

547.912:543.5

K 19 4

1996-2973

TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
Matematik, Fiziki ve Biyolojik Bilimler
Araştırma Grubu
Proje No: TBAG - 458

KATRAN YUMRULARININ GAZ KROMATOĞRAFISI / KÜTLE SPEKTROMETRESİ
YÖNTEMİ İLE TANIMLANMASI

Proje Yöneticisi : Prof. Dr. Turgut İ. Balkaş
Yardımcı Araştırmacı : Dr. Alexander F. Gaines
Yardımcı Araştırmacı : Dr. Taner Tuğrul
Yardımcı Araştırmacı : Y. Kimyager Mete Sunay

Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Deniz Bilimleri Bölümü

547.912 : 543.5
KIPy

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
Matematik, Fiziki ve Biyolojik Bilimler Araştırma Grubu
Proje No: TBAG - 458

KATRAN YUMRULARININ GAZ KROMATOĞRAFISI/
KÜTLE SPEKTROMETRESİ YÖNTEMİ İLE
TANIMLANMASI

Proje Yöneticisi : Prof.Dr. Turgut İ.Balkaş
Yardımcı Araştırmacı : Dr. Alexander F.Gaines
Yardımcı Araştırmacı : Dr. Taner Tuğrul
Yardımcı Araştırmacı : Y.Kimyager Mete Sunay

Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Deniz Bilimleri Bölümü

ERDEMLİ, 1981

13908

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Çizelgeler ve Şekiller Listesi	i
Önsöz	ii
Özet	iii
Abstract	iv
I. GİRİŞ	1
1. Petrol Hidrokarbonlarının Yapısı	1
2. Denizde Petrol Kirleticilerinin Kaynakları	2
3. Ham Petrolün Denizdeki Değişimi	2
4. Parmak İzi Yöntemi	4
5. Literatür Özeti	5
6. Ön Çalışmalar	6
II. MATERYAL VE METOD	
1. Örnekler	15
2. Çözücüler	15
3. Kolon Dolgu Maddeleri	15
4. Deneysel Yöntem	16
5. Cihazlar	16
III. BULGULAR VE TARTIŞILMASI	18
. Kütle Spektrometresi Ölçümleri	25
Sonuçlar	30
IV. KAYNAKLAR	34

ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER LİSTESİ

ŞEKİLLER:

Sayfa

1. Kuzeydoğu Akdeniz'de Suda Çözünmüş Petrol Hidrokarbonlarının Dağılımı (ppb)	7
2. Ham Petrollerin TIC (Toplam İyon Akımı) Kromatogramları	19
3. Ham Petrol Tiplerinin m/e 141 İyon Fragmentogramları	20
4a. Katran Yumrularının TIC (Toplam İyon Akımı) Kromatogramları	22
4b. Katran Yumrularının TIC Kromatogramları	23
5. Katran Yumrularının m/e 141 İyon Fragmentogramları	26
6a. Ham Petrollerin m/e 191 İyon Fragmentogramları	27
6b. Katran Yumrularının m/e 191 İyon Fragmentogramları	28

ÇİZELGELER:

1. Petrol Hidrokarbonlarının Yapısı	2
2. Petrol Kirleticilerinin Kaynak ve Miktarları	3
3a. IR Spektrofotometresi Ölçümleri	11
3b. H-nmr Spektrometresi Ölçümleri	12
3c. Floresans Spektrofotometresi Ölçümleri	13
4. Gaz Kromatografi Ölçümleri	14
5. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi Ölçümleri	29

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiş ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Bölümünde yapılmıştır.

Deniz ortamındaki petrol kirleticilerinin en önemlilerinden olan katran yumrularının kaynaklarını saptamaya yönelik bu çalışma, Şubat 1980'de başlatıldı ve Ekim 1981'de bitirildi.

Çalışmada, yardımcı araştırmacılar olarak, Dr. A.F. Gaines, Dr. Taner Tuğrul ve Kimyager Mete Sunay çalıştılar.

Projeyi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna teşekkürlerimizi sunarız.

Deneyler sırasında yardımcı olan Sayın Dr. Jane Matthews'e teşekkür ederiz.

ÖZET

Kuzeydoğu Akdeniz'de, deniz yüzeyi ve kıyılardan toplanan katran yumrularının kaynakları olan ham petroleri saptamak amacıyla, Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi yöntemi uygulandı. Karakteristik hidrokarbon bileşenlerini tanımlamaya yönelik bulguların, ham petrol ve katran yumruları için karşılaştırmaları yapılarak, katran kirleticilerinin kaynakları araştırıldı. Ek olarak, bu çalışmada elde edilen bulgular önceki çalışmalarımızda elde ettiğimiz ve Gaz Kromatografisi, Infra Red, H-nmr, Floresans Spektrofotometresi bulguları ile karşılaştırıldı ve desteklendi.

Çalışmada, Ortadoğu, Kuzey Afrika ve Güney Amerika kökenli başlıca beş tip ham petrol ile, Kuzeydoğu Akdeniz'in çeşitli bölgelerinden toplanan katran yumrularının analiz ve tanımlamaları gerçekleştirildi.

ABSTRACT

In order to identify the sources of tar balls collected from the beaches and the surface of the sea at North East Mediterranean; Gas Chromatography/Mass Spectrometry technique was applied.

The investigation of original crude oils, as the sources of tar balls, was carried out by identifying the characteristic hydrocarbon components and comparing them for crude oils and tar balls. In addition, the results of this study were compared with those of previous works obtained by Gas Chromatography, IR, H-nmr and Fluorescence Spectrophotometry techniques, to check the applicability and the reliability of GC/MS technique.

In this work, five main types of crude oils from Middle East, North Africa and South America, as well as nine types of tar balls collected from various sites of North East Mediterranean were analysed and identified.

I. GİRİŞ:

Çeşitli yollarla denize ulaşan petrol kirleticilerinin, "parmak izi" olarak bilinen yöntemlerle tanımlanması şeklindeki çalışmalar, son on yıl içinde önemini arttırmıştır. Bu gelişmeye denizleri kirleten ham veya rafine petrol artıklarının giderek artması ve bu kirleticilerin kıyılarda ve deniz yaşamında doğurduğu zararlı etkilerin de bu artışa paralel olarak korkutucu seviyelere ulaşması neden olmuştur.

Çevre sağlığının korunması ve kirleticilerin kontrollü amacına yönelik önlemlerin hazırlanabilmesi ve yürütülmesi için, öncelikle kirleticilerin kaynaklarını saptayıcı analiz yöntemlerinin geliştirilmesine gereksinim duyulmuştur.

1. Petrol Hidrokarbonlarının Yapısı:

Petrol, doğal ürünler içinde en kompleks yapılardan birine sahiptir. Hidrokarbon bileşenleri, çok geniş bir 'molekül ağırlığı' dağılımı gösterirler. Bu dağılım, en küçük bileşen olan Metan (16) ile 20.000'in üstüne kadar çıkabilen molekül ağırlığına sahip bileşenler arasında kapsar (ERHARDT and BLUMER, 1972). Yapıları bakımından, petrol hidrokarbonlarının cinsi ve birbirlerine göre bulunma yüzdeleri Çizelge 1'de özetlenmiştir. Ham petrol'de olefinik hidrokarbonların dışında hemen bütün doymuş hidrokarbonlara rastlanır, olefinikler ise petrolün rafine ürünlerinde ortaya çıkar.

2. Denizde Petrol kirleticilerinin kaynakları:

Petrol kirleticilerinin denizlerdeki birikimi, 1975 yılı verilerine göre yıllık 3 milyon tona kadar ulaşmıştır (Petroleum Industry and the Environment, 1977). Petrole olan talebin giderek arttığı düşünülürse, bu rakamın 1980'lerde iki katına kadar yükseldiğini söylemek hayalcilik olmayacaktır. Petrol kirleticilerinin başlıca kaynak ve miktarları Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Petrol Hidrokarbonlarının Yapısı.

<u>Bileşenin Cinsi</u>	<u>% Bulunuşu</u>
Normal Parafinler	30 - 75
Dallı ve Siklo- Parafinler	10 - 50
Aromatikler	5 - 30
Hetero Bileşikler (S, N, O içeren)	1 - 8
Eser metaller (V, Ni, Pb, Fe)	10 - 50 ppm

3. Ham Petrolün denizdeki değişimi:

Denize ulaşan ham petrolün yapısı, başlıca dört temel değişime uğrar;

- (i) Buharlaşma,
- (ii) Suda çözünme,
- (iii) Bakteriyel oksitlenme,
- (iv) Fokokimyasal oksitlenme.

Bu değişimleri doğuran fiziksel faktörler güneş ışınları, dalğa hareketleri, rüzgar ve ortamdaki bakteri konsantrasyonlarıdır (ERHARDT and BLUMER, 1972). Rüzgar ve dalğa hareketleri petrolün deniz yüzeyinde oluşturduğu ve kalınlığı 0.05 - 0.5 mm. arasında değişen ince tabakanın geniş bir alana yayılıp, buharlaşma ve çözünmesini hızlandırır, güneş ışınları ve bakteriler oksitlenme yoluyla parçalanmalarını sağlarlar. Normal parafinlerden aromatlilere doğru, suda çözünme yüzdesi artar, oksitlenme yeteneği azalır.

Çizelge 2. Petrol Kirleticilerinin Kaynak ve Miktarları
(10⁶ ton) *

<u>Kirleticinin Kaynağı</u>	<u>Ton (x10⁶)</u>
Deniz Taşımacılığı (Tankerler, sintine, denge suları deşarjı, kazalar)	2.13
Rafineriler, şehir ve sanayi atıkları	0.8
Açık deniz petrol sondajları	0.08
Nehirlerin taşıdığı	1.9
Atmosferik yollarla	0.6
Doğal hidrokarbonlar	0.6
<hr/>	<hr/>
TOPLAM	6.11

(x) : Petroleum Industry and the Environment,
Vol. 1, p.96 (1977).

