

---

## DERLEME

---

### BİYODEDEKTİF; HAM PETROL SIZINTISI VE ÇEVRE KİRLİLİĞİ ARAŞTIRMALARINDA BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANIMI

Nazan YALÇIN ERİK \*

Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas

#### ÖZ

Kazalar veya ihmaller sonucunda ham petrol ve rafinasyon ürünleri ile oluşan deniz veya kara ekosistemindeki kirliliklerin biyomarker verileri ile araştırılması, kaynağa ait izlerin takibi ve buna neden olan kaynağın (petrol tankeri, gemi, tekne vb) ortaya çıkartılması son yıllarda sıkça uygulanan bir yöntemdir. Günümüzde detaylı ve gelişmiş aletsel yöntemlerle gittikçe gelişen bir araştırma türü olmuştur. Biyolojik işaretçiler veya biyomarkerler yaşayan organizmalardan itibaren oluşan kompleks moleküllerdir. Bu bileşenler, birincil organizmalardaki orjinal karbon iskeletlerinin tamamını veya büyük kısmını korumaları nedeniyle önemlidir. Tanımlanan yapısal benzerlik faktörü sızıntı petrol veya rafineri ürünlerinin kaynaklarının belirlenmesi için petrolde bulunan diğer bileşen gruplarına göre daha fazla bilgi verir. Bu nedenle, biyomarkerlerin kimyasal parmak izi, sızıntı petrol ve/veya rafineri ürünlerinin kaynağını belirleme, petrolleri ayırt etme ve karşılaştırma ile petrolerin bozunma sürecini ve aşamasını izleme ve değerlendirme açısından çok çeşitli koşullarda çevresel adli araştırmalara çok önemli bilgileri üretir. Bu makalede biyomarkerlerin kimyasal özellikleri kısaca anlatılarak, biyomarker tanımlama ve değerlendirilmesi, dağılımları, bileşimindeki bozunma etkileri, tanımlayıcı oranlar, petrol ve türevlerine ait sızıntı çalışmalarında biyomarker parmak izlerinin kullanımı ve bu kapsamda dünyada yapılan bazı örnek çalışmalar hakkında genel bir değerlendirme yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomarker, Kimyasal parmak izi, Ham petrol sızıntısı, Çevre kirliliği

### BIODETECTIVE; BIOMARKER DATA USAGE IN CRUDE OIL SPILL AND ENVIRONMENTAL POLLUTION STUDIES

#### ABSTRACT

The investigation of the pollution of marine or land ecosystem resulting from accidents or negligence of crude oil and refinery products by biomarker data, the trace of the source and the find the suspect source (oil tanker, ship, boat etc.) have been frequently applied for the last years by this method. Recently, it has become a advanced research method by detailed and advanced instrumental methods. Biological markers or biomarkers are complex molecules formed from living organisms. These components are important, because they maintain all or most of original carbon skeleton of the primary organism. This identified structural resemblance factor reveals more information about a spilled oil's or refinery products's source than do other compound groups present in crude oil. For this reason, chemical fingerprinting of biomarkers generates information of great importance to environmental forensic investigations in terms of identify the source of spilled oil and/or refinery products, differentiating and correlating oils, and monitoring and evaluation the degradation process and weathering state of oils under a wide diversity of conditions. This article briefly reviews biomarker chemistry and characterization and quantification, distributions, weathering effects on biomarker composition, diagnostic ratios, application of biomarker fingerprinting techniques for spill source investigations.

**Keywords:** Biomarker, Chemical fingerprinting, Crude oil spill, Environmental pollution

---

## 1. GİRİŞ

Ham petrol ve rafineri ürünleri (petrokimyasallar) modern yaşam içinde vazgeçilmez bir yere sahip olup, hızla artan dünya nüfusu ve endüstrileşme, beraberinde devamlılığı gereken enerji ihtiyacını da getirmiştir. Bilindiği gibi petrol rezervleri başlıca Orta Doğu ve Meksika Körfezi gibi belirli alanlarda

---

\*Sorumlu yazar: [nyalcin@cumhuriyet.edu.tr](mailto:nyalcin@cumhuriyet.edu.tr)

yoğun olarak bulunmaktadır. Diğer ülkelerin endüstriyel gelişim veya günlük hayatın devamlılığı için ihtiyaç duyduğu petrol ve petrol ürünlerinin karşılanabilmesi için de özellikle uluslararası sularda ticaretin yaygın olarak yapılması gerekmiştir. Dünyada endüstriyel gelişimin hızlı gelişimi ve bu ürünlere olan ihtiyacın giderek artışı bahsedilen ticaret oranının büyümesine, dolayısıyla deniz yolu trafiği başta olmak üzere uluslararası sularda kontrol edilemeyen deniz kirliliğine doğrudan veya dolaylı olarak neden olmuştur. Denizler veya karalarda ham petrolün farklı şekillerde taşınması (gemi, tanker, boru hatları vb) ekonomik ve siyasi olduğu kadar çevre açısından da büyük önem taşımaktadır [1]. Küresel ekonomik ilişkilerin giderek büyüdüğü günümüz dünyasında ham petrol ve petrokimyasal ürünlerin de dahil olduğu bu ticaretin yaklaşık % 80'i, Avrupa ülkelerinin gerçekleştirdiği ithalatın ise %70'i deniz yolu ile yapılmaktadır. Dünyadaki ham petrol ticaretinin %20'si ise Akdeniz üzerinden gerçekleşmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) değerlendirmelerine göre Akdeniz'de günlük 360 milyon ton civarında ham petrol taşınırken, dünyada 100-150 bin ton ham petrol veya petrokimyasal ürün bu sırada denize karışmaktadır. Özellikle tehlikeli maddelerin deniz yoluyla taşınması sırasında uyulması gereken kurallar uluslararası anlaşmalar ile (MARPOL 73/78) belirlenmiş olmasına rağmen kazalar engellenememektedir (Exxon Valdez-1989; Erika-1999, Prestige-2002, Deepwater Horizon-2010 sızıntılarındaki gibi) [1].

Elbette bu tip kazalar, bazen çalışanların kişisel hatalarından veya sorumlu şirketler tarafından alınması gereken önlemlere dikkat edilmediği için kaza kapsamından çıkmakta ve oluşan bu çevresel kirlilik “suç” olarak değerlendirilmektedir. Bu süreç içinde suçlunun bulunması (tanker, gemi veya herhangi bir deniz aracı) ve cezalandırılması, neden olduğu çevre kirliliğini temizlemesi, oluşan hasarı maddi olarak telafi etmesi beklenir. Ancak kirlilik kaynağı kesin olarak bilinmiyorsa (bunlar “gizemli” sızıntı olarak adlandırılmıştır [2]) veya geleneksel yöntemler ile tespit edilememişse sızıntıların kimyasal özellikleri incelenerek, bilimsel veriler ile sorumlu kaynak belirlenebilir. Bahsedilen yöntem petrol sızıntılarına ait kimyasal bileşim özelliklerinin “parmak izi veya kimyasal parmak izi” olarak tanımlanması ve detaylı inceleme süreci şeklinde uygulanır. Yöntem, kara ve denizel alanlara sızan veya çevreyi kirleten ham petrol ve/veya türev ürünleri ile bu kirliliği oluşturduğu düşünülen kaynağın kimyasal bileşimlerinin, özellikle biyomarker olarak adlandırılan özel moleküller baz alınarak karşılaştırılması ile yapılır [3]. Yani, biyomarker verileri, ham petrol kaynaklı çevresel etkilerinin araştırılması açısından, kaynağın tanımlanması, korelasyonlar ile kaynak ve diğer şüpheli petroler arasındaki farklılıklarının açığa çıkartılması gibi özellikleri nedeniyle çok önemli rol oynarlar.

Biyomarkerler, biyolojik işaretçiler (bu çalışma sırasında kimyasal parmak izi olarak kullanılmaktadır) olarak da adlandırılmakta olup [4], ham petrolün kimyasal bileşimi içindeki en önemli hidrokarbon gruplarından biridir [5-7]. Petrol ve doğal gaz oluşumunu sağlayan organik maddeleri (başlıca fitoplankton, zooplankton, bakteriler gibi denizel, spor, polen ve mumsu gibi karasal kökenli olmak üzere) oluşturan başlıca moleküllerdir. Hidrokarbon oluşum aşamasındaki fiziko-kimyasal değişimler sırasında ısı artışı, migrasyon (göç) ve alterasyon süreçlerine karşı dayanıklı olmaları ve bu değişimlere rağmen başlangıçta varolan organizmaya ait orijinal kimyasal yapıyı petrol ve doğal gaz içinde de korumalarıdır. Bu nedenle de ilgili organizmalara ait doğal yaşam şartları, kaynak organizma tipi ve jeolojik koşullar ile ısıl tarihçe hakkında bilgi verirler. Bahsedilen özellikleri nedeniyle biyomarker verilerinin değerlendirilmesi ham petrol ve/veya türevleri nedeniyle oluşan çevre felaketlerinin araştırılmasında, özellikle petrol sızıntısına neden olan kaynağın belirlenmesi, çoklu kaynak şüphesinin olduğu durumlarda birden fazla petrol döküntüsünün karşılaştırılmasının sağlaması açısından çok önemlidir [8-12]. Özellikle büyük limanlar veya nehirler gibi taşımacılık faaliyetinin fazla, deniz taşıtlarının çeşitli ve trafiğin yoğun olduğu alanlarda pek çok kaynağın sebep olabileceği sızıntının esas sorumlusunun tanımlanması için de oldukça faydalıdır.

Küresel ticaretin önemli oranda deniz yoluyla gerçekleştiği çağımızda özellikle Türkiye gibi denize kıyısı olan ülkeler bu tip kirlilik ile mücadele zorunluluğunu daha sık yaşamaktadır. Ekonomi, doğa ve endüstriyel gelişim dengesinin gelecek nesilleri de düşünerek kurulabilmesi için özellikle çevreyi koruyacak titiz önlem ve uygulamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Ülkemiz sınırlarında olan Marmara

denizi ve uzun bir kıyı şeridinde sahip olduğumuz Akdeniz dünyanın en yoğun deniz trafiğinin yaşandığı alanlardandır [1]. Bu nedenle de limanlar veya körfezler dahil olmak üzere var olan veya gelecekte oluşacak petrol kaynaklı kirlilik olaylarının araştırılması ve adli kaynaklara kanıtlayıcı veri sağlaması açısından bahsedilen yöntemin yaygın olarak uygulanma potansiyeli bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında da yöntemin ana prensipleri, uygulama aşamaları ulusal ve uluslararası yapılmış çalışmalara ait örnekler ile bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

## 1.1. Biyomarkerlerin Ham Petrol ve Petrol Ürünlerindeki Bulunuş Oranları ve Özellikleri

### a) Ham Petrolde;

Biyomarkerlerin ham petrollerdeki konsantrasyonları, petrolün oluştuğu kaynak kayanın çökelim ortamı, birincil organik maddelerin tipi ve bolluğu, olgunluk, kaynak kaya ve rezervuardaki alterasyon sürecine bağlı olarak değişmekte olup, genellikle çok düşüktür (10-1000 ppm; % 0.1-0.001). Rezervuardaki ham petrol derine gömüldüğünde artan sıcaklık biyomarker moleküllerinin parçalanarak daha küçük moleküllere dönüşmesine, artan basınç ve sıcaklığın devam etmesi durumunda ise süreyle orantılı olarak kaybolmasına neden olur [6, 7]. Bu nedenle, petrol jeokimyasında biyomarker esaslı uygulamalar ve yorumlar ısasal olgunlaşma ile sınırlıdır ve petrol oluşum aralığının bitişinden sonra (yaklaşık 150 °C) güvenilir bilgi sunmaz [7].

