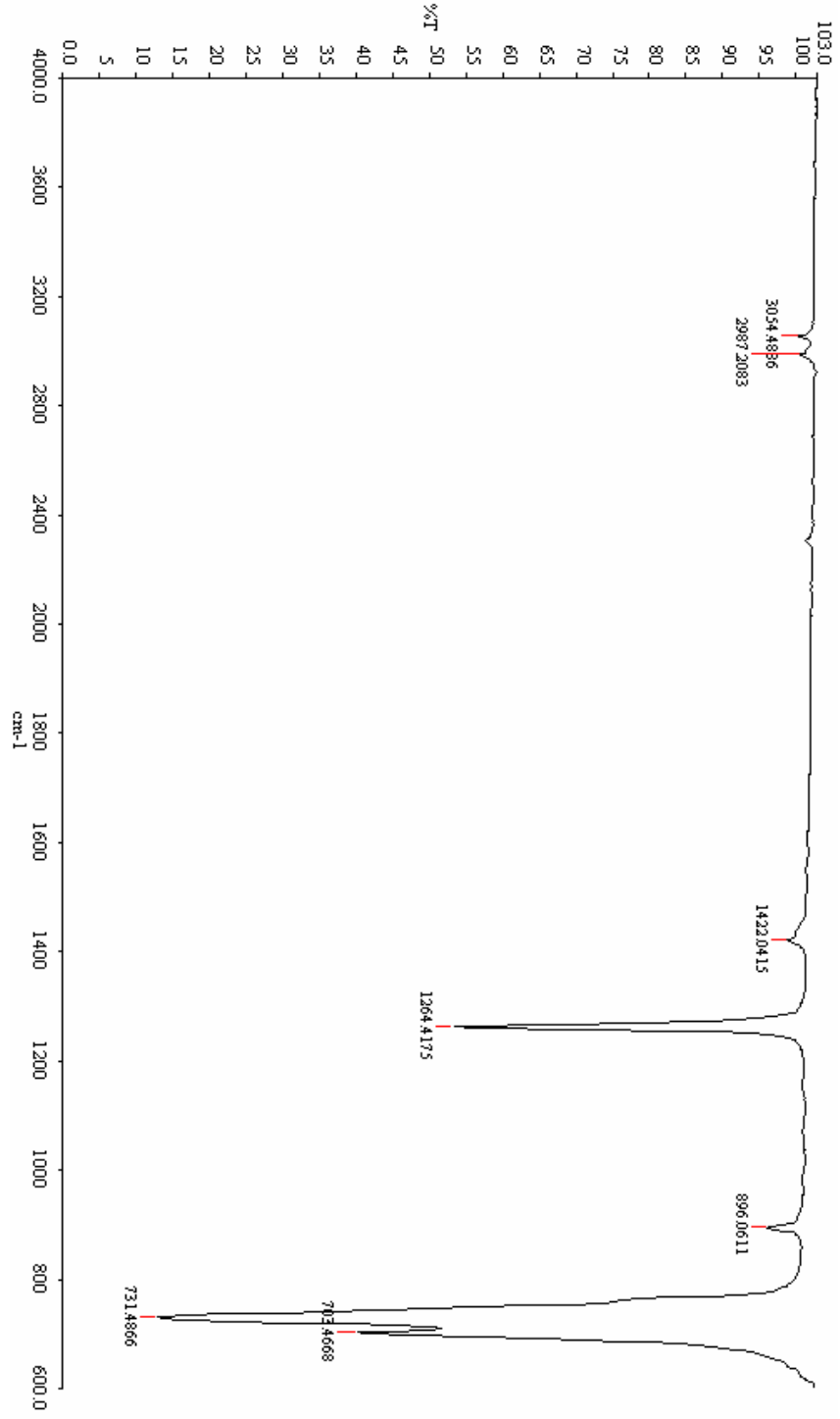
Şekil 14. MK 8m Numunesine Ait IR Spektrumu



Şekil 15. MKÇ 38m Numunesine Ait IR Spektrumu



Şekil 16. MY1 40m Numunesine Ait IR Spektrumu



Şekil 17. MY2 88m Numunesine Ait IR Spektrumu

V. TARTIŞMA ve SONUÇ

Marmara Denizi yüzey sedimentlerinden alınan numunelerin FTIR spektrumları bulgular bölümünde verilmiştir. Bu grafiklere göre numunelerin hangi fonksiyonel gruplara sahip olduğu kolayca anlaşılabilmektedir.

