

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ADLİ TIP ENSTİTÜSÜ
FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. SALİH CENGİZ

GİYSİ MATERYALİNDE AZO BOYAR MADDE
ANALİZİ VE ADLİ BOYUTU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYAGER BÜŞRA AYTÜL KIRIM

İSTANBUL – 2014

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca engin bilgileri ve sonsuz sabrı ile desteklerini hiç esirgemeyen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Salih CENGİZ' e, içerik ve düzenlemelerde büyük yardımları ile yol gösterici olan Prof. Dr. Münevver AÇIKKOL'a ve laboratuvar çalışmalarımı yürütmemde bana gerekli desteği veren Akyiğit Mağazacılık A.Ş. (COLLEZIONE)' ye teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın tüm dönemlerinde maddi manevi destekleriyle yanımda olan aileme ve can yoldaşıma teşekkür ederim.

Ocak,2014

Büşra Aytül KIRIM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	v
ŞEKİLLER.....	vii
TABLolar	vii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. ‘EKO-TEKS’ EKOLOJİK TEKSTİL KAVRAMI ve EKO-ETİKETLER.....	4
2.2. GİYSİ MATERYALİNDE TOKSİK ETKİSİ OLAN TEKSTİL KİMYASALLARI	5
2.2.1. Kullanım Alanları, Toksik Etkileri ve Limit Değerleri	5
2.2.2. Asidik ve Bazik Kimyasallar (pH).....	6
2.2.3. Formaldehitler.....	6
2.2.4. Ağır Metaller.....	9
2.2.5. Ftalatlar	11
2.2.6. Pestisidler.....	14
2.2.7. Klorlanmış Fenoller	17
2.2.8. Organik Kalay Bileşenleri.....	20
2.2.9. Poliklorlu Bifeniller	22
2.2.10. Alev Geciktiriciler	26
2.2.11. Epoksitler	27
2.2.12. Tekstil Boyar Maddeleri:	27
2.3.TÜRKİYE’ DE GİYSİ MATERYALİNDE BULUNAN TOKSİK KİMYASALLARA KARŞI YAPILAN ADLİ UYGULAMALAR	36
2.3.ARAŞTIRMANIN AMACI ve ÖNEMİ.....	45
3. GEREÇ VE YÖNTEM	45
3.1. Kimyasal Parametreler.....	45
3.2. Analiz Örnekleri.....	46
3.3. Referans Alınan ve Kullanılan Metotlar	51

3.4. Referans Kimyasal Standartlar	52
3.4.1. Kanserojen Aril Amin Stok Standartları (Yüksek Saflıkta)	52
3.4.2. İzomer Stok Standartlar	52
3.4.3. İnternal Standartlar (ISTDs)	52
3.5. Kimyasal Çözücüler (Yüksek saflıkta)	52
3.6. Tampon Çözelti ve Ağartıcı Çözeltilerinde Kullanılan Kimyasallar.....	53
3.7. Sistemlerde Kullanılan Gazlar	53
3.8. Gereçler.....	53
3.9. Sarf Malzemeler.....	53
3.10. Analitik Aygıtlar	53
3.11. Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Teknik Performans Kriterleri	54
3.11.1. Gaz Kromaografisi (GC) Parametreleri	54
3.11.2. Kütle Spektrumu (Mass Dedector,MS) Parametreleri	54
3.11.3. Otomatik Örnekleyici (AutoSampler) Parametreleri	54
3.12. Örnek Alma ve Örnek Hazırlama	54
3.12.1. Analiz Örneklerinin Seçimi	54
3.11.2. Ekstraksiyon İşlemi (DIN EN 14362 – 2 Metodu İçin).....	54
3.13. Çözeltilerin Hazırlanması	54
3.14. Kanserojen Aril Aminlerin İndirgenmesi	57
3.15. Kanserojen Aril Aminleri Ayırma ve Konsantrasyon İşlemleri	57
3.16. Enstrümental Analiz.....	57
3.17. Sonuçların Hesaplanması.....	57
3.18. Analitik Sistem Kontrolü	58
3.19. Metot Validasyonu.....	60
4. BULGULAR.....	61
4.1. Kanserojen Aril Aminlere Ait Kütle Spektrumları	61
4.2. Kanserojen Aril Aminlere Ait Kalibrasyon Eğrilerinin Görüntüleri	67
4.3. Gereçler.....	78
4.4. Yasaklı Azo Boyar Madde İçeren Analiz Örneklerine Ait Spektrumlar	83
3.10. Analitik Aygıtlar	53
5. TARTIŞMA	88
6. SONUÇ	93
7. ÖZETLER.....	98

ÖZET	98
ABSTRACT.....	99
KAYNAKLAR	100
EKLER.....	105
EK I Kanserojen Aril Aminlere Ait Kütle Spektrumları	105
EK II Kanserojen Aril Aminlere Ait Kalibrasyon Eğrilerinin Görüntüleri	116
EK III Yasaklı Azo Boyar Madde İçeren Analiz Örneklerine Ait Spektrumlar..	146
EK IV Tekstil ve Deri Örneklerinde Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Standart Organizasyon Prosüdüğü	151
EK V Tekstil ve Deri Örneklerinde Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Metot Validasyonu	170
ÖZGEÇMİŞ	188

KISALTMALAR

OTI	: Avusturya Tekstil Enstitüsü
FIH	: Hohenstein Araştırma Enstitüsü
CIIT	: Kimya Sanayi Toksikoloji Enstitüsü (Chemical Industry Institute of Toxicology)
EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (The U.S. Environmental Protection Agency)
DFG	: Alman Araştırma Vakfı (Deutsche Forschungsgemeinschaft, German Research Foundation)
MAK	: Maksimum İşyeri Konsantrasyonları
PU/PVC	: Poliüretan/Polivinilklorür
CAS	: Kimyasal Kuramlar Servisi Endeks Numarası ⁱ⁻⁷
M _A	: Molekül Ağırlığı
DBP	: Di-Butyl Phthalate
BBP	: Butyl Benzyl Phthalate
DEHP	: Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate
DNOP	: Di-N-Octyl Phthalate
DINP	: Di-İso-Nonyl Phthalate
DIDP	: Di-İso-Decyl Phthalate
DDT	: Diklorodifenoltrikloroetan
PCP	: Pentaklorofenol; Fungusit
GC/MS	: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
DOT	: Dioktiltin
TPT	: Trifeniltin
TBT	: Tribütültin
MBT	: Monobütültin
DBT	: Dibütültin
MOT	: Monooktil
TPT	: Trifeniltin
TeBT	: Tetrabütültin
OKB	: Organik Kalay Bileşenleri
PCB	: Polychlorinated Biphenyls
PBDE	: Polibromlu Difenil Eterler
CI	: Colour Index International
DIN EN	: Alman temelli Avrupa standardı
RT	: Retention Time

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil 1. Ftalatların (Ftalaik asit di alkil ester) Kimyasal Yapısı.....	12
Şekil 2. Diklorodifenoltrikloroetan (DDT)' in Kimyasal Şekli.....	15
Şekil 3. Pentaklorofenol.....	17
Şekil 4. Sodyumpentaklorofenat	18
Şekil 5. Tribütiltin (TBT) Organik Kalay Bileşenleri	21
Şekil 6. Trifeniltin (TPT) Organik Kalay Bileşenleri.....	21
Şekil 7. Poliklorlu bifeniller ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$)	23
Şekil 8. PCB 156.....	23
Şekil 9. Polibromlu Difenil Eterler (PBDEs).....	26
Şekil 10. İlk Sentetik Boya, Mauveine.....	27
Şekil 11. Karbosyanin Boyar Maddesi.....	29
Şekil 12. Azo Boyar Madde, Direct Green 1	36
Şekil 13. Azo Boyar Madde İndirgenme Reaksiyonu Benzidin ve p-Aminoazobenzen.....	37
Şekil 14. Benzidin (CAS No: 92-87-5).....	96
Şekil 15. 4,4-Metilendianilin (CAS No: 92-87-5).....	96
Şekil 16. 3,3-Dimetoksibenzidin (CAS No: 92-87-5).....	96
Şekil 17. 30 ppm' Lik Azo Mixlerin 5 Kez Tekrarlı Enjeksiyonu Sonrasında Toplu Kromatogram Görüntüsü.....	180
Şekil 18. Sinyal Konsantrasyon Grafiği.....	184

TABLÖLAR

SAYFA NO

Tablo I. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Maksimum Formaldehit Limitleri	8
Tablo II. Ağır Metallerin Kullanıldığı Alanlar ve Toksik Etkileri	10
Tablo III. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Ağır Metaller Limitleri.....	11
Tablo IV. Giysi Materyalinde Bulunması Yasaklanmış olan Ftalatlar	13
Tablo V. Giysi Materyalinde Bulunması Yasaklanan Pestisidler	16
Tablo VI. Pestisitler İçerisindeki Bazı Klorofenoller.....	17
Tablo VII. Organik Kalay Bileşenleri	20
Tablo VIII. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Organik Kalay Bileşikleri Limitleri	22
Tablo IX. Temel Poliklorlu bifenil (PCB) Bileşikleri.....	23
Tablo X. Uluslararası Renk İndeksi göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	28
Tablo XI. Pigmentlerin İçerisinde Safsızlıkların Maksimum Limitleri	29
Tablo XII. Boyaların İçerisinde Safsızlıkların Maksimum Limitleri	30
Tablo XIII. Potansiyel Hassaslaştırıcı Dispers Boyar Maddeler	31
Tablo XIV. Potansiyel Hassaslaştırıcı Reaktif ve Asit Boyar Maddeler.....	31
Tablo XV. Kanserojen, Mutajen, Üreme Sistemi Üzerinde Toksik Etkili Boyar	32
Tablo XVI. Kanserojen Aril Amin Grupları	33
Tablo XVII. Yasaklı Azo Boyar Madde Listesi.....	34
Tablo XVIII. Kanserojen Aril Aminlerin MAK Listesine Göre Sınıflandırılması	38
Tablo XIX. Giysi Materyalinde Bulunan Toksik Kimyasallara Ait Genel Bilgiler.....	42
Tablo XX. Yasaklı Azo Boyar Madde Analizine Alınan Örnek Listesi	47
Tablo XXI. Analitik Sistem Kontrolü	59
Tablo XXII. Yasaklı Azo Boyar Analizine Alınan Örneklerin Bulguları.....	79
Tablo XXIII. Azo Boyar Madde Analizi İçin Toplanmış 100 Adet Örneğin Dağılım Tablosu.....	94
Tablo XXIV – Her Bir Aril Amine Ait Korelasyon Katsayı Değerleri	171
Tablo XXV – Her Bir Aril Amine Ait LOD ve LOQ Değerleri	173
Tablo XXVI - Her Bir Aril Amine Ait Gerçeklik Değerleri	175
Tablo XXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri	177
Tablo XXVIII Gün İçi (1.gün) Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda)	181
Tablo XXIX Günler Arası Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda bulunan ortalama konsantrasyon değerleri)	183
Tablo XXX Korelasyon Çalışması için Seçilen Örnekler ve Uygulanan Metotlar	184
Tablo XXXI – Laboratuvarlar Arası Tekrar Üretilirlik (R) Karşılaştırılması	185
Tablo XXXII – Kesinlik Hesabı Bağlı Sapma Değerleri	187

1. GİRİŞ

İlk çağlardan beri bir gereksinim olan giyinme arzusu, insanoğlunun yüzyıllardır değişmeyen en büyük ihtiyaçlarından biridir. İlerleyen yıllar ile birlikte bu ihtiyaç en büyük sektörlerden birinin doğmasına sebep olmuştur¹.

Geçmiş yıllarda insanlar kendi ürettikleri doğal elyaflardan oluşturdukları giysiler ile giyinme ihtiyaçlarını giderirken, günümüzde gelişen teknoloji ile giysi materyali birçok kimyasal işlemlerden sonra tüketicisine ulaşmaktadır.

Günümüzün teknolojisi sayesinde doğal elyafların (pamuk, yün vb.) yanı sıra dayanıklılıkları, su itici özellikleri, yanmazlıkları ve daha birçok özelliği güçlü olan sentetik elyaflara; renk seçeneği kısıtlı ve boyaması zor olan doğal boyama yöntemleri yerini milyonlarca renk seçeneği olan kısa sürede boyanabilen giysi seçeneklerine bırakmıştır.

Sadece elyaf cinsinde ve boyama özelliklerinde değil giysi materyalinin oluşumunda birçok kimyasal kullanımı ile üretilen giysiler tüketicinin beğenisini kazanabilmek için birçok farklı özellik ile donatılmaktadır.

Tekstil sektörü, kullanılan kimyasallar sayesinde kısa sürelerde ucuz ve kaliteli ürün üretimi ile en büyük sektörlerden biri haline gelmiştir².

Ancak gün boyu üzerimizde olan giysi materyali üretimi sırasında birçok basamaktan geçerken, işlem gördüğü her basamaktan kullanıcıya belirli miktarlarda kimyasalı taşımaktadır. Cildimiz ile birebir temas halinde olan giysi materyalindeki bu kimyasallar gün içerisinde sıcaklık, nem ve terleme ile birlikte derimiz ile reaksiyona girerler. Bu tepkimeler sonucu ciltte alerjik reaksiyonlardan kanserli hücre oluşumuna kadar birçok hastalık meydana gelmektedir.

Tüketicilerde giysi kullanımı sonucu ortaya çıkan hastalıklar üzerine, araştırmacılar tarafından giysi materyalinin üretiminde kullanılan her bir kimyasal araştırılmış ve toksik etkileri, bulunması gereken maksimum limitleri belirlenmiştir.

Yapılan araştırmalar sadece giysi materyalini kullananların karşılaştıkları hastalıklar adına değil, ayrıca hem çevre hem de işçi sağlığı yönünden yapılmıştır. Çünkü tüketicisine gelene kadar, üretiminde giysi ürünleriyle en çok temas halinde olan tekstil işçileri gibi çevre de çok büyük tehlike altındadır. Ülkemiz sanayisinde de en büyük paya sahip olan tekstil sektörü, çevreyi en çok kirleten sektörlerinde başında gelmektedir³.

Bu sebeplerden dolayı giysi materyali toksik olarak incelemeye alındığında tüketici sağlığı, işçi ve çevre sağlığı olmak üzere üç ana başlık altında toplanmaktadır. Giysi üretimi sırasında kullanılan kimyasalların üretim alanının havasında bulunması gereken miktarlar, işçilerin alması gereken tedbirler, üretim yapan sanayi tesislerinin işçi ve çevre sağlığı için alması gereken önlemler ve sınırlamalar ile bunlara uygulanan yasal uygulamaların hepsi ayrı bir çalışma konusudur.

Bu çalışma da ise giysi materyalinde toksik maddelerin kullanıcısı üzerindeki etkileri kapsamlı olarak anlatılacaktır.

Bir giysi materyali ham elyaf halinden bitmiş ürün haline gelene kadar birçok aşamadan geçmektedir. Her bir aşama da, kullanılan elyafın doğal ve sentetik oluşuna göre uygun kimyasallar ve bu kimyasallara uygun yöntemler seçilmektedir. Yüksek ısı altında birden fazla kimyasal ile muamele edilen ürünler en son paketlenerek tüketicilere hazır hale gelirler. Tüm bu aşamalarda giysi materyalini hazır hale getirebilmek için kullanılan kimyasalların bazılarının tamamen bazılarında ise belirli limitler üstünde kullanılması insan sağlığı için çok büyük tehlike yaratmaktadır.

Bilinçli tüketiciler ve tüm dünyada yaygınlaşan sağlıklı ürün anlayışı ile birlikte giysi materyalinde tamamen yasaklanmış ya da belirli limitler altına düşürülmüş kimyasallar şunlardır:

Asidik ve Bazik Kimyasallar

Formaldehitler

Ağır Metaller

Ftalatlar

Pestisidler

Klorlanmış Fenoller

Organik Kalaylı Bileşikler

Poliklorlu Bifenil Bileşikler

Alev Geciktiriciler

Epoksitler

Hassaslaştırıcı ve Alerjik Boyarmaddeler

Kanserojen Boyar Maddeler

Kanserojen Aril Amin İçeren Yasaklı Azo Boyarmaddelerdir.

Bu kimyasalların her biri üretim aşamaları için gerekli olsa da toksik etkileri sebebiyle; yerlerine aynı fonksiyonları sağlayan, sağlıklı kimyasallar geliştirilmiş ve bu kimyasalların kullanılması teşvik edilmektedir.

Ancak yeni formülasyonlu bu kimyasalların pahalı olması, üreticilerin alıştıkları kimyasallardan vazgeçmemesi, devletlerin yaptırıcı ve kontrol edici eylemlerinin olmaması ve benzeri sebepler neticesinde halen toksik etkisi olan kimyasalların kullanımları devam etmektedir.

Almanya başta olmak üzere Avrupa Birliği üyeleri devletlerde ve Amerika Birleşik Devletleri'nde konulan yönetmeliklere kesinlikle uyulurken, ülkemizde de güncellenerek yayımlanan yönetmelikler ile giysi materyalinde toksik madde kullanımı denetlenmektedir⁴.

İç piyasa da kimyasal ve boya üreticileri doğrudan denetlendiğinden tekstil firmaları giysi materyalinde bulunabilecek toksik madde açısından ayrı bir denetime maruz kalmamaktadır. Devlet bu düzeni aralıklarla yaptığı iç denetimler ile sağlamaktadır.

Dış piyasaya yani ithalat yapılan ülkelere bakıldığında ise AB üyesi ve ABD harici ülkelere alım yapılmakta ise dokunmakla dahi kanser yapabilecek nitelikteki ürünler ile karşılaşmaktadır. Bu ürünlerin kontrolü ise gümrük laboratuvarlarında yapılmakta ve toksik madde içeren giysi materyallerinin ülkeye girişine kesinlikle izin verilmemektedir.

1994-2005 yılları arasında hız kazanan giysi materyalinde ki toksik madde denetimleri öncesinde özellikle Çin, Bangladeş ve Hindistan menşeyli birçok zararlı giysi ürünleri ülkemize giriş yapmış ve tüketiciler tarafından kullanılmıştır. Getirilen yönetmelikler ve denetimler sayesinde ülkemizde ithal edilen ürünler daha gümrükte analiz edilerek toksik madde içermesi halinde tüketiciye ulaşması engellenmektedir. Ancak tüm bu kontrol ve denetlemelere rağmen yasal olmayan yollarla ülkemize giren ve daha ucuz olduğu için talep gören zararlı ürünler tüketiciye ulaşabilmektedir.

Bu çalışmada da giysi materyali üzerinde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların verdiği zararlar incelenerek, giysi materyali üzerinde kullanımı yasak olan yasaklı azo boyar maddelerin içerisinde bulunan kanserojen etkili aril aminlerin kumaş örneği üzerinden GC/MS (Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrumu) ile tespiti amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.‘Eko-Teks’ Ekolojik Tekstil Kavramı Ve Eko-Etiketler

20. Yüzyıl sonlarında insanların tükettikleri ürünler üzerine artan hassasiyetleri ve çevreye karşı olan bilinçlerinin artması ile tekstil sektörü en fazla mercek altına alınan sektörlerden biri oldu. Çünkü tüketici ile gıda ürünlerinden sonra en fazla etkileşimde bulunan tekstil endüstrisi, işlemleri ve atıkları ile de en fazla insan ve çevre sağlığına zarar veren sektörlerden biridir⁵.

Ortaya çıkan sağlıklı ürünler akımı ile birlikte tekstil endüstrisi içerisinde ‘EKO – TEKS’ ekolojik tekstil kavramı oluşmuştur. Ekolojik tekstil denildiğinde; üretiminden bitim işlemlerine kadar geçen her aşamada insan ve çevre sağlığına zarar verilmeden uygulamalar yapılmış, atıkları dahi doğada %100 dönüşebilen dost ürünler akla gelmektedir⁶.

Aslında sektörde EKO – TEKS kavramının oluşması sağlıklı ürün akımından etkilenildiği kadar, giysi materyaline uygulanan ağır kimyasal işlemler ile de doğru orantılıdır. Çünkü birçok aşamadan geçerek üretilen giysi materyali, zararlı kimyasallar içermekte ve tüketicisine zarar vermektedir. 80’li yılların sonlarında tekstil sektöründe toksik etkili kullanımı yasaklan veya sınırlandırılan kimyasalların kullanımlarını denetlemek ve tüketiciye hem insan hem çevre dostu ürünler sunabilmek için çıkan ulusal yönetmeliklerin yanında ekolojik etiketler de oluşturulmuştur. Bu etiketlerden en yaygın olanları EU EcoLabel ve Öko – Tex 100’ dür. EcoLabel, Avrupa Birliği tarafından 23 Şubat 1992 tarihinde 880/2 sayılı Eko-Etiket Konsey Yönetmeliği olarak yayınlanmış olup, tekstil ürünleri için kalite kriterleri belirlemektedir. EcoLabel ürünün performansını değerlendirirken ayrıca ekolojik durumunu da göz önüne alarak toksik kimyasalların çevresel parametrelerinin limitlerini de belirler⁷.

Tüm bu toksik etkili kimyasalların belirlenen maksimum limitlerini içeren en kapsamlı liste, Avusturya Tekstil Enstitüsü (ÖTI) ile Hohenstein Araştırma Enstitüsü (FIH) birleşerek kurdukları ‘Uluslararası Tekstil Ekoloji Alanı Test ve Araştırma Birliği (International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology)’ tarafından ÖKO – TEX 100 adı altında 1994 yılında yayınlanmıştır¹⁻¹.

Öko – Tex 100 ise, tüketicilerin güvenliğini korumak için tasarlanmıştır. Öko – Tex 100 listesi toksik kimyasalların limitlerini belirlerken genel kullanım, cilde doğrudan temas eden ürünler, cilde doğrudan temas etmeyen ürünler, çocuk ürünleri ve yetişkin ürünleri olarak limit değerlerini ayrı ayrı belirtmektedir. Öko – Tex 100’ e göre bazı kimyasalların kullanımı sınırlandırılmış veya yasaklanmıştır⁸.

Öko – Tex 100’ e göre bir giysi materyali Eko – Teks kavramı altında 4 başlıkta incelemektedir. Öko – Tex 100’ e göre ekolojik tekstil,

İnsan Ekolojisi

Üretim Ekolojisi

Performans Ekolojisi

Atık Ekolojisi

Bu dört alan dikkate alarak üretilmelidirⁱ⁻².

Öko – Tex 100 ayrıca tekstil firmalarının kullandığı ürünlerinin her alanda güvenilir olduğunu kanıtlayan bir etikettir. Bu listenin şartları oldukça ağır olduğundan etikete sahip olmakta zordur. Ancak ürünün Eko – Teks olduğunu garanti eden bir etiket sahibi olmak özellikle firmaların AB devletlerine ve ABD ile yaptıkları ithalatları oldukça kolaylaştırmaktadır⁹.

2000' li yıllardan itibaren Öko – Tex 100' ün yanı sıra giysi materyalinin zehirli kimyasal içermediğini veya belirlenmiş yasal sınır limitleri aşmadığı güvenilir ürünler (Eko – Teks) olduğunu gösteren birçok uluslararası etiket oluşturulmuştur. AB ülkeleri başta olmak üzere bir çok ülkenin kendine has oluşturduğu etiketlerin her biri ürünün ayrı özelliğini vurgulamaktadır. Hollanda' da kullanılan ekolojik etiketler; "Milheukeur" etiketinde kirletme oranları dikkate alınırken, 'Skal' eko-etiketinde organik üretim şartları aranmaktadır. Almanya' da geliştirilen 'Öko – Tex 100' ün yanı sıra 'SG' etiketi alabilen giysi materyalinin tehlikeli kimyasal içermediği kanıtlanmış olur. Fransa'da "NF-Environnement" etiketi; İsveç, Norveç, Finlandiya ve İzlanda'da geçerli olan "SWAN" ekolojik etiketleri; yine İsveç' de kullanılan The Falcon etiketi güncel olarak kullanılan ekolojik etiketlerden bazılarıdır¹⁰.

Etiketler harici ülkemizde ve diğer ülkeler ile Eko – Teks kavramı adına yasalar konulmuş ve yönetmelikler yayınlanmıştır. Bu yasalar ile birlikte gümrük kontrolleri ve iç denetimler artırılmış, firmalar insan ve çevre sağlığına uygunluk yönünden denetlenmektedir.

2.2. Giysi Materyalinde Toksik Etkisi Olan Tekstil Kimyasalları

2.2.1. Kullanım Alanları, Toksik Etkileri ve Limit Değerleri

Sağlıklı ürün anlayışının gelişmesi ve çevreye yönelik duyarlılığın artması sonucu değişim gösteren tekstil endüstrisinde üretilen ürünlerin her bir aşamasında kullanılan kimyasallar ekolojik tekstil çerçevesinde araştırılmaya başlanmıştır. Bu araştırmalar sonucu belirlenen bazı kimyasallara limitler getirilirken bazıları tamamen yasaklanmıştır. Giysi materyalindeki toksik etkili kimyasallar; asidik ve bazik kimyasallar, formaldehitler, ağır metaller, ftalatlar, pestisitler, klorlanmış fenoller, organik kalaylı bileşikler, poliklorlu bifenil bileşikler, alev geciktiriciler, epoksitler, hassaslaştırıcı ve alerjik boyarmaddeler, kanserojen aril amin içeren yasaklı azo boyarmaddelerdir⁴.

2.2.2. Asidik ve Bazik Kimyasallar (pH)

Giysi materyalinin oluşumunda kullanılan kumaşların geçtiği işlemler sırasında kullanılan kimyasallar, yapılan boyama ve terbiye işlemleri veya ürün üzerindeki aksesuarlar kullanıcısı ile temas ettiğinde ter ve ısı ile birlikte deri ile reaksiyonlara girmektedir. İnsan vücudunun asidik olan derisi (6.8-7.4) ile yüksek asidite ya da yüksek bazikliğe sahip ürünlerin teması sonucu ciltte ciddi tahribatlar görülmektedir¹¹.

Alerjik reaksiyonlar, ciltte tahriş ve yanıklara sebep olan kimyasallar nötralizasyon veya yıkama işlemleri sonucunda giderilebilmekte, ancak gerekli önlem ve kontrol yapılmadan üretilen ürünleri kullanan tüketicilerde ciddi problemler ile karşılaşmaktadır¹².

Ülkelere ait belirli yasalar olmasa da, yapılan çalışmalar ve ekolojik etiketler tekstil ürünlerinin pH' ının olması gereken limitlerini belirlemiştir. Ekolojik etiketlerin en önemlilerinden olan Alman Öko – Tex 100 etiketine göre giysi materyallerinin pH' ının olması gereken limit aralığı bebek ve yetişkin ürünlerinde 4.0 – 7.5' dir¹². Diğer ekolojik etiketlerin de belirttiği bu pH aralığı kullanılan kimyasalların kontrolü ve son yıkama işlemlerinin iyi yapılması ile sağlanabilir.

2.2.3. Formaldehitler

Mobilyadan otomotive, kozmetikten gıdaya kadar birçok sektörde dezenfektan, doku koruyucu gibi farklı kullanım alanlarına sahip olan formaldehit tekstil sektöründe yünlü mamullerin kimyasal fiksaj (kumaşların boya ve baskı sonrasında, boyanın kumaş yüzeyinde sabitlenmesi için yapılan işlemler) ve dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır¹³. Formaldehit ayrıca doğal elyaflardan oluşmuş giysilerin bitim işlemlerinde kumaşa buruşmazlık ve su geçirmezlik gibi kalite ve estetiksel özellikler sağlamak amacı ile de kullanılmaktadır¹⁴.

Karbon, hidrojen, oksijenden oluşan ve aldehit grubundan olan formaldehit, yaşayan tüm organizmalarda bulunan ve doğal sistemin parçası olan bir kimyasaldır. Suda çözünebilir, renksiz, keskin kokulu ve toksik bir kimyasal olan formaldehit insan kanında yaklaşık olarak 1-2 ppm (per parts million, milyonda bir) civarında bulunmakta ancak soluk alıp verme ile buharlaştırılarak vücut içerisinde depo edilmemektedir¹⁵.

Günlük yaşamımızda zararlı etkileri olan kimyasallar solunum yolu, ağız yolu veya deriden emilim yolu ile vücudumuza girerler¹⁶. Metanolün oksidasyonu ile elde edilen formaldehit de çeşitli amaçlarla kullanıldığı giysi materyalinden kullanıcısına bu yollarla taşınmaktadır¹⁴.

Sağlık üzerinde daha birçok etkisi olan formaldehitin 1920' ler den bu yana tekstil sektöründe çeşitli uygulamaları bulunmaktadır¹⁷. Giysi materyalinde kullanılan formaldehit konsantrasyonlarının çok yüksek olması kullanıcı da deri, göz ve solunum yollarında tahribata yol açmaktadır. 1950' ler de hastanelere başvuran hastalarda giysi materyali ile temas sonucu ciddi

kontakt dermatit bulguların araştırmaları sonucunda tüm dikkatler formaldehite çevrilmiřtir¹⁴. 1979 yılında da Kimya Sanayi Toksikoloji Enstitüsü (Chemical Industry Institute of Toxicology, CIIT)' nün yaptığı çalışmalar ile formaldehitin laboratuvar farelerinde burun kanserine yol açtığı saptanmıřtır¹⁷. 1990 yılında yapılan çalışmalar ise formaldehit konsantrasyonlarının çocuklarda astıma, kronik bronşite ve alerjiye neden olduğu tespit edilmiřtir¹⁴.

Formaldehit ile ilgili endişeler insanlarda tahriş edici özellikler ile birlikte kansere neden olma potansiyeline dayanmaktadır. Yapılan son çalışmalar ile birlikte üst solunum yolu ve güneş ışığına maruziyetin artmasıyla deri kanserinin gelişiminde formaldehitin rol oynadığı belirlenmiştir. Bu sebeple büyük kuruluşların yaptıkları çalışmalar sonucu formaldehit, 1987' lerin başında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (The U.S. Environmental Protection Agency, EPA) tarafından 'insan için muhtemel kanserojenik' olarak sınıflandırılırken 2010 yılında 'insan için kanserojen' sınıfına alınmıřtır¹⁷. Aynı şekilde Uluslar Arası Kanser Araştırma Ajansı (The International Agency for Research on Cancer, IARC) tarafından 1995 yılında 'muhtemel kanserojen' sınıfına alınan formaldehit 2004, Haziran ayında 'insan için kanserojen' olarak sınıflandırılması yenilenmiřtir¹⁵.

Oda sıcaklığında bulunduğu ortamdan gaz fazına kolaylıkla geçebilen formaldehite maruz kalan kullanıcılarda baş ağrısı, bulantı, boğazda kuruma, gözlerde hassasiyet oluşurken; formaldehit ile temas halinde kontakt dermatit ve alerjik reaksiyonlardan deri kanserine kadar uzanan ciddi etkileri bulunmaktadır¹⁸.

Tüm bu maruziyetler sonrasında formaldehit kullanım alanlarına sınırlamalar getirilmiştir. Alman Araştırma Vakfı (Deutsche Forschungsgemeinschaft, German Research Foundation; DFG) tarafından yayınlanan MAK (Maksimum İşyeri Konsantrasyonları) değerlerine göre IV kategori de bulunan formaldehitin maksimum limiti 0,3 ml/m³ tür. Solunum sistemi toksitesi ise formaldehit konsantrasyonunun 0,5 ppm üzerinde olduğu ortamlarda gerekleřmektedir¹³.

Tekstilde ise formaldehite getirilen sınırlamalar ülkeden ülkeye değişebilmektedir. Bu sınırlamalar giysi materyalinin kullanıcısı ile olan durumu göz önüne alınarak belirlenmiştir. Analize alınan bölge ten ile doğrudan temas etmekte ise, doğrudan temas etmemekte ise ve eğer bebek giysisi ise farklı limitlerle sınırlandırılmaktadır (Tablo I. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Maksimum Formaldehit Limitleri). Giysi materyalinde belirlenen konsantrasyonların tespiti için iki metot referans alınmaktadır; bunlardan bir tanesi Amerikan Tekstil Kimyacıları ve Renk Ustaları Derneği (American Association of Textile Chemists and Colorists, AATCC) tarafından yayınlanan AATCC 112 diğer i ise Japonya devletine ait olan Japanese Law 112' dir. Diğer Avrupa devletlerinin ve Avrupa Birliği' nin kullandığı standartlar bu iki metot temel alınarak oluřturulmuřtur¹⁷.

Aşağıdaki tabloda Almanya, Amerika(USA), Çin, Japonya, Fransa, Hollanda, Avusturya, Finlandiya ve Norveç ülkelerin giysilerde bulunabilecek formaldehitin en fazla değerleri yansıtılmıştır.

Tablo I. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Maksimum Formaldehit Limitleri

	Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Teması Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Teması Olmayan Giysilerde
Almanya	-	Formaldehit konsantrasyonu 1500 ppm' den fazla olan cilt ile temas halindeki giysiler 'Formaldehit İçerir, İlk kullanımdan önce yıkama önerilir' etiketi taşımak zorundadır.	-
Öko-Tex 100 (Alman Eko-Etiketi)	20 ppm	75 ppm	300 ppm
Amerika	< 20 ppm	< 75 ppm	< 300 ppm
Japonya	< 20 ppm	75 ppm	-
Çin	≤ 20 ppm	≤ 75 ppm	≤ 300 ppm
Fransa	20 ppm	100 ppm	400 ppm
Hollanda	-	Formaldehit konsantrasyonu 120 ppm' den fazla olan cilt ile temas halindeki giysiler 'Formaldehit İçerir, İlk kullanımdan önce yıkanmalıdır' etiketi taşımak zorundadır. Yıkama sonrası ürün 120 ppm den fazla formaldehit içermemelidir.	-
Finlandiya+ Norveç	30 ppm	100 ppm	300 ppm
Avusturya	Tüm giysilerde formaldehit konsantrasyonu 1500 ppm' i geçmemeli, geçtiği takdirde etiketlenmeli		

Kaynak: (USA Devlet Satıştay Raporu 2010'dan alınmıştır.)⁽¹⁷⁾

2.2.4. Ağır Metaller

Tekstilde sektörünün vazgeçilemez kimyasalları olan ağır metaller (arsenik As, kurşun Pb, Antimon Sb, kadmiyum Cd, krom Cr VI, bakır Cu, kobalt Co, nikel Ni, cıva Hg, çinko Zn) giysi materyalinin oluşumundaki birçok basamakta yer almaktadırlar. Ağır metaller, boyama işlemlerinde boya ve pigmentlere katıldığı gibi ayrıca terbiye, baskı ve kumaşa kir iticilik, su geçirmezlik gibi özelliklerin katıldığı apre işlemlerinde de kullanılmaktadır⁸.

Ağır metallerden krom en geniş kullanım alanına sahip olup, naylon ve yün elyafları hızlı siyah boyama da krom bazlı boyalar kullanılmaktadır¹⁹. Hemen hemen her yünün mordan boyaması krom bileşikleri kullanılarak yapılır ve dünyada en geniş kullanıma sahip krom bazlı boya C.I.Mordan Siyah II' dir²⁰.

Yün boyamada kromun uygulama alanı daha geniş olsa da bunun yanı sıra kobalt, bakır ve nikel metalleri de kullanılmakta, ayrıca deri materyalleri ve naylon elyafları boyamada da bu metal bileşiklerin kompleksleri tercih edilmektedir²⁰.

Kurşun ve kadmiyum polimer, PU/PVC (Poliüretan/Polivinilklorür) yapılarına katıldıkları gibi; boyama, kaplama ve baskı işlemlerinde de kullanılmaktadır. Kurşun ayrıca deri işlemlerinde de kullanılan bir metaldir²¹.

Bakır tuzları, direkt boyaları sabitlemek ve naylon elyafların ışık haslığını artırmak için kullanılırken; antimon da naylon elyafların yıkama haslığı özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır²⁰.

Ağır metaller tekstil sektöründe gereklilikleri sebebiyle kullanımlarının olmasına rağmen yüksek düzeyde maruziyetlerde insan ve çevre sağlığı üzerinde çok büyük etkisi bulunmaktadır. Ağır metaller, tüketicisine ürünün işlem gördüğü basamaklardan taşınabileceği gibi bitkilerden elde edilen doğal elyafların topraktan emilimi ve iplik haline getirilerek giysi materyalinde kullanılması ile de ulaşabilmektedir. Kullanıcıya ulaşan ağır metaller ter, tükürük vb. yollar ile emildikten sonra karaciğer, böbrek gibi iç organlarda birikmekte ve toksik etkilere sebep olmaktadır²¹.

Yüksek konsantrasyonlarda ağır metallerin bilinen toksik etkileri; metabolizma üzerindeki bozulmalar, organ hasarı, sinir sistemindeki tahribatlar ve alerjilerdir. Vücut dokularında ağır metallerin birikmesi ile enzimlerle bağlanarak hücrelerin doğru çalışmasını engellerler ve mutasyonların gelişmesine sebep olmaktadır⁸. Solunum yolu, akciğer hastalıkları, kalp, kan ve kan üreten organların disfonksiyonu ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarında karşılaşılan toksik etkileridir¹⁹.

Karsinojen sınıfında olan kurşun ve kadmiyum Amerika ve Avrupa ülkeleri başta olmak üzere birçok ülkede kullanımı kısıtlanmıştır. Deri tabaklamada meydana gelen ve istenmeyen bir yan ürün olan krom VI' da güçlü bir oksidan ve kontrol edilmesi gereken bir kanserojendir²¹.

Giysi materyalleri üzerinde kullanılan düğme, fermuar, rivet vb. metal aksesuarlarda bulunan nikel, bazı kişilerde temas halinde yüksek alerjik reaksiyonlara sebep olmaktadır. Nikel alerjisi özellikle bayanlar ağırlıklı olmak üzere son yıllarda oldukça karşılaşılan cilt rahatsızlıklarındandır²².

Başta kurşun, kadmiyum ve nikelin yanı sıra diğer ağır metallerin de kullanıcısına toksik etkileri oldukça fazladır. Tablo II.' de her bir ağır metalin kullanıldığı alanlar ve yarattığı toksik etki gösterilmiştir²³.

Tablo II. Ağır Metallerin Kullanıldığı Alanlar ve Toksik Etkileri

Toksik Etkili Ağır Metaller	Kullanıldığı Alanlar	Toksik Etkisi
Arsenik, As	Pamuk elyaflarının ön işlemlerinde	Deri irritasyonları, Solunum problemleri
Kurşun, Pb	Viskoz ve boyalı elyaflarda	Alerji, Kas güçsüzlüğü, Doğum kusurları
Antimon, Sb	Polyester ve polimer proseslerinde	Mukoz membranların irritasyonu
Kadmiyum, Cd	Boyalı elyaflarda	Solunum problemi, Mide bulantısı, Kusma,
Krom VI, Cr VI	Krom bazlı boyamadan sonra ışık haslığını geliştirmede	Baş dönmesi, Kusma
Çinko, Zn	Boyarmaddelerde	Saç dökülmesi, Hücre yenilenmeme problemi, Enfeksiyon direnç azalması
Kobalt, Co	Boyarmaddelerde	Karsinojenik etki, Doğum kusurları
Nikel, Ni	Fermuar, rivet ve aksesuarlarda	Cilt irritasyonu, Dermatit, Astım
Cıva, Hg	Pamuk elyaflarının ön işlemlerinde	Solunum problemleri, Kusma, Sinir sisteminde bozukluklar

Kaynak:(İntertek firmasından alınmıştır)⁽²³⁾

İnsan sağlığı ve atık sularla karıştığı ekolojik sistemdeki geri dönülemez etkileri sebebiyle ağır metaller, ülkelere ait direktifler, standartlar ve çevresel etiketler ile düzenleme altına alınmıştır. Tekstilde boya ve diğer uygulamalardaki kurşun kullanımı Avrupa Direktifi 89/677/EEC ile kadmiyum kullanımı ise Avrupa Direktifi 91/338/EEC ile kısıtlandırılmıştır²⁴. Direktiflerin yanı sıra Alman ekolojik ürün etiketi Öko-Tex 100, Avrupa birliği eko-etiketi Eco Flower, Japan hükümetinin geliştirmiş olduğu eko-etiket Eco Mark gibi ekolojik ürün etiket standartlarında da toksik etkili ağır metallerin kullanım limitleri bulunmaktadır²⁵.

Tekstilde kullanılan toksik ağır metallerin maksimum limitlerini belirlemek için referans alınan standartlara göre ağır metallerin kalitatif, kantitatif analizleri ve tespit edilebilir olması için tekstil örneğinden ekstrakte edilebilir olmalıdır²⁰. Bunun anlamı uygulanan analiz yöntemi, gerçek kullanım koşulları simüle edilerek tekstil örneğinden kontrollü ter veya tükürük solüsyonları kullanılarak kullanıcı sağlığını risk altında bırakabilecek ekstrakte edilebilen ağır metallerin tespitini içermektedir.

Öko – Tex 100’ e göre ağır metallerin maksimum kullanım limitleri Tablo III’de Giysi Materyalinde Bulunabilecek Maksimum Ekstrakte Edilebilen Ağır Metaller Limitleri’ nde gösterilmiştir. Tabloda ekstrakte edilebilen ağır metaller, bunların bebek giysilerindeki, cilde doğrudan temas eden giysilerde ve cilde doğrudan temas etmeyen giysilerdeki üst limitleri yansıtılmıştır.

Tablo III. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Ağır Metaller Limitleri

Ekstrakte Edilebilen Ağır Metaller	Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Teması Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Teması Olmayan Giysilerde
Antimon, Sb	30 ppm	30 ppm	30 ppm
Arsenik, As	0.2 ppm	1 ppm	1 ppm
Kurşun, Pb	0.2 ppm	1 ppm	1 ppm
Kadmiyum, Cd	0.1 ppm	0.1 ppm	0.1 ppm
Krom, Cr	1 ppm	2 ppm	2 ppm
Krom VI, Cr(VI)	Dedeksiyon Limitinin Altında (< 0.5 ppm)	Dedeksiyon Limitinin Atında (< 0.5ppm)	0.5 ppm
Kobalt, Co	1 ppm	4 ppm	4 ppm
Bakır, Cu	25 ppm	50 ppm	50 ppm
Nikel, Ni	1 ppm	4 ppm	4 ppm
Cıva, Hg	0.02 ppm	0.02 ppm	0.02 ppm

Kaynak: (Öko-Tex Standard 100 den alınmıştır)¹²

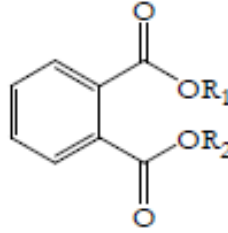
Ağır metallerin çevreye ve kullanıcıya çok büyük etkileri olsa da; metal ve metal kompleks boyalardan elde edilen turkuaz, parlak yeşil, mor, mavi ve lacivertin bazı tonları, iyi haslık özellikleri, kumaşa kattıkları kalite artırıcı özelliklerden dolayı yasaklanmamakta gerekli kısıtlamalar getirilmektedir. Ekolojik gereklilikleri yerine getirmek için üreticiler bu kısıtlamalara uymalı ve toksik karsinojenik metal içermeyen kimyasallar tercih etmelidir⁸.

2.2.5. Fталatlar

Kullanıldığı malzemelere esneklik, elastikiyet ve dayanıklılık özelliği katan fталatlar; yapı, otomotiv, kozmetik, tekstil endüstrisi, gıda ambalajları, oyuncak ve çocuk bakım ürünleri, medikal malzemeler ve daha birçok alanda polivinilklorür (PVC) tipi plastik ürünlerde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır²⁶. Dünyada çok yaygın olarak üretilen fталatlar, tekstil sektöründe kullanımı da çok yaygın olup imitasyon derilerde, kaplamalı kumaşlarda, tekstil ürünü üzerinde kullanılan plastik aksesuarlarda (fermuar başları, bağcık sonları), boyalarda, tişörtlere uygulanan plastisol baskılarda, baskı mürekkeplerinde, yağmurluklarda, ayakkabılarda, çorapların kaymasını önleyen alt tabanlarda kullanılmaktadır^{27,28}.

1960’ lardan beri kullanılan sentetik kimyasallardan olan fталatlar, fталaik asit (benzen-1,2-dikarboksilik asit) ile çeşitli alkollerin birleşmesinden oluşurlar. Alkol zincirinin uzunluğu ve

izomerik yapısına bağılı olarak ftalatlar farklı özellikler kazanırlar²⁹. Aşağıdaki şekilde ftalatların kimyasal yapısı yansıtılmıştır.



Şekil 1. Ftalatların (Ftalaik asit di alkil ester) Kimyasal Yapısı

(R₁, R₂ = Alkil, Ftalaik asit mono ester)

Ortam sıcaklığında sıvı halde bulunan yüksek moleküllü ftalatların erime noktaları suyun donma noktasının (0°C) altındadır²⁹. Düşük buhar basıncına sahip ftalat esterleri, kullandıkları ürünlerde polimerler ile kimyasal reaksiyona girmezler fakat homojen bir sistem oluşturmak için fiziksel etkileşimde bulunurlar. Yarı uçucu özelliğe de sahip ftalatlar böylece ısıya maruz kaldıklarında bulundukları materyallerde polimerler ile sıkı bağlar yapmadıklarından buharlaşarak ortamdan ayrılma eğilimindedirler³⁰.

Bulundukları ortamlardan buharlaşma, ter, yağ, tükürük ve ısı ile serbest kalan ftalatlar besin yolu ile solunan hava ile ve deri yolu ile kullanıcısı tarafından absorbe edilmektedir. Ftalatlar gıda ürünlerine paketlerinden ısı ve temas ile bulaşabildiği gibi, oyuncak veya bakım ürünlerinden (biberon, emzik) çiğneme ve tükürük ile de ufak yaştaki çocuklara geçebilmektedir. Medikal amaçlı kullanılan ürünler (kan poşetleri, infüzyon tüpleri) ile doğrudan kanla vücuda giriş yapabilen ftalat esterleri PVC baskılı tekstilleri yıkarken de açığa çıkabilmektedir²⁷.

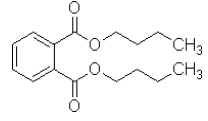
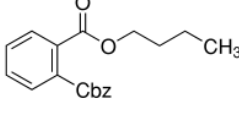
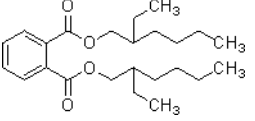
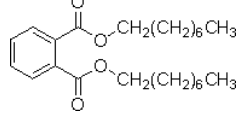
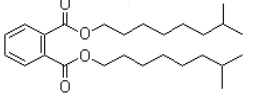
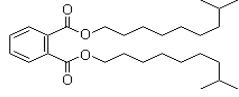
Son 20 yılda yapılan hem akademik hem endüstriyel alandaki çalışmalar, PVC ve benzeri plastiklerden yapılmış tüketici ürünlerinin sık kullanılması sonucu ftalatların akut ve kronik toksik etkileri ve çevreye verdiği zararları göz önüne sermektedir²⁹. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar ile ftalatların hayvanlarda akciğer, karaciğer ve böbrek başta olmak üzere, özellikle de üreme sistemleri üzerinde karsinojen ve toksik etkileri tespit edilmiştir³⁰. Ftalatlar insanlarda üreme ve gelişim sistemleri üzerinde toksisite göstermekte olup; astım, tiroit, kadın-erkek üreme ve doğurganlık bozuklukları, sperm zararı, kızlarda erken ergenlik gibi toksik etkiler ile arasında ilişki bulunmaktadır³¹.

Günlük hayatta kullandığımız birçok üründe (kozmetikler, şampuanlar, gıda materyalleri, giysi ve ayakkabılar vb) karşılaşılan ftalatlara en fazla maruziyet kullanım sırasında gerçekleşmekte olup, ftalatlara ve metabolitlerine hemen hemen her insanın kan ve idrarında rastlanabilmektedir²⁷. Ftalatlar hücrelerde bulunan organellerin çoğalmasında neden olarak kanser yapıcı etkiye bulunmaktadır²⁶.

Ftalatların toksik etkileri sonucunda giysi materyalinde kullanımlarına gerekli kısıtlamalar getirilmiştir. Oyuncak ve çocuk bakım ürünlerinde bulunan ftalatlar ile başlayan kısıtlamalar tekstil sektörünü de kapsayacak şekilde genişletilmiştir. 2005 yılında Avrupa Birliği tarafından yayınlanan 2005/84/EC nolu direktifi ile sınırlama getirilen yasaklı ftalatlar altı adettir. Bunlar; Di-bütilftalat (Ftalaik asit-di-n-bütıl ester, DBP), Bütılbenzilftalat (1,2-Benzenedikarboksilikasit,

bütülfenilmetilester, BBP), Di-(2-etilhekzil)-ftalat (1,2-Benzendikarboksilikasit, 1,2-bis(2-etilhekzil)ester, DEHP), Di-n-oktilftalat (1,2-Benzendikarboksilikasit, 1,2-dioktil ester, DNOP), Di-iso-nonilftalat (DINP), Di-iso-desilftalat (1,2-Benzendikarboksilik asit diisodesilester, DIDP)’dır³². Aşağıdaki tabloda giysilerde bulunması yasaklı olan flatlar ve onların moleküler formülü, kimyasal yapısı vs. gibi özellikleri verilmiştir.

Tablo IV. Giysi Materyalinde Bulunması Yasaklanmış olan Ftalatlar

YASAKLI FTALATLAR				
Kimyasal İsmi	CAS No	M _A (g/mol)	Molekül Formülü	Kimyasal Yapısı
Di-Butyl phthalate (DBP) Phthalic acid di-n-butyl ester	84-74-2	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
Butyl benzyl phthalate (BBP) 1,2-Benzenedicarboxylic acid butyl phenylmethyl ester	85-68-7	312	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-bis(2-ethylhexyl) ester	117-81-7	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	
Di-n-octyl phthalate (DNOP) 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 1,2-dioctyl ester	117-84-0	390	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	
Di-iso-nonyl phthalate (DINP)	28553-12-0	418	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	
Di-iso-decyl phthalate (DIDP) 1,2-Benzenedicarboxylic acid diisodecylester	26761-40-0	446	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	

Kaynak:(Avrupa Parlemantosu Kararları 2005’den alınmıştır) ⁽³²⁾

PVC ürünlerde boya, polimer ve diğer katkı maddelerine kıyasla ağırlıkça en fazla yüzde ftalatlara ait olup, en çok kullanılan ftalat DEHP’dir. DEHP’den sonra en yaygın üretime sahip diğer ftalatlar DIDP ve DINP’dir³⁰. Tıbbi malzemelerin %20-40 oranında kullanılan DEHP, en fazla kullanılan ftalat olduğundan aynı zamanda toksik etkilerine en fazla maruz kalınan ftalattır²⁶. 1981’den önce kullanımı serbest olan bu ftalatlar, yönetmelikler ile ‘risk değerlendirilmesi ve kontrol altına alınması öncelikli kimyasallar’ olarak sınıflandırılmıştır. DEHP Avrupa Birliği Direktifi 67/548 ile

Kategori 2 - üreme için toksik olarak sınıflandırılırken; DBP, BBP aynı direktif ile hem Kategori 2, hem de doğmamış çocuğa toksik etki – Kategori 3 olarak sınıflandırılmıştır. Organizmalarda birikebilen DNOP, DINP ve DIDP’ nin Avrupa Birliği direktifi 67/548 de sınıflandırılması olmamasına rağmen potansiyel risk içerdiklerinden dolayı diğer üç ftalat ile birlikte Avrupa Birliği Risk Değerlendirmesi ile 2003 yılından itibaren oyuncak ve çocuk bakım ürünlerinde yasaklanmıştır²⁷.

2005/84/ EC nolu Avrupa Birliği direktifine göre bu ftalatlar ile ilgili olarak deri ile yakın temas halinde olan ürünlerde ve oyuncak, çocuk bakım ürünlerinde olması gereken maksimum limit ağırlıkça % 0,1 olarak belirlenmiştir. Ekolojik tekstil etiketlerinin en önemlilerinden biri olan Öko – Tex 100’ e göre ise DEHP, BBP ve DBP Avrupa Birliği direktifinde olduğu gibi deri ile yakın temas halinde olan ürünlerde ve bebek ürünlerinde olması gereken maksimum limit ağırlıkça % 0,1 olarak belirlenirken; DINP, DNOP ve DIDP’ nin sadece bebek ürünlerinde olması gereken maksimum limit ağırlıkça % 0,1 olarak belirlenmiş, yetişkin ürünlerine bu ftalatlar ile ilgili herhangi bir kısıtlama getirilmemiştir^{12,32}.

Ftalatlar insan sağlığı üzerinde olduğu kadar plastik endüstrisinin bulunduğu çevrelerde sucul ve karasal ekosistem içinde risk faktörüdür³¹. Gelişen teknoloji ile zararlı ftalatlar yerine alternatifleri olan toksik etkisi olmayan kimyasallar ve PVC yerine polietilen, polipropilen plastikler tercih edilmeli, PVC materyaller kullanılacak ise ısıdan ve uzun süreli kullanımdan kaçınılmalıdır²⁷.

2.2.6. Pestisidler

Kimyasal mekanizmaları belli bir türü yok ederken diğerine zarar vermemeye ayarlanmış sentetik kimyasallar, pestisidler; tekstil sektöründe doğal lif üretiminden ürünün depolanmasına kadar ki süreçte kullanılan gerekli kimyasallardandır. Gıda sektöründe ve günlük kullanımlarda da yeri olan pestisidler, tekstil sektöründe pamuk gibi doğal liflerin üretimi sırasında istenmeyen otların ve zararlı canlıların yok edilmesinde kullanılan ilaçlarda, yün ve diğer hayvanlardan elde edilen kıl elyafların üzerinde bulunabilecek parazitlerin yok edilmesinde, sentetik elyaflarda bromlu alev geciktirici olarak kullanılan kimyasallarda, farklı malzemelerin birbirine yapıştırılması işlemi olan laminasyon proseslerinde kullanılan izosiyanlarda ve depolama sırasında elyafların, bitmiş ürünlerin güve vb. zararlı canlılardan korunması için kullanılan kimyasallarda bulunmaktadır³³.

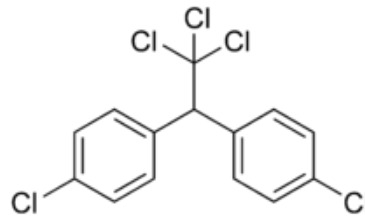
Pestisidler, zararlı canlıların fiziksel, kimyasal ve biyolojik zararlarını önlemek, hafifletmeye yönelik karışımlardır. Yok edilmesi istenen zararlı türüne göre pestisid seçimi yapılmaktadır²⁴. Pestisidler yok edecekleri türlere göre 6 ana gruba ayrılırlar. Bunlar; İnsektisitler (böcek öldürücü), Herbisitler (yabancı otları yok edici), Rodensitler (kemiricilere karşı), Fungusitler (mantar öldürücü), Akarasitler (uyuz böcekleri ve parazitlere karşı) ve Molusistler (yumuşakçaları yok edici)’dir³⁴.

Pestisid çeşitlerinin etkilediği türler üzerinde farklı aksiyon mekanizmaları ve seçici toksisiteleri vardır. Ancak her ne kadar seçimli zarar vermeye ayarlandıysalar da pestisidlerin hemen hemen hepsi, kullanıldıkları canlıya zarar verirken diğer yaşayan organizmaları da toksik etkileri ile etkilemektedir³⁵. Dünya Sağlık Örgütü (The World Health Organization, WHO)’ nün yaptığı araştırmalara göre her yıl 3 milyon insan pestisidlerden dolayı zehirlenmektedir²⁴. Pestisidlerin vücuda alımı diğer toksik kimyasallar gibi deri yolu, ağız yolu ve inhalasyon ile gerçekleşmektedir.

Pestisidler gıda, su kaynakları ve ürünlerin kontamine olması sonucu kullanıcıya geçebildiği gibi tekstilde giysi materyalinin üretiminde kullanılan elyaflar tarafından da kolaylıkla emildiği için tüketiciye doğrudan ulaşabilmektedir. Giysilerin kullanımı ile de pestisidler deriden kolayca emilerek insan vücuduna girebilmektedir²¹.

Pestisidler çok kuvvetli toksik etkilerinin aksine giysi materyalinde az rastlanan toksik kimyasallardandır. Bunun sebebi tekstil proseslerinde yapılan ağartma ve terbiye işlemleri sırasında elyaf ve ürünlere bolca yıkama işlemlerinin uygulanmasıdır³³. Basit yıkama işlemleri ile ortadan kaldırılabilen pestisidler, doğada yıllarca bozunmadan kalabildiklerinden tekstil atık suları ile çevreye zararlarını sürdürmekte, bu ortamlarda yetiştirilen gıdalar ile de bir döngü halinde tekrar tüketicisine ulaşabilmektedir³⁶.

Pestisidlerden en geniş kullanım alanına sahip olan insektisit grubunun içerisinde bulunan organokloro pestisidlerdir³⁷. Bu grupta bulunan ve 1874 yılında Othmar Zeidler tarafından sentezlenen Diklorodifenoltrikloroetan (DDT)' in böcek öldürücü etkisi 1939 yılında keşfedilmiştir. Aşağıdaki şekilde DDT'nin kimyasal yapısı yansıtılmıştır.



Şekil 2. Diklorodifenoltrikloroetan (DDT)' in Kimyasal Şekli

1940' lı yıllardan itibaren pestisidlerin birçok toksik etkisinin görülmesi üzerine yapılan çeşitli araştırmalar ile Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency, EPA) öncülüğünde Amerika ve Avrupa ülkelerinin getirdiği yasalar ile pestisidlerin kullanımları yasaklanmıştır³⁸. Yapılan araştırmalar ve uygulanan direktifler ile pestisid kullanımı yasaklansa da hala bazı ülkelerde bu kimyasallar kullanılmaktadır³⁵.

Üreme, hormon ve bağışıklık sistemine zarar veren, kanserojen ve mutasyonel etkileri olan pestisidlerin akut zehirlenmelerinde; göz, cilt irritasyonu, hissizlik, uyuşukluk, huzursuzluk, aşırı duyarlılık, mide bulantısı, ishal, solunum problemleri, baş ağrısı ve gözle temas ettiğinde geçici körlüğe kadar uzanan birçok etki ile karşılaşmaktadır^{21,34}.

Tespit edilmesi akut zehirlenmelere göre daha zor olan kronik pestisid zehirlenmelerinde ise, doğum bozuklukları, fetüs toksisitesi, iyi huylu veya kötü huylu tümörler, genetik değişiklikler, kan hastalıkları, sinir bozuklukları, endokrin bozuklukları gibi ölüme neden olan toksik etkiler görülmektedir³⁹.

Pestisidlerin Avrupa Birliği direktiflerine göre giysi materyalinde kullanımları tamamen yasaklanmış iken, Alman ekolojik etiket Öko – Tex 100' e göre bebek tekstil ürünlerinde bulunabilecek toplam pestisid miktarı maksimum 0,5 ppm (mg/kg), yetişkin ürünlerinde ise bu değer 0,1 ppm (mg/kg) olarak belirlenmiştir⁴⁰.

Aşağıdaki tabloda giysilerde bulunması yasaklı pestisidler verilmiştir.

Tablo V. Giysi Materyalinde Bulunması Yasaklanan Pestisidler

CAS No.	Yasaklı Pestisid Adı	CAS No.	Yasaklı Pestisid Adı
93-76-5	2,4,5-T	1024-57-3	Heptachloroepoxide
94-75-7	2,4-D	118-74-1	Hexachlorobenzene
86-50-0	Azinophosmethyl	319-84-6	Hexachlorocyclohexane, α -
2642-71-9	Azinophosethyl	319-85-7	Hexachlorocyclohexane, β -
309-00-2	Aldrine	319-86-8	Hexachlorocyclohexane, δ -
4824-78-6	Bromophos-ethyl	465-73-6	Isodrine
2425-06-1	Captafol	4234-79-1	Kelevane
63-25-2	Carbaryl	143-50-0	Kepone
57-74-9	Chlordane	58-89-9	Lindane
1970-95-9	Chlordimeform	121-75-5	Malathion
470-90-6	Chlorfenvinphos	94-74-6	MCPA
56-72-4	Coumaphos	94-81-5	MCPB
68359-37-5	Cyfluthrin	93-65-2	Mecoprop
91465-08-6	Cyhalothrin	10265-92-6	Metamidophos
52315-07-8	Cypermethrin	72-43-5	Methoxychlor
78-48-8	DEF	2385-85-5	Mirex
52918-63-5	Deltamethrin	6923-22-4	Monocrotophos
53-19-0, 72-54-8	DDD	56-38-2	Parathion
3424-82-6, 72-55-9	DDE	298-00-0	Parathion-methyl
50-29-3, 789-02-6	DDT	72-56-0	Perthane
333-41-5	Diazinon	7786-34-7	Phosdrin/Mevinphos
120-36-2	Dichlorprop	31218-83-4	Propethamphos
141-66-2	Dicrotophos	41198-08-7	Profenophos
60-57-1	Dieldrine	13593-03-8	Quinalphos
60-51-5	Dimethoate	8001-50-1	Strobane
88-85-7	Dinoseb and salts	297-78-9	Telodrine
959-98-8	Endosulfan, α -	8001-35-2	Toxaphene
33213-65-9	Endosulfan, β -	1582-09-8	Trifluralin
72-20-8	Endrine	66230-04-4	Esfenvalerate
51630-58-1	Fenvalerate	76-44-8	Heptachlor

2.2.7. Klorlanmış Fenoller

En geniş kullanım alanları pestisidler içerisinde olan klorofenoller; mantar, güve ve diğer zararlı organizmalara karşı koruyucu etkilerinin yanı sıra dezenfektanlarda, yapıştırıcılarda, tutkallarda, pigment ve boyaların içerisinde kullanılmaktadır¹¹. Tekstil sektöründe pamuk üretimi sırasında defoliant, taşıma ve depolama sırasında fungusit ve insektisit özelliklerinden yararlanan klorofenoller, elyafların sağlamlaştırılma ve boyama işlemlerinde de kullanılmaktadır⁴¹.

Klorofenoller; hidroksi grubu bağlı benzen halkasına çok sayıda hidrojen bağlı olan, klor atomları ile hidrojen atomlarının yer değiştirerek oluşturdukları organik kimyasallardır⁴². En fazla beş adet klorun fenol halkasına bağlanarak oluşturdukları 19 adet klorofenol izomerleri; monoklorofenol, diklorofenol, triklorofenol, tetraklorofenol ve pentaklorofenol olmak üzere beş ana grupta toplanmaktadırⁱ⁻³.

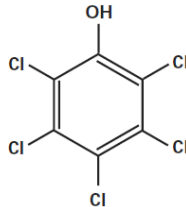
Monoklorofenoller antiseptik olarak kullanılırken, pestisidler içerisinde özellikle diklorofenoller kullanılmaktadır. En geniş kullanım alanına sahip klorofenol türü ise, ucuz üretim maliyetleri ve türlere karşı öldürücü etkileri sebebiyle pentaklorofenoldür⁴³. Aşağıdaki tabloda pestisitler içerisindeki bazı klorofenoller ve onların pestit türleri ile ilgili bilgi verilmiştir.

Tablo VI. Pestisitler İçerisindeki Bazı Klorofenoller

Pestisid Ürünü	İçeriğindeki Klorofenol	Pestisid Türü
2,4,5-T	2,5-Diklorofenol	Herbisit
Lindan	Pentaklorofenol	İnsektisit
PCP	Pentaklorofenol	Fungusit

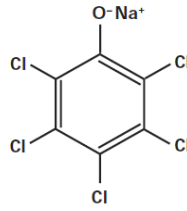
Kaynak: (Matsuoka ve Igisu 2002'den alınmıştır) ⁽⁴³⁾

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan 2-klorofenol hariç klorofenollerin hepsi katı halde bulunmaktadırⁱ⁻³. Erime noktaları 33° ile 191°C arasında değişen klorofenoller suda çok az çözünürlerken sodyum tuzları suda rahatlıkla çözünebilmektedir^{44,45}. Aşağıdaki şekillerde sırası ile pentaklorofenol ve sodyumpentaklorofenatın kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 3. Pentaklorofenol

(CAS No: 87-86-5) C₆HCl₅O, 14 mg/l (20°C' de)



Şekil 4. Sodyumpentaklorofenat
(CAS No:131-52-2) C₆Cl₅O, 330 000 mg/l (25°C' de)

Klorofenoller deri yolu ile hızla vücuda girebilmektedirler. Düşük klorlu fenoller vücut içerisinde parçalanarak 24 saat içerisinde idrar ile vücuttan atılırken, yüksek klorlu fenoller vücutta günlerce kalabilmektedirler⁴².

İnhalasyon, oral ve dermal yol ile vücuda absorbe olarak toksik etkilerini göstermeye başlayan klorofenoller çevre için doğrudan zararlı iken, insanlarda doğrudan toksik etki göstermemekte, daha toksik olan dioksin ve furanlara bozulmaktadır¹¹. Örneğin, tetraklorofenoller metabolize olarak daha toksik olan tetrakloro-p-hidroquinone' a dönüşmektedir. Bozunma sonrası klorofenol metabolitleri beyin, kas ve yağ dokudan ziyade daha çok karaciğer ve böbrekte birirmektedirlerⁱ⁻³.

Klorlu fenollere akut olarak maruz kalındığında baş ağrısı, halsizlik, terleme, karın ağrısı, bulantı, kusma, taşikardi ve kas spazmları gibi toksik etkiler görülmektedirⁱ⁻³. Kronik maruziyetlerde ise karaciğer, böbrek ve sinir sisteminde hasarlara yol açmakta, hormonlar üzerindeki etkiler sebebi ile de fetüs ve embriyo gelişiminde negatif etkilere sebep olmaktadır. Klorlu fenoller ile çalışan işçilerde de burun, boğaz, göz irritasyonu, kontakt dermatit ve klorakne görülmektedir. Klorlu fenollere maruz kalan kişilerin kan, üre ve yağ dokusundan alınan örneklerin analizi Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile tayinleri yapılabilmekte toksik madde konsantrasyonu tespit edilmektedirⁱ⁻⁴.

Yüksek toksisite ve yavaş bozulma sebebi ile klorofenoller, İş Güvenliği ve İşçi Sağlık İdaresi (the Occupational Safety and Health Administration, OSHA), Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) ve Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (The International Agency for Research on Cancer, IARC) tarafından zararlı maddeler listesine alınmıştır⁴⁴. Aynı zamanda IARC tarafından kloro fenoller insan için muhtemel karsinojen (Grup II) olarak sınıflandırılmıştır⁴².

Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO)' nün klorofenoller üzerindeki çalışmaları sonucu, 2,4,6-Triklorofenol (Grup II) hariç diğer klorofenoller insanlar için muhtemel karsinojen olarak değerlendirilmesi gerekmekte ancak bu gruba alınabilmesi için yeterli veri olmadığından Grup 5A (değerlendirme için yetersiz veri) olarak sınıflandırılmıştırⁱ⁻³.

Kullanımları 1970' li yılların sonları itibari ile çeşitli ülkelerde yasaklanmaya başlanan klorofenollere, Avrupa Birliği ülkelerinde 1991 yılında yayınlanan 91/173/EEC Avrupa Direktifi ile tekstilde kullanımına kısıtlama getirilmiştir. 99 yılının mayıs ayında güncellenen 99/51/EC Direktifi ile poliklorlubifenillerin giysi meteryali üzerinde bulunması gereken maksimum limiti kütlece %0,1 olarak belirlenmiştir⁴⁶.

Almanya' da 70'lerde klorlu fenollerin riskleri belirlenmiş ve 1985' te üretimi durdurularak, 1987 yılında ürünler içerisindeki maksimum limit kütlece %0,0005 (5 ppm) belirlenmiştir⁴¹. Yine Alman ekolojik etiketi Öko-Tex 100 listesinde yer alan klorofenollere tekstil ürünlerinde bulunabileceği miktar için gerekli kısıtlamalar getirilmiş ve yetişkin ürünlerinde 0.5 ppm olan bu sınır bebek ürünlerinde 0.05 ppm olarak belirlenmiştir¹².

Doğal elyaflardan, doğal ve sentetik elyaf karışımlarından ve deri materyallerden oluşan ürünler klorlu fenol bileşiklerini içerebilmekte olup, giysi materyallerinde tayinleri Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC/MS) ve ya Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile yapılmaktadır⁴².

2.2.8. Organik Kalay Bileşenleri

Ana kullanım alanları PVC içerisinde stabilizör, kimyasal reaksiyonlarda katalizör ve pestisid olan organik kalaylı bileşikler (OKB); zirai tarım ilaçlarında, boyalarda, oyuncaklarda, hijyenik pedlerde, plastik ambalaj ve cam kaplama sanayinde kullanılmaktadır. Tekstil sanayinde OKB' i tişört ve benzeri ürünlerin PVC baskılarında ve polimer içeren kısımlarında, spor ürünlerinde koku giderme ve anti bakteriyel özelliklerin kumaşa katılması işlemlerinde, kötü kokuların giderilmesi için boyaların içerisinde, kaplamalı kumaşlarda ve ürünleri stoklarken koruma amaçlı kullanılan biyositlerin içerisinde yer almaktadır⁴⁷.

Tekstil dışı alanlarda özellikle tekne ve benzeri deniz araçlarında suyla temas ile oluşan yosunlaşma ve kokuları önlemek amacı ile tekne boyalarında kullanılan OKB' inin polimerleşme reaksiyonlarında katalizör özelliklerinden, PVC' leri bağlayıcı özelliklerinden; tekstil alanında ise bitim işlemlerinde ürüne kötü koku ve mantarların oluşumunu engellemek amacıyla fungusit özelliklerinden yararlanılmaktadır⁴⁸.

Karbon ve kalay bileşiklerinin bağ yaparak oluşturdukları hidrokarbonlardan oluşan sentetik kimyasal bileşikler, organik kalay bileşenleri, $R_xSnL_{(4-x)}$ ile formülize edilerek mono, di, tri ve tetra organik kalay bileşikleri olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır⁴⁹. Aşağıdaki tabloda organik kalay bileşenlerin adları ve kimsayal formülleri verilmiştir.

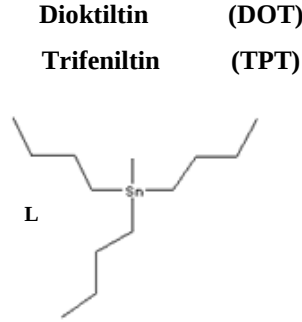
Tablo VII. Organik Kalay Bileşenleri

$R_xSnL_{(4-x)}$ (R = Organik alkil veya aril grupları L = Organik veya inorganik bileşikler)

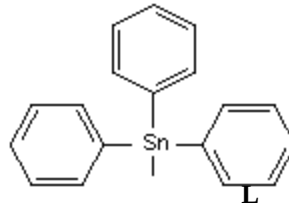
Ad	Bileşen
Monobütiltin (MBT)	C_4H_9Sn
Dibütiltin (DBT)	$C_8H_{18}Sn$
Tribütiltin(TBT)	$C_{12}H_{27}Sn$
Monooktil (MOT)	$C_{10}H_{21}Sn$
Dioktiltin (DOT)	$C_{20}H_{42}Sn$
Trifeniltin (TPT)	$C_{18}H_{15}Sn$
Tetrabütiltin(TeBT)	$C_{16}H_{36}Sn$

Kaynak: (Dobson, Howe ve Floyd 2006'tarafından alınmıştır) ⁽⁴⁹⁾

Yine aşağıdaki şekillerde sırasıyla tribütiltin ve trifeniltin orhanik kalay bileşenlerinin kimyasal yapıları ve formülleri yansıtılmıştır.



Şekil 5. Tribütültin (TBT) Organik Kalay Bileşenleri



Şekil 6. Trifeniltin (TPT) Organik Kalay Bileşenleri

İlk organik kalay bileşiği 1852 yılında Frankland ve Löwig tarafından sentezlenmiş olup, 1940' lara kadar OKB ile ilgili ticari çalışmalar yapılmamıştır. 1950' lerde OKB' nin PVC içerisinde ki stabilizör özelliği keşfedilerek ticari alanda kullanımlarına başlanmıştır⁵⁰.

Sanayide mono ve di organik kalaylı bileşikler PVC içerisinde stabilizör olarak kullanılmaya uygunken, tri organik kalaylı bileşikler stabilizör olmak için uygun olmayıp biosit olarak kullanılmaktadır. TBT biosit olarak en yaygın kullanılan organik kalaylı bileşik olup; MBT, DBT ve DOT polimerizasyon reaksiyonlarına katılarak katalizör görevi görmektedirler. TPT ise pestisid ve tekstil sektöründe küf ve koku önleyici anti fungal olarak kullanılan organik kalaylı bileşiklerdendir⁵¹.

Organik kalaylı bileşikler deriden doğrudan absorbe olarak iç organlarda toksik etkilerini göstermektedir²¹. Bu bileşiklerinin kararlılığı ve toksisitesi mono > di > tri organik kalay bileşikleri şeklinde artmaktadır. Ancak OKB' nin etkilediği sistemlere göre bu kural değişebilmektedir. Bazı enzim sistemleri, bağışıklık ve gelişim sistemleri üzerinde DBT bileşiği TBT bileşiğinden daha toksiktir. DBT ayrıca memeli beyin hücrelerinde nörotoksik etkiye sahiptir⁵².

İnsanlarda nefes alıp-verme problemine, cilt irritasyonuna ve adele kuvvetsizliğine neden olan OKB' nin toksisiteleri hakkında sınırlı veriler mevcuttur²³. Özellikle OKB ile çalışan işçilerde cilt ile doğrudan kontakta göz ve deride hassaslaşma, irritasyon gözlemlenmektedir⁴⁸. Üreme bozukluğuna yol açtığına şüphelenilen bileşiklere dair hafıza kaybı, uykusuzluk ve ölüme kadar ilerleyen toksik etkiler kaydedilmiştir^{21,4-5}. Vücuda absorbe olan böbrek ve karaciğerde biriken OKB' i, bu organlara zarar verdikleri gibi kan yapıcı mekanizmalarda ve enzim sistemlerinde bozulmaya yol açabilmektedir⁴⁹.

Organik klorlu bileşiklere dair kısıtlamalar 1990 yılında İsviçre’ nin çürümeyi ve yosunlaşmayı önleyici boyaları OKB’ i içermesi sebebiyle yasaklaması ile başlamıştır. 2001 yılında da Almanya’ nın Avrupa Birliği’ ne sunduğu taslakta OKB’ inin kontrol edilmesi gerektiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmalar ile 2003 yılında Avrupa Birliği’ nde de biosit özellikli boyalar yasaklanmış 2009 yılı itibari ile de çıkarılan direktif ile OKB’ inin belirli miktarda bulunması gereken tüketici ürünleri kapsamı genişletilmiştir⁵².

2009/425/EC Avrupa Birliği direktifine göre 2010 yılı itibari ile TPT, TBT ve DBT’ in ürünler içerisinde bulunabileceği maksimum miktar kütlece %0,1 olarak belirlenmiştir. 2012 yılı itibari ile DOT bileşiklerine de aynı şekilde bir kısıtlama getirilecektir⁵³.

Aşağıdaki tabloda TBT, TPT ve DBT organik kalay bileşikleri için Alman ekolojik etiketi Öko – Tex 100 bu bileşiklerin giysi materyalinde olması gereken maksimum miktarları belirlemiş ve listesine eklemiştir¹².

Tablo VIII. Giysi Materyalinde Bulunabilecek Organik Kalay Bileşikleri Limitleri

Organik Kalaylı Bileşikler	Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Temas Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Teması Olmayan Giysilerde
Dibütültin (DBT)	0.5 ppm	1.0 ppm	1.0 ppm
Tribütültin (TBT)	0.5 ppm	1.0 ppm	1.0 ppm
Trifeniltin (TPT)	1.0 ppm	2.0 ppm	2.0 ppm

Giysi materyali oluşumunda kullanılan sentetik elyaf ve karışım elyaflar içeren kumaşlar, deri ve PU, PVC içeren kaplamalı kumaşlar, plastikler ve boyalar OKB’i içerebileceğinden uluslararası metotlar kullanılarak OKB’ inin çevreye ve kullanıcıya zarar vermeden tespit edilmesi gerekmektedir²¹.

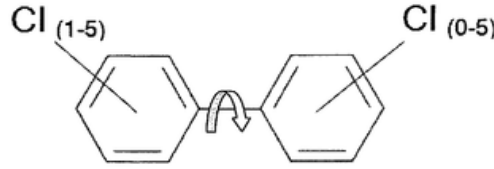
2.2.9. Poliklorlu Bifeniller

Poliklorür bifeniller (Polychlorinated biphenyls, PCBs) sanayide özellikle geçmiş yıllarda vakum pompaları, transformatörler ve kapasitörler olmak üzere elektronik cihazlarda, mürekkeplerde, karbon kağıdı ve asfalt malzemelerinde, inşaat sektöründe geniş yer tutarken; tekstil sektöründe PCB’lerin doğrudan kullanımı bulunmamaktadır⁸². Tekstil sektöründe doğrudan kullanımları olmasa da PCB’ler giysi üretim aşamasında kullanılan birçok kimyasalın içerisinde yer almaktadır. Bunlar; yumuşatıcılar, taşıyıcılar, alev geciktiriciler, kumaşa su geçirmezlik özelliği katan kimyasallar, pestisidler, plastikleştiriciler, yapıştırıcılar, kapatıcı maddeler ve boyalardır⁴¹.

İlk kez 1881 yılında sentezlenip, 1929 yılında ticari üretimine başlanılan PCB’ler, hidrokarbonlarına klorlar bağlı iki benzen halkasından oluşan ve klorları bu hidrojenler ile yer değiştirebilen sentetik aromatik bileşiklerdir⁵⁴. Kimyasal formülü $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ olan PCB’ler toplamda en fazla 10 adet klor içerebilmekte olup, klorların sayı ve bulundukları karbona göre 209 adet türdeş

PCB üretilmektedir. Teorik olarak 209 adet üretilse de PCB'lerin ticari olarak 130 adedi kullanılmaktadır⁵⁵.

Aşağıdaki şekilde poliklorlu bifenillerin kimsayal yapısı verilmiştir. Ardından Tablo IX'da ise temel poliklorlu bifenil (pcb) bileşiklerin formülleri, molekül ağırlıklarını, klor ve çeşit sayıları gösterilmiştir.