Genellikle, buharlaşma ve çözünme; 1 - 10 günde, bileşenlerin yaklaşık % 30'unu, oksitlenme de 50 - 500 günde % 35'ini parçalayarak ortamdan kaybolmasını sağlarlar (SHEKEL and DAVID, 1977). Sonuçta, dış fiziksel etkenlere dayanıklı, büyük molekül ağırlıklı bileşenler bir araya gelerek katran yumrularını oluştururlar. Katran analizlerinde, gözlenen ilk normal parafin katranın denizde geçirdiği süre hakkında ilk bilgiyi verir (SHEKEL and DAVID, 1977). $n-C_{14}$ 'e kadar olan bileşenlerin kaybolması için 2 - 3 hafta, $n-C_{16}$ 'ya kadar olan hidrokarbonların kaybolması için de en az iki ay gerektiğini gözlemişlerdir (yaz aylarında).

4. Parmak izi Yöntemi:

Petrol kirleticilerinin kontrolü ve önlenmesi, öncelikle analiz yöntemlerinin geliştirilmesini gerektirir. Genellikle, "parmak izi" yöntemleri diye adlandırılan ve karakteristik hidrokarbon bileşenlerini tanımlamaya yönelik bütün tekniklerin temel prensibi; jeolojik oluşumları nedeniyle hiçbir ham petrol tipinin bir diğeriyle tamamen benzer olamayacağı gerçeğidir. Parmak izi yöntemlerinin uygulanabilmesi için, öncelikle iki şart sağlanmalıdır:

- (i) Değişik kökenli petroler için, yapısal farklılıkları gösteren karakteristik bileşenler bulunmalı,
- (ii) Bu bileşenler denizdeki değişimden etkilenmemiş olmalıdırlar.

Bu çalışmada, yukardaki prensipler çerçevesinde, tek başına bir analiz yöntemi kullanmak yerine, temel yöntem olarak kullandığımız Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi tekniğini geliştirmenin yanında, diğer analiz yöntemleriyle karşılaştırma ve destekleme yolunu seçtik.

Bu uygulama için de aşağıdaki hususlara önem verildi:

- (i) Ham petrol ve katran yumruları arasındaki yapısal ilişkileri, petrolün jeokimyasal yapısı ve denizde geçirdiği değişim göz-önünde tutarak araştırmak,
- (ii) Bilimsel olduğu kadar pratik bir yöntem seçerek, bu yöntemin kolaylık, esneklik ve hızlilik bakımından uygulanabilirliğini saptamak,
- (iii) Seçilen yöntemi olabildiğince fazla sayıda örneği uygulayarak, nümerik bulguların doğruluğunu arttırmak,
- (iv) Sistemin performansını, destekleyici yöntemlerle arttırmak.

5. Literatür Özeti:

Son on yıl içinde petrol kirleticilerinin kaynaklarını saptamaya yönelik araştırmalar önceleri analitik yöntemlerin tek tek uygulanmasıyla başlamış, giderek birden fazla yöntemin bir arada uygulanması şeklindeki 'parmak izi' tanımlanmalarına dönüşmüştür. Bu çalışma için, her iki çeşit çalışma ve araştırmalar incelenmiştir. Bu araştırmalardan en önemlileri şöyle özetlenebilir;

ANDERSON (1930), KAWAHARA (1969, 1972) ve JELTES (1969, 1972) petrol kirleticilerinin tanımlanması ve dağılımlarının tesbiti için IR Spektrofotometresi,

ZAFIROU (1973), ERHARDT (1972), GARZA (1974), ve ADLARD (1972) Gaz Kromatografisi,

GORDON ve KEIZER (1974) Floresans Spektrofotometresi yöntemlerini uygulamışlardır,

SHEKEL ve DAVID (1977) Gaz Kromatografisi ile Atomik Absorbsiyon tekniklerini beraber uygulamışlardır,

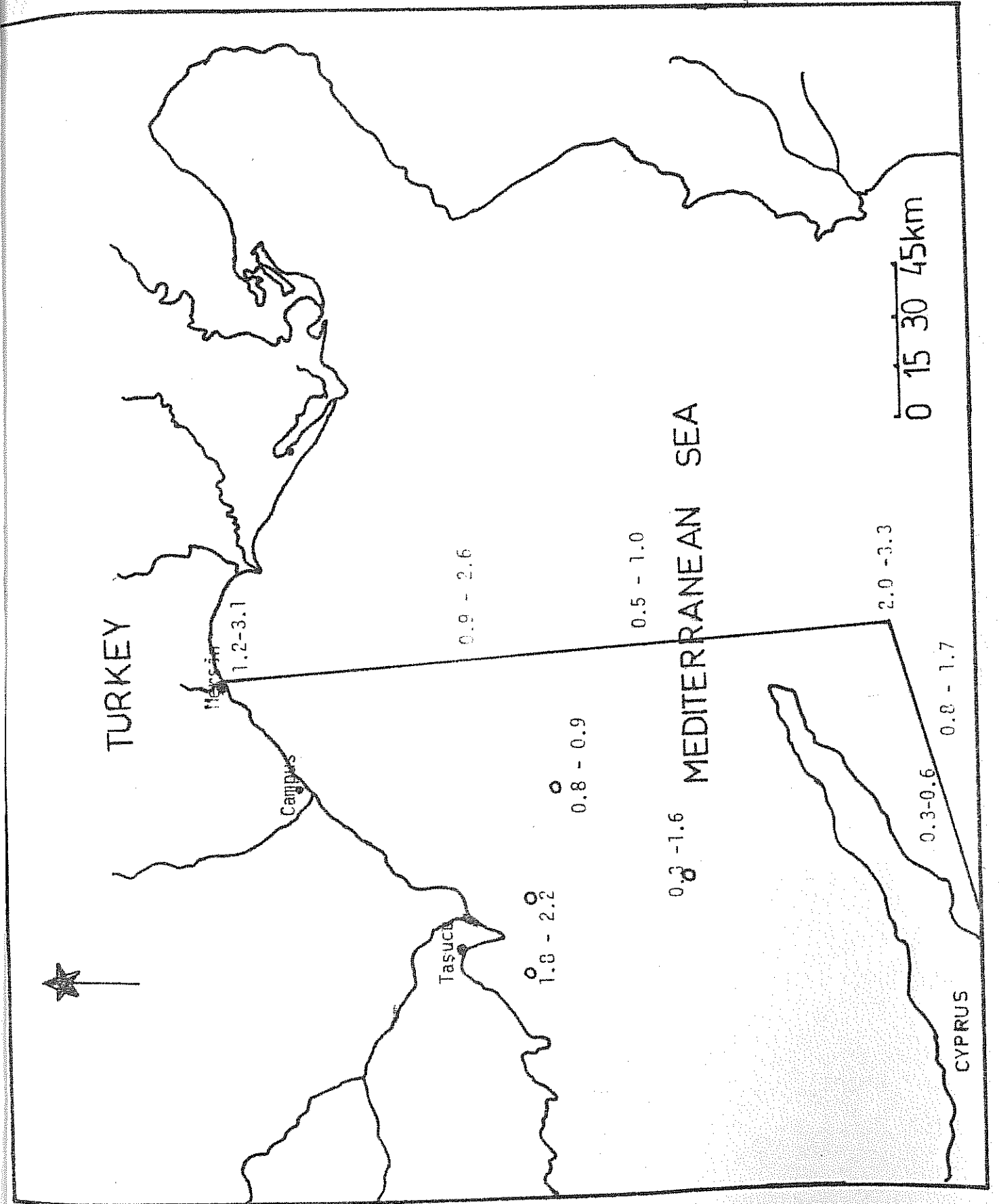
ALBAIGES (1979) ve ROBINSON (1969) ise Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi yöntemine ağırlık vermişlerdir,

FRANK (1979) ve arkadaşları ise, Gaz Kromatografisi, IR ve Floresans Spektrofotometresi uygulamalarının bir özetini çıkarmışlardır.

Biz bu çalışma için sözü geçen bütün teknikleri uygulamakla birlikte, temel olarak Gaz Kro./Kütle Spek. yöntemine ağırlık verdik.

6. Ön Çalışmalar:

Türkiye'nin Kuzeydoğu Akdeniz kıyılarındaki petrol hidrokarbonları kirlenmesi hernekadar Batı Akdeniz'de görüldüğü kadar trajik değilse de, bazı bölgelerde önemli sayılabilecek boyutlara ulaşabilmektedir. Bölge özet olarak bir Petrol boru hattı çıkışı, bir rafineri ve çok işlek iki limana sahiptir, buna ek olarak yöredeki endüstriyel yatırımlar da giderek artmaktadır. Bu tesisler doğal olarak kirlenmenin başlıca kaynaklarını oluşturmaktadırlar. Deniz yaşamını doğrudan etkileyebilecek ve petrolün en zehirli bileşenlerini içeren, suda çözünen çok çekirdekli aromatik hidrokarbonların (PAH), Mersin-Maçosa-Taşucu arasındaki bölgede iki yıl süreli izlenmelerinin sonuçları Şekil 1'deki harita ile özetlenmiştir. Floresans Spektrometresi yöntemi ile elde edilen bu sonuçlar yörede kirlenmeye en az iki tip kaynağın neden olduğunu göstermektedir. Değerler 0.5 ile 3.0 ppb arasında değişmekte olup ortalama 1.0 ppb dolayındadır. Bu değerler, Akdeniz'in diğer kesimlerine oranla düşük sayılabilecek değerlerdir.

