

İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü

Danışman: Prof. Dr. Salih Cengiz

**KONTROLSÜZ TEKSTİL ÜRÜNLERİNİN KURŞUN
İÇERİKLERİNİN ICP-MS YARDIMIYLA
TOKSİKOLOJİK BOYUTUNUN İNCELENMESİ**

Fen Bilimleri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Kimyager Sevinç Zeynep Özaydın

İstanbul 2011

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	4
Kısaltmalar.....	5
Tablo Listesi.....	7
Şekil Listesi.....	8
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	10
1.1. Küresel Tüketici Ürünleri Zincirlerinin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi..	11
1.1.1. Son Yıllardaki Gelişmeler.....	12
1.1.2. Tüketici Ürünlerindeki Zehirli Maddelere Karşı Oluşturulan	
Düzenlemeler.....	13
1.1.2.1. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Düzenlemeler.....	13
1.1.2.2. Avrupa Birliği'ndeki Düzenlemeler.....	16
1.1.2.3. Türkiye'deki Düzenlemeler.....	19
1.1.2.4. Tüketici Ürünlerindeki Zehirli Maddelere Karşı Çözüm	
Bulmak için Dikkat Edilmesi Gerekenler.....	23
1.1.3. Çocuk Ürünlerinin İhtiva Ettiği Zehirli Kimyasalların Önemi.....	24
1.1.3.1. Çocuk Ürünlerindeki Zararlı Maddelerin Biyoyararlanım	
Modelleri.....	25
1.1.3.2. Kurşun İçerikli Çocuk Ürünlerinden Kaynaklı Zehirlenmeler.....	27
1.1.3.3. Kurşun Bazlı Boyalar.....	27
1.1.3.4. Kurşun Zehirlenmesi.....	29

1.1.3.4.1. Kurşun Zehirlenmesinin Sinirsel, Zihinsel ve Diğer Etkileri.....	30
1.1.3.4.2. Klinik Değerlendirme.....	33
1.1.3.4.3. Fiziksel Muayene ve Tanı Koyma.....	33
1.2. Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ve İnorganik Analiz.....	34
1.2.1. MW/ICP-MS.....	38
1.2.2. LA-ICP-MS.....	39
2. GEREÇ VE YÖNTEM.....	43
2.1. Çalışmada Kullanılan Gereçler ve Kimyasallar.....	43
2.1.1. Çalışmada Kullanılan Gereçler.....	43
2.1.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar.....	44
2.2. Örnek Seçimi.....	45
2.3. Örneklerin Çalışılması.....	46
2.3.1. MW / ICP-MS Sistemi ile Örneklerin Analizi.....	47
2.3.1.1. MW / ICP-MS Sistemi ile Analiz için Örneklerin Hazırlanması.....	47
2.3.1.2. Örneklerin Mikrodalga Yaş Yakma Sisteminde Parçalanması.....	49
2.3.1.3. Örneklerin ICP-MS Sisteminde Analizi ve Sonuçların Hesaplanması.....	50
2.3.2 LA-ICP-MS Sistemi ile Örneklerin Analizi.....	51
2.3.2.1. LA-ICP-MS Sistemi ile Analiz için Örneklerin Hazırlanması.....	51
2.3.2.2. LA-ICP-MS Sistemi için Kalibrasyon Grafikleri.....	52

2.3.2.3. LA-ICP-MS Sistemi'nde Sonuç.....	58
3. BULGULAR.....	59
4. TARTIŞMA.....	64
4.1. Pazarlardaki Çocuk Ürünlerindeki Boyaların İncelenmesi.....	64
4.2. Örneklerdeki Kurşun Kaynağı.....	65
4.3. Kullanılan Yöntemlerin Değerlendirilmesi.....	66
5. SONUÇ.....	68
6. ÖZETLER.....	70
6.1. Özet.....	70
6.2. Abstract.....	71
6.3. Resumé.....	72
7. KAYNAKÇA.....	73
7.1. Bilimsel Yayınlar.....	73
7.2. İnternet Kaynakları.....	81
EKLER.....	88
Ek 1. MW/ICP-MS Çalışma Formu.....	88
Ek 2. LA-ICP-MS Çalışma Formu.....	89
Ek 3. Kumaş Ürünleri Üzerindeki Kaplama Boyaların Mikrodalgada Asit ile Yakılması için Talimat.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÖNSÖZ

İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Toksikoloji Laboratuvarı olanaklarından yararlanmamı sağlayan; tezimin deney ve yazım süreçlerinde her zaman fikirlerimi açıklama fırsatı veren ve destek olan hocam Prof. Dr. Salih Cengiz'e, deneysel çalışmalarım da son derece yardımcı olan Araş. Gör. Selda Mercan'a ve Laborant Murat Yayla'ya, hukuki konularda kaynakça bulmama yardımcı olan Araş. Gör. Yusuf Tunç Demircan'a ve her zaman yanımda olan ailem ile arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Kısaltmalar

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

AB: Avrupa Birliği

ABD: Amerika Birleşik Devletleri

AET: Avrupa Ekonomik Topluluğu

APEO: Alkilfenol toksilatlar

ARM (Analytical Reference Material): Analitik Referans Materyal

ATO: Ankara Ticaret Odası

CPSC (U.S. Consumer Product Safety Comission): ABD Tüketici Ürünleri Güvenliği Komisyonu

CPSIA (U.S. Consumer Product Safety Improvement Act): ABD Ürün Güvenliği Geliştirme Kanunu

CRM (Certified Reference Material): Sertifikalı Referans Materyal

EPA (U.S. Environmental Protection Agency): ABD Çevre Koruma Kurumu

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy): Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy): Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

LA: Lazer Aşındırma

LA-ICP-OES (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical-Emission Spectrometry): Lazer Aşındırma Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy

MW: Mikrodalga

PFOS: Perflorlu Bileşikler; florokarbon

PFTE (Politetrafloroetilen): Teflon

REACH: Kimyasalların tescili, değerlendirilmesi ve izni hakkındaki Avrupa Birliği Tüzüğü

SRM (Standard Reference Material): Standart Referans Materyal

TSCA (Toxic Substances Control Act): Zehirli Maddelerin Kontrolü Kanunu

Tablo Listesi

Tablo 1. Avrupa Birliği REACH Tüzüğü Ek-17'deki zararlı kimyasallar.....	17
Tablo 2. MW/ICP-MS sisteminde kullanılan serifikalı referans materyaller.....	48
Tablo 3. LA-ICP-MS için kalibrasyon grafiği çizmekte kullanılan serifikalı kurşun referans materyalleri.....	52
Tablo 4. İlk deneyde her matrikse aynı koşullarda yollanan lazer ışınının özellikleri.....	53
Tablo 5. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-I.....	54
Tablo 6. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-II.....	55
Tablo 7. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-III.....	56
Tablo 8. Kalibrasyon grafiğinin optimizasyonu için yapılan son değişiklikler.....	57
Tablo 9. Aynı örneklerin MW/ ICP-MS kurşun sonuçlarıyla LA-ICP-MS kurşun sonuçlarının karşılaştırılması.....	59
Tablo 10. MW/ICP-MS krom sonuçlarının, kurşun sonuçları üzerinden hesaplanan teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....	60
Tablo 11. 90 ppm kurşun sınırını aşan renklerin pazarlara göre dağılımı ve 90 ppm'e oranları.....	61
Tablo 12. 90 ppm kurşun sınırının üzerinde çıkan renklerin dağılımı.....	62
Tablo 13. 90 ppm kurşun sınırını aşan renklerin pazarlara göre dağılımı.....	63
Tablo 14. 90 ppm kurşun sınırını aşan örneklerin pazarlara göre dağılımı.....	63
Tablo 15. 90 ppm kurşun sınırını aşan örneklerin bütün örneklere oranı.....	63

Şekil Listesi

Şekil 1. Minyum ve krokoyit mineralleri.....	28
Şekil 2. 3 yaşındaki bir çocuğun yuttuğu boya parçaları nedeniyle röntgen filminde gözlenen beyaz kurşun noktalanmaları.....	32
Şekil 3. Kemiklerin kurşun nedeniyle opaklaşması.....	32
Şekil 4. Farklı markalarda ICP-MS sistemleri.....	34
Şekil 5. ICP-MS temel şeması.....	34
Şekil 6. ICP-MS'in kullanım alanları.....	35
Şekil 7. Örnekleme konileri ve plazma oluşumu.....	36
Şekil 8. ICP-MS şeması.....	36
Şekil 9. Kurşunun (Pb-208) ICP-MS sisteminde verdiği cevap	38
Şekil 10. Mikrodalga yaş yakma sistemi.....	39
Şekil 11. Lazer aşındırma sistemi.....	42
Şekil 12. Örneklerin alındığı pazarların semtleri.....	45
Şekil 13. Analizi yapılan tekstil ürünlerinden örnekler.....	46
Şekil 14. Kumaş üzerindeki kaplama boyaların kazınmış hali.....	48
Şekil 15. Teflon mikrodalga kaplarının hazırlanması.....	48
Şekil 16. Mikrodalga sisteminden çıkan çözülmüş örnekler.....	49
Şekil 17. Sıvı örnekler için ICP-MS girişi (otomatik örnekleme, nebulizatör ve püskürtme haznesi).....	50
Şekil 18. 0.5 cmx 0.5 cm büyüklüğündeki örneklerin lazer aşındırma haznesine yerleştirilmesi ve lazer aşındırma cihazının vakum hücresi.....	51
Şekil 19. Lazer aşındırma cihazının haznesi ve vakum hücresi.....	52

Şekil 20. Her matrikse aynı koşullarda lazer ışını yollandığında elde edilen grafik.....	53
Şekil 21. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-I.....	54
Şekil 22. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-II.....	55
Şekil 23. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-III.....	56
Şekil 24. Korelasyon katsayısı 0.999'dan büyük olan kalibrasyon grafiğine bir örnek.....	57
Şekil 25. Örnek analizinden önce argon gazının geçişi.....	58
Şekil 26. Aynı örneğin LA-ICP-MS sisteminde, farklı zamanlardaki ölçümlerindeki kurşun sinyalleri.....	62

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Bu tezin yapılış amaçlarından biri, son yıllarda geniş yankı uyandıran tüketici ürünlerindeki zararlı maddeler hakkında dünyada yapılan çalışmaları, alınan önlemleri, hukuki uygulamaları inceleyerek ülkemizdekilerle karşılaştırmaktır. Bu kapsamda İstanbul'da seçilen bazı semt pazarlarında satılan çocuk (0-12 yaş) tekstil ürünlerindeki kaplama boyalarda bulunan kurşun miktarları incelenmiş; tüketici ürünlerinin halk sağlığını nasıl etkilediğini temsilen bir çalışma yapılmıştır.

Bu tezin diğer bir amacı da LA-ICP-MS sistemi yardımıyla, oldukça az miktarda örnek ve sarf malzemesi harcanarak, çok kısa bir ön işlem ile boyada kurşun analizlerini yapmak ve MW/ICP-MS sistemi ile karşılaştırmaktır. Aynı zamanda LA-ICP-MS sistemi için değişik matrislerdeki sertifikalı referans materyallerden yararlanarak kalibrasyon grafiği çizilmeye çalışılmıştır.

1.1. Küresel Tüketici Ürünleri Zincirlerinin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi

Üretim ve tüketim, fiyatların sürekli aşağı çekilmeye çalışıldığı büyük, karmaşık, küresel tedarik zincirleriyle sağlanmaktadır. Genellikle, ürün tasarımı ve pazarlaması öncelikli olarak gelişmiş ülkelerde yapılırken, üretim yurtdışı kaynaklı sürdürülmektedir. Düşük maliyetli ürünlere olan talep, şirketler üzerinde çevresel ve toplumsal harcamaları hiçe saymalarına yol açacak bir baskı oluşturmaktadır; sonuçta güvenli olmayan çalışma koşulları, çevre kirliliği ve ucuz, hatta zehirli malzemelerin kullanımı gibi durumlar ortaya çıkarmaktadır [1].

Tehlikeli maddelerin kullanımını önleyici düzenlemeler uygulansa dahi, tedarik zincirindeki bir kopukluk büyük çapta sorunlara neden olabilir; örneğin dünyadaki en büyük oyuncak şirketi olan Mattel 2007 yılında 2 milyondan fazla oyuncağı, ABD kurşun (Pb) içeriği standardına uymadığı için piyasadan çekmek zorunda kalmıştır [i.1]. Bu olayı incelerken, Mattel, kendileri tarafından onaylanmayan kurşunlu boyaların anlaşmalı üreticileri tarafından tedarik edilip kullanıldığını fark etmiştir [i.2]. Çin sanayisinde geniş çapta kullanılan bu kurşunlu boyalar, kurşunlu olmayanlara nazaran üçte bir oranında daha ucuzdur [i.3].

1.1.1.Son Yıllardaki Gelişmeler

Ünlü bir ahşap oyuncak tren üreticisi, 2007’de, ABD hükümetinin boyada kurşun (Pb) standardını ihlal ettiğini öğrendikten sonra 1,5 milyondan fazla ürününü piyasadan çekmiştir. ABD Tüketici Ürünleri Güvenliği Komisyonu (CPSC) aileleri, çocuklarının bu oyuncakları kullanmamaları gerektiği konusunda uyarmıştır [i.4]. Aynı sene; 17 milyondan fazla oyuncak boyada kurşun standardına uymadığı için toplatılmıştır [i.5]. Ocak 2010’da CPSC, çocuk elbiselerindeki takılardan oluşan 55.000 parçayı yüksek oranda kadmiyum (Cd) içerdiği için toplatmıştır [i.6]. Haziran 2010’da Mc Donald’s’a satılan, promosyon amaçlı kullanılacak 12 milyon bardak, kaplama boyalarında kadmiyum bulunduğu için geri alındı [i.7].

2007 yılında oyuncakların ve diğer çocuk ürünlerinin piyasadan toplatılması tehlikeli kimyasallar konusundaki sorunlara dikkat çekti ve 2010 yılındakiler de sorunların hala çözülmediğini gösterdi. Mevcut düzenleyici standartların ihlali basının ilgisini oldukça çekti, fakat bu olaylar sadece buzdağının görünen kısmı: çünkü birçok tehlikeli kimyasal için düzenleyici standart bulunmamaktadır.2007 yılından bu yana, oyuncaklardaki ve çocuk ürünlerindeki tehlikeli kimyasallar hakkındaki sorunları çözmek için çeşitli girişimlerde bulunuldu. ABD Hükümeti’nin tepkisi, şirketlerin sorumluluklarını arttırmak için düzenleyici faaliyetlerde bulunmak, bazı zararlı kimyasalların kullanımında kısıtlamalara gitmek ve sınırlar koymak oldu. Bu girişimler olumlu gelişmeler olmasına rağmen, bütünüyle ele alındığında bu önlemler oyuncakların ve çocuk ürünlerinin tamamen güvenli olması için yeterli olmamıştır [1].

1.1.2.Tüketici Ürünlerindeki Zehirli Maddelere Karşı Oluşturulan Düzenlemeler

1.1.2.1.Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Düzenlemeler

ABD Çevre Koruma Kurumu (U.S. Environmental Protection Agency - EPA), Zehirli Maddelerin Kontrolü Kanunu (Toxic Substances Control Act - TSCA) dahilinde 80.000'den fazla kimyasal maddeyi listeler; fakat bunların çok azı yeterli düzeyde test edilmektedir [2]. EPA'nın bir kimyasalın kullanımını kısıtlayabilmesi için TSCA'da risk ve maruz kalma bilgilerinin çok kapsamlı bir şekilde yer alması gerekmektedir. Bir kimyasala maruz kalma sonucunda oluşan hastalık veya yaralanma arasındaki bağ çok iyi belgelenmiş olsa dahi, EPA ilgili kimyasalın kullanımını kısıtlamak için çok az girişimde bulunmuştur [i.8]. Ayrıca TSCA'nın zaman aşımına uğradığı aşıkardır. EPA ve hukuki savunma grupları bir yasama reformu için baskı yapmaktadırlar [i.9]. Diğer federal kurumlar da çevredeki zararlı kimyasallara karşı artan bir endişe içindedirler [i.10].

Özellikle oyuncaklara bakıldığında, Amerika ve diğer sanayileşmiş ülkelerde öncelikle boğulma, yaralanma gibi olayları önlemek için mekanik parçalardaki güvenlik önlemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Oyuncaklara bağlı incinmelerde boğulma halen birincil sebeptir; bu sebeple de güvenlik önlemlerinin yoğunlaştığı bu nokta yanlış bir seçim değildir [i.11]. Fakat kısa bir süre öncesine kadar oyuncakların içersindeki kimyasallarla pek ilgilenilmiyordu [1].

2007'de birçok ürünün piyasadan toplatılmasının kamuoyunda geniş çapta yankı uyandırmasının ardından, insanların oyuncakların güvenilirliğinin daha ciddi biçimde kontrol edilmesine yönelik talepleri ABD Ürün Güvenliği Geliştirme Kanunu'nun (U.S.

Consumer Product Safety Improvement Act - CPSIA) kabulüne vesile oldu. Kanun, 1972 senesinden kalma ve artık zaman aşımına uğramış Tüketici Ürünleri Güvenliği Kanunu'nun değiştirilmesiyle oluşturulmuştur. ABD Ürün Güvenliği Geliştirme Kanunu, ABD Tüketici Ürünleri Güvenliği Komisyonu'na ayrılan bütçeyi ve uygulama yetkisini belirgin ölçüde arttırmıştır [i.12].

Halen CPSIA'nın oyuncaklardaki zehirli maddeler konusundaki yetkisi oldukça sınırlıdır. Çocuk ürünlerindeki kurşun (Pb) ve altı ftalat için çok ciddi sınırlamalar getirilse dahi, düzenleme getirilmeyen veya yeterince düzenleme yapılmayan bir yığın kimyasal madde için aynı durum söz konusu değildir [3]. EPA, son zamanlarda tehlikeli kimyasalların ticareti konusundaki sorunları çözmek için çabalarını arttırdı [i.13, i.14]. Ayrıca 2007'den beri bazı ABD kuruluşları, bilgi eksikliğini gidermek için tüketicilere oyuncaklardaki ve diğer ürünlerdeki kimyasallar hakkında bilgi veren internet tabanlı sistemler kurmaktadır [i.15]. 2009 yılından beri birçok tüketici ürünü için çevreci bir sertifikalandırma programına başlanmıştır [i.16].

CPSC çocuk ürünlerindeki parçalardaki toplam kurşun miktarı sınırını, 10 Şubat 2009'da 600 ppm ile başlayarak üç yıla yayılan bir süreçte daha da düşürmek için görevlendirildi. 14 Ağustos 2009'da sınır 300 ppm'e çekildi. Son olarak 14 Ağustos 2011'de, komisyon bir ürün için teknik olarak mümkün olmadığını belirtmedikçe bu değer 100 ppm'e düşürülmesine karar verildi. 14 Ağustos 2011'den başlayarak çocuk ürünü ithalatçıları, üreticileri, perakendecileri ve distribütörleri yeni federal toplam kurşun sınırı olan 100 ppm'e uymak zorundadırlar. Yeni 100 ppm toplam kurşun sınırı, ürünlerdeki ulaşılabilen (iç) parçalara ve çocuk elektronik eşyalarının elektronik bağlantıları, fişleri, kulaklık girişleri gibi bazı bileşenlerine uygulanmaz [i.17].

Çocuk ürünlerinde kullanılan boya ve benzeri zemin kaplama materyallerindeki kurşun sınırı 21 Aralık 2008'den sonra üretilen eşyalar için yürürlüğe girdi. 14 Ağustos 2009'dan sonra değer olarak 90 ppm'e çekildi [i.18].

Tek tek kimyasal maddeler için oluşturulan bu yeni yasal düzenlemelerin ABD'de satılan oyuncaklar üzerinde etkileri olmuştur. CPSC'nin çalışmaları sonucunda, kurşun nedeniyle piyasadan toplatılan oyuncakların sayısı önemli ölçüde azalmıştır; 2007'de 17 milyondan fazla parça, 2008'de 1,3 milyon parça, 2009'da yaklaşık 110.000 parça toplatılmıştır [i.19]. Yine de zehirli kimyasalları çocuk ürünlerinden tamamen elimine etmek halen uzak bir hedeftir [1].