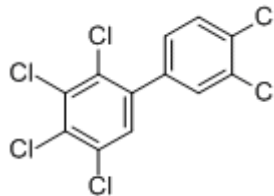
Şekil 7. Poliklorlu bifeniller ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$)

Tablo IX. Temel Poliklorlu bifenil (PCB) Bileşikleri

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Klor Sayısı	Çeşit Sayısı
Monoklorobifenil	$C_{12}H_9Cl$	188.7	1	3
Diklorobifenil	$C_{12}H_8Cl_2$	223.1	2	12
Triklorobifenil	$C_{12}H_7Cl_3$	257.6	3	24
Tetraklorobifenil	$C_{12}H_6Cl_4$	292.0	4	42
Pentaklorobifenil	$C_{12}H_5Cl_5$	326.4	5	46
Hekzaklorobifenil	$C_{12}H_4Cl_6$	360.9	6	42
Heptaklorobifenil	$C_{12}H_3Cl_7$	395.3	7	24
Oktaklorobifenil	$C_{12}H_2Cl_8$	329.7	8	12
Nonaklorobifenil	$C_{12}H_1Cl_9$	369.1	9	3
Dekaklorobifenil	$C_{12}Cl_{10}$	398.5	10	1

Kaynak: (Uluslararası Kimya Güvenli Programı 2003'den alınmıştır) ⁽⁵⁴⁾

Bileşiklerin isimlendirilmesinde kullanılan Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)'nin karbonlara sıralı numaralar vererek yaptığı adlandırmanın yanı sıra Ballschmider ve Zell PCB'ler için bir numaralandırma sistemi önermiş ve bu adlandırma sistemi IUPAC tarafından kabul edilmiştir⁵⁴. Aşağıdaki şekilde PCM 156'nın kimyasal şekli yansıtılmıştır.



Şekil 8. PCB 156

2,3,3',4,4',5-hekzaklorobifenil (IUPAC adlandırma sistemine göre)
2345-3'4'-hekzaklorobifenil (Ballschmider ve Zell adlandırılmasına göre, düşük sayı ile başlayan taraf başa yazılır)

PCB bileşikleri endüstride bifenilin anhidroklorun uygun bir katalizör varlığında klorlanması ile elde edilir⁵⁶. Asitlere, alkalilere, korosif kimyasallara karşı dayanıklı olan PCB'ler yüksek parlama noktaları sayelerinde (170°-380°C) ısıya karşı da dayanıklıdır. Havada taşınabilen PCB'lerin buharları havadan ağır ancak patlayıcı değildir.

PCB bileşikleri üzerindeki klor atomlarının sayısı ve bifenil halkalarındaki pozisyonları yapıları birçok özellik kazandırmaktadır. Klor sayısı arttıkça bileşiğin, organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalırken lipofilik derecesi artar⁵⁷. Klor sayısı fazla olan PCB'lerin doğada bozunmaları daha zordur bu da PCB bileşiklerinin toksik etkilerinin daha fazla olmasına sebep olur.

1929 yılından bu yana üretimleri yapılan PCB'ler ile ilgili ilk toksik etkiler, üretim işçilerinde meydana gelmiştir. PCB kullanımının veya üretiminin olduğu ortamlarda çalışan işçilerde klor akne, deri hastalıkları hatta ölümlere kadar giden sorunlar ortaya çıkmıştır⁵⁶.

Üretim yılından itibaren üzerinde toksik çalışmalar yapılan PCB'nin insan üzerindeki en geniş çapta toksik etkileri 1968 yılında Japonya da, 1979 yılında ise Tayvan da kontamine gıda zehirlenmesi ile gerçekleşmiştir. Binlerce insanın PCB yüzünden zehirlenmesi sonucu hasta kişilerde klor akne, hiperpigmentasyon, karaciğer bozuklukları, kronik bronşit, hormonal bozukluklar, maruz kalan annelerin bebeklerinde meydana gelen rahatsızlıklar ve karsinogenik etkilere kadar geniş maruziyetler tespit edilmiştir⁵⁵.

Mesleki maruziyetleri olan hastalar ve hayvanlar üzerinde yapılan laboratuvar çalışmaları PCB'lerin insan ve çevre sağlığı için tehlikeli kimyasallardan olduğunu göstermiştir. Dünya Sağlık Örgütü (The World Health Organization, WHO)' ne bağlı Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (The International Agency for Research on Cancer, IARC)' nın kanser riski içeren kimyasallar için oluşturduğu sınıflandırmada; grup 1 'insanlar için karsinogen' iken grup 2 'insanlar için muhtemel karsinogen' olarak belirlenmiş ve grup 2 kendi arasında A – karsinogen kanıtlılığı sağlam ve B – karsinogen kanıtlılığı daha az sağlam olmak üzere ayrılmıştır.

IARC'ın yapmış olduğu çalışmalara göre PCB bileşikleri 2B grubunda yer almaktadır⁸³. Birleşik Milletler Uluslar arası Toksikoloji programı da PCB bileşiklerinin karsinogenik olduğunu bildirmiştir. 90' lı yılların başında Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) tarafından PCB'lere dair araştırmalar yapılarak kansere yol açtığı açıklanmıştır⁵⁶.

PCB maruziyeti, ağız, deri ve soluma yolu ile meydana gelmektedir. Giysi materyalinden PCB bileşiklerine maruz kalma ise PCB'lerin bulunduğu kimyasal içerisinde buharlaşarak daha çok deri ve inhalasyon yoluyla gerçekleşmektedir. PCB'lere maruz kalan kişilerde klor akne, gözlerde tahriş, bulantı, kusma, ödem oluşması ve solunum bozukluğu görülmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda ki maruziyetlerde ise sindirim sistemi, üreme sistemi, nörolojik fonksiyonlar üzerinde ciddi hasarlar meydana gelmekte ve kanser oluşumları gözlenmektedir⁵⁴.

PCB'in ağır toksik etkileri sebebiyle kullanıldıkları alanlar belirlenerek başta Avrupa Birliği ülkeleri olmak üzere birçok ülkede kullanımlarına sınırlamalar getirilmiştir. 1976 Temmuz ayında yayınlanan Avrupa Birliği direktifi 76/769/EEC ile ürünler içerisindeki PCB miktarı maksimum ağırlıkça %0.005 veya 50 ppm (mg/kg) olarak belirtilmiştir. Hollanda ve İsveç'te de 90'lı yıllarda yayınlanan yasalarla PCB bileşiklerinin üretim ve herhangi bir ürün içerisinde kullanımları tamamen yasaklanmıştır⁴⁰.

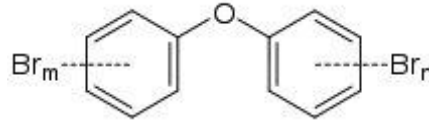
Getirilen yasalar ile PCB kullanımı günümüzde tamamen kaldırılmış olup, giysi materyalinde toksik seviye olarak PCB'lere çok nadir olarak rastlanmaktadır.

2.2.10. Alev Geciktiriciler

Birçok malzeme ve ürüne tutuşmayı önleyici ve alevlenmeyi bastırmak amaçlı eklenen alev geciktiriciler; fosfor, alüminyum, magnezyum, çinko, antimon, brom, klor ve nitrojen bazlı inorganik kimyasallar ve kimyasal grupları içermektedir⁵⁸. Milattan önceki yıllarda dahi kullanımları bulunan alev geciktiriciler, M.Ö. 450 yıllarında Mısırlılar tarafından M.Ö. 200 yıllarında ise Romalılar tarafından tahta üzerine alüminyum sülfat (şap) ve sirke kullanılarak yanıcılığı azaltılmıştır⁵⁹. Günümüzde ise plastikler, yalıtım malzemeleri, mobilyalar, elektrik ekipmanları, arabalar, uçaklar ve bina malzemeleri gibi birçok farklı sektörde yangın güvenliğini sağlamak için kullanılan alev geciktiriciler; tekstil sektöründe de çok önemli yer tutmakta ve doğal ve sentetik tekstillerde kullanılmaktadır⁶⁰.

Bugün 175'den fazla kimyasal alev geciktirici olarak sınıflandırılmakta, alev geciktiricilerde kendi aralarında dört ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar inorganik alev geciktiriciler, halojenli organik alev geciktiriciler, organofosforlu alev geciktiriciler ve nitrojen bazlı alev geciktiricilerdir⁵⁹.

En büyük üretim hacmine sahip olan grup inorganik alev geciktiriciler fosfor, alüminatrihidrat, magnezyum oksit, amonyum klorit, nitrojen ve bor bazlı inorganik kimyasallardan oluşurlar. Halojenli alev geciktiriciler klor ve brom bazlı olup, en bilinen klor bazlı alev geciktiriciler poliklorlu bifenillerdir (PCB_s)⁶¹. Bromlu alev geciktiricilerden olan polibromlu difenil eterler (PBDE_s), bromlu difenil eter grubunun ana sınıfıdır. Brom atomlarının yer değiştirmesi ile 209 adet farklı kimyasal oluşun bu grupta sadece PBDE'ler alev geciktirici olarak kullanılabilirler⁵⁸. Tekstil sektöründe de özellikle polyester ve naylon elyaflara geç tutuşurluk özelliği kazandırmak için PBDE'ler uygulanır⁶⁰. Aşağıdaki şekilde polibromlu difenil eterlerin kimyasal yapısı yansıtılmıştır.



Şekil 9. Polibromlu Difenil Eterler (PBDE_s)

Fosfor ve halojen veya nitrojen içeren organofosforlu alev geciktiricilerin ana grubunu ise trifenil fosfatlar oluşturmaktadır⁶². Özellikle reaktif fosforlu alev geciktiriciler polyester elyaflarda kullanılmaktadır⁶⁰. Nitrojen bazlı alev geciktirici olarak ise genel olarak melamin türevleri kullanılmaktadır⁶².

Alev geciktiricilerin tekstilde dayanıklılığına göre sınıflandırılmasında; borik asit, alüminyum sülfat ve fosfat türevleri dayanıksız alev geciktiriciler iken, fosforik asitli alev geciktiriciler yarı dayanıklı, özellikle tekstil sektöründe giysilerde kullanılan organik fosforlu ve organik bromlu fosfor bileşikler dayanıklı alev geciktiricilerdendir⁶².

Ürünlere kattıkları bu önemli özelliklere rağmen bazı alev geciktiriciler giysi materyallerinin kullanım şekillerine göre akut ve kronik toksisiteye sebep olabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda ciltte hassalaşma ve irritasyona sebep olan alev geciktiriciler, daha yüksek konsantrasyonlarda ve

uzun süreli kullanımlara bağlı olarak karsinojenik, genotoksik ve mutajenik etkilere sebep olmaktadır⁶².

1970'lerden bu yana yasaklı olan poliklorlu bifeniller ile bromlu ve antimon bazlı alev geciktiriciler çok toksik olup; karaciğer, böbrek, kan ve merkezi sinir sistemi üzerinde büyük tahribatlara sebep olmaktadır. Diğer tüm gruplara göre daha az toksik olan inorganik alev geciktiriciler yüksek dozlarda kullanıcısına zarar vermektedir⁶¹.

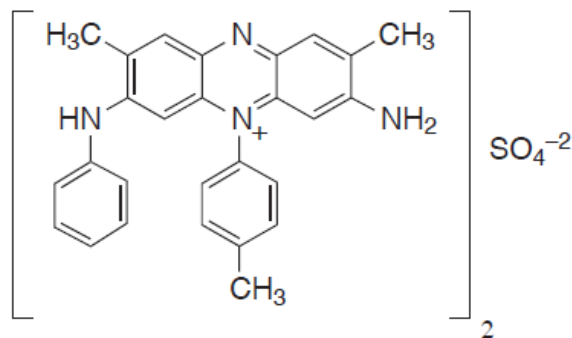
Kullanıcı üzerinde toksik etkileri sebebiyle, İngiltere ve Almanya başta olmak üzere tüm Avrupa Birliği ülkelerinde 79/663/EEC ve 83/264/EEC direktifleri ile, yeni bulguları elde edilen toksik alev geciktiricilerde eklenerek, toksik etkili alev geciktiricilerin tekstil ürünlerinde kullanımları yasaklanmıştır⁶².

2.2.11. Epoksitler

Yüksek yapıştırıcı özelliği ve sertleştirici etkisine sahip olan epoksitler inşaat malzemelerinde, plastik endüstrisinde, elektrik ekipmanlarında ve yüksek dayanıklılıkları ile denizcilik, havacılık gibi birçok farklı sektörde kullanım alanlarına sahiptir⁶⁵. Tekstil sektöründe boyalarda kullanılan epoksitler yünü elyaflardan oluşan ürünlerin keçeleşmezlik ve kalıcı presleme işlemlerinde kullanılmaktadır⁶. Epoksitlerin tekstil sektöründe başka bir kullanım amacı da kumaşa yanma önleyici özelliği katmak amacı ile kullanımıdır⁶³. İki karbon ve bir oksijenden oluşan üç bağlı reaktif halka grupları olan epoksitlerin yüksek konsantrasyonları giysi materyali kullanıcısında cilt, gözde tahriş ve kontakt dermatite sebep olmaktadır^{64,65}.

2.2.12. Tekstil Boyar Maddeleri

Çok eski zamanlara dayanan doğal boyama işlemleri, hayvanlardan ve bitkilerden elde edilen boyar maddeler ile yapılmaktadır⁶⁶. 1856 yılında William Perkin tarafından ilk sentetik boyar maddenin bulunması ile tekstil endüstrisinde yeni bir çağ başlamıştır. Mauveine veya anilin moru olarak adlandırılan bu sentetik boyar maddenin keşfi sonrasında binlerce sentetik boya sentezlenip, doğal boyar maddelerin yanı sıra daha kalıcı, daha parlak ve boyama işlemleri daha hızlı olan sentetik boyama işlemleri gelişmeye başlamıştır⁶⁷. Aşağıdaki şekilde ilk sentetik boyanın kimyasal bileşen şekli yansıtılmıştır.



Şekil 10. İlk Sentetik Boya, Mauveine

Boyar maddeler (pigmentler ve boyalar) çoğunlukla suda veya bir organik çözücü gibi taşıyıcıların içerisinde çözünebilen renklendiricilerdir. Bu maddeler endüstride birçok alanda kullanıma sahiptirler. Mürekkep ve kağıt yapımında, kozmetik sektöründe, plastik sektöründe ve daha birçok alanda kullanımları bulunduğu gibi özellikle boyaların içerisinde kullanımları ile tekstil endüstrisinde geniş yer tutmaktadırlar⁶⁸.

1925 yılı itibari ile güncellenerek yayınlanmakta olan Uluslararası Renk İndeksi (Colour Index International, CI)'nde 2001'den bu yana 13.000 den fazla farklı bileşikte boyar madde bulunmaktadır. Kimyasalların 8.000' i tekstil boyası olarak kullanılırken bu maddelerden üretilen yaklaşık 40.000 ticari tekstil boyası bulunmaktadır⁶⁹. CI' de boyar maddeler kimyasal yapılarına ve uygulama alanlarına göre iki şekilde sınıflandırılırlar⁶⁸. Bu iki sınıflandırma aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo X. Uluslararası Renk İndeksi göre Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyar Madde Adı	Kimyasal Yapısı	Uygulama Alanı
Bazik B.M.	Katyonik	Yün, İpek, Akrilik
Asidik B.M.	Anyonik	Yün, İpek, Naylon
Direkt B.M.	Anyonik	Pamuk, Keten, Viskoz
Krom B.M.	Anyonik	Yün
Azoik B.M.	Çözünmeyen Pigment Form	Pamuk, Keten
Küp ve Sülfür B.M.	Suda Çözünmeyen Form	Pamuk, Keten, Viskoz, İpek
Dispers B.M.	İyonik olmayan Form	Naylon, Polyester, Triasetat, İkincil Asetat
Metal Kompleks B.M.	Krom İçeren Anyonik Yapı	Yün, Naylon
Reaktif B.M.	Anyonik	Pamuk, Keten, Viskoz
Mordan B.M.	Bakır, Kalay, Krom, Demir ve Alüminyum Gibi Ağır Metaller İle Şelatlı Kompleks Yapılar	Yün, Pamuk, İpek
Pigment	-	Tüm Elyaflar

Kaynak: ⁽⁶⁸⁾

Sentetik boyar maddeler kimyasal yapılarındaki değişikliklere göre renk özelliklerini değiştirebildikleri gibi; farklı kimyasallar ile reaksiyona girerek kullanıldıkları elyaflara suda çözünebilirliğin artırılması, tozlanmayı azaltıcı ve raf ömrünü artırıcı gibi özelliklerde kazandırabilirler⁶⁹. Aşağıda karbosenin boyar maddesinin kimyasal bileşen şekli gösterilmiştir.

Tablo XII. Boyaların İçerisinde Safsızlıkların Maksimum Limitleri

Boyarmadde içerisinde bulunabilecek iyonlar	Maksimum konsantrasyon (mg/kg, ppm)	Boyarmadde içerisinde bulunabilecek iyonlar	Maksimum konsantrasyon (mg/kg, ppm)
As	50 ppm	Ag	100 ppm
Ba	100 ppm	Co	500 ppm
Cd	20 ppm	Cu	250 ppm
Cr	100 ppm	Fe	2500 ppm
Hg	4 ppm	Mn	1000 ppm
Pb	100 ppm	Ni	200 ppm
Se	20 ppm	Sn	250 ppm
Sb	50 ppm	Zn	1500 ppm

Kaynak: (Avrupa Komisyonu Parolu 2008'den alınmıştır) ⁽²⁴⁾

İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyen boyarmadde tehlikelerinden bir diğeri ise, yasaklı boyama teknikleri ile boyanmış olan ürünlerdir. Bu boyama türlerinin başında Krom Mordan Boyama tekniği gelmektedir. Bazı boyama türlerinde ise tamamen yasaklamalar yerine kısıtlamalar getirilmiştir. Metal Kompleks Boyalar ile yapılan boyama işlemlerinde eğer kullanılan boya bakır, krom ve nikel bazlı ise selülozik boyamalarda %20'den az, diğeryayama işlemlerinde %7'den az metal kompleks boya kullanılmalıdır²⁴.

Ten ile temas halinde irritasyona ve hassaslaşmaya neden olan bazı boyarmaddeler, boyarmaddelerin sebep olduğu toksik etkilerdendir. Dispers boyarmaddeler, reaktif boyarmaddeler ve asit boyarmaddeler cildin hassaslaşmasına sebep olarak kontak dermatit ve diğeryalerjik rahatsızlıkları beraberinde getirmektedir⁷².

Suda çözünürlüğü az olan dispers boyarmaddeler polyester ve naylon gibi hidrofobik elyaf içeren kumaşların boyanmasında kullanılırken, bu boyarmaddeler ile boyanan ürünleri kullanan tüketicilerde kontakt dermatit rahatsızlığı görülmektedir. Bu alerjik reaksiyona sebep olan tüm dispers boyarmaddeler olmayıp 20 âdeti hassalaştırıcı ve alerjik olarak belirlenmiştir²³. Dispers boyarmaddelerin yanı sıra tekstil lifleri ile yaptıkları sıkı bağlar sebebiyle yüksek renk haslığına sahip reaktif boyarmaddeler de solunum alerjisine sebep olmaktadır. Bu sebeple risk arz eden reaktif boyarmaddeler ve asit boyarmaddelerin bazıları da hassasiyet verici olarak listelenmiştir⁴¹.

Bir sonraki sayfadaki Tablo XXIII, Tablo XIV ve Tablo XXV'de sırasıyla potansiyel hassaslaştırıcı dispers boyarmaddeler, potansiyel hassaslaştırıcı reaktif ve asit boyarmaddeler ve kanserojen, mutajen, üreme sistemi üzerinde toksik etkili boyarmaddelerin CI isimlendirilmesi ile ilgili bilgiler tablolara yansıtılmıştır.

Tablo XIII. Potansiyel Hassaslaştırıcı Dispers Boyar Maddeler

Potansiyel Hassaslaştırıcı Dispers Boyar Maddeler (CI İsimlendirilmesi ile)		
C.I. Disperse Blue 3 (C.I. 61 505)	C.I. Disperse Orange 76	
C.I. Disperse Blue 7 (C.I. 62 500)	C.I. Disperse Red 1 (C.I. 11 110)	
C.I. Disperse Blue 26 (C.I. 63 305)	C.I. Disperse Red 11 (C.I. 62 015)	
C.I. Disperse Blue 35	C.I. Disperse Red 17 (C.I. 11 210)	
C.I. Disperse Blue 102	C.I. Disperse Yellow 1 (C.I. 10 345)	
C.I. Disperse Blue 106	C.I. Disperse Yellow 3 (C.I. 11 855)	
C.I. Disperse Blue 124	C.I. Disperse Yellow 9 (C.I. 10 375)	
C.I. Disperse Orange 1 (C.I. 11 080)	C.I. Disperse Yellow 39	
C.I. Disperse Orange 3 (C.I. 11 005)	C.I. Disperse Yellow 49	
C.I. Disperse Orange 37	C.I. Disperse Brown 1	

Kaynak: (Shirley Technologies Ltd. 2004'den alınmıştır) ⁽²³⁾

Tablo XIV. Potansiyel Hassaslaştırıcı Reaktif ve Asit Boyar Maddeler

Potansiyel Hassaslaştırıcı Reaktif ve Asit Boyar Maddeler (CI İsimlendirilmesi ile)		
Reactive Black 5	Reactive Orange 86	
Reactive Blue 198	Reactive Red 11	
Reactive Orange 4	Reactive Yellow 86	
Reactive Orange 12	Reactive Yellow 134	
Reactive Orange 16	Acid Blue 40 (C.I. 11 080)	
Reactive Orange 35	Acid Yellow 23 (C.I. 11 080)	
Reactive Orange 64	Acid Violet 17 (C.I. 11 080)	
Reactive Orange 67		

Kaynak: (Shirley Technologies Ltd. 2004'den alınmıştır) ⁽²³⁾

Tüm bu etkilerin yanı sıra bazı boyar maddeler ürünün kullanımı ile vücut tarafından absorblanarak DNA ya saldırırlar ve kullanıcısında kanserojen etkilere sebep olurlar. Pigmentler, azo boyar maddeler, katyonik boyar maddeler ve daha birçok boyar madde çeşidi tahriş edici etkisi, soluma ile kanserojen etkisi, doğmamış çocuk üzerindeki etkileri gibi birçok risk içerdiğinden kullanımlarına yasaklamalar getirilmiştir. Bu maddelerin ürün üzerinde tespit edilmemelidir⁷⁰.

Tablo XV. Kanserojen, Mutajen, Üreme Sistemi Üzerinde Toksik Etkili Boyar Maddeler

Toksik Etkili Boyar Maddeler (CI İsimlendirilmesi ile)
C.I. Basic Red 9
C.I. Basic Violet 14
C.I. Disperse Blue 1
C.I. Disperse Orange 11
C.I. Disperse Yellow 3
C.I. Direct Blue 6
C.I. Direct Red 28
C.I. Direct Black 38
C.I. Acid Red 26

Kaynak: (Iqbal 2008 ‘den alınmıştır) ⁽⁷³⁾

Boyar maddeler içerisinde bir başka kanserojen etkili grup Yasaklı Azo Boyar Maddelerdir. Bu organik kimyasallar en çok üretilen ve kullanılan boyar madde grubudur²³. Ancak bu grup içerisindeki bazı boyar maddelerin insan sağlığına toksik etkisi bulunmaktadır. Toksik etkili boyar madde ile üretilen ürünler kullanan kişilerde cilt ile giysiler arasındaki etkileşim sonucu vücuttaki bakteriler, ter ve ısı ile de birlikte bu boyar maddeler kanserojen aril aminlere dönüşmekte ve kullanıcısında kanserli hücreler oluşmasına sebep olmaktadır⁷².

Yasaklı azo boyar maddelere ait ilk kısıtlamalar 1970’ ler de Almanya da başlamıştır. Daha sonra 1994 yılında ise ithalatına ve satışına yasak getirilmiştir⁴¹. Almanya’ nın başlatmış olduğu bu çalışmalar ile tüm Avrupa Birliği ülkelerinde 76/769/EEC direktifi ile belirlenmiş 22 adet aril amin grubundan oluşan azo boyar maddeler ile boyanan ürünler üzerindeki maksimum konsantrasyon 30 mg/kg (ppm) olarak belirlenmiştir²³. Avrupa’ da ve Dünya’ da en önemli ekolojik tekstil etiketlerinden olan Öko Tex – 100 etiketinde ise yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi ile oluşan kanserojen aril amin konsantrasyonları için herhangi bir tolerans gösterilmemiş ve ürünün bu eko etikete sahip olabilmesi için içerisinde yasaklı azo boyar madde ve indirgenmesi ile oluşan kanserojen aril aminlere rastlanmamalıdır⁴⁰.

Tüm bu tekstil boyalarının içerisinde bulunan safsızlıklar ve toksik maddeler sahip oldukları düşük biyolojik parçalanabilirlik ve çok yavaş gerçekleşen ayrışmaları sebebi ile insan sağlığı kadar çevre üzerinde de etkileri bulunmaktadır⁴¹.

Sırasıyla aşağıdaki tablolarda Kanserojen Aril Amin Grupları Tablo XXVI’da⁷⁴, Yasaklı Azo Boyar Madde Listesi Tablo XXVII’de⁷⁵ belirtilmiştir.

Tablo XVI. Kanserojen Aril Amin Grupları

CAS No.	Kimyasal Adı	Molekül Ağırlığı (M _A) g/mol
95-69-2	4-klor-o-toluidin	142
91-59-8	2-Naftilamin	143
92-67-1	4-Aminodifenil	169
92-87-5	Benzidin	184
95-53-4	o-Toluidin	107
90-04-0	o-Anisidin	123
106-47-8	p-kloranilin	128
120-71-8	p-kresidin	137
137-17-7	2,4,5-Trimetilnilin	135
95-80-7	2,4-Toluendiamine	122
615-05-4	2,4-Diaminoanisolet	138
99-55-8	5-Nitro-o-toluidin	152
60-09-3	p-Aminoazobenzen	197
101-80-4	4,4-Oxydianilin	200
101-77-9	4,4-Metilendianilin	198
97-56-3	o-Aminoazotoluen	225
838-88-0	4,4-Metilendi-o-toluidin	226
119-93-7	o-Tolidine 3,3-Dimetilbenzidin	212
139-65-1	4,4-Thiodianilin	216
91-94-1	3,3-Dichlorobenzidin	253
101-14-4	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	267
119-90-4	3,3-Dimethoxybenzidin	244

Tablo XVII. Yasaklı Azo Boyar Madde Listesi

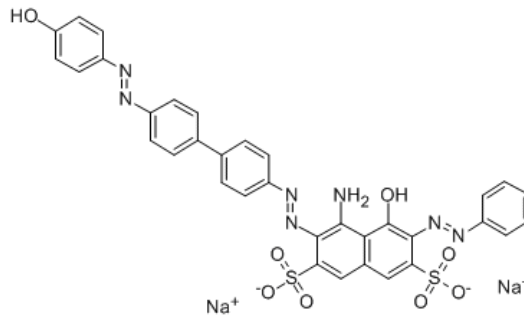
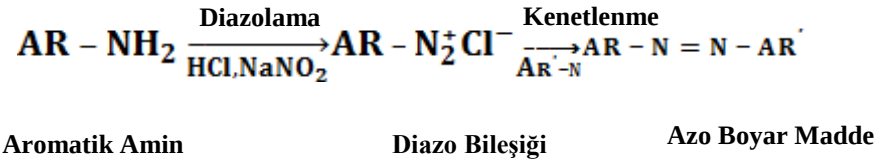
Color Index Adı	Diazo Komponenti	Color Index Adı	Diazo Komponenti
Acid Orange 45	B	Developer 14	B
Acig Red 4	o-An	Oxidation Base 20	T
Acig Red 5	o-An	Direct Yellow 1	B
Acig Red 24	o-T	Direct Yellow 24	T
Acig Red 26	p-Aab	Direct Yellow 48	T
Acig Red 73	B	Direct Orange 1	T
Acig Red 85	T	Direct Orange 6	B
Acig Red 114	o-A	Direckt Orange 7	T
Acig Red 115	p-Aab	Direct Orange 8	B
Acig Red 116	D	Direct orange 10	T
Acig Red 128	o-A	Direct orange 108	D
Acig Red 128	p-Aab	Direct Red 1	B
Acig Red 148	o-T	Direct Red 2	B
Acig Red 150	T	Direct Red 7	B
Acig Red 158	o-An	Direct Red 10	T
Acig Red 167	o-T	Direct Red 13	T
Acig Red 264	p-Aab	Direct Red 17	o-An
Acig Red 264	o-An	Direct Red 21	o-An
Acig Red 420	o-An	Direct Red 22	B
Acid Violet 12	B	Direct Red 24	B
Acid Violet 49	B	Direct Red 26	T
Acid Brown 415	o-An	Direct Red 28	B
Acid Black 29	o-An	Direct Red 37	Dcb
Acid Black 94	T	Direct Red 39	o-T
Acid Black 131	C	Direct Red 44	T
Acid Black 132	2-A-4N	Direct Red 46	o-An
Acid Black 209	D	Direct Red 62	B
Azoic Diazo Componenet 11	B	Direct Red 67	B
Azoic Diazo Componenet 12	T	Direct Red 72	T
Azoic Diazo Componenet 48	p-Aab	Direct Violet 1	B
Azoic Diazo Componenet 112	o-An	Direct Violet 12	D
Azoic Diazo Componenet 113	2,4-T	Direct Violet 21	B
Basic Red 111	2,4-T	Direct Violet 22	T
		Direct Blue 1	B
		Basic Red 42	

Color Index Adı	Diazo Komponenti
Direct Blue 2	D
Direct Blue 3	D
Direct Blue 6	D
Direct Blue 8	T
Direct Blue 9	D
Direct Blue 10	D
Direct Blue 14	T
Direct Blue 15	D
Direct Blue 22	D
Direct Blue 25	D
Direct Blue 35	D
Direct Blue 53	D
Direct Blue 76	D
Direct Blue 151	D
Direct Blue 160	T
Direct Blue 173	B
Direct Blue 192	B
Direct Blue 201	B
Direct Blue 215	B
Direct Green 1	T
Direct Green 6	B
Direct Green 8	B
Direct Green 81	B
Direct Green 85	B
Direct Brown 1	B
Direct Brown 1:2	B
Direct Brown 2	B
Direct Brown 6	B
Direct Brown 25	B
Direct Brown 27	B
Direct Brown 31	B
Direct Brown 33	B

Color Index Adı	Diazo Komponenti
Direct Brown 51	B
Direct Brown 222	D
Direct Black 4	T
Direct Black 29	p-Aab
Direct Black 38	p-Aab
Direct Black 91	p-Aab
Direct Black 154	p-Aab
Disperse Yellow 7	p-Aab
Disperse Yellow 23	
Disperse Yellow 56	
Disperse Yellow 149	
Disperse Red 151	
Disperse Blues 1	
Direct Brown 59	B
Direct Brown 79	T
Direct Brown 95	B
Direct Brown 101	B
Direct Brown 154	B
Direct Blue 295	o-T
o-A: o-Aminoazotoluol (III A2) p- Aab: p- Aminoazobenzol (III A2) o-An: o - Anisidin (II2) 2-A4-N: 2- Amino - 4 nitrotoluol (III A2) B: Benzidin (III A1) C: 4 Chlor-o-toluidin (III A1) D: 3,3" - Dimethoxybenzidin (oDianisidin) (III A2) DcB: Dichlorbenzidin (III A2) N: 2 - Naphthylamin (III A1) o-T: o-Toluidin (III A2) T: 3,3"Dimethybenzidin (o-Tolidin) (IIIA2)	

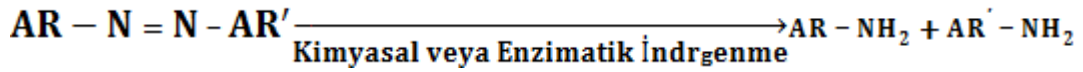
Tekstil başta olmak üzere birçok sektörde geniş ve çeşitli kullanım alanlara sahip olan azo boyar maddeler, sentetik organik renklendiriciler grubunda yer almaktadırlar. Azo boyar maddeler, bir ve ya birden fazla diazonyum bileşiği ile aromatik aminlerin bağlanmasıyla sentezlenir⁷⁶.

Aşağıdaki şekilde azo boyar madde sentezinin kimyasal formülü ve kimyasal şekli yer almaktadır. Bir sonraki sayfada ise azo boyar madde indirgenme reaksiyonu benzidin ve p-aminoazobenzen ile ilgili şekil yer almaktadır.



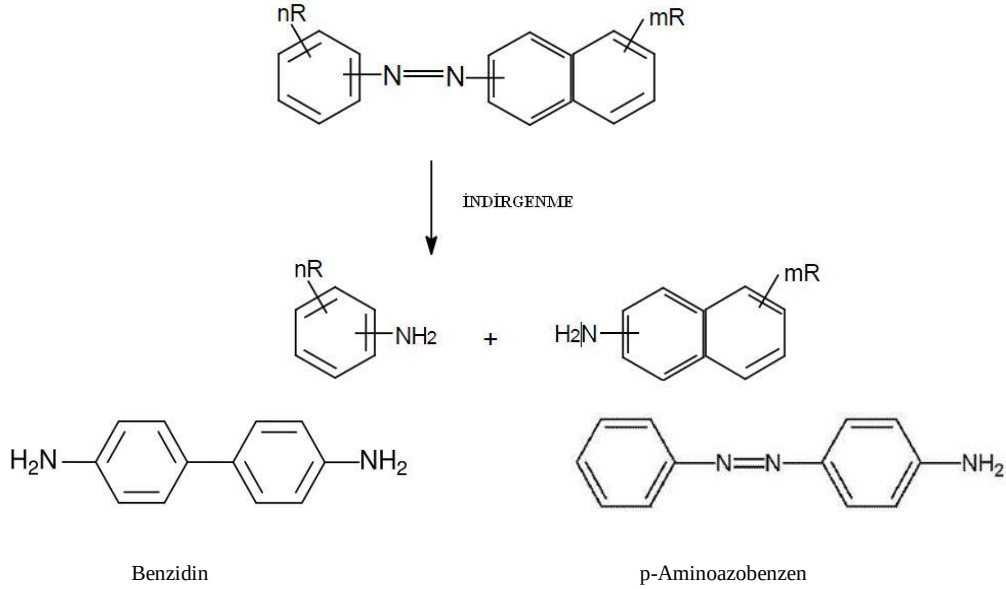
Şekil 12. Azo Boyar Madde, Direct Green 1

İndirgeyici Ayrışma



Azo Boyar Madde

Aromatik Aminler



Şekil 13. Azo Boyar Madde İndirgenme Reaksiyonu Benzidin ve p-Aminoazobenzen

Azo boyar maddelerin içerdikleri azo grupları (-N=N-) uygun koşullar altında çift bağlarından kırılarak aril aminlere ayrılırlar. İndirgenme sonucu oluşan bu aril aminlerden bazıları hayvan ve insanlarda kanserojenik etki göstererek kanserleşmeye sebep olmaktadır⁷⁴. Azo boyar maddelerin kanserojen aril aminlere indirgenmesi canlı üzerindeki azo redüktazlar sayesinde gerçekleşir. Azo redüktazlar memeli dokularda özellikle karaciğerde bulunurken, azo redüksiyon bağırsak bakterileri ve deri üzerindeki bazı bakteriler tarafından da gerçekleştirilir⁷⁷.

Almanya hükümeti tarafından 1994 Haziran ayında yayımlanan tüketim malları yönetmeliğince sürekli deri ile temas halinde bulunan tüketici ürünlerinde azo boyar madde kullanımı yasaklanmıştır. Bu yönetmelik yasaklanan azo boyar maddelerin indirgenmesi sonucu oluşan, kanser etki olduğu bilinen ve ya şüphelenilen 20 adet aromatik aril amini içermektedir. 20 adet olan kanserojen aril amin sayısı daha sonra 22 adete yükseltilmiştir⁷⁸.

22 adet kanserojen aromatik aril amin grubu Almanya tarafından oluşturulan MAK listelerinde (Maximale Arbeitsplatz Konzentration – İzin Verilen Maksimum Konsantrasyon) III A1 ve III A2 olarak gruplandırılmıştır. A1 grubu insanlar için kesin kanserojen olarak tanımlanırken, A2 grubu ise muhtemel kanserojen olarak nitelendirilmiştir. Bu gruplama Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC, International Agency for Reserach on Cancer) ve Boyar Madde Üreticileri Ekoloji ve Toksikoloji Derneği (ETAD, Ecological and Toxicological Association of theDyestuffs Manufacturing) tarafından da kullanılmaktadır⁷⁹.

Aşağıdaki tabloda kansorejen aril aminlerin MAK listesine göre sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo XVIII. Kanserojen Aril Aminlerin MAK Listesine Göre Sınıflandırılması

Amin No.	CAS No.	Kimyasal Adı	MAK Listesine Göre Aril Amin Sınıflandırılması
C-13	95-69-2	4-klor-o-toluidin	MAK III A1
C-18	91-59-8	2-Naftilamin	
C-21	92-67-1	4-Aminodifenil	
C-24	92-87-5	Benzidin	
C-1	95-53-4	o-Toluidin	MAK III A2
C-7	90-04-0	o-Anisidin	
C-9	106-47-8	p-kloranilin	
C-11	120-71-8	p-kresidin	
C-12	137-17-7	2,4,5-Trimetilanolin	
C-14	95-80-7	2,4-Toluendiamine	
C-15	615-05-4	2,4-Diaminoanisol	
C-19	99-55-8	5-Nitro-o-toluidin	
C-22	60-09-3	p-Aminoazobenzen	
C-23	101-80-4	4,4-Oxydianilin	
C-25	101-77-9	4,4-Metildianilin	
C-26	97-56-3	o-Aminoazotoluen	
C-27	838-88-0	4,4-Metildi-o-toluidin	
C-28	119-93-7	o-Tolidine 3,3-Dimetilbenzidin	
C-29	139-65-1	4,4-Thiodianilin	
C-30	91-94-1	3,3-Diklorobenzidin	
C-31	101-14-4	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	
C-32	119-90-4	3,3-Dimethoxybenzidin	

2.3.Türkiye’ de Giysi Materyalinde Bulunan Toksik Kimyasallara Karşı Yapılan Adli Uygulamalar

Çalışmada bahsi geçen giysi materyalinde bulunan toksik etkili kimyasallardan Türkiye’ de ilk olarak kullanımına kısıtlama getirilen azo boyar maddeler olmuştur. İnsan sağlığına zararlı etkileri sebebiyle Sağlık Bakanlığı’ nca yayınlanan 29.12.1994 tarihli ve 15488 sayılı Genelge ile Tablo XXVI’da yer alan kanserojen aril aminlerin; yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve Tablo XVII’de yer alan Colour Index isimleri ile belirtilen boyar maddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1995 yılında yasaklanmıştır⁷⁴. 1995 yılı itibari ile hem yurt içinde hem de yurt dışında yapılan kontroller ile piyasada kanserojen aril aminlerden üretilen yasaklı azo boyar maddeler ve bu boyar maddeler ile boyanmış ürünler kontrol altına alınmıştır.

Yurt dışından ithalatı yapılan giysi materyalleri hava, deniz veya kara yolu ile ülkeye giriş yaptığında gümrük mevzuatları gereğince kontrol için ürünlerin içerisinden şahit numune ile birlikte bir örnek alınarak analiz yapılmak üzere ilgili gümrük laboratuvarına verilmektedir. Gümrük laboratuvarlarında kontrolü yapılan ve giysi materyallerinde belli konsantrasyonlarda olması gereken üç parametre bulunmaktadır. Bunlardan biri azo boyar maddeler, diğeri alev geciktiriciler, sonuncusu ise yasaklı ftalatlardır. Giysi materyalinin analize uygun kısımlarının birinde, aranan parametrelerin belirli konsantrasyonların üzerinde çıkması halinde ürünün ülkeye girişine izin verilmez ve ürünün imhasına kadar gidebilen yaptırımlar başlatılır. Bu üç parametre için Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı’ nın belirlediği ürün içerisinde bulunabilecek maksimum konsantrasyonlar yasaklı azo boyar maddeler için 30 mg/kg (ppm) iken, yasaklı ftalatlar için ağırlıkça %0,1’dir. Alev geciktiriciler için belirli bir limit konulmamış, üründe tespit edilmemesi gerektiği belirtilmiştir⁴.

Yurt dışından gelen ve gümrükte kontrolü yapılan ürünlerde herhangi bir uygunsuzluk tespit edilmesi halinde gerekli önlemler alınsada, farklı yollarla ülkeye sokulan ürünler sebebi ile kontrolsüz ürünler tüketiciye ulaşabilmekte ve özellikle Orta Asya menşeli ürünler kullanıcısına zarar verebilmektedir. İşçi ücretleri ve maliyetlerin düşük olması sebebiyle ucuz üretim yapan gelişmemiş ülkelerde tüketici sağlığına yönelik yasalarda bulunmadığı için üreticiler toksik kimyasallar ile hem üretimde çalışan işçileri hem de tüketiciyi tehlike altına sokmaktadır.

Günümüzde sıkılaşan gümrük kontrolleri ve artan sağlıklı ürün bilinci ile birlikte bu tehlike biraz olsun azaltılmaya çalışılsa da kontrolsüz ürün satışı gerçekleşen yer ve kişilerden alınan ürünler yine de sıkıntı yaratmaktadır.

Yurt içinde bu kontroller Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı’ nın gerçekleştirdiği ‘Piyasa Gözetim ve Denetimi’ ile giysi üretimi ve satışı yapan yerler denetlenerek gerçekleştirilmektedir. Buralardan alınan numuneler tüketici sağlığına uygun olup olmadığı yönünde araştırmak üzere ilgili laboratuvarlara verilmektedir. Alınan örnekler ile ilgili herhangi bir uygunsuzluk tespit edilmesi

halinde ilk olarak uygunsuzluğun giderilmesi amacıyla belirli bir süre verilerek üretici ya da satışı gerçekleştiren firma yazılı olarak uyarılmaktadır. Verilen süre sonunda uygunsuzluğun devam etmesi halinde ilgili kişilere para cezası uygulanmaktadır. Ayrıca uygunsuzluk sebebi ile üretim ve ya satışlar geçici olarak durdurulmaktadır. Uygulanan prosedür esnasında sağlıklı olmayan ürün satışı gerçekleştirildi ise üretici ve ya satıcıdan yayın medya organları vasıtası ile ürünleri geri çağırma ve tüketiciyi bilinçlendirmeye yönelik çalışmalar zorunlu tutulmaktadır⁸⁰.

Tüketicileri güvensiz ve kalitesiz ürünlerden korumayı amaçlayan bu denetimler sayesinde iç piyasada sağlıklı ürünler sunulmaya çalışılmaktadır. 2011 yılı itibari ile aktif olarak çalışan Piyasa Gözetim ve Denetim Kurulu bu denetimler de gerçekleştirilen prosedürleri ve denetim sonuçlarını raporlar ile ilgililer ile paylaşmaktadır. 2011 yılının mart ayından itibaren tüketiciler ile paylaşılma olan bu raporlar incelendiğinde tekstil sektöründe %12,3 oranındaki üründe uygunsuzluk tespit edilirken, haziran ayında bu oran neredeyse yarıya inerek %6,5 oranındaki üründe uygunsuzluk tespit edilmiştirⁱ⁻⁶.

Özellikle boya üreticileri ve boyar madde kullanıcılarına yapılan bu denetimler sayesinde iç piyasada kanserojen boyalı ürünlere rastlanmamaktadır. Ancak yasaklı ftalatlar ve alev geciktiriciler ile ilgili yasalar yeni oluşturulduğu için kontrollerin yapılması ve sağlıklı ürünler sunmak için üreticilerin bilinçlendirilmesi ve kontrollerin sıkılaştırılarak yaptırıcı önlemler alınması gerekmektedir.

Tüm dünyada hızla yayılan ekolojik tekstil akımı için birçok araştırma yapılmış, yönetmelikler yayınlanmış ve tüketicileri bilinçlendirmek, ürünün kalitesini göstermek amacı ile ekolojik tekstil etiketleri oluşturulmuştur. Avrupa Birliği' ne bağlı olan ülkeler ve diğer gelişmiş ülkelerde Türkiye' de uygulamada olan ve bahsi geçen üç parametre haricinde bu çalışmada anlatılmış olan diğer toksik etkili kimyasallara da sıkı kontroller ve denetimler gerçekleştirilmektedir. Ayrıca çoğu AB ülkesini kendisinin oluşturduğu eko – etiketler ile tüketicilerini bilinçlendirmektedir.

Türkiye' de eko - etiketlere yönelik uygulamalar, diğer ülkelere ait olan eko – etiketlere başvurulup istenilen şartlar sağlanarak eko – etiketleri kullanmaya hak kazanmak ve ürünü üzerinde kullanmak şeklinde ilerlemektedir.

Eko – etikete sahip olan bir ürün giysi materyalinde bulunabilecek tüm toksik kimyasalların ya istenilen konsantasyonların altında ya da hiç içermediğini simgeleyerek ürünün sağlıklı ve kaliteli olduğunu gösterir. Eko – etiketler hem ürünün kalitesini artırırken hem de ihracat veya ithalat işlemlerini kolaylaştırmaktadır.

Geçmiş yıllardan günümüze doğru baktığımızda tekstil sektöründe özellikle giysi ürünlerinde tüketicilerde gerçekleşen bilinçlenme sayesinde de hem üreticiler hem de sadece satış yapan firmalarda ekolojik tekstil kavramı çok büyük önem kazanmaktadır. Bunu sağlamak için

firmalar; gerekli standartları araştırmakta, ekolojik tekstil etiketlerinin şartlarını sağlamak üzere gerekli düzenlemeleri yapmakta, eko – etiketleri ürünlerinde kullanmakta, yurt dışında üretimi gerçekleştirdiyse ürün üzerinde birçok test yaparak sağlık ve kalite yönünden kontrollerini sağlamakta ve bunları gerçekleştirmek üzere araştırma laboratuvarları kurmaktadır. Ayrıca üretici ya da fason çalışan firmalar hem insan sağlığına hem de çevreye yönelik projelerini duyurarak hem tüketicilerin ilgisini çekmekte hem de sağlıklı ürünler sunara insan ve çevre sağlığını koruma altına almaktadır.

Bunu sağlamak adına hem basın yayın organları ile hem de devlet tarafından verilen eğitimler ile tüketici başta olmak üzere üreticiler ve diğer firmalara eğitimler verilmesi gerekmektedir. Bunun için en büyük şart ise devlet tarafından yaptırımların ve desteklerin olmasıdır. Firmalara sıkı denetimler ile hem kontrollerin gerçekleştirilmesi hem de insan ve çevre sağlığını sağlam adına kalitenin gerekli olduğu ve uygulamalarının nasıl olması gerektiğinden bahsedilmelidir. Bu kurala uymayan üretici ve işletme mal kalitesi beyanı yönetmeliklerine uygun olmasına rağmen ürünün yasaklı madde içermesi haksız rekabet ve insan sağlığını tehdit etmesi nedeniyle adli tedbirlerin alınması gereklidir. Aşağıdaki Tablo XIX. Giysi Materyalinde Bulunan Toksik Kimyasallara Ait Genel Bilgiler tablosunda giysilerdeki toksik kimyasallara ait bilgiler özet şeklinde verilmiştir. Tabloda referans olarak analizlerde kullanılan standartlar bilgileri, gerekli ensrümental sistemleri, kimyasala ait olması gereken üst limitler vs bilgiler vardır.

Tablo XIX. Giysi Materyalinde Bulunan Toksik Kimyasallara Ait Genel Bilgiler

Toksik Kimyasal		İlgili Direktif	Analiz Yönteminin Referans Alındığı Standart	Gerekli Enstrümental Sistem	Kimyasala Ait Olması Gereken Maksimum Limitler (ppm, mg/kg)			Analizin Uygulanabildiği Ürünler
					Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Teması Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Temas Olmayan Giysilerde	
pH Değiştirici Kimyasallar		–	ISO 3071 EN 1413 (Metot B)	pH - Metre	4.0 – 7.5	4.0 – 7.5	4.0 – 9.0	Doğal elyaf, sentetik elyaf ve bu elyafların karışımları, deri ve sentetik deriler
Formaldehit		1999/178/EC 2002/371/EC	ISO 141-84-1 (Tekstil ürünleri) ISO 17226 (Deri materyaller)	HPLC	20.0	75.0	300.0	Doğal ve sentetik elyaf ve karışımları, deri, kağıt ve tahta ürünler
Ağır Metaller	Kurşun, Pb	2002/371/EC	ISO 105	AAS ICP ICP – MS	0.2	1.0	1.0	Elyaf içermeyen tüm ürünler (Sentetik deri, PU, PVC kaplamalar ve metal ürünler)
	Kadmiyum, Cd				0.1	0.1	0.1	
	Antimon, Sb				30.0	30.0	30.0	
	Arsenik, As				0.2	1.0	1.0	Elyaftan deriye, plastiklerden metal ürünlere, kağıt ve tahta oluşan tüm ürünler
	Krom, Cr				1.0	2.0	2.0	
	Kobalt, Co				1.0	4.0	4.0	
	Bakır, Cu				25.0	50.0	50.0	
	Nikel, Ni				1.0	4.0	4.0	
	Cıva, Hg				0.02	0.02	0.02	
	Krom VI, Cr(VI)	ISO 14495 (Tekstil ürünleri) DIN 53314 (Deri materyaller)	UV/VIS	Saptanmamalı	Saptanmamalı	0.5 ppm		

Toksik Kimyasal	İlgili Direktif	Analiz Yönteminin Referans Alındığı Standart	Gerekli Enstrümental Sistem	Kimyasala Ait Olması Gereken Maksimum Limitler (ppm, mg/kg)			Analizin Uygulanabildiği Ürünler
				Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Teması Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Teması Olmayan Giysilerde	
Ftalatlar	2005/84 EC	EN 14372:2004 EN 15777:2009	GC/MS	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	Sentetik deri, PU, PVC, kauçuk ve boya yüzey kaplamalı ürünler
Pestisidler	–	EPA 1618 DIN 38407-14 Inhouse Metot*	GC/MS LC/MS/MS	0.5	0.1	0.1	Doğal elyaf ve karışımları ile gerçek deriler
Klorlanmış Fenoller	99/51/EC (76/769/EEC)	DIN 53313 64 LFGB B 82.02-8	GC/MS GC/ECD	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	Doğal elyaf ve karışımları ile gerçek deriler
Organik Kalaylı Bileşikler	2009/425/EC (76/769/EEC)	ISO/WD 17353:2004 ISO/DIS 23161.2:2007 GB/T 20385-2006 DIN 38407	GC/MS LC/MS	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	< %0.1 (m/m)	Sentetik elyaf ve bu elyafların karışımları, deri ve sentetik deriler, PU, PVC kaplamalar, plastikler ve boyalar
Poliklorlu Bifeniller (PCB's)	76/769/EEC	DIN 51527-1 EPA 3545 Inhouse Metot*	GC/MS	50.0	50.0	50.0	Elyaftan deriye, plastiklerden metal ürünlere, kağıt ve tahta tüm ürünler (Kurşun ve kadmiyum metalleri sadece sentetik deri, PU, PVC kaplamalar ve metal ürünlerde aranır.)
Alev Geciktiriciler	76/769/EEC 83/264/EEC	Inhouse Metot*	GC/MS	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Doğal ve sentetik tekstiller, kaplamalar
Hassalaştırıcı ve Alerjen Boyar Maddeler	1999/178/EC	DIN 54231	GC/MS	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Sentetik ürünler ve karışımlar, deri ve sentetik deriler

Toksik Kimyasal	İlgili Direktif	Analiz Yönteminin Referans Alındığı Standart	Gerekli Enstrümental Sistem	Kimyasala Ait Olması Gereken Maksimum Limitler (ppm, mg/kg)			Analizin Uygulanabildiği Ürünler
				Bebek Giysilerinde	Cilt ile Doğrudan Teması Olan Giysilerde	Cilt ile Doğrudan Temas Olmayan Giysilerde	
Kanserojen Boyar Maddeler	2002/371/EC	DIN 54231	GC/MS	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Saptanmamalı	Doğal ve sentetik elyaflar ve karışımlar, deri ve sentetik deriler
Yasaklı Azo Boyar Maddeler	76/769/EEC	EN 14362-1 (Polyester elyaf içermeyen ürünlere uygulanacak metot)	GC/MS	30 ppm	30 ppm	30 ppm	Doğal ve sentetik elyaflar ve karışımlar, deri ve sentetik deriler
		EN 14362-2 (Polyester elyaf içeren ürünlere uygulanacak metot)					
		ISO/TS 17234 (Gerçek deri ürünlere uygulanacak metot)					

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

UV/VIS: Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi

GC/MS: Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

GC/ECD: Gaz Kromatografisi Elektron Yakalama Dedektörü

HPLC: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

LC/MS: Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi

ICP: İndüktif Eşleştirilmiş Plazma

ICP – MS: İndüktif Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometresi

*Inhouse Metot: Refere edilen uluslararası metot yerine uygulama yapan laboratuvar tarafından valide edilmiş özel metot kullanılabilir.

(m/m): Bulunan konsantrasyon numune ağırlığınca hesaplanmalıdır.

2.4 Araştırmanın Amacı ve Önemi

Ülkemiz tekstil sektöründe dünyada öncü ülkelerden biridir. Küreselleşen dünya ile beraber rekabet bu sektörde etkilemiştir. Özellikle Çin, Hindistan, Bangladeş gibi ülkelerin menşei ürünleri ülkemize ucuza satılmasından dolayı önemli bir pazara sahip olmuştur. Rekabetten dolayı ülkemizde de tekstil sektörü ürünlerini ucuza mal etmek için çeşitli yollara başvurmaktadır. Ucuza mal edilen bu ürünlerin sağlığa ne kadar elverişli olduğu araştırılması ve denetlenmesi gereken bir durumdur. Ülkemizde üretim yapan firmalar sağlık bakanlığı ve ticaret bakanlıklarının talimatları doğrultusunda mallarını üretmektedirler. Yine ithalat yapan firmalar ithal ettikleri mallarda belli kıstaslar aramakta ve yönetmeliklere uygun olan malları yurt içine getirmektedirler. Bundan sonra aracı firmalarla bu mallar son kullanıcıya satılmaktadır. Her ne kadar bu bakanlıkların belli talimatları çerçevesince üretim veya ithalat yapılsada kimi zaman firmaların bu talimatlara uymadığı görülmektedir. Piyasada satılan malların bu şartları ne kadar sağladığı özellikle kanserojen etkide bulunan azo boyar maddelerini içerip içermediği, içeriyorsa ne kadar içerdiğini, bu malların satıldığı pazarları veya üretici ülkeleri tespit etmek amacıyla ‘Giysi Materyalinde Azo Boyar Madde Analizi’ adlı bu araştırma tezi yapılmıştır. Araştırma sonunda çıkan sonuçlara göre son kullanıcıya satılan malların kanserojen madde içerip içermediği tespit edilerek yetkililerin konu hakkında tedbir alması, kamu yararı açısından önem taşımaktadır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Parametre Seçimi

Bu çalışma için kimyasal parametre olarak T.C. Dış Ticaret Müsteşarlığı tarafından ilk olarak 31.12.2007 yılında yayınlanmış daha sonra 31.12.2008 Resmî Gazete de yayınlanarak güncellenen ‘Bazı Boyar Maddelere İlişkin Tebliğ’ doğrultusunda Tablo XVII’de Yasaklı Azo Boyar Madde Listesi’nde listelenmiş yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi sonucu ortaya çıkan 22 adet kanserojen aril amin grubu ve bu kanserojen aril aminlere ek olarak tebliğde bulunmayıp, REACH direktifine eklenmiş 2 adet kanserojen aril amin (2,4-Dimetilanilin(CAS No: 95-68-1)ve2,6-Dimetilanilin (CAS No: 87-62-7)) ve diğer aril aminlerin izomerleri de çalışmaya dahil edilerek Tablo XVI. Kanserijen Aril Amin Grubu’nda kayıt altına alınmıştır⁷⁵.

3.2. Analiz Örnekleri

Giysi materyalinde azo boyar madde analizi için 100 örnek toplanmıştır. Örnekler doğal ve sentetik elyaf içeren tişört, pantolon ve benzeri giysi materyallerinden oluşmaktadır. Örnek seçimlerinde içerisinde daha çok azo boyar madde içermesi olası koyu renkler ve ten ile daha fazla temas eden tişörtler, şallar tercih edilmiştir. Örnekler tüketicilerin kolaylıkla ulaşabildiği ve gerekli tekstil kontrollerinin olmadığı semt pazarlarından toplanmıştır. Her bir örnek kendisine ait numune kodu ile tipi, rengi, elyaf kompozisyonu, üretim yeri ve temin edildiği yer bilgisi de eklenerek Tablo XX'da Yasaklı azo boyar madde analizine alınan örnek listesi'ne kaydedilmiştir.

Tablo XX. Yasaklı Azo Boyar Madde Analizine Alınan Örnek Listesi

Numune No	Numune Tipi	Numune Rengi	Elyaf Kompozisyonu	Üretim Yeri	Temin Edildiği Yer
11001	Şal	Kahverengi	%80 Yapay İpek (Rayon) %20 Polinozik	Çin	Eminönü, İST
11002	Şal	Bej	%100 Naylon	Hindistan	Kadıköy, İST
11003	Şal	Siyah	%100 Naylon	Türkiye	Bakırköy, İST
11004	Şal	Pembe	%100 Naylon	Çin	Fındıkzade, İST
11005	Şal	Yeşil	%100 Naylon	Çin	Fındıkzade, İST
11006	Şal	Siyah	%100 Pamuk	İtalya	Rimini, İTALYA
11007	Şal	Bej	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11008	Şal	Mix	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11009	Şal	Siyah	%100 Pamuk	Çin	Fındıkzade, İST
11010	Şal	Gri	%100 Pamuk	Çin	Bakırköy, İST
11011	Şal	Mor	%100 Pamuk	Hindistan	Fındıkzade, İST
11012	Şal	Lacivert	% 100 Viskon	Hindistan	Fındıkzade, İST
11013	Şal	Gri	% 100 Viskon	Türkiye	Fındıkzade, İST
11014	Şal	Lacivert	% 100 Viskon	Türkiye	Eminönü, İST
11015	Şal	Pembe	% 100 Viskon	Hindistan	Beyoğlu, İST
11016	Şal	Kırmızı	% 100 Polyester	Türkiye	Fındıkzade, İST
11017	Şal	Turuncu	% 100 Polyester	Hindistan	Fındıkzade, İST
11018	Şal	Mavi	% 100 Polyester	Çin	Eminönü, İST
11019	Şal	Pembe	% 100 Polyester	Çin	Eminönü, İST
11020	Şal	Mor	% 100 Polyester	Çin	Bakırköy, İST
11021	Tişört	Lacivert	%98 Pamuk %2 Likra	Türkiye	Kadıköy, İST
11022	Tişört	Mix	%100 Pamuk	Hindistan	Kadıköy, İST
11023	Tişört	Kahverengi	%100 Pamuk	Hindistan	Kadıköy, İST
11024	Tişört	Mavi	%95 Viskon %5 Likra	Türkiye	Beyoğlu, İST
11025	Tişört	Kırmızı	%95 Viskon,%5 Likra	Türkiye	Beyoğlu, İST
11026	Tişört	Lacivert	%100 Pamuk	Bangladeş	Rimini, İTALYA
11027	Tişört	Mix	%100 Pamuk	Hindistan	Rimini, İTALYA
11028	Tişört	Lacivert	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11029	Tişört	Siyah	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11030	Tişört	Kırmızı	%100 Pamuk	Hindistan	Eminönü, İST
11031	Tişört	Sarı	%100 Pamuk	Hindistan	Eminönü, İST
11032	Tişört	Mor	%100 Pamuk	Çin	Eminönü, İST

Tablo XX. Devam...

Numune No	Numune Tipi	Numune Rengi	Elyaf Kompozisyonu	Üretim Yeri	Temin Edildiği Yer
11033	Tişört	Lacivert	%100 Pamuk	Türkiye	Bakırköy, İST
11034	Tişört	Siyah	%100 Pamuk	Çin	Bakırköy, İST
11035	Tişört	Gri Melanj	% 87 Pamuk %9 Viskon % 4 Elastan	Bangladeş	Bakırköy, İST
11036	Tişört	Siyah	%100 Polyester	Kore	Rimini, İTALYA
11037	Tişört	Siyah	%98 Pamuk%2 Likra	Türkiye	Fındıkzade, İST
11038	Tişört	Lacivert	%100 Pamuk	Hindistan	Fındıkzade, İST
11039	Tişört	Kırmızı	%100 Pamuk	Çin	Fındıkzade, İST
11040	Tişört	Mix	%100 Pamuk	Çin	Fındıkzade, İST
11041	Gömlek	Mavi	%100 Pamuk	Türkiye	Fındıkzade, İST
11042	Gömlek	Pembe	%100 Pamuk	Türkiye	Fındıkzade, İST
11043	Gömlek	Lacivert	%100 Pamuk	Türkiye	Beyoğlu, İST
11044	Gömlek	Gri	%100 Pamuk	Türkiye	Beyoğlu, İST
11045	Gömlek	Siyah	%100 Viskon	Hindistan	Eminönü, İST
11046	Gömlek	Kahverengi	%100 Viskon	Hindistan	Eminönü, İST
11047	Gömlek	Kırmızı	%100 Naylon	Hindistan	Eminönü, İST
11048	Gömlek	Lacivert	%100 Naylon	İspanya	Bakırköy, İST
11049	Gömlek	Kırmızı	%98 Pamuk %2 Likra	İspanya	Bakırköy, İST
11050	Gömlek	Mavi	%98 Pamuk%2 Likra	İspanya	Bakırköy, İST
11051	Elbise	Siyah	%100 Pamuk	Hindistan	Eminönü, İST
11052	Elbise	Siyah	%100 Pamuk	Hindistan	Eminönü, İST
11053	Elbise	Mor	%100 Pamuk	Türkiye	Beyoğlu, İST
11054	Elbise	Yeşil	%100 Pamuk	Çin	Bakırköy, İST

Tablo XX. Devam...

Numune No	Numune Tipi	Numune Rengi	Elyaf Kompozisyonu	Üretim Yeri	Temin Edildiği Yer
11055	Elbise	Mix	%100 Pamuk	Çin	Kadıköy, İST
11056	Kazak	Gri	%100 Akrilik (Ana Malzeme) %100 Pamuk (Ense Biye)	Bangladeş	Beyoğlu, İST
11057	Kazak	Lacivert	%100 Akrilik	-	Kadıköy, İST
11058	Kazak	Siyah	%100 Akrilik	-	Kadıköy, İST
11059	Kazak	Pembe	%100 Akrilik	Çin	Bakırköy, İST
11060	Kazak	Kırmızı	%100 Akrilik	Çin	Bakırköy, İST
11061	Şapka	Antrasit	%100Akrilik (Ana Kumaş) %100 Pamuk (Astar)	Çin	Beyoğlu, İST
11062	Şapka	Bej	%100Akrilik (Ana Kumaş) %100 Pamuk (Astar)	Çin	Beyoğlu, İST
11063	Şapka	Siyah	%100 Pamuk	Çin	Eminönü, İST
11064	Şapka	Kırmızı	%100Pamuk (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Fındıkzade, İST
11065	Şapka	Lacivert	%100 Naylon (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Bakırköy, İST
11066	İç Çamaşırı	Siyah	%100 Pamuk	Türkiye	Bakırköy, İST
11067	İç Çamaşırı	Siyah	%100 Pamuk	-	Bakırköy, İST
11068	İç Çamaşırı	Kırmızı	%100 Pamuk	-	Bakırköy, İST
11069	İç Çamaşırı	Kırmızı	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11070	İç Çamaşırı	Pembe	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11071	İç Çamaşırı	Pembe	%100 Pamuk	Türkiye	Eminönü, İST
11072	İç Çamaşırı	Kırmızı	%100 Pamuk	-	Fındıkzade, İST
11073	İç Çamaşırı	Kırmızı	%98 Pamuk %2 Elastan	-	Fındıkzade, İST
11074	İç Çamaşırı	Mavi	%98 Pamuk %2 Elastan	-	Fındıkzade, İST
11075	İç Çamaşırı	Siyah	%98 Pamuk %2 Elastan	-	Fındıkzade, İST
11076	İç Çamaşırı	Siyah	%100 Pamuk	-	Beyoğlu, İST

Tablo XX.Devam...

Numune No	Numune Tipi	Numune Rengi	Elyaf Kompozisyonu	Üretim Yeri	Temin Edildiği Yer
11077	İç Çamaşırı	Siyah	%100 Pamuk	-	Beyoğlu, İST
11078	İç Çamaşırı	Turuncu	%98 Pamuk %2 Elastan	İrlanda	Beyoğlu, İST
11079	İç Çamaşırı	Sarı	%98 Pamuk %2 Elastan	İrlanda	Beyoğlu, İST
11080	Pantolon	Siyah	%98 Pamuk %2 Elastan(Ana Kumaş) %100 Polyester (Cep Astarı, Fermuar)	Fas	Bakırköy, İST
11081	Pantolon	Bej	%100 Pamuk	Hindistan	Eminönü, İST
11082	Pantolon	Kahverengi	%100 Pamuk (Ana Kumaş, Bel Kemer)	Türkiye	Kadıköy, İST
11083	Pantolon	Lacivert	%95 Pamuk %5 Elastan (Ana Kumaş) %100 Polyester (Fermuar)	-	Fındıkzade, İST
11084	Pantolon	Mavi	%95 Pamuk %5 Elastan (Ana Kumaş) %100 Polyester (Fermuar)	-	Fındıkzade, İST
11085	Ayakkabı	Pembe	%100 Pamuk (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar) %100 Pamuk (Bağcık)	Çin	Fındıkzade, İST
11086	Ayakkabı	Siyah	%100 PU	Çin	Eminönü, İST
11087	Ayakkabı	Siyah	%100 PU	Çin	Eminönü, İST
11088	Ayakkabı	Kahverengi	%100 PU	Çin	Eminönü, İST
11089	Ayakkabı	Kahverengi	%100 PU(Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Eminönü, İST
11090	Ayakkabı	Siyah	%100 PU(Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar) %100 Pamuk (Bağcık)	Çin	Eminönü, İST
11091	Ayakkabı	Gri	%100 Pamuk (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Fındıkzade, İST
11092	Ayakkabı	Bordo	%100 Pamuk (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Fındıkzade, İST
11093	Ayakkabı	Siyah	%100 PU(Ana Malzeme) %100 Polyester (Astar) %100 Polyester (Bağcık)	Çin	Fındıkzade, İST
11094	Ayakkabı	Kırmızı	%100 PU(Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar) %100 Polyester (Bağcık)	Çin	Bakırköy, İST
11095	Ayakkabı	Mavi	%100 Pamuk (Ana Kumaş) %100 Polyester (Astar)	Çin	Beyoğlu, İST
11096	Yelek	Sarı	%100 Polyester (Ana Kumaş, Yan Şerit, Askılar)	Hindistan	Rimini, İTALYA
11097	Yağmurluk	Siyah	%100 Polyester	Çin	Rimini, İTALYA
11098	Kravat	Yeşil	%100 Viskon	İran	Rimini, İTALYA
11099	Çocuk Beresi	Pembe	%100 Akrilik	Çin	Rimini, İTALYA
11100	Çocuk Eldiveni	Siyah	%85 Akrilik %10 Naylon %5 Elastan	Tayvan	Rimini, İTALYA

3.3. Referans Alınan ve Kullanılan Metotlar

Yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi ile oluşan kanserojen aril amin gruplarını giysi materyalin üzerinden tespit edebilmek için geliştirilen uluslar arası standart metotlar elyaf cinsine bağlı olmak üzere üç adettir.

Bunlar; Alman temelli Avrupa standardı olan DIN EN 14362-1 polyester lifi içermeyip sadece pamuk, viskon, yün, akrilik, naylon gibi doğal ve sentetik elyaflar içeren giysi materyaline uygulanan metot, DIN EN 14362-2 sadece sentetik polyester elyaf cinsinden oluşan giysi materyaline uygulanan metot ve ISO TS 17234 gerçek deriden üretilen giysi materyallerine uygulanan metodudur.

Bir giysi materyali hem polyester hem diğer doğal ve sentetik elyaf cinslerinden oluşuyorsa bu örneğe ayrı ayrı olmak üzere hem DIN EN 14362-1 hem DIN EN 14362-2 metodu uygulanır. Bu metot analiz raporlarında ve bu çalışmada DIN EN 14362 1/2 olarak belirtilmektedir.

Metotların prensibi aynı olmak ile birlikte; örneğin sitrat tampon çözeltisi (pH=6) ve sodyum ditiyonit ağartıcısı ile birlikte 70°C’ de kaynaması sonucu yasaklı azo boyar maddelerin kanserojen aril amin gruplarını indirgenmesi sağlanıp, diatomik kolondan tersiyer bütül metil eter ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak süzülmesi ile çıkan ekstat evaporatörde konsantre hale getirilip, metanolden belirli hacim eklenerek Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrumu (GC/MS) ile kalitatif ve kantitatif analizini içermektedir.

Metotların birbirinden farkı, farklı elyaf cinsleri ile çalışıldığından dolayı boyanın giysi materyalinden ayrılması da farklı olmaktadır. Bu sebeple, DIN EN 14362-1 metodu ekstraksiyonsuz metot olarak adlandırılırken DIN EN 14362-2 metodu ön işlem olan ekstraksiyon aşamasını içermektedir. Bunun sebebi de polyester liflerinin boyama işlemi esnasında kullanılan azo boyar maddelerin boyama sırasında lifler ile bağ yapmamasından kaynaklanmaktadır. Liflerin arasına giren azo boyar maddeler tampon çözelti ile sıvı faza alınamadığından soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak katı tekstil örneğinden sıvı boyar madde en başta çekitlenmiş olur.

Her iki grubu içeren elyaf cinslerinden oluşan giysi materyalinde ise hem ekstraksiyon yapılarak hem de ekstraksiyonsuz olmak üzere analizler iki kez yapıp sonuçlar karşılaştırılır.

Gerçek deri numunelerine uygulanan ISO/TS 17234 metodunda ise ekstraksiyon işlemi yerini deri örneğinin n-Hekzan ile uzun süreli muamelesine bırakır. Diğer basamaklar DIN EN 14362 -1 ve 14362-2’ de olduğu gibi katı olan tekstil örneğinin ilk önce katı-sıvı sonra sıvı-sıvı ekstraksiyon ile sıvı hale geçmesine oradan da GC/MS ile gaz fazında kalitatif ve kantitatif analizini içermektedir.

Bu çalışmada, toplanan örneklerin kullanım alanları sebebiyle içerdikleri elyaf cinsleri doğal ve sentetik elyaflardan oluştuğu için analizlerde DIN EN 14362 -1, 14362-2 veya her iki metot ayrı ayrı uygulanacaktır.

3.4. Referans Kimyasal Standartlar

3.4.1. Kanserojen Aril Amin Stok Standartları (Yüksek Safılıkta)

4-Aminobifenil	(CAS No:92-67-1)
Benzidin	(CAS No: 92-87-5)
Kloro-o-toluidin	(CAS No: 95-69-2)
2-Naftilamin	(CAS No: 91-59-8)
o-Aminoazotoluen	(CAS No: 97-56-3)
2-Amino-4-nitrotoluen	(CAS No: 99-55-8)
4-Kloranilin	(CAS No: 106-47-8)
2,4-Diaminoanisol	(CAS No: 615-05-4)
4,4-Diaminobifenilmetan	(CAS No: 101-77-9)
3,3-Diklorobenzidin	(CAS No: 91-94-1)
3,3-Dimetoksibenzidin	(CAS No: 119-90-4)
3,3-Dimetilbenzidin	(CAS No: 119-93-7)
3,3-Dimetil-4,4-diaminodifenilmetan	(CAS No: 838-88-0)
p-Kresidin	(CAS No: 120-71-8)
4,4-Metilen-bis-2-kloranilin	(CAS No: 101-14-4)
4,4-Oksidianilin	(CAS No: 101-80-4)
4,4-Tiyodianilin	(CAS No: 139-65-1)
o-Toluidin	(CAS No: 95-53-4)
2,4-Toluendiamin	(CAS No: 95-80-7)
2,4,5-Trimetilanilin	(CAS No: 137-17-7)
p-Aminoazobenzol	(CAS No: 60-09-3)
o-Anisidin	(CAS No: 90-04-0)
2,4-Dimetilanilin	(CAS No: 95-68-1)
2,6-Dimetilanilin	(CAS No: 87-62-7)

3.4.2. İzomer Stok Standartlar

p-Toluidin	(CAS No: 106-49-0)
m-Toluidin	(CAS No: 108-44-1)
3-Kloranilin	(CAS No: 108-42-9)
2,4,5-Trikloranilin	(CAS No: 636-30-6)
4-Amino-chinaldin	(CAS No: 6628-04-2)
2-Kloranilin	(CAS No: 95-51-2)
1-Naftilamin	(CAS No: 205-138-7)

3.4.3. İnternal Standartlar (ISTDs)

Naftalen d8 (CAS No: 1146-65-2)

3.5. Kimyasal Çözücüler (Yüksek saflıkta)

Metanol
Hekzan

T-Bütil Metil Eter

Klorobenzol

Etilasetat

3.6.Tampon Çözelti ve Ağartıcı Çözeltilerinde Kullanılan Kimyasallar

Sodyum Hidroksit

Sitrik Asit Monohidrat

Sodyum Ditiyonit

3.7.Sistemlerde Kullanılan Gazlar

Helyum (GC/MS sistemde %99,9999 saflıkta.)

Azot (Deriştirme işleminde kullanılan saflıkta)

3.8.Gereçler

Vortex Karıştırıcı

Otomatik Pipetler (1ml,5ml,100 µl, 10 µl' Lik)

Ph Metre

Ultrasonik Banyo

Hotplate

Ultra Saf Su Cihazı

Dijital Hassas Terazi

-20/+4°C Buzdolabı

Soxhlet Ekstraksiyon Ünitesi

Rotary Evaporatör

Plastik Baget

Uzun Saplı Pens

Makas

Fırın

Uygun Tüp Stantları

3.9. Sarf Malzemeler

100 ml Hacimli Şilifli Erlenmayerler, Dibi Yuvarlak Cam Balonlar

Değişik Hacimlerde Balon Jojeler (10ml, 50ml, 100ml, 1000ml)

50 ml' lik Konik Tabanlı Vidalı Kapaklı Plastik Tüpler

Otomatik Pipetler Uçları(1ml,5ml,100 µl, 10 µl' Lik)

Soxhlet Ekstraksiyon Kartuşları

Diatomik Kolonlar (Merck NT 20 Extrelut Kolon)

2 ml Hacimli Amber Renkli Autosampler Vialleri, Kapakları

3.10.Analitik Aygıtlar

GC/MS Sistem (Model: COLLEZIONE firmasına ait olan THERMO SCİENTİFİC TRACE

DSQII-230ST El Bundle marka Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi)

GC/MS Sistem Aksesuarları (İnsert, Teflon Septa)

Enjeksiyon: AI/AS 3000 Autosampler

Kolon: THERMO-5MS (30m X 0.32mm, 0.25/μm)

Dedektör: THERMO SCİENTİFİC DSQ II Mass Dedektör

3.11.Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Teknik Performans Kriterleri

Bu çalışma da yasaklı azo boyar madde analizine alınan örnekler geliştirilen metot ‘Azo Rutin Metot’ parametreleri ile analiz edilmiştir. Bu parametreler aşağıda sıralanmıştır.

3.11.1.Gaz Kromaografisi (GC) Parametreleri

Akıcı Faz: Helyum

Kapiler Kolon: 30m × 0.25mm × 0.25μm

Fırın Programı: 24 dakika

Başlangıç Sıcaklığı: 80 °C

Ramp 1: 140°C (12°C/dk)

Ramp 2: 220°C (20°C/dk)(9 dk bekleme zamanı)

Ramp 3: 240°C (5°C/dk)

Ramp 4: 300°C (60°C/dk) (1 dk bekleme zamanı)

Maksimum sıcaklık: 330°C

Inlet Sıcaklığı: 250°C

Mode: Split

Split Flow (ml/dk): 10; 1:10

Flow Mode: Constant Flow

Flow (ml/dk): 1,5

Gas Saver Flow (ml/dk): 10

Gas Saver Time (dk): 2

MS Transfer Sıcaklığı: 250°C

3.11.2. Kütle Spektromu (Mass Dedector,MS) Parametreleri

Dedektör: MSD

Software: X Calibur

Çalışılan Mod: EI (Electro İmpact)

Scan Mode: Full Scan

Mass Range: 40-450

Scan Time: 0.33 sn

İyon kaynağı Sıcaklığı: 250°C

İyon Taraması: Pozitif iyon

3.11.3. Otomatik Örnekleyici (AutoSampler) Parametreleri

Metot: AI/AS 3000

Enjeksiyon hacmi (μL): 0,5

3.12. Örnek Alma ve Örnek Hazırlama

3.12.1. Analiz Örneklerinin Seçimi

Giysi materyalinde azo boyar madde analizi için, İstanbul ilinin farklı bölgelerindeki semt pazarlarından 100 adet örnek toplanmıştır. Semt pazarları seçiminde tüketiciler tarafından en çok bilinen ve merkezi olan pazarlar tercih edilmiştir. Bunlar İstanbul Avrupa yakasındaki Eminönü, Bakırköy, Fındıkzade ve Beyoğlu semt pazarları olup, Asya yakasında da Kadıköy ilçesindeki semt pazarıdır.

Bu pazarlardan toplanan örneklerin seçiminde tüketicilerin gün içerisinde en çok kullandıkları giysi materyalleri tercih edilmiştir. Numuneler seçilirken, yüksek oranda risk içerebilecek koyu renkler ve özellikle Çin, Hindistan gibi Orta Asya menşeyli örnekler toplanmaya çalışılmıştır. Örneklerin büyük kısmını en çok şal, tişört ve iç çamaşırı gibi doğrudan insan teni ile temas halinde olan örnekler oluşturmaktadır. Toplanan örneklerle ait ayrıntılı bilgiler Tablo XXII. Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi İçin Toplanmış 100 Adet Örneğin Dağılım Tablosu'nda yer almaktadır.

Çalışma da kullanılacak analiz örneklerinin kesim ve gruplama işlemlerine başlamadan önce elyaf cinsleri belirlenmiştir. Örnekler belirlenen elyaf cinslerine göre uygun metot seçilerek analiz edilmiştir.

Elyaf analizinde BS 4407:1988 İngiliz standardı temel alınarak yakma, mikroskop altında inceleme ve kimyasallar ile muamele ederek her bir örneğin üzerinde ürün etiketi varsa etikette yazan elyaf bilgilerinin kontrolü gerçekleştirilmiş, ürün etiketi yoksa elyaf cinsi tespit edilmiştir.

Elyaf cinsi belirlenen örnekler yasaklı azo boyar madde analizinde istenirse tek tek çalışılabileceği gibi üçlü karışımlar yapılarak da çalışılabilir. Ancak üçlü karışımların analizleri sonucunda kanserojen aril amin grupları tespit edilirse, bu örnekler ayrılarak baştan tek tek analiz edilmeli ve hangi örneğin yasaklı azo boyar madde içerdiği tespit edilmelidir.

