

**T.C.**  
**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**PETROL KİRLİLİĞİNİN DENİZ ÜZERİNE ETKİSİNİN**  
**İNCELENMESİ**

**Abubaker Hussin Issmail ALSHARIF**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Dr. Öğr. Üye. Aydın TÜRKYILMAZ**

**TEMMUZ - 2021**

**KASTAMONU**

## TAAHHÜTNAME

*Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu; ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını, bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini bildirir ve taahhüt ederim.*

**Abubaker Hussin Issmail ALSHARIF**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### PETROL KİRLİLİĞİNİN DENİZ ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

**Abubaker Hussin Issmail ALSHARIF**

**KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ**

Petrol, petrol rafine edilmiş petrol ürünlerinden (benzin ve petrol ürünleri), açık platformlardan kazara veya kasıtlı olarak sıvı petrol hidrokarbonlarının boşaltılmasından salınan ham petrol de dahil olmak üzere deniz benzin dizellerini ifade eder. Petrol ürünleri üretim ortamı ve sosyal ekonomi konusunda uzun vadeli ticari işletme sahibi. Bu tür kirlilik deniz canlıları, özellikle denizde yaşayan mikroorganizmalar, planktonlar ve balıklar üzerinde ölümcül etkilere sahiptir. Dünyada bu tür kirliliği önlemek için birçok çalışma ve araştırma yapılmaktadır. Bu çalışmada, Libya'nın doğusundaki Zawia şehrinde petrol endüstrisinden batıda Zuwarah kasabasına kadar uzanan kıyı şeridinde fiziksel ve kimyasal karakterizasyon yapılmıştır. Ayrıca Surman, Aliilat ve Sabratak ilçelerinde de numune alma ve numune alma sürecine dahil edilmiştir. Ayrıca Surman, Aliilat ve Sabratak ilçelerinde de numune alma ve numune alma sürecine dahil edilmiştir. Deniz suyu ve sahil kumundan örnekler toplayarak, karakterizasyon, ağır metaller ve TPH konsantrasyonlarını ölçerek petrol kirliliğinin aşamasını netleştirmek için bir vaka çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak TPH değerlerinin ve ağır metal kirliliğinin tespit limitlerinin altında kalmasına başlandı. petrolün, dünyanın tortul katmanlarında gömülü kalan bitki parçalarından geldiğini aktarıyor. Üstteki kaya katmanlarının ağırlığı altında, tuz katmanları tuz kubbeleri ve sırtlarında yüzeye doğru ilerleyecektir. Petrol ve gaz, kubbenin üzerindeki kıvrımlar ve faylar boyunca ve kubbenin yanları boyunca kalkık gözenekli kumtaşları içinde hapsolmuştur. geçirimsiz bir kaya, geçirimsiz bir kayadaki hidrokarbon (petrol ve gaz) birikimini çevrelediğinde meydana gelir. Bu tür tuzakların yerini yüzeyden bulmak zordur ve yer altı araştırma teknikleri gerektirir. Hidrokarbonun kaynak kayalardan göç ettikten sonra birikebilmesi için, hidrokarbon birikimi için göç yolunun sonunda (tuzaklar) adı verilen özel bir jeolojik yapıların bulunması gerekir. Bir hidrokarbon (petrol ve gaz) rezervuarı, içine göç eden hidrokarbonların kaçmasını önleyen kendine özgü bir şekle veya konfigürasyona sahiptir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Petrol Kirliliği, Poli Aromatik Hidrokarbon, Su Kirliliği

Temmuz 2021, 54 Sayfa,.

## **ABSTRACT**

### **MSC THESIS**

#### **INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF OIL POLLUTION ON THE SEA**

**Abubaker Hussin Issmail ALSHARIF**

**KASTAMONU UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
SUPERVISOR: Assist. Prof. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ**

Petroleum refers to marine gasoline diesels, including crude oil released from oil-refined petroleum products (gasoline and petroleum products), from accidental or intentional discharges of liquid petroleum hydrocarbons from open platforms. Long-term commercial business owner on petroleum products production environment and social economy. This type of pollution has deadly effects on sea creatures, especially sea-dwelling microorganisms, plankton and fish. Many studies and researches are carried out to prevent such pollution in the world. In this study, physical and chemical characterization was carried out on the coastline extending from the oil industry in the city of Zawia in the east of Libya to the town of Zuwarah in the west. It was also included in the sampling and sampling process in the towns of Surman, Aliilat and Sabratah. By collecting samples from seawater and beach sand, a case study was carried out to clarify the stage of oil pollution by measuring the characterization, heavy metals and TPH concentrations. As a result, it was started that TPH values and heavy metal pollution were below the detection limits. it relays on that petroleum comes from remain parts of plants that buried in the sedimentary layers of the earth. Under the weight of overlying rock layers, layers of salt will push their way toward the surface in salt domes and ridges. Oil and gas are trapped in folds and along faults above the dome and within upturned porous sandstones along the flanks of the dome. occur when an impermeable rock surrounds an accumulation of hydrocarbon (oil and gas) in an impermeable rock. This kind of trap is difficult to locate from the surface and requires subsurface exploration techniques. In order for the hydrocarbon to be accumulated after migration from the source rocks, a special geological structures called (traps) have to be existed at the end of the migration path for hydrocarbon accumulation. A hydrocarbon (oil and gas) reservoir has a distinctive shape, or configuration, that prevents the escape of hydrocarbons that migrate into it.

**KEYWORDS:** Oil Pollution, Poly Aromatic Hydrocarbon, Water Pollution

July 2021, 54 Page,

## TEŞEKKÜR

Çalışmanın hazırlanma sürecinde katkı ve desteğini esirgemeyen, kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ'ın değerli, görüş eleştiri ve katkılarından dolayı Arş. Gör. Dr. Kaan İŞINKARALAR'a tez savunma jürisi üyelerine, bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan değerlendirmelerde yönlendiren tüm hocalarıma ve desteğini asla esirgemeyen aileme, özellikle tez yazım döneminde sabır ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen eşime teşekkür etmeyi borç biliyorum. Kastamonu Üniversitenin yönetimi ve görevlilerine, Türk Milletine ve Hükümetine teşekkür ediyorum.

Abubaker Hussin Issmail ALSHARIF

Kastamonu, 2021

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>TEZ ONAYI</b> .....	<b>ii</b>
<b>TAAHHÜTNAME</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Petrol Kirliliğinin Sosyoekonomik Etki .....	2
<b>2. PETROL YAĞLARININ ÖZELLİKLERİ</b> .....	<b>7</b>
2.1 Petrol ve Petrol Ürünleri.....	7
2.1.1 Yağın Bileşimi .....	9
2.1.2 Yağın Fiziksel Özellikleri.....	10
2.1.2.1 Özgül ağırlık.....	11
2.1.2.2 Çözünürlük .....	11
2.1.2.3 Viskozite .....	11
2.1.2.4 Yüzey gerilimi.....	12
2.1.2.5 Buhar basıncı.....	12
2.1.2.6 Yanma noktası.....	13
2.1.2.7 Akma noktası .....	13
2.1.2.8 Damıtma fraksiyonları.....	13
2.1.2.9 Doğal bozunma .....	14
2.1.3 Doğal Bozunmaya Katkıda Bulunan Ayrışma Süreçleri .....	15
2.1.3.1 Dağılım.....	16
2.1.3.2 Çözünme .....	17
2.1.3.3 Buharlaşıma.....	17
2.1.3.4 Yayılma .....	17
2.1.3.5 Emülsifikasyon.....	18
2.1.3.6 Oksidasyon.....	18
2.1.3.7 Biyolojik bozunma .....	19
2.1.3.8 Sedimentasyon .....	19
2.2 Petrol Sızıntıları.....	20
2.2.1 Petrol Sızıntısı İstatistikleri .....	21
2.2.2 Petrol Sızıntısı Temizleme.....	22
<b>3. PETROL DÖKÜLMELERİNİN ETKİLERİ</b> .....	<b>26</b>
3.1 Fiziksel Çevre Üzerindeki Etkile.....	27
3.2 Biyolojik Çevre Üzerindeki Etkiler.....	28
3.3 İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkiler.....	29
<b>4. MATERYAL METOD</b> .....	<b>30</b>
4.1 Metod .....	30
4.1.1 Deniz Suyunda Ağır Metaller .....	30
4.1.1.1 Kum örneklerinde TPH .....	30

4.1.1.2 Kum örneklerinde ağır metal .....	31
4.2 Sahil Hattı Karakterizasyonu.....	31
<b>4.3 Deniz Suyu ve Sahil Kumu Örneklemesi ve Analizleri .....</b>	<b>33</b>
4.4. Deniz Suyu Özellikleri .....	35
4.4.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler .....	35
4.4.1.1. Deniz suyu örneklerinde fiziksel ve kimyasal özellikler.....	37
4.4.2. Deniz Suyunda TPH .....	39
4.4.2.1. Deniz suyu örneklerinde TPH (ZSW).....	39
4.4.3. Deniz Suyundaki Ağır Metaller.....	41
4.4.3.1. Deniz Suyu Örneklerinde Ağır Metaller (ZSW).....	41
4.5. Sahil Kumu Özellikleri.....	44
4.5.1. Sahil Kumu Örneklerinde TPH (ZSW) .....	44
4.5.1.2. Sahil kumu örneklerinde ağır metaller (ZSW).....	46
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>49</b>
5.4. Zawia Petrol Rafinerisinde Deniz Suyu (ZSW) .....	49
5.4.1. Fiziko Kimyasal Özellikleri.....	49
5.4.1.1. TPH .....	49
5.4.1.2. Ağır metaller .....	49
5.5. Zawia Petrol Rafinerisinde (ZSS) Plaj Kumu TPH .....	50
5.5.1. Ağır metaller .....	50
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>51</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>54</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1 Petrol hidrokarbonlarının doğal bozunma süreçleri.....	14
Şekil 2.2 Akaryakıt dökülmelerini etkileyen süreçler.....	15
Şekil 2.3 Hem kara hem de deniz ortamındaki petrol sızıntılarının kimyasal ve biyolojikakıbeti.....	16
Şekil 2.4 Denizlere dökülen petrol kaynakları.....	22
Şekil 4.1 Zawia petrol sanayi bölgesi kıyı bölgesindeki deniz suyu örnekleme noktalarınınyerleri .....	33
Şekil 4.2 Deniz suyu örneklerinin TPH sonucu (ZSW).....	40
Şekil 4.3 Deniz suyu örneğindeki (ZSW) Cr, Pb ve V konsantrasyonu (mg / l)...	43
Şekil 4.4 Sahil kumu örneklerinde TPH .....	46

## TABLolar DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Tablo 4.1 Konumlarına ve endüstriyel faaliyetlerine bağlı olarak deniz suyu ve sahil kumu örnekleri dağılımı .....	33
Tablo 4.2 Endüstriyel alanlardan toplanan deniz suyu ve sahil kumu örneklerinin fizikokimyasal parametreleri .....	34
Tablo 4.3 Deniz suyu numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	37
Tablo 4.4 Deniz suyu örneklerinde (ZSW) TPH konsantrasyonu .....	40
Tablo 4.5 Deniz suyu örneklerinde (ZSW) ağır metal konsantrasyonu .....	41
Tablo 4.6 Plaj kumu örneklerinde TPH (ZSS) .....	45
Tablo 4.7 Sahil kumu örneklerinde ortaya çıkan ağır metaller.....	47

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

<b>km</b>	: Kilometre
<b>ppb</b>	: Milyonda Bir Birim

### Kısaltmalar

<b>AKY</b>	: Atık Karter Yağı
<b>AMBS</b>	: Acil Durum Müdahale Bildirim Sistemi
<b>APE</b>	: Amerikan Petrol Enstitüsü
<b>BTEX</b>	: Benzen, Toluen, Etil-benzen ve Ksilenler
<b>cSt</b>	: santistok
<b>ÇKK</b>	: Çözülmemiş Kompleks Karışım
<b>LPE</b>	: Libya Petrol Enstitüsü
<b>SÇF</b>	: Suda Çözünür Fraksiyon
<b>SFS</b>	: Saybolt Furol Seconds
<b>SUS</b>	: Saybolt Universal Seconds
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>TÇK</b>	: Toplam Çözünmüş Katılar
<b>TH</b>	: Toplam Sertlik
<b>TIN</b>	: Toplam İnorganik Nitrojen

## 1. GİRİŞ

Petrol dökülmeleri, kazara veya kasıtlı olarak sıvı petrol hidrokarbonlarının çevreye boşaltılmasının neden olduğu bir kirlilik türüdür. Tankerlerden, açık deniz platformlarından, ekskavatörlerden ve petrolden rafine edilmiş petrol ürünlerine (benzin ve dizel gibi) salınan ham petrol de dahil olmak üzere, petrol denize veya kıyı bölgelerine salındığı için genellikle deniz petrol sızıntılarını ifade eder. Ürünler, büyük gemilerde kullanılan ağır yakıtlar (deniz yakıtı gibi) ve herhangi bir yağlı beyaz malzeme sızıntısı, atık veya yağlı atık oluşturacaktır. Petrol sızıntıları yıkıcıdır ve genellikle çevre ve sosyal ekonomi üzerinde uzun vadeli ciddi olumsuz etkiler sahiptir (Pourvakhshouri vd., 2006).

Zhang vd., (2019) 'e göre, dünyanın ana enerji kaynağı olan petrol ürünlerinin üretimi ve tüketimi artıyor, dolayısıyla kaçak riski de artıyor. Çeşitli teknik ve düzenleyici önlemler yoluyla dökülmelerin azaltılması ve endüstri uygulamalarının iyileştirilmesinde önemli ilerlemeye rağmen, petrol sızıntısı devam etmektedir. Her gün dünyanın her yerinde, vahşi, deniz ve iç tatlı su sistemlerindeki birçok farklı ortamda yüzbinlerce sızıntı meydana gelebilir. Tankerlerden, açık deniz platformlarından, sondaj kulelerinden ve petrol kuyularından sızıntının yanı sıra rafine petrol ürünleri ve bunların yan ürünlerinin nakliyesi, taşınması, rafine edilmesi, depolanması ve kullanımı gibi çeşitli sızıntı kaynakları dahildir. Bunun nedenleri, yapısal arıza, operasyonel hatalar, hava olayları, depremler, insan ihmali ve hatta sabotaj veya terörizm gibi farklılıklar gösterir. Denizdeki petrol kirliliğinin en büyük nedeni (yaklaşık %45), doğal sızıntının çok büyük olması ve okyanusa giren en önemli petrol kaynağı olmasına rağmen, tankerlerden kaynaklanan operasyonel emisyonlardır. Çoğu durumda, petrol sızıntıları (%72) küçük ölçekte meydana gelir ve bu küçük kazaların toplam büyüklüğü, toplam sızıntının %1'inden azdır (30 tonun üzerinde) (kazaların %0,1'i). Ancak tüm sızıntıların yaklaşık %60 'ını oluşturur. Tarihsel olarak, Exxon Valdez 1989 petrol sızıntısı ve 2010'daki en son derin su petrol sızıntısı gibi bazı büyük petrol sızıntıları, yıkıcı etkiler nedeniyle küresel ölçekte dikkat çekmiştir (Chen vd., 2012).

Bir çevre ve nihayetinde insan sağlığının yanı sıra petrol dökülmelerini önleme, kontrol etme ve iyileştirmedeki zorluklar, petrol sızıntıları Newfoundland ve Labrador (NL) dahil olmak üzere dünya çapında dikkat çekmiştir. Bu çalışma, petrol sızıntısı ve dökülmelerine müdahale etme, mevcut bilgi boşluklarını ve teknik zorlukları belirleme, yeni stratejiler ve karar verme şemaları önerme ve öneriler sunmada mevcut yöntemleri ve teknikleri anlamaya çalışmaktadır.

Suris-Regueiro vd., (2007) 'ne göre NL kıyı bölgelerinde acil kaçak kapasitesini ve etkinliğini artırmak için kullanılır. Özellikle, NL 'deki soğuk hava ve sert deniz koşulları ve bunların petrol sızıntısı tepkisi ve karşı önlemler üzerindeki etkileri gözden geçirildi ve tartışıldı. Ana arama sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir. Denizdeki petrol sızıntıları büyük ekonomik kayıplara ve ekosistemlere, halk sağlığına ve toplumlara zarar verebilir. Bu çalışmada, bu etkilerin etkilerini ve dökülen petrolün türü, dökülen petrol sahasının fiziksel, biyolojik ve ekonomik özellikleri, hava durumu ve deniz koşulları gibi bir petrol sızıntısının maliyetini belirleyen, artan yağ içeriği ve yağ oranı, temizleme etkinliği ve bu faktörler arasındaki karmaşık etkileşimler gibi çeşitli faktörler değerlendirilmiştir. Ekonomik etki, yasaya uygun olarak yükümlülüklerle ve tazminat miktarlarına bir şekilde yansıtılabilir (Chen vd., 2012b)

### **1.1 Petrol Kirliliğinin Sosyoekonomik Etki**

Ticaret, rekreasyonel balıkçılık ve kıyı turizmi kesintiye uğradığından, bir değerlendirme de gereklidir. Çevresel etki, deniz organizmalarının, balıkların, kabuklu deniz hayvanlarının, organizmaların, sulak alan bitkilerinin ölümü ve toplumun bozulması açısından gözden geçirilmiştir. Bununla birlikte, bu hasarlarla ilişkili maliyetlerin doğrudan ölçülmesi zordur ve özellikle uzun vadeli etkilerle ilgili olarak, maliyeti tahmin etmede zorluklar vardır. Petrol sızıntıları ve gıda zincirinin dönüşümü nedeniyle halk sağlığı da zarar görebilir (Suris-Regueiro vd., 2007). Epidemiyolojik çalışmalara göre, petrol dökülmesine maruz kalmış ve maruz kalmış kişilerde akut, fizyolojik, psikolojik, genetik toksik ve endokrin etkiler ortaya çıkmaktadır. Petrol sızıntısından etkilenen toplumlarda yapılan araştırmalar, petrol sızıntısı sonrası genel anksiyete bozuklukları, travma sonrası stres bozukluğu ve depresyon, petrol sızıntılarının agresif hatıraları (kazalar gibi) fotoğrafları ve olumsuz düşünceler) ve

depresyon olduğunu göstermiştir.

