

8: 102

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALAT ESTERLERİNİN KİRLLETİCİ OLARAK  
DENİZ ALGLERİNDE VE DENİZ SUYUNDA TAYİNİ

Kimyager Tuncay GEZGİN

F.B.E Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

85002

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Göksel AKÇIN

Prof. Dr. Sadi Ka ŞUNBERK



Prof. Dr. Kasım C. GÜVEN

İSTANBUL, 1999

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	I
KISALTMA LİSTESİ .....	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	III
TABLO LİSTESİ.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
ÖZET.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 GİRİŞ.....	1
2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3 GENEL BİLGİLER.....	5
3.1. Ftalik Asit Esterleri Hakkında Bilgi.....	5
3.1.1. Di-etil ftalat (DEP).....	8
3.1.2. Di-bütül ftalat (DBP).....	8
3.1.3. Di-iso bütül ftalat (DIBP).....	8
3.1.4. Di- (2-etilheksil) ftalat (Di-oktil ftalat, DOP, DEHP).....	8
3.2. Ftalatların Toksisitesi.....	9
3.3. Algler Hakkında Genel Bilgiler.....	11
3.3.1 Yeşil Algler.....	11
3.3.1.1. Enteromorpha linza.....	11
3.3.1.2. Ulva lactuca .....	11
3.3.2. Kahverengi Algler.....	11
3.3.2.1. Cystoseira crinata.....	11
3.3.3. Kırmızı Algler.....	12
3.3.3.1. Ceramium rubrum .....	12
3.4. GC/MS Sistemi Hakkında Genel Bilgi.....	12
3.5. Analiz Metodunun Seçimi .....	14
4 DENEYSEL BÖLÜM.....	17
4.1. Kullanılan Alet ve Kimyasallar.....	16
4.1.1. Kullanılan Aletler.....	16
4.1.2. Kullanılan Kimyasallar .....	16
4.2. Su ve Alg Numunelerinin Toplanması ve Analize Hazırlanması.....	16
4.3. Ekstraksiyon.....	19
4.3.1. Deniz Suyundan Ekstraksiyon.....	19
4.3.2. Deniz Alglerinden Ekstraksiyon.....	20
4.3.2.1. Alg'in dış yüzeyindeki ftalat esterlerinin ekstraksiyonu:.....	20

4.3.2.2. Alg'in iç kısmındaki ftalat esterlerinin ekstraksiyonu:.....	20
4.4. GC/MS Analizi.....	20
5 BULGULAR .....	22
6 TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	39
KAYNAKLAR .....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	45



## SİMGE LİSTESİ

g	gram
$\mu$ g	mikrogram
ng	nanogram
pbb	milyarda bir
L	Litre
$^{\circ}$ C	Celsius

## **KISALTMA LİSTESİ**

<b>EHL</b>	<b>Environmental Health Laboratory</b>
<b>WHO</b>	<b>World Health Organization</b>
<b>EPA</b>	<b>U.S. Environmental Protection Agency Reguleted Analyst</b>
<b>DEP</b>	<b>Di etil ftalat</b>
<b>DİBP</b>	<b>Di isobütil ftalat</b>
<b>DBP</b>	<b>Di bütil ftalat</b>
<b>DEHP</b>	<b>Di etilhekzil ftalat</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1. .... Ftalik asit izomerleri	5
Şekil 3.2. .... Ftalik asit eldesi	5
Şekil 3.3. .... Ftalik asit eldesi	5
Şekil 3.4. .... Ftalik asit eldesi	6
Şekil 3.5. .... Ftalik asit anhidridi eldesi	6
Şekil 3.6. .... Ftalik asit esteri eldesi	7
Şekil 4.1. .... İstanbul Boğazı üzerindeki istasyonlar	19
Şekil 5.1. .... B1 Deniz Suyu 5/95	27
Şekil 5.2. .... B1 Deniz Suyu 8/95	27
Şekil 5.3. .... B1 Deniz Suyu 9/95	27
Şekil 5.4. .... B1 Deniz Suyu 12/95	27
Şekil 5.5. .... B2 Deniz Suyu 5/95	28
Şekil 5.6. .... B2 Deniz Suyu 7/95	28
Şekil 5.7. .... B2 Deniz Suyu 9/95	28
Şekil 5.8. .... B2 Deniz Suyu 12/95	28
Şekil 5.9. .... B1 Deniz Suyu 4/96	29
Şekil 5.10. .... B1 Deniz Suyu 6/96	29
Şekil 5.11. .... B1 Deniz Suyu 8/96	29
Şekil 5.12. .... B1 Deniz Suyu 12/96	29
Şekil 5.13. .... B2 Deniz Suyu 4/96	30
Şekil 5.14. .... B2 Deniz Suyu 8/96	30
Şekil 5.15. .... B2 Deniz Suyu 10/96	30
Şekil 5.16. .... B2 Deniz Suyu 12/96	30

	Sayfa
Şekil 5.17. .... B1 Deniz Suyu 1/97	31
Şekil 5.18. .... B1 Deniz Suyu 3/97	31
Şekil 5.19. .... B1 Deniz Suyu 5/97	31
Şekil 5.20. .... B1 Deniz Suyu 6/97	31
Şekil 5.21. .... B2 Deniz Suyu 1/97	32
Şekil 5.22. .... B2 Deniz Suyu 3/97	32
Şekil 5.23. .... B2 Deniz Suyu 5/97	32
Şekil 5.24. .... B2 Deniz Suyu 6/97	32
Şekil 5.25. .... Salacak Ulva lactuca Dış 4/95	33
Şekil 5.26. .... Salacak Ulva lactuca İç 4/95	33
Şekil 5.27. .... Sarayburnu Enteromorpha linza Dış 10/96	33
Şekil 5.28. .... Sarayburnu Enteromorpha linza İç 10/96	33
Şekil 5.29. .... Garipçe Cystoseira crinata Dış 9/95	34
Şekil 5.30. .... Garipçe Cystoseira crinata İç 9/95	34
Şekil 5.31. .... Poyraz Cystoseira crinata Dış 10/95	34
Şekil 5.32. .... Poyraz Enteromorpha linza Dış 11/95	34
Şekil 5.33. .... Di etil ftalat ( DEP )' in MS spektrumu	35
Şekil 5.34. .... Di isobütil ftalat ( DIBP )'in MS spektrumu	36
Şekil 5.35..... Di bütil ftalat ( DBP )'in MS spektrumu	37
Şekil 5.36. .... Di etilhekzil ftalat ( DEHP )' in MS spektrumu	38

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. .... Standart değerler	1
Tablo 3.1. .... Bazı ftalat esterlerinin fiziksel ve kimyasal değerleri	7
Tablo 4.1. .... Nımune alımına ait bilgiler	17
Tablo 4.2. .... Alg numunelerinin toplanılmasına ait bilgiler	18
Tablo 4.3. .... Kolon fırın programı	21
Tablo 5.1. .... Deniz suyu ftalat esterleri sonuçları ( 1995- 1996 )	23
Tablo 5.2. .... Deniz suyu ftalat esterleri sonuçları ( 1997 )	24
Tablo 5.3. .... Deniz algleri ftalat esterleri sonuçları ( Garipçe- Poyraz )	25
Tablo 5.4. .... Deniz algleri ftalat esterleri sonuçları ( Sarayburnu- Salacak )	

## ÖNSÖZ

İstanbul boğazının deniz kirliliği üzerine yapılan bu çalışmada ftalat esterleri ele alınmıştır. Bunun için deniz suyu örnekleri İ.Ü Arar gemisi ile alınmıştır. İstanbul boğazının giriş ve çıkışındaki deniz algleri ise M.Sc. Biyolog Neşe Binark tarafından toplanılmıştır. Örnekler üzerindeki ekstraksiyonlar ve tayinler İ.Ü Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsünde yapılmış ve tayin için enstitüdeki GC/MS aleti kullanılmıştır.

Bu çalışmamda yardımlarından dolayı tez danışmanım sayın Doç. Dr. Göksel AKÇIN' a teşekkür ederim. Ayrıca İ.Ü Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü müdürü sayın Prof. Dr. Ertuğrul DOĞAN' a , hocam Prof. Dr. Kasım Cemal GÜVEN' e ve M.Sc. Biyolog Neşe BİNARK' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## ÖZET

Ftalat esterleri değişik endüstrilerde ham madde ve plastifiyan olarak kullanılırlar. Ftalat esterleri deniz organizmaları için toksik maddelerdir.

Bu çalışmada İstanbul boğazının kuzey girişi ve güney çıkışında deniz suyu ve deniz alglerindeki ftalat esterleri kirliliği araştırılmıştır. İncelenen algler ; Enteromorpha linza, Ulva lactuca, Cystoseira crinata ve Ceramium rubrumdur. Ftalatların teşhisi GC/MS aletinde yapılmıştır. Tanımlanan ftalat esterleri ; di-etil ftalat ( DEP ), di-isobütil ftalat ( DIBP ), di-bütil ftalat ( DBP ) ve di- etilhekzil ftalat ( DEHP )' dir.

Aynı ftalat esterlerine İstanbul boğazı giriş ve çıkışındaki deniz suyu ve deniz alglerinde rastlanmıştır. Böylece deniz alglerinde ve deniz suyunda ftalat esterlerinde bir paralellik bulunmuştur. Bu bulgular göstermiştir ki alglerde bulunan ftalat esteri kirliliği deniz suyundaki kirliliğe bağlıdır. Bu çalışma ftalat esterlerinin iç ve dışında tespitine ait ilk tespittir.

## **ABSTRACT**

Phthalate esters were used, as plastics and raw materials in various industries. These are toxic compounds for marine organisms. In this work phthalate pollution was investigated in northern entrance and southern end of sea water and marine algae at Istanbul strait. The examined algal were *Enteromorpha linza*, *Ulva lactuca*, *Cystoseira crinita* and *Ceramium rubrum*.

The detection was made by GC/MS analysis. The identified phthalates esters were di-ethyl phthalates, di- isobutyl phthalate, di-butyl phthalate and di- ethylhexyl phthalate.

The same phthalate esters were found in sea water and examined algae of entrance and exit of Istanbul strait. Thus there seem parallelism between the phthalate esters contained in sea water and the algae within.

These findings demonstrated that phthalates pollution of algae depended on pollution of the sea water. This is first record of detecting phthalate esters on outside and inside of marine algae.

## 1 GİRİŞ

Gelişen sanayii, beraberinde büyük bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Endüstriyel atıklarının çoğu arıtmasız ve kontrolsüz bir şekilde dere ve nehirlere verilmektedir ve oradan da deniz ve göllere ulaşmaktadır. Deniz, göl ve nehirlere ulaşan bu kirlilik su ortamında yaşayan canlılar ile bu canlılarla beslenen diğer canlıları olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Özellikle deniz, göl ve nehirlerin akıntı, rüzgar, v.b gibi etkenler ile oldukça dinamik olması kirliliğin kısa bir süre içerisinde geniş bir alana yayılmasını sağlar.

Kirlilik etkenlerinden biride ftalat esterleridir. Bu maddeler sanayide kullanılır. Ftalat esterleri endüstride başlangıç maddesi, ham madde veya ara madde olarak kullanılmaktadır. Bunlar arasında boya, tekstil, konstrüksiyon, otomobil, ev ürünleri, ambalaj ve tıbbi materyal sanayileri başta gelen alanlardır. Bunun sonucunda geniş bir şekilde yayılarak çevre ve sağlık için zararlı olmaktadır. Buna bir örnek olarak ftalat esterlerinin Amerika da içme sularında bulunmasıdır. Bu husus konuya daha da önem kazandırmıştır

Ftalat esterlerinin içinde en çok kullanılan di-etilhekzil ftalatın suda bulunuş standart değerleri aşağıdadır.

Kuruluşlar	EHL	WHO	EPA
DEHP ( µg/L )	1	8	6

**Tablo 1.1. Standart değerler**

EHL : Çevre Sağlık Örgütü ( Environmental Health Laboratory )

WHO : Dünya Sağlık Örgütü ( World Health Organization )

EPA : Çevre Koruma Örgütü ( U.S. Environmental Protection Agency Regulated Analyst )

Bu çalışmada ele alınan İstanbul Boğazı, evsel, endüstriyel atıklar ve gemi geçişleri ile kirlenmeye uğramaktadır. Son yıllarda kirliliği önemli derecede artıran etkenlerden birisi ise sanayisi ile ekonomisini yeniden yapılandırmaya çalışan ve Karadeniz'e sahili bulunan Bağımsız Devletler Topluluğu ( B.D.T. ) nun , maliyeti yüksek olduğu için arıtma tesisleri kurmadan atıklarını direk olarak Karadeniz'e vermeleridir. Ayrıca tüm orta Avrupa'nın bütün atıklarını Karadeniz'e boşaltan Tuna ile, büyük sanayii ve yerleşim atıklarını taşıyan Dinyeper ve Diniester nehirlerinin getirdiği atıklar önce Karadeniz'i ve buradan İstanbul Boğazı ve Marmara Denizini kirletmeleridir.

## 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ftalat esterleri çevre kirliliği için önemli etkenlerden biridir. Buna ait çalışmalarda ftalik asit esterleri deniz ortamında değişik deniz organizmalarında, balıkta, sediment ve suda tespit edilmiştir. Ftalik asit esterlerinin canlıların dokusunda depolandığı ve böylece besin zincirine geçtiği yapılan değişik çalışmalarda saptanmıştır. Son yıllarda ftalik asit esterlerinin deniz için yeni ve oldukça önemli bir kirletici olarak ortaya çıktığı dikkati çekilmektedir.

Çevre içerisinde ftalat esterlerinin yaygın olarak kullanılması sonucu ftalatlar toprakta bulunan fulvik asit ile birleşerek kompleks teşkil ederler ve nehir ağızlarına yığılırlar ( Ogner ve Schnitger, 1970 ). Charles ve Merrimack nehirlerinde ( Massachusetts ) ftalat esterlerine rastlanmış ve bunun miktarının Charles nehrinin 7 milinde 1.9 pbb, buna karşılık nehrinin yukarılarında 0.97 pbb olduğu bildirilmiştir ( Hites, 1973 ). Kuzey denizinde de 114 ng/l konsantrasyonunda ftalat esterleri tespit edilmiştir ( Ernst, 1983 ). Mersey nehri (İngiltere) deniz kıyı suyunda yapılan çalışmalarda ftalat esterleri çözünmüş ve partikül şeklinde araştırılmıştır. Bu çalışmada 1m derinlikteki suda çözünmüş ftalatlar organik solven ile çekilmiş, partikül halindeki ftalatlar ise filtre kağıdından süzülükten sonra filtre kağıdının Soxhlet apereyinde tüketilmesi sonucu tayin edilmiştir. Her iki ekstrat kolon kromatografisi sonucu değişik bölgedeki örneklerin ftalat esterleri dağılımının DBP > DMP > DİBP > DEHP > DEP > BBP şeklinde olduğu ve çözünmüş ftalatların konsantrasyonunun 18 – 2116 ng/L ile partikül halindeki ftalatların ise 18-1700 ng/g konsantrasyonunda olduğu tespit edilmiştir (Preston ve Al-Omrah, 1986).