Amerika'daki yardım kuruluşları da CPSC tarafından belirlenen bu gerekliliklere tabiidirler; fakat CPSC çocuklar için üretilen, bağışlanan ve dağıtılan ürünler için kurşun testlerinin yapılmasını aşağıdaki koşullar altında gerekli görmemektedir:

- Ahşap, yün, pamuk gibi kurşun içerme ihtimali neredeyse olmayan doğal malzemelerden yapılmış ürünler;

- Renklendirilmiş veya renklendirilmemiş tekstil ürünleri (deri ve vinil bu gruba girmez) ve metalik olmayan ipliklerle yapılmış ürünler.

Bu karar, kar amacı gütmeyen küçük veya büyük birçok yardım kuruluşunu sevindirmiştir; çünkü geri dönüşüm ile veya artan malzemelerden üretilerek çocuklara bağışlanan ürünlere uygulanacak her test bu kuruluşların mütevazî bütçelerini oldukça sarsacaktır [4].

1.1.2.2.Avrupa Birliği’deki Düzenlemeler

Avrupa Birliği (AB) 20 senelik Oyuncak Güvenliği Yönergesi’ni (Toy Safety Directive) elden geçirdi. CPSIA’nın aksine bu yönerge karsinojenleri, mutajenleri ve üreme toksikanlarını yasaklayarak oyuncaklardaki zararlı kimyasalları daha kapsamlı bir açıdan ele almaktadır. Daha önce belirlenmemiş 19 maddenin sınırlarını düzenlemenin yanı sıra alerji yapabilecek maddeleri de yasaklamıştır. Ayrıca oyuncakların üzerinde, karşılamaları gereken koşulları gösteren işaretler bulunmalıdır [i.20]. Avrupalı tüketiciler, avukatları, bazı hukuki hükümlerin, üreticilerin zehirli malzemeleri kullanmaya devam etmelerine olanak sağlayacağından endişe etmektedirler [i.21]; çünkü yönerge üreticilere, üçüncü şahışlar yerine kendi onaylarını verebileceklerini söylemektedir.

Avrupa’da oyuncak üreten ve satan şirketler aynı zamanda Avrupa Birliği’nin REACH (Kimyasalların tescili, değerlendirilmesi ve izni hakkındaki Avrupa Birliği Tüzüğü) olarak bilinen kapsamlı kimyasal politikasının da konusudur. Avrupa Kimyasallar Ajansı ‘‘ok Dikkat Edilmesi Gereken  r nler’’in ‘‘Aday Listesi’’ne bugüne 53 madde eklenmiştir; zamanla daha fazlasının da eklenmesi beklenmektedir [i.22]. REACH 1 Haziran 2007’de y r rl ge girmiştir. REACH Tüzüğü’nün 17 numaralı eki ‘‘Bazı Tehlikeli Maddelerin, Karışımların ve Eşyaların  retilmesi, Pazara Sürülmesi ve Kullanılmasına İlişkin Kısıtlamalar Listesi’’nde yer alan maddelerin AB ve AET  lkelerinde tek başına, bir karışımda ya da bir eşya içinde üretilmesi, pazara sürülmesi ve kullanımını kısıtlamaktadır. REACH Tüzüğünün 17 numaralı ekinde (Tablo 1) yapılan düzeltmeleri içeren 552/2009 sayılı Tüzük değişikliği Avrupa Komisyonu tarafından 30 Mart 2010 tarihinde yayımlanmıştır [i.23].

Tablo 1. Avrupa Birliği REACH Tüzüğü Ek-17'deki zararlı kimyasallar

	Kullanıldığı Yerler	Sağlığa Etkiler	Test Edilecek Ürünler
Azo Boyar Maddeler	Tekstil, plastik ve deri mamülleri	Bazı azo boyar maddeler boyama sırasında serbest amino gruplarının oluşmasına sebep olurlar. Bu serbest amino gruplarının 4 tanesi kesin kanserojen, diğer 20 tanesi ise muhtemelen kanserojen olarak değerlendirilmektedir.	-Tekstil ve deri ürünleri -Sentetik materyaller -Kırtasiye ürünleri
Ftalatlar	Plastik ürünlerde ve baskılarda yumuşatıcı olarak; boyar maddelerde, PVC ile temas halinde olan tekstil ürünlerinde yardımcı olarak; yapıştırıcılarda ve kozmetiklerde çözücü olarak kullanılırlar. Aksesuar, oyuncak, kozmetik, mürekkep, saç spreyi, mobilyalarda köpük ve dolgu malzemesi olarak da kullanılırlar.	Kanserojendirler; insanlarda ve hayvanlarda hormon sistemine zarar verirler. Tükürük, ter gibi yollarla plastikten vücuda geçebilirler.	-Sentetik ürünler (PVC PU, Plastik) -Aksesuar ve baskılar -Spor ayakkabılar, plastik terlikler -Kırtasiye ürünleri
Alev Geciktiriciler	Tekstil ürünlerinin yanmazlığını arttırmak için kullanılırlar.		Cilde doğrudan temas eden, çarşaf, iç çamaşırı ve giysiler.
Alerjen Boyar maddeler	Çoğunlukla polyester liflerini boyamak için kullanılırlar. Poliamit, asetat, viskon gibi diğer lifleri boyamak için de kullanılır.	Alerjiye ve ciltte tahrişe neden olurlar.	Sentetik tekstil ürünleri (polyester, poliamit ve asetat)
Kanserojen Boyar maddeler	Selüloz, asetat elyafı ve bir kısım yeni sentetik elyafı boyamak için özel olarak geliştirilmişlerdir. Haslıkları oldukça iyidir, ucuz ve kolay ulaşılabilirler.	Kanserojendirler; deriden kolaylıkla emilirler.	-Tekstil ürünleri -Deri -Sentetik materyaller
Alkilfenol-toksilatlar (APEO)	Tekstil ve deri işlemlerinde, bazı hamurlaştırma ve kağıt işlemlerinde, kimyasal bazı boyar maddelerde, köpük engelleyicilerde, kurutucularda, metal işlemlerinde ve tarım alanında kullanılmaktadır.	Ciltte tahrişe neden olurlar ve hormon sistemlerini etkilerler.	-Tüm tekstil ürünleri ve deri
Perflorlu Bileşikler (Florokarbon-PFOS)	Dayanıklı, ısıya duyarlı ve su ile yağlı bileşikler reddeden yüzey aktif maddelerdir. Kilimler, deri elbise, döşemelik kumaşlar, kağıt ve paketleme malzemeleri, yapıştırıcılar, teflon tava, hazır yemek paketlerinde ve su geçirmeyen tekstil ürünlerinde kullanılırlar.	Kanserojendirler. Doğum kusurlarına sebep olabilirler. Büyüme hormonlarına olumsuz etkileri vardır. Karaciğer ve tiroid fonksiyonlarına zarar verebilirler.	-Su emmeyen tekstil ve kırtasiye ürünleri
Cr VI	Boya sabitlemede kullanılır. Proses yanlış kontrol edilirse deride krom kalıntısı meydana gelebilir.	Kanserojen ve alerjendir.	-Deri
Pestisitler	Doğal elyafların yetiştirilmesi sırasında kullanılan gübrelere ve zirai ilaçların içinde bulunurlar ve ayrışmazlar.	Birikim yaparlar ve hormon ile bağışıklık sistemlerine zarar verebilirler. Kanserojen ve mutajenlerdir.	-Doğal tekstil ürünleri ve deri

Tablo 1. (Devam)

	Kullanıldığı Yerler	Sağlığa Etkileri	Test Edilecek Ürünler
Ağır Metaller (Sb, As, Ba, Cd, Pb, Hg, Se, Ni)	<p>*Kurşun ve kadmiyum PVC malzemelerde sabitleyici olarak kullanılır, metal kaplamalarda, boyalarda yer alabilirler.</p> <p>*Niklele metal alaşımlarında çok rastlanır. Alaşımların kaplanması ve sertliklerinin artırılmasında kullanılır.</p>	<p>İç organlarda birikme yaparlar. Özellikle çocuklar için çok zararlıdır.</p> <p>*Akut kurşun zehirlenmelerine nadiren rastlanmaktadır. Değişik kurşun bileşiklerinin tehlikeleri, bunların vücuda giriş yollarına (solunum, ağız, deri) ve suda veya vücut sıvılarında çözünme derecelerine göre <u>değişse de toksik etkiden yoksun bir kurşun bileşiği mevcut değildir.</u> Sinir sistemi bozuklukları ve yüksek kan basıncına sebep olmaktadır.</p> <p>*Kadmiyum ağızdan alındığında ölümcül sınır 30-40 mg olarak tanımlanmıştır. Kronik olarak karaciğer ve böbrekleri etkiler. Solunum yoluyla alınan toz kadmiyum bileşikleri hayvan deneylerinde kanserojen olarak sınıflandırılmıştır.</p> <p>*Nikel çok alerjik bir maddedir. Bayanlarda daha yaygındır.</p>	<p>-Tüm tekstil ve deri ürünleri</p> <p>*Metal aksesuarlar (Nikel için özellikle takılara bakılmalıdır.)</p> <p>-Kırtasiye malzemeleri</p> <p>-Çocuk bakım ürünleri</p> <p>-Renkli ve renksiz PVC ürünler</p> <p>-Sentetik materyaller</p>
Formaldehit	Uçucu ve bulaşıcıdır. Formaldehit içermeyen bir giysi içermeyenin üzerine konulduğunda formaldehitli hale gelebilir.	Alerji, kaşıntı, egzamaya neden olur.	<p>-Tekstil ve deri ürünleri</p> <p>-Kırtasiye ürünleri</p> <p>-Ahşap ürünler</p>
Klorlu Organik Taşıyıcılar	Polyester boyalarda, temizlik ürünlerinde yağ ve yapıştırıcı gibi malzemelerin çözünmesinde kullanılır.	Karaciğer üzerinde etkilidir. Sinir sistemini etkileyebilir.	Sentetik tekstil ürünleri
Organik Kalay Bileşenleri	Poliüretan ve polyesterde katalizör olarak ve antimikrobiyal işlemlerde kullanılır. Terleme özleyici olarak özellikle spor giyim eşyalarında bulunabilir. Tarım, bahçe bitkilerinde bakteri, mantar ve böcek önleyici olarak kullanılırlar. Ağaç işlerinde koruyucu madde olarak kullanılabilirler.	Çok zehirlidirler; vücuda kolayca alınabilir ve sinir sistemini etkileyebilirler.	<p>-Tekstil ürünleri (Spor giyim vb.)</p> <p>-Ahşap ürünler</p>
Klorlu Fenoller	Boya, deri ve tutkal sanayinde, kağıt hamurlarının nem ve akışkanlığının kontrolünde, deri sanayinde antibakteriyel olarak, ahşap ürünlerin kullanım süresini uzatma ve yeni kullanım alanları yaratmak için ağaç malzemelerin belirli kimyasal maddelerle muamele edilerek mantar ve böceklerle karşı korunması amacıyla, ahşap ürünlerin yanmasının geciktirilmesi ve rutubet alımını engellemek amacıyla kullanılır.	Çok zehirli ve kanserojendirler. Deride, gözlerde ve ağız kısımlarında tahrişe neden olurlar. Kronik zehirlenme sonucunda karaciğer, böbrek, kan ve sinir sistemi zarar görür.	-Doğal materyaller (yün, dağal tekstil ürünleri, deri, lateks ve tüy)

1.1.2.3.Türkiye’deki Düzenlemeler

Ülkemizde REACH Tüzüğü ile ilgili uyumlaştırma çalışmaları Çevre ve Orman Bakanlığı’na sürdürülmektedir. Bununla birlikte, tüketiciler tarafından yoğun olarak kullanılan bazı ürünlerde kullanılan tehlikeli kimyasallar ile ilgili acil önlem alınması gereği ortaya çıkmıştır. Bu yönde daha önce Sağlık Bakanlığı, insan sağlığına zararlı etkileri olması sebebiyle, 29/12/1994 tarihli ve 15488 sayılı Genelgesi ile aril aminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılmasını yasaklamıştır. Söz konusu tehlikeli kimyasal maddelerin iç piyasada da denetlenmesi gerekmekte olup, denetimlerin yapılabilmesi amacı ile ilgili yetkili kuruluşlara yetki verilmesi için düzenleme yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Çevre ve Orman Bakanlığı 28.08.2010 tarihli “Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik” ile ilgili bakanlıklara denetim yetkisini vermiştir [i.23].

“Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ” piyasaya nihai ürün olarak arz edilen ürünlerde kullanılan belli kimyasal maddelerin sınırlandırılmasına ilişkin usul ve esasları belirler. Bu tebliğ piyasaya nihai ürün olarak arz edilen tekstil ürünleri, mumlar, perdeler, storlar, mobilyalar, dış mekan mobilyaları, duvar kağıtları, abajurlar, suni çiçek, yaprak ve meyveler, yiyecek taklidi ürünler, büro eşyaları, kağıtlar, kağıttan ve deriden yapılmış eşya, çocukların kullanımına ve bakımına yönelik malzemeler, kırtasiye malzemeleri, hobi ve spor ekipmanları ve jimnastik ekipmanlarını kapsar. Tebliğin Ocak 2011’de kabul edilmesi beklenen taslağında azo boyar maddeler , ağır metaller (Hg, Pb, Cd, Ni, As, Cr

[VI]) alev geciktiriciler, organik kalay bileşikleri, ftalatlar, klorlu fenoller, perflorlu bileşikler ve dimetil fumarat tehlikeli kimyasallar kapsamında listelenmiştir [i.24]. Fakattaslağın 20.03.2011 tarih ve 27880 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmesi ile sadece azo boyar maddeler, ftalatlar ve alev geciktiriciler ile ilgili kısıtlamalar getirmiştir. Bu yönetmelik değişikliğinin ardından Sanayi ve Ticaret Bakanlığı 02.04.2011 tarih ve 27893 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren “Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetim ve Denetimine İlişkin Tebliğ” ile yasaklanan bu kimyasal maddeleri sorumlu olduğu ürün gruplarında sınırlandırmıştır [i.23, i.25].

Ankara Ticaret Odası'nın (ATO) 23 Mayıs 2011'de düzenlediği “Tehlikeli Kimyasallar” Toplantısı'nda ATO Başkanı Bezci, kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören yeni bir AB mevzuatı olan REACH Tüzüğü'nün 1 Haziran 2007'de yürürlüğe girdiğini hatırlatarak, söz konusu tüzüğün bir dizi AB yönetmelik ve tüzüğünü kapsadığını ve onları tek bir sistem altında topladığını açıkladı. Bu doğrultuda, AB uyum sürecinde, REACH Tüzüğü'nün tamamlanması gereken yasal düzenlemelerden biri olduğunu belirtti. Türk sanayicisi ve tüccarının, halk sağlığını korumak için öncelikle bilinçli bir tüketici gibi davranması gerektiğini belirten Bezci, halk sağlığına aykırı maddelerin iyi tanınması, oranlarının doğru kullanılması, üretimin ve ticaretin buna göre biçimlendirilmesi gerektiğini vurguladı. Konunun diğer bir yönünün de, ithal tekstil ürünlerinde (ayakkabı, deri, tekstil, halı, çanta) ve oyuncaklarda yapılan, piyasa gözetim ve denetimleri olduğunu belirten Bezci; özellikle Uzakdoğu ülkelerinden ithal edilen ürünlerin çok yüksek miktarlarda azo boyar madde ve ağır metal içerdiklerinin tespit edildiğini ekleyerek, bu konuda da ilgili bakanlıkların ciddi önlemler aldığını söyledi.

Aynı toplantıda, Sanayi ve Ticaret Bakanı Nihat Ergün, Türkiye'nin özellikle AB katılım müzakereleri çerçevesinde, “Piyasa Gözetim ve Denetim Faaliyetleri” alanındaki mevzuatın uyumlaştırılmasını tamamladıklarını; ancak yazılı mevzuatın uygulanma sürecinin çok daha büyük önem arz ettiğini belirtmiştir. Ayrıca Ergün, tekstil, deri ve hazır giyim sektöründe kullanılan tehlikeli kimyasalların kısıtlanmasıyla ilgili düzenlemeleri AB'nin tek çatı altına topladığı REACH Tüzüğü'yle uyum çalışmalarının 2013 yılında tamamlanacağını vurgulamıştır. Son olarak, 2 Nisan 2011'de yapılan düzenlemeyle azo boyar maddelerin kullanımını, giyim eşyalarında, nihai tüketicinin kullanımına yönelik iplik ve kumaşlarda, ayakkabı, çanta ve eldiven gibi deri ürünlerinde kilogramda 30 mg'la sınırladıklarını ve çocuklar açısından risk taşıyan kırtasiye malzemelerinde, çocuk bakım ürünlerinde, spor ayakkabılarında ve plastik baskılı giysilerde, ftalatların kullanımını kütle bazında yüzde 0,1 olacak şekilde sınırladıklarını hatırlattı. Kimyasal ürünlerin etkilerinin birdenbire değil zaman içinde ortaya çıktığına dikkati çeken Ergün, böylece sürekli kullanım sonucunda ortaya çıkabilecek hastalıkların da önüne geçilmiş olunacağını bildirdi. Kimyasallarla ilgili piyasa gözetim ve denetim faaliyetlerine de önümüzdeki dönemde başlayacaklarını bildiren Ergün, güvenli olmayan ürünleri tespit ettiklerinde ürünün piyasaya arzının yasaklanması, toplatılması ve idari para cezası gibi yaptırımları uygulayacaklarını söyledi [i.26].

“Tekstil, Hazır Giyim Ve Deri Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ” ise şimdilik taslak halindedir. Bu tebliğin amacı piyasada nihai ürün olarak arz edilen tekstil, hazır giyim ve deri ürünlerinde kullanılan belli kimyasal maddelerin sınırlandırılmasına ilişkin usul ve esasları belirlemektir. Kadmiyum ve bileşikleri, nikel ve bileşikleri, alkanlar, ftalatlar,

dimetil fumarat, aril aminler, azo boyar maddeler ve diğer bazı boyar maddeler de bu tebliğ taslağında yer almaktadır [i.27]. Bütün bu olumlu gelişmelere rağmen ÷lkemizde dñzenlenmesi ve denetimi yapılması gereken daha birçok tehlikeli kimyasal madde vardır; bunun için Çevre ve Orman Bakanlığı REACH Ek-17'de yer alan kimyasallarla ilgili yönetmelik taslağını hazırlayıp ilgili kurum ve kuruluşların görüşlerine açmıştır [i.23].

1.1.2.4.Tüketici Ürünlerindeki Zehirli Maddelere Karşı Çözüm Bulmak için Dikkat Edilmesi Gerekenler

Ticarette kullanılan 80.000'den fazla kimyasal düşünüldüğünde, tek tek kimyasalların düzenlenmesinin çözüm olmadığı gayet açıktır. Çözüm ciddi politika değişimlerini gerektirmektedir [5]. Bu gelişmelerde dört temel unsur bulunması gerektiğine inanılmaktadır.

1. Zararları iyi belgelenmiş kimyasalların oyuncaklarda ve diğer çocuk ürünlerindeki kullanımının yasaklanması veya kısıtlanması. Bunlar kalıcı, biyobirikim yapan, karsinojen, mutajen, üreme toksikası, nörotoksikan ve hormonal sistemi bozucu maddeler olabilir.

2. Tüketicilerin ürünlerdeki zehirli kimyasalları “bilme hakkı”.

3. Kimyasal üreticileri her kimyasal için temel ürün bilgilerini oluşturmak ve açıklamak zorundadırlar: Ürün güvenliği konusundaki sorumluluk hükümetten ziyade şirketlerde olmalıdır. Bu uygulama AB'nin REACH mevzuatının özünü oluşturmaktadır. İlgilenilen kimyasalların belirlenmesi ve bunlar için etkili test sistemlerinin kurulması ve bunun sürdürülebilmesi için bir yol haritası geliştirilmelidir.

4. Ürünleri daha güvenli hale getirecek tasarımlar yapılmalıdır [1].

1.1.3.Çocuk Ürünlerinin İhtiva Ettiği Zehirli Kimyasalların Önemi

Tüketici ürünlerindeki zararlı maddeler insan sağlığını tehlikeye atabilir. Özellikle küçük çocukların eşyaları ağızlarına sokma alışkanlıkları, oyuncaklardaki ve diğer ürünlerdeki zehirli kimyasalların vücuda girmesi için bir yol oluşturur ve onların yetişkinlere göre zararlı maddelere daha fazla maruz kalmalarına sebep olur [1, 6].