Kanada, Newfoundland ve Labrador dahil olmak üzere çeşitli yetki alanlarındaki petrol endüstrisi ve düzenleyici kurumlar, petrol sızıntılarını önleme ve bunlara müdahale etme ile ilgili güvenli ve çevreye duyarlı faaliyetler sağlamak için bir dizi politika, yasa ve yönetmelik geliştirmiştir. Bu taahhütler, petrol üretimi, nakliyesi, depolanması ve satışı için her araştırma ve üretim seviyesinde sürekli hazırlık ve iyileştirme gerektirir (Pourvakhshouri vd., 2006).

Çalışmadaki tüm organizasyon sistemleri, müdahale sisteminin tasarımını, eğitimini ve koordinasyonunu geliştirerek, müdahale fonksiyonlarının hızının ve verimliliğinin büyük ölçüde geliştirilebileceğini fark etmiştir. Sızıntı, uluslararası, federal, eyalet ve yerel kaynakların özel koordinasyonunu gerektirir. Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO), genellikle uluslararası işler de dahil olmak üzere çeşitli ülkeleri koordine etmekten özellikle uluslararası düzeyde sorumludur. Petrol ve gaz endüstrisinin hızlı gelişimi ve devam eden arama çabaları (özellikle Arktik bölgesinde), mevcut zorlu mevzuat ve uygulama prosedürlerine yeni ve daha karmaşık zorluklar getirmiştir ve düzenlemelerin etkinliği belirsizdir. Sonuç olarak, daha etkili mevzuat ve uyum stratejileri formüle etmek için daha fazla araştırma ve çabaya ihtiyaç vardır. Çoğu petrol sızıntısı kazara meydana gelir ve bu nedenle tehlikeleri tahmin edilemez. (Pourvakhshouri vd., 2006).

Bununla birlikte, sızıntı meydana geldiğinde, sızıntıyı azaltmanın ve kontrol etmenin en iyi yolu şudur: Acil durum planını izlenir ve hızlı ve organize bir şekilde müdahale edilir.

Acil durum planı (veya yönetim stratejisi), olası sorunlar için tüm olasılıkları inceler ve temaslar, kataloglar ve sızıntı stratejileri dahil olmak üzere gerçek olaylar hakkında ayrıntılı bilgi sağlar. Açık denizdeki petrol sızıntılarının yönetimi karmaşık görünebilir çünkü petrol sızıntılarını hazırlamak ve bunlarla başa çıkmak için gereken birçok adım hakkında çok fazla ayrıntı sağlar. Aynı zamanda birçok farklı sızıntıyı da kapsar (Pourvakhshouri vd., 2006; Chen vd., 2012).

Bir dökülme sırasında veya sonrasında ortaya çıkabilecek birçok durumu senaryolar ve çözer. Aşırı karmaşıklıklarına rağmen, iyi tasarlanmış bir acil durum planının takibi kolay olmalıdır ve genellikle risk algılama, güvenlik açığı analizi, risk değerlendirmesi ve karşı önlemleri içerir. Plan, koordineli ve zamanında müdahale sağlayarak insan sağlığına ve çevreye olası zararı azaltmaya yardımcı olabilir. İyi tasarlanmış yerel, bölgesel ve ulusal acil durum planları, bir kazara dökülme öncesinde, sırasında ve sonrasında acil durum ekiplerinin ihtiyaç duyduğu bilgileri sağlayarak acil durum personelinin petrol sızıntılarını azaltmasına ve temizlemesine yardımcı olabilir. Planın geliştirilmesi ve uygulanması, müdahale topluluğuna bir ekip olarak birlikte çalışma ve sorunsuz bir yanıt sağlamak için kişisel ilişkiler oluşturma fırsatı sağlar (Aguilera vd., 2016).

Yağın çevreyi nasıl etkilediğini, hangi temiz teknolojilerin kullanıldığını, hangi iyileştirmelerin yapılabileceğini anlamak ve teknik boşlukları belirlemek için hesaplama yapar. Petrol sızıntılarına sürekli gelişen yanıtla birlikte, her bir petrol sızıntısı gelecekteki olaylar için daha iyi hazırlanmıştır ve insan sağlığının ve deniz çevresinin korunmasını sağlamak için acil durum planları sürekli geliştirilmektedir.

Bu araştırma, farklı yağ kontrol ve analiz tekniklerine odaklanmaktadır. Gemiler, uçaklar ve uydular, yerinde izleme için birincil araçlardır. Gemiler, kıyı petrolünü yalnızca çok sınırlı alanlarda tespit edebilseler de yine de petrolden bir numune almaları gerekir. Erken uyarılar vermek için uydu takibi kullanılabilir ve uçaklar kirlenici maddelerin yanı sıra sızıntının boyutu ve türü için daha uygundur. Özellikle, petrol sızıntısı için kullanılan yağın genişletilmesi ve azaltılması, optik sensörler, lazer florür sensörleri, mikrodalga sensörleri ve yağ kalınlığı sensörlerini içerir (Chen vd., 2012).

Yaygın bir pasif sensör, kızılötesi kamera veya kızılötesi / ultraviyole sistemdir (Jha vd., 2008; Chen vd., 2012). Çok ekonomiktir, ancak belirli aydınlatma ve su koşulları altında sahildeki petrol, yabancı ot veya petrol kalıntısını ayırt edememe gibi doğal zayıflıkları vardır. Florür lazer sensörleri, karmaşık matrislerdeki yağları tanımda benzersiz bir yeteneğe sahiptir ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Göreceli kayma kalınlığı ölçüm ekipmanı hala geliştirme aşamasındadır. Negatif mikrodalgalar birkaç yıldır üzerinde çalışılıyor, ancak birçok ticari araç yeterli mekansal analize sahip değildir.

Son yıllarda, küçük uzaktan kumandalı uçak, denizaltı tespiti ve gözetimi ve otomatik yağ tespiti için gemi radarı gibi en ileri teknolojilerden bazıları yerinde izlemede geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Bu alanlarda insanlar gittikçe daha fazla ilgi ve araştırma yapıyor, bu da bu alanın uygulanmasını mümkün kılıyor. Herhangi bir kontrolsüz yağ boşaltma işleminde, doğal koşullar (viskozite yoğunluğu, özgül ağırlık, tutuşma noktası, akış noktası, damıtma ve orta gerilim gibi) nedeniyle yağ sızıntısı ve hava şartlarına bağlı değişimleri kullanılmalıdır. Karşı önlemlerin ve müdahale önlemlerinin değerlendirmesini desteklenmelidir (Jha vd., 2008). Aynı zamanda, petrolün kaderi ve davranışı büyük ölçüde kimyasal özelliklerine bağlıdır. Yağ analiz teknolojisi bilimsel, çevresel ve mekanik geslerin önemli bir parçasıdır. Ham petroldeki bileşikler özelliklerinin analiz edilebilmesi için sınıflandırmanın birçok yolu vardır. Petrol tabakası stratejisi, petrol kirliliğini azaltmayı amaçlayan birkaç adım içerir. Etkilenen alanın büyüklüğü ve kırılabilir kaynakların yok edilmesi gibi.

Bu, kıyıya yakın veya kıyı boyunca sudaki petrolün azaltılması, geri kazanılması ve / veya bertaraf edilmesini amaçlayan operasyonlarla gerçekleştirilebilir. Fiziksel, mekanik, kimyasal ve biyolojik tesislerin ve ekipmanın tipi, özellikleri, bileşimi, çalışması, performansı ve sınırlamaları açısından ayrıntılı bir incelemedir. Farklı fiziksel ve mekanik yöntemler arasında, yağ ve aşındırıcı arklar çeşitli şekillerde tasarlanmıştır, ancak belirli tür ve boyutlardaki petrol sızıntıları ve çalıştırma gereksinimleri için önerilen kullanım yöntemleri net değildir. Bu teknolojiler temel olarak sınırlı çalışma süresine sahip bir acil durum müdahalesini savunmak için kullanılır (Chen vd., 2012).

Mekanizma, kullanım süresi, hedefler ve yağlama alanları, ayırt edici etkili ürünler, belirleyici faktörler, atık oluşumu ve çevresel etki dahil olmak üzere bu müdahale ve giderme yöntemlerinin kapsamlı bir karşılaştırması da sağlanır. Genel olarak, biyolojik yöntem arayışı sınırlıdır ve bu yöntemler daha çevre dostu ve uygun maliyetli olabilir. Bu teknolojilerin kapsamı ve pratik uygulaması, uzun vadeli reformdaki avantajları ve

zorlu ortamlardaki uygulamaları hakkında daha fazla araştırma yapılması da tavsiye edilir (Pourvakhshouri vd., 200

## 2. PETROL YAĞLARININ ÖZELLİKLERİ

### 2.1 Petrol ve Petrol Ürünleri

Latince ‘petra’ ve ‘oleum’ kelimelerinden oluşturulan petrol kelimesi, sayısız hidrokarbonlarla zengin olan ve yeraltı rezervuarlarında bulunan sıvıyı tanımlamaktadır. Petrol (ham petrol olarak bilinen) renk, koku ve akış özelliklerine göre bir çok çeşide sahiptir (Speight, 2002).

Petrol, çeşitli uzunluklarda hidrokarbonlardanın (çoğunlukla alkanlar) kompleks karışımından oluşur. Ayrıca kükürt, nitrojen, oksijen metaller ve diğer elementlerin bileşiklerini içeren Dünya’da doğal olarak var olan bir akışkandır. Petrol ‘birincil enerji’ kaynakları olan akaryakıtlar ve benzin üretiminde çok önem verilmektedir. Petrolde var olan hidrokarbonlar %84’ü benzin, dizel, jet, ısıtma, sıvılaştırılmış petrol gazı ve diğer akaryakıtlara dönüştürülmektedir. Kalan %16 kısmı farklı maddelere dönüştürülmektedir. Diğer yandan çözücüler, gübreler, böcek ilaçları ve plastiklerin hammaddesi oluşturur (Wong, 2004).

Bilinen petrol rezervlerinin tipik olarak 1,2-3,74 trilyon varil olduğu tahmin edilmektedir. Mevcut tüketim seviyelerinde, bilinen rezervler yaklaşık olarak 2.039 ‘da tükenecektir (Albers, 2003).

Petrol; Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) içerdiği için çevredeki organizmalar için bir tehlike oluşturabilir ve bu tehlike insanlardaki hastalıklarla ilişkilidir. Petrol sızıntı endişeleri 20. Yüzyılda ham petrolü deniz yolu ile taşımacılığı başladığında başlamıştır. I. Dünya savaşında denizlerde oluşan petrol sızıntıları deniz kuşları üzerinde gözle görülecek derecede olumsuz etkilere sahip olmuştur. Dünyanın ekonomisi kömürden petrole dönüşmesi petrol deniz yaşamına tehileri büyük ölçüde artmıştır. Giderek artan petrol sızıntıları ve denizlerde kasıtlı yapılan boşaltmaları engellemek için 1950 – 1960 yıllarında başlamıştır ve bu konu hakkında araştırmalar 1970 yıllarında artmıştır (Albers, 2003). ABD kıyı bölgelerinde ham petrol, gazyacağı, ev ısıtma yağı, dizel yakıt, endüstriyel ısıtma yakıtı, bunker yağı ve motor yağlama yağları gibi rafine ürünler dahil olmak üzere yıllık 2,7 ton ham veya

aşınmış petrol hidrokarbonları sızıldığını veya dokulduğunu tahmin edilmektedir. Alınan çevresel numunelerin özlerinde çözülmemiş kompleks (ÇKK) karışım içerir. ÇKK ham veya rafine petrolün bir parçasıdır; tam alkanlar, dallı alkanlar, aiklo alkanlar, mono aromatikler, çok halkalı aromatikler, heteroatomik aromatikler, steranlar ve çevrimsel triterperoitler dizisi içerebilir; (Frysiner vd., 2003).

Tarihsel olarak, yağları tanımlamak için kaynama noktası, yoğunluk, koku ve viskozite gibi fiziksel özellikler kullanılmıştır. Petrol, düşük kaynama noktalı bileşenlerin miktarına ve nispi yoğunluğa (özgül ağırlık) göre hafif veya ağır olarak adlandırılabilir. Benzer şekilde, koku tatlı (düşük kükürtlü) ve ekşi (yüksek kükürtlü) (Speight, 2002). Yoğunluk ise ham petrolün ağır veya hafif olduğunu ayırt etmek için kullanılan özlliktir (Fingas, 2000).

Motor yağı; genelde motor karterinde kullanıma uygundur, ve bazen elektrikli motorları yağlamak için kullanılır. Motor yağı bir çok rafiner tarafında üretilir ve Çoğu motor yağı doymuş hidrokarbonlardan oluşan petrol bazlı malzemelerdir. motorları sorunsuz çalışmasını sağlar. Otomotiv kullanımı için bir yağlama yağının en önemli özelliği viskozitesidir Örneği çoğu otomobilde kullanılan ortak SAE viskozite numarası ‘10W30’, 0 derece F ve 210 derece F belirli viskozite aralıklarına karşılık gelir. Karter yağı işlenmemiş yağlama baz yağı ( karmaşık bir hidrokarbon karışımı hacimce %80-90) ve katkı maddelerinden (performans artırıcı hacimce %10-20) oluşur, krank karterinde sürtünmeyi azaltmak için hidrodinamik bir yağlayıcı ve sıkıştırma contası oluşturmak için kullanılır. ABD Sahil Güvenlik Acil Durum Müdahale Bildirim Sistemine (ERNS) göre; kullanılmamış motor yağı ABD’de en çok dökülen petrol ürünlerinden biridir. Özel araçlar, benzili motorlar için satılan karter yağlarının yaklaşık %75’i; benzin veya propan kullanan hafif ticari araçlar ise %25’i; ağır ticari karayolu taşıtları, dizel motorlar için satılan karter yağlarının %70’i ve endüstriyel arazi araçları %30’unu temsil eder. Otomotiv sektöründe karter yağının hacmini yaklaşık yarısı motor kullanımı sırasında yanarak egzozdan çevreye salınmaktadır (Irwin, 1997).

Atık karter yağı (AKY) içten yanmalı motorların karterinden çıkarılan kullanılmış yağlama yağları olarak tanımlanır. Kullanılmadan önce karter yağları bir baz yağlama

yağında (%80-90) ve performans artırıcı katkı maddelerinden (%10-20) oluşur. Katkı maddelerin bozulması, yanma ürünleri ile kirlenme, motorun aşınması ve yıpranmasından kaynaklanan metallerin eklenmesi ile karter yağları değişir; be nedenle atık yağın bileşimi tam olarak kimyasal terimlerle genellemek zordur. Ama ana bileşenleri alifatik ve aromatik hidrokarbonlar ( fenol, naftalin, benzen(a)antrasen, benzo(a)piren ve floranten...)'den oluştuğu kabul edilir. Kullanılmış motor yağı aşağıdakilerin eklenmesi dışında genellikle yeni motor yağına benzer:

- Çinko, magnezyum, baryum kurşun, alüminyum, krom, bakır, demir, manganez, nikel, silikon ve kalay dahil metaller
- Çeşitli hidrokarbonlar, su, benzin, antifriz ve termal veya bozulma ürünleri (Irwin,1997)

### **2.1.1 Yağın Bileşimi**

Ham petroler daha küçük uçucu bileşiklerden çok büyük uçucu olmayan bileşiklere kadar değişen hidrokarbon bileşiklerin karışımıdır. Bu bileşik karışımı petrolün bulunduğu bölgenin jeolojik oluşumuna göre değişiklik gösterir ve petrolün özelliklerine güçlü bir şekilde etkilemektedir. Aynı şekilde temel olarak büyük bileşiklerden oluşan ham petroler viskoz ve yoğundur. Öte yandan benzin veya dizel yakıtı gibi petrol ürünleri daha az bileşiğin karışımlarıdır ve bu nedenle özellikleri daha spesifik ve daha değişkendir (Fingas, 2000).

Ham petroler kimyasal bileşim, renk viskozite, özgül ağırlık ve diğer fiziksel özelliklere göre değişir. Renk : açık sarı-kahverengiden siyaha kadar değişir. Viskozite: serbest akıştan zar zor akacak bir maddeye değişir. Özgül ağırlık : çoğu ham petrolün ağırlığı 0,73 – 0,95 arasında değişir (Albers, 2003).

Hidrokarbon bileşikler hidrojen ve karbondan oluşur ve yağların ana elementleridir. Ayrıca değişen miktarlarda kükürt, nitrojen ve oksijen ve bazen mineral tuzları da nikel, vanadyum ve krom gibi diğer metaller içermektedir. Genel olarak yağlarda bulunan hidrokarbonlar yapıları ile karakterize edilir. Yağda bulunan hidrokarbon yapıları doymuş maddeler, olefinler, aromatikler ve polar bileşiklerdir. Yağlardaki

doymuş bileşen grubu temel olarak her bir karbonun etrafında maksimum sayıda hidrojen atomu ve karbon bileşikleri olan alkanlardan oluşur; bundan dolayı karbonlar hidrojen ile doyurulduğu için ‘‘doymuş’’ terimi kullanılır. Doymuş grup ayrıca aynı karbon ve hidrojen bileşenlerinden oluşan ancak karbon atomları halka veya daireler halinde birbirine bağlanmış olan bileşikler olan siklo-alkanları da içermektedir (Fingas, 2000)

Kullanılmış motor yağının yoğunluğu 0,828 g/ml ve ağırlıkça %14 aromatik ve %65,4 alifatik içermektedir. Bir çalışmada kullanılmış motor yağında 26 ayrı PAH yağın %0,17’sini veya yağın aromatik kısmının %1,2’sini temsil etmiştir. Kullanılmış motor yağı kullanılmamış motor yağından tipik olarak daha yüksek PAH konsantrasyonu içermektedir. Kullanılmış motor yağından elde edilen hidrokarbonlar atmosfere veya suyun dibindeki tortularda yerleşebilir (Upshal vd., 1993; Irwin, 1997).

Bir karterde kullanılan yağ çok çeşitli oksijenli ve aromatik hidrokarbonları verecek şekilde parçalanmıştır. Atık yağlarda bulunan diğer organik bileşikler ise toluen, benzen, ksilenler ve etilbenzen vardır ve aynı zamanda yağın kullanım veya imha esnasında yağdan organik ve inorganik ( klor, kükürt, fosfor, brom, nitrojen, çinko, magnezyum, baryum ve kuruşun gibi) metal bileşikleri bulunmaktadır. Diğer yandan motor yağı su akışı yoluyla sucul ekosistemlere büyük hacimlerde girmesi endişe kaynağıdır. Kentleşmiş haliçlerde petrol kirliliğinin ana kaynağı karter yağdır; kırsal alanlarda akarsulardaki PAH’ların önemli bir kısmı otoyollardan gelir, diğer tarafta ise su ortamına giren diğer bir UMO kaynağı kullanılmış motor yağının uygun olmayan şekilde imha edilmesidir (Irwin, 1997).