Genellikle GC-MS kromatogramlarında terpanlar ( $m/z$  191)  $C_{19}$ - $C_{35}$  ve  $C_{29}$   $\alpha\beta$  ve  $C_{30}\alpha\beta$ -pentasiklik hopenlar ile  $C_{23}$  ve  $C_{24}$  trisiklik terpanlar olarak görülür. Steranlar için ise ( $m/z$  217 ve 218 de)  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  20S/20R homologları, özellikle  $C_{20}$ - $C_{30}$  steran aralığında  $\alpha\beta\beta$ -steranların epimerleri olarak izlenir. Bu bileşenleri graviteleri farklı bile olsa tüm petrol türlerinde rahatlıkla tanımlamak mümkündür (Şekil 1) [7].

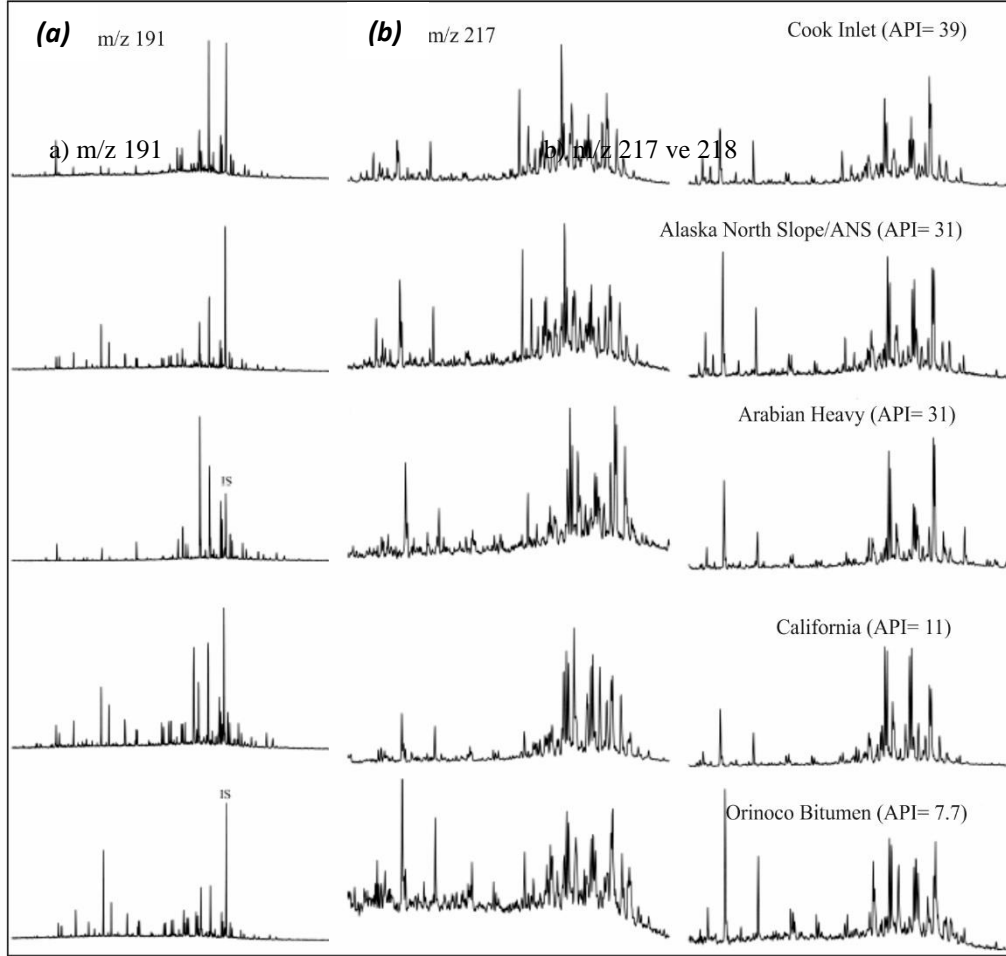
Genellikle çok hafif petroler veya kondensatlarda çok az miktarda biyomarker bulunur. Örneğin, Scotia (Hafif) petrolünde (API=59) iz miktarda  $C_{19}$ - $C_{35}$  hopenlar bulunurken (29  $\mu\text{g/g}$  petrol), Alaska North Slope (ANS-Ağır) petrolünde  $C_{30}$   $\alpha\beta$  ve  $C_{29}$   $\alpha\beta$  hopenlar ile  $C_{20}$  trisiklik terpan-  $C_{35}$  pentasiklik terpan aralığındaki terpan homolog dizileri izlenir. Alaska North Slope petrolünde  $C_{30}\alpha\beta$  hopen en bol bulunan bileşendir. Buna karşın Arap (Ağır) ve Cook Inlet petrolerindeki terpanlar çok düşük oranda trisiklik terpan ve  $C_{27}$ - $C_{35}$  pentasiklik hopen içerir. Arap (Ağır) petrolerinde ise,  $C_{29}$   $\alpha\beta$  hopen,  $C_{30}$   $\alpha\beta$  hopena göre daha boldur ve bu özellik genellikle karbonatlı kayalardan oluşan petrolere özgüdür [7]. Güney Louisiana ve Troll petrolerinde terpanlar  $C_{27}$ - $C_{35}$  pentasiklik hopen aralığındadır ve sadece düşük oranlarda  $C_{20}$ - $C_{24}$  trisiklik terpan içerirler [3]. ANS, Güney Louisiana ve Troll petrolerinde yüksek oranda diasteranlar olduğu gibi,  $C_{21}$  ve  $C_{22}$  düzenli steranlar da bulunur (Şekil 1). Biyolojik bozunmaya uğrayan California ve Orinoco petrolerinde ise, biyomarker bileşenlerinin dağılımı daha çok alterasyona dayanıklı olanlardan ibarettir [7].

Örneğin, Orinoco bitümünde  $C_{23}$  terpanlar en bol bulunan bileşendir ve bunu  $C_{30}$  ve  $C_{29}$  hopenlar izler. California petrolü ise önemli oranda  $C_{35}$  homohopen içerir [7]. Dolayısıyla her bir petrol kendine has biyomarker bileşimine sahiptir ve bu da sızıntı çalışmalarındaki kaynağın belirlenmesini sağlayan “kimyasal parmak izi” olarak tanımlanır.

### b) Rafinasyon Ürünlerinde;

Rafinasyon ürünleri ham petrolden farklı teknikler (distilasyon, ısasal parçalanma, isomerizasyon, alkilasyon vs.) uygulanarak elde edilmektedir [13, 14]. Birçok farklı kimyasal ürün, endüstriyel ihtiyaçlar doğrultusunda üretilmekte ve genellikle deniz dışı ticaret yolları ile farklı pazarlara nakledilmektedir. Bu süreç sırasında oluşan kazalarda ürünlerin tanımlanması bileşimindeki biyomarkerlerin incelenmesi ile de mümkün olabilmektedir. Bu kapsamda rafinasyon ürünlerindeki biyomarker özellikleri şu şekilde özetlenebilir;

**Hafif Distilatlar;** Bunlar C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub> karbon dizilimine sahip olup, gaz, nafta ve benzin gibi en uçucu özelliğe sahip bileşimlerdir. Düşük karbon sayılı moleküller (<n-C<sub>10</sub>), doymuş hidrokarbonlar ve çok az UCM (çözünmeyen kompleks moleküller) görülür (Şekil 2). Bu tip ürünlerin ticari özelliklerini ve verimlerini arttırmak için pazarlanmadan önce bazı eklentiler katılır. Bunların çevre için en tehlikeli olanları MTBE ve BTEX C<sub>3</sub>-benzen ve naftalenlerdir. Benzin ve diğer hafif distilatlar terpan ve steran içermez. Fakat gaz kondensatların diamondoid (karbon aralığı 10-17 olan petrol hidrokarbon) bileşikleri içerdiği de son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda belirlenmiştir [15].

