

14306

SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞİST VE LİNYİT ÖRNEKLERİNDE
VE PİROLİZ KALINTILARINDAKİ PAH'LARIN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh. Derya DİLEK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 4 HAZİRAN 1990

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 HAZİRAN 1990

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hasancan OKUTAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ
Prof.Dr. Ahmet AKAR

HAZİRAN 1990

ÖNSÖZ

Çevre kirliliği ve dolayısı ile insan sağlığı açısından sonderece önem taşıyan böyle bir konuda, bana araştırma fırsatı vererek, çalışmalarımda yol gösteren ve karşılaştığım güçlüklerin giderilmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanım ve Sayın Hocam Doç.Dr.Hasancan OKUTAN'a ve Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Uzman Kim.Yük.Müh. Murat ÇİTİROĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını zaman zaman gördüğüm tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benim yetişmemde ve bugünlere gelmemde beni her yönden destekleyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

HAZİRAN 1990

Derya DİLEK

İ Ç İ N D E K İ L E R

NOTASYON.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Bitümlü Şistlerin Oluşumu ve Yapıları	3
2.2. Polisiklik Aromatik Hidriokarbonlar..	6
2.2.1. Adlandırma.....	8
2.2.2. Fiziksel Özellikleri.....	12
2.2.3. Kimyasal Özellikleri.....	14
2.2.4. Bulunuşu.....	15
2.2.5. Toksikoloji.....	20
2.2.6. Yapı Aktivite İlişkisi.....	22
2.2.7. Metabolizma.....	24
2.3. Tanımlama Yöntemleri.....	28
2.3.1. Ekstraksiyon.....	28
2.3.2. Kolon Adsorbsiyon Kronatografisi... 30	
2.3.2.1. Yapı Retensiyon İlişkisi.....	33
2.3.3. Gaz Kromatografisi.....	34
2.3.3.1. Durguz Faz.....	36
2.3.3.2. Kapiler Kolon Gaz Kromatografisi.	37
2.3.3.3. Septama.....	39
2.3.3.3.1. Alev İonizasyon Dedektörü.....	40
2.3.3.4. Tanımlama.....	44
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	46
3.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri... 46	
3.2. Numunelere Uygulanan Analizler.....	46
3.3. Soxhlet Ekstraksiyon Deneyleri.....	47
3.4. Ekstraksiyon Ürününün Fraksiyonlarına : Ayrılması.....	48

3.5. Gaz Kromatografisi Analizleri.....	49
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	51
4.1. Bitümlü Şist ve Linyit Numunelerine Uygulanan Elementel Analiz Sonuçları.	51
4.2. Ekstraksiyon Verimleri ve Fraksiyon- lara Dağılımları.....	53
4.3. Gaz Kromatografi Sonuçları.....	57
4.3.1. Normal Atmosfer Piroliz Kalıntıları Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları.....	58
4.3.2. Azot Atmosfer Piroliz Kalıntısı- Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları.....	59
4.3.3. Su buharı Atmosfer Piroliz Kalıntı- ları-Aromatik Fraksiyonu Kromatog- rafi Sonuçları.....	60
4.3.4. Normal Atmosfer Bitümlü Şist-Linyit Karışımı Piroliz Kalıntıları-Aroma- tik Fraksiyonu Kromatografi Sonuç- ları.....	60
4.3.5. Orjinal Bitümlü Şist ve Linyiti- Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları.....	61
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	64
EKLER.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	89

NOTASYONLAR

LRI : Lee Retention Index

FID : Flame Ionisation Dedector

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

GC : Gas Chromatography

GC/MS : Gas Chromatography/Mass Spectrometry

N.p.k. : Normal Piroliz Kalıntısı

A .b.p.h:Azot Beslemeli Piroliz Kalıntısı

Su.b.p.k:Su Buharı Beslemeli Piroliz Kalıntısı

B.ş.,B.şist: Bitümlü Şist

Lin : Linyit

ÖZET

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) bilinen en tehlikeli kanserojen madde gruplarından birini oluşturmaktadır. Tabii bozunma dışında yanma sistemleri ve taşıt eksozundan yayınımları bilhassa nüfusun yoğun yerlerde çevre kirliliğinin en önemli unsurlarından birisini oluşturmaktadır. PAH'ların insan sağlığına zararları ppb veya ppm mertebelerinde dahi etkin olabildikleri için bu kimyasalların çok düşük derişimlerde izole edilmeleri ve ölçülmeleri gerekmektedir. Bu da hassas alet ve yöntemleri içermektedir.

Bu çalışmada Seyitömer bitümlü şist ve linyiti geçitli atmosfer piroliz kalıntıları ve orjinal bitümlü şist ve linyitinden soxhlet ekstraksiyonu ile alınan bitümenin aromatik fraksiyonundaki PAH kimyasallarının kapiler kolon kromatografisi yöntemiyle tanımlanması araştırması yapılmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda orjinal bitümlü şistin ve bitümlü şistin normal atmosfer piroliz kalıntısının oldukça önemli miktarda PAH içerdiği bulunmuş ve bunlar arasında kanserojenik etkiye sahip olan bileşiklerde tespit edilmiştir.

DETECTION OF PAH IN PYROLYSIS RESIDUE AND RAW SEYİTÖMER OIL SHALE AND LIGNITE

SUMMARY

Organic matter is present in varying amounts in all types of sediments. Although it is present in high concentrations in coal and peat desopits and accumulations of petroleum, natural gas and tar sands, much larger quantities occur as finly dispersed discrete organic particles in classic sediments. Such sediments containing high concentration of organic matter are referred to as oil shales.

Oil shales were formed in ancient shallow lakes by the slow deposition of aquatic organisms, spors, pollen grains and vegetable matter such as shreads of shreads of wood, bark and leaves, along with inorganic matter intimately mingled. The inorganic material consists mainly of clay with fire sand, clacite, dolamite and iron compounds. As the lakes dried out, the deposits became compacted and over geologic time were transformed into impermeable rocks.

Oil from ail shale is often referred to as a "synthetic" fuel, but the organic matter in oil shale is a naturally occuring fossil fuel. In fact oil shale's organic matter is the world's largest supply of fossil fuel.

Oil shale consists of inorganic material that contains complex organic polymers which are high molecular wight solids. The organic kerogen is insoluble in conventional organic solvents, and is associated with small amounts of a benzene soluble organic material, bitümen.

Oil shale contains a variety of organic materials which can be classified by methods of organic geochemistry and organic petrology into a number of kerogen types.

The thermal decomposition of oil shale, pyrolysis or retorting, yields liquid, gaseous and solid products

All types of combustion produces traces of organics especially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

Polycyclic aromatic compounds (PAC) can be formed from both natural and anthropogenic sources, although the latter are by far the major contributors of environmentally hazardous compounds of this class. Natural sources include forest and prairie fires, volcanoes and in situ synthesis from degraded biological material, which has led to the formation of these compounds in various sediments, fossils and fossil fuels.

Anthropogenic sources of PAC include the burning of coal refuse banks, coke production, residential fire places, coal-fired residential furnaces, automobiles commercial incinerators, oil fired commercial boilers and rubber tyre wear.

A minor source in terms of total PAC production, but of considerable importance with respect to human health, is tobacco smoking.

The total emission of PACs world wide from various combustion systems is given in the following table:

World-wide emissions of PACs-Tonnes/year	
Heating and power generation	260.000
Industrial processes	105.000
Incineration and open burning	135.000
Vehicular transport	4.500
Total:	504.500

Concern over the emission of PACs to the environment is centred on the associated health hazard, because PACs comprise the largest group of carcinogens among the environmental chemical groups. PACs adsorbed onto airborne particles are believed to be a major contributory reason why death rates from lung cancer are higher in urban than in rural areas. Cancers of the lung, stomach, kidneys, scrotum and liver have been associated with exposure to PACs.

Not all the large number of PACs known to exist are biologically active, however, and many have not been tested either individually or as they occur in complex mixtures. The relative carcinogenic activity of some PACs have been assessed, and many reviews exist on the health hazard associated with PACs. In addition, PACs have been suggested as precursors in the soot-forming process in combustion systems. Also it has been shown that fuels with increased levels of certain PACs produce higher levels of PACs soot and nitro-containing PACs in the combustion emissions.

Since dangerous properties of PAHs can be effective in parts per million (ppm) and parts per billion (ppb) levels, these chemicals should be isolated and measured at low concentrations. Therefore, there is need to use sensitive equipment and methods.

In this study, the identification of PAH chemicals is done by capillar column chromatography in products obtained by soxhlet extraction of pyrolysis residue and raw oil shale and lignite of Seyitömer.

In order to assess the amount of PAH in the pyrolysis residue and raw oil shale and lignite, bitumens were obtained by soxhlet extraction for 24 hours with 3:1 benzen metanol mixtures.

The extraction yields obtained are given in the following table:

The extraction yields obtained are given in the following table

Oil shale 0.2-0.4mm. normal pyrol. residue	Oil shale -0.2mm. normal pyrol. residue	Oil shale Nitro.pyrol residue 2.3cm/sn	Oil shale Nitro.pyrol. residue 12.9cm/sn	Oil shale Nitro.pyrol. residue 4.3cm/sn	Oil shale steam pyrol. residue 4.3cm/sn	Oil shale steam pyrol. residue 7.7cm/sn	
Yield (wt%)	2.887	2.501	2.492	1.311	0.914	2.228	1.369

x

	Oil shale steam pyr. residue 12.3cm/sn	25%0.shale 75% lignite normal pry. residue	50%0.shale 50%lignite normal pry. residue	75%0.shale 52% lignite normal pry. residue	Lignite normal residue	75%0.shale 25%lignite normal pyr. residue	Raw Oil shale	Raw lignite
Yield (wt%)	0.761	1.946	2.024	2.364	2b530	0.693	7.611	5.76

In the latter stages of study, extracts obtained was characterized using chromatographic methods. For this purpose the oils are fractionated into aliphatics, aromatics and polars by eluding them with n-pentane, benzene and methanol using column chromatography.

After the fractionation, the aromatic fractions was subjected to capillary GC analysis with FID on a 25m x 0.22mm i.d. silica capillary column coated with biphenyl group (SB Biphenyl 30) for the presence of PAH. 1 μ l sample solution was injected on-column into Hewlett Packard 5890 GC operating under a temperature program of 30°C (10 min) to 300°C (5 min) at a ramp rate of 5°C/min. The carrier gas was helium. Compounds detected by FID were identified using the linear retention indices for PAH products. For this purpose naphthalene, phenanthrene, chrysene and picene were used as internal standards corresponding to the 200, 300, 400 and 500 linear retention indices.

The chromatograms of the aromatic fractions are shown in the Appendix A. The compounds identified for each chromatogram are given in Appendix B.

Additionally, The compounds identified in normal atmosphere pyrolysis residue, nitrogen atmosphere pyrolysis residue, steam atmosphere pyrolysis residue oil shale and lignite mixtures pyrolysis residue and raw oil shale and lignite are shown in Appendix C with their carcinogenicities by +, *, $\square$, Δ , # characters respectively.

The majority of the compounds identified were PAH but some nitrogen and sulphur heteropolycyclics were also identified. The greatest number of components observed were 2 ring compounds followed by 3 ring compounds.

The results of this study show that however, the pollution which occurs during the fractionation of the bitumens products and by products which have low PAH concentrations may interfere the product distribution in some cases. In addition to this, the separation processes for n-alkanes distribution which is obvious

in the explanation of the process mechanism which has great use in the literature may be affected and especially components having low molecular weight can be lost.

The Lee's retention index which are used for the chromatographic identification following the separation process are limited with only 700 compounds. This shows the limitation of the system. In order to establish an objective comparison of the results, it is possible to increase theoretically the number of compounds from 700 to 40000 using GC/MS system.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji fiyatlarında son yıllara kadar gözlenen artışlar özellikle enerji ithalatçısı, kalkınmakta olan ülkelerin, yerli enerji kaynaklarını kısa zamanda geliştirerek dış bağımlılıklarını en aza indirmelerini gerektirmektedir.

Ülkemizde, batılı gelişmiş ülkelerin sanayi-üretim seviyelerine ulaşabilmek için uğraş vermektedir. Bu uğraşların en önemli darboğazlarından bir tanesi enerji açığıdır. Üretim ve tüketim seviyesindeki artışlar mevcut enerji açığının daha uzun yıllar süreceğini göstermektedir. Bu açık ithal petrol, kömür ve doğal gaz şeklinde ülkenin ödeme açığının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Tüm bu nedenlerle enerji sorunumuzu çözmede, elden geldiğince yerli kaynakları değerlendirmemizin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Çağımızda her türlü enerji kaynağının değerlendirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu kaynakların en önemlilerinden biride bitümlü şistlerdir. Bitümlü şistler bugünkü teknolojinin gelişmiş çizgisini kesintiye uğratmayacak, hatta gelecek bir iki yüzyılın petrol sorununu çözebilecek olanaklar taşımaktadır.

Bitümlü şistler her ne kadar değişik alanlarda değerlendirilebilmekte iseler de yapılan çalışmaların çoğu sentetik petrol elde etmek amacını taşımaktadır. Parçalanıp, öğütüldükten sonra toz haline getirilen bitümlü şistleri termik santrallerde doğrudan, doğruya ya da

kömürle karıştırıp yakmak süretiyle enerji elde etmek mümkündür.

Bitümlü şistlerin değerlendirilmesi çalışmasında ortaya çıkan en önemli sorunlardan biri de çevre kirlenmesi sorunudur. Bu yüzden bitümlü şistlerin çevre kirlenme potansiyelleri titizlikle incelenmesi gereken bir konudur.

Bitümlü şistler, bilinen en tehlikeli kanserojen madde gruplarından birini oluşturan polisiklik aromatik hidrokarbonları (PAH)'ları içermektedir. Bunların tabii bozunma dışında yanma sistemleri ve taşıt eksozundan yayınımları bilhassa nüfusu yoğun yörelerde çevre kirliliğinin en önemli unsurlarından birisini oluşturmaktadır. PAH'ların insan sağlığına zararları ppb veya ppm mertebelerinde dahi etkin olabildikleri için bu kimyasalların çok düşük derişimlerde izole edilmeli ve ölçülmesi gerekmektedir.

Herhangi bir ham petrol, katran veya estetik yakıt veya hammadedenin en sıhhatli analizi hiç şüphe yok ki bileşiklerin mümkün olduğu ölçüde tek tek aydınlatılmasıdır. Bunun yoluda analiz açısından kromatografi, tanımlama açısından da kütle spektroskopisidir. Bu nedenle pek çok merkezde GC/MS sisteminleri geliştirilerek bu iki etkin yöntem birlik kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Seyitömer bitümlü şisti ve linyitinin piroliz kalıntısı ve orjinal bitümlü şist ve linyitinden Soxhlet ekstraksiyonu ile alınan bitümenin aromatik fraksiyundaki PAH kimyasallarının kapiler kolon gaz kromatografisi yöntemiyle saptanması ve tanımlanması çalışması yapılmıştır.

BÖLÜM 2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Bitümlü Şistlerin Oluşumu Ve Yapıları

Bitümlü şistler, sığ göl yada denizlerde çeşitli organizmaların, küçük su bitkisi veya karasal bitki kalıntılarının inorganik maddeler içinde değişimiyle oluşur [1]. Çeşitli ortamlarda çökebilen bitümlü şistler için en uygun çökeltme ortamları bataklıklar, göller, lagünler ve şelflerdir. Bitümlü şistlerin oluşumu belirli bir jeolojik zamana bağlı değildir. Oluştukları ortama göre gruplara ayrılırlar [2].

Oluştukları ortamlaragöre bitümlü şistleri üç ana grupta toplamak mümkündür [2].

1)- Büyük göl basenlerinde çökelen şistler, bu tip havuzlarda oluşan bitümlü şistler dağ oluşumu ve blok faylanmalar ile meydana gelmiş olup, geniş yayımlıdır. ve kalınlıkları 600 m'ye kadar ulaşmaktadır. A.B.D.'deki Eozen yaşlı Grean River bitümlü şistleri bu tip yataklarda oluşmaktadır.

2)- Kıta sahanlığında ve kıta platformlarında, sığ denizlerde çökelen bitümlü şistler; geniş alanlar kaplayan fakat kalınlığı az olan bitümlü şistler bu tip ortamlarda oluşurlar. Kombriyen yaşlı Kuzey Sibirya ve Kuzey Avrupa , Devoniyen yaşlı doğu ve merkezi Kuzey Amerika ve Permien yaşlı Güney Brezilya bitümlü şistleri bu tip ortamlarda oluşmaktadır.

3)- Küçük göller, Lagünler ve bataklıklarda oluşan bitümlü şistler bu tip sahalarda oluşan bitümlü şistler kömürle beraber (kömürün altında veya üstünde) bulunmakta olup iyi kalite fakat küçük rezervlidirler.

Bitümlü şist organik ve inorganik yapılardan meydana gelmiştir. İçindeki organik bileşiklerin oranı ağırlıkça % 25'den fazlaya çıkabilir. Bitümlü şistler bileşim ve oluşum yönünden farklılık gösterebilirler de genel yapıları birbirine benzer. Bir bitümlü şistin genel yapısı aşağıdaki gibidir [3].

a)- İnorganik yapı: İnorganik yapı bir yataktan diğerine değişiklik gösterir. Çoğunlukta olan mineral maddeler kuvars, feldispat, kil, opal, kalsit ve dolomit gibi karbonat ve silikatlardır. Bu minerallerden daha az oranlarda pirit ve diğer metal sülfürleri ile fosforlu minerallerde bulunur [3].

Amerika'daki Grean River bitümlü şist bölgesinden alınan numuneler üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO gibi oksitler inorganik yapıda önemli yer tutmaktadır. Öte yandan bitümlü şistlerdeki inorganik yapı. bitümlü şistlerin sınıflandırılmasında da önemli rol oynamaktadır [3].

b)- Bitümler: Bitüm, genellikle hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden oluşan, karbonsülfürde çözünen, az akışkan, yarı katı veya katı bir petrol ürünüdür. Bitüm, uygun ham petrolerin damıtma artıklarına veya bazı durumlarda en ağır fraksiyonlarına gerekli işlemler uygulanarak elde edilir. Bitümen olarak da adlandırılan bitümler katı, sıvı veya gaz olabilirler. Parafin bazlı, karışık bazlı, asfalt bazlı ve nafta bazlı petroler sıvı bitümler sınıfına girer. Doğal gaz, kömür gazı ve bataklık gazı bitümlerdendir. Petrol bitümleri, pirobitümler ile kömürler ise katı bitümler sınıflanırlar [3].

c)- Kerojenler: Kerojen, doymamış hidrokarbonlar, içeren ve kömür ile petrol arasında yer alan bir organik maddedir. Kerojen karbonsülfür, koloform, aseton, eter, benzol, karbontetraklorür gibi çözücülerde çözünmez ; fluoresans ışığında petrol rengini verirse ısı değeri 10000 kcal/kg'dır Kerojenin bitümlü şist içindeki miktarı , eser miktardan % 40 ağırlık yüzdesine çıkabilir[3].

Bitümlü şistler bulundukları çevreye bağlı olarak içerdikleri organik madde çeşidine göre jeokimyasal açıdan sınıflandırılırlar. Jeokimyacılar bitümlü şist kerojenlerini kimyasal özelliklerinden faydanarak sıvı yakıt ya da gaz oluşturma eğilimlerine göre sınıflandırılırlar. Bu yönden bitümlü şistlerin kerojenleri üç tip olarak sınıflandırılmıştır. I,II ve III. tip kerojenler [4,5]. Kerojen sınıflandırılması için çok değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları Infrared Spektroskopisi, van Kievelen diyagramı ve kromatografik yöntemlerdir.

I. Tip Kerojenler; Bu tip kerojenler çoğunlukla deniz ve sulu ortamdan gelen organiklerden oluşmuştur. Bu nedenle kıyaslamalı olarak yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Tüm katı yakıt sıvılaşma proseslerinde olduğu gibi bitümlü şistten sentetik yakıt üretimi sırasında da bu özelliği bir avantaj sağlamaktadır. Pirolijiz ürünleri daha çok lineer ve zincirli hidrokarbon bileşikleridir [6].

II. Tip Kerojenler; Bu gruba giren kerojenlerin kökeni karasal kaynaklı organik maddelerdir. Bu tip kerojenlerin hidrojen içerikleri tip I' a kıyasla daha düşük iken oksijen oranları daha yüksektir. Bu nedenle sıvılaşma eğilimi tip I'e kıyasla daha düşüktür.

II. tip kerojenlerin yapısına hakim olan bileşikler nafenler ve aromatiklerdir. Piroliz ürünleri daha çok siklik yapıdadır [6].

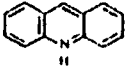
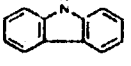
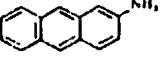
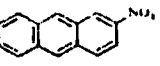
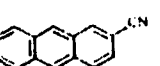
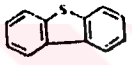
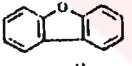
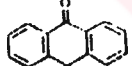
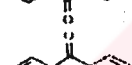
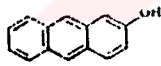
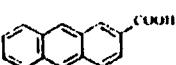
III. Tip Kerojenler; Kaynağı tamamen karasal hidrokarbonlar olan III. tip kerojenle en düşük ve en yüksek oksijen içeriğine sahiptirler. Kerojen tipleri, içerisinde gaz ürün özelliği gösteren ve kömür yapısını en fazla andıran türdür. Yapıda hakim bileşikler polisiklik aromatik ve oksijen içeren aromatik bileşikler açısından diğer iki tipe kıyasla daha ağırlıklıdır [6].

2.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

Tanım olarak birden fazla benzen halkası içeren ve uçlarında düz veya zincirli uzantıları da olabilen hidrokarbonlara polisiklik aromatik hidrokarbonlar denir. Tamamen hidrojen ve karbondan oluştuğundan polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) olarak bilinir. Hetero atomların bulunması halinde bunlar heterosikliklerdir. Azot içeren bileşikler poliaromatik azomdil azot heterosiklikleri (PANH), kükürt içerenler ise (PASH) olarak isimlendirilir. Hidroksil içerenler PHAH, amino içerenler APAH ve oksijen içeren heterosiklikler PAOH olarak belirtilmektedir [7].

Tablo 2.1'de PAH'lara ek olarak çevresel numuneler içerisinde bulunan ana PAB sınıfları ve temsilci bileşiklerinin yapısı verilmiştir [3].