Çocuklardaki zehirlenmeler yüksek metabolik hız, yetişkinlere göre ağırlıklarına oranla daha geniş yüzey alanı, gelişmemiş organ sistemleri, kemik ve beyin gibi organ ve dokuların hızlı büyümesi ve gelişmesi gibi birçok sebepten dolayı önemli bir sorundur. Aynı zamanda çocuklardaki zehirlenmeler, yetişkinlerdekilere farklılık gösterirler; çünkü çocuklar daha çok sıvı tüketirler, daha çok yemek yerler ve vücuttaki her kilogram ağırlık başına daha çok hava tüketirler. Ayrıca çocukların önlerinde yeni ve yavaş ilerleyen hastalıklar geliştirebilecekleri uzun yıllar bulunmaktadır [7]. Çocuklar, ev tozundaki ve dış çevredeki kimyasallara ek olarak, temas ettikleri çeşitli ürünlerden günlük olarak düşük dozlarda etkilenirler. Kurşun, kadmiyum, ftalatlar, bromlanmış yanma geciktiriciler, bazı azo boyar maddeler çocuk ürünlerinin içerebileceği zararlı kimyasallardan bazılarıdır [1].

1.1.3.1.Çocuk Ürünlerindeki Zararlı Maddelerin Biyoyararlanım Modelleri

Günümüzdeki risk değerlendirmelerine göre; belirli bir ürünlerdeki maddenin ağız yoluyla biyoyararlanımı, genellikle toksisite çalışmalarında yiyecekler ve içecekler vasıtasıyla aynı miktarda maddenin sindirilmesi sonucu ortaya çıkan biyoyararlanıma denk kabul edilir. Maddelerin biyoyararlanıma katılmaları için öncelikle sindirim sürecinde üründen salınmaları gerekmektedir. Tüketici ürünlerindeki zararlı maddeler, yiyecek ve içeceklerdekilere nazaran daha az ulaşılır olabilmektedirler. Bu sebeple bir kimyasalın bir tüketici ürünündeki toplam miktarı çoğu zaman maruz kalınan madde miktarını yansıtmamaktadır. Tüketici ürünündeki zararlı maddenin sadece bir kısmı sindirim yoluyla biyoyararlanıma katılarak zehir etkisini ortaya çıkarabilir [6]. Ağız yoluyla başlayan biyoyararlanımda üç aşama göz önünde bulundurulur:

1. Maddenin mide-bağırsak yolundaki sindiririm sürecinde bulunduğu matriksten salınımı
2. Biyolojik olarak erişilebilir kısmının emilimi
3. Bağırsak ve karaciğerdeki metabolizması

Günümüzdeki risk değerlendirmelerine göre birçok vakada, bir tüketici ürünündeki zararlı maddenin biyoyararlanımı aynı miktarda zararlı madde içeren yiyecek ve içecekleriyle uyum göstermemektedir. Bu sebepten dolayı çocukların tüketici ürünlerinden zehirlenmelerini simüle eden test modelleri oluşturulmuştur:

1. Emme modeli, çocuğun tüketici ürününü emmesini simüle etmek için uygulanır (i.28). Emme süresi çocuğun yaşına (0.5-2 yaşları arasında bu süre en uzundur.) ve ürüne göre değişkenlik gösterir (i.29, i.30).

2. Emme-yutma modeli,

3. Açlık durumunda yutma modeli (i.28)

4. Tokluk durumunda yutma modeli (i.31)

Kazınabilen boyalardaki kurşunun, tokluk durumunda kimus (Midenin yarı sindirilmiş ve enzim karışmış, sindirimi tamamlanmak üzere ince barsağa geçmiş koyu kıvamlı sıvı içeriği) içerisinde biyolojik olarak ulaşılabilirliği (~%4) açlık durumuna göre daha azdır (~%9,5).

Fakat risk değerlendirmesinde açlık durumu modeli kullanılmalıdır; çünkü bu sonuçlar en kötü ihtimali temsil etmektedir. Boyanın değişik miktarları kurşunun biyolojik olarak ulaşılabilirliğini etkilememiştir ki bu durum kurşunun çözünürlük sınırlarına sindirim suları içerisinde erişmediğine işaret etmektedir. Kurşunun biyolojik ulaşılabilirliği, pH farkları nedeniyle midede, bağırsağa göre daha yüksektir; suda ise oldukça düşüktür (<%3). Bazı maddelerin emilimi ise bazı gıdaların tüketilmesiyle artabilir. Sonuçta birçok vakada doğru bir biyoyararlanım değerlendirmesi yapılabilmesi için, tüketici ürününden salınan madde miktarlarını tanımlayacak çok az veri bulunmaktadır [6].

1.1.3.2.Kurşun İçerikli Çocuk Ürünlerinden Kaynaklı Zehirlenmeler

1904 yılında, Avustralyalı doktor Lockhart Gibson, Brisbane’de çocuklarda kurşun bazlı boya sindirimine dayalı yaygın bir kurşun zehirlenmesi tanımlamıştır. Gibson, anneleri eğiterek bu durumu önleyebileceğine inanmıştır; çünkü kurşun zehirlenmesi şikayetiyle gelen çocukların tırnaklarını yedikleri ve parmaklarını emdikleri bildirilmiştir. Daha sonra anneleri eğitmenin bu yaygın zehirlenmeyi önlemede bir çözüm olmadığı ortaya çıkmıştır.

Beş sene sonra Gibson’ın meslektaşısı Alfred J. Turner şöyle yazmıştır: “Alınacak önlem basittir. Çocukların, özellikle de küçük çocukların oynayabilecekleri yerlerde kurşun içerikli boyalar asla kullanılmamalıdır.”. Turner’ın tespiti günümüz standartlarına göre basit olsa da oldukça önemlidir. Ne yazık ki onun bu uyarılara rağmen kurşun boyada, petrolde, yemek konservelerindeki lehimlerde, borularda ve diğer tüketici ürünlerinde gelecek yüzyıl boyunca birçok ülkede kullanılmıştır [8].

1.1.3.3.Kurşun Bazlı Boyalar

Kurşun bazlı boyalardan en yaygın olanları pigment olarak kullanılan “krom sarısı”; yani kurşun (II) kromat ($PbCrO_4$) ve “beyaz kurşun” olarak bilinen kurşun (II) karbonattır ($PbCO_3$). Günümüzde boya imalatçıları beyaz kurşunu, ilk defa 19. Yüzyılda kullanılan vedaha az zehirli bir madde olan “titanyum beyazı” (TiO_2) ile değiştirmişlerdir. Titanyum beyazı gıda maddelerinin renklendirilmesinde, diş macunlarında ve hatta güneş koruyucularda da kullanılmaktadır [i.32].

Kurşun (II) karbonatın kalsinasyonu ile kırmızı renkli kurşun tetraoksit oluşur (Pb_3O_4 veya $2PbO \cdot PbO_2$). Pil, cam, paslanmayı önleyici boya yapımında kullanılan kırmızı kurşun, sülyen veya minyum olarak da bilinir. Ortaçağ'da minyatürlerin boyanmasında da kullanılmıştır [i.33]. Kurşun renk vermek dışında kurumayı hızlandırmak, sağlamlığı arttırmak, temiz bir görüntü vermek ve paslanmaya neden olan nemi önlemek için de boyaya katılabilir. Kurşun, boyalarla ilgili olan en önemli çevre sorunlarından birisidir [i.32].

$PbCrO_4$ doğada krokoyit minerali olarak bulunur. Suni olarak elde edilen krom sarısı ile aynı bileşime sahiptir ve zaman zaman boya yapımında kullanılmıştır. İlk defa 1766 yılında Ural Dağları'nda Yekaterinburg yakınlarındaki Berezovskaya Madeni'nde bulunmuştur. İsmi 1832'de Fransız mineralog ve jeolog F.S. Beudant'ın Yunanca safran anlamına gelen "krokos" ($\kappa\rho\acute{o}\kappa\omicron\varsigma$) kelimesinden türettiği "krokuvaz" sözcüğünden almıştır. Daha sonra krokoyizit ve en sonunda da krokoyit halini almıştır. Sarı, turuncu ve kırmızı tonlarda bir mineraldir (i.34).



Şekil 1. Minyum (solda) (i.33) ve krokoyit (sağda) (i.34) mineralleri

1.1.3.4.Kurşun Zehirlenmesi

Kurşun, doğal olarak bulunan ve vücutta bilinen biyolojik bir rolü olmayan bir metaldir [i.35]. Zehirli olmayan bir kurşun bileşiği mevcut değildir [i.23]. Doğayı kirletmesinin yanı sıra zihinsel faaliyetleri, motor sistemi, gelişimi ve davranış şekillerini etkileyebilen bir nörotoksindir. Kurşun zehirlenmesi çoğunlukla belirti göstermez ve fark edilemez. Birçok durumda kurşuna maruz kalmak, inorganik kurşunun toz veya duman ile solunması veya yiyecek ve içeceklerle yutulması yoluyla vücuda girmesi şeklinde gerçekleşir. Kurşun aynı zamanda deriden de emilebilir; fakat bu çocuklar için yaygın bir zehirlenme şekli değildir. Sanayide kurşuna maruz kalmak; kurşun tozunun elbiselerin, saçların, derinin üzerinde birikmesi şeklinde olabilir. Özellikle çocuklarda ve akıl hastalarında rastlanan, besin olmayan maddelere karşı anormal iştah ve istek görülmesi şeklindeki alışkanlık nedeniyle çocuklarda zehirlenmelere sık rastlanmaktadır. Kocakarı ilaçlarının ve sürme gibi kozmetik ürünlerin veya bazı seramik yemek takımlarının kullanılması riski arttırabilir. Kadınlardaki kurşun zehirlenmesi rahimdeki fetüse geçebilir; çünkü kurşun plasentayı aşabilmektedir. Aynı zamanda emzirme yoluyla da geçebilir. Vücuttan atılması oldukça uzun zaman alan kurşun kana, yumuşak dokulara ve kemiklere geçer [i.35].

9 aylıktan 6 yaşına kadar olan çocuklar kurşun zehirlenmesi bakımından ağır risk altındadır. Çocukların ellerini ağızlarına götürme alışkanlıkları, hızlı büyümeleri ve maddelerin emiliminin hızlı olması onları kurşunun etkilerine karşı yetişkinlere göre daha hassas kılar. Eski evlerde hala bulunma ihtimali olan boyalar, kurşun borular, pirinç ve lehim teçhizat, vinil içeren ürünlerin hepsi kurşun içermektedir. Soyulan boyalar etraftaki

toz-toprağa karışabilir. Sanayiye yakın alanlarda yaşamak ve oynamak da çocukları kurşuna maruz bırakabilir [9].

İşleri veya ilgi alanları için kurşun kullanan yetişkinler birlikte yaşadıkları çocukları da kendileriyle beraber riske atarlar. Genellikle yetişkinlerin kurşuna maruz kalma nedenleri meslekidir [10]. Amerika'daki Ulusal Sağlık ve Beslenme Teftiş Kurulu'na göre kurşunsuz benzinin kullanılmaya başlanması gibi çevresel kurşun kirliliğini azaltacak politikaların uygulanması ve gerekli eğitimin verilmesi sonucunda çocuklarda kanda kurşun seviyeleri oldukça düşürülebilmektedir [10, 11]. 1970'lerde kandaki kurşun miktarının 40 µg/dl olması normal karşılanırken, günümüzde ise bu değer ortalama 2-4 µg/dl arasındadır [12].

1.1.3.4.1.Kurşun Zehirlenmesinin Sinirsel, Zihinsel ve Diğer Etkileri

Kandaki kurşun seviyesi 10 µg/dl'nin üzerine çıktığında sağlık açısından olumsuz etkiler görülmektedir [11]. 2003 yılında yapılan bir çalışmaya göre: 3-5 yaş aralığında, kandaki kurşun seviyesindeki 10 µg/dl'lik her artış IQ düzeyinin 4.6 puan gerilemesine sebep olmaktadır [13]. Aynı zamanda anlamada, sözlü ifadede ve işitme yeteneğinde anormallikler oluşabilir [10].

Kurşun vücuttaki bütün organları etkileyebilir. Sinir sistemi, böbrekler ve kemikler etkilendiği en çok bilinenlerdir; ancak kalp, karaciğer, mide-bağırsak ve üreme sistemleri de etkilenebilir. Akut zehirlenme sonrası kan kurşun seviyesi hızla artar ve sonrasında

yavaşça dengeye gelir. Kan kurşun seviyesi bir kez yükseldiğinde normal dönmesi aylar hatta yıllar alır.

Çocuklar yetişkinlere göre daha düşük miktarlardan etkilenirler ve sonuçlar yüksek seviyelerde daha belirgin olur. Akut ve yüksek oranda maruz kalma sonucunda letarji (uyuklama), nöbet, ölüm oluşabilir veya beyin, böbrekler ve kalp gibi hayati organlarda belirgin zararlar görülebilir. Kurşun merkezi ve çevresel sinir sisteminin herhangi bir bölümünü etkileyebilir; belirtiler zehirlenmenin süresine ve miktarına göre değişkenlik gösterebilirler [10]. Yetişkinlerde daha çok çevresel motor nöropatisi gelişirken çocuklarda geri döndürülemez veya ölümcül olabilecek ansefalopati görülür [14].

Hat safhada akut kurşun zehirlenmesi anemi, nöropati ve Falconi benzeri sendrom ile özdeşleştirilir. Kronik kurşun nöropatisi, hipertansiyon ve gutla sonuçlanabilecek ileri derecede interstisyel nefrite dönüşebilir. Kurşun ve kalsiyum kemik içerisinde birbirleriyle yer değiştirilebilirler; bu nedenle kurşun büyüyen kemikte kalsiyum tarafından boşaltılan yerleri doldurur. Bu durum uyluk kemiği ve kaval kemiği gibi özellikle hızla büyüyen kemiklerin metafizlerinde olur. Röntgen filmlerinde opak kurşun çizgileri görünür (Şekil 2, 3) Uzun kemiklerdeki opak kurşun çizgileri kurşun zehirlenmesi sonucu oluşur ve 70-80 µg/dl'lik kan kurşun değerini işaret eder [15]. Çalışmalar kurşun emiliminin matriksten kaynaklanan kalsiyum iyonlarının varlığında azaldığını göstermiştir [6].



Şekil 2. 3 yaşındaki bir çocuğun yuttuğu boya parçaları nedeniyle röntgen filminde gözlenen beyaz kurşun noktalanmaları [i.37]



Şekil 3. Kemiklerin kurşun nedeniyle opaklaşması [i.37]

1.1.3.4.2.Klinik Değerlendirme

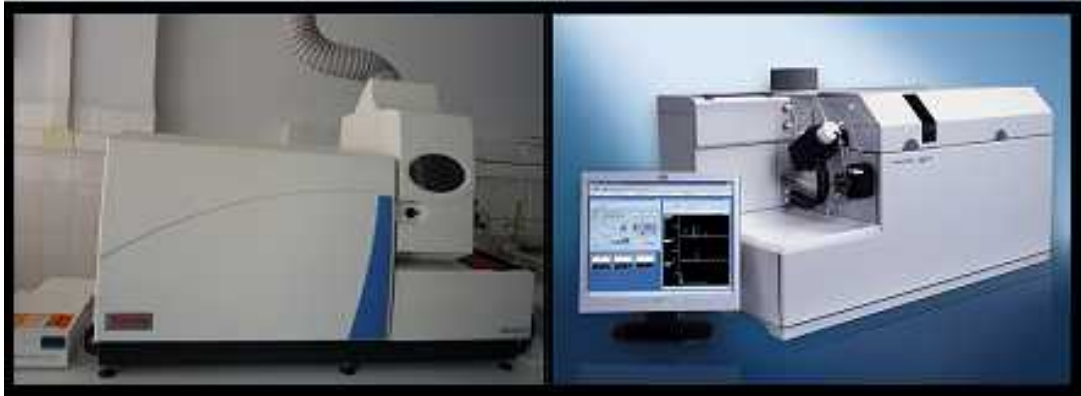
6 aylıktan 6 yaşına kadar olan bütün çocuklar olası bir kurşun zehirlenmesine karşı periyodik olarak muayene edilmelidir; çünkü birçok ocuk asemptomatiktir. Ev yaşamı, beslenme, evre ve gelişim hikayesi tam olarak bilinmelidir. Beslenmenin değerlendirilmesi önemlidir; çünkü kurşun emilimi özellikle kalsiyum ve demir eksikliği varsa yağ ağırlıklı beslenmeyle artar. Kabızlık, yorgunluk, mide bulantısı, baş ağrısı ve karın ağrısı veya rahatsız hissetmek gibi spesifik olmayan belirtiler ileride teşhiste yararlı olabilmektedir [16]. Her ne kadar kanındaki kurşun değerli yüksek olan, hamile bir kadın doğmamış çocuğuna kurşun aktarabilecek olsa da bu konuda bir tarama yapılmamaktadır [i.36].

1.1.3.4.3.Fiziksel Muayene ve Tanı Koyma

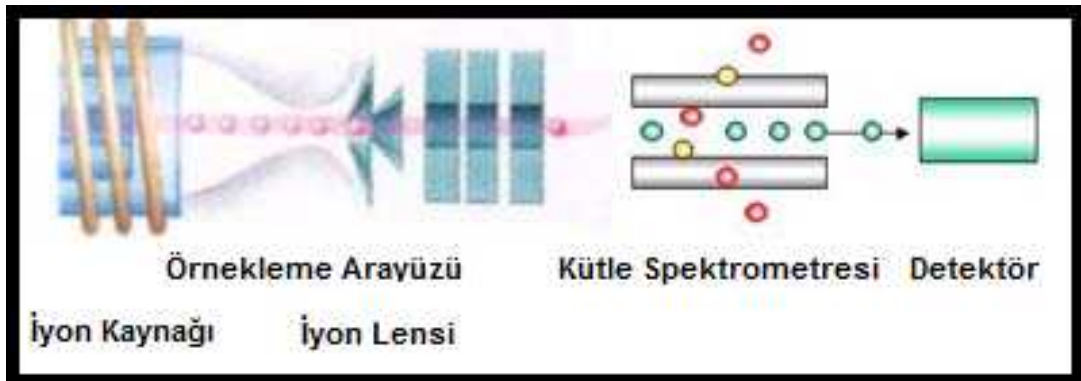
Fiziksel işaretler eksik, yzeyssel veya belirsiz olabilir. Cilt solgunluğu anemi sebebiyle olabilir ve bazı durumlarda iltihap akıntısı belirgin olabilir. Gelişim bozukluğu, duyma, konuşma kaybı ve dikkat kaybı (dikkatsizlik, tepkisizlik) de belirgin olabilir. Çocuğun hareketlilik düzeyi hiperaktif veya uyuşuk olabilir. Kronik olarak kurşuna maruz kalmak distal motor nöropatilerinde ekstansör kasların zayıflamasına ve krelen reflekslere sebebiyet verebilir. Hissetme duygusu genellikle sağlam kalır [14]. Birçok ocukta kurşun zehirlenmesi kapiler kan testiyle teşhis edilir [17].

1.2.Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ve İnorganik Analiz

ICP-MS, örneği iyonize etmek için 7000-10000°C'lık plazma oluşturan bir cihaz (ICP) ile örnek iyonlarının en küçük bölümünü bile tespit edebilmek için bir kütle analizöründen (MS) ve örnek iyonlarını ICP'den MS'e taşıyacak bir arayüzden oluşur. Plazma kaynağı gibi yüksek sıcaklıklara ulaşarak iyonlaşmayı sağlayan [18, 19] (Şekil 4,5).