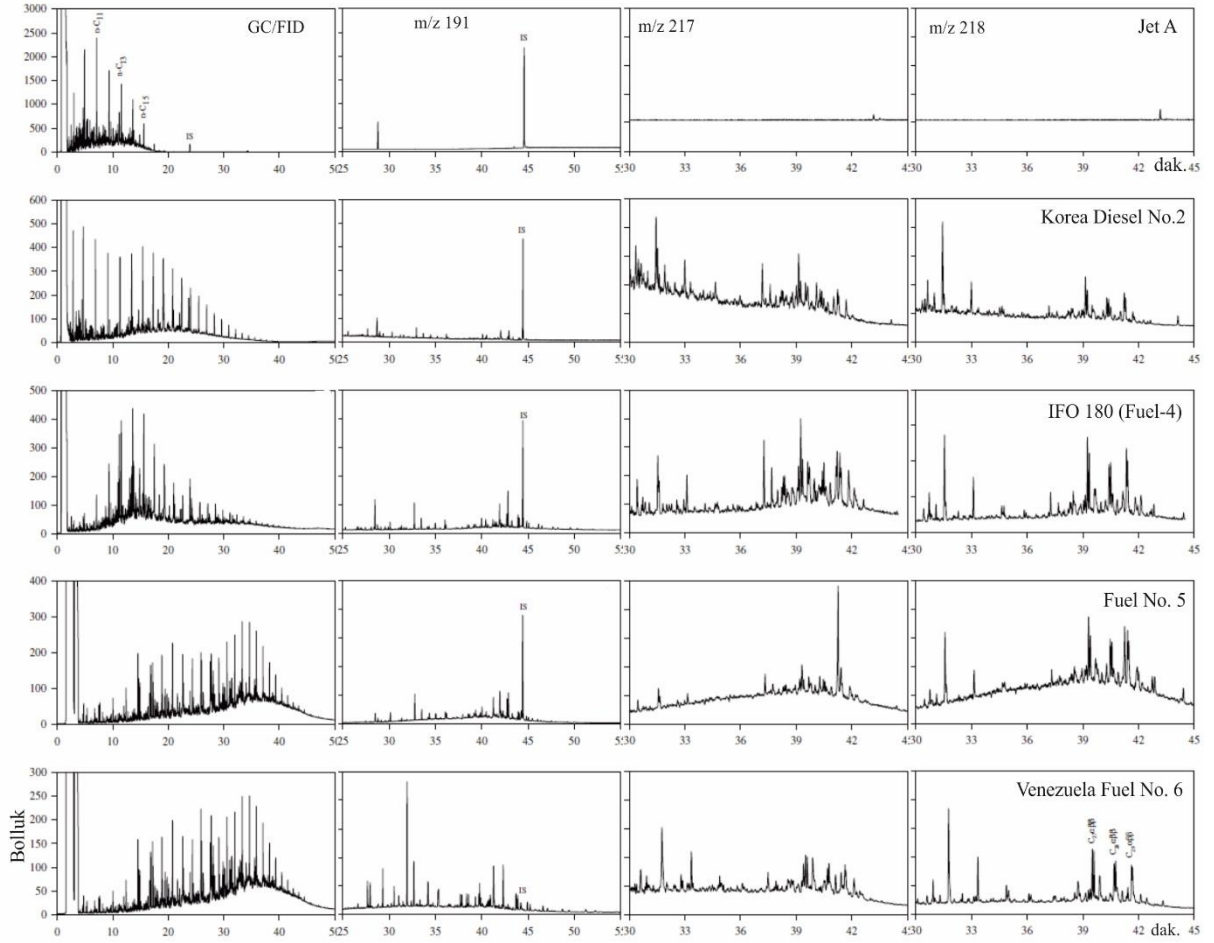


**Şekil 1.** Farklı bölgelere ait ham petrollerdeki a) terpan ( $m/z$  191) ve b) steran ( $m/z$  217 ve 218) dağılımına ait GC-FID kromatogramları [3]

**Orta Distilatlar;** C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> karbon aralığındaki gazyağı, jet yakıtı ve daha hafif ürünlerdir. Dizel ürünler ise C<sub>8</sub>-C<sub>28</sub> aralığında hidrokarbon içerir ve bol miktarda n-alkan, alkil sikloheksan ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) içerir [7]. Korean Dizel Fuel No:2'ye ait GC kromatogramında n-alkanların baskın bileşen olduğu söylenebilir. n-C<sub>11</sub> ve n-C<sub>14</sub> de pik değer veren, çözünmeyen kompleks bileşenlerin (UCM) oluşturduğu kamburlar belirgindir. Jet yakıtı A ise, n-C<sub>7</sub> - n-C<sub>18</sub> arasında n-alkan bileşimli, n-C<sub>11</sub> de maksimum pik veren bir kambura sahiptir (Şekil 2).

**Klasik Ağır Yakıtlar/ağır Distilatlar;** Bunlar Fuel no:5 ve Venezuela Fuel No:6 (ayrıca Bunker C/Bunker C fuel oil olarak da bilinen şekli) olup, genellikle deniz araçlarında ve endüstriyel alanlarda sıkça kullanılmaktadır [7]. Ağır distilatların çoğu genellikle çok düşük miktarda biyomarker bileşimi içermekle birlikte Korean Dizel No:2 geniş karbon aralıklı biyomarker bileşimine sahiptir. Venezuela

Fuel No:6’da ise  $C_{19}$ - $C_{35}$  aralığında ve  $C_{23}$  trisiklik  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  20S/20R homologları bulunmaktadır (Şekil 2).

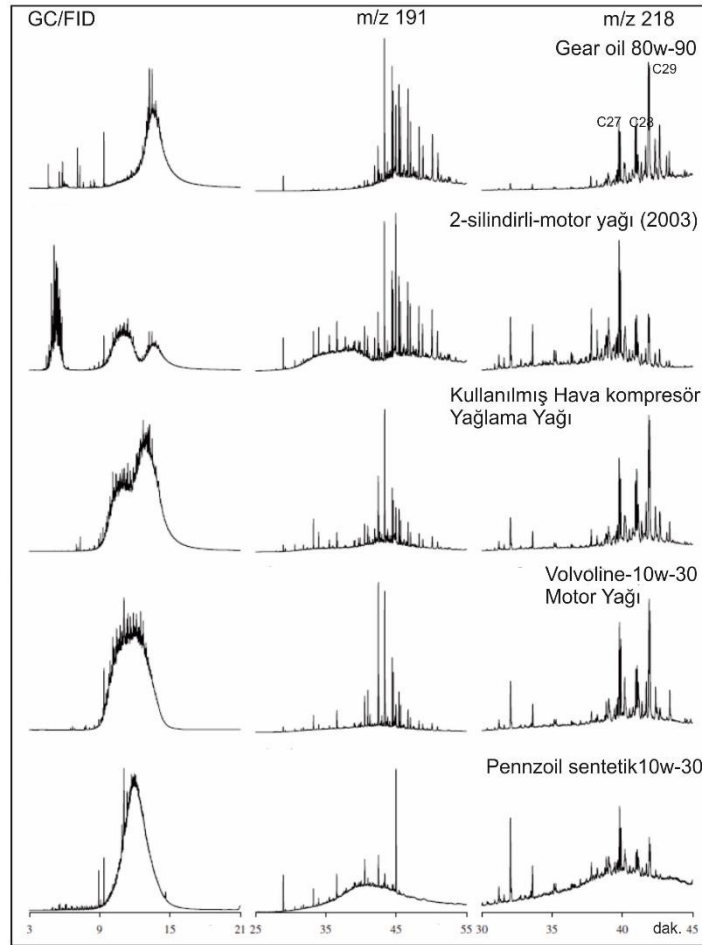


Şekil 2. Yaygın olarak kullanılan bazı petrokimyasal ürünlerin GC/FID kromatogramları [2].

### c) Makine Yağları ve Rafineri Atıklarında;

Dünyada petrol türevlerinden kaynaklanan sızıntı ve kirlilik olayları, ham petrol kaynaklı olanlara göre daha azdır [3]. Bu tip ürünler yüksek kaynama noktası ( $>350$  °C) ile diğer fraksiyonlardan ayrılmakta olup, otomotiv sektörü ve diğer endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Genellikle  $C_{20}$ - $C_{40}$  aralığında karbon dizilimi, dikkat çekici UCM, nadiren bu gruptan ayrılmış olarak tanımlanabilir tekil bileşenlerin görüldüğü GC profili ile egemen olarak doymuş hidrokarbonlardan oluşur. Sentetik petroler ise, tipik olarak  $C_{20}$ - $C_{45+}$  aralığında karbon zincirine sahiptir (Şekil 3). Motorlardan ve deniz taşıtlarından kaynaklanan sızıntı tanımlanmasında özellikle terpanlardan yararlanılmakta olup,  $C_{31}$ - $C_{35}$  pentasiklik homohopanol karakteristik bileşenlerdir. Örneğin, Gear petrolünde (80W-90) 22S/22R ( $C_{31}$ - $C_{33}$  homohopanol) konsantrasyonu  $C_{30}$   $\alpha$ B hopanolara göre daha düşük oranda olup,  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  20S/20R steran bileşenleri de açıkça izlenmektedir. Sentetik yağlayıcılarda ise, karakteristik biyomarkerler daha düşük oranda olup, UCM’ler daha belirgindir [16]. Makine yağları ise diğer ham petrol ve rafineri ürünlerine göre yüksek konsantrasyonda steran ve terpan içerirler (2000-6000  $\mu$ g/g petrol) (Şekil 3).

Bu tip yakıtlarda rafinasyon sırasındaki distilasyon etkisi ile trisiklik terpanlar gibi bazı biyomarkerler tahrip olurken, isoprenoid/n-alkan (Pristan/fitan, n-C<sub>17</sub>/Pristan, n-C<sub>18</sub>/fitan gibi), metil-fenantren isomer oranları veya sesqui- veya diterpanlar gibi bazı belirleyici parametreler de büyük oranda değişikliğe uğrayabilir. Özellikle drimane karbon iskelet yapısındaki sesquiterpanlar “düşük kaynama noktalı” biyomarkerler olup, C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> karbon aralığındadır [7] ve kimyasal parmak izi çalışmalarında tanımlayıcı bileşenlerdir [12, 17]. Diğer önemli bileşen ise, normal alkilsikloheksanlardır (*m/z* 83). Sülfür içeren bileşenlerde (benzotiofen ve alkil-benzotiofen gibi 4-metildibenzotiofen, 4,6-dimetildibenzotiofen, 4-etil-6-metildibenzotiofen) distilasyon sırasında bozunmadan kalabildiği için çalışılacak örneklerin kimyasal parmak izi tanımlanmasında rahatlıkla kullanılabilir [3, 18]. Rafineri atıkları veya atık ürünler ise, rafineri işlemleri sonucunda geride kalan, ekonomik olmayan ham petrol bileşimini ifade eden bir terimdir. Bunlarda moleküler bileşimin yüksek kaynama noktasına dayanıklı molekülleri (pentasiklik triterpanlar, steranlar, aromatik steranlar ve porfirinler) bulunur. Ancak, özellikle vakum distilasyon süreci sırasında bazı biyomarker parametreleri de büyük oranda tahrip olmaktadır [19, 20].