Klank Nehri'ne (Malezya) endüstri artıklarının verildiği ve nehrin kirlendiği yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada yüzey suyundan (0.5-1 m) örnek alınmış ve yapılan tayinde DMP, DEP; DBP, DHP, DİBP ve DOP miktarının sırası ile 0.1, 0.1, 4.8, 3.3, 64.3 ve 0.4 µg/L olduğu bulunmuştur. Nehrin sedimenti üzerinde yapılan çalışmada ise bulunan DMP, DEP, DBP, DHP, DİBP ve DOP miktarının sırası ile 10.1, 3.3, 637, 400, 15015 ve 62 µg/g ( kuru ağırlık ) olduğu bulunmuştur (Tan 1995).

İtalya'daki tatlı su göl ve nehir sedimentlerinde 66 örnek üzerindeki inceleme de ftalat esterlerine rastlanmıştır (Vitali vd., 1997). Ftalatların deniz suyundan kil, kalsit ve

sediment tarafından adsorbsiyonu üzerine yapılan çalışmada ftalatların suda çözünürlüğünün bu adsorbsiyonla ters orantılı rol oynadığı belirtilmiştir (Sullivan vd., 1972). Ftalat esterlerine Tayvan çevresinde bulunan sedimentlerde rastlanmıştır (Jeng 1988). Tatlı su sedimentinde DEHP miktarı 180 -30000 ng/g arasında değiştiği bildirilmiştir ( Giam vd., 1984 ). Ftalik asit esterlerinden DEP, DİBP, DBP ve DEHP' in İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı suyunda 1995 ve 1996 yıllarında değişik aylarda araştırılmış ve bulunmalarının aylara göre değiştiği saptanmıştır ( Güven vd. , 1997 ). Algler üzerine yapılan çalışmalarda ise DEHP' e alglerden *Ceramium rubrum*' un lipid fraksiyonunda rastlanmış ve bunun menşei ise şüpheli olduğu bildirilmiştir ( Noguchi vd. , 1979 ). Tere ftalik asit di-metil esterinin *Phyllophora nervosa*, *Acanthophora delilei* ve *Hypnea musciformis*' e 1985-1988 yılları arasında bulunması bir kirlilik olarak saptanmıştır ( Güven vd. , 1990 ). Orto ftalik asit esterlerinden DBP, ftalik asit bis oktil asit esteri ve bis-isononil ftalatın kahverengi alglerden *Stoechaspermum marginatum* da kirlilik olarak tespit edilmiştir ( Wahidulla ve Souza , 1995 )

Deniz canlılarından balıkta DEHP 5 ng/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada DEHP' in oldukça yavaş alındığı veya metabolize olduğu ve çabuk itrah edildiği ve DEHP konsantrasyonunun adalede karaciğerden düşük olduğu bildirilmiştir ( Giam, 1978 ). DEHP' nin lipid sentezine etkili olduğu, *Artemia salivary*' in yumurtlamasını azalttığı, (Bel ve Mayer, 1978 ) ve üreme hızını düşürdüğü bildirilmiştir ( Mayer, 1972 ). DMP, DEP ve DBP' in *Artemia salina* yumurtalarına etkisi incelenmiş ve toksik etki dizisinin DBP > DEP > DMP şeklinde olduğu tespit edilmiş olup bunun suda çözünürlük dizisi ile bağıntılı olduğu bildirilmiştir ( Sugawara, 1974 ). Atlantik Okyanusunda ringa balığı ve uskumruda DEHP ve DBP bulunmuştur ( Musial vd. , 1981 ). Atlantikte 1000 m derinlikte bulunan Atolla (Denizanası ) da ftalik asit esterlerine rastlanmıştır. Bu çalışmada GC analizinde hidroliz sonucu yağ asitlerin arasında ftalik aside rastlanmıştır. Bulunan miktar, yaş hayvan ağırlığı üzerinden % 0.01 toplam lipid üzerinden % 13 ve toplam yağ asidi üzerinden % 26 olarak bulunmuştur. Ftalik asidin normal metabolit olduğu ve deniz canlısı hayvan tarafından depolandığı belirtilmiştir ( Morris, 1970 ).

Diğer taraftan ftalik asit esterlerine değişik ham petrolde rastlanmıştır ( Phillips ve Breger ,1958 ). Ftalik asit anhidridine de Kuzey Afrika ham petrolünde rastlanmıştır ( Breger, 1972 ). Bunun menşei ve doğuracağı sonuçlar henüz açıklanmamıştır.

Ftalik asidin kısa zincirli alkil esterlerine; bitki yağ ekstratlarında, mikroorganizmalarda ve tütünde rastlanmıştır ( Sugiyama vd., 1966 ). Ftalik asidin fare karaciğerinde ve bazı bakterilerde di-etil esteri şeklinde sentezlendiği yapılan çalışmalarda tesbit edilmiştir ( Nair, 1971 ). Son yıllarda ftalat esterlerinin yağda çözünmesi dolayısıyla plastik materyalden özellikle yağlı yiyeceklere geçtiği saptanmıştır ( Wandel ve Tengler , 1964 ).

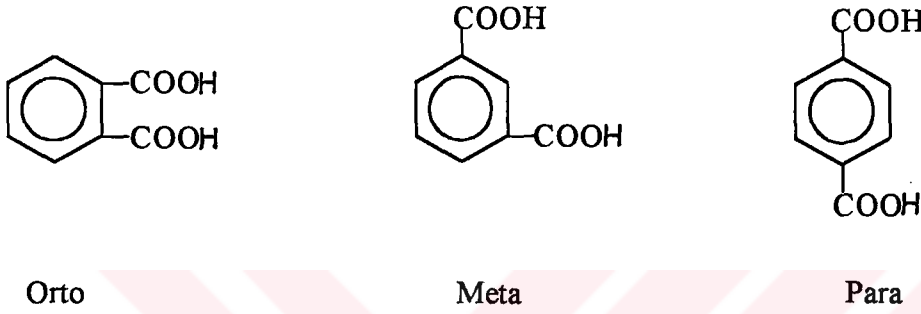
**Bu çalışmanın amacı :** İstanbul Boğazı deniz suyu ve alg numunelerinde evre kirliliğinde önemli bir yer tutan ftalat esterlerinin bulunup bulunmadığının GC-MS ile tespiti yapılmıştır.



### 3 GENEL BİLGİLER

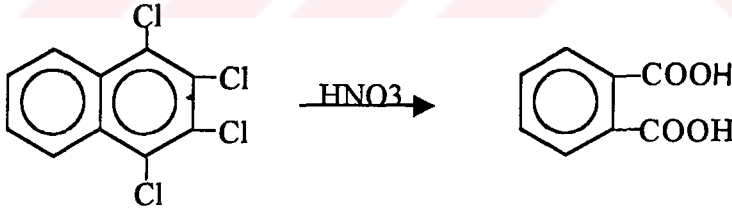
#### 3.1 Ftalik Asit Esterleri Hakkında Bilgi

Ftalatlar benzen di-karboksilik asidin esterleridir. Benzen üzerinde bulunan iki karboksil grubu 3 değişik pozisyonda bulunurlar. Bunlar orta, para ve meta pozisyonlarıdır. Orto pozisyonuna ftalik asit, meta pozisyonuna iso ftalik asit ve para pozisyonuna tere ftalik asit denir.



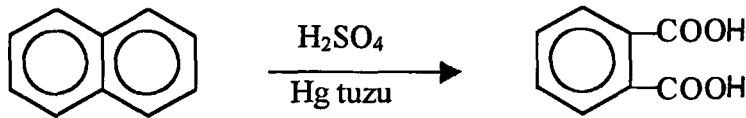
Şekil 3.1. Ftalik asit izomerleri

Ftalik asit sentetik olarak ilk defa 1836 yılında Laurent tarafından 1,2,3,4-tetra kloronaftalen 'in nitrik asit ile muamele edilerek hazırlanmıştır. Buna Naftalenik asit adı verilmiş daha sonra bunun bir naftalen derivesi olmadığı saptanarak bugünkü adı olan Ftalik asit adını almıştır.



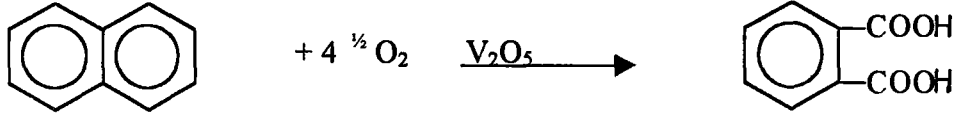
Şekil 3.2. Ftalik asit eldesi

Daha sonra Almanya da Badische Anilin-Soda fabrikasında naftalenin derişik sülfürik asit ile civa tuzu katalizörü karşısında oksidasyonu ile hazırlandı.



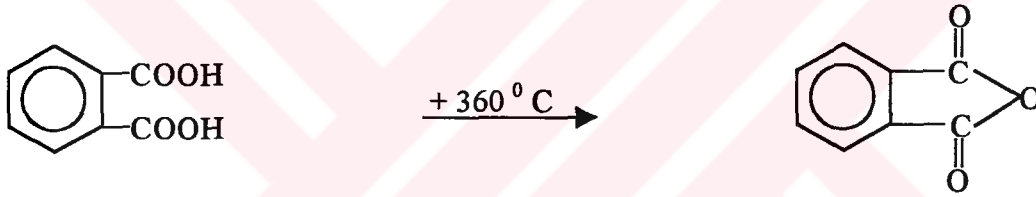
Şekil 3.3. Ftalik asit eldesi

Bundan sonra ftalik asit elde etmek için değişik metotlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında naftalenin molbiden oksit veya vandan penta oksit ile oksidasyonu sonucu hazırlanmıştır.



Şekil 3.4. Ftalik asit eldesi

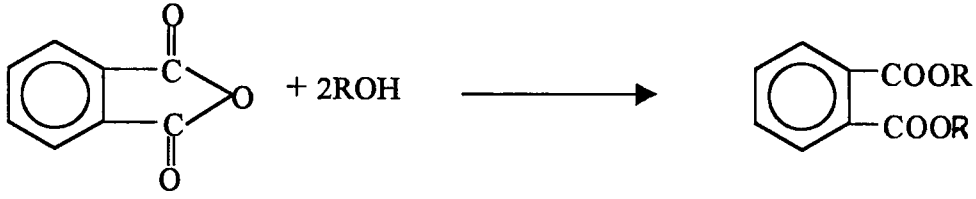
Ftalik asit 19. yy sonunda boya endüstrisinde kullanılması sebebiyle geniş bir araştırma konusu olmuştur. Daha sonra 1836 yılında Almanya da yapılan bir çalışmada ftalik asit ısıtılınca veya su çekici maddeler ile muamelesi ile ftalik asit anhidridi elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Ftalik asit anhidridi eldesi

1916 yılında ftalik asidin anhidridi orto-ksilenin oksidasyonu ile hazırlandı. Ftalik asit anhidridi çok önemli bir madde olup bir çok ürünün başlangıç maddesidir. Bu gelişmelerin sonucunda boya sanayiinde ve diğer sanayii kollarında gelişme sağlanmıştır. Başlıca indigo, antrakinon, fluoresin, eosin ve rodamin boyalarının gelişmesinde kullanılmıştır. A.B.D, ftalik asit 1. Dünya savaşı öncesi Almanya'dan ithal ediyordu. Bu arada 1917 yılında A.B.D de katalik buhar faz oksidasyonunu geliştirmiştir. Kullanılan teknikte eritilmiş naftalen buharlaşıyor ve bu buhar hava ile karıştırılıp katalik odadan geçiyor. Burada 357-500 °C arasında katalizör devreye girerek ftalik asit elde ediliyor. Katalizör olarak MoO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ve diğer karışım maddeler kullanılmıştır.

Ftalik asit anhidridinden ftalat esterleri hazırlanır. Ftalat esterleri, ftalik asit anhidridin alkoller ile birleşmesinden meydana gelir. Ftalat esterleri ilk olarak ftalik asit esterlerinin alkol ile katalizör altında 1 saat ısıtılması ile elde edilmiştir. Katalizör olarak sülfürik asit, perklorid asit, fosfor penta-oksit, fosforik asit ve sodyum asetat kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Ftalik asit esteri eldesi

Bunun sonunda ilk olarak mono alkil ftalat elde edilir. Mono ester alkolün fazlası ve katalizör etkisi ile direkt olarak di estere dönüşür. Ftalik asit anhidridi %1-3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 133-135 ° C de eritilerek teorik miktarın 2-3 misli alkol ile 6-8 saat ısıtılır. Oluşan su ve alkol distile edilir. Böylece kullanılan alkole göre etil, propil, bütil gibi di-esterler elde edilir.

Ftalik asit anhidridini alkol ile % 3 HCl katalizörü altında 4 saat ısıtıldıktan sonra ftalat esterleri elde edilmektedir. Bu reaksiyon ayrıca HCl, yerine susuz CuSO<sub>4</sub> ile denendi ve ftalat esterleri elde edildi. Ayrıca 1920 yılında benzil butil ftalatın sodyum esteri ile benzoil klorun reaksiyonundan elde edilmiştir. Tablo 3.1 de ftalat esterlerinin özellikleri görülmektedir.

Birleşik	Formül	M.T.	d.	Kn. (° C)	Çözünürlük 20 °C (g/100g)
Di-metil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	194.18	1.180	282	0.5
Di-etil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	222.23	1.123	296.1	0.1
Di-butil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	278.34	1.0465	340	0.45 (25 °C)
Di-isobutil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	278.3	1.040	327	0.01
Di-hekzil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [COOCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	334.0	0.990	-	Çözünmez
Di-(2-etilhekzil) ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> [COOCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>2</sub>	391.0	0.985	286.9	0.01
Di-isooktil ftalat	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	391.0	0.981	239	Çözünmez

Tablo 3.1 Bazı ftalat esterlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ftalat esterlerinin hepsi plastifiyan özellik gösterirler. Bunlar plastik maddelerinin şekillendirilmesinde yumuşatıcı rol oynarlar, kimya endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptirler. Plastik, kozmetik, oyuncak, boya, kaplama, tekstil, otomotiv, ambalaj, ev eşyaları, tıbbi ve inşaat malzemeleri yapımında ftalatlar başlangıç veya yardımcı madde olarak kullanılmaktadır. Konumuza esas olan ftalat esterlerinin kullanım alanları ve elde edilmesi aşağıda açıklanmıştır.

### **3.1.1 Di-etil ftalat ( DEP )**

Ftalat esterlerinin içinde yaygın olarak kullanılır. Renksiz yağlı bir sıvıdır. Elde edilmesi için etanol ftalik asit anhidridi ile muamele edilir. Plastifiyan özelliğe sahiptir. Plastik sanayi başta olmak üzere bir çok sanayide kullanılır. 2. Dünya savaşı sırasında ABD de gliserin yerine kullanılmıştır.

### **3.1.2 Di -bütil ftalat ( DBP )**

Di- bütil ftalat tekstil sanayinde kullanılan ürünlerin başında gelir. Renksiz yağlı bir sıvıdır. Elde edilmesi için butanolün, ftalik asit anhidridi ile muamele edilmesinden elde edilir. Fiber, poliamid fiber yapımında da kullanılır. DBP in da 2. Dünya savaşı yıllarında ABD de böcek mücadelesinde kullanılmıştır.

### **3.1.3 Di-iso bütil ftalat ( DIBP )**

Di- iso bütil ftalat iso-bütil alkolün ftalik asit anhidridi ile muamele edilmesinden elde edilir. Renksiz ve yağlı bir sıvıdır. Bir çok sanayide kullanılır bunların başında plastik, tekstil, kaplama ve dolgu maddesi olarak kullanımı başta gelir.