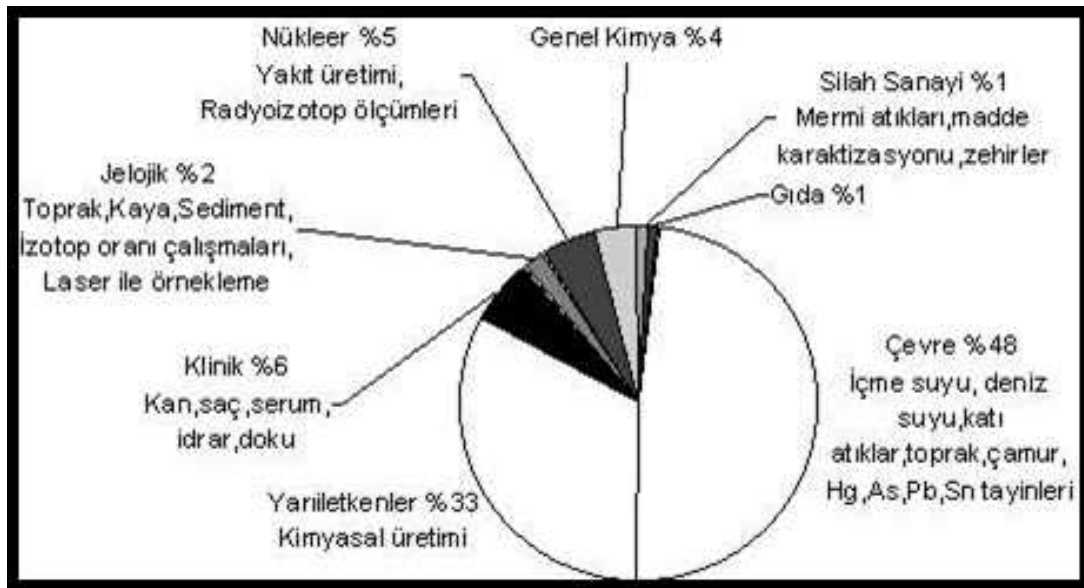


Şekil 4. Farklı markalarda ICP-MS sistemleri [i.38]



Şekil 5. ICP-MS temel şeması [i.39]

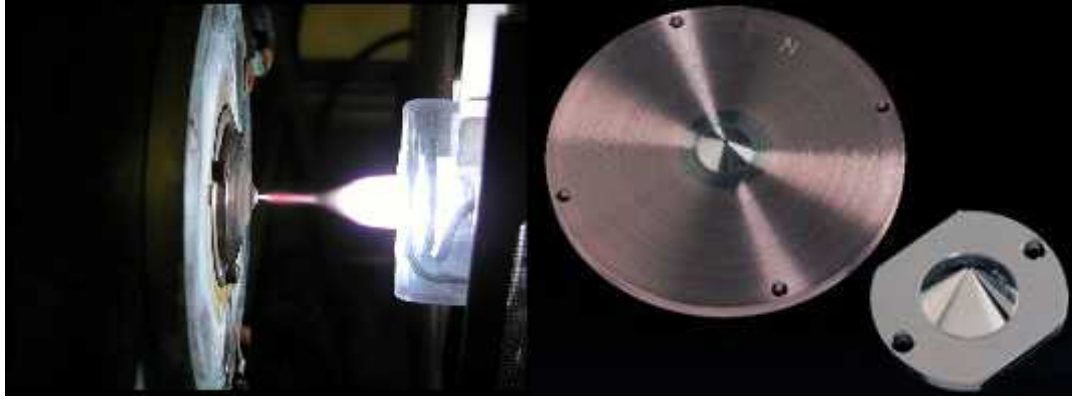
ICP-MS yöntemi, elementleri, özellikle de metalleri tayin etmek için kullanılır ve jeoloji, adli bilimler, yarı iletkenler, çevre endüstrileri gibi daha birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Şekil 6). ICP-MS periyodik tablonun çoğu elementine eşzamanlı bakarak basit bir kütle spektrumu ortaya koyar, mükemmel bir hassasiyet sergiler ve elemental derişimleri ppt seviyesinde ölçebilir [18, 19].



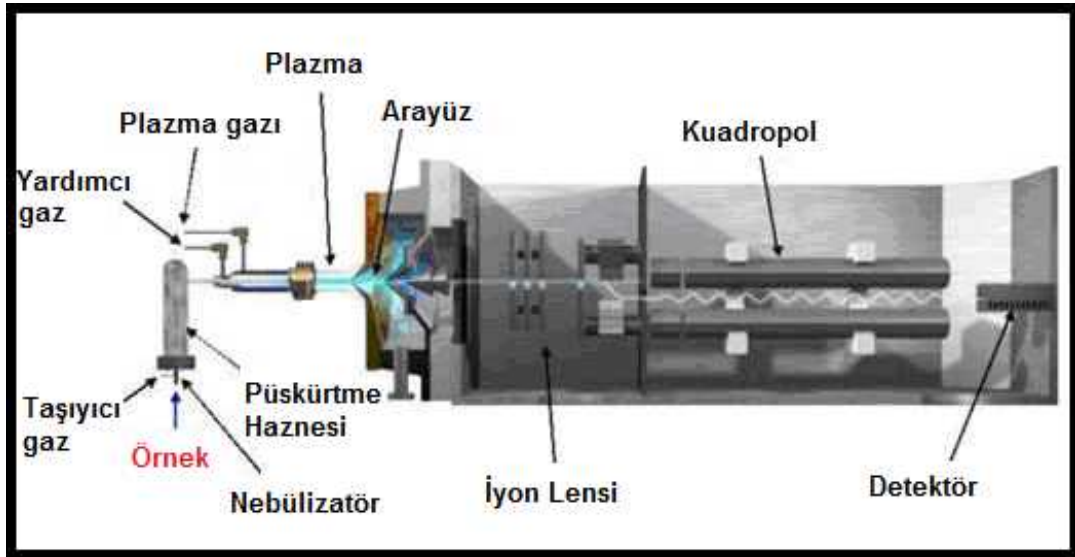
Şekil 6. ICP-MS'in kullanım alanları [i.40]

ICP-MS iyonizasyon kaynağı olarak bir argon plazması ve ICP kaynağında oluşturulan analit iyonlarını ayıracak ve ölçecek bir kütle spektrometresi kullanır. Normalde, örnek çözeltiye alınarak aerosol oluşturacak nebulizöre pompalanır. Örnek aerosölü atomize ve iyonize olacağı ICP içerisinde geçer. Sonuç olarak örnek iyonları plazmadaki atmosferik basınçtan, bir pompa sistemi yardımıyla, bir vakum odası içerisinde bulunan kütle spektrometresine taşınır. İyonlar bu arayüzde örnekleme konisi ve ön filtreleme konisi (Şekil 7) olarak bilinen iki delikten geçerek, lens sistemi sayesinde kuadropol kütle analizöre odaklanırlar. Analizör iyonları, bir elektron çoğaltıcı deteksiyon

sisteminden geçtikten sonra kütle/yük oranlarına göre ayırır. Her elemental izotop, farklı bir kütlede, örneğin içerisinde ilk bulunduğu miktarla doğru orantılı şiddette bir pik oluşturur; böylece örnek içerisindeki element derişimleri ölçülebilir [18, 20] (Şekil 8-9).

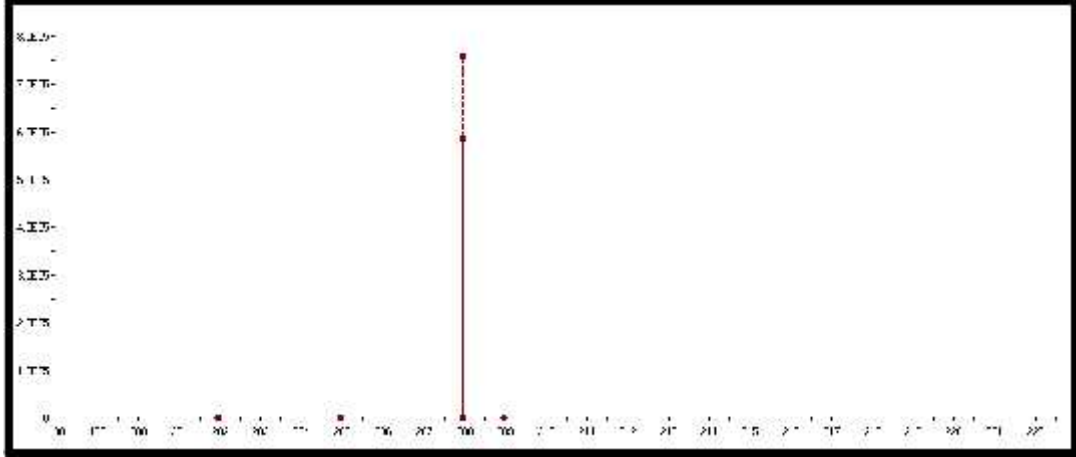


Şekil 7. Plazma oluşumu ve örnekleme konileri [i.41, i.42]



Şekil 8. ICP-MS Şeması [i.43]

ICP-MS'in, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve endüktif olarak eşleşmiş atomik emisiyon spektrometresi (ICP-AES) gibi diğer günümüz elemental analiz yöntemlerine göre daha yüksek hassaslık ve düşük tayin sınırlarına sahip olduğu kesin olmasına rağmen hala spektroskopik girişimlerden etkilenmektedir. Örneğin atomların plazmada değişik kombinasyonlarda birleşerek meydana getirdiği ArCl^+ , ArO^+ ve ClO^+ gibi poliatomik iyonlar kuadropol analizör tarafından yeterince bertaraf edilemeyen spektroskopik girişimler oluşturular. Bazı durumlarda spektroskopik girişimlere bağlı sorunların üstesinden matematiksel düzeltmeler uygulanarak gelinebilse de birçok uygulamada spektroskopik girişimleri azaltmak veya önlemek gerekebilir. Bunun için bir seçenek yüksek çözünürlüklü bir kütle spektrometresi ile çalışmak olabilir; fakat kuadropole oranla karmaşık ve pahalı bir sistem olmasının yanı sıra çok yüksek kullanıcı becerileri de ister. Ayrıca iyonları plazma kaynağından kuadropol analizöre aktarmada arayüz olarak çarpışma hücresi (collision cell technology-CCT) kullanılmasının, ICP-MS'in performansını arttırabildiği bilinmektedir. Arayüz ile kütle spektrometresi arasına yerleştirilmiş hekzapol çarpışma hücresi içerisine helyum gibi bir gaz verilir. Çarpışma hücresi içerisinde helyum atomlarıyla olan çarpışmalar sonucunda, analizöre girmeden önce poliatomik iyonların sayısı analit iyonlarına göre azatılmış olur [18, 21].



Şekil 9. Kurşunun (Pb-208) ICP-MS sisteminde verdiği cevap.

1.2.1.MW/ICP-MS

Mikrodalgada yaş yakma, örneklerin ICP-MS sistemine verilebilmesi için kullanılan ön işlemlerden birisidir. Bu çalışmalarda örnekler ICP-MS'e sıvı halde verilirler. Mikrodalgada, yüksek basınç ve sıcaklık altında asitle tepkime hızı artırılarak yaş yakma yapılır. ICP-MS'in kullanıma başlanmasından bu yana birçok uygulama için katı örneklerin kuvvetli asitlere ve ısıya maruz bırakılarak yakılması gerekmiştir; bu işlem hem zaman alır hem de zordur.

Zayıf asit ile ekstraksiyon ve yaş yakma, ICP-MS'e örnek hazırlamada tamamen ayrı yaklaşımlardır ve birbirleriyle karıştırılmamaları gereklidir; çünkü bu işlem sonucunda elde edilen ekstrakt matriksin tam bir temsilcisi değildir. Mikrodalgada yaş yakma ile bütün örnekteki elemental profil elde edilebilir [i.44].



Şekil 10. CEM Mars 5 Mikrodalga yaş yakma sistemi [i.45, i.46]

1.2.2.LA-ICP-MS

Gray tarafından 1985 yılında gerçekleştirilen ilk LA-ICP-MS uygulaması katı örneklerin doğrudan analizlerinde hem nitel hem nicel olarak son yıllardaki en gelişmiş uygulamalardan biri olmuştur [22]. İlk olarak 1990'ların ortalarında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [i.44]. Çevre, sağlık, adli bilimler gibi birçok önemli alanda rutin olarak kullanılabilir bir teknolojidir [23]. LA-ICP-MS katı örneklerin analizlerinde doğrudan kullanılabilir. Uygulamalar jeolojik ve biyolojik örnekler ile cam, çelik, alaşımlar ve değerli metaller gibi daha birçok örnek matrisinin analizini kapsar [24-32]. Uygulama alanına göre, nicel analiz yöntemlerinde değişik yaklaşımlar geliştirilmiştir [33-39]. Herhangi bir katı örnek doğrudan buhar fazı bileşenlerine dönüştürülebilir (buhar ve parçacıklar), örnek boyutu önemli değildir; örnek hazırlama aşaması yoktur; sarf malzemesi veya çözeltiler harcanmaz ve alansal karakterizasyon yararlarından sadece birkaçıdır. Katı maddeden koparılan madde miktarı ve onun gaz fazındaki bileşimi (buhar ve parçacıklar) lazer ve örnek özelliklerine son derece bağlıdır.

Kalibrasyon için elde bulunması, hatta üretilmesi zor; matrisle uyumlu standartlar gereklidir. Kimyasal analiz için LA daha önce birçok makalede incelenmiştir [23, 40-48].

Bu yöntem laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) ile lazer aşındırmalı endüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (LA-ICP-OES) ile ilgili çalışmalardan yararlanılarak oluşturulmuştur [23, 45]. En başından beri “hızlı”, “ucuz”, “kullanımı kolay”, “mikro ölçekli”, “eser element”, “neredeyse zarar vermeyen”, “örnek hazırlaması olmayan” ve “nicel analiz” gibi anahtar kelimeler LA-ICP-MS’e yakıştırılmıştır. Bu yöntemin ana ilkesi ve üstünlükleri son yirmi yıldır değişmemiştir. Hava geçirmez bir hücre içerisindeki örneğin yüzeyine bir lazer ışını gönderilir. Lazer ışınıyla örneğin etkileşimi, taşıyıcı bir gaz yardımıyla ICP içerisine parçacık ve/veya buhar taşınmasını sağlar. ICP içerisinde üretilen iyonlar vakum arayüzü sayesinde seçilerek çeşitli kütle analizörleri ve değişik detektör sistemleri tarafından analiz edilir [49].

Gray’in ilk çalışmasının ardından bu yöntemin en önemli sorunları olan analiz sırasında sinyal cevabında örneğe bağlı olmayan değişikliklerin gözlenmesi, referans materyallerin eksikliği bu yöntemin sınırları olarak görüldü. Bu durum yukarıda sözü geçen “nicel analiz” gibi bazı terimlerin silinmesine neden oldu. 1991 yılında Jackson ve arkadaşlarının [24] yayınladığı ve dönüm noktası kabul edilen bir raporda, ticari bir marka tarafından üretilmemiş bir lazer aşındırma sistemi ile matrisle uyumlu olmayan bir kalibrasyon grafiği kullanılarak incelenen minerallerin içerisindeki bir dizi elementin nicel analiz sonuçları bulunmaktaydı. Doksanların başlarındaki çalışmalar, eğer UV lazerler kullanılırsa lazer-örnek etkileşiminin matrisle daha az bağımlı olduğunu gösterdi. Böylece LA-ICP-MS için bütün uygun UV lazer dalgaboylarının kullanıldığı çalışmalara

başlandı. Bu durum yeni uygulamalara olanak sağladı. Lazer teknolojisindeki ilerlemelerin yanı sıra, ICP-MS sistemindeki gelişmelerden yüksek hassasiyet, daha geniş alana yayılan doğrusallık ve sonuç elde etmede artan hız, lazer aşındırma ile ana ve eser elementlerin tek seferde aynı anda ölçülmesine olanak verdi [50, 52].

Lazer şartlarını değiştirmek analitik özellikleri doğrudan etkilemektedir [52]. Taşıma verimliliği taşıyıcı gaza [53] ve dalgaboyuna [54] bağlıdır; fakat taşıyıcı sistemden pek etkilenmez [55]. Sıvı nebulizasyonda, plazmaya giren aerosolün miktarı standartların veya örneklerin girişi sırasında kayda değer ölçüde değişmeyecektir. Tersine, örnek ve standartların lazer aşındırılması sırasında değişik kütlelerde ve/veya değişik boyutlarda parçacıklar ICP'ye ulaşabilir. ICP'nin uyarılma özellikleri aşındırılan bu kütle değişikliklerinden etkilenebilir [56-59]. Lazerin güç yoğunluğu ICP'ye giren madde miktarını belirgin bir şekilde değiştirmek için kullanılabilir [60]. Atomik ve moleküler buhara ek olarak, LA mikrometre boyutunda parçacıklar üretir. Parçacıkların sayısı ve boyutlarının dağılımı lazerin çarpma süresine, dalgaboyuna, akıcılığına, ortam gazına, ortamdaki basınca ve örneğin fiziksel özelliklerine bağlıdır [23].

Bir örnek, hazneye yerleştirildikten sonra monitörden analiz için yüzeyinden bir nokta seçilir, daha sonra uygun örnek yüksekliğine göre otomatik odaklama sistemi kullanılarak ayarlama yapılır ve analiz parametreleri lazeri kontrol eden program vasıtasıyla düzenlenir. Tayin limitleri $3s/S$ şeklinde hesaplanır (s = gürültünün standart sapması, S = hassasiyet). Gürültünün standart sapmasını hesaplamak için, örnek girişi kapatılarak lazer çalışırken saf argon gazı geçirilir. Bütün katı örnekler için çok yüksek bir hassasiyet söz konusu olduğundan bunların kör örnek olarak kullanılmaları zordur. En

iyi yaklaşım kör örnek olarak gaz kullanmaktır. Örnekler üzerindeki küçük delikler gibi pürüzler nedeniyle odak noktası ve lazer ışınının çapı bir noktadan diğerine değişkenlik gösterebilir [61].

Analit derişimi ile sinyal yoğunluğu arasında çizilen kalibrasyon grafiği ICP-AES ve ICP-MS'teki kimyasal analizler için temel oluşturur [23, 44-47, 61]. Bunun için matrikse uyumlu katı standartlar genellikle LA işlemleri ile ICP sonucunu kalibre etmek için kullanılırlar. Birçok durumda, katı standartlar bulunmadığından başka kalibrasyon şekilleri de kullanılabilir [62].