K0, M3, M8, M11, M14, M20, MBC, MK, MKC, MY1, MY2 örneklerinde her spektrumda ortak olarak gözlenen $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler CH_2Cl_2 'a ait C-Cl gerilme titreşimlerinin pikleri, $3100-2900 \text{ cm}^{-1}$ civarında zayıf olarak çıkan pikler alkil gruplarına ait olan C-H gerilme titreşimleri, $1420-1450 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler C=C gerilme titreşimlerine ait pikler, 1200 cm^{-1} civarındaki pikler ise O-H eğilme titreşimi ya da C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir. O-H gerilme pikleri 3350 cm^{-1} civarında yayvan bir şekilde gözlemlenir. Dolayısıyla O-H gerilme pikini vermediği halde 1200 cm^{-1} civarında pik veren numuneler OH grubunu içermemekte, eter fonksiyonel gruplarını ihtiva etmektedir. Gözlemlenen tüm bu pikler, parafinler, olefinler ve eterler gibi organik bileşiklerin karışımından oluşan petrol hidrokarbonları için gözlemlenebilecek IR pikleridir. Çalışılan tüm örneklerde bu piklerin gözlemlenmesi, çalışmanın yapıldığı Marmara Denizi yüzey sedimentlerinde petrol hidrokarbonlarının varlığının delili olarak gösterilebilir.

Tüm numunelerden ayrı olarak MY 1 istasyonundan alınan örnek 3350 cm^{-1} civarında geniş bir bant, 1650 cm^{-1} civarında karboksilik asit için karakteristik olan keskin ve güçlü bir pik ile 2100 cm^{-1} civarında zayıf bir pik vermiştir. Bu pikler sırasıyla O-H gerilmesi, karboksilik asit karbonil grubuna ait C=O gerilmesi ve son olarak $\equiv$ ya da $\equiv$ gerilmesine ait pikler olabilir. Bu örneğin karboksilli asit ve nitril grupları içerdiği söylenebilir. MY1 istasyonunda yapılan toplam organik azot miktarının yüksek çıkması nitril grubunun varlığını destekler nitelikte olup, nitril gruplarının siyanür bileşiklerinden ileri geldiği bilinmektedir. Siyanür ve nitril bileşikleri çevresel ortamlarda doğal olarak bulunabildiği gibi endüstriyel işlemler neticesinde de ara ürün olarak ortaya çıkabilmektedir. Endüstriyel işlemler sonucu çevreye verilen siyanür bileşikleri gaz, sıvı ve katı ortamda bulunabilirler. Yine, karboksilik asitlere ait karbonil (C=O) ve O-H titreşimleri sabunlardan ve diğer endüstriyel atıklardan ileri gelmiş olabilir. Sabunlar temelde karboksilli asitlerin alkali tuzları olup, suda denge halinde karboksilik asit türevlerini verebilmektedir. Bu karboksilik asit türevleri sedimentte dimer ya da monomer olarak tutunmuş olabilirler. Bunlara ek olarak, 1100 cm^{-1} civarındaki piklerin de C-O eterik pikleri olması muhtemeldir.

Bu analizler sonucunda varılabilecek nokta, çalışma alanının petrol hidrokarbon türevlerini içerdığı, MY1 istasyonunda nitril bileşikleri ile karboksilik asit türevlerini ihtiva ettiği ve bu istasyondaki organik maddenin su ortamından ayrılarak kirlilik oluşturduğudur. MY1 istasyonu Tuzla tersaneler bölgesinin atıkları ile yoğun gemi trafiğinin etkisinde olan bir istasyondur. Analiz sonuçları da bölgenin bu özelliğini desteklemektedir. Dolayısı ile diğer spektroskopik yöntemlere de başvurularak çevresel kirliliğe sebep olabilecek bu maddelerin yapılarının aydınlatılması ve su içerisindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi ile deniz sirkülasyonunun temizlik kriterlerini hangi ölçüde karşıladığı tartışılmalı, son tahlilde de numunelerin alındığı noktalara yakın bölgelerdeki sanayi üretiminin ve bölgedeki petrol taşımacılığının eleştirisi yapılmalıdır.