### **3.1.4 Di- ( 2-etilhekzil ) ftalat ( Di-oktil ftalat ,DOP,DEHP )**

Renksiz yağlı sıvıdır. 2-etil-1-hekzanol' un ftalik asit anhidridi ile muamele edilir. Plastifiyan özelliğe sahiptir. Çok iyi seçimli buharlaşması, düşük sıcaklıklarda bile ekstraksiyonun kolay olması ile plastik sanayide tercih edilir. Ayrıca vakum pompalarında kayganlık verici olarak kullanılır.

### 3.2 Ftalatların Toksisitesi

Bir çok ftalatın letal ve oral dozları yüksektir. Ftalat esterleri organizmada parçalanarak ftalik asit ve alkole dönüşürler ve kantitatif olarak dışarı atılırlar. Toksisitesi daha çok hidroliz sonucu ortaya çıkan alkol ve derivelerine bağlıdır ( Williams, 1959 ; Fasset 1967 ). Ftalatlar arasında en çok kullanılan DEHP'nin toksik etkiye sahip olduğu yapılan çalışmalarda görülmüştür. DEHP'nin fareler üzerindeki etkisi yapılan çalışmalarda oral olarak LD<sub>50</sub> oranınının 30-34 g/kg olduğu buna karşılık karın içine enjekte edildiğinde LD<sub>50</sub> oranınının 24-30 g/kg olduğu bildirilmiştir (Hodge, 1943; Shaffer vd, 1945; Harris, 1953). Tavşanlarda ftalatların %25-65 oranında idrarla dışarıya atılır. Bu oranın köpeklerde %2-2.5 arasında olduğu gözlenmiştir. İnsanlarda ise 5-10 g arasında ki DEHP'nin en çok %4.5'i idrarla ftalik asit olarak dışarıya atılır. İnsanlarda 5g dozda herhangi bir semptoma rastlanmamıştır. Buna karşılık hafif mide bozuklukları ile yüksek dozda alındığı zaman kabızlık meydana geldiği gözlenmiştir (Shaffer vd , 1945). İki yıl boyunca fareler üzerinde DEHP' in toksisitesi üzerine yapılan deneyler sonucunda bilinen kronik bilgilerin dışında herhangi bir semptoma rastlanmamış ise de bazı büyüme gecikmesi ile karaciğer ve böbrek üzerinde % 0.4-0.5 oranında büyüme yaptığı gözlenmiştir (Harris,1953; Carpenter vd. , 1953 ). Bu çalışmalarda ortaya çıkan sonuçlardan DMP, DEP ve di-metoksi ftalatın suda çözünürlüğü sebebi ile daha toksik olduğu gözlenmiştir. Diğer bir hususta molekül ağırlığının artması ile toksikitenin azaldığı gözlenmektedir. DEHP in kalp mitokondrilerinde tutulduğu ve kalp hücrelerine etkisi olduğu bildirilmiştir. Amerika Milli Sağlık Enstitüsünce kanda 20 ppm den fazla ftalat esterleri bulunduğu belirtilmiştir. Piliç embriyolarının kalp hücrelerinde 4 µg/L konsantrasyonda % 97-98 oranında ölümler meydana geldiği saptandı ( Rubin ve Jaeger,1973 ). Ftalat üzerine 1982 yılında yapılan konferansta ftalat esterlerinin özellikle DEHP in kanser yapıcı özelliği gösterilmiştir ( Casarett ve Doull, 1986).

Ftalatlar deniz canlılar içinde önemli bir toksik madde olarak ortaya çıkmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar sırasında ftalatların su ve toprakta çok yavaş kaybolduğu saptanmıştır. Bu sebepten insan sağlığı içinde tehdit oluşturduğu belirtilmiştir ( Casarett ve Doull, 1986). DEHP ve DİBP in deniz organizmalarından *Daphnia magna*nın 100-30 µg/L konsantrasyonda 21 gün boyunca temasta bırakıldığında bu ftalat esterlerinin canlı

üzerinde yığıştığı ve üremesini % 80 azalttığı tespit edilmiştir ( Mayer ve Sanders,1973; Brown ve Thompson, 1982). Ftalat esterlerinin ( DEHP, DBP ve benzil butil ftalat ) sazan balığı ( *Carassius auratus* ) kalbinde deprestan etkisi olduğu ve bu ftalat esterlerinin kalp, karaciğer, beyin ve böbrekte yerleştiği bildirilmiştir. DBP in 12 ppm konsantrasyonda 30 saniye kalp hızını yavaşlattığı belirtilmiştir . DBP, DMP ve DEHP in *Palaemonetes pugio* ( Holthuis ) (karides ) larvalarının gelişmesine engel olması incelenmiş ve sadece DMP in 100 ppm konsantrasyonda toksik etki gösterdiği bildirilmiştir ( Laughlin vd., 1978 ). Kurbağa yumurtalarının üzerine DEHP in inhibisyon etkisi ve kuyruklu ayaksız safhalarında da yığışması incelenmiş ve çevrenin kirlenmesi ile negatif bir etki tespit edilmiştir (Larsson ve Thuren, 1987 ). Tatlı su Amphipod' u *Gammarus pulex*' in lokomotor aktivitesi üzerine ftalatların etkisi incelenmiş ve 500 µg/L konsantrasyondaki DEHP' in iç lokomotor aktivitesini azalttığı tespit edilmiştir ( Thuren ve Voin, 1991 ).

Ftalatların mutagen etkisi üzerine yapılan çalışmalarda ise DMP ve DEP 'in *Salmonella* TA 100 denenmiş ve DMP nin mutagen etkisinin bunun metabolize olması ile ters orantılı olduğu gözlenmiştir ( Kozumbo vd., 1982 ). DEHP' in Dragon fly ( Yusufçuk ) larvaları üzerinde enzimatik fonksiyonları bozduğu, sinir sistemine zarar verdiği ve üremeyi azalttığı bildirilmiştir ( Voin ve Larsson, 1987 ). Başka bir çalışmada ise DEHP' in barbunya balığı ( *Mugil cephalus* ) üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada önce DEHP 15 gün süre ile balığa verilmiş daha sonra ftalatsız deniz suyuna bırakılan bu balıkta DEHP' in itrahi incelenmiş ve biyolojik yarılanmanın süresini 1.8 gün olduğu tespit edilmiştir. Bu arada 5 metabolite rastlanmıştır (Park vd., 1990).

Ftalik asit esterleri insanlarda alerjik semptomlara sebebiyet verirler. Bunlardan başka gözde yanma ve uzun süreli buharı ile temasta kalmada mukozada tahriş meydana getirir. Bu orto izomerlerinde görülen arazlar dışında para ve meta izomerlerine ait toksik bilgi kayıtlı değildir. Genel olarak ftalat esterleri ile yapılan çalışmalarda gözlerin korunması ve kötü kokusundan kaçınmak için havalandırılması tavsiye edilir.

### 3.3 Algler Hakkında Genel Bilgiler ( Aydın, 1991 )

Algler acı su, tatlı su, denizde ve nemli toprakta yaşayabilen sporlu bitkiler grubundan canlılardır. Konumuz olan deniz algleri genel olarak içerdikleri dominant pigment ile sınıflandırılır. Bunlar arasında yeşil, kahverengi ve kırmızı algler önemli bir yer tutarlar. Renk maddeleri protoplazma içindeki plastidlere yerleşmiştir. Klorofil alge yeşil rengini verir fakat diğer renk maddeleri dominant ise bunu maskeler ve mavi, kahverengi ve kırmızı renkte görünebilirler. Ele alınan algler hakkında bilgiler aşağıda verilmiştir.

#### 3.3.1 Yeşil algler

##### 3.3.1.1 *Enteromorpha linza*

Uzunluğu ve genişliği fazla olan bir türdür. Tallus yaklaşık olarak 10-50 cm uzunluğuna erişir. Tallusun orta bölgesi düzdür fakat kenarları undulattır. Rengi parlak yeşildir. Kıyılarına yakın kayalara tutunarak yaşarlar. Ülkemizde Akdeniz, Ege Denizi ve Marmara Denizinde oldukça sık bulunurlar.

##### 3.3.1.2 *Ulva lactuca*

Deniz kıyılarından birkaç metre derinlere kadar inebilen ve tallusu marul yapraklarını andıran bir yeşil algdir. Taş ve kayalara ayak şeklinde bir tutunma yeri ile tutunan bitkiler bol miktarda A vitamini içerirler Akdeniz ülkeleri ve Asya'daki denize kıyısı olan ülkelerde salata olarak yenilir. Kayalara tutunarak yaşarlar. Akdeniz, Ege Denizi ve Marmara Denizinde kıyı bölgelerinde yaygın olarak görülen bir algdir. Kirli sularda normal büyüklüklerinin birkaç katı büyürler, fakat kısa sürede sarararak ölürler.

#### 3.3.2 Kahverengi algler

##### 3.3.2.1 *Cystoseira crinata*

Tallusları çok dallanır ve çok yılıktır, az çok koni şeklinde odunsu bir tutunma yerinden çıkarlar, ya yuvarlak veya basıktırlar. Birinci dereceden dallarına eksenden çıkarlar, bunlar da tekrar daha küçük dallara ayrılırlar. Bu türün diğer üyelerinde küçük dallar üzerinde hava keseciklerine rastlansa da bu türde hava keseleri yoktur. Bu familyaya ait cinsler genellikle sıcak ve ılıman denizlerde yaygın olarak yaşarlar, arada Akdeniz, Ege Denizi ve Marmara Denizinde yaşayan bir çok türü vardır.

### 3.3.3 Kırmızı algler

#### 3.3.3.1 *Ceramium rubrum*

Tallus zarsı veya kabuksu olabilir, ya tek tek veya gruplar, halinde yaşarlar, 2-30 cm uzunlukta olabilirler. Dikotomik olarak dallanır, dalları küçük dalcıklarla örtülüdür. Tallusun uc kısımlarında dalcıklar kıskaç şeklinde yapılarla son bulur. Rengi açık kırmızıdır, gölgeli yerlerde renk kırmızı olabilir. Taşlar, kayalar ve diğer alglerin üzerine tutunarak yaşayabilirler. Sığ sulardan derin sulara kadar bulunabilirler. Dünya denizlerinde yaygın olarak bulunur, ülkemizde de Akdeniz, Ege Denizi ve Marmara Denizinde kıyı bölgelerinde yaygın olarak görülen bir algdır.

### 3.4 GC/MS Sistemi Hakkında Genel Bilgi ( Ergenç, 1984 )

Bu sistemde gaz kromatografisi Kütle spektrofotometresi ile birleştirilmiştir. Gaz kromatografisi, prensip olarak kromatografik bir ayırma yöntemi olup mobil faz olarak inert bir gaz, stasyonier faz olarak ise ince kapiler cam kolonlara doldurulmuş adsorban kullanılır. Bu sistemden başka 2. olarak Gaz- sıvı kromatografisi sistemi de bulunmaktadır. Gaz katı kromatografisinde stasyonier faz olarak genellikle alüminyum oksid, silikajel, aktif kömür ve polisilokson gibi maddeler kullanılmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak detektör için uygun olan ve çözülmüş maddenin diffüzyonunu en düşük seviyede tutabilen inert saf bir gaz kullanılır; bu gaz genellikle N<sub>2</sub> veya He gazlardır. Bu sistemde maddeler karışımının ayrılması adsorbanın maddelere harşı gösterdiği adsorpsiyon ilgisine dayanır.

Gaz kromatografisi çok etkili bir ayırma olanağı sağlaması ve ayrılan komponentlerin tanımındaki duyarlılık, ayrılmanın hızlı oluşu ve hemen hemen her grup organik maddeler için uygulanabilmesi bakımından üstün bir analiz yöntemidir.

Gaz kromatografisi başlıca 3 ana kısımdan oluşmuştur.

1. Kromatografik ünite: Bu kısım aletin en önemli kısmıdır. Bu kısımda taşıyıcı gaz tüpü, sabit bir gaz akışı sağlayabilmek için basınç düzenleyiciler, gaz akışını kontrol valfları, analiz örneğinin şırınga edildiği kısım, kolon ile termostatlı kolon fırını, gaz çıkış valfi ile bunlara ek olarak detektör gibi parçalar bu kısımdadır.

2. Sıcaklık kontrol ve sinyal büyütme ünitesi: Kromatografik üniteadaki sıcaklık koşulları, ısıtıcılar tarafından hassas bir şekilde ayarlanır. Bu kısımda ise sıcaklık kontrol edilip sinyaller büyütülerek yazıcı ünitesine gönderilir.

3. Bilgi işlem ünitesi: Kuvvetlendirilmiş detektör sinyalleri bu kısımda kaydedilerek detektör sinyallerinin zamana karşı bir grafiği meydana gelir. Son yıllarda sistemde edilen bilgiler bir bilgisayar kontrollü veri sisteminde değerlendirilir.

Kütle spektrometrisi analiz örneğinin yapısını aydınlatmada ve molekülde bulunan ödevli gruplarla ilgili bilgi veren bir analiz yöntemidir. Kütle spektrometrisinin esası gaz haline dönüşmüş kimyasal bir maddenin bir tüpten geçirilerek maddenin molekülleri arasındaki çarpışmaların en alt düzeyde olması sağlayacak şekilde bir basınç uygulanır ve bu moleküllerin enerjilerini değiştirebilen elektronlar tarafından bombardıman edilir. Bu durumda elektron- molekül çarpışması olacaktır, ancak elektronların enerjisi yaklaşık 10 eV tan az ise molekülde kalıcı herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Eğer elektron enerjisi, bileşiğin iyonizasyon potansiyeline kadar yükseltirse molekülden bir elektron ayrılması sonucunda, pozitif yüklü bir molekül oluşur ( $m^+$ ) ve böylece gaz halindeki madde, yüksüz moleküller yanında pozitif yüklü iyonlar içerir bir duruma geçer. Uygulamada genellikle 50-80 eV luk bir elektron enerji kullanılır ve bu enerji molekülündeki herhangi bir bağın koparılması için yeterli olur. Analize konu olan maddeyi elektron bombardımanına maruz bıraktıktan sonra kütle/ yük ( $m/e$ ) oranlılarına göre, pozitif iyon parçaları halinde kantitatif olarak kaydeder. Oluşan grafiğe kütle spektrumu denir.

Kütle spektrometresi başlıca beş kısımdan oluşur. Bunlar sırası ile aşağıdaki gibidir:

1. Analiz örneğinin verildiği kısım : Bu kısımda verilecek analiz örneğinin miktarını saptamak için bir mikromonometre, molekül geçiş kısmı ve maddeyi iyonizasyon odasına gönderen bir pompa sistemi vardır. Madde gaz, sıvı ya da katı olarak verilebilir.

2. İyonlaştırma kaynağı ve hızlandırma kısmı : Hazneden iyonlaşma odasına giren gaz halindeki maddenin basıncı yaklaşık  $10^{-6} - 10^{-5}$  torr olacak şekilde ayarlandıktan sonra kızgın tungsten filamentten oluşan ve  $90^\circ$  lik açı ile gelen elektron tarafından bombardımana uğrattılır. İyonlaştırma için çeşitli iyonizasyon kaynakları kullanılır. Bunlardan doğrudan doğruya elektron bombardımanı ile yapılan iyonizasyona elektron çarpıtma iyonizasyonu ( electron impact ionization ) denir. Diğer bir iyonizasyon şekli olan alan iyonizasyonunda ( field ionization ) gaz haline geçmiş analiz örneği,  $10^{-7} - 10^{-8}$

volt/cm gibi kuvvetli bir elektriksel alan ile iyonize edilir. İyonizasyon için kullanılan anot, ince ve keskin uçlu bir tel olabilir. Eğer incelenecek madde çok az uçucu ya da ısıya dayanıksız ise bu taktirde, madde direk olarak anoda uygulanır. Madde molekülleri anot tarafından pozitif iyonlar haline dönüştürülür ve ortamdan uzaklaştırılır. Bu yöntem alan desorpsiyonu ( field desorption ) denir. Bir başka yöntem de kimyasal iyonizasyon yöntemidir. ( chemical ionization ).