### **2.1.2 Yağın Fiziksel Özellikleri**

Ham petroler değişen bileşimleri ve bileşenleri nedeniyle fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından büyük farklılıklar gösterir. Bileşimleri değiştikçe petrolün özellikleri ve onun ürünleri ona göre değişim göstermektedir. Bu özellikler petrolün denize döküldüğünde nasıl davranacağını etkiler ve çevrede etkilerini belirlemektedir. Ayrıca temizleme işlemlerinin verimliliğini de etkiler (Fingas, 2000). Petrolün davranışını ve kalıcılığını etkileyen fiziksel özellikler aşağıda açıklanmıştır.

### 2.1.2.1 Özgül ağırlık

Özgül ağırlık, suyun yoğunluğuna kıyasla bir maddenin yoğunluğudur. Çoğu petrolün özgül ağırlığı 1'in altında olduğu ve yoğunluğu 1,025 deniz suyundan daha hafif ve üzerinde yüzmektedir (USEPA, 1999b; ITOPF, 2002).

Petrol sızıntısı özgül ağırlıkları 0,75 – 1,03 aralarındadır. Düşük değerler benzin, gazyağı ve dizel yakıtları gibi rafine edilmiş ürünleri temsil eder. Üst değerler ise atık yağları temsil eder. Ham petrolerin özgül ağırlıkları 0,8 – 1 arasındadır (Lui, 1999)

Amerikan Petrol Enstitüsü ağırlık ölçęi (°APE) genellikle ham petrolerin ve petrol ürünlerinin özgül ağırlığını tanımlamak için kullanılır ve aşağıdaki şekilde hesaplanır

$$^{\circ}\text{APE} = \frac{14,15}{\text{özgül ağırlık}} - 131,5 \quad (2.1)$$

Yağın yüzüp yüzmeyeceğinin belirlenmesine ek olarak, özgül ağırlık aynı zamanda petrolün diğer özellikleri hakkında genel bir fikir verebilir. Örneğın, düşük özgül ağırlığa (yüksek °API) sahip yağlar, yüksek oranda uçucu bileşenler içermeye ve düşük viskoziteli olma eğilimindedir (ITOPF, 2002).

### 2.1.2.2 Çözünürlük

Suda çözünürlük, bir yağın su ortamında moleküler bazda ne kadar çözüneceğinin ölçüsüdür. Çözünürlük özellikle yüksek konsantrasyonlarda, yağın çözünür kısımlarının bazen sucul yaşam için toksik olduğu için önem taşımaktadır. Çözünürlüğe karşı kaybedilen yağ miktarı her zaman küçük olur (Fingas, 2000). Bundan dolayı suda çözünen akaryakıtların küçük miktarları uzun vadeli etkilere neden olabilir. Suda çözünen kısımların temelinde çeşitli poliaromatik hidrokarbonlar ve bazı miktarlarda alifatik hidrokarbonlardan oluştuğu gözlemlenmiştir (Navas vd., 2006)

### 2.1.2.3 Viskozite

Bir sıvının viskozitesi, akışa karşı direncinin bir ölçüsüdür ve Saybolt Universal

Seconds (SUS), Saybolt Furol Seconds (SFS) veya santistok (cSt, kinematik viskozite) (Speight, 2002) olarak ifade edilir. Yağın viskozitesi ne kadar yüksekse, tek bir yerde kalma eğilimi o kadar artar. Yağın viskozitesi, büyük ölçüde içerdiği daha hafif ve daha ağır kısımların miktarı ile belirlenir. Doymuş maddeler gibi hafif bileşenlerin yüzdesi ne kadar yüksekse ve asfaltten miktarı ne kadar azsa, viskozite o kadar düşük olur (USEPA, 1999b; Fingas, 2000).

Diğer fiziksel özelliklerde olduğu gibi, viskozite sıcaklıktan etkilenir, daha düşük sıcaklık daha yüksek viskozite verir. Çoğu yağ için, viskozite, çok önemli bir değişkendir (Fingas, 2000). Deniz sıcaklıkları genellikle bir gemideki kargo veya bunker sıcaklıklarından daha düşük olduğundan, dökülen petrol soğudukça sıyırma ve pompalama gibi viskoziteye bağlı temizleme işlemleri genellikle daha zor hale gelir (ITOPF, 2002).

#### **2.1.2.4 Yüzey gerilimi**

Bazen yağ / su ara yüzey gerilimi olarak adlandırılan yüzey gerilimi, petrol ve su yüzey molekülleri arasındaki çekim veya itme kuvvetidir. Viskozite ile birlikte yüzey gerilimi, bir yağın suya ne kadar hızlı ve ne ölçüde yayılacağına bir göstergesidir. Su ile ara yüzey gerilimi ne kadar düşükse, yayılma derecesi o kadar büyüktür (Fingas, 2000). Artan sıcaklıklar bir sıvının yüzey gerilimini azaltabileceğinden, petrolün çok soğuk sulara göre daha sıcak sularda yayılma olasılığı daha yüksektir (USEPA, 1999b).

#### **2.1.2.5 Buhar basıncı**

Bir yağın buhar basıncı, yağın sıvı ve gaz fazları arasında nasıl bölündüğünün veya belirli bir sıvı yağın üzerindeki boşlukta sabit bir sıcaklıkta ne kadar buhar olduğunun bir ölçüsüdür. Yağlar birçok bileşiğin bir karışımı olduğu için, yağ hava aldıkça buhar basıncı değişir. Buhar basıncının ölçülmesi zordur ve petrol sızıntılarını değerlendirmek için sıklıkla kullanılmaz (Fingas, 2000). Buhar basıncı, buharlaşma oranını ve hidrokarbonların hava konsantrasyonlarını ve dolayısıyla dökülmelerin yakınında yangın tehlikesini kontrol eder (NRC, 1985).

### **2.1.2.6 Yanma noktası**

Bir yağın yanma noktası, sıvının açık aleve maruz kaldığında tutuşmaya yetecek kadar buhar çıkardığı sıcaklıktır. Yanma noktası birincil olarak yangın tehlikelerinin bir indeksi olarak kullanılır (Speight, 2002). Yanma noktası 60 ° C'nin altındaysa bir sıvının yanıcı olduğu kabul edilir. Yağlar ve petrol ürünleri için çok çeşitli yanma noktaları vardır ve bunların çoğu özellikle tazeyken yanıcı kabul edilir. Tüm ortam koşullarında yanıcı olan benzin, döküldüğünde ciddi tehlike oluşturmaktadır. Birçok taze ham petrol, bol miktarda uçucu bileşene sahiptir ve daha uçucu bileşenler buharlaşana kadar 1 gün kadar yanıcı olabilir. Öte yandan, Bunker C ve ağır ham petroler genellikle döküldüklerinde yanıcı değildir (Fingas, 2000).

### **2.1.2.7 Akma noktası**

Akma noktası, yağın altında akmayacağı sıcaklıktır. Akma noktası, yağın mum ve asfaltın içeriğinin bir fonksiyonudur. Bir yağ soğudukça, balmumu bileşenlerinin kristal yapı oluşturmaya başladığı "bulutlanma noktası" olarak adlandırılan bir sıcaklığa ulaşacaktır. Bu, sonunda akma noktasında sıvıdan yarı katıya değişene kadar yağın akışını giderek daha fazla engeller (ITOPF, 2002). Maksimum ve minimum akma noktası sıcaklıkları, termal geçmişine bağlı olarak bir petrol ürününün sıvı halde olduğu kadar katı halde de görülebileceği bir sıcaklık penceresi sağlar (Speight, 2002).

### **2.1.2.8 Damıtma fraksiyonları**

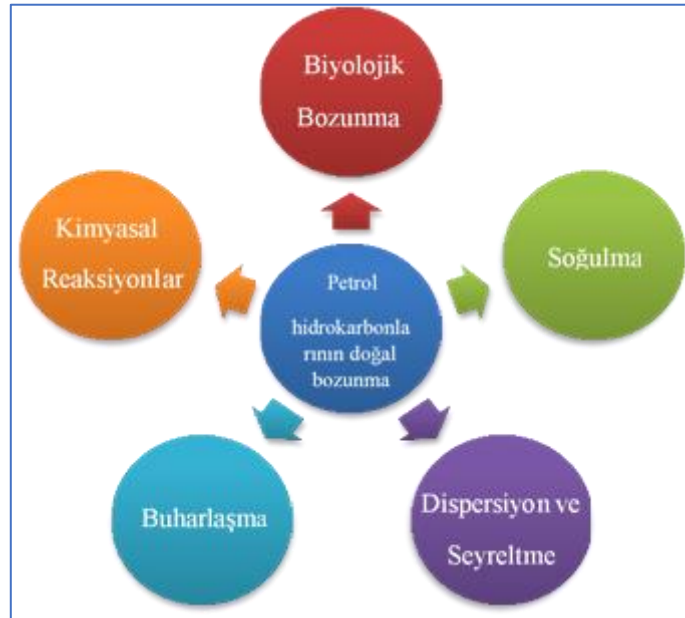
Yağın damıtma özellikleri uçuculuğunu tanımlar. Bir yağın sıcaklığı yükseldikçe, farklı bileşenler birbiri ardına kaynama noktasına ulaşır ve buharlaşır. Damıtma özellikleri, belirli sıcaklık aralıkları içinde damıtılan ana yağın oranları olarak ifade edilir. Bazı yağlar, yüksek sıcaklıklarda bile kolayca damıtılmayan mumsu veya asfaltelik kalıntılar içerir. Bunların ortamda uzun süreler boyunca devam etmesi muhtemeldir (ITOPF, 2002). Örneğin, benzinin %70 'i 100 °C 'de kaynarken, bir ham petrolün yalnızca yaklaşık %5 'i ve hatta Bunker C 'nin daha da küçük bir miktarı bu sıcaklıktakaynayacaktır. Damıtma fraksiyonları, yağın diğer fiziksel özelliklerinin yanı sıra bileşim ile güçlü bir şekilde ilişkilidir (Fingas, 2000).

### 2.1.2.9 Doğal bozunma

Doğal bozunma süreçleri, uygun koşullar altında, alıcı ortamdaki kirlenici maddelerin kütlelerini, toksisitesini, hareketliliğini, hacmini veya konsantrasyonunu azaltmak için insan müdahalesi olmadan hareket eden çeşitli fiziksel, kimyasal veya biyolojik işlemleri içerir. Bu süreçler, biyolojik bozunma; dağılım; seyreltme; içine çekme; buharlaşma; ve kirlenici maddelerin kimyasal veya biyolojik stabilizasyonu, dönüşümü

veya imhası gibi ayrışma süreçlerini içerir (USEPA, 1999a). Doğal bozunmaya katkıda bulunan ayrışma süreçleri aşağıdaki bölümde açıklanmaktadır.

Doğal bozunma (arıtma yok- müdahale olmadan kurtarma), müdahale teknikleri doğal arıtmayı hızlandırmadığında veya güvenlik husuları müdahale personelini riske attığında, aktif temizleme tekniklerinin çevrenin doğal olarak artmasını sağlamaktan daha fazla hasara neden olacağı uygun bir dökülme müdahale seçeneğidir. Şekil 2.1 alıcı ortamdaki petrol hidrokarbonlarının doğal bozunmasına katkıda bulunan ilgili süreçleri göstermektedir



Şekil 2.1 Petrol hidrokarbonlarının doğal bozunma süreçleri (USEPA, 1999a)

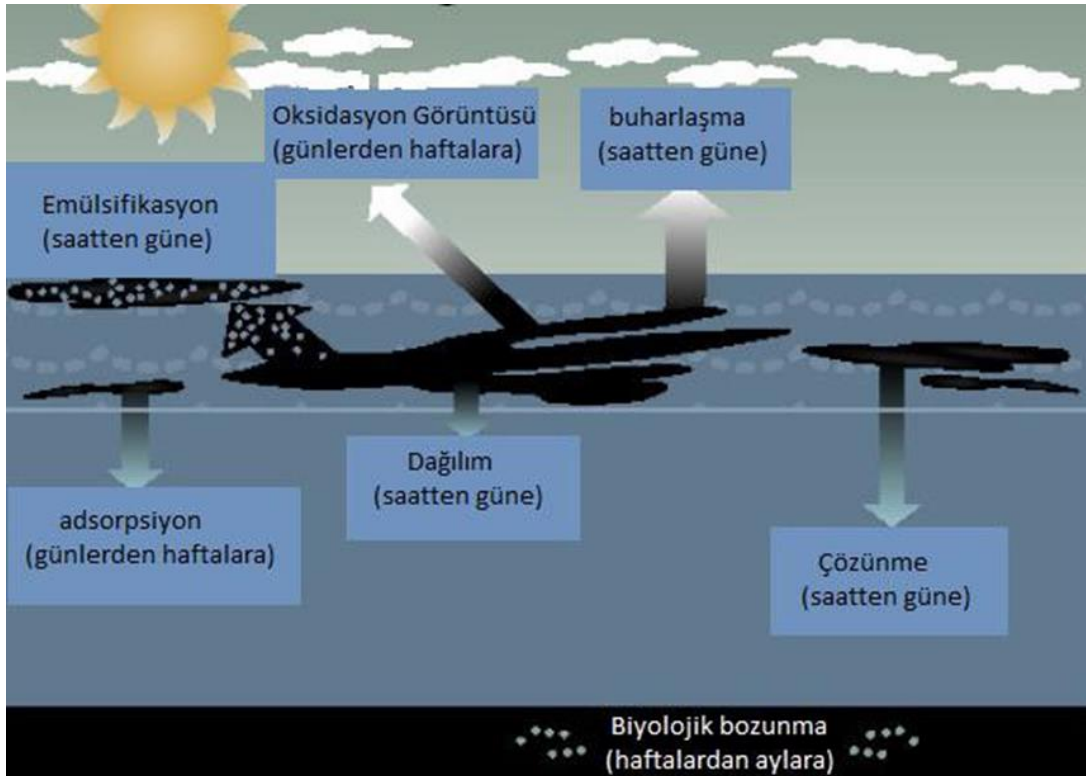
Doğal bozunma, düşük konsantrasyonlarda kalıcı olmayan petrol ile kirlenmiş, halkın sınırlı kullanımı olan kıyı şeridi bölgelerinde kullanım için tercih edilen bir müdahale

seçeneği haline gelmiştir (Lee vd., 2003). Buharlaşma, çözünme ve biyolojik bozunmanın doğal ayrışma süreçleri, serbest bırakıldıktan sonraki ilk 72 saat içinde dökülen petrolün %30 'a varan oranda uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Page vd., 2002).

### 2.1.3 Doğal Bozunmaya Katkıda Bulunan Ayrışma Süreçleri

Deniz ortamına giren petrol, olumsuz ve yayılan süreçlerle taşınması sırasında çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşümlerden geçer. Petrolün çevrede dağılmasına ve nihai olarak uzaklaştırılmasına yol açan bu fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler toplu olarak hava koşullandırma süreçleri olarak adlandırılır (French-McCay, 2004).

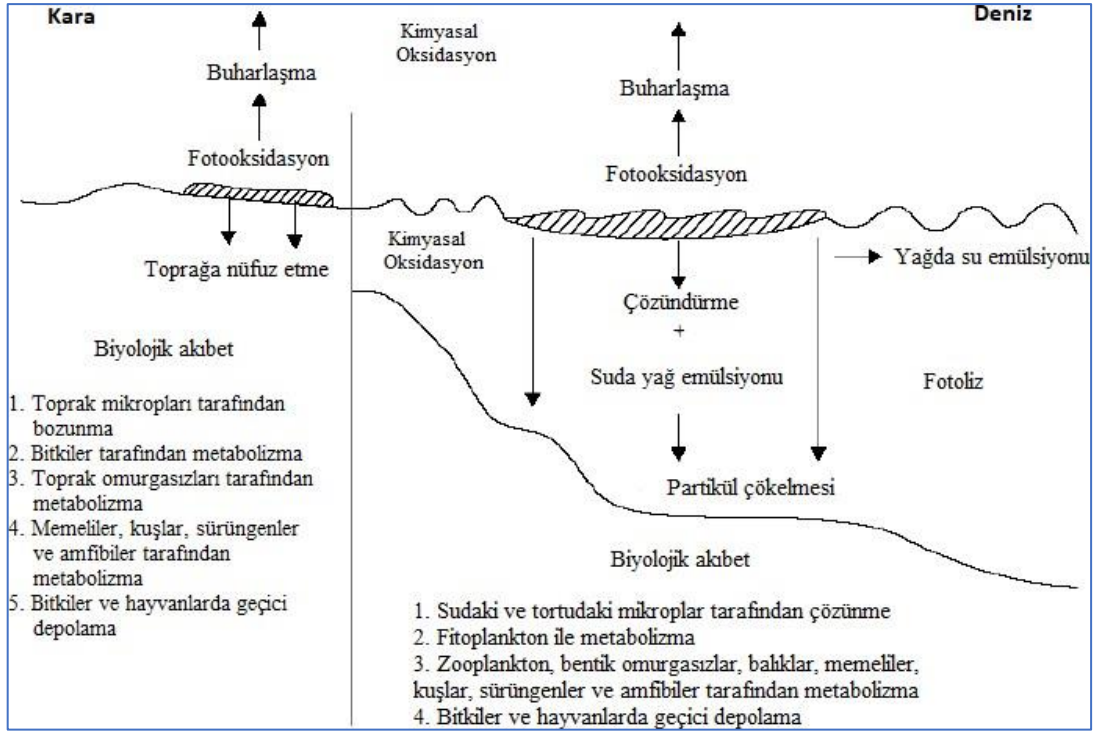
Etkiyi değerlendirmek, çevresel zararı tahmin etmek ve etkili restorasyon stratejileri geliştirmek için hava etkisiyle aşınma süreçlerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması gerekir. Şekil 2.2, akaryakıt dökülmelerini etkileyen süreçleri gösterir.



Şekil 2.2 Akaryakıt dökülmelerini etkileyen süreçler (NOAA, 2002)

Şekil 2.3, hem kara hem de deniz ortamındaki petrol sızıntılarının kimyasal ve

biyolojik kaderini göstermektedir. Yayılma, buharlaşma, dispersiyon, emülsifikasyon ve çözünme, bir sızıntının erken aşamalarında en önemlileriyken, oksidasyon, sedimentasyon ve biyolojik bozunma, petrolün nihai kaderini belirleyen daha uzun vadeli süreçlerdir. Denizdeki bir kaygan tabakanın ömrü boyunca bir petrolün değişen özelliklerini tahmin etmeye çalışırken, hava etkisiyle aşınma süreçlerinin etkileşim tarzının anlaşılması önemlidir.