Yüksek Lisans Tezi olarak yapılan bu çalışma, Marmara Denizi ve Güney Karadeniz şelfinde sediment örneklerinde ilk kez çalışılmış olup, bundan sonraki araştırmalara da temel bir kaynak oluşturacağı beklenmektedir.

KAYNAKÇA

- AKAR A. (1986): Organik Kimya, İ.T.Ü. Kimya-Metalürji Fakültesi, 1, 9-11.
- ARRENDAL R.F., SEVERSON R. F. and SNOOK M.E., Characterization of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 3, 74-83, 1980
- BEŞİKTEPE, Ş. T., SUR, H.İ., ÖZSOY, E., LATİF, M. A., OĞUZ, T., and ÜNLÜATA, Ü. (1994): "The Hydrography of the Marmara Sea", Progress in Oceanography, 34, 285-334,.
- ICIS Chemical Business Americas Chemical Marketing Reporter (1980): ISSN 0090-0907 New York 83.
- FESSENDEN R. J. and FESSENDEN J. S. (1997): Organik Kimya, Brooks/Cole Publishing Company, 3, 360-364. ISBN 0-03-016914
- FOA (2003): "Manual of Matter in Aquastic Research" No:137 Fisheries Technical Paper Room.
- HAGHUND P. (2001): Cyclic Aromatic Compounds, 2, 23-27.
- HAMMER J. M. (1992): Water and Wastewater, Prentice Hall, 2, 23-82.
- İKİZLER A. (1986): Organik Kimyaya Giriş KTÜ fen edebiyat fak. 4. baskı, 36-39.
- MOORE W. J. and ROMEMOORTH S. (1988): Organic Chemicals in Natural, 3, 45-52.
- MORRISON R. T. and BOYD R. N., (1980): Organic Chemistry, Prentice Hall, 6, 590-596.
- NICKON A. and ERNEST F. (1980):Organic Chemistry, 2, 57-95.
- POLAT, Ç. S. and TUĞRUL, S., (1995): "Nutrient and Organic Carbon Exchanges Between the Black and Marmara Seas Through the Bosphorus Strait", Continental Shelf Research, 15 (9), 1115-1132,
- POLAT, Ç. S., TUĞRUL, S., ÇOBAN, Y., BAŞTÜRK, Ö. and SALİHOĞLU, İ., (1998)"ElementalComposition of Seston and Nutrient Dynamics in the Sea of Marmara", Hydrobiologia, 363, 157-167,.
- SOLOMON G. and FRYHLE C., (1988): Organic Chemistry, 7, 50-76.
- TUĞRUL, S., ÇOBAN-YILDIZ, Y., EDİGER, D., ve YILMAZ, A. (2000): "Karadeniz, Marmara ve Akdenizde Partikül Organik Madde Dağılımı ve kompozisyonu", I. Ulusal Deniz Bilimleri Konferansı, Kültür ve Kongre Merkezi, ODTÜ, Ankara Bildiri Özetleri Kitapçığı, Uysal, Z., (ed.), 19.

U. S. International Trade Commission (1960-1981). Synthetic Organic Chemical Reports,

U. S. Enviromental Protection Agency (1980). Chemical Compounds Hazards.

World Oil Production by Region Half (1982). World Oil Production by Region,

YAYLA, M., K. (1999): “Primary Production, Availability and Uptake of Nutrients and Photo-Adaptation of Phytoplankton in the Black Sea, the Sea Of Marmar, and the Eastern Mediterranean”, Master Thesis, METU, Institute of Marine Sciences, 128.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi : 01.04.1966

Doğum Yeri : Giresun

Lise : (1980-1983) Görele Ticaret Lisesi

Lisans : (1984-1988) Karadeniz Teknik Üniversitesi

Meslek : Kimya (İngilizce) Öğretmenliği