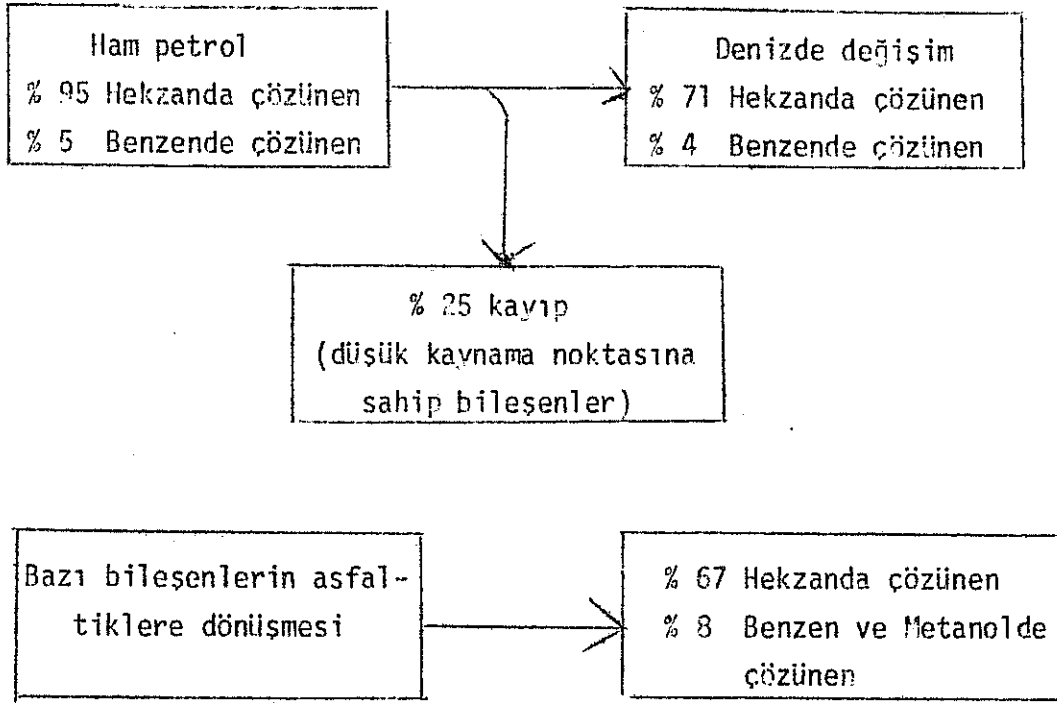


Şekil 1. Kuzeydoğu Akdeniz'de, 1983'te çözümlü Petrol Hidrokarbonlarının dağılımı (ppb) .

Araştırmalar bu değerlerin ortalama olarak Malta civarında 15 ppb, Libya sahilllerinde 25 ppb, Girit civarında 20 ppb ve Adriyatik'te 5 ppb olduğunu göstermiştir (ZSOLNAY, 1979).

Floresans yönteminde, gerek deniz yüzeyinden bir metre derinlikte, gerek çeşitli derinliklerden alınan deniz suyu örneklere CCl_4 ile ekstrakt edilmiş, zcci buharlaştırılarak kalan tortu heksanda tekrar çözülerek, Floresans Spektrofotometresi cihazı ile, 310 nm eksitasyon ve 360 nm emisyon dalęa boylarında ve "Chrysene" hidrokarbonu standard materyal olarak kullanılarak analiz edilmişlerdir. Gerek bizim ve gerek ZSOLNAY (1979)'ın bulęuları IOC (Intergovernmental Oceanographic Commission) tarafından belirlenen prensipler uygulanarak elde edilmiş ve bu şekilde Akdeniz'in çeşitli kesimlerindeki kirletici dağılımı hakkında bir karşılaştırma yapabilme olanağı elde edilmiştir.

Denize dökülen ham petrolün içerdiği kaynama noktası düşük bileşenler buharlaşma ve çözülme yoluyla ayrıldıktan sonra (ERHARDT, 1972), yine heksanda çözünebilir bir fraksiyonu da, bir çeşit oksitlenme-poli-merleşme evresinden geçerek, kaynama noktası yüksek asfaltik denilen bileşenleri oluşturur. Bu oluşum şematik olarak aşağıda gösterilmiştir (BALKAŞ, 1980)..:



Böyle bir oluşum petrol artığının yumuşama (softening) sıcaklığı-
nı yükseltir ve bu sıcaklık çevrenin sıcaklığını aştığı zaman katran
oluşumu başlar. Birçok araştırmalara karşın, katran yumrularının olu-
şum mekanizması halâ tam olarak bilinmemektedir. Genellikle deniz yü-
zeyinde veya kıyılarda birikmiş olarak görülen katran yumrularının öne-
mi son zamanlarda deniz tabanında da bulunmaları nedeniyle daha da
artmıştır. Çeşitli nedenlerle dibe çöken bu kirleticilerin, balıkların
yumurtlama alanlarına yakınlığı sorunlar yaratabilir. Yüzeyde dolaşan
yumrular gibi, dibe çökenlerin de incelenmesi, bunların kaynaklarının
saptanmasına yarayabileceği gibi, katranın oluşum mekanizması ve çökme
nedenlerini de araştırmaya yardımcı olabilir (BALKAS, 1981).

Önceki çalışmalarımızda, katran yumrularının IR, H-nmr, UV/VIS Floresans ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile ve Gaz Kromatografisi yöntemleriyle analizleri yapılmıştı. IR spektrumlarında fonksiyonel frekanslardan 1600, 1450, 1375, 810 ve 720 cm^{-1} bölgelerindeki absorblanmanın, $\log I/I_0$ değerleri ve bu değerlerin birbirine olan oranlarının her örnek için gösterdiği sonuçlar karşılaştırıldı. UV/VIS yönteminde aynı tip oranlar için 225/255 nm değerleri kullanıldı. Gaz Kromatografisi ölçümlerinde, bu çalışmada da devam ettiğimiz karakteristik isoprenoid hidrokarbonlar olan Pristane/phytane oranı, Atomik Absorbsiyon Spektrometresi ile V/Ni oranı ve H-nmr Spektrofotometresi ile de Alifatik/Aromatik hidrojen oranları ölçülerek karşılaştırıldı. Bunlara daha önce sözü edilen Floresans Spektrofotometresi bulguları da eklenerek, katran-petrol ilişkilerindeki ön çalışmalar tamamlanmış oldu.

Çizelge 3'de, IR, H-nmr ve Floresans Spektrometresi bulguları özetlenmiştir. Gaz Kromatografisi bulguları ise tartışma kısmında geniş olarak ele alınacaktır. Bu çalışmalarda, katranın heksanda çözünen ve yüksek kaynama noktasına sahip fraksiyonu, denizdeki değişiminden en az etkilenen ve toplam bileşenlerin ortalama % 30'ini içerdiği için kaynak saptaması için en uygun fraksiyon olarak belirlendi.

UV/VIS ve IR spektrumları, ham ve rafine petrol ürünlü artıklarının ayrılmasında, özellikle IR spektrumlarındaki 1600 cm^{-1} frekansındaki absorblanmanın durumuna göre aromatik bileşenlerin gözlenmesi nedeniyle en uygun yöntemler olarak belirlendiler. Ancak, yukarıda belirtilen yöntemlerden hiçbiri tek başına bir katran yumrusunun kaynağını saptayabilmek için yeterli bulunamamıştır. Bazı durumlarda, Gaz Kromatografisi, H-nmr ve Floresans spektrumlarının birlikte kullanılması olumlu sonuçlar verebilmiştir.

Çizelge 3 a. IR Spektrofotometresi ölçümleri (cm^{-1}).

<u>Örnek</u>	<u>1600/1450</u>	<u>1450/1375</u>	<u>810/1375</u>	<u>810/720</u>
S4	0.16	2.74	0.22	0.62
S9	0.16	1.68	0.24	0.65
S13	0.44	2.17	0.17	0.46
CYP	0.10	2.22	0.14	0.62
Malta	0.16	2.29	--	--
CABT	0.21	2.00	0.07	0.50
TCOH	0.81	1.33	0.42	--
ICOH	0.83	1.50	0.19	--
KCOH	0.61	1.31	0.28	1.25
IRAQ (Kirkuk)	0.54	2.17	--	--
SEYT	0.79	2.05	0.20	--

S4 : Katran , Tarsus
S9 : " , Girne
S13 : " , Seyhan
CYP : " , Kıbrıs - Girne
Malta : " , Malta, Anchor bay
CABT : " , Kampus plajı
TCOH : Türk Ham Petrolü
ICOH : İran Ham Petroli
KCOH : Kuveyt Ham Petroli
IRAQ : Irak Ham Petrolü (Kerkiik)
SEYT : Katran, Seyhan

Çizelge 3 b. H-nmr Spektrofotometresi Ölçimleri.

<u>Örnek</u>	<u>CH₂/CH₃</u>	<u>CH₂/Aromatik</u>	<u>CH₃/Aromatik</u>
S4	8.50	17	0.50
S5	6.34	34	0.50
S6	3.16	34	0.23
S9	5.50	41	0.75
SI3	4.36	32	--
FLOAT	3.09	15	4.89
CABT	5.07	19	5.00
CYP	4.67	20	3.33
Malta	1.96	45	3.40
TCOH	2.00	18	0.30
ICOH	2.20	6	0.40
İraq	3.50	34	0.60

S5 : Katran, Atas
S6 : " , Tırtar
FLOAT : Kampus açığı, yüzey

Çizelge 3 c. Floresans Spektrofotometresi Ölçimleri.