TABLO: 2.1. Çevresel PAB'lerin Sınıflandırılması

YAPI	İSİM	SINIF
	Akridin	Polisiklik Aromatik
		
	2- Aminoantrazen	Amino Polisik Aromatik Hidro- karbonlar (APAH)
	2- Nitroantrazen	Nitro Polisiklik Aromatik Hid- rokarbonlar (NPAH)
	2-Siyanoantrazen	Siyano Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (CPAH)
	Dibenzotiofen	Polisiklik Aromatik Kükürt Heterosiklikleri (PASH)
	Dibenzofuran	Polisiklik Aromatik Oksijen Heterosiklikleri (PAOH)
	Antrokinon 9-Floren	Polisiklik Aromatik Kinonlar (PAQ)
		
	2- Hidroksi- antrazen	Hidroksil Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (HPAH)
	2- Karboksi- antrazen	Karboksi Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (CXPAA)

2.2.1. Adlandırma [9]

Polisiklik Aromatik bileşiklerin (PAH) bir yüzyıldan fazladır üzerinde çalışılmaktadır. Bu süre içerisinde bir çok bileşen sistematik olmaksızın adlandırılmıştır. Bazı isimler bileşiğin kömür katranından ilk ayrımını yansıtmaktadır (naftalin, piren vs.) bazısı renklerini yansıtır (floranten, krisen, ikincisi hatalı bir biçimde, oranj renkli antrasen kirlenmesi nedeniyle). Bazıları moleküllerini şekillerini (koronen, ovalen) yansıtmaktadır. Bu gibi isimler genel kullanımı yerleşmiştir. Sistematik bir adlandırmaya geçildiğinde bunları değiştirmek pratik olmamaktadır. Böylece, bir çok önemli PAB sistemleri sistematik olmaksızın isimlendirilmiştir.

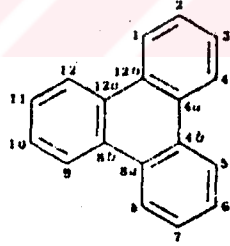
Son zamanlarda IUPAC (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği) diğer bileşik kısımlarının adlarını yakın halka sistemlerinin başına getirerek PAB adlarını sistematize etmeye girişmiştir. Referans [9] da hidrokarbonların çoğunun ve diğer heteroksiklik analoglarının yapılarını ve adlarını bulmak mümkündür.

Organik kimyada kullanılan tüm halka sistemleri atomların sayısına ve kimliğine göre sınıflandırılmış, adlandırılmış ve numaralandırılmıştır.

Bu numaralama ve isimlendirme aşağıdaki kurallar temeline oturtulmuştur:

- 1)- Halkalar, mümkün olduğu yerde iki tarafı dikey olarak çizilir.

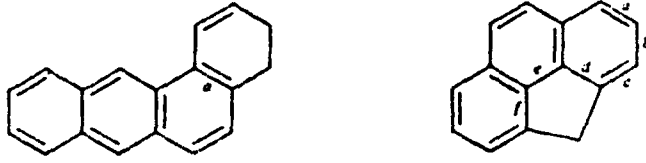
- 2)- Büyüklük sırasına bakılmaksızın, mümkün olduğu kadar çok halka yatay hat üzerine çizilir.
- 3)- Yapının kalan kısmının mümkün olduğu kadar çoğu dairenin üst sağ çeyreğine, mümkün olduğu kadar azı alt sol çeyreğine yerleştirilir (İlk sıranın ortası dairenin merkezi olarak alınır).
- 4)- Üst sıranın sağ tarafındaki halka grubuna girmemiş ilk karbon atomundan başlayarak numuralandırma molekül etrafında saat yönünde ilerler. (antrasen ve fenantren hariç).
- 5)- Halka grubuna katılmış atomlar önceki atomun numarasından sonra, şekil 2.1'deki trifenil örneğinde gösterildiği gibi a,b,c, harfleriyle belirtilmiştir.



ŞEKİL: 2.1. Trifenil.

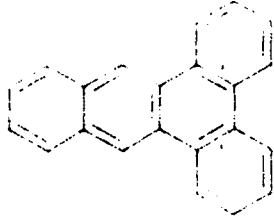
- 6)- Bazı az öneme sahip isimler gözönüne alınmamıştır. Aksi taktirde, kaynaşmış halka sisteminin adı, italik bir harf veya birleşmenin meydana getirdiği üssün bağ veya bağlarını gösteren harflerle izlenen sabit bir kısmın ön takısından oluşurdu.

a, 1,2. bağıнын göstermektedir ve daha sonra tüm bağlar hidrojen taşıyıp taşımadıklarını bakılmaksızın sırasıyla harflenir; ve sonra yakın bileşiğin adı takip eder. Bu konuda şekil 2.2'deki benz[a] antrasen ve 4H siklopenta [def] fenantren örnekleri verilebilir.



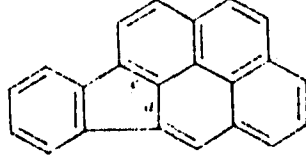
ŞEKİL: 2.2. Benz[a] antrasen ve 4H siklopenta[def] fenantren

Eğer birden fazla halka katılmışsa, italik harfler şekil 2.3'deki dibenz[a,c] antr sende olduğu gibi virgül ile ayrılır.



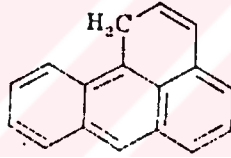
ŞEKİL: 2.3. Dibenz[a,c] antrasen

Eğer gerekli ise ilk halka sistemi üzerindeki kaynaşma pozisyonu, italik harfin önünde uygun sayılarla gösterilir. Şekil 2.4'deki indeno[1,2,3-cd]-piren örneğinde olduğu gibi.



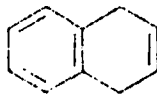
ŞEKİL: 2.4. İndeno [1,2,3-c-d]-piren

7)- Bir halkanın CH_2 bileşeni uygun bir sayının sonrasinda gelen bir italik H ile gösterilir. Buna şekil 2.5 deki 1H-benz[ac] antrasen örneğine verebiliriz. Eğer seçme sansı varsa, belirtilen bir hidrojen atomunu taşıyan karbon atomu mümkün olduğu kadar düşük numaralandırılır.



ŞEKİL: 2.5. 1H-benz[ac] antrasen

8)- Hidrojenasyon , dihidrodaki gibi, uygun indirgenmemiş bir hidrokarbon ismi tarafından takip edilen bir ön takı ile gözteliri. Buna şekil 2.6'daki 1,4 dihidronaftalin örneğini verebiliriz.



ŞEKİL: 2.6. 1,4 Dihidronaftalin

2.2.2. Fiziksel Özellikleri [9]

Polisiklik Aromatik Bileşiklerin (PAB) fiziksel ve spektroskopik özellikleri, aynı zamanda kimyasal kararlılıklarını da açıklayan konjuge II elektron sistemleri tarafından hakim kılınmaktadır.

Bütün PAB'ler birkaç tane hidrojenlenmiş türevi hariç çevre sıcaklığında katıdırlar ve hidrokarbonların en az uçucu olanlarıdır. Havadaki PAB'li çoğunlukla tanecekler üzerinde adsorblanmış haldedirler. PAB'lerin kaynama noktası ise aynı karbon sayısındaki h-alkanlara göre oldukça belirgin bir şekilde daha yüksektir.

Bununla birlikte çevresel PAB numunelerindeki kayıplar büyük olasılıkla sıkı tedbir alınmamışındandır.

Şehir havasından, açık bir kaba toplanmış parçacıklarda karanlıktan aşağıdaki kayıpları göstermiştir.

Piren de % 88, benzo[a]pirende %32, benzo[ghi]perilende %10 ve koronende % 1.

PAH'ların yüksek molekül ağırlıklı olması ve polar grupların eksikliği bu bileşikleri suda çözünmez hale getirir. Artan molekül ağırlığı ile , azalan çözünürlük arasında sıkı bir ilişki vardır. Tablo 2.2. bazı PAH'ların sudaki çözünürlüğünü göstermektedir.

TABLO: 2.2. PAH'ların Sudaki Çözünürlüğü

BİLEŞİK	ÇÖZÜNÜRLÜK (μ g/litre)
Naphthalene	31.700
1-Methylnaphthalene	28.500
2-Methylnaphthalene	25.400
1-3 Dimethylnaphthalene	8.000
1.4-Dimethylnaphthalene	11.400
1.5-Dimethylnaphthalene	3.380
2,3-Dimethylnaphthalene	3.000
2.6-Dimethylnaphthalene	2.000
1-Ethylnaphthalene	10.700
1,4,5-Trimethylnaphthalene	2.100
Biphenyl	7.000
Acenaphthene	3.930
Fluorene	1.980
Phenanthrene	1.290
1-Methylphenanthrene	
Anthracene	73
2-Methylantracene	39
9-Methylantracene	261
9,10-Dimethylantracene	56
Pyrene	135
Fluoranthene	260
Benzo[a]fluorene	45
Benzo[b]fluorene	2.0
Chrysene	2.0
Triphenylene	43
Naphthacene	0.6
Benzo[a]anthracene	14
7,12-Dimethylbenz[a]anthracene	61
Perylene	0.4
Benzo[a]pyrene	0.4
Benzo[c]pyrene	3.8
Benzo[ghi]perylene	0.3
Coronene	0.1

2.2.3. Kimyasal Özellikleri [9]

PAB'ler kimyasal olarak oldukça inert bileşikler olarak sınıflandırılır. Böylece, perilenin ve çeşitli alkil fenantrenlerin, biokimyasal indirgenmesinden olan kararlı sonuç ürünlerinin geosferdeki geniş çaplı dağılımını örnek verebiliriz. Bununla birlikte PAB'ler reaksiyona girdiklerinde, eklenmekten çok elektrofilik katılma ile türevler oluşturarak konjuge halka sistemlerini koruma eğilimi gösterirler. PAH kimyası, son zamanlarda, uzun uzadıya Clar [10] tarafından gözden geçirilmiştir.

İlave reaksiyonların iki serisi PAH'ların çevresel kimyasının değerlendirilmesinde ayrı bir sahadır. Bunlar sırayla antrosen ve temantrenin 9.10 pozisyonu ile geçilen reaksiyonlardır. Antrasen bu pozisyonlarda Diels-Alder ürünlerini vermek üzere reaksiyona girer ve ışığın varlığında endoperoksit vermek üzere oksijenle reaksiyona girer. Oksijenli ortamda üzerine ışın verilirse elimine olur. Buna karşılık, fenantren, normal koşullarda maleik anhidrite inettir ve fotodimer oluşturmaz.

Lineer PAH serisinde aşağıya doğru 7. halka heptasene kadar, artan bir şekilde ilave reaksiyonlara ve redoks reaksiyonlarına girme eğilimi vardır.

PAH'ların endoperaoksitlere oksidasyonu, özellikle analiz sırasındaki olası kayıplarla ilgilidir. Filtreler, karbon parçacıkları ve kromatografik artom gibi çok çeşitli destek maddeleri üzerinde adsorblandığında oluşan fotokimyasal değişim ile ilgili bir çok rapor vardır [11].

Örneğin, Alümina ve Silikajel üzerinde UV ışıklarla adsorblanmış antrasenin fotooksidasyonu çok iyi bilinmektedir [12].

PAB'ler çoğu güneş, ışığının etkisi altında suda dönüştürülür, fakat bu reaksiyonlarda oksijen önemiyle ilgili çelişkili açıklamalar vardır [13,14].

2.2.4. Bulunuşu [9]

Oluşumu; Polisiklik Aromatik Bileşikleri (PAB) hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan oluşurlar. İkincisi, bu sınıfın çevresel olarak en tehlikeli bileşiklerine en büyük katkıyı sağlayanıdır [15]. Doğal kaynaklar biyosentezi, doğal yanmayı ve biyolojik maddelerden sentezi izleyen uzun-dönem bozunmayı içerebilir. Bu proseslerin herbirinin önemi son zamanlarda yapılan bir yayında tartışılmıştır [15].

A-Doğal;

Çok çeşitli PAH'ların yosunla, bitkilerle veya bakterilerle biosentezi belirtilmektedir. Hites v.c a[16] çalışmalarında herhangi bir PAH'ın, Charles mehrinden alınan anaerobik bakteri kültürü ile karıştırıldığında bakteriyel biosenteze ait herhangi bir delile rastlamamıştır.

Grimmer ve Duevel [17] daha önceki çalışmaya bağlı olarak dış kirlenmeden çok büyük bir dikkatle uzak tutulduğunda bitkilerde hiç bir PAH'a rastlanamayacağını göstermiştir.

Orman ve çayırılık yangınları, doğal yanmayla PAB'lerin oluşumuna en çok katkıda bulunan olaylardır. Blumer ve Youngblood [18] son zamanlarda tortullardaki geniş çaplı PAH dağılımını orman yangınlarına bağlamıştır. Diğer bir kaynak son zamanlarda Il'nitsky v.ç.a. [19,20] tarafından desteklenmiştir. Çalışmalarından, dünyadaki bütün volkanlardan yılda toplam 12- 14 ton benzo[a] pireni atmosfere atıldığını hesaplamıştır.

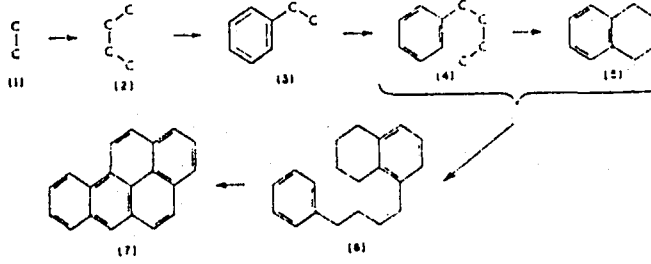
PAB'lerin bozunmuş biolojik maddelerden yerinde sentezi, muhtemelen PAB'lerin üretilmelerinde en ilginç ve en az anlaşılan doğal yöntemdir. Fosil yakıtlar (Petrol, kömür, şist sıvısı, vs) bu bileşiklerin son derece karmaşık karışımlarını içerirler. Buna ek olarak çeşitli tortulların ve fosillerin büyük olasılıkla biolojik maddelerden kaynaklanmış PAH'ları içerdiği gösterilmiştir.

B- Antropojenik;

Organik maddelerin tamamlanmış yanmaları sırasında ki PAB'lerin oluşumu mekanizması tamamiyle anlaşılmaktan oldukça uzaktır. İki farklı reaksiyon adımının yer aldığına inanılmaktadır. Piroliz ve piro-sentez yüksek sıcaklıklarda organik bileşikler kısmen daha küçük kararsız moleküllere parçalanırlar (piroliz). Bu kısımlar, daha büyük gö-reli olarak daha kararlı aromatik hidrokarbonları vermek üzere tekrar birleşirler (piro-sentez)., Yanma sistemlerindeki PAB'lerin prisen-tezi Crittenden ve Long [21] ve Schmeltz ve Hoffman [22] tarafından tartışılmaktadır.

PAB'lerin oluşumu için önerilen hipotez genel olarak piroliz deneylerinin sonuçlarına bağlı olarak bulunmuştur.

Badger v.c.a [23] benzo [a] pirenin şekil (2.7) de gösterdiği gibi adım adım klasik sentezini önermiştir.



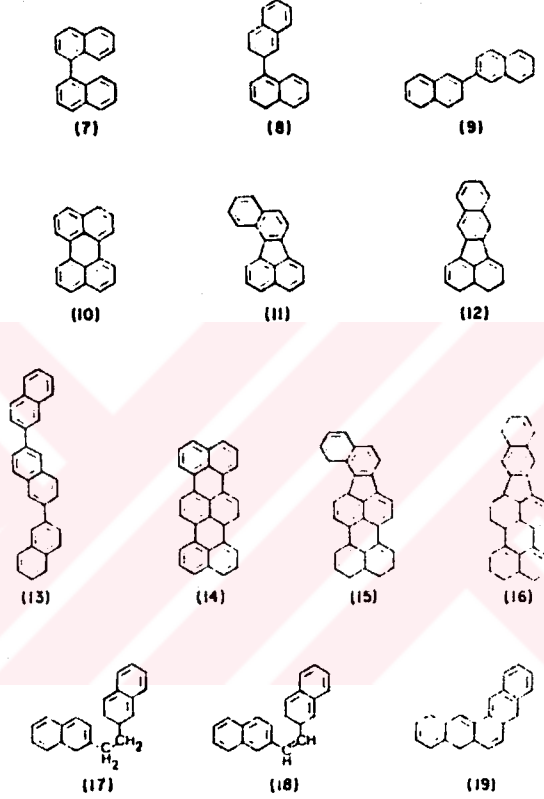
ŞEKİL: 2.7. Benzo [a] Pirenin Kademeli Sentezi.

Şekil 1 nolu madde asetilen, 2 nolu madde vinil asetilen veya 1.3-butadien gibi dört karbonlu bir birim ve 3 nolu madde ise stiren veya etilbenzeendir. Diğer çalışmalar asetilen, etilen, 1-3 butadien gibi ara ürünlerin ve PAH piro-sentezinde beraberlerindeki serbest radikallerin varlığını desteklemektedir.

Crittenden ve Long [21] oksiasetilen alevinde fenilasetilen, stiren ve inden olduğunu belirlemiştir ve bunları yüksek molekül ağırlıklı PAB'lerin oluşumundaki araürünler listesine eklemiştir. Davies ve Scully [24] alkil katılmış aromatik türlerin (inden dahil) zengin bir kasaba gaz/hava alevinde kurum oluşumunu kolaylaştırdığını bulmuştur.

Bir kez oluşunca basit PAB'ler daha iler piro-sentetik reaksiyonlara sürebilirler. Long v.ç.a [25]

PAH'ların kendilerinin pirolizinde yüksek yoğunlukta halka yapılı ürün çıktığını bulmuştur. Örnek olarak naftalinin şekil 2.8'deki pirolizini gösterebiliriz,

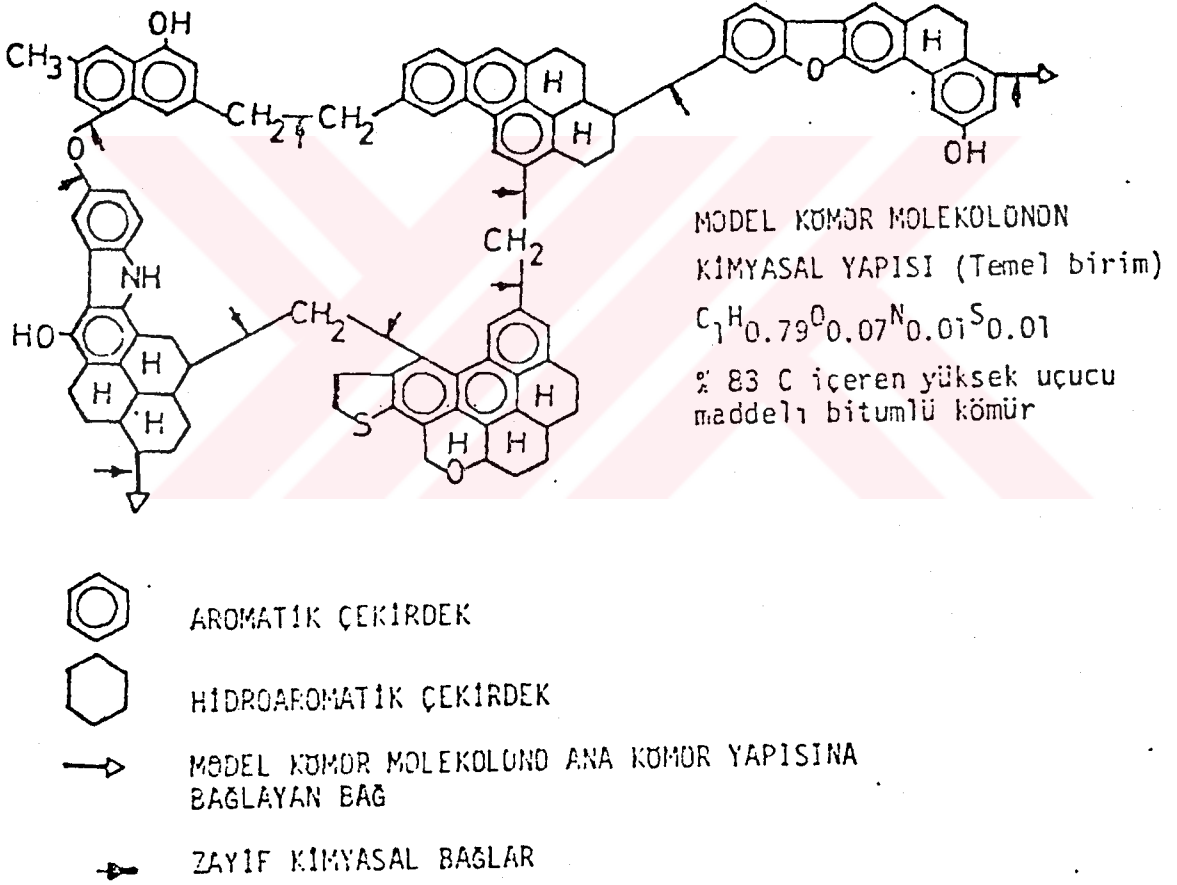


ŞEKİL: 2.8. Naftalinin Piroliz Ürünleri

Tütün yaprağındaki phytostenol, isoprenoid alkol ve amyrenler PAH'ların oldukça etkili bir habercisidir [26].

Bunlara ek olarak nikotin, peptisitler, pigmentler ve bazı tütün katkı maddelerinin pirolizi de PAH oluşumuyla sonuçlanmaktadır.

Ancak PAH'ların günümüzde en korkulan kaynağı insan faaliyetleridir. Fosil yakıtların yakılması sırasında eksik yanma sonucu hidrokarbon yapıdan kırılmış PAH'lar atmosfere atılırlar. PAH oluşumuna kaynaklık eden tipik bir kömür yapısının modeli ve piroliz sırasında kırılma muhtemel bağlar şekil 2.9'da gösterilmiştir.



ŞEKİL:..2.9. Eter ve Alifatik Köprülerden Oluşmuş Aromatik-Hidroaromatik Yapının İç Bağlantıları.

A.B.D'de yapılan ölçümlere göre PAH 'ların yayını-
mında ölçü kabul edilebilecek bileşik benzo[a]pirenin
en büyük miktarda kömür yanması sonucu oluştuğu ve
bunu kok üretiminin izlediği bildirilmektedir. Williams
v.ç.a [27] taşıt araçlarının motorlarında gerçekleşen
yanma sonucu önemli ölçülerde PAH oluştuğu ve bunların
atmosfere atıldığı belirtilmektedir.

PAB'lerin çeşitli yakma sistemlerinden dünya çapın-
daki toplam yayınımları tablo 2.3'de gösterilmiştir [28].