Şekil 2.3 Hem kara hem de deniz ortamındaki petrol sızıntılarının kimyasal ve biyolojik akıbeti (Albers, 2003)

### 2.1.3.1 Dağılım

Doğal dağılım, ince yağ damlacıkları dalga hareketi veya türbülans ile su kolonuna aktarıldığında meydana gelir. Küçük yağ damlacıkları (20 µm veya 0,020 mm'den az) suda nispeten kararlıdır ve uzun süre bu şekilde kalacaktır. Büyük damlacıklar yükselme eğilimindedir ve daha büyük damlacıklar (100 µm'den fazla) su sütununda birkaç saniyeden fazla kalmaz. Doğal dağılım hem petrol özelliklerine hem de deniz enerjisi miktarına bağlıdır. Bunker C veya ağır ham petrol gibi ağır yağlar doğal olarak önemli ölçüde dağılmayacaktır. Halbuki hafif ham maddeler ve dizel yakıt, doymuş içerik yüksek ve asfalten ve reçine içerikleri düşükse önemli ölçüde dağılabilir (Fingas, 2000).

### **2.1.3.2 Çözünme**

Çözünme süreci boyunca, yağın en çözünür bileşenlerinden bazıları, kaygan tabakanın altındaki suda kaybolur. Bunlar, genelde reçineler olarak kategorize edilen bazı düşük moleküler ağırlıklı aromatikleri ve bazı polar bileşikleri içerir. Çözünmenin önemi, çözünür aromatik bileşiklerin, özellikle balıklar ve diğer su canlıları için toksik

olmasıdır. Sığ suda büyük miktarda çözünür aromatik bileşen içeren bir petrol dökülmesi meydana gelirse ve yüksek lokalize bileşik konsantrasyonu yaratırsa, o zaman önemli sayıda suda yaşayan organizmalar öldürülebilir (Fingas, 2000).

### **2.1.3.3 Buharlaşma**

Buharlaşma, dökülmeden sonra su veya karada kalan petrol miktarı üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Birkaç günlük bir süre boyunca, benzin gibi hafif bir yakıt donma noktasının üzerindeki sıcaklıklarda tamamen buharlaşırken, daha ağır Bunker C yağının yalnızca küçük bir yüzdesi buharlaşır. Bir yağın buharlaşma hızı, öncelikle petrolün uçuculuğuna bağlıdır. Buharlaşmanın yaklaşık %80'i bir dökülmeden sonraki ilk birkaç gün içinde gerçekleşir (Fingas, 2000).

### **2.1.3.4 Yayılma**

Suya bir yağ döküldükten sonra yağ, su yüzeyine yayılma eğilimindedir. Bu özellikle çok ince tabakalar oluşturan benzin, dizel yakıt ve hafif ham petroler gibi daha hafif ürünler için geçerlidir. Daha ağır çamurlar ve Bunker C, birkaç milimetre kalınlığında kaygan yüzeylere yayılmıştır. Ağır yağlar ayrıca katran topları ve katran matları oluşturabilir ve bu nedenle aşamalı inceltme aşamalarından geçmeyebilir. Yağ, rüzgâr ve su akımlarının tamamen yokluğunda bile su yüzeyine yatay olarak yayılır. Bu yayılmaya, yerçekimi kuvveti ve petrol ile su arasındaki ara yüzey gerilimi neden olur. Petrolün viskozitesi bu kuvvetlere karşı çıkar. Zaman geçtikçe yer çekiminin petrol üzerindeki etkisi azalır, ancak ara yüzey geriliminin kuvveti yağı yaymaya devam eder. Bu kuvvetler arasındaki geçiş, dökülme meydana geldikten sonraki ilk birkaç saat içinde gerçekleşir (Fingas, 2000).

### 2.1.3.5 Emülsifikasyon

Emülsifikasyon, bir sıvının küçük damlacıklar şeklinde diğerine dağıtılması işlemidir. Emülsiyon oluşum mekanizması henüz tam olarak anlaşılmamıştır, ancak muhtemelen deniz enerjisinin, yaklaşık 10 ila 25 µm boyutundaki küçük su damlacıklarının petrole girmeye zorlanmasıyla başlar. Yağ sadece hafif viskoz ise, bu küçük damlacıklar yağı hızlı bir şekilde terk etmeyecektir. Öte yandan, yağ çok viskoz ise, damlacıklar yağa

önemli ölçüde girmeyecektir. Herhangi bir stabiliteye sahip emülsiyonların oluşması için gerekli koşullara ancak bir buharlaşma süresinden sonra ulaşılabilir. Buharlaşma, düşük moleküler ağırlıklı aromatiklerin miktarını düşürür ve viskoziteyi kritik değere yükseltir. Emülsiyon oluşumu, bir petrol sızıntısında önemli bir olaydır. Birincisi ve en önemlisi, dökülmenin gerçek hacmini önemli ölçüde artırır. Her türden emülsiyon yaklaşık %70 su içerir ve bu nedenle emülsiyonlar oluştuğunda dökülen petrolün hacmi üç kattan fazla olur (Fingas, 2000).

Bir ham dökülme, açık deniz hareketi nedeniyle tek bir günde %40 su emülsiyonu haline gelebilir. 5 gün içinde bu oran %80'e çıkabilir. Artan kesme hızları ve etkisi, su damlası boyutunu azaltır ve emülsiyon stabilitesini artırır. Emülsiyonların serbest su ile pompalanması, bu şekilde oluşan yağ emülsiyonlarında %98'e kadar su ile sonuçlanabilir (Liu, 1999).

### 2.1.3.6 Oksidasyon

Oksidasyon, yağ su ile temas ettiğinde ve oksijen, suda çözünür bileşikler üretmek için yağ hidrokarbonları ile birleştiğinde meydana gelir. Bu işlem, çoğunlukla kenarlarındaki petrol tabakalarını etkiler. Kalın tabakalar sadece kısmen oksitlenerek katran topları oluşturabilir (USEPA, 1999a).

Fotooksidasyon, bir yağın bileşimini değiştirebilir. Güneşin bir yağ tabakası üzerindeki etkisi, oksijen ve karbonların birleşip reçine olabilecek yeni ürünler oluşturmasına neden olduğunda ortaya çıkar. Reçineler bir şekilde çözünür olabilir ve suda çözülebilir veya yağda su emülsiyonlarının oluşmasına neden olabilir. Fotooksidasyonun özellikle yağları nasıl etkilediği tam olarak anlaşılmamıştır, ancak

bazı yağlar işleme karşı hassas iken diğerleri değildir. Çoğu petrol için, fotooksidasyon, dökülme sonrasında kaderini veya kütle dengesini değiştirmek açısından önemli bir süreç değildir (Fingas, 2000).

### **2.1.3.7 Biyolojik bozunma**

Çok sayıda mikroorganizma, petrol hidrokarbonlarını bozabilir. Pek çok bakteri, mantar ve maya türü, bir gıda enerji kaynağı olarak petrol hidrokarbonlarını metabolize eder. Mikroorganizmalar tarafından metabolize edilen hidrokarbonlar genellikle oksitlenmiş bir bileşiğe dönüştürülür. Biyolojik bozunma ürünlerinin sucul toksisitesi bazen ana bileşiklerinkinden daha fazladır. Biyolojik bozunma oranı, özellikle yaklaşık 12 ila 20 karbon içeren doymuş sularda en yüksektir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip aromatikler ve asfaltenler biyolojik olarak çok yavaş parçalanırlar. Biyolojik bozunma hızı da büyük ölçüde oksijen mevcudiyetine bağlıdır. 1 L petrolü tamamen bozmak için yaklaşık 400.000 L deniz suyundaki tüm çözünmüş oksijeni alacağı tahmin edilmektedir. Bozunma hızı aynı zamanda nitrojen ve fosfor gibi besin maddelerinin varlığına da bağlıdır (Fingas, 2000).

Bir su ortamındaki bir petrol sızıntısının biyolojik olarak parçalanması, esasen petrolü parçalayan bakterilerin hızlı bir şekilde artması ve buna eşlik eden oksijen talebiyle birlikte büyük bir heterotrofik olaydır. Balıklar ve omurgasızlar için potansiyel olarak ölümcül bir anoksik ortama akın eder (Johnson ve Romanenko, 1998).

### **2.1.3.8 Sedimentasyon**

Sedimentasyon, petrolün denizin dibinde veya başka bir su kütlelerinde biriktirilmesi işlemidir. Çökeltme, yağ damlacıkları su kolonundaki mineral madde ile etkileşime girdikten sonra sudan daha yüksek bir yoğunluğa ulaştığında meydana gelir. Petrol dipte olduğunda, genellikle diğer tortularla kaplanır ve çok yavaş bozulur. Kıyışeritleri üzerindeki petrol tabakaları ve petrol bazen su sütununda asılı duran mineral ince parçalarla etkileşime giriyor ve bu şekilde petrol su sütununa aktarılıyor. Yağ bağlı mineral parçacıkları sudan daha ağır olabilir ve tortu veya yağa ayrılıp yeniden yüzebileceğinden dibe batabilir (Fingas, 2000).

## 2.2 Petrol Sızıntıları

Deniz ortamına giren petrol ürünleri ve yağlar, bileşimlerine ve konsantrasyonlarına göre farklı etkilere sahiptir. Petrol kirliliği çevre koşullarını değiştirir ve şu şekilde çevrilebilir:

- Çevrenin kimyasal bileşiminin dönüşümleri ve fiziksel özelliklerindeki değişiklikler,
- Deniz biyokütlesi besin sermayesinin yok edilmesi,
- İnsan sağlığına üzerine etkisi,
- Çevresel biyolojik dengedeki değişiklikler (Pinho vd., 2004).

En viskoz no6 yağları, kaygan tabakalar oluşturmak yerine döküldüklerinde genellikle ayrı parçalara ve katran toplarına ayrılacaktır. Sıyırıcılar ve vakum pompaları ile petrolün geri kazanımı, dökülmenin erken döneminde çok etkili olabilir. Bu viskoz yağın çok azını su kolonuna dağılması muhtemeldir.

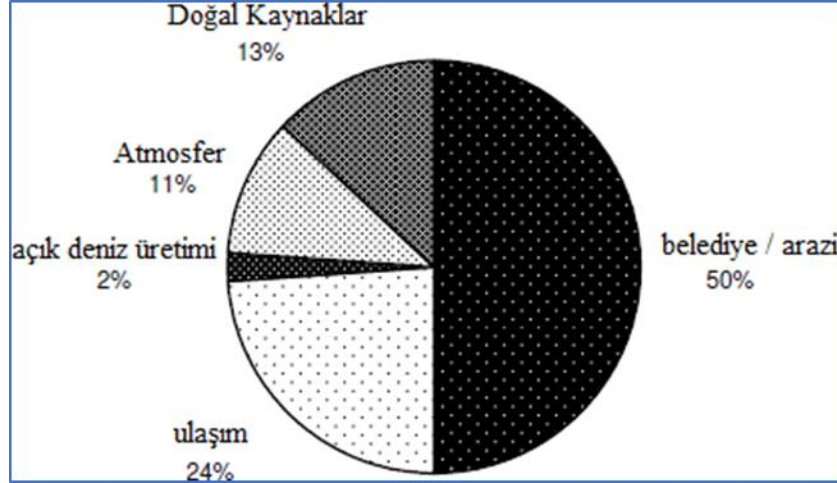
Su ortamında bir petrol sızıntısı, ekosistemin sağlığını, canlılığını ve genel refahını etkileyebilecek üç tür stres faktörünü (fiziksel, fizyolojik ve toksikolojik) hemen ortaya çıkarır (Alexander, 1999).

Bunker C Akaryakıtı, kalıcı bir yağdır; dökülmenin ilk saatlerinde yalnızca %5-10'unun buharlaşması beklenir. Sonuç olarak, petrol, rüzgarlar ve akıntılar tarafından saçılmış katran topları şeklinde yüzlerce mil taşınabilir. Katran toplarının çapı birkaç metreden birkaç santimetreye kadar değişecektir ve görsel olarak veya uzaktan algılama teknikleriyle tespit edilmesi çok zor olabilir. Böylece, dökülen petrol yüzebilir, su sütununda asılı kalabilir veya batabilir. Su yoğunluğundaki küçük değişiklikler, petrolün batacağını veya yüzeceğini belirleyebilir. Yüksek tortulu bir ortamda (nehirler, sahiller) yüzen petrol, tortu topladığında potansiyel olarak batabilir ve bu da yeraltı katranları veya katranlarla sonuçlanabilir. Bu yağlar bazen bir emülsiyon oluşturabilir, ancak genellikle yavaş yavaş ve birkaç gün sonra oluşur.

Yüksek viskozitesi nedeniyle, karaya vuran petrol, çökeltilere nüfuz etmek yerine yüzeyde kalma eğilimindedir. Işık birikintileri genellikle yükselen gelgit hattında bir "küvet halkası" oluşturur; sahilde yoğun birikimler oluşabilir. Kıyı şeridi temizliği, petrol havaya uçmadan önce çok etkili olabilir, daha yapışkan hale gelebilir. Bu ağır yağların doğal bozunma oranları çok yavaştır (Irwin, 1997). Bir petrol sızıntısından çevrenin geri kazanılması uzun yıllar alabilir. Bu nedenle bir kazara dökülmeden sonra bu alanların hızlı bir şekilde temizlenmesi için önemli bir teşvik vardır, ancak çabalar pahalı ve kendi başına yıkıcı olabilir (Page vd., 2002).

### **2.2.1 Petrol Sızıntısı İstatistikleri**

Büyük miktarlarda petrol ürünlerinin büyük mesafelerdeki hareketi genellikle su üzerindedir. Bu kadar büyük miktarların taşınmasında yanlış kullanım ve kazalar kaçınılmazdır (API, 2000). Dünya çapındaki petrol sızıntısı kaynakları Şekil 2.4 'te gösterilmektedir. Denizlere dökülen petrolün yarısı, genellikle atık sudan olmak üzere kara kaynaklı kaynaklardan petrol ve yakıtın akmasıdır. Çoğu yağlama yağı, genellikle doğrudan denize boşaltılan atık suya karışır. Denize dökülen petrolün yaklaşık %24 'ü tankerler, yük gemileri, mavnalar ve diğer gemileri içeren nakliye sektöründen geliyor. Doğal petrol kaynakları, girdinin yaklaşık %11 'ini oluşturmaktadır. Doğal kaynaklar, okyanus tabanındaki yüzeye ulaşan petrol taşıyan tabakalardan birçok doğal "sızıntıyı" içerir. Denizdeki petrol kirliliğinin %13 'ünü atmosferik kaynaklar oluşturmaktadır. Bu kirlilik, havadaki hidrokarbonların çeşitli kaynaklardan ve verimsiz yanma gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.4 Denizlere dökülen petrol kaynakları (Fingas, 2000)

Dünya çapında denize dökülen petrolerin çoğu yakıtlar (%48) ve ardından ham petrolerdir (%29). Yakıtlar, öncelikle Bunker yağları ve dizel gibi yakıtlarla karıştırılmış Bunker yağlarından oluşan ara yakıt yağlarından (IFO) oluşur. Gemilerden petrol sızıntılarının önde gelen nedeni karaya oturmak (%26) ve ardından

(%22) ile çarpışma geliyor. Kazara meydana gelen petrol dökülmelerinin diğer bazı nedenleri, patlama / yangın (%9), çarpma (%9) ve batma (%7), insan hatası (%5) ve en az dökülmeye neden olan mekanik arızadır (%2) (Fingas, 2000).

Tüm yeni inşa edilmiş büyük tankerler çift gövdelidir. 1970 'lerin sonlarında yılda ortalama 400.000 tonun üzerinde olan gemi kaynağı kirliliği, %93'lük bir düşüşle 2000-2005 yılları arasında yılda ortalama 27.000 ton olmuştur (ITOPF, 2006).

Son 40 yılda tankerlerin neden olduğu en büyük petrol sızıntıları 1979 'da Atlantic Empress gemisinden deniz ortamına 287.000 ton petrol sızıntısına neden olmuştur. Öte yandan, istatistiklere göre 1991 yılında yaşanan Körfez Savaşı Petrol Sızıntısı, Basra Körfezi'ne 780.000 – 1500.000 ton ham petrolün dökülmesine neden olmuştur. Ayrıca Ixtoc I Oil Well, 1979'dan 1980'e kadar Meksika Körfezi'ne 454.000- 480.000 ton ham petrol sızıntısına neden olmuştur.

### 2.2.2 Petrol Sızıntısı Temizleme

Suya dökülen petrol nadiren tamamen kontrol altına alınır ve geri kazanılır ve bir kısmı

sonunda kıyı şeridine ulaşır. Kıyı şeridi alanlarını temizlemek, denizde çevreleme ve kurtarma operasyonlarını yürütmekten daha zor ve zaman alıcıdır. Petrolün bazı kıyı şeridi türlerinden fiziksel olarak uzaklaştırılması, petrolün doğal süreçlere bırakılmasına kıyasla daha fazla ekolojik ve fiziksel hasara neden olabilir. Kullanılan temizleme yönteminin türünü etkileyen faktörler arasında dökülen petrolün türü, kıyı şeridinin jeolojisi ve su akış hızı ve bölgedeki biyolojik toplulukların türü ve hassasiyeti bulunmaktadır.

Doğal temizleme süreçleri genellikle bir petrol tabakasının kıyı şeridine ulaşmasını önlemek için çok yavaş olduğundan, tabakayı sudan çıkarmak için aktif önlemler gerekebilir. Bu işlemler, petrolün kıyı şeritlerine ulaşmasını önlemek için açık sudan petrolün mekanik olarak çıkarılmasını ve doğal temizleme işlemlerini geliştirmek için kaygan tabakaya malzeme eklemeyi içerir (Reis, 1996).