Şekil 11. Lazer aşındırma sistemi

2.GEREÇ VE YÖNTEM

2.1.Çalışmada Kullanılan Gereçler ve Kimyasallar

2.1.1.Çalışmada Kullanılan Gereçler

- ICP-MS Sistemi, Thermo Scientific X-Series 2

Kullanılan Yazılım: Thermo Plasma Lab

- Lazer Aşındırma Sistemi, New Wave Research UP-213

Kullanılan Yazılım: Merchantek Meo Laser, Laser Ablation system program

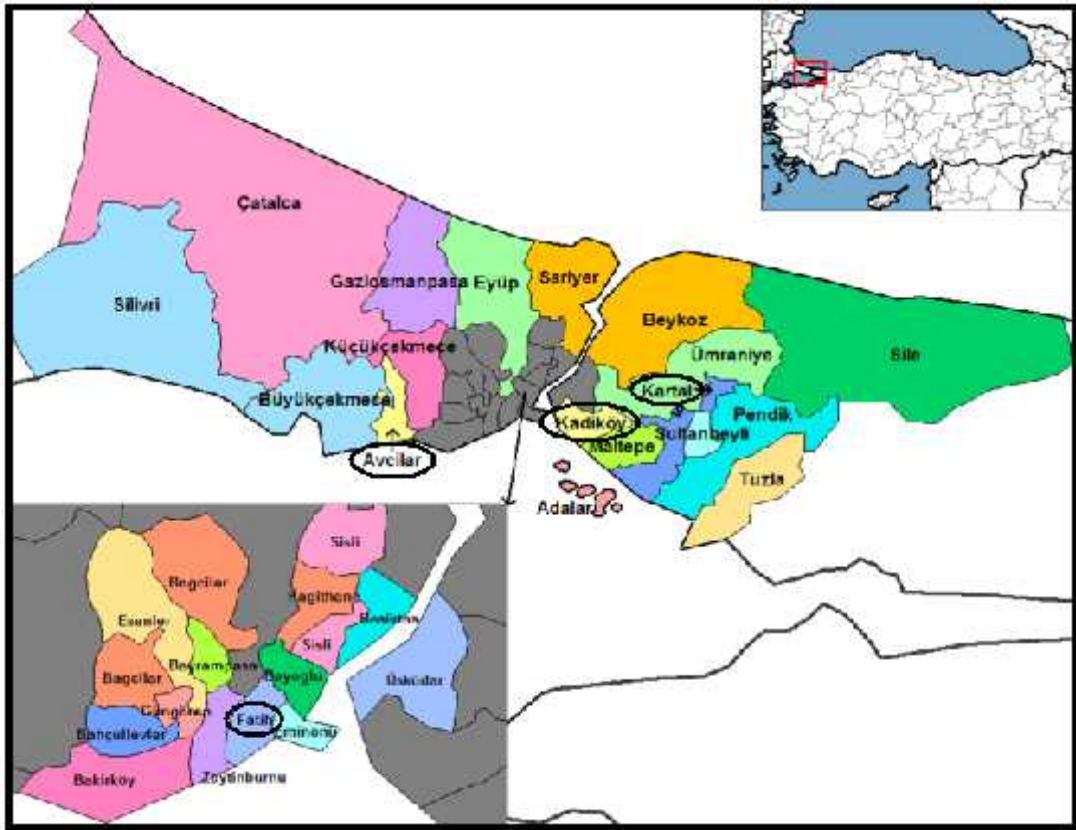
- Mikrodalga Yaş Yakma Sistemi, CEM Mars 5 Version 194A05
- Saf su cihazı, Millipore Direct-Q UV-S with pump
- Hassas Terazı, Precisa
- Santrifüj cihazı, Hettich
- Otomatik pipet, Eppendorf (20-200 µl, 10 ml, 1 ml) ve uçları
- PFTE Balonjoje (50 ml, 100 ml, 1000 ml)
- Çeker ocak, Başaran
- Buzdolabı (+4°C), Arçelik
- Etüv, Thermal
- Vorteks, IKA Yellow Line
- Kapaklı PFTE santrifüj tüpleri (50 ml)
- PFTE deney tüpleri (15 ml)
- Paslanmaz çelik neşter
- Pasteur pipet

2.1.2.Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

- NIST SRM 2582 Powdered Paint
- CRM ERM-EC681k
- % 65 HNO₃ Merck Suprapur[®] (1.00441.1000)
- % 35 H₂O₂ Merck Medical Extra Pure (1.08600)
- Aseton, Merck EMPROVE[®] (1.00013.2500)
- Absolute Grade NIST Traceable ARM 1000 ppm Gallium in %2 HNO₃
- Absolute Grade NIST Traceable ARM 1000 ppm Indium in %2 HNO₃
- High Purity Standards 1000±3 µg/ml Chromium in %2 HNO₃
- High Purity Standards 1000±3 µg/ml Lead in %2 HNO₃
- High Purity Standards Tuning Solution 10±0,5 µg/ml Al, Ba, Be, Bi, Ce, Co, In, Pb, Mg, Ni, V, Y in %2 HNO₃ Cat # ICP-MS-TS-4
- High Purity Standards 10±0,5 µg/ml Li, Be, B, Na, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, La, Eu, Ho, Vb, Tl, Pb, Bi, Th, U in %2 HNO₃
- Destile deiyonize su

2.2.Örnek Seçimi

Deneysel olarak kullanılan örnekler İstanbul'daki dört ayrı semt pazarından alındı (Şekil 12). İstanbul'un her iki yakasındaki ikişer pazar coğrafi olarak birbirlerinden uzak bölgelerde seçildi. Her pazardan üzerinde kazınabilir kaplama boya bulunan 0-12 yaşa uygun 10'ar tekstil ürünü alındı. Bu on örnek pazar içerisinde en az üç ayrı tezgahtan temin edildi. Bu ürünler üzerinde yeterli miktardaki tüm renklere kurşun miktarı tayini yapıldı. Sonuç olarak 4 farklı semt pazarındaki en az 12 ayrı tezgahtan alınan, rastgele 40 tekstil ürünündeki 198 ayrı renkteki kaplama boyanın kurşun tayinleri yapıldı.



Şekil 12. Örneklerin alındığı pazarların semtleri [i.47]

Örneklerin üzerlerindeki boyaların kazınabilir olmasına ve çocuklar için üretilmiş (0-12 yaş) olmalarına dikkat edildi. Birbirine benzemeyen ürünler seçilmeye çalışıldı (Şekil 13).



Şekil 13. Analizi yapılan tekstil ürünlerinden örnekler

2.3.Örneklerin Çalışılması

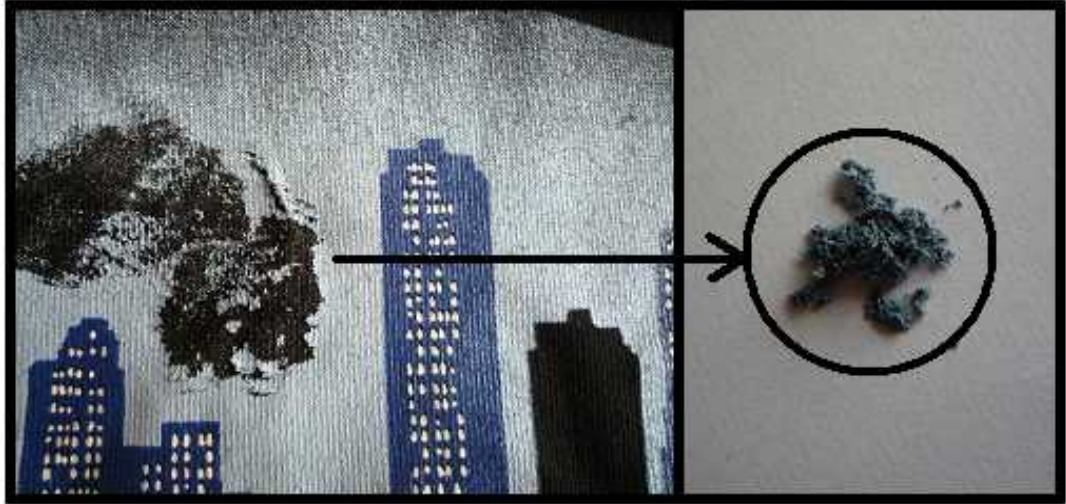
Deneyler süresince, tekstil ürünlerindeki kaplama boyaların kurşun miktarlarının tayininde ICP-MS sistemi kullanıldı. Örneklerin sisteme verilebilecek hale getirilebilmeleri için ayrıca; hem mikrodalga fırında (MW/ICP-MS) asitle yağ yakma yönteminden, hem de lazer aşındırma sisteminden (LA-ICP-MS) yararlandı. Her iki yöntem birbiriyle karşılaştırılarak; olumlu ve olumsuz yönleri incelendi. Her iki yöntemde de serifikalı referans materyallerle çalışıldı.

2.3.1.MW / ICP-MS Sistemi ile Örneklerin Analiz

Bu sistemde, katı örneklerin asit ortamda mikrodalga fırında yüksek sıcaklık ve basınç altında çözülmesi, sıvı bir hale geçmesi sağlanır. Böylece örnekler ICP-MS sistemine sıvı halde yollanırlar. Bu ön işlemin ana nedeni organik maddelerin ve küçük parçacıkların ICP-MS sistemine gitmesini engellemektir.



2.3.1.1. MW / ICP-MS Sistemi ile Analiz için Örneklerin Hazırlanması

Bunun için öncelikle tekstil ürünlerinin üzerindeki kaplama boyalar birkaç damla aseton ile gevşetildi ve boya, paslanmaz çelik bir neşter yardımıyla kumaş üzerinden kazındı (Şekil 14). Kazınan boyalar 0.02-0.1 g aralığında tartıldıktan sonra olabildiğince küçük parçalara ayrılarak mikrodalga fırının özel teflon kaplarına kondu (Şekil 15). Kör örnek olarak mikrodalga kaplarından birine aynı miktarlarda küçük parçalar halinde kesilmiş kaplamasız kumaş, diğer birine de geri kazınımı görmek için bilinen miktarda kurşun standart çözeltisi kondu. Ayrıca referans materyaller de örneklerle aynı işlemlere tabii tutuldular. Sertifikalı referans materyal olarak NIST SRM 2582 Lead in Powdered Paint ve Certified Reference Materials ERM-EC681k kullanıldı (Tablo 2). Teflon kapların içine 10 ml %65 HNO₃ ve 1-2 ml %35 H₂O₂ eklendi ve hepsi uygun şekilde kapatıldı. Bu kimyasalların değişik miktarlarıyla da denemeler yapılsa da çözme işlemi için en uygun bileşimin yukarıdaki gibi olduğu görüldü (Şekil 15).



Şekil 14. Kumaş üzerindeki kaplama boyaların kazınmış hali

Tablo 2. MW/ICP-MS sisteminde kullanılan serifikalı referans materyaller

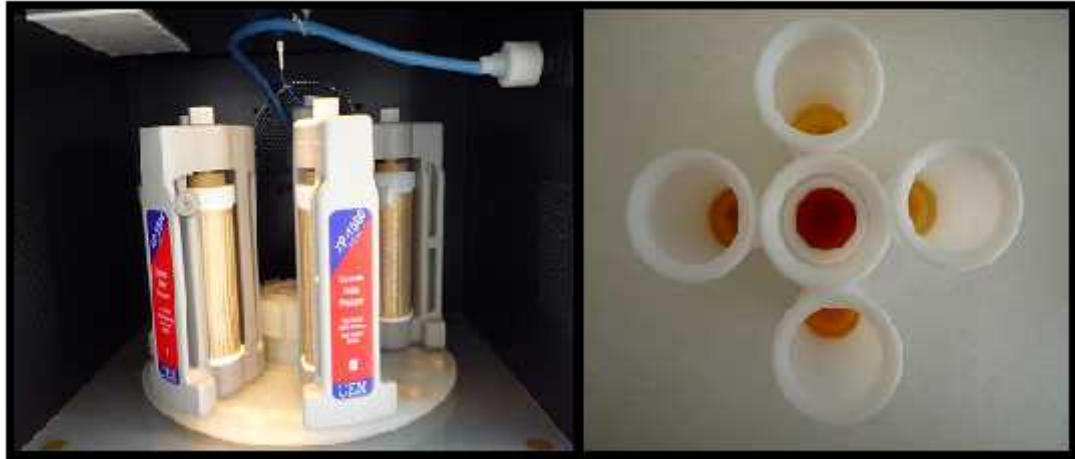
Kullanılan Referans Materyal	Matriks	Kurşun (Pb) içeriği (mg/kg)	Resim
Certified Reference Materials ERM-EC681k	Polietilen	98.0 ± 6	
NIST SRM 2582	Toz boya	208.8 ± 4.9	



Şekil 15. Teflon mikrodalga kaplarının hazırlanması

2.3.1.2.Örneklerin Mikrodalga Yaş Yakma Sisteminde Asitle Parçalanması

Mikrodalga programı 10 dakikada 300 psi basınca ve 230°C sıcaklığa çıkararak 15 dakika bu değerlerde kalacak şekilde yazıldı. Program, yaklaşık 5 dakikalık soğuma süresi ile birlikte toplam yarım saat sürdü. Teflon kaplar soğuduktan sonra açıldı; böylece örnekler içerisindeki organik yapıların yanması ve sadece inorganik kısmın sıvının içinde çözünmesi sağlandı (Şekil 16). Tamamen soğuyan örnekler deiyonize destile su ile 25 ml'ye seyreltildi. Çözeltilerin içerisinde kalabilecek partiküller olabileceği düşünülerek örnekler 4000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj edildi. Üstteki çözeltiden 1 ml alınarak deiyonize destile su ve 2 ppm'lik iç standarttan (In, Ga) 100 µl ile 10 ml'ye tamamlanan örneklerin HNO₃ içerikleri hacimce %2 oldu ve seyreltme katsayısı 250 oldu.



Şekil 16. Mikrodalga sisteminden çıkan çözünmüş örnekler



Şekil 17. Sıvı örnekler için ICP-MS girişi. Solda otomatik örnekleyici, sağda nebulizatör ve püskürtme haznesi

2.3.1.3.Örneklerin ICP-MS Sisteminde Analizi ve Sonuçların Hesaplanması

1000 ppm element standartlarından %2'lik HNO₃ ile 10 ppm ara stok çözeltisi yapıldı, bundan da tekrar %2'lik HNO₃ ile 0, 1, 2, 5, 10, 50, 100 ppb derişimlerinde kalibrasyon çözeltileri hazırlandı. Sistemin sıvı girişi için gereken nebulizatör ve püskürtme odasından oluşan sistem ile bağlantısı kurulduktan sonra argon gazı, ICP-MS soğutucu sistemleri kontrol edilerek plazma alevi yakıldı (Şekil 17). Gerekli ayarlar yapıp 0-100 ppb aralığında hazırlanan kalibrasyon çözeltileri; daha sonra ise mikrodalgadan çıkarılarak hazırlanan örnek ve referans çözeltileri cihaza verildi. Kalibrasyon grafiği en az 4 noktalı olmalı ve r en az 0,999 olmalıdır.

ICP-MS'ten alınan sonuçların hesaplanması:

$$\frac{\text{ICP-MS Sonucu (ppb)} \times \text{Seyreltme Katsayısı (ml)}}{\text{Numune Tartımı (g)} \times 1000} = \text{Sonuç (ppm)}$$

2.3.2. LA-ICP-MS Sistemi ile Örneklerin Analizi

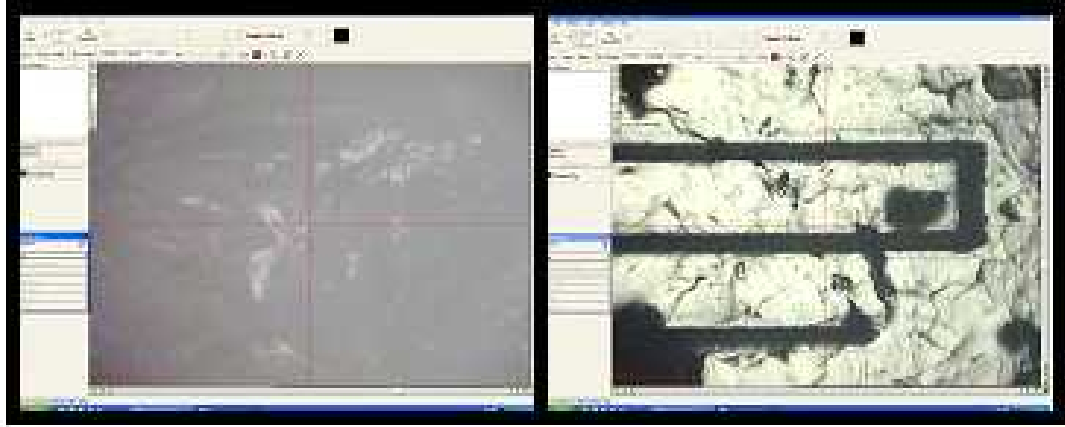
2.3.2.1.LA-ICP-MS Sistemi ile Analiz için Örneklerin Hazırlanması

Bu sistemde, örneklere kimyasal bir ön işlem uygulanmadı. Yaklaşık 0.5 cm x 0.5 cm boyutlarında kareler halinde kesilen kumaş üzerindeki kaplama boyalar, siyanoakrilat bazlı bir yapıştırıcı yardımıyla lazer aşındırma cihazının haznesine uygun olarak kesilmiş bir lam üzerine yapıştırıldı (Şekil.18).



Şekil 18. 0.5 cmx 0.5 cm büyüklüğündeki örneklerin lazer aşındırma haznesine yerleştirilmesi (solda) ve lazer aşındırma cihazının vakum hücresi (sağda)

Kalibrasyon grafiği çizmek ve deney şartlarını kontrol etmek için kullanılacak referans materyaller de bu lamlar üzerine yerleştirildi. İşleme sokulacak her referans materyal veya örnek lazer aşındırma cihazının mikroskopuna bağlı bilgisayar ekranından koordinatlar verilerek örnek listesine kaydedildi ve gerekli ayarlar yapıldı (Şekil 19).


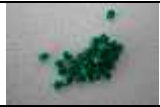



Şekil 19. Lazer aşındırma cihazının mikroskobuna bağlı bilgisayar ekranından örneklerin görünüşü. Sağda lazerle aşındırılmış bir yüzey görülmekte

2.3.2.2. LA-ICP-MS Sistemi için Kalibrasyon Grafikleri

Kalibrasyon grafikleri çizilirken üç ayrı matrikste bulunan kurşun referans materyalleri ve kör örnek olarak siyanoakrilat kullanılmıştır. Siyanoakrilatın kurşun içeriği deneye başlamadan önce test edilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0-200 ppm aralığında çizilmiştir (Tablo 3).

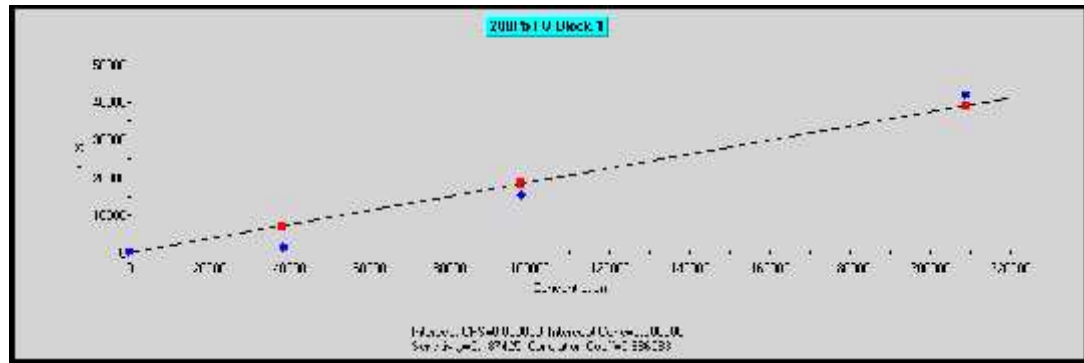
Tablo 3. LA-ICP-MS için kalibrasyon grafiği çizmekte kullanılan sertifikalı kurşun referans materyalleri

Kullanılan Ürün	Matriks	Kurşun (Pb) içeriği (mg/kg)	Resim
Kör örnek	Siyanoakrilat	0	-
NIST SRM 612 (3mm Wafer)	Cam	38.5	
Certified Reference Materials ERM-EC681k	Polietilen	98.0 ± 6	
NIST SRM 2582	Toz boya (Pellet haline getirildi)	208.8 ± 4.9	

Öncelikle kalibrasyon noktası olarak seçilen her materyale aynı koşullarda lazer ışını yollandı (Tablo 4). Böylece her matriksin lazerle etkileşmesinin birbirlerinden farkları gözlemlendi. Öngörülen şekilde, orta nokta olarak kullanılan plastik sertifikalı referans materyal grafik eğrisinde çok sapma göstermedi. Hem en düşük konsantrasyonlu referans materyal olan hem de diğer referans materyallere göre daha stabil olan cam ise kalibrasyon eğrisinin oldukça altında kaldı. Bu durumun tam tersi ise en az stabil olan ve en yüksek kurşun konsantrasyonuna sahip pellet yapılmış toz boyada gözlemlendi (Şekil 20).

Tablo 4. İlk deneyde her matrikse aynı koşullarda yollanan lazer ışınının özellikleri

	Derinlik (μm)	Frekans (Hz)	Nokta Boyutu (μm)	Tarama Hızı ($\mu\text{m/s}$)
Siyanoakrilat	10	10	75	70
Cam	10	10	75	70
Plastik	10	10	75	70
Toz boya (pellet)	10	10	75	70

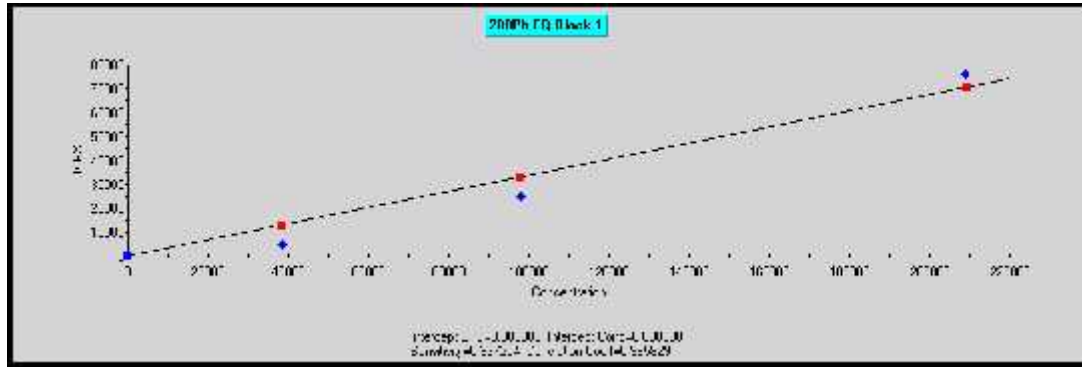


Şekil 20. Her matrikse aynı koşullarda lazer ışını yollandığında elde edilen grafik (Kırmızı kareler kalibrasyon grafiğinde olması gereken noktaları gösterirken, mavi noktalar ölçülen değerleri belirtmektedir)

İkinci aşamada orta nokta sabit tutularak düşük konsantrasyonlu cam referans materyale yollanan lazer ışını görece güçlendirilmiş; yüksek konsantrasyondaki referans materyale yollanan ışın ise görece zayıflatılmıştır (Tablo 5). Böylece referans noktalarının kalibrasyon grafiğinde doğru değerlerine yaklaşmaları sağlandı (Şekil 21).