<u>Örnek</u>	<u>Emisyon dalga boyu (nm)</u>	<u>Ekzitasyon dalga boyu (nm)</u>
S5	340	285
S6	365	310
S13	360	300
CABT	405	368
Malta	410	370
FLOAT	415	364
CYP	408	366
TCOH	405	382
ICOH	340	305
KCOH	410	366

Cizelge 4. Gaz Kromatografi Ölçümleri.

<u>Örnek</u>	<u>Pristane/Phytane</u>	<u>N-Parafin aralığı</u>
S4	1.59	C ₁₂ - C ₃₁
S5	1.50	C ₁₄ - C ₃₂
S6	ayırım gözlenemedi	C ₁₈ - C ₂₃
S9	0.70	C ₁₅ - C ₂₆
S13	1.45	C ₁₄ - C ₃₂
FLOAT	1.17	C ₁₃ - C ₂₅
CABT	0.76	C ₁₄ - C ₂₉
CYP	ayırım gözlenemedi	C ₁₅ - C ₂₅
Malta	1.37	C ₁₄ - C ₂₆
TCOH	1.94	C ₁₀ - C ₂₈
ICOH	1.15	C ₁₁ - C ₂₈
KCOH	0.84	C ₁₁ - C ₂₇
Iraq	1.17	C ₁₀ - C ₂₈
SEYT	1.83	C ₁₄ - C ₂₈

II. MATERYAL VE METOD:

1. Örnekler:

Bu çalışmada analizleri yapılan Türk ham petrolü, Mersin Ataş Rafinerisinden; İran ve Kuveyt ham petroleri, British Petrol (BP, İngiltere)'den; Peru ve Venezuela ham petroleri, Warren Springs Lab. Inc. (İngiltere)'den temin edilmişlerdir.

Katran yumrularının örneklenme yerleri ise, Erdemli Deniz Bilimleri Kampusu plajı ve açıkları, İskenderun Körfezi, Seyhan Deltası, Mersin Limanı açıkları, Kıbrıs (Girne kıyıları) ve Malta (Anchor Bay)'dır.

Kıyı ve plajlardan toplanan örnekler için herhangi bir özel yöntem gerekmemiş, deniz yüzeyi ile deniz tabanından toplanan örnekler ise Tröl ağlarından elde edilmiştir. Bütün örnekler 5°C'de muhafaza edilmişlerdir.

2. Çözücüler:

Analizler için, MERCK patentli, AR dereceli, damıtılmış Hekzan ve Benzen ile, maksimum % 0.001 Aseton içeren Metanol kullanılmıştır.

3. Kolon Dolgu Maddeleri:

Petrol ve katran ekstraktlarının lipid ve yağlardan temizlenip, daha iyi ayrıştırılması için uygulanan kolon kromatografisi yönteminde kolon dolgu maddeleri olarak, 108°C'de 8 saat bırakılarak aktiflenen Silika Jel (MERCK, Type 60) ve 120°C'de bir gün bırakılarak aktiflenen, BDH patentli Alumina kullanılmıştır.

4. Deneysel Yöntem:

Yaklaşık 1.0 g ham petrol veya katran örneği, Sokslet aparatında sırasıyla Hekzan, Benzen ve Metanol ile ekstrakt edildi. En yüksek çözünürlük verimi gösteren (% 80 - 90) Hekzan fazı, Silika Jel - Alumina (10:1) kolonunda tekrar Hekzan, Benzen ve Metanol ile daha ileri bir ayrıştırmaya tabi tutuldu. Konsantre edilen Hekzan fazı Gaz Kro./Kütle Spek., Gaz Kromatografi ve Floresans Spektrometresi, Benzen ve Metanol fazları da IR, H-nmr ve Floresans Spektrofotometresi yöntemleri ile analiz edildi.

5. Cihazlar:

Gaz Kromatografi ölçümleri PACKARD BECKER Model 421 cihazı ile elde edildi. İki metre uzunluğundaki cam kolonlar, % 3'lük SE-30'un, Chromosorb W (80 - 100 mesh) üzerine kaplanmasıyla elde edilen dolgu maddesi ile doldurulup, sıcaklık programlaması olarak 100°C'den 260°C'ye 4°C/dakika olarak uygulandı. FID (Alevle İyonlaştırıcı) detektörü için gerekli alev Hidrojen ve Kuru hava karışımından sağlandı, taşıyıcı gaz olarak Azot kullanıldı.

Kütle Spektrometresinin bağlı olduğu Gaz Kromatografi cihazı PYE UNICAM 304 Modeli olup, kolon dolgu maddesi ve sıcaklık programlamaları olarak yukarıda verilen şartlar uygulandı. 25 m.'lik cam, kılcal kolonlarda ayrıştırılan hidrokarbon bileşenleri, VG MICROMASS 12/12, kompü-terize Kütle Spektrometresi cihazı ile tanımlandı.

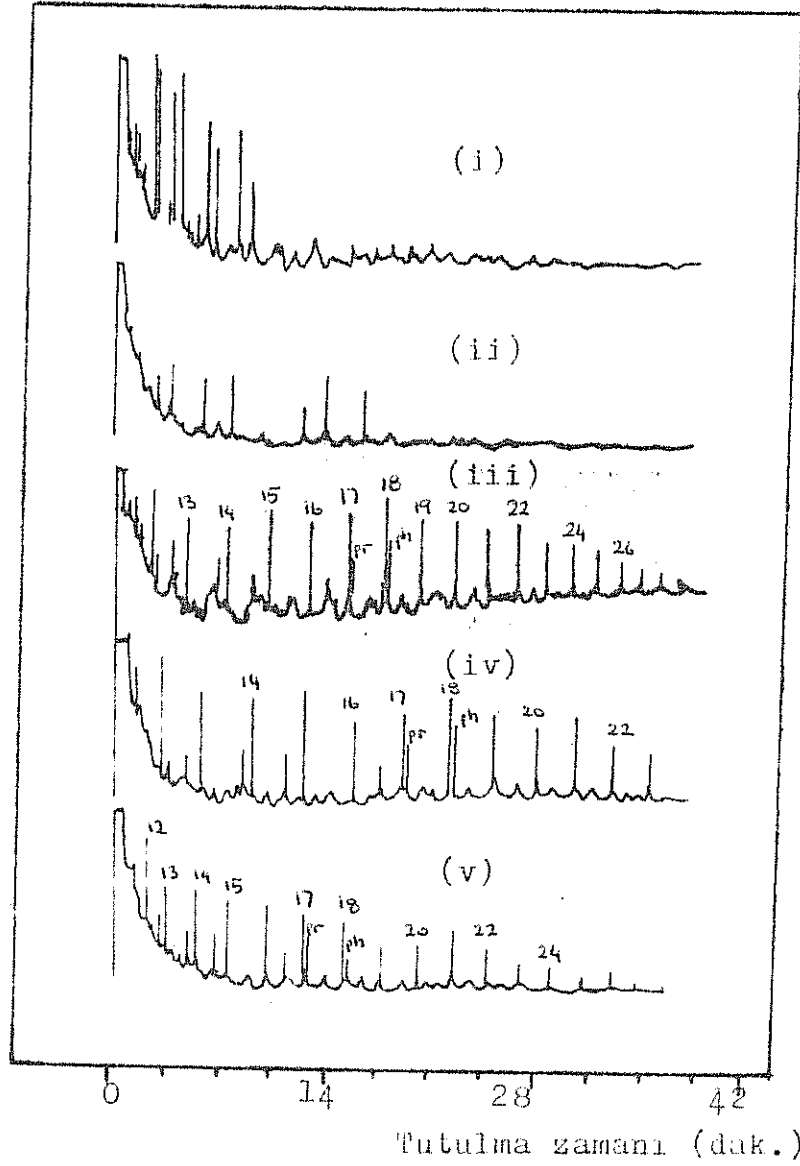
iyonlaştırma enerjisi 70 eV olup, bu işlem 10^6 mm Hg basıncında gerçekleştirildi. Bilgisayar taramaları her 5 saniyede bir olarak programlandı.

IR, H-nmr ve Floresans Spektrofotometresi analizleri ve bulguları önceki çalışmalarımıza ait olduğu için cihazlarla ilgili ayrıntının verilmesine gerek görülmemiştir. Bu ayrıntılar kaynaklardan; BALKAS et al. "Analysis of Crude Oils and Tar Balls" CIESI, Cagliari 1980 isimli makalede geniş olarak verilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞILMASI:

Sekil 2. beş tip ham petrolün, Gaz Kro./Kitle Spek. Kromatogramlarını göstermektedir. Peru ve Venezuela kökenli petrolerin diğerlerinden ve birbirlerinden yapısal farklılıkları açıklıkla görülebilmektedir. Diğer üç kromatogram, Ortadoğu ve Kuzey Afrika petrollerinin, n-parafin hidrokarbonlarının düzenli olarak sıralandığı, en tipik özelliğini taşımaktadırlar. Bu tipik yapı, Ortadoğu petrollerini, Güney Amerika ve Güney Afrika petrollerinden ayıran en temel özelliktir. Ancak, Kuzeydoğu Akdeniz'den toplanan bir katran yumrusunun kaynağını saptayabilmek, muhtemel kaynak olan Ortadoğu ve K.Afrika petrollerinin bu benzerlikleri nedeniyle biraz zorlaşmaktadır. Bunun yanında, her tip ham petrolün kendi ülkesinde de birçok isimler altında farklılıklar gösterdiği de düşünülürse, sorunun biraz daha büyüdüğü anlaşılır.