TABLO: 2.3. PAH'ların Dünya Çapındaki Yayınımları ton/yıl

Isıtma ve güç üretimi	260.000
Endüstriyel prosesler	105.000
Fırınlarda ve açıkta yakma	135.000
Taşıtlar	4.500
TOPLAM	504.500

Çevre kirliliği açısından PAH'lara hava, su ve
tortullarda bulunduğu gibi, besin maddelerinin ve du-
man içerisinde de bulunması çevre ve insan kirliliği
açısından düşündürücüdür.

2.2.5. Toksikoloji [9]

Yanma ürünlerine maruz kalmaktan kaynaklanan mes-
leki tehlikeler, ilk defa iki yüzyıldan daha fazla bir
zaman öncesinde belirtilmiştir. Çevresel katrana maruz
kalmakla, kanser arasındaki ilişki yüzyılımızın başından
beri bilinmektedir.

Yanma maddelerinin kimyasal bileşimi üzerine yapı-
lan öncü çalışmalar, uzun yıllar önce yapılmıştır. O
zaman da bile bir çok PAH'lar ayrılmış ve yapıları

belirlenmiştir. Ayrılan bileşiklerin ve sentetik bileşiklerin daha sonraki biolojik testleri, PAH'ların kanserojen olduklarına ilişkin önemli deliller sağlanmıştır.

Bu nedenle bu sınıftaki bileşiklere olan bilimsel ilgi hızla artmaktadır.

Modern analitik kimyanın PAH'lerin kanserojenitesinden ortaya çıkan çok karmaşık soruları cevaplamakta çok önemli role sahip olduğu varsayılır. Bu rol sadece karmaşık çevresel karışımların içerisindeki PAB'lerin saptanması ve miktarlarının tayini ile ilgili almayıp, aynı zamanda metabolizma sırasında oluşan ürünlerle de ilgilidir.

Kanser ifadesinin altında şimdi tıp otorideleri hemen hemen çoğu farklı kaynaklı ve farklı belirtileri olan çok çeşitli neoplastik hastalıkları tanımaktadırlar. Kanser en bilinen özelliği kontrol edilemeyen hücre büyümesidir.

Wynder ve Mobuchi [29] bazı insan ve hayvan kanserlerinin % 70-90(nın çevresel etkilerden kaynaklandığını bulmuştur. İlgilenilen çevresel kimyasallar arasında, pAB'ler en geniş grubu oluşturmaktadır.

Polisiklik bileşikler, öncelikle yanma proseslerindeki çıkışlarından dolayı çevremizde oldukça geniş bir şekilde yayılmıştır. Hava kirleticilerinin (çoğunlukla hava yoluyla taşınan parçacıklar üzerinde adsorblanmış PAH'lar) kırsal bölgelerdekine kıyasla şehir bölgelerindeki akciğer kanserinden olan yüksek ölüm oranlarına en büyük etken olduğuna inanılmaktadır.

Mesleki cilt kanseride diğ er bir endiş e kaynağıdır. Endüstriyel iş çilerin uzun uzadıya, kurum, petrol fraksiyonları, asfalt ve kömür ürünlerine maruz kalması çok ciddi tehlike oluşturmaktadır.

Artık sigara dumanının insan sağı lığı üzerindeki zıt etkisi genel olarak bilinmektedir. Akciğ er kanseri uzun süredir tütün kullanımına bağ lanmaktadır. Sigara dumanının etkisi konusunda ş u anda mevcut bilgilerimize göre PAB' ler en önemli tümör baş latıcısı gibi davranmaktadır. Fakat duman iç erisindeki diğ er kimyasalların varlığı kanserojeniteyi tümüyle açıklayabilmek için gereklidir.

PAB'lerin kanserojitesi hem tek tek hem de karışım olarak test edilmektedir. Çok sayıdaki laboratuarda üzerinde ç alışılan en bilinen bileş ikler benzo[a] piren 3-mentibenz[j] aseonterilen ve 7.12 dimentilbenz[a], antrasen olmaktadır diğ er çoğ u PAB'ler de kanserojeniteleri ve diğ er tüm zehirlilikleri bakımından geniş bir biçimde incelenmektedir ve zehirlilikleri ile ilgili bir takım veriler toplanmıştır. Fakat bu tip bulguların sık sık günümüze uyarlanması gerekmektedir. Çünkü daha yeni ve standardize teknikler kullanıldıkça daha önce yapılan incelemelerin yeterince kesin olmadıkları anlaşılmaktadır.

2.2.6. Yapı-Aktivite İlişkisi

Potansiyel olarak kanserojen maddelerin karmaşık karışimleri, ilk önce hayvan üzerinde deneyler yapılarak ve mutejenite testleri yapılarak tayin edilmelidir. Çoğ u karışımın bileşikleri, PAB kanserojenlerinin ilk eylemleri esnasında sinerjistik etkiler sergilemesine rağmen, her bir PAB'in tümöre neden olan özelliklerinin ayrıntılı ç alışmaları oldukça temel bilgiler

vermektedir. Farklı PAB'lerin üzerine yapılan sistematik yapı-aktivite çalışmaları hiç şüphesiz ki, tümör başlangıcının mekanizmasının ve biokimyasal sebeplerinin daha başlangıcının mekanizmasının ve biokimyasal sebeplerinin daha iyi anlaşılması için önemli bir veri tabanı sağlamaktadır [9].

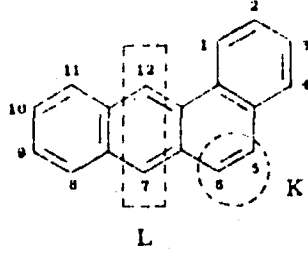
Bu sebeple, model PAB'lerle hem moleküler hem de hücresel düzeyde incelemelere ihtiyaç vardır. Şimdiye kadar yapılan deneyler, karmaşık PAB karışımları içerisinde karşılaşılabilecek bir çok tip moleküller arasında biolojik aktiviteleri bakımından son derece farklılıklar olduğunu gösteren çok açık deliller vermiştir [9].

PAB molekülleri arasındaki küçük yapısal farklılıkların kanserojenite de etkili değişiklikler yapması bir çok bilim adamını şaşırtmaktadır [9].

PAB'ler kararlı olarak bilinmesine rağmen, belli bir mertebedeki kimyasal reaktivite kanserojen moleküller arasındaki II elektron yerdeğiştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Kuantum mekaniği hesaplamalarından kısmen çıkarılabilen elektron dağılımı hem kanserojenik hem de reaktiviteyle korelasyon sağladığı görülmektedir [9].

Pullman [30] tarafından uzun zaman önce tanımlandığı gibi bu yüksek elektron yoğunluğu PAB molekülünün "K" diye tanımlanan bir bölgesinde toplanmıştır. Buna şekil 2.10'daki benz[a] antrasen örneğini verebiliriz [9].



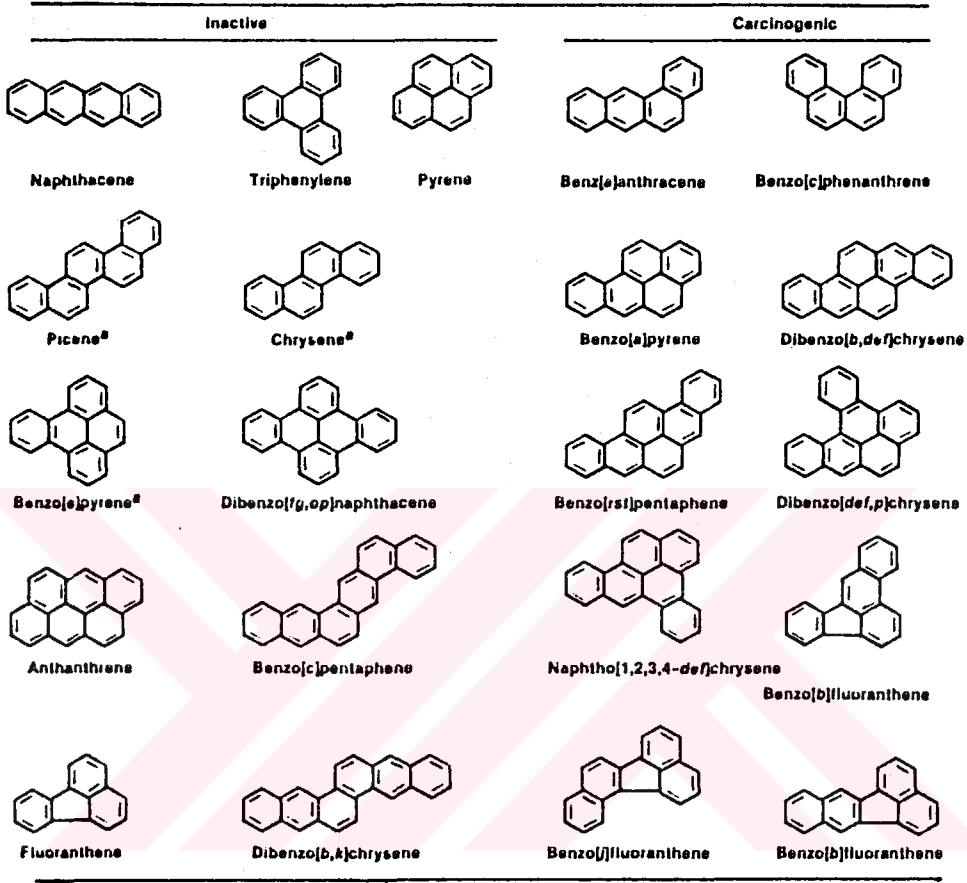
ŞEKİL: 2.10. Benz[a] antrasen

Bununla birlikte, Pullman ve Pullman [31] 'a göre L bölgesi adı verilen bölgenin varlığı, molekülü görece olarak kanserojen olmayan bir molekül haline getirecektir [9].

Verilen molekülün hem K hem de L bölgesi reaktiftir, fakat değişik şekillerde. Mevcut metabolizma bilgimize göre, L bölgesindeki reaksiyon, zehirliliği kolayca giderilebilen bir ürün oluşmasına yol açarken, K bölgesindeki epoksidasyon üzerinden bir reaktif kanserojen oluşturabilir [9]. Şekil 2.11'de katılımsız kanserojen ve kanserojen olmayan bileşiklerin yapısı görülmektedir [32].

2.2.7. Metabolizma

Belirli kanserojen PAB'lerin çeşitli hücresel yapılarına ve canlı hücrelerdeki makromoleküllere bağlandığı çok iyi yerleşmiş olmasına rağmen, biokimyasal olayların yer aldığı tümör başlangıcı ve büyümesi konusunda hala açıklanacak çok şey vardır [9].



a)- Bu bileşikler Tümör Başlatma Etkisi
Gösterirler.

ŞEKİL: 2.11. Kanserojen Ve Kanserojen Olmayan
Katılımsız PAH'ların Yapısı.

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların kimyasal kanserojentesi, eğer bir tümör gelişmekteyse her bir kademelinin yer alması zorunlu olan çok kademeli bir proses tir. Bu yüzden, sadece PAH'ların etkisinde kalma tümör başlangıcı için yeterli değildir. Bu proseste yer alan etkiler aşağıda sıralanmıştır [32].

Kimyasal Kanserojenite: Çok kademeli bir proses

- 1)- Etkisinde kalma: Konsantrasyon ve zaman
- 2)- Adsorbsiyon : Kanserojenlerin ve kokanserojenlerin varlığı
- 3)- Metabolizma : Harekete geğme/hareketsiz kalma
- 4)- Metabolitlerin kararlılığı ve reaktivitesi : kimyasal ve metabolik.
- 5)- DNA ile reaksiyon potansiyeli:sterik ve elektronik/özel hedef adımlar
- 6)- DNA ürünlerinin kararlılığı: Kimyasal ve onarım yapan enzimlerin etkisi
- 7)- Ürünün hücreyi etkileme potansiyeli
- 8)- Tümör ilerleticilerin varlığı
- 9)- Hücre normalden hızı büyür.
- 10)- Kanser/Metastatis

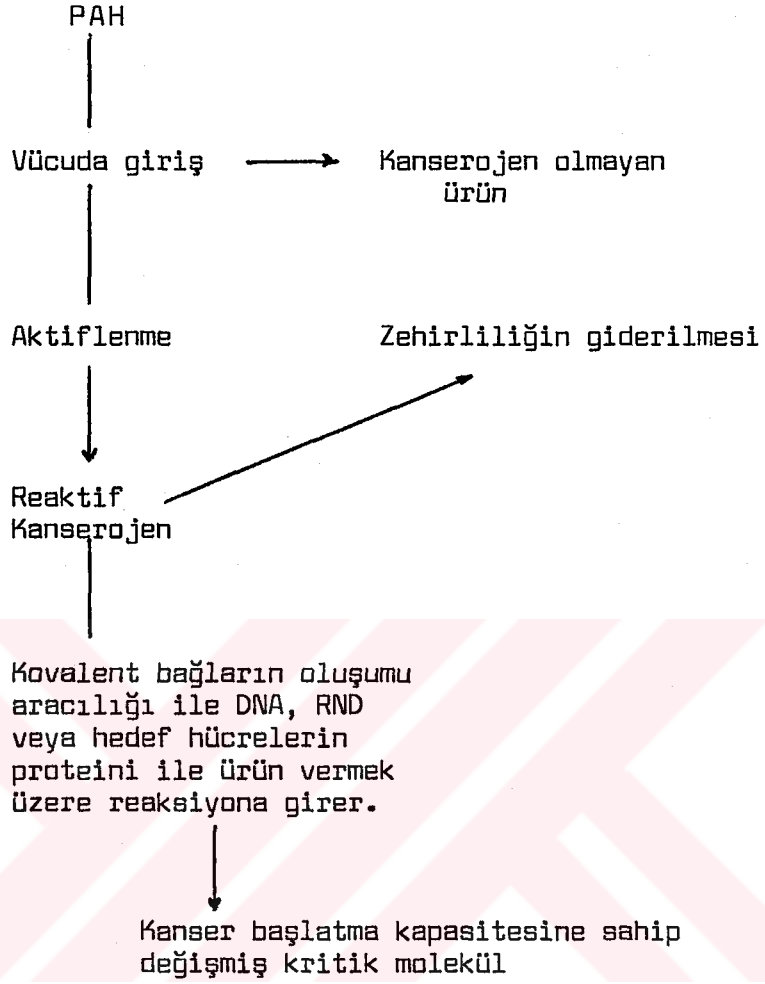
Uzun zamandır, orijinal PAB'lardense oksijenleğmiş ve reaktif metabolitlerin aktif kanserojen olduklarına inanılmaktadır. PAB'lerin çoğu metabolitleri sonraları tanımlanmıştır. Bu bileşiklerin, biomokromoleküllerle reaksiyonları, bunların kanserojenik ve mutajenik özellikleri kadar gitgide ispatlanmasına rağmen, hangi metabolik prosesin en önemli olduğu konusunda hala belirsizlikler vardır. Örneğin, PAB metabolitlerinin proteinlere olan bağlayıcılığı, nükleik asitlerle benzeri reaksiyonlarından daha mı önemlidir? Hemen hemen tek bir

kansenorjenik mekanizması önerilemez, kanserojenlerin biolojik olarak önemli diğer farklı moleküllerle birleşmesi bütünüyle önemli olabilir.

RND ve DNA'ların oksijenleşmiş PAB türevleriyle girdikleri reaksiyonları nedeniyle yapılarındaki değişikliklerin, bunların biolojik işlevlerini etkilediği, mutasyonlara neden olduğu ve kromozomlarda hasara yol açtığı konusunda çok az bir şüphe vardır.

Aktif bir PAB biolojik bir madde ile temasta iken bazı olaylara sebep olabilir. Bu reaksiyonlarda belirli mikrosomol enzimlerin önemli olabileceği görünmektedir. Doğal olarak çeşitli PAB'lar değişik hızlarda farklı oksijenlenmiş metabolitler verme eğilimindedir. Bu adımların çok önemli olduğu görülmektedir. Çünkü bunlar hangi alternatif modelin baskın çıkacağını belirler. Şekil 2.12. Üzelerde, bir PAB molekülü kanserojen olumumumana yol mu verecektir yoksa zehirliliği giderilecek mi dir?

Şekil 2.12'e göre , zehirliliğin giderildiği yol ile kanserojen-biomakromolekül kompleksinin oluşması yoluyla rekabet halindedir. Çok büyük olasılıkla belirli enzimlerin engelleyiciliği burada belirleyici bir etken olacaktır.



ŞEKİL 2.12. PAH'ın Kanser Başlatan Moleküler Yapıya Dönüşmesini Gösteren Hipotetik Bir Şema [33].

2.3. Tanımlama Yöntemleri

2.3.1. Ekstraksiyon

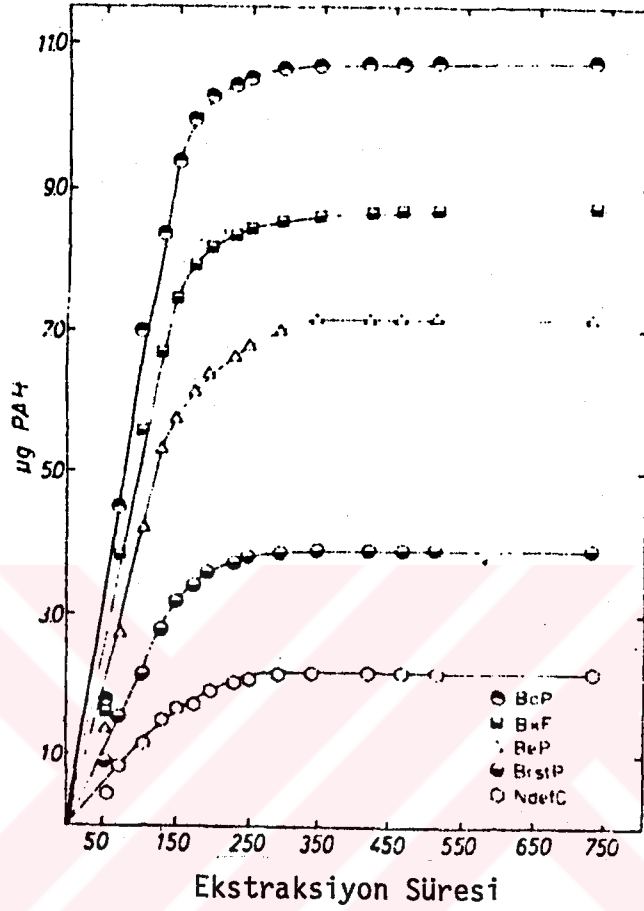
PAH'lar birçok organik çözücü içerisinde çözünürler ve bu çözücülerin çoğu, çevresel numunelerin, özellikle filtreler üzerinde toplanmış hava ve yanma artığı parçacıklarının Soxhlet ekstraksiyonu için tavsiye edilmektedir. Bunlar aseton, benzen, sikloheksan, kloroform, metanol ve diğer alkoller, asetik asit, benzen metanol,

petrol eteri, diklorometan ve tetrahidrafurandır. Bunların arasında, ilk üçünün benzo[a] plerin filtrelerden Soxhlet ekstraksiyonunda yaklaşık % 100 verimli olduğu gösterilmiştir [9].

Pierce ve Katz [34] 5 tane PAH için, cam-fiber filtrelerden ekstraksiyonu eğrilerini çıkarmışlardır ve benzenle ekstraksiyon 6 saat sonunda tamamlanmıştır. Ana PAH'ların benzenle ekstraksiyon verimi Broddin v.ç.a[35] tarafından saptanmıştır ve 2 saatten veya 20 Soxhlet döngüsünden sonra % 99'dan yüksek ekstraksiyon verimi bulunmuştur. Bu çözücüye incelenen diğer çözücülere kıyasla, çok çeşitli PAH'lar için çok yüksek verimler bu-
lunmaktadır. Bu nedenle, sikloheksan, asfaltik katran ve diğer karakterize edilemeyenler gibi konu dışı maddeleri daha az ekstrakte etmesinden ve sağlık açısından benzenden daha az tehlikeli olmasından Moore ve Monkman [36] tarafından kullanımı savunulmaktadır ve bu öneri Dünya Sağlık Örgütü ve Intersociety Komitesi tarafından onaylanmıştır [9].

Benzen-metanol karışımları, topraktan ve tortulardan PAH'lerin ekstraksiyonu için tercih edilmektedir[8].

2 saat ile , 20-30 saat arasında birçok ekstraksiyon süreleri tavsiye edilmektedir. 6-8 saatlik süre Soxhlet ekstraksiyonunda kapılardan kaçınmak için gerekli kısa süre ile PAH'ların kuvvetle adsorblandığı belirli bazı maddelerden ekstraksiyonu için gerekli uzun zamanın, genelde kullanılan bir orta noktasıdır. Şekil 2.13' benzo[a] piren(BaP), benzo[k] floranten(BhF), benzo[e] piren, (BeP), benzo[rs]t] penfofen ve nafto[1,2,3,4-def] krisen (NdefC) bileşiklerinin ekstraksiyon-zaman eğirisini göstermektedir.



ŞEKİL: 2.13. Bazı PAH'ların Ekstraksiyon Eğrileri.

2.3.2. Kolon Adsorbsiyon Kromatografisi

Kömür, bitümlü şist veya asfaltitten elde edilen sentetik yakıt ürünlerinde binlerce bileşik bulunduğundan yapılarının incelenmesinden önce bazı çözünürlük gruplarına ayırdıktan sonra, bunları kapiler kolon kromatografisinde detaylı bileşiklere ayırmak mümkün olmaktadır [9].

Karmaşık PAH karışımlarının tanımlanması maksadıyla daha basit sınıflara ayrılmasında, ilk ve en çok kullanılan yöntem kolon kromatografisi ile fraksiyondur.

Ayırmanın mekanizması eriyiğin adsorbent için relatif çekmesine ve elue eden çözeltinin çözücülüğüne bağlıdır. Bu bir şekil katı-sıvı kromatografisidir (LSC). Hareketli taşıyıcı sıvı içerisindeki çözücü molekülleri ilk numune molekülleri katı adsorbent yüzeyi üzerindeki adsorblayıcı bölgelerde toplamak için yarış ederler [9].

Bileşikler aşağıda belirtilen zayıf moleküller aracı kuvvetlerle adsorbe olurlar [37].

- a)- Dipol
- b)- Hidrojen bağları
- c)- Zayıf kovalent bağlar

Adsorbsiyon kuvveti, adsorbent ve numunedeki fonksiyonel gruplara ve de eluasyonda kullanılan solven-
tin polaritesi, ile ilgili adsorbsiyon dengesine bağlıdır. Örneğin , alkil grupları yalnızca zayıf absorbe edilir, çünkü yalnızca zayıf dispersiyon kuvvetleriyle çekilirler. Diğer taraftan alkoller kuvvetli dipolar ve hidrojen bağları etkileşimi ile tutunurlar [37].