Bu çalışma da ilk önce örnekler üzerinde yasaklı azo boyar madde analizine alınacak tüm parçalar (beden, astar kumaşları, fermuar kumaşları, iplikler, nakışlar, baskılar, aksesuarlar vb.) tespit edilmiş, örneklerin elyaf cinslerine göre hangi metot ile analiz edileceği belirlenip Tablo XXII. Yasaklı Azo Boyar Analizine Alınan Örneklerin Analiz Sonuçları'nda kayıt altına alınmıştır.

DIN EN 14362-1 metodu ile analiz edilecek olan parçalar çok ufak hale gelecek şekilde parçalanmıştır. Örnek kesimi sırasında örneğin düz, desenli oluşuna göre tüm renklerden homojen bir şekilde alınıp parçalama işlemi yapılmıştır.

Eğer örneğe DIN EN 14362-2 metodu uygulanacak ise örnek ufak parçalara kesilmeyip, soxhlet ekstraksiyon için soxhlet ekstraksiyon kartuşu içerisine konup ya da beyaz iplik ile dikilerek geri soğutucu altına asılıp ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir. Bu çeşit bir ekstraksiyonun uygulanma sebebi polyester kumaşa işlemiş olan boyanın diğer ekstraksiyon türleri ile elde edilememesidir. Asma işleminde ise amaç, örneği çözücü ile muamele ederek üzerindeki boyayı kartuş olmaksızın doğrudan balon içerisinde toplamamaktır.

Çalışma için toplanan örnekler elyaf analizi, gruplama, kesim ve ekstraksiyona hazırlama işlemlerinden sonra yasaklı azo boyar madde analizi için hazır hale getirilmişlerdir.

3.12.2. Ekstraksiyon İşlemi (DIN EN 14362-2 Metodu için)

Polyester elyaf içeren giysi materyaline uygulanan DIN EN 14362-2 metodunda analiz öncesi ekstraksiyon işlemi için, tartılarak gruplanan toplam 1 gram örnek karışımı geri soğutuculu soxhlet ekstraksiyon sisteminde katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile giysi materyali üzerindeki boyar madde çözücü yardımıyla alt hazne de toplanmıştır.

Ekstraksiyon işlemi için hazırlanan numune DIN EN 14362-2 standardına göre yaklaşık 80-100 ml klorobenzen (kaynama noktası 132°C) ile soxhlet ekstraksiyon düzeneğinde kaynatılarak polyester elyaf ile bağ yapmayan azo boyar maddeler bu yöntem ile organik faza geçinceye kadar ekstraksiyon işlemine devam edilmiştir.

Dibi düz balonda toplanan çözücü Rotary evaporatörde 60°C' i geçmeyecek şekilde konsantre edilmiştir. Rotary evaporatörden alınan ekstrat çok az metanol ilavesi edilerek ultrasonik banyo yardımı ile bir süre boyanın çözülmesi için beklenilmiştir.

Azot gazı altında tamamen uçurulan ekstrada 1 ml metanol ile çekitlenerek analize hazır hale getirilmiştir.

Ekstraksiyon işlemi;DIN EN 14362-1 metodu ile analiz edilecek olan örneklerle uygulanmamıştır.

3.13. Çözeltilerin Hazırlanması

Sitrat Tampon Çözeltisi (0,06M; pH=6): 12.526 gram Sitrik Asit Monohidrat 1 litre damıtılmış su içinde çözülüp, 6.5 g Sodyum Hidroksit (NaOH) ilave edildikten sonra pH' ı damla damla 1N NaOH ile pH=6' ya ayarlanmıştır.

1 N NaOH Çözeltisi: 40 gram Sodyum Hidroksit (NaOH) 1 litrelik balon jodede saf su ile çözülülerek 1 litreye tamamlanmıştır.

Sodyum Ditiyonit Çözeltisi (C=200 mg/ml): 50 gram Sodyum Ditiyonit 250 ml' lik balon jodaye konur ve saf su ile tamamlanmıştır. Bu çözeltinin her gün taze hazırlanmasına dikkat edilmelidir.

Kalibrasyon Çözeltileri: Tüm kimyasal standartların 1000 ppm' lik ANA STOK çözeltileri hazırlanıp hepsinden 100, 200 ve 300 µl alınarak 10ml balon jodelerde 10, 20 ve 30 ppm Mix kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. 1ml vial e alınan mix kalibrasyon çözeltileri içerisine 6,6 µl internal standart kimyasalı olan 1000 ppm' lik Naftalen-D8 eklenmiştir.

Standart Aril Amin Çözeltileri: Analitik Sistemin kontrol edilmesinde kullanılacak her bir standart aril amin standardından çözelti konsantrasyonları 1000 µg/ml (ppm) olacak şekilde metanol içerisinde ana stoklar halinde laboratuvar da hazırlanır. Bu çözeltilerden seyreltilerek 30ppm' lik kalite kontrol çözeltisi hazırlanmıştır.

3.14. Kanserojen Aril Aminlerin İndirgenmesi

DIN EN 14362-2 metodu ile analiz edilecek örnekler ekstraksiyon aşaması uygulandıktan sonra, DIN EN 14362-1 metodu ile analiz edilecek örnekler ile birlikte örnek içerisindeki yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi sağlanarak kanserojen aril aminlerin ayrılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 70°C' ye önceden ısıtılmış tampon çözeltisinden 17ml*(*DIN EN 14362-2 metodu ile analiz edilecek örnekler için 15 ml eklenmiştir) numunenin üzerine eklenip, reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten sonra şiddetlice çalkalanmıştır. Reaksiyon çözeltisi 70° ± 2°C' de 30 dakika ısıtılmıştır. Tüm liflerin ıslanıp ıslanmadığı kontrol edildikten sonra 3ml sulu sodyum ditiyonit çözeltisi eklenip, tekrar şiddetlice çalkalanmıştır. Reaksiyon çözeltisi ikinci kez 70° ± 2°C' de 30 dakika ısıtılmış ve 2 dakika içerisinde 20° - 25°C' ye soğutulmuştur.

3.15. Kanserojen Aril Aminleri Ayırma ve Konsantrasyon İşlemleri

Reaksiyon kabındaki çözelti içerisindeki lifler ezilip kolona dekante edilerek 15 dakika absorbe olması için beklenmiştir. İki kez 40ml t-bütül metil eter ilave edilerek aminlerin elüsyonu sağlanmıştır. Eluat 100ml' lik erlenmayerde toplanmıştır. İlk 40ml'lik hacim, iki kez 10ml' lik ve bir kez 20ml' lik porsiyonlar halinde reaksiyon kabı ve kalan lif ekstratını yıkamak üzere kullanılırken; son 40ml' lik t-bütül metil eter hacmi doğrudan kolona ilave edilmiştir.

Elde edilen toplam 100 ml' lik ter-bütül-metil ekstratı (kuruluğa kadar değil) 1ml kalacak şekilde evaporatörde (sıcaklık 50°C' yi geçmemeli) uçurulup konsantre hale getirilmiştir.

3.16. Enstrümantal Analiz

Evaporatörden alınan reaksiyon kalıntısı 1ml metanol ile çözülerek üzerine 1000 ppm' lik Naftalen-D8 internal standardından (IS) 6,6 µl eklenmiş ve GC/MS' e verilmiştir.

GC/MS sistemde analiz yapılmadan önce ortam çözücüsü (metanol) ile yıkama yapılmaktadır. Bu sayede sistemden gelebilecek kirlilikler ortadan kaldırılmış olunur.

3.17. Sonuçların Hesaplanması

Örnekler GC/MS' e verilmeden önce önceden hazırlanan 10, 20 ve 30ppm' lik kalibrasyon çözeltileri sisteme verilmiştir. Analiz edilen örneklerin, eklenen internal standart çözeltisi ve çizilen kalibrasyon eğrileri sayesinde miktar tayinleri yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisi çizilirken her bir standardın belirlilik katsayı (R^2) değeri 1.000 e yakın olmalıdır. Bu değer çalışmanın doğruluğunu gösterir. Belirlilik katsayısının 1.000 olması ne kadar zor ise, bu değer kesinlikle 0.9900 altına inmemelidir. Aksi halde stok standartlar ve kalibrasyon çözeltileri baştan dikkatle hazırlanmalıdır

Çalışmadaki 10,20 ve 30 ppm' lik azo mixlere ait her bir aril aminin belirlilik katsayı değerleri Tablo XXIV Her Bir Aril Amine Ait Korelasyon Katsayı Değerleri'nde verilmiştir.

Kalibrasyon eğrilerine göre miktarları bilinmeyen örnekler internal standart yardımı ile kantitatif olarak hesaplandıktan sonra, Sanayi ve Ticaret Bakanlığı' nca belirlenen tekstil ürünlerinde bulunması gereken maksimum kanserojen aril amin miktarı olan 30 mg/kg (ppm)' e göre sonuçlar değerlendirilmiştir⁴.

Hesaplama GC/MS sistem in programlarından biri olan QUAN kısmından otomatik olarak yapılabildiği gibi, ayrıca aşağıdaki denklemde yerine konularak da yapılmaktadır.

$$W = \frac{As \times A_{1ss} \times pc \times V}{Ac \times A_{1sc} \times mE}$$

W	= Amin konsantrasyonları, mg/kg
As	= Birim bölgede, numune çözeltisindeki aminin pik alanı
A _{1ss}	= Birim bölgede, numune çözeltisindeki iç standardın pik alanı
Ac	= Birim bölgede, kalibrasyon çözeltisindeki aminin pik alanı
A _{1sc}	= Birim bölgede, kalibrasyon çözeltisindeki iç standardın pik alanı
pc	= Kalibrasyon çözeltisindeki aminin µg/ml cinsinden yoğunluğu
V	= Oluşturulan son numune hacmi, ml
mE	= Tekstil numunesinin ağırlığı

3.18. Analitik Sistem Kontrolü

Kalite kontrol örneği hazırlanarak aril amin geri kazanımları ve sistem kontrolü gerçekleştirilmiştir. Bunun için hazırlanan 30ppm' lik kalite kontrol örneklerinden 1 ml alınıp, 1 ml metanol ilave edilmiş ve 15 ml sitrat tampon çözeltisi eklenerek ısıtma işlemleri yapılmaksızın doğrudan 80 ml(40ml(10ml,10ml,20ml)+40ml) t-bütıl metil eter ile ekstraksiyon yapılmıştır.

Evaporatörde konsantre edilip, GC/MS' e verilmek üzere gerekli işlemler yapıldıktan sonra tebliğde yer alan yasaklanmış 22 adet kanserojen aril amine ait elde edilen geri kazanım sonuçları Tablo XX'de Analitik Sistem Kontrolü' ne kaydedilmiş ve DIN EN 14326-1 ve DIN EN 14326-2 standartlarının belirlediği geri kazanım oranları ile karşılaştırılmıştır.

Tablo XXI. Analitik Sistem Kontrolü

Amin No.	Kimyasal Adı	Elde Edilen Konsantrasyon	Geri Kazanım (%GK)	DIN EN 14326-1/2' e Göre Geri Kazanım Oranları (%GK)
C-1	o-Toluidin	18.40	61.33	50
C-7	o-Anisidin	21.39	71.30	70
C-9	p-kloranilin	29.22	97.40	70
C-11	p-kresidin	21.19	70.63	70
C-12	2,4,5-Trimetilanolin	21.08	70.27	70
C-13	4-klor-o-toluidin	21.74	72.47	70
C-14	2,4-Toluendiamine	23.45	78.17	50
C-15	2,4-Diaminoanisol	31.87	106.23	20
C-18	2-Naftilamin	23.40	77.99	70
C-19	5-Nitro-o-toluidin	22.51	75.03	70
C-21	4-Aminodifenil	22.57	75.23	70
C-22	p-Aminoazobenzen	20.54	68.47	50
C-23	4,4-Oxydianilin	34.97	116.57	70
C-24	Benzidin	24.25	80.83	70
C-25	4,4-Metildianilin	24.02	80.07	70
C-26	o-Aminoazotoluen	26.15	87.17	70
C-27	4,4-Metildi-o-toluidin	29.04	96.80	70
C-28	o-Tolidine	24.57	81.90	70
C-29	4,4-Thiodianilin	32.02	106.73	70
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	23.10	77.00	70
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	24.41	81.37	70
C-32	3,3-Dimethoxybenzidin	21.98	73.27	70

3.19. Metot Validasyonu

Giysi materyalinde azo boyar madde analizi için referans alınan 'DIN EN 14362 - Azo Boyar Maddelerden Oluşan Aromatik Aminleri için Tayin Metotları' standardının geçerli kılınması ve doğruluğunun ispatlanması için uluslararası kabul gören validasyon rehberleri takip edilerek EK V Tekstil ve Deri Örneklerinde Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Metot Validasyon Raporu oluşturulmuştur^{87,88,89}.

Bu raporda amaç ve kapsam belirtilerek; çalışmanın doğrusallık, tayin ve ölçüm limitleri, doğruluk parametreleri araştırılmıştır. Her bir parametre için bağımsız ve kontrollü çalışmalar gerçekleştirilmiş ve EK V’ de ayrıntılı olarak kayıt altına alınmıştır.

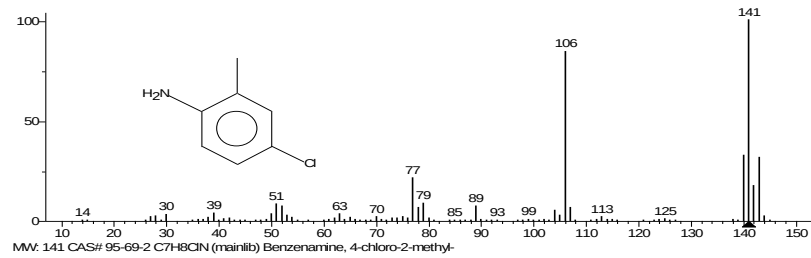
Bu rapor sonucunda, standart aril amin çözeltilerinin tekrarlı analizleri sonucu korelasyon katsayı değerleri hesaplanarak bu değerlerin tümünün 0,99’ dan büyük olduğu tespit edilerek metodun doğrusallığı kanıtlanmıştır. Tekrarlı analizlerin standart sapması hesaplanarak her bir aril amine ait tayin ve ölçüm limitleri hesaplanmıştır. Metodun doğruluğunun hesaplanabilmesi için gerçeklik ve kesinlik parametreleri incelenmiştir. Gerçeklik parametresi için, tekrarlı analizlerden her bir aril amine ait sistematik hata ve geri kazanım değerleri hesaplanarak EK V metot validasyon raporu içerisinde kayıt altına alınmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda sistematik hata yüzdelerinin düşük, geri kazanım değerlerinin ise %90’ ın üzerinde olması metodun geçerli olduğunun başka bir kanıtıdır. Kesinlik parametresi için ise, gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik değerleri ile farklı laboratuvarlar tarafından tekrar üretilebilirlik değerleri incelenmiştir. Gün içi ve günler arası bağımsız tekrarlı analizlerin bağıl standart sapmaları hesaplanarak bu değerlerden tekrarlanabilirlik değerleri hesaplanmıştır ve EK V’ de kayıt altına alınan tekrarlanabilirlik değerlerinin düşük olması metodun kesinliğinin göstergesidir. Metodun kesinliğinin kesin olarak kanıtlanması için gerekli olan bir diğer parametre tekrar üretilebilirlik için 5 farklı örnek valide olmuş 4 farklı laboratuvar ve laboratuvarımızda analiz edilmiştir. Bu analizler sonucunda örnek içerisinde her bir laboratuvarda tespit edilmiş kanserojen aril amin konsantrasyonu, bu aril amine ait standart sapma ve bağıl standart sapma EK V’ de kayıt altına alınarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Son olarak ise 30 ppm’ lik konsantrasyonda standart aril amin içeren örneğin tekrarlı analizlerinin bağıl standart sapmaları hesaplanarak bu değerlerin %5’ i altında olması sebebiyle metodu kesinliği kanıtlanmış ve metodun validasyonun başarılı olarak gerçekleştirildiği gösterilmiştir.

Tüm bu gerekli bilgiler ve analitik sistemin kontrolü ve metot validasyonunu başarılı olarak gerçekleştirilmesi sonrasında toplanan örnekler ‘DIN EN 14362 - Azo Boyar Maddelerden Oluşan Aromatik Aminleri için Tayin Metotları’ standardına göre analiz edilmiş ve elde edilen bulgular aşağıda BULGULAR bölümünde kayıt altına alınmıştır.

4. BULGULAR

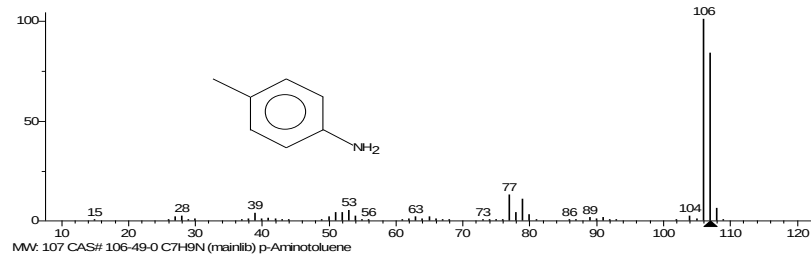
4.1. Kanserojen Aril Aminlere Ait Kütle Spektrumları

Giysi materyalinde azo boyar madde analizinde miktar tayini yapmak üzere kullanılan, kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi için gerekli kanserojen aril aminlerin her biri sistemde yürütülerek spektrum görüntüleri kaydedilmiştir. Kanserojen aril aminlere ait kütle spektrum görüntülerine çalışma sonuna ‘EK I Kanserojen Aril Aminlere Ait Kütle Spektrumları’ olarak eklenmiştir.



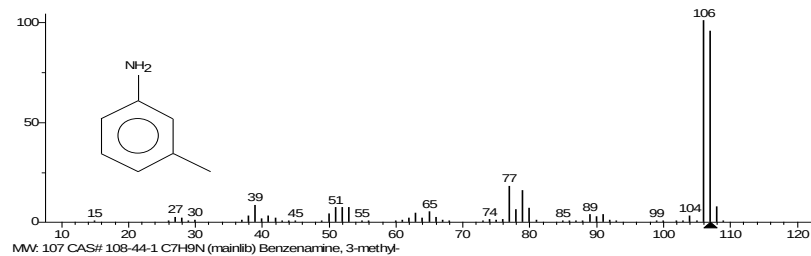
o-toluidin

M_A: 141 g/mol



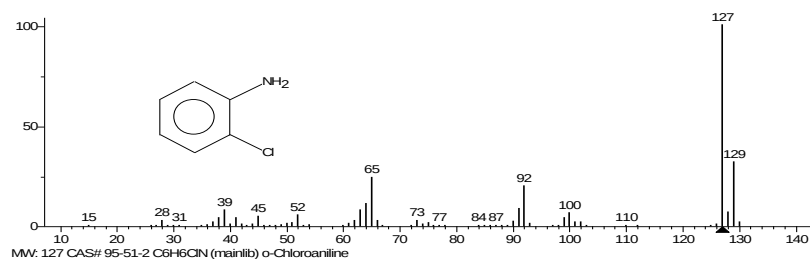
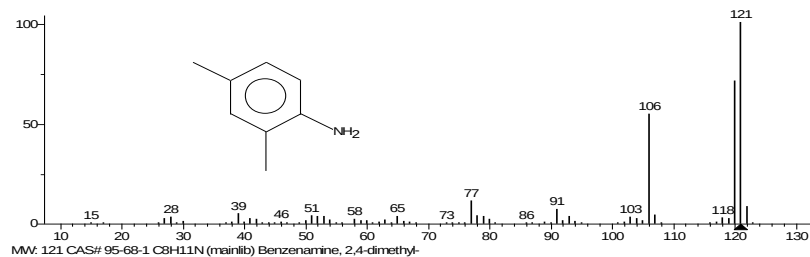
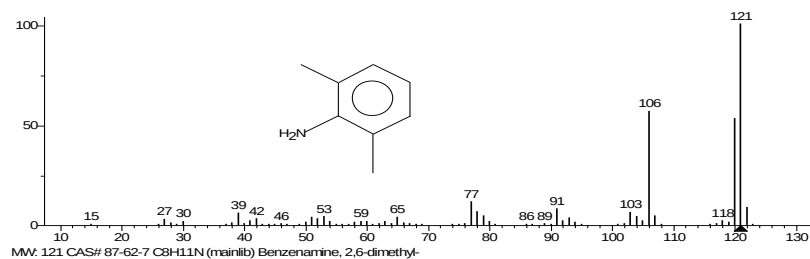
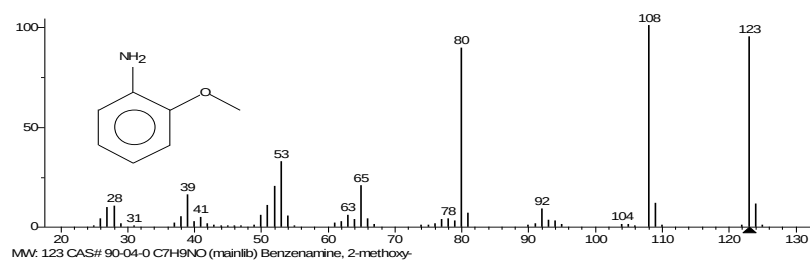
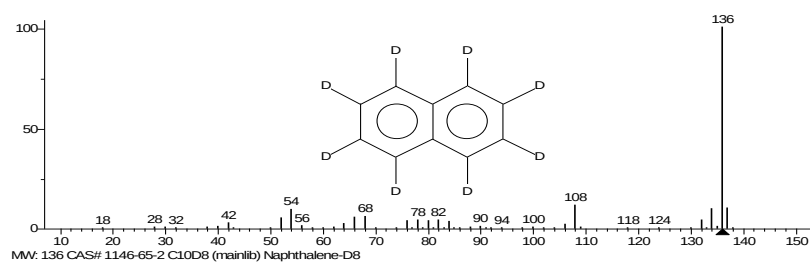
p- Toluidin

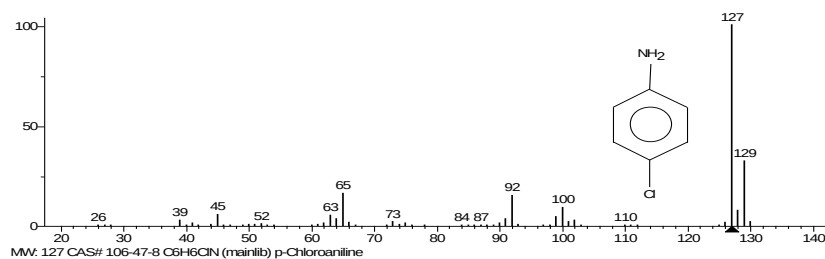
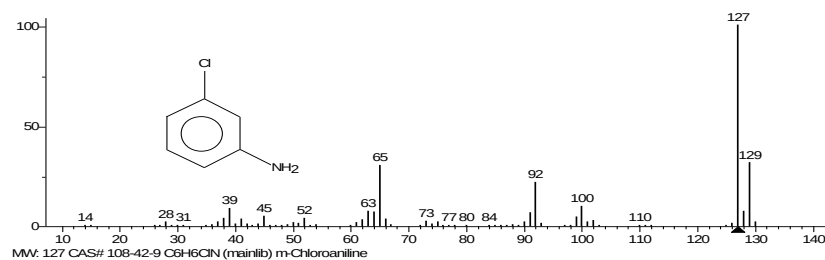
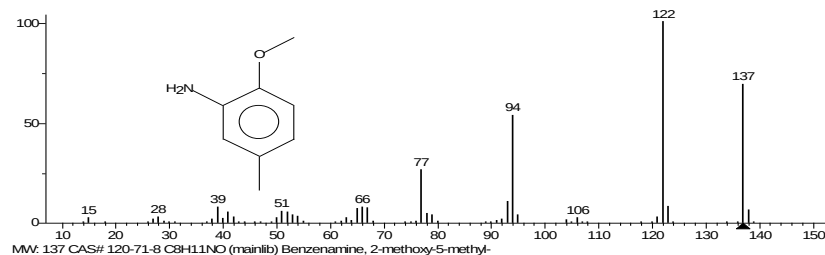
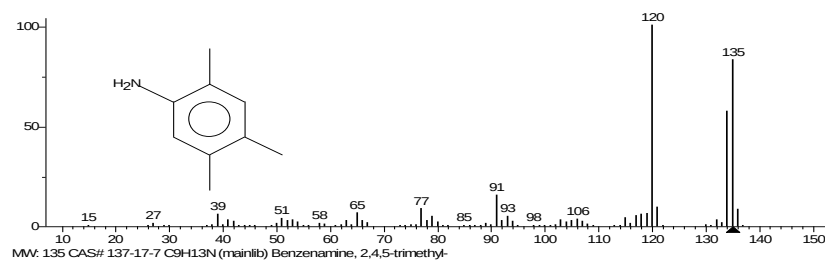
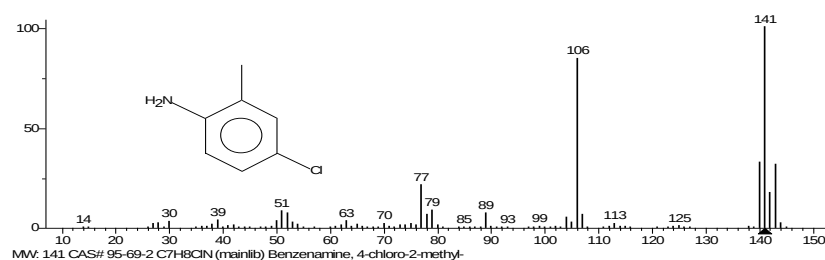
MA: 107g/mol

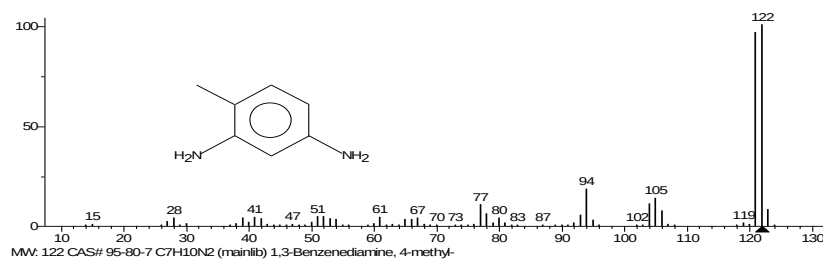
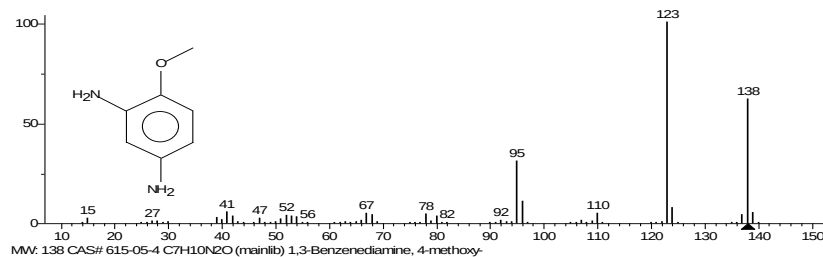
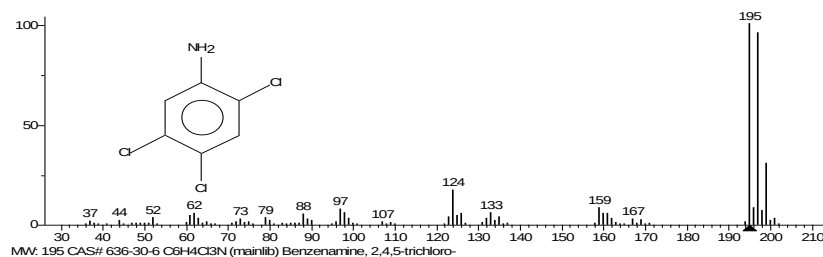
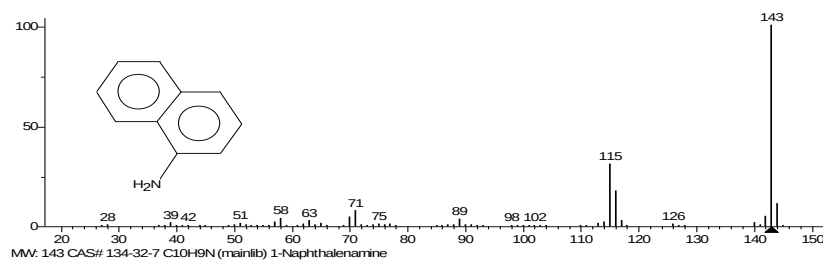
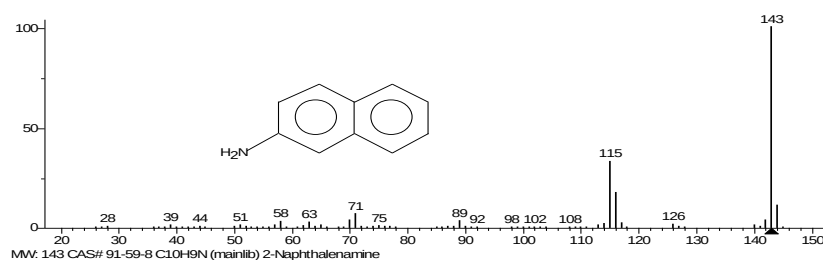


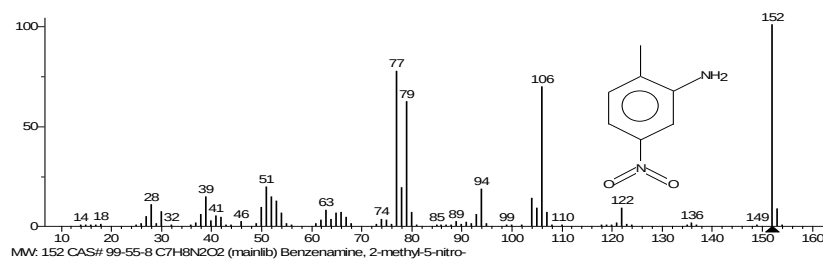
m- Toluidin

MA: 107g/mol

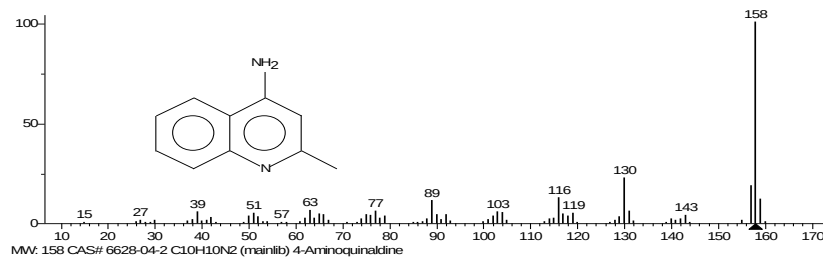
**2- Kloranilin****MA: 127g/mol****2,4-Xylidine****MA: 121 g/mol****2,6-Xylidine****M_A: 121 g/mol****2-Metoksibenzenamin****M_A: 123 g/mol****Naftalen-D8****M_A: 136 g/mol**

**p-Kloranilin****M_A: 127 g/mol****3-Kloranilin****M_A: 127 g/mol****p-Kresidin****M_A: 137 g/mol****2,4,5-Trimetilanilin****M_A: 135 g/mol****4-Klor-o-toluidin****M_A: 141 g/mol**

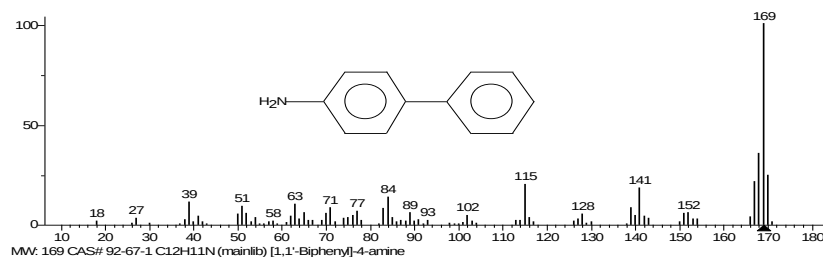
**2,4-Toluendiamin****M_A: 122 g/mol****2,4-Diaminoanisol****M_A: 138g/mol****2,4,5-Trikloranilin****M_A: 195 g/mol****1-Naftilamin****M_A: 143 g/mol****2-Naftilamin****M_A: 143 g/mol**



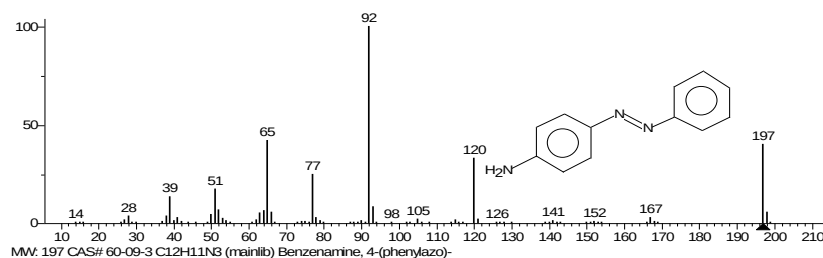
5-Nitro-o-toluidin M_A : 152 g/mol



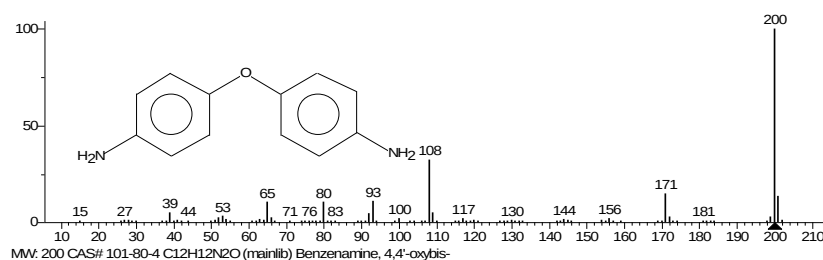
4-Aminochinaldin M_A : 158 g/mol



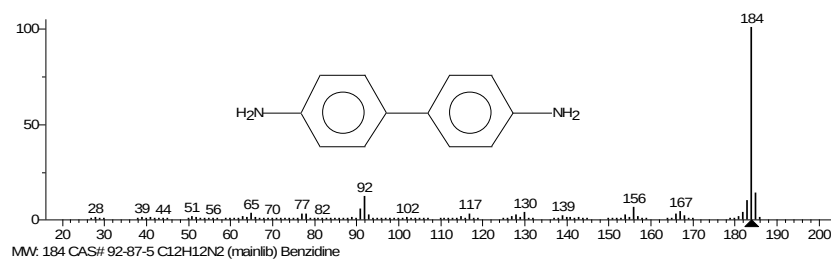
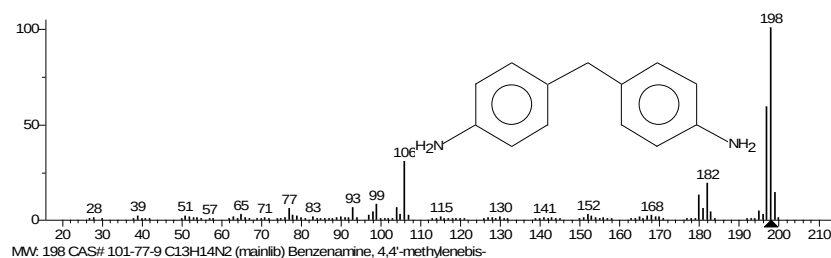
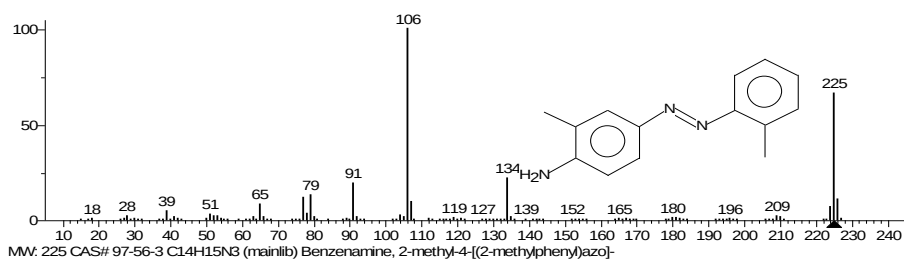
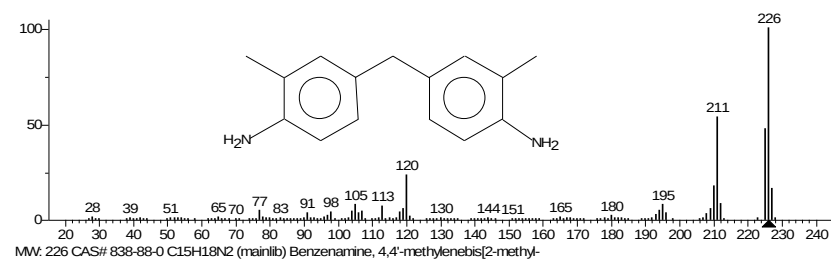
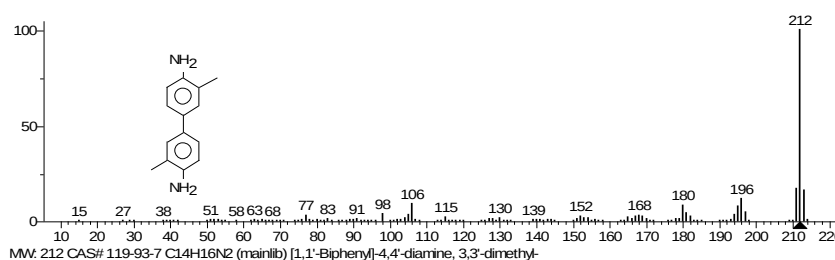
4-Aminodifenil M_A : 169 g/mol

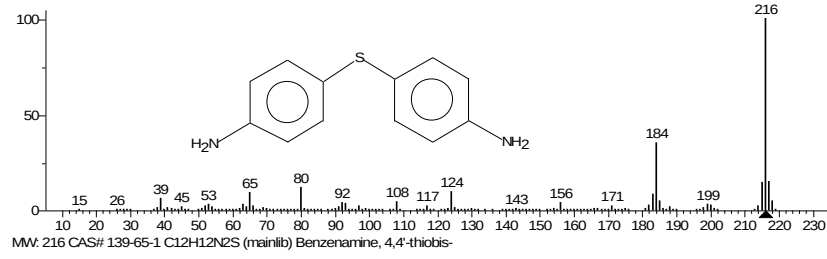
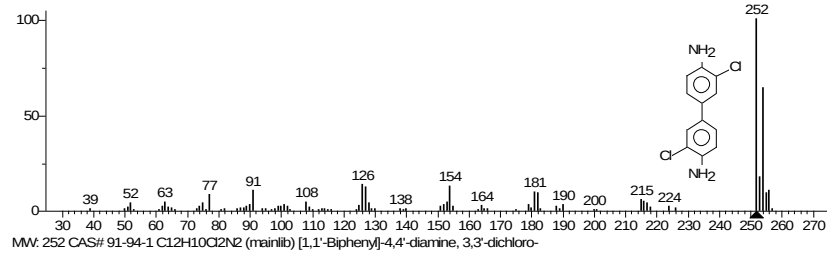
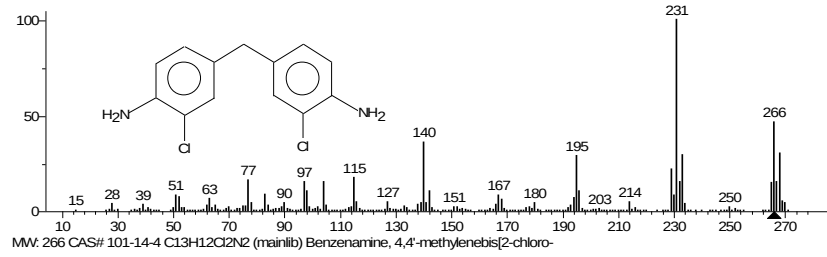
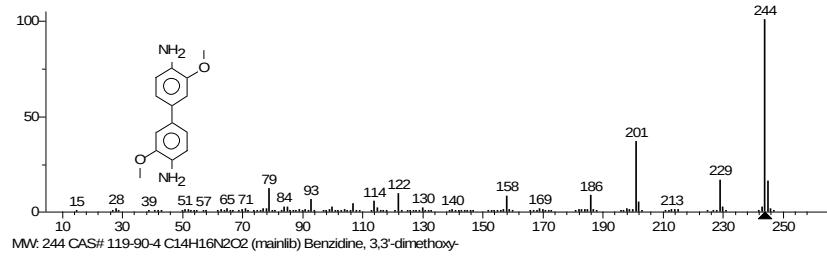


p-Aminoazobenzen M_A : 197 g/mol



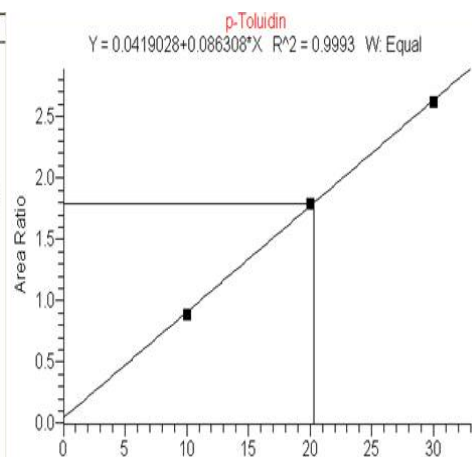
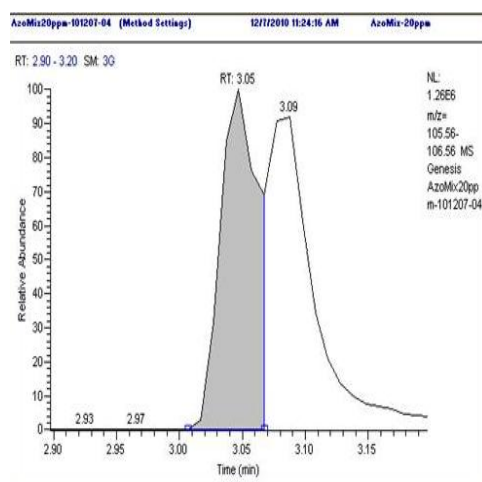
4,4-Oxydianilin M_A : 200 g/mol

**Benzidine****M_A: 184 g/mol****4,4'-Metilendianilin****M_A: 198 g/mol****o-Aminoazotoluen****M_A: 225 g/mol****4,4'-Metilendi-o-toluidin****M_A: 226 g/mol****3,3-Dimetilbenzidin****M_A: 212 g/mol**

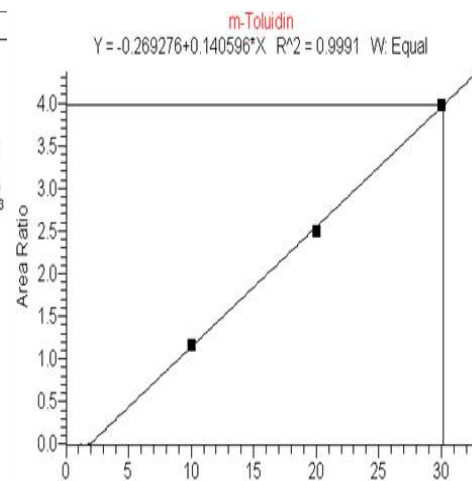
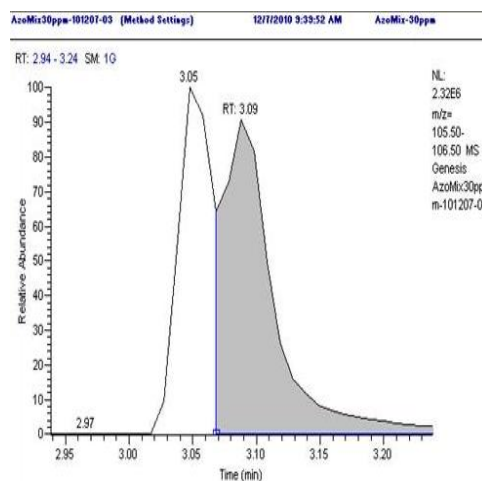
**4,4-Thiodianilin****M_A: 216 g/mol****3,3-Diklorobenzidın****M_A: 252 g/mol****4,4-Metilen-bis-2-kloranilin****M_A: 266 g/mol****3,3-Dimethoxybenzidın****M_A: 244 g/mol**

4.2. Kanserojen Arıl Aminlere Ait Kalibrasyon Eğrilerinin Görüntüleri

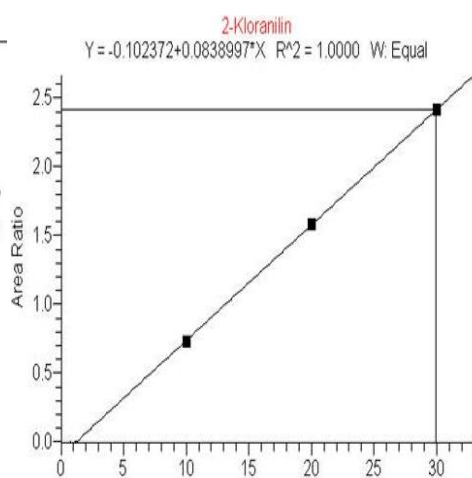
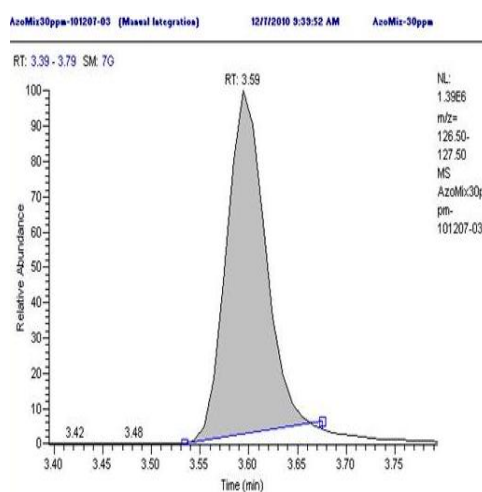
Giyisi materyalinde azo boyar madde analizinde miktar tayini yapmak üzere, tüm kanserojen arıl aminleri içeren ve 3 farklı konsantrasyonda (10ppm, 20 ppm, 30 ppm) hazırlanan azo mix çözeltileri gaz kromatografisi kütle spektrumu sistemine verilip; sistem tarafından her bir arıl aminin farklı konsantrasyonlardaki tespit edilen pik alanları otomatik olarak hesaplanmış ve bu değerler ile oluşan kalibrasyon eğrilerinin görüntüleri kaydedilmiştir. Kanserojen arıl aminlere ait kalibrasyon eğrilerinin görüntüleri hesaplanan pik alanlarından birer örnekte eklenerek çalışma sonuna ‘EK II Kanserojen Arıl Aminlere Ait Kalibrasyon Eğrilerinin Görüntüleri’ olarak eklenmiştir.



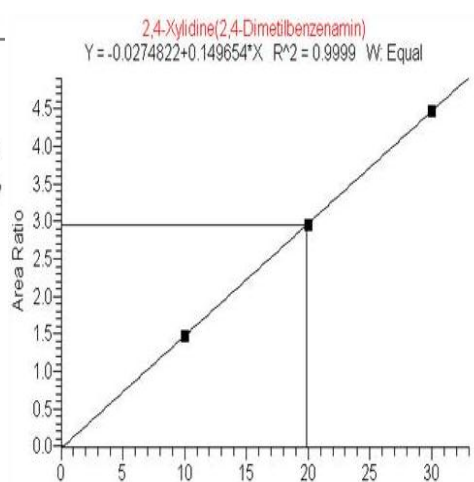
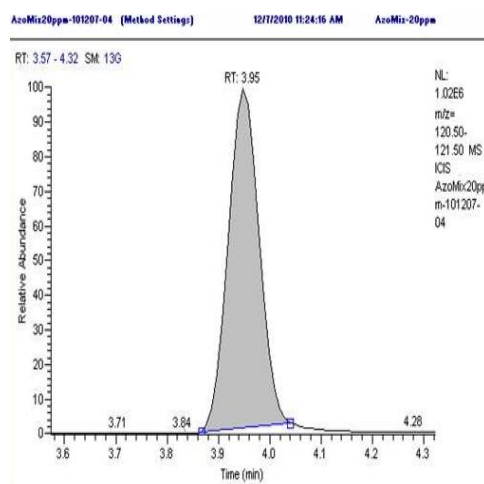
p-Toluidin



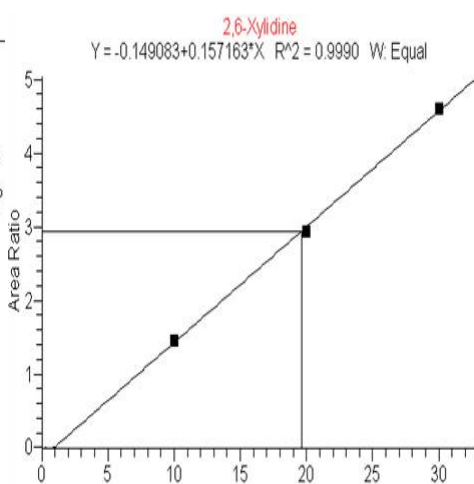
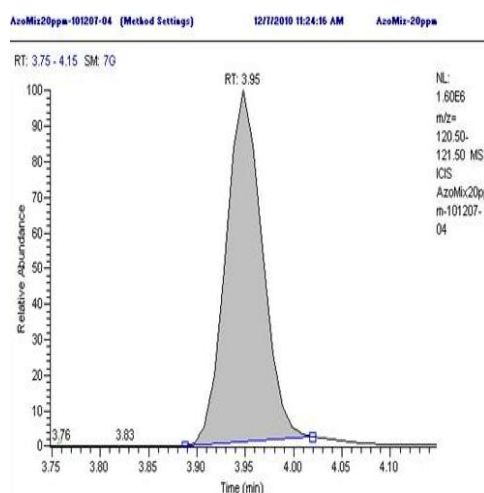
m-Toluidin



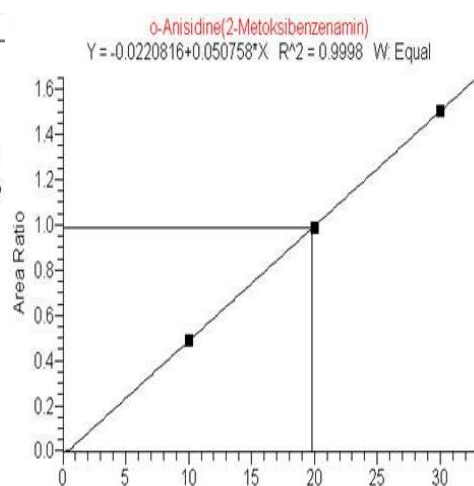
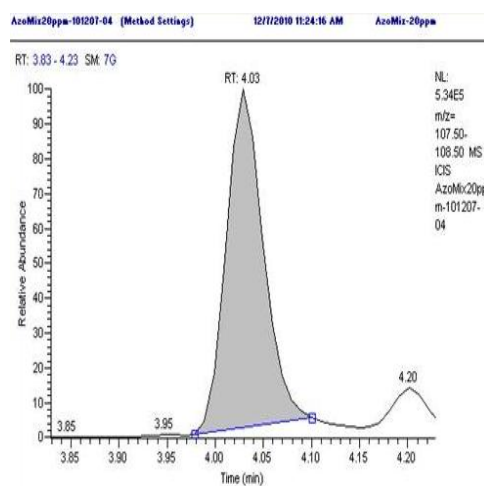
2-Kloranilin



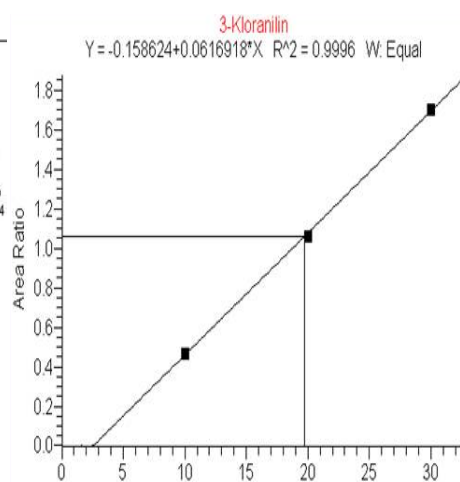
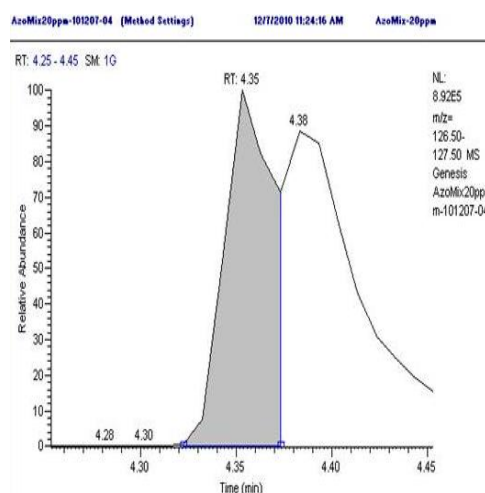
2,4-Xylidine (2,4 Dimetilbenzenamin)



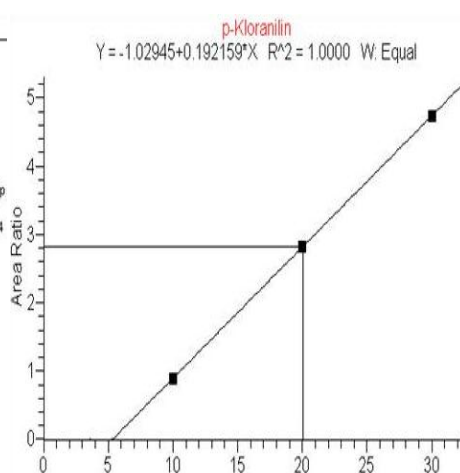
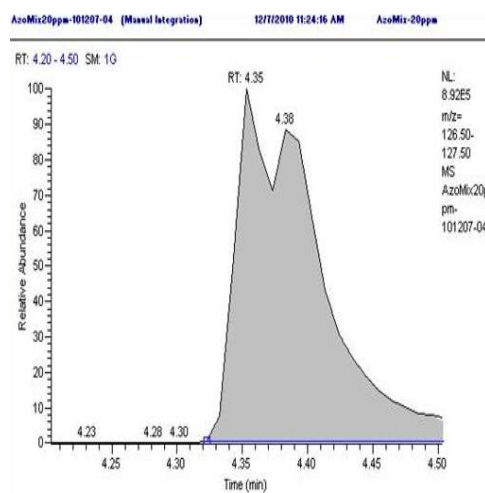
2,6-Xylidine



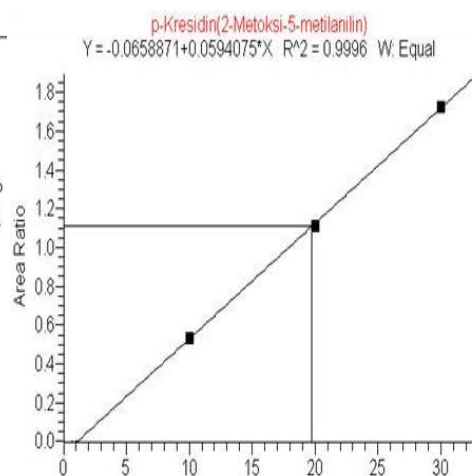
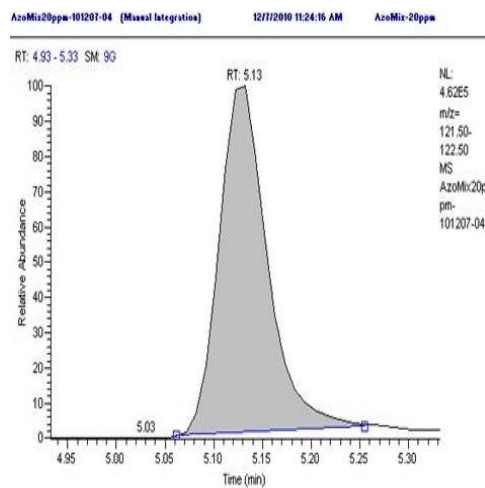
o-Anisidine (2-Metoksibenzenamin)



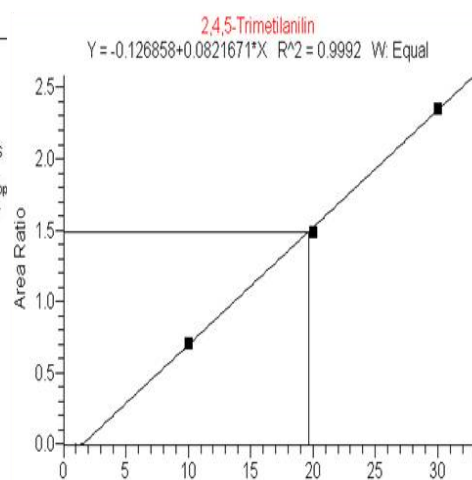
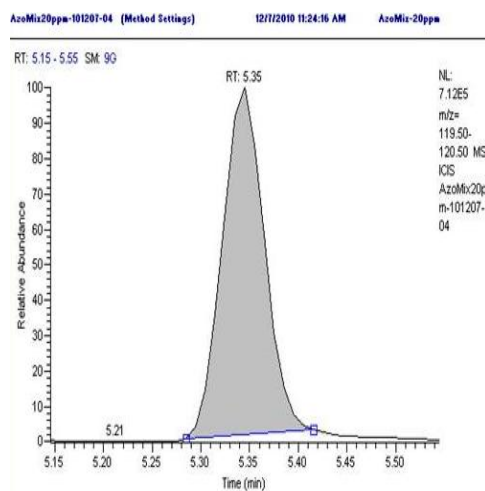
3- Kloranilin



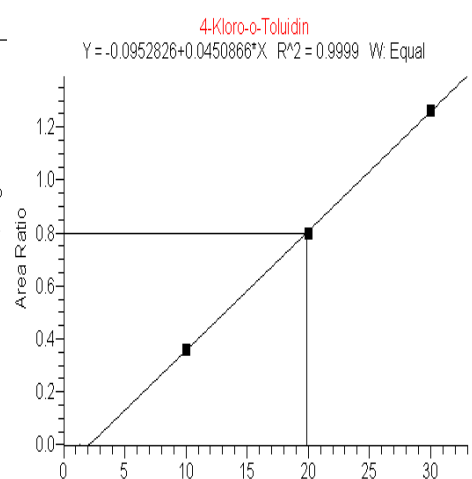
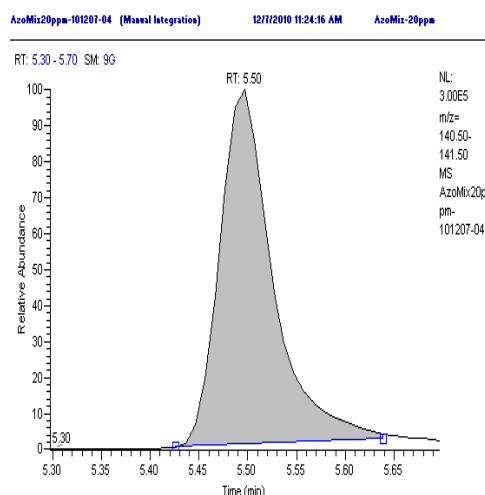
p- Kloranilin



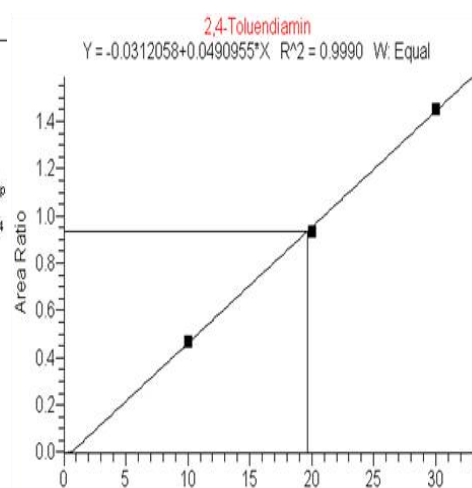
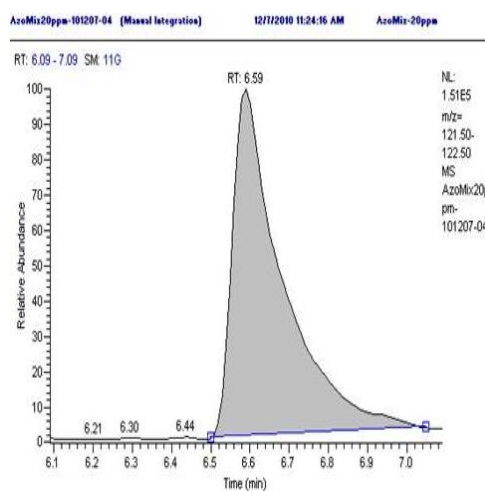
p-Kresidin (2- Metoksi-5-menilanilin)



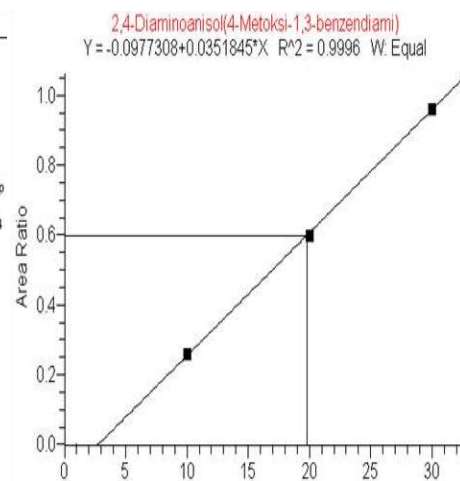
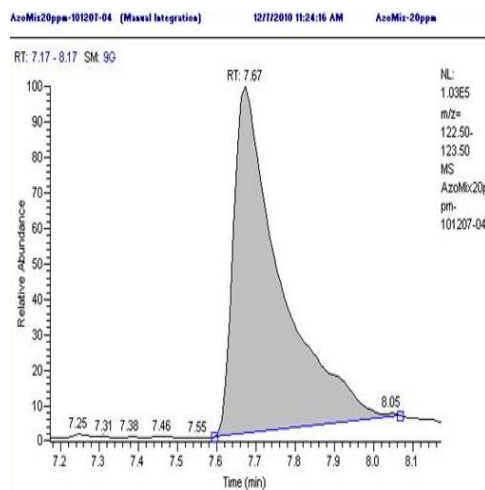
2,4,5- Trimetilanilin



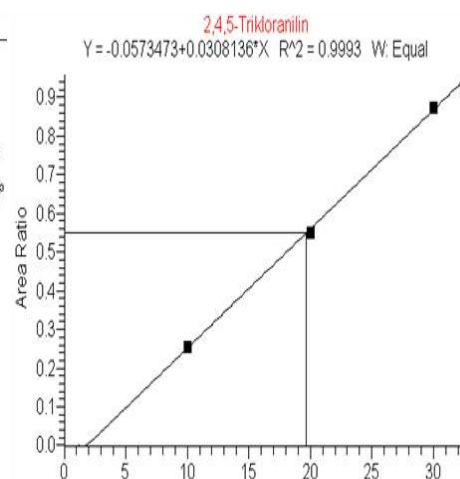
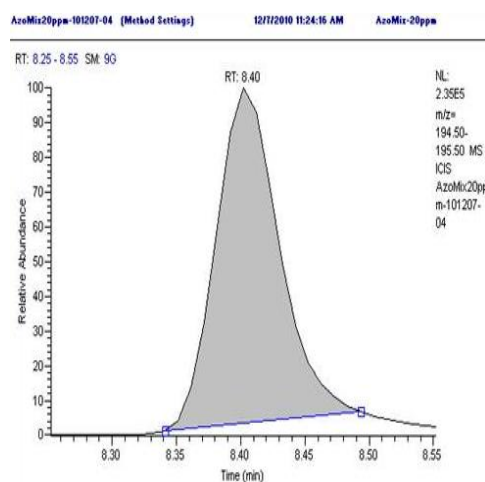
4-Kloro-o-Toluidin



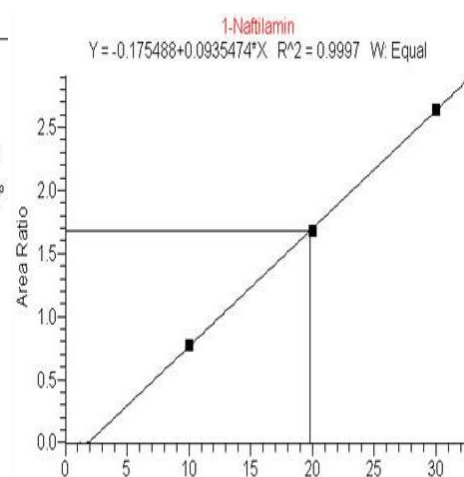
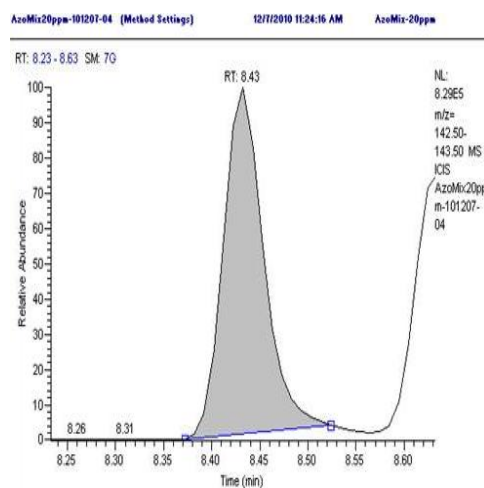
2,4- Toluendiamin



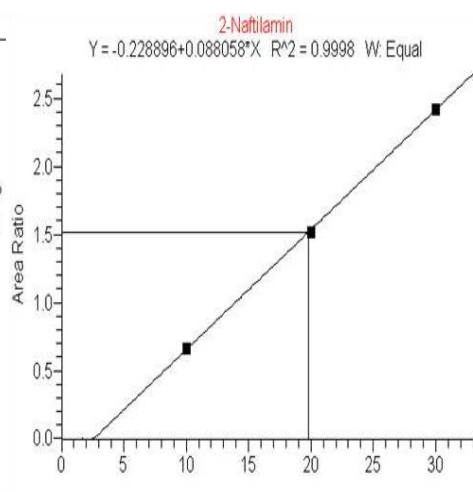
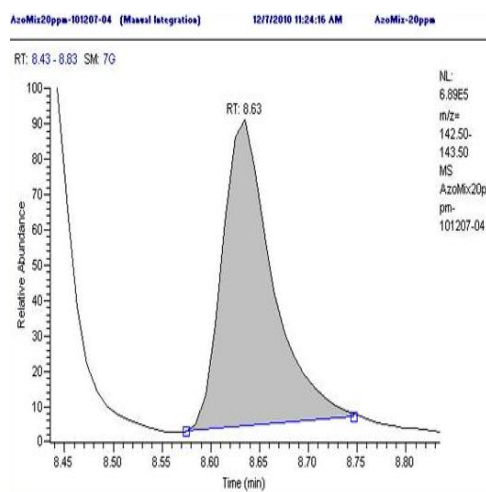
2,4- Diaminoanisole (4- Metoksi – 1,3 benzendiami)



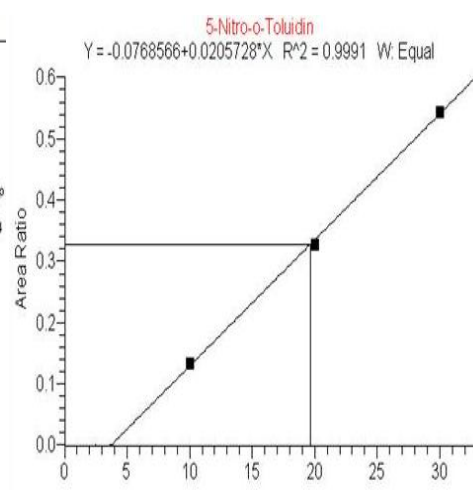
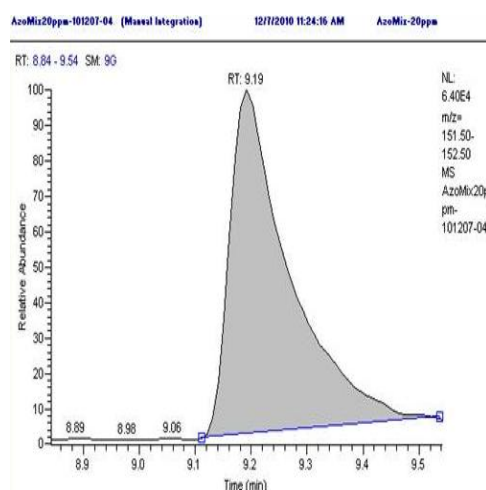
2,4,5 - Trikloranilin



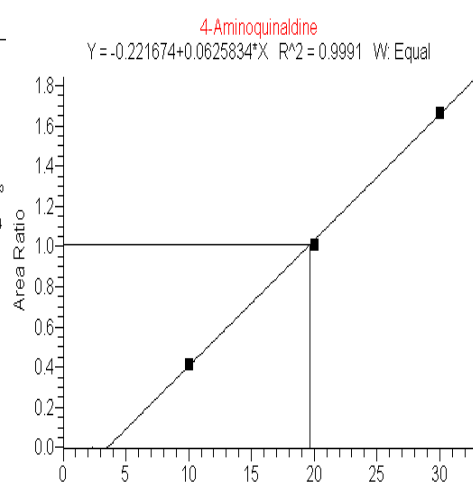
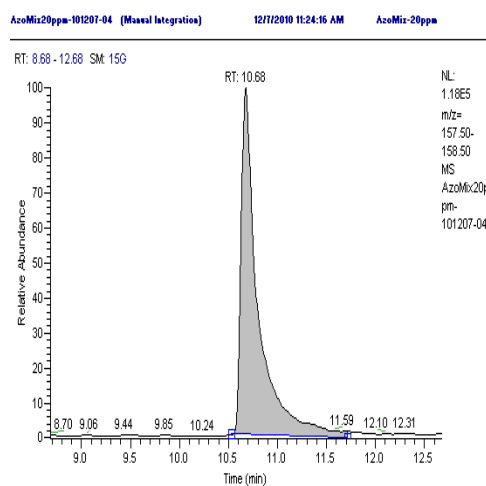
1-Naftilamin



2-Naftilamin



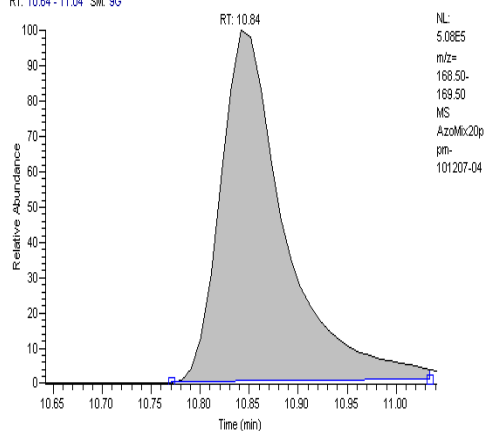
5-Nitro-o-Toluidin



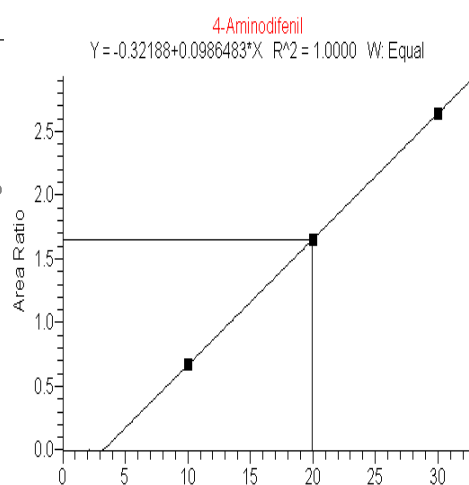
4-Aminoquinaldine

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration) 12/17/2010 11:24:16 AM AzoMix-20ppm

RT: 10.64 - 11.04 SM: 99



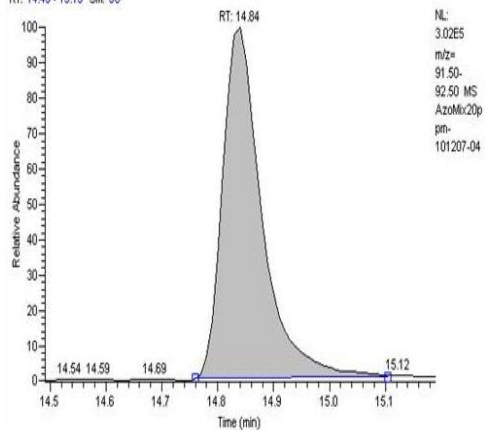
NL: 5.08E5
m/z= 168.50-169.50
MS
AzoMix20p
pm-101207-04



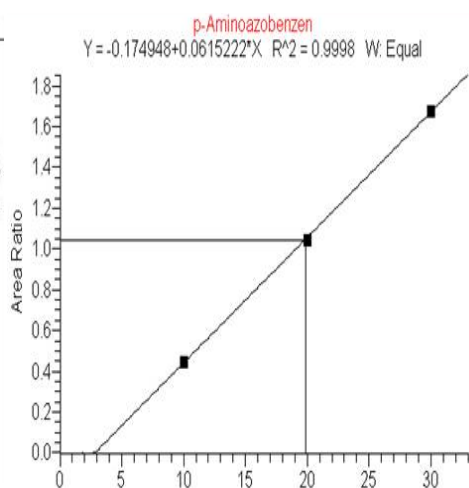
4-Aminodifenil

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration) 12/17/2010 11:24:16 AM AzoMix-20ppm

RT: 14.49 - 15.19 SM: 99



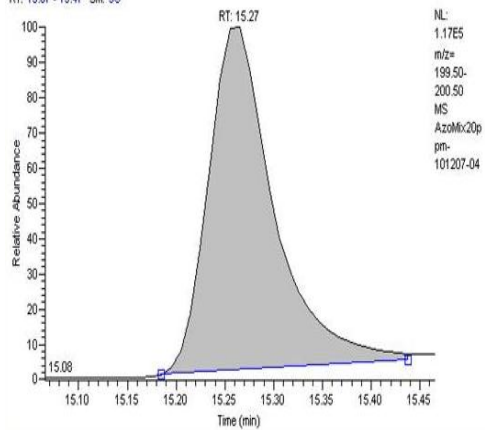
NL: 3.02E5
m/z= 91.50-92.50
MS
AzoMix20p
pm-101207-04



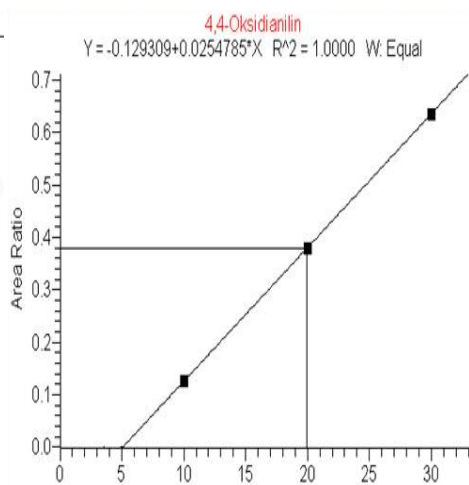
p-Aminoazobenzen

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration) 12/17/2010 11:24:16 AM AzoMix-20ppm

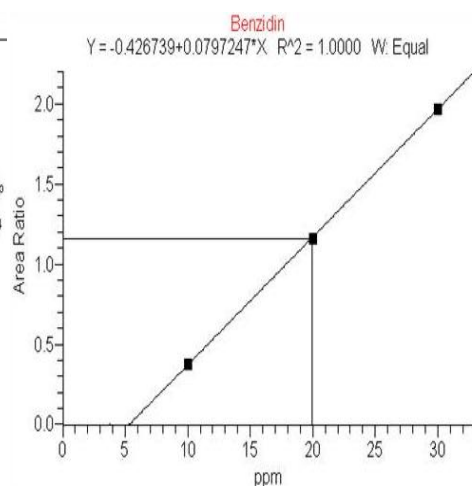
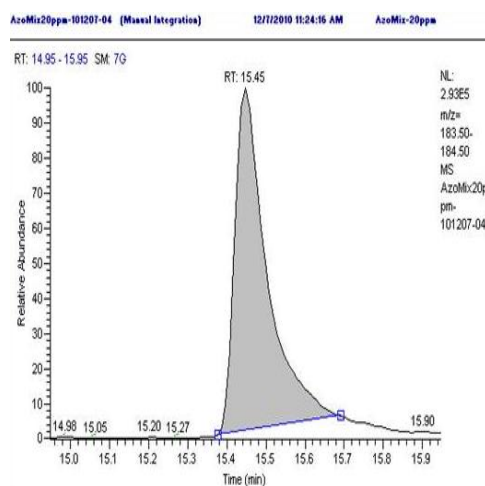
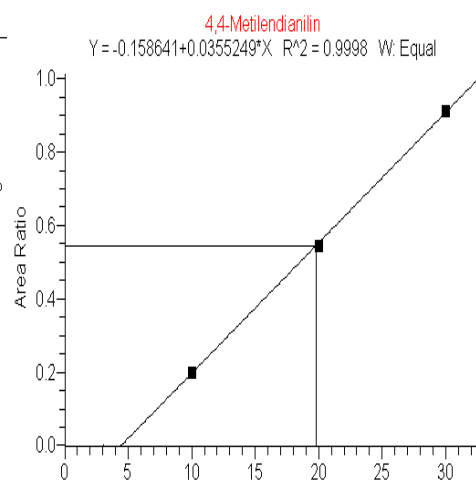
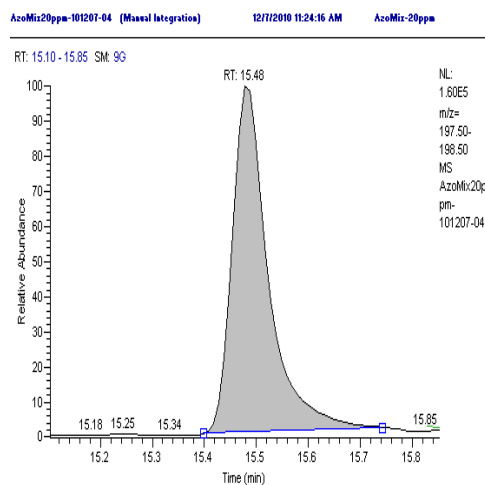
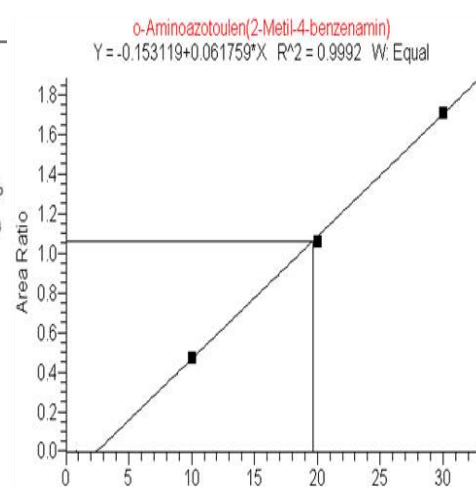
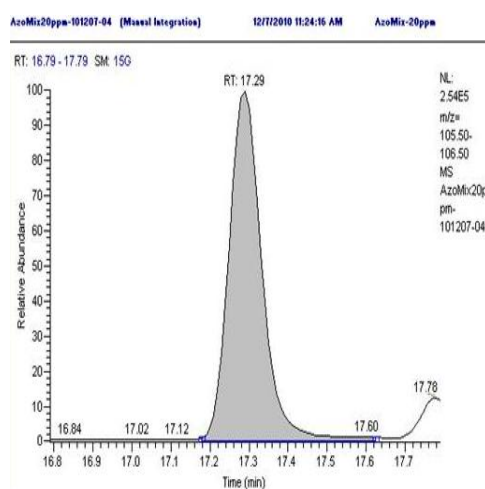
RT: 15.07 - 15.47 SM: 99

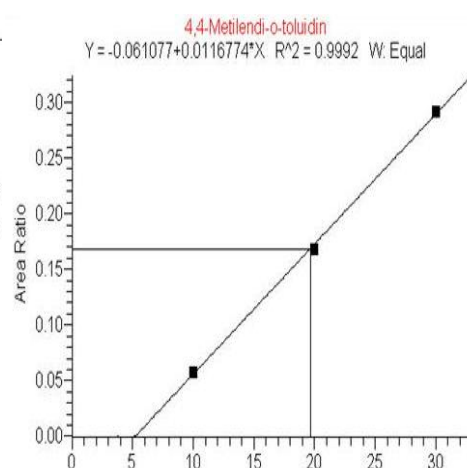
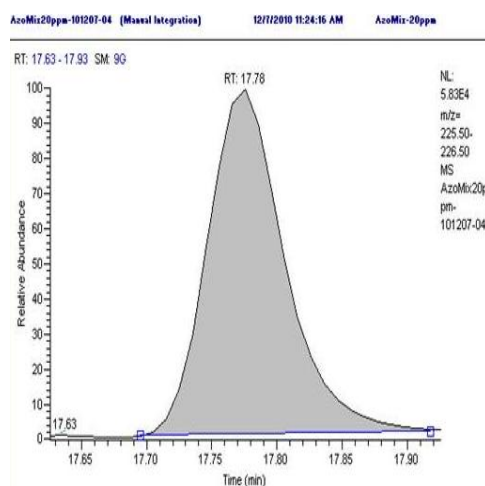


NL: 1.17E5
m/z= 199.50-200.50
MS
AzoMix20p
pm-101207-04

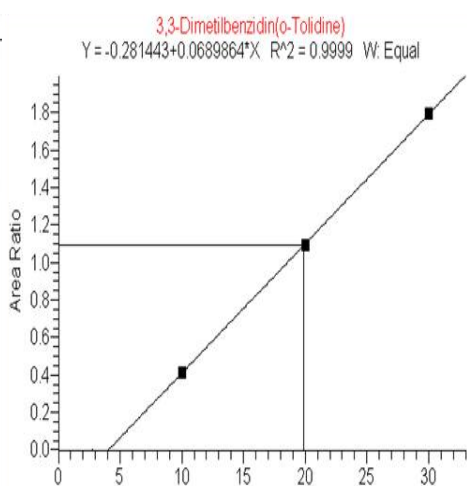
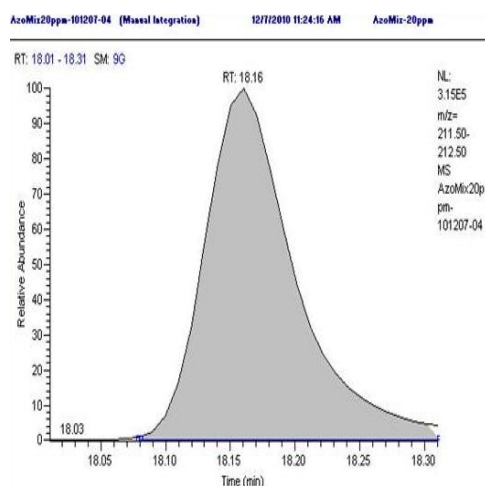


4,4-Oksidianilin

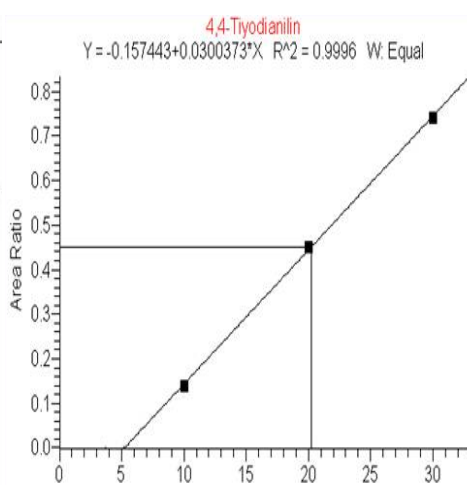
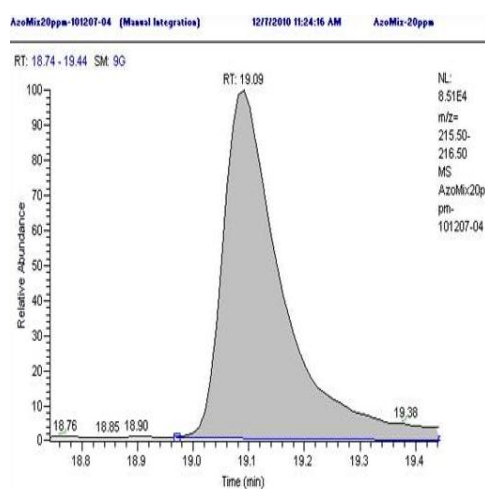
**Benzidin****4,4-Metilendianilin****o-Aminoazotoulen(2-Metil-4-benzenamin)**



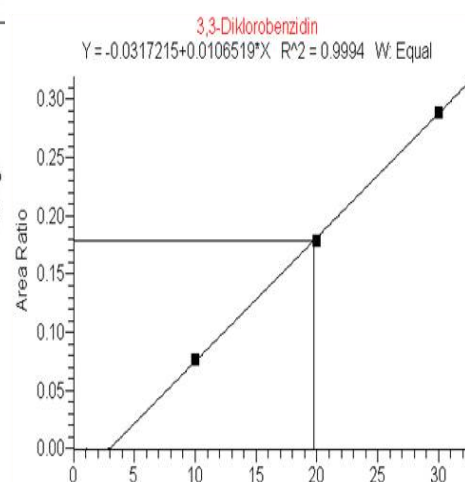
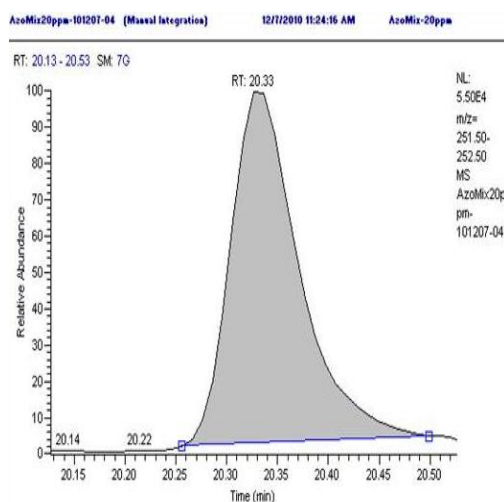
4,4-Metilendi-o-toluidin



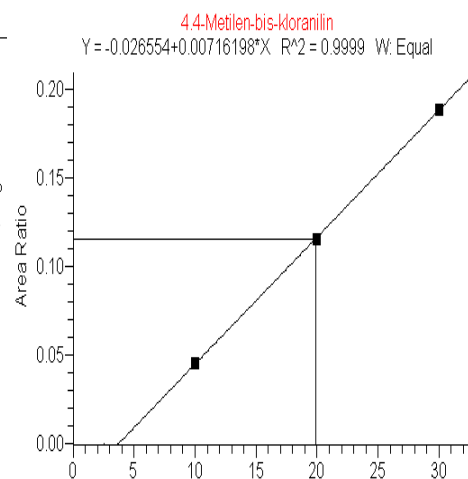
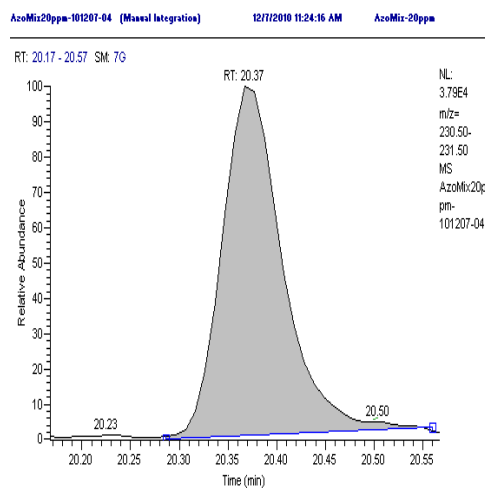
3,3-Dimetilbenzidin(o-Toldine)



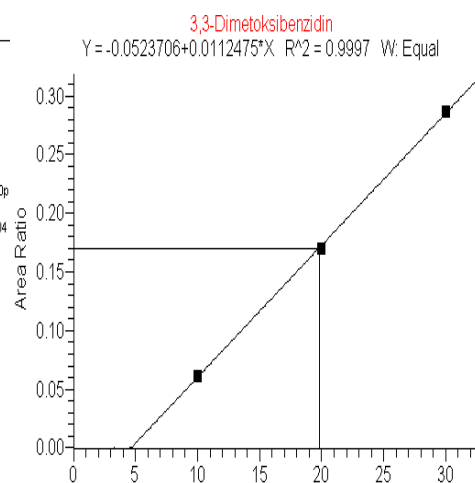
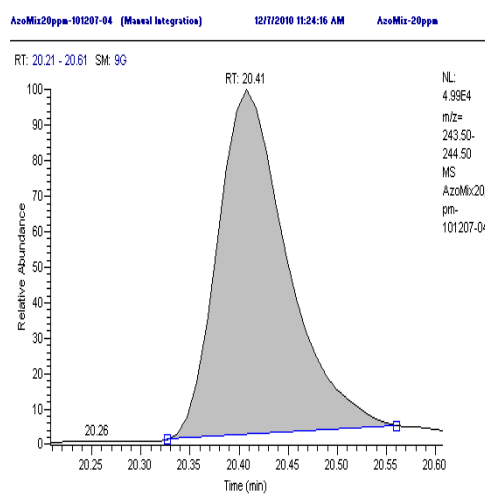
4,4-Tiyodianilin



3,3-Diklorobenzidin



4,4-Metilen-bis-kloranilin



3,3-Dimetoksibenzidin

4.3. Azo Boyar Madde Analizine Alınan Örneklerin Analiz Sonuçları

Giysi materyalinde azo boyar madde analizi yapmak üzere çeşitli semt pazarlarından toplanan ve farklı kumaş türlerinden oluşan örneklerin hangi metot ile analiz edildikleri, numunelere ait analiz sonuçları, analiz sonucunda tespit edilen kanserojen aril amin konsantrasyonları ve hangi kanserojen aril amini içerdikleri Tablo XXII. Azo Boyar Madde Analizine Alınan örneklerin Analiz Sonuçları toplamında ayrıntılı olarak verilmiştir.