Sekil 2'de gösterilen TIC (Toplam İyon Akımı) kromatogramları kılcal kolonlar kullanılarak elde edildiğinden örneklerin içerdiği ve birbirine geçmiş halde bulunan bileşenlerin daha belirgin bir şekilde ayrışmasını sağlarlar.



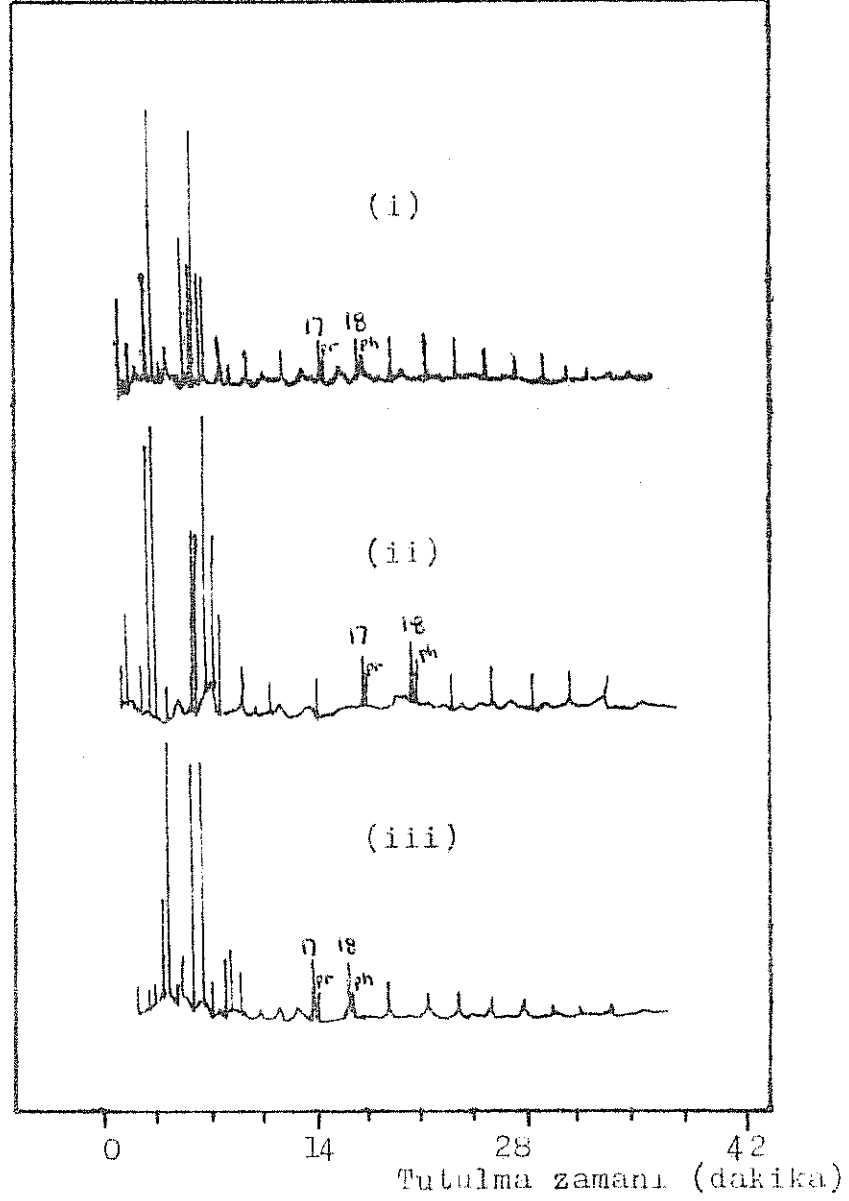
Şekil 2. Ham petrolerin 'Toplam İyon Akımı' (TIC) Kromatogramları.

(i) Venezuela, (ii) Peru, (iii) Kuveyt,
(iv) İran, (v) Türk


pr : Pristane

ph : Phytane

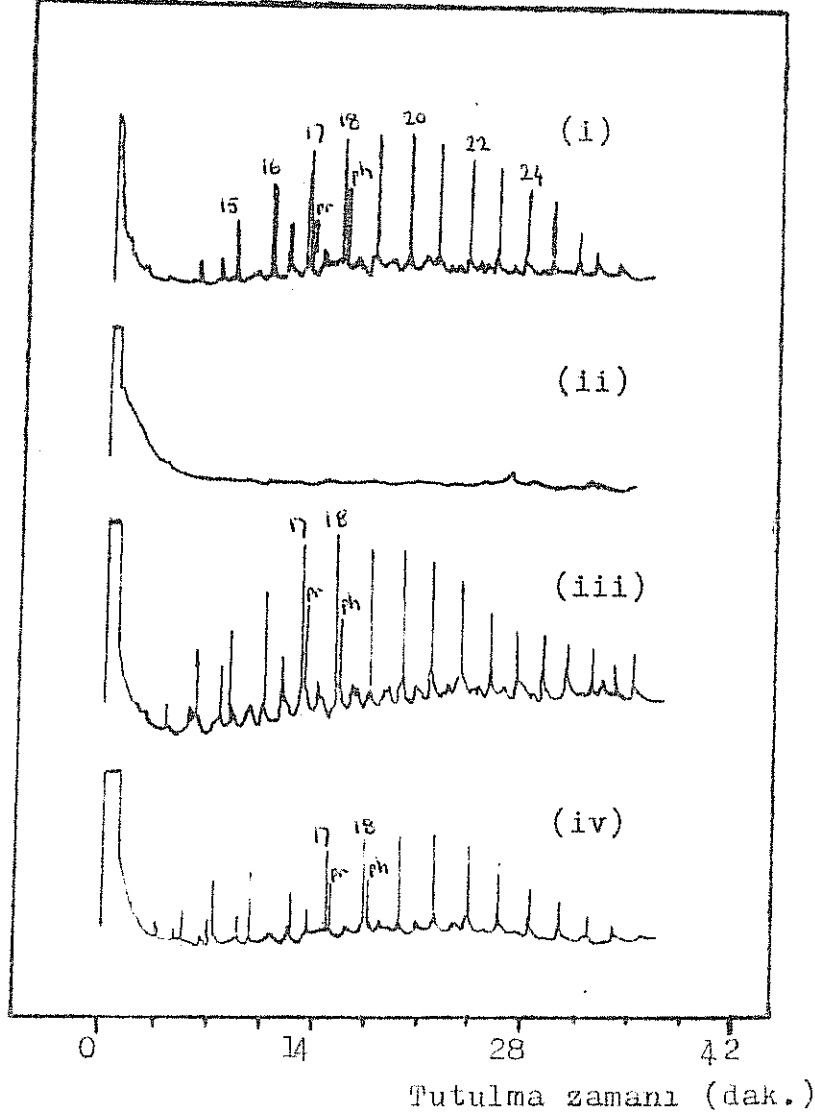
(Piklerin üzerindeki rakamlar hidrokarbon bileşenlerinin karbon sayısını göstermektedir.)



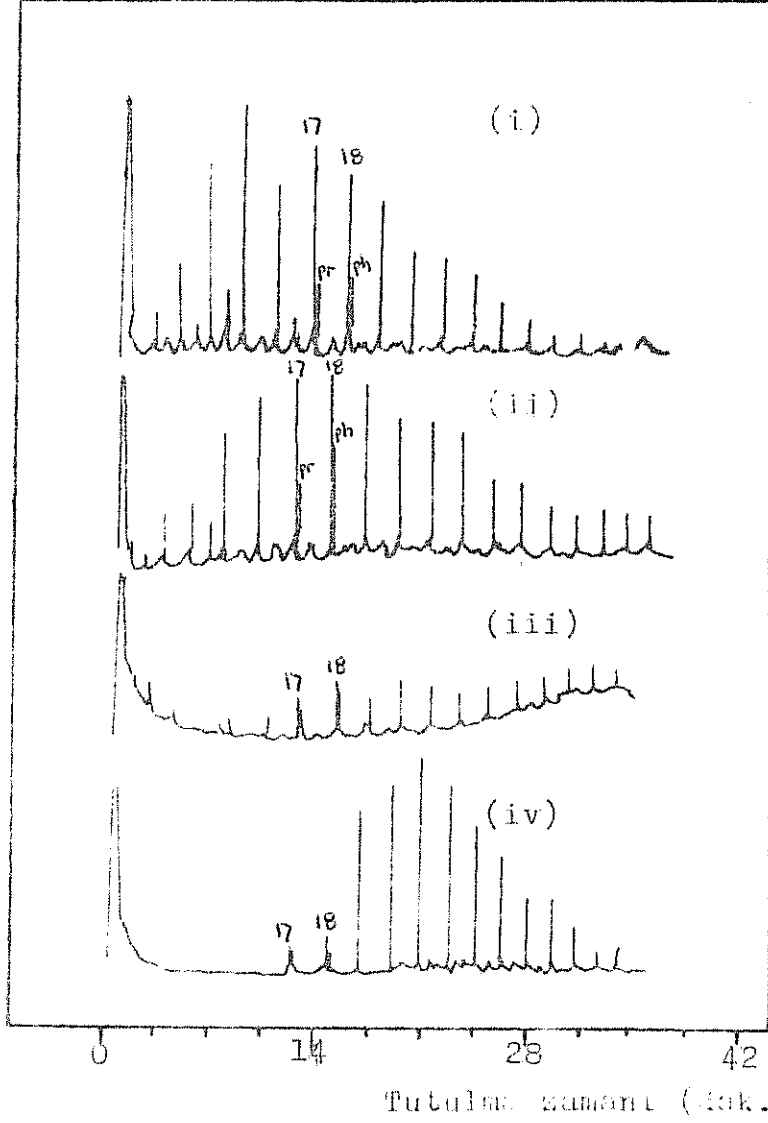
Şekil 3. Ham petrol tiplerinin m/e 141 fragmentogramları. (i) Kuveyt, (ii) İran, (iii) Türk