Tablo 5. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-I

	Derinlik (μm)	Frekans (Hz)	Nokta Boyutu (μm)	Tarama Hızı ($\mu\text{m/s}$)
Siyanoakrilat	10	10	75	70
Cam	10	20	10	70
Plastik	10	10	75	70
Toz boya (pellet)	3	5	100	70

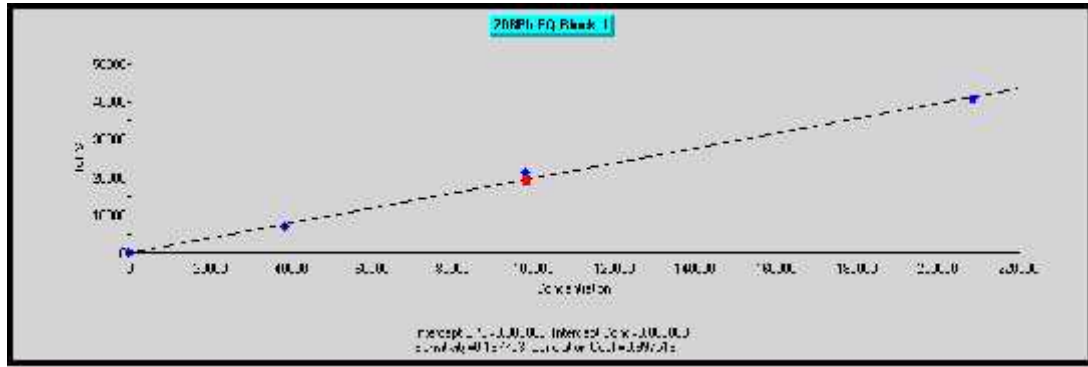


Şekil 21. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-I (Kırmızı kareler kalibrasyon grafiğinde olması gereken noktaları gösterirken, mavi noktalar ölçülen değerleri belirtmektedir)

Bu işlem bütün referans materyaller olmaları gereken noktalara gelene kadar tekrar edildi (Tablo 6, 7; Şekil 22, 23).

Tablo 6. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-II

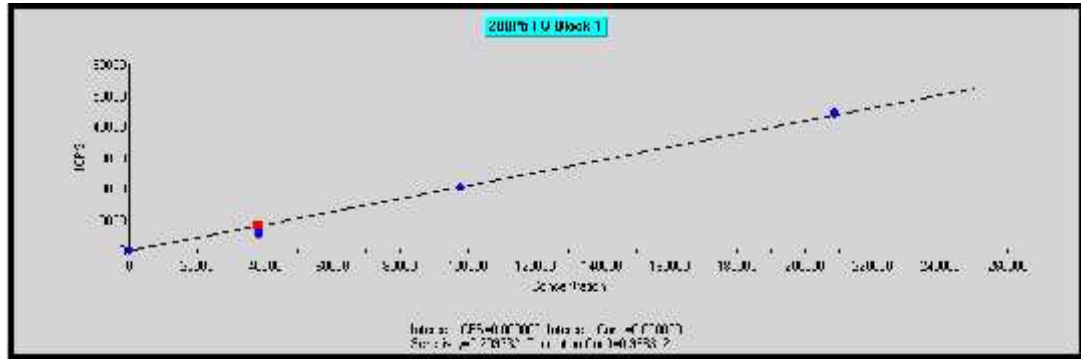
	Derinlik (μm)	Frekans (Hz)	Nokta Boyutu (μm)	Tarama Hızı ($\mu\text{m/s}$)
Siyanoakrilat	10	10	75	70
Cam	20	20	10	70
Plastik	10	10	75	70
Toz boya (pellet)	0	5	100	70



Şekil 22. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-II (Kırmızı kareler kalibrasyon grafiğinde olması gereken noktaları gösterirken, mavi noktalar ölçülen değerleri belirtmektedir)

Tablo 7. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-III

	Derinlik (μm)	Frekans (Hz)	Nokta Boyutu (μm)	Tarama Hızı ($\mu\text{m/s}$)
Siyanoakrilat	10	10	75	70
Cam	20	20	50	70
Plastik	10	10	75	70
Toz boya (pellet)	0	5	100	70

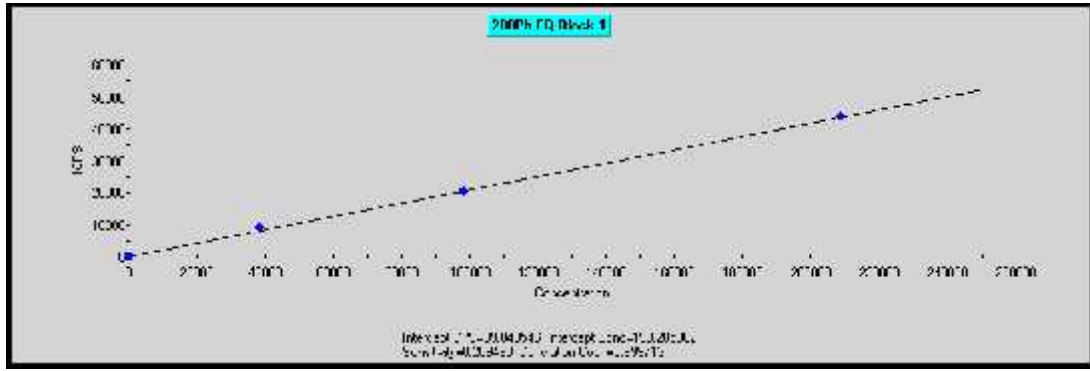


Şekil 23. Lazer özelliklerinin değiştirilmesi-III (Kırmızı kareler kalibrasyon grafiğinde olması gereken noktaları gösterirken, mavi noktalar ölçülen değerleri belirtmektedir)

Son olarak, lazer koşulları kalibrasyon grafiğinin korelasyon katsayısı en az 0.999 olana kadar değiştirilmeye devam edilir (Tablo 8). Bu ayarlamalar sonucunda elde edilen grafik LA-ICP-MS sisteminde kalibrasyon grafiği olarak kullanılmaya hazırdır (Şekil 24). Burada gösterilen değerler farklı zamanlardaki ortam koşullarına, plazma şartlarına vs. değişebilir; bu sebeple her deneye başlarken bu değerler başlangıç değerleri olarak alınıp optimizasyon yapılması gerekir.

Tablo 8. Kalibrasyon grafiğinin optimizasyonu için yapılan son değişiklikler

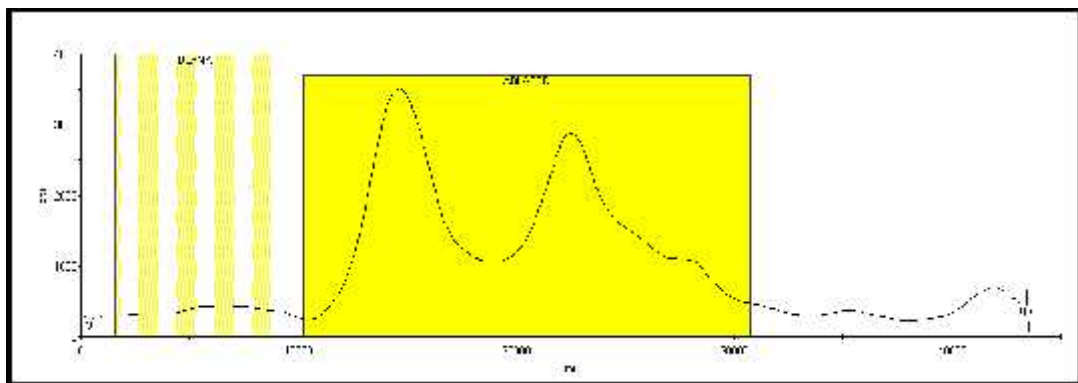
	Derinlik (μm)	Frekans (Hz)	Nokta Boyutu (μm)	Tarama Hızı ($\mu\text{m/s}$)
Siyanoakrilat	10	10	75	70
Cam	20	20	50	250
Plastik	10	10	75	70
Toz boya (pellet)	0	5	100	70

**Şekil 24.** Korelasyon katsayısı 0.999'dan büyük olan kalibrasyon grafiğine bir örnek

2.3.2.3.LA-ICP-MS Sisteminde Sonuç

Lazer aşındırma sisteminde, kumaş üzerindeki kaplama boyalar en çok plastik matriksindeki referans materyalle (Certified Reference Materials ERM-EC681k) uyum gösterdiği için örneklerin lazer aşındırma koşulları bu referans materyalle aynı seçildi. Kontrol olarak, referans materyaller ve daha önceden MW/ICP-MS sistemi kullanılarak kurşun değerleri öğrenilen örnekler kullanıldı. MW/ICP-MS sisteminin aksine LA-ICP-MS analizlerinde sonuca ulaşmak için hesap yapmaya gerek yoktur. Bu deneyde sonuçlar ppm mertebesinde değerlendirildiğinden, 0-200 ppm aralığında çizilen kalibrasyon grafiğine göre okunan örneklerin ICP-MS sonuçları doğrudan kullanıldı.

Örnekler ardı ardına okunurken kirlilik oluşmaması için her analiz arasında argon geçişi olur. Lazer aşındırma işlemi başladığında ilk önce bu argon geçişi örnek grafiğine kör örnek gibi yansır; ardından eğer test edilen materyal kurşun içeriyorsa sinyalde artış gözlenir. Lazer aşındırma sırasında elde edilen değerlerden bu ilk değeri çıkarmak doğru bir yaklaşım olacaktır (Şekil 25).



Şekil 25. Örnek analizinden önce argon gazının geçişi

3.BULGULAR

Tablo 9. Aynı örneklerin MW/ ICP-MS sonuçlarıyla LA-ICP-MS sonuçlarının karşılaştırılması

	Tartım	Seyreltme Faktörü	MW/ICP-MS Pb Ölçümü (ppb)	MW/ICP-MS Pb Sonucu (ppm)	LA Sonucu Pb (ppm)
06.04.2011 tarihli MW/ICP-MS çalışmasının LA-ICP-MS sonuçlarıyla karşılaştırılması					
01-01 Mavi	0,0763	250	1,780	< 10	< 10
01-01 Turuncu	0,0447	250	5,364	30,0	12,6
01-01 Lacivert	0,0695	250	7,098	25,5	22,3
01-01 Bej	0,0504	250	0,885	< 10	< 10
01-03 Beyaz	0,0472	250	0,528	< 10	< 10
01-03 Sarı	0,0622	250	0,411	< 10	< 10
01-04 Yeşil	0,0763	250	18,63	61,0	58,0
01-04 Siyah	0,0606	250	0,585	< 10	<10
01-04 Gri	0,0463	250	0,807	< 10	<10
NIST SRM 2582	0,0697	250	52,55	188,5	
BLANK 1	0,0462	250	0,254	1,374	
29.06.2011 tarihli MW/ICP-MS çalışmasının LA-ICP-MS sonuçlarıyla karşılaştırılması					
01-06 Kırmızı	0,0985	250	102,8	260,9	185,4
02-01 Kırmızı	0,0639	250	67,30	263,3	293,0
02-02 Sarı	0,043	250	8,875	51,6	64,0
02-02 Kırmızı	0,0508	250	28,30	139,3	125,0
02-02 Ten rengi	0,0774	250	56,70	183,1	157,0
01-07 Sarı	0,0984	250	606,1	1540,0	274,2
04-10 Sarı	0,0236	250	135,2	1432,0	1815,0
04-10 Ten rengi	0,021	250	7,900	94,0	150,5
NIST SRM 2582	0,0468	250	39,24	209,6	
Plastik CRM	0,0679	250	27,30	101,3	
BLANK 2	0,0963	250	4,800	12,5	

Tablo 10. MW/ICP-MS krom sonuçlarının, kurşun sonuçları üzerinden hesaplanan teorik sonuçlarla karşılaştırılması (Bkz. 62. Sayfa)

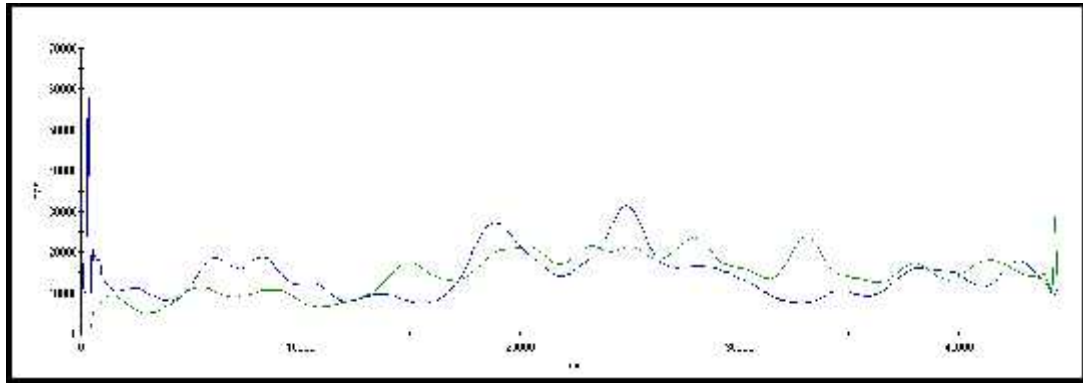
	DeneySEL Cr Sonucu (ppm)	Teorik Cr Sonucu (Pb Sonucu/4) (ppm)
01-01 Mavi	<5	<5
01-01 Turuncu	11,09	7,5
01-01 Lacivert	9,669	6,383
01-01 Bej	<5	<5
01-03 Beyaz	5,471	<5
01-03 Sarı	5,474	<5
01-04 Yeşil	10,967	15,26
01-04 Siyah	<5	<5
01-04 Gri	<5	<5
BLANK 1	<5	<5
01-06 Kırmızı	35,25	65,22
02-01 Kırmızı	51,1	65,83
02-02 Sarı	11,8	12,9
02-02 Kırmızı	29,44	34,83
02-02 Ten rengi	32,69	45,78
01-07 Sarı	240,6	385
04-10 Sarı	220,8	358
04-10 Ten rengi	21,64	23,5
BLANK 2	<5	<5

Tablo 11. 90 ppm kurşun sınırını aşan renklerin pazarlara göre dağılımı ve 90 ppm'e oranları

Renk	Pb Değeri (ppm)	90 ppm sınıra oranı	Pazar
0105-Sarı	124,8	x1,39	Kadıköy, Salı Pazarı
0105-Turuncu	509	x5,7	
0105-Yeşil	262,8	x2,92	
0105-Kahverengi	261,5	x2,91	
0106-Kırmızı	260,9	x2,9	
0106-Yeşil	679	x7,5	
0107-Sarı	1540	x17,1	
0108-Sarı	579	x6,4	
0201-Sarı	1192	13,2	Fatih, Çarşamba Pazarı
0201-Kırmızı	263,3	3,26	
0201-Yeşil	181,8	x2,02	
0202-Ten rengi	183,1	x2,03	
0202-Kırmızı	139,3	x1,55	
0203-Turuncu	988,1	x11,0	
0301-Sarı	4930	x54,8	Kartal, Cuma Pazarı
0301-Kırmızı	6400	x71,1	
0304-Ten rengi	402,3	x4,47	
0307-Turuncu	5630	x62,6	
0307-Kahverengi	6661	x74,0	
0310-Ten rengi	1343	x14,9	
0310-Sarı	25910	x287,9	
0401-Ten rengi	165,7	x1,84	Avcılar, Cuma Pazarı
0401-Sarı	2921	x32,5	
0405-Sarı	2665	x29,6	
0406-Ten rengi	173,7	x1,93	
0406-Sarı	1226	x13,6	
0410-Ten rengi	150,5	x1,83	
0410-Sarı	1815	x20,2	

Tablo 12. 90 ppm kurşun sınırının üzerinde çıkan renklerin dağılımı

	90 ppm Pb sınırı aşan renk sayısı	Toplam renk sayısı	90 ppm Pb sınırı aşan renk yüzdesi
Bej	0	3	%0
Mavi.Lacivert	0	29	%0
Turuncu	3	8	%37,5
Beyaz	0	24	%0
Sarı	10	27	%37,0
Kırmızı	4	16	%25,0
Siyah	0	30	%0
Gri	0	4	%0
Yeşil	3	14	%21,4
Ten rengi	6	12	%41,7
Kahverengi	2	4	%50,0
Pembe	0	18	%0
Sim	0	4	%0
Eflatun-Mor	0	3	%0
Gümüş-Altın rengi	0	2	%0
Toplam	28	198	%14,1

**Şekil 26.** Aynı örneğin LA-ICP-MS sisteminde, farklı zamanlardaki ölçümlerindeki kurşun sinyalleri

Tablo 13. 90 ppm kurşun sınırını aşan “renklerin” pazarlara göre dağılımı

	90 ppm kurşun sınırını aşan renklerin pazarlara göre dağılımı
Kadıköy, Salı Pazarı	%28,6
Fatih, Çarşamba Pazarı	%21,4
Kartal, Cuma Pazarı	%25,0
Avcılar, Cuma Pazarı	%25,0

Tablo 14. 90 ppm kurşun sınırını aşan “örneklerin” pazarlara göre dağılımı

	90 ppm Pb sınırını aşan örneklerin pazarlara göre dağılımı
Kadıköy, Salı Pazarı	26,666%
Fatih, Çarşamba Pazarı	20,000%
Kartal, Cuma Pazarı	26,666%
Avcılar, Cuma Pazarı	26,666%

Tablo 15. 90 ppm kurşun sınırını aşan örneklerin bütün örneklere oranı

	90 ppm Pb sınırı aşan örnek sayısı	Toplam örnek sayısı	90 ppm Pb sınırı aşan örnek yüzdesi
Kadıköy, Salı Pazarı	4	10	%40,0
Fatih, Çarşamba Pazarı	3	10	%30,0
Kartal, Cuma Pazarı	4	10	%40,0
Avcılar, Cuma Pazarı	4	10	%40,0
Toplam	15	40	%37,5

4.TARTIŞMA

4.1.Pazarlardaki Çocuk Ürünlerindeki Boyaların İncelenmesi

Bu araştırmada İstanbul'daki semt pazarlarını temsilen dört ayrı pazardan üzerinde kazınabilir kaplama boya bulunan 0-12 yaşa uygun onar tekstil ürünü alınarak; toplamda 40 tekstil ürünündeki 198 ayrı rengin kaplama boyada kurşun tainleri yapıldı. CPSC tarafından çocuk ürünlerinde kullanılan boya ve benzeri zemin kaplama materyallerindeki kurşun oranı 21 Aralık 2008'den sonra üretilen eşyalar için yürürlüğe girdi. 14 Ağustos 2009'dan sonra limit değer olarak 90 ppm seçildi [i.18]. Bugün hala bu değer Türkiye'den ihraç edilen çocuk tüketici ürünleri için geçerli olan sınırdır; bu sebeple tez boyunca alınan sonuçların değerlendirilmesinde bu değer göz önünde bulundurulmuştur.

Bu çalışmanın sonucunda test edilen 198 ayrı renkten 28'inin bu sınırı aştığı gözlenmiştir (Tablo 12). %14,1'e tekabül eden bu değer ürün bazında bakıldığında daha da artmaktadır ki bu daha doğru bir değerlendirme olacaktır. Bu şekilde ele alındığında 40 örnekden 15'inin; yani alınan ürünlerin %37,5'inin kurşun miktarı bakımından çocukların sağlığına zararlı olduğu gözlenmiştir (Tablo 15).