Dökülme ile kirlenmiş sahil şeritlerine verilen hasar ve diğer tehdit altındaki alanlara yönelik tehlikeler, çevreleme ve kurtarma ekipmanının zamanında ve uygun kullanımı ile azaltılabilir. Yukarıda tartışılan faktörlere bağlı olarak temizleme amacıyla farklı bireysel yöntemler veya bunların bir kombinasyonu uygulanabilir. Uygulanan yöntemler şunları içerebilir (USEPA, 1999b):

✓ Mekanik Muhafaza

- Boom'lar
- Skimmerlar
- Sorbentler

✓ Kimyasal ve Biyolojik Arıtma

- Dispersiyon ajanları
- Biyolojik ajanlar,

## ✓ Yerinde Yakma

Bir petrol sızıntısının sınırlandırılması, petrolün belirli bir alana yayılmasını önlemek, geri kazanılabileceği veya arıtılabileceği başka bir alana yönlendirilmesi veya toplanabilmesi için petrolün yoğunlaştırılması sürecini ifade eder. Yanmış veya başka şekilde tedavi edilmiş. Bomlar, su üzerine dökülen petrolü kontrol altına almak için temel ve en sık kullanılan ekipmandır. Bom, petrolün su üzerindeki hareketini durdurmak veya yönünü değiştirmek için tasarlanmış yüzer bir mekanik bariyerdir. Bomlar, su hattının üstünde ve altında uzanan kısımları olan dikey bir perdeyi andırır ve petrolü çevrelemek ve yayılmasını önlemek, limanları, koyları ve biyolojik olarak hassas alanları korumak, petrolü geri kazanılabilecek veya arıtılabilecek alanlara yönlendirmek için kullanılır ve yağın konsantre edilmesi ve süzgeçlerin kullanılabilmesi için eşit bir kalınlığın muhafaza edilmesi veya yerinde yakma gibi diğer temizleme tekniklerinin uygulanabilmesidir. Bir engelin performansı ve petrol tutma yeteneği su akıntılarından, dalgalardan ve rüzgarlardan etkilenir. Tek başına veya kombinasyon halinde, bu kuvvetler genellikle bom arızasına ve yağ kaybına yolaçar.

Sıyırıcılar, yağı su yüzeyinden çıkarmak için tasarlanmış mekanik cihazlardır. Bir deniz süpürücüsünün etkinliği, topladığı yağ miktarının yanı sıra yağla toplanan su miktarına göre derecelendirilir. Geri kazanılan petrolden suyu çıkarmak, ilk geri kazanıma kadar zor olabilir. Etkinlik, dökülen petrolün türü, petrolün viskozite gibi özellikleri, kaygan tabakanın kalınlığı, deniz koşulları, rüzgar hızı, ortam sıcaklığı ve buz veya moloz varlığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Sorbentler, bir dökülmenin son temizliği için veya çok küçük dökülmelerde kullanılır. Plastik gibi sentetik malzemeler, turba yosunu gibi organik malzemeler veya kil gibi inorganik malzemeler olabilirler. Sorbentler, emilim veya adsorpsiyon yoluyla yağı geri kazanan malzemelerdir. Petrol sızıntısı temizliğinde önemli bir rol oynarlar ve suya veya karaya dökülen petrol sızıntılarının son izlerini temizlemek için kullanılırlar. Petrolün özel olarak hazırlanmış kimyasallarla muamele edilmesi, petrol sızıntılarıyla başa çıkmak için başka bir seçenektir.

Dağıtıcı, su kolonunun üst tabakası boyunca "dağılan" küçük yağ damlacıklarının

oluşumunu teşvik eden kimyasal dökülme muamele maddelerini etiketlemek için kullanılan yaygın bir terimdir. Dispersanlar yüzey aktif maddeler, sabunlar ve deterjanlardakiler gibi kimyasallar içerir ve hem suda çözünür hem de yağda çözünür . Bir dispersantın etkinliği, su kolonuna koyduğu yağ miktarı ölçülerek ve su yüzeyinde kalan yağ miktarı ile karşılaştırılarak belirlenir. Dağıtıcılar, bir petrol tabakasını kimyasal olarak dağıtacak şekilde tasarlanmıştır, böylece petrol su sütununa girerek sahil şeritlerinde karaya oturmak için fırsatları en aza indirir. Denizde kimyasal olarak dağılmış petrole (CDO) dalga enerjisi eklendikçe, kaygan tabaka su sütununa dağılan küçük yağ damlacıklarına bölünür. Bir petrol tabakasının açık sularda hızlı bir şekilde dağılması, ekonomik açıdan bakıldığında, petrol karaya ulaştığında mekanik sahil şeridi temizlemesinden neredeyse her zaman daha az maliyetlidir. Dalga hareketi, bu küçük damlacıkları, yeniden yüzeye çıkmanın veya tortular üzerinde biriktirilmenin aksine, su sütununda asılı tutabilir. Ayrıca dağıtıcılar, çok sayıda küçük yağ damlacıkları açısından daha fazla yüzey alanı oluşturarak yağın biyolojik olarak kullanılabilirliğini artırabilir, bu da yağın daha fazla biyolojik bozunmasına izin verir (Page vd., 2002).

Biyolojik bozunma ajanları, öncelikle çevrede petrolün biyolojik olarak parçalanmasını hızlandırmak için kullanılır. Öncelikle kıyı şeritlerinde veya karada kullanılırlar. Yüksek derecede seyreltme ve petrolün hızlı hareketi nedeniyle denizde kullanıldıklarında etkili değildirler.

Yerinde yakma, petrolün dökülme sahasında veya yakınında kontrollü olarak yakılmasını içeren bir petrol sızıntısı temizleme tekniğidir. Bu tekniğin en büyük avantajı, büyük miktarlarda petrolü geniş bir alandan diğer tekniklere göre daha kısa sürede temizleme potansiyelidir. En büyük dezavantaj, üretilen büyük siyah duman ve ondan kaynaklanan toksik emisyonlardır (Fingas, 2000).

### 3. PETROL DÖKÜLMELERİNİN ETKİLERİ

Bir petrol sızıntısı meydana geldiğinde, bu dökülmenin ağır, uzun süreli biyolojik hasara neden olup olmayacağını birçok faktör belirler; hiç, az veya orta derecede hasar oluşabilir. Petrol sızıntı etkisine etkileyen faktörler (NRC, 1985):

- Yağ türü
- Yağ dozajı ve etki alanı
- Coğrafi konum
- Oşinografik koşullar
- Meteorolojik koşullar
- Sezon

Toksik etkiler, toksinin bir organizma üzerindeki etki oranını ifade eden kronik veya akut olarak sınıflandırılır. Akut, organizmanın yaşam süresiyle ilişkili olarak kısa bir maruz kalma süresi içinde toksik etkilerin meydana geldiği anlamına gelir. Kronik toksisite, genellikle metabolizma, büyüme, üreme veya hayatta kalma yeteneği gibi şeylerde meydana gelen değişikliklerle ilgili olan uzun vadeli etkileri ifade eder (Fingas, 2000).

Yeni motor yağı, suda yaşayan organizmalara yönelik kısa vadeli (akut) toksisite için daha fazla endişe kaynağı olan daha yüksek oranda taze ve daha hafif (genellikle daha uçucu ve suda çözünür ve daha hafif) hidrokarbonlar içerirken, kullanılmış motor yağı daha fazla metal içerir ve kanserojenlik de dahil olmak üzere kronik (uzun vadeli) tehlikelere katkıda bulunacak ağır polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) içerir. Kullanılmış yağda birkaç PAH konsantrasyonu (taze) yağlama yağına göre çok daha yüksek olmasına rağmen, yeni yağlama yağları yine de birçok tehlikeli PAH içerir. Yeni petrollerdeki bazı daha hafif, daha uçucu ve suda çözünür bileşiklerin (benzenler, toluen, ksilenler gibi) bazılarının uzun vadeli potansiyel tehlikeleri, yeraltı

sularının kirlenmesini içerecektir. Uzun vadeli etkiler, yeni yağların PAH'lar, alkil PAH'lar ve alkil benzen(ksilen gibi) bileşenleri ile ilişkili potansiyel bir sorundur. PAH'lar ağırlık olarak yeni yağların büyük bir yüzdesini oluşturmasa da, yeni yağlama yağlarında bazı PAH'lar bulunmaktadır. Göreceli kalıcılıkları ve çeşitli kronik etkiler için potansiyelleri nedeniyle, PAH'lar (ve özellikle alkil PAH'lar), kirlenmiş topraklarda, tortularda ve yeraltı sularında yeni petrolerin uzun vadeli (kronik) tehlikelerine katkıda bulunabilir. Yeni motor yağı, suda yaşayan organizmalar için kısa vadeli (akut) toksisite için daha fazla endişe kaynağı olabilecek taze ve daha hafif hidrokarbonlar içerirken, kullanılmış motor yağı, kronik (uzun) terim) kanserojenlik dahil tehlikeler oluşturabilir. Önem arz eden metaller arasında kurşun; ve genellikle daha az derecede çinko, krom, baryum ve arsenik. Aromatikler, petrol ürünlerinin en akut toksik bileşeni olarak kabul edilir ve ayrıca kronik ve kanserojen etkilerle ilişkilendirilir. Aromatikler genellikle sahip oldukları halkaların sayısı ile ayırt edilirler ve bunlar birden beşe kadar değişebilir. Daha hafif, mono-aromatik (tek halka) bileşikler arasında benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenler bulunur. Atık karter yağı, % 30'a kadar aromatik dahil olmak üzere birçok toksik bileşen içerir. Bunker C Akaryakıtı, sahillerde aylarca yıllarca kalabilir. Yüzen No. 6 akaryakıtın olumsuz etkileri, öncelikle su yüzeyinde yaşayan yaban hayatının kaplanması, gelgit organizmalarının boğulması ve uzun vadeli tortu kirliliği ile ilgilidir. 6 numaralı akaryakıtın, su kolonu organizmaları için 2 numaralı akaryakıt gibidaha hafif yağlar kadar akut toksik olması beklenmemektedir. Doğrudan ölüm oranları, deniz kuşları, su kuşları ve kürklü deniz memelileri için yüksek olabilir, özellikle popülasyonların kuş göçleri veya deniz memelilerinin nakliyesi gibi küçük alanlarda yoğunlaştığı yerlerde. Öte yandan, kıyı kuşları için doğrudan ölüm oranları genellikle daha düşüktür çünkü nadiren suya girerler. Petrol kordonlarının olduğu ve devam ettiği gelgit ortamlarında beslenen kıyı kuşları, kirlenmiş veya azalan av popülasyonundan ölümcül olmayan etkiler açısından daha yüksek risk altındadır (Irwin, 1997).

### **3.1 Fiziksel Çevre Üzerindeki Etkile**

Su yüzeyine yayılan bir yağ filmi, deniz biyolojik döngüleri için gerekli olan hava / deniz alışverişini önler. Böylece (IMO / UNEP, 1995);

- Oksijen yenilenmesini azaltır,
- Güneş ışınlarının önüne geçer, böylece fotosentezi engeller,
- Sıcaklıkta bir artışa neden olur ve oksijen tüketen mikroorganizmaların çoğalmasına yardımcı olur.

### **3.2 Biyolojik Çevre Üzerindeki Etkiler**

Birçok tatlı su biyotası, tuzlu su muadillerine benzer şekilde petrole tepki verir. Petrol tatlı suda daha az çözünür olsa da, bu büyük ölçüde birçok tatlı su kütlelerinin okyanuslardan çok daha sığ olması gerçeğiyle dengelenir. Petrolün çevre üzerindeki etkileri çeşitli ve karmaşıktır. Bazıları hemen, diğerleri daha uzun bir süre boyunca ortaya çıkar. Biyolojik çevre için, petrol dökülmelerinin neden olduğu toksisite, neden-sonuç ilişkisindeki en önemli faktör olarak adlandırılabilir (IMO / UNEP, 1995).

Balıklar Yağları doğrudan temas edebilir ve solungaçlarını kirletebilir; su sütunu, yumurtaları, larvaları tarafından emilebilen toksik ve uçucu yağ bileşenleri içerebilir. Bir dökülmeye müdahale etmek için dağıtıcılar gibi kimyasallar kullanılırsa, su kolonundaki yağkonsantrasyonunu artırarak balıkların ve kabuklu deniz hayvanlarının lekelenme potansiyeli artabilir (EPA, 1999).

Memeliler dökülen petrole duyarlılığı oldukça değişkendir. Hasar miktarı, kürk ve tüylerin sıcak kalması için ne kadar önemli olduğuyla doğrudan ilişkili görünmektedir, buna termoregülasyon denir (EPA, 1999).

Kuşlar özellikle su ortamında petrol dökülmelerinden etkilenen en görünür biyotadır. Kuşlar, su veya sahil şeritleri üzerindeki tabakalarla temas ettiğinde petrol tüyleri kirletir. Deniz kuşları için bu özellikle tehlikelidir çünkü tüyleri yağlı olduğunda yalıtım ve kaldırma özellikleri azalır. Bir kuş petrole temas ettiğinde, özellikle denizde vücut ısını hızla kaybeder ve ölüme neden olabilir.

Omurgasızlar su kütlelerinin altındaki çevreye atıfta bulunur ve plankton, balık ve diğer türleri içerir. Bentik türler, dip çökeltilerde büyük miktarlarda petrol biriktiğinde

öldürülebilir. Bu, sedimentasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkabilir (EPA, 1999).

### **3.3 İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkiler**

Petrol ürünlerinin solunması veya yoğun yutulması durumunda doğrudan zehirlenmenin yanı sıra, petrolle temas halindeki bazı deniz hayvanlarının (balıklar, ve kabuklu deniz hayvanları) tüketimi kümülatif etkiler yoluyla insan sağlığı için tehlikeli olabilir. Bununla birlikte, çoğu zaman, kirliliğin zararlı etkileri ekonomik ve ekolojik zararlar yoluyla dolaylı olarak hissedilir (IMO / UNEP, 1995):

- Biyolojik kaynakların zarar görmesi: deniz florası ve faunası, dolayısıyla belirli denizcilik faaliyetlerini engelleme,
- Tesislerin tahrib edilmesi ve turizme darbe,
- Deniz suyunun kalitesinin düşmesi.

## **4. MATERİYAL METOD**

### **4.1 Metod**

Deniz Suyunda TPH:

Numuneler 1 litrelik cam şişeler ile toplandı, her bir numunenin içine 5 ml HCl ekleyerek 4°C derecede saklandı. Numunelerin pH 2 veya 2'den daha düşük olana kadar kontrol edildi ve gerektiğinde HCl eklendi. Numuneler istenilen PH'e geldiğinde ayırma hunisine döküldü ve 30 ml florokarbon-113 eklendi. Şişenin iç duvarlarını yıkamak için çalkalandı ve oluşan solventi ayırma hunisine döküldü. Solventin katmanları ayrılana kadar şiddetli şekilde çalkalandı. Çözünen katmanı 100 ml'lik bir filtre kağıdı ile süzüldü. Bu işlemlerden sonra elde edilen solventleri kızılötesi spektrofotometrede  $3.200\text{ cm}^{-1} - 2.700\text{ cm}^{-1}$  taramaları yapıldı (EPA, 1978).

#### **4.1.1 Deniz Suyunda Ağır Metaller**

Numune hazırlaması: numuneleri iyice karışımını sağladıktan sonra 10 ml numuneden alındı ve 10 ml HNO<sub>3</sub>(sp gr 1.42) eklendi. Numunenin hacmi 2 ml'den daha az olana kadar bir ocakta ısıtıldı. Isıtma bittikten sonra kalan miktarı bir filtre kağıdı (2,5 µm) ile süzüldü, 10 ml HNO<sub>3</sub>(sp gr 1.42) eklendi ve saf su ile seyredildi. Numuneleri hazırladıktan sonra kalibre edilmiş ICP-AES cihazına enjekte edildi (ASTM INTERNATIONAL, C1111-04)

##### **4.1.1.1 Kum örneklerinde TPH**

Sahil kumundan numuneleri toplamak için 25 cm ve 100 cm derinliğinde Kazma aracını her defasında metanol ile temizleyerek çukurlar açıldı. Kum 4 kilogramlık numuneler alındı ve poli etilin poşetleri içinde muhafaza edildi. Laoratuvarında 3 hafta süresinde numuneler kurumasını bekletildi; sonrasında 2 mm'lik çapında bir elekten geçirildi. Numunelerden TPH almak için Clean up yöntemi kullanıldı; her bir numuneden 10 g alarak 185 ml'lik bir cam şişede koyuldu. Sonra nemi almak için her numuneye 5 g sodyum sulfat eklendi. Sonrasında 1 ml HCl 1:1 ekleyerek numunenin

güzelce karışması sağlandı. Karışımı sağladıktan sonra 100 ml Heksan ekleyip 60 dakika boyunca karıştırıcıda bırakıldı. Karıştırma bitiğinde numuneler 24 saat bekletildi. Ertesi gün numuneler 15 dk karıştırıldı ve tekrar 24 saat bekletildi. Son olarak numuneler Whatman 42 filtre kağıdı ile süzüldü. (EPA, 1978; Schwartz vd., 2012).

#### **4.1.1.2 Kum örneklerinde ağır metal**

Numuneleri topladıktan sonra her numune hazırlığında homojenliği elde etmek için iyice karıştırıldı ve 10USS ölçülü bir elekten geçirildi. Her bir örnekten 1 gramlık numune hazırlandı. Hazırlanan numunelere 10 ml 1:1 HNO<sub>3</sub> ekleyerek karıştırıldı; çıkan buharı uzaklaştırmak için buhar çekici cihaza bağlatıldı. Buharı uzaklaştırdıktan sonra numuneler 10-15 dakika arasında 95°C derecede ısıtıldı. Numuneler soğuduktan sonra 5 ml konsantre HNO<sub>3</sub> ekleyerek ve kapağını değitirerek 30 dakika boyunca geri akıtma yapıldı. Son işlem kahverengi dumanı yok olana kadar tekrar edildi. Çözeltiyi kaynatmadan önce 5 ml buharlaşmasını izin verildi ve tekrar 2 saat 95°C'de kaynatıldı. Numune soğuduktan sonra 2 ml su ve 3 ml %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklendi. Buhar çekim cihazı bağlayarak hidrojen piroksit reaksiyonunu başlatmak için tekrar ısıtma koyuldu. Numuneye %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ekleyerek köpürme azalana kadar ısıtıldı. Numunenin hacmi 5 ml olana kadar bekletildi ve sonra 2 saat boyunca kaynatmadan 95°C derecede ısıtıldı. Numuneler soğuduktan sonra 10 ml HCl eklendi. Numune filtrasyonu Whatman No.41 filtre kağıdı ile yapıldı (Arsenic veark; 1996)

## **4.2 Sahil Hattı Karakterizasyonu**

Her ülkede halk sağlığını ve çevreyi korumak için petrol faaliyetlerinin mümkün olan en az kirlilik riski ile yürütülmesi gerekmektedir. Denize boşaltma, mevcut iyi uygulama olarak görülmemektedir. Deniz ortamına giren petrolün bir kısmı su kolonunda dağıldığında ve çözüldüğünde, kirlilik derecesini ve deniz yaşamı üzerindeki etkisini bulmak önemlidir, çünkü içinde bulunan deniz biyotasını etkiler. Petrol Endüstrisi için EPA'nın petrol endüstrisine yönelik NPDES düzenlemeleri, deniz sularına deşarjı sınırlandırır, örneğin ABD ve Norveç düzenlemeleri gibi "kıyı ve "açık deniz" suları için farklı kısıtlamalarla, sondaj sıvıları veya çamur sondajları ve üretilen su dahil olmak üzere açık deniz petrol endüstrisi deşarjlarını kesin olarak

sınırlandırır.