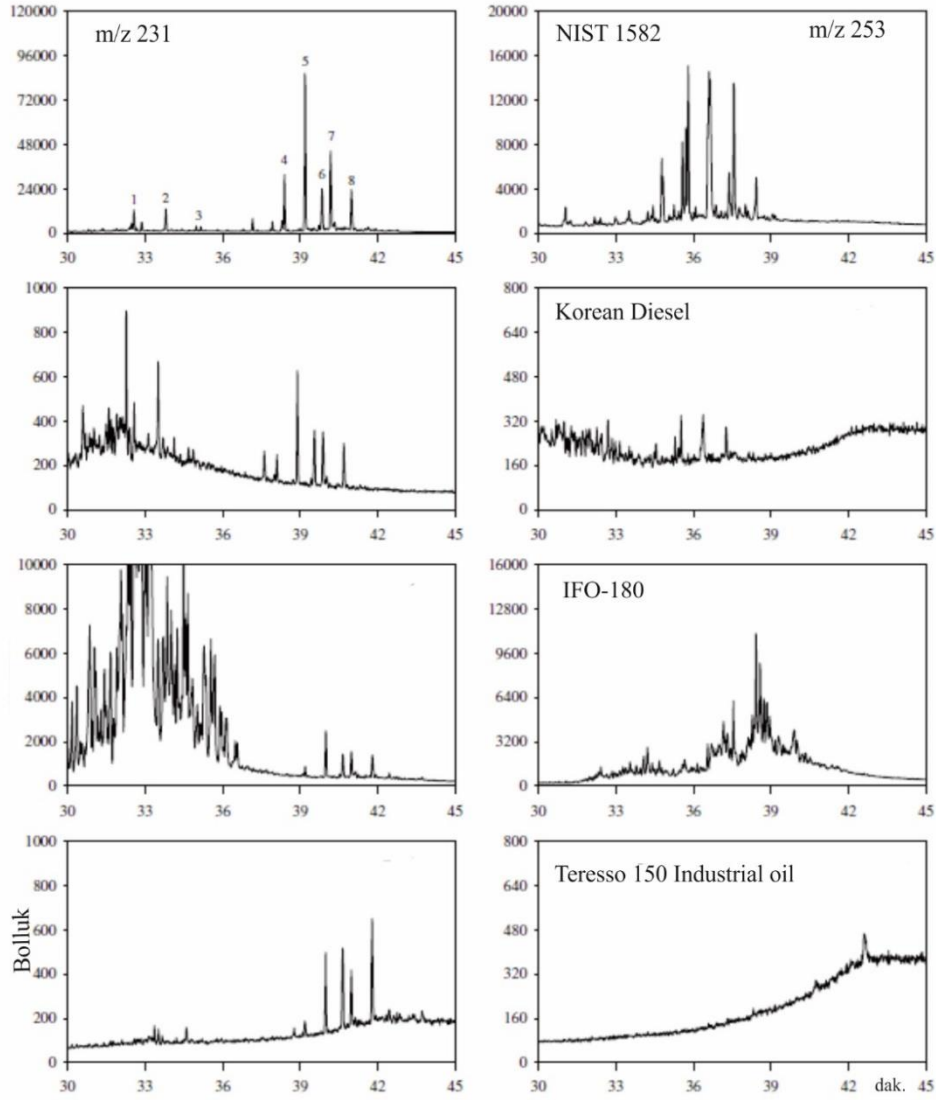
Şekil 3. Bazı makine ve hidrolik yağlarına ait terpen ve steranların GC/FID kromatogramları [12]

## 1.2. Ham Petrol ve Bazı Petrokimyasal Ürünlerdeki Aromatik Steran Dağılımları ve Özellikleri

Aromatik steranlar (Triaromatik-TA ve Monoaromatik-MA) biyodegradasyona karşı oldukça dirençli olan ve bu nedenle de petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyonunda sıkça kullanılan biyomarkerler [7, 19] olup, *m/z* 231 kütle kromatogramında 20R ve 20S C<sub>26</sub>-C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub> triaromatik steran (TA) serileri ve C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> TA steranlar, *m/z* 253 kütle kromatogramında ise, 20R ve 20S C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> 5β (H) ve 5α (H) MA steranlar izlenmektedir (Şekil 4).

Yeniden düzenlenmiş MA steranların izomerleri 10-desmetil 5 $\alpha$ - ve 5 $\beta$ -metil (20S ve 20R) MA diasteranlardır. Makine yağları birçok aromatik hidrokarbonun rafinasyon işlemleri sırasında kaybolması nedeniyle ham petrolere oranla daha düşük TA steran içerirler. Bazı hafif petrolerde (Cook Inlet, West Texas, Scotia (Hafif) petrolü gibi.) ve sentetik yağlarda (Marinus Turbin yağı, valf yağları gibi) sadece iz miktarda MA steran belirlenmiştir [21-24].

Alaska North Slope (ANS), Arabian (Hafif) ve Scotian (Hafif) petroleri sesquiterpan bakımından zenginken, C<sub>16</sub> sesquiterpan ANS ve Arabian (Hafif) petrolünde, C<sub>15</sub> sesquiterpan ise daha çok Scotian (Hafif) petrolünde izlenmektedir. Ağır Kaliforniya petrolü C<sub>14</sub> sesquiterpan bakımından zengindir. Sesquiterpanlar genellikle çok hafif gazyağı ve ağır mumsu petrolerde bulunmaz ancak IFO-180 ve HFO-6303 (Bunker C fuel) sesquiterpan bakımından zengindir. Diamondoid grubu (adamantane C<sub>10</sub>, diamantane C<sub>14</sub> ve bunların alkil homologlarının tümüne verilen isim) çevre ile ilgilenen bilim adamlarının dikkatini çeken düşük kaynama noktalı halkalı (sikloheksan) biyomarkerlardan biri olup, elmasa benzer (kafes yapılı) yapı sunarlar [21- 24]. Adamantane ve diamantaneler ise doymuş hidrokarbon GC/MS kromotogramlarında n-C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> ve n-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub> aralığında görülmektedir.



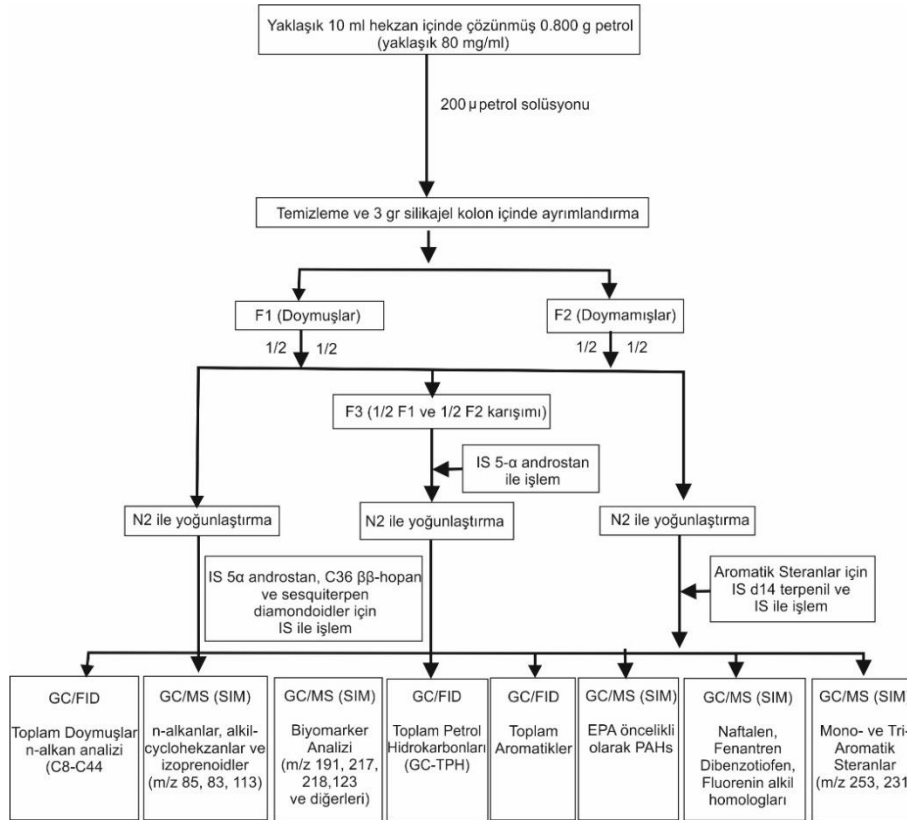
Şekil 4. Ham petrol ve bazı petrokimyasal ürünlerde triaromatik ( $m/z$  231) ve monoaromatik steran ( $m/z$  253) dağılımı [3]

## 2. KİMYASAL PARMAK İZİ YÖNTEMİ

### 2.1. Örnek Alımı ve Analiz Sürecinin Özellikleri

Ham petrol, rafinasyon ile elde edilen petrol türevi maddeler (petro-kimyasallar) veya kaynak kaya özütlerindeki bitümün bileşim, olgunluk ve kökensele özelliklerinin incelenmesinde en güvenilir verilerin elde edildiği aletsel yöntem; gaz kromatografi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) dir. Endüstriyel kirlilik çalışmalarında da yıllardır uygulanan bu analiz yöntemi ve standartlar özellikle petrol sızıntılarının tesbitinde kullanılabilmesi için US EPA tarafından değiştirilmiştir (EPA Metot 8015B ve 8270 maddeleri). Sızıntı çalışmalarında ham petrol, kayaç veya kalıntılardan alınan örneklerin (ham petrol sızıntısı materyali, kirlenmiş su, kirlenmiş toprak, katran topları/yığılımları, bitki veya canlılar üzerindeki kalıntılar gibi) analiz ve ön hazırlık süreçleri US EPA ve ASTM tarafından düzenlenmiştir [25- 28] (Şekil 5).

Bu çalışmalar sırasında alınan farklı türdeki örnekler için işlem süreci de ayrıntılı olarak tarif edilmiştir. Örneğin petrol örnekleri öncelikle 50-100 mg/ml konsantrasyonda hekzan çözücüsü ile doğrudan işleme sokulur ve petrolün çözünmesini sağlamak için ağır petrolerde çok az miktarda (toplam çözücü hacmi içinde <math><5\%</math>) diklorometan (DCM) kullanılır. Petrol ile kirlenmiş su örnekleri EPA Metot (3510) standartlarına göre (EPA,1996), petrolle kirlenmiş sediman örnekleri ise temizlenip kuru ağırlığı belirlendikten sonra susuz sodyum sülfat ile karıştırılıp analiz edilmektedir. Petrol ekstraktlarının ayırma ve temizlenme aşaması için genellikle silikajel kullanılırken, doymuş hidrokarbonlar hekzan çözücüsü ile, aromatik hidrokarbonlar ise hekzan : diklorometan (1:1) karışımı ile fraksiyone edilir (Şekil 5) [2, 3].