Pazarlar coğrafi olarak birbirlerine uzak yerlerde seçilmelerine ve örnekler farklı tezgahlardan rastgele alınmalarına rağmen 90 ppm Pb boyada kurşun değerini aşan renklerin ve ürünlerin pazarlara göre dağılımına bakıldığında büyük bir fark gözlenmemiştir (Tablo.13, 14). Kadıköy ve Fatih'ten alınan örneklerden sınırı aşanların kurşun miktarları sınırın çok üzerinde değilken; Avcılar ve Kartal'dan alınan örneklerin değerleri görece daha yüksek çıkmıştır (Tablo 11).

4.2.Örneklerdeki Kurşun Kaynağı

Kurşun bazlı boyalardan pigment olarak en yaygın kullanılanlarından biri kurşun (II) kromat ($PbCrO_4$); yani “krom sarısı”dır [i.32]. Renklere tek tek bakıldığında içerisinde sarı pigment kurşun [II] kromat ($PbCrO_4$) bulunma ihtimali yüksek olan renklerin kurşun değerlerinin sınırı aştığı gözlenmiştir. Yeşil renkli boyaların %21,4’ü, kırmızılarının %25’i, turuncularının %37’si, sarı renklerin %37,5’i, ten renklerinin %41,7’si ve kahverengilerin %50’si 90 ppm kurşun sınırını aşmıştır. Test edilen bej, mavi, lacivert, beyaz, siyah, gri, pembe, eflatun, mor, yaldızlı ve simli renklerin hiçbiri ise 90 ppm kurşun sınırını aşmamıştır (Tablo 12). En yüksek kurşun oranına sahip renk 287,9 kat ile sarıdır (Tablo 11).

Bu durumda kurşun içeren renklerde krom bulunması da olasıdır. Eğer ürünlerdeki tek kurşun kaynağının $PbCrO_4$ olduğu düşünülürse ICP-MS analizlerinde kurşunun (Pb 208) kütlece, kromun (Cr 52) dört katı olması beklenecektir. Teorik olarak; örneklerde başka kurşun ve krom kaynakları bulunmadığı kabul edilirse her ppm cinsinden krom sonucuna karşılık 4 ppm kurşun sonucu elde etmek gerekir. Böyle olup olmadığını daha iyi anlamak için MW/ICP-MS’te çalışılan bazı örneklerin krom sonuçları incelenmiştir; teorik ve pratik sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır ve kurşun içeren örneklerin krom da içerdiği gözlenmiştir. Öte yandan kör örneklerde ve kurşun içermeyen örneklerde kayda değer miktarda kroma rastlanmamıştır (Tablo 10). Bu boyalardaki kurşun kaynağının kurşun (II) kromat olabileceği şüphesini uyandırmaktadır.

4.3.Kullanılan Yöntemlerin Değerlendirilmesi

LA-ICP-MS sisteminde doğru ayarlamalar yapıldığında farklı matrislerdeki referans materyallerden 4 noktalı ve 0.999 doğrusallıkta kalibrasyon grafikleri elde edilebileceği gösterilmiştir (Şekil 24). Örneklerin bu şekilde elde edilen LA-ICP-MS sonuçları, MW/ICP-MS sonuçları ile birlikte Tablo 9’da görülebilir.

Öte yandan her iki yöntemin de üstünlük ve zayıflıkları vardır:

LA-ICP-MS’te yapılan çalışmalarda kimyasal ön işlemlere gerek yoktur; bu sebeple sarf malzemeleri oldukça azdır. Örneklerin analizi sırasında geçen süre MW/-ICP-MS çalışmalarına göre daha kısadır; fakat analiz öncesinde uygun sertifikalı referans materyallerin belirlenmesi ve kalibrasyon grafiklerinin optimize edilmesi gerekir. LA-ICP-MS ile çok küçük miktarlardaki örneklerde dahi deney yapılabilir. MW/ICP-MS’te görece daha fazla örneğe ihtiyaç duyulduğundan deney yapılırken, özellikle de test tekrar edilmesi gerektiğinde ek örnekler temin edilmesi gerekir.

MW/ICP-MS bir örnek üzerindeki rengi daha iyi temsil eden bir sonuca ulaşmamızı sağlar. Bu durum temelde cihazların üstünlük veya zayıflıklarından değil örneklerin homojen olup olmamasından kaynaklanır. Bir örnek, tekrarlanabilirliği veya cihaz kararlılığını görmek için LA-ICP-MS’te ardarda veya farklı zamanlarda tekrar okutulduğunda aynı miktarda sayım almalıdır (Şekil 26). Fakat eğer örnek homojen değilse LA-ICP-MS çok küçük bir noktada analiz yapabildiğinden örneklerin tamamını değil sadece ufak bir bölümünü temsilen bir sonuca ulaşılabilir; örneğin hemen hemen bütün renklerin MW/ICP-MS ve LA-ICP-MS sonuçları birbirleriyle uyumluysen “01-07-sarı” renginin sonuçları oldukça farklı çıkmıştır. Tez araştırması açısından 90 ppm

sınırının üzerinde olup olmadığının yorumlanması açısından bir sorun yaratmasa dahi örneklerin homojen olmayabileceklerini bize göstermiştir (Tablo 9).

5.SONUÇ

Kurşun insan sağlığına zararlı maddelerden biri olarak tanımlanmaktadır [2, i.20, i.23]. Yakın zamanda ABD Tüketici Ürünleri Güvenliği Komisyonu tarafından özellikle çocuk ürünlerindeki kurşun miktarları konusunda ciddi sınırlar getirilmiş ve bunlar mümkün olduğunca aşağıya çekilmiştir [i.17, i.18]. An itibariyle Türkiye’de üretilen ve iç piyasaya sürülen tüketici ürünlerindeki kurşun miktarlarını düzenlemeye yönelik çalışmalar taslak halindedir; daha resmi olarak kabul edilmemiştir [i.23-i.26]. Türkiye’den ihracat yapılacak ülkelerin kanunları gereği veya bazı özel şirketlerin kalite standartlarını arttırmaya yönelik çabalarından dolayı tüketici ürünlerindeki birçok tehlikeli kimyasalın yanı sıra kurşun miktarları kontrol edilebilmektedir; fakat bu bireysel girişimler tüketici sağlığını korumada yeterli değildirler.

Halkın kolaylıkla ulaşabildiği ve görece uygun fiyatlara ürünler bulabildiği semt pazarlarında satılan ürünlerin; hatta belki de uluslararası standartlara uymadığı için “ihracat fazlası” adı altında satılan ürünlerin tüketici sağlığı için ne derece güvenilir olduklarını görmek amacıyla temsili bir çalışma yapılmış ve bu bağlamda “kaplama boyada kurşun miktarı” için sınır değeri ABD Ürün Güvenliği Geliştirme Kanunu’na belirlenen 90 ppm olarak kabul edilmiştir [i.18]. Sonuç olarak İstanbul’daki dört farklı semt pazarından alınan rastgele çocuk tekstil ürünlerinden %37,5’i güvenli kabul edilen sınırın üzerinde çıkmıştır. Her pazarda nerdeyse aynı oranda örnek tüketici sağlığına zararlı aralıklarda bulunmuş; fakat örneklerin güvenli sınır üzerine çıkma oranları pazardan pazara değışkenlik göstermiştir. Kurşun günümüz standartlarına göre dünya çapında tehlikeli olduğu belirtilen maddelerden sadece bir tanesidir [i.1, i.20, i.23]. Bu durumda halkın

sağlığını tehlikeye atabilecek diğer maddeler düşünüldüğünde sonuç oldukça vahimdir. Bu maddelerin varlığı konusunda ilgili bakanlıklarca yapılacak düzenlemelerin bir an önce tamamlanması; daha da önemlisi bu düzenlemelerin uygulanmasına, hatta konu hakkında cezai düzenlemelerinde yapılmasına acilen gerek duyulmaktadır.

Tez süresince bu analizlerin daha az miktarda örnekle, kolay, ucuz, hızlı ve güvenli bir şekilde nasıl yapılabileceğini görmek için MW/ICP-MS ve LA-ICP-MS yöntemleri de birbirleriyle karşılaştırılmış; LA-ICP-MS'te farklı matrislerdeki sertifikalı referans materyaller ile kalibrasyon grafiği çizilip çizilmeyeceği incelenmiştir. Farklı matrislerdeki referans materyallerle kalibrasyon grafiği çiziminin ve analizlerde aynı örneklerin tekrarlanabilirliklerinin oldukça başarılı olduğu gözlenmiştir. LA-ICP-MS gerçekten de bu analiz için oldukça kolay, hızlı ve MW/ICP-MS'e göre çok daha az sarf malzemesi kullanılan bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. LA-ICP-MS'in ayrıca MW/ICP-MS'te test edilmesi güvenilir olmayacak kadar az miktardaki örneklerin analizinde oldukça yarar sağladığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra örneklerin homojen olmayabileceği de görülmüştür. Bu durumda yalancı negatif bir sonuç verilmesi tehlikesi vardır ki bu tüketici sağlığının tehlikeye atılması demektir. Aynı zamanda bu tür bir durum ilgili şirketlere sadece maddi olarak değil saygınlıklarını zedeleyecek şekilde de zarar verecektir. Bu sebeple sonuçları sınır değere çok yakın olan bazı örneklerin MW/ICP-MS sistemiyle bir kez daha teyit edilmesinin en uygun davranış olacağı sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak analizi yapan kuruma büyük yükümlülükler düşmektedir ve olayın hem toksikolojik hem de hukuki boyutunun çok iyi anlaşılması gerekmektedir.

6.ÖZETLER

6.1.Özet

Gerek AB uyum süreci için, gerekse Türkiye'nin kendi içerisindeki sağlık ile çevre sorunlarından bazılarının çözülebilmesi ve yaşam kalitesinin artırılabilmesi için tehlikeli kimyasallar hakkında oluşturulan düzenlemeler incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Dünya standartlarını yakalamaya çalıştığımız ve bu konuda son birkaç yıldır somut adımlar attığımız bir gerçektir. Türkiye'de oluşturulan yeni düzenlemeler ve taslaklar son derece umut vericidir. Fakat birçok kimyasal listelere girmemiş olsa da ilgili bakanlıkların bu konudaki çalışmaları sürmektedir. Daha yolun başında olduğumuz da gayet açık bir şekilde görülebilmektedir. Bu konuda çok daha fazla ilerleme kaydetmiş ülkeler dahi kendilerini bu şekilde tanımlamaktadırlar. Uygulamalar konusunda oldukça eksiği bulunan ülkemizin kısa zaman içerisinde dünya standartlarını yakalaması hem vatandaşların sağlığının korunması, hem çevre kirliliğinin önüne geçilmesi, hem de Türkiye'nin küreselleşen dünyada ticarete daha iyi bir yerde olması açısından çok önemlidir. Bu tezdeki çalışmalarda İstanbul'daki çeşitli semt pazarlarından alınan rastgele çocuk tekstil ürünlerindeki "kaplama boyada kurşun miktarı" tayinleri MW/ICP-MS ve LA-ICP-MS sistemlerinde karşılaştırmalı olarak yapılarak, yöntemlerin olumlu ve olumsuz yönleri tartışılmıştır. LA-ICP-MS için de farklı matrislerde bulunan sertifikalı referans materyallerden bir kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Yapılan bu temsili çalışma sonucunda mevcut düzenlemeler ve uygulamalar çerçevesinde halkın en kolay ve ucuz ürünlere ulaşabildiği pazarlarda satılan ürünlerin günümüz koşullarınca belirlenen uluslararası standartlara göre yüksek miktarlarda tehlikeli madde içerebileceği gözlenmiştir.

6.2. Abstract

Regulations related to the use of hazardous chemicals in Turkey have recently been re-examined and adjusted to resolve some of the country's health and environmental issues to improve the quality of life and also for the adaptation to EU rules and regulations during the EU accession process. Over the last few years the Turkish Government is trying to meet the world standards and have taken concrete steps in this regard. New regulations and drafts are extremely promising in Turkey. Although many chemicals have not entered the lists of dangerous substances, concerned ministries are working on this issue. But these are just a the beginning of a long process. Even countries who are advanced in this field define themselves similarly. This is important to meet the world standards to protect the health of the citizens and to prevent environmental pollution and also to take a better place in the globalized world of trade business. In this thesis, the samples used were children's textile products randomly purchased from some of İstanbul's street markets where people regularly shop. MW/ICP-MS and LA-ICP-MS methods were compared in the analysis of "lead in coated paint on textile", advantages and disadvantages of both methods were discussed. In addition, a calibration graph was plotted for LA-ICP-MS with certified reference materials in different matrixes. As a result of this representative study it is observed that, these relatively inexpensive products which are sold in street markets may contain high quantities of hazardous substances.

6.3. Resumé

Les réglementations sur les produits chimiques dangereux, pour le processus d'intégration d'UE et pour résoudre certains problèmes sanitaires et environnementaux de la Turquie ou tout simplement pour augmenter la qualité de vie, ont été examinées et comparées. Aux dernières années, il est vrai que le Gouvernement Turc essaie d'attraper les normes mondiales et qu'il a pris des mesures concrètes à cet égard. Les nouveaux règlements et les projets sont prometteurs. Bien que de nombreux produits chimiques ne sont pas entrés dans les listes des substances dangereuses, les ministères concernés sont en train de travailler sur ce sujet. Mais ce ne sont que le début d'un procès long. Même nombreux pays développés sur ce sujet, avouent qu'eux-même ils sont au début. C'est important d'attraper les normes mondiales pour protéger la santé des citoyens et pour prévenir la pollution de l'environnement. C'est aussi important pour prendre une meilleure place dans le monde globalisé des affaires commerciales. Dans cette thèse, les échantillons sont des produits de textiles pour enfants et sont achetés au hasard, des marchés d'Istanbul, auxquels les gens puissent accéder facilement. Les méthodes de MW/ICP-MS et de LA-ICP-MS sont comparées pour l'analyse du "plomb dans la peinture sur textile", les avantages et les inconvénients des deux méthodes sont discutés. En outre, une graphique de calibrage est tracée pour LA-ICP-MS avec des matériaux de référence certifiés dans différentes matrices. En conséquence de cette étude représentative, il est observé que, dans le cadre des règlements et des pratiques existants, ces produits relativement peu coûteux qui sont vendus dans les marchés peuvent contenir des quantités élevées de substances dangereuses.

7.KAYNAKÇA

7.1. Bilimsel Yayınlar

1. Becker, M., Edwards, S., Racheli, M. (2010) Toxic Chemicals in Toys and Children's Products: Limitations of Current Responses and Recommendations for Government and Industry, *Massey Environ. Sci. Technol.*, **44** : 7986–7991.
2. Muir, D., Howard, P. (2006) Are there other persistent organic pollutants? A challenge for environmental chemists, *Environ.Sci. Technol.*, **40 (23)** : 7157–7166.
3. Rawlins, R. (2009), Teething on toxins: in search of regulatory solutions for toys and cosmetics, *Fordham Environ. Lit. Rev.*, **10** : 1–50.
4. Galehouse, M. (2009) Law clarification is good news for quilters; Testing for lead would have been costly, *The Houston Chronicle*, February 10, 2009, 3 Star Edition ; 2.
5. Denison, R. (2009) Ten essential elements in TSCA reform, *Environ. Lit. Rep.*, **39** : 10020–10028.
6. Brandon, E., Oomen, A.G., Rompelberg, C.J.M., Versantvoort, C.H.M., van Engelen, J., Adrienne, Sips, J. (2006) Consumer product in vitro digestion model: Bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **44** : 161-171.
7. Landrigan, P. J., Kimmel, C. A., Correa, A., Eskenazi, B. (2004) Children's health and the environment: Public health issues and challenges for risk assessment., *Environ. Health Perspect.*, **112 (2)** : 257–265.

8. Lanphere, B. (2009) Lead still poisoning our children, *Weekend Australian*, August 22, 2009, Health Edition : 13.
9. Jacobs, D.E., Clickner, R.P., Zhou, J.Y., et al. (2002) The prevalence of lead-based paint hazards in US housing, *Environ Health Perspect*, **110 (10)** : A599-A606.
10. Centers for Disease Control and Prevention (2005) Blood lead levels-United States, 1999-2002 *MMWR Morb Mortal Wkly Rep.*, **54 (20)** : 513-516.
11. Centers for Disease Control and Prevention (2007) Interpreting and managing blood lead levels <10 g/dL in children and reducing childhood exposures to lead, *MMWR Morb Mortal Wkly Rep.*, **56 (RR08)** : 1-14, 16.
12. Koller, K., Brown, T., Spurgeon, A., Levy, L. (2004) Recent developments in low-level exposure and intellectual impairment in children, *Environ Health Perspect*, **112 (9)** : 987-994.
13. Canfield, R.L., Henderson, C.R. Jr., Cory-Slechta, D.A., et al. (2003) Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 microg per deciliter, *N. Engl. J. Med.*, **348 (16)** : 517-526.
14. Centers for Disease Control and Prevention (2006) Death of a child after ingestion of a metallic charm-Minnesota, *MMWR Morb Mortal Wkly Rep.*, **55 (12)** : 340-341.
15. American Academy of Pediatrics Committee on Environmental Health. (2005) Lead exposure in children: prevention, detection and management, *Pediatrics*, **116 (4)** : 1036-1046.

16. Rischitelli, G., Nygren, P., Bougatsos, C., et al. (2006) Screening for elevated lead levels in childhood and pregnancy: an updated summary of evidence for the US Preventive Services Task Force, *Pediatrics*, **118** : e1867-e1895.
17. Polivka, B.J., Gottesman, M.M. (2005) Parental perceptions to barriers to blood lead testing, *J. Pediatric Health Care*, **19 (5)** : 276-284.
18. Kenichi Sakata; Noriyuli Yamada; Ryotaro Midorikawa, all of Tokyo (JP); James Charles Wirfel, Lincoln University, PA(US); Donald Lee Potter, Cheshire (GB); Abelardo Gabriel Gutierrez Martinez, Wilmington, DE (US); Assignee: Agilent Technologies, Santa Clara, CA (US) (2001) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer and Method, US Patent-US / 6,265,717 B1 / Jul. 24, 2001.
19. Saferstein R. (2001) *Criminalistics An Introduction To Forensic Science*, Prentice Hall, New Jersey, p.152.
20. Skoog D.A., Leary J.J. (1992) *Principles Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, p. 235-236.
21. Skoog D.A., Leary J.J. (1992) *Principles Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, p.457-458.
22. Gray A.L. (1985) Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry, *Analyst*, **110** : 551-556.
23. Russo, R.E., Xianglei, M., Borisov, O.V. (1998) Laser Ablation Sampling, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **17 (8-9)**, 461-469.
24. Jackson, S.E., Longerich, H.P., Dunning, G.R., Fryer, B.J. (1992) The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry

- (LAM-ICP-MS) to in situ trace element determination in minerals, *Can. Min.*, **30** : 1049-1064.
25. Perkins, W.T., Pearce, N.J.G., Jeffries, T.E. (1993) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: a new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** : 475-482.
26. Hoffmann, E., Luedke, C., Scholze, H., Stephanowitz, H. (1994) Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350 (4/5)** : 253.
27. Richner, P., Evans, D., Wahrenberger, Chr., Dietrich, V. (1994) applications of laserablation and electrothermal vaporization as sample introduction techniques for ICP-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350 (4/5)** : 235.
28. Russo, E., Mao, X.L., Chan, W.T., Bryant, M.F., Kinard, W.F. (1995) Laser-ablation sampling with inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry for the analysis of prototypical glasses, *J. Anal. At. Spectr.*, **10 (4)** : 295-301.
29. Watling, R.J. , Herbert, H.K., Barrow I.S., Thomas, A.G. (1995) Analysis of diamonds and indicator minerals for diamond exploration by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, **120 (5)** : 1357-1364.
30. Watling, R. J., Herbert, H.K., Delev D., Abell I.D. (1994) Gold fingerprinting by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **49B (2)** : 205-219.
31. Kogan, V.V., Hinds, M.W., Ramendik, G.I. (1994) The direct determination of trace metals in gold and silver materials by laser ablation inductively coupled

- plasma mass spectrometry without matrix matched standards, *Spectrochim. Acta*, **49B** : 333.
32. Outridge, P.M., Doherty, W., Gregoire, D.C. (1997) Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper, *Spectrochim. Acta*, **52 (14)** : 2093-2102.
33. Hager, J.W. (1989) Relative elemental responses for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **61** : 1243-1248.
34. Baldwin, D.P., Zamzow, D.S., D'Silva A.P. (1994) Aerosol mass measurement and solution ablation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, **66** : 1911-1917.
35. Thompson, M., Chenery, S., Brett, L. (1989) Calibration studies in laser ablation microprobe-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** : 11-16.
36. Cromwell, E.F., Arrowsmith, P. (1995) Semiquantitative analysis with laser-ablation inductively-coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **67** : 131-138.
37. Denoyer, E.R. (1992) Semiquantitative analysis of environmental materials by laser sampling inductively coupled plasma spectrometry, *J. Anal. At. Spectr.*, **7** : 1187-1193.
38. Raith, A., Hutton, R.C. (1994) Quantitation methods using laser ablation ICP-MS. I: Analysis of powders, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350** : 242-246.