Bir polar fraksiyon metanol veya tetrahidrofuran, nötral aromatikler benzen veya toluen ve alifatik hidrokarbonlar n-pentan veya n-hekzan elue edilir [37].

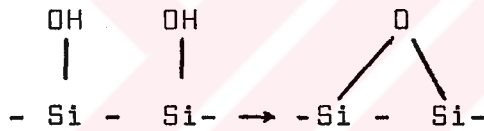
Kolon LSC'nin en klasik tekniği relatif olarak geniş çaplı kolon kullanımı ve geniş tümüyle poroz maddeyle doldurmaktır, özellikle silika ve alümina. Genel olarak, çap/uzunluk oranı 1:25 olan ve uniform parçacık büyüklüğü 60-80,80-100, 100-120, mesh olan adsorbentle doldurulmuş kolonlar kullanılır. Çok aralıktaki bileşiklerin ayrılması, elue eden çözücünün polaritesinin azar azar artırılmasıyla yapılır. Kromatografik performansı etkileyen değişkenler, sorbent içerisindeki

su yüzdesi, solvent karışımı içerisindeki polar solvent yüzdesi ve organik fraksiyonun ağırlıdır [9].

Silikaajel ve alümina gibi adsorbentler çok geniş çapta kullanılmasına rağmen, florisisil ve selüloz asetat kullanımında bildirilmektedir [9].

Silika saflaştırılmış kuvarz ve kumdan elde edilebilir, veya silikat tuzlarında asit çöktürülmesi ile ve sıvı veya buhar fazdaki SiCl_4 gibi silikon bileşiklerinin hidrolizi ile oluşturulabilir [9].

Silikanın yüzeyi, güçlü şekilde bağlanmış hidroksil grupları ile kaplanır. Yüzeyde fiziksel olarak adsorbladığı su havada 120°C 'a kadar, bütün, suyu 900°C a ısıtmakla uzaklaştırılır [9].



Su gidermede, bozulan siloksan köprüsü yukarıdaki gibi oluşur. Silikanın reaktivitesi siloksan ve hidroksil gruplarının sayısına ve düzenine göre değişir [9].

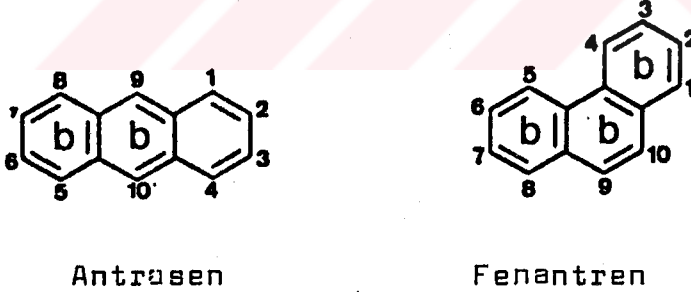
Adsorbatın, adsorbentle etkileşimi polar yüzeyle II elektron bağları etkileşimidir [9].

Karakteristik olarak çok farkedilen silikaajeller ticari olarak elde edilebileceğinden ve bileşiklerin ayrılmasında en iyi sonucu veren adsorbent isteceğinden, silikaajel adsorbent seçiminden bir yöntem Scott [9] tarafından verilmektedir. Yöntem dayanıklılık, amaç, yük ve hız temeline dayanmaktadır [9].

2.3.2.1. Yapı - Retensiyon İlişkisi [9]

Adsorbsiyon kromatografisinde yapı ile retensiyon arasındaki korelasyon yeterince anlaşılmamıştır. Bununla birlikte çift bağların artan sayısına göre, retensiyonun arttığı iyi bilinen bir gerçektir. Bundan dolayı büyük PAH'ların daha fazla, halkası, daha fazla çift bağı olduğundan daha fazla retensiyona sahiptir.

Yapısal ilişkiye daha yakından bir giriş antrosen ve fenantrenin retensiyon karakteriklerini kıyaslamakla elde edilebilir. Fries'in [39] kuralına göre polisiklik hidrokarbonların en durgun şekli, halkaların olası en yüksek sayısı üç çift bağların normal benzoik konformasyonuna sahip olduğu zaman olur. Bu konfigürasyon şekil 2.14'de görülmektedir.



ŞEKİL:2.14. Antracen ve Fenantrenin Yapısal Konfigürasyonu.

Benzoik konformasyonda antroseni, sadece 2 halkası varken, fenantrenin üç tane olduğu kolaylıkla görülmektedir.

2.3.3. Gaz Kromatografisi

Küçük aromatik hidrokarbon moleküllerinin ayrılması bu yöntemin geliştirilmesinin ilk zamanlarında gaz kromatografisi kullanılarak yapılmıştı. Bu konudaki çok sayıdaki yayın, grup ayrılması (alken-aromatik, aromatik-naften ve aromatik -alkon hidrokarbon grupları) alkillenmiş benzenin ayrılması, hâsilen izomerlerinin klasik ayırlaması dahil olmak üzere 1950'lerin sonlarına doğru ve 1960'lar boyunca olan uygun literatürdede bulunabilir.

Bu saptamaların çoğunda o zamanlarda sadece düşük-ayırma mümkün olduğundan durgun-faz seçiciliği genelde aranırdı [9].

PAB'lerin analizinin verimli bir şekilde tereddütsüz olarak, gaz kromatografisinin analitik bir yöntem olarak tamamıyla geliştirilmesine kadar yapılamamaktaydı. Bu durum için bir çok etken sorumlu görülmekteydi. Analizli için ilgilenilen PAB'ler önemli derecede bir uçuculuk aralığını kapsamaktaydı. Naftalinin kaynama noktası 218°C 'iken bu diğer koronen için 525°C 'di. Bundan dolayı, ağır PAB'lerin elue edilmesi için yüksek kolon sıcaklıklarına gerek olmaktadır [9].

PAB'ler üzerindeki fonksiyonel grupların eksikliğinin ve bunların hidrokarbon karakterinin kromatografik kararlılığı etkileyebileceğinin rağmen, genel tecrübe aksi-ni göstermektedir. Yetersiz İnert kromatografik kolonlarla geridönümsüz adsorbsiyon olayı ve pik kuyruklaşması sık sık karşılaşılan bir durumdur. Bu etkiler özellikle küçük numunelerle çalışırken çok karşılaşılan bir durumdur [9].

Kromatografik kolan teknolojisindeki ilerlemeleri PAB'lerin analizinde GC'nin imkanları konusunda çok önemli rol oynamaktadır. Sıvı faz yüklemesinin azalması katı destek malzemesinin kalitesindeki son gelişmeler ve yeni termostabil silika fazın 1960'ların başlarında sağlanması tümüyle PAB'lerin analizinde yeni yön kazandırmıştır [9].

PAB'leri serisi içerisindeki bileşiklerin halka sayısı ve molekül ağırlığı arttıkça olası izomerlerin sayısı da oldukça büyük hale gelir. Çoğu PAB karışımlarının oldukça karmaşık olması geleneksel dolgu kolonların kapasitesinin ötesinde bir ayırma ihtiyacı doğurmaktadır. Günümüzde cam kapiler kolonlar PAB'lerin analitik metodolojisinde önemli rol oynamaktadır [9].

Cam kapiler kolonun iletkenliğine ve büyük ayırma gücüne ilave olarak, ince -film kaplamaları yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin elue edilmesi için gerekli sıcaklıkları düşürmüştür [9].

En iyi ayırmaların bile karışım içerisindeki her bileşiği tanımlanması olmaksızın bir değeri yoktur. Bazı tanımlama gücünün kromatografik retensiyon verilerine doğal olmasına rağmen, ilave bilgiler seçici saptayıcıların ve yardımcı tekniklerin kullanılmasıyla elde edilebilir [9].

Gaz kromatografisi diğer destek cihazlarıyla oldukça doğal bir uyum gösterir. MS (mass spectrometry) bunlardan en önemlisidir [9].

Ayrıca , günümüzde karmaşık PAB karışımlarının analizi için en güçlü yaklaşım GC/MS tir [8].

2.3.3.1. Durgun Faz

Tipik bir PAB karışımı çok sayıda izomer içerdiğinden hem tanımlama hem de miktar belirleme maksatları için yeterli kromatografik ayırma zorunludur [9].

Bu tip ayırma, kolon verimini artırarak veya bir seçici durgun faz seçerek teorik olarak mümkün olur. Genel olarak, her iki faktörün kombinasyonu kromatografik pratikler için aranır [9].

İki bitişik pikin yeterli bir biçimde ayrılması için gerekli olan teorik raf sayısı (N_{rea}) iyi bilinen aşağıdaki denkleme göre, kolon seçiciliğine relatif retensiyona, ve kapasite oranına bağlıdır [9].

$$N_{rea} = 16 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k+1}{k} \right)^2 \quad (2.1)$$

GC analizinde kullanılan tipik k değerleri için ve 1.05 ten küçük α değerleri için, kapiler kolon kullanımı zorunludur. değerleri, iki bileşik arasındaki Gibbs serbest enerjileri arasındaki farka bağlanabilir [9].

$$\Delta(\Delta G) = \Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln \alpha \quad (2.2)$$

Bu farklar çok benzer izomerler için çok küçük olabilir.

Karmaşık bir karışımın analizi için ideal bir kolonun hem yüksek sayıda teorik rafı olmalı ve yeterli bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Tipik bir kolon metrede 3000 teorik raf sayısına sahip olmalıdır [9].

Kapiler kolon kromatografisinde PAH analizi için değişik durgun faz (stationary phase) geliştirilmiştir.

Seiciilik ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık nedeniyle SE-52(% 5'lik fenil grubu içeren metil silikon gum) ve SE-54 (%1 vinil ve % 5 fenil grupla metil silikon gum) ok geniş kullanım alanı bulmuştur. Sadece daha polar fazlar için daha ileri seiciilik etkileri gözlenir. Azot heterosiklikleri ve daha polar fazların kapiler kolon GC için SE-52 ye ek olarak XE-60 , Versamid 900 ve SP 2340 durgun fazları kullanılmıştır [8].

2.3.3.2. Kapiler Kolon Gaz Kromatografisi

Çevresel PAB karışımlarının olağanüstü büyük karmaşıklığına rağmen, ayrıntılı analizlere ihtiyaç duyulduğunda kapiler kolon GC zorunlu bir yaklaşım haline gelir [9].

Kapiler kolon kullanılarak bir çok avantaj türetilebilir. İzomerlerin ayrılmasındaki önemleri bilinmektedir. Alkil gruplarında pozisyon olarak en küçük yapısal değişiklikler bile etkili kapiler kolonlarla seçilebilir [9].

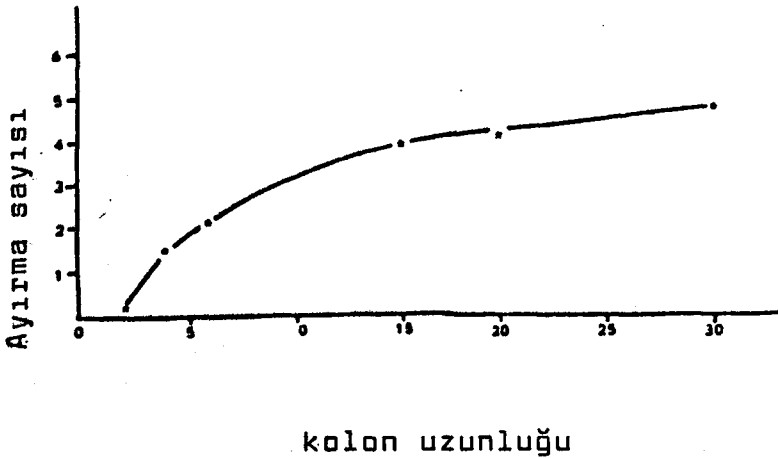
Cam ve son olarak ergimiş silika kolonlar şu anda bir dünyada kullanılmakta ve eğer yüzey aktivitesi asid leachingi ile veya diğer işlemlerle kontrol edilirse, özellikle silanizasyon olmak üzere, yüksek yüzey alanı temellerinde adsorblanmış olabilecek eser miktardaki bileşikler keskin pikler olarak belirlenir [8].

Planar PAH'ların polar olmayan veya biraz polar faz üzerindeki retensiyonu sadece buhar basıncının logaritmasına ve bundan dolayı kaynama noktası ve molekül ağırlığına bağlıdır. Bununla birlikte, nematik sıvı luistamlı faz üzerinde aktivite katsayısındaki bir değişme, uzunluk- genişlik oranı ve şekil faktörü

bakımından ifade edilir; aynı zamanda PAH'ın retensiyonunu da etkiler [8].

Çoğu PAB analitik çalışması için, 10-25m uzunluk ve 0.2-0.3 mm iç çapındaki kolonlar yeterli olmaktadır. Bu boyutlardaki kolonların iç yüzeyleri 0.3 m kalınlığındaki bir filmle kaplanmaktadır [9].

Şekil 2.15 0.3mm içi çapında ve 0.25 m film kalınlığındaki (SE-52) bir kolon için ayırma karşı kolon uzunluğu diyagramını göstermektedir. Ayırma sayısı verileri, uzunluğun kareköküne karşı diyagrama yerleştirildiğinde hemen hemen lineer bir grafik elde edilir. Bu kromatografi teorisi ile uygunluk göstermektedir. Kolon ayırması uzunluğun karekökü ile doğru orantılıdır. Bununla birlikte 15-30 m uzunluğundaki kolonlarda kayıpların minimum olduğu gösterilmiştir. 4 m. uzunluğundaki kolonlarda bile yararlı ayrımlar yapılabilir [9].



ŞEKİL: 2.15. Benzo[e] piren-perylen Ayırma Sayısı
Kolon Uzunluğu Grafiği.

15 m mertebesi oldukça verimli olmakta ve ağır PAB'ların elusyonu için optimum bir değerdir.

İyi bir kromotografik kolonun analiz gücünün iyi bir nitel değerlendirmesi, fenantren-antrasen, ben[a] antrasen-krisen ve benzo[a]piren-benzo[e] piren çiftlerinin ayrılmasının gözlenmesi ile olur [9].

Kromotogramlar genellikle koronene kadar uzunmaktadır. (molekül ağırl. 300). Son zamanlarda daha yüksek molekül ağırlıklı bileşikler kromatogramlarda çıkartılarak için kapiler kolonları sıcaklık aralığını uzatmak amacıyla bazı girişimler yapılmıştır. Grob (287), OV-101 ile kaplanmış kısa bor cam kapilerde 200°C dan 260°C a kadar olan sıcaklık programıyla koronenden (C₂₄H₁₂) rubrene (C₄₂H₂₈) kadar olan bileşikler kromatograma alabilmiştir [8].

Kapiler gaz kromatografisi mükemmel bir ayırma cihazıdır, fakat tanımlamada çok az verimlidir. PAB karışımlarının bileşimi hakkındaki bazı bilgiler birtakım seçici saptayıcılar kullanılarak elde edilebilir [8].

İlave olarak, kromatografik sistem ayrılan bileşiklerin olumlu tanımlanması için tamamlayıcı bilgiler sağlayabilen retensiyon verileri sağlayabilir [8].

2.3.3.3. Saptama

PAB'ler için en çok kullanılan gaz kromatografi dedektörü alev iyonlama dedektörü (Flame Ionization detector, FID). Bu dünyaca kabul görmüş, mükemmel cevap lineerliği, duyarlılık ve güvenirlik özelliklerinin bir sonucudur. Bununla birlikte, diğer dedektörlerde kullanılmaktadır [8]. Cantuti v.c.a [40].

elektron yakalama dedektörünün (Electron capture dedector ECD) hidrokarbon karışımlarındaki PAH'lar için seçici bir dedektör olabileceğini göstermiştir. Bu dedektör organik bileşiklerin saptanmasında şu andaki en duyarlı dedektördür [9]. Bu dedektörün duyarlılığı pikogramdan (10^{-12} gr) femtogram (10^{-15} gr) aralığında değişmektedir. PAB'ler en iyi elektron alıcı bileşikler arasında olmamalarına rağmen pikogram düzeyinde saptamalar yapılabilir [9].

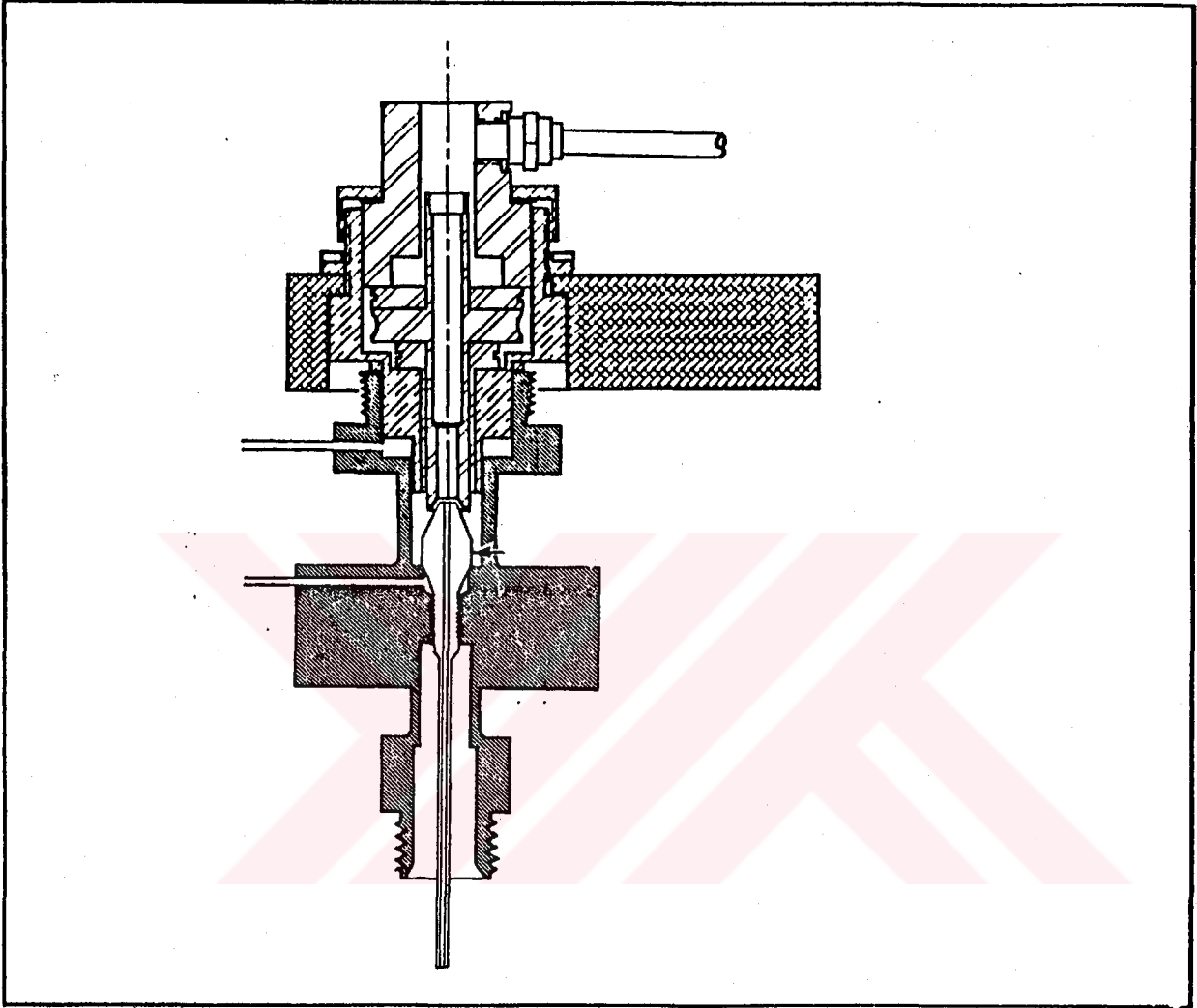
Azot içeren bileşikler PAH'lar (PANH)'ların saptanmasında, azot bileşikleri için özel olan azot-fosfor dedektörü (Nitrogen -phosphorus dedector-NPD) kullanılabilir [8].

Son zamanlardaki çalışmalarda, petrol , çeşitli kömür türevli ürünler ve şist sıvısı içindeki kükürt heterosikliklerinin analizinde alev fotometrik dedektör (Flame photometric dedector (DP) kullanılmaktadır [8].

Ayrıca foto iyonlama dedektörü (Photoionization dedector PID) PAB'lerin analizinde seçici olarak kullanılabilir [8].

2.3.3.3.1. Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)

Bugün en çok kullanılan dedektördür. Çünkü geniş bir numune konsantrasyon bölgesinde cevabı lineer, hassasiyeti yüksektir. Kütleye hassas bir dedektördür. Cevabı birim zamanda dedektöre giren bileşiğin toplam kütlesi ile orantılıdır. Çalışma prensibi, şekil (2.16) de görülmektedir [41].



ŞEKİL: 2.16. Alev İyonizasyon Dedektörü.

Alev iyonlama dedektörü H_2 -hava alevinde yakıldıkları zaman ion oluşturan bileşiklere karşı cevap verirler. Bir kaç tanesi zayıf duyarlılık göstermesine rağmen (fomik asit, asetaldehit vs.) bu bütün organik bileşikleri kapsar [42].

Her bir cevap yada çok az cevap oluşturan bileşikler aşağıda verilmiştir [42].

Nadir gazlar

Azot Oksitler

H₂

N₂

Silikon halidler

CO

CCl₄

H₂O

CS₂

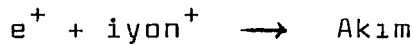
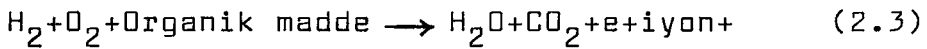
NH₃

O₂

ve diğer halojenlenmiş bileşikler

Kolonu terk eden taşıyıcı gaz, hidrojen gazı ile karıştırılır ve jet ucunda hava akımı ile bileşik yakılır. Toplayıcı elektrot, silindir ya metal bir çubuk veya alanın üzerine yerleştirilmiş platin bir tel kargalından ibarettir. Kutuplanmış voltaj vasıtasıyla elektron ve jet arasında potansiyel farkı meydana getirilmiştir. Jet, genellikle toplayıcı elektrodla göre negatif potansiyeldir. Jet ve toplayıcı elektrot arasında yanmadan dolayı oluşan akımın miktarı, sadece taşıyıcı gaz+hidrojen gazının alevden geçmesi halinde çok ufaktır [41].

Alevde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki kimyasal reaksiyon ile özetlenebilir [42].