Tablo XXII. Azo Boyar Madde Analizine Alınan Örneklerin Analiz Sonuçları

Numune No	Analize Alınan Kısımlar	Uygulanan Metot	Tespit Edilen Kanserojen Aril Amin	Tespit Edilen Kanserojen Aril Amin Konsantrasyonu	Maksimum Limit
11001	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Benzidin	60.99 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11002	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11003	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11004	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11005	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11006	Ana Kumaş,	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Nakış	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11007	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Püskül	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11008	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11009	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11010	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11011	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Benzidin	97.49 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11012	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Benzidin	37.72 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11013	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11014	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11015	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11016	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11017	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11018	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11019	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11020	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11021	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11022	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11023	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11024	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11025	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11026	Ana kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11027	Ana kumaş	DIN EN 14362-1	Benzidin	21.32 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11028	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11029	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11030	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11031	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)

11032	Ana kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Ense Biye	DIN EN 14362-1	Benzidin	727.39 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
			3,3-Dimetoksibenzidin	321.98 ppm	
			4-Aminodifenil	9.18 ppm	
11033	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11034	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11035	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Ense Fırfır	DIN EN 14362-1	Benzidin	120.39 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
			3,3-Dimetoksibenzidin	6.15 ppm	
			4-Aminodifenil	< 5 ppm	
11036	Ana kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11037	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11038	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11039	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11040	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11041	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11042	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Nakış	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11043	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11044	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11045	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11046	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11047	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11048	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11049	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11050	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Baskı	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11051	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11052	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Benzidin	87.14 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11053	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Nakış	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11054	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)

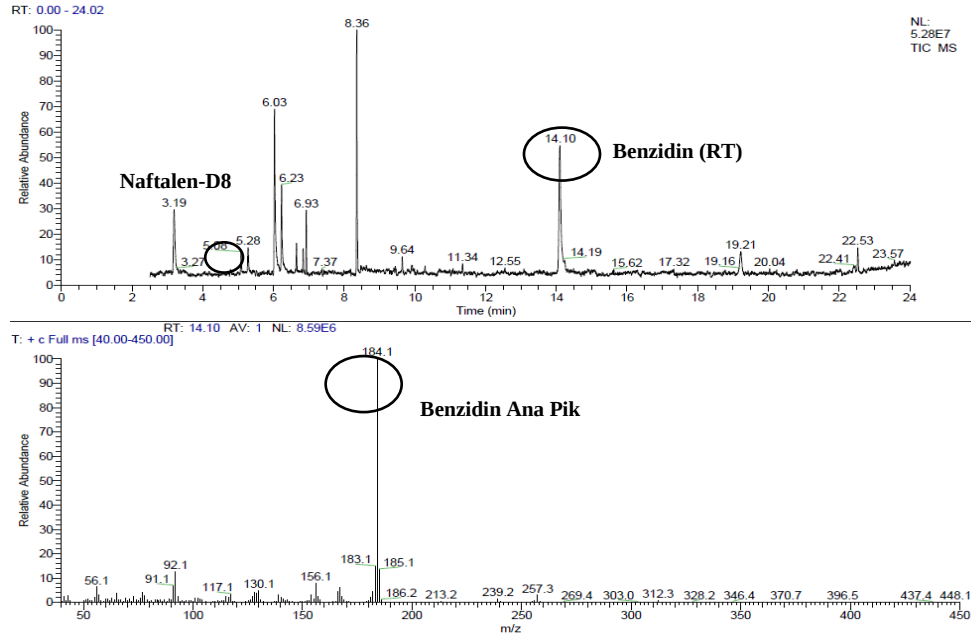
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11055	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11056	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Ense Biye	DIN EN 14362-1	Benzidin	57.66 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11057	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11058	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11059	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11060	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11061	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11062	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11063	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11064	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11065	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	3,3Dimetoksibenzidin	66.90 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11066	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11067	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11068	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11069	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11070	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11071	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11072	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11073	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11074	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11075	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11076	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11077	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11078	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bel Lastik Kaplaması	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11079	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bel Lastik Kaplaması	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11080	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Cep Astarı	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Fermuar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11081	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)

11082	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bel Kemer	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11083	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Fermuar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11084	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Fermuar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11085	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bağcık	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11086	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11087	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11088	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11089	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11090	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bağcık	DIN EN 14362-1	Benzidin	256.83 ppm	< 30 ppm (mg/kg)
11091	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11092	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11093	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bağcık	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11094	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1/2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Bağcık	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11095	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Astar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11096	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Yan Şerit	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Askılar	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11097	Ana Kumaş	DIN EN 14362-2	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11098	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11099	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
	Püsküller	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)
11100	Ana Kumaş	DIN EN 14362-1	Saptanmadı	—	< 30 ppm (mg/kg)

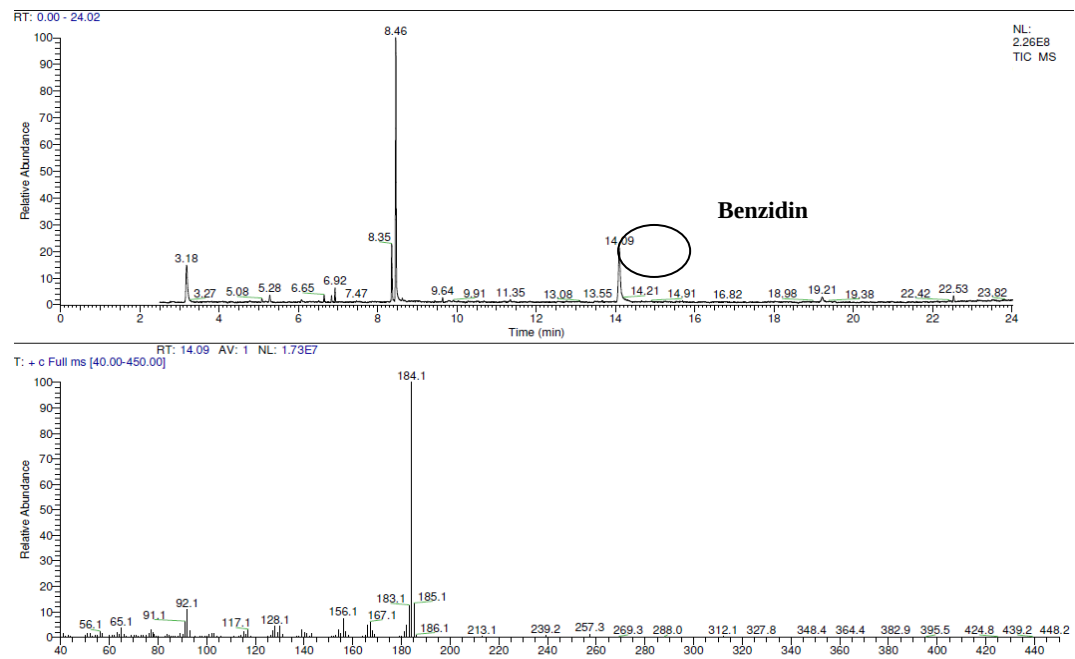
4.4. Yasaklı Azo Boyar Madde İçeren Analiz Örneklerine Ait Spektrumlar

Giysi materyalinde azo boyar madde tespiti için analize alınan 100 örnekten 10' unda tespit edilen yasaklı azo boyar maddelerin içerisinde bulunan kanserojen aril aminlere ait kromatogram ve spektrum görüntüleri aşağıda verilmiştir. Görüntüler ayrıca 'EK III Yasaklı Azo Boyar Madde İçeren Analiz Örneklerine Ait Spektrumlar' içerisinde düzenlenmiştir.

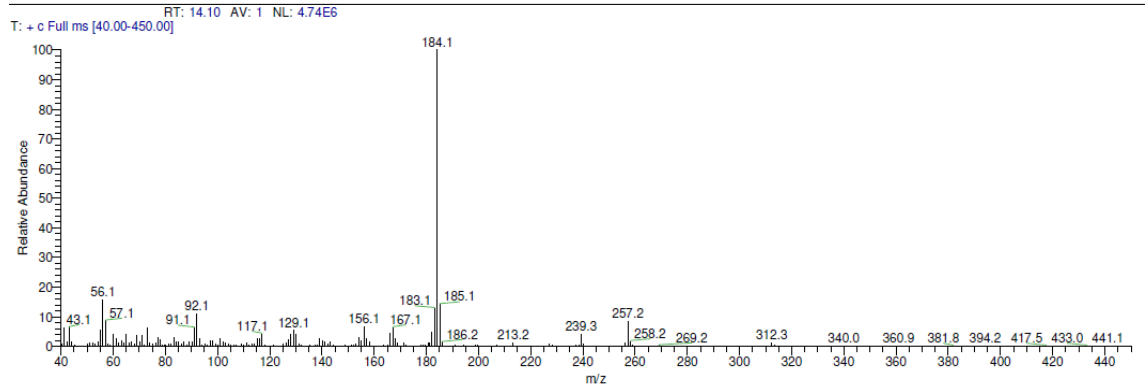
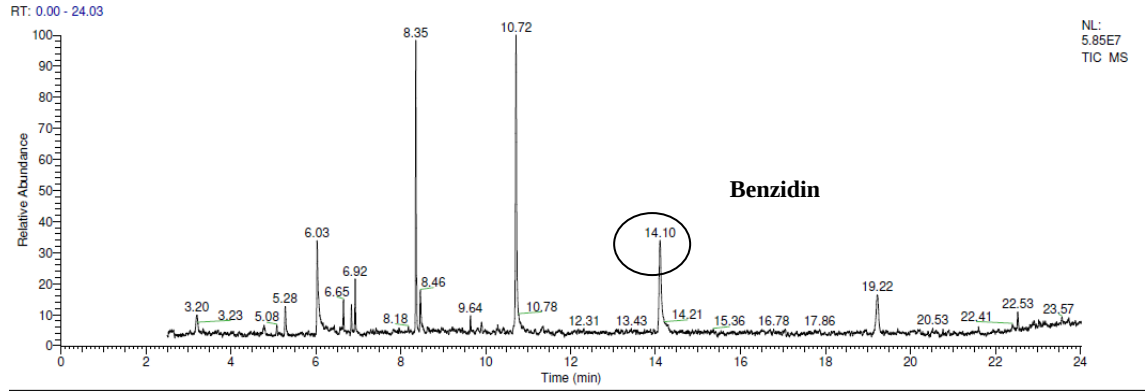
11001 ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserijen Aril Amine Ait Spektrum



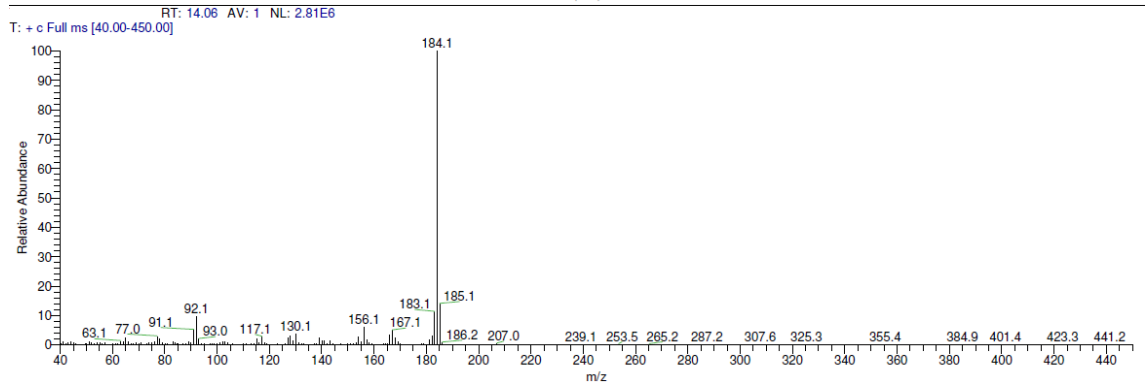
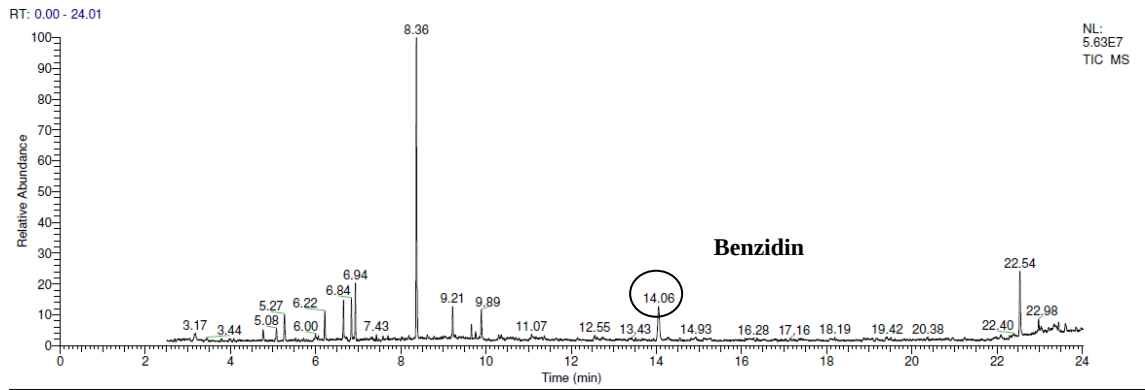
11011ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserijen Aril Amine Ait Spektrum



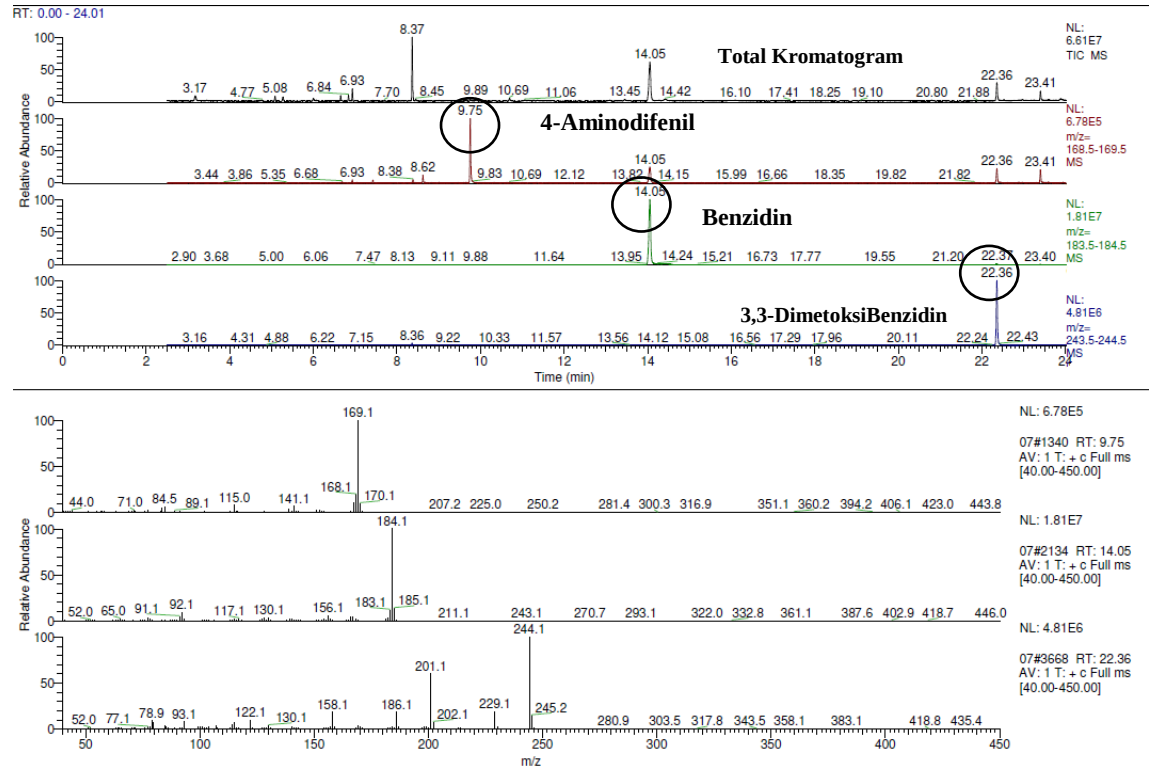
11012ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



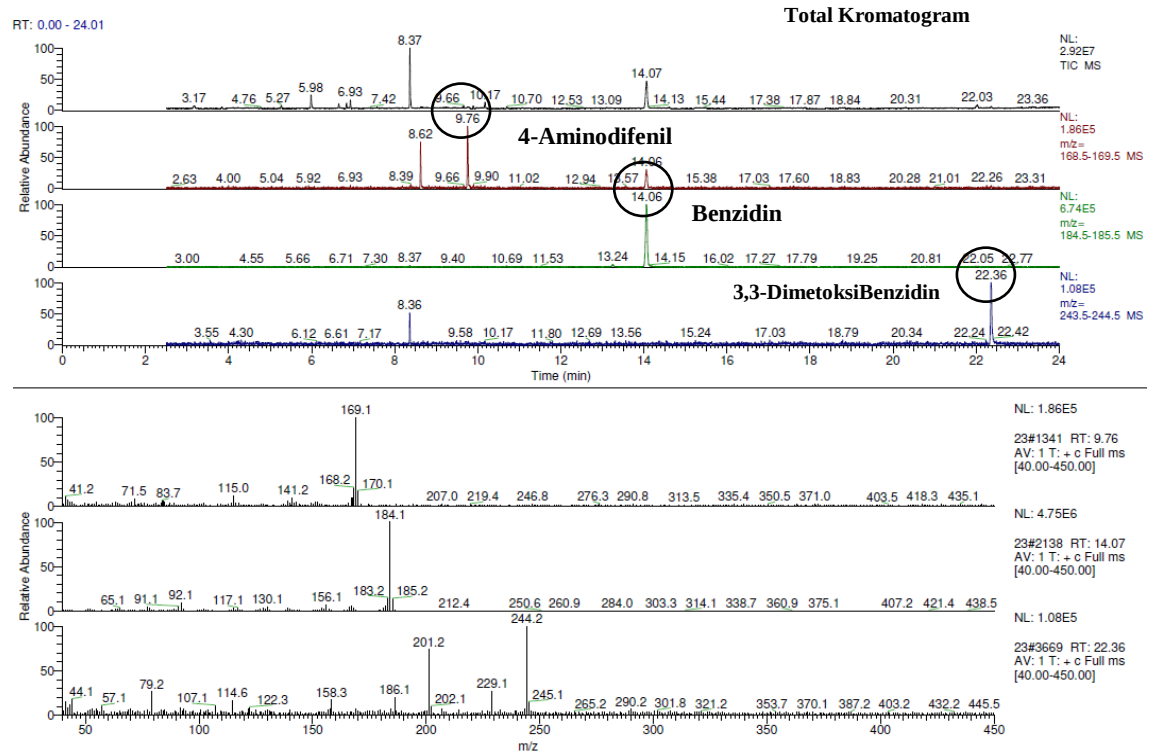
11027ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



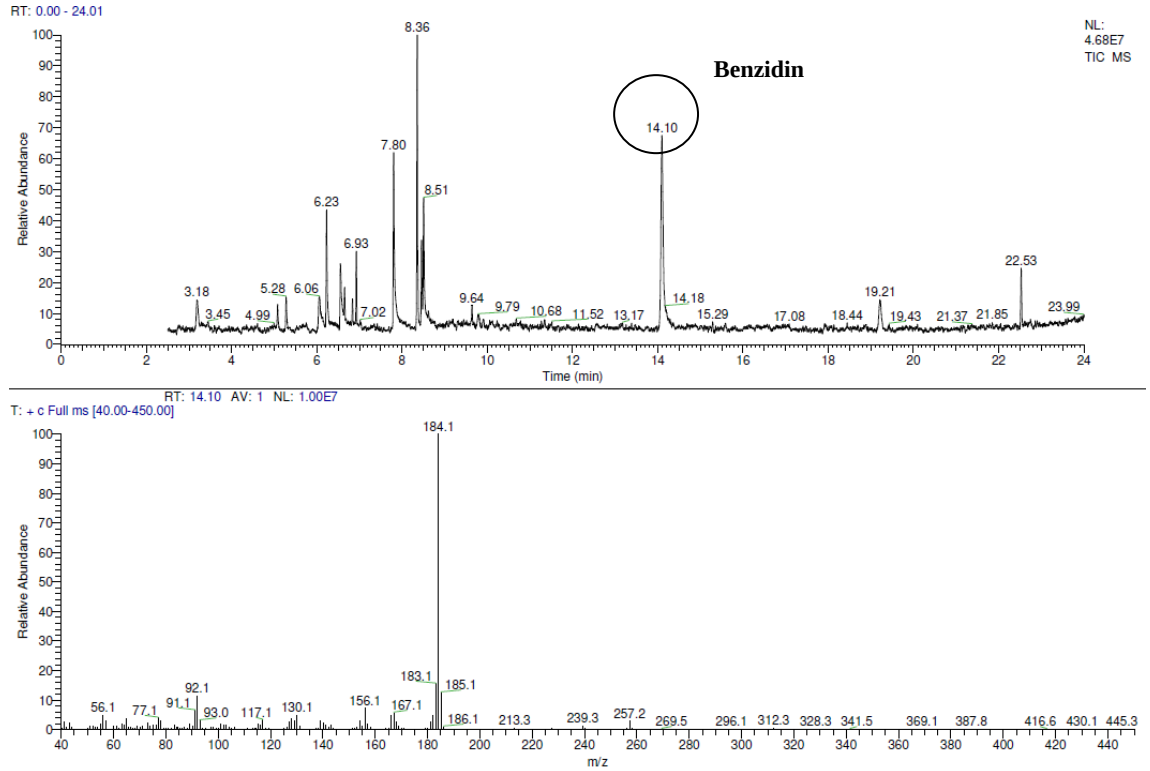
11032ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Aminlere Ait Spektrum



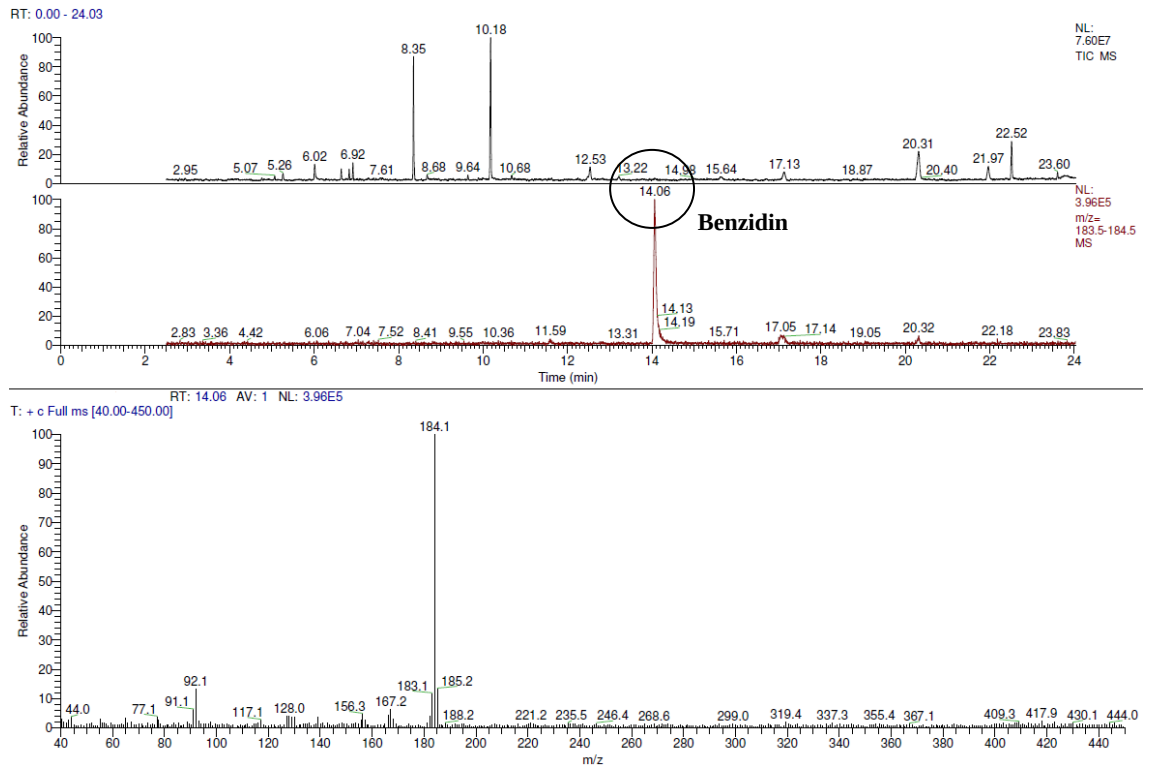
11035ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Aminlere Ait Spektrum



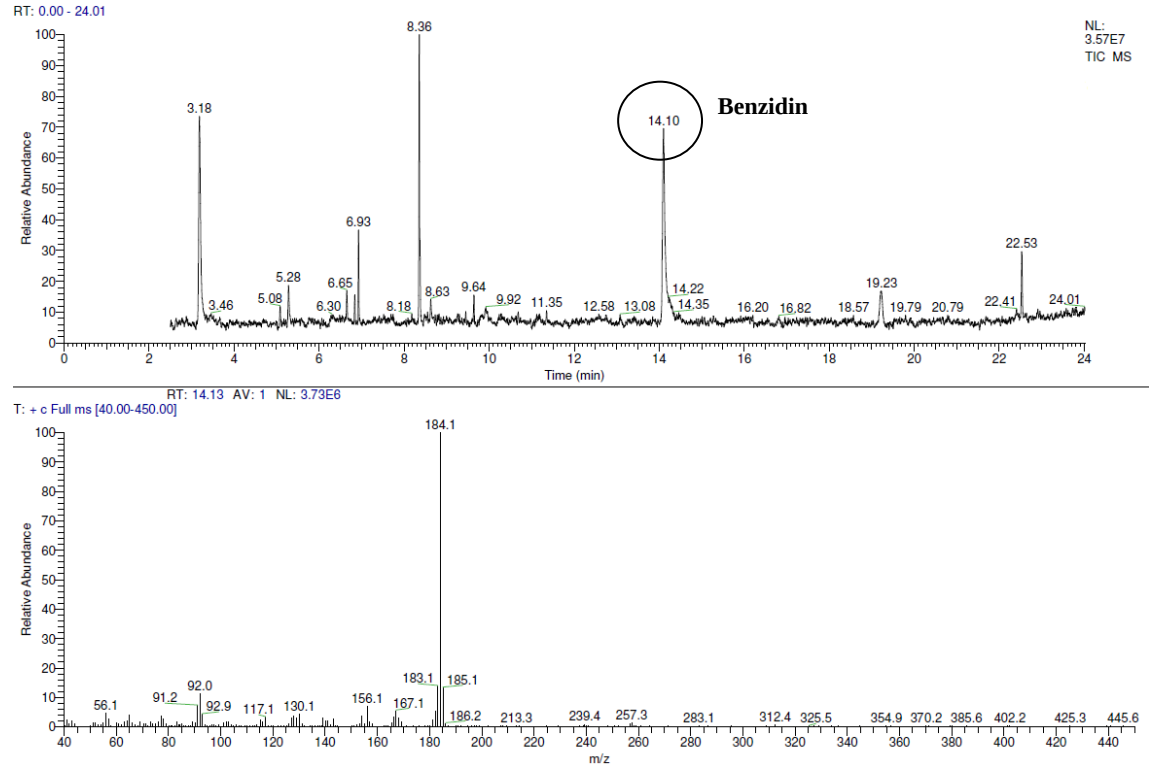
11052ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



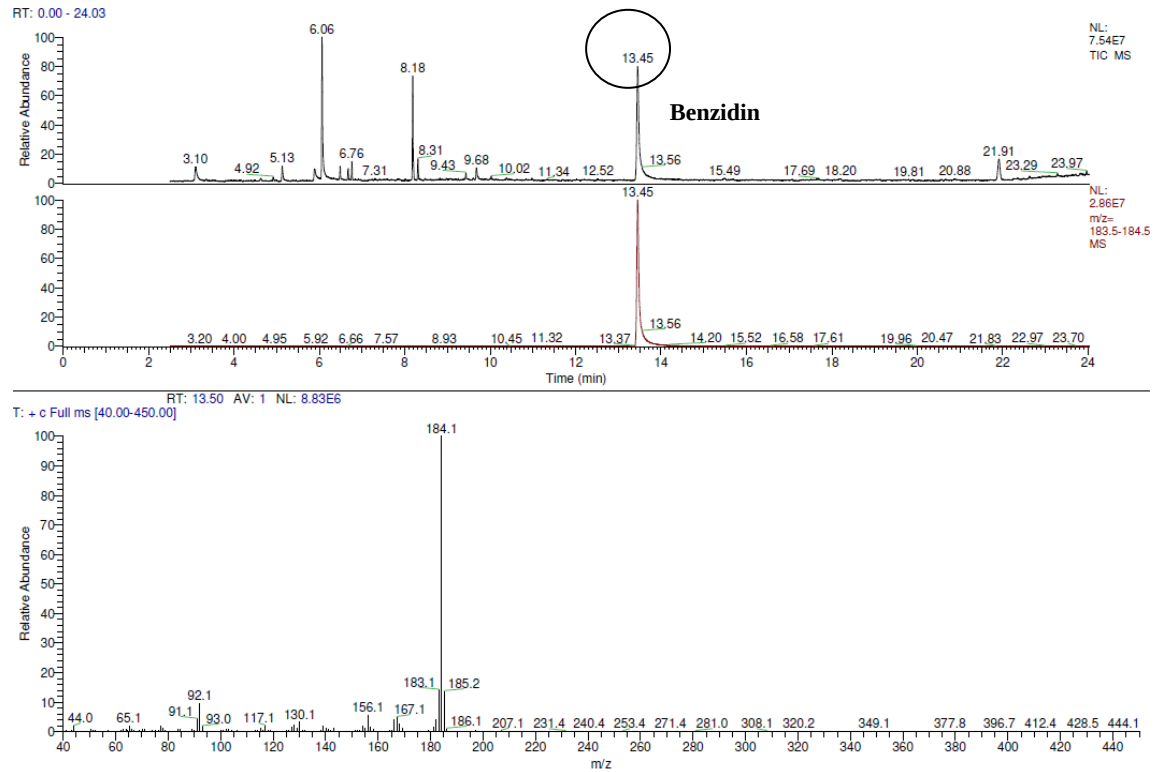
11056ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



11065ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Amine Ait Spektrum



11090ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Amine Ait Spektrum



5. TARTIŞMA

En çok ithalat ve ihracatı yapılan sektörler arasında bulunan tekstil sektörü; kullanım alanları ve üretim tekniklerindeki farklılıkları bakımından Türkiye’ de ve Dünya’ da çok geniş bir alana yayılmaktadır. Ev tekstili, otomobil ve diğer taşıt sanayide kullanılan tekstiller, mobilya tekstili gibi birçok alan sayılabilirken tekstil sektöründe üretim hacmi ve tüketicilerin gerekliliğini karşılama açısından en önemli alanı giyim sektörü oluşturmaktadır. Giysi sektörü, insanoğlunun en büyük ihtiyaçlarından birine cevap veren ve ilerleyen yıllar ile birlikte çok fazla değişime uğrayan bir sektördür.

Geçmiş yıllarda doğal kumaşlar ve üretimler sonucu oluşan giysi materyalleri daha maliyetli ve uzun süren üretimler sonucu oluşturulurken, gelişen teknoloji sayesinde daha kısa zamanda daha ucuz üretimler ile ürünler oluşturulabilmektedir. Oluşum sürecinde boyama, terbiye, ağartma ve bitim işlemleri gibi birçok aşamadan geçen giysi materyalleri her aşamanın amacına uygun kimyasal ile muamele edilerek istenilen renk, kalite, dayanıklılık ve diğer özelliklerin kazandırılması sağlanmaktadır.

Örneğin, boyama işlemlerini incelediğimizde sentetik boyar maddeler öncesinde yapılan boyama tekniklerinde hayvan veya bitki özlü boyarmaddeler ile zor ve istenilen kalitede olmayan ürünler elde edilmekteyken, sentetik boyar maddelerin kullanılması ile beraber bu süreç daha kolay ve kısa hale geldiği gibi daha canlı ve haslık kalitesi yüksek ürünler oluşturulmaktadır. Doğal lifler ve işlemler ile üretilen ürünler su iticilik, yanmazlık ve diğer günlük hayatı kolaylaştıran kalite unsurlarından noksan iken bu özellikleri kullanarak üretilen sentetik lifler ve işlemler ile daha çok tercih edilen ürünler üretilmektedir.

Birçok örneğin sayılabileceği sentetik işlemlerin ürüne sağladığı avantajların yanı sıra, üretim aşamasında kullanılan her bir kimyasalın getirdiği dezavantajlar da bulunmaktadır. Yasaklanan kimyasallar ya da yöntemler ile üretilmiş, belirlenen konsantrasyonların üzerinde kimyasal içeren kontrolsüz ürünler tüketiciye ulaşması halinde kullanıcılarında ciddi toksik etkilere sebep olmaktadır. Yol açtığı etkiler sebebiyle araştırılmaya başlanan giysi üretiminde kullanılan kimyasalların günümüzde her birinin belirlenmiş sınırlamaları vardır.

Tekstil sektöründe sentetik işlemlerin gelişmesi ile birlikte öncelikle üretim işçilerinde görülmeye başlanan rahatsızlıklar nedeni ile mercek altına alınan kimyasallar cilt rahatsızlıkları, solunum yetmezlikleri, sinir sistemi hastalıkları ve kanserojenik, mutajenik etkilere sebep olmaktadır. Sinir sistemi ve kanserojenik etkilerin dermatit ve benzeri rahatsızlıklara göre geç tespit edilmesi ve o günün teknolojisi sebebiyle kimyasalların önce cilt üzerinde sebep oldukları deri hastalıkları

incelenmeye başlanmış ve hem üretim işçilerinde hem de tüketicilerde ciddi rahatsızlıklara sebep olan kimyasallar tespit edilmiştir.

Ürünün içerisinde kullanılan kimyasalların cilt pH' ından farklı olması, hassalaştırıcı ve alerjen boyar madde içermesi, kalite özellikleri katılması adına kullanılan yasaklanmış alev geciktiriciler, formaldehitler, ftalatlar, poliklorlu bifeniller, klorlanmış fenoller, organik kalay bileşenlerinden birinin yüksek konsantrasyonda olması kullanıcıda ciltte irritasyon, klor akne, dermatit gibi ciddi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Ürünlerin uzun süreli kullanımlarında ise sinir bozuklukları, üreme bozuklukları, genotoksik ve kanserojen etkiler görülmektedir. Boyama sırasında kullanılan yasaklı boyarmaddeler, boyar maddelerin içerisindeki ağır metaller, pestisidler de geri dönülmez riskler doğurmakta ve mesane, karaciğer ve cilt kanseri gibi kanser hastalıklarına sebep olmaktadır.

Kimyasalların toksik etkileri sebebiyle her devlet, tüketicisini korumak adına belli yönetmelikler çıkararak, giysi materyalinde bulunabilecekleri maksimum konsantrasyonları belirlemektedir. Maksimum konsantrasyonları belirlemek adına birçok çalışma yapılmaktadır. Başta Almanya ve diğer Avrupa ülkeleri olmak üzere dünyadaki tüm gelişmiş ülkeler daha sağlıklı ve kaliteli ürünler üretilmesi adına çalışmalara devam etmektedir. Toksik etkili kimyasallara dair yapılan bu çalışmalar da işçi sağlığı, tüketici sağlığı ve çevre sağlığı göz önünde bulundurularak; ürün içerisinde olduğu kadar çalışma ortamlarında oluşan maksimum konsantrasyonlar ve ürünün üretim esnasında ve atık haline geldikten sonra vereceği tüm zararlar belirlenerek limitler bu araştırmalar doğrultusunda belirtilmiştir.

Uluslararası Kanser Ajansı (IARC), Avrupa Birliği ve diğer yetkili kurumların yaptıkları bu çalışmalar sayesinde tespit edilen ve toksik etkisi kanıtlanan tüm kimyasallar kamuoyuna duyurularak, devletler tarafından üreticilerin kullandıklarına kısıtlama ya da yasaklamalar getirilmektedir.

Gelişen tüketici bilinci ve sağlıklı ürün akımı ile birlikte üreticiler ürünlerinde toksik etkili kimyasallar yerine aynı görevi görebilen ancak insan sağlığına etki etmeyen ürünleri tercih etmektedir. Bu değişimde devletlerin yaptırımları çok büyük rol oynamaktadır. Özellikle ithalat ve ya ihracat yapan firmaların ürünleri, ürünler daha ülkeye girmeden denetlenerek tüketiciye ulaşmaları engellenmektedir. Gümrük kontrollerinin yanı sıra her devlet kendi iç piyasasını kontrol ederek ülke içinde belirlemiş olduğu toksik kimyasalların hem üretimini hem de kullanımını engellemektedir.

Türkiye' de ithalatla gelen ürünler gümrük laboratuvarlarında yapılan analizleri sonucunda onay alması halinde piyasaya sunulmasına izin verilmektedir. Aksi halde ürünün ülkeye giriş yasaklanmaktadır. İç piyasa' nın kontrolü ise kimyasal hammadde üreticilerinin ve bu kimyasallar ile üretim yapan firmaların denetlenmesi ile gerçekleşir. Ayrıca tamamlanmış, etiketli ürün satan markaların ürünlerinin satıldığı mağazalardan devletin yetkili birimleri ürün toplayarak bu ürünleri analiz ettirme hakkına sahiptir. Yönetmeliklere aykırı bir uygunsuzluk tespit edilmesi halinde para

cezasından ürün toplatmaya, basın yayın organları ile yapılan reklamasyonlardan firma kapatmaya kadar birçok yaptırım şekli bulunmaktadır. Kontrollü yaptırımların yanı sıra ülkemizde hem üreticilerin hem de tüketicilerin bilinçlenmesini sağlamak adına eğitimler ve yeni çıkan yönetmeliklerin ayrıntılarına dair bilgiler verilmektedir.

Devletlerin ülke içinde sağlamaya çalıştığı bilinçlenmenin yanı sıra firmalar firma içi eğitimler ile de sağlıklı ve kaliteli ürün anlayışını benimsemelilerdir. Bu fikir ile yola çıkan Uluslar arası Tekstil Ekoloji Alanı Test ve Araştırma Birliği (International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology) tarafından oluşturulan ekolojik tekstil etiketi 'Öko – Tex 100' giysi firmaları tarafından kullanarak ürünlerinin içerisinde insan sağlığına dair toksik etkili hiçbir kimyasal bulunmadığını garanti etmektedirⁱ⁻⁵. Öko – Tex 100 etiketinin yanı sıra birçok ülkenin şartlarını kendisinin belirlediği ekolojik tekstil etiketleri bulunmaktadır. Bu etiketlere sahip olabilmek için istenilen etiketin gerektirdiği tüm şartlar sağlanmalıdır. Etiketlerde toksik kimyasalların tespitine yönelik çok sayıda analiz ve yönetmeliklerin de belirlediği maksimum konsantrasyonlarında altında bulunan limitler bulunmaktadır. Firmalara istenilen tüm şartları sağladığı takdirde bu etiketler verilir ve düzenli denetlemeler ile firmalar kontrol edilmektedir.

Türkiye' nin kendisinin oluşturmuş olduğu eko etiket bulunmamasına ve tüketiciler tarafından çok fazla bilinmemesine rağmen, özellikle ihracat yapan firmalar tarafından yurt içinde de bu konu hayli önem taşımaktadır. Çünkü ürünün tüketicilere güvenli ve sağlıklı olduğunu gösteren eko etiketler üreticilerin Avrupa Birliği ve ya diğer gelişmiş ülkelere ihracat yaptıklarında da aynı kalite ve güveni alıcı firmaya da göstermektedir. Eko etikete sahip firmalar tüketici sağlığının yanında aynı zamanda prestij ve her ülkede rahatlıkla ticaret yapabilme şansını da yakalarlar. Eski yıllara göre eko etiket kullanımı artarak günümüzde birçok firma tarafından kullanılmakta ve tüketiciler bu konu hakkında daha çok bilinçlenmektedir⁹.

Tüm devlet kontrolleri, çıkan yönetmelikler sorumlu davranan üreticiler ve bilinçli tüketicilere rağmen, kaçak yollarla ülkeye giriş yapan kontrolsüz ürünler özellikle tüketicilere büyük zararlar vermektedir. Özellikle Hindistan, Çin, Kore gibi Orta Asya menşeli ürünler ucuz olduğu için hem satıcılar hem de kullanıcılar tarafından rağbet görerek halen piyasalarda yerlerini almaktadır.

Giysi materyalinde bulunan toksik etkili kimyasallar farklı yapılarda olduğu için herbirinin kullanıcıya geçmesi farklı yollarla olmaktadır, örneğin boyar maddeler ter ve ısı ile deriden absorbe olurken ftalat gibi uçucu kimyasallar özellikle inhalasyon yolu ile vücut tarafından absorbe edilmektedir. Toksik materyal içeren giysiler ne kadar alındıktan sonra yıkansa da ya da ten ile teması azaltılmaya çalışılsa da kullanım süresine bağlı olarak muhakkak kullanıcılarında toksik etkiler bırakacaktır. Bu yüzden kullanıcılar sağlıklı ürün tercih etmek adına bilinen markalardan ve markalara ait mağazalardan alışveriş yapmalılardır. Günümüzde çoğu marka kullanıcılarına kaliteli ve sağlıklı ürünler sunmak adına ekolojik tekstil analizlerini yaptırmakta ve bunu kamaoyu ile paylaşmaktadır.

Ayrıca gelişen bilinç ile öncü firmalar kendi bünyelerinde ekolojik analiz laboratuvarları kurarak giysi materyallerini kendileri kontrol etmekte ve daha güvenli ürünler sunmaktadırlar.

Tüketiciler sağlıklı ürünlere ulaşabilmek için tercih ettikleri firmanın ekolojik tekstil alanında çalışma yapıp yapmadığını araştırarak o markanın ürünlerini tercih edebilmektedir. Yapılan başka bir yanlış ise tüketicilerin daha ucuz olduğu için kontrolsüz ortamlardan ürün satın almalarıdır. Bu ürünler denetlenmediği için içerisinde sağlıksız ürün riski taşımaktadır. Kontrolsüz yerlerden alınan bazı giysilerde bilinen markaların etiketleri olsa dahi bunlar gerçek olmayıp hem tüketiciyi yanıltmakta hem de adı geçen firmalara haksızlık yapılmaktadır.

Giysi materyalinin içerisinde bulunabilecek toksik etkili kimyasalların hepsi ayrı bir araştırma konusu olup, bu çalışma da giysi sektöründeki kullanım amaçlarından, insan sağlığına bulunduğu toksik etkilerden, dünyada ki durumundan ve kısıtlamalarından bahsedilmiştir. Bahsi geçen yasaklı kimyasalların bazıları üreticilere yapılan denetlemeler ve üretimlerinin sonlandırılması sebebiyle artık kullanımları bulunmamakta olsa da uygunsuz üretimlerin devam edebileceği şüphesi ile riskler devam edebilmektedir. Bunun yanısıra yasaklı azo boyar maddeler, formaldehitler, ağır metaller veya ftalatlar günümüz insanı halen tehdit eden bir unsurdur.

Bunun tespitini yapmak üzere giysi materyalinde bulunan toksik etkili kimyasallardan yasaklı azo boyar maddeler seçilerek bu kimyasalların giysi materyali üzerinde kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Analiz örnekleri mağazalardan toplanmayıp, tüketicilerin daha ucuz olduğu için tercih ettiği İstanbul’ da ki en çok bilinen semt pazarlarından toplanmıştır. Örnekler toplanırken tüm giysi materyallerinden alınmasına özen gösterilmiş, özellikle ten ile temas eden örnekler seçilmiştir. Örneklerle uygulanan yasaklı azo boyar madde analizinde Alman temelli Avrupa standardı DIN EN 14362 serisi kullanılmış ve ürünler üzerindeki fermuar, astar, ana kumaş gibi tüm tekstil parçalarına analiz yapılmıştır. Azo boyar maddeler giysi materyalinden tampon çözeltiler ile ekstrakte edilip ağartıcılar ile indirgenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Azo boyar maddelerin indirgenmesi sonucu oluşan kanserojen aril aminler gaz kromatografisi kütle spektrumu (GC/MS) ile tayin edilmiştir.

Analiz sonuçlarında elde edilen bilgiler doğrultusunda; özellikle şal gibi tene temas eden, koyu renklerden oluşan ve Türkiye ile AB ülkeri dışından özellikle Orta Asya menşeli ürünler tüketicileri daha çok tehlike altında bırakmaktadır. Üretim esnasında kullanılan yasaklı azo boyar maddeler yıkama ile geçmeyeceğinden dolayı bu ürünler kanserojen etkilerini her kullanımda göstermektedir.

Başta yasaklı azo boyar maddeler olmak üzere diğer toksik etkili kimyasallardan korunmak için ekolojik tekstil kavramını benimsemiş ve insan ve çevre sağlığına duyarlı olduğu bilinen markalar araştırılmalı ve bu markaların ürünleri denetim yapılan mağazalardan temin edilmelidir. Giysi alırken

mutlaka içerisindeki etiket kontrol edilmeli ve eğer güvenilir bir marka olmayıp etiketinde üretim yeri olarak gelişmemiş ülkeler yazılmış ise ürünler tercih edilmemelidir.

Çalışma sonucu da göstermektedir ki Türkiye’ de özellikle boyar madde imalatı yapan ve üretilmiş boyar maddeleri kullanan firmalara yapılan denetimler sayesinde üretim yeri Türkiye olan ürünler yasaklı azo boyar madde içermemektedir. Bu ürünleri tercih etmek tüketici sağlığını koruma altına alacaktır.

Ülkemiz AB ülkeleri ve diğer gelişmiş ülkelerin çalışmalarını yakında takip etmekte ve ekolojik tekstil kavramını ön plana çıkararak üreticileri bilinçlendirmeye tüketicileri korumaya devam etmektedir.

6. SONUÇ

Toplanan 100 adet örnek kayıt altına alındıktan sonra, analize alınmak üzere elyaf cinslerine göre gruplara ayrılmıştır. Etiketinde elyaf cinsi belirtilmemiş ya da etiketinde verilen bilgiden şüphelenilen numuneler elyaf analizine alınarak elyaf cinsleri belirlenip, kayıt edilmiştir. 75 adet örnek polyester harici doğal ve sentetik elyaf içermekte olup, bu numuneler DIN EN 14362-1 ekstraksiyonsuz metot ile analiz edilmiştir. Örneklerin uygun kısımlarından birer gram kesilerek gerekli analiz prosedürü uygulanmıştır. 12 adet örnek ise sadece polyester liflerden oluşmuş olup, DIN EN 14362-2 ekstraksiyonlu metot ile analiz edilmiştir. Geri kalan 13 örneğin bazı kısımları DIN EN 14362-1 ekstraksiyonsuz metot ile analiz edilmişken, bazı kısımları ise DIN EN 14362-2 ekstraksiyonlu metot ile analiz edilmiştir. Farklı kısımlara uygulanan metot ayrıntıları Tablo XXII. Yasaklı Azo Boyar Analizine Alınan Örneklerin Bulguları'nda ayrıntılı olarak verilmiştir.

Her 1 gramlık parçaya yasaklı azo boyar madde analiz prosedürü uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan değerler, Sağlık Bakanlığı ve Dış Ticaret Müsteşarlığı tarafından belirlenen ve giysi materyallerinde bulunabilecek maksimum limit değer olan 30 ppm (mg/kg)'a göre değerlendirilmiş ve Tablo XXII. Yasaklı Azo Boyar Analizine Alınan Örneklerin Bulguları tablosuna kaydedilmiştir.

Yasaklı azo boyar madde analizi için toplanan örneklerin sadece ana kumaşları değil, yan aksesuar ve parça kumaşlar ile birlikte toplam 148 parça analize alınmıştır. Bunların 114 tanesi 1. Metot ile 28 tanesi 2. Metot ile analiz edilmiştir.

Toplanan 100 adet örnekten 10 tanesinde yasaklı azo boyar madde tespit edilmiştir. Bunlardan bir tanesi maksimum limit olan 30 ppm' in altında iken, diğer dokuz tanesi 30ppm' in üzerindedir. Yasaklı azo boyar madde tespit edilen ürünler 3 şal, 3 tişört, 1 elbise, 1 kazak, 1 şapka ve 1 ayakkabıdan oluşmaktadır. 4'ü Çin, 4'ü Hindistan, 2'si Bangladeş üretimi olan ve yasaklı azo boyar madde içeren örnekler Eminönü, Fındıkzade, Bakırköy, Beyoğlu ve Kadıköy semt pazarlarından alınmıştır.

Tespit edilen aril aminlerin hepsi DIN EN 14362-1 ekstraksiyonsuz metot ile tespit edilmiş olup analiz sonuçları tablosuna tespit edilen aril aminler ve konsantrasyonları kaydedilmiştir. Bu sonuçlar Tablo XXIII. Azo Boyar Madde Analizi İçin Toplanmış 100 Adet Örneğin Dağılım Tablosu'nda verilmiştir.

Tüketicilerin kolaylıkla ulaşabildiği semt pazarlarından toplanan örneklerin üzerinde yapılan giysi materyalinde azo boyar madde analiz sonuçları doğrultusunda elde edilen bulgular göstermektedir ki Avrupa Birliği ülkelerinde ve Türkiye’ de üretimi yapılan kumaş ve bitmiş ürünlerde yasaklı azo boyar madde kullanımı yasalarla kısıtlandığı için ve boya üreticilerinin içerisinde bulunduğu sıkı denetimler sayesinde bahsi geçen ülke menşeli numunelerde herhangi bir kanserojen aril amine rastlanmamıştır. Yasaklı azo boyar maddeler ile boyanmış ve yapılan analizler sonucunda kanserojen aril amin içerdiği tespit edilen numunelerin üretim yerleri incelendiğinde çoğunluğu Çin ve Hindistan olmak üzere Orta Asya menşeli ürünlerden oluşmaktadır. Çin, Hindistan ve Bangladeş başta olmak üzere Orta Asya ülkeleri düşük işçi ücretleri ve yüksek seri üretimleri ile dünya ticaretinde ithalatta önemli bir yere sahip olmalarına rağmen, düşük maliyetleri sağlamak adına denetimsiz üretilen kontrolsüz ürünler başka yollarla ülkelere giriş yaparak tüketiciye ulaşabilmekte ve insan sağlığını tehlikeye sokabilmektedir. Toplanan örneklerin sonuçları da göstermektedir ki Orta Asya menşeli ve bilinen markalar adı altında satılmayan ürünler kontrolsüz olduğundan dolayı tehlikeli kimyasallar özellikle yasaklı azo boyar maddeler içerebilmektedir. Analizi yapılan 100 adet numunenin kanserojen aril amin içeren 10 adedi 4’ ü Çin, 4’ ü Hindistan ve 2’ si Bangladeş olmak üzere semt pazarlarından toplanan markasız ürünlerdir.

Yapılan çalışmalar sonucu özellikle ten ile sürekli temas halinde bulunan şal ve tişörtler dikkat edilmesi gereken en önemli grubu oluşturmaktadır. Kullanılan bu ürünler doğrudan deri ile temas halinde olduğundan gün içerisinde deri yoluyla vücuda kanserojen aril amin alımı çok daha fazladır. Kanserijen aril amin içeren 10 numunenin 3’ ünü şallar ve 3’ ünü tişörtler oluşturmaktadır. Diğer numuneler ise birer adet olmak üzere elbise, kazak, şapka ve ayakkabıdır.

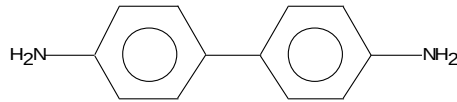
Analize alınan numunelerin sadece ana kumaşları incelenmemiş aynı zamanda ürünü oluşturan diğer tüm ek parçalar ve aksesuarlardan da uygun olanlar analize alınmıştır. Kanserijen aril amin içeren kısımlar incelendiğinde ürünü oluşturan ana kumaşların yanı sıra özellikle tişörtlerde ense bölgesi ile temas eden kısımlara konan biyelerde, ana kumaştan farklı kumaştaki aksesuarlarda ve ayakkabı bağcıklarında tespit edilmiştir.

Yasaklı azo boyar madde analizine alınıp kanserojen aril amin içerdiği tespit edilen numunelerin analize alınmadan önce diğer numuneler gibi elyaf içerikleri kalitatif ve kantitatif olarak tespit edilmiştir. 10 adet numunenin hepsi polyester elyafı içermediğinden sadece DIN EN 14372-1 metodu ile analize alınmıştır. Kanserijen aril amin içeren numuneleri 6’ sı %100 pamuk, 1’ i %100 viskon, 1’ i %100 naylon, 1’ i %80 yapay ipek (rayon) %20 polinozik elyaf ve 1’ i %87 pamuk %9 viskon %4 elastan elyaflarından oluşmuştur. Üretim basamağının boyama aşaması incelendiğinde pamuk ve benzeri doğal elyafları boyamak diğer sentetik elyafları boyamaktan daha kolay olduğu gibi, boyanın bu gibi elyaflardan sökülmesi de kolaydır. Bu sebeple yasaklı azo boyar madde içeren pamuklu bir ürün ile etkileşim, polyester bir ürün ile etkileşimden daha tehlikelidir. Özellikle sentetik elyaflardan polyester elyafını boyama daha zor olduğu gibi boyanın çekitlenmesi de daha zordur. Bu yüzden yasaklı azo boyar madde analizinde polyester elyafı içeren numuneler öncelikle sokslet

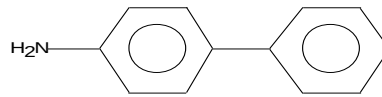
ekstraksiyonunda uygun bir çözücü ile muamele edildikten daha sonra diğer aşamalara geçilmektedir. Elyaf cinslerinin boyar maddeler ile yaptıkları farklı bağlar boyar maddeler ile deri etkileşimini de etkilemekte, özellikle pamuk, viskon gibi doğal elyaflar başta olmak üzere polyester harici ürünlerden yasaklı azo boyar madde sebebi ile kullanıcıya geçen kanserojen aril amin miktarı daha fazla olacaktır.

Kanserojen aril amin içerdiği tespit edilen numunelerin 2' si mor, 2' si siyah, 2' si gri ve birer tanesi lacivert, kırmızı, kahverengi ve karışık renkler ile boyanmıştır. Yasaklı azo boyar maddeler bu çalışmada da tespit edildiği gibi ürünlere daha çok koyu ve parlak renkleri kazandırmak amacı ile kullanılmaktadır. Daha açık renklerde yasaklı azo boyar madde kullanımı çok az olup kanserojen aril aminlere rastlamak daha zordur. Açık renkler özellikle beyaz, boyanmamış ürünler ya da kanserojen aril amin içermeyen boyalar ile boyanmış ürünler insan sağlığını etkilemesi açısından daha güvenilirdir. Ancak kolay işlemler ile boyama, ucuz maliyet ve istenilen parlak renklerin sağlanması gibi sebeplerden ötürü devlet tarafından denetlenmeyen ülkelerde halen yasaklı azo boyar madde kullanımı devam etmektedir.

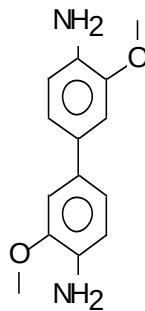
Analiz bulguları, yasaklı azo boyar madde içeren numunelerin içerisindeki azo bağlarının indirgenmesi sonucu ortaya çıkan kanserojen aril amin gruplarından en çok 'benzidin' aril aminin tespit edildiğini göstermektedir. Kanserijen etkili benzidini takiben yine yasaklı azo boyar madde listesi içerisinde bulunan ve kanserojen etkiye sahip olan '3,3-dimetoksibenzidin' ve '4-Aminodifenil' aminleri tespit edilmiştir.



Şekil 14. Benzidin (CAS No: 92-87-5)



Şekil 15. 4,4-Metilendianilin (CAS No: 92-87-5)



Şekil 16. 3,3-Dimetoksibenzidin (CAS No: 92-87-5)

Yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi ile oluşan bu aril aminlerin hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda toksik etkileri ortaya çıkmıştır⁶. Kullanılan ürünlerin cilt ile teması, kullanım sıklığı ve süreleri, ürün içerisinde kullanılan boyar madde konsantrasyonlarının artması ile paralel olarak kullanıcısında daha zararlı etkiler bırakmaktadır. Kanserojen aril aminler oksijen taşımaya elverişli olmayan methemoglobin (metHb) oluşumlarından başlayıp karaciğer, mesane kanserlerine, sinir sistemi üzerinde bir çok tahribata ve timör oluşumuna sebebiyet vermektedir⁷⁴.

Cilt üzerindeki bakteriler ve karaciğer enzimleri gibi insan vücudunda bulunan katalizörlerle gerçekleşen bu indirgenme reaksiyonları kullanıcısında geri dönülmez hastalıklara sebep olmaktadır. Bu sebeple Almanya' da başlayan araştırmalar tüm gelişmiş ülkelerde izlenerek elde edilen sonuçlar doğrultusunda yasalar ile azo boyar maddelerin bazıları ve bu azo boyar maddelerin temelini oluşturan kanserojen aril aminler yasaklanmıştır.

İnsan sağlığına zararlı etkilerinin olması sebebiyle, Sağlık Bakanlığının 29/12/1994 tarihli ve 15488 sayılı genelgesi ile, kanserojen aril aminlerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim boyahanelerinde boya imali için kullanılması ve boyar maddelerin yurt içinde deri, tekstil ve hazır giyim ürünlerinde kullanılması 1/3/1995 tarihinden itibaren yasaklanmıştır⁷⁴. Bu boyar maddelerin kullanımına dair denetim T.C. Sağlık bakanlığı' na bağlı Piyasa Gözetim ve Denetim Kurulu' nca yapılmaktadır.

7. ÖZETLER

GIYSİ MATERYALİNDE AZO BOYAR MADDE ANALİZİ VE ADLİ BOYUTU

İnsanoğlunun en büyük ihtiyaçlarından birine cevap veren tekstil sektörünün can damarı, giysi üretimidir. Her gün kullandığımız giysiler son halini alana kadar birçok aşamadan geçmektedir. Bu aşamalarda ürüne renk, dayanıklılık ve diğer teknik özelliklerin katılması için birçok kimyasal ile işlem yapılmaktadır. Özellikle gelişen teknoloji ile birlikte farklı özelliklere sahip olan bu kimyasallar, yapıları ve konsantrasyonları yüzünden ürün kullanıcısında ciltte hassaslaşmadan başlayıp kanserojenik etkilere kadar birçok rahatsızlığa sebep olabilmektedir.

19. Yüzyılın sonlarına doğru başlanan araştırmalar sonucunda, giysi materyalinde kullanılan toksik etkili kimyasalların ürün içerisinde kullanımlarına bazılarında belli konsantrasyonlar ile sınırlamalar getirilirken, bazılarının kullanımları tamamen yasaklanmıştır. Bu kimyasalların ürün içerisinde bulunup bulunmadığının kontrolü devletlerin oluşturduğu yasalar ve yönetmelikler ile sağlanmaktadır. Ayrıca tüketiciyi bilinçlendirmek ve ürün kalitesini gösterebilmek adına ‘Ekolojik Tekstil Etiketleri – EkoTeks’ oluşturulmuştur. Her ülkede giysi ürünlerine uygulanan yönetmelikler ve eko etiket kriterleri o ülkenin verdiği kararlar doğrultusunda belirlenmektedir.

Bu çalışmada giysi materyalinde bulunabilecek toksik etkili kimyasalların uygulamalarından, toksik etkilerinden ve kontrollerinden bahsedilmiş olup, kontrolsüz satış yapılan ürünler içerisinde yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesi ile oluşan kanserojen aril amin gruplarının gaz kromatografisi kütle spektrumu (GC/MS) ile kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Giysi materyali üzerinde kullanılan toksik kimyasallar, yasaklı azo boyar maddeler, kanserojen aril amin grupları, gc/ms, ekolojik tekstil, eko-teks.

ANALYSIS OF ZO DYES IN CLOTHING MATERIALS AND LEGAL ASPECTS

Responding to one of man's greatest needs, the lifeblood of the textile industry is garment production. Garments we use every day passes through lots of way until their final version. In this stages, garments are treated with some chemicals to in corporate colour, durability and other technical specifications. Especially the chemicals that having different features by means of rising technology can cause from skin susceptibility to carcinogenic effects at users due to their structures and concentrations.

As a result of investigations initiated towards the end of nineteen century, when the using of some of toxical chemicals in clothing material are restricted with certain concentrations, using of some are strictly prohibited. The presence of chemicals in product is provided by controlling laws and regulations created by the states. In addition, consumer awareness and to show product quality 'Eco-Textile Lables – EcoTex' was created. In each country, regulations on clothing products and eco-label criterions are determined according to that counrty's decisions.

In this study; the practices of toxical chemicals thar may exist in clothing material, toxic effects and their govarnances and gas chromatography mass spectrum (GC/MS) with the qualitative and quantitative analyses of carcinogenic aryl amine groups that formed because of banned azo dyes's reduction in uncontrolled sold products were made.

Key Words: analysis of toxic substance clothing materials, forbbidden azo dyes, carginogenic aryl amines, gc/ms, ecologic textiles, eco-tex.

KAYNAKLAR

1. Vizyon 2023 Teknoloji Öngörüsü Projesi - Tekstil Paneli (Son Rapor), Temmuz 2003
2. Tekstil, Hazır Giyim, Deri Ve Deri Ürünleri Sektörleri Raporu - T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi- Mart 2010
3. Çevresel Etki Değerlendirmesi, Sektörel Rehberleri ÇED Rehberi – Tekstil Fabrikaları, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı
4. T.C. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'ndan Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ. 2 Nisan 2011-Resmî Gazete-Sayı: 27893
5. KURTOĞLU Nurcan, ŞENOL Duygu; Tekstil ve Ekolojiye Genel Bakış, Karsinojen ve Allerjik Etki Yapabilen Tekstil Kimyasalları - Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş KSU Journal of Science and Engineering 7(1)-2004
6. BAYRAKTAR Türkan, TÜRKANT Berna, PARILTI Dr. Hasan; Tekstil ve Konfeksiyon Sektöründe Ekoloji ve Ekolojik Etiketler - İstanbul Tekstil Ve Konfeksiyon İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, İTKİB AR&GE ve Mevzuat Şubesi MART 2005
7. HAZELL Mr R W; Eco-Labeling: Life-Cycle Assessment In Action - The Royal Society of Chemistry, The Environment, Health and Safety Committee; London December 1998
8. TONETTI Cinzia, INNOCENTI Riccardo; Determination of Heavy Metals in Textile Materials By Atomic Absorption Spectrometry: Verification Of The Test Method - Autex Research Journal, Vol. 9, No2, June 2009
9. ÖKTEM, Zübeyde; Tekstil Sektöründe Standartlar ve Ekonomik Gelişmeler, DT Dergi, Tem.2001
10. MCCARTHY Brian J, BURDETT Brian C; Eco-Labeling and Textile Eco-Labeling - UK
11. Ecological Considerations, Parameters And Testing For The Textile Industry A Treatise By Texanlab Textile & Analytical Laboratory Ver. 06/08
12. Öko-Tex Standard 100 - General And Special Conditions, Zürich 2008
13. GÜLÜMSER Doç. Dr Gürbüz; Ege Bölgesi Deri İşletmelerinde Üretilen Giysilik Derilerde Formaldehit Miktarları Üzerinde Bir Araştırma - E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü - Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg., 2001, 38(2-3):151-156 ISSN 1018-8851
14. Formaldehyde In Textiles And Consumer Products, The Subcommittee On Consumer Protection, Product Safety, And Insurance Of The Committee On Commerce, Science, And Transportation United States Senate One Hundred Eleventh Congress First Session 2009, S. HRG. 111-56
15. Formaldehyde And Human Health- Formaldehyde Council Inc., October 2007
16. P. PİCCİNİNİ, SENALDİ C., SUMMA C.; European Survey On The Release Of Formaldehyde From Textiles, European Commission Directorate-General Joint Research Centre Institute For Health And Consumer Protection, EUR 22710 EN – 2007
17. Formaldehyde in Textiles, While Levels in Clothing Generally Appear to Be Low, Allergic Contact Dermatitis Is a Health Issue for Some People - United States Government Accountability Office Report to Congressional Committees GAO, August 2010, GAO-10-875
18. ÜNSALDI Esin, ÇİFTÇİ M. Kemal; Formaldehit, Kullanım Alanları, Risk Grubu, Zararlı Etkileri ve Koruyucu Önlemler, YYU Veteriner Fakültesi Dergisi, 2010, 21 (1), 71 – 75, ISSN: 1017-8422; e-ISSN: 1308-3651
19. PRANAITYTĖ Birutė, PADARAUSKAS Audrius, NAUJALIS Evaldas; Application Of ICP-MS For The Determination Of Trace Metals İn Textiles - CHEMIJA. 2007. Vol. 18. No. 3. P. 16-19
20. M. ZEINER; Determination of Heavy Metals in the Textile Industry - Kem. Ind. 56 (11) 587-595 (2007)
21. INTERTEK Eco-Textiles, For brands that care from make to wear

22. REZİC' Iva, ZEİNER Michaela, STEFFAN Ilse; Determination Of Allergy-Causing Metals From Coins, *Monatsh Chem* (2009) 140:147–151
23. Textile Ecology, Shirley Technologies Ltd., United Kingdom, 2004
24. Textiles Background Product Report European Commission Green Public Procurement (GPP) Training Toolkit - Module 3: Purchasing Recommendations Toolkit Developed for the European Commission by ICLEI, 2008
25. Understanding Eco-labels -Federal Electronics Challenge, 2007
26. ERKEKOĞLU Pınar, GİRAY Belma, DURMAZ Erdem, ÖZMERT Elif, KIZILGÜN Murat, DERMAN Orhan, YURDAKÖK Kadriye; Fitalat Teması ile Plazma Amilaz ve Lipaz Düzeyleri Arasındaki İlişkinin Pubertal Jinekoma Hastalarında Değerlendirilmesi, Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi, İhsan Doğramacı Çocuk Hastanesi, Sosyal Pediatri Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye DOI: 10.4274/tpa.45.366, 2010, *Türk Ped Arş* 2010; 45: 366-70
27. Phthalates – Useful Plastics With Undesired Properties, Umwelt Bundes Amt for Humanity and Environment, Germany -February 2007
28. Textiles, Good Environmental Choice Australia, Managers of the Australian Ecolabel Program Standard No: GECA 19-2007
29. TIENPONT Bart; Determination of Phthalates in Environmental, Food and Biomaterials - An Analytical Challenge, Thesis of Degree Doctor, Department of Organic Chemistry Ghent University, 2004
30. HEISE Dr. Stefan, LITZ Dr. Norbert; Deskstudy, Phthalates - German Federal Environmental Agency, Berlin, Germany, 2004 HORIZONTAL-14
31. Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns; The Lowell Center for Sustainable Production at the University of Massachusetts Lowell, 2011
32. Directive 2005/84/EC Of The European Parliament And Of The Council of 14 December 2005, L 344/40 EN Official Journal of the European Union
33. Textiles - Pollution Prevention and Abatement Handbook, World Bank Group Effective, 1998
34. VURAL Prof. Dr. Nevin; Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi No:73, ANKARA, 2005 ISBN: 975-482-289-1
35. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine Taking an Exposure History, 2011 U.S. Department of Health and Human Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine Environmental Medicine and Educational Services Branch
36. ESKELAND Marianne B.; Environmental Effects Of Textile Production, Chemical Engineering, Ecolabelling Norway
37. SUBRAMANIAN Prof. M.S.; MODULE 1.3 Water Pollution, Environmental Chemistry and Analysis, Indian Institute of Technology Madras
38. DDT (General Fact Sheet), The U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) and National pesticide Information Center (NPIC)
39. Potential Health Effects of Pesticide, Pesticide Safety Fact Sheet - College of Agricultural Sciences Agricultural Research and Cooperative Extension Pesticide Education Program
40. The 3rd Meeting of the 2nd Phase of CCICED - Impacts of Environmental Standards and Requirements in EU Countries on China's Textile Industry, Policy Research Center for Environment and Economy, August 1999
41. Chemicals in Textile, The Swedish National Chemicals Inspectorate, Report Of A Government Commission – Report No 5/97, July 1997, ISSN: 0284 – 1185
42. Toxicological Profile For Chlorophenols, Public Health Service Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR) U.S. Department Of Health And Human Services, 1999
43. WISPRİYONO Bambang, MATSUOKA Masato, IGISU Hideki; Effects of Pentachlorophenol and Tetrachlorohydroquinone on Mitogen-Activated Protein Kinase Pathways in Jurkat T Cells Department of Environmental Toxicology, University of Occupational and Environmental Health, Kitakyushu, Japan *Environ Health Perspect* 110:139–143 (2002)

44. IRWIN Roy J., MOUWERIK Mark Van, STEVENS Lynette, SEESE Marion Dubler, BASHAM Wendy; Environmental Contaminants Encyclopedia Pentachlorophenol (PCP), Colorado State University, 1997
45. Health Risks Of Persistent Organic Pollutants From Long-Range Transboundary Air Pollution, World Health Organization, 2003
46. Hazardous Substances Series, Pentachlorophenol - OSPAR Commission 2001 (2004 Update), ISBN 0 946956 74 X
47. Risk Assessment Studies On Targeted Consumer Applications Of Certain Organotin Compounds Final Report - September 2005 Prepared For The European Commission By Risk & Policy Analysts Limited (Rpa)
48. Health Risk Assessment For Organotins In Textiles, P.J.C.M. Janssen, M.P. Van Veen, G.J.A. Speijers – RIVM Report 613350 002, January 2000; RIVM (Rijk Instituut Voor Volksgezondheid En Milieu, National Institute Of Public Health And The Environment)
49. DOBSON Stuart, HOWE Paul D., FLOYD Peter; Mono- And Disubstituted Methyltin, Butyltin, And Octyltin Compounds - WHO, World Health Organization 2006 ISBN 92 4 153073 1 (NLM classification: QV 290), ISBN 978 92 4 153073 6, ISSN 1020-6167
50. Synthesis and Characterization of Organotin (IV) Complexes Derived of 3-(dimethylamino)benzoic Acid: In vitro Antibacterial Screening Activity Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(12): 5923-5931, 2010 ISSN 1991-8178
51. Organotin Compounds – Incl. Butyltins (Tbt) And Octyltins, Chain of Contamination: The Food Link (Fact Sheet), WWF-UK
52. PEDERSEN Henrik, HARTMANN Jacob; Toxic Childrenswear By Disney – A Worldwide Investigation Of Hazardous Chemicals In Disney Clothes, Greenpeace Investigations, Brussel, 2004, ISBN 90-73361-83-4
53. Council Directive 76/769/EEC Annex I (Text with EEA relevance) Official Journal of the European Union, 2009/425/EC
54. Polychlorinated biphenyls: Human Health Aspects, World Health Organization (WHO) Library Cataloguing-in-Publication Data, Concise International Chemical Assessment Document; 55 I. International Programme on Chemical Safety II. Series, 2003
55. Polychlorinated biphenyls (PCBs), Chapter 5.10 PCBs Air Quality Guidelines – Second Edition, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000, ISBN 92 890 1358 3 (NLM Classification: WA 754), ISSN 0378-2255
56. ŞİŞMAN Turgay; Poliklorlu bifenil Bilesiklerinin Danio Rerio'nun (Zebra Balığı) Gelişimi Üzerine Etkileri, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, 2007
57. Forschungsbericht 274: Erarbeitung Und Validierung Von Verfahren Zur Bestimmung Von Polychlorierten Biphenylen Und Polychlorierten Terphenylen In Organischen Materialien, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 2006
58. Report on Alternatives to the Flame Retardant DecaBDE: Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability, and Fire Safety Issues A Report to the Governor and the General Assembly Illinois Environmental Protection Agency, 2007
59. ALAEEA Mehran, ARIAS Pedro, SJO'DIN Andreas, BERGMAN Ake; An Overview Of Commercially Used Brominated Flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns In Different Countries/Regions And Possible Modes Of Release - Environment International 29 (2003) 683– 689
60. Flame Retardants - Frequently Asked Questions, The European Flame Retardants Association (EFRA), 2007
61. Fire Reterdants&Fire Retarded Fabrics-Monona Rossol; IATSE,USA 2007 212/77– 0062
62. Health Aspects of Flame Retardants in Textiles, Geschäftsfeld Toxikologie Bereich Lebenswissenschaften 1998
63. GÜNSAL Çağla; Tekstil Malzemelerine Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Ankara 2007.