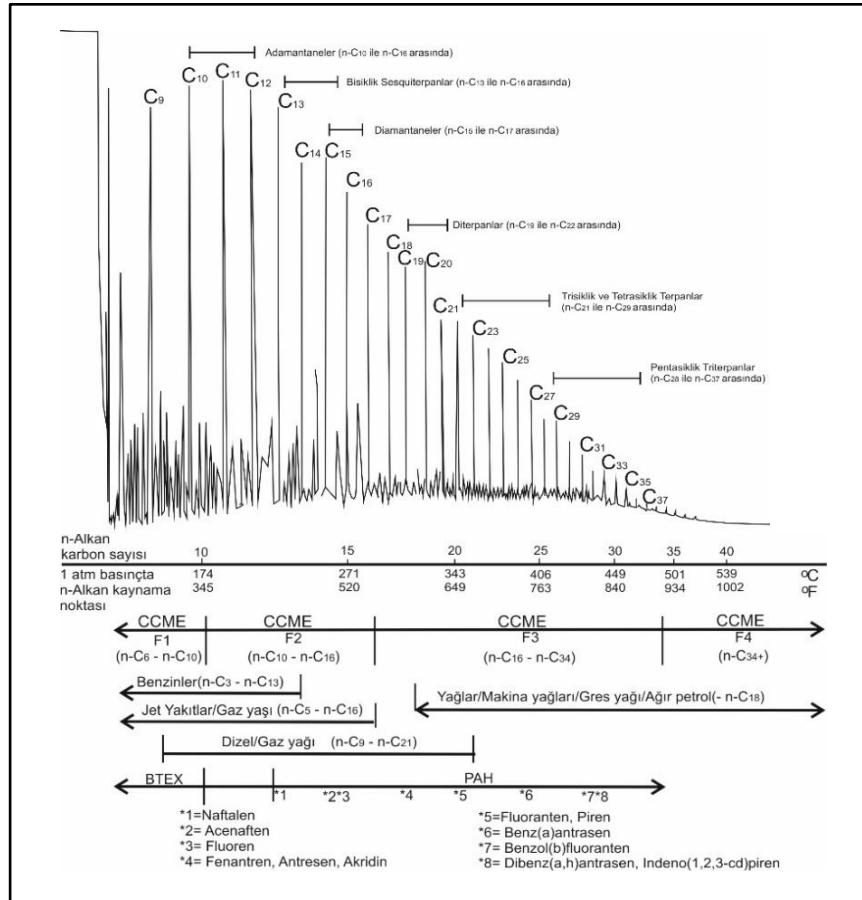
Şekil 5. Ham petrol örneğinde analiz öncesi ve sonrası süreçte uygulanan işlem basamakları [3]



**Gaz kromatografi-/Kütle Spektrometre (GC-MS) analizi;** Kütle spektrometreleri uzun zamandır yüksek hassasiyet ve veri kapasiteleri nedeniyle özellikle petrol jeolojisi çalışmalarında sıkça tercih edilmektedir. Günümüzde GC/MS analizi (örnek olarak benchtop quadropole GC/MS, GC/MS-MS yüksek çözünürlüklü GC/MS ve GC-iyon tutucu/MS cihazları kullanılarak) birçok sanayi (petrol rafinerileri ve kamu ve özel çevre araştırma laboratuvarlarında kullanılan standart ve rutin bir yöntemdir [3]. Yeni nesil GC-MS, kimyasal ayrılmanmayı kapiler kolon ile yapan bir GC ile birlikte işlem yaparken, spektral çözümüleme MS tarafından ve bilgisayar veri değerlendirme yöntemi ile verilerin tanımlanması ve değerlendirmesini sağlar. Biyomarker konsantrasyonları ve tipleri (asiklik isoprenoidler, düzenli ve yeniden düzenlenmiş steranlar, bisiklik, trisiklik, tetrasiklik ve pentasiklik terpanlar gibi) geleneksel olarak GC/FID ve/veya GC-MS analizleri ile belirlenmektedir [2].

## 2.2. Karakteristik Biyomarker Bileşenleri

Kimyasal parmak izi çalışmalarının kapsamını daha iyi anlayabilmek için korelasyonlar sırasında kullanılan gerek biyomarker bileşenleri ve gerekse petrol, petrol ve/veya türevlerindeki özellik ve bolluklarının iyi bilinmesi gereklidir. Zira bunların tanımlanması yöntemin temelini oluşturmaktadır [28]. Biyomarker gruplarının karakterizasyonu için kullanılan fragment iyonları [7, 28, 32]; alkil-siklohezanlar ( $m/z$  83), metil-alkil- sikloheksanlar ( $m/z$  97), isoalkanlar ve isoprenoidler ( $m/z$  113, 127 ve 183), sesquiterpanlar ( $m/z$  123), adamantaneler ( $m/z$  135, 136, 149, 163, 177 ve 191), diamantaneler ( $m/z$  187, 188, 201, 215 ve 229), tri-tetra-penta-siklik terpanlar ( $m/z$  191), 25-norhopanlar ( $m/z$  177), 28,30 bisnoikopanlar ( $m/z$  163, 191), steranlar ( $m/z$  217, 218), 5  $\alpha$ (H) steranlar ( $m/z$  149, 217 ve 218), x-diasteranlar ( $m/z$  217, 218 ve 259), metil steranlar ( $m/z$  217, 218, 231 ve 232), monoaromatik steranlar ( $m/z$  253), triaromatik steranlar ( $m/z$  231) dir (Şekil 6).

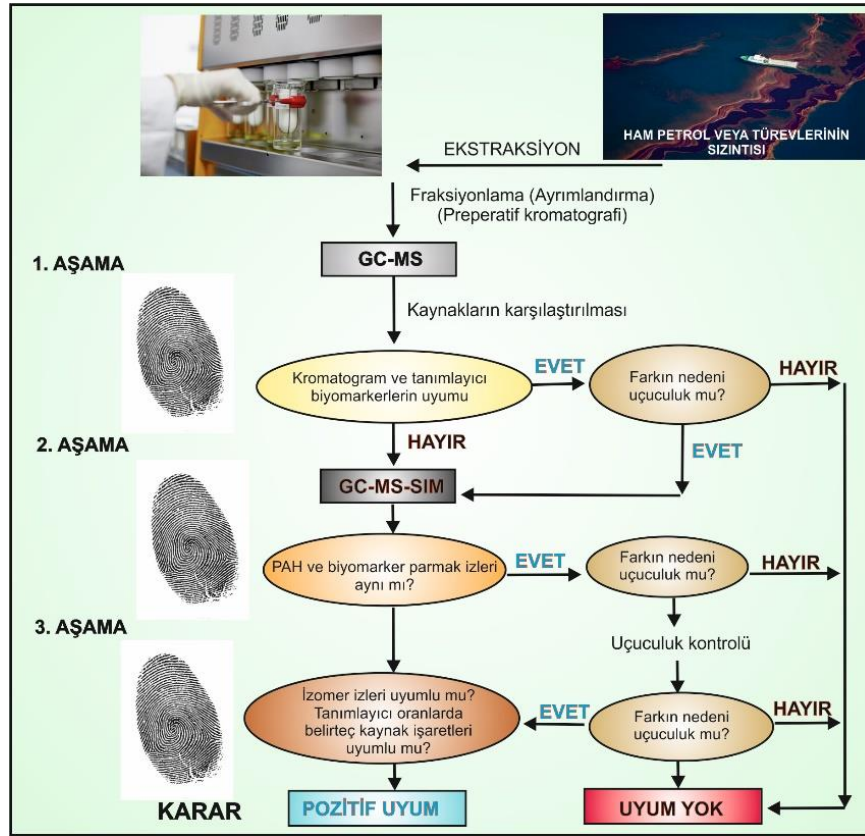


Şekil 6. Ham petrol ve petrokimyasal ürünlerdeki yaygın halkalı biyomarkerler [3]

Farklı üretim alanları ve kaynak kayalardan gelen ham petrol ve petrol ürünlerindeki biyomarker bileşenlerinin dağılımları ve bollukları da farklıdır. Dolayısıyla, örneklere ait kimyasal parmak izleri de farklı olacaktır ve bu özellik kalitatif ve kantitatif olarak petrol sızıntısı ve şüpheli kaynak veya kaynaklar arasındaki biyomarker dağılımlarının karşılaştırılması, kaynak/sızıntı tanımı ve korelasyonu için çok önemlidir [8, 29, 30-31]. Özellikle Exxon Valdez kazasından sonra kimyasal parmak izi yöntemi dünyada bu tip olaylarda titizlikle uygulanan rutin bir prosedür halini almıştır [8, 9, 11, 29, 30, 32]. Genel olarak bir sızıntının belirlenmesinden sonra sızıntı/ kirlenmiş örnek ve şüpheli kaynak/kaynaklarda uygulanan işlem basamakları şu şekilde sıralanabilir (Şekil 7);

- ✓ Tanımlayıcı biyomarkerlerin şüpheli kaynak verileri ile benzerliğinin karbon karbon dizilimi açısından kontrolü,
- ✓ Biyomarkerlerin dağılım izleri ve profillerinin karşılaştırılması,
- ✓ Biyomarker bolluklarının korelasyonu,
- ✓ Olağan dışı veya bilinmeyen biyomarker bileşeni olup olmadığının kontrol edilmesi,
- ✓ Başlıca tanımlayıcı biyomarkerler oranlarının karşılaştırılması.

Sızıntı örneği ve/veya kirli örnekler ile şüpheli kaynak/kaynaklar arasında birçok nedenden dolayı korelasyon için yeterli veri sağlanamayabilir. Bu durumda şüpheli kaynak ve sızıntı örneği arasında yapılan karşılaştırma sadece bir taslak veya öngörü geliştirilmesini sağlar. Bu tip çalışmalarda dikkat edilmesi gereken en önemli nokta kaza veya sızıntı olayından hemen sonra, vakit geçirmeden örneklemenin yapılması ve analizlerin gerçekleştirilmesidir. Aksi durumda geçen zaman ve diğer birçok faktör örneklerdeki değişim ve bozunmanın etkisini arttıracaktır ve bu da biyomarkerlerin konsantrasyonlarını değiştirerek yapılan çalışmada hata payının artmasına neden olacaktır.



Şekil 7. Hidrokarbon kimyasal parmak izi uygulama sürecine ait işlem akış şeması [33]

Kimyasal parmak izi çalışmalarında kullanılan biyomarker tanımlayıcı parametreleri uzun zamandır özellikle çökelim ortamı, organik madde tipi, ısıl olgunluk ve rezervardaki petrolün biyolojik bozunma miktarının belirlenmesi [7], petrolerin korelasyonu ayrıca petrol sızıntı çalışmaları veya çevresel etki değerlendirmeleri için de yaygın olarak uygulanan verilerdir [7]. Tanımlayıcı oranlar (DR; diagnostic ratio) olarak da ifade edilen bu parametreler alkan, steran, terpan, sesquiterpan ve diamondoidlerden kantitatif olarak (bileşim konsantrasyonları) veya yarı kantitatif veriler ile (örneklerin pik alan veya yükseklikleri) ile elde edilirler. Hopan ve steranlar ham petrol biyomarker bileşimini oluşturan en önemli ve yaygın olarak kullanılan bileşenler olmakla birlikte, diğer bazı biyomarker bileşenleri de sızıntı tanımlamaları için karakteristik izler olabilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılanları;

**Botryococcane ( $C_{34}H_{70}$ ,  $m/z$  183):** Botryococcane düzensiz bir  $C_{34}$ -isoprenoid bileşendir. Petrollerde tatlı su-acı su gölsel ortamlardaki yeşil alglerden türeyen Botryococcan varlığı Avustralya ve Sumatra gibi sınırlı coğrafik alanları ve özellikle Avustralyadaki denizel olmayan petroleri işaret etmektedir [34, 35].

**Metil-hopan ( $CH_3-C_{30}H_{51}$ ,  $m/z$  205):** A ve B halkalı metil hopan ilk kez Orta Doğu'daki Jura yaşlı petrolerde belirlenmiştir [35]. Bu bileşenin en yaygın olanları  $2\alpha$ -metil- $17\alpha(H)$ , $21\beta(H)$ -hopandır [36]. Karbonat kaynak kayalı bazı Orta Doğu petrollerinde metil-hopanlar başlıca siklikpolisiklik biyomarker olmasına rağmen, örneğin Avustralya petrollerinde hiç bulunmaz.