Meydana gelen bu iyonlar, negatif potansiyelli olan jet tarafından ve elektronlar ise pozitif potansiyelli elektron tarafından çekilirler. Böylece dedektör içerisinde bir akım meydana gelir. Akımın büyüklüğü,

görüldüğü gibi numunenin kütleesel akış debisi ile direkt orantılıdır. Meydana gelen akım 10^{-12} - 10^{-7} mertebesinde olup, çok küçüktür. Bu sebepten, potansiyometrik kaydediciye girmeden amplifiye edilmiş olmalıdır [41].

Bir alev iyonlama dedektörünün kantitatif çalışmasına etki eden birçok etken vardır. Bunlardan en önemlisi, jet ve toplayıcı elektrodun geometrisidir [41,42].

Polarize edilmiş olan voltaj, alevde meydana getirilmiş pozitif iyonların ve elektronların tekrar kombine olmalarını durduracak kadar yüksek olmalıdır. Şayet voltaj, çok küçük ise elektronların hepsi toplayıcı elektroda erişemezler ve hassasiyetsizlik meydana gelir. Aynı zamanda lineerlik bozulur [41].

Hava, hidrojen ve taşıyıcı gaz akımları dedektör alevine girmektedir. Dedektörün optimum işletilmesi, hidrojenin taşıyıcı gaz akış debisi oranına bağlıdır. Çünkü bu oran alev sıcaklığına tesir etmekte ve dolayısıyla iyonizasyon verimi değişmektedir.

Dedektörün lineerliğinin ve cevabının maksimum olduğu nokta her bir taşıyıcı gaz akış debisi için optimum hidrojen akış debisi vardır. Taşıyıcı gaz debisi arttıkça optimum hidrojen akış debisinin değeri artmaktadır [41].

Alev iyonizasyon dedektörünün avantajları yüksek hassasiyet, hızlı cevap ve geniş dinamik bölgedir. Sıcaklıktaki değişimlere karşı duyarlı değildir [41].

2.3.3.4. Tanımlama

Atmosferde kirliliğin önemli bileşenlerinden birisi olan PAH'ların özellikle yanma ürünü olarak binlercesinin oluştuğu ve bunların yakıt türü [43] , yanma ortamı [9] ve şartlarına bağlı olarak değişiklikler göstereceği bilinmektedir. Her defasında piklerin tek tek aydınlatılması pahalı ve zaman alıcı bir yöntemdir. Bu nedenle bilgisayarlı sistemlerle çok kolay ve ucuza yapılabilen lineer retensiyon indeks sistemi geliştirilmiştir [44].

Literatürde relatif retensiyon indeks sistemlerinin kullanımı bir bileşiği standart almak kaydıyla n-hidrokarbonların homolog serileri için yapılmıştır. Bu sistem Kovats indeksi olarak bilinmektedir [45]. Bu sistemde retensiyon zamanının logaritması ile homolog serinin karbon sayısı arasında sabit sıcaklık GC operasyonlarında doğrusal bir ilişki söz konusudur.

PAH'ların analizi için geliştirilecek sistem sıcaklık programı ve kolon şartları değiştiği zamanda kullanılabilecek standart bir yöntem olmak zorundadır. Her analitik yöntem de olduğu gibi tekrarlanabilir olma durumundadır. Bu şartların sağlanabilmesi için Lee v.ç.a aşağıda verilen lineer bağıntıyı önermişlerdir [44].

$$I = 100 \times \frac{TR_x - TR_z}{TR_{z+1} - TR_z} + 1002 \quad (2.4)$$

Burada TR_x indeksi tanımlanmak istenen bileşik z, ve z+1 sınırları belirlenmiş standartların aromatik halka sayılarını vermektedir. Bu eşitliğin ve yöntemin evrensel kullanımı için durgun faz (stationary phase) yüzey aktivite ve alet değişimlerinin PAH retensiyon

sürelerini orantılı şekilde etkilediği varsayımı yapılmıştır. Yukarıda verilen indekslemede 2 halkalı PAH'ların referans bileşiği naftalin, 3 halkalıların fenantren, 4 halkaların Chrysen ve 5 halkalı bileşiklerin ki ise picen, olarak belirlenmiştir. Bu durumda iki halkalı ve katılımları olan bir bileşik, örneğin fluoren 'in retensiyon indeksi, bu bileşiğin naftalin ile olan retensiyon süreleri farkının, naftalin ve fenantren retensiyon süreleri arasındaki farka bölünüp yüzde oranının 200'e ilavesi ile elde edilir.

Brigham Young Univesitesinde geniş ve disiplinler arası bir çalışma grubunun katkılarıyla Lee v.c.a [42, 44,45] 600 ün üzerinde PAH bileşenini sentezledikten sonra GC/MS sistemi ile tekrar tanımlayıp Lee lineer retensiyon indekslerini ölçerek yayınlanışlardır. Geliştirilen Lee retensiyon indekslerinin bazıları Ek(8) de verilmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri

Deneylelerde kullanılan bitümlü şist ve linyit numuneleri Seyitömer (Kütahya) sahalarından alınmıştır. Deneylelere Uzluk'un [37] bitümlü şist ve linyiti piroliz (550°C , $4^{\circ}/\text{dak}$) deneylelerinde elde edilen katı ürün ve ayrıca orjinal bitümlü şist ve linyit numuneleri kullanılmıştır. Bu numunelerin tanecik boyutu $0.2-0.4\text{mm}$ ' dir.

3.2. Numunelere Uygulanan Kısa Analizler

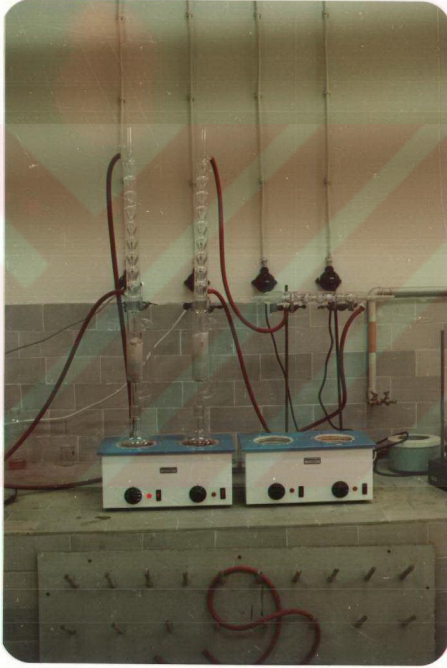
Numunelere elementel analiz uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar bölüm 4.1'de verilmiştir. Şekil 3.1 Elementel Analiz Cihazının fotoğrafını göstermektedir.



ŞEKİL: 3.1. Elementel Analiz Cihazı

3.3. Soxhlet Ekstraksiyon Deneyleri

Atmosferik basınçta yapılan ekstraksiyon deneylerinde çözücü olarak benzen-metanol (3:1) karışımı kullanılmıştır. Deneyler 250 ml.lik Soxhlet Ekstraksiyon cihazlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2' Soxhlet deney düzeneğinin fotoğrafını göstermektedir.



ŞEKİL: 3.2. Soxhlet Deney Düzeneyi

Numuneler Soxhlet kartuşuna yerleştirilmiş ve 400 cc benzen-metanol (3:1) karışımı ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonucu elde edilen ekstrat/çözücü karışımının çözücüsü bir döner

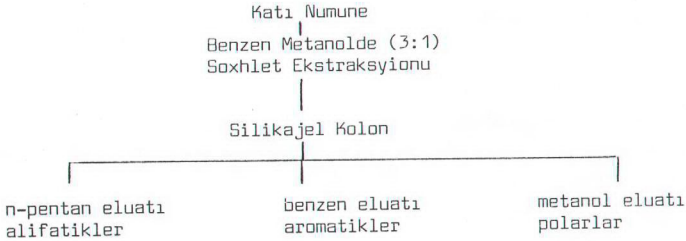
buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Sabit tartıma gelen ekstrat ağırlığından verim tayinine gidilmiştir. Sonuçlar bölüm 4.2'de verilmiştir.

3.4. Ekstraksiyon ürününün Fraksiyonlarına Ayrılması

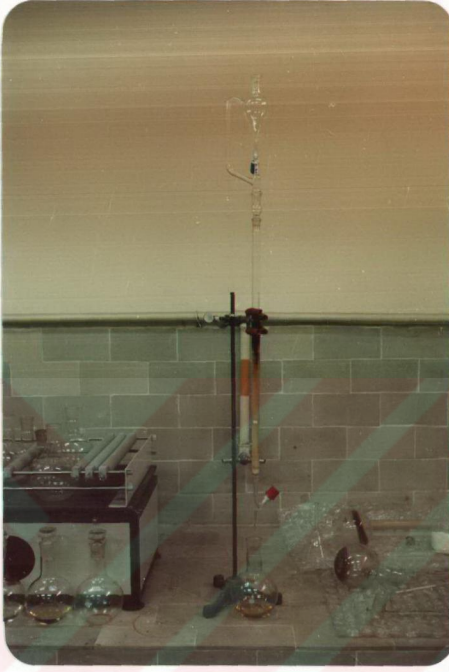
Ekstraksiyon sonucu elde edilen ürün alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır.

120°C da etüvde fiziksel olarak adsorbladığı suyu uzaklaştırılmış olan silikajel (70-230 mesh), 1.5cm. iç çaplı 50 cm yüksekliğindeki cam kolona doldurulur. Şekil 3.4 kolon kromatografisinin fotoğrafını göstermektedir.

Kolondan n-pentan geçirilerek silikajele emdirilir Ekstraksiyon sonucu elde edilen ürün pipetle kolona beslenir. Sırasıyla 100 cm³ n-pentan, 100 cm³ benzen ve 100 cm³ metanolle elue edilerek eluatları alınır ve döner buharlaştırıcıda çözücülerini uçurularak kantitatif olarak fraksiyonlar belirler. Sonuçlar bölüm 4.2'de verilmiştir. Şekil 3.3. fraksiyonlara ayırma şemasını göstermektedir.



ŞEKİL: 3.3. Fraksiyonlara Ayırma Şeması

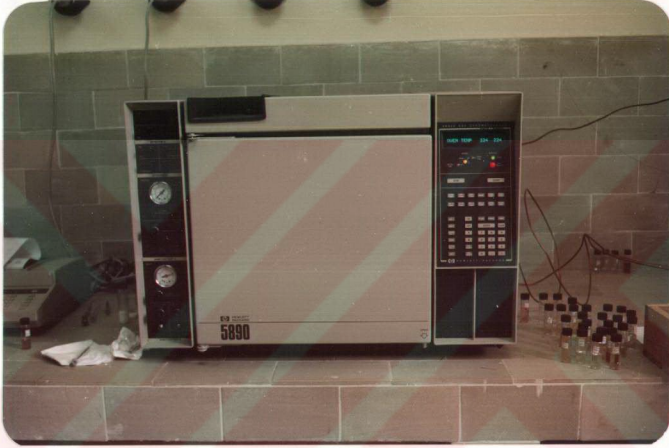


ŞEKİL: 3.4. Kolon Kromatografisi

3.5. Gaz Kromatografisi Analizleri

Kolon kromatografisinden elde edilen aromatik fraksiyonuna gaz kromatografisi analizi uygulanmıştır. Analizler Hewlett-Packard 5890 GC cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5 bu cihazın fotoğrafını göstermektedir. Alev ionlama dedektörü (FID) kullanılarak çalıştırılan cihazda Lee Scientific şirketinin ürünü 25m. x 0.20mm i.ç. boyutlarındaki, bifenil grubuyla kaplanmış SB-Bifenil 30 kapiler kolonları kullanılmıştır. 30°C(10 dak) dan 275°C(5 dka)^a 5°C/dak ısıtma hızıyla çalışan bir

sıcaklık programı uygulanmıştır. Dedektör ve enjektör sıcaklıkları 300°C olarak alınmıştır. 1 µl numune çözeltilisi enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.



ŞEKİL: 3.5. Gaz Kromatografisi Cihazı

Gaz kromatografisinden alınan sonuçlar bölüm 4.3'de verilmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada Seyitömer bitümlü şist ve linyitinin değişik şartlardaki piroliz kalıntıları ve orjinal bitümlü şist ve linyitinden soxhlet ekstraksiyonu ile alınan bitümenin aromatik fraksiyonundaki PAH kimyasallarının kapiler kolon gaz kromatografisi yöntemiyle saptanması ve tanımlanması yapılmıştır.

Uzluk [37], Seyitömer bitümlü şisti ve linyiti piroliz deneylerini, normal atmosfer, azot ortamı ve subuharı ortamında gerçekleştirmiştir. Azot ortamında yaptığı deneylerde 2.3, 6.5, 12.9 cm/sn besleme hızlarını, su buharı ortamında yaptığı deneylerde 4.3, 7.7, 12.3 cm/sn besleme hızlarını kullanılmıştır. Seyitömer bitümlü, şisti ve linyitini 1/4, 2/4, 3/4, oranlarında karıştırarak normal piroliz deneylerine gerçekleştirilmiştir. Ayrıca en yüksek verim elde ettiği 3/4 bitümlü şist ve linyit karışımını su buharı ortamında piroliz etmiştir. 550°C da gerçekleştirdiği piroliz deneylerinde 4°C/dak ısıtma hızı ve son sıcaklıkta 30 dak. bekleme çalışma programını uygulanmıştır.

Deneysel çalışmalarda Uzluk'un çalışmalarında elde edilen piroliz kalıntıları kullanılmıştır.

4.1. Bitümlü Şist ve Linyit Numunelerine Uygulanan Elementel Analiz Sonuçları

Seyitömer bitümlü şistleri ve linyiti piroliz kalıntılı ve orjinal bitümlü şist ve linyiti elementel analiz sonuçları tablo 4.1'de verilmiştir.

TABLO: 4.1. Elementel Analiz Sonuçları

Ağırlık	B.Şist 0.2	B.Şist 0.2mm	B.Şist Az.	B.Şist Az.	B.Şist Az.	B.Şist Az.	B.Şist Su.	B.Şist Su.	B.Şist Su.	Linyit n.p.k.	%25 lin.	%50 lin.	%75 n.p.	%75 k.	B.Ş.	B.Ş.	B.Ş.	Orjinal	Orjinal
C	8.105	8.524	7.800	8.075	8.760	8.153	9.158	7.572	7.603	21.966	19.011	7.041	5.697	38.966	11.316				
H	0.534	0.516	0.354	0.328	0.471	0.362	0.423	0.450	0.310	0.891	0.844	0.509	0.381	1.229	1.647				
N	1.242	1.446	1.042	0.796	1.817	1.168	0.415	0.210	0.178	0.896	0.775	0.456	0.375	0.622	0.286				

4.2. Ekstraksiyon Verimleri Ve Fraksiyonlara Dağılımı

Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri tablo 4.2'de gösterilmiştir.

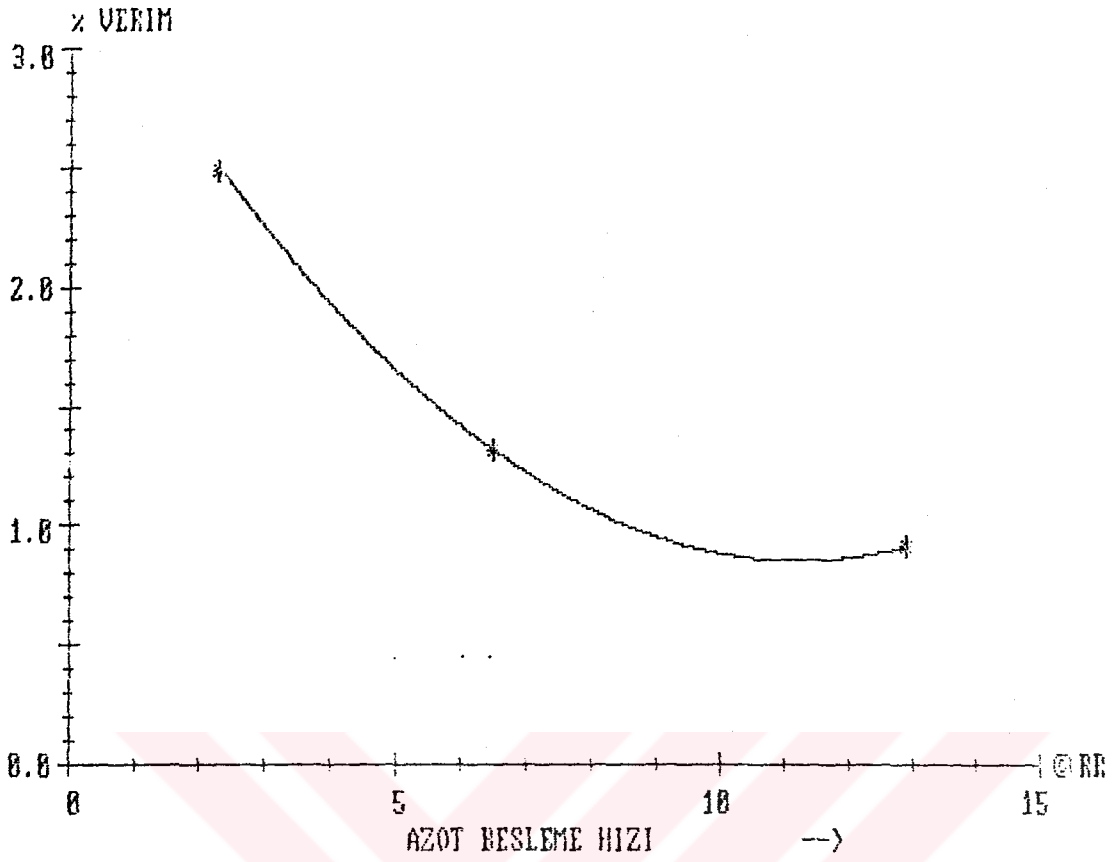
Normal piroliz kalıntılarının ekstraksiyon verimlerinde tanecek boyutunun değişmesiyle birlikte çok az bir farklılık gözlenmiştir.

Azot ortamında yapılan piroliz kalıntılarının ekstraksiyon verimlerinde, azot besleme hızlarının artmasıyla bir düşüş görülmektedir. Şekil 4.1', piroliz ortamındaki azot besleme hızlarına bağlı olarak piroliz kalıntısının ekstraksiyon verimindeki değişmeyi göstermektedir. Piroliz esnasında azot besleme hızının artmasıyla birlikte katron veriminin yüksek olması nedeniyle piroliz kalıntısındaki ekstraksiyon veriminin düştüğü düşünülmektedir.

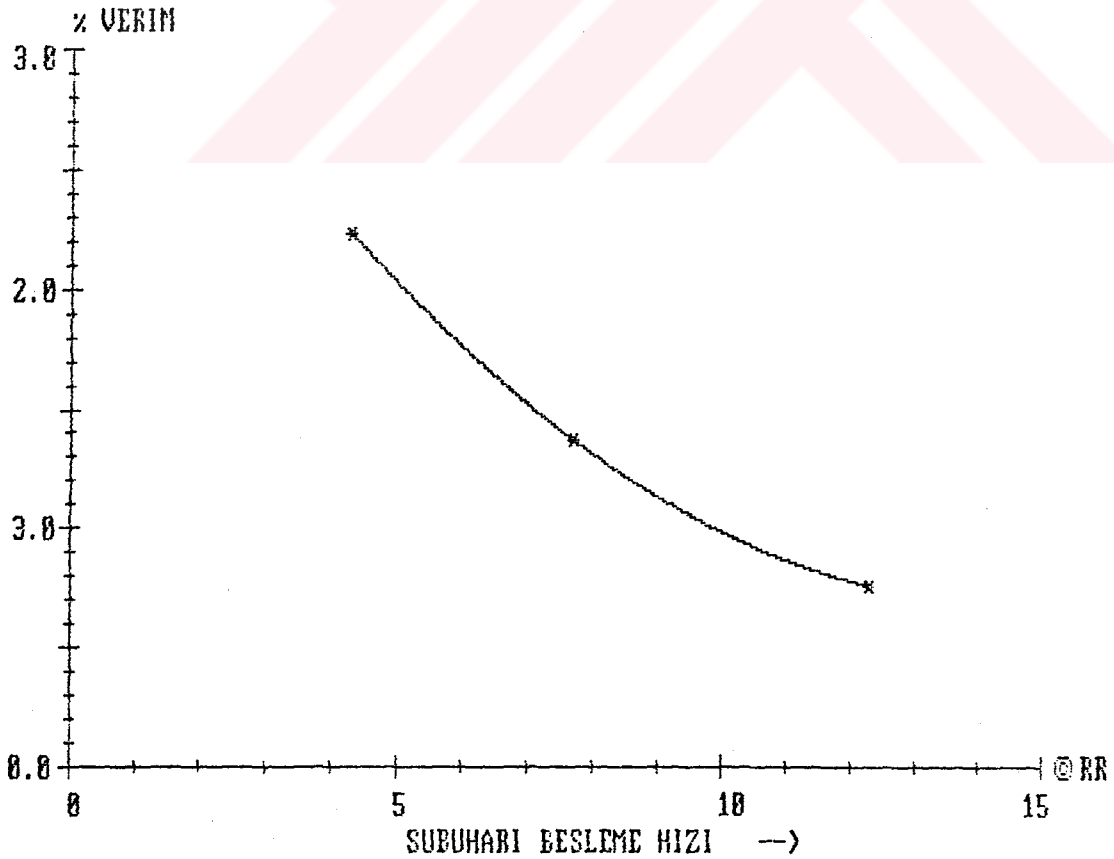
Su buharı ortamında yapılan piroliz kalıntılarının ekstraksiyon verimlerinde de subuharı besleme hızına bağlı olarak hızın artmasıyla birlikte ekstraksiyon verimlerinde düşüş gözlenmektedir. Şekil 4.2', piroliz ortamındaki subuharı besleme hızlarına bağlı olarak piroliz kalıntısının ekstraksiyon verimindeki değişmeyi göstermektedir.