İyonlaştırma kaynakları ile elde edilen pozitif iyonlar, önce birinci, sonra ikinci hızlandırıcıya geçerek son hızlarına ulaşırlar. Spektrum elde edileceği zaman, hızlandırıcı voltaj uygun bir hıza düşürülürse, pozitif iyonlar m/e değerlerine göre spektrometrenin analizör kısmına büyük bir hızla girerler.

3. Analiz tüpü : Bu içi boşaltılmış ve yarım daire şeklinde kıvrılmış metal bir tüp olup içindeki basınç  $10^{-7} - 10^{-8}$  torr dur. Bu tüp bir manyetik alan oluşturarak bir tarama yapılı ve m/e değerlerine ait tüm iyonlar detektör üzerine düşürülerek kütle spektrumunun oluşmasına olanak sağlarlar

4. İyon toplayıcı ve kuvvetlendirici : Manyetik alanda m/e değerlerine göre ayrılan iyonlar bir ayarlayıcı yarıktan geçerek iyon demeti halinde toplayıcıya çarparlar ve orda sayılırlar. Bu sayma işlemi için ya Faraday silindiri ya vakum-tüp elektrometre yada elektron çoğaltıcılar kullanılır.

5. Bilgi işlem ünitesi : Kütle spektrumu, küçükten büyük ya da büyükten küçük kütleyle doğru taranabilir. Kütle spektroskopisinde sonuç, yada diğer spektroskopik yöntemlerdeki gibi grafik şeklinde ya da alete bağlı bilgisayar yardımı ile veriler kaydedilir.

Bir karışımdaki organik bileşikleri gaz kromatografisi ile kolayca ayırabiliriz ve Kütle spektroskopisi ile maddenin yapısını rahat bir şekilde aydınlatabiliriz. Genelde tek başlarına ayrı çalışabilen farklı yöntemlerdeki iki alet olan Gaz kromatografisi ( GC ) ve Kütle spektroskopisi ( MS ) son yıllarda birbirini tamamlayıcı sistemlerde beraber olarak kullanılabilir. Bu bize doğal ve sentetik organik bileşiklerin yapısını aydınlatmada geniş bir imkan sağlamaktadır.

### 3.5 Analiz Metodunun Seçimi

Deniz suyunda ftalat esterlerinin tespiti için ekstraksiyon, kolon kromatografisi ve "Elektron Capture " detektör bulunan gaz kromatografisi ile miktar tayini bildirilmiştir. Bu metot ayrıca klorlu pestisitlerde de uygulanmıştır. Ayrıca Ambelite XAD-2 reçineden

geçirme önerilmiştir ( Giam vd. , 1978 ). Ftalat esterlerinin su, sediment, ve biota örneklerinde tespiti için ekstraksiyon solvanı olarak diklorometan ( DCM ) tavsiye edilir. Bunu takiben Alumina kolon kromatografisi uygulanır ve GC/MS ile analiz yapılır. Miktar tayini için multiple ion detektörü kullanılır. İon deteksiyonu m/z 163 ve m/z 149 üzerine hedeflendirilir. Böylece 1-20 ng/g veya ng/L arsında tayin yapılır (Waldoch, 1983).

Su deniz ortamından ekstraksiyon için en iyi solventin DCM olduğu ve serbest yağ asitlerinin alkali ekstraksiyonu ile ortamdan giderilebileceği daha sonra Alumina kolonunda önceden hekzanla yıkanıp sonra etil asetat ile seçimli ftalat esterlerinin ayrılabilceği bildirilmiştir ( Fatoki ve Ogunfowakan, 1993 ). İçme suyundan ftalat esterlerinin ekstraksiyonu için Octyl ( C<sub>8</sub> ) 3 ml lik katı faz ekstraksiyon kolonu kullanılmış ve Asetonitril –Su ( 70:30 ) mobil fazında HPLC ile 15 dakikada 10 örneğin analizi yapılabilmıştır ( Anon, 1986 ).

Ftalik asit esterleri ince tabaka kromatografisi ile ( TLC ) tayini için materyal dietil eter ile çekilmiş ve Silikagel plakalara uygulanmış UV 365 nm de verdiği fluoresanstan tespiti yapılmıştır. Solvent olarak; iso oktan –etil asetat, benzen- etil asetat ve dibütil eter- hekzan kullanılmıştır ( Peereboom, 1960 ). Ayrıca Aluminium oksit G adsorbanı ve değişik reaktifler önerilmiştir bunlar arsında fosfomolibidik asit, resorsin/SnCl<sub>2</sub> /alkolde ,4N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , % 40 KOH, Timol-alkol çözeltileri örnek verilebilir ( Grobel vd., 1968 ).

## 4 DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1 Kullanılan Alet ve Kimyasallar

#### 4.1.1 Kullanılan Aletler

Ftalik asit esterlerinin tayinleri için Hewlett-Packard 'ın 6890 serisi Gaz kromatografisi ve Kütle spektrofotometresi ( GC/MS ) kullanılmıştır. Bu sistemde toplanan veriler Hewlett-Packard bilgisayar ve bu sisteme ait HP ChemStation software de değerlendirilmiştir.

#### 4.1.2 Kullanılan Kimyasallar

Ftalik asit esterlerini sudan ve alglerden ekstre etmek için DCM kullanılmıştır. Organik fazdaki eser miktardaki suya kurutulması için susuz sodyum sülfat ile yapılmıştır. Örneklerin GC/MS sistemine verilmek için hekzan kullanılmıştır. Kullanılan bütün solvanlar HPLC saflıktadır ( Lab-Scan ).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ise analitik saflıktadır ( J.T Baker ).

### 4.2 Su ve Alg Numunelerinin Toplanması ve Analize Hazırlaması

Su örnekleri İ.Ü Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsüne ait Arar gemisi ile 1995 yılının 5. ayından itibaren 12. aya kadar, 1996 yılının 6. ayından 12. ayına kadar ve 1997 yılının 1. ayı ile 12. ayı arası İstanbul Boğazındaki istasyonlardan alınmıştır. Bu istasyonlar Boğazın girişinde Garipçe- Poyraz arası ile Boğazın çıkışında Salacak- Sarayburnu arasıdır. Bu istasyonlardan her ay düzenli olarak yüzey suları ( 0-0.5 m arası ) alınmıştır. Sular 3 litrelik şişelere alınmış içine koruyucu solvan olarak 25 ml DCM ilave edilmiştir. Tablo 4.1 de alınan su numunelerine ait bilgiler verilmiştir.

ALINDIĞI TARİH		ALINDIĞI İSTASYON	
YIL	AY	B1	B2
1995	5	+	+
	6	-	-
	7	+	+
	8	+	+
	9	+	+
	10	+	+
	11	+	+
	12	+	+
1996	4	+	+
	5	+	+
	6	+	+
	7	-	-
	8	+	+
	9	-	+
	10	+	+
	11	+	+
1997	1	+	+
	2	+	+
	3	+	+
	4	+	+
	5	+	+
	6	+	+
	7	+	+
	8	+	+
	9	+	+
	10	+	+
	11	+	+
	12	+	+

**Tablo 4.1. Numune alınma ait bilgiler**

+: numune alınabilmiş

-: numune alınamamış

Alg numuneleri 1995 tarihinde Garipçe ve Poyraz ile Sarayburnu ve Salacaktan Enstitümüzde yapılan bir çalışmada toplanılmıştır. Tablo 4.2. de Alg numunelerinin ve su numunelerinin toplanılmasına ait bilgiler görülmektedir. ( Binark, 1996 )

Alındığı Tarih	Alg Türü															
	İstasyon															
	Enteromorpha linza				Cystoseria crinata				Ceramium rubrum				Ulva lactuca			
	G	P	Sr	Sl	G	P	Sr	Sl	G	P	Sr	Sl	G	P	Sr	Sl
/4/1995	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
/5/1995	-	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	+
/6/1995	-	-	-	+	-	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+
/7/1995	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
/8/1995	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+
/9/1995	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
/10/1995	-	+	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+
/11/1995	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
/12/1995	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	-	-	+	+

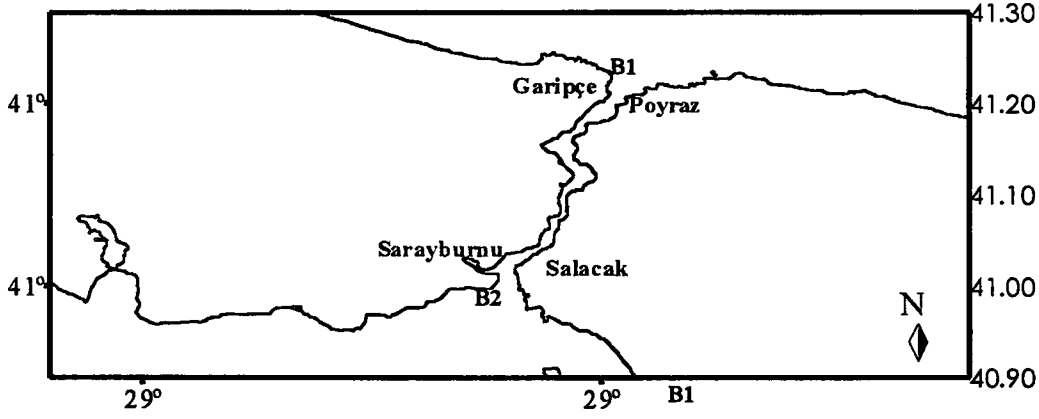
Tablo 4.2. Alg numunelerinin toplanılmasına ait bilgiler

+ : numune toplanılmış

- : numune toplanılmamış

G: Garipçe, P: Poyraz, Sr: Sarayburnu, Sl: Salacak

Şekil 4.1 deki haritada örnek alınan istasyonlar belirtilmiştir.



Şekil 4.1. İstanbul Boğazı üzerindeki istasyonlar

B1: Boğaz Girişi, B2: Boğaz Çıkışı

### 4.3 Ekstraksiyon

#### 4.3.1 Deniz Suyundan Ekstraksiyon

Deniz suyunun dan toplam 2400 ml çalışılmıştır. Örnek 800 ml lik porsiyonlar halinde 1000 ml lik ayırma hunisine koyulmuş daha sonra içine 25 ml DCM ilave edilmiş ve 30sn çalkalandı. Organik faz cam kapaklı bir erlene alındı suya bir kez daha 25 ml DCM eklendi ve 30 sn çalkalandı organik faz aynı erlene alındı üzerine su ilave edildi 2. defa 800 ml su ile çalışıldı ve aynı işlemler uygulandı ve son kez 800 ml su ayırma hunisine alınarak 3. su örneğine de aynı işlemler uygulanır. Organik fazlar cam kapaklı erlene alınılır. Susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve sonra ekstratlar adi distilasyona hazırlanır. Daha sonra bakiye hekzan ile çözüldü ve GC/MS analizine tabi tutuldu.

### 4.3.2 Deniz Alglerinden Ekstraksiyon

Toplanan algler üzerinde 2 ayrı ekstraksiyon uygulanmıştır;

1. Islak algte yüzeye tutulmuş ftalat esterlerinin ekstraksiyonu.
2. Aynı alg' in iç kısımlarındaki absorbe olmuş ftalat esterlerinin ekstraksiyonu.

Bu çalışmalara ait açıklamalar aşağıdadır.

#### 4.3.2.1 Alg' in dış yüzeyindeki ftalat esterlerinin ekstraksiyonu :

Islak alg örneğinden olarak 200 g tartılır. Örnek kapaklı bir cam kap içerisinde metilen klorür ile yarım saat bekletildi. Daha sonra süzülerek ayırma hunisine alınarak organik faz ayrıldı. Susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ekstratlar Rota evaporatör de  $35^\circ\text{C}$  de distillenir. Bakiye hekzanla tamamlanarak GC/MS analizine hazır hale gelir.

#### 4.3.2.2 Alg'in iç kısmındaki ftalat esterlerinin ekstraksiyonu:

Yüzeyindeki ftalat esterleri alınan alg numuneleri kurutulularak öğütülür. Ve kuru ağırlıktan tartılarak cam kapaklı erlen içerisinde metilen klorür ilavesi ile 1 saat çalkalanarak bekletilir. Daha sonra süzülerek bakiye üzerine susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek bakiye kurutulur. Bakiye adi distilasyonda distillenerek metilen klorür uçurular. Örnek hekzanla çözülerek GC/MS analizine hazırlanılır.

### 4.4 GC/MS Analizi

Hekzanda çözülen bakiyeden Hamilton enjektörü ile 2  $\mu\text{l}$  çekilerek GC/MS 'e uygulandı. Su ve alg numunelerinin GC/MS analizi sırasındaki analiz programı aşağıda vermiştir.

Enjeksiyon port sıcaklığı :	250 $^\circ\text{C}$
Enjeksiyon oranı :	Split 50/1
Akış hızı :	1.1 ml/dak
MS sıcaklığı :	180 $^\circ\text{C}$
MS vakum :	50 mlbar
Sürükleyici gaz :	He
Kolon :	HP-PONO kolon

Kolon Fırın programı :

Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Artış (°C/dak)	Bitiş Sıcaklığı (°C)	Bekleme (dak)	Süresi (dak)
110	6	290	10	42

Tablo 4.3. Kolon fırın programı

## 5 BULGULAR

Deniz suyunda, 1995-1997 tarihleri arasında yapılan bulgular tablo 5.1 ve 5.2 'de verilmiştir.

İstanbul boğazında giriş kısmında 1995 yılında DEP bulunamamıştır. DİBP, DBP, DEHP ise 1995 yılında tespit edilmiştir. 1996 yılında ise örnek alınan 11. ve 12. aylarda DİBP, DBİ, DEHP'ye rastlanmış buna karşılık DEP yine bulunamamıştır. 1997 yılında ise DEP, DİBP, DBP, DEHP tesbit edilmiştir. Bu bulgular İstanbul Boğazı giriş ve çıkışında bir benzerlik tespit edilmiştir.

Algere ait bulgular tablo 5.3 ve 5.4 de gösterilmiştir. Bu tablolarda aynı algin dış ve iç kısmındaki çalışmalar belirtilmiştir. Bu tablodaki algler 1995 yılına aittir. 1996 ve 1997 yılında alg toplanılmadığı için sonuçlar eklenememiştir. Ele alınan alglerde tabloda görüldüğü gibi deneye alınan algin dış ve içindeki ftalat esterlerinde paralellik göstermiştir. Deniz suyunda gibi 1995 yılındaki alglerde de DEP, DİBP, DBP, DEHP'ye rastlanmıştır. Bu çalışmalar göstermiştir ki deniz suyunda kirlilik olarak ftalat esterleri tespit edilmiştir. Bu kirliliğinin aynı zamanda algler ile bir paralellik olduğu saptanmıştır.

Aşağıdaki kromatogramlarda ftalat esterlerin GC/MS sonuçları verilmiştir. Ftalat esterlerinin RT'leri aşağıdadır.