Üretim faaliyetlerinden kaynaklanan atıklar, herhangi bir bertaraf edilmeden önce Petrol Kaynakları Müdürünü tatmin edecek şekilde muamele edilecektir. Kurşun zehirlenmesi, geçtiğimiz yüzyılda dünyanın birçok yerinde en yaygın halk sağlığı sorunlarından biridir. Ortam havasına kurşun emisyonları, son on yılda birkaç benzinden kaynaklanan kurşun emisyonlarının %50 'sinden fazlasıyla çevremizi daha da kirletmiştir, ancak gelişmiş ülkelerdeki kurşun emisyonları, kurşunsuz benzinin piyasaya sürülmesi nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır. Öte yandan, civa ile kontamine balıkların yenilmesinden kaynaklanan uzun vadeli insan sağlığı tehlikeleri potansiyeli, birkaç ülkenin izin verilen deniz ürünleri civa seviyeleri için yönetmelikler ve kılavuzlar oluşturmasına yol açmıştır. Sudaki 1 ppb 'nin üzerindeki hemen hemen tüm seviyeler endüstriyel atıklardan kaynaklanmaktadır. Akut civa maruziyeti akciğer hasarına neden olabilir. Metalik civa böbrek hasarına ve egzamaya neden olabilir.

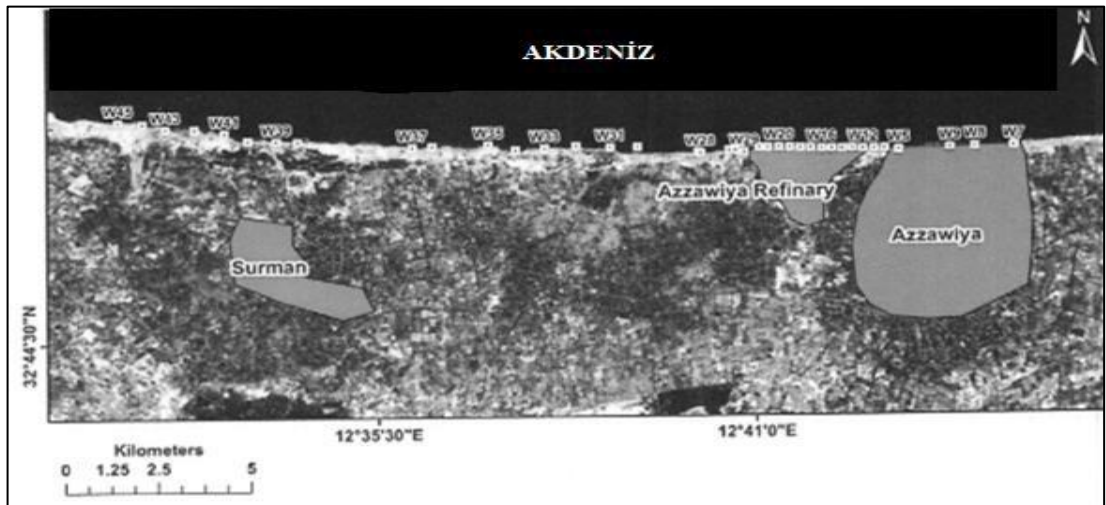
Zawia petrol kompleksinin doğusundan, batıdaki Zuwarah kasabasına kadar uzanan Libya kıyı şeridi boyunca uzanan alan, bölgenin tam bir fiziksel ve kimyasal karakterizasyonunu oluşturmak için kapsamlı bir örnekleme yapılmıştır. Ayrıca Surman, Aliilat ve Sabratah kasabalarını da örnekleme süreci kapsadı. Bu süreç sırasında sırasında deniz suyu ve sahil kumundan örnekler alındı ve analiz edildi.

### 4.3 Deniz Suyu ve Sahil Kumu Örneklemesi ve Analizleri

Zawia 'dan Abu-Kammash 'a deniz suyu ve sahil kumu örnekleri toplandı ve analiz edildi. Toplam 50 km uzunluğundaki sahil alanı boyunca eşit mesafelerden deniz suyu ve sahil kumu örnekleri toplanmaktadır. Kirlenmenin boyutunu belirlemek için sanayi ve petrol faaliyet bölgeleri dışında her 500 m 'de bir ve bu bölgeler içinde her 250 m'de bir numune alınır. Sahil kumu örnekleri kıyıda 2,5 m uzakta, deniz suyu örnekleri ise kıyı şeridinden 1 m uzaklıkta deniz yüzeyinden toplanmaktadır. Örneklemeye yapıldığı alan, çeşitli endüstriyel faaliyetlerin yanı sıra petrol ve gaz işleme yapılmaktadır. Petrol rafinerileri, tuzdan arındırma tesisleri, elektrik santralleri ve liman yükleme tesislerini içeren büyük kent merkezlerinin bulunduğu kıyılarda endüstriyel faaliyetlerine göre en çok sanayileşmiş bölgedir. Ondandır üç farklı çalışma bölgesi seçilmiştir (Tablo 4.1). Seçilen bölge, Zawia ve Surman (Zawia -Petrol -Sanayi Bölgesi) arasında yer almaktadır. Zawia ve Surman şeklinde iki alt alana bölünmüştür.

Tablo 4.1 Konumlarına ve endüstriyel faaliyetlerine bağlı olarak deniz suyu ve sahil kumu örnekleri dağılımı

Site Etkinliği	Lokasyon	Numune ID	Örnek Türleri
1. Bölge Zawia Petrol	Zawia	ZSWI - 37 ZSS23-A - 36	Deniz suyu sahil kumu
Sanayi Bölgesi	Surman	ZSS 38 - 45 ZSS38 - 45	Deniz suyu sahil kumu



Şekil 4.1 Zawia petrol sanayi bölgesi kıyı bölgesindeki deniz suyu örneklemeye noktalarının yerleri

Tüm numuneler standart yöntemlere göre numune alma teknikleri kullanılarak toplandı ve tam inceleme için Libya Petrol Enstitüsü'ne (LPE) gönderilmiştir. Bu numuneler (toprak, su, deniz suyu ve sahil çökeltileri) LPE laboratuvarlarında analiz edilmiştir. Kullanılan tüm test yöntemleri ya standart yöntemlere göre (yani ASTM, EPA, vb.) ya da ekipman üreticisi tarafından kullanılan ve standart uygulamalar için önerilen yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir. Test yöntemlerinin, ekipmanın verimliliği, doğruluğu, tespit limitleri, kimyasalların saflığı, en uygun aletler ve cam eşyalarla ilgili çevresel kriterleri karşılamaktadır. Tablo 4.2, fizikokimyasal parametreleri: pH, iletkenlik (EC), tuzluluk, toplam çözünmüş katı (TDS), Sülfat (SO<sub>4</sub>-2) nitrat (NO<sub>3</sub>-N), nitrit (NO<sub>2</sub> -N), sodyum (Na +), potasyum (K +) ve hidrokarbon içeriği (TPH) göstermektedir. Ayrıca, faaliyetlerin kirlenmedeki rolünü anlamak için sahil kumunda ve deniz suyundaki metal içeriğe (Bakır, Kobalt, Krom, Demir, Manganez, Magnezyum, Nikel, Kadmiyum, Kurşun ve Kalsiyum) seviyelerini tahmin edilmeye çalışılmıştır. Tablo 4.2'de Endüstriyel alanlardan toplanan deniz suyu ve sahil kumu örneklerini belirlemek için kullanılan standart yöntemleri ve araçları verilmiştir.

Tablo 4.2 Endüstriyel alanlardan toplanan deniz suyu ve sahil kumu örneklerinin fizikokimyasal parametreleri

Ölçüm Tipi	Yöntem	Birim	Müdahale
pH	elektrometri ile belirlenen pH ölçüm ASTM D-1.293	=	
İletkenlik	ASTM ile ölçülen iletkenlik D-1.125	µs/cm 25°C	İsim: Multi pH /O2 meter Model: 197i
Tuzluluk	NaCL olarak hesaplandı	Mg/l	
Toplam Çözünmüş Katı (CTDS)	Toplam katı içeriği gravimetrik yöntemle belirlendi ASTM D-5.907	Mg/l	
Sülfat (SO)	Sülfat, Sulfa Ver 4 Yöntemi kullanılarak tanımlandı (8.051)	Mg/l	
Nitrit (NO-N)	Nitrat azot olarak Kadmiyum İndirgeme Yöntemi ile belirlendi (8.039)	Mg/l	İsim: spectrophotometer Model: DR 2.500 Şirket: HACH Menşei ülke: U.S.A
Nitrit (NO-N)	Azot olarak nitrit Diazotizasyon	Mg/l	

Tablo 4.2 devamı

Yöntemi ile belirlendi (8.507)			
Sodyum (Na) & Potasyum(K)	Sodyum ve potasyum ASTM ile tahmin edildi D- 2.791	Mg/l	İsim: Flam photometer Model :400 Şirket: Corning Menşei ülke: U. K
Klorür (Cl)	Klorür içeriği ASTM D-512 (Gümüş Nitrat Titrasyonu) ile belirlendi	Mg/l	Titrasyon

Tablo 4.2 Devamı

Toplam ZorlukTH	Total hardness was determined by ASTM D-1.126 (titration with EDTA)	Mg/l	
TPH	US EPA Yöntemi 413.2	Mg/l	İsim: Oil Content analyzer Model : OCMA 310 Şirket: Horiba Menşei ülke, Japan
Ağır Metaller	ASTM C1111-04		İsim: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) Model: VISTA-PRO CCD Simultaneous ICP-OES Şirket: Varian Menşei ülke: Australia
Hg			İsim: Direct Mercury Analyzer (DMA-80) Model: DMA-80 Şirket: Milestone Menşei ülke: Italy

### 4.3 Deniz Suyu Özellikleri

Açıkça uygulanabilir standartlar, bazı fiziksel- kimyasal parametreleri, TPH ve deniz suyundaki ağır metal seviyeleri olmadığından, çalışma alanı numunesi, kontrol alanı olarak kullanılan Beses bölgesinden deniz suyu ve plaj kumu numuneleri ile karşılaştırılmıştır.

#### 4.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Bazı fiziksel-kimyasal parametreler deniz suyunu ve deniz canlılarını etkiler; Kıyı sularındaki nitrojen, ağırlıklı olarak arazi akışından ve kanalizasyon arıtma işlerinden

(STW) kaynaklanan atık su atıklarının doğrudan deşarjından elde edilir. Gelgit sularında nitrat, nitrit ve amonyum konsantrasyonlarının izlenmesi standart bir uygulamadır ve birlikte eklendiğinde toplam inorganik nitrojen (TIN) üretir.

Amonyak, yalnızca çok düşük konsantrasyonlarda olsa bile, bütün doğal sularda mevcuttur. Organik nitrojenin parçalanmasından (mineralizasyon) veya nitratin indirgenmesinden (denitrifikasyon olarak bilinen bir işlem) elde edilir. Amonyacı Nitrit ve Nitrata oksitlemek amacıyla balıklara ve diğer hayvanlara toksik etki yaratabilir. En toksik Amonyum iyonunun ise (NH<sub>3</sub>) iyonize olmamış iyonudur.

Amonyacın sucul yaşam üzerindeki toksisitesi aşığıdaki fiziko-kimyasal parametrelere göre değişir: sıcaklık, pH, deniz sularında en yaygın testlerden biridir ve su kalitesi değerlendirmesinde önemli bir göstereyi temsil eder. Deniz suyunun asitliği veya bazikliğindeki dalgalanmalar, deniz organizmasının türlerinin biyolojik büyümesi ve aktivitesi, sudaki çözünmüş tuz ölçüsü, çözünmüş oksijen ve tuzluluktaki kimyasal reaksiyonlar üzerinde yoğun etkileresahip olabilir ve ppm (mg/l) cinsinden ifade edilir. Tuzluluk, deniz organizmalarının topluluklarının dağılımını ve bileşimini belirleyen önemli bir faktördür; Tuzluluk rejimindeki değişiklikler su sütunun yapısındaki değişikliklere (örn. Tabakalaşma) ve su kimyasına (örn. DO doygunluğu ve bulanıklık) doğrudan etkiler. Deniz sularındaki konsantrasyonlar çok daha az değişkendir; 33 ile 35 ppt arasında değişim gösterir. Tüm deniz organizmaları, pozitif turgor basıncını sürdürmek için bireysel hücrelerinin ve organlarının ozmotik dengesini düzenleme yetenekleriyle ilgili olan tuzluluğa tolerans aralığına sahiptir; Ek olarak iletkenlik, tuzluluk veya toplam tuz içeriğinin kullanışlı bir göstergesidir. Toplam Çözünmüş Katılar (TÇK), suda çözünen iyonize maddelerin bir ölçüsüdür. Suda çözünen inorganik anyonlar arasında karbonatlar, klorürler, sülfatlar ve nitratlar bulunurken inorganik katyonlar arasında sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum yer alır. Suyun elektrik akımını iletme kapasitesi, sudaki iyonların türü ve sayısı ile ilgilidir ve iletkenlik bu kapasitenin bir ölçüsüdür. PH daha yüksek olduğunda bazı denizel tesilerden şüphelenebiliriz ve pH düşük olduğunda su yeterli tamponlama kapasitesine sahip olmayabilir. Sucul hayvanları, pH değişikliklerinden büyük ölçüde etkilenir. Deniz suyu kalitesini değerlendirmek için, yüzey deniz suyu için çeşitli fiziko-kimyasal parametreler belirlenmiştir. Analiz şunları içerir: pH, Elektriksel

İletkenlik (EC), Klorür (Cl<sup>-</sup>), Sodyum (N<sup>+</sup>) Potasyum (K<sup>+</sup>), Nitrat (NO<sub>2</sub>-N), Nitrit (NO<sub>3</sub>-N), Sülfat (SO<sub>4</sub>-2) (SO<sub>4</sub>-2).

#### 4.4.1.1. Deniz suyu örneklerinde fiziksel ve kimyasal özellikler

Zawia petrol sanayi bölgesinden (ZSW) toplanan dört örnek aşağıda verilmiştir:

- Dallah Marina'da (liman) ZW1,
- Elektrik Santralinde ZW2,
- Zawia yönünde ZW3
- Surman'ının Batısında ZW4

pH, tuzluluk, iletkenlik, TÇK, Sodyum (Na<sup>+</sup>), Potasyum (K<sup>+</sup>) Nitrat (NO<sub>2</sub>-N), Nitrit (NO<sub>3</sub>-N), Sülfat (SO<sub>4</sub>-2) için maksimum ve minimum sonuçlar ve deniz suyu numunelerinin (ZSW) fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.3'de mevcuttur.

Tablo 4.3 Deniz suyu numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parameter	min	max	
Elektiriksel iletkenlik (EC)	57,400	58,400	<b>µs/cm@25</b>
pH değeri@25	7,70	8,26	
Klorür (Cl <sup>-</sup> )	19,144	21,219	mg/L
Sodyum (Na <sup>+</sup> )	10,500	11,250	mg/L
Potasyum(k <sup>+</sup> )	430	450	mg/L
Nitrat (NO <sub>3</sub> -N)	2,21	8,85	mg/L
Nitrat (NO <sub>2</sub> -N)	0,003	0,013	mg/L
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	2,600	2,700	mg/L
Toplam çözülmüş katılar (TÇK)	40,180	40,880	mg/L
Tuzluluk	31,588	35,011	mg/L

Zawia'daki deniz suyu örneklerinin fiziko-kimyasal sonuçları, pH değerlerinin 7,70 ile 8,26 arasında değiştiğini bulunmuştur. Maksimum değer pH-8 'de ZW3 'tür. Yüksek değer bikarbonattan kaynaklandığı olabilir ve yüksek pH 'da amonyağın toksik kaynaşmış formunun oranı artar; ZW1 'de düşük değer gözlenirken su kalitesi sorunlarına neden olabilir. Yine de 8,55 kontrol numunesinde pH 'dan daha düşüktür. Genel olarak, tuzlu suların yüksek tamponlama kapasitesinin pH seviyelerinin normal

aralığa dönmesini sağladığı için deniz ortamındaki pH değişikliğinin etkileri muhtemelen sınırlı olacaktır. İletkenlik, 57.400 ila 58.400 HS / cm @ 25 °C arasında değişmiştir. Kontrol örneğinde EC 'ye göre biraz düşmüştür (yaklaşık 58.600 S / cm). Düşük değer ZW3 'te ve en yüksek ZW2 'de bulunmuştur. İyonik bileşik yüzdesini yüksek olduğunu ve iletkenlikteki ani artış, endüstriyel kirliliğin yakın zamanda arttığını gösterir.

Klorür iyonu, su ve atık sudaki en önemli inorganik anyonlardan biridir. 19.144 mg / l ila 21.219 mg / l arasında değişmiştir. ZW3 'te minimum ve ZW2 'de maksimum değerleri elde edilmiştir ve şahit numunede 24.349 mg / l Cl- değerinden daha düşük olmuştur. Sodyum klorür çözeltilerinin eklenmesi pH değerini yükseltir; analiz edilen numuneler için Sodyum ve Potasyum değerleri, şahit numunede 9.600 mg / l (Na +) ve 390 mg / l (K +) ile karşılaştığımızda büyük orand yüksek olmuştur.

(Na +) için 10.500 mg / l ile 11.250 mg / l arasında değerleri değişmiştir; Minimum ZW4'te ve maksimum ZW2'de görülmüştür ve (K +) 430 mg / kg'dan 450 mg / l 'ye değişmiştir; Minimum değeri ZW2'de ve maksimum değeri ZW3'te tespit edilmiştir. Diğer yandan numunelerdeki Sülfat (SO<sub>4</sub>) şahit numunede 2.900 mg / l SO'dan daha düşük görülmüştür; 2.600 mg / l ile 2.700mg / l aralarında değişiklik sergilemiştir. ZWI 'de minimum (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) konsantrasyonu ve ZW3'te maksimum konsantrasyonu gözlenmiştir.