TABLO: 4.2. Ekstraksiyon Sonuçları

B.Şist 0.2-0.4mm n.p.k.	B.Şist -0.2 n.p.k.	B.Şist Az.b.p.k. 2.3cm/sn	B.Şist Az.b.p.k. 6.5cm/sn	B.Şist Az.b.p.k, 12.9cm/sn	B.Şist Su.b.p.k 4.3cm/sn	B.Şist Su.b.p.k 7.7cm/sn	B.Şist Su.b.p.k. 12.3cm/sn	
Eks.Verimi % Ağır.	2.887	2.501	2.492	1.311	0.914	2.228	1.369	0.761
Linyit n.p.k.	%258.Şist %751inyit n.p.k	%508.Şist %501inyit n.p.k	%758.Şist %251inyit n.p.k.	%758.Şist %251inyit Su.n.p.k	Orjinal linyit	Orjinal B.Şist		
Eks.Verimi % Ağ.	2.530	1.949	2.024	2.364	0.639	7.611	5.758	



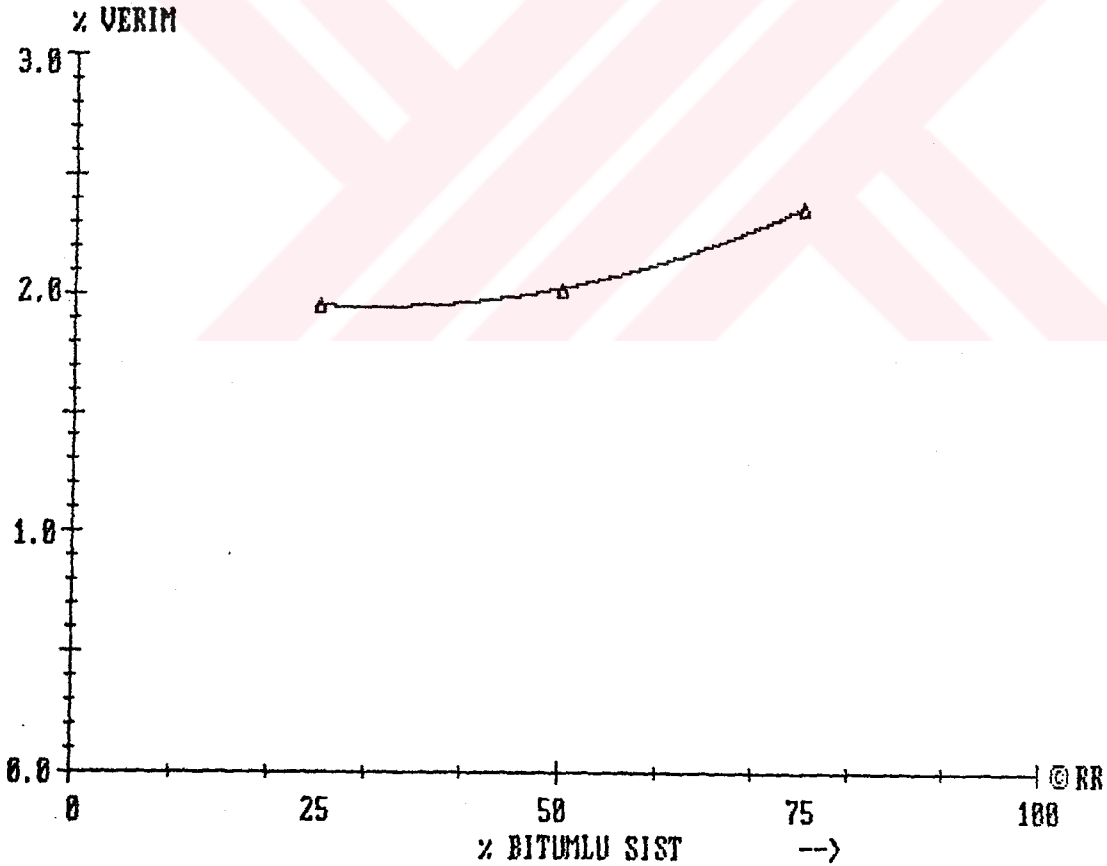
ŞEKİL: 4.1. Azot Besleme Hızı-Piroliz Kalıntısı Ekstraksiyon Verimi Diyagramı.



ŞEKİL: 4.2. Subuharı Besleme Hızı-Piroliz Kalıntısı Ekstraksiyon Verimi Diyagramı.

Bitümlü şist ve linyiti karışımları piroliz kalıntıları ekstraksiyon sonuçlarında ise karışım içerisindeki bitümlü şist miktarının artmasıyla birlikte birlikte ekstraksiyon verimlerinde bir miktar artış gözlenmektedir . Şekil 4.3. Karışım içerisindeki bitümlü şist miktarının artmasıyla ekstraksiyon verimindeki değişimi göstermektedir.

Piroliz sonucu elde edilen kalıntıdan soxhlet ekstraksiyonu sonucu elde edilen bitümen miktarlarının çok düşük olması nedeniyle, her ne kadar fraksiyonları ayırmada eluatların miktarlarının ölçülmesini çalışılmışsa da oldukça düşük miktarda olması nedeniyle sağlıklı sonuçlar elde edilememiştir.



ŞEKİL: 4.3. Bitümlü Şist-Linyit Karışımı Ekstraksiyonu Verimi Diyagramı.

Sadece orjinal bitümlü şist ve linyiti numunelerinden fraksiyon sonuçları elde edilebilmiştir. Tablo 4.3 orjinal numunelerin bitümenlerinin fraksiyonlara dağılımlarını göstermektedir.

TABLO: 4.3. Orjinal Bitümlü Şisti ve Linyiti Fraksiyon Sonuçları

	Orjinal B.Şist	Orjinal Linyit
n-Pentan eluatı	68.20	62.95
Benzen eluatı	13.79	13.22
Metanol eluatı	16.65	10.85

4.3. Gaz Kromatografisi Sonuçları

Seyitömer bitümlü şisti ve linyiti piroliz kalıntıları ve orjinal bitümlü şist ve linyit numunelerinden soxhlet ekstraksiyonu ile alınan bitümenin aromatik fraksiyonuna uygulanan gaz kromatografisi analizleri sonucu elde edilen kromatogramlar Ek A'da verilmiştir. Bu kromatogramlarda elde edilen pikler Lee retensiyon indeksleri kullanılarak tanımlanmıştır. Bu sebeple bu indeksleme sisteminde kullanılan naftalin, fenantran, krisen ve pisen standart bileşiklerinin kromatogramları çekilmiştir. Bu bileşiklerin retensiyon sürleri sırasıyla 2.25, 23.29, 39.03 ve 69.75 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu değerler kullanılarak kromatogramlardaki pikler tanımlanmıştır. Bunun sonucunda toplam olarak çok sayıda bileşik tespit edilmiş ve bunların arasında kanserojen etkiye sahip bileşikler bulunmuştur. Belirlenen bileşikler arasında azot (N-PAH) ve kükürt (PASH heterosiklikleri vardır. Burada N-PAH'lar çoğunlukta PASH'lar ise azınlıkta kalmaktadır. bu piroliz esnasında kükürte nazaran azotla daha fazla temasta bulunmasına bağlanılmaktadır. Metil katılmış bileşiklere

de sıkça rastlanmıştır. Kromatogramlarda genellikle 2 ve 3 halkalı bileşikler yoğunlukta olarak görülmektedir. Ayrıca bitümlü şistin linyite oranla kıyaslanmayacak derecede aromatik yapı içerdiği görülmektedir.

4.3.1. Normal Atmosfer Piroliz Kalıntıları-Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları

Bu fraksiyonun gaz kromatografisi sonuçları Ek-A da şekil A:1, Şekil A:2, ve Şekil A:3 de gösterilmiştir. Burada şekil A:1'de verilen kromatogram 0.2-0.4mm tanecik boyutundaki bitümlü şistin bitümeninin aromatik fraksiyonu kromatogramıdır. Şekil A:2'de verilen kromatogram 0.2mm altı tanecik boyutundaki bitümlü şist ve şekil A:3'de verilen kromatogram ise linyit numunesine aittir.

Şekil A:1 ve A:2'deki kromatogramlardan da görüldüğü gibi bitümlü şist piroliz kalıntısının oldukça yüksek miktarda PAH içerdiği görülmektedir. Ayrıca bitümlü şistin pirolizi esnasında ilave bir aromatisasyon olduğu belirtilmektedir [48]. Benzer davranışlar, PAH oluşumunun pirokenteze bağlandığı kömür yanması [23] ve pirolizinde [21] gözlenmektedir. Şekil A:3'de ise linyit numunesine ait kromatogram görülmektedir. Bu kromatogramda fazla bir aromatik yapı görülmemektedir. Bu kromatogramlarda tespit edilen bileşikler Ek-B'de verilen tabloda 1,2 ve 3 nolu kolonlarda belirtilmektedir. Bu kromatogramlarda sırasıyla 110,117 ve 32 adet bileşik tespit edilmiş, fakat kromatogramlarda farkedilebilir pik veren bileşikler Ek-B'de verilen tabloda 1,2 ve 3 nolu kolonlarda gösterilmiştir. Ayrıca bileşikler piroliz edildikleri ortama göre sınıflandırılmış bu kromatogramlarda tespit edilen bileşikler kanserojenik etkileri ile birlikte Ek-C' de verilen tabloda (+) işareti ile gösterilmiştir. İlk iki kromatogramdan

2 halkalı yapıların çoğunlukta olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir.

4.3.2. Azot Atmosferi Piroliz Kalıntısı Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları

2.3, 6.5 ve 12.9 cm/sn azot besleme hızlarındaki piroliz kalıntılarının aromatik fraksiyonu kromatografileri Ek-A'da sırasıyla Şekil A.4, A.5 ve A.6'da gösterilmiştir.

Bu üç kromatogramdan da görüleceği üzere piroliz sırasında azot besleme hızlarının artmasıyla birlikte aromatik yapıda bir azalma görülmektedir.

Bu piroliz sırasında, azotun sürüklenme hızı etkisinin ve sıvı ürün verimini artırmasının bir sonucu olarak düşünülmektedir. Böylelikle kalıntıda kalan miktar düşmektedir.

Bu kromatogramlarda tespit edilen bileşikler sırasıyla 88, 127 ve 32 tanedir. Bu kromatogramlarda tespit edilen bileşikler Ek-B'de verilen tabloda sırasıyla 4.5 ve 6 nolu kolonlarda gösterilmiştir. Ancak sadece kromatogramlarda farkedilebilir pik verenler bu tabloya alınmıştır. Ayrıca azot ortamında tespit edilen bileşikler kanserojenik aktiviteleri ile birlikte Ek-C'de gösterilen tabloda (*) işareti ile gösterilmiştir. Bu kromatogramlarda da 2 ve 3 halkalı yapılar çoğunlukta dır.

4.3.3. Su Buharı Atmosferi Piroliz Kalıntısı-Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları

4.3, 7.7, 12.3 cm/sn su buharı besleme hızlarındaki piroliz kalıntılarındaki aromatik fraksiyonu kromatografileri Ek-A 'da sırasıyla şekil A7, A8 ve A9'da gösterilmiştir.

Piroliz ortamında hidrojenin döner-alseptör tepkileşmesine girmesinin katran verimindeki artışa neden olduğu Uzluk'un çalışmasında belirtilmektedir [37]. Bundan dolayı piroliz kalıntısındaki üründe düşme olması olasıdır. Bu kromatogramlarda sırasıyla 42, 54 ve 48 adet bileşik tespit edilmiştir. Farkedilebilir pik veren bileşikler Ek-B'de verilen tabloda sırasıyla 7,8,9 nolu kolonlarda gösterilmiştir. Ayrıca subuharı atmosferinde tespit edilen bileşikler kanserojeniteleri ile birlikte Ek-C'de (□) işareti ile gösterilmiştir.

4.3.4. Normal Atmosfer Bitümlü Şist-Linyit Karışımı Piroliz Kalıntıları-Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları

Karışım numunelerinin kromatografi sonuçları Ek-A da sırasıyla şekil A.10, A.11, ve A.12'de gösterilmiştir. Burada şekil A.10, % 25 bitümlü şist-%17 Linyit A.11 % 50 bitümlü şist-%50 linyit ve A.12 ise % 75 bitümlü şist % 25 linyit karışımı numunelerine aittir. Bu kromatogramlarda sırasıyla 58, 45 ve 38 adet bileşik tespit edilmiştir. Ancak farkedilebilir pik verenler Ek-B'de verilen tabloda 10,11 ve 12 nolu kolonlarda gösterilmiştir. Ayrıca % 75 bitümlü şist-%25 linyit karışımı subuharlı piroliz kalıntısı da bu grupta incelenmiştir. Bu numunenin kromatogramı Ek-A'da şekil A.13' de gösterilmiştir. Burada 46 adet bileşik tespit

edilşim olup farkedilebilir pik verenler Ek-B'deki tabloda 13 nolu kolonda gösterilmiştir. Bu grupta tespit edilen bileşikler kanserojenik etkileri ile birlikte Ek-C'de verilen tabloda (Δ) işareti ile gösterilmiştir.

4.3.5. Orjinal Bitümlü Şist ve Linyiti-Aromatik Fraksiyonu Kromatografi Sonuçları

Bu numunelerin kromatogramları Ek-A'da verilen şekil A.14 ve A.15 de gösterilmiştir. Burada şekil A.14 linyit, şekil A.15 ise bitümlü şist numunelerine aittir.

Burada bitümlü şistin oldukça fazla bir aromatik yapı içerdiği gözlenmektedir. Bitümlü şist kromatogramında 127 tane bileşik tespit edilmiştir. Bunlar arasında 8 tane kanserojenik etkiye sahip bileşik bulunmuştur. Tespit edilen bileşikler Ek-B'de verilen tabloda 15 nolu kolonda gösterilmiştir.

Orjinal linyit numunesinde ise 42 adet bileşik tespit edilmiş olup bunlar arasında farkedilebilir pik verenler Ek-B'de verilen tabloda 14 nolu kolonda gösterilmiştir.

Bu grupta tespit edilen bileşikler kanserojenik etkileri ile birlikte Ek-C'de verilen tabloda (#) işareti ile gösterilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1)- PAH'lar çevre nedeniyle çok düşük derişimlerde tayin edilme durumunda oldukları için çok dikkatli numune hazırlama yöntemleri gerektirmektedir. Bu nedenle HPLC çözücü kalitesinin sağlanması ekstraksiyon sistem ve kartuşlarının bu çözücü ile önceden yıkanması gerekmektedir. aksi taktirde olası bir kirlilik ürün dağılımını gölgeleyebilmektedir.

2)- Seyitömer bitümlü şisti piroliz kalıntısında ve orjinal bitümlü şistte 110'un üzerinde PAH bileşiği tespit edilmiştir. Bunlar arasında birçok kanserojen etkiye sahip bileşikler bulunmuştur. Bu kanserojen bileşikler hem proses hem de üretim aşamasında dikkat edilmesi gereken bir husustur.

3)- azot ortamı piroliz kalıntılarında, piroliz ortamındaki azot hızının artmasıyla birlikte aromatik yapıda bir azalma görölmektedir. Bu azotun sürüklenme etkisi ile kütle iletimi sınırlamasının ve geri polimerizasyon işleminin engellenmesini bir sonucu olabilir.

4)- Subuharı ortamı piroliz kalıntılarında, piroliz ortamındaki subuharı besleme hızının artmasıyla, aromatik yapıda pek bir değişiklik görölmemiştir. Ancak normal piroliz kalıntılarındaki aromatik yapıya kıyasla belirgin bir azalma görölmektedir.

5)- Bitümlü şist ve linyit karışımı piroliz kalıntılarında, karışım içerisindeki şist miktarının değişmesiyle birlikte aromatik yapıda fazla bir değişme görülmemektedir. Ancak bitümlü şistin normal piroliz kalıntısındaki aromatik yapıya kıyasla karışım numunelerinde çok daha az rastlanmıştır.

6)- Orjinal bitümlü şistin, orjinal linyite kıyasla çok daha fazla aromatik yapı içerdiği görülmüştür, Ayrıca orjinal linyitte kanserojen yapıya rastlanmazken, bitümlü şistte 9 adet kanserojen bileşik tespit edilmiştir.

7)- GC kendi başına tüm bileşikleri aydınlatmada yeterli detaya sahip değildir. LRI lerinin tesbitinin ekonomik açıdan zorlayıcı olması nedeniyle kullanımının kısıtlı kalacağı anlaşılmaktadır.

8)- GC/MS sistemi kullanılarak bileşik aydınlatma sınırı genişletilebilir. Bu sayede ürünün yapısal karakterizasyonu açısından çok daha detaylı bilgiler elde etmek mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] GÜNEYMAN, M., PÜTÜN, E., AKAR, A., EKİNCİ, E., BARTLÜ, K.D., Chemistry and Geochemistry of Turkish Oil Shale Bitümens- Submitted to Fuel, London 1987.
- [2] GÜNEYMAN, M., Gönyük ve Seyitömer Bitümlü Şistlerinden Piroliz Yöntemi İle Sentetik Yakıt Üretimi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fak., Kimya Müh. Bölümü, Temel İşlemler ve Proses ve Reaktör Tasarımı, İstanbul, 1986.
- [3] GÜZOĞUL, R., Seyitömer Bitümlü Şistinin Mineral ve Asit ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müh. ve Mimarlık Fak., Kimya Müh. Bölümü, Eskişehir, 1983.
- [4] TISSOT, B.D., VANDERBROUCKE, M., Geochemistry and Pyrolysis of Oil Shales, ACS Ed. F.B., Miknis, 230, 1983.
- [5] TISSOT, B.D., WELTE, D.H., Petroleum Formation and Occurrence, Springer-Verlog Berlin, Heidelberg, NewYor, 1978.
- [6] ÇİTİROĞLU, M., Göynük Bitümlü Şistinin Değişik Proses Şartlarında Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi, 1989.
- [7] EKİNCİ, E., OKUTAN, H., YARDIM, F., ÇİTİROĞLU, M., ERÇİKAN, D., Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Kapiler Kolon Kromatografisi ile Araştırılması Yöntemlerinin Geliştirilmesi, Proje, İ.T.Ü. Malzeme UYGAR Merkezi, Mart 1990.

- [8] BARTLE, K.D., LEE, M.L., WISE, S.A., Modern Analytical Methods For Environmental PAC, Chemical Society Reviews, Vol, 10 No:1, 198.
- [9] LEE, M.L., BARTE, K.D., NOVATNY, M.V., Analytical Chemistry of PAC, Academic Press, New York, 1981.
- [10] CLAR, E., Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964.
- [11] SAWICKI, E., Crit. Rev. Environ, Control 1, 280 1970.
- [12] KÖRTUM, G., BROUN, W., Ann. 632, 107, 1960.
- [13] KATZ, M., CHAN, C., TOSINE, H., SAKUMA, T., Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, (P.W. Jones and P. Leber, eds), p.171, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Michigan, 1979.
- [14] ZEPP, R.G., SCHLOTZAUER, P.F., Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (P.W. Jones and P. Leber, eds), P.141, Ann Arbor, Sci. Publ, Ann Arbor, Michigan, 1979.
- [15] KAFLAMME, R.E., HITES, R.A., Geochim. Cosmochim Acta 42, 289, 1978.
- [16] HASE, A. and HITES, R.A., Geochim Cosmochim, Acta 40, 1141, 1976.
- [17] GRIMMER, G., DUEVEL, D., Z., Naturforsch. Teil B 25, 1171, 1970.
- [18] BLUMER, M., YOUNGBLOOD, W.W., Science 188, 53, 1975.
- [19] ILNITSKY, A.P., BELITSKY, G.A., SHABAD, L.M., Cancer Lett. Amsterdam, 1, 291, 1976.
- [20] ILNITSKY, A.P., MISCHENKO, V.S. SHABAD, L.M., Cancer Lett. Amsterdam, 3, 227, 1977.
- [21] CRITTENDEN, B.P., LONG, R., Carcinogenesis, A Comprehensive Survey, (R.I. Freudenthal and P.W. Jones, eds.) Vol, 1.p. 209, Raven, New York, 1976.

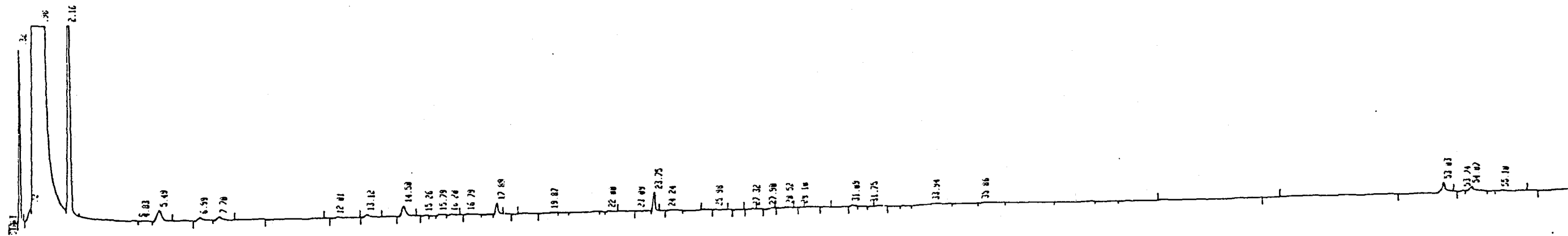
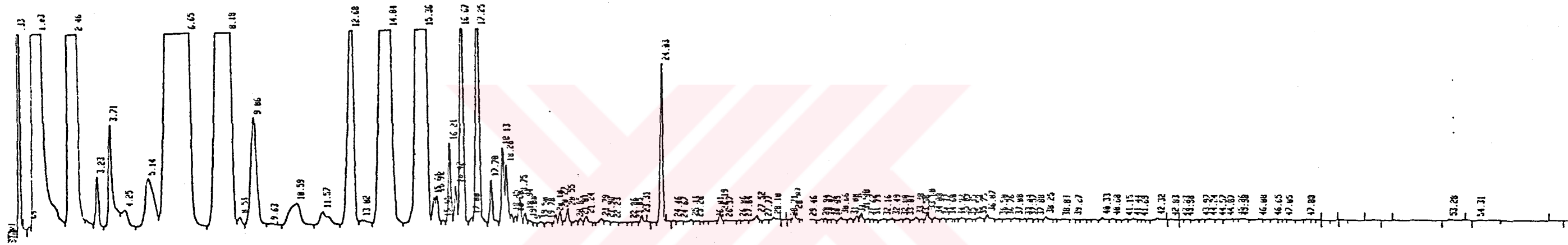
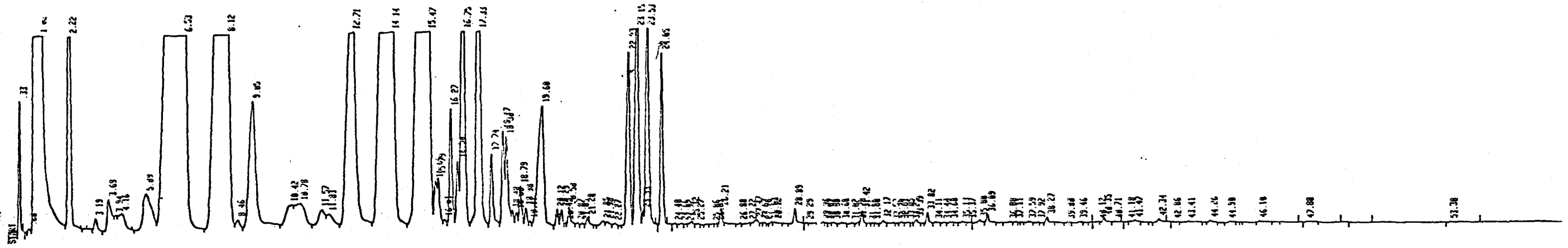
- [22] SCHMELT, I., HOFFMAN, D., Carcinogenesis, A. Comprehensive Survey(R.I. Freudenthal and P.W., Jones, edc), Vol, 1, p. 225, Raven, New York, 1976.
- [23] BADGER, F.M., BUTTERY, R.G., KIMBER, R.W.L., LEWIS G.E., MORITZ, A.G., MAPIER, M., J. Chem. Soc., 2449, 1958.
- [24] DAVIES, R.A., SCULLY, D.B., Combust, Flame 10, 165, 1966.
- [25] LANG, K.F., BUFFLEB, H.F., ZANDER, M., Erdoel, Kohle, 16, 944, 1963.
- [26] BADGER, G.M., DONNELLY, J , K., SPOTSWOOD, T.M., Aust. J. Chem, 18, 1249, 1965.
- [27] WILLIAMS, P.T., ANDREWS, G.E., BARTLE, K.D., Diesel Particulate Emissions, 1987, SAE Technical Paper Series, February.
- [28] WILLIAMS, P.T., Sampling and Analysis, of Polycyclic Aromatic Compounds From Combustion Systems, Journal of Institute of Energy pp 22-30 March, 1990.
- [29] WYNDER, E.L., MABUCHI, K., Prev, Med., 1, 300, 1972.
- [30] PULLMAN, A., C.R., Hebd. Seances Acad. Sci. 221, 140, 1945.
- [31] PULLMAN, A., PULLMAN, B., Adu. Cancer Res, 3, 117, 1955.
- [32] HARVEY, R.G., Polycyclic Hydrocarbones And Carcinogenesis, ACS Symposium Series 283, Washington, 1985.
- [33] LEE, M.L., Ph.D. Thesis, Indiana University, Bloomington, 1975.
- [34] PIERCE, R.C., KATZ, M., Anal, Chem, 47, 1743, 1975.
- [35] BRODDIN, G., VAECK, L. Von, COUWERIBERGHE, Atmos, Environ, 11, 1061, 1977,
- [36] MONKMAN, I.L. MOORE, G.E., KATZ, M., Am. Ind. Hyg: Assoc. J. 23, 487, 1962.