Ftalat esteri	RT
DEP.....	16.372
DİBP.....	21.248
DBP.....	22.918
DEHP.....	31.501

Ftalat esterlerinin MS spektrumları da aşağıdaki şekil 5.33, 5.34, 5.35 ve 5.36'da gösterilmiştir. Bunlara ait GC/MS hafızasından alınan sonuçlar her bir spektrumun altında gösterilmiştir. Bu şekilde örneğe ait spektrumlar ile HP hafızasındaki kayıtlı spektrumun karşılaştırmasında spektrumdaki ionizasyon benzerliği maddenin saptanmasına kesinlik kazandırmıştır.

FTALAT TARİH/ İSTASYON	DEP		DİBP		DBP		DEHP	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
/5/1995	-	+	+	+	+	+	+	+
/6/1995	x	x	x	x	x	x	x	x
/7/1995	-	+	+	+	+	+	+	+
/8/1995	+	-	+	+	+	+	+	+
/9/1995	+	-	+	+	+	+	+	+
/10/1995	-	-	+	+	+	+	+	+
/11/1995	+	+	+	+	+	+	+	+
/12/1995	+	+	+	+	+	+	+	+
/4/1996	+	+	+	+	+	+	+	+
/5/1996	+	+	+	+	+	+	+	+
/6/1996	+	+	+	+	+	+	+	+
/7/1996	x	x	x	x	x	x	x	x
/8/1996	+	+	+	+	+	+	+	+
/9/1996	+	-	+	+	+	+	+	+
/10/1996	-	-	+	+	+	+	+	+
/11/1996	-	-	+	+	+	+	+	+
/12/1996	-	-	+	+	+	+	+	+

Tablo 5.1. Deniz Suyu ftalat esterleri sonuçları ( 1995 –1996 )

FTALAT İSTASYON	DEP		DIBP		DBP		DEHP	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2	B1	B2
/1/1997	+	+	+	+	+	+	+	+
/2/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/3/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/4/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/5/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/6/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/7/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/8/1997	x	x	x	x	x	x	x	x
/9/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/10/1997	-	-	+	+	+	+	+	+
/11/1997	-	x	+	x	+	x	+	x
/12/1997	+	-	+	+	+	+	+	+

**Tablo 5.2. Deniz Suyu Ftalat Esterleri Sonuçları ( 1997 )**

+: Ftalat esteri bulunmuş

- : Ftalat esteri bulunamamış

x : Örnek alınamamıştır

B1: Boğaz Girişi; B2 : Boğaz Çıkışı

İstasyon	Tarih	Ceranium rubrum				Ulva lactuca				Enteromorpha linza				Cystoseira crinata																			
		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ																	
		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D												
		E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E												
P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H														
		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P														
GARIPÇE	4/95	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	5/95	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	6/95	x	x	x	x	-	+	+	+	-	-	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	7/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	8/95	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	9/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+
	10/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x
	11/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	12/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
POYRAZ	4/95	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	5/95	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	6/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	7/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	8/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	9/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	10/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x
	11/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x
	12/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tablo 5.3. Deniz Algleri Ftalat Esterleri Sonuçları ( Garipçe- Poyraz )

+: Ftalat esteri bulunmuş

- : Ftalat esteri bulunamamış

x : Örnek alınmamıştır

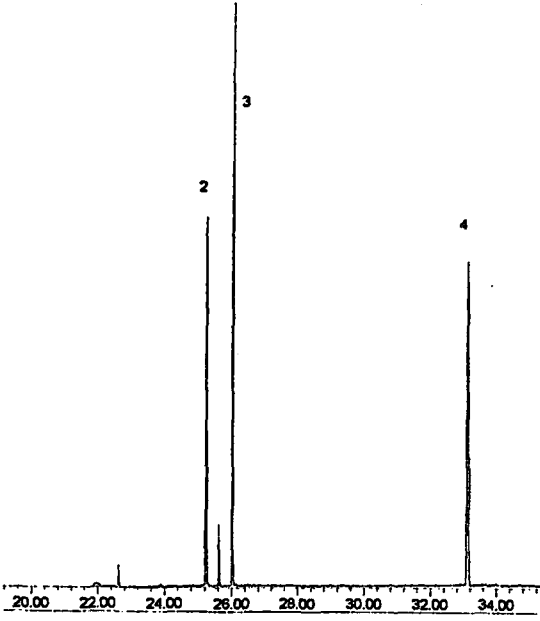
stasyon	Tarih	Ceramium rubrum				Ulva lactuca				Enteromorpha linza				Cystoseira crinata																			
		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ		DIŞ		İÇ																	
		D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D												
		E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E	E	I	B	E												
P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H	P	B	P	H														
		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P												
SARAYBURNU	4/95	x	x	x	x	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x				
	5/95	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x
	6/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
	7/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
	8/95	x	x	x	x	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	+	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x
	9/95	x	x	x	x	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x				
	10/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
	11/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
	12/95	x	x	x	x	x	x	x	x	+	+	+	+	+	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x				
SALACAK	4/95	x	x	x	x	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
	5/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+
	6/95	-	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	7/95	x	x	x	x	x	x	x	x	+	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x
	8/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	9/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	10/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	11/95	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	12/95	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	+	+	+	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tablo 5.4. Deniz Algler Ftalat Esterleri Sonuçları Devamı ( Sarayburnu- Salacak )

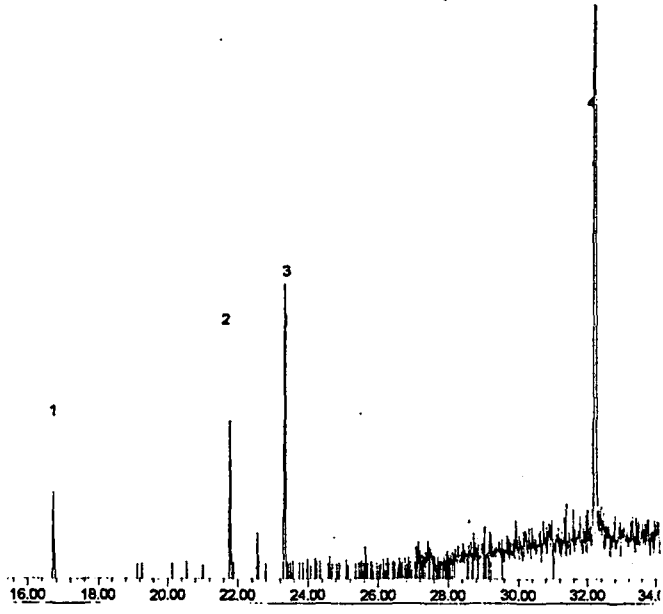
+: Ftalat esteri bulunmuş

- : Ftalat esteri bulunamamış

x : Örnek alınmamıştır



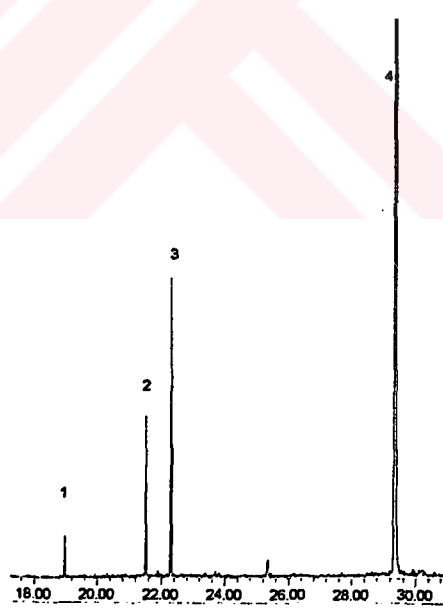
Şekil 5.1. B1 Deniz suyu 5/95



Şekil 5.2. B1 Deniz suyu 8/95



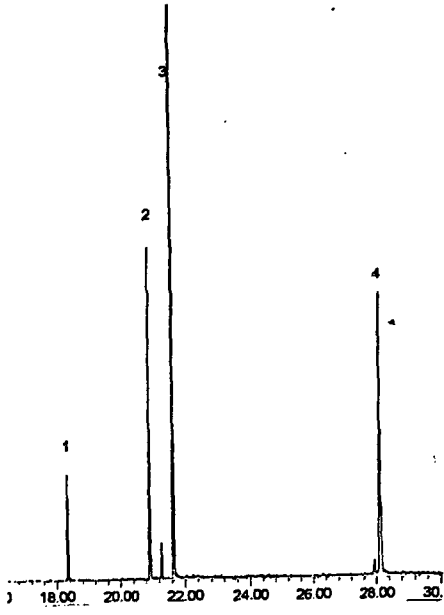
Şekil 5.3. B1 Deniz suyu 9/95



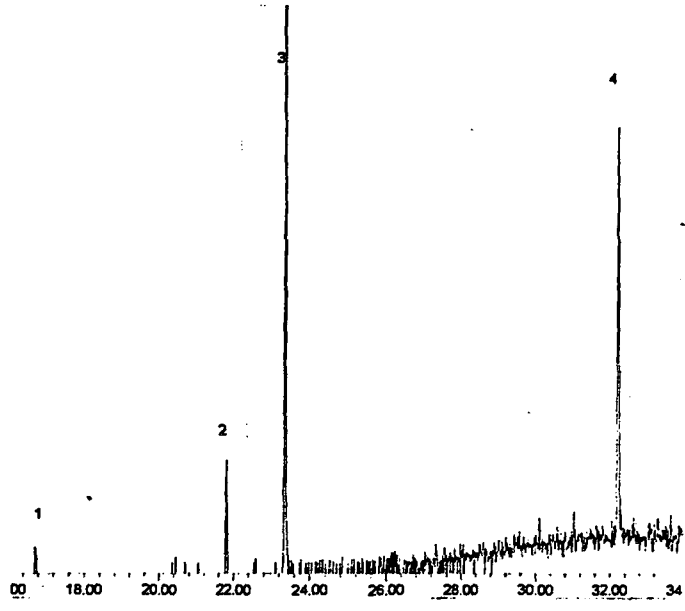
Şekil 5.4. B1 Deniz suyu 12/95

- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

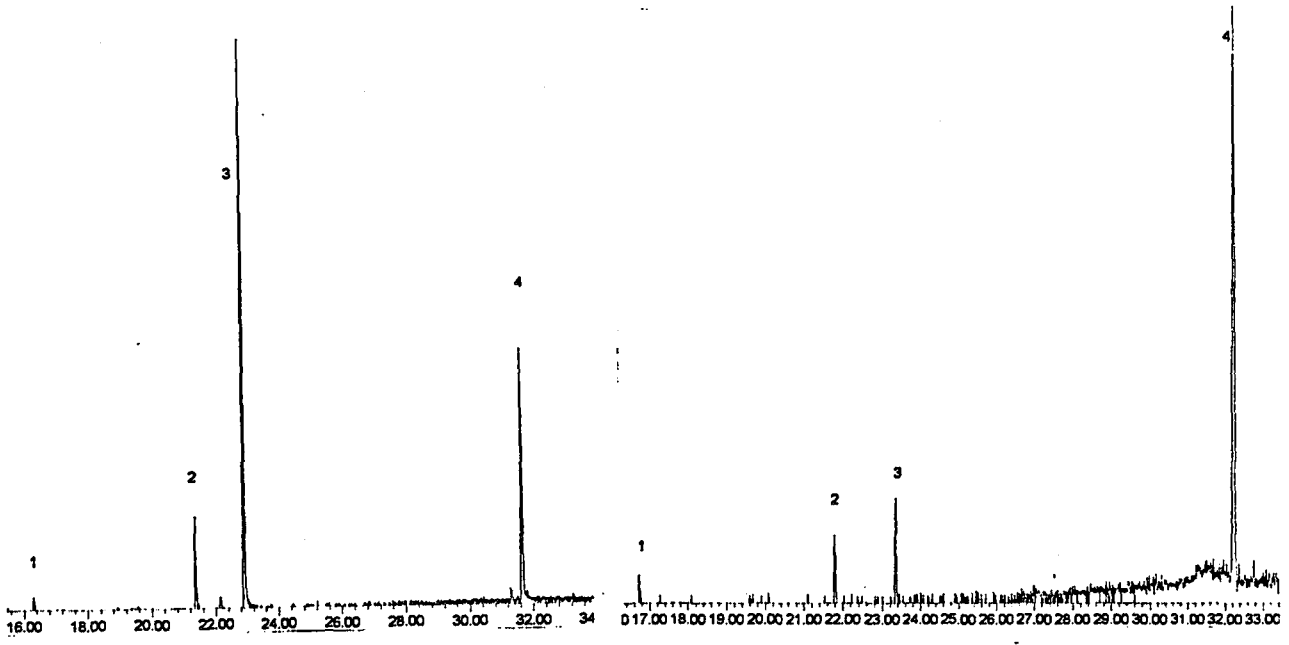


Şekil 5.7. B2 Deniz suyu 9/95



Şekil 5.8. B2 Deniz suyu 12/95

- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |

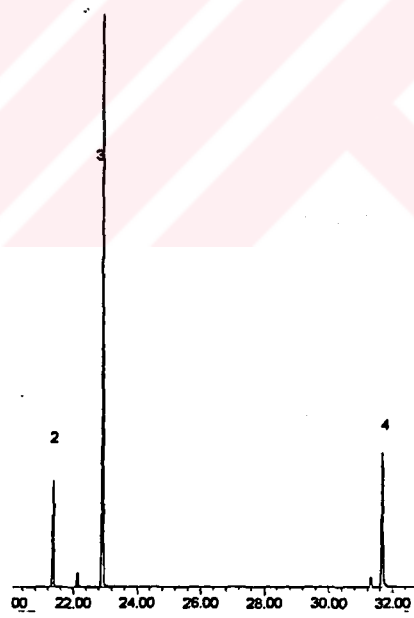


Şekil 5.9. B1 Deniz suyu 4/96

Şekil 5.10. B1 Deniz suyu 6/96

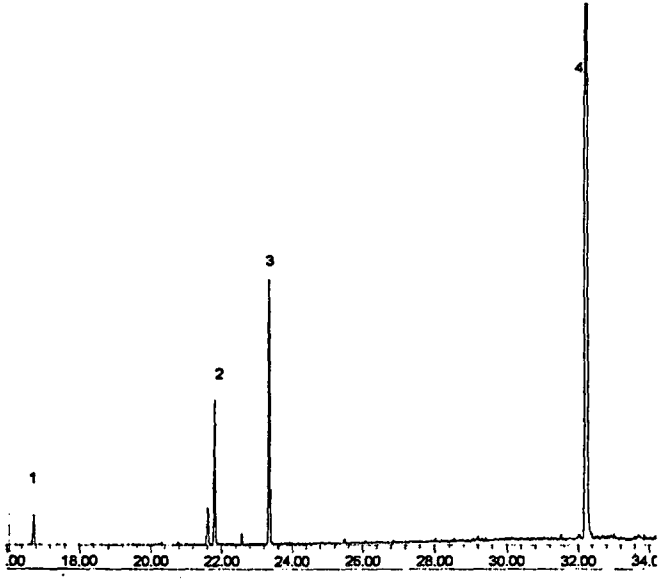


Şekil 5.11. B1 Deniz suyu 8/96

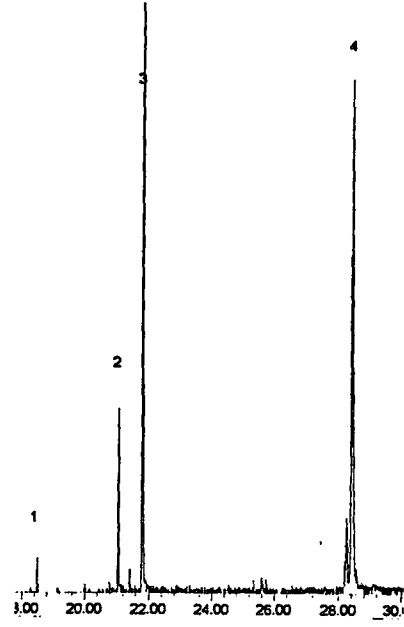


Şekil 5.12. B1 Deniz suyu 12/96

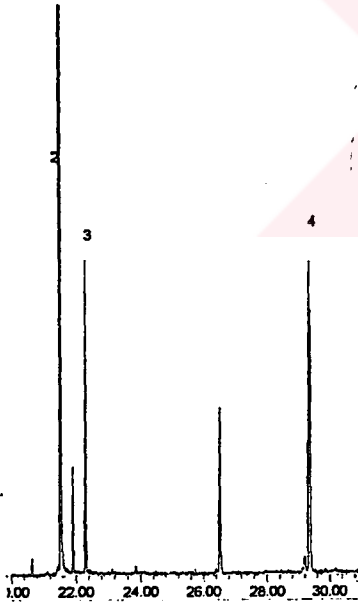
- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |



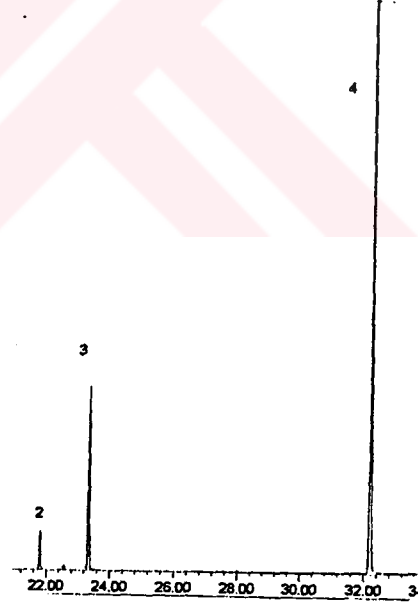
Şekil 5.13. B2 Deniz suyu 6/96



Şekil 5.14. B2 Deniz suyu 8/96

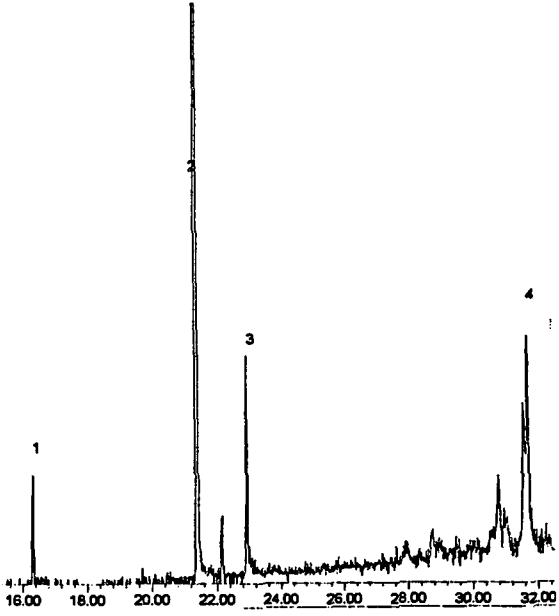


Şekil 5.15. B2 Deniz suyu 10/96

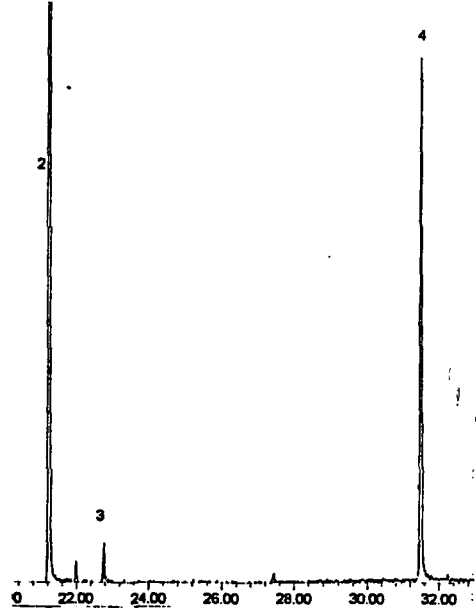


Şekil 5.16. B2 Deniz suyu 12/196

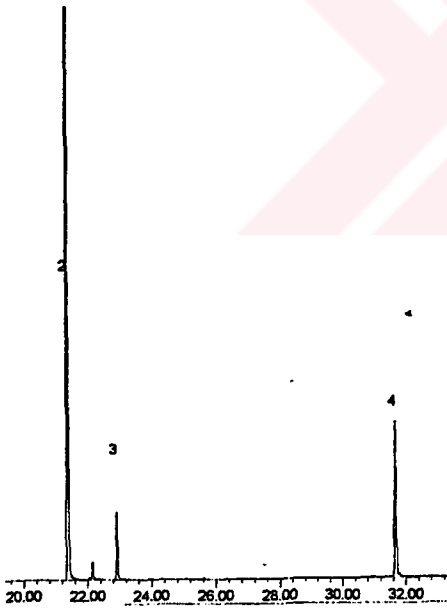
- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |



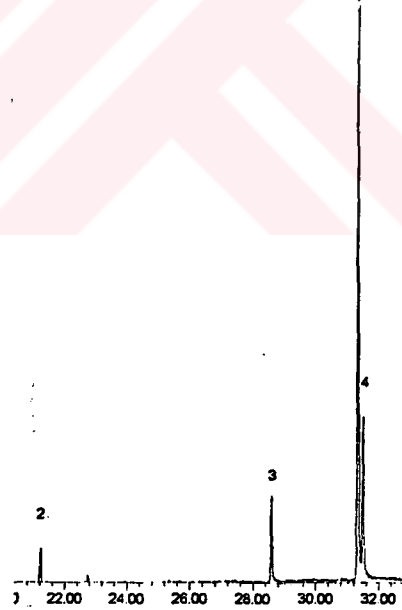
Şekil 5.17. B1 Deniz suyu 1/97



Şekil 5.18. B1 Deniz suyu 3/97

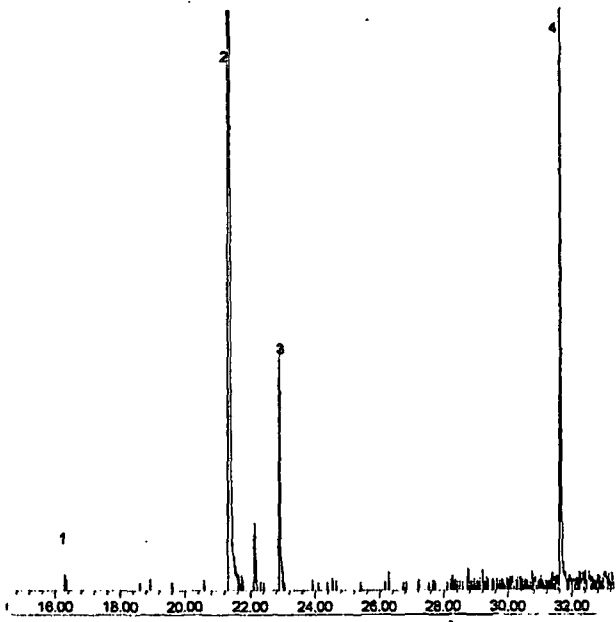


Şekil 5.19. B1 Deniz suyu 5/97

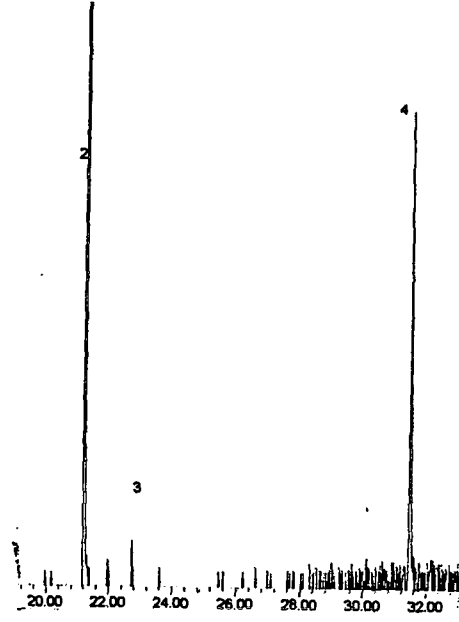


Şekil 5.20. B1 Deniz suyu 6/97

- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |



Şekil 5.21. B2 Deniz suyu 1/97



Şekil 5.22. B2 Deniz suyu 3/97

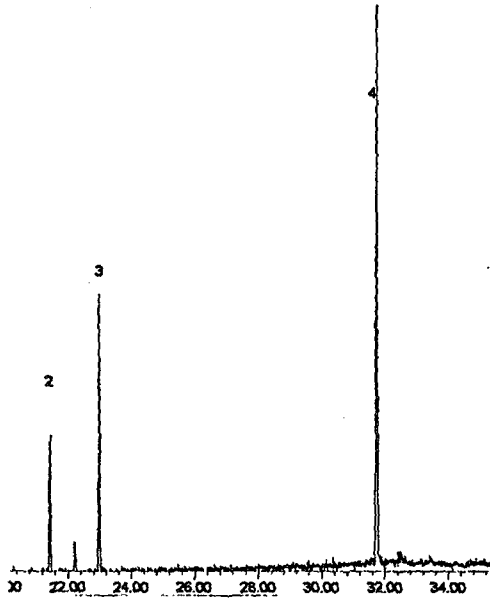


Şekil 5.23. B2 Deniz suyu 5/97

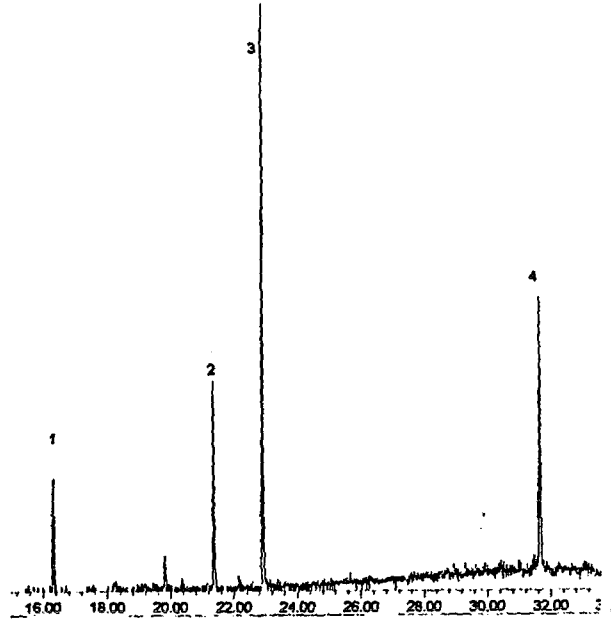


Şekil 5.24. B2 Deniz suyu 6/97

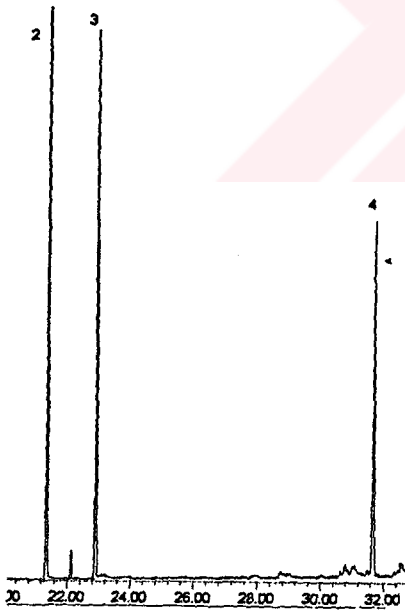
- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |



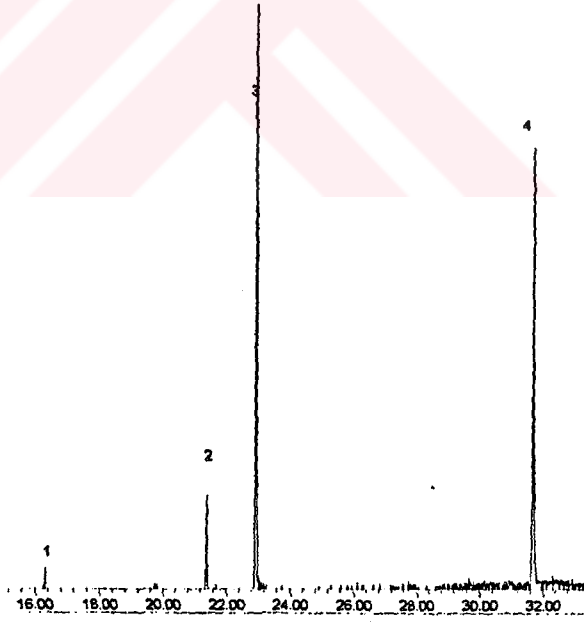
Şekil 5.25. Salacak Ulva lactuca Dış 4/95



Şekil 5.26. Salacak Ulva lactuca İç 4/95

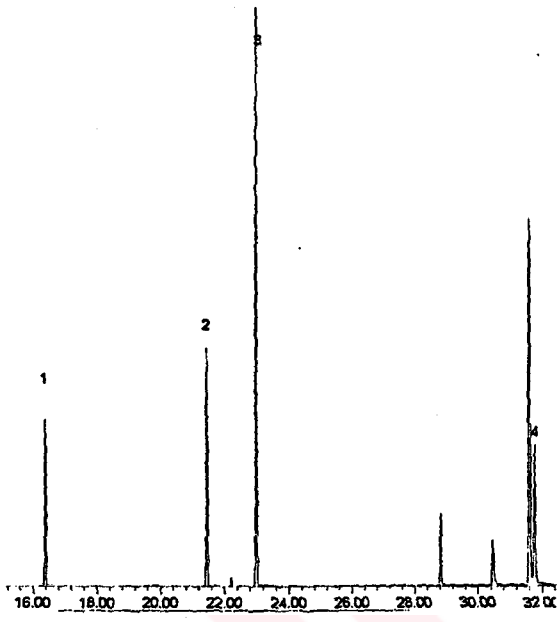
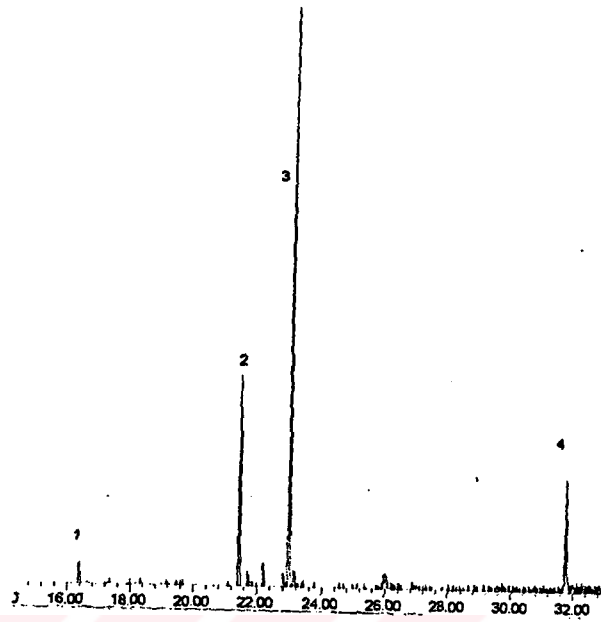
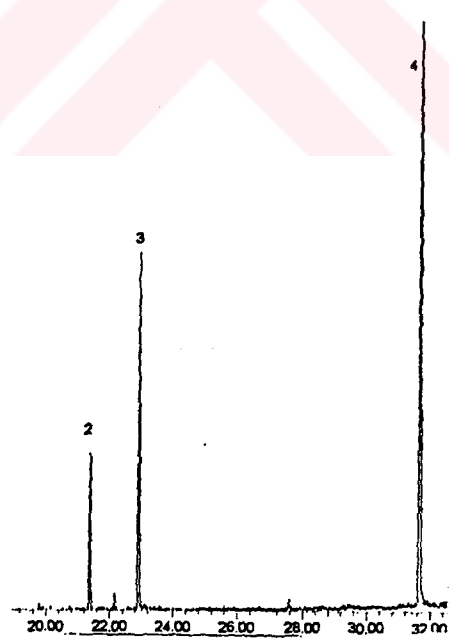