Buna en iyi örnek, belirtici olarak kullanılan isoprenoid hidrokarbonlardan Pristane ($C_{19}H_{40}$) ve Phytane ($C_{20}H_{42}$)'nin üstüste gelerek çakışmaları n- C_{17} ve n- C_{18} parafinlerinden kolaylıkla ayırt edilebilmeleridir. Bu avantaj, ilerde bahsedeceğimiz diğer 'minor' bileşenler içinde geçerli olup, bileşenlerin öncelikle kromatogramlar üzerindeki yerlerinin saptanmasında hata olasılığını ortadan kaldırmıştır. Bu 'minor' bileşenlerin tanımları ve karşılaştırılması için en temel yöntemlerden biri, bazı özel iyon fragmentogramlarını kullanmaktır (ALBAIGES, J.). İyon fragmentogramları, belli bir kütle değerine sahip iyonların, TIC kromatogramları üzerindeki durumlarının belirlenmesi şeklinde elde edilirler. Şekil 3. üç tip ham petrol için kütle değeri 141 olarak belirlenen iyon fragmentogramlarını göstermektedir. Bu iyonlar,  yapısına sahip alkilli naftalinler veya $C_{10}H_{21}^+$ şeklindeki dallı veya halkalı parafinler tarafından verilmişlerdir. Aynı Şekil'deki fragmentogramlar, 141 kütle bileşenlerinin yanısıra, n-parafin serisini de küçük pikler olarak göstermektedir. Bu fragmentogramların içerdiği major piklerin diziliş ve büyüklükleri, ham petroler arasında bir ayırım yapabilme olanağı vermiştir.

Şekil 4-a ve 4-b, yedi katran yumrusunun TIC kromatogramlarını göstermektedir. Kromatogramlar, katran yumruları ve ham petroler için aynı deney şartlarında elde edilmişlerdir. Çizelge 1'de verilen n-parafin aralıkları, katran yumrularının denizde geçirdikleri süre hakkında ilk bilgiyi vermektedir. Genellikle yaz aylarında n- C_{12} 'ye kadar olan parafinlerin kaybolması 2 - 3 gün, n- C_{14} 'e kadar olanların 2 hafta ve n- C_{16} 'ya kadar olanların ise 2 - 3 ayı gerektirmektedir (SHEKEL ve DAVID, 1977).



Şekil 4a. Katran yumrularının 'Toplam İyon Akımı' (TIC) kromatogramları.
(i) S5, (ii) S6, (iii) S13,
(iv) S4 .



Şekil 40. Katran yumrularının 'Toplam İyon Akımı' (TIC) kromatogramları.
(i) FLOAT, (ii) CABT, (iii) SEYF,
(iv) CYP.

Şekil 4-a ve 4-b, S6 (Tarsus) katranı dışında kalan diğerlerinin, hekzan fazlarının içerdiği esas bileşenlerin n-parafinler olduğunu göstermektedir. Bu sonuca öncelikle Gaz Kromatografi yöntemi ile varılmış ve bulgular Gaz Kro./Kütle Spek. yöntemi ile de desteklenmiştir. Bütün katran yumrularının Ortadoğu kökenli petrolerden türediği de aynı bulgulardan elde edilen sonuçlar arasındadır. Fuel oil, yağ ve mazot gibi rafine ürünü artıklarının oluşturduğu herhangi bir kaynak saptanmamıştır.

Parafinik yapıya sahip petrolerin birbirlerinden ayrılmasında kullanılan diğer bir temel yöntem de, isoprenoid hidrokarbonlardan Pristane ($C_{19}H_{40}$) ve Phytane ($C_{20}H_{42}$)'in pik yükseklikleri veya alanlarının birbirlerine olan oranlarının her örnek için hesaplanıp, karşılaştırılmasıdır. Çizelge 1. bu oranları özetlemektedir. Türk ham petrolü gösterdiği yüksek pristane/phytane oranı ile, İran ve Kuveyt petrolerinden kolaylıkla ayrılmaktadır. Ancak sadece bu orana dayanan tanımlamalara fazla güvenmek doğru olmaz, çünkü Ortadoğu kökenli birçok ham petrol birbirlerine yakın oranlara sahip oldukları gibi, bu oran denizde petrolün geçirdiği değişim süresinin uzunluğuna göre de etkilenir. Analizi yapılan örnekler içinde, S6 (Tarsus) ve CYP (Kıbrıs) katran yumrularının yapısı, denizde buharlaşma ve çözünme gibi etkenlerden fazlasıyla etkilendikleri için bu örneklerin kaynaklarının tanımlanması için pristane/phytane oranının uygunlanmasına olanak bulunamamıştır.

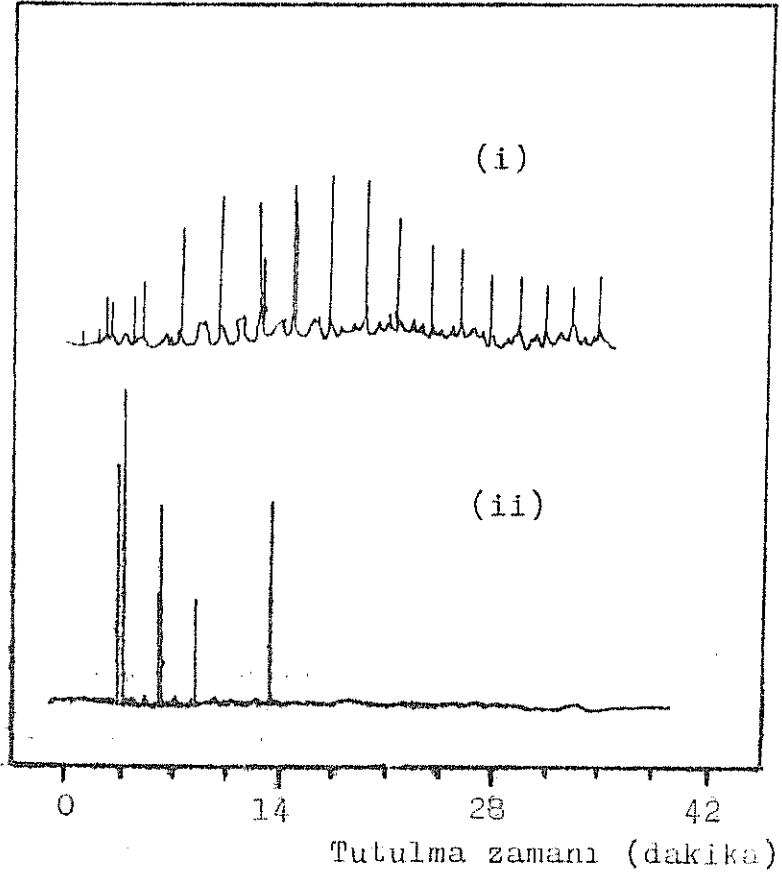
Bununla beraber aynı yöntem, SEYT (Seyhan) ve S4 (Tırtar) katran yumruları için güvenilir sonuçlar vermiştir.

Kütle Spektrometresi Ölçümleri:

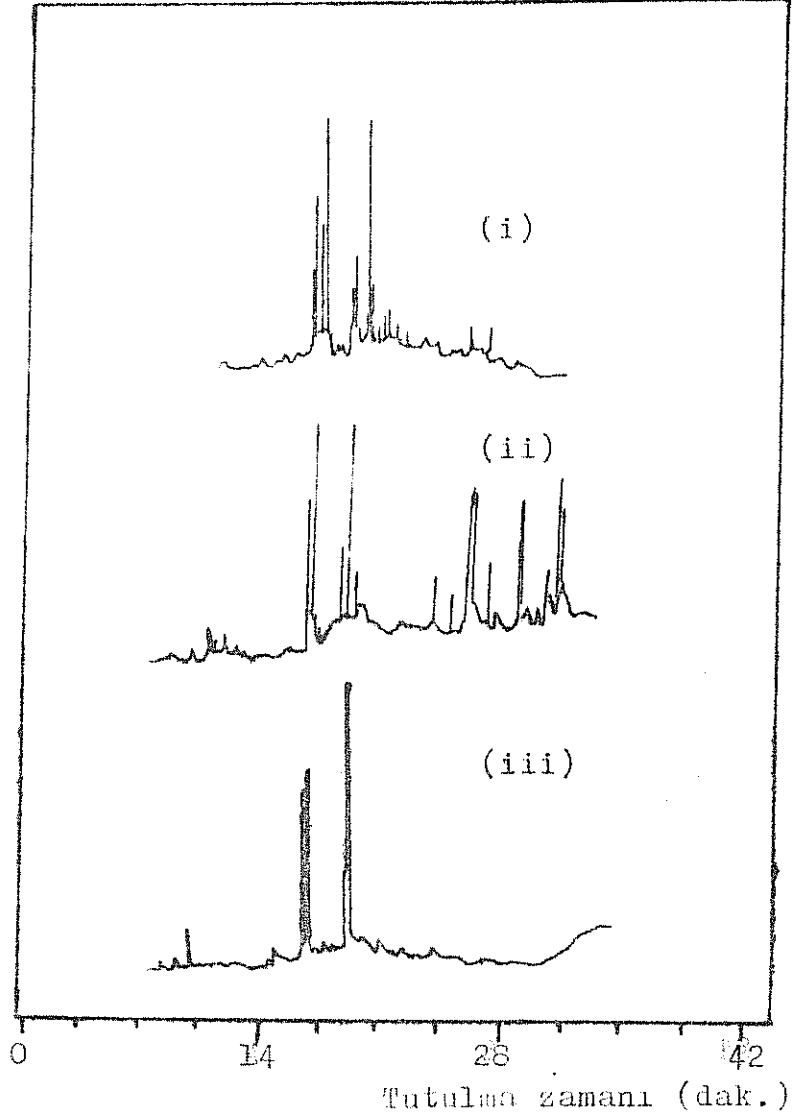
Şekil 5., katran yumruları için kütle değeri 141 olan ve Şekil 3'de ham petroler için verilen, iyonların fragmentogramlarını göstermektedir. Petrollerin fragmentogramlarında gözlenen alkili naftalin bileşenlerine, büyük olasılıkla denizdeki değişim sırasında kaybolmaları nedeniyle katran yumrularında rastlanamamıştır.