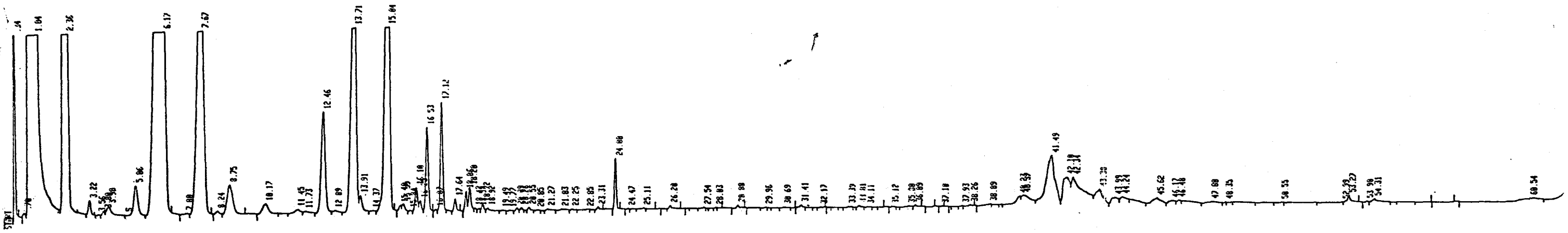
- [37] UZLUK, B., Seyitömer Bitümlü Şist ve Linyitinin Değişik Proses Şartlarında Pirolyzi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Ocak, 1990.
- [38] SCOTT, R.P.W., KUCERA, P.J., Chromatography, Sci. 12. 473, 1974.
- [39] PETROWITZ, H.J., Progress In. Thin-Layer Chromatography and Related Methods (A. Nieder Wieser and G. Patokiseds.), Vol III, P,1, Ann Arbor, Michingan, 1972.
- [40] CANTUTI, V., CARTONI, G.P., LIBERTI, A, TORRI, A. G., J. Chromatogr. 17, 60, 1965.
- [41] GÖRKER, F., Gaz Kromatografisi, İ.T.Ü. Kimya-Met, Fakültesi, Kimya Müh. Böl. Seminer, 1973.
- [42] Hewlett Pachard, Gaz Kromatografisi Kullanım Kılavuzu .
- [43] WILLIAMS, P.T., ANDREWS, G.E., BARTLE, K.D., Fuel 1150, 1986.
- [44] LEE, M.L., VASSILLANOS, D.L., WHITE, C.M., NOVOTNY-M., Jour. Of Chromatography 51, 6, 768, 1979.
- [45] KOVATS, E., Helv. Chim. Act. 41, 1915, 1958.
- [46] VASSILLANOS, D.L., KONG, R.C., LATER, D.W., LEE, M.L., Jour Of Chromatography 252, 1, 1982.
- [47] DOUGLAS, W., LATER, D.W., LEE, M.L., BARTLE- K.D., KONG, R.G., VASSILLANOS, D.L., Chem. 53, 1612, 1981.
- [48] HERKOWITZ, F., OLMSTEDD, W.N.m., RHODES, R.P., ROSE, K.D., İn:MIKNIS,F.D., MCKAY,I. F. (Eds),Acs Sym. Ser., 230,301, 1983.



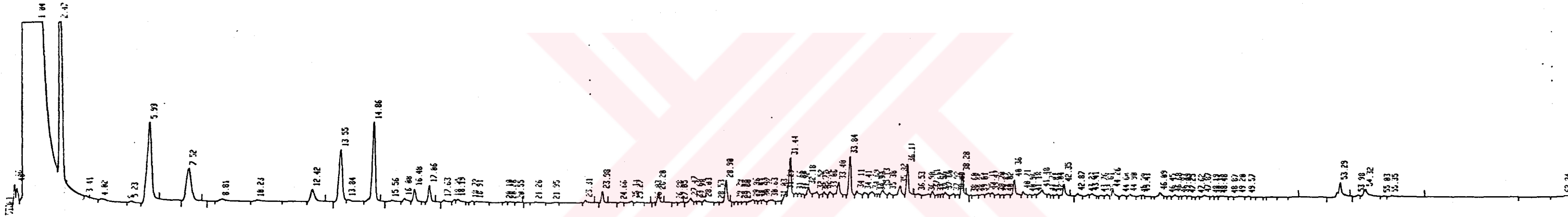


EK-A

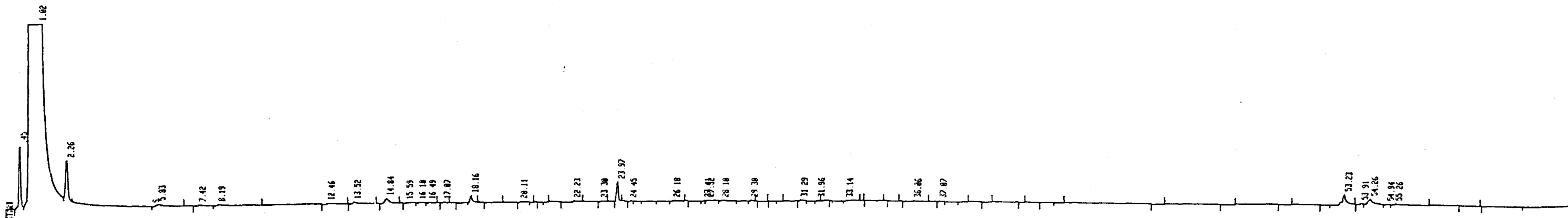




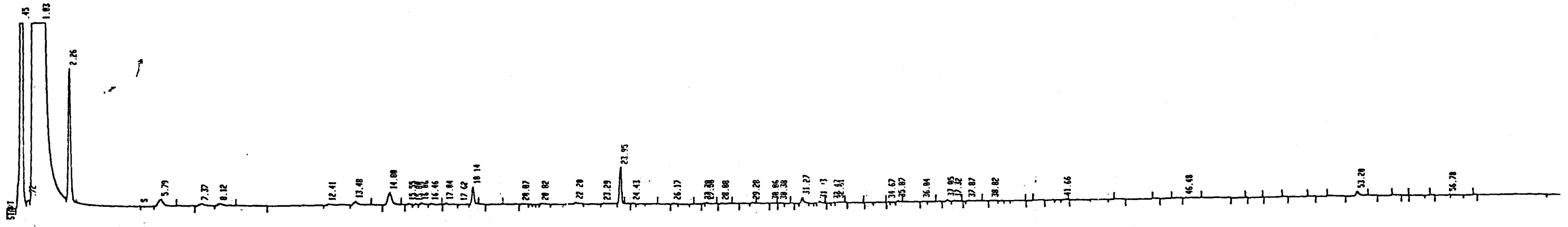
ŞEKİL: A.4: 2.3 cm/sn Azot Beslemeli Piroliz Kalıntısı.



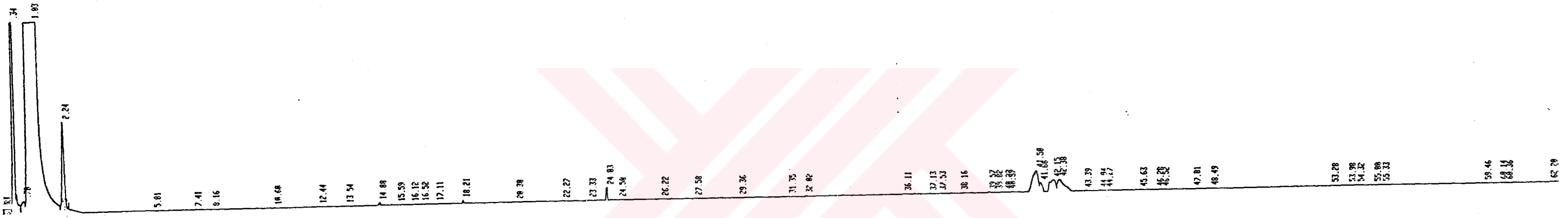
ŞEKİL: A.5: 6.5 cm/sn Azot Beslemeli Piroliz Kalıntısı.



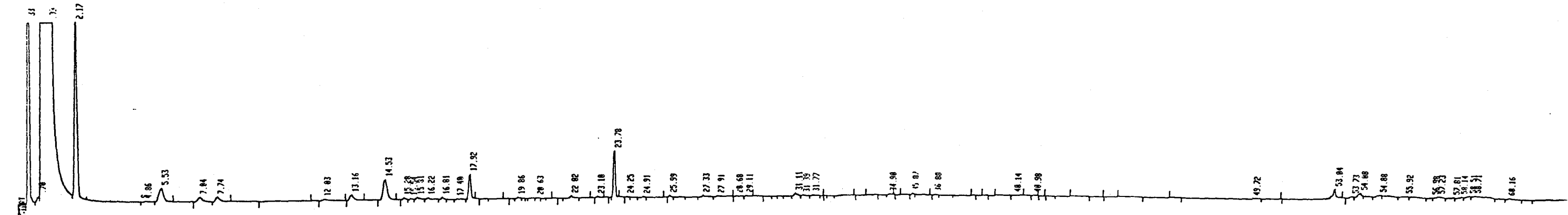
ŞEKİL: A.6: 12.9 cm/sn Azot Beslemeli Piroliz Kalıntısı.



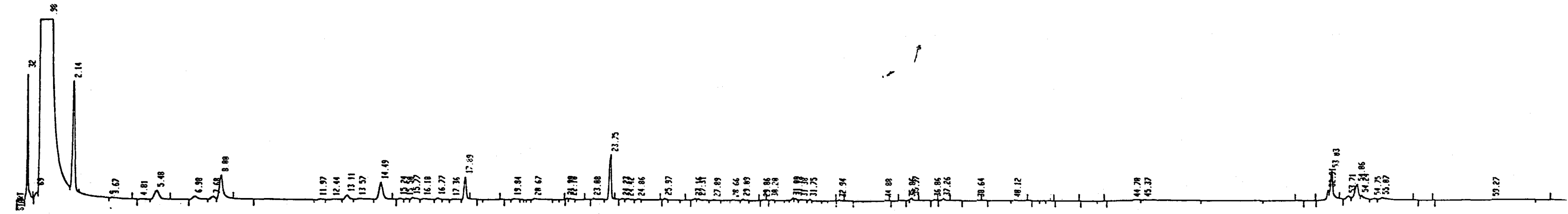
ŞEKİL: A.7: 4.3 cm/sn Su Buharlı Piroliz Kalıntısı.



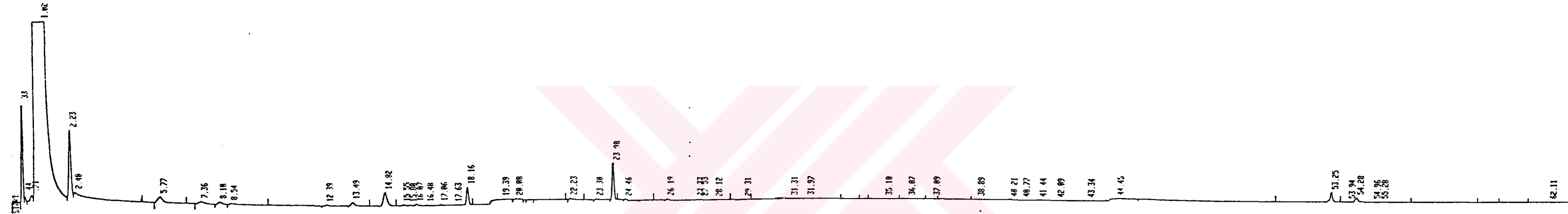
ŞEKİL: A.8: 7.2cm/sn Su Buharlı Piroliz Kalıntısı.



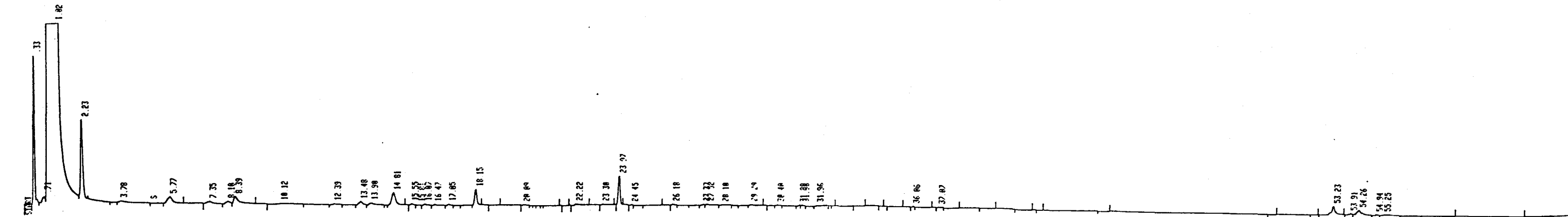
ŞEKİL: A.9: 12.3cm/sn Su Buharlı Piroliz Kalıntısı.



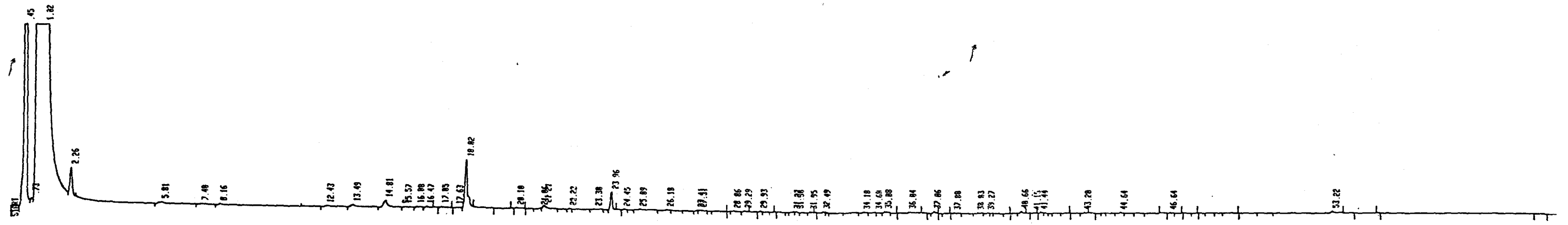
ŞEKİL: A.10:% 25 B.Şist-%75 Linyit Normal Piroliz Kalıntısı.



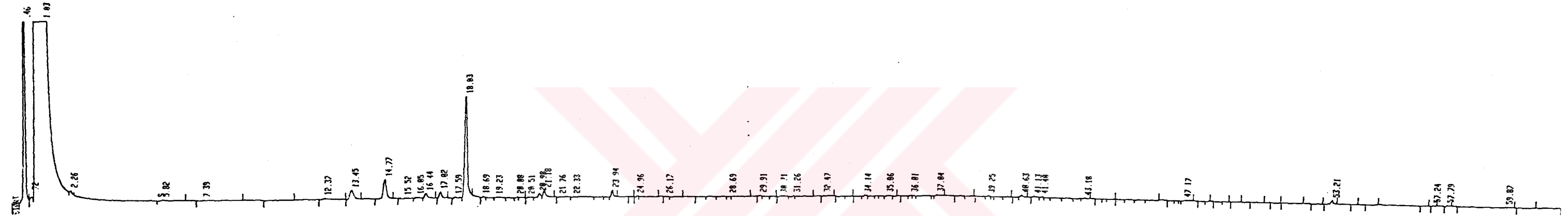
ŞEKİL: A.11:% 50 B.Şist-%50 Linyit Normal Piroliz Kalıntısı.



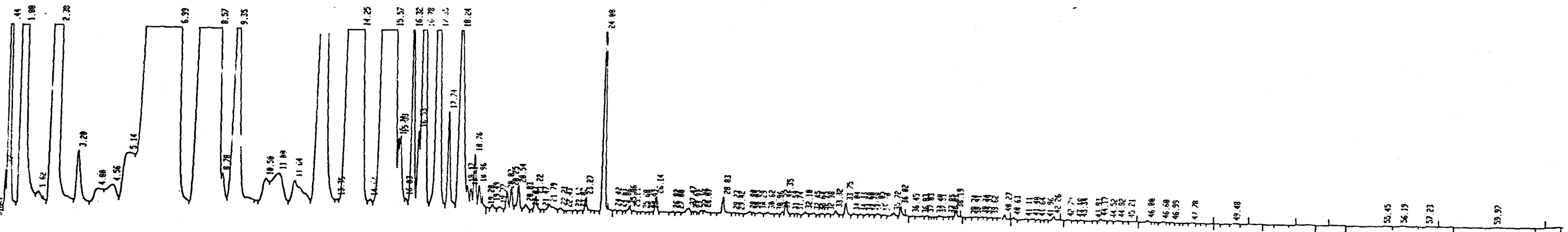
ŞEKİL: A.12:% 75 B.Şist-%25 Linyit Normal Piroliz Kalıntısı.



ŞEKİL: A.13: %25 B.Şist-%25 Linyit Su Buharlı Piroliz Kalıntısı.



ŞEKİL: A.14: Orjinal Linyit



ŞEKİL: A.15: Orjinal Bitümlü Şist



EK-B

[illegible]

			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
,6-Dimethylquinoline	**	244.19	+	+													
,2-Dimethylindole	**	244.42															+
,3- or 1,4-Dimethylnaphthalene		246.03	+	+													
,5-Dimethylnaphthalene		246.92															
acenaphthylene		246.92															
,2'-Bipyridyl	**	247.15															
,4-Dimethylquinoline	**	247.96															
,2-Dimethylnaphthelene		248.50				+	+										
-Phenylpyridine	**	249.73	+	+													
-Phenylpyridine	**	250.03														+	
,8-Dimethylnaphthelene		252			+						+	+					
-Azabiphenyl	**	252.35															+
acenaphthene		253.14				+	+		+				+	+	+	+	
ethylbiphenyl		255.41				+											
,5-Dimethylindole	**	256.65	+	+													
- or 3- Methylbiphenyl		256.69															
-Cyanonaphtnalene	**	256.75															
-Methyl-2-phenylpyridine	**	257.12															+
,3-Dimethylindole	**	257.32															
benzofuran		258.77			+						+	+					+
-Methoxyquinoline	**	259.80					+	+	+	+				+	+	+	+
benzyl		260.49															
Cyanonaphtalene	**	260.88				+											
Nitroindan	**	261.55															
,3 Naphthalene		261.50															
,3 Naphthalene		262.13			+												
Aminonaphthalene	**	262.98	+	+		+											+
,3,6-Trimethylnaphthalene		265.09	+	+		+											+
Aminonaphthalene	**	265.53	+			+	+										+
Methylacenaphthylene		266.57	+	+		+											+
,3,5-Trimethylnaphthelene		267.54	+	+		+	+										+
uorene		269.73	+	+		+										+	+
,3'-Dimethyl-biphenyl		271.27	+		+												
,2,3,4,4a,4b-Hexahydrodibenzothiophene *		271.69	+														
,3,5-Trimethylindole	**	273.61		+		+											+
Aminobiphenyl	**	273.63	+														+
Methylfluorene		273.79															
,4'-Dimethyl-biphenyl		274.08			+						+	+					
Nitronaphthalene	**	274.95	+	+		+		+	+	+			+	+	+	+	+
Azafluorene	**	279.85	+	+		+											+
Nitronaphthalene	**	280.63	+														+
Methyl-2-quinolinone	**	281.97	+														+
Methyl-2-aminonaphthalene	**	283.73															+
,10-Dihydroanthracene		284.78	+	+		+											+
tahydroanthracene		287.07	+	+		+											+
Methylfluorene		288.42															+
Methylfluorene		289.20		+													+
Nitrobiphenyl	**	290.25	+	+		+								+	+	+	+
thylfluorene		290.83															+
anazine	**	294.37		+													+
benzothiophene		295.39															+
phthol 1,2-blthiophene	+	295.80															+
Aminobiphenyl	**	298.05	+														+
phthol 2,1-blthiophene	+	300.00															+
ananthrene		300.00	+	+		+											+
threcene		301.08															
azohquinoline	**	301.94	+	+							+	+					
idine	**	304.04															
idan (9,10-dihydroacridine)	**	304.11														+	
phthol 2,3-blthiophene	+	304.47	+	+		+	+	+		+			+	+	+		+