**Extended Hopanlar ( $<C_{40}$ ,  $m/z$  191):** Bu bileşen 30 veya daha az karbon sayılı hopanlar,  $C_{30}$  hopanoidlerin diyajenik ürünü olarak yorumlanır. Extended hopanlar ise ( $C_{31}-C_{35}$ )  $C_{35}$  procuroidler ile ilgilidir (bacterihopan polyol, aminopolyol ve bir grup komposid hopanoid gibi) [7].  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopanlar ve  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -hopanlar  $C_{44}$ 'e kadar sayısız artan karbon içerir ve özellikle Liaohe Baseni (Çin) ham petrol ve kaynak kaya özütleri için karakteristik bir bileşendir.

**Bicadinanlar ( $C_{30}H_{52}$ ,  $m/z$  191 ve 217):** Bicadinanlar,  $C_{30}$ -pentasiklik biyomarker bileşenidir ve W (cis-cis-trans-bicadinanlar), T (trans-trans-trans-bicadinanlar) ve R (cardinane) olarak üç konfigürasyonu vardır. Grantham ve diğ., [37] tarafından GD Asya'daki petrolerde tanımlanmış olup, belirli özellikteki yüksek karasal bitkilerin reçinesi ile ilgilidir [38]. Oleanalara benzer olarak bicadinanlar da genel olarak angiospermilerin gelişimi özellikle de Dipterocarpaceae ile ilgilidir.

**18  $\alpha(H)$ -Oleanane:** Oleanane'nin  $18\alpha(H)$ -Oleanane ve  $18\beta(H)$ -Oleanane olmak üzere iki izomeri bulunur.  $\alpha$  tipi konfigürasyon daha yüksek termodinamik duyarlılığa sahiptir ve bu nedenle olgun ham petrol ve kayalarda egemen bileşen olarak görülür [39].  $18\alpha(H)$ -Oleanane sadece Tersiyer ve Kretase yaşlı petrol ve özütler, özellikle angiosperm içeren bitkisel malzemeler için karakteristiktir.

**4-Metil steranlar:**  $4\alpha$ -metil- $24$ -etil kolestanlar genellikle Tersiyer yaşlı kaynak kayalar ve petrolerde bol olup, Çin'deki petrolerde daha yaygındır [40,41].  $C_{30}$ - $4$ -metil steran ise özellikle  $4$ -metil steranlar arasında en bol olandır. Pearl River Mouth Baseninin (Çin) doğusunda bulunan tüm petroler önemli oranda  $4$ -metilsteran içermektedir [41].

**Makrosiklik alkanlar:** Murrisepp vd. [42] tarafından ilk kez Estonya şeyl petrolündeki aromatik olmayan hidrokarbon bileşenlerinde siklododekan ve sikloheksadekan serisi ile tanımlanmıştır.  $C_{15}-C_{34}$  gibi geniş bir aralıkta makrosiklik alkanların homolog serilerini ve bunların  $C_{17}-C_{26}$  aralığında metilleşmiş ürünlerini içerir. Kuzey Denizi kuzey sahalarında üretilen petroler yüksek  $C_{28}$ -bisorhopan oranı ile karakteristik iken, Nijer Deltası (Nijerya) ve Afrikadaki bazı ham petrolerin sırasıyla yüksek oranda oleanane ve gammaceran bakımından zengin olduğu da bilinmektedir [43].

Güvenilir ve doğru bir biyomarker yorumu için kromatogramlarda tüm biyomarker dağılımı ile birçok biyomarker parametresinden yararlanmak gerekir. Tek bir parametreyle kaynak tespiti veya gerçekçi bir yorum yapılamamaktadır.

### 2.3. Yöntemin Uygulanmasında Karşılaşılan Bazı Zorluklar

Ham petrol ve/veya türevleri her ne sebeple olursa olsun (tanker kazaları, sızıntılar, platformdaki üretim kazalarıyla veya akma gibi nedenler ile) bulunduğu ortamdan ayrıldığında yüzeysel koşulların etkisinde kalacak, ilk andan itibaren çeşitli fiziko-kimyasal etkenler yoluyla bozunmaya başlayacaktır. Bu süreç özellikle açık atmosferik koşullarda bulunan sızıntıların bileşimlerini etkileyebilecek tüm biyolojik, kimyasal ve fiziksel etkenleri de içermektedir [44,45]. Denizel veya karasal ortamda bir sızıntı gerçekleştiğinde bu ürünlerde oluşacak alterasyon süreci; buharlaşma, doğal ayırılma, çözülme, bakteriyel bozunma, fotooksidasyon, sedimantasyon ve adhezyon sıralamasında gelişmektedir. Bunlar arasında yüzeyledeki petrol sızıntıları için buharlaşma en önemli ve etkin bozunma aşaması olup, özellikle de benzin gibi hafif petrol ürünleri için su yüzeyinde veya topraktaki sızıntı miktarını ve kimyasal bileşimini önemli ölçüde etkiler. Birkaç gün içinde hafif bileşenlerin hacminde %70 oranında düşüş gerçekleşir. Ağır petrol veya rafinasyon atık ürünlerinde ise buharlaşma sonucunda kayıp oranı çok daha düşüktür. Bu konunun detaylı olarak incelenmesi sırasında biyolojik bozulmanın petrolün kimyasal bileşimi üzerindeki etkilerinin neler olduğunu bilmek sonrasında yaşanacak yorumlama hatalarınının da önüne geçebilecektir [46-49]. Biyolojik bozulma sonucunda ham petrolerin kimyasal bileşimlerinde gözlenen değişiklikler ve bazı ayırtma özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Basit ve düşük karbon sayılı hidrokarbon molekülleri, karmaşık ve çoklu karbon bileşiklere göre daha hızlı bozunur.
- ✓ Düz zincirli n-alkanlar, dallanmışlara göre daha hızlı bozunur.
- ✓ Gaz kromatografide tanımlanabilir/ayırılmış bileşenler, ayırılmamış kompleks bileşenlere (UCM) göre daha çabuk bozunur.
- ✓ Düşük molekül ağırlıklı aromatikler, yüksek molekül ağırlıklı aromatlara göre daha hızlı bozunur.
- ✓ Alkilleşmiş homolog ailesinde alkilasyon düzeyinin artışı bakteriyel bozunmayı önemli oranda azaltır.
- ✓ Bazı izomerik PAH gruplarındaki izomerlerde bakteriler tarafından özellikle tercih edilir.

Ayrıca sızıntı örneğinin detaylı organik jeokimyasal incelemesi ve ardından yapılacak kimyasal parmak izi değerlendirmesinde de Peters ve Moldowan [19] tarafından hazırlanan alterasyon değişim aşamalarına ait özelliklere de dikkat edilmesinde fayda vardır;

- ✓ Biyomarkerler; diasteranlar >C<sub>27</sub> steranlar> >trisiklikterpanlar>pentasiklik terpanlar>norhopanlar(C<sub>29</sub>Ts)~ C<sub>29</sub> αββ steranlar sırasıyla altere olur.
- ✓ Steranlar; C<sub>27</sub>>C<sub>28</sub>>C<sub>29</sub> ve 20Raaa steranlar >20 (R+S)αββ steranlar> 20Saaa steranlar şeklinde sterokimyasal olarak da bozunmaya uğrar.
- ✓ Terpanlar; C<sub>35</sub>> C<sub>34</sub>> C<sub>33</sub>> C<sub>32</sub>> C<sub>31</sub> sıralaması ve özellikle 22R>22S bozunması izlenir.
- ✓ C<sub>30</sub>-αβ-hopanlar C<sub>31</sub> ve C<sub>32</sub> homohopanların 22S epimerlerinden daha kolay bozunur, fakat biyodegrede C<sub>31</sub> ve C<sub>32</sub> homohopanlarda 22R epimerlerinin bozunma oranları aynıdır. Ayrıca C<sub>34</sub> ve C<sub>35</sub> homohopanlarda 22S ve 22R epimerlerinin bozunmaya karşı dayanımları da daha fazladır.
- ✓ C<sub>29</sub>-18α(H), 21β(H)-30 Neohopan ve C<sub>29</sub>-αββ 20R ve 20S stigmasteranlar sırasıyla en dayanıklı terpan ve steranlardır [3].

Bozunma derecesi ve miktarı her sızıntı yeri ve örneği için farklı olup, daima petrol ve/veya türevlerinin birincil özellikleri (petrolün tipi, kimyasal bileşimi vb), doğal etkenler (sızıntı yeri, mevsim, sızıntının olduğu alanın iklimi, meteorik şartları), bakteri yoğunluğu ve tipi ile etkileşim

zamanı tarafından kontrol edilmektedir. Alterasyona uğrayan petrolerin kimyasal ve biyomarker bileşimlerinde gözlenen değişiklikler ise şu şekildedir;

1) **Hafif derecede bozunmuş petroler (<%15 doğal bozunma):** Düşük karbonlu-n alkanların (<n-C<sub>10</sub>) bolluğunda önemli azalma olur.

2) **Orta derecede bozunmuş petroler (~%15-30 bozunmuş):** Büyük oranda n-alkan ve düşük moleküler ağırlıklı isoprenoid bileşenleri (Pr ve Ph gibi) kaybolmuştur. BTEX ve C<sub>3</sub>-benzenlerin büyük kısmı yok olmuştur [50].

3) **Önemli/Şiddetli derecede bozunmuş petroler:** Yalnızca n-alkanlar değil ayrıca BTEX ve alkin benzenler, dallanmış ve halkalı alkanların da büyük kısmı veya hepsi yokolmuş ve UCM daha belirgin duruma gelmiştir. PAH'lar ve bunların alkil homolog serileri şiddetli şekilde bozunmuştur.