TÇK ve tuzluluk, sırasıyla 46.870 mg / l ve 40.176 mg / l şahit numunede seviyelerinden daha düşüktür. TÇK 40.180 mg / l ile 40.880 mg / l aralarında değişmiştir; Minimum değer ZW (4,1) ve maksimum ZW2'de gözlenmiştir. Tuzluluk bakımından ise 31.588 mg / l ile 35.011 mg / l aralarında değişmiştir; Minimum değeri ZW3'te ve maksimum değeri ZW2'de bulunmuştur. Atık sulardaki yüksek tuz konsantrasyonları, alıcı suyun tuzluluğunu artırabilir ve bu da sucul biyota üzerinde olumsuz ekolojik etkilere neden olabilir. Nitrat (NO<sub>3</sub> - N), 0,12 mg / l şahit numunede (NO<sub>3</sub>-N) ile karşılaştırıldığında çalışma numunelerinde önemli miktarlarda bulunmuştur ve numunelerin konsantrasyonu 2,211 mg / l ile 8,85 mg / l arasında değişim gözlenmiştir. Nitrit (NO<sub>2</sub> - N) 0,003 m / l ila 0,013 mg / l aralarında küçük konsantrasyonlarda kayd edilmiştir; ayrıca 0,024 mg / l (NO<sub>2</sub> - N) 'den şahit

numunede daha az olmuştur.

#### **4.3.2 Deniz Suyunda TPH**

Sudeki petrol, dünya çapındaki düzenlemelere hizmet eder ve toksisite genellikle deniz suyunun seyredilmesiyle ele alınır. Küçük yağ damlalarının çevreye zararlı olması nedeniyle ölçüm, izleme ve raporlama gereksinimleri bölgeye göre değişiklik gösterir (deniz ortamında organizmalar ve ekosistemler üzerinde büyük ölçekli yıkıcı etkileri vardır). TPH 'nin fiziko-kimyasal ve toksikolojik özelliklerine göre fraksiyonlara bölünmesi, çevresel davranışı (alifatik ve aromatik bileşikler) ve eşdeğer karbon sayısı (EC) açısından gerçekleştirilen C10 ila C40 arasında değişmiştir. TPH, mineral yağı, hidrokarbon yağı, ekstrakte edilebilir hidrokarbon ve yağ ve gres olarak adlandırılabilir; aromatik bileşikler (PAH 'lar) gibi çözünmüş hidrokarbonlar da dahil olmak üzere bazı bileşenler yüksek organik kirleticiler olarak rapor edilmiştir. Deniz suyundaki ve çökeltilerdeki petrol hidrokarbonu, iki kaynaktan elde edilir (doğal kanalizasyon ve antropojenik kaynaklar). Denize salınan petrol hidrokarbonlarının çoğu iki kaynaktan gelmektedir; birincisi uygun su arıtma sistemlerine sahip olmayan küçük gemiler, petrol ve kondensat yüklemek için bölgeye gelen tankerler tarafından sintine suyunun deşarjı; ikincisi kıyıyla ve yerler kullanımından ve taşıma işlemlerinden kaynaklanan petrol ürünleridir.

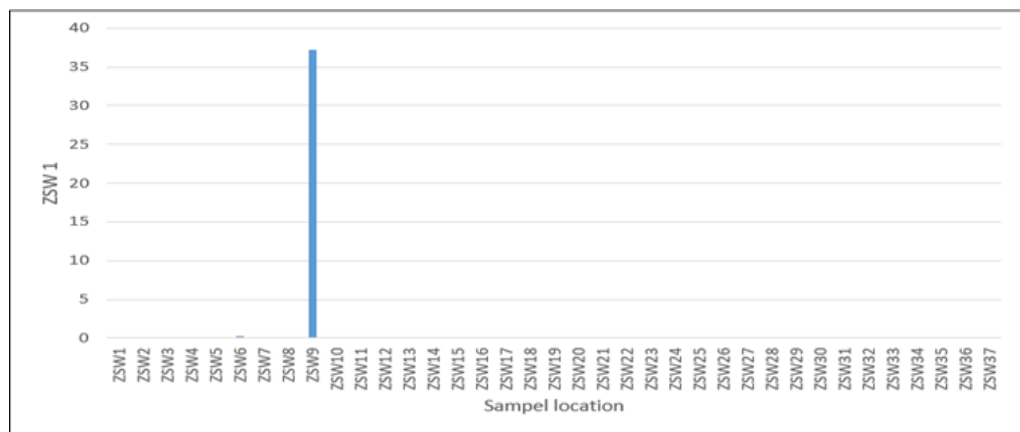
##### **4.3.2.1 Deniz suyu örneklerinde TPH (ZSW)**

Zawia Petrol Rafinerisi, Toplam Petrol Hidrokarbon TPH veri setinin tamamından bir örnekte ZSW26 (0,2 mg / l) düşük seviyede bulunmuştur; ve şahit numunesinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, TPH konsantrasyonundaki artış; muhtemelen numunenin Zawia limanına ve elektrik santraline yakın olduğu, endüstriyel faaliyetlerle ilgili olduğu, 1,2 mg / l 'lik ZSW6 boşaltma noktalarında ve ZSW937,2mg / l'lik numunelerin yüksek konsantrasyonda olduğu durumlardan ortaya çıkmıştır. Bu değerleri Port Said limanı Mısır'da yapılan bir çalışma ile karşılaştırdığımızda (Port Said TPH konsantrasyonları 1,86 – 32,25 mg/l) (Eltokhi vd., 2008) bulunduğu ve Zawia'daki değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu tespitlerden dolayı bulunan değerler belirlenen sınırların üzerinde görülmüştür. Diğer çalışma numuneleri üzerinde hidrokarbon bulunmaması, muhtemelen temizleme

faaliyetleri ve dalga / gelgit hareketlerinden (gelgit arası) kaynaklanmaktadır. Petrol deniz suyuna girdiğinde buharlaşmayı da içeren birkaç fiziksel-kimyasal işlemden çözünme, fotooksidasyon, mikrobiyal bozunma, emülsifikasyon ve sedimentasyon geçmektedir. Bu fiziksel ve kimyasal faktörler, hidrokarbon bileşiklerinde, tespit edilmesini ve analiz edilmesini zorlaştıran önemli değişikliklere neden olur. Deniz suyu bölgesi ZSW1'den TPH sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.4 Deniz suyu örneklerinde (ZSW) TPH konsantrasyonu

Zawia(ZSW)			
Numune	n.d		n.d
ZSW1	n.d	ZSS20	n.d
ZSW2	n.d	ZSS21	n.d
ZSW3	n.d	ZSS22	n.d
ZSW4	n.d	ZSW23	n.d
ZSW5	n.d	ZSW24	n.d
ZSW6	1,2	ZSW25	n.d
ZSW7	n.d	ZSW26	n.d
ZSW8	n.d	ZSW27	n.d
ZSW9	3,72	ZSW28	n.d
ZSW10	n.d	ZSW29	n.d
ZSW11	n.d	ZSW30	n.d
ZSW12	n.d	ZSW31	n.d
ZSW13	n.d	ZSW32	n.d
ZSW14	n.d	ZSW33	n.d
ZSW15	n.d	ZSW34	n.d
ZSW16	n.d	ZSW35	n.d
ZSW17	n.d	ZSW36	n.d
ZSW18	n.d	ZSW37	n.d
ZSW19	n.d	–	–
Surman (RSW)			
Sample ID	TPH	Sample ID	TPH
ZSW38	n.d	ZSW42	n.d
ZSW39	n.d	ZSW43	n.d
ZSW40	n.d	ZSW44	n.d
ZSW41	n.d	ZSW45	n.d



Şekil 4.2 Deniz suyu örneklerinin TPH sonucu (ZSW)

### 4.3.3 Deniz Suyundaki Ağır Metaller

Ağır metaller, dünya çapında kıyı ve deniz ortamlarında başlıca insandan kaynaklanan kirleticiler (örn.Evsel ve endüstriyel atık su) olarak kabul edilmektedir (Reliant, 2008). Özellikle deniz suyu, suda yaşayan organizmalarda birikebilir; Bununla birlikte, denizdeki metal kirliliği diğer deniz kirliliği türlerine göre daha az görünür ve doğrudandır, ancak birçok mineralin küçük miktarları çoğu suyun önemli bileşenleridir.

### 4.3.4 Deniz Suyu Örneklerinde Ağır Metaller (ZSW)

Bu çalışmadaki ağır metallerin deneyleri aşağıda açıklanan yöntemle yapılmıştır:

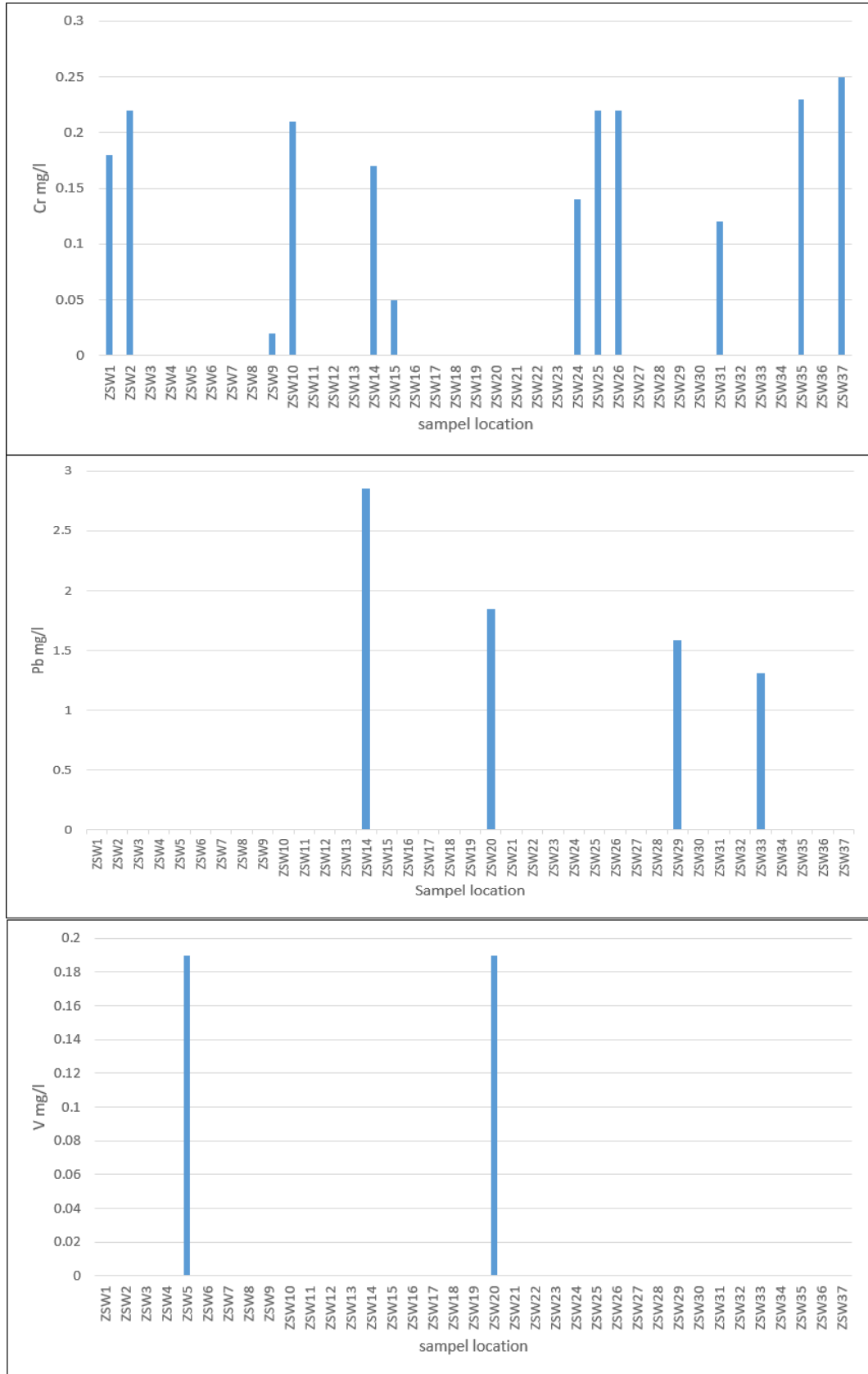
Zawia Petrol Sanayi Bölgesi (ZSW) çalışma alanının Cd, Cr, Pb, V ve Hg seviyeleri Tablo 4.5 'de gösterilmiş ve Beses bölgesinden şahit numunenin ağır metalleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.5 Deniz suyu örneklerinde (ZSW) ağır metal konsantrasyonu

Zawia					
Sample ID	Cd(mg/L)	Cr(mg/L)	Pb(mg/L)	V(mg/L)	Hg (mg/L)
ZSW1	< 0,002	0,18	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW2	< 0,002	0,22	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW3	< 0,002	<0,002	<0,03	0,19	<0,005
ZSW4	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW5	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW6	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW7	< 0,002	<0,005	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW8	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW9	< 0,002	0,02	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW10	< 0,002	0,21	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW11	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW12	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW13	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW14	< 0,002	0,17	2,85	<0,005	<0,005
ZSW15	< 0,002	0,05	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW16	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW17	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW18	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW19	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW20	< 0,002	<0,002	1,85	0,19	<0,005

Tablo 4.5 Devamı

ZSW21	< 0,002	<0,09	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW22	< 0,002	<0,002	< <0,03	<0,005	<0,005
ZSW23	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW24	< 0,002	0,14	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW25	< 0,002	0,22	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW26	< 0,002	0,22	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW27	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW28	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW29	< 0,002	<0,002	1,59	<0,005	<0,005
ZSW30	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW31	< 0,002	0,12	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW32	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW33	< 0,002	<0,002	1,31	<0,005	<0,005
ZSW34	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW35	< 0,002	0,23	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW36	< 0,002	<0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW37	< 0,002	0,25	<0,03	<0,005	<0,005
Surman					
Sample ID	Cd(mg/L)	Cr(mg/L)	Pb(mg/L)	V(mg/L)	Hg (mg/L)
ZSW38	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW39	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW40	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW41	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW42	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW43	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW44	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005
ZSW45	< 0,002	< 0,002	<0,03	<0,005	<0,005



Şekil 4.3 Deniz suyu örneğindeki (ZSW) Cr, Pb ve V konsantrasyonu (mg / l)

Zawia bölgesinde bulunan metal seviyelerinde bazı farklılıklar vardı. Şekil 4.3 'den, Zawia petrol sanayi bölgesindeki numunelerin çoğunda yüksek Cd ve Hg seviyelerinin rapor edilmediğini, kontrast nedeniyle Cr seviyesinin dalgalandığını, bazı numunelerde yüksek ve diğerlerinde düşük olduğunu kolayca görebiliriz; değerleri 0,005 mg /L ile 0,25 mg / L aralarında değişmiştir. Maksimum değeri ZSW37 'de bulundu ve minimum değeri ZSW7, Cr'de bulundu (VI, deniz organizmaları için daha toksiktir). Cr 'nin jeokimyasal davranışı, deniz suyundaki silika ile yakından ilişkilidir, ancak alım,keşif değerleriyle 0,03 mg / l 'de önemli ölçüde engellenmiştir. ZSW14 (2,58 mg /L), ZSW20 (1,58 mg /L), ZSW29 (1,59 mg / L) ve ZSw33 (1,31 mg / L) numuneleri için rapor edilmiştir. V seviyesinde benzer eğilimler gözlemlendi, oldukça düşük (0,005 mg /L) ve sadece ZSW3 (0,19 mg / L) ve ZSW20 (0,19 mg /L) olmak üzere iki örnekte tespit edilmiştir. Bulunan değerleri Port Said limanında tespit edilen değerler ile karşılaştırdığımızda (107 – 300 mg/L) (Eltokhi vd., 2008); Zawia Bölgesindeki numuneler daha temiz olduğu ortaya konmuştur.

Dahası, metaller, Surman bölgesindeki hiçbir numunede belirlenen limitlerin üzerinde tespit edilmemiştir. Ancak, tespit edilen tüm Cr değerleri çalışma alanındaki numunelerde PH ve V, şahit numunesinin (Beses) Cr, Pb ve V'den daha büyüktür; Büyük olması antropojenik kaynaklar, yüksek metal konsantrasyonunun en önemli nedenlerdendir. Örnekleme bölgesinin çoğunun kıyılarda yer alması, petrol rafinerileri, elektrik santralleri ve liman yükleme tesisleri endüstriyel deşarj ve atık su deşarjlarını içeren endüstriyel faaliyetlere sahip olmasıyla açıklanabilir.