39. Günther, D., Cousin, H., Magyar, B., Leopold, I. (1997) Calibration studies on dried aerosols for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** : 165-170.
40. Russo, R.E., Mao, X.L. (1998) *Laser Ablation and Desorption* (J.C.Miller and R.F.Haglund, Eds), Academic Press, New York, Chapter 8, pp. 375-412.
41. Russo, R.E. (1995) Laser Ablation, *Appl. Spectrosc.*, **49A** : 14-28.
42. Moenke-Blankenburg, L., Schumann, T., Nolte, J. (1994) Direct solid analysis by laser ablation ICP-AES, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9** : 1059-1062.
43. Radziemski, L.J. (1994) Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation *Microchem. J.*, **50** : 218-234.
44. Darke, S.A., Tyson, J.F. (1994) Review of solid sample introduction for plasma spectrometry and a comparison of results for laser ablation, electrothermal vaporization and slurry nebulization, *Microchem. J.*, **50** : 310-336.
45. Moenke-Blankenburg L. (1993) Laser-ICP-spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.*, **15** : 1-37.
46. Jarvis, K.E., Williams, J.G. (1993) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS): a rapid technique for the direct, quantitative determination of major, trace and rare-earth elements in geological samples, *Chem. Geol.*, **106** : 251-262.
47. Darke, S.A., Tyson, J.F. (1993) Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** : 145-209.
48. Dittrich, K., Wennrich, R. (1984) Laser vaporization in atomic spectrometry, *Progr. Anal. At. Spectrosc.*, **7**: 193-198.

49. Günther, D. (2002) Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry; *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 31-32.
50. Becker, J.S., Tenzler, D. (2001) Study of LA-ICP-MS on quartz glasses at different wavelength of Nd-YAG laser, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** : 637-640.
51. Durrant, S.F. (1999) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** : 1385-1403.
52. Russo, R.E., Mao, XL, Borisov, O.V., Liu, H.C. (2000) Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** : 1115-1120.
53. Mank, A.J.G., Mason, P.R.D. (1999) A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** : 1143-1153.
54. Günther, D, Heinrich, C.A. (1999) Comparison of the laser ablation behaviour of 266 nm Nd:5YAG and a93 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** : 1369-1374.
55. Bleiner, D., Günther, D. (2001) Theoretical Description and Experimental Observation of Aerosol Transport Processes in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** : 449-456.
56. Olesik, J.W., Den, S.J. (1990) Effect of central gas flow rate and water on an argon inductively coupled plasma: spatially resolved emission, ion-atom intensity ratios and electron number densities, *Spectrochim. Acta*, **45B**: 731-752.
57. Novotny, I., Farinas, J.C., Wan, J., Poussel, E., Mermet J.M. (1996) Effect of power and carrier gas flow rate on tolerance to water loading in inductively

- coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta*, **51B** : 1517-1526.
58. Mermet, J.M. (1991) Use of magnesium as test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Anal. Chim. Acta*, **250** : 85-94.
59. Huang, M., Hanselman, D.S., Yang, P., Hieftje, G.M. (1992) Electron Number Density and Gas Kinetic Temperature in the Ar Inductively Coupled Plasma Obtained by Laser-Light Thomson and Rayleigh Scattering, *Spectrochim. Acta*, **47B (6)** : 765-785.
60. Wanner, B., Richner, P., Brönnimann, R., Magyar, B. (1999) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace element determination of solids using an autofocus system, *Spectrochim. Acta*, **54B**, 289-298.
61. Thompson, M., Barnes, R.M. (1992) *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, (A. Montaser, D.W. Golightly, Eds), VCH Publishers, New York, p. 276.
62. Günther, D., Frischknecht, R., Muëschenborn H.J., Heinrich, C.A. (1997) Direct liquid ablation: A new calibration strategy for laser ablation-ICP-MS microanalysis of solids and liquids, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**: 390- 393.

7.2. İNTERNET KAYNAKLARI

- i.1. Mattel, Inc. Mattel Consumer Relations Answer Center: Product Recalls.,
<http://service.mattel.com/us/recall.asp>; 14/07/2011.
- i.2. Story, L. (2007) Putting playthings to the test, *The New York Times*: August 29, 2007, C1(L),
<http://query.nytimes.com/gst/fullpage.html?res=9D0CE1DE1E3AF93AA1575BC0A9619C8B63&pagewanted=all>; 14/07/2011.
- i.3. Barboza, D. (2007) Why lead in toy paint? It's cheaper, *The New York Times*: September 11, 2007,
<http://www.nytimes.com/2007/09/11/business/worldbusiness/11lead.html>;
14/07/2011.
- i.4. U.S. Consumer Product Safety Commission (2007) RC2 Corporation recalls various Thomas and Friends wooden railway toys due to lead poisoning hazard, Release #07-212, June 13, 2007,
<http://www.cpsc.gov/cpscpub/prerel/prhtml07/07212.html>; 14/07/2011.
- i.5. Morrison, W. M. (2009) Health and Safety Concerns Over US Imports of Chinese Products: An Overview; Congressional Research Service: Washington, DC; RS22713, http://assets.opencrs.com/rpts/RS22713_20080922.pdf;
04/09/2011.
- i.6. U.S. Consumer Product Safety Commission (2010) FAF Inc. Recalls children's necklaces sold exclusively at Walmart Stores due to high levels of cadmium,

Release #10-127, January 29, 2010,

<http://www.cpsc.gov/cpscpub/prerel/prhtml10/10127.html>; 14/07/2011.

- i.7. U.S. Consumer Product Safety Commission (2010) McDonald's recalls movie themed drinking glasses due to potential cadmium risk, Release #10-257, June 4, <http://www.cpsc.gov/cpscpub/prerel/prhtml10/10257.html>; 14/07/2011.
- i.8. United States Government Accountability Office., Washington, D.C. (2005) Chemical Regulations Options Exist to Improve EPA's Ability to Assess Health Risks and Manage Its Chemical Review Program, GAO-05-458, <http://www.gao.gov/new.items/d05458.pdf> ; 14/07/2011.
- i.9. United States Environmental Protection Agency, Essential Principles for Reform of Chemicals Management Legislation, <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/principles.html>; 14/07/2011.
- i.10. U. S. Department of Housing and Urban Development, Office of Healthy Homes and Lead Hazard Control, HUD: Washington, D.C. (2009), Leading our Nation to Healthier Homes: The Healthy Homes Strategic Plan, http://www.hud.gov/offices/lead/library/hhi/hh_strategic_plan.pdf; 14/07/2011.
- i.11. Trouble in Toyland: the 24th Annual Survey of Toy Safety (2009); U.S. PIRG Education Fund: Washington, D.C., <http://www.uspirg.org/home/reports/report-archives/product-safety/product-safety-reports/trouble-in-toyland-the-24th-annual-survey-of-toy-safety>; 14/07/2011.
- i.12. ASTM International. Standard Consumer Safety Specification for Toy Safety. ASTM F963-08, <http://www.astm.org/Standards/F963.htm>; 17/10/2011.

- i.13. United States Environmental Protection Agency., Existing Chemicals Action Plans., <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/ecactionpln.html>; 14/07/2011.
- i.14. United States Environmental Protection Agency., Phthalates Action Plan., http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/phthalates_ap_2009_1230_final.pdf; 14/07/2011.
- i.15. GoodGuide Home Page., <http://www.goodguide.com>; 04/09/2011.
- i.16. EcoLogo Program, <http://www.ecologo.org/en>; 04/09/2011.
- i.17. <http://www.icqglobal-usa.com/breaking-news/us-technical-news/222-cpsc-august-14-2011-lead-limit-lowered-to-100-ppm-in-childrens-product>; 21/09/2011.
- i.18. İTKİB Genel Sekreterliği ABGBG & Anlaşmalar Şubesi, ABD Tüketiciler Ürünleri Güvenliği Geliştirme Kanunu,http://www.itkib.org.tr/itkib/homepage/gunluk_haber/news_item.asp?NewsID=1742; 21/10/2011.
- i.19. U.S. Consumer Product Safety Commission, Toy Hazard Recalls, www.cpsc.gov/cpscpub/prerel/category/toy.html; 04/09/2011.
- i.20. European Commission. (2009) Toy Safety Directive 2009/48/EC, http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/toys/documents/directives/index_en.htm; 04/09/2011.
- i.21. WECF: The Netherlands (2008) European Toy Safety Directives Will Children Really Be Safe from Hazardous Chemicals in Toys?, <http://www.wecf.eu/download/2008/WECFPPToysenglisch.pdf>; 10/10/2011.

- i.22. European Chemicals Agency, Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation,
http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp; 21/10/2011.
- i.23. Meral, Y. (2011) Tüketici Sağlığını Tehdit Eden Tehlikeli Kimyasalların Kısıtlanması, T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Tüketicinin ve Rekabetin Korunması Genel Müdürlüğü, İstanbul Sanayi Odası, 2 Haziran 2011,
<http://www.iso.org.tr/tr/documents/cevre/meralyilmaz.pdf?redirected=1>;
20/09/2011.
- i.24. Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi Ve Denetimine İlişkin Tebliğ Taslağı,
<http://abm.tobb.org.tr/haberler/tehlikelikimyasal.pdf>; 20/09/2011.
- i.25. Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ, Resmi Gazete, Sayı: 27893, 2 Nisan 2011,
<http://www.resmigazete.gov.tr/main.aspx?home=http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/04/20110402.htm&main=http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/04/20110402.htm>; 20/09/2011.
- i.26. ATO BASIN (2011) ATO'da Tehlikeli Kimyasallar Toplantısı, 23 Mayıs 2011,
<http://www.atonet.org.tr/yeni/index.php?p=1787&l=1>; 20/09/2011.
- i.27. Tekstil, Hazır Giyim ve Deri ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ Taslağı,
https://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:dARvnoVel_8J:www.egelihracat

cilar.com/duyurudoc/2010531165233%255CTekstil%2520Kimyasal%2520Tebli
 gi%2520Taslag%25C4%25B1.doc+Tekstil,+Haz%4%B1r+Giyim+ve+Deri+%
 C3%BCr%C3%BCnlerin+Tehlikeli+Kimyasal+Madde+%4%B0%C3%A7eri
 %4%9Fine+Y%C3%B6nelik+Piyasa+G%C3%B6zetimi+ve+Denetimine+%C
 4%B0li%C5%9Fkin+Tebli%4%9F+Tasla%4%9F%C4%B1&hl=tr&gl=tr&pi
 d=bl&srcid=ADGEESjnKpfVe7ZVaQCSpmB8ZZ9ec_rgi5KeScj1WXdh1eR5C
 Q11tV6rh2JUXNXIyorkM8RXMgUG1GGg0S8k9nLJUQHqNMEtBgKBThP
 MNPhJENmZp84X4XWW_77HKPnXidvA3Eh9a&sig=AHIEtbTo4kTbmLmA
 3tAZHDRkenKIPyzEzg; 27/09/2011.

- i.28. Oomen, A.G., Van Twillert, K., Hofhuis, M.F.A., Ropelberg, C.J.M.,
 Versantvoort, C.H.M. (2003) Development and suitability of in vitro digestion
 models in assessing bioaccessibility of lead from toy matrices, National Institute
 for Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands, Report No.
 320102001, <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320102001.pdf>;
 20/07/2011.
- i.29. Bremme, H.J., Van Veen, M.P. (2002) Children's Toys Fact Sheet To Assess
 The Risks For The Consumer, National Institute for Public Health and the
 Environment, Bilthoven, The Netherlands, Report No. 612810012,
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/612810012.pdf>; 20/07/2011.
- i.30. Groot, M.E., Lekkerkerk, M.C., Steenbekkers, L.P.A. (1998) Mouthing
 behaviour of young children: An observational study, Household and Consumer
 Studies, Agricultural University Wageningen, Household and Consumer Studies.


- i.31. Versantvoort, C.H.M., Van de Kamp, E., Rompelberg, C.J.M. (2004)
Development of an in vitro digestion model to determine the bioaccessibility of
contaminants from food, National Institute for Public Health and the
Environment, Bilthoven, The Netherlands, Report No. 320102002,
<http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320102002.pdf>; 20/07/2011.
- i.32. http://en.wikipedia.org/wiki/Lead_paint; 22/09/2011.
- i.33. http://en.wikipedia.org/wiki/Red_lead; 22/09/2011.
- i.34. <http://en.wikipedia.org/wiki/Crocoite>;22/09/2011.
- i.35. National Center for Health Statistics (2009) *Healthy People 2010/2020*,
<http://www.cdc.gov/nchs/hphome.htm>; 03/06/2009.
- i.36. Badawy, M.K., Connors, G.P. (2008) Pediatric Lead ToxicityToxicity, lead,
Emedicine Web site, <http://emedicine.medscape.com/article/1009587-overview>;
09/06/2009.33
- i.37. Khan, A. N.(2009) Lead Poisoning Imaging,
<http://emedicine.medscape.com/article/410113-overview>; 09/06/2009.
- i.38. http://www.agilent.de/about/newsroom/lscs/imagelibrary/images/lscs_100_7500_icp-ms_monitor.jpg; 21/10/2011.
- i.39. http://www.siint.com/en/products/icp/tec_descriptions/descriptions2_e.html;
24/09/2011.
- i.40. http://icpmslab.mersin.edu.tr/icp_ms_nedir.php; 24/09/2011.
- i.41. <http://www.icpms.com/products/cones.php>; 24/09/2011.
- i.42. http://iramis.cea.fr/en/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=886;
24/09/2011.

- i.43. <http://www.labunlimited.com/Online-Shop/Chromatography/ICP-MS-Supplies/Description/>; 24/09/2011.
- i.44. Speakman, R.J., An Overview of Laser-Ablation ICP-MS,
http://archaeometry.missouri.edu/icpms_overview.html; 24/09/2011.
- i.45. <http://www.vlm-technologien.de/Lab-Technik/CEM-MARS5.htm>; 24/09/2011.
- i.46. <http://www.sluach.amu.edu.pl/index.php?what=prap>; 24/09/2011.
- i.47. <http://finanstek.net/turizm/istanbul-anadolu-ve-avrupa-yakasi.haritasi.html>; 21/10/2011.

EKLER

Ek 1. MW/ICP-MS Çalışma Formu

MW NUMUNE TAKİP FORMU

Numune Adı: 0105	
Alındığı Yer: Kadıköy, Sahi Pazarı	

Test Edilen Renkler	MW/ICP-MS					LA-ICP-MS Sonucu
	Tartım (g)	Kullanılan Kimyasal Hacimleri (ml)	Son Hacim (ml)	Seyreltme Faktörü	Hesap-Sonuç (ppm)	
Beyaz	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Ten rengi	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Gri	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Sarı	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Turuncu	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Yeşil	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Kahverengi	 HNO ₃ H ₂ O ₂				
Siyah	 HNO ₃ H ₂ O ₂				

Ek 2. LA-ICP-MS Çalışma Formu

LA NUMUNE TAKİP FORMU

Numune Adı: 0105	
Alındığı Yer: Kadıköy, Sali Pazarı	

Test Edilen Renk	Miktar	LA-ICP-MS Sonucu (ppm)
Beyaz	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Ten rengi	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Gri	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Sarı	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Turuncu	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Yeşil	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Kahverengi	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
Siyah	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	
	<input type="checkbox"/> Yeterli <input type="checkbox"/> Yetersiz	

Ek 3. Kumaş Ürünleri Üzerindeki Kaplama Boyaların Mikrodalgada Asit ile Yakılması için Talimat

1.Amaç:

Bu talimatın amacı tekstil ürünleri üzerindeki kaplama boyaların ICP-MS sistemiyle analiz edilebilmeleri için mikrodalgada asit ile yaş yakma yöntemini tarif etmektir.

2.Güvenlik Bilgisi

Çeker ocak, laboratuvar gözlüğü ve önlüğü ile eldivenler kullanılmalıdır.

3. Gereçler ve Kimyasallar

- Mikrodalga Yaş Yakma Sistemi
- Hassas Terazî
- Santrifüj cihazı
- Otomatik pipet, Eppendorf (20-200 µl, 10 ml, 1 ml) ve uçları
- PFTE Balonjoje (50, 1000 ml)
- Çeker ocak
- Vorteks
- Kapaklı PFTE santrifüj tüpleri (50 ml)
- PFTE deney tüpleri (15 ml)
- Paslanmaz çelik neşter
- Pasteur pipet
- NIST SRM 2582 Powdered Paint
- % 65 HNO₃ Merck Suprapur® (1.00441.1000)
- % 35 H₂O₂ Merck Medical Extra Pure (1.08600)
- Aseton, Merck EMPROVE® (1.00013.2500)

- Absolute Grade NIST Traceable ARM 1000 ppm Gallium in %2 HNO₃
- Absolute Grade NIST Traceable ARM 1000 ppm Indium in %2 HNO₃
- Destile deiyonize su

Yıkama ve Seyreltme Çözeltisinin Hazırlanması (%2 HNO₃):

%2'lik HNO₃ 1000 ml'lik balojojeye önce bir miktar destile deiyonize konduktan sonra çalkalanarak 20 ml %65 HNO₃ eklenir ve destile deiyonize su ile 1000 ml'ye tamamlanır. İyice çalkalanır.

2 ppm'lik iç standartların (In, Ga) hazırlanması:

1000 ppm'lik standart çözeltilerden 10'ar µl alınarak %2'lik HNO₃ ile 50 ml'ye tamamlanır.

4. Metot

- Kumaş üzerindeki, analizi yapılacak renkteki kaplama boyanın üzerine bir Pasteur pipet yardımıyla 1-2 damla aseton damlatılarak boya gevşetilir. Temiz bir çelik neşter ile gevşeyen boya hızla kazınır (Sadece ilgili renk kazınmalıdır) ve küçük parçalara ayrılarak temiz bir tartım kabında 0.02-0,1 g aralığında tartım alınır.

- Tartılan örnekler, mikrodalga yaş yakma sisteminin teflon kaplarına konur. Üzerlerine 10 ml %65 HNO₃ ve 1-2 ml %35 H₂O₂ eklenerek uygun biçimde kapatılırlar.

- Mikrodalga programı 10 dakikada 300 psi basınca ve 230°C sıcaklığa çıkarak 15 dakika bu değerlerde kalacak ve yaklaşık 5 dakikalık soğuma süresi ile birlikte toplam yarım saat sürecek şekilde yazılır.

- Teflon kaplar soğuduktan sonra açılır.

- Tamamen soğuyan örnekler deiyonize destile su ile 25 ml'ye seyreltilir.

- Örnekler 4000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj edilir. Üstteki çözümlerden 1 ml alınarak deiyonize destile su ve 2 ppm'lik iç standarttan (In, Ga) 100 µl ile 10 ml'ye tamamlanır.

5. Kalite Kontrol

- Kör örnek
- CRM
- Spike

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğan Sevinç Zeynep Özaydın, ortaokul ve lise öğrenimimini Saint Michel Fransız Lisesi'nde gördü. Daha sonra İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Anabilimdalı'nda yüksek lisans eğitimi sırasında Toksikoloji Laboratuvarı'nda staj yaptı ve ICP-MS cihazında yapılan deneylere yardımcı oldu. Ardından bir sene boyunca özel bir test laboratuvarında ICP-MS operatörlüğü yaptı.