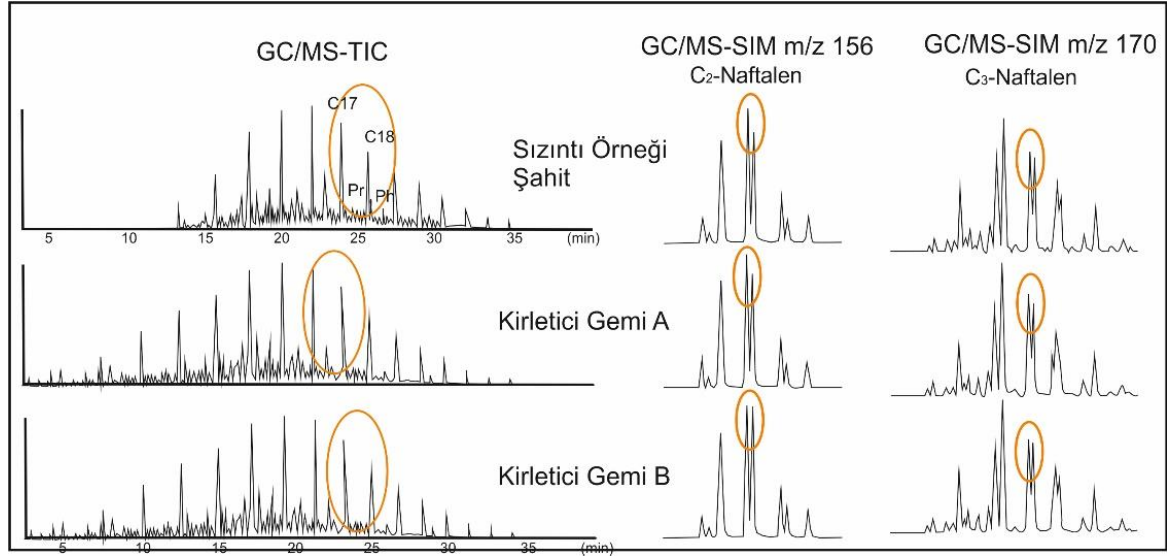
Şiddetli alterasyona uğrayan petrol örneklerinde genellikle n-alkan ve PAH dağılımı özelliklerinin incelenmesi ve tanımlanması zordur. Daha geç bozulan steran ve terpan bileşiklerine ait biyomarker parmak izlerinin takibi bu inceleme ve tanımlama sırasında daha faydalı olabilmektedir.

#### 2.4. Örnek Çalışmalar

Bu çalışma sırasında ana hatları ile değinilen kimyasal parmak izi yöntemi 1970'lerde başlamış olmakla birlikte [31, 51-54], detaylı araştırmalar North Slope ham petrol sızıntısında uygulanmış, ardından Exxon Valdez olayı da buna benzer şekilde değerlendirilmiştir. Arrow petrol sızıntı çalışmasında ise C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub> hopan gibi C<sub>23</sub>/C<sub>24</sub> trisiklik terpan oranında bol olması, Ts/Tm ve C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların  $\alpha\beta/(\alpha\beta+\alpha\alpha)$  oranları Wang vd. [8], tarafından güvenilir bir kaynak kaya belirteci olarak belirtilmiştir. Benzer yaklaşımlar Artic Baffin adasındaki petrol sızıntısında [50], 25 yıllık Wetland Nipisi sızıntısında, Quebec'teki gizemli bir sızıntıda 'kaynak hassasiyetli biyomarker' oranları ve diğerleri ile birlikte kullanılmıştır [49, 55]. Son yılların en büyük çevre felaketlerinden biri olan 1989 Exxon Valdez petrol sızıntısının Prens William adası kıyılarındaki etkilerini incelemek için de kullanılmıştır [56,57]. Mulabagal vd. [58] ise Deepwater Horizon (DH) sızıntısını referans petroler ve Alabama sahilindeki katranlı toprakların biyomarker verilerini kullanarak değerlendirmiştir. Benzer çalışma Wang vd. [59] tarafından Quebec Lachine kanalındaki petrol sızıntısı için uygulanmış, sızıntıların kaynakları belirlenebilmiştir. 17 ve 23 Mart 1998 tarihlerinde Lachine kanalında (Quebec) örneklenen petrol sızıntılarında biyomarker özelliklerine göre iz miktarda (<10 µg/g petrol) C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> trisiklik terpan, C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> düzenli steran, diasteran ve sesquiterpanlar belirlenmiştir. GC/MS/SIM kromatogramında (m/z 123) sesquiterpan değerleri şüpheli kaynak ile büyük benzerlik göstermiştir. Bu sonuçlara göre pompa istasyonundan alınan şüpheli yakıt örneği sızıntının yakından ilişkili olduğu belirlenmiştir [59]. Örneğin, Acton Vale'deki (Quebec) bir halı fabrikasındaki yangından sonra nehirde oluşan petrol sızıntısı yine bu yöntemle incelenmiştir. Şüpheli örnekle, sızıntı arasındaki biyomarker dağılımı karşılaştırılmış, benzerlik olmakla birlikte sızıntı örneklerinin yangından ve çevresel etkilerden dolayı oldukça altere olduğu belirlenmiştir. Detroit nehrindeki gizemli sızıntının belirlenmesi amacıyla da bahsedilen yöntem kullanılmıştır [60]. Deepwater Horizon (DH) sızıntısının etkilerini Meksika Körfezinin kuzeydoğusundaki DeSoto kanyonu boyunca takip eden bir çalışma [61] ve denizdeki petrol sızıntısının fotooksidasyon sürecini, petrolün bu süreçteki bileşimsel değişikliklerini, özellikle biyomarker verilerinden yararlanılarak inceleyen çalışmalar da [62] bu konuda bilgi birikiminin artarak devam ettiğini ve uygulama alanının genişlediğini göstermiştir. Bahsedilen tüm bu örneklerde kimyasal parmak izi sayesinde olayın nasıl gerçekleştiği belirlenerek suçlu kaynak/kaynaklar bulunmuş ve gerekli yasal düzenlemeler kapsamında zararın en azından maddi telafisi gerçekleştirilmiştir.

Ülkemizde de bu konuda önemli araştırmalar yapılmakta ve liman ve deniz kıyısı kirlilikleri için dikkat çekici sonuçlara ulaşılmaktadır (Şekil 8) [33, 62, 63-67]. Bu çalışmalardan en önemlisi Marmara denizinde 1999 yılında bir kaza sonucu 4365 ton ham petrol ve 1579 ton fuel oil akmasına

neden olan *Volgoneft-248* tankeri ile ilgili olmaktadır. Kazadan sonra dibe çöken petrolerin yıllar içinde akıntılar ile özellikle Florya kıyılarında büyük kirlilik oluşturmuş, bunlara ait kalıntılarda yapılan detaylı biyomarker incelemeleri, kirliliğin nedenlerinden bir kısmının *Volgoneft* sızıntısına ait olduğunu göstermiştir [68]. Marmara Denizinin en önemli deniz ticaret noktası olan Haydarpaşa limanında yapılan bir başka çalışmada ise kimyasal parmak izi yöntemi ile özellikle gemilerden kaynaklanan kirliliğin kaynağını bulmaya yönelik önemli bir değerlendirme gerçekleştirilmiştir [69]. Tuzla körfezinde ise 1997 yılında TPAO'ya ait bir tankerin kazası sonucu denize 214.3 ton petrol dökülmüş ve 250 ton petrol ise yanmıştır. Bu alanda deniz suyu, sediment ve midyelerde yapılan kimyasal parmak izi çalışması ile kirliliğin kaynağı belirlenmiş ve bu yöntemin çevre kirliliği ve kaynak belirleme uygulamaları için ne kadar faydalı olduğu görülmüştür [70].



Şekil 8. Farklı iki kaynaktan geldiği şüphelenilen bir olayda yapılan kimyasal parmak izi değerlendirmesi [33, 62]

### 3. SONUÇ

Çevresel felaketlerden en büyüğü sayılabilecek ham petrol sızıntılarının denizel veya karasal ortamlardaki etkileri kısa ve uzun vadede tüm canlılar için sayısız zararlara yol açmaktadır. Bu olaylar bazen bir kaza veya teknik bir arızadan kaynaklansa da sonuç ekosistem için aynıdır. Ham petrol veya petrokimyasal ürünlerden itibaren oluşan kirlilikleri oluşturan kazaların gelişimi bazen kesin olarak aydınlatılıp, sorumluların ilgili yasalar kapsamında neden oldukları zararı maddi ve manevi açıdan telafi etmeleri sağlanabilir. Örneğin, İngiliz petrol şirketi British Petroleum'un (BP) 2010 yılında Meksika Körfezi'ndeki platformlarında oluşan kaza sonucunda 11 işçi ölmüş ve neredeyse 5 milyon varil ham petrol Meksika Körfezi'ne akmıştır. Deepwater Horizon (DH) olarak adlandırılan bu olay sebebiyle BP, ABD'li yerel yönetim ve 5 eyalete toplam 20,8 milyar dolar değerinde tazminat ödemek zorunda kalmıştır. Bazı durumlarda ise kirliliği oluşturan suçlunun (gemi, tanker, deniz taşıtı vb) bulunması için daha detay çalışma ve net delil olarak değerlendirilecek verilere ihtiyaç duyulur. Bu kapsamda son yıllarda Ülkemizde de kullanımı gelişen ve yaygınlaşan kimyasal parmak izi yöntemi önem kazanmıştır. Bahsedilen yöntemde kaza sonucu yayılan veya dökülen petroler veya rafinasyon ürünlerindeki biyomarker bileşim özelliklerinden yararlanılmaktadır. Sızıntı örneği ile şüpheli kaynak/kaynaklar arasında parmak izi sağlayan biyomarker bileşimini temel alan karşılaştırmalar yöntemin esasını oluşturur. Ancak veri değerlendirme sırasında her analitik yöntemde olduğu gibi farklı kaynaklı bilgilerin karşılaştırılması ve sonrasında yoruma gidilmesi doğruluk payını arttırmaktadır. Özellikle şiddetli bozunma derecesindeki petrol kalıntılarında tek bir kimyasal parmak izi ne kaynak, ne de çevresel etkinin değerlendirilebilmesi açısından faydalı olmayıp, kombine ve

bileşik çoklu yöntemler, istatistiki değerlendirmeler gerçek bir çözümlenme, doğru bir yorum için en iyi sonuca ulaşmaya yardım edecektir.

#### **4. KAYNAKLAR**

- [1] Yalçın Erik N. Petrol tankeri kazaları ve neden olduğu çevre kirliliği. *Mavi Gezegen* 2015; 20: 1–11.
- [2] Stout SA, Wang Z. Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum-methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment, *Environmental Forensics* 2006; 7: 231–246.
- [3] Wang Z, Stout SA, Fingas M. Biomarker fingerprinting for spill oil characterization and source identification (Review). *Environmental Forensics* 2006; 7(2), 105–146.
- [4] Eglinton G, Calvin M. Chemical fossils. *Sci. Am.* 1967; 261: 32–43.
- [5] Tissot BP, Welte DH. Petroleum formation and occurrence. 2nd ed. Springer-Verlag, New York, 1984.
- [6] Hunt JM. Petroleum geochemistry and geology. 2nd ed. Freeman Press, USA, 1996.
- [7] Peters KE, Walters CC, Moldowan JW. The Biomarker Guide. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005.
- [8] Wang ZD, Fingas M, Li K. Fractionation of ASMB Oil, identification and quantitation of aliphatic, aromatic and biomarker compounds by GC/FID and GC/MSD. *J. Chromatography Science Series* 1994a; 32: 361–366 (Part I) and 367–382 (Part II).
- [9] Bence AE, Kvenvolden KA, Kennicutt MC. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill—A review. *Org Geochem* 1996; 24: 7–42.
- [10] Volkman JK, Revill AT, Murray AP. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In: R.P. Eganhouse (ed.), *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*; American Chemistry Society Washington, D.C. 1997. pp. 110–132.
- [11] Zakaria MP, Horinouchi A, Tsutsumi S, Takada H, Tanabe S, Ismail A. Oil pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification. *Environ Sci Technol* 2000; 34: 1189–1196.
- [12] Stout SA, Uhler AD, McCarthy KJ. Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes. *Environmental Forensics* 2005; 6: 241–252.
- [13] Olah GA, Molnar A. *Hydrocarbon Chemistry*. New York, Wiley-Interscience. 1995.
- [14] Speight JG. *Handbook of petroleum product analysis*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. 2002.
- [15] Stout SA, Douglas GS. Diamondoid hydrocarbons - application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline, *Environmental Forensics* 2004; 5: 225–235.