Benzer yöntemlerle araştırmalar yapan ALBAIGES (1979)'in de belirttiği gibi, major n-parafin pikleri arasında kalan ve belirtici olarak kullanılabilir minor bileşenler genellikle halkalı veya dallı parafinler olup, en önemlileri asiklik isoprenoidler (m/e 183), hopane tipi terpenoidler (m/e 191) ve steran'lardır (m/e 217). Bu iyonların fragmentogramları, kaynak saptamaları için genellikle olumlu sonuçlar vermektedirler, çünkü bu bileşenler denizdeki değişimden fazla etkilenmeyen, kaynama noktaları yüksek bileşenlerdir.

Şekil 6'da kütle değeri 191 olan iyonların fragmentogramları gösterilmiştir. Bu kütle değeri 'hopane' tipi terpenoid hidrokarbonlar için karakteristik olduğu gibi, alkili antrasenler ve fenantren'ler için de geçerlidir. Ham petrol fragmentogramları farklılık göstermekle birlikte, hepsinde genellikle 4 - 5 pik'ten oluşan bir grup gözlenmiştir. Bu piklerin yükseklik oranları, aynen pristane/phytane oranı gibi tanımlayıcı bir oran olarak kullanılmışlardır. Bu oranlar Cizelge 2'de özetlenmiştir. Kütle değeri 191 olan iyonların yer aldığı ve Gaz kromatogramlarda n-C₁₉ ile n-C₂₀ arasındaki bölgede, moleküller iyon değeri her iki tip örnekler için 206 olarak hesaplanmıştır.

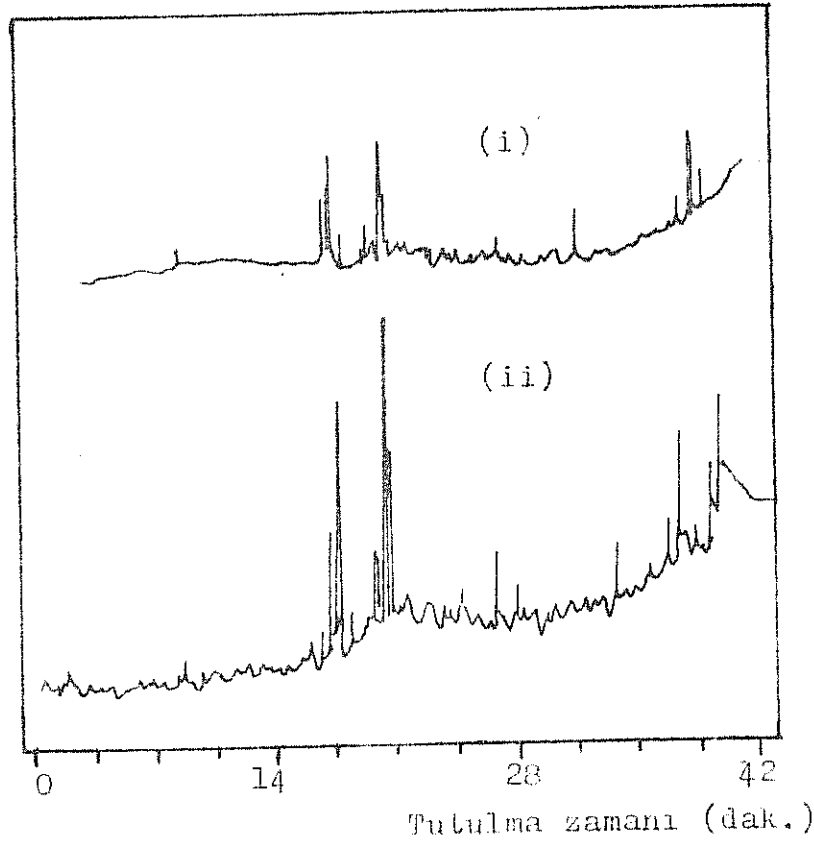


Şekil 5. Katran yumrularınınin m/e 141
fragmentogramları.
(i) CABT, S4, S13, (ii) FLOAT



Şekil 6a. Ham petrolerin m/e 191 iyon fragmentogramları.

(i) İran, (ii) Kuveyt, (iii) Türk



Şekil 6b. Katran yumrularının m/e 191 iyon fragmentogramları.

(i) CABT, (ii) S13

Cizelge 5. Gaz Kromatografi/Kitle Spektrometresi ölçümleri

ÖRNEK	C ₁₄ -C ₁₅	C ₁₅ -C ₁₆	C ₁₆ -C ₁₇	C ₁₇ -C ₁₉	C ₁₈ -C ₁₉	C ₁₉ -C ₂₀	m/e 191 ^x
S5	57,43,71,41 55,85,141,	--	43,57,41, 71,85,99, 127	57,43,41, 55,71,83, 82,111,97	55,83,82, 41,71,43, 69,111	55,83,82, 41,43,69, 206,191,189	1.4/-/-
S13	71,57,43, 41,85,55, 69,155	57,43,71, 41,55,69, 155	37,43,71, 41,55,85, 105	57,43,41, 55,71,69 83,82,85, 97,111	43,83,41, 69,68,57, 105,82,	83,55,82 41,43, 69,206, 191,189	1.2/2.6/2.0
FLOAT	57,43,71, 41,85,55, 113	--	57,43,71,41, 85,99,113,	57,43,42, 56,71,69, 85,83,	57,71,77, 41,85, 96,	43,71,69, 67,42, 56,85,97,	Tek büyük pik; m/e 191 fragment- leri içermiyor.
CABT	43,57,71,41, 55,85,97, 141	57,43,71, 41,55,85, 70,69,175,	57,43,71,41, 55,85,105, 133,165,	57,43,41, 71,55,83, 82,97,111, 175	57,43,71, 41,55,85, 69,112,192, 189,165,	--	1.2/1.8/1.5
SEYT	71,57,43, 41,85,55, 69,155,	--	57,43,71, 41,85,99, 113	57,43,71, 41,55,55, 83,82, 111	57,43,71, --	206,191, 83,82,41, 55,43,67, 69	m/e 191 fragmentleri içermiyor.
TCOH	57,43,71,41, 55,85,141,	43,57,71, 85,70,69, 155	32,105,133, 69,83,41, 55,91,	57,43,41, 55,74,69, 83,82,85, 97,111,	57,43,71, 85,192, 191,189,	206,191, 189,32, 40,82,145	1.2/1.5/1.2
ICOH	57,43,71, 41,55,85,	57,43,71, 41,85,69, 155,175,	57,43,71, 41,85,55, 165,169,	57,43,55, 41,71,83, 82,97,111, 133	55,57, 41,43,82, 83,111, 179	40,32, 120,157, 191,189, 145	1.1/1.6/1.4
KCOH	71,85,56, 55,57,42, 41,70,69,	41,57,85, 71,55,56, 43,84,69, 155	85,71,55, 56,41,69, 105,99,113, 127	57,43,71, 41,85,55, 111,126, 140,175,	57,43,71, 82,71,56, 99,57,111, 179	55,83,41, --	1.0/1.4/1.4

(x) m/e 191 fragmentogramların içerdiği üç 'majör' pik'in birbirlerine oranları

Kimyasal yapısı $C_{15}H_{26}$ şeklinde ve 'bicyclic' yapıya sahip bu bileşenlerin bulunum ve yerleşimlerinin her örnek için gösterdiği farklılıklar tanımlamalar sırasında kullandığımız önemli kriterlerin başında gelmektedir. Bu fark özellikle Türk ve İran ham petrolleri arasında çok belirgindir (Çizelge 2.). Kütle değeri 191 olan iyonlara $n-C_{18}$ ile $n-C_{19}$ parafin pikleri arasındaki 'minor' bileşenlerin içinde de rastlanmıştır. Bu bileşenlerin moleküler iyon değeri 192 ve kimyasal yapıları $C_{14}H_{24}$ şeklinde olup, fragmentogramlarında $C_6H_{13}^+$ fragmentleri tekrarlanan birimler şeklindedir. Bu fragmentogramlar kullanılarak, aynı tutulma zamanı ve kütle değerine sahip ve/fakat farklı kimyasal yapıya sahip bileşenleri tanımlama olanağı elde edilmiştir.

Kütle değerleri gözönüne alınmaksızın, $n-C_{14}$, $n-C_{15}$, $n-C_{16}$, $n-C_{17}$, $n-C_{18}$, $n-C_{19}$ parafin bileşenleri arasında kalan diğer 'minor' pikler de belirtici hidrokarbonlar olarak kullanılmış, Çizelge 2'de özetlenen spektral özellikler incelenerek, örnekler arasındaki farklılık ve benzerlikler ortaya çıkarılmıştır.