#### **4.4 Sahil Kumu Özellikleri**

##### **4.4.1 Sahil Kumu Örneklerinde TPH (ZSW)**

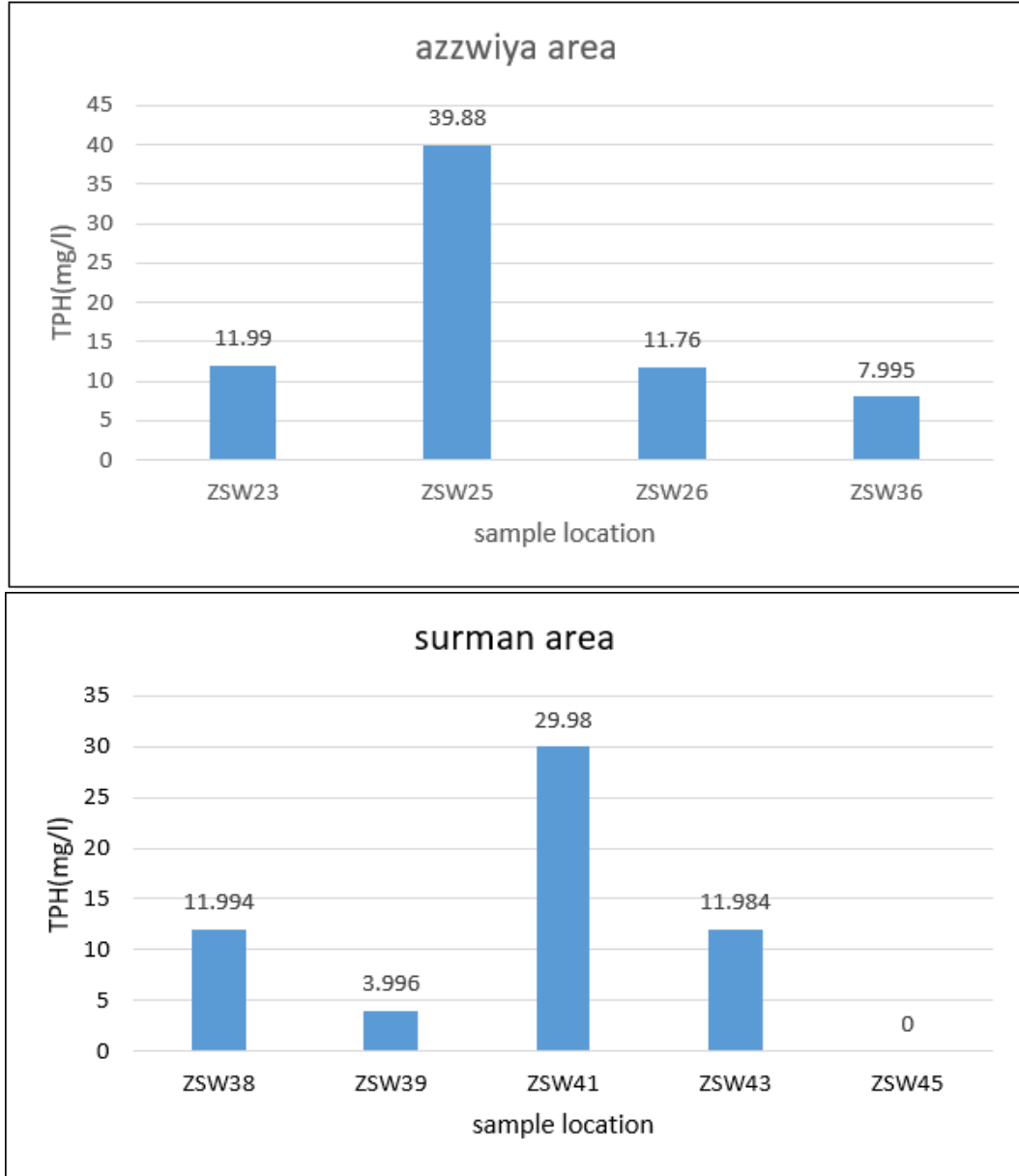
Beses bölgesinden alınan numunelerin çalışma alanı numunelerinde TPH ve ağır metal değerlerinin karşılaştırılması için şahit numune olarak kullanıldığına dikkat edilmelidir. TPH'den temiz bölgelerde bir kaç mg/ kg, ancak kirli bölgelerde 50 -1.000 mg/kg olduğu tespit edilmiştir (Clarck ve Macleod, 1977)

TPH, sadece birkaç örnekte tespit edilmiştir; Çünkü Tablo 4.5 'den görülebileceği gibi, Zawia ve Surman kıyı şeridi boyunca sahil kayaları oluşmuştur. Numune

konsantrasyonları arasında çok az farklılık vardır, numune ZSS39 hariç, 8 mg / kg ila 12 mg / kg arasında değişmiştir. şahit numunenin TPH 'sinin altında olmasına rağmen düşük konsantrasyonda 3,996 mg / kg bulundu, ZSS25 (39,88 mg / kg) ve ZSS41 (39,98 mg / kg) numunelerinde şahit numunenin TPH 'sineden yüksek olduğu görülmüştür. Bu değerleri Kuveyt Körfezinde yapılan bir çalışma değerleri ile karşılaştırdığımızda ( 10 – 20 mg/kg ) çalışma bölgesindeki değerler biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Massoud vd., 1996). Şekil 4.4 'de gösterildiği gibi, Zawia petrol rafinerisini içeren bu alanda yüksek konsantrasyonda kirlenme olması şaşırtıcı değildir. Petrol rafinerisi deşarjlarından gelen antropojenik hidrokarbon girdilerinin liman çevresinde dahabelirgin olduğunu, petrol sızıntıları ve sızırdırmaları ve ZSS41 numunesi, doğrudan ticari aktif kıyı hattındaydı.

Tablo 4.6 Plaj kumu örneklerinde TPH (ZSS)

Zawia		Surman	
Numune	TPH(mg/kg)	Numune	TPH(mg/kg)
ZSS 23	11,99	ZSW38	11,994
ZSS25	39,88	ZSW39	3,996
ZSS26	11,76	ZSW41	29,98
ZSS36	7,995	ZSW43	11,984
=	=	ZSW45	0,00



Şekil 4.4 Sahil kumu örneklerinde TPH

#### 4.4.1.2 Sahil kumu örneklerinde ağır metaller (ZSW)

Elde edilen sahil kumu örneklerinde ortaya çıkan ağır metaller Tablo 4.6'da sunulmuştur, yan taraftaki şahit numunelerindeki ağır metaller ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.7 Sahil kumu örneklerinde ortaya çıkan ağır metaller

Zawia					
Numune	Cd ppm	Cr ppm	Pb ppm	V ppm	Hg ppb
ZSS1 ila ZSS22 arasındaki örnek konumlarının hiçbiri kayalık değildi (örnek alınmadı)					
ZSS23	>0,002	4,76	1,24	3,03	4,25
ZSS24	Kayalık plaj (örnek yok)				
ZSS25	1,59	20,56	204,07	6,85	11,17
ZSS26	0,19	4,50	47,45	6,45	8,89
ZSS27 - ZSS35 arası numune alma yerlerinin hiçbiri kayalık değildi (numune alınmadı)					
ZSS36	>0,002	4,86	1,29	3,07	2,79
ZSS37	Kayalık plaj (örnek yok)				
Surman					
ZSS38	0,11	4,65	2,25	2,79	2,68
ZSS39	>0,002	3,33	2,63	2,23	6,3
ZSS40	Kayalık plaj (örnek yok)				
ZSS41	>0,002	3,38	3,03	2,01	22,59
ZSS42	Rocky beach (no sample)				
ZSS43	>0,002	2,01	2,57	1,36	4,24
ZSS44	Rocky beach (no sample)				
ZSS45	>0,002	3,52	2,73	2,86	4,00

ZSS 'de fazla metal varlığı bulunmadı; Çünkü sahil hattı boyunca kayalar bulundu. Surman 'da ZSS25 0,19mg / kg'da 1,5mg / kg, zawia alanında ZSS 26'da ZSS 38'de 0,11mg / kg sadece üç örnekte Cd saptanmıştır. Bununla birlikte, şahit numune de > 0,002 mg / kg'dan Cd daha yüksekti. Ayrıca numunelerde Cr konsantrasyonunda çok fazla fark bulunmadı; Cr değerleri 2,01 mg / kg ila 4,86 mg / kg arasında değişiklik göstermiştir. Bunun dışında Cr daha yüksek konsantrasyonu şahit numunede 1,617 mg / kg Cr miktarını aşan 20,56 mg/kg'lık ZSS25 numunesi bulundu. Ayrıca, pb sonuçları, 47,45 mg / kg ZSS25 ve 204,07 mg / kg numune ZSS26 konsantrasyonları arasında, şahit numunede 0,03 mg / kg pb'dendaha yüksek konsantrasyonlar arasında önemli bir değişiklik olmadığını göstermiştir. V sonuçları numunelerde konsantrasyonda aminol farkı olduğunu, 1,36 mg / g 6,85 mg / kg arasında değiştiğini ve kontrol numunesinde V'nin üzerinde olduğunu gösterdi. Bu taraftaki endüstriyel bölgede operasyon ve / veya yan / ürünlerin teslim türü daha anormal olsaydı, gözle görülür derecede yüksek metal seviyeleri insan müdahalesini yansıtabilirdi. elde edilen değerleri Cd için Mısır Ak Deniz Abu Khashaba sahili, Rosetta bölgesi değerler ile karşılaştırsak (21,09 – 36,97 µg / g ) (El sorogy vd., 2016), Zawia bölgesindeki

değerlerden daha yüksektir. Cr açısından ise elimizdeki değerler aynı bölgedeki değerler karşılaştırırsak ( 0,104 – 0,290  $\mu\text{g} / \text{g}$ ) (El sorogy vd., 2016), Zawia bölgesinde seviyeleri dahadüşüktür. Pb konsantrasyonları ise Mısır Kızıl Deniz sahilinde El Hamarwein Bölgesindeki (15,8 – 21,8 ppm) (El sorogy vd., 2012), çalışmamızdaki değerler ile karşılaştırdığımızda Zawia bölgesinde daha düşük olduğu ortaya konmuştur. V seviyelerine bakılırsa Mısır Ak Deniz Abu Khashaba sahili, Rosetta bölgesindeki değerlere ( 115,15 – 652,32  $\mu\text{g} / \text{g}$ ) (El sorogy vd., 2016) bakıldığında Zawia bölgesindeki değerler daha düşük olduğu ortaya konmuştur.

## 5. SONUÇ

### 5.1 Zawia Petrol Rafinerisinde Deniz Suyu (ZSW)

#### 5.1.1 Fiziko Kimyasal Özellikleri

Bu çalışmada, deniz suyu örneklerinde Zawia'da K<sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup>'teki bazı fiziko-kimyasal özellikler için dalgalanma değerlerinin bol olduğunu, pH, EC, CL, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> TDS NO<sub>2</sub><sup>-</sup> tuzluluğunun ve konsantrasyonunun, şahit örneklerindeki değerlerden tipik olarak daha düşük olduğunu göstermiştir. Zawia deniz suyunda bu parametrelerin orta miktarda mevcut olduğunu gözlemlenmiştir. Değerlerde görülen fark, kıyı bölgelerine atfedilebilir, evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden, atık bertarafından kaynaklanmıştır. Kanalizasyon, genellikle doğal ortamlara göre daha yüksek konsantrasyonda çözülmüş besinler (örneğin nitrat, sülfat ve fosfat) içerir.

##### 5.1.1.1 TPH

Çoğu numunede TPH konsantrasyonunun tespit limitlerinin altında olduğu ve referans numuneye (ek olarak) kıyasla düşük olduğu bulunmuştur; tahliye noktalarında ZSW6 (1,2 mg / L) ve ZSW9 (37,2 mg /L) numunelerinde ve Zawia limanına ve elektrik santraline yakın (0,2 mg / g) değerindedir. Zawia petrol rafinerisi alanındaki deniz suyunun hidrokarbonlar ile kirletilmediğini söylenebilir. Muhtemelen nedeni, Akdeniz'deki buharlaşma oranının son derece yüksek olmasıdır.

##### 5.1.1.2 Ağır metaller

Denizdeki metal kirliliği, diğer deniz kirliliği türlerine göre daha az görünür ve doğrudandır. Ancak deniz ekosistemleri insanların üzerindeki yoğun ve çok kapsamlı etkileri vardır. Zawia petrol rafinerisindeki ağır metal sonuçları, Cr, Pb ve V konsantrasyonlarının dalgalanma oluştuğunu gösterdiğini, ancak tespit limitlerinin altında olan Cd ve hg haricinde şahit numunesinde metal konsantrasyonundan daha yüksek gözlemlendiğini ve bunun endüstriyel olduğunu gösterdi. Yüksek metal konsantrasyonunun en önemli nedeni, alan antropojenik kaynaklardır.

## 5.2 Zawia Petrol Rafinerisinde (ZSS) Plaj Kumu TPH

TPH konsantrasyonu 8 ila 12 mg / kg arasında değişiklik gösterdi, ancak yine de şahit numunede TPH değeri içinde yüksek olduğu, beklendiği gibi Zawia petrol rafinerisi boyunca yüksek konsantrasyonda sadece ZSS25 (39,88 mg / kg) ve ZSS41'de (29,98 mg / kg) bulundu. Endüstriyel alanda artan deniz faaliyeti (petrol taşıma faaliyetleriyle bağlantılı olarak meydana gelen küçük kazara veya kasıtlı dökülmeler) ile ilişkili petrol kirliliği de petrol rafinerisi değarjlarından gelen hidrokarbon girdileri sanayi sahalarında daha belirgindir.

### 5.2.1 Ağır metaller

Saha, Cd, Cr pb ve V ile kirlenmişti. Üç örnekte ZSS25 değeri 1,59mg / kg, Kıyı alanından alınan bazı örneklerde, kontrol örneğine göre 2,01 ila 4,86 mg / kg aralığındaki kontrol örneğine göre daha yüksek metal konsantrasyonu bildirilmiştir. 0,19 mg / kg ZSS26 ve 0,11 mg / kg ZSS38 Surman alanında kontrol numunesinin Cd 'sinden daha yüksek; Cr 2,01 ila 4,86 mg / kg'ın tümü, şahit numunede pb'de 1,617 mg / kg Cr'yi aşımıştır. 47,45 mg / kg ZSS25 numunesi ve 204,07 mg / kg numuneZSS26> 0,03 mg / kg pb'den daha yüksektir. şahit numunede; 36 ve 6,85 mg / kg'dan V hepsi yukarıda olan V şahit numunesinde ağır metallerin ana akışı rafineriboşaltımı olabilir.

## KAYNAKLAR

- Albers, P.H. (2003). Petroleum and Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *CRC Press*, LLC.
- Alexander, (1999). Handbook of ecotoxicology. Lewis Publishers, *Boca Raton*, Florida.
- Arsenic, A. M., Beryllium, A. M., Cadmium, B. M., Cobalt, C. P., Iron, C. S., Lead, C. S., ... & Thallium, I. Z. (1996). Method 3050B Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils 1.0 Scope and Application. *Washington*, DC, USA.
- Clark, R. C., & MacLeod, W. D. (1977). Inputs, transport mechanisms, and observed concentrations of petroleum in the marine environment. *Effects of petroleum on arctic and subarctic marine environments and organisms*, 1, 91-223.
- El Tokhi, M., Abdelgawad, E., & Lotfy, M. M. (2008). Impact of Heavy Metals and Petroleum Hydrocarbons Contamination of the East Port Said Port area, Egypt. *Applied Sciences Research*, 4, 1788-1798.
- El-Sorogy, A. S., Mohamed, M. A., & Nour, H. E. (2012). Heavy metals contamination of the Quaternary coral reefs, Red Sea coast, Egypt. *Environmental Earth Sciences*, 67(3), 777-785.
- El-Sorogy, A. S., Tawfik, M., Almadani, S. A., & Attiah, A. (2016). Assessment of toxic metals in coastal sediments of the Rosetta area, Mediterranean Sea, Egypt. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 398.
- Fingas, M. (2000). Basics of Oil Spill Cleanup, Second edition, *CRC Press*, LLC. Boca Raton, FL.
- Fryzinger, G.S., Gaines, R.B., Xu, L., Reddy, C.M. (2003). Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments, *Environmental Science & Technology*, 37, 1653-1662.
- IMO/UNEP, (1995). Regional Information System. Part D. Operational Guides and Technical Documents. Section 1. Guide for combating Accidental Marine Pollution in the Mediterranean, *REMPEC*.
- Irwin, R.J., M. VanMouwerik, L., Stevens, M.D., Seese, & W. Basham (1997). Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, *Fort Collins*, Colorado.
- ITOPF, (2002). Fate of Marine, *Oil Spills Technical Information Paper*, London, UK.

- ITOPF, (2005). *Oil Tanker Spill Statistics*: London, UK.
- ITOPF, (2006). Fate of Marine, *Oil Spills Technical Information Paper*, London, UK.
- Johnson, B. T. & Long, E. R., (1998). Rapid toxicity assessment of sediments from estuarine ecosystems: a new tandem in vitro testing approach, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 (6), 1099-1106.
- Lee, K., Prince, R. C., Greer, C. W., Doe, K. G., Wilson, J. E. H., Çobanlı, S. E., Wohlgeschaffen, G. D., Alroumi, D., King, T., & Tremblay, G.H., (2003). Composition and Toxicity of residual bunker c fuel oil in intertidal sediments after 30 years, *Spill Science & Technology Bulletin*, 8 (2), 187-199.
- Liu, D. H. F. (1999). Environmental Engineer's Handbook, CRC Press LLC, *Boca Raton, Florida, USA*.
- Massoud, M. S., Al-Abdali, F., Al-Ghadban, A. N., & Al-Sarawi, M. (1996). Bottom sediments of the Arabian Gulf—II. TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. *Environmental pollution*, 93(3), 271-284.
- National Research Council (NRC), (1985). Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects, National Research Council, *National Academy Press*, Washington, D.C.
- Navas, J. M., Babin, M., Casado, S., Fernandez, C. & Tarazona, J.V. (2006). The Prestige oil spill: Alaboratory study about the toxicity of the water-soluble fraction of the fuel oil, *Marine Environmental Research*, 62, 352-355.
- NOAA, (2002). National oceanic and atmospheric administration.
- Page, C. A., Bonner, J. S., McDonald, T. J., & Autenrieth, R. L. (2002). Behavior of a chemically dispersed oil in a wetland environment, *Water Research*, 36, 3821–3833.
- Pinho, J. L. S., Antunes do Carmo, J. S., & Vieira, J. M. P. (2004). Numerical modeling of oil spills in coastal zones. A case study, *Oil and Hydrocarbon Spills*, Lisbon, Portugal. Speight, J.G., 2002. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons, Inc., *Hoboken*, New Jersey.
- Reis, J. C. (1996). Environmental control in petroleum engineering, Gulf Publishing Company, *Houston, Texas*.
- Schwartz, G., Ben-Dor, E., & Eshel, G. (2012). Quantitative analysis of total petroleum hydrocarbons in soils: comparison between reflectance spectroscopy and solvent extraction by 3 certified laboratories. *Applied and Environmental Soil Science*, 2012.

Standart Method For Oil and Grease (Spectrophotometric,Infrared) Store No 00560  
Method 413.2 (1978).

Standart Method For Petroleum Hydrocarbons (Spectrophotometric,Infrared) Store  
No 45501 Method 418.1 (1978).

Standart Test Method for Determining Elements in Waste Streams by Inductively  
Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy1. *Designation:* C1111-04  
ASTM INTERNATIONAL.

USEPA, (1992). Toxicity Characteristic Leaching Procedure, SW-846 Method 1311,  
RCRA.

USEPA, (1999a). U.S. EPA. Monitored Natural Attenuation of Petroleum  
Hydrocarbons, EPA/600/F-98/021.

USEPA, (1999b). U.S. EPA, Understanding Oil Spills and Oil Spill Response, *EPA*  
540-K99-007.

Wong, J.M., & Hung, Y., (2004). Treatment of oilfield and refinery wastes, *Marcel*  
*Decker*, California