T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Gülay ŞEREN

BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERDE ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gözde Gülin DALTABAN

Referans No: 10119597

EDİRNE-2018

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEMEL ECZACILIK BİLİMLERİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Gülay ŞEREN

BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERDE ESER ELEMENTLERİN İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-KÜTLE SPEKTROMETRİ İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Gözde Gülin DALTABAN

Destekleyen Kurum: TÜBAP-2017/136

EDİRNE-2018

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
Sağlık Bilimleri Enstitü Müdürlüğü

ONAY

Trakya Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalı yüksek lisans programı çerçevesinde ve Prof. Dr. Gülay ŞEREN danışmanlığında yüksek lisans öğrencisi Gözde Gülin DALTABAN tarafından tez başlığı ‘‘Bazı Kozmetik Ürünlerde