- [16] Bieger T, Helou J, Abrajano Jr TA. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Mar Pollut Bull* 1996; 32: 270–274.
- [17] Wang ZD, Yang C, Fingas M, Hollebone B, Peng X, Hansen A, Christensen J. Characterization, weathering, and application of sesquiterpanes to source identification of spilled petroleum products. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 8700– 8707.
- [18] Song C. *Introduction to Chemistry of Diesel Fuels*. Taylor and Francis, New York, USA. 2000.
- [19] Peters KE, Moldowan JW. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall. 1993.
- [20] Pieri N, Jacquot F, Mille G, Planche JP, Kister J. GC-MS identification of biomarkers in road asphalts and in their parent crude oils. Relationships between crude oil maturity and asphalt reactivity towards weathering. *Org Geochem* 1996; ; 25: 51–68.
- [21] Petrov AA. *Petroleum hydrocarbons*. New York, Berlin, Germany: Springer-Verlag. 1987.
- [22] Wingert WS. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums. *Fuel* 1992; 71: 37–43.
- [23] Dahl J E, Moldowan JM, Peters KE, Claypool GE, Rooney MA, Michael GE, Mello MR, Kohnen ML. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking. *Nature* 1999; 399: 54–57.
- [24] Grice K, Alexander R, Kagi RI. Diamondoid hydrocarbon ratios as indicators of biodegradation in Australian crude oils, *Org Geochem* 2000; 31: 67–73.
- [25] ASTM Method 3328-90. In: *Annual Book of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1997a.
- [26] ASTM Method 5739-95. In: *Annual Book of ASTM Standards, Water (II), Vol. 11.02*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1997b.
- [27] Faksness LG, Weiss H, Daling PS. Revision of the NORDTEST Methodology for Oil Spill Identification – Technical Report. SINTEF Report STF66 A01028. Trondheim, Norway. 2002a.
- [28] Wang ZD, Fingas M, Page D. Oil spill identification, *J Chromatogr* 1999a; 843: 369–411.
- [29] Barakat AO, Mostafa AR, Rullkotter J, Hegazi AR. Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. *Mar Pollut Bull* 1999; 38: 535–544.
- [30] Kvenvolden KA, Hostettler FD, Carlson PR, Rapp JB, Threlkeld CN, Warden A. Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sound, Alaska. *Environ Sci Technol* 1995; 29: 2684–2694.
- [31] Kvenvolden KA, Rapp JB, Bourell JH. In: *Alaska North Slope Oil/Rock Correlation Study*, eds. L. B. Magoon, G. E. Claypool. AAPG Stud Geol 20, Tulsa, USA. 1985, pp. 593–617.
- [32] Stout SA, Uhler AD, McCarthy KJ. A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates, *Environmental Forensics* 2001; 2: 87–98.



- [33] Ünlü S. “Deniz Ekosistemi Üzerinde Petrol Hidrokarbon Kirliliğinin Tehdit ve Baskıları; Adli Olaylarda Kirletici Kaynağın Saptanması”
- [34] Mckirdy DM, Cox RE, Volkman JK, Howell VJ. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils. *Nature* 1986; 320: 57–59.
- [35] Seifert WK, Moldowan JM. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim Cosmochim Ac* 1978; 42: 77–95.
- [36] Summons RE, Thomas J, Maxwell JR, Boreham CJ. Secular and environmental constraints on the occurrence of dinosterane in sediments, *Geochim Cosmochim Ac* 1992; 56: 2437–2444.
- [37] Grantham PJ, Posthuma J, Baak A. Triterpanes in a number of Far Eastern crude oils. *Ind. Adv. in Organic Geochemistry Wiley Chichester*, 1983, pp. 675-683.
- [38] Van Aarssen BGK, Cox HC, Hoogendoorn P, de Leeuw JW. A cadinene biopolymer present in fossil and extract Dammar resins as source for cadinanes and dicadinanes in crude oils from Southeast Asia. *Geochim Cosmochim Ac* 1990; 54: 3021–3031.
- [39] Riva A, Caccialanza P, Quagliaroli F. Recognition of 18 $\alpha$ (H)- oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. *Org Geochem* 1988; 13: 671–675.
- [40] Fu J, Pei C, Sheng G, Liu D. Geochemical investigation of crude oils from eastern Pearl River mouth basin, South China, *J Southeast Asian Earth* 1992; 7: 271–272.
- [41] Zhang S, Liang D, Gong Z, Wu K, Li M, Song F, Song Z, Zhang D, Wang P. Geochemistry of petroleum system in the eastern Pearl River Mouth Basin: Evidence for mixed oils. *Org Geochem* 2003; 34: 971–991.
- [42] Murrisepp A, Urof M, Liiv K, Sumberg MA. A comparative study of non-aromatic hydrocarbons from kukersite and dictyonema shale semicoking oils. *Oil Shale* 1994; 11: 211–216.
- [43] Dahlmann G. Characteristic features of different oil types in oil spill identification. *Berichte des BSH 31, ISSN 0946–6010, Germany. 2003*
- [44] Jordan RE, Payne JR. *Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1980.
- [45] NRC (National Research Council). *Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects*. Washington, DC: The National Academies Press. 2002.
- [46] Leahy JG, Colwell RR. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbial Rev* 1990; 54: 305–315.
- [47] Atlas RM, Bartha R. Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation. In *Advances in Microbial Ecology*, Vol. 12, ed. K. C. Marshall. Plenum Press, New York. 1990, pp.287–338.
- [48] Prince RC. Petroleum spill bioremediation in marine environment. *Crit Rev Microbiol* 1993; 36: 724–728.

- [49] Wang ZD, Fingas M, Blenkinsopp S, Sergy G, Landriault M, Sigouin L. Study of the 25-year-old Nipisi oil spill: persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments. *Environ Sci Technol* 1998a; 32: 2222–2232.
- [50] Wang ZD, Fingas M, Sergy G. Chemical characterization of crude oil residues from an Arctic Beach by GC/MS and GC/FID. *Environ Sci Technol* 1995a; 29: 2622–2631.
- [51] Ehrhardt M, Blumer M. The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography. *Environ Pollut* 1972; 3: 179–194.
- [52] Rasmussen WV. Characterization of oil spills by capillary column gas chromatography. *Anal Chem* 1975; 48: 1562–1566.
- [53] Bentz AP. Oil spill identification. *Anal Chem* 1976; 48: 454A–472A.
- [54] Seifert WK, Moldowan JM, Demaison GJ. Source correlation of biodegraded oils, *Org Geochem* 1984; 6: 633–643.
- [55] Wang ZD, Fingas M, Landriault M, Sigouin L, Feng Y, Mullin J. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. *J Chromatogr* 1997; 775: 251–265.
- [56] Boehm PD, Page DS, Burns WA, Bence AE, Mankiewicz PJ, Brown JS. Resolving the origin of the petrogenic hydrocarbon background in Prince William Sound, Alaska. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 471–479.
- [57] Short JW, Lindeberg MR, Harris PM, Maselko JM, Pella JJ, Rice SD. Estimate of oil persisting on the beaches of Prince William Sound 12 years after the Exxon Valdez spill. *Environ Sci Technol* 2004; 35: 19–25.
- [58] Mulabagal V, Yin F, John GF, Hayworth JS, Clement TP. Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill samples collected from Alabama shoreline, *Marine Pollution Bulletin* 2013; 35: 147-154.
- [59] Wang ZD, Fingas M, Sigouin L. Characterization and identification of a “mystery” oil spill from Quebec (1999). *J Chromatogr* 2001a; 909: 155–169.
- [60] Wang ZD, Fingas M, Lambert P. Characterization and identification of Detroit River mystery oil spill (2002). *J Chromatogr* 2004; 1038: 201–214.
- [61] Romero IC, Schwing PT, Brooks GR, Larson RA, Hastings DW, Ellis G, et al. Hydrocarbons in Deep-Sea Sediments following the 2010 Deepwater Horizon Blowout in the Northeast Gulf of Mexico. *PLoS ONE* 2015; 10(5): e0128371. doi:10.1371/journal.pone.0128371.
- [62] Radović JR, Aeppli C, Nelson RK, Reddy, CM, Bayonaa, JM, Albaigésa J. Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting. *Mar Pollut Bull* 2014; 79/1–2: 268-277.
- [63] Ünlü S. Comparative analytical data in the source determination of unknown spilled oil in the Haydarpasa Port (Marmara Sea), Turkey, *B Environ Contam Tox* 2007; 78: 363–367.
- [64] Ünlü S, Alpar B. Distribution and Sources of Hydrocarbons In Surface Sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey), *Chemosphere* 2006; 64: 764–777.

- [65] Ünlü S, Alpar B. Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments of the Çanakkale (Dardanelles) Strait, Turkey, *B Environ Contam Tox* 2005; 74: 946–953.
- [66] Ünlü S. Okuş E. Deniz Kirliliği Açısından Batık Gemiler; ROBEL Batığı Örneği, Türkiye'nin Kıyı ve Deniz Alanları V. Ulusal Konferansı 4-7 Mayıs 2004, Çukurova Üniversitesi, Adana, 747-755.
- [67] Erçağ E, Ünlü S, Apak R. Forensic investigation of unknown spilled oils using GC/MS Techniques, 6th Aegean Analytical Chemistry Days. 9-12 October 2008, Denizli, s.95.
- [68] Alpar B, Ünlü S. Petroleum Residue following *Volgoneft-248* Oil Spill at the Coasts of the Suburb of Florya, Marmara Sea (Turkey): A Critique, *J Coastal Res* 2007; 23/ 2: 515 – 520.
- [69] Ünlü S. Chemical fingerprinting techniques following the Haydarpasa Port pollution; Sea of Marmara, Turkey, *Geophysical Research Abstracts* 2007; 1607-7962/gra/EGU2007-A-04016.
- [70] Ünlü S, Güven KC, Doğan E. Oil pollution in Tuzla Bay after TPAO tanker accident, *Turkish J Marine Sciences* 2000; 6, 139–155.