Şekil 5.27. Sarayburnu Enteromorpha Linza Dış 8/95



Şekil 5.28. Sarayburnu Enteromorpha Linza İç 8/95

- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |

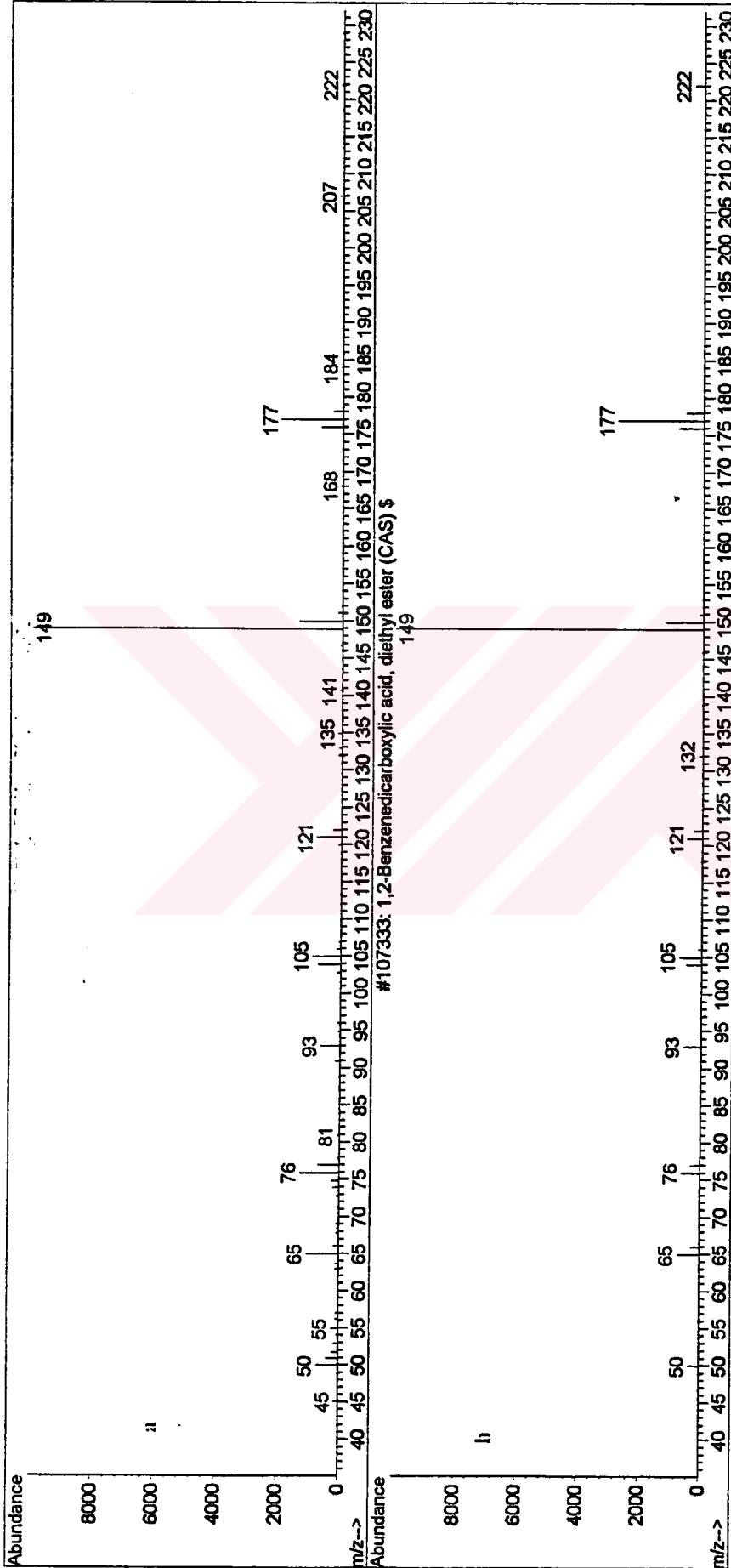
Şekil 5.29. Garipçe *Cystoseira crinata* Dış 9/95Şekil 5.30. Garipçe *Cystoseira crinata* İç 9/95Şekil 5.31. Poyraz *Cystoseira crinata* Dış 10/95Şekil 5.32. Poyraz *Enteromorpha Linza* Dış 11/95

- |        |      |
|--------|------|
| 1..... | DEP  |
| 2..... | DIBP |
| 3..... | DBP  |
| 4..... | DEHP |

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 94

ID : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester (CAS) \$\$ Ethyl phthalate \$\$ Diethyl phthalate \$\$ Anozol \$\$ Phthalol \$\$ Solvanol \$\$ Neant



Şekil 5.33. Di etil ftalat ( DEP )'in MS spektrınınu

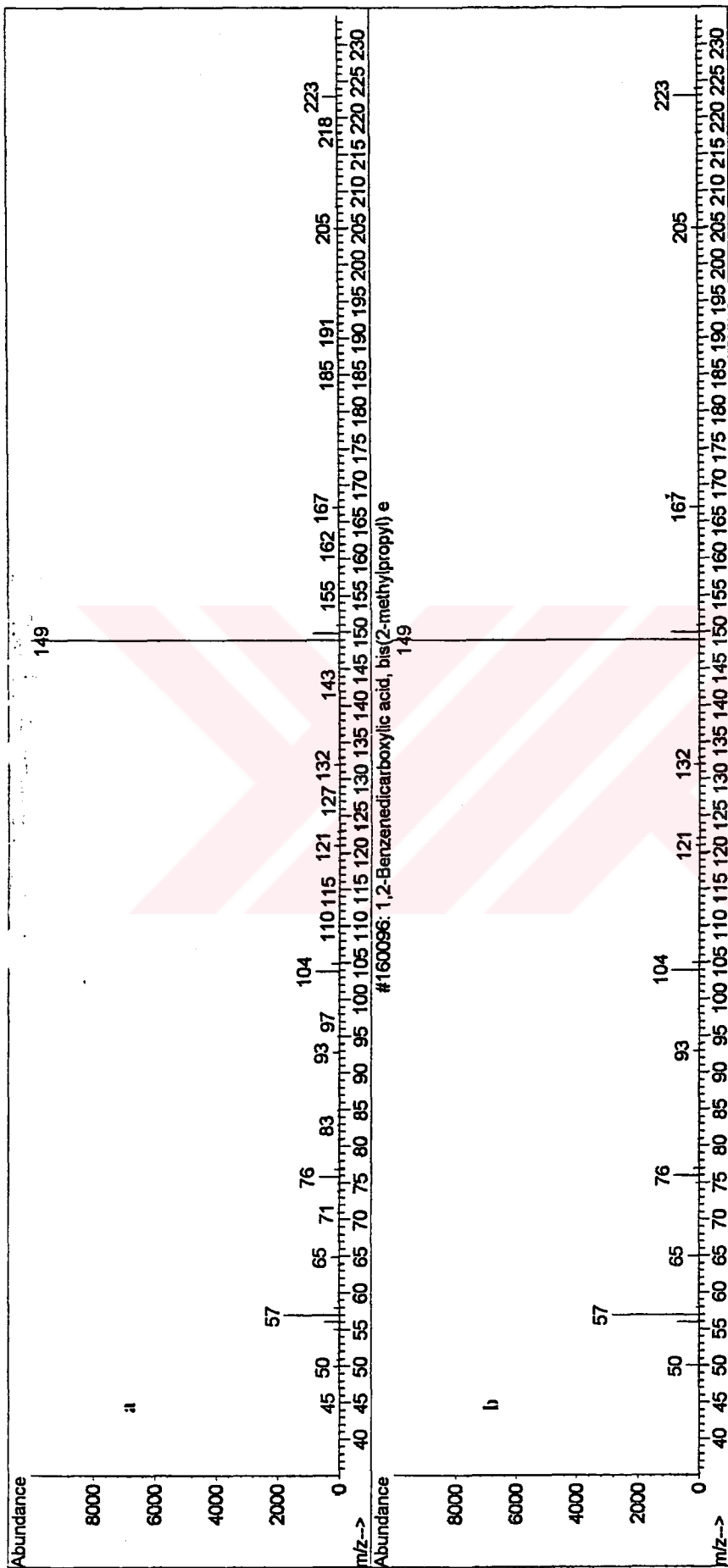
a : Örneğin MS spektrınınu

b : HP kütüphanesinde kayıtlı MS spektrınınu

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 90

ID : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester (CAS) \$\$ Isobutyl pht  
 alate \$\$ ISOBUTYL O-PHTHALATE \$\$ DI-ISOBUTYL PHTHALATE



Şekil 5.34. Di isobütill fiialat ( DIBP )'in MS spektrumu

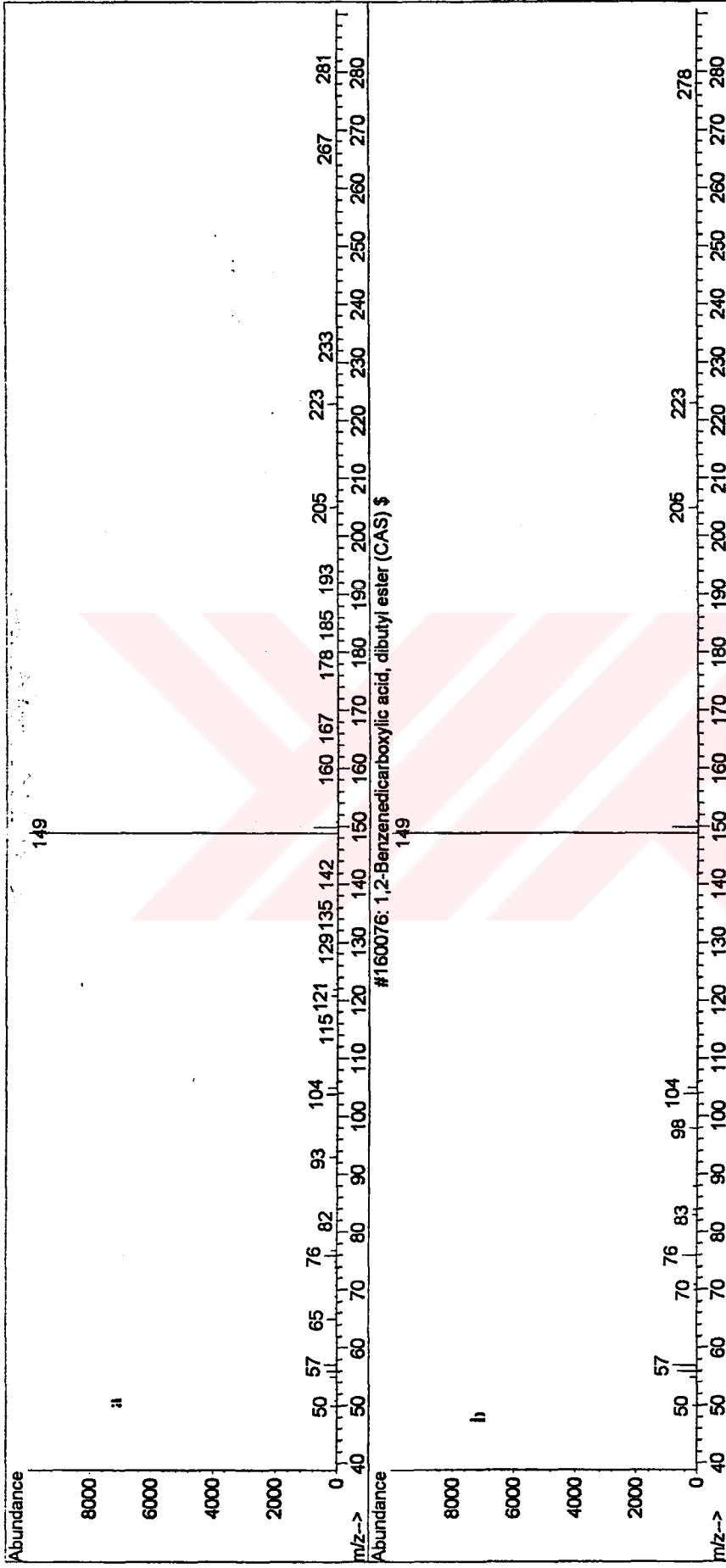
a : Örneğin MS spektrumu

b : HP hafızasında kayıtlı MS spektrumu

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

ID : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester (CAS) \$\$ Butyl phthalate \$\$ DI-N-BUTYLPHthalate \$\$ PX 104 \$\$ DIBUTYLPHthalate \$\$ DIBUTYL-



Şekil 5.35. Di butil ftalat ( DBP )'in MS spektrumu

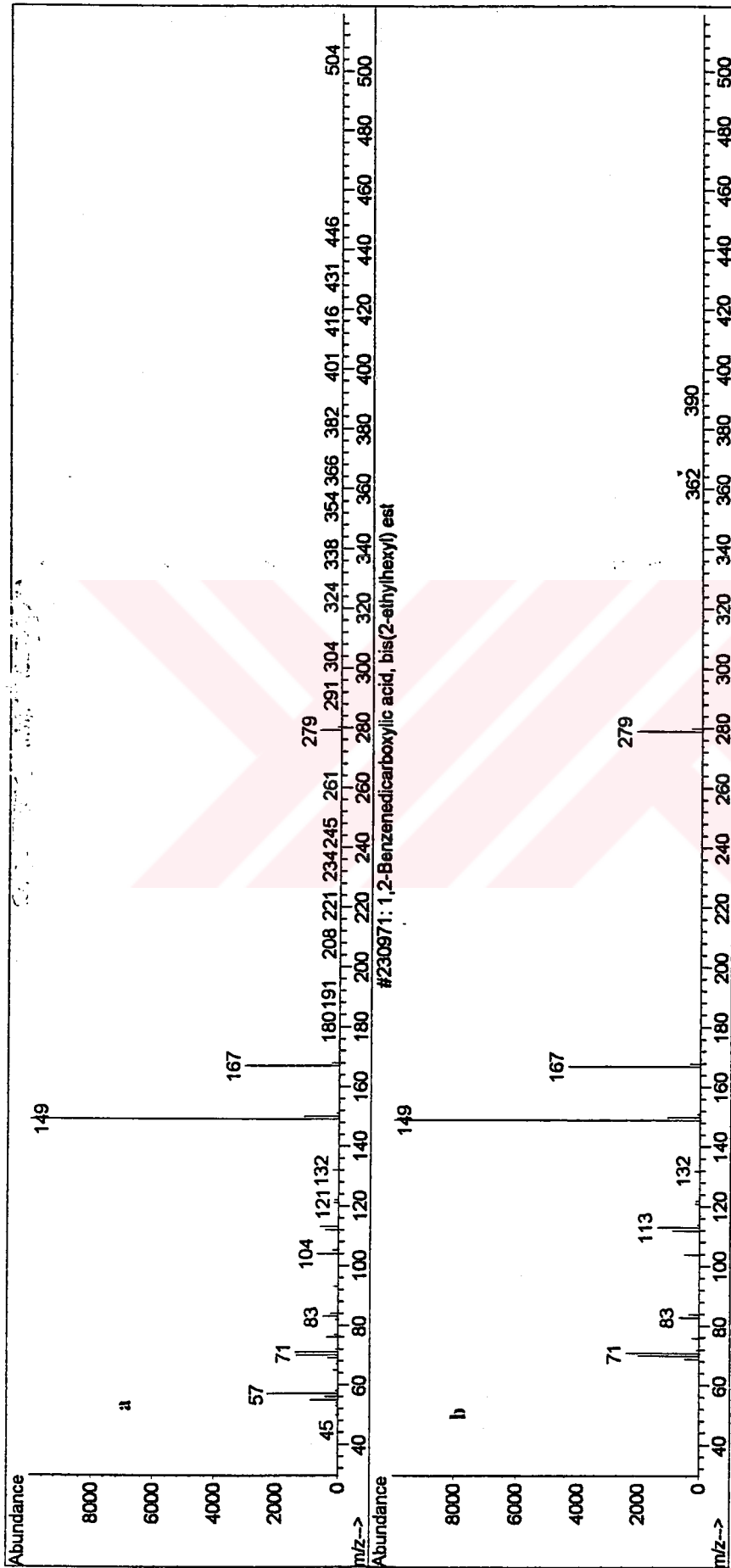
a : Örneğin MS spektrumu

b : HP hafızasında kayıtlı MS spektrumu

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 90

ID : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS) \$\$ Bis(2-ethylhexyl) phthalate \$\$ DOP \$\$ DEHP \$\$ DOF \$\$ DNOP \$\$ Octoil \$