Sonuçlar:

Kuzeydoğu Akdeniz bölgesinin çeşitli yörelerinden toplanan katran yumrularının kaynak ham petrollerini saptamak amacıyla yürütülen bu çalışmada, öncelikle Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi uygulaması geliştirilmiş ve bu yöntemle elde edilen bulguların güvenilirliği diğer yöntemlerle karşılaştırmak suretiyle arttırılmıştır.

Bütün örneklerin, içerdikleri hidrokarbon bileşenlerinin kimyasal yapılarını tek tek tanımlamak yerine, her örnek kromatogramında aynı tutulma zamanına sahip, belirtici olarak nitelendirilen hidrokarbonların spektrumlarında m/e 191 ve 141 değerine sahip iyonların fragmentogramları ve yine kütle spektrumlarındaki fragmentlerin tip ve yoğunluklarına göre farklılıklar gösteren genel durumları karşılaştırılmıştır. Bulgular bölümünde, Şekil ve Çizelgeler yardımıyla ayrıntılı olarak incelenen bu özelliklerin verdiği sonuçlar şöyle özetlenebilir:

- (i) Bütün katran örnekleri Ortadoğu kökenli ham petrolerin artıkları olup, fuel-oil, mazot gibi rafine ürünlerinin kalıntılarına rastlanmamıştır. Bu sonuç bölgedeki katran kirlenmesinin rafineri veya sanayi artıklarından ziyade petrol taşıyan tankerlerden kaynaklandığını göstermektedirler. Önceki çalışmalarımızda, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi yöntemi ile bulduğumuz yüksek Fe konsantrasyonu bulguları da bu sonucu desteklemektedir, bilindiği gibi demir, tankların temel yapı maddesidir.
- (ii) Herne kadar IR, H-nmr, Gaz Kromatografi ve Floresans Spektrofotometresi teknikleri bir arada kaynak saptamaları için olumlu sonuçlar veriyorsa da, daha fazla örneğe uygulanarak geliştirilecek Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi tekniği tek başına da bir tanımlama yöntemi olarak kullanılabilir.
- (iii) Bu çalışmada Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi bulguları esas olarak alınmakla birlikte, diğer yöntemlerle elde edilen değerler de gözönüne alınmış, bunun sonucu olarak bazı hallerde katran yumrularının birden fazla ham petrolden kaynaklanabileceği görülmüştür. Böyle durumlarda kesin bir yarıya varabilmek için, ham petroleri birbirlerinden ayırıcı, belirtici parametrelerin arttırılması gerekir.

Bütün bulguların değerlendirilmesi, katran yumrularının kaynaklarını söyle belirlemiştir:

- CABT (Kampus plajı): Gaz Kro./Kütle Spek. ölçümleri, kaynağın Türk ham petrolü olabileceğini göstermektedir, ancak Gaz Kromatografi ve Floresans Spektrometresi ölçümleri, Kuveyt ham petrolü olasılığını vermiştir.
- S5 (Ataş): Gaz Kro./Kütle Spek. ölçümleri kaynağın İran ham petrolü olduğunu göstermekte, Gaz Kromatografi bulguları da bu sonucu desteklemektedir. Floresans ölçümleri sadece emisyon dalga boyu değeri ile bu sonucu desteklemektedir.
- S6 (Tarsus): Denizde en fazla değişime uğrayan örnek. Gaz Kromatogramı sadece üç küçük pik içeriyor. Gaz Kro./Kütle Spek., IR ve Gaz Kromatografi tanımlamaları olanaksız. H-nmr ölçümleri Türk ve Irak petrollerine uyuyor.
- CYP (Kıbrıs, Girne): Denizdeki değişim fazla. Gaz Kromatografi ve IR kaynağı Irak ham petrolü, Floresans ise Kuveyt ham petrolü olarak gösteriyor. Gaz Kro./Kütle Spek. ve H-nmr yöntemleri uygulanamadı.
- SEYT (Seyhan): Gaz Kro./Kütle Spek. ve IR Spektrometresi ölçümleri kaynağı Türk ham petrolü olarak belirledi.
- PLOAT (Kampus açığı): Gaz Kromatografi ölçümlerine göre kaynağı Irak, Gaz Kro./Kütle Spek. ölçümlerine göre ise Türk ham petrolü.
- S9 (Girne): IR ve Gaz Kro. ölçümlerine göre Kuveyt ham petrolünden kaynaklandı, Gaz Kro./Kütle Spek. yöntemi uygulanamadı.

S13 (Seyhan, dip): Gaz Kro./Kütle Spek. ölçümlerine göre, Türk veya İran ham petrolünden kaynaklandı.

Malta : Gaz Kromatografi ölçümlerine göre İran, Floresans ölçümlerine göre ise Kuveyt ham petrolü kaynağı. Gaz Kro./Kütle Spektrometresi yöntemi uygulanamadı.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, katran yumrularının büyük bir çoğunluğunun Türk ham petrolünden kaynaklanmış olabileceğini göstermiştir. Büyük olasılıkla tankerlerle İskenderun - Mersin Atas rafinerisi arasında taşınan Türk ham petrolü yörede görülen katran yumrularının önemli kaynaklarından biridir. Irak ham petrolü için Gaz Kro./Kütle Spek. yöntemi uygulanamamış fakat diğer yöntemlerle elde edilen bulgular boru hattından yükleme yapan tankerlerin de yöredeki kirlenmenin nedenlerinden olduğunu belirlemiştir.

Bu çalışmada elde edilen Gaz Kro./Kütle Spektrumlarındaki hidrokarbon bileşenlerinin tek tek tanımlanması, petrolün denizde geçirdiği süre içinde oluşan bozunma ürünlerinin tesbitine ve bu değişimlerin kimyasal açıklamalarına yarayacaktır.

KAYNAKLAR :

- ADLARD, E.R., GREASER, L.F., MATTHEWS, P.D., "Identification of Hydrocarbon Pollutants on Seas and Beaches by Gas Chromatography" Anal. Chem. 44 , p. 64 - 73, (1972).
- ALBAIGES, J., ALBRECHT, P., "Fingerprinting Marine Pollutant Hydrocarbons by computerized GC/MS". Intern. J. Environ. Anal. 14, 1230 - 1234, (1980).
- ANDERSON, C.P., KILLEEN, T.J., BENTZ, A., "Improved Identification of spilled oils by IR Spectroscopy". Env. Science and Techn. 14 , 1230 - 1234, (1980).
- BALKAS, T.i., SALIHOGLU, i., GAINES, A.F., SUNAY, M., YILMAZ, A., "Analysis of Crude Oils and Tar Balls", ^{ves} Journées Etud Pollutions, 25 - 32, Cagliari, CIESM, (1980).
- BALKAS, T.i., SALIHOGLU, i., GAINES, A.F., SUNAY, M., "Characterization of Floating and Sinking Tar Balls in the Marine Environment" to be published.
- ERHARDT, M., BLUMER, M., "The Source Identification of Marine Hydrocarbons by GC". Environ. Pollut. 3, 179 - 194, (1972).
- FRANK, U., STAINKEN, D., GRUENFELD, M., "Methods for the Source Identification and Quantification of Oil Pollution" Oil Spill Conf. Proceedings; Sensing, Monitoring and Enforcement, 1979, USA, 323 - 331.

- CARZA, H.E., MUTH, J., "Characterization of Crude, Semirefined and Refined Oils by Gas Liquid Chromatography" *Env. Science and Techn.* 8, 249 - 255, (1974).
- GORDON, D.C., KEIZER, P.D., "Estimates using Fluorescence Spectroscopy of the Present state of Petroleum Hydrocarbon contamination in the water column of the Northwest Atlantic Ocean" *Marine Chem.* 2, 251 - 251, (1974).
- JELTES, R., "Gas Chromatographic determination of Mineral Oil in water" *Water Research* 3, 931 - 941, (1969).
- JELTES, R. and TONKELAAR, A.M., "Gas Chromatography versus IR Spectrometry for determination of Mineral Oil Dissolved in water" *Water Research* 6, 271 - 278, (1972).
- KAWAHARA, F.K., "Characterization and Identification of Spilled Residual Fuel Oils by GC and IR" *J. of Chromatographic Science* 10, 629 - 636, (1972).
- KAWAHARA, F.K., "Identification and Differentiation of Heavy Residual oil and Asphalt Pollutants in Surface Waters by comparative ratios of IR absorbances" *Env. Science and Techn.* 3, 150 - 153, (1969).
- KEIZER, P.D., GORDON, D.C., Jr., "Detection of Trace Amounts of Oil in Seawater by Fluorescence Spectroscopy" *J. Fisheries Research Board of Canada*, 30, 1039 - 1046, (1973).

- PETROLEUM MEETING: Petroleum Industry and the Environment. Seminars, Papers and Documents, vol. 1, p.96, (1977), Paris.
- ROBINSON, C.J., COOK, G.L., "Low Resolution Mass Spectrometric Determination of Aromatic Fractions of Petroleum" *Anal. Chem.* 41, 1548 - 1555, (1969).
- SHEKEL, Y., DAVID, R., "Sources of Tar Pollution on Israeli Mediterranean Coasts" *Env. Science and Techn.* 11, 502 - 505, (1977).
- ZAFIRIOU, O.C., MYERS, J., "Oil Spill-Source correlation by Gas Chromatography: An experimental evaluation of system performance". Proceedings of the Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills ; March 13 - 15, (1973). *Ame. Petr. Inst.*, Wash. D.C., p. 153 - 159.
- ZAFIRIOU, O.C., "Improved Method for Characterizing Environmental Hydrocarbons by Gas Chromatography" *Anal. Chem.* 45, 952 - 956, (1973).
- ZSOLNAY, A., "Hydrocarbons in the Mediterranean Sea" *Marine Chem.* 7, 343 - 352, (1979).