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
5-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	306.53														+
Benzoflquinoline	**	307.94														+
Phenanthridine	**	307.94														+
3-Nitrobiphenyl	**	310.09														+
2-Hydroxy-4-methylquinoline	**	311.20														+
Carbazole	**	311.71														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	311.77														+
4-Methyldibenzothiophene	*	312.72														+
1-Phenyl-naphthalene		312.74														+
1-Nitrobiphenyl	**	314.59														+
3-Methylnaphthol 1,2-b1 thiophene	*	315.61														+
2-Methyldibenzothiophene	*	316.19														+
4-Methyldibenzothiophene	*	316.32														+
2-Methylnaphthol 1,2-b1 thiophene	*	317.19								+						+
1-Terphenyl		317.43														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	318.12	+	+		+										+
1-Methylphenanthrene		319.19														+
2-Methylnaphthol 1,2-b1 thiophene	*	319.55														+
4-Methyldibenzothiophene	*	319.69														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	319.86														+
1-Methylphenanthrene		319.93														+
2-Methylbenzoflquinoline	**	320.26														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	320.26														+
2-Methylbenzoflquinoline	**	320.50														+
H-Cyclopentadeflphenanthrene		321.77														+
enzoflcinnoline	**	322.07														+
2 or 4-Methylphenanthrene		322.81														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	323.57														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	323.58														+
1-Methylphenanthrene		323.64														+
1-Methyl-anthracene		324.00														+
1-Methylacridine	**	324.34														+
1-Methylcarbazole	**	324.45														+
2-Methylnaphthol 2,1-b1 thiophene	*	325.25														+
1-Aminofluorene	**	325.11														+
1-Aminofluorene	**	327.21	+	+			+									+
1-Methylcarbazole	**	328.81														+
2-Ethyldibenzothiophene	*	328.34														+
1-Aminofluorene	**	329.08														+
6-Dimethylbenzothiophene	*	329.17														+
1-Methylcarbazole	**	329.61														+
1-Methylacridine	**	331.15														+
2-Hydroxyquinoline	**	331.17														+
1-throne		331.39														+
1-Methylcarbazole	**	331.88														+
1-Aminofluorene	**	331.91														+
6-Dimethyldibenzothiophene	*	332.42														+
1-Phenylnaphthelene		332.64														+
1-Ethylbenzothiophene	*	332.65														+
6-Dimethyldibenzothiophene	*	332.88														+
3-Dimethyldibenzothiophene	*	335.90	+	+		+	+									+
7-Dimethyldibenzothiophene	*	335.02														+
3-Dimethyldibenzothiophene	*	336.09														+
7-Dimethyldibenzothiophene	*	339.36														+
1-Phenylquinoline	**	340.84														+
4-Dimethylcarbazole	**	343.16														+
1-uoranthene		344.51														+
1-Phenylindole	**	346.18														+
2-Dimethylcarbazole	**	347.31														+
1-Azafluoranthene	**	347.39														+

[illegible]

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
benzo[2,3]phenanthro[4,5-bcd]thiophene	*														
benzo[k]fluoranthene											+				
pyrenol[4,5-b]thiophene	*			+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+
benzo[1,2]phenalenol[3,4-bcd]thiophene	*									+	+				
triphenylenol[4,5-bcd]thiophene	*									+	+				
pyrenol[1,2-b]thiophene	*			+	+	+	+								
-Aminobenzo[c]phenanthrene	**											+	+		+
brysenol[4,5-bcd]thiophene	*														
-Aminobenzo[c]phenanthrene	**														
enzol[el]pyrene															
enzol[al]pyrene															
pyrenol[2,1-b]thiophene	*														+
0-Azabenzo[al]pyrene	**														
enzol[4,5]phenalenol[1,9-bcd]thiophene	*														+
arylene															+
enzol[4,5]phenalenol[9,1-bcd]thiophene	*														+
-Methylcholanthrene															
-Aminochrysene	**														
10,12-Trimethylbenz[a]acridine	**														+
enzol[b]phenanthro[4,3-d]thiophene	*														
naphthol[2,1-b:1',2'-d]thiophene	*														
benz[a,c]phenazine	**				+										
naphthol[1,2-b:2',1'-d]thiophene	*														
enzol[1,2]phenalenol[4,3-bcd]thiophene	*														
naphthol[1,2-b:1',2'-d]thiophene	*														
enzol[b]phenanthro[9,10-d]thiophene	*														
enzol[b]phenanthro[3,4-d]thiophene	*														
Aminochrysene	**														
thra[1,2-b]benzo[d]thiophene	*														
benz[a,h]acridine	**														
enzol[b]phenanthro[2,1-d]thiophene	*														
naphthol[1,2-b:2',3'-d]thiophene	*														
13-H-Triphenylenol[2,3-b]thiophene	*														
benzo[a,i]carbazole	**														
benzo[a,j]acridine	**														
enzol[b]phenanthro[3,2-d]thiophene	*														
enzol[b]phenanthro[1,2-d]thiophene	*														
enzol[b]phenanthro[2,3-d]thiophene	*														
lenol[1,2,3-cd]pyrene															
phenylenol[2,1-b]thiophene	*														
phenylenol[1,2-b]thiophene	*														
naphthol[2,3-b:2',3'-d]thiophene	*														
benz[a,h]anthracene															
benz[a,c]anthracene															
enzol[b]chrysene															
phenylenol[2,3-b]thiophene	*														
ene															
zol[gh]perylene															
itrobenzo[al]pyrene	**														
enzol[a,g]carbazole	**														
enzol[c,g]carbazole	**														
enzol[def,mn]chrysene															
Methylbenzo[b]phenanthro[3,2-d]thiophene	*														
minobenzo[al]pyrene	**														
minobenzo[al]pyrene	**														

PASH, (**)N-PAH,



EK-C

Bileşen İsmi		Lee ret. ind.	Kanserojenik Aktivitesi				
Methylpyridine	**	125.11					
Methylpyridine	**	131.86					
Methylpyridine	**	133.54					
5-Dimethylpyridine	**	136.27					
3-Methylpyridine	**	140.78					
4-Dimethylpyridine	**	145.96					
3-Methylpyridine	**	151.78					
5-Dimethylpyridine	**	151.01					
2,6-Trimethylpyridine	**	153.66					
4-Dimethylpyridine	**	161.12					
2,6-Trimethylpyridine	**	161.86					
ane	**	168.87					
ene	**	170.83					
ahydronaphthalene		173.31					
2,3,4-Tetrahydronaphthalene		195.47					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		195.85					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		200.00	+	*	□	△	#
2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	201.43	+	*			#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	207.63	+	*			#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	210.26	+				+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	214.14	+	*		△	#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	216.90		*	□	△	
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	219.16		*			
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	220.76	+				
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	222.09					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	222.11					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	222.66	+		□	△	#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	223.08					0/+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	223.15					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		220.22					0
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		223.01					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	223.70					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		223.74					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	224.13			□	△	+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	225.18	+	*	□	△	+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	229.21	+	*	□	△	#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	231.37	+	*			#
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	232.00					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	232.12					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	232.24	+				
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	232.47				#	+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	235.49					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	235.77					+
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	236.14					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		236.44					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		238.55	+	*			
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	239.20	+			#	0
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		239.84					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	240.10					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		240.28	+				
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		242.77				#	
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene		243.30					
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	*	243.56		*			
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	**	244.04					

6-Dimethylquinoline	**	244.19	+			
2-Dimethylindole	**	244.42			#	
3- or 1,4-Dimethylnaphthalene		246.03	+			
5-Dimethylnaphthalene		246.92				
enaphthylene		246.92				0
2'-Bipyridyl	**	247.15				
4-Dimethylquinoline	**	247.96				
2-Dimethylnaphthelene		248.50		*		
Phenylpyridine	**	249.73	+			
Phenylpyridine	**	250.03			#	
3-Dimethylnaphthelene		252	+	□	△	
Azabiphenyl	**	252.35			#	
enaphthene		253.14		* □	△	0
hylbiphenyl		255.41	+	*	△	
6-Dimethylindole	**	256.65	+			
or 3- Methylbiphenyl		256.69				
yanonaphthalene	**	256.75				
ethyl-2-phenylpyridine	**	257.12			#	
-Dimethylindole	**	257.32				
enzofuran		258.77	+	*	□ △	#
ethoxyquinoline	**	259.80		*	□ △	
enzyl		260.49			□	
yanonaphthalene	**	260.88		*		
itroindan	**	261.55				
Naphthalene		261.50	+			
Naphthalene		262.13	+			
minonaphthalene	**	262.98	+	*		#
,6-Trimethylnaphthelene		265.09	+	*		#
minonaphthalene	**	265.53	+	*		#
ethylacenaphthylene		266.57	+	*		#
,5-Trimethylnaphthelene		267.74	+	*		#
rene		269.73	+	*		#
'-Dimethyl-biphenyl		271.27	+			
,3,4,4a,4b-Hexahydrodibenzothiophene	*	271.69	+		#	
,5-Trimethylindole	**	273.61	+	*		
ninobiphenyl	**	273.63			#	
ethylfluorene		273.79				
-Dimethyl-biphenyl		274.08	+		□ △	
tronaphthalene	**	274.95	+	*	□ △	#
tafluorene	**	279.85	+	*		#
tronaphthalene	**	280.63	+			#
ethyl-2-quinolinone	**	281.97	+			#
ethyl-2-aminonaphthalene	**	283.73			#	#
-Dihydroanthracene		284.78	+	*		#
hydroanthracene		287.07	+	*		#
thylfluorene		288.42			#	#
thylfluorene		289.20	+		#	#
trobiphenyl	**	290.25	+	*	#	#
ylfluorene		290.83			#	#
azine	**	294.37	+		#	#
nzothiophene		295.39			#	#
tho[1,2-b]thiophene	*	295.80			#	#
inobiphenyl	**	298.05	+		#	#
tho[2,1-b]thiophene	*	300.00	+	*	#	#
anthrene		300.00	+	*	#	0
recene		301.08	+			0
o[h]quinoline	**	301.94	+		□ △	
dine	**	304.04				0
dan(9,10-dihydroacridine)	**	304.11			□	
tho[2,3-b]thiophene	*	304.47	+	*	□ △	#

benzofluquinoline	**	307.94		#	0
benanthridine	**	307.94		#	
Nitrobiphenyl	**	310.09		#	
Hydroxy-4-methylquinoline	**	311.20		#	
carbazole	**	311.71		#	0
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	311.77		#	
Methyldibenzothiophene	*	312.72			
Phenyl-naphthalene		312.74			
Nitrobiphenyl	**	314.59		#	
Methylnaphtho[1,2-b]thiophene	*	315.61		#	
Methyldibenzothiophene	*	316.19			
Methylbenzothiophene	*	316.32			
Methylnaphtho[1,2-b]thiophene	*	317.19	□	#	
terphenyl		317.43			
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	318.12	+ *	#	
Methylphenanthrene		319.19			
Methylnaphtho[1,2-b]thiophene	*	319.55			
Methyldibenzothiophene	*	319.69			
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	319.86			
Methylphenanthrene		319.93			
Methylbenzofluquinoline	**	320.26			
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	320.26			
Methylbenzofluquinoline	**	320.50			
Cyclopentadeflphenanthrene		321.77			
zoflcinnoline	**	322.07		#	
or 4-Methylphenanthrene		322.81			
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	323.57		#	
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	323.58			
Methylphenanthrene		323.64			
Methyl-anthracene		324.00			0
Methylacridine	**	324.34			
Methylcarbazole	**	324.45			
Methylnaphtho[2,1-b]thiophene	*	325.25			
quinofluorene	**	325.11			
quinofluorene	**	327.21	+ *	#	
Methylcarbazole	**	328.81		#	
Methyldibenzothiophene	*	328.34			
quinofluorene	**	329.08			
Dimethylbenzothiophene	*	329.17			
Methylcarbazole	**	329.61		#	
Methylacridine	**	331.15		#	0
hydroxyquinoline	**	331.17			
carone		331.39			
Methylcarbazole	**	331.88			
quinofluorene	**	331.91			
Dimethyldibenzothiophene	*	332.42			
benylnaphthalene		332.64			
Methylbenzothiophene	*	332.65			
Dimethyldibenzothiophene	*	332.88			
Dimethyldibenzothiophene	*	335.90	+ *	#	
Dimethyldibenzothiophene	*	336.02			
Dimethyldibenzothiophene	*	336.09			
Dimethyldibenzothiophene	*	339.36		#	
benylquinoline	**	340.84			
Dimethylcarbazole	**	343.16		#	
anthene		344.51		#	0
benylindole	**	346.18		#	
Dimethylcarbazole	**	347.31			
fluoranthene	**	347.39			

Acaphenanthrylene		347.67			
1-Azafluoranthene	**	348.17			
1,3-Dimethylcarbazol	**	348.45			
Phenanthro[4,5-bcd]thiophene	*	348.75		#	
9-Cyanoanthracene	**	350.46			
7-Azafluoranthene	**	350.50	+	□	#
Pyrene		351.51	+	+	# 0
9-Cyanophenanthrene	**	351.84		*	
2-Nitrofluorene	**	353.06			#
Phenalenol[6,7-bcd]thiophene	*	353.45			#
4-Aminophenanthrene	**	353.97			#
9,10-Dimethylantracene		355.09			0
m-Terphenyl		356.12	+	*	#
9-Nitroanthracene	**	357.42			
1-Azapyrene	**	357.73			
4-Azapyrene	**	357.94			#
p-Terphenyl		362.29			#
2-Azapyrene	**	362.43			
1-Aminophenanthrene	**	362.62			
1-Aminoanthracene	**	362.83			
9-Aminophenanthrene	**	362.83			
Methylfluoranthene		362.76			
Methylacephenanthrylene		362.76			
9-Aminoanthracene	**	363.91			#
Benzo[def]carbazole	**	363.92		*	
Triptycene		365.02			
3-Aminophenanthrene	**	365.60	+		
2-Aminophenanthrene	**	365.80		*	
Benzo[al]fluorene		366.72	+		# 0
2-Aminoanthracene	**	367.45			#
Benzo[bl]fluorene		369.17		*	#
4-methylpyrene		369.40			
2-methylpyrene		369.40		*	0
3,5-Diphenylpyridine	**	372.84		*	#
1-Methylpyrene		373.40		*	#
9-Phenylcarbazol	**	381.51	+	*	#
1,1'-Binaphthyl		385.23			#
Benzo[bl]naphtho[2,1-d]thiophene	*	389.09		*	#
Benzo[gh]fluoranthene		389.92			# 0
Benzo[c]phenanthrene		391.24			# +
Benzo[bl]naphtho[1,2-d]thiophene	*	392.59			#
Benzo[cl]acridine	**	392.60			#
Phenanthro[9,10-bl]thiophene	*	394.96			#
Phenanthro[4,3-bl]thiophene	*	395.03	+		
Anthro[1,2-bl]thiophene	*	395.39		*	
Benzo[bl]naphtho[2,3-d]thiophene	*	395.61			
Phenanthro[1,2-bl]thiophene	*	396.01			
Phenanthro[3,4-bl]thiophene	*	396.43			
Cyclopenta[c,d]thiophene	*	396.55			
Benzo[al]acridine	**	398.65			# +
Benzo[al]anthracene		398.76			# +
Anthra[2,1-bl]thiophene	*	399.31			#
Triphenylene		399.45			0
-Azabenz[al]anthracene	**	400.00			
Chrysene		400.00			+
Phenanthro[2,1-bl]thiophene	*	400.59			#
-Azachrysene	**	401.16			#
Phenanthro[3,2-bl]thiophene	*	401.89			#
Phenanthro[2,3-bl]thiophene	*	402.19			
benzo[al]carbazole	**	402.22			+

-Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene*	404.15		#
-Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene*	404.28	+ *	#
Azachyrsene	** 407.63		#
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	407.55		
thra[2,3-b] thiophene *	407.57		
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	407.63		#
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	407.69		#
Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	407.93	*	
Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	408.00	* □	#
-Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene*	409.04	□	
Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	409.48		#
zof b] carbazole	** 409.63		#
Aminofluoranthene	** 409.97	* □	
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	410.58	+ * □	#
Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	411.48		
Azachyrsene	** 411.49		
Methylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	411.60		
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	411.65		
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	411.71		
Methylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	411.81		
zof c] carbazole	** 411.89		
Methylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	412.08		
minopyrene	** 412.31		#
minopyrene	** 413.83		#
Methylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene*	414.26	*	#
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	414.62		
ethylbenzof b] naphthof 2,1-d] thiophene *	414.62		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	414.68		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	414.69		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	415.02		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	415.11		
minopyrene	** 415.39		
ethylbenzof b] naphthof 1,2-d] thiophene *	415.41		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	415.54	*	#
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene *	417.07	*	#
z[alanthracene-7,12-dione	417.26		
ethylphenanthro[9,10-b] thiophene *	417.70		#
ethylchrysene	418.02		+ -
ethylanthra[2,1-b] thiophene	418.22		#
ethylchrysene	419.66		+
Methylbenz[alanthracene	419.66		++
ethylbenz[alanthracene	419.66		0/+
ethylchrysene	420.20		# ++
Methyl-5,6-benzacridine	** 421.13		
ethylchrysene	421.25		+
tropyrene	** 421.48	*	
-Binaphthyl	421.81		
ethylphenanthro[2,1-b] thiophene *	422.14		
-Biquinoline	** 422.56		
ethylbenzof b] naphthof 2,3-d] thiophene*	422.85	*	
ethylphenanthro[2,1-b] thiophene *	423.48		
ethylchrysene	423.997		# 0/+
1-Naphthyl) benzof b] thiophene *	430.65	+	#
Dimethylbenz[clacridine	** 438.32		
Dimethylbenz[alacridine	** 438.38		
-Dimethylbenz[alacridine	** 439.46		
-Dimethylbenz[blantracene	440.30		++
cl] fluoranthene	443.13		++
cl b] fluoranthene	443.13		++

1,3]	4,5	* .29
nzof kl fluoranthene		444.02
renof 4,5-bl thiophene	*	446.51
nzof 1,2] phenalenof 3,4-bcl thiophene	* *	447.66
iphenylenof 4,5-bcdl thiophene	*	448.45
renof 1,2-bl thiophene	*	449.30
Aminobenzof cl phenanthrene	**	450.10
rysenof 4,5-bcdl thiophene	*	450.62
Aminobenzof cl phenanthrene	**	451.51
nzof el pyrene		452.29
nzof al pyrene		454.02
renof 2,1-bl thiophene	*	455.01
-Azabenzof al pyrene	**	455.40
nzof 4,5] phenalenof 1,9-bcl thiophene	* *	455.99
rylene		457.17
nzof 4,5] phenalenof 9,1-bcl thiophene	* *	457.30
Methylcholanthrene		462.09
Aminochrysene	**	463.19
10,12-Trimethylbenz[alacridine	**	466.79
nzof bl phenanthro[4,3-dl thiophene	*	470.47
naphthof 2,1-b: '1,2'-dl thiophene	*	472.62
benz[a,cl phenazine	**	474.08
naphthof 1,2-b: 2',1'-dl thiophene	*	482.60
nzof 1,2] phenalenof 4,3-bcl thiophene	* *	482.99
naphthof 1,2-b: 1',2'-dl thiophene	*	486.58
nzof bl phenanthro[9,10-dl thiophene	* *	487.32
nzof bl phenanthro[3,4-dl thiophene	*	487.76
Aminochrysene	**	487.88
thra[1,2-bl benzof dl thiophene	*	488.45
benz[a,hlacridine	**	488.55
nzof bl phenanthro[2,1-dl thiophene	*	488.89
naphthof 1,2-b: 2',3'-dl thiophene	*	489.14
13-H-Triphenylenof 2,3-bl thiophene	*	489.81
benzo[a,il carbazole	**	490.57
benzo[a,j]acridine	**	490.66
nzof bl phenanthro[3,2-dl thiophene	*	491.02
nzof bl phenanthro[1,2-dl thiophene	*	492.31
nzof bl phenanthro[2,3-dl thiophene	*	493.31
lenof 1,2,3-cdl pyrene		493.24
.phenylenof 2,1-bl thiophene	*	493.90
.phenylenof 1,2-bl thiophene	*	494.41
naphthof 2,3-b: 2',3'-dl thiophene	*	495.17
benz[a,hl anthracene		496.20
benz[a,cl anthracene		497.09
nzof bl chrysene		498.90
phenylenof 2,3-bl thiophene	*	500.00
ene		500.00
nzof ghilperylene		500.29
itrobenzo[al pyrene	**	501.71
benzo[a,gl carbazole	**	502.30
benzo[c,gl carbazole	**	502.92
benzo[def,mnol chrysene		504.10
Methylbenzo[bl phenanthro[3,2-dl thiophene	* *	511.19
minobenzof al pyrene	**	511.98
minobenzof al pyrene	**	515.66

Δ ++
+ * □ Δ Δ Δ
+ * □ Δ
*

0/+
++

0
++

#

*

+

+

+

+

+

+

0

0

+

+

0

PASH, (**)N-PAH,

nonactivity, (+)activity, (++)strongly activity

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Bilimsel Araştırma
Merkezi

SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞİST VE LİNYİT ÖRNEKLERİNDE VE PİROLİZ
KALINTILARINDAKİ PAH LARIN BELİRLENMESİ

Derya DİLEK

Anahtar Kelimeler:PAH, Bitümlü Şist, Gaz Kromatografisi

Özet: Bu çalışmada, Seyitömer bitümlü şist ve linyiti çeşitli atmosfer piroliz kalıntıları ve orjinal bitümlü şist ve linyitinden soxhlet ekstraksiyonu ile alınan bitümenin aromatik fraksiyonundaki PAH kimyasallarının kapiler kolon kromatografisi yöntemi ile tanımlanması araştırması yapılmıştır. Orjinal bitümlü şistinin ve piroliz kalıntısının oldukça önemli miktarda PAH içerdiği bulunmuş ve bunlar arasında kanserojenik etkiye sahip olan bileşikler de tespit edilmiştir.

DETECTION OF PAH IN PYROLYSIS RESIDUE AND RAW SEYİTÖMER
OIL SHALE AND LIGNITE

Derya DİLEK

Keywords: PAH, Oil Shale, Gas Chromatography

Abstract: In this study, the identification of PAH chemicals is done by capillary column chromatography in products obtained by soxhlet extraction of pyrolysis residue and raw oil shale and lignite of Seyitömer. Among the compounds identified, some carcinogenic compounds is also determined.

ÖZGEÇMİŞ

1964 Yılında İstanbul'da doğan Derya DİLEK ilk ve Ortaokulu Kültür Lisesinde tamamladı. Lise öğrenimini Bakırköy Merkez Lisesinde tamamladıktan sonra 1981 yılında İ.T.Ü Kimya-Metalurji Fakültesi'ne girdi. Fakülteden mezun olduktan sonra İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü , Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