Şekil 5.36. Di etilhekzil ftalat (DEHP)'in MS spektrumu

a : Örneğin MS spektrumu

b : HP kütüphanesinde kayıtlı MS spektrumu

## 6 TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada deniz suyunda ve deniz alglerinde ftalat esterinin kirliliği üzerinde çalışılmıştır. Deniz suyunda ftalat esterleri üzerinde daha önce ülkemizde yayınlanan tek yayın dışında bu konu ile ilgili bir yayın yoktur. Bu çalışma ile deniz kirliliği üzerindeki çalışmalara devam edilmiştir. Ayrıca algler üzerindeki ftalat esterlerinin yığılması da incelenmiştir. Deniz kirliliğinde ftalat esterleri deniz canlılarına etkisinden dolayı oldukça önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda ftalat esterlerinin deniz canlılarına toksik etkisi olduğu ve bunun daha çok DEHP üzerinde toplandığı bildirilmiştir. Genel olarak Karadeniz'den gelen kirliliğin içindeki ftalat esterleri önem kazanmıştır. Petrol kirliliği Karadeniz ve dolayısı ile boğazlar için önemlidir. Petrol içinde ftalat esterlerinin bulunuşu bildirilmiştir ( Phillips ve Breger, 1958; Breger, 1972 ). Bunun konumuz ile önemi ftalat kirliliğinin menşei ile ilgilidir. Karadeniz de yoğun olan petrol atığı ve içindeki ftalat esterlerinin yanında sanayii atıkları ile gelen ftalat esterlerinin bu kirlilikteki etkinliği oldukça açıktır. Biz diğer çalışmalarımızda her ne kadar ham petrol içinde ftalat esterlerine rastlamış ise dek bu konuda tartışmaya girmedik. Bu sebepten burada bu konuya değinilmeyecektir. Ftalat esterleri deniz suyunda bulunuşu Türkiye geçitleri için önem taşımaktadır. Deniz suyunda ftalat esterleri denenen üç yıl boyunca mevcudiyet gösterilmiş ve deniz canlılarından olan alglerde ise ftalat esterlerinin yüzeyde adsorbe olabildiği gibi resorbsiyon ile algin bünyesine girdiği bu çalışmada gösterilmiştir. Daha önceki bir çalışmada Tereftalik asit esterlerini algler için bir kirlilik olduğu yapılan çalışmada gösterilmiştir ( Güven vd., 1990) .

Bu çalışma daha evvelce yapılan çalışmaları destekleme yanında deniz suyu ve deniz alglerinin daha geniş olarak ele alınması ile bir farklılık taşır. Bu çalışmanın bir diğer özelliği ise İstanbul Boğazındaki giriş ve çıkışının ele alınmasıdır. Bu boğazın giriş ve çıkışında tespit edilen ftalat esterlerinin paralellik yanında deniz alglerinde deniz suyuna benzer bir tespiti çalışmanın önemini artırmıştır.

**KAYNAKLAR**

Anon. ( 1986 ) Rapid extraction of phthalate esters from potable water for LC with Baker disposable extraction column. J.T. Baker, USA.

Aydın, A. ( 1991 ). Sporlu Bitkiler Sistematığı I, İ. Ü. Fen Fakültesi Basımevi, İstanbul p. p. 26 – 28 ; 220 ; 161 – 162

Binark, N., ( 1996 ) Alglerde Petrol Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi , İ.Ü Deniz bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü ( yayınlanmamış ).

Breger, I.A., ( 1972 ). Chem. Eng. News 1: 17

Brown, D. Ve Thompson, R. S. ( 1982 ) . “ Phthalates and aquatic environment. Part 1. The effects of di- 2-ethylhexyl phthalate ( DEHP ) and di- iso-decyl phthalate ( DIDP ) on there production of *Daphnia magna* and observation on their bioconcentration.” Chemosphere 11: 417- 426

Carpenter, C. P., Weil, C. S. ve Smyth, H. F. ( 1953 ) Jr. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 8: 219

Casarett, C. D., Amders, M. O. Doull, J. ( 1986 ). Casarett and Doull's Toxicology, MacMillan Publ Comp. New York p.p. 841- 842

Ergenç, N. ( 1984 ). İlaçların Tanınması ve Kantitatif Tayini, İstanbul Üniversitesi Yayınları İstanbul. p. p. 122 – 125 ; 256 – 260

Ernst, W. ( 1983 ). “Organische Spurstoffe im Meer.” Nachr. Chem. Tech. Lab. 31: 880- 888

Fassett, D. W. ( 1967 ). in. Patty F. A. ( Editor ), Industrial Hygiene and Toxicology, 2nd. Ed., Interscience , New York, p. 1771.

Fishbein, L., Albro, P. W. ( 1973 ). “ Chromatographic and biological aspects of the phthalate esters.” J. Chromatog. 70 : 365 – 412

Fotoki, O. S. ve Ogunfowokan, A. V., ( 1993 ). “ Procedural cleanup technique for determination of phthalate esters in an aquatic environment.” Int. J. Environ. Stud. Sect. B. 44 : 237-243

Freeman, H.C., Sangaland, G.B., Burns, G. ve Mc Menemy, M., ( 1981 ). “The in vitro effect of dietary di – ( 2 – ethylhexyl ) phthalate ( DEHP ) on the Atlantic Cod ( *Gadus morhua* ).” Proceedings of council meeting of the sea. Publ. By ICES pp.7 , Copenhagen.

Musial , C.J. ve Uthe , J.F. ( 1980 ). “ Studies on phthalate esters in Western Atlantic finfish.” Proceedings of council meeting of the sea. Publ. By ICES pp. 1-5, Copenhagen.

Giam, C. S., Atlas, E. L., Power, M. A. ve Leonard J. E. ( 1984 ). “Phthalic acid esters.” The Handbook of Environmental Chemistry ( Mutzingen, O., Ed. ) Springer, Verlag, Berlin p. 7

Giam, C. S., Chan, H. S., Neff, G. S. ve Atlas, E. L. ( 1978 ) “Phthalate esters plasticizers a new class pollutant.” Science 199: 419- 420

Gray, T. J. B. ve Gangolli, S., ( 1986 ) “ Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters.” Environ. Health Perspect 65: 229 – 235

Grobel, W.F. ve Lebensm, Z., ( 1968 ). Unters Forsch 137: 7

Güven, K. C., Reisch, J., Kizil, Z. Güvener, B. Ve Cevher, E. ( 1990 ). “ Di-methyl terephthalate pollution in red algae.” Phytochemistry 29: 315

Güven, K. C., Ünlü, S. Okuş, E., Doğan, E. ve Gezgin, T. ( 1997 ) . “ Identification of phthalate esters in the Bosphores and Dardanelles.” Turkish J. Mar. Sci. 3: 137-148

Harris, D.K., ( 1953 ). Jour. Ind. Med. 10:253

Harris, R.S., Hodge, H.C., Maynard, E.A. ve Blanchet, H.J., ( 1956 ). Jr. Arch. Ind. Health. 13: 259

Hites, R. A. ( 1973 ). “ Phthalates in the Charles and the Merrimack Rivers.” Environ. Health Perspect. 3: 17- 21

Hodge, H.C., ( 1943 ). Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 53:20

Jeng, W. – L. ( 1988 ). “ Phthalate esters in marine sediments around Taiwan.” Acta Oceanogr. Taiwan 61:68

Kirk, R ve Othmer, D. ( 1952 ). Encyclopedia of Chemical vol 10 p.p.586-606 Newyork

Kluve, W. M., Mc Connel, E. E., Huff, J. E., Haseman, J. K., Douglas, J. F. ve Hastwell, W. V. ( 1982 ). “ Carcinogenicity testing of phthalate esters and related. Compounds by National Toxicology Program and National Cancer Institute.” Environ. Health Perspect. 45: 129- 133

Kozumbo, W. J. Kroll, R. ve Rubin, R., ( 1982 ). “ Assessment of the mutagenicity of phthalate esters.” Environ. Health Perspect. 45 : 103 – 109

Krasavage, W.J., Yanno, F.J. ve Terhaar, C.J., ( 1973 ). “ Di -methyl terephthalate ( DMT ) acute toxicity subcut, Feeding and inhalation studies in male rates.” Amer. Ind. Hyg. Ass. J. 34 : 455 – 462

Larsson, P., Thuren, A. ( 1987 ). “Di – 2 – ethylhexyl – phthalate inhibit the hatching of frog eggs and is bioaccumulated by tadpoles.” Environ. Toxicol. Chem. 6 : 417 – 422

Laughlin, R. B. Jr., Neff, J. M. Hrun, Y. C., Goodwin, T. C., Giam, C. S. (1978 ). “ The effects of three phthalate esters on the larval development of the grass shrimp *Palaemonetes pugio* ( Holthuis ). Water, Air, Soil. Pollut. 9 : 323 – 336

Mayer, F. L. Ve Sanders, H. O. ( 1973 ). “Toxicology of phthalic acid esters in aquatic organism.” Environ. Health Perspect.

Morris, R. J. ( 1970 ). “Phthalic acid in the deep-sea jelly fish.” Nature 227: 1264

Mussial, C. J., Uthe, J. F., Sirota, G. R., Burns, B. G., Gilgam, M. W., Zitko, V. Ve Matheson, R. A. ( 1981 ). “Di- n, hexyl phthalate a newly identified contaminant in Atlantic herring ( *Clupea harengus harengus* ) and Atlantic mackerel ( *Scomber scombus* ).” Can. J. Fish. Aquatic. Sci. 38: 856- 859

Nair, P.P., ( 1971 ). Chem. Eng. News 50:646

Noguchi, T., Ikava, M., Uebel, J. J. ve Andersen K. K. ( 1979 ). “Lipid constituents of the red algae *Ceramium rubrum* . a search for anti-microbial and chemical defence substance.” Marine Algae in Pharmaceutical Science ( Hope, H. A., Levring, T. ve Tanaka, Y., editors ) Walter de Grayter, Berlin p.p. 711-719

- Ogner, G. ve Schnitger, M. ( 1970 ). “ Humic substances: Fulvic acid di-alkyl phthalate complexes and their role in pollution.” Science 170: 317- 318
- Park, C.W.,Imamura, H. ve Yashido, T., ( 1990 ) “Uptake , excretion and metabolism of C<sup>14</sup> labelled di – 2 ethyl hexyl phthalate by mullet , *Mugil cephalus*.” Bull. Korean Fish. Soch. 22: 424 – 428
- Peereboom, J.W.C, ( 1960 ). “ The analysis of plasticizers by micro-adsorption chromatography.” J. Chrom. 4:323
- Phillips, H.F. ve Breger, I.A., ( 1958 ). Geochim Cosmochim Acta 25: 51
- Preston, M. R. AL – Omran, L. A. ( 1986 ). “Dissolved and particulate phthalate esters in the river Mersey Estuary.” Mar. Poll. Bull. 17 : 548 – 553
- Reisch, J. ve Strobel, H. ( 1981 ). “Phthalsäureester als verunreinigung in Apotkenräumen.” Pharm. Ztg. 40: 1996- 1998
- Rubin, R. J., Jaeger, R. J. ( 1973 ). “ Some pharmacolog and toxicologic effects of di-2 ethylhexyl phthalate ( DEHP ) and other plasticizers.” Environ. Health Perspect. 3 : 53- 59
- Sakagami, Y., Tanaka K., Watanabe, K. ve Odagiri, M., ( 1982 ). “ Isolation of bacteria which de compose phthalate esters from sea water and sea mud.” Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 48: 633 – 637
- Shaeffer, C. B., Carpenter, C. P. ve Smyth, H. F., ( 1945 ). Jr., Arch. Ind. Hyg. Occup.Med. 53 : 20
- Sugawara, P., Francis, A. A. ( 1975 ). “ Phthalate esters heartrate depressor in the gold fish.” Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13 : 275 – 279
- Sullivan , K.F., Atlas , E.L. ve Giam,C., ( 1972 ) “ Adsorption of phthalic acid esters from sea water.” Environ. Sci. Technol. 16: 428 – 432
- Tan, G. H. ( 1995 ). “ Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin.” Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54: 171-176
- Thuren,A. ve Voin,P., ( 1991 ). “Effects of phthalate esters on the locomotor activity of the fresh water Amphipod *Gammarus pulex*.” Bull. Environ. Contam. Toxicol. 46 : 159 – 166

Vitali, M., Guidotti, M., Macilenti, G., Cremisini, C. ( 1997 ). “ Phthalate esters in fresh waters as markers of contamination sources – site – a seite study in Italy. “ Environment International 23 : 337 – 347

Voin, P. ve Larsson, P., ( 1987 ) “ Phthalate esters reduce perdition efficiency of *Dragon fly* larval.” , Odonato; Aeshna. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 38:220-225

Wahidulla, S., Souza, L. De. ( 1995 ). “ Phthalate esters from the brown algae *Stoechospermum maginatum* ( C. Agardh ) Kuetzing.” Bot. Mar. 38 : 333 – 334

Waldoch, M. J. ( 1983 ). “ Determination of phthalate esters in samples from the marine environment using gas chromatography mass spectrophotometer.” Chem. Ecol.1: 261– 277

Williams, R. T. ( 1959 ). Detoxification Mechanism 2<sup>nd</sup>. Ed. Wiley, New York



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	20.02.1974	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1988-1991	İstanbul Pertevniyal Lisesi
Lisans	1991-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1996-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı
Çalıştığı kurumlar	1996- devam ediyor	1995-devam ediyor İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü'nde kimyager olarak çalışıyor.