64. MCCARVILL William T. and STRONGA. Brent; Epoxy Resin Formulation Made Simple: Case Studies
65. AKASYA E., İZKAYA Bayazıt E.; Avrupa Standart Yama Testi Serisi - TÜRKDERM 2001
66. Dyes and Dyeing, Supplement to Experiment 9, The University of Colorado, Boulder, Dept of Chem and Biochem, 2010
67. Sir William Henry Perkin (1838-1907): The Discovery of Aniline Purple; The Museum of Science and Industry, Collections Department Museum of Science & Industry Liverpool Road Castlefield Manchester M3 4FP, 2006
68. Textile Works and Dye Works, Department of the Environment Industry Profile, 1996 – ISBN 1851123075
69. KLEMOLA Kaisa; Textile Toxicity, Cytotoxicity and Spermatozoa Motility Inhibition Resulting from Reactive Dyes and Dyed Fabrics, Department of Biosciences University of Kuopio, 2006 - ISBN 978-951-27-1094-2
70. Textiles, Skins and Leather EC-31-06; The New Zealand Ecolabelling Trust 2006
71. Establishing The Ecological Criteria For The Award Of The Community Ecolabel For Textile Products; Official Journal of the European Union, Commission Decision 2009, (2009/567/EC)
72. RYBERG Kristina; Contact Allergy to Textile Dyes - Clinical and Chemical Studies on Disperse Dyes, Department of Occupational and Environmental Dermatology Department of Dermatology, Malmö University Hospital Lund University, Sweden 2009, ISBN 978-91-86253-27-1
73. Textile Dyes By Mansoor Iqbal M.Sc (Applied Chemistry) Senior Research Associate, Textile PCSIR Laboratories Complex Karachi Ministry of Science & Technology Government of Pakistan, 2008
74. Bazı Boyar Maddelerin İthaline İlişkin Tebliğ (İthalat: 99/15) Resmi Gazete Tarihi ve Numarası: 10-01-1999, 23579
75. Dış Ticaret Müsteşarlığından Tebliğ: Bazı Boyar Maddelere ilişkin Tebliğ, İthalat: 2009/15. 31 Aralık 2008 Çarşamba - Resmî Gazete Sayı: 27097 (2. Mükerrer)
76. AHLSTROM Lars-Henric, RAAB Johan, MATHIASSEN Lennart; Application of Standard Addition Methodology for The Determination of Banned Azo Dyes in Different Leather Types, Department of Analytical Chemistry, 2005, Analytica Chimica Acta 552 (2005) 76–80
77. KLAUS Golka, SİLKE Kopps, ZDÍSLAW W. Myslak; Carcinogenicity of Azo Colorants: Influence of Solubility and Bioavailability - Institut für Arbeitsphysiologie an der Universität Dortmund (IfADo), Germany 2003 Toxicology Letters 151 (2004) 203–210
78. HILDENBRAND S., SCHMAHL F. W., WODARZ R., KIMMEL R., DARTSC P. C.; Azo Dyes and Carcinogenic Aromatic Amines in Cell Cultures, Int Arch Occup Environ Health - (1999) 72 (Suppl 3): M52 ± M56
79. The Process of The Reduction of Azo Dyes Used in Dyeing Textiles on The Basis of Infrared Spectroscopy Analysis - A. Pielasz Textile Institute, Technical University, 1998 Journal of Molecular Structure 511–512 (1999) 337–344
80. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Piyasa Gözetimi ve Denetimi Yönetmeliği 2008, 26878
81. FAJGELJ A., AMBRUS A.; Principles and Practices of Method Validation
82. 1,2 - Polychlorinated Biphenyls: Sources, Distribution And Transformation in The Environment — A Literature Review, Acta Toxicologica 2007;15(2):83–93
83. Preparation of a National Environmentally Sound Management Plan for PCBs and PCB-Contaminated Equipment Training Manual - Secretariat of the Basel Convention, UNEP, Basel Convention Series/SBC No. 2003/01, March 2003
84. How to Meet ISO 17025 Requirements for Method Verification, AOAC 2007
85. The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, EURACHEM Guide, 1998
86. Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu, Doç.Dr. Aysun YILMAZ, Türklab Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği

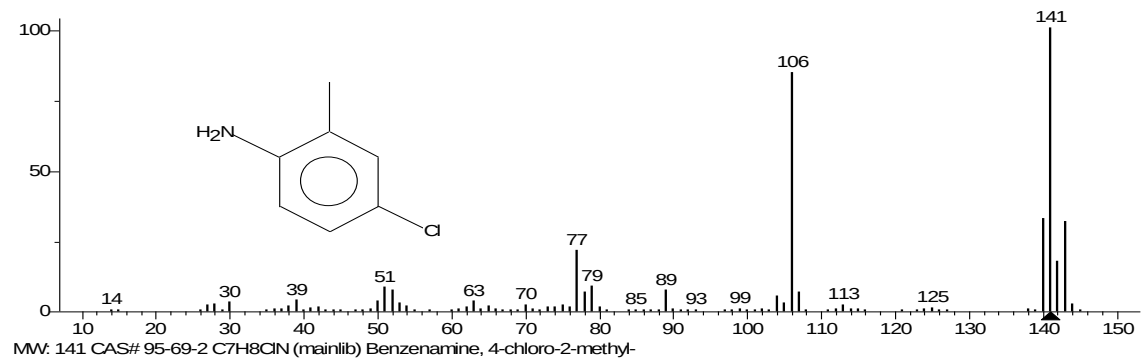
İnternet Üzerinden Erişilen Kaynaklar

- i-1. T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı / Dış Ticarete Standardizasyon Genel Müdürlüğü
<http://www.dtm.gov.tr/dtmweb/index.cfm?action=detay&yayinID=184&icerikID=283&dil=TR>
 (Son Erişim Tarihi: 19.05.11)
- i-2. Öko – Tex 100, Tekstil Ekolojisi
http://www.oeko-tex.com/oekotex100_public/content.asp?area=hauptmenue&site=grtextiloeekologie&cls=10
 (Son Erişim Tarihi: 05.09.11)
- i-3. Chlorophenols February 1987
<http://dsp-psd.pwgsc.gc.ca/Collection/H48-10-1-27-1987E.pdf>
 (Son Erişim Tarihi: 24.10.11)
- i-4. Pentaklorofenol, National Pesticide Information Center
http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp_ch1.pdf (Son Erişim Tarihi: 24.10.11)
- i-5. Organotin (Methyl And Butyl) Toxicity, National Toxicology Program Department Of Health and Human Services
http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/Chem_Background/ExSumPdf/Organotins.pdf
 (Son erişim tarihi: 28.10.11)
- i-6. T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Piyasa Gözetim ve Denetim Raporları
<http://www.sanayi.gov.tr/Pages.aspx?pageID=574&lng=tr> (Son Erişim Tarihi: 11.01.12)
- i-7. Wikipeddia, http://tr.wikipedia.org/wiki/CAS_kay%C4%B1t_numaras%C4%B1
 (Son Erişim Tarihi: 19.08.13)
- i-8. Dünya Ansiklopedisi, http://tr.swewe.com/word_show.htm/?65823_1&Klorobenzen
 (Son Erişim Tarihi: 04.03.2014)

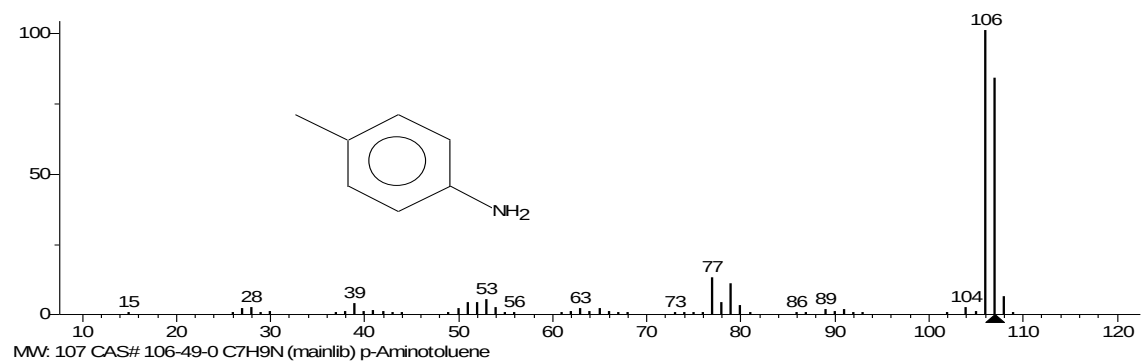
EKLER

EK I Kanserojen Aril Aminlere Ait Kütle Spektrumları

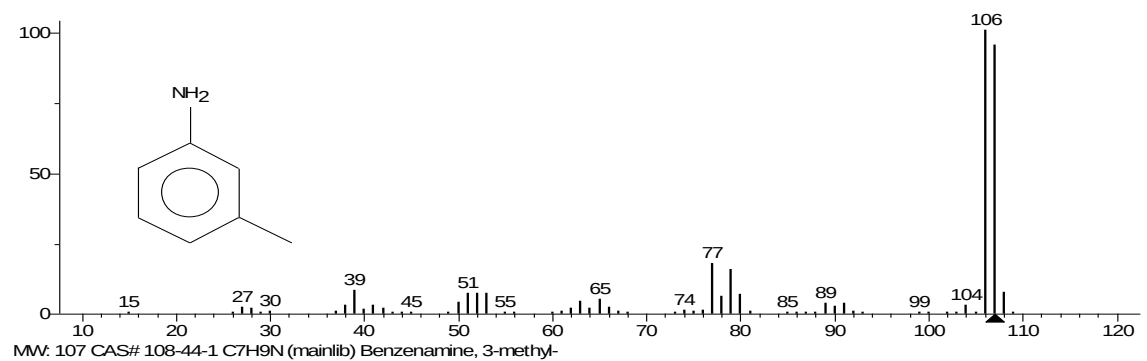
o-toluidin M_A : 141 g/mol

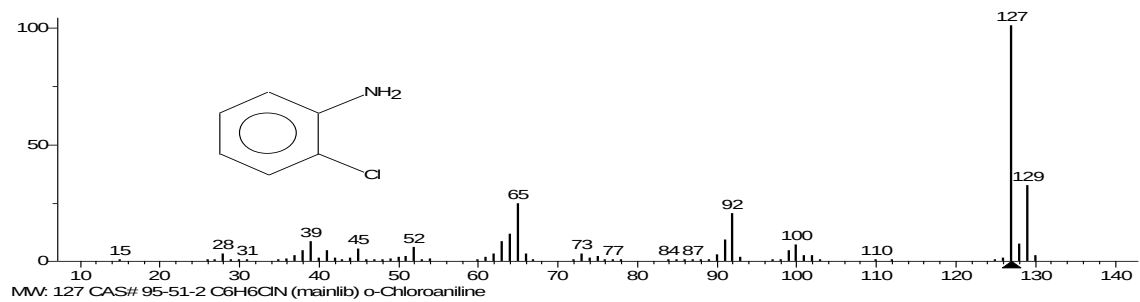
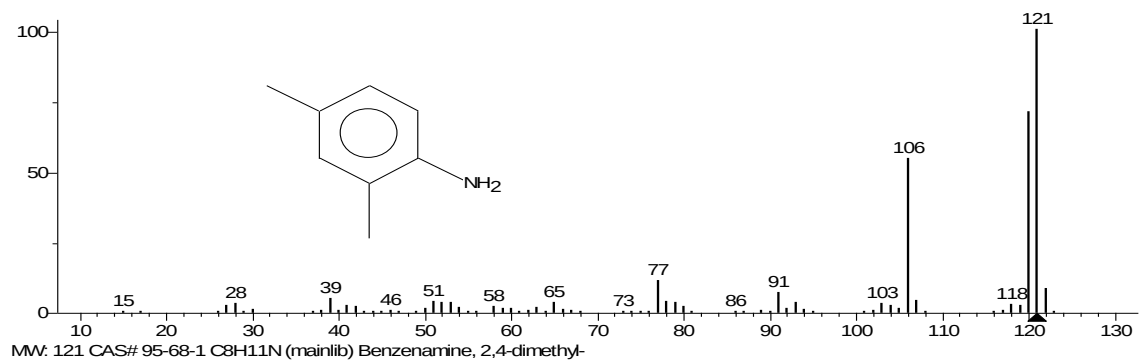
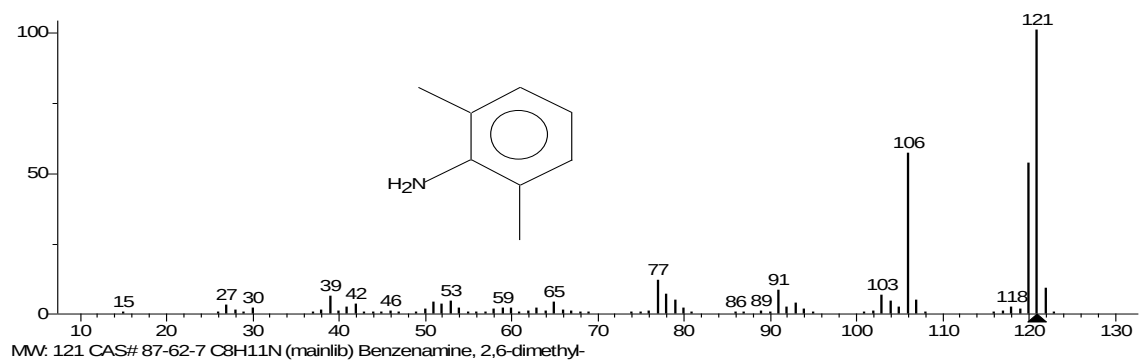


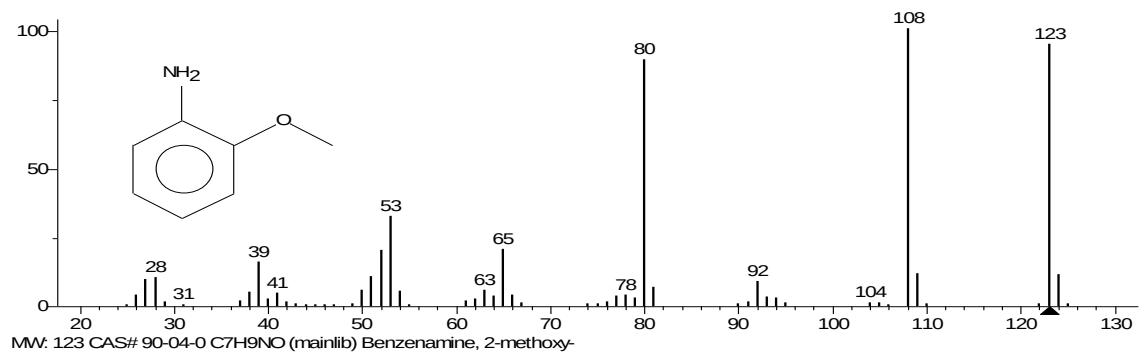
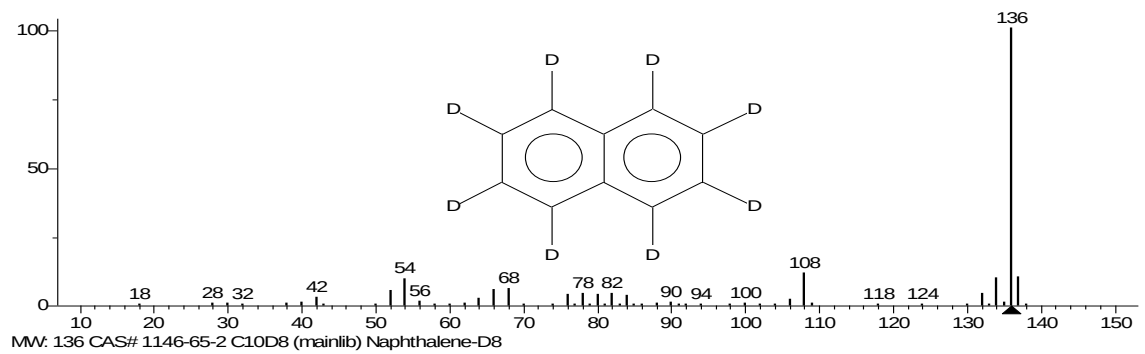
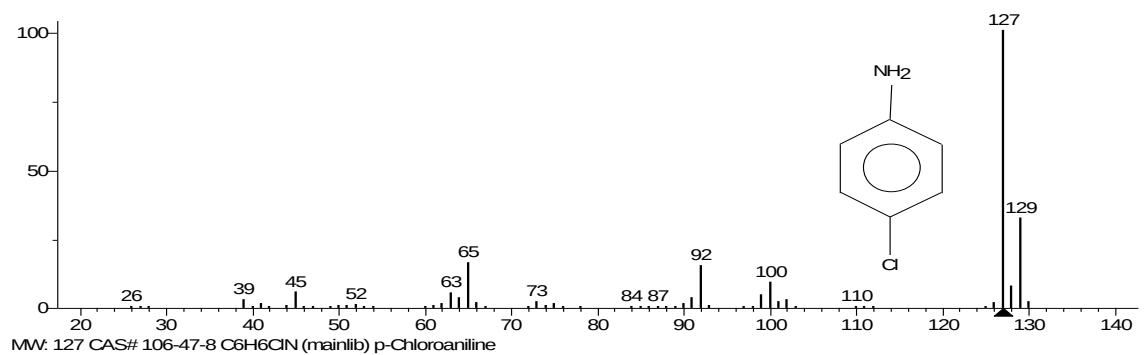
p-Toluidin MA : 107g/mol

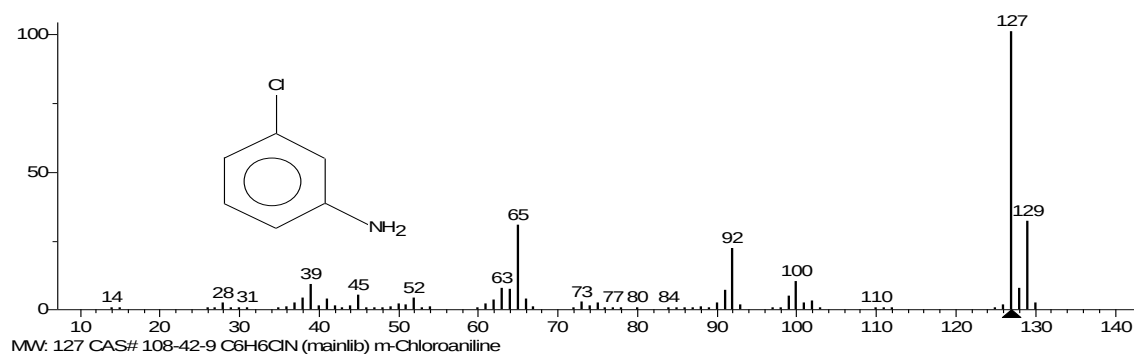
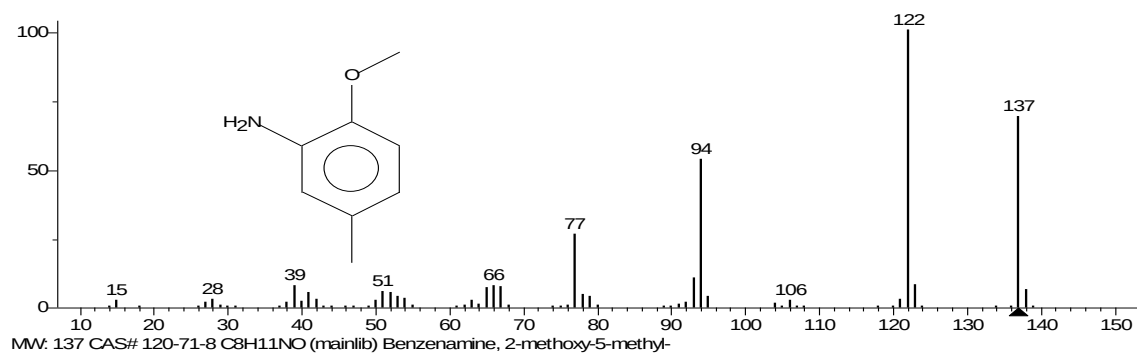
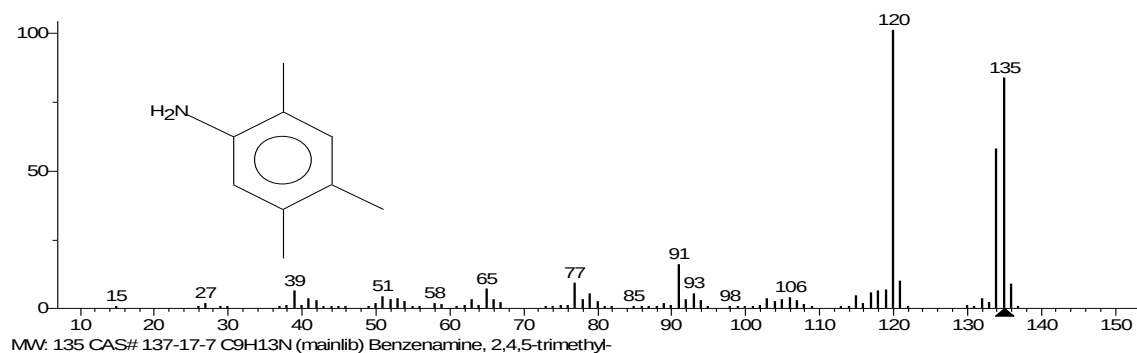


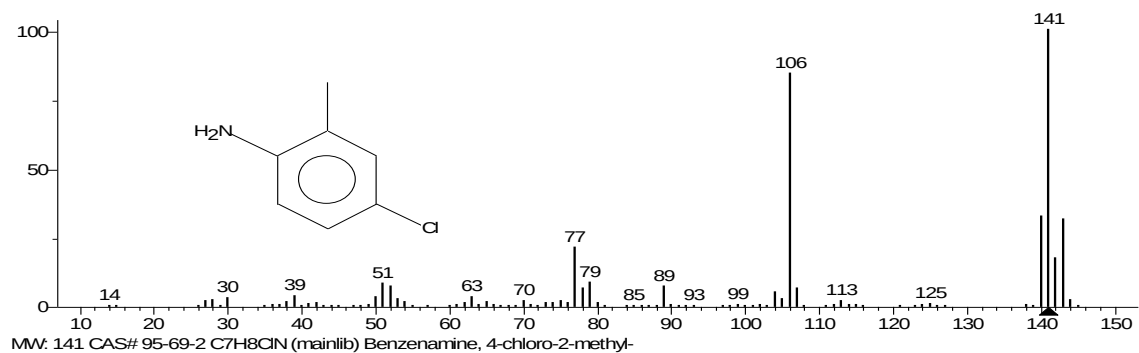
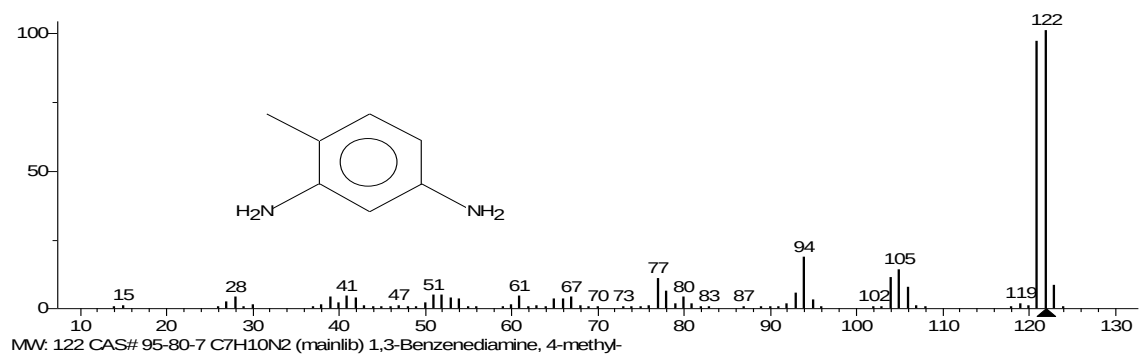
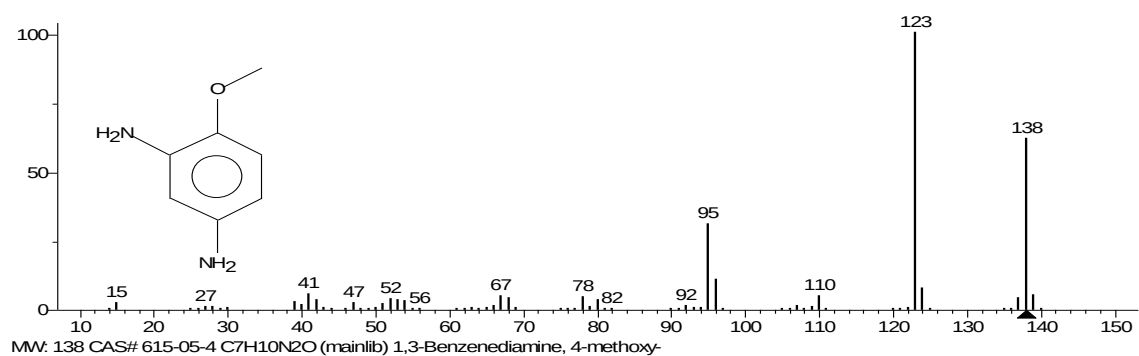
m-Toluidin MA : 107g/mol

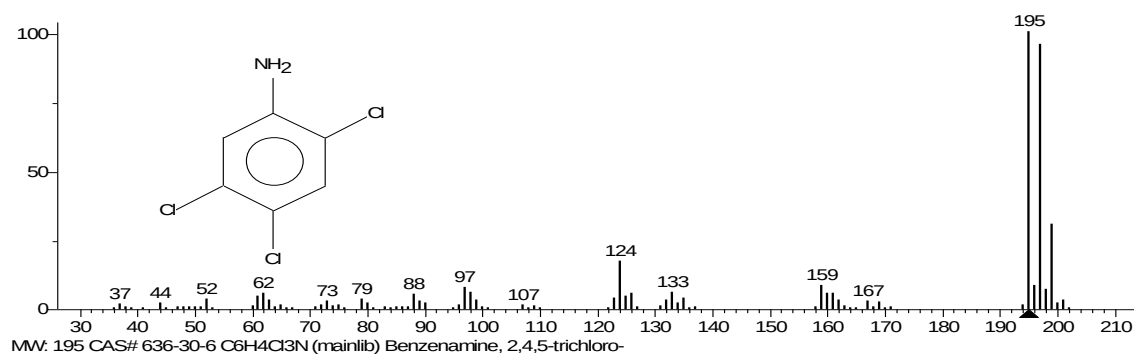
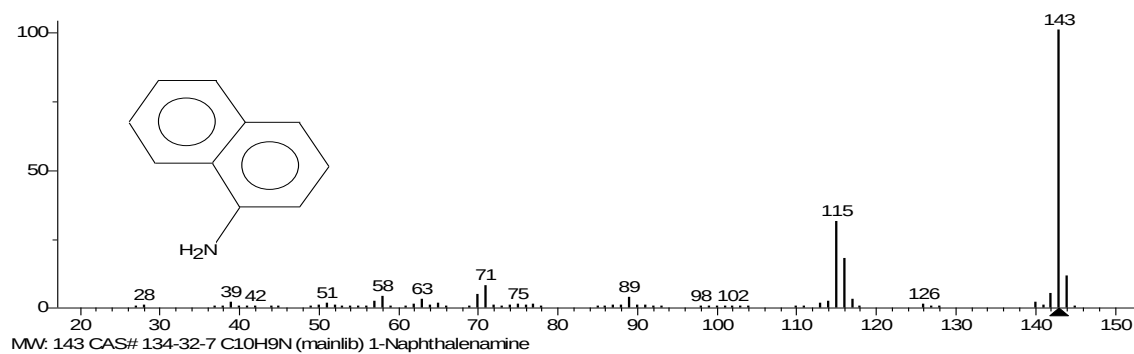
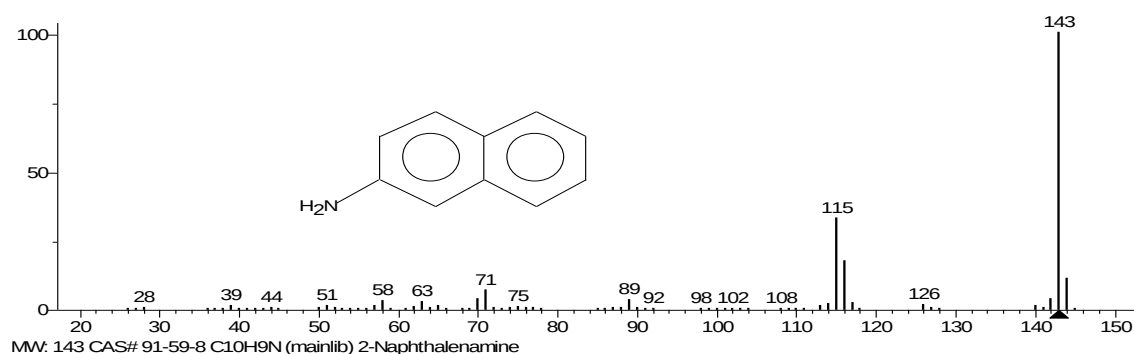


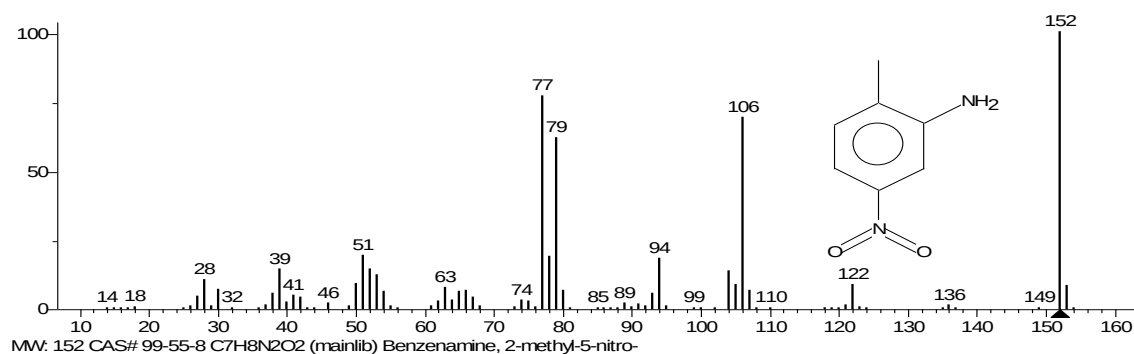
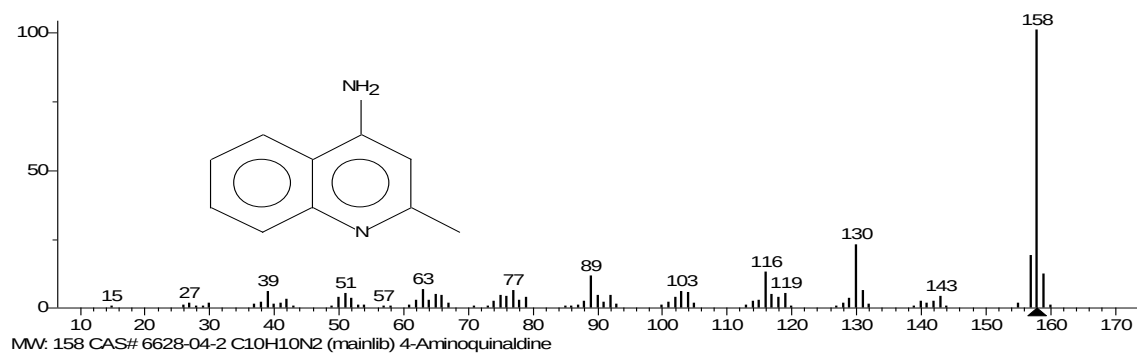
2- Kloranilin**MA: 127g/mol****2,4-Xylidine****MA: 121 g/mol****2,6-Xylidine****M_A: 121 g/mol**

2-Metoksibenzenamin**M_A: 123 g/mol****Naftalen-D8****M_A: 136 g/mol****p-Kloranilin****M_A: 127 g/mol**

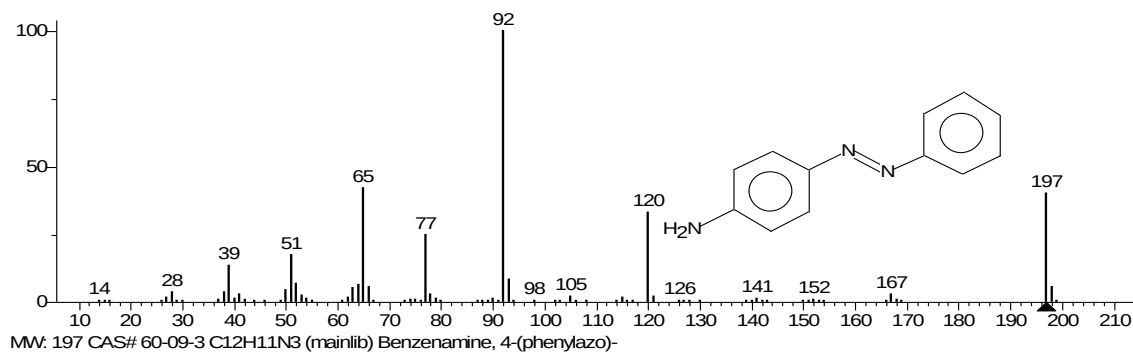
3-Kloranilin**M_A: 127 g/mol****p-Kresidin****M_A: 137 g/mol****2,4,5-Trimetilanilin****M_A: 135 g/mol**

4-Klor-o-toluidin**M_A: 141 g/mol****2,4-Toluendiamin****M_A: 122 g/mol****2,4-Diaminoanisol****M_A: 138g/mol**

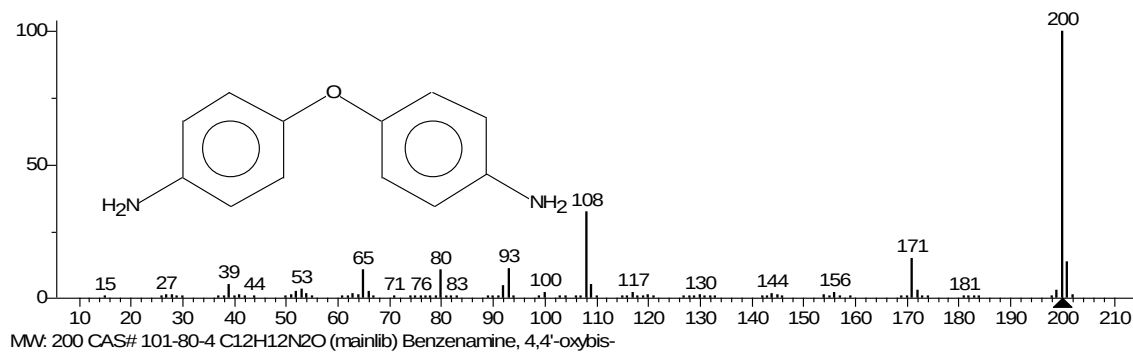
2,4,5-Trikloranilin**M_A: 195 g/mol****1-Naftilamin****M_A: 143 g/mol****2-Naftilamin****M_A: 143 g/mol**

5-Nitro-o-toluidin M_A : 152 g/mol

4-Aminochinaldin M_A : 158 g/mol

4-Aminodifenil M_A : 169 g/mol

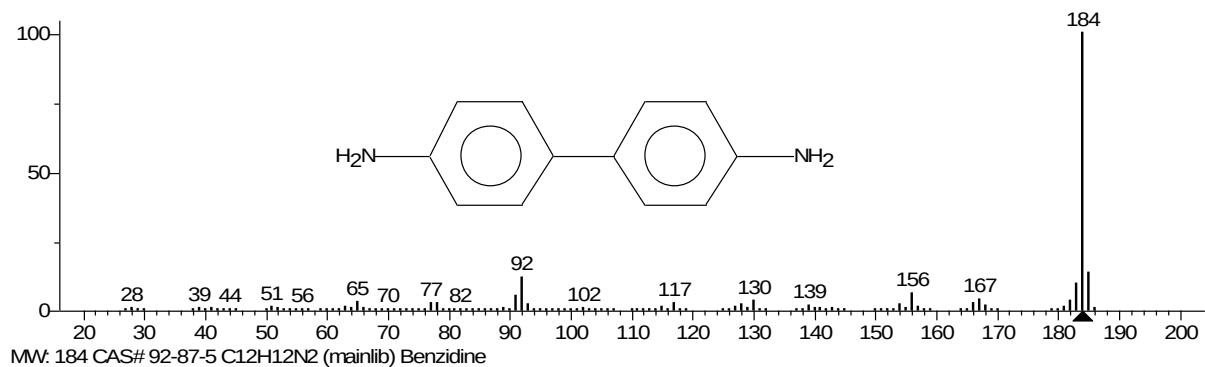

p-Aminoazobenzen M_A : 197 g/mol

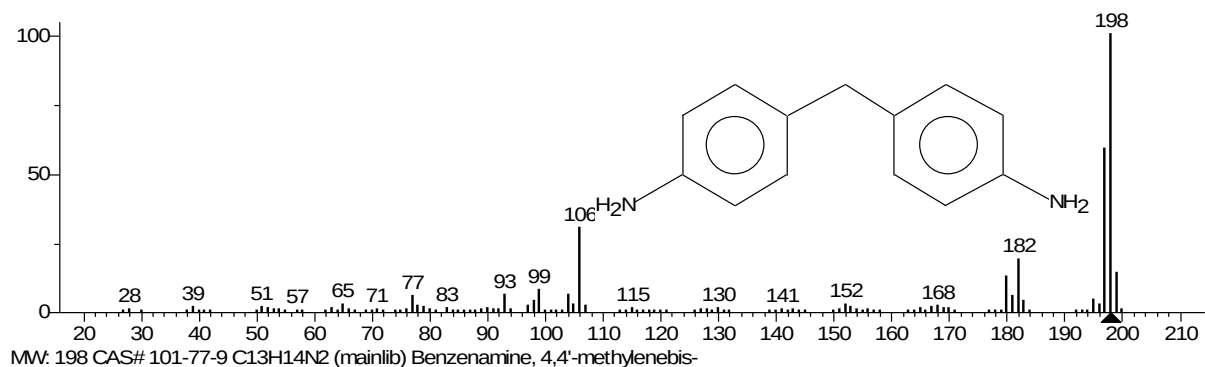
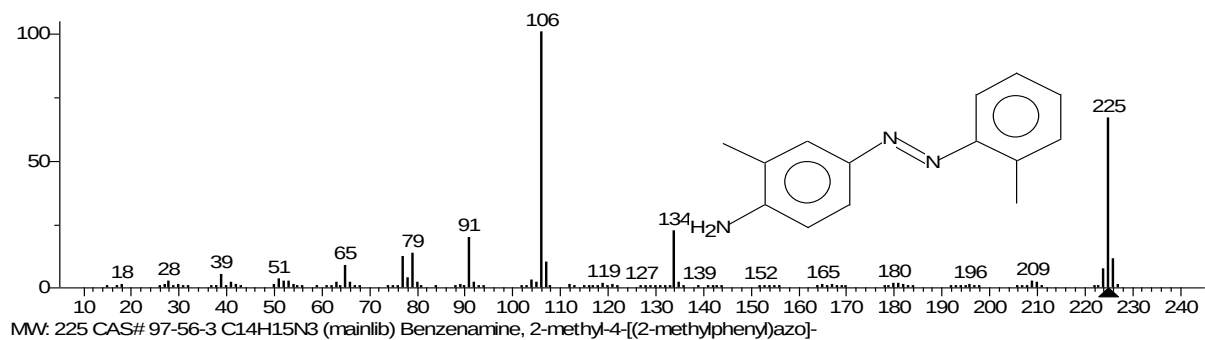
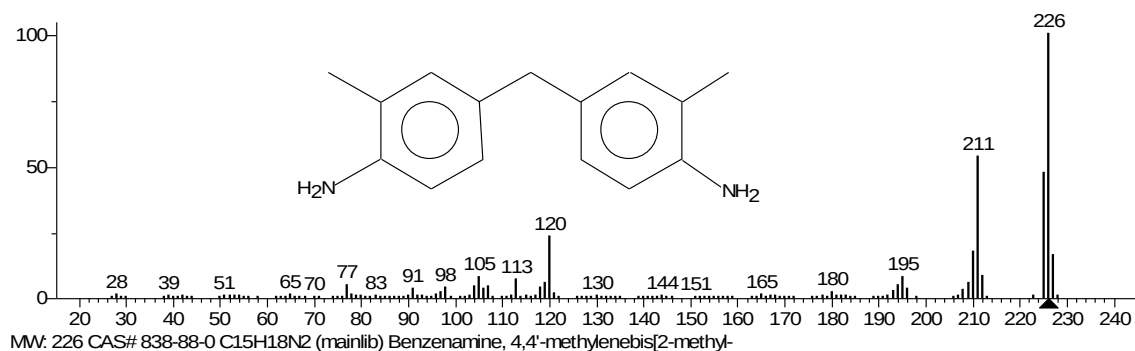


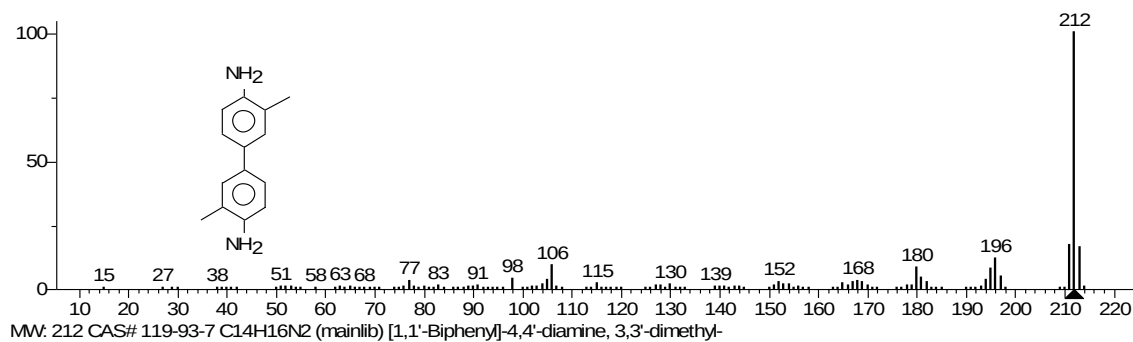
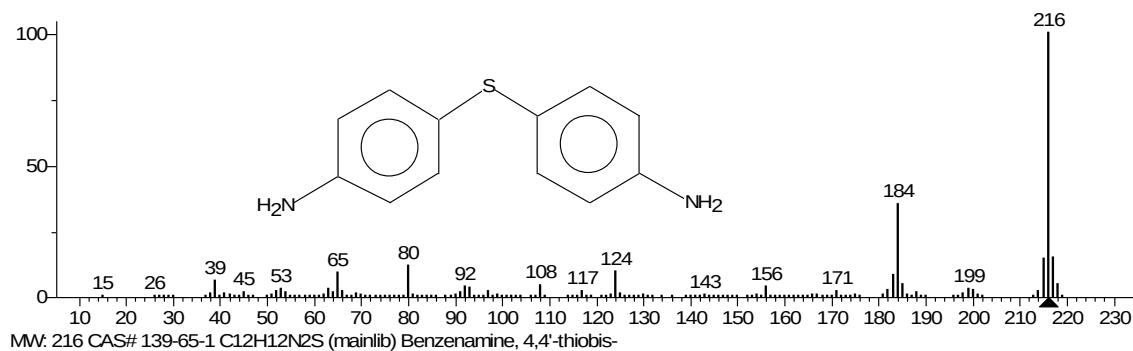
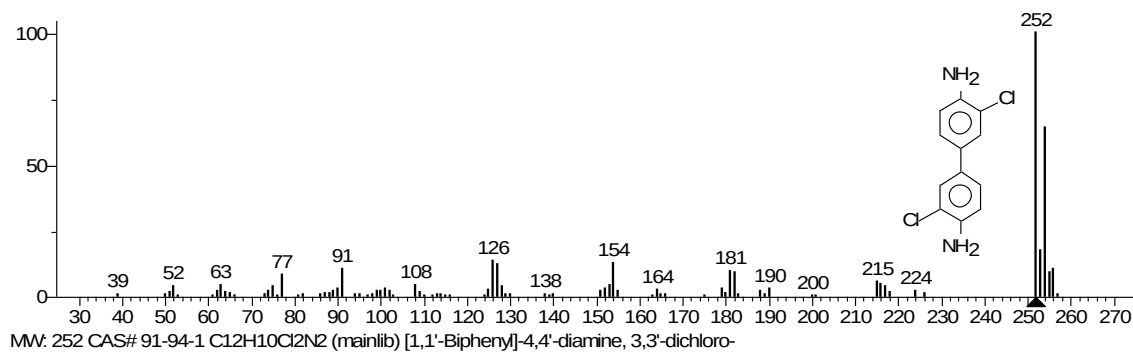
4,4-Oxydianilin M_A : 200 g/mol

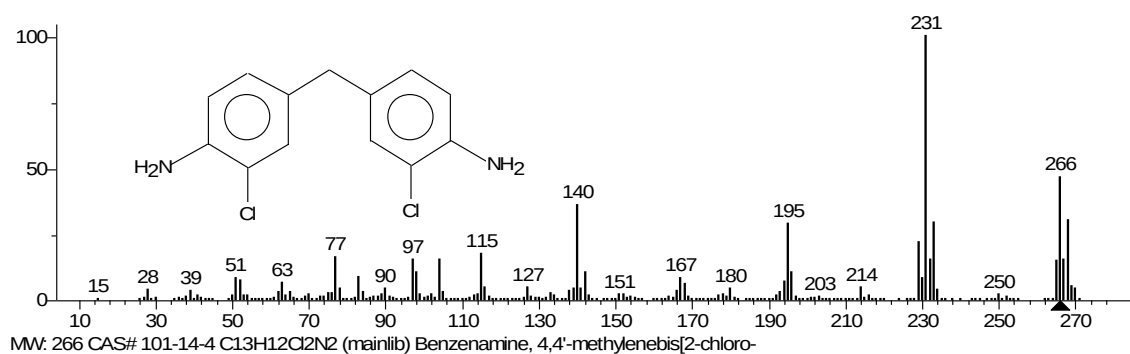
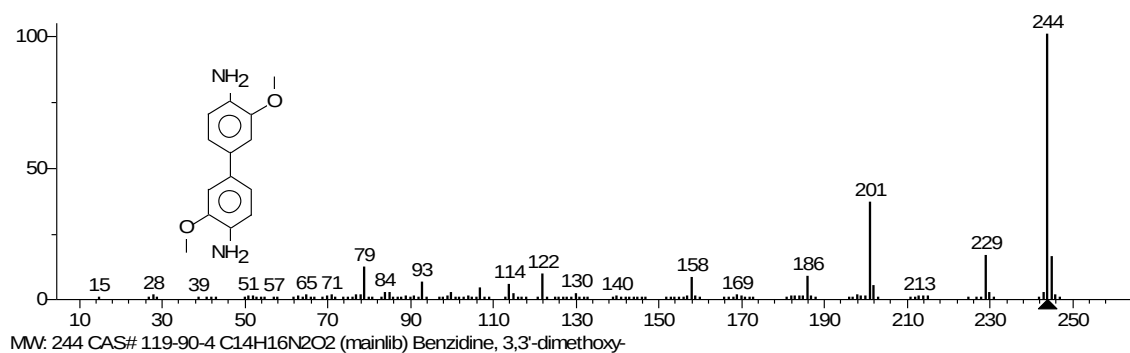


Benzidine M_A : 184 g/mol



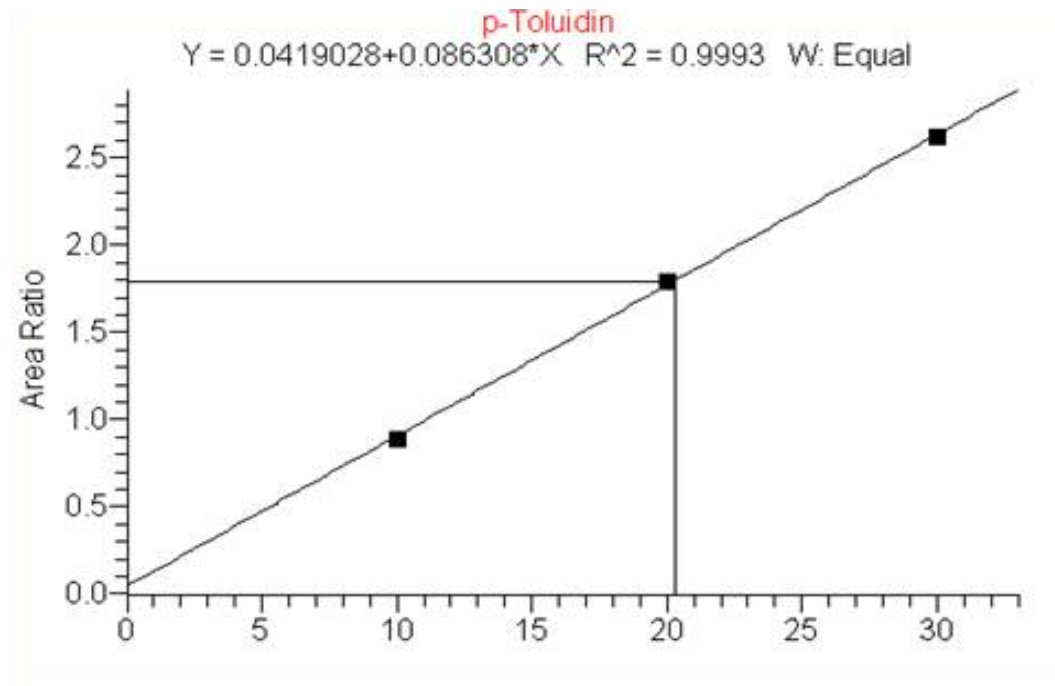
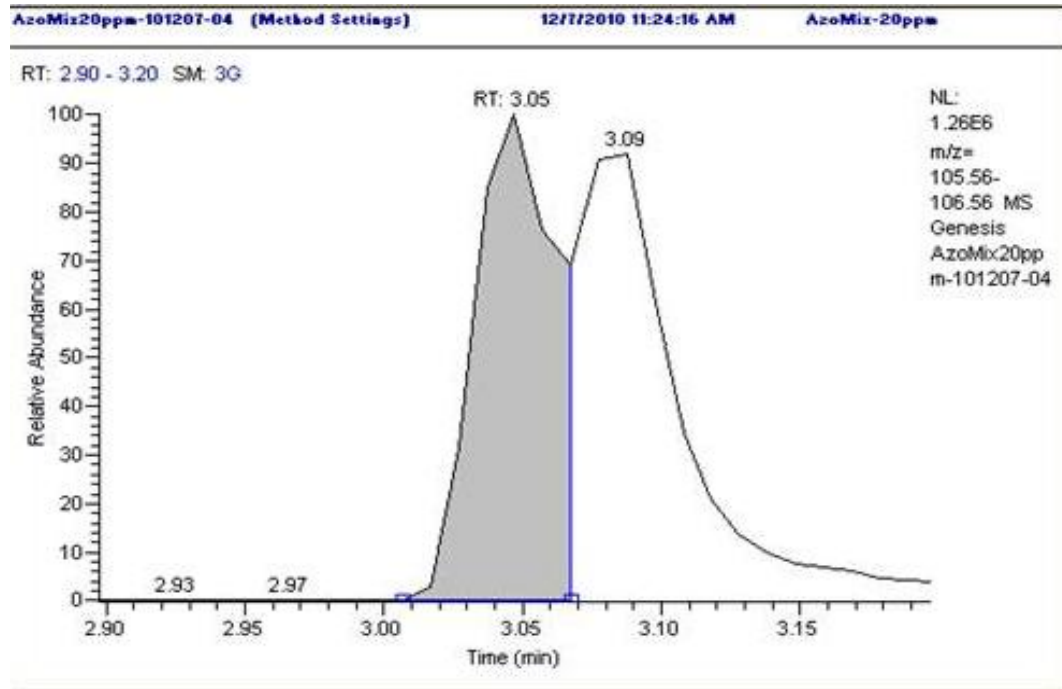
4,4-Metilendianilin**M_A: 198 g/mol****o-Aminoazotoluen****M_A: 225 g/mol****4,4-Metilendi-o-toluidin****M_A: 226 g/mol**

3,3-Dimetilbenzidin**M_A: 212 g/mol****4,4-Thiodianilin****M_A: 216 g/mol****3,3-Diklorobenzidin****M_A: 252 g/mol**

4,4-Metilen-bis-2-kloranilin M_A : 266 g/mol

3,3-Dimethoxybenzidin
 M_A : 244 g/mol


EK II Kanserojen Aril Aminlere Ait Kalibrasyon Eğrilerinin Görüntüleri

p-Toluidin



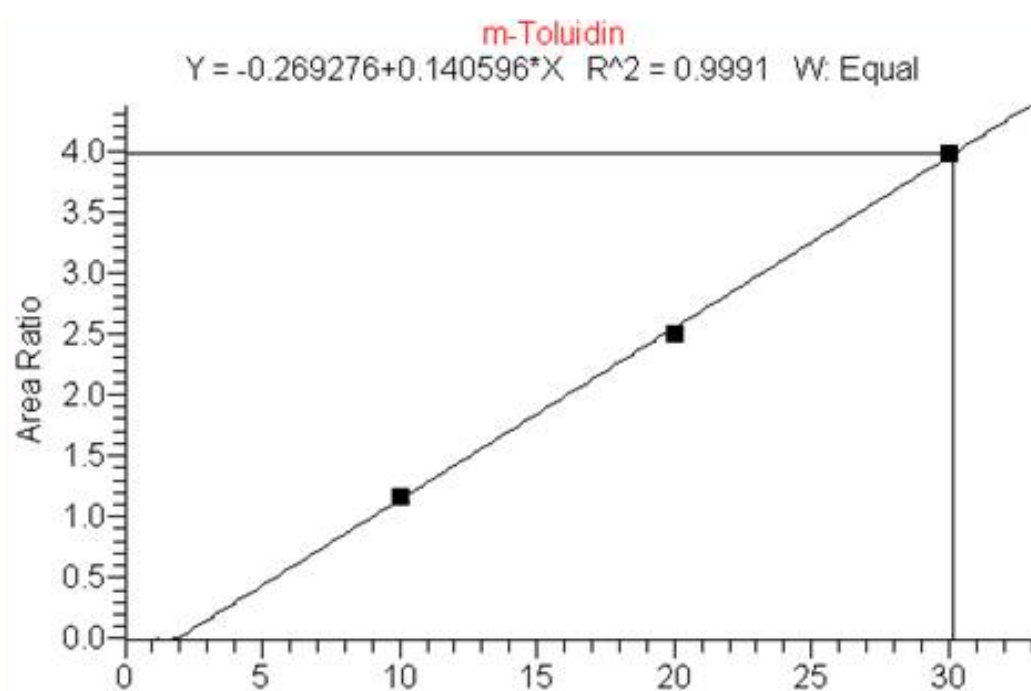
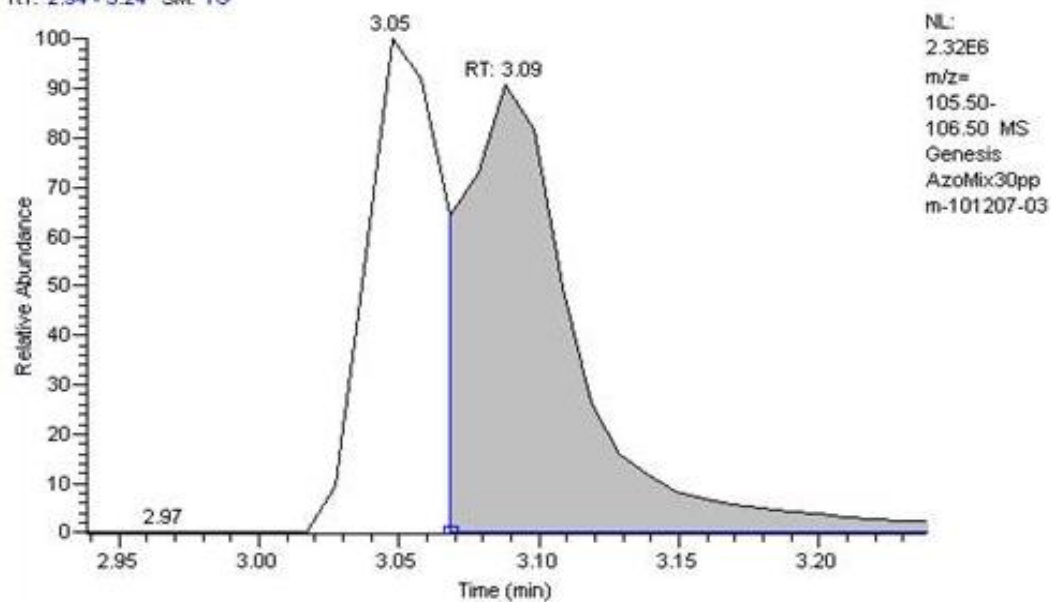
m-Toluidin

AzoMix30ppm-101207-03 (Method Settings)

12/7/2010 9:33:52 AM

AzoMix-30ppm

RT: 2.94 - 3.24 SM: 1G



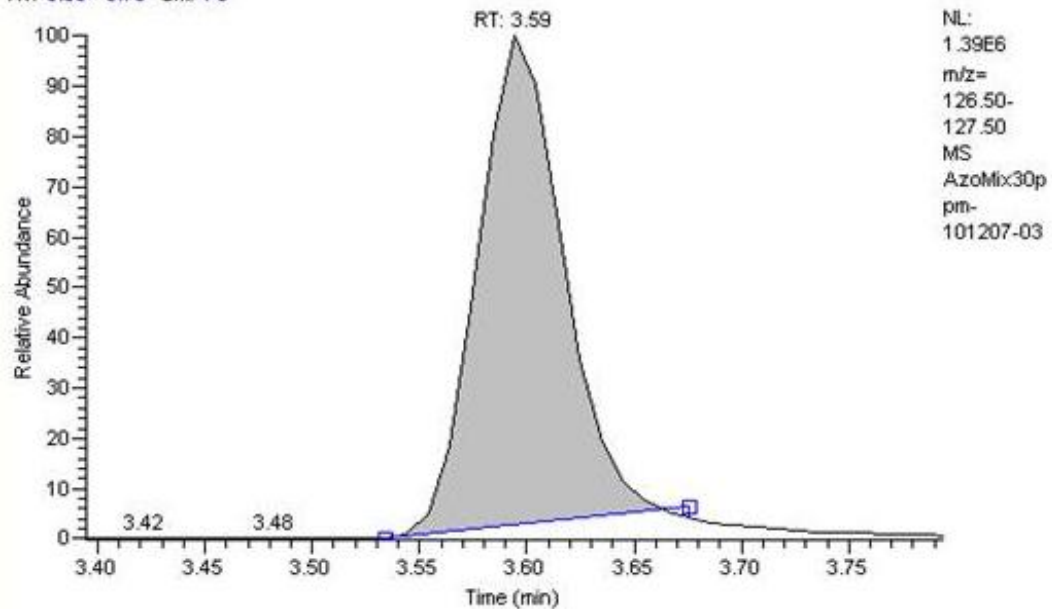
2-Kloranilin

AzoMix30ppm-101207-03 (Manual Integration)

12/7/2010 9:39:52 AM

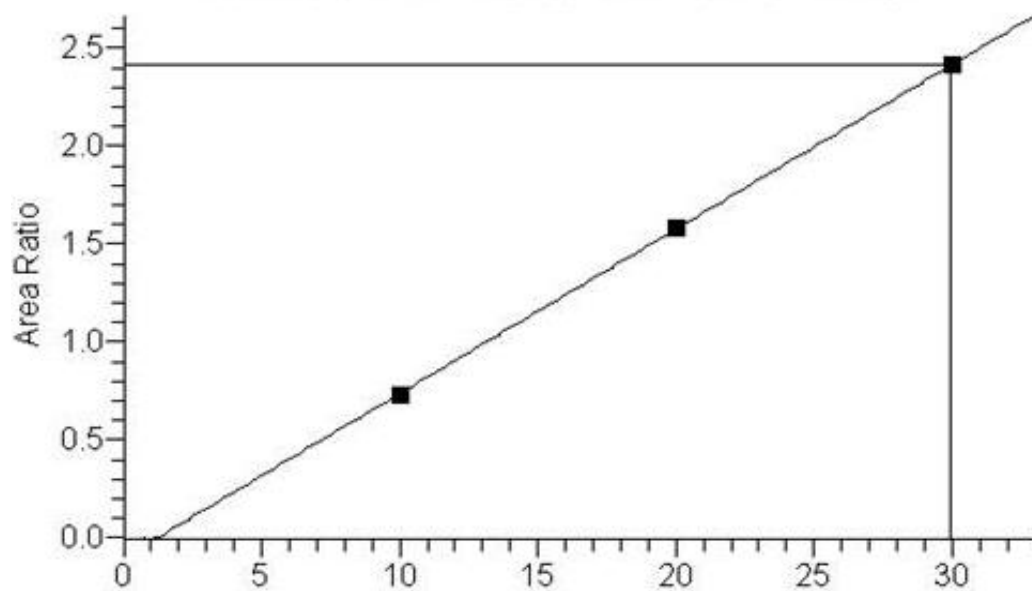
AzoMix-30ppm

RT: 3.39 - 3.79 SM: 7G



2-Kloranilin

$$Y = -0.102372 + 0.0838997 * X \quad R^2 = 1.0000 \quad W: \text{Equal}$$



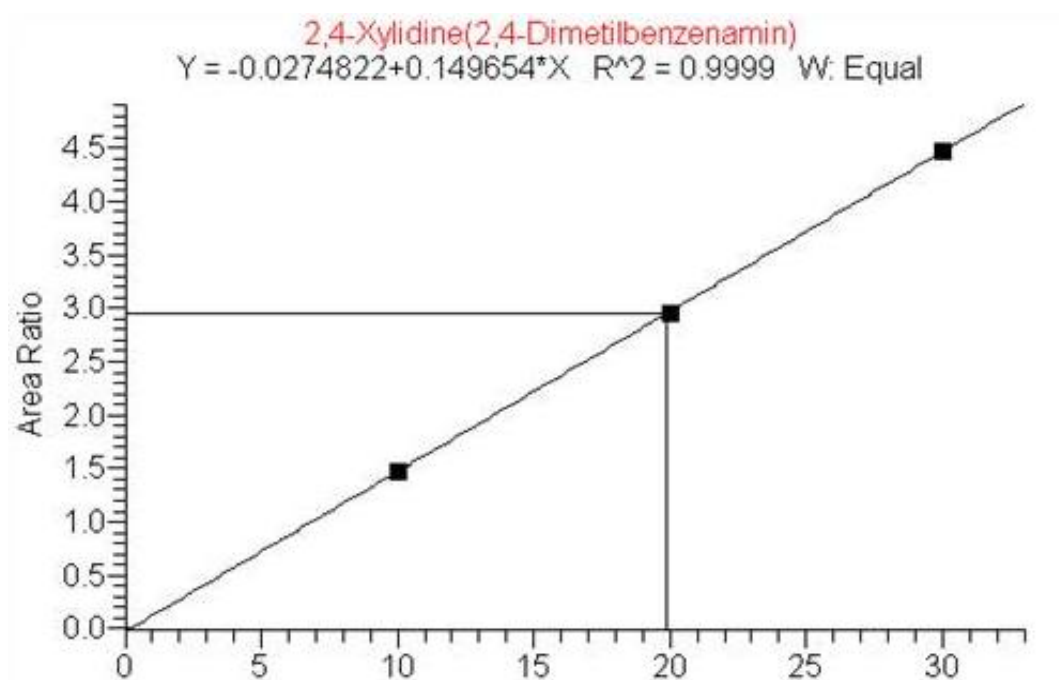
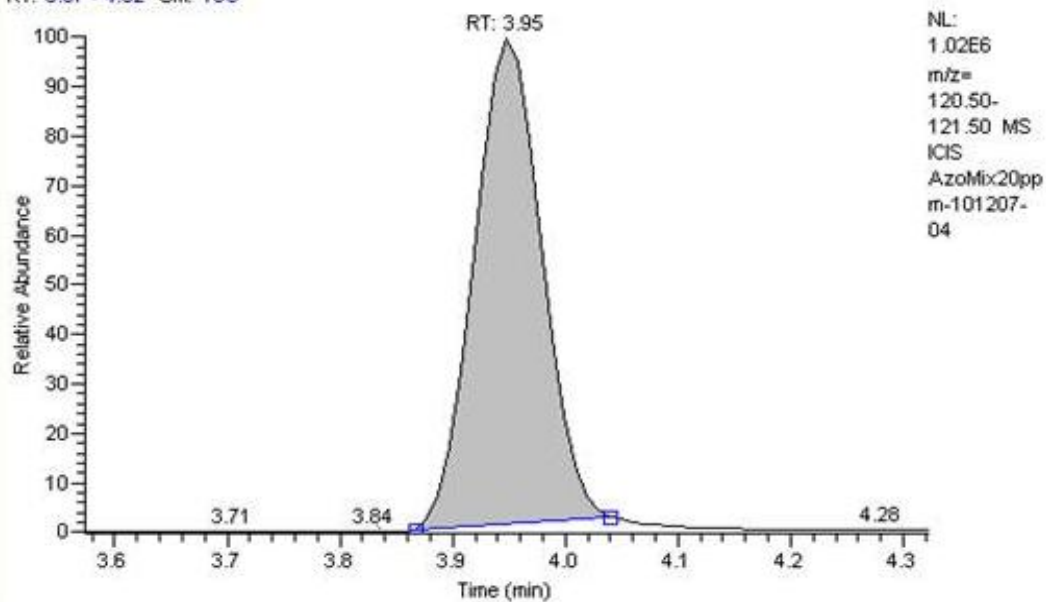
2,4-Xylidine (2,4 Dimetilbenzenamin)

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

RT: 3.57 - 4.32 SM: 13G

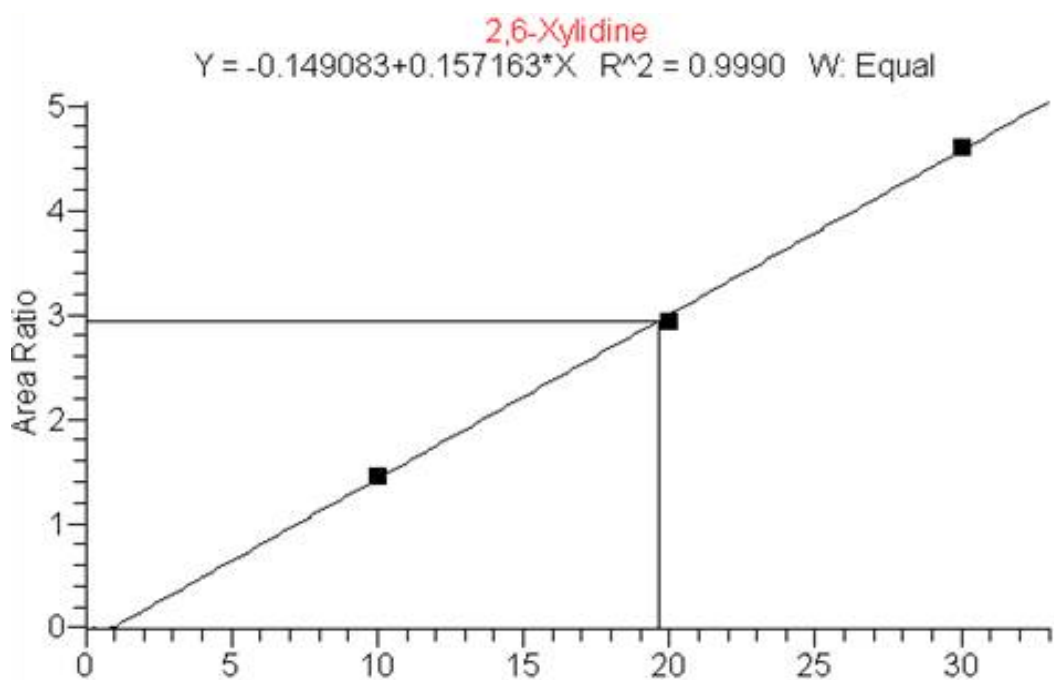
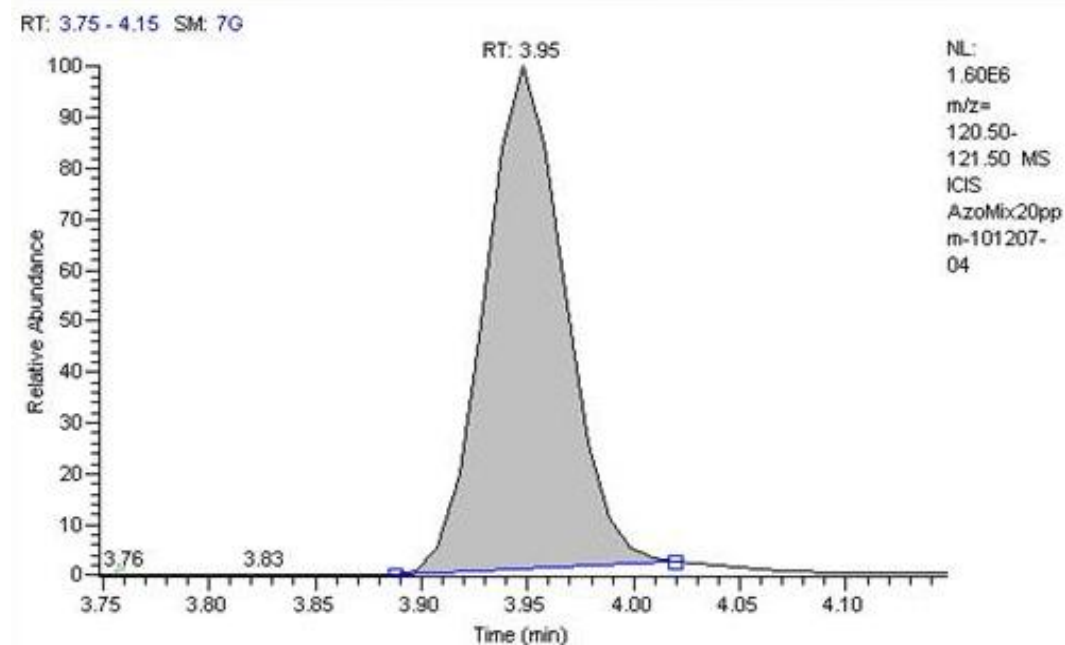


2,6-Xylidine

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm



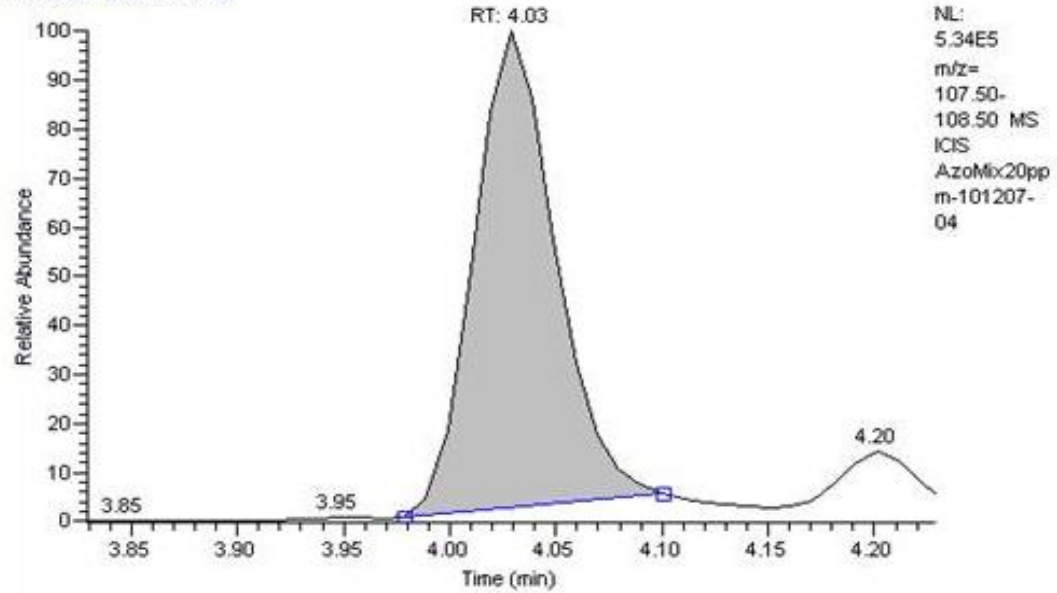
o-Anisidine (2-Metoksibenzenamin)

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

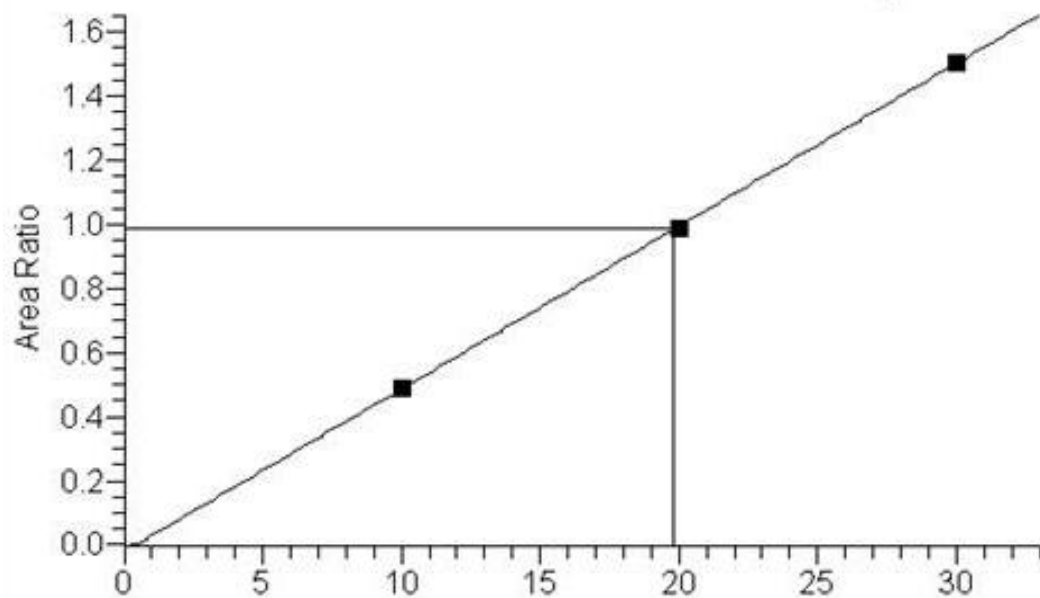
12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

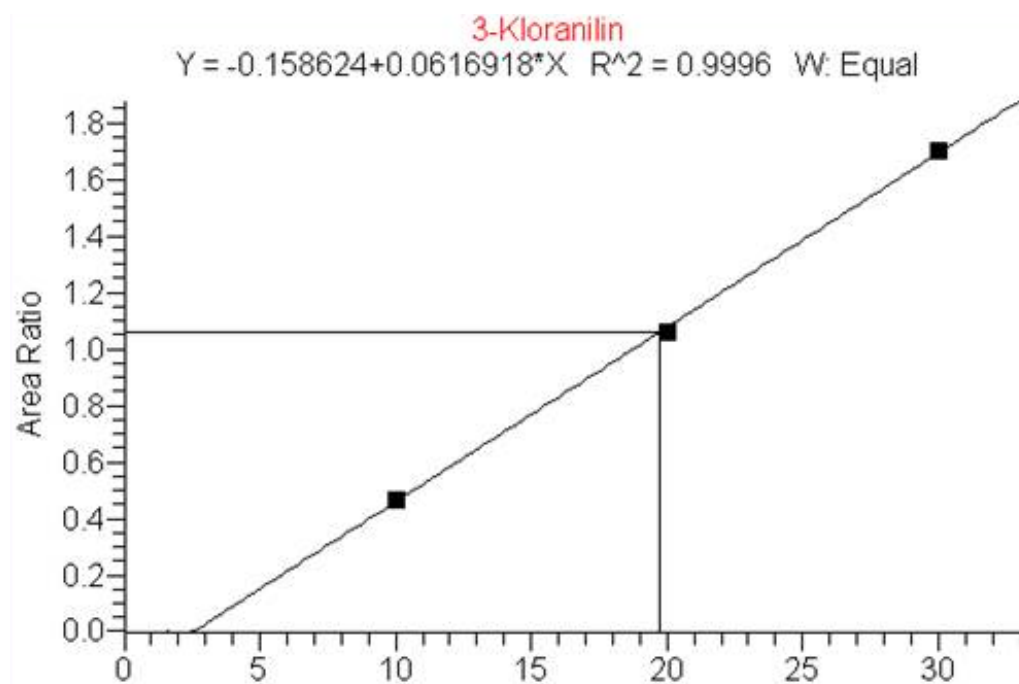
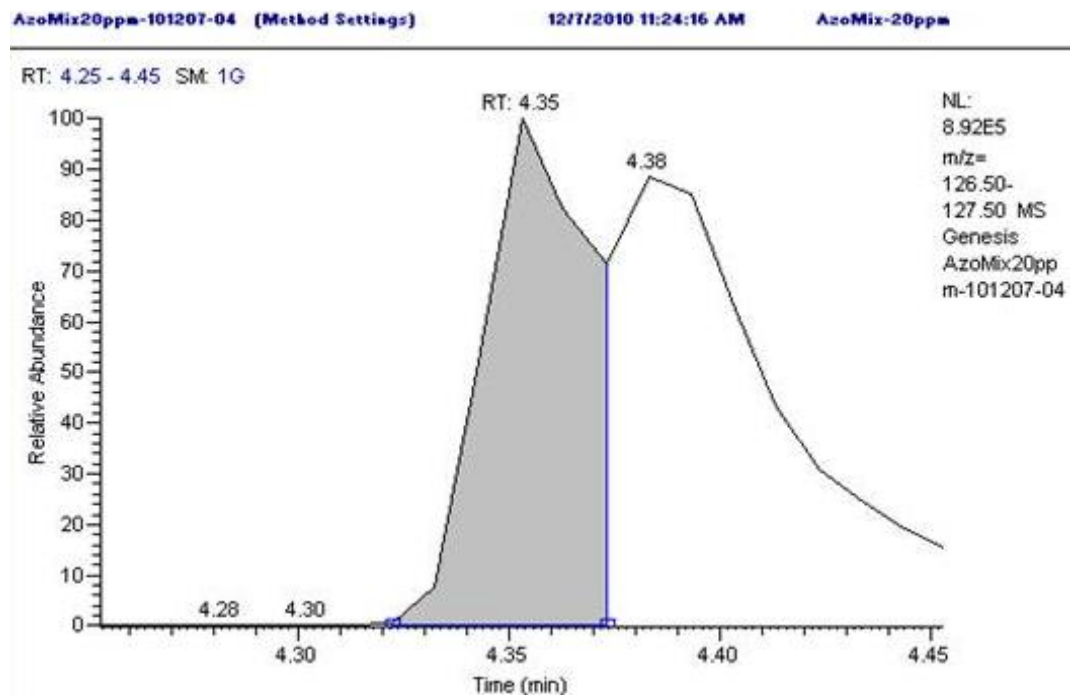
RT: 3.83 - 4.23 SM: 7G



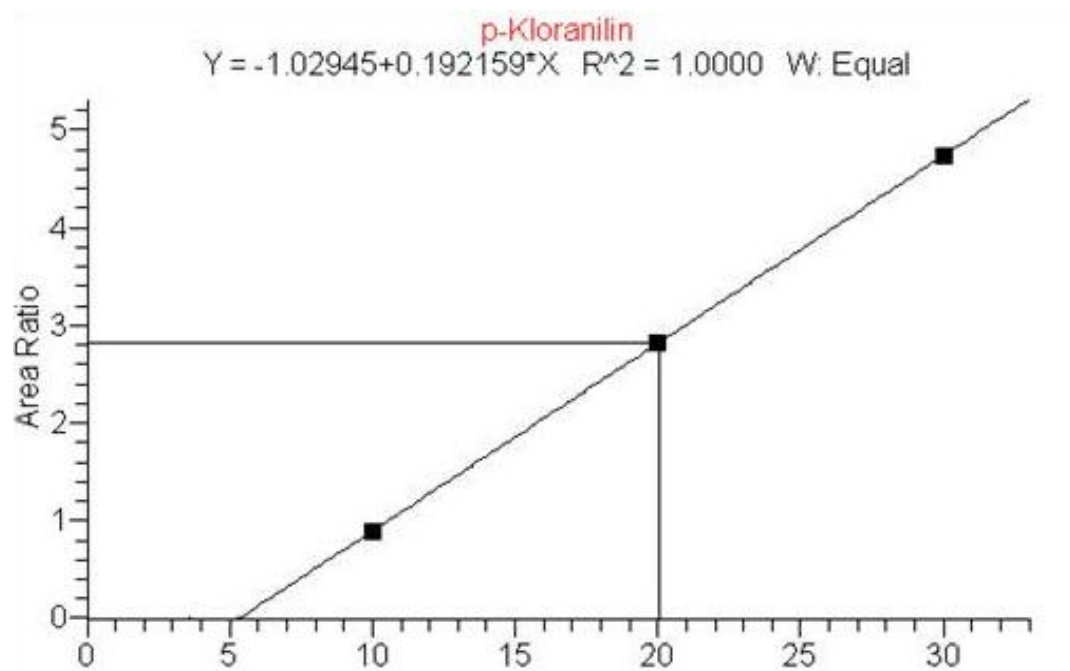
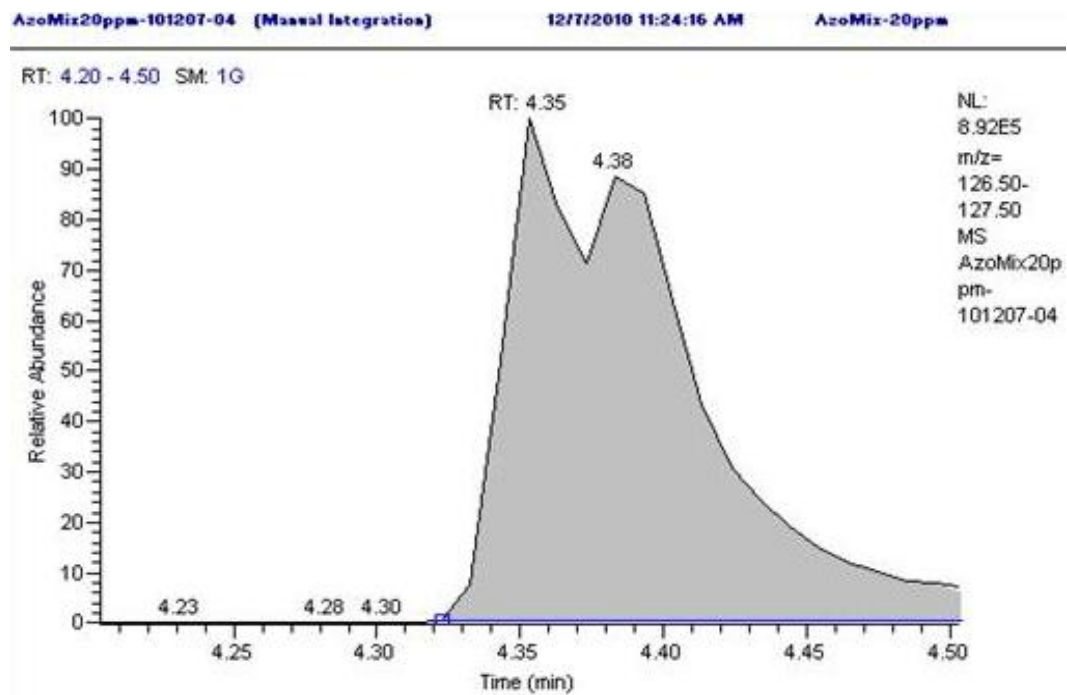
o-Anisidine(2-Metoksibenzenamin)

$$Y = -0.0220816 + 0.050758 \cdot X \quad R^2 = 0.9998 \quad W: \text{Equal}$$


3- Kloranilin



p- Kloranilin



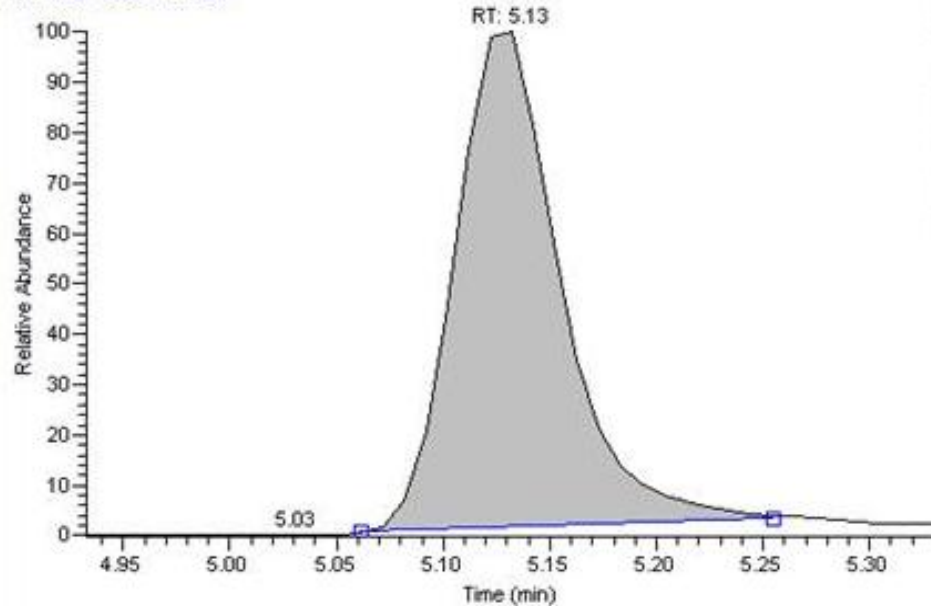
p-Kresidin (2- Metoksi-5-menilanilin)

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

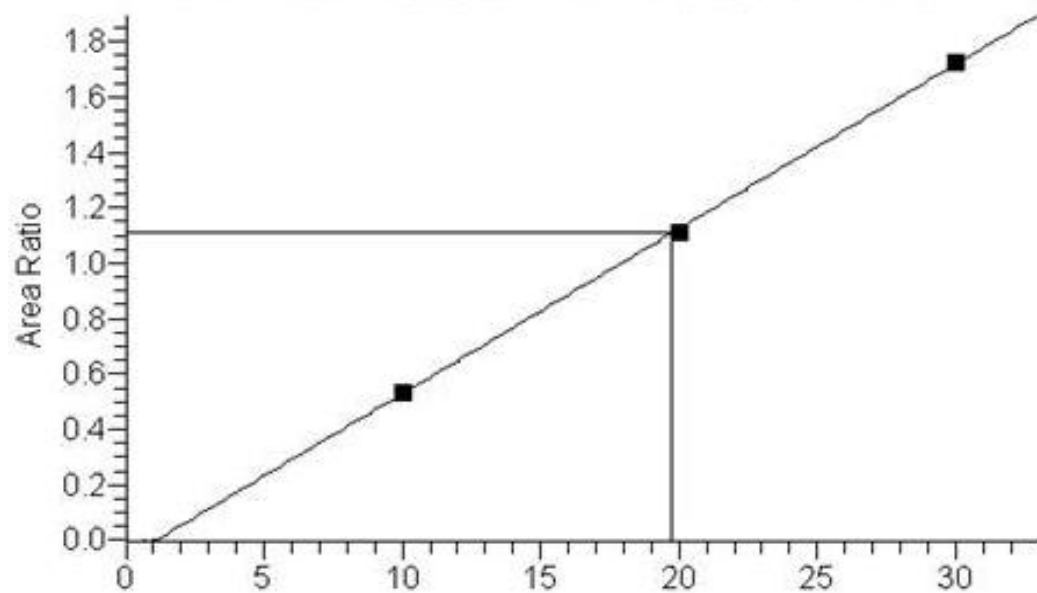
RT: 4.93 - 5.33 SM: 9G



NL:
4.62E5
m/z=
121.50-
122.50
MS
AzoMix20p
pm-
101207-04

p-Kresidin(2-Metoksi-5-metilanilin)

$Y = -0.0658871 + 0.0594075 \cdot X$ $R^2 = 0.9996$ W: Equal



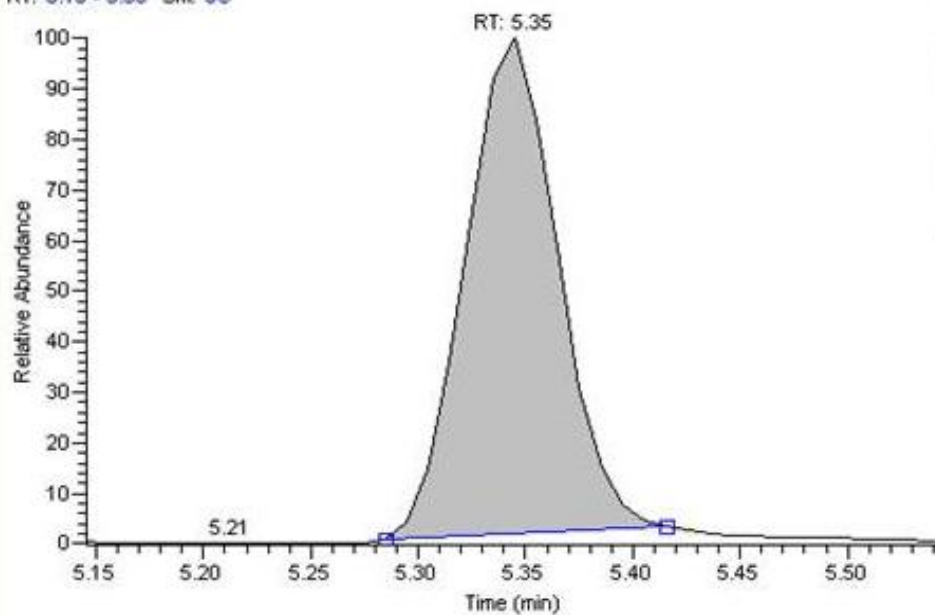
2,4,5- Trimetilanilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

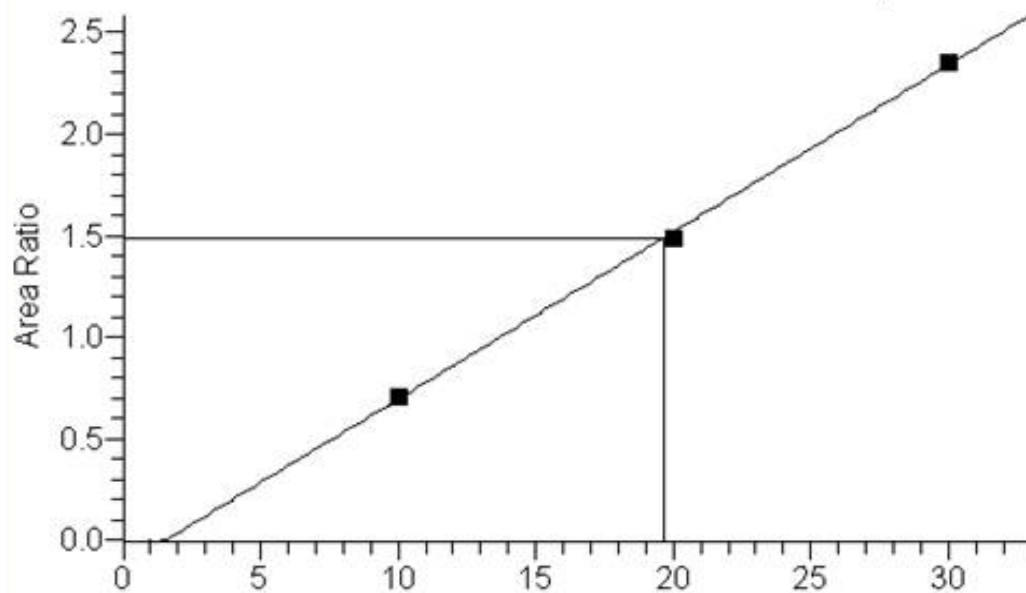
RT: 5.15 - 5.55 SM: 9G



NL:
7.12E5
m/z=
119.50-
120.50 MS
ICIS
AzoMix20pp
m-101207-
04

2,4,5-Trimetilanilin

$$Y = -0.126858 + 0.0821671 \cdot X \quad R^2 = 0.9992 \quad W: \text{Equal}$$



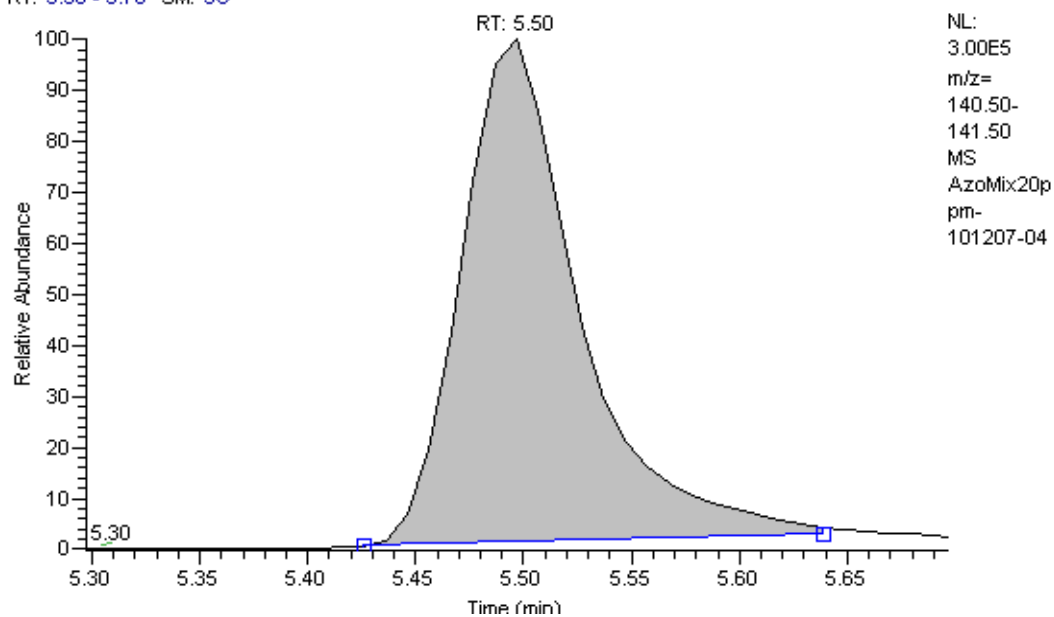
4-Kloro-o-Toluidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

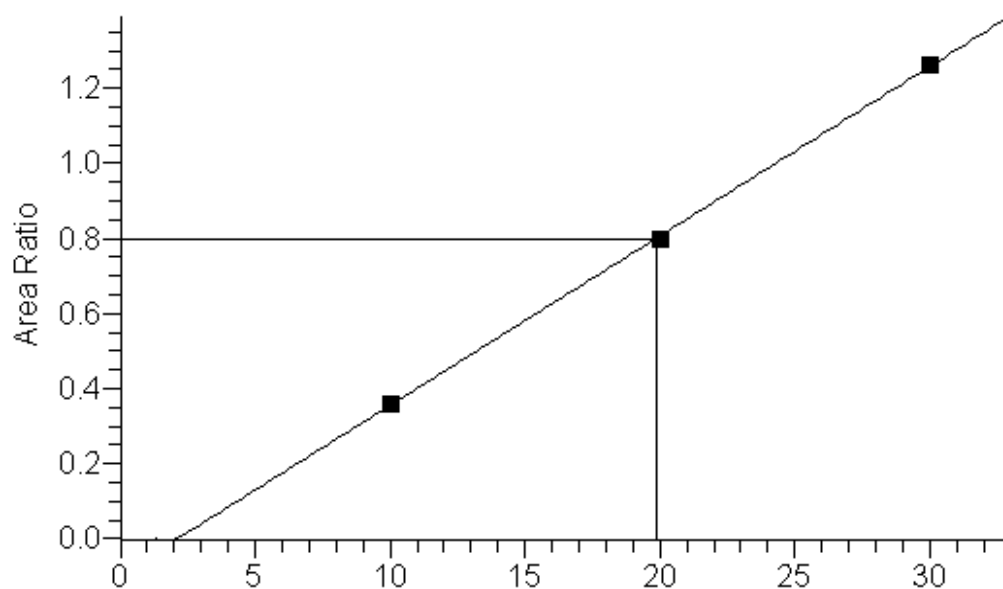
AzoMix-20ppm

RT: 5.30 - 5.70 SM: 9G



4-Kloro-o-Toluidin

$$Y = -0.0952826 + 0.0450866 \cdot X \quad R^2 = 0.9999 \quad W: \text{Equal}$$



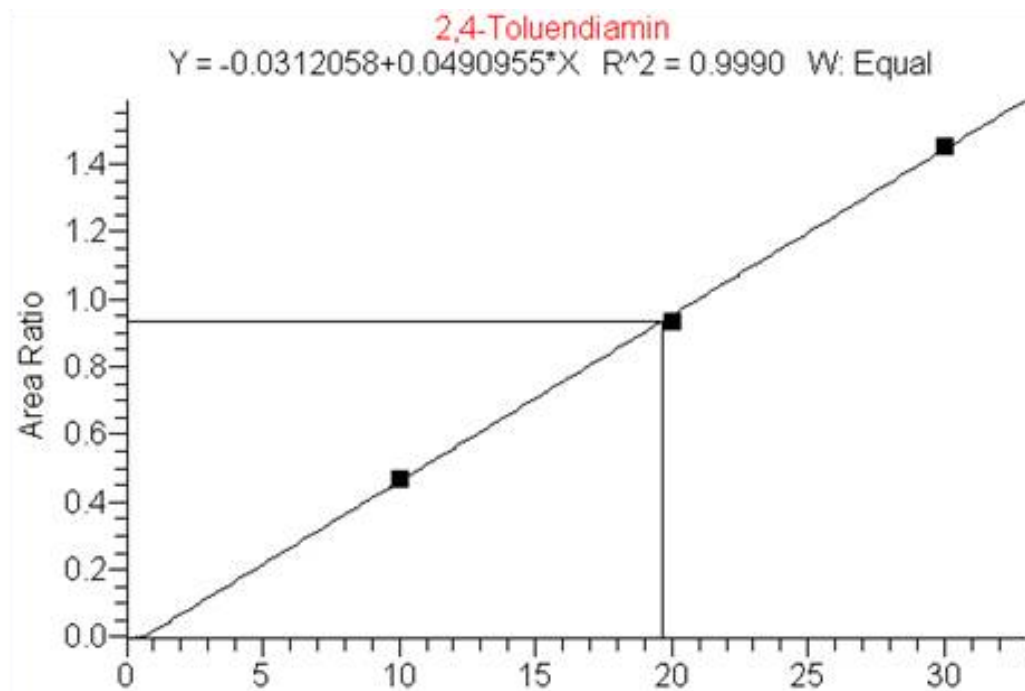
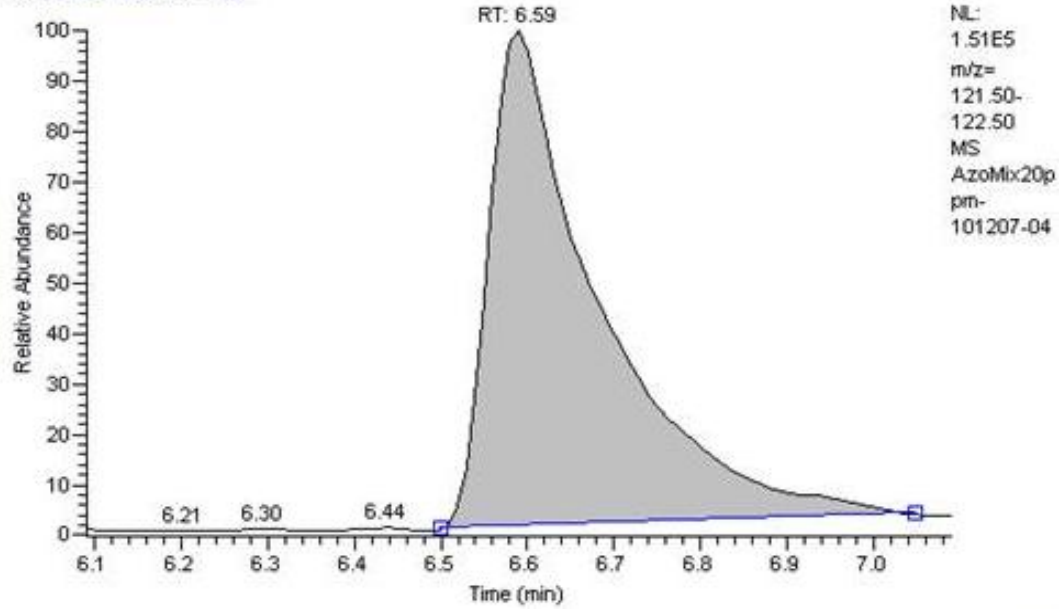
2,4- Toluendiamin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

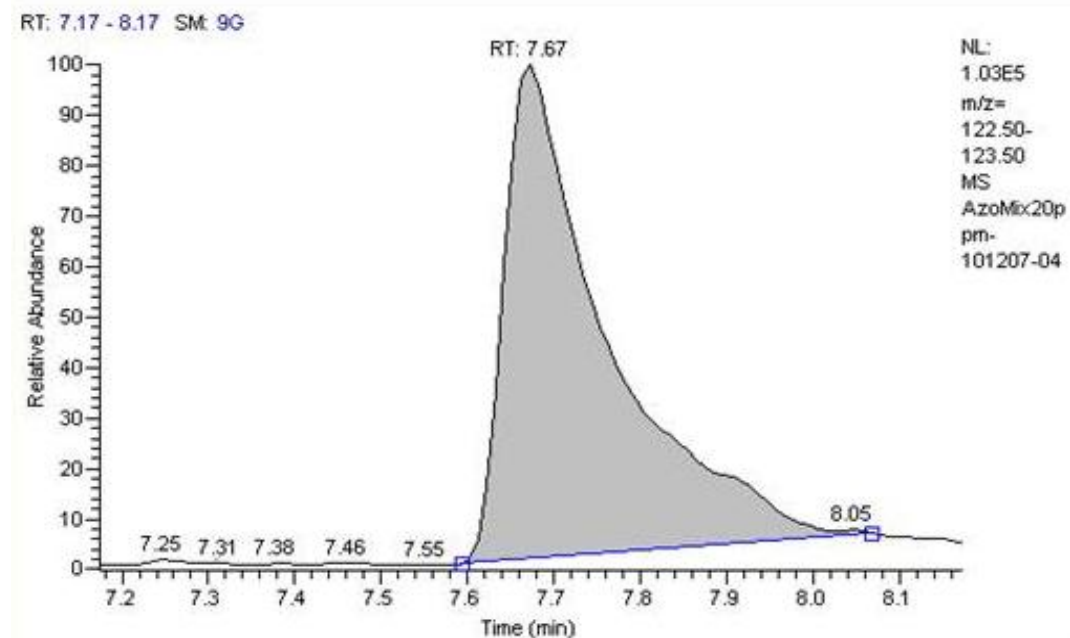
AzoMix-20ppm

RT: 6.09 - 7.09 SM: 11G



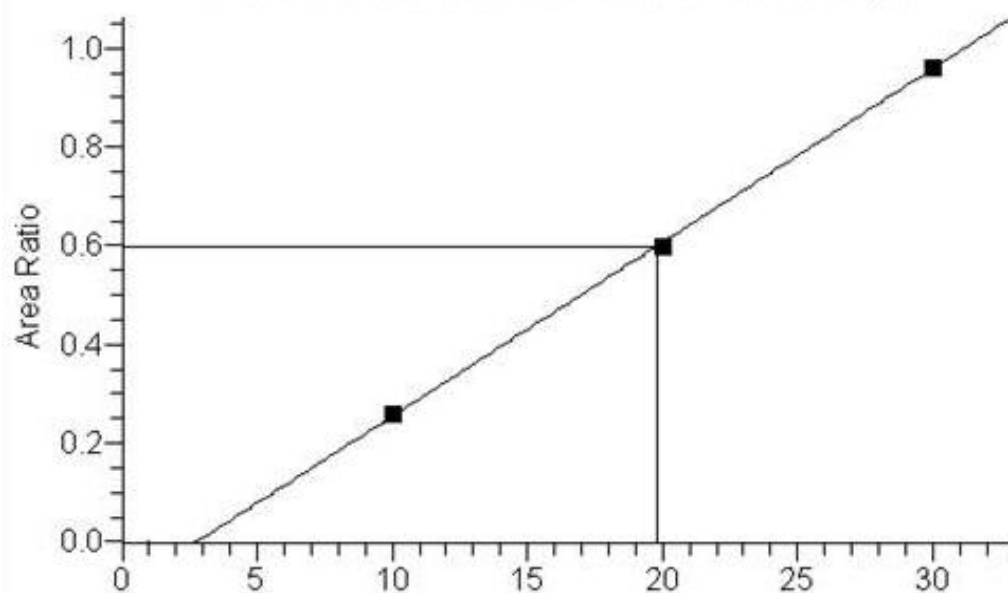
2,4- Diaminoanisol (4- Metoksi – 1,3 benzendiami)

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration) 12/7/2010 11:24:16 AM AzoMix-20ppm



2,4-Diaminoanisol(4-Metoksi-1,3-benzendiami)

$Y = -0.0977308 + 0.0351845 \cdot X$ $R^2 = 0.9996$ W: Equal



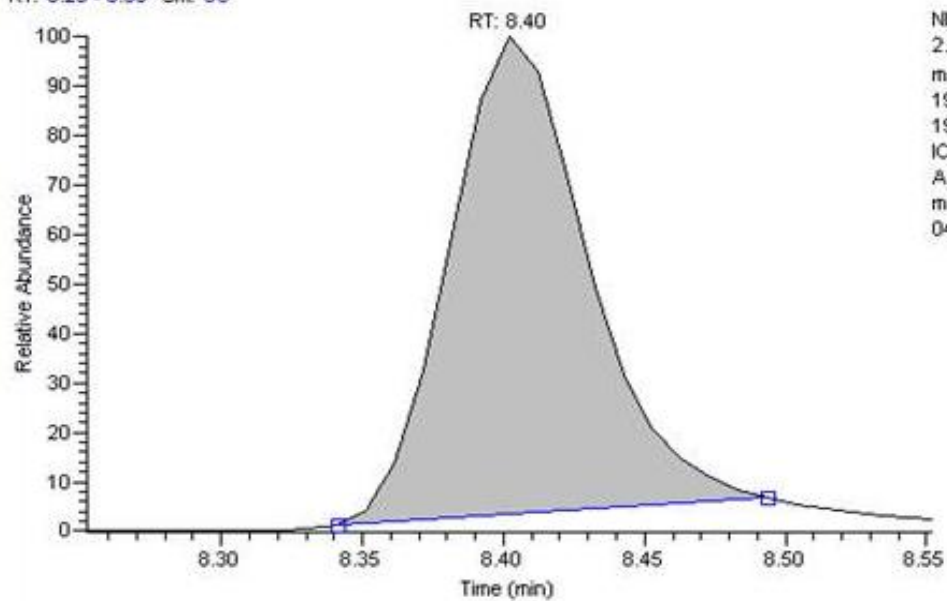
2,4,5 - Trikloranilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

12/7/2010 11:24:16 AM

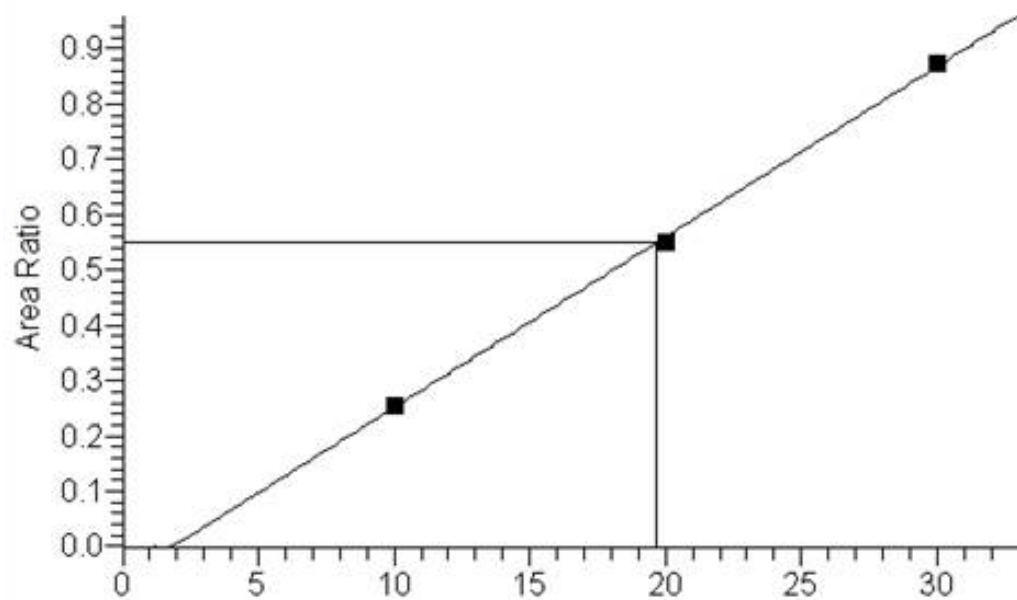
AzoMix-20ppm

RT: 8.25 - 8.55 SM: 9G



2,4,5-Trikloranilin

$$Y = -0.0573473 + 0.0308136 \cdot X \quad R^2 = 0.9993 \quad W: \text{Equal}$$



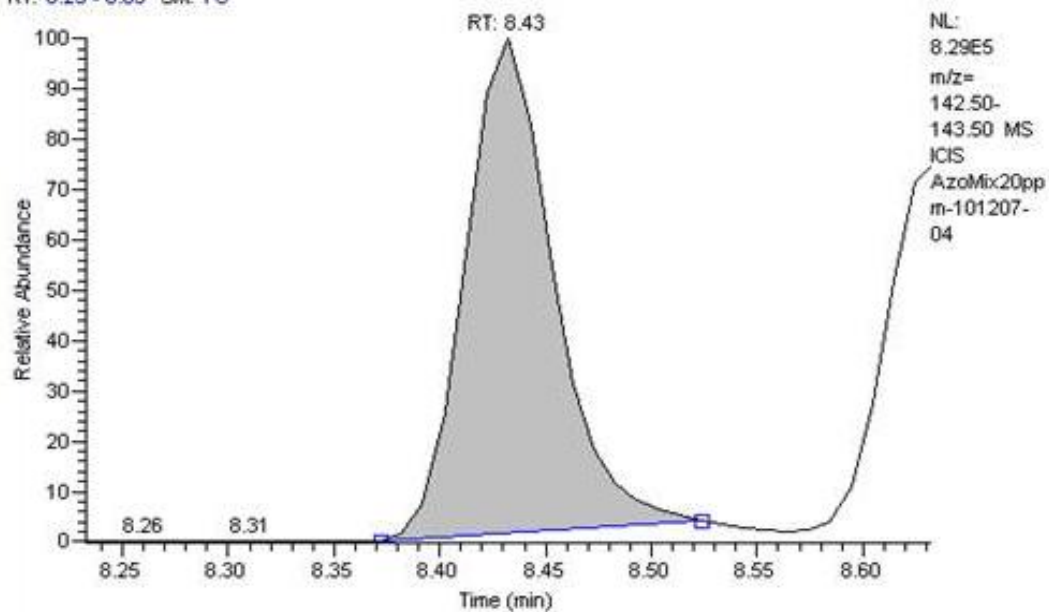
1-Naftilamin

AzoMix20ppm-101207-04 (Method Settings)

12/7/2010 11:24:16 AM

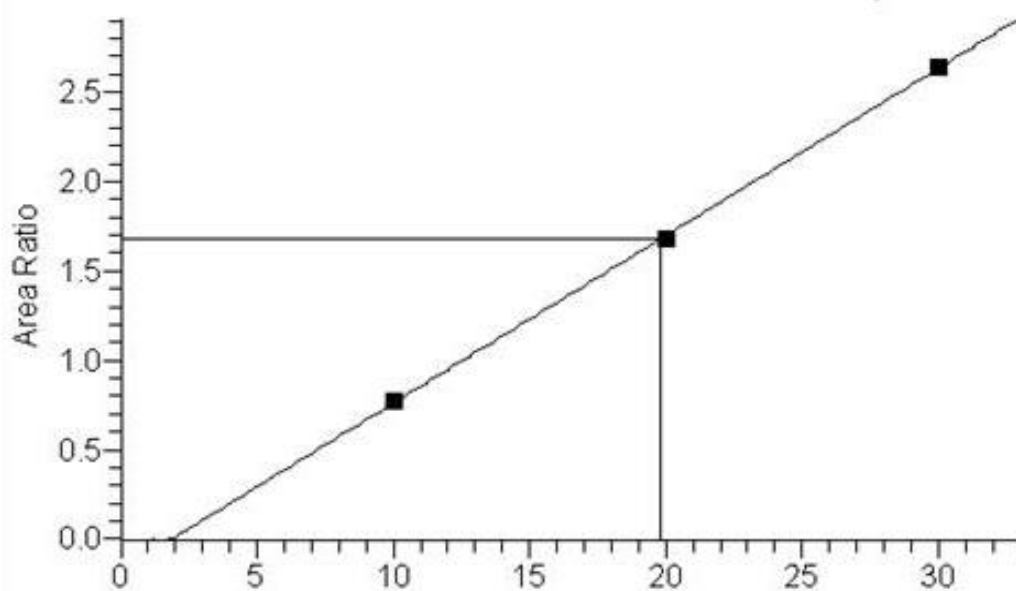
AzoMix-20ppm

RT: 8.23 - 8.63 SM: 7G



1-Naftilamin

$$Y = -0.175488 + 0.0935474 \cdot X \quad R^2 = 0.9997 \quad W: \text{Equal}$$



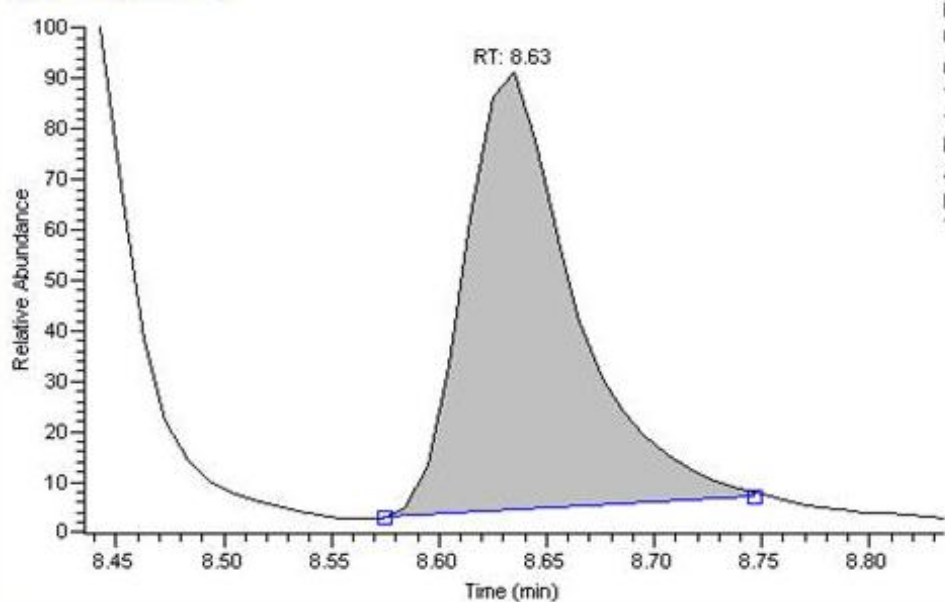
2-Naftilamin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

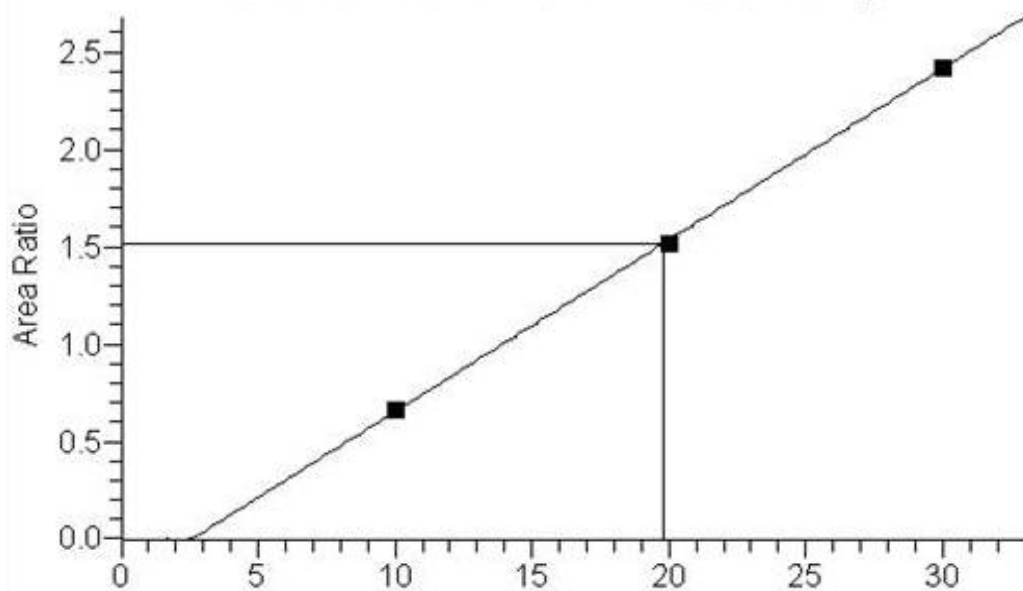
RT: 8.43 - 8.83 SM: 7G



NL:
6.89E5
m/z=
142.50-
143.50
MS
AzoMix20p
pm-
101207-04

2-Naftilamin

$$Y = -0.228896 + 0.088058 \cdot X \quad R^2 = 0.9998 \quad W: \text{Equal}$$



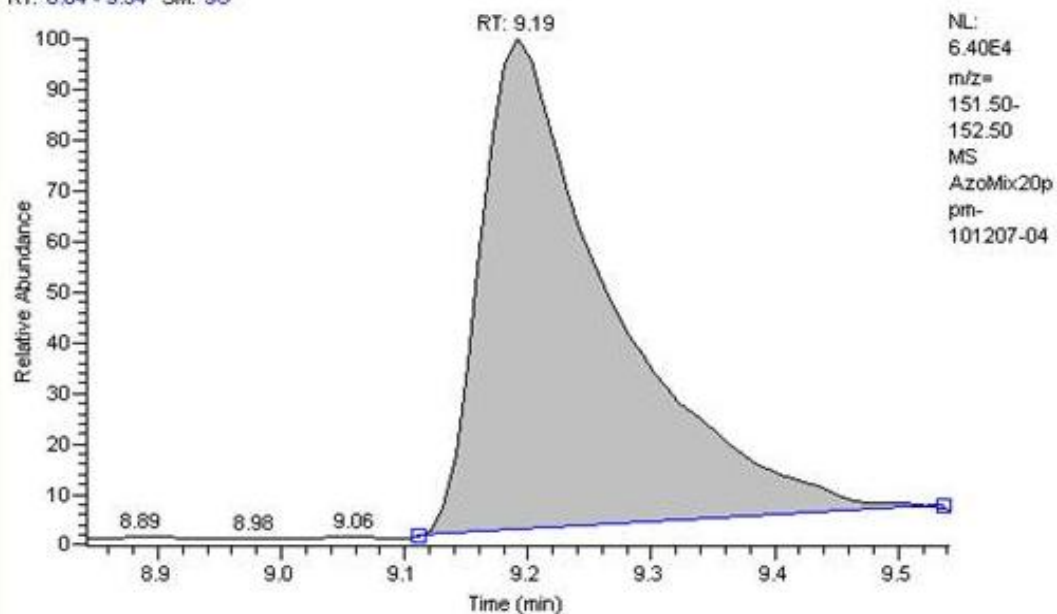
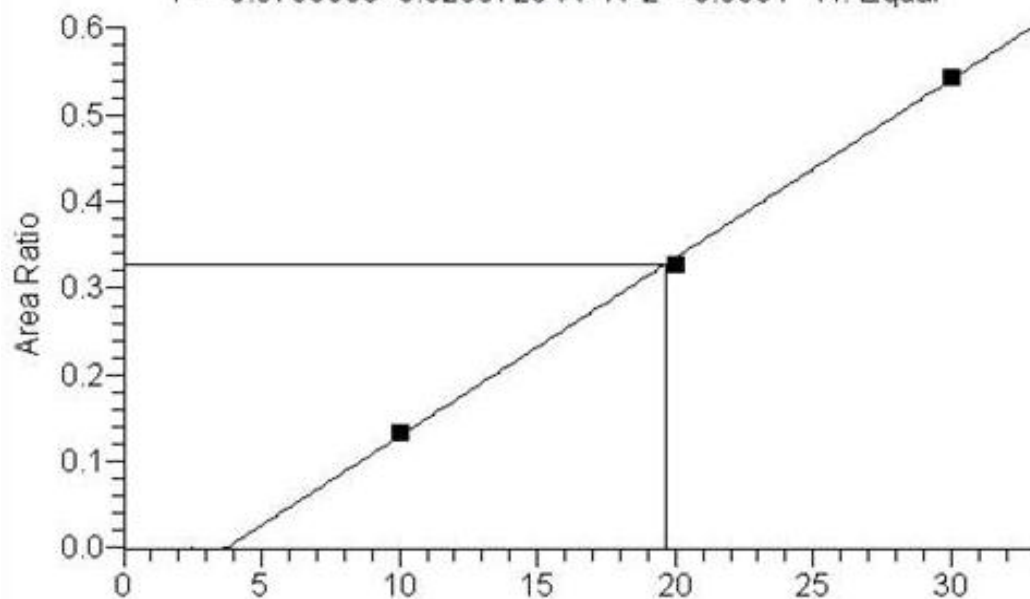
5-Nitro-o-Toluidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

RT: 8.84 - 9.54 SM: 9G

**5-Nitro-o-Toluidin** $Y = -0.0768566 + 0.0205728 \cdot X$ $R^2 = 0.9991$ W: Equal

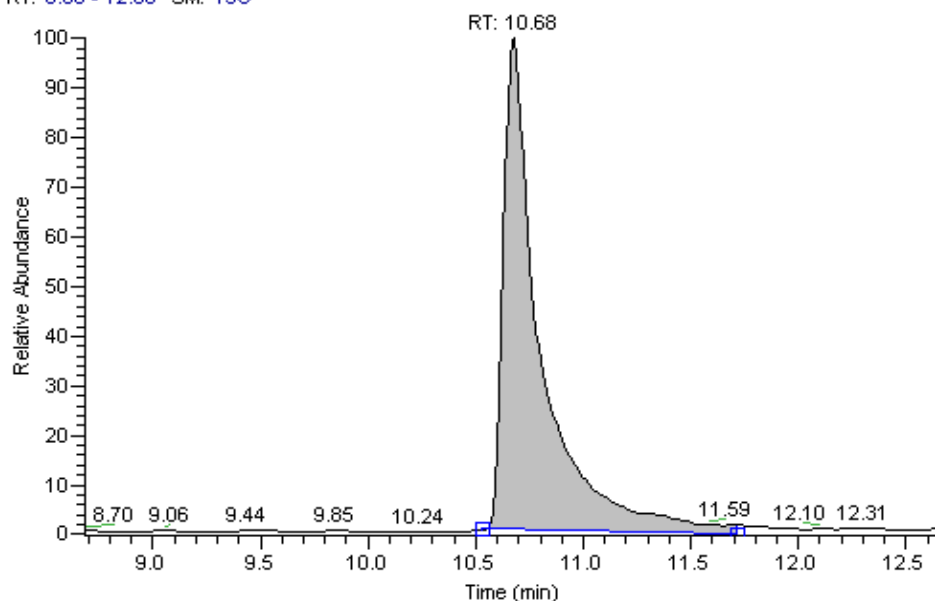
4-Aminoquinaldine

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

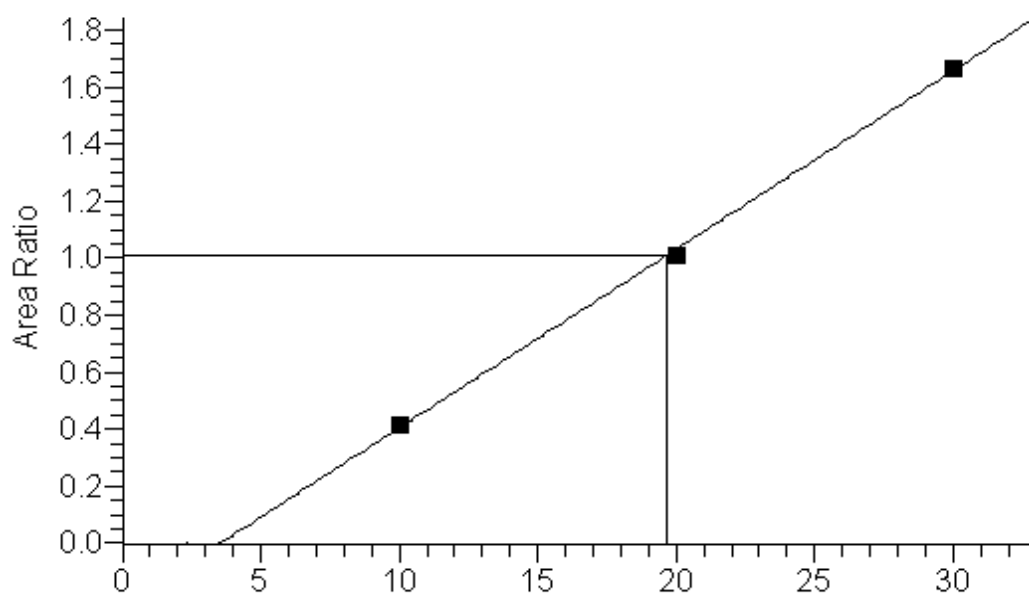
RT: 8.68 - 12.68 SM: 15G



NL:
1.18E5
m/z=
157.50-
158.50
MS
AzoMix20p
pm-
101207-04

4-Aminoquinaldine

$$Y = -0.221674 + 0.0625834 * X \quad R^2 = 0.9991 \quad W: \text{Equal}$$



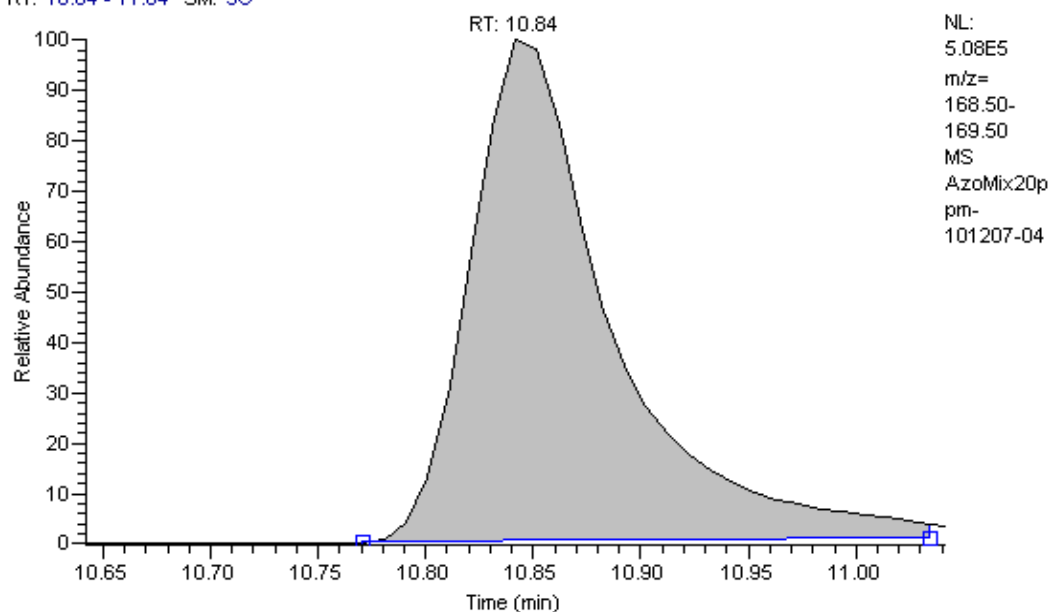
4-Aminodifenil

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

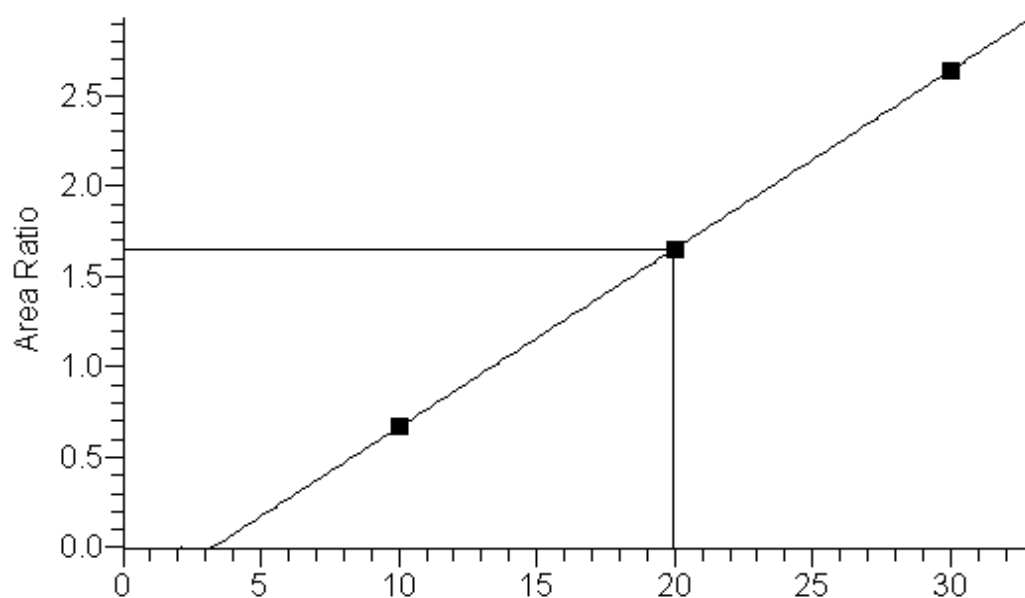
AzoMix-20ppm

RT: 10.64 - 11.04 SM: 9G



4-Aminodifenil

$$Y = -0.32188 + 0.0986483 * X \quad R^2 = 1.0000 \quad W: \text{Equal}$$



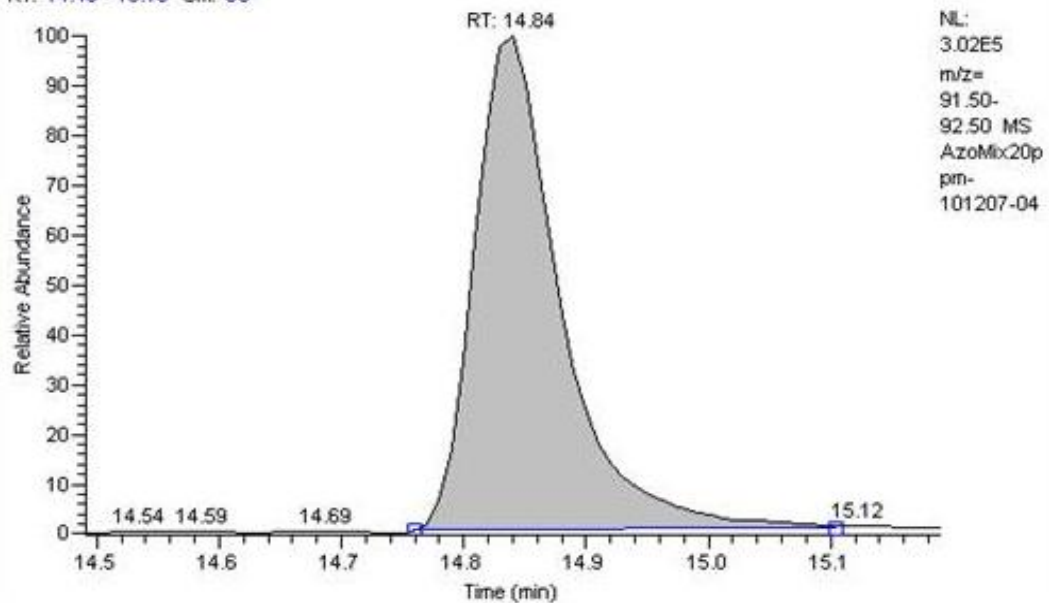
p-Aminoazobenzen

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

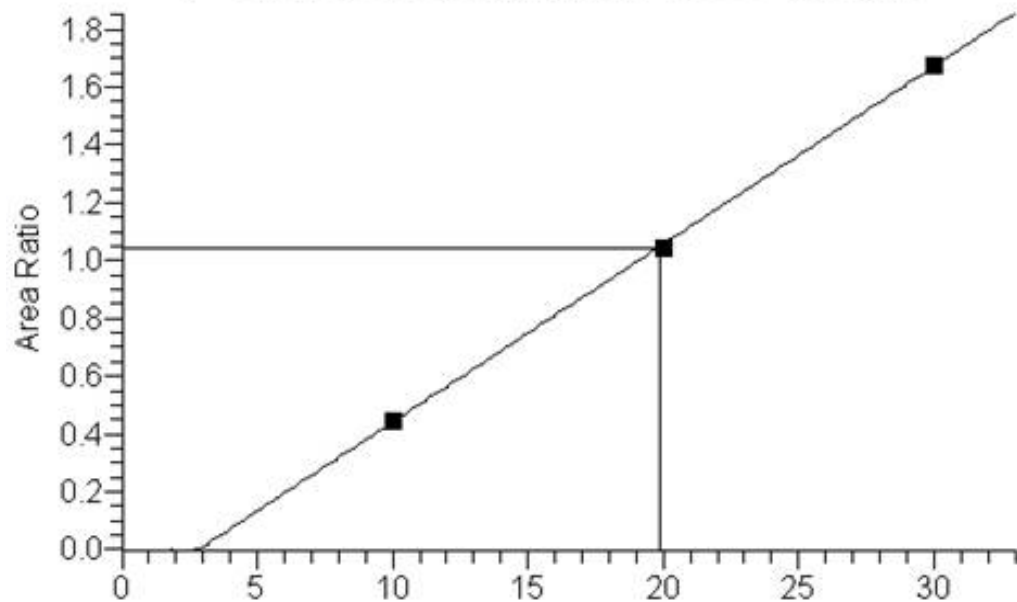
AzoMix-20ppm

RT: 14.49 - 15.19 SM: 9G



p-Aminoazobenzen

$$Y = -0.174948 + 0.0615222 \cdot X \quad R^2 = 0.9998 \quad W: \text{Equal}$$



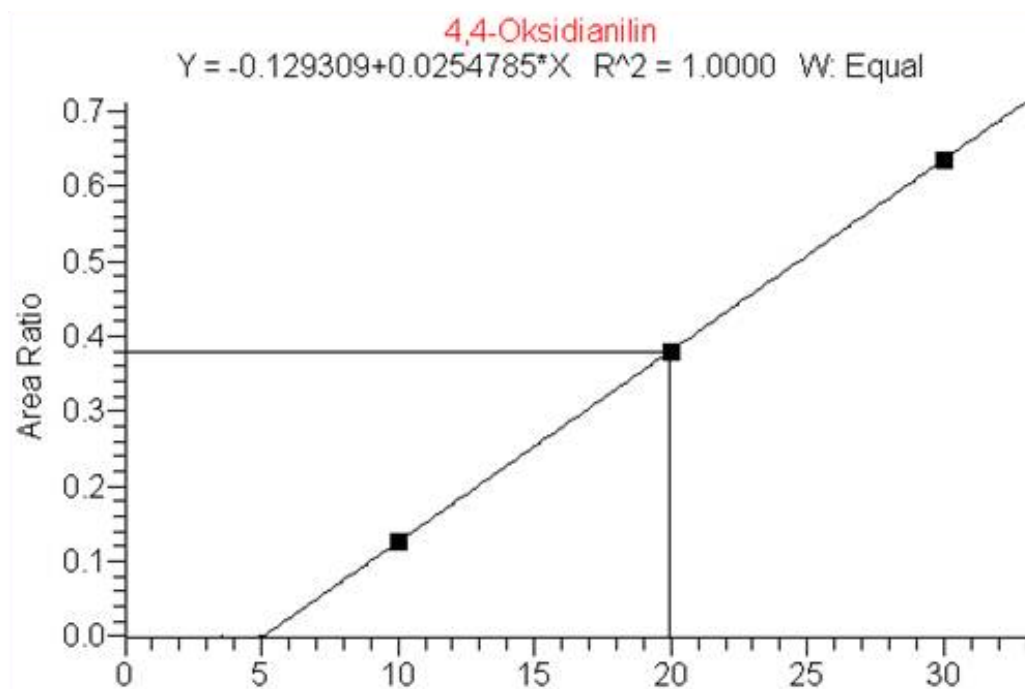
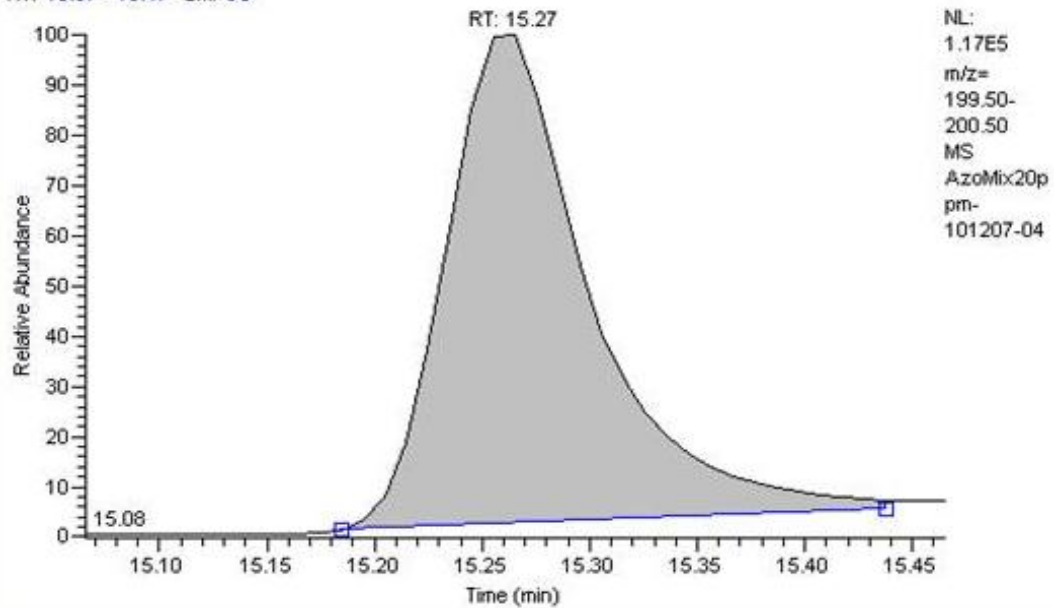
4,4-Oksidianilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

RT: 15.07 - 15.47 SM: 9G



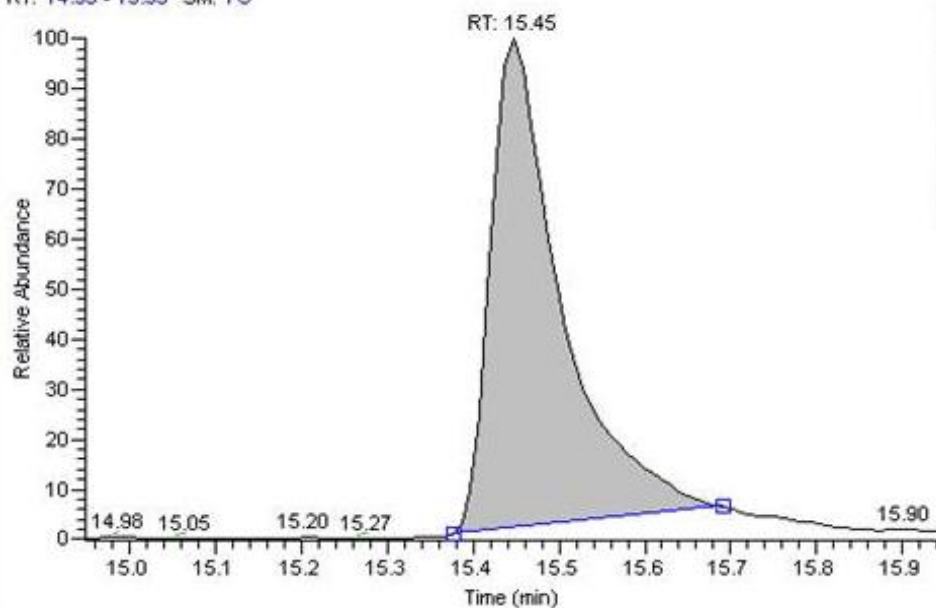
Benzidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

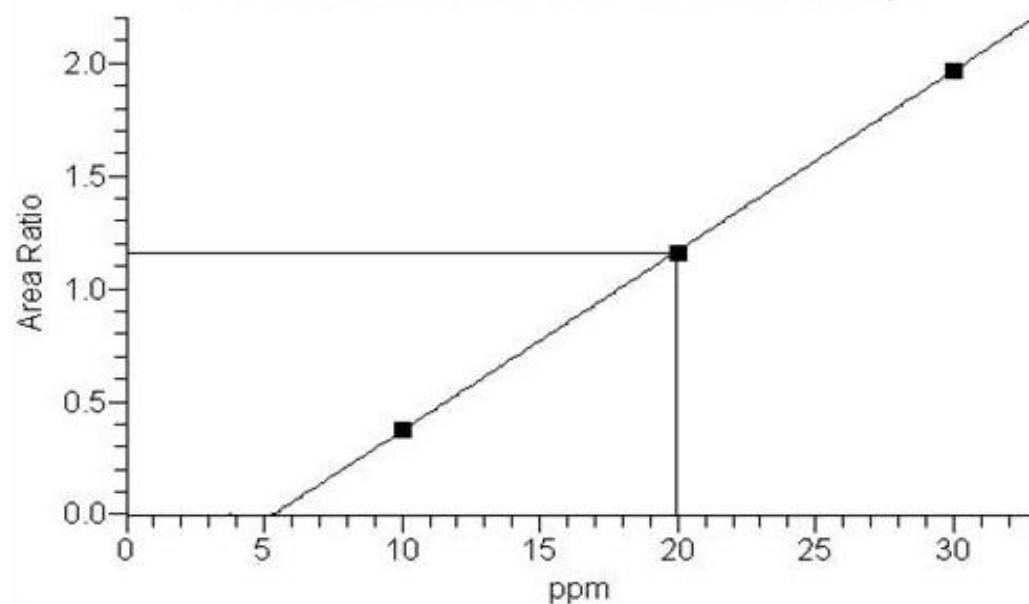
RT: 14.95 - 15.95 SM: 7G



NL:
2.93E5
m/z=
183.50-
184.50
MS
AzoMix20p
pm-
101207-04

Benzidin

$$Y = -0.426739 + 0.0797247 \cdot X \quad R^2 = 1.0000 \quad W: \text{Equal}$$



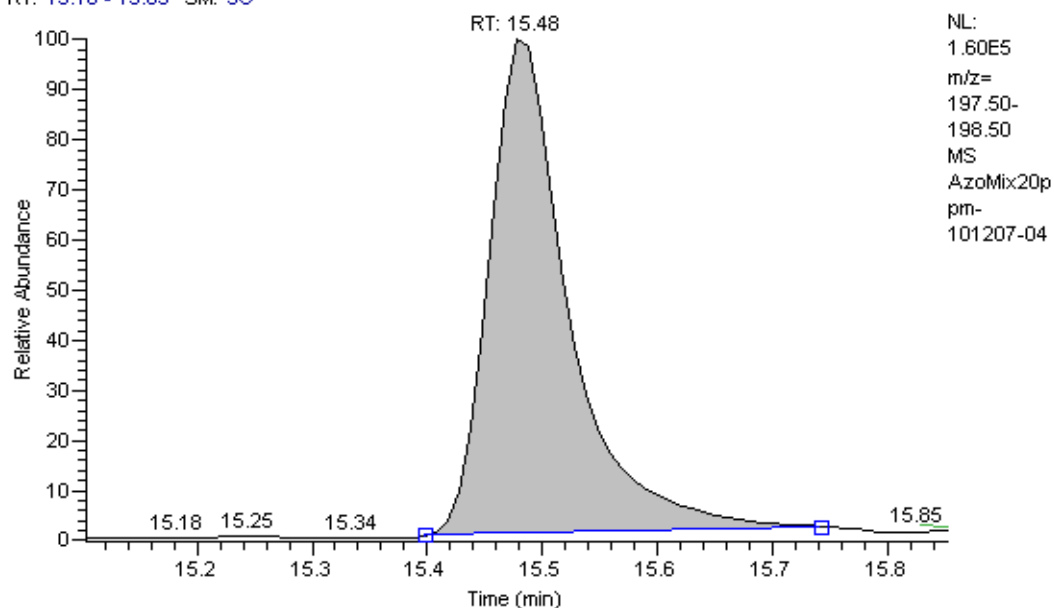
4,4-Metilendianilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

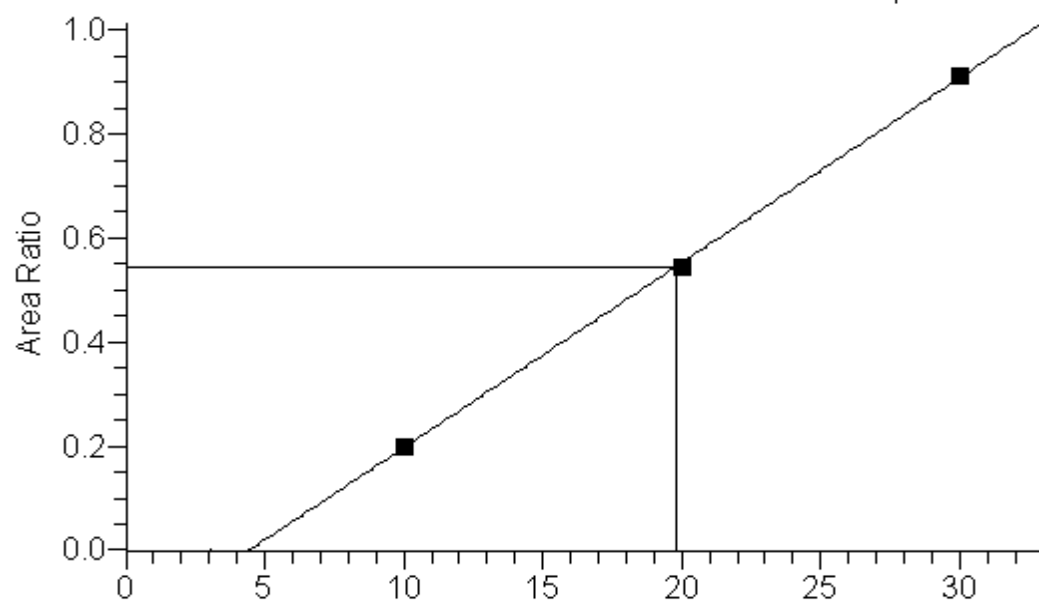
AzoMix-20ppm

RT: 15.10 - 15.85 SM: 9G



4,4-Metilendianilin

$$Y = -0.158641 + 0.0355249 \cdot X \quad R^2 = 0.9998 \quad W: \text{Equal}$$



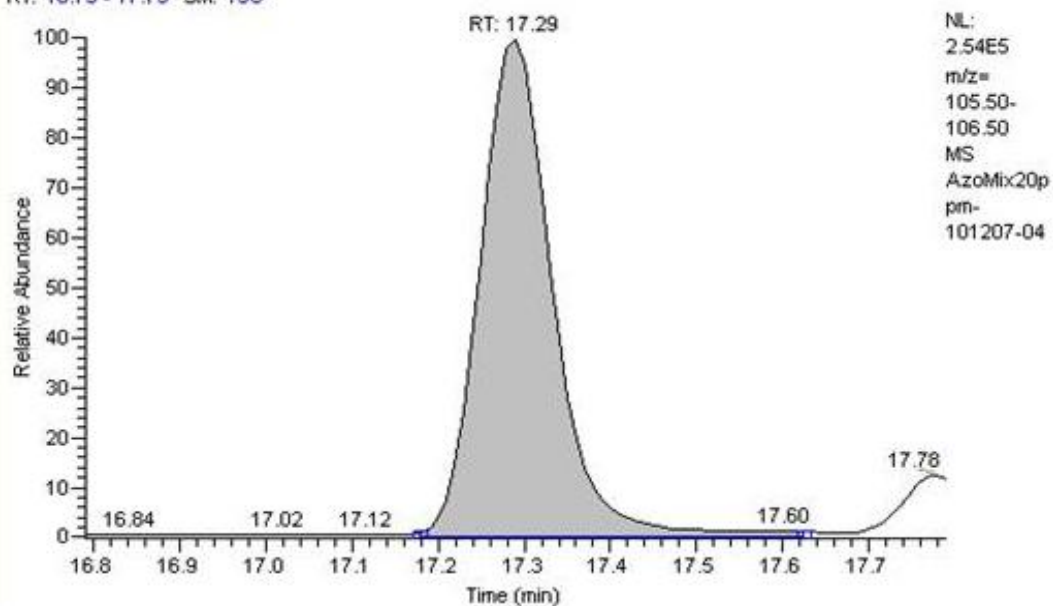
o-Aminoazotoulen(2-Metil-4-benzenamin)

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

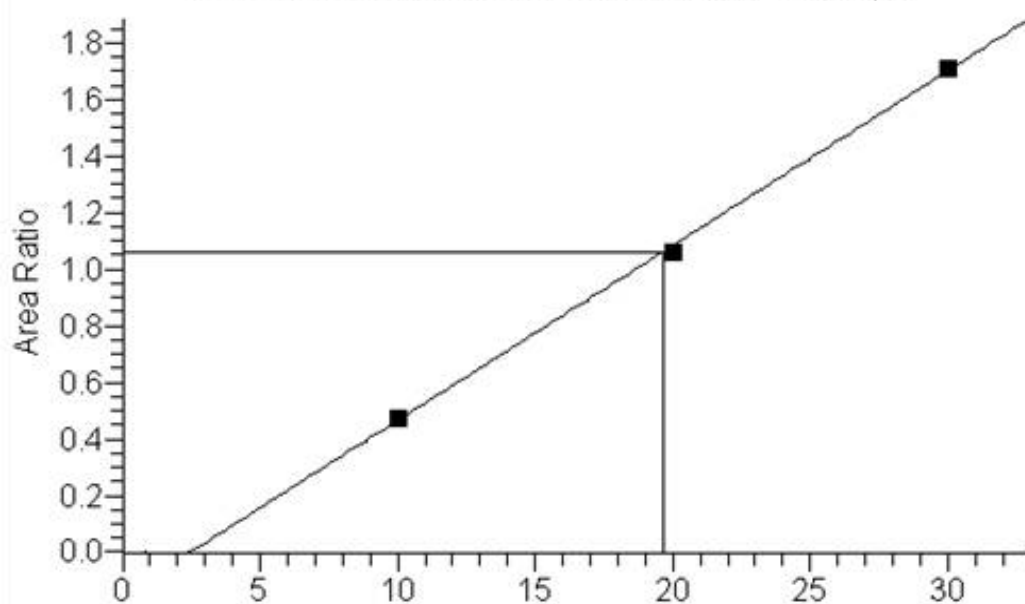
AzoMix-20ppm

RT: 16.79 - 17.79 SM: 15G



o-Aminoazotoulen(2-Metil-4-benzenamin)

$$Y = -0.153119 + 0.061759 \cdot X \quad R^2 = 0.9992 \quad W: \text{Equal}$$



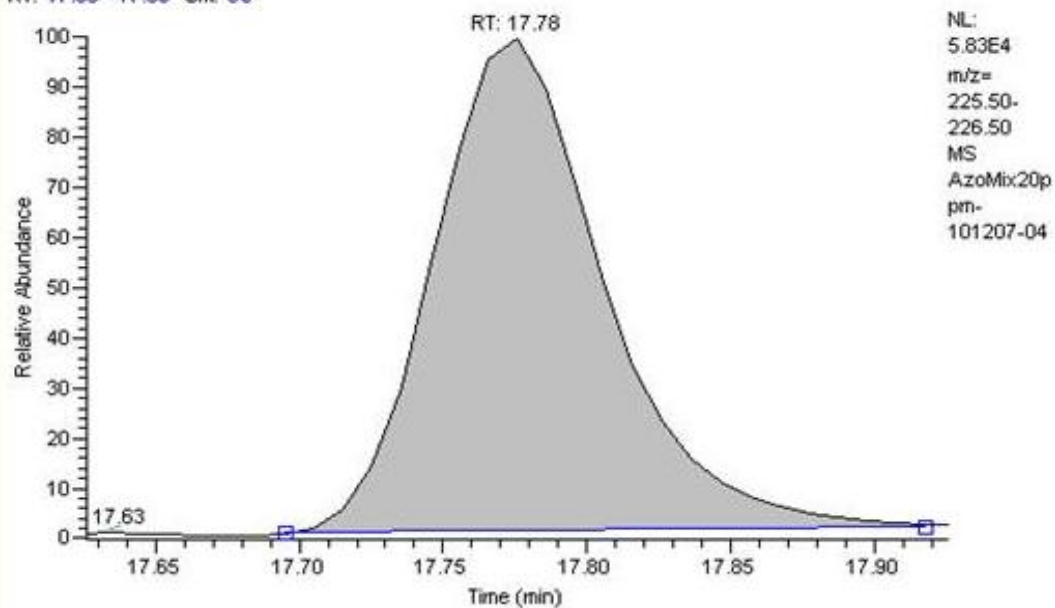
4,4-Metilendi-o-toluidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

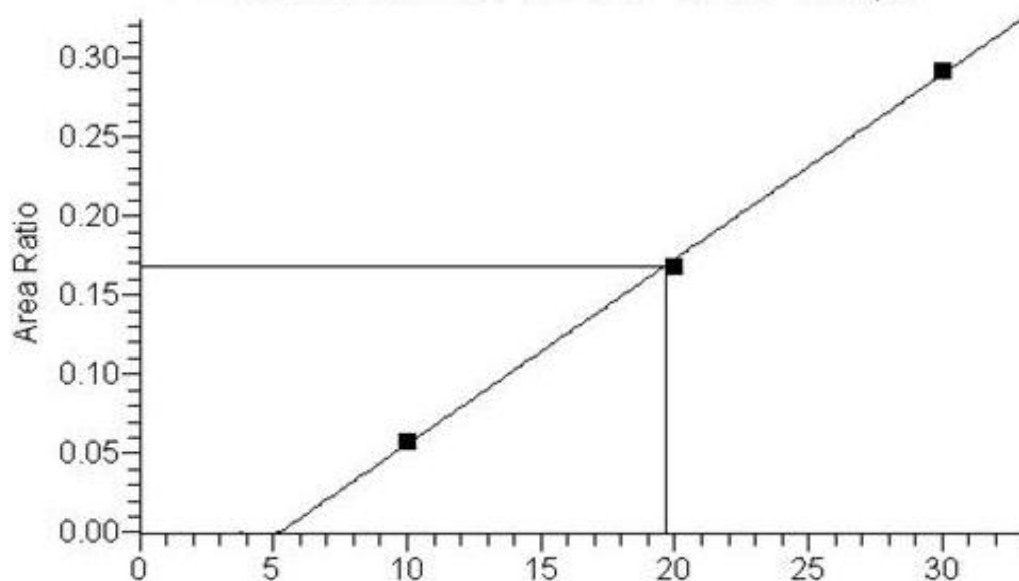
AzoMix-20ppm

RT: 17.63 - 17.93 SM: 9G



4,4-Metilendi-o-toluidin

$$Y = -0.061077 + 0.0116774 \cdot X \quad R^2 = 0.9992 \quad W: \text{Equal}$$



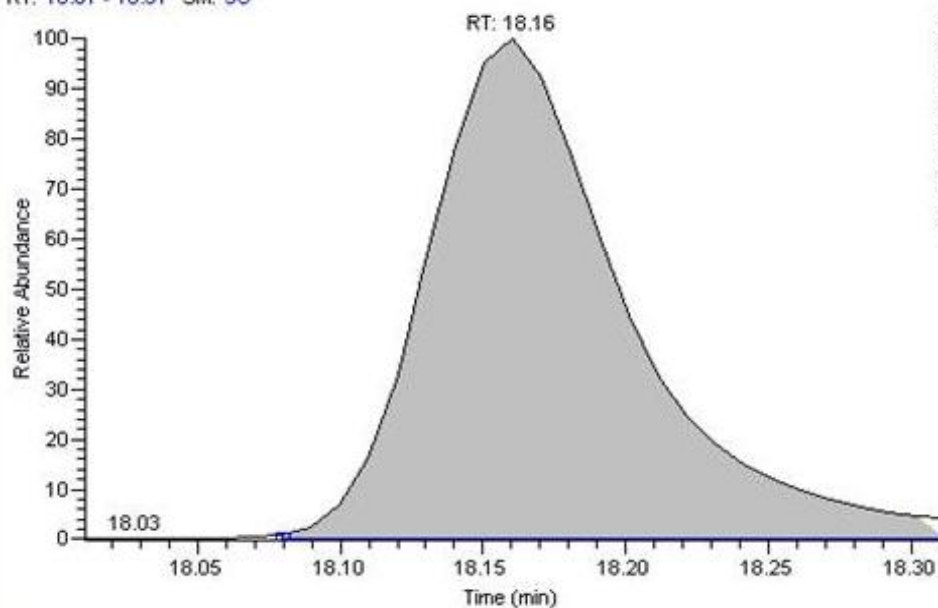
3,3-Dimetilbenzidin(o-Toldine)

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

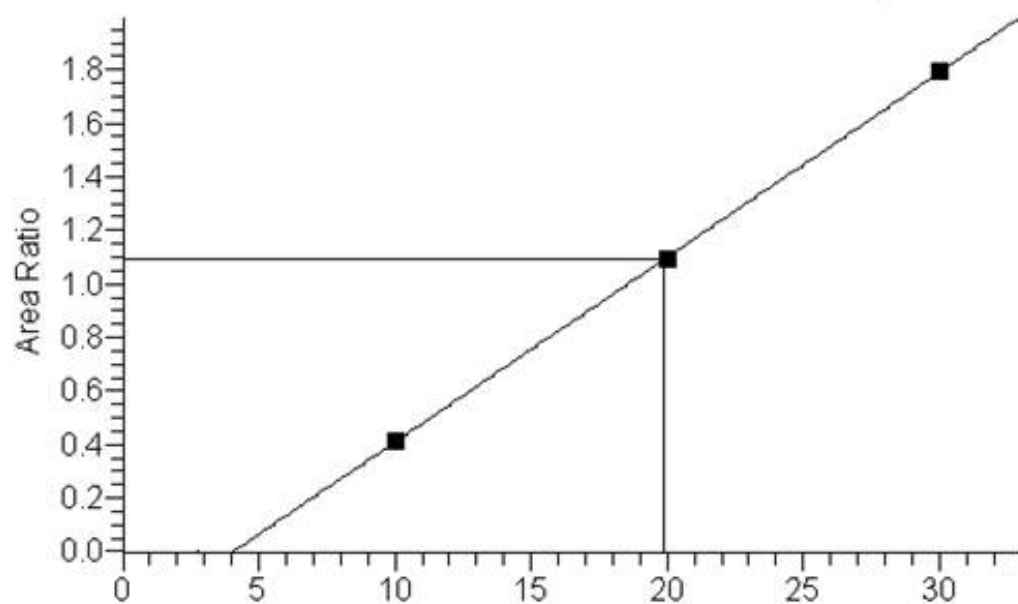
RT: 18.01 - 18.31 SM: 9G



NL:
3.15E5
m/z=
211.50-
212.50
MS
AzoMix20p
pm-
101207-04

3,3-Dimetilbenzidin(o-Tolidine)

$$Y = -0.281443 + 0.0689864 \cdot X \quad R^2 = 0.9999 \quad W: \text{Equal}$$



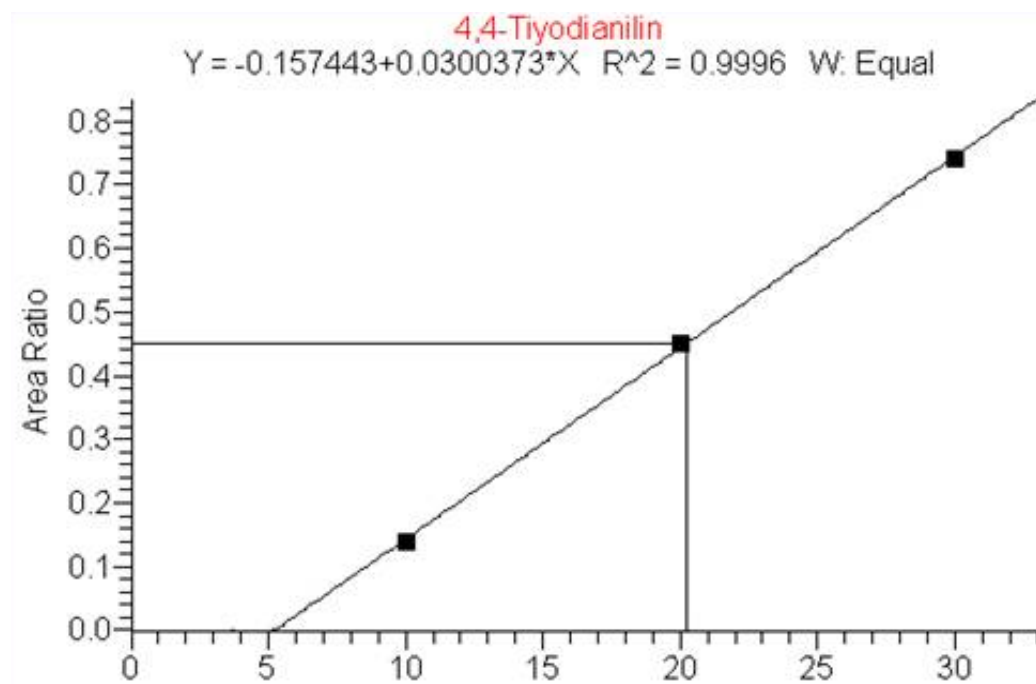
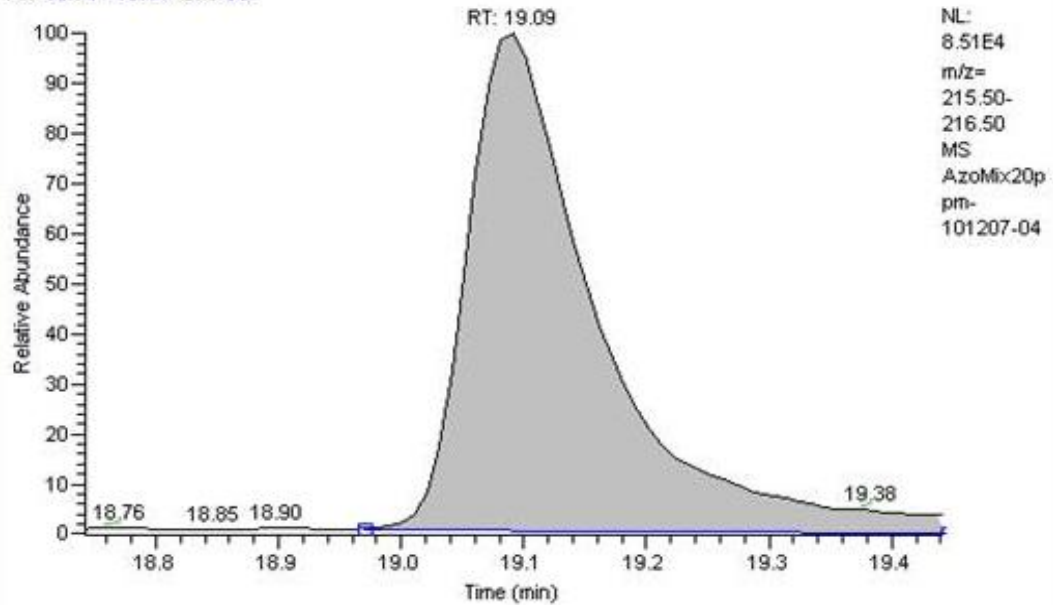
4,4-Tiyodianilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

RT: 18.74 - 19.44 SM: 9G



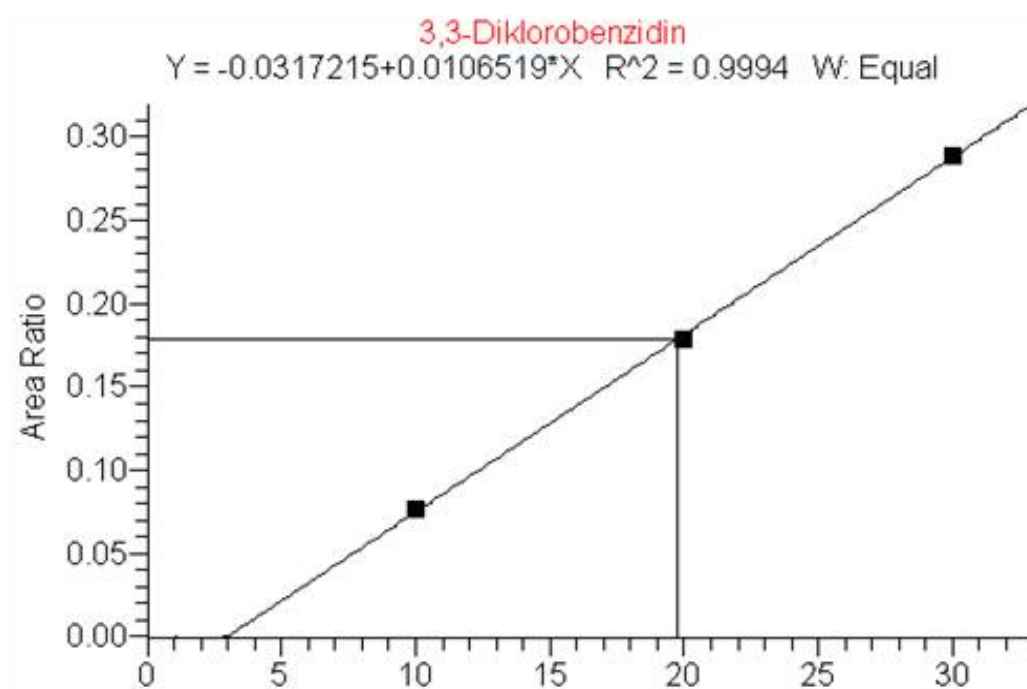
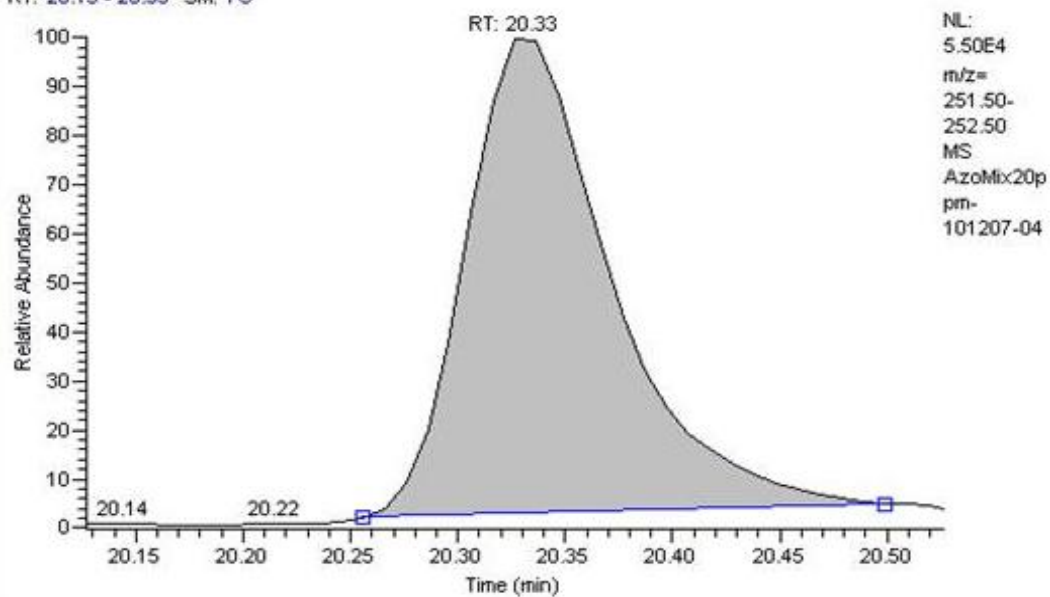
3,3-Diklorobenzidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

AzoMix-20ppm

RT: 20.13 - 20.53 SM: 7G



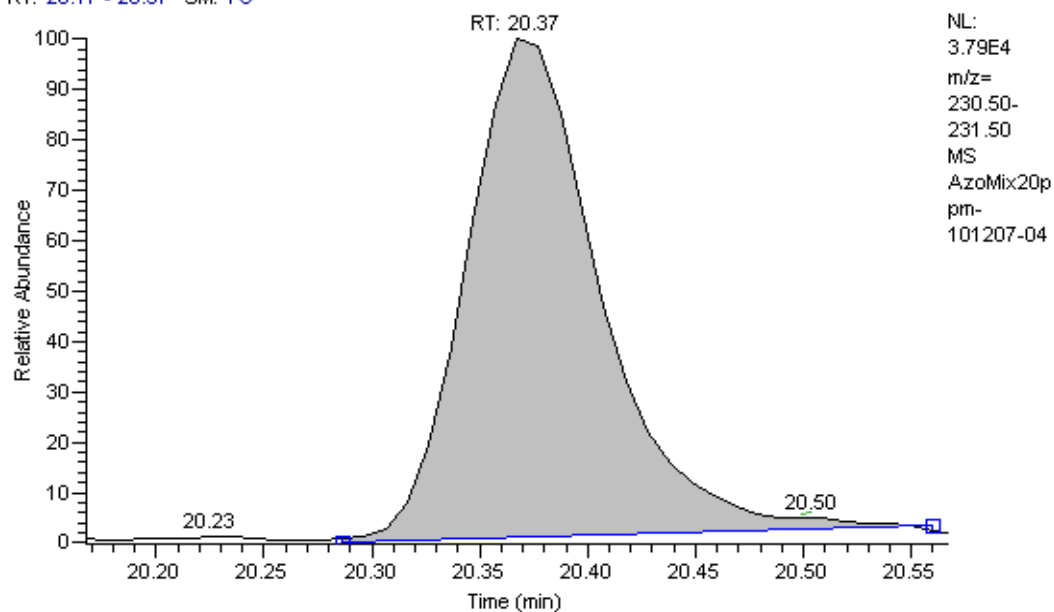
4.4-Metilen-bis-kloranilin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

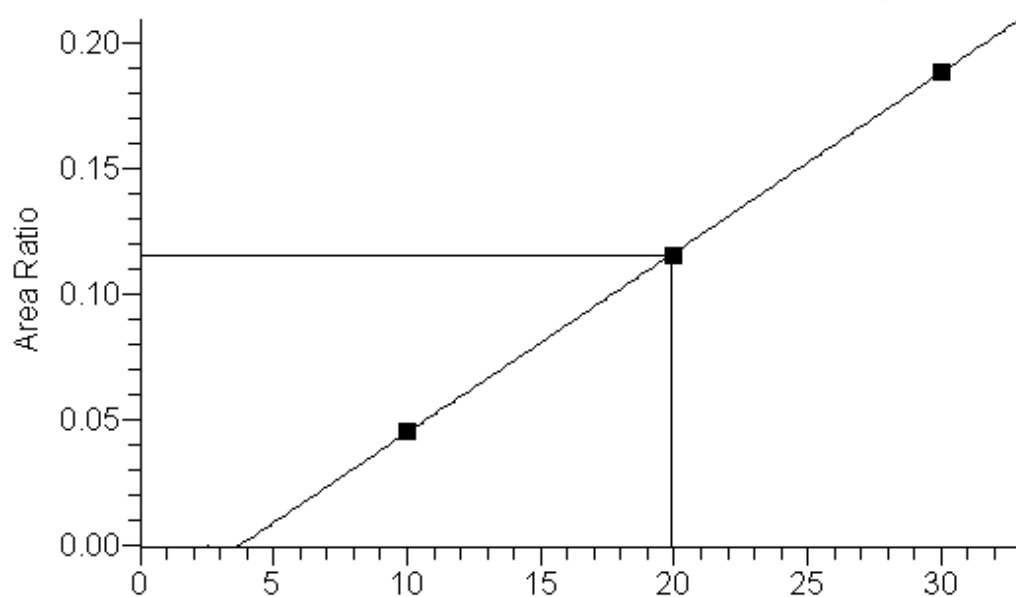
AzoMix-20ppm

RT: 20.17 - 20.57 SM: 7G



4.4-Metilen-bis-kloranilin

$$Y = -0.026554 + 0.00716198 * X \quad R^2 = 0.9999 \quad W: \text{Equal}$$



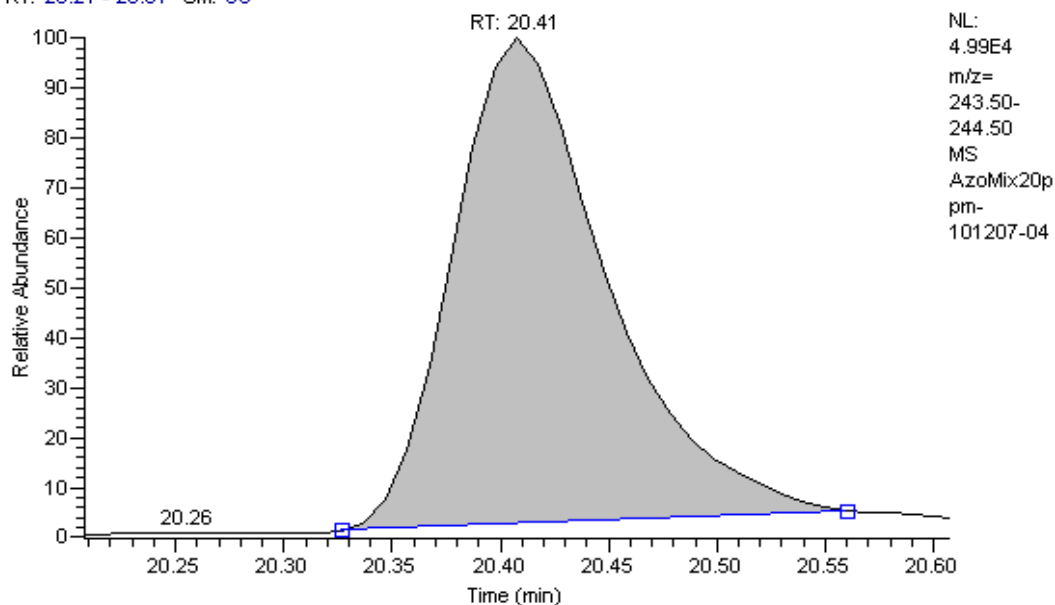
3,3-Dimetoksibenzidin

AzoMix20ppm-101207-04 (Manual Integration)

12/7/2010 11:24:16 AM

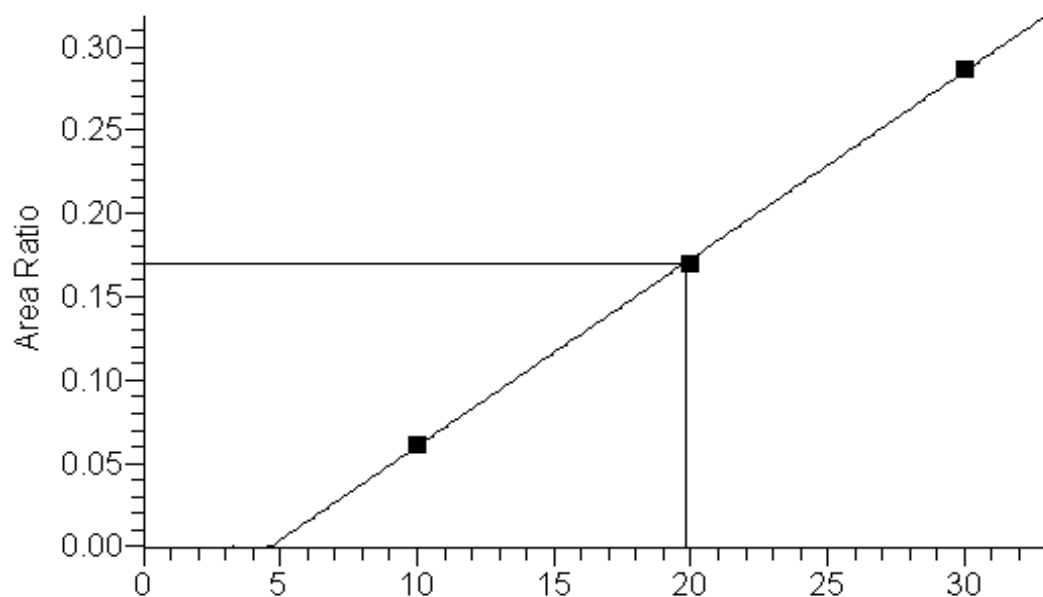
AzoMix-20ppm

RT: 20.21 - 20.61 SM: 9G



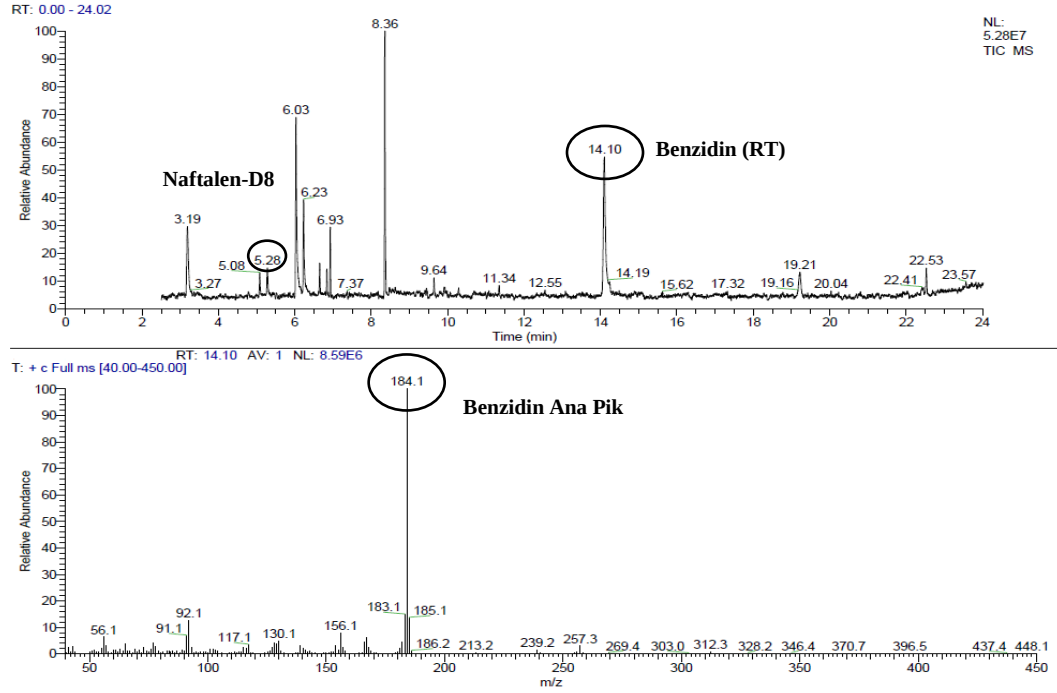
3,3-Dimetoksibenzidin

$$Y = -0.0523706 + 0.0112475 * X \quad R^2 = 0.9997 \quad W: \text{Equal}$$

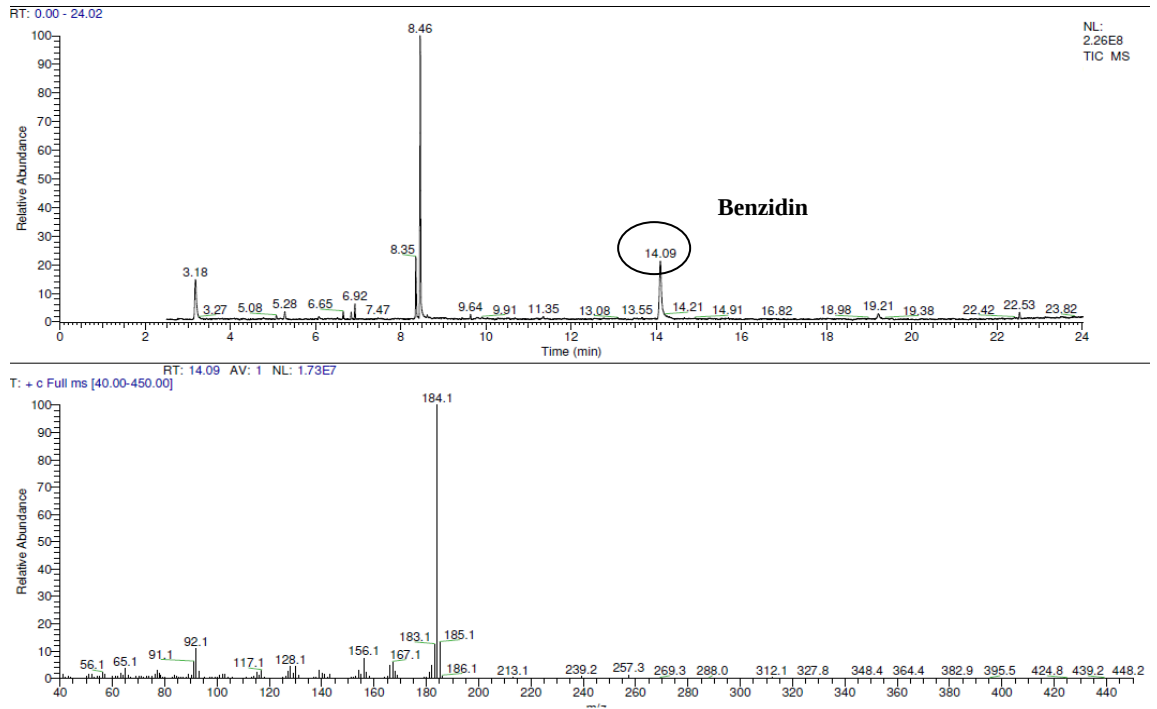


EK III Yasaklı Azo Boyar Madde İçeren Analiz Örneklerine Ait Spektrumlar

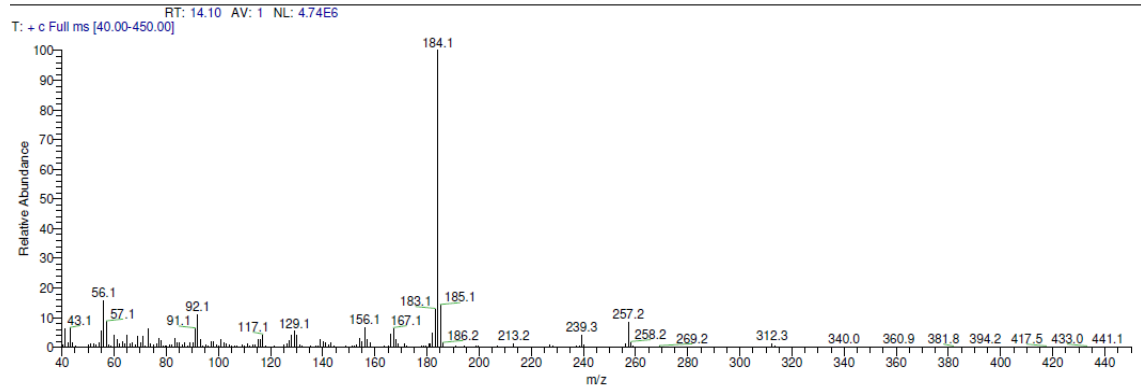
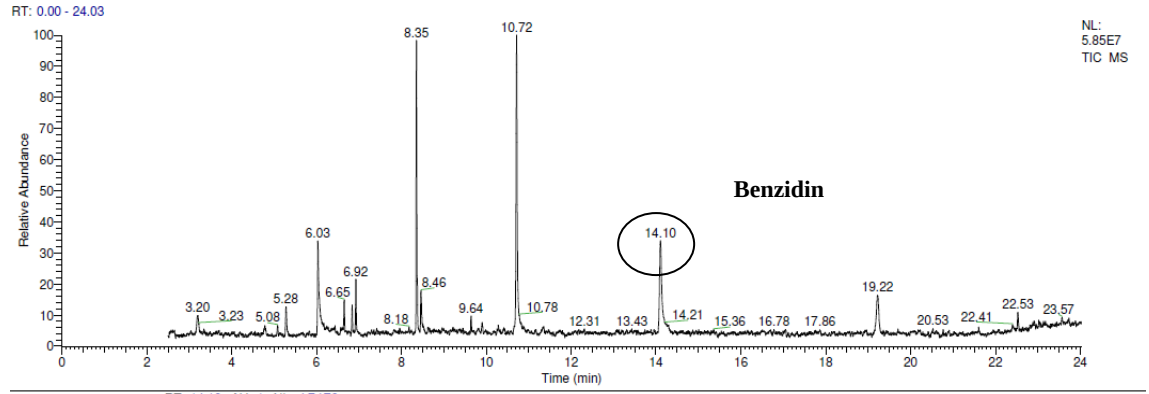
11001 ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



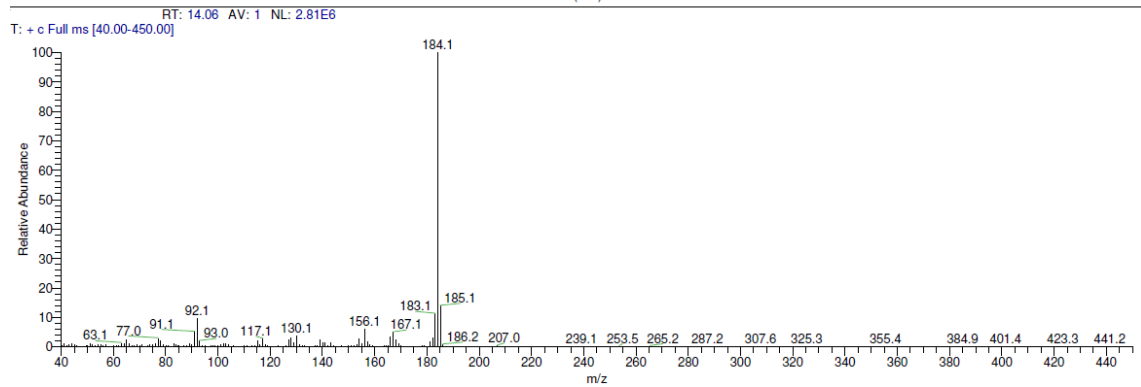
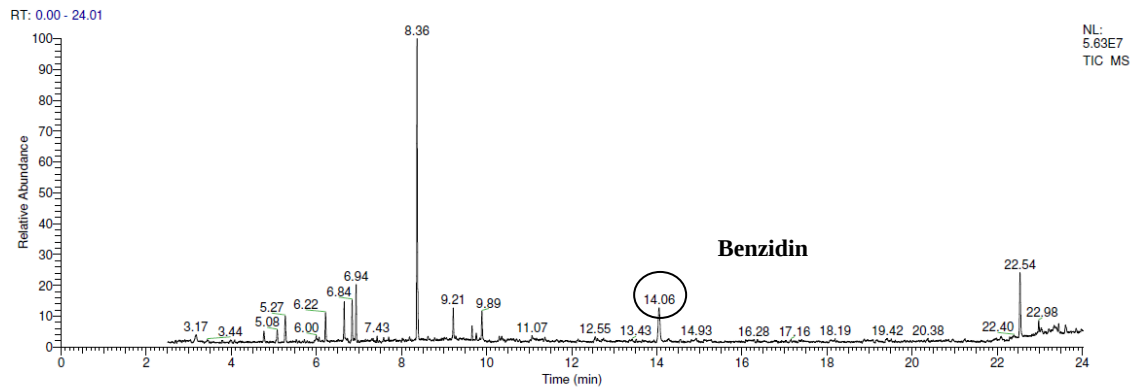
11011ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



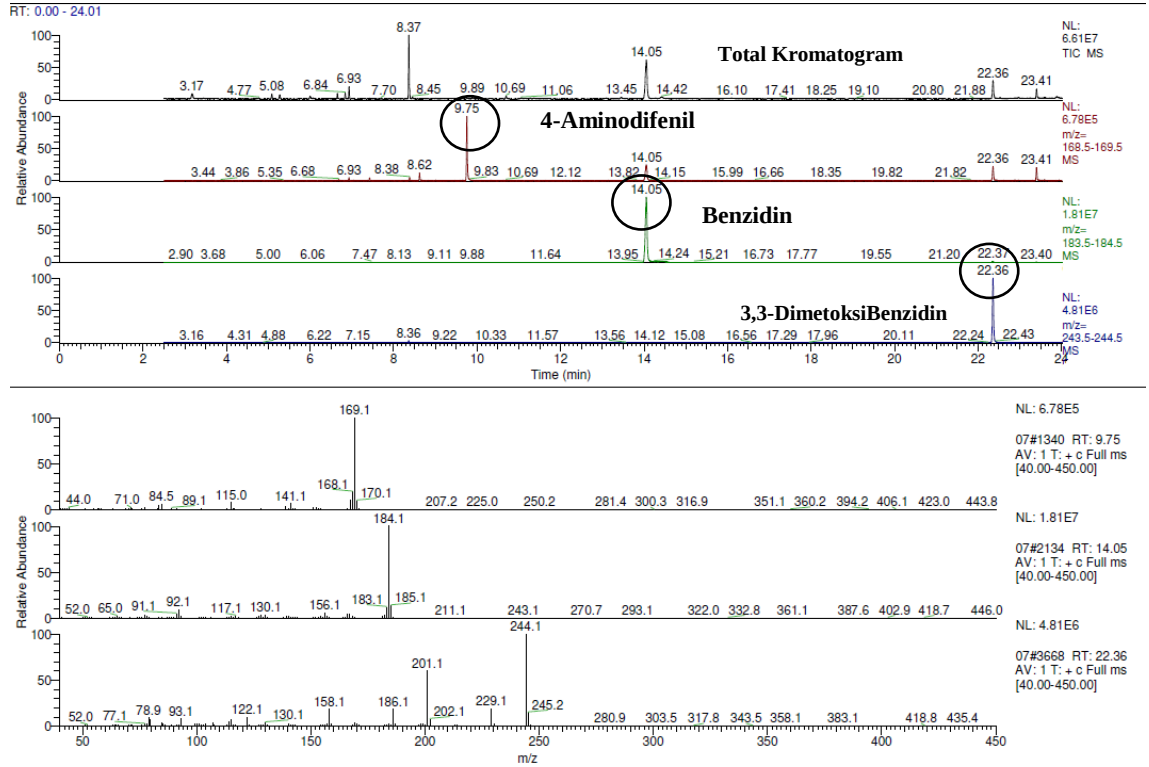
11012ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



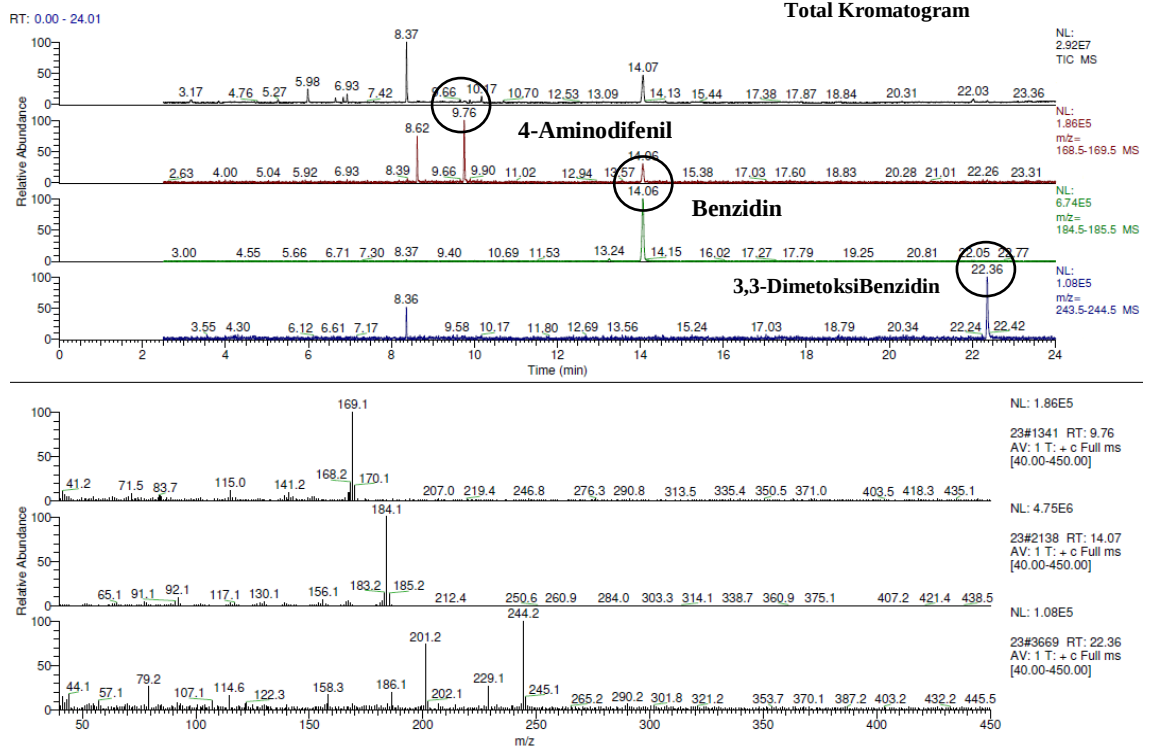
11027ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



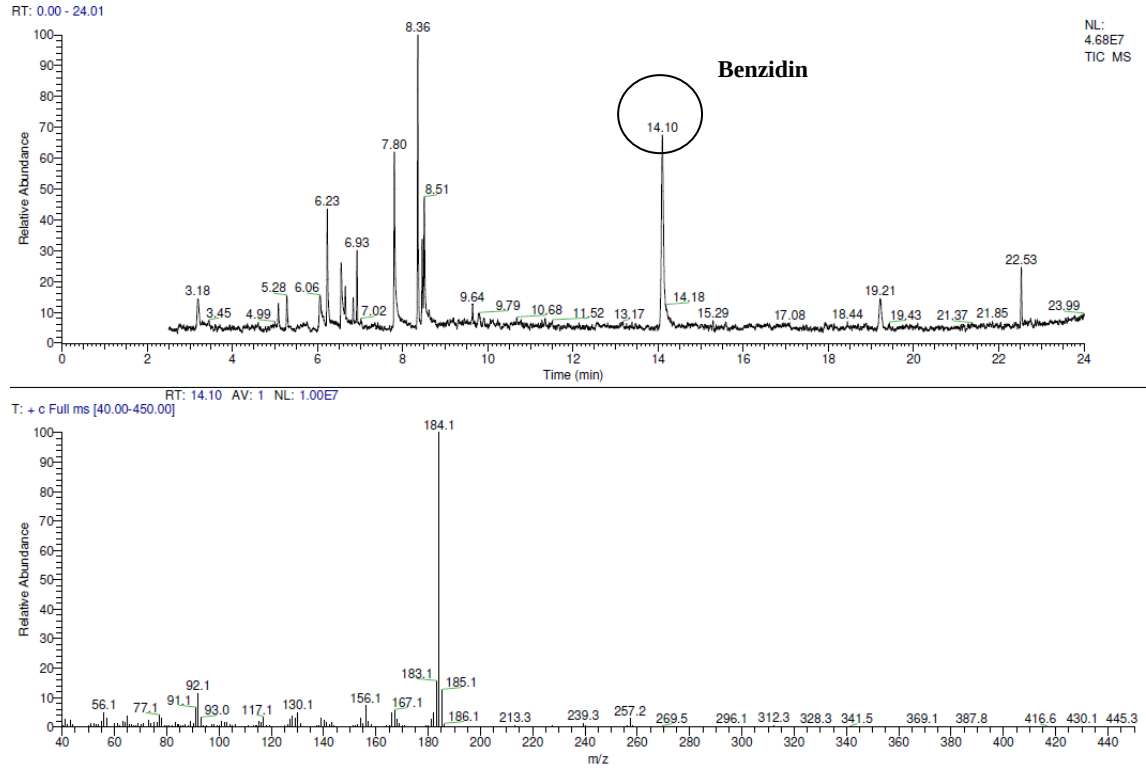
11032ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Aminlere Ait Spektrum



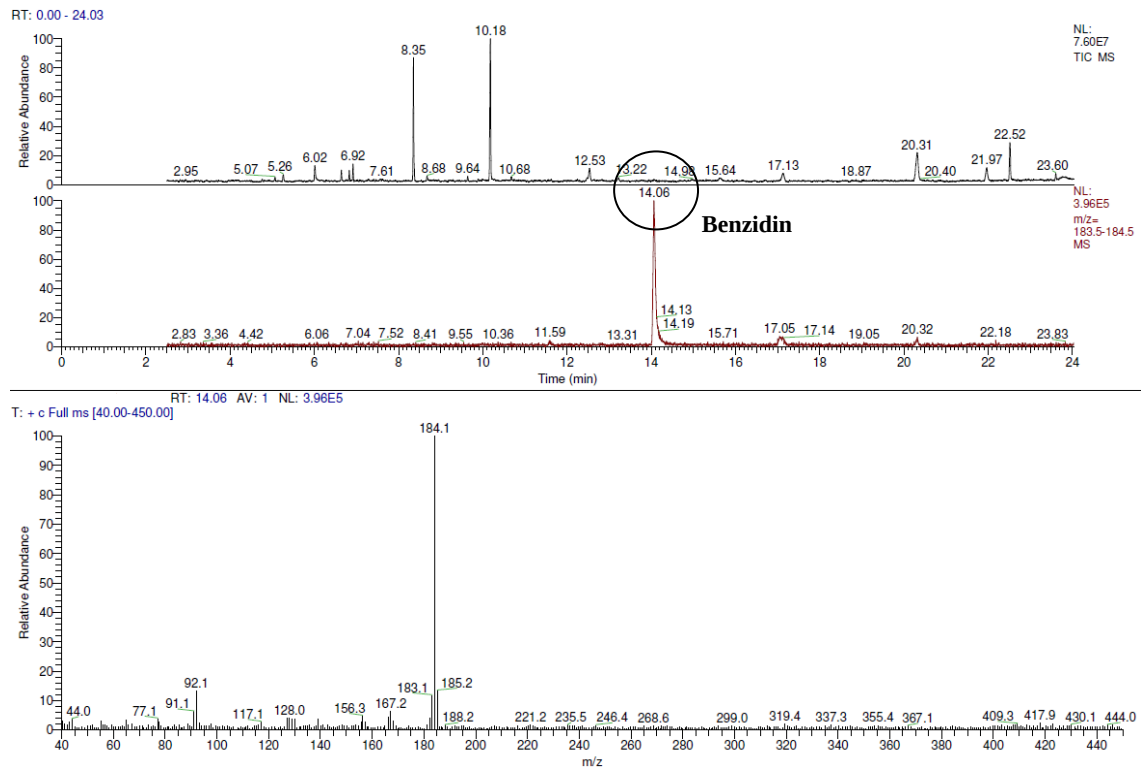
11035ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Arıl Aminlere Ait Spektrum



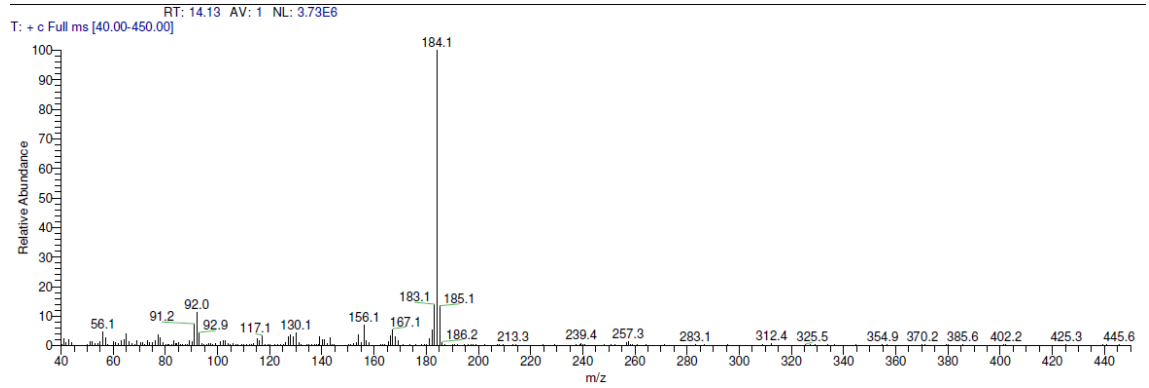
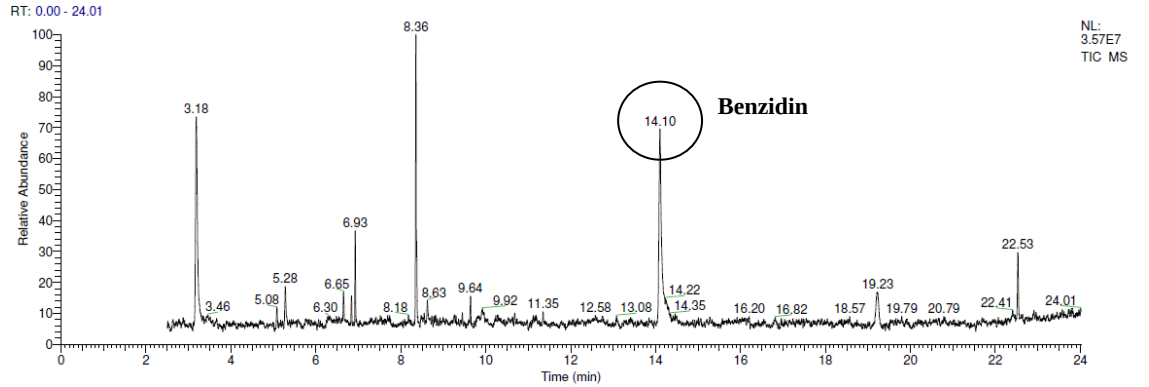
11052ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



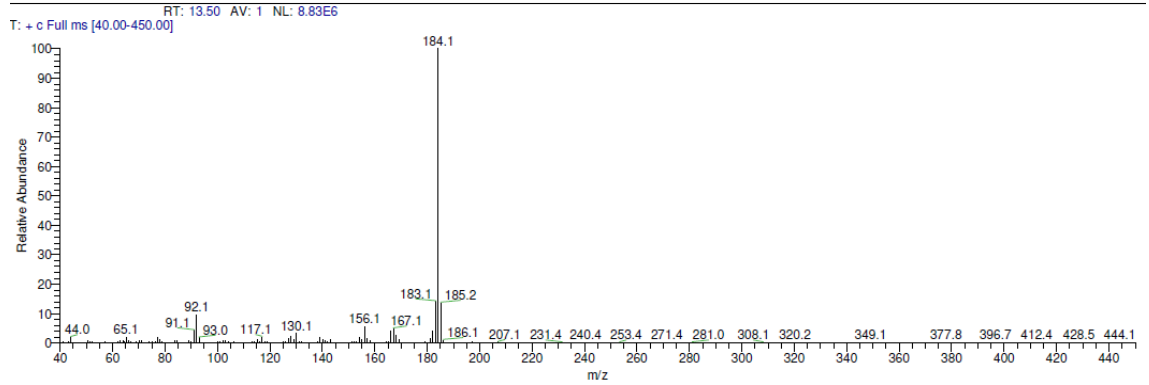
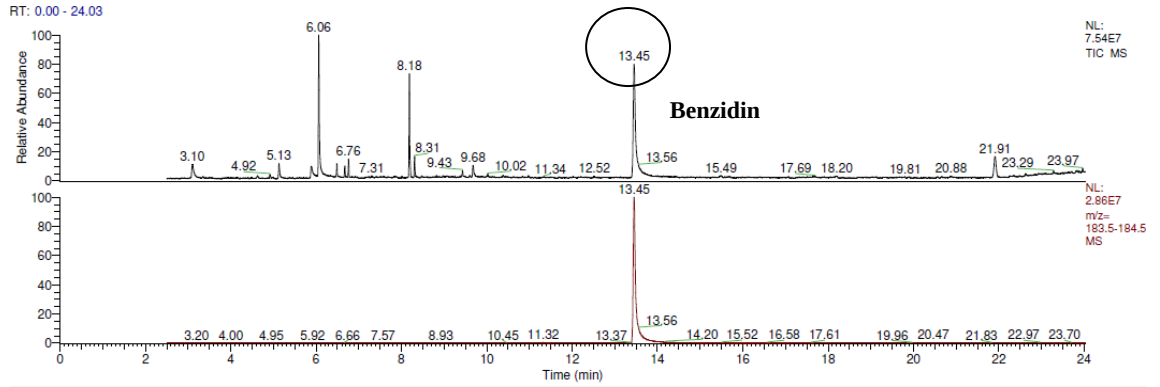
11056ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



11065ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



11090ait Kromatogram Görüntüsü ve İçerdiği Kanserojen Aril Amine Ait Spektrum



EK IV Tekstil ve Deri Örneklerinde Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Standart Organizasyon Prosüdüğü

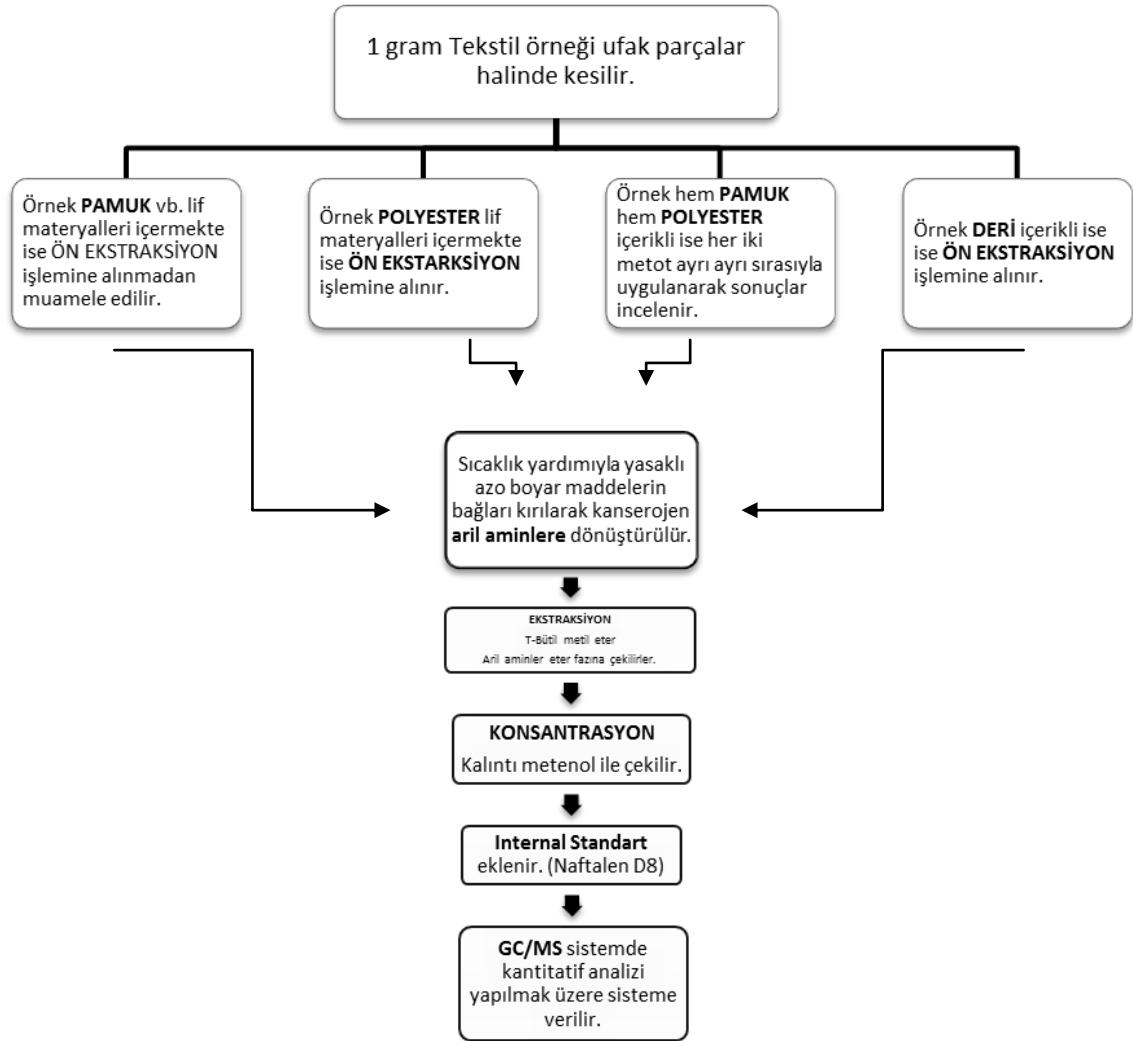
1. KAPSAM ve UYGULAMA

- 1.1. Bu prosedür DIN EN 14362 – 1:2003, DIN EN 14362 – 2:2003, DIN EN 14362 – 1/2:2003, ISO TS 17234 metotları ile tekstil ve deri örneklerine uygulanan yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesiyle ortaya çıkan kanserojen aril aminlerin kantitatif analizlerini kapsar.
- 1.2. DIN EN 14362 – 1:2003 Metodu, selüloz ve protein lif yapısındaki (viskoz, yün, ipek, pamuk) tekstil örneklerinden ekstraksiyon aşaması uygulanmadan örnek üzerindeki azo boyar madde analizi tanımlar.
- 1.3. DIN EN 14362 – 2:2003 Metodu, ekstraksiyon aşaması gereken lifler içeren (örneğin, polyester) tekstil örneklerinde ekstraksiyon aşamalı olarak azo boyar madde analizini tanımlar.
- 1.4. DIN EN 14362 – 1/2:2003 Metodu, her iki tür lif yapısına sahip olan tekstil numuneleri için 1 ve 2 numaralı metodun sırası ile uygulanmasıdır.
- 1.5. ISO TS 17234 Metodu ise; deriden yapılmış ya da deri parçalar içeren tekstil örneklerinde deri üzerindeki yasaklı azo boyar madde analizini tanımlar.

2.METOT ÖZETİ

- 2.1. Metotta, tampon çözelti ve ağartıcı içerisindeki tekstil örneğinin boyanmasında kullanılan yasaklı azo boyar maddelerin bağlarının kırılarak kanserojen aril amin gruplarına dönüşmesi Gaz Kromatografisi Kütle spektrumu (GC/MS) ile tayin edilir

Akış Diyagramı:



3.GÜVENLİK ÖNLEMLERİ

- 3.1. Yasaklı Azo Boyar Madde analizinde kullanılan standartlar, analizi yapılan numunenin içermesi olası olan maddeler, kullanılan çözeltiler insan sağlığına kanserojen etkisi olan kimyasallar olup gerekli önlemler sağlanmadan analiz yapılmamalıdır.
- 3.2. Kullanılan standartlar ve çözücüler yüksek saflıkta olup solunması veya göz, el ile teması halinde ciddi derecede etkiler bırakır. Bu yüzden kimyasallara ait hazırlanmış olan MSDS (Malzeme Güvenlik ve Bilgi Formları)' ler dikkatlice incelenmeli ve belirtilmiş önlemler alınmalıdır.
- 3.3. Laboratuarda alınması gereken önlemler;
 - 3.3.1. Laboratuarda çalışılırken laboratuvar önlükleri muhakkak giyilmiş olmalıdır.
 - 3.3.2. Kimyasalların sıçramasına karşı gözünü korumak için uygun özellikli laboratuvar gözlükleri muhakkak takılı olmalıdır.

- 3.3.3. Kimyasallarla ilgili tüm çalışmalar çeker ocak altında yapılmalıdır.
 - 3.3.4. Laboratuarda açık ayakkabı giyilmesine izin verilmemelidir.
 - 3.3.5. Tüm çalışmalar sırasında eldivenler ve solunum maskesi muhakkak takılı olmalıdır.
 - 3.3.6. Laboratuarda yalnız çalışılmamasına dikkat edilmelidir. Yalnız çalışılması durumunda acil durumlarda müdahale edilebilmesi için gerekli kişilere bilgi verilmelidir.
 - 3.3.7. Kimyasalların ve çözeltilerin depolanmasına dikkat edilmelidir. Bu kimyasallar muhakkak çeker ocak altında depolanmalıdır. Asitler ve bazlar birbirinden ayrı konulmalıdır. Kimyasallar taşınırken kauçuk sepetlerle taşınmalıdır.
 - 3.3.8. Gaz tüpleri sürekli olarak yangına ve basınca dayanıklı dolaplar içerisinde saklanmalıdır.
 - 3.3.9. Tüm işler bittikten sonra eller mutlaka yıkanmalıdır.
 - 3.3.10. Laboratuarda herhangi bir şey yenilip içilmesine izin verilmemelidir.
 - 3.3.11. MSDS formları laboratuarda kolay ulaşılacak bir şekilde saklanmalı ve laboratuvar yöneticileri tarafından her bir kimyasala ait olacak şekilde bir kopyası dosyalanmalıdır.
 - 3.3.12. Tüm kimyasallar; kimyasal adını, kullanım tarihini ve acil durumlarda ulaşılması gereken kişilerin bilgisini içeren etiketlerle etiketlenmelidir.
 - 3.3.13. Boş kimyasal şişeleri içerlerine su doldurularak saklanmalı veya çeker ocak altında içerisindeki artık kimyasallar uçana dek bekletilmelidir.
- 3.4. Laboratuvarıda oluşan kimyasal atıklar; çeker ocak içerisine üzerinde 'KİMYASAL ATIK' yazan cam şişelerde saklanmalıdır. Düzenli olarak asitlere dayanıklı kimyasal varillere sevk edilmelidir. İmhası çevre yönetmeliklerine uygun olarak yapılmalıdır.

4.EKİPMAN VE MATERYALLER

- 4.1. 100 ml Hacimli şilifli erlenmayerler, dibi yuvarlak cam balonlar
- 4.2. Değişik hacimlerde balon jojeler (10ml, 50ml, 100ml, 1000ml)
- 4.3. 50 ml' lik Konik tabanlı vidalı kapaklı plastik tüpler
- 4.4. Uygun tüp standları
- 4.5. Vortex karıştırıcı
- 4.6. Volumetrik pipetler (1ml,5ml,100 µl, 10 µl' lik)

- 4.7. pH metre
- 4.8. Ultrasonik banyo
- 4.9. Hotplate
- 4.10. Ultra saf su cihazı
- 4.11. Dijital hassas terazi
- 4.12. -20/+4°C Buzdolabı
- 4.13. Soxhlet ekstraksiyon ünitesi
- 4.14. Soxhlet ekstraksiyon kartuşları
- 4.15. Rotary evaporatör
- 4.16. NT 20 Extrelut kolon
- 4.17. Plastik baget
- 4.18. Uzun saplı pens
- 4.19. Makas
- 4.20. Fırın
- 4.21. 2 ml hacimli amber renkli autosampler vialleri, kapakları
- 4.22. GC/MS sistem aksesuarları (insert, teflon septa)
- 4.23. GC/MS sistem
- 4.24. Model; THERMO SCİENTİFİC TRACE DSQII-230ST El Bundle Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi
- 4.25. Enjeksiyon; AI/AS 3000 autosampler
- 4.26. Kolon; THERMO-5MS (30m x 0.32mm, 0.25/μm)
- 4.27. Dedektör; THERMO SCİENTİFİC DSQ II Mass Dedektör

5.KİMYASALLAR VE STANDARTLAR

- 5.1. Kimyasal Çözeltiler (Tüm çözücüler yüksek saflıktadır.)
 - 5.1.1. Metanol
 - 5.1.2. Hekzan

- 5.1.3. T-Bütıl metil eter
- 5.1.4. Klorobenzol
- 5.1.5. Etilasetat
- 5.1.6. Sodyum Ditiyonit
- 5.1.7. Sodyum Hidroksit
- 5.1.8. Sitrik Asit Monohidrat
- 5.2. Kanserojen aril amin stok standartları (yüksek saflıkta)
 - 5.2.1. 4-Aminobifenil (CAS No:92-67-1) (Aldrich A2898-5G)
 - 5.2.2. Benzidin (CAS No: 92-87-5) (Fluka 12115)
 - 5.2.3. Kloro-o-toluidin (CAS No: 95-69-2) (Fluka 25080)
 - 5.2.4. 2-Naftilamin (CAS No: 91-59-8) (Sigma N-8381)
 - 5.2.5. o-Aminoazotoluen (CAS No: 97-56-3) (Fluka 31629)
 - 5.2.6. 2-Amino-4-nitrotoluen (CAS No: 99-55-8) (Aldrich M5938-6)
 - 5.2.7. 4-Kloranilin (CAS No: 106-47-8) (Aldrich C2241-5)
 - 5.2.8. 2,4-Diaminoanisol (CAS No: 615-05-4) (Fluka 32831)
 - 5.2.9. 4,4-Diaminobifenilmetan (CAS No: 101-77-9) (Fluka 32948)
 - 5.2.10. 3,3-Diklorobenzidin (CAS No: 91-94-1) (Sigma D-9886)
 - 5.2.11. 3,3-Dimetoksibenzidin (CAS No: 119-90-4) (Riedel 46098)
 - 5.2.12. 3,3-Dimetilbenzidin (CAS No: 119-93-7) (Fluka 31659)
 - 5.2.13. 3,3-Dimetil-4,4-diaminodifenilmetan (CAS No: 838-88-0) (Fluka 46106)
 - 5.2.14. p-Kresidin (CAS No: 120-71-8) (Aldrich 10,328-4)
 - 5.2.15. 4,4-Metilen-bis-2-kloranilin (CAS No: 101-14-4) (Fluka 66687)
 - 5.2.16. 4,4-Oksidianilin (CAS No: 101-80-4)
 - 5.2.17. 4,4-Tiyodianilin (CAS No: 139-65-1) (Fluka 32955)
 - 5.2.18. o-Toluidin (CAS No: 95-53-4)
 - 5.2.19. 2,4-Toluendiamin (CAS No: 95-80-7) (Aldrich 10,191-5)

5.2.20. 2,4,5-Trimetilanilin (CAS No: 137-17-7) (Riedel 46127)

5.2.21. p-Aminoazobenzol (CAS No: 60-09-3) (Fluka 46130)

5.2.22. o-Anisidin (CAS No: 90-04-0) (Aldrich 88182)

5.2.23. 2,4-Dimetilanilin (CAS No: 95-68-1) (Aldrich 240915)

5.2.24. 2,6-Dimetilanilin (CAS No: 87-62-7) (Fluka 39520)

5.3. İzomer Stok Standartlar

5.3.1. p-Toluidin (CAS No: 106-49-0) (Sigma T8766)

5.3.2. m-Toluidin (CAS No: 108-44-1) (Fluka 31566)

5.3.3. 3-Kloranilin (CAS No: 108-42-9) (Fluka 31566)

5.3.4. 2,4,5-Trikloranilin (CAS No: 636-30-6) (Aldrich T54003)

5.3.5. 4-Amino-chinaldin (CAS No: 6628-04-2) (Fluka 7330-100)

5.3.6. 2-Kloranilin (CAS No: 95-51-2) (Aldrich 23300)

5.3.7. 1-Naftilamin (CAS No: 205-138-7) (Aldrich N9005)

5.4. İnternal Standartlar (ISTDs)

5.4.1. Naftalen d8 (CAS No: 1146-65-2) (Aldrich 176044-5)

5.4.2. Anthracene-d10

5.5. Kalibrasyon Çözeltileri; tüm stok standartlardan 1000 ppm ANA STOK çözelti hazırlanıp hepsinden 100, 200 ve 300 µl alınarak 10ml balon jojelerde 10, 20 ve 30 ppm Mix Kalibrasyon Çözeltileri hazırlanır. 1ml vialle alınan mix üzerine 6,6 µl ISTD konur.

5.6. Sistemlerde Kullanılan Gazlar

5.6.1. Helyum; GC/MS sistemde %99.9999 saflıktaki taşıyıcı gazdır.

5.6.2. Azot; inert bir gaz olup konsantrasyon işleminde kullanılır.

6. GAZ KROMATOĞRAFİSİ / KÜTLE SPEKTRUMU (GC/MS) SİSTEM AYARLARI

6.1. GC/MS sistemde her analiz öncesi sistem performansı ve kalibrasyon eğrisi tüm analitler için doğrulanır.

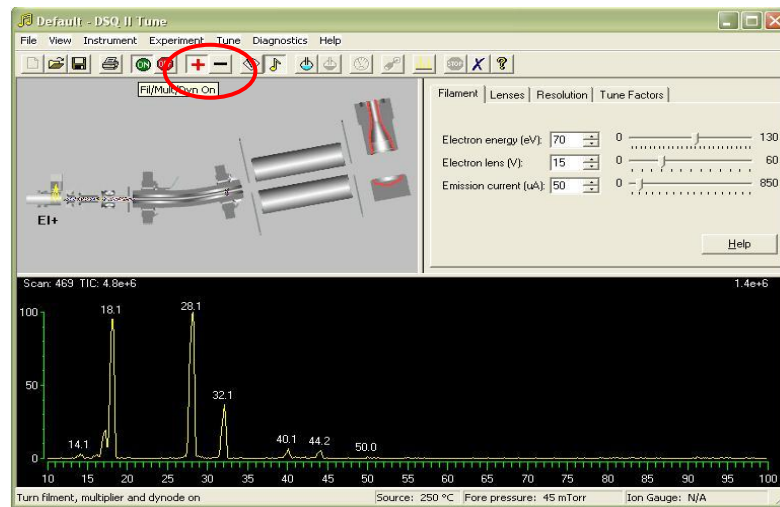
6.2. Perfluorotributylamine (PFTBA) kalibrasyon gazı ile her analiz öncesi sistem ayarları kontrol edilir.

- 6.3. Kalibrasyon gazına ait seçilmiş iyonlar ve izotopları hedef kütle yoğunluğuna göre karşılaştırılarak gerekli ayarlamalar yapılır.
- 6.4. Bu gerekli ayarlamalar sistem tarafından otomatik tercih edilebileceği gibi (Autotune) manuel olarak yapılabilir.
- 6.5. Günlük sistem performansı ve bakım değerleri kayıt altında tutulur.
- 6.6. Sistem de kolon ve enjeksiyon arasındaki en yüksek sıcaklık bağlantısı göz önüne alınarak sistem değerlendirilir ve tune alınır (Örneğin; fırın sıcaklığı 300°C iken enjeksiyon ve aux zone sıcaklığı ~250°C' de tutulmalıdır ki yüksek kaynama noktasına sahip bileşikler için en uygun koşul sağlanmış olsun.).
- 6.7. Günlük Değerlendirme

6.7.1. Hava – Su Spektrumunun Kontrolü

6.7.1.1. Autotune sistemi DSQ TUNE işaretinden  tıklanarak açılır.

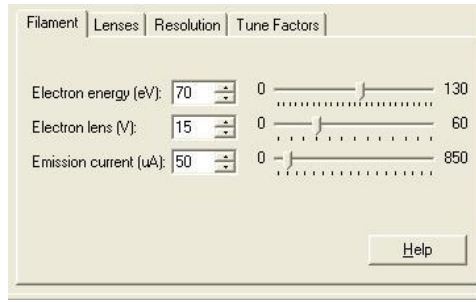
6.7.1.2. Filamentler sistem üzerindeki ON/OFF tuşunun ON kısmına basılarak etkin hale getirilir.



6.7.1.3. Experiment – Full Scan kısmından kütle aralığı 10-100 m/z şeklinde ayarlanır.

6.7.1.4. Basınç 50 mTorr daha az olacak şekilde ayarlanır. Eğer basınç olması gerekenden çok fazla ise, sistemde bir gaz kaçağı vardır ve bulunup hemen düzeltilmelidir.

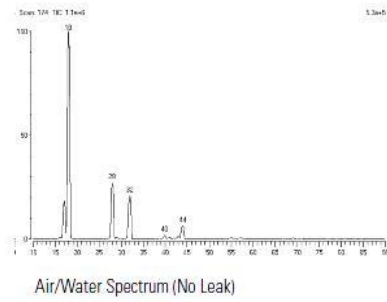
6.7.1.5. Elektronların enerjisi, filament emisyonu aşağıdaki şekilde ayarlanır.



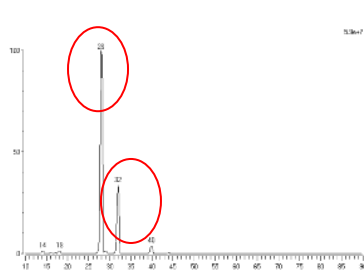
6.7.1.6. Tüm bu ayarlamalar yapıldıktan sonra kaydedilir ve bundan sonraki günlük tune işlemlerinde herhangi bir durum olmadığı sürece değiştirilmez.

6.7.1.7. Ekranda hava ve suya ait pikler kontrol edilir. Burada önemli olan 18, 28 ve 32 pikleridir.

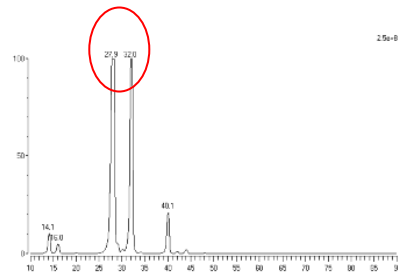
6.7.1.8. Aşağıdaki şekildeki gibi 18 pikinin 28 den büyük olması istenilse de 28 piki 18 pikinden yaklaşık 3-3,5 kat büyük olması kabul edilebilir.



6.7.1.9. 28 piki çok yüksek iken 18 piki neredeyse hiç gözükmeyecek gibi ise sistemde ufak bir kaçak, bunun yanında 32 piki de neredeyse 28 piki kadar yüksek ise sistemde büyük bir kaçak var demektir.



Air/Water Spectrum (Small Leak)



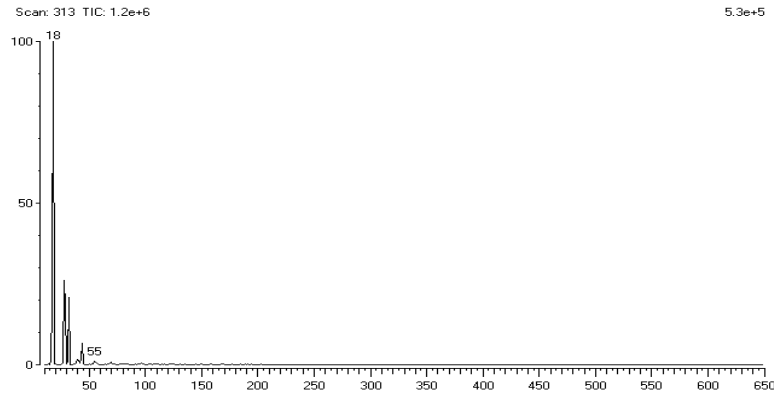
Air/Water Spectrum (Large Leak)

6.7.2. İnitil Tune Kontrolü

6.7.2.1. Su/Hava Spektrumu kontrolü başarı ile yapıldıktan sonra İnitil tune yapılır.

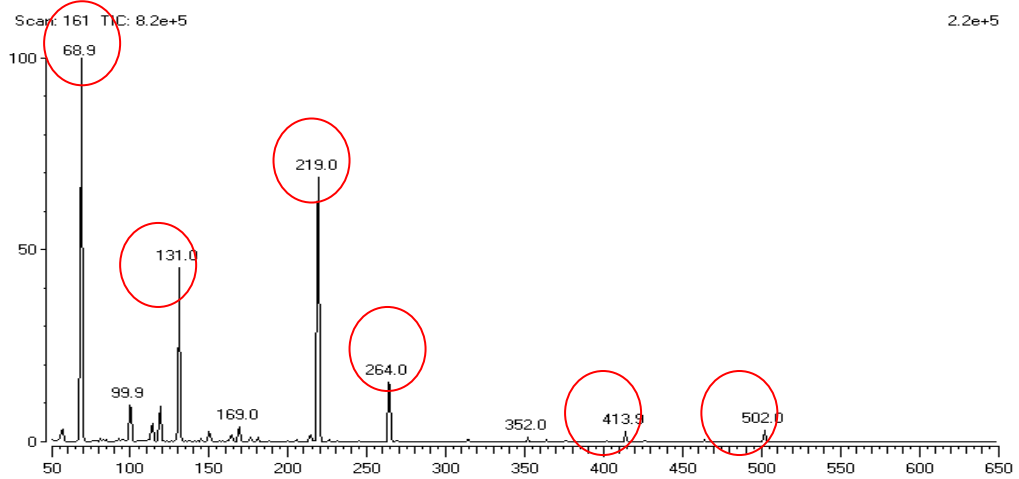
6.7.2.2. Instrument – System On kısmından sistem açılır.

- 6.7.2.3. Filamentler sistem üzerindeki ON/OFF tuşunun ON kısmına basılarak etkin hale getirilir.
- 6.7.2.4. Experiment – Full Scan kısmından kütle aralığı 10-650 m/z şeklinde ayarlanır.
- 6.7.2.5. Spektrumun arka zemini kirlilik olup olmadığına karşı kontrol edilir.
- 6.7.2.6. Aşağıdaki şekildeki gibi bir arka zemin var ise hiçbir kirlilik bulunmamaktadır.



6.7.3. PFTBA (Perfluorotributylamine) Kalibrasyon Gaz Seviyesi Kontrolü

- 6.7.3.1. Experiment – Full Scan kısmından kütle aralığı 50-650 m/z şeklinde ayarlanır.
- 6.7.3.2. Instrument – Calibration Gas kısmından EI/NICI EI kalibrasyon gazı seçilir ve kalibrasyon gazı piklerinin oranları kontrol edilir.
- 6.7.3.3. PFTBA' ya ait tüm pikler dedektörde okunmaya başlar (m/z 69,131, 219, 264, 414 ve 502 pikleri).

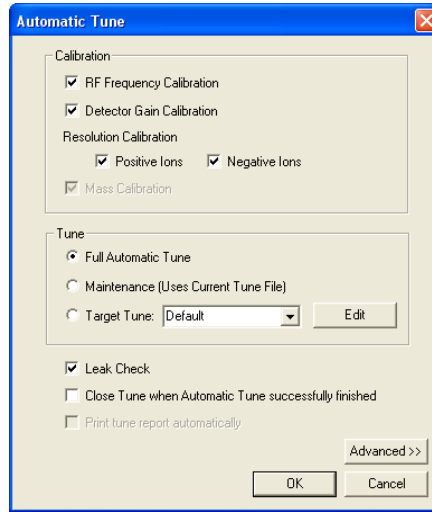


6.8. Daha Uzun Aralıklar ile Yapılan Değerlendirmeler:

6.8.1. Auto Tune

6.8.1.1. Auto tune sistemin doğru çalıştığının bir göstergesi olup ayda bir kez veya belirlenen başka aralıklarda yapılabilir. Sistem her açıldığında Auto Tune yapılmasına gerek yoktur.

6.8.1.2. Tune yapılırken tüm ayarları yapılandırılmış olan Automatic Tune seçilebileceği gibi Target Tune seçeneği seçilerek gaz kaçağı gibi (Leak Check) ayrıntılarda seçilmenebilir.



6.8.1.3. Tune yapılırken Positif iyon çalışacağımız için sadece bu kısım seçilmelidir ve RF kalibrasyon seçeneği her tune' da gerekli değildir.

6.8.1.4. Tune işlemi bitirilip raporu alındıktan sonra Instrument | Fil/Mult/Dyn Off ile sistem kapatılır.

6.8.1.5. Her auto tune işlemi sonrası o auto tune işlemine ait TUNE RAPORU arşivlenmektedir.

6.9. Periyodik GC/MS Bakımı

6.9.1. Her 100 enjeksiyon sonrası SEPTUM değiştirilmelidir.

6.9.2. Yılda en az bir kez atık atık pompası boşaltılmalıdır.

6.9.3. Yılda en az bir kez atık pompasının yağı değiştirilmelidir.

6.10. Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Teknik Performans Kriterleri

6.10.1. Gaz Kromaografisi (GC) Parametreleri

6.10.1.1. Akıcı Faz: Helyum

Kapiler Kolon: 30m × 0.32mm × 0.25µm

Fırın Programı: 23 dakika

Fırın Başlangıç Sıcaklığı: 90°C

Ramp 1: 200°C (10°C/dk)

Ramp 2: 250°C (5°C/dk)

Ramp 3: 300°C (50°C/dk) (1 dk hold time)

Maksimum Fırın Sıcaklık: 330°C

Equilibration Time: 0,5 dk

6.10.1.2. Inlet Sıcaklığı: 250°C

Mode: Split

Split Flow (ml/dk): 15; 1:10

6.10.1.3. Flow Mode: Constant Flow

Flow (ml/dk): 1,5

Gas Saver Flow (ml/dk): 10

Gas Saver Time (dk): 2

6.10.1.4. MS Transfer Sıcaklığı: 250°C

6.10.2. MS (Mass Dedector / Kütle Spektrumu) Parametreleri

6.10.2.1. Dedektör: MSD

6.10.2.2. Software: X Calibur

6.10.2.3. Çalışılan Mod: EI (Electro İmpact)

6.10.2.4. Scan Mode: Full Scan

6.10.2.5. Mass Range: 50-450

6.10.2.6. Scan Time: 0.82 sn

6.10.2.7. Scan Per Second: 1,2151

6.10.2.8. Scan Rate (amu/sn): 500

6.10.2.9. İyon kaynağı Sıcaklığı: 250°C

6.10.2.10. Dedector Gain: 0.50×10^5

6.10.2.11. Multipler Voltage: 1067 V

6.10.2.12. İyon Taraması: Pozitif iyon

6.10.3. AutoSampler Parametreleri

6.10.3.1. Metot: AI/AS 3000

6.10.3.2. Enjeksiyon hacmi (μL): 0,5

7.YÖNTEMLER

7.1. GC / MS İle Yasaklı Azoboyar Madde Analizi – Ekstraksiyon Aşamasız (DIN EN 14362-1: 2003)

7.1.1. Metot Türü; Uluslararası kabul edilmiş Alman temelli (DIN) Avrupa standardı (EN).

7.1.2. Metodun Adı; Tekstil ürünlerini boyamada kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin indirgenmesiyle oluşan kanserojen aril aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC/ MS) ile kantitatif tayini.

7.1.3. Metodun Kapsamı; Bu metotta; üretici firmalardan gelen pamuk içerikli imalat kumaşlarında, aksesuarlarda ve tamamlanmış ürünlerde boyama işleminde kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin GC/MS sistemi ile analizi sonucu kanserojen aril amin miktar tayini yapılmaktadır. Yasal sınırlamalar ile tekstil numunelerinin yasaklı azoboyar madde analizi sonucunda içerisinde bulunabilecek maksimum kanserojen aril amin grubu miktarı 30 mg/kg (ppm) olarak belirlenmiştir. Bu sınırlamalar doğrultusunda tekstil ürünlerine üretim veya satış izni verilecektir.

7.1.4. Analiz Örneğinin Tanımı; Üretici firmalardan gönderilen ‘PAMUK’ cinsi imalat kumaşları ve ürünler.

7.1.5. Tayin Edilecek Parametreler; Kumaş ve ürünlerde bulunabilecek kanserojen aril aminlerin kantitatif tayini.

7.1.6. Tayin Limiti: <30 mg/kg (30 ppm)

7.1.7. Miktar; 1 gr gelecek şekilde 40x40 cm imalat kumaş örnekleri, tamamlanmış ürün üzerinden yine birer gramlık parçalar, ürün üzerindeki baskı, aksesuar ve etiketler.

7.1.8. Standartların ve Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

7.1.8.1. Standart çözeltiler; amin çözeltileri 1000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) olacak şekilde metanol içerisinde ana stoklar halinde laboratuvarında hazırlanır.

7.1.8.2. İstenilen ppmlerde ara stoklara seyreltilir.

7.1.8.3. Kalibrasyon çözeltileri; hazırlanan 1000ppm aril amin ana stoklarından 10, 20, 30 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) olacak şekilde metanol içerisinde laboratuvarında hazırlanır.

7.1.9. Tampon Çözelti ve Sodyum Ditiyonit Çözeltisinin Hazırlanması

- 7.1.9.1. 1 N NaOH Çözeltisi: 40 gram Sodyum Hidroksit (NaOH) 1 litrelik balon jode saf su ile çözülülerek 1 litreye tamamlanır.
- 7.1.9.2. Sitrat Tampon Çözeltisi (0,06M; pH=6): 12,526 gram Sitrik Asit Monohidrat 1 litre damıtılmış su içinde çözünür. 6,5 g Sodyum Hidroksit (NaOH) ilave edildikten sonra pH' ı damla damla 1N NAOH ile pH=6' ya ayarlanır.
- 7.1.9.3. Sodyum Ditiyonit Çözeltisi (C=200 mg/ml): 50 gram Sodyum Ditiyonit 250 ml' lik balon jeye konur ve saf su ile tamamlanır. Bu çözeltinin her gün taze hazırlanmasına dikkat edilir.

7.1.10. Örnek Hazırlama

- 7.1.10.1. Tekstil numunesi renkli, desenli oluşuna göre uygun bölgesinden 1 gram gelecek şekilde kesilmelidir.
- 7.1.10.2. Kesilen parça ufaltılabilecek en küçük şekilde kesilerek parçalanmalıdır.

7.1.11. Deney Metot Prosedürü:

- 7.1.10.3. Ekstraksiyon Aşaması: Bu metotta ekstraksiyon aşaması uygulanmamaktadır.
- 7.1.10.4. 70°C' ye önceden ısıtılmış tampon çözeltisinden 17 ml numunenin üzerine eklenir. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten sonra şiddetlice çalkalanır.
- 7.1.10.5. Reaksiyon çözeltisi 70° ± 2°C' de 30 dakika ısıtılır.
- 7.1.10.6. Tüm liflerin ıslanıp ıslanmadığı kontrol edildikten sonra 3ml sulu sodyum ditiyonit çözeltisi eklenir.
- 7.1.11.1. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten tekrar şiddetlice çalkalanır.
- 7.1.11.2. Reaksiyon çözeltisi 70° ± 2°C' de 30 dakika ısıtılır ve 2 dakika içerisinde 20°- 25°C' ye soğutulur.
- 7.1.11.3. Cam bir havan içerisinde reaksiyon çözeltisi içerisindeki lifler ezilir kolona dekante edilerek 15 dakika absorbe olması için beklenir.
- 7.1.11.4. İki kez 40ml ter-bütıl-metil eter ilave edilerek aminlerin ayrılması sağlanır. Eluat 100ml dibi düz balonda toplanır.
- 7.1.11.5. İlk 40ml'lik porsiyon 2×10, 20ml olarak tekstil ürününü yıkamak üzere kullanılır. Yıkama ardından 10ml ter-bütıl-metil eter hızlıca ürün artıklarının üzerine konur ve hızlıca çalkalanır.

- 7.1.11.6. Kolona ter-bütül-metil eteri dekante edip diğer porsiyonlar içinde aynı işlem tekrarlanır. Son olarak 40ml ter-bütül-metil eter direk kolona ilave edilir.
- 7.1.11.7. Ter-bütül-metil ekstratı (kuruluğa kadar değil) 1ml kalacak şekilde evaporatörde (haznede dolu olan suyun sıcaklığı 50°C' yi geçmemeli) uçurulur.
- 7.1.11.8. Evaporatörden alınan reaksiyon kalıntısı 2ml metanol, etil asetat veya ter-bütül-metil eter benzeri çözücülerle çözülerek üzerine 6,6 µl Internal Standart (IS) eklenir; GC/MS' e verilir.

7.1.12. Kayıt Edilecek Veriler

- 7.1.12.1. Numunenin tanımı
- 7.1.12.2. Numunenin kabul ediliş tarihi
- 7.1.12.3. Analizin yapıliş tarihi
- 7.1.12.4. Analiz sonuçlarının düzenli kaydedilmesi
- 7.1.12.5. Tüm analiz sonuçlarının yedeklerinin kaydedilmesi

7.2. GC / MS İle Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi – Ekstraksiyon Aşamalı (DIN EN 14362-2: 2003)

- 7.2.1. Metot Türü; Uluslar arası kabul edilmiş Alman temelli (DIN) Avrupa standardı (EN)
- 7.2.2. Metodun Adı; Tekstil ürünlerini boyamada kullanılan yasaklı azo boyar maddelerin indirgenmesiyle oluşan kanserojen aril aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC/ MS) ile kantitatif tayini.
- 7.2.3. Metodun Kapsamı; Bu metotta; üretici firmalardan gelen 'POLYESTER' içerikli imalat kumaşlarında, aksesuarlarda ve tamamlanmış ürünlerde boyama işleminde kullanılan yasaklı azo boyar maddelerin GC/MS sistemi ile analizi sonucu kanserojen aril amin miktar tayini yapılmaktadır. Yasal sınırlamalar ile tekstil numunelerinin yasaklı azo boyar madde analizi sonucunda içerisinde bulunabilecek maksimum kanserojen aril amin grubu miktarı 30 mg/kg olarak belirlenmiştir. Bu sınırlamalar doğrultusunda tekstil ürünlerine üretim veya satış izni verilecektir.
- 7.2.4. Analiz Örneğinin Tanımı; Üretici firmalardan gönderilen 'POLYESTER' cinsi imalat kumaşları ve ürünler.
- 7.2.5. Tayin Edilecek Parametreler; Kumaş ve ürünlerde bulunabilecek kanserojen aril aminlerin kantitatif tayini.
- 7.2.6. Tayin Limiti; <30 mg/kg (30 ppm)

7.2.7. Miktar; 1 gr gelecek şekilde 40x40 cm imalat kumaş örnekleri, tamamlanmış ürün üzerinden yine birer gramlık parçalar, ürün üzerindeki baskı, aksesuar ve etiketler.

7.2.8. Deney Metot Prosedürü

- 7.2.8.1. Ekstraksiyon Aşaması: 1 gr tekstil örneği ekstraksiyon çözeltisi (25 ml Klorobenzen, kaynama noktası $132^{\circ}\text{C}^{i-8}$) ile 30 dakika kaynatılır. Ekstraksiyon işlemi Sokshlet sistem ya da Baumgarte aparatı ile yapılabilir. Ekstrat oda sıcaklığına kadar soğutulur. Ekstrat Rotary evaporatörde (45° – 60°) uçurulur. Mümkün olan en az miktardaki artık reaksiyon kabına çok az miktarda metanol ile aktarılır. Materyalin içerisindeki renklendiricilerin dağılması için ultrasonik banyoya konur.
- 7.2.8.2. Ekstraksiyon aşamasından geçmiş reaksiyon çözeltisi azot altında uçurularak (70°C ' yi geçmeyecek sıcaklıkla) 2ml metanol ile geri alınır.
- 7.2.8.3. Önceden ısıtılmış 15 ml Sitrat tampon çözeltisi reaksiyon tüpüne eklenir ve ağzı sıkıca kapatılan tüp ultrasonik banyoda 70°C ' de 30 dakika tutulur.
- 7.2.8.4. Tüm liflerin ıslanıp ıslanmadığı kontrol edildikten sonra 3ml sulu Sodyum ditiyonit çözeltisi eklenir.
- 7.2.8.5. Sulu sodyum ditiyonit çözeltisinin eklenmesiyle azo grupların kanserojen aril aminlere indirgenmesi başlatılmış olunur.
- 7.2.8.6. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten tekrar şiddetlice çalkalanır.
- 7.2.8.7. Reaksiyon çözeltisi $70^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ' de 30 dakika ısıtılır ve 2 dakika içerisinde 20° - 25°C ' ye soğutulur.
- 7.2.8.8. Cam bir havan içerisinde reaksiyon çözeltisi içerisindeki lifler ezilir kolona dekante edilerek 15 dakika absorbe olması için beklenir.
- 7.2.8.9. İki kez 40ml ter-bütıl-metil eter ilave edilerek aminlerin ayrılması sağlanır. Eluat 100ml dibi düz balonda toplanır.
- 7.2.8.10. İlk 40ml'lik porsiyon 2×10 , 20ml olarak tekstil ürününü yıkamak üzere kullanılır. Yıkama ardından 10ml ter-bütıl-metil eter hızlıca ürün artıklarının üzerine konur ve hızlıca çalkalanır.
- 7.2.8.11. Kolona ter-bütıl-metil eteri dekante edip diğer porsiyonlar içinde aynı işlem tekrarlanır. Son olarak 40ml ter-bütıl-metil eter direk kolona ilave edilir.
- 7.2.8.12. Ter-bütıl-metil ekstratı (kuruluğa kadar değil) 1ml kalacak şekilde evaporatörde (sıcaklık 50°C ' yi geçmemeli) uçurulur.

- 7.2.8.13. Evaporatörden alınan reaksiyon kalıntısı 1 ml metanol, etil asetat veya ter-bütıl-metil eter benzeri çözücülerle çözülererek üzerine 6,6 µl Internal Standart (IS) eklenir; GC/MS’ e verilir.

7.2.9. Kayıt Edilecek Veriler

- 7.2.9.1. Numunenin tanımı
- 7.2.9.2. Numunenin kabul ediliş tarihi
- 7.2.9.3. Analizin yapıliş tarihi
- 7.2.9.4. Analiz sonuçlarının düzenli kaydedilmesi
- 7.2.9.5. Tüm analiz sonuçlarının yedeklerinin kaydedilmesi

7.3. GC / MS İle Yasaklı Azoboyar Madde Analizi – İki Metot Uygulamalı (DIN EN 14362-1/2: 2003)

- 7.3.1. Metot Türü; Uluslar arası kabul edilmiş EN- Avrupa standardı
- 7.3.2. Metodun Adı; Tekstil ürünlerini boyamada kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin indirgenmesiyle oluşın kanserojen aril aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC/ MS) ile kantitatif tayini.
- 7.3.3. Metodun Kapsamı; Bu metotta; üretici firmalardan gelen PAMUK-POLYESTER karışımı içeren imalat kumaşlarında, aksesuarlarda ve tamamlanmış ürünlerde boyama işleminde kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin GC/MS sistemi ile analizi sonucu kanserojen aril amin miktar tayini yapılmaktadır.
- 7.3.4. Analiz Örneğinin Tanımı; Üretici firmalardan gönderilen ‘PAMUK-POLYESTER KARIŞIM’ cinsi imalat kumaşları ve ürünler.
- 7.3.5. Tayin Edilecek Parametreler; Kumaş ve ürünlerde bulunabilecek yasaklı aril aminlerin kantitatif tayini.
- 7.3.6. Tayin Limiti; <30 mg/kg
- 7.3.7. Miktar; Pamuk ve Polyester metodu numuneye sıra ile uygulandığınan her bir metot için 1 gr kullanılmak üzere toplam 2 gram numune gereklidir.
- 7.3.8. Örnek Hazırlama; Tekstil numunesi renkli, desenli oluşlarına göre uygun biçimde ufak ufak parçalar halinde 1 gram gelecek şekilde kesilmelidir. Numune hem pamuk metodu hem de polyester metodunda kullanılmak üzere birer gramlık iki parça halinde hazırlanır.

7.3.9. Deney Metot Prosedürü:

- 7.3.9.1. Referans alınan Pamuk ve Polyester metoduna göre hazırlanan 1 gramlık numune ilk önce pamuk metoduna göre ekstraksiyonsuz işleminden geçirilerek GC/MS sisteme verilir ve kantitatif olarak analiz edilir(DIN EN 14362-1: 2003 / DIN EN 14362-2:2003).
- 7.3.9.2. Diğer 1 gramlık numune ekstraksiyon aşaması ile polyester metodunda belirtilen tüm işlemlerden geçirilerek GC/MS sistemde kantitatif analizi yapılmak üzere sisteme verilir.

7.3.10. Kayıt Edilecek Veriler

- 7.3.10.1. Numunenin tanımı
- 7.3.10.2. Numunenin kabul ediliş tarihi
- 7.3.10.3. Analizin yapılış tarihi
- 7.3.10.4. Analiz sonuçlarının düzenli kaydedilmesi
- 7.3.10.5. Tüm analiz sonuçlarının yedeklerinin kaydedilmesi

7.4. Deri Numunelerinde GC / MS İle Yasaklı Azoboyar Madde Analizi (ISO TS 17234)

- 7.4.1. Metot Türü: Uluslar arası kabul edilmiş EN- Avrupa standardı
- 7.4.2. Metodun Adı: Deri ürünlerini boyamada kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin indirgenmesiyle oluşan kanserojen aril aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektroskopisi (GC / MS) ile kantitatif tayini.
- 7.4.3. Metodun Kapsamı: Bu metotta; üretici firmalardan gelen DERİ' den üretilmiş imalat kumaşlarında, aksesuarlarda ve tamamlanmış ürünlerde boyama işleminde kullanılan yasaklı azoboyar maddelerin GC/MS sistemi ile analizi sonucu kanserojen aril amin miktar tayini yapılmaktadır.
- 7.4.4. Analiz Örneğinin Tanımı: Üretici firmalardan gönderilen 'DERİ' cinsi imalat kumaşları ve ürünler.
- 7.4.5. Örnek Hazırlama: Tekstil numunesi renkli, desenli oluşlarına göre uygun biçimde ufak ufak parçalar halinde 1 gram gelecek şekilde kesilmelidir.
- 7.4.6. Deney Metot Prosedürü:
 - 7.4.6.1. 1 gram deri örneği ağzı kapalı tüpte 20 ml hekzan ile 40°C' de 20 dakika boyunca ultrasonik banyoda ısıtılır.

- 7.4.6.2. Hekzan çözeltisi dekante edildikten sonra tekrar 20 ml Hekzan ile aynı şekilde muamele edilir. Hekzanın ortamdaki uzaklaşması için gece boyunca ağzı açık olarak uçurmaya bırakılır.
- 7.4.6.3. 70°C' ye ısıtılmış tampon çözeltiden 17 ml numunenin üzerine eklenir. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten sonra şiddetlice çalkalanır.
- 7.4.6.4. Reaksiyon çözeltisi 70° ± 2°C' de 30 dakika ısıtılır.
- 7.4.6.5. Tüm liflerin ıslanıp ıslanmadığı kontrol edildikten sonra 1,5 ml sulu sodyum ditiyonit çözeltisi eklenir. Reaksiyon kabı sıkıca kapatılıp kontrol edildikten tekrar şiddetlice çalkalanır.
- 7.4.6.6. Reaksiyon çözeltisi 70° ± 2°C' de 10 dakika ısıtılır.
- 7.4.6.7. İlk ısıtmadan sonra tekrar 1,5 ml sulu sodyum ditiyonit eklenir ve 10 dakika da ısıtmaya konur. 10 dakika sonunda oda sıcaklığına gelene kadar soğutulur.
- 7.4.6.8. Cam bir havan içerisinde reaksiyon çözeltisi içerisindeki lifler ezilir kolona dekante edilerek 15 dakika absorbe olması için beklenir.
- 7.4.6.9. İki kez 40ml ter-bütül-metil eter ilave edilerek aminlerin ayrılması sağlanır. Eluat 100ml dibi düz balonda toplanır.
- 7.4.6.10. İlk 40ml'lik porsiyon 2×10, 20ml olarak tekstil ürününü yıkamak üzere kullanılır. Yıkama ardından 10ml ter-bütül-metil eter hızlıca ürün artıklarının üzerine konur ve hızlıca çalkalanır.
- 7.4.6.11. Kolona ter-bütül-metil eteri dekante edip diğer porsiyonlar içinde aynı işlem tekrarlanır. Son olarak 40ml ter-bütül-metil eter direk kolona ilave edilir.
- 7.4.6.12. Ter-bütül-metil ekstratı (kuruluğa kadar değil) 1ml kalacak şekilde evaporatörde (sıcaklık 50°C' yi geçmemeli) uçurulur.
- 7.4.6.13. Evaporatörden alınan reaksiyon kalıntısı 1 ml metanol, etil asetat veya ter-bütül-metil eter benzeri çözücülerle çözülerek üzerine 6,6 µl Internal Standart (IS) eklenir; GC/MS' e verilir.
- 7.4.7. Kayıt Edilecek Veriler
- 7.4.7.1. Numunenin tanımı
- 7.4.7.2. Numunenin kabul ediliş tarihi / Analizin yapılış tarihi
- 7.4.7.3. Analiz sonuçlarının düzenli kaydedilmesi
- 7.4.7.4. Tüm analiz sonuçlarının yedeklerinin kaydedilmesi

8. DEĞERLENDİRME

8.1. Yasaklı Azo Boyar madde Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

8.1.1. 30 ppm' in Üzerinde Azo Boyar Madde İçeren Numuneler: Tekstil ve deri numunelerine uygulanan metotlar sonucunda GC/MS sistem ile yapılan kantitatif analizlerinde elde edilen miktar 30 ppm (mg/kg)' den fazla çıkması halinde dikili ürün üzerinden tahliyesi mümkün parça ise o parçanın tahliyesine, eğer uzaklaştırılmayacak bir yerde ya da parça kumaşın kendisinde azo tespit edildiyse ürünün imhasına gidilir. Azo boyar madde içeren ürünler kesinlikle tüketicilere sunulmaz.

8.1.2. 30 ppm' in Altında Azo Boyar Madde İçeren Numuneler: Yapılan analiz ve incelemeler sonucunda bitmiş ürün ya da parça kumaş ve aksesuarlarında 30 ppm' den daha az azo boyar madde içeren ya da azo boyar madde hiç tespit edilememiş numunelerde parça yada imalatı bitmiş numunenin ürün olma hakkı verilir.

9. RAPORLAMA

9.1. Deney Rapor İçeriği: Analizi yapılan numunelerin yetkili kişilere gönderilen raporlarında bulunması gereken temel özellikler;

- 9.1.1. Avrupa Standartları Referansı
- 9.1.2. Numunenin tanımı, model numarası, sipariş numarası, elyaf içerik bilgisi
- 9.1.3. Numunenin laboratuvara giriş, analiz ve raporlanma tarihi
- 9.1.4. Numune prosedürü
- 9.1.5. Kantitatif ve dedeksiyon metodu
- 9.1.6. Sonuç mg/kg' deki amin limitinin teşhis ve düzeyi olarak raporlanmalıdır.

9.2. Raporların İlgili Birimlere İletilmesi: Analizi yapılan numunelerin sonuçları rapor haline getirildikten sonra yetkili kişilere mail yoluyla bildirilir. Sonuçlar aynı zamanda rapor formatları ile de saklanır.

EK V Tekstil ve Deri Örneklerinde Yasaklı Azo Boyar Madde Analizi Metot Validasyonu

I. Amaç ve Kapsam

II. Metot Validasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

III. Metot Validasyon Parametreleri

III.I. Doğrusallık

III.II. Tayin Limiti (Limit of Dedection, LoD) ve Ölçüm Limiti (Limit of Quantation, LoQ)

III.III. Doğruluk

III.III.I. Gerçeklik (Sistemik Hata ve Geri Kazanım Hesabı)

III.III.II. Kesinlik (Tekrarlanabilirlik ve Tekrarüretilebilirlik)

I. Amaç ve Kapsam

Tekstil örneklerinde yasaklı azo boyar madde analizi için kullanılan ‘EN 14362 - Azo Boyar Maddelerden Oluşan Aromatik Aminler İçin Tayin metotları’ nın uygulandığı laboratuarda metodun geçerli kılınması ve doğrulunun tespiti için bu rapor hazırlanmıştır. Rapor tüm elyaf çeşitlerinden ve deri ürünlerden oluşan tekstil ürünlerinin analizinin metot validasyonunu kapsamaktadır.

II. Metot Validasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Metodun validasyon parametreleri belirlenirken Uluslararası Analitik Kimyagerler Derneği (Association of Official Analytical Chemists, AOAC Internetional) tarafından yayınlanan ‘How to Meet ISO 17025 Requirements for Method Verification’ ve Eurachem tarafından yayınlanmış metot validasyon rehberi incelenmiş ve bu doğrultuda metot validasyon parametreleri olarak düşük konsantrasyonlarda örnek miktarlarının analiz edildiği metotlar için uygun görülen doğrusallık, tayin limiti, ölçüm limiti, doğruluk, gerçeklik, kesinlik (tekrarlanabilirlik ve tekrarüretilebilirlik) parametreleri seçilmiştir.^{84,85,86}

84 : How to Meet ISO 17025 Requirements for Method Verification, AOAC 2007

85: The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, EURACHEM Guide,1998

86: Kimyasal Analizlerde Metot Validasyonu ve Verifikasyonu, Doç.Dr. Aysun YILMAZ, Türklab Kalibrasyon ve Deney Laboratuvarları Derneği

III. Metot Validasyon Parametreleri

III.I. Doğrusallık

Tüm kanserojen aril amin standartlarını içeren 10,20 ve 30 ppm' lik kalibrasyon çözeltileri 5 kez gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC/MS) sisteminde arka arkaya yürütülerek elde edilen korelasyon katsayı değerleri ile kalibrasyon grafiğinin doğrusallığı için incelenmiştir. Korelasyon katsayı değerleri ≤ 0.9999 ' a ne kadar yakın olursa kalibrasyon doğrusallığı o kadar mükemmel olur⁸⁷.

Konsantrasyonlara karşı elde edilen alan grafikleri ile oluşturulan kalibrasyon grafikleri EK – II Kanserojen Aril Aminlere Ait Kalibrasyon Grafikleri' nde gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiklerine ait korelasyon değerleri de Tablo XXIV - Her Bir Aril Amine Ait Korelasyon Katsayı Değerleri tablosuna kaydedilmiştir. Kaydedilen sonuçlar doğrultusunda hiçbir aril aminin r^2 değeri 0.9990' dan düşük olmadığı tespit edilerek metodun doğrusallığı kanıtlanmıştır.

Tablo XXIV – Her Bir Aril Amine Ait Korelasyon Katsayı Değerleri

Amin No.	Kimyasal Adı	5 Enjeksiyon Sonunda Elde Edilen Ortalama Korelasyon Katsayı Değerleri (r^2)
C-1	o-Toluidin	0.9999
C-2	p- Toluidin	0.9993
C-3	m-Toluidin	0.9991
C-4	2-Kloranilin	1.0000
C-5	2,4-Xylidine	0.9999
C-6	2,6-Xylidine	0.9990
C-7	o-Anisidin	0.9998
C-9	3-Kloranilin	0.9996
C-10	p-kloranilin	1.0000
C-11	p-kresidin	0.9996
C-12	2,4,5-Trimetilanilin	0.9992
C-13	4-klor-o-toluidin	0.9999
C-14	2,4-Toluendiamine	0.9990
C-15	2,4-Diaminoanisolet	0.9996
C-16	2,4,5-Trikloranilin	0.9993
C-17	1-Naftilamin	0.9997
C-18	2-Naftilamin	0.9998
C-19	5-Nitro-o-toluidin	0.9991
C-20	4-Aminochinaldin	0.9991
C-21	4-Aminodifenil	1.0000
C-22	p-Aminoazobenzen	0.9998
C-23	4,4-Oxydianilin	1.0000
C-24	Benzidin	1.0000
C-25	4,4-Metilendianilin	0.9998
C-26	o-Aminoazotoluen	0.9992

C-27	4,4-Metilendi-o-toluidin	0.9992
C-28	o-Tolidine 3,3-Dimetilbenzidin	0.9999
C-29	4,4-Thiodianilin	0.9996
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	0.9994
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	0.9999
C-32	3,3-Dimethoxybenzidin	0.9997

Doğrusallığı sağlamak için elimizdeki maddeler birden fazla kez aynı yada farklı laoaratuvarlarda test edilmesi gerekmektedir. Bu doğrutuda çalışmada kullanılan 32 adet amini 5 kez enjeksiyon edilmiştir. Her bir enjeksiyon birbirinden bağımsız gerçekleşmiştir her ölçümden sonra sistem kalibre edilmiştir. Bu enjeksiyonlar sonucunda değerler incelendiğinde ortalamalar arasındaki korelasyon katsayılarının >0,99 olduğu görülmektedir. Hemen hemen tüm maddeler için ortalama korelasyon katsayısının onbinde bir düzeyinde farklılaştığı görülmektedir. Bu farklılaşmanın ötesinde çok büyük bir benzerlik anlamına gelmektedir. Yani korelasyon için bu değer ($r^2 > 0,99$) oldukça kuvvetli bir değerdir. O halde ortalamaların birbirleriyle oldukça kuvvetli bir ilişiki içinde olduğu söylenebilir. Buda uygulanan metodun doğruluğunu göstermektedir denilebilir.

III.II. Tayin Limiti (Limit of Dedection, LoD) ve Ölçüm Limiti (Limit of Quantation, LoQ)

Tayin ve ölçüm limitlerini hesaplamak için temiz olduğu bilinen örneğe düşük konsantrasyonlarda kanserojen aril amin içeren standartlar enjekte edilerek GC/MS sistemde yürütülmüştür. Sistemin aynı tekrarlı sonuçları verdiği en düşük konsantrasyon olarak 4mg/ml (ppm) seçilmiştir ve arka arkaya 3 tekrarlı analiz sonuçlarının ortalaması kaydedilmiştir. Sonuçların standart sapması hesaplanarak, standart sapmanın üç katı LoD, on katı ise LoQ olarak kabul edilmiştir⁸⁸.

Standart sapma (SS) ve bağıl standart sapma (RSS) aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır⁸⁸.

$$SS = \sqrt{\frac{\sum (xi - xort)^2}{n-1}}$$

SS = Standart sapma

$$RSS = (SS / xort) \times 100$$

% RSS = Bağıl Standart Sapma = Varyasyon Katsayısı

xi: ölçüm sonucu

i:1,2,3.....n

n: ölçüm sayısı

Tablo XXV – Her Bir Aril Amine Ait LOD ve LOQ Değerleri

Amin No.	Kimyasal Adı	Ortalama	SS	RSS	LOD	LOQ
C-1	o-Toluidin	3.72	0.12	3.23	4.08	4.92
C-2	p- Toluidin	3.28	0.17	5.18	3.79	4.98
C-3	m-Toluidin	3.91	0.10	2.56	4.21	4.91
C-4	2-Kloranilin	3.29	0.24	7.29	4.01	5.69
C-5	2,4-Xylidine	3.36	0.21	6.25	3.99	5.46
C-6	2,6-Xylidine	3.54	0.14	3.95	3.96	4.94
C-7	o-Anisidin	3.82	0.13	3.40	4.21	5.12
C-9	3-Kloranilin	3.53	0.16	4.53	4.01	5.13
C-10	p-kloranilin	3.70	0.09	2.43	3.97	4.60
C-11	p-kresidin	3.98	0.16	4.02	4.46	5.58
C-12	2,4,5-Trimetilanolin	3.92	0.08	2.04	4.16	4.72
C-13	4-klor-o-toluidin	3.99	0.17	4.26	4.50	5.69
C-14	2,4-Toluendiamine	3.19	0.14	4.39	3.61	4.59
C-15	2,4-Diaminoanisol	3.55	0.26	7.32	4.33	6.15
C-16	2,4,5-Trikloranilin	3.65	0.19	5.21	4.22	5.55
C-17	1-Naftilamin	3.39	0.11	3.24	3.72	4.49
C-18	2-Naftilamin	3.52	0.14	3.98	3.94	4.92
C-19	5-Nitro-o-toluidin	3.71	0.08	2.16	3.95	4.51
C-20	4-Aminochinaldin	3.82	0.14	3.66	4.24	5.22
C-21	4-Aminodifenil	3.39	0.19	5.60	3.96	5.29
C-22	p-Aminoazobenzen	3.84	0.16	4.17	4.32	5.44
C-23	4,4-Oxydianilin	3.44	0.22	6.40	4.10	5.64
C-24	Benzidin	3.29	0.16	4.86	3.77	4.89
C-25	4,4-Metilendianilin	3.99	0.08	2.01	4.23	4.79
C-26	o-Aminoazotoluen	3.73	0.11	2.95	4.06	4.83
C-27	4,4-Metildi-o-toluidin	3.81	0.06	1.57	3.99	4.41
C-28	o-Tolidine 3,3-Dimetilbenzidin	3.77	0.16	4.24	4.25	5.37
C-29	4,4-Thiodianilin	3.99	0.14	3.51	4.41	5.39
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	3.90	0.18	4.62	4.44	5.70
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	3.84	0.12	3.13	4.20	5.04
C-32	3,3-Dimethoxybenzidin	3.85	0.15	3.90	4.30	5.35

Her bir aril aminelerin Standart sapmasına bakıldığında, ortalama değere göre standart sapmanın oldukça küçük olduğu görülmektedir. buda ölçümlerin ortalamaların birbirine çok yakın olduğunu, ölçümlerin birbirine denk çıktığı anlamına gelebilir. Yukarıdaki tabloda bu standart sapmalara göre aril aminelerde 3 katı ve 10 katı tayin ve ölçüm limitleri de yansıtılmıştır.

III.III. Doğruluk

Doğruluk parametresi iki ana bileşenlerden oluşur. Bunlar gerçeklik ve kesinliktir. Doğruluk bu iki değer yaklaşımının ifadesidir. Metodun doğruluğunun tespit edilebilmesi için gerçeklik ve kesinlik parametreleri incelenmiştir

III.III.I. Gerçeklik (Sistemik Hata ve Geri Kazanım Hesabı)

Gerçeklik parametresi için sistemik hata (bias) hesaplanmıştır. Sistemik hata bir ölçüm metodunun gerçek sonucunu verebilmesi olasılığını artırır. Bunun için 30 ppm lik sertifikalı referans standart çözeltisi 5 kez arka arkaya sistemde yürütülerek değerler kaydedilmiş, sonuçların ortalaması hesaplanmış ve bias değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanarak Tablo II - Her Bir Aril Amine Ait Gerçeklik Değerleri tablosuna kaydedilmiştir⁸⁸.

$$\% \text{ Bias (Sistemik Hata)} = \frac{\text{Tekrarlı Sonuçlarının Ortalaması} - \text{Standartın Referans Değeri}}{\text{Standartın Referans Değeri}} \times 100$$

Gerçeklik testi bias hesabı ile kontrol edildiği gibi geri kazanım çalışması da yapılarak paralel kontrol geliştirilmiştir. Geri kazanım çalışması konsantrasyonu bilinen ve temiz olan örneğe belli miktarda referans standart enjekte edilerek (spike) yapılabildiği gibi doğrudan sertifikalı referans standartlar ile de yapılabilmektedir⁸⁹. Bu metodun validasyonunda referans standart ile yapılan geri kazanım çalışması tercih edilmiştir. Geri kazanımın hesaplanmasının geçerliliği ve doğruluğu için örneklerin bir çok kez sisteme girilmesi ve işleme tabi tutulması gerekmektedir. Aynı işlemin tekrarlanması ve çıkan sonuçların ortalamasının alınması, gerçek sonuca daha yaklaşmak hata payını minimize etmek anlamına gelmektedir. Bundan dolayı Geri kazanım çalışması için farklı konsantrasyonlarda ki standartlar çoklu tekrarlar halinde sistemde okutulması gerekmektedir. Bu sebeple 3 farklı konsantrasyonda hazırlanan referans standartların her biri 5' er kez sistemde okutulmuştur. Her bir konsantrasyonda elde edilen ortalama değerler TABLO XXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri tablosuna kaydedilerek aşağıdaki formüle göre geri kazanım değerleri hesaplanmıştır⁸⁸.

$$\% \text{ Geri Kazanım (GK)} = \frac{\text{Referans Standart Konsantrasyonu Sistemin Ölçtüğü Değer Ortalaması}}{\text{Referans Standart Konsantrasyonu}} \times 100$$

Farklı konsantrasyonlarda bulunan ortalama değerler ve geri kazanım oranları yorumlanarak, metodun geçerlilik kontrolü yapılmıştır. Ppm seviyesindeki çalışmalarda geri kazanım oranlarının % 80' nin üzerinde olması beklenir⁸¹. Çalışmada yukarıdaki hesaplama yöntemi baz alınmıştır. Bu çalışmada da geri kazanım değerleri buna göre değerlendirilerek metodun geçerli olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo XXVI - Her Bir Aril Amine Ait Gerçeklik Değerleri

Amin No.	Kimyasal Adı	Referans Standart Çözeltilisinin (30 ppm) Tekrarlı 5 Enjeksiyonun Ölçüm Değerleri (ppm)					Ort.	% Bias
C-1	o-Toluidin	31.22	30.55	29.88	31.02	29.77	30.37	1.23
2	p- Toluidin	30.48	30.33	30.82	30.58	28.89	30.32	1.07
3	m-Toluidin	29.04	28.85	29.49	29.58	29.28	29.30	2.33
4	2-Kloranilin	28.82	28.61	29.52	29.21	29.61	29.40	2.01
5	2,4-Xylidine	28.76	30.93	29.23	28.67	27.82	28.93	3.58
6	2,6-Xylidine	28.22	30.44	28.72	28.17	27.51	29.06	3.13
7	o-Anisidin	29.47	30.77	29.44	29.88	28.99	29.85	0.50
9	3-Kloranilin	30.86	30.34	29.38	27.98	27.58	29.58	1.39
10	p-kloranilin	31.66	28.72	33.09	30.10	30.86	30.28	0.92
11	p-kresidin	30.54	31.43	31.90	29.66	30.33	30.50	1.66
12	2,4,5-Trimetilanilin	29.26	30.08	29.53	28.86	27.60	29.21	2.63
13	4-klor-o-toluidin	30.86	30.36	29.67	29.59	29.04	30.03	0.10
14	2,4-Toluendiamine	31.85	31.54	30.26	30.89	31.14	30.83	2.75
15	2,4-Diaminoanisolet	31.60	30.68	30.45	30.55	29.96	30.59	1.97
16	2,4,5-Trikloranilin	30.41	30.84	30.93	30.65	30.58	30.67	2.22
17	1-Naftilamin	30.32	30.83	29.12	29.39	28.71	29.54	1.54
18	2-Naftilamin	29.29	28.63	29.78	29.52	27.99	29.02	3.28
19	5-Nitro-o-toluidin	29.32	29.36	29.96	30.01	28.30	29.24	2.54
20	4-Aminochinaldin	29.50	29.54	29.65	29.25	29.46	29.20	2.66
21	4-Aminodifenil	29.76	30.60	30.13	29.39	29.16	29.68	1.06
22	p-Aminoazobenzen	29.23	28.33	28.26	27.84	27.97	28.42	5.28
23	4,4-Oxydianilin	30.25	30.63	30.44	29.94	30.00	30.35	1.17
24	Benzidin	30.62	30.20	30.20	29.78	29.84	30.13	0.45
25	4,4-Metilendianilin	30.21	30.22	29.99	30.32	30.22	30.27	0.89
26	o-Aminoazotoluen	30.17	30.59	28.93	29.35	28.99	29.45	1.84
27	4,4-Metilendi-o-toluidin	30.54	30.40	30.18	29.64	30.53	30.17	0.56
28	o-Tolidine 3,3-Dimetilbenzidin	30.22	29.73	29.37	30.56	30.70	30.26	0.88
29	4,4-Thiodianilin	30.69	30.50	29.99	30.40	30.87	30.33	1.09
30	3,3-Dichlorobenzidin	30.47	30.42	30.09	29.77	30.09	30.22	0.72
31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	30.31	29.68	30.35	29.84	29.89	30.02	0.07
32	3,3-Dimethoxybenzidin	30.07	29.86	30.40	29.55	30.15	30.01	0.04

Aşağıdaki tablo incelendiğinde hazırlanan konsantrasyonların geri kazanım yüzdelerinde 30ppm lik geri kazanım oranının diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Geri kazanım sonuçlarının aksi ilgili yasal mevzuat ya da metod performans verilerinde belirtilmedikçe %80 ile %110 arasında değişmesi başarılı olarak kabul edilir. Aşağıdaki tablo incelendiğinde geri kazanım oranlarının 3 konsantrasyonlarda da bu alt limitin yaklaşık %90, üst limitin yaklaşık %105 olduğu görülmüştür. Özellikle geri kazanım değerlerinin %15 lik bir payda salınım göstermesi ve bu salınım %100 seviyesinde yapması sonuçların daha başarılı olduğunu göstermektedir. 30 maddeden 14 tanesinin üçüncü tekrardaki geri kazanım değeri ise %100 /(+ - 2) bulunmuştur. Özellikle bu maddeler için geri kazanım değerleri son derece başarılıdır. Genel olarak sonuçlar k bakıldığında görülmüştür ki geri uygulamada kazanım oldukça başarılı olmuştur denilebilir.

TABLO XXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri

TABLO XXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri																					
Kimyasal Adı	Hazırlanan Konsantrasyonlar(mg/L, ppm)															Ortalama			% Geri kazanım (%GK)		
	10 ppm					20 ppm					30 ppm										
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm
o-Toluidin	10.65	9.58	10.52	10.07	9.78	19.43	20.30	18.96	19.85	20.10	31.22	30.55	29.88	31.02	29.77	10.1	19.7	30.5	101.2	98.6	101.6
p- Toluidin	10.25	10.26	11.15	9.45	9.55	18.96	18.08	20.45	18.79	18.24	30.48	30.33	30.82	30.58	28.89	10.1	18.9	30.2	101.3	94.5	100.7
m-Toluidin	10.22	10.13	10.23	10.33	9.89	19.51	20.87	18.42	20.12	19.92	29.04	28.85	29.49	29.58	29.28	10.2	19.8	29.2	101.6	98.8	97.5
2-Kloranilin	9.21	9.65	9.66	8.93	9.22	18.58	19.18	19.82	19.08	18.20	28.82	28.61	29.52	29.21	29.61	9.3	19.0	29.2	93.3	94.9	97.2
2,4-Xylidine	10.12	9.62	9.69	9.54	9.67	18.35	18.26	18.67	18.25	18.25	28.76	30.93	29.23	28.67	27.82	9.7	18.4	29.1	97.3	91.8	96.9
2,6-Xylidine	9.27	8.99	8.73	8.58	9.00	19.62	19.32	19.75	19.47	19.42	28.22	30.44	28.72	28.17	27.51	8.9	19.5	28.6	89.1	97.6	95.4
o-Anisidin	10.43	10.28	10.41	9.66	9.88	18.54	18.48	19.27	18.55	17.81	29.47	30.77	29.44	29.88	28.99	10.1	18.5	29.7	101.3	92.7	99.0
p-kloranilin	10.35	10.16	10.44	10.25	9.83	21.19	18.16	18.07	18.42	17.15	30.86	30.34	29.38	27.98	27.58	10.2	18.6	29.2	102.1	93.0	97.4
3-Kloranilin	10.09	10.64	10.10	10.27	10.52	19.68	19.84	20.59	20.38	20.86	31.66	28.72	33.09	30.10	30.86	10.3	20.3	30.9	103.2	101.4	103.0
p-kresidin	9.77	9.42	8.73	10.19	9.77	19.03	18.57	18.68	19.72	18.40	30.54	31.43	31.90	29.66	30.33	9.6	18.9	30.8	95.8	94.4	102.6
2,4,5-Trimetilanilin	10.47	9.44	10.12	9.90	10.11	17.69	18.04	18.56	18.03	17.30	29.26	30.08	29.53	28.86	27.60	10.0	17.9	29.1	100.1	89.6	96.9
4-klor-o-toluidin	10.74	9.53	8.55	9.70	10.26	18.62	18.92	18.54	18.83	18.40	30.86	30.36	29.67	29.59	29.04	9.8	18.7	29.9	97.6	93.3	99.7
2,4-Toluendiamine	10.36	9.68	10.04	9.96	10.27	19.06	19.24	19.60	20.44	18.73	31.85	31.54	30.26	30.892	31.14	10.1	19.4	31.1	100.6	97.1	103.8
2,4-Diaminoanisole	9.98	10.10	9.95	9.90	9.82	18.32	19.46	18.50	19.85	19.54	31.60	30.68	30.45	30.55	29.96	10.0	19.1	30.6	99.5	95.7	102.2
2,4,5-Trikloranilin	9.93	9.89	10.21	9.76	10.22	19.71	19.37	20.56	19.95	19.87	30.41	30.84	30.93	30.65	30.58	10.0	19.9	30.7	100.0	99.5	102.3
1-Naftilamin	10.17	9.77	10.27	9.95	10.28	19.20	19.14	18.98	19.38	18.73	30.32	30.83	29.12	29.39	28.71	10.1	19.1	29.7	100.9	95.4	98.9

TABLOXXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri (DEVAM)

TABLOXXVII – Her Bir Aril Amine Ait Geri Kazanım Değerleri (DEVAM)																					
Kimyasal Adı	Hazırlanan Konsantrasyonlar (mg/L, ppm)															Ortalama			% Geri Kazanım (%GK)		
	10 ppm					20 ppm					30 ppm										
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	4. Ölçüm	5. Ölçüm	10 ppm	20 ppm	30 ppm	10 ppm	20 ppm	30 ppm
2-Naftilamin	9.63	10.01	9.95	9.83	9.74	18.75	18.76	19.27	19.73	18.50	29.29	28.63	29.78	29.52	27.99	9.8	19.0	29.0	98.3	95.0	96.8
5-Nitro-o-toluidin	10.04	9.63	10.53	9.98	9.80	17.59	17.96	17.68	17.55	20.20	29.32	29.36	29.96	30.01	28.30	10.0	18.2	29.4	100.0	91.0	98.0
4-Aminochinaldin	9.22	8.51	8.37	8.09	9.12	17.54	17.38	17.98	17.64	18.39	29.50	29.54	29.65	29.25	29.46	8.7	17.8	29.5	86.6	88.9	98.3
4-Aminodifenil	10.40	9.89	10.30	10.21	10.16	19.59	19.96	19.71	19.88	19.74	29.76	30.60	30.13	29.39	29.16	10.2	19.8	29.8	101.9	98.9	99.4
p-Aminoazobenzen	9.71	9.38	9.05	8.61	9.60	16.27	17.61	17.02	16.27	16.09	29.23	28.33	28.26	27.84	27.97	9.3	16.7	28.3	92.7	83.3	94.4
4,4-Oxydianilin	10.05	10.03	10.30	10.22	10.01	19.79	20.04	20.82	20.07	19.72	30.25	30.63	30.44	29.94	30.00	10.1	20.1	30.3	101.2	100.4	100.8
Benzidin	10.82	10.94	9.65	10.22	9.18	17.97	19.18	19.80	19.49	20.36	30.62	30.20	30.20	29.78	29.84	10.2	19.4	30.1	101.6	96.8	100.4
4,4-Metilendianilin	10.44	9.92	9.03	9.13	9.35	16.96	17.89	18.79	18.83	18.52	30.21	30.22	29.99	30.32	30.22	9.6	18.2	30.2	95.7	91.0	100.6
o-Aminoazotoluen	10.82	9.44	10.14	9.79	10.13	18.49	19.22	19.36	19.16	18.02	30.17	30.59	28.93	29.35	28.99	10.1	18.9	29.6	100.6	94.3	98.7
4,4-Metilendi-o-toluidin	10.33	9.12	9.94	10.06	10.15	18.27	19.20	19.52	20.32	19.33	30.54	30.40	30.18	29.64	30.53	9.9	19.3	30.3	99.2	96.6	100.9
o-Tolidine	9.95	9.49	9.98	10.06	10.29	19.15	20.09	20.08	20.33	19.87	30.22	29.73	29.37	30.56	30.70	10.0	19.9	30.1	99.5	99.5	100.4
4,4-Thiodianilin	9.93	10.03	10.30	10.28	10.19	19.00	20.38	20.28	20.49	19.90	30.69	30.50	29.99	30.40	30.87	10.1	20.0	30.5	101.5	100.1	101.6
3,3-Dichlorobenzidin	10.12	10.07	10.40	10.38	10.31	18.86	18.73	19.18	20.30	18.70	30.47	30.42	30.09	29.77	30.09	10.3	19.2	30.2	102.6	95.8	100.6
4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	9.88	9.93	9.81	9.97	10.10	19.79	20.52	20.56	20.96	19.88	30.31	29.68	30.35	29.84	29.89	9.9	20.3	30.0	99.4	101.7	100.0
3,3-Dimethoxybenzidin	10.23	10.45	10.04	10.05	10.04	19.76	20.74	21.17	20.57	20.14	30.07	29.86	30.40	29.55	30.15	10.2	20.5	30.0	101.6	102.4	100.0

III.III.II. Kesinlik

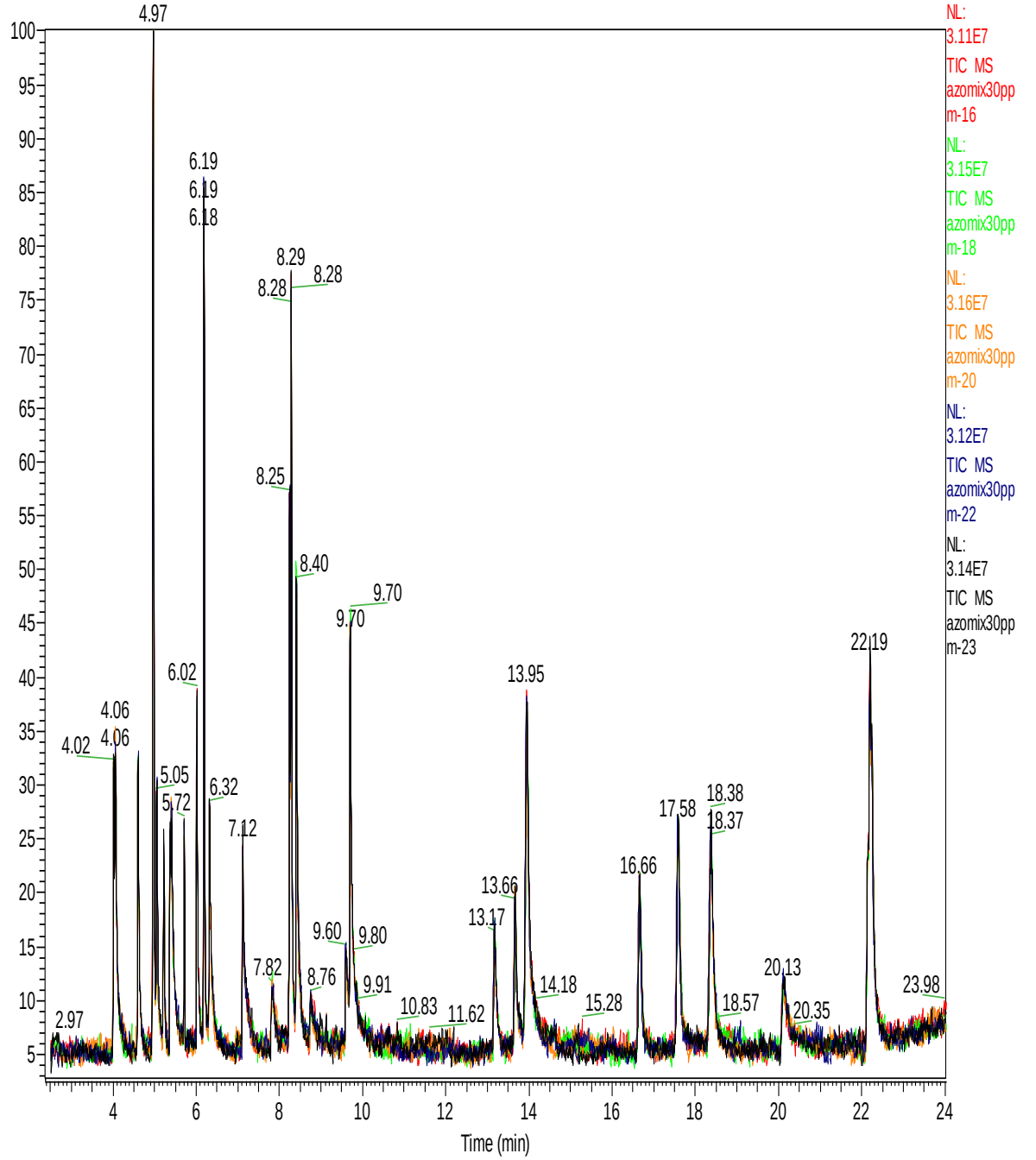
Kesinlik, ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını göstermektedir. Bu değerlerin yakın olması bağımsız analizlerin tutarlı olduğu sonucunu doğurur. Bu çalışmada maddeler birbirinden bağımsız olarak tekrarlı analizlere sokulduğundan çalışmanın kesinliğinin hesaplanması gerekmektedir. Yani çalışmada metodun birbirlerinden farklı analiz sonuçlarının birbirleri arasındaki yakınlığını kanıtlamak için kesinlik çalışması yapılmıştır. Metodun kesinliğinin gösterilebilmesi için tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik çalışmaları yapılmıştır.

Tekrarlanabilirlik (r)

Tekrarlanabilirlik koşulları aynı metot ile eşdeğer örneklerde aynı laboratuvar, aynı donanım ve aynı analist tarafından uygun zaman aralığında analizler yapılmalıdır. Bundan dolayı çalışmada araştırmacı kesinlik parametrelerinden biri olan tekrarlanabilirliğin kontrol edilmesi adına 30 ppm standart içeren örneği 1.gün, 15.gün ve 30.gün arka arkaya 5 kez sisteme enjekte etmiştir. Testle sonucunda bulunan alan değerleri ve bağıl standart sapma (%RSD) değerleri ile gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik kontrol edilmiştir. Arka arkaya okutulan standart kromatogramları Şekil 17 - 30 ppm' Lik Azo Mixlerin 5 Kez Tekrarlı Enjeksiyonu Sonrasında Toplu Kromatogram Görüntüsü' nde üst üste çakıştırılarak sistemin görsel olarak tekrarlanabilirliği gösterilmek istenmiştir. Bunun başka bir göstergesi de 5 enjeksiyona ait sinyal seviyelerinin yakınlığıdır. Tablo XXVIII - Gün İçi (1.gün) Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Limiti Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda) tablosunda gün içi tekrarlanabilirlik hesabı sistemin software tarafından hesaplanan Relative Abundance (Bağıl Miktar) cinsinden verilmiştir. Tablo XXIX - Günler Arası Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Limiti Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda bulunan ortalama konsantrasyon değerleri) tablosunda ise elde edilen tüm sonuçların tekrarlanabilirlik limiti aşağıdaki formüle göre hesaplanarak kaydedilmiştir⁸⁸.

$$\% \text{ Tekrarlanabilirlik Limiti (r)} = 2.83 \times \% \text{ Bağıl Standart Sapma (RSS)}$$

RT: 2.37 - 24.04



Şekil 17. 30 ppm' Lik Azo Mixlerin 5 Kez Tekrarlı Enjeksiyonu Sonrasında Toplu Kromatogram Görüntüsü

Tablo XXVIII Gün İçi (1.gün) Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda)

Amin No.	Kimyasal Adı	Alan 1	Alan 2	Alan 3	Alan 4	Alan 5	% RSS	r
C-1	o-Toluidin	5986522	6875313	6731569	6956483	7002698	2.10	5.94
C-2	p- Toluidin	66336051	6482149	6932567	6795569	7100119	2.50	7.08
C-3	m-Toluidin	13236120	13649210	13506461	13551849	12987206	1.56	4.41
C-4	2-Kloranilin	12169164	11871886	12640541	12060423	12401579	1.59	4.50
C-5	2,4-Xylidine	22853764	23241597	23580879	23399728	23617582	1.85	5.24
C-6	2,6-Xylidine	22853764	23241597	23580879	23399728	23617582	4.65	13.16
C-7	o-Anisidin	4528806	4787038	4912959	4813865	4877810	1.35	3.82
C-9	p-kloranilin	4875867	5181618	5493473	5590263	5704845	6.56	18.56
C-10	3-Kloranilin	14758858	14308216	14981066	15370527	15048558	6.22	17.60
C-11	p-kresidin	6665318	6802595	6976801	6770167	7092627	2.85	8.07
C-12	2,4,5-Trimetilanilin	9323366	9284195	9376557	9302321	9259808	2.86	8.09
C-13	4-klor-o-toluidin	5711222	6123431	6145837	6383246	6253378	2.68	7.58
C-14	2,4-Toluendiamine	8243867	8441320	9323414	8844962	8835336	2.61	7.39
C-15	2,4-Diaminoanisoale	3844536	3869260	4231459	4147351	4288818	2.24	6.34
C-16	2,4,5-Trikloranilin	8018225	8103760	8211305	8339922	8289983	0.76	2.15
C-17	1-Naftilamin	14693930	14867368	15502132	15236836	15605727	2.04	5.77
C-18	2-Naftilamin	13490819	13972433	14817159	15433753	14835461	2.32	6.57
C-19	5-Nitro-o-toluidin	3111567	2978079	3261489	3088951	3106961	2.59	7.33
C-20	4-Aminochinaldin	12016370	11897989	12517705	12542948	12812031	1.74	4.92
C-21	4-Aminodifenil	20323605	20732094	21662001	21897998	23212040	1.41	3.99
C-22	p-Aminoazobenzen	5759723	6291874	6167094	6661530	6338103	1.66	4.70
C-23	4,4-Oxydianilin	6145527	6610448	6664717	7218338	7129103	0.84	2.38
C-24	Benzidin	9932345	10305432	10616433	10681522	10454709	1.04	2.94
C-25	4,4-Metilendianilin	17183087	16064556	17611755	17564075	18313013	1.37	3.88
C-26	o-Aminoazotoluen	5844066	5796501	5872049	6067399	6205878	1.87	5.29
C-27	4,4-Metilendi-o-toluidin	7435559	7283299	7828336	7816756	7921400	0.98	2.77
C-28	o-Tolidine	19872161	20493292	21695617	21637408	21565898	2.09	5.91
C-29	4,4-Thiodianilin	6832416	6786582	7389603	7760465	7405218	1.63	4.61
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	8863551	9146051	10107988	10092756	10048557	0.61	1.73
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	5173372	5450366	5723653	5750058	5722850	0.81	2.29
C-32	3,3-Dimethoxybenzidin	10525272	10508910	11388608	11446717	11118754	0.77	2.18

Gün içinde yapılan ölçümlerdeki bağıl standart sapmaya bakıldığında sadece C-6 (2,6-Xylidine) için bağıl standart sapması $>4\%$ bunun yanı sıra C-9 (p-kloranilin) ve C-10 (3-kloranilin) aril amin gruplarının bağıl standart sapmasının yüksek olduğu ($>6.0\%$) görülmektedir. Diğer 29 aril amin grublarının bağıl standart sapmasının ortalaması $1,740$ 'dır. Yüzde ikiyi bulmayan bu standart bağıl standart sapmalar ölçümlerin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu değerlerin düşük olmasından dolayı tekrarlanabilirlik (r) değerlerindeki makul seviyede olmasını sağlamıştır. C-6, C-9 ve C-10 da belirtilen aril amin gruplarının bağıl standart sapması ise literatürde kabul edilebilir bir değerdeyken, çalışmadaki diğer maddelere göre oldukça yüksek değerlidir. Bu maddelerin standart sapmasında değerlendirmeye katıldığında tüm aril amin maddelerinin bağıl standart sapma ortalaması $2,13$ değerine ulaşmaktadır. Aşağıdaki tablo incelendiğinde $1,15$ ve 30 . Günlerin ölçüm değerleri ve ortalamaları verilmiştir. Buradaki tüm ölçümlerin bağıl standart sapmasına baktığımızda değerlerin çok çok aza indiğini görmekteyiz. Özellikle C-6, C-9 ve C-10 aril amin gruplarında dahi bu değerin 2 seviyesine hatta daha aşağısına indiği görülmektedir. 32 aril amin grubunun bağıl standart sapma ortalaması $1,61$ ' e kadar düşmüştür. Bağıl standart sapmanın ne kadar düşük olması tekrarlanabilirlik değerini o derecede düşürmektedir. Bilindiği üzere tekrarlanabilirlik değerinin düşük olmasında kesinlik olgusunun daha güçlü olduğunu göstermektedir.

Tablo XXIX Günler Arası Kanserojen Aril Amin Grupları (30 mg/L) Kalibrasyon
Eğrilerinin Tekrarlanabilirlik Hesabı (Toplam 5 enjeksiyon sonunda bulunan ortalama
konsantrasyon değerleri)

Amin No.	Kimyasal Adı	1. Gün	15. Gün	30. Gün	Ortalama	SD	% RSD	r
C-1	o-Toluidin	30.11	29.29	29.81	29.73	0.42	1.39	3.94
C-2	p- Toluidin	30.20	30.60	29.20	30.00	0.72	2.48	7.01
C-3	m-Toluidin	29.39	31.26	29.80	30.15	0.98	3.29	9.32
C-4	2-Kloranilin	29.57	30.30	29.98	29.95	0.36	1.21	3.42
C-5	2,4-Xylidine	28.66	30.18	29.96	29.60	0.82	2.74	7.74
C-6	2,6-Xylidine	29.06	30.25	29.71	29.67	0.60	2.01	5.69
C-7	o-Anisidin	29.42	30.50	30.54	30.15	0.63	2.07	5.85
C-9	p-kloranilin	29.72	30.27	29.39	29.79	0.45	1.52	4.30
C-10	3-Kloranilin	30.63	30.34	29.07	30.02	0.83	2.86	8.09
C-11	p-kresidin	30.48	30.26	30.27	30.34	0.12	0.41	1.15
C-12	2,4,5-Trimetilanilin	29.05	30.42	29.95	29.81	0.70	2.32	6.58
C-13	4-klor-o-toluidin	29.76	30.53	30.45	30.25	0.42	1.38	3.89
C-14	2,4-Toluendiamine	30.79	29.91	30.65	30.45	0.47	1.54	4.35
C-15	2,4-Diaminoanisolet	30.53	30.20	30.01	30.25	0.26	0.87	2.45
C-16	2,4,5-Trikloranilin	30.74	29.58	30.17	30.16	0.58	1.93	5.45
C-17	1-Naftilamin	29.43	30.45	30.09	29.99	0.52	1.72	4.87
C-18	2-Naftilamin	29.09	30.47	30.14	29.90	0.72	2.39	6.76
C-19	5-Nitro-o-toluidin	29.54	30.97	30.03	30.18	0.72	2.41	6.82
C-20	4-Aminochinaldin	29.18	29.91	29.96	29.68	0.43	1.45	4.10
C-21	4-Aminodifenil	29.67	30.24	29.95	29.95	0.28	0.95	2.68
C-22	p-Aminoazobenzen	28.45	29.78	29.88	29.37	0.80	2.67	7.55
C-23	4,4-Oxydianilin	30.37	30.42	30.79	30.53	0.23	0.74	2.10
C-24	Benzidin	30.12	30.02	30.31	30.15	0.15	0.48	1.37
C-25	4,4-Metilendianilin	30.26	30.00	30.18	30.15	0.13	0.44	1.25
C-26	o-Aminoazotoluen	29.20	30.63	30.89	30.24	0.91	2.95	8.34
C-27	4,4-Metilendi-o-toluidin	30.24	29.80	30.51	30.18	0.36	1.17	3.32
C-28	o-Tolidine	30.39	30.29	30.64	30.44	0.18	0.58	1.63
C-29	4,4-Thiodianilin	30.25	29.79	30.99	30.34	0.61	1.96	5.55
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	30.17	30.14	30.31	30.20	0.09	0.30	0.84
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	30.07	29.54	30.43	30.01	0.45	1.48	4.18
C-32	3,3-Dimethoxybenzidin	30.18	30.09	30.05	30.11	0.07	0.23	0.65

Tekrar üretilebilirlik (R)

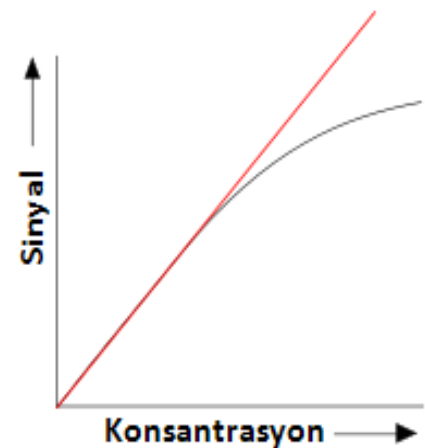
Tekrarüretilebilirlik aynı metot ile eşdeğer örneklerle farklı laboratuvarlarda farklı ekipman ve farklı analist tarafından uzun zaman aralığında elde edilen bağımsız test sonuçlarının elde edilmesidir. Burada tekrarlanabilirlikten farklı olarak farklı laboratuvar ve farklı analistinde benzer sonuçlar elde etmesi beklenmektedir. Bu benzerlik ne kadar fazla ise analizin kesinliği o kadar fazladır denir. Bu çalışmada metodun kesinliğinin kanıtlanmasına devam edilirken tekrar üretilebilirlik için, laboratuvarlar arası korelasyon çalışması yapılmıştır. İçerisinde yasaklı azo boyar madde olduğu bilinen 5 farklı numune valide olmuş 4 farklı laboratuvara yollanarak farklı analist, sistem ve metot altındaki sonuçları ile eldeki sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Tablo XXX Korelasyon Çalışması için Seçilen Örnekler ve Uygulanan Metotlar

Numune No.	Numune Tipi	Yasaklı Azo Boyar Madde Çıkan Bölge	Laboratuvarlarda Uygulanan Referans Metot
TÜ-001	Siyah Pamuklu Tişört	Siyah Ense Kadife Kordon	DIN EN 14362-1
TÜ-002	Gri Viskon Şal	Gri Ana Kumaş	DIN EN 14362-1
TÜ-003	Sarı Pamuklu Tişört	Yeşil Pamuklu Ense Biye	DIN EN 14362-1
TÜ-004	Mavi Pamuk Şal	Mavi Pamuk Püskül	DIN EN 14362-1
TÜ-005	Siyah Kaban	İç Pamuk Astara Uygulanan Siyah Baskı	DIN EN 14362-1

Tablo VII' e kayıt edilen sonuçlar incelendiğinde, aynı örnekler ve aynı referans metot kullanılmasına rağmen laboratuvarlar arası elde edilen sonuçlarda farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıkların sebebi, laboratuvarlarda kullanılan sistem (GC/MS) içerisindeki metot farklılıkları, farklı analistler tarafından farklı ekipmanlarla yapılmasının yanı sıra; boyama işleminin kumaş üzerinde %100 homojen dağılmaması sonucu aynı örnekten alınan parçaların her birinin farklı sonuç vermesi ve çalışılan örnekler içerisinde aranan kanserojen aril aminlerin çok çabuk bozunmasıdır.

Farklılıkların kaynağı olan bir başka sorun ise; çoklu standartlar içeren kalibrasyon çözeltileri ile çizilen kalibrasyon eğrilerinde, yüksek konsantrasyonlarda lineerliğin dışına çıkıldığından elde edilen sonuçlarda farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak için seyreltme işlemi uygulanarak konsantrasyon lineer aralığa çekilmeli ve hesaplamada seyreltme faktörü kullanılmalıdır. Çalışmada bu seyreltme işlemi yapılarak tekrar üretilebilirlikteki çıkan farklı sonuçların etkisi azaltılmış ve kesinlik hesabının daha doğru, sağlıklı ve kabul edilebilir hale getirilmiştir.



Şekil 18. Sinyal Konsantrasyon Grafiği

Tablo XXXI – Laboratuvarlar Arası Tekrar Üretilirlik (R) Karşılaştırılması

Numune No	Numune İçerisinde Tespit Edilen Kanserojen Aril Aminler	Laboratuvarımız (mg/kg, ppm)	B Lab. (mg/kg, ppm)	C Lab. (mg/kg, ppm)	D Lab. (mg/kg, ppm)	E Lab. (mg/kg, ppm)	Ortalama Konsantrasyo n (mg/kg, ppm)	SD	% RSD
TÜ-001	Benzidin	38.90	17.10	41.00	11.00	30.00	27.60	13.22	47.89
TÜ-002	3,3-Dimetoksibenzidin	6.20	16.70	10.12	9.70	18.00	12.14	5.01	41.27
TÜ-003	4-Aminobifenil	5.99	< 5.0	7.31	< 5.0	6.00	5.84	0.95	16.33
TÜ-004	3,3-Dimetoksibenzidin	176.32	151.70	192.65	120.08	189.95	166.14	30.43	18.31
TÜ-005	3,3-Diklorobenzidin	33.30	25.70	32.60	28.47	35.00	31.01	3.82	12.31

Son olarak 30 ppm’lik konsantrasyonda standart içeren örnek ile 10 kez tekrarlı kesinlik çalışması yapılmıştır. Hesaplanan konsantrasyonlar ve % sapmaları hesaplanmıştır. Bulunan sapma değerleri $\pm\%5$ ’ e göre değerlendirilmiş $\%5$ ’ in altında bulunan sapma değerleri ile metodun kesinliği sağlanmıştır. C6 ve C9 ve C10 aril maddelerinin değerlerine bakıldığında bağıl standart sapma yüzdeleri tekrarlanabilirlik analizleri yapıldıktan sonra ortalama sapma olarak $\%1$ düzeylerine kadar inmiştir. Tüm aril amin maddelerinin sapma yüzdeleri incelendiğinde C5 ve C22 aril maddelerin sapma yüzdelerinin diğer aril maddelerine göre daha fazla sapma yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Lakin bu sapma yüzdesinde $\%5$ değerin altında olduğu görülmektedir. Özellikle diğer aril madde sapma yüzdeleri incelendiğinde $\%0,5$ ile $\%1,5$ arasında oldukları görülmektedir. Bu sapma yüzdeleri istatistiki açıdan oldukça iyi denilebilecek küçük sapmalardır. Sonuç olarak tekrarlanabilirlik ve tekrar üretilebilirlik analizlerinden sonra sapma yüzdeleri incelendiğinde kesinlik hesabına etki eden değerlerin $\%5$ altında olduğundan dolayı validasyonun çalışma amacına göre başarıldığı anlaşılmaktadır.

Tablo XXXII – Kesinlik Hesabı Bağlı Sapma Değerleri

Amin No.	Kimyasal Adı	Hazırlanan Konsantrasyon (mg/L, ppm)	10 Enjeksiyon Sonunda Hesaplanan Konsantrasyon Ortalamaları (mg/L, ppm)	Standart Sapma (SS)	Ortalama $\pm$ SS	% RSS	% Sapma
C-1	o-Toluidin	30 ppm	30.34	0.6	30.34 $\pm$ 0.6	1.98	1.12
C-2	p- Toluidin	30 ppm	30.36	0.6	30.36 $\pm$ 1.3	1.86	1.21
C-3	m-Toluidin	30 ppm	29.60	0.6	29.60 $\pm$ 1.7	1.90	1.35
C-4	2-Kloranilin	30 ppm	29.54	0.5	29.54 $\pm$ 0.6	1.83	1.54
C-5	2,4-Xylidine	30 ppm	29.09	0.9	29.09 $\pm$ 0.9	3.09	3.04
C-6	2,6-Xylidine	30 ppm	29.45	1.2	29.45 $\pm$ 0.9	4.03	1.84
C-7	o-Anisidin	30 ppm	29.81	0.7	29.81 $\pm$ 0.7	2.27	0.64
C-9	p-kloranilin	30 ppm	30.29	1.9	30.29 $\pm$ 1.9	6.18	0.96
C-10	3-Kloranilin	30 ppm	30.35	1.8	30.35 $\pm$ 1.8	6.03	1.17
C-11	p-kresidin	30 ppm	30.38	0.8	30.38 $\pm$ 0.8	2.52	1.27
C-12	2,4,5-Trimetanilin	30 ppm	29.48	0.9	29.48 $\pm$ 1.0	2.88	1.73
C-13	4-klor-o-toluidin	30 ppm	30.12	0.9	30.12 $\pm$ 0.9	2.93	0.41
C-14	2,4-Toluendiamine	30 ppm	30.69	0.7	30.69 $\pm$ 0.7	2.23	2.30
C-15	2,4-Diaminoanisoale	30 ppm	30.57	0.5	30.57 $\pm$ 0.5	1.75	1.90
C-16	2,4,5-Trikloranilin	30 ppm	30.91	0.6	30.91 $\pm$ 0.7	1.97	3.05
C-17	1-Naftilamin	30 ppm	29.57	0.7	29.57 $\pm$ 0.7	2.27	1.43
C-18	2-Naftilamin	30 ppm	29.14	0.6	29.14 $\pm$ 0.8	2.10	2.86
C-19	5-Nitro-o-toluidin	30 ppm	29.38	0.9	29.38 $\pm$ 0.9	3.07	2.07
C-20	4-Aminochinaldin	30 ppm	29.20	0.8	29.20 $\pm$ 0.8	2.81	2.67
C-21	4-Aminodifenil	30 ppm	29.81	0.5	29.81 $\pm$ 0.6	1.61	0.65
C-22	p-Aminoazobenzen	30 ppm	28.57	0.6	28.57 $\pm$ 1.0	2.12	4.75
C-23	4,4-Oxydianilin	30 ppm	30.52	0.4	30.52 $\pm$ 1.8	1.24	1.73
C-24	Benzidin	30 ppm	30.12	0.4	30.12 $\pm$ 0.8	1.30	0.38
C-25	4,4-Metilendianilin	30 ppm	30.50	1.0	30.50 $\pm$ 1.1	3.17	1.67
C-26	o-Aminoazotoluen	30 ppm	29.39	0.6	29.39 $\pm$ 0.6	1.99	2.04
C-27	4,4-Metilendi-o-toluidin	30 ppm	30.22	0.3	30.22 $\pm$ 0.7	1.06	0.74
C-28	o-Tolidine	30 ppm	30.33	0.5	30.33 $\pm$ 0.6	1.62	1.11
C-29	4,4-Thiodianilin	30 ppm	30.35	0.4	30.35 $\pm$ 1.7	1.34	1.15
C-30	3,3-Dichlorobenzidin	30 ppm	30.28	0.3	30.28 $\pm$ 0.8	0.91	0.94
C-31	4,4-Metilen-bis-2-chloraniline	30 ppm	30.04	0.2	30.04 $\pm$ 0.5	0.79	0.14
C-32	3,3-Dimetoksibenzidin	30 ppm	30.13	0.4	30.13 $\pm$ 0.5	1.24	0.42

ÖZGEÇMİŞ

Kimyager Büşra Aytül KIRIM

İletişim Bilgileri

Adres: Sultanmurat Mah. Güray sok. No.31/3 Sefaköy Küçükçekmece İstanbul

Cep: 05373799689

E-posta: busra_aytul@hotmail.com

Eğitim Durumu: Yüksek Lisans (Devam Etmekte)

Medeni Durumu: Evli

Doğum Tarihi / Yeri: 28.09.1986 / Eminönü-İST

Eğitim Bilgileri:

Yüksek Lisans(09.2008-): İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü Fen Bilimleri Ana Bilim Dalı

Üniversite (09.2004 – 06. 2008): Trakya Üniversitesi Fen/Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü 2.63/4

Lise (09.2000 – 06. 2004): Sakıp Sabacı Anadolu Lisesi, Fen Bölümü4.02/5

İş Tecrübeleri

Koç Üniversitesi (09.2012–): MS Analisti ve Laboratuvar Teknisyenliği

Hücre biyolojisi ve proteomiks alanında çalışmalar yapan üniversite bünyesindeki laboratuvarın genel şartlarının yerine getirilmesinin yanısıra proteomiks çalışmalarda kullanılan nano Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi/Kütle Spektrumu (nLC-MS/MS) analitik sisteminden sorumlu olmak ve gerekli kalitatif ve kantitatif çalışmalarda da yer almaktayım.

COLLEZIONE / Akyiğit Mağazacılık A.Ş. (11.2009 – 08.2012): Analitik Metot Geliştirme Uzmanı

Gaz Kromatografisi Kütle Spektrumu GC/MS ile ürünlerdeki insan ve çevre sağlığına zararlı olabilecek kimyasalların kantitatif ve kalitatif tayinlerini gerçekleştirmek üzere, firma bünyesinde ISO 17025 ve GMP prosedürleri ışığında laboratuvar dizaynından malzeme seçimine, MS sistemler ile analizine kadar, örnek hazırlama aşamasından raporlama aşamasına kadar ki tüm süreçten sorumluyum. Yeni ve rutin analizlerin gerekli olan metot validasyonlarını gerçekleştirebilmekte ve raporlama yapmaktayım.

İ.Ü. Adli Tıp Enstitüsü (02. 2009 - 11.2009): Yardımcı Laboratuvar Öğrencisi

GC/MS, GC/HS sistemlerini kullanarak yapılan organik analiz çalışmalarına katılmak

Doğruluk Kollektif Gıda Üreticisi (06. 2008 - 12. 2008): Kalite Kontrol Müdür Yardımcısı

Çiftliklerden gelen peynirin geliş kontrollerinin yapılması, çalışanların ve peynirin paketlenmesine kadarki geçen sürede hijyeninin sağlanması ve ortamın tüm standartlara uygun bakterilerden korunması, personel hijyen eğitimleri (ISO 22000 prensiplerinin uygulanması).

İSKİ ATIK SU LAB. (07.2007 - 09. 2007): Kalite Kontrol Görevlisi (Staj)

Fabrikalardan ve çevre atık sularının denize ve kanalizasyona dökülen suların gerekli şartlara uygun olup olmadıklarının analizlerinin yapılması.

KALE COLOR/ KALEKİM Yapı Malzemeleri (06. 2006-08. 2006): Kalite Kontrol Görevlisi (Staj)

İmalatta üretime geçecek olan kimyasalların belirli analiz ve kontrolleri yapıldıktan sonra üretime geçilmesini sağlamak.

DERPA Deri Fabrikası (06. 2005-08. 2005): Kalite Kontrol Görevlisi (Staj)

Üretimden gelen ürünlerin gerekli analizlerinin yapılması, onay ve raporlamalarının yazılması.

Yabancı Dil: İngilizce [Okuma:7 Yazma:6 Konuşma:5]

Bilgisayar Bilgisi: Microsoft Windows 95/98/NT/XP/Vista (çok iyi) , Word - Excel (çok iyi)

Alınan Eğitimler

ISO 27001 İç Tetkikçi

ISO 17025

REACH Eğitimi ve Raporun Hazırlanması

Beden Dili Eğitimi ve Performans Yönetimi Eğitimi

Sertifikalar

LABORATORY TRAINING CERTIFICATE / for Detection of The Use Of Certain Azo Colorants / INTERTEK TEST HİZMETLERİ A.Ş. - 30.06.2010 (Tekstilde azo boyar maddeler içerisinde bulunabilen kanserojen aril amin gruplarının tayini)

GMP (Good Manufacturing Practice) / KİMYAGERLER DERNEĞİ - 24.04.2009

OHSAS 18001 İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ / KİMYAGERLER DERNEĞİ - 03.05.2008

ISO 9001 KALİTE YÖNETİM SERTİFİKASI / KİMYAGERLER DERNEĞİ - 05.05.2007

ADVANCED ENGLISH CERTIFICATE / M.E. B. BAĞLI İNGİLİZCE KURSU - 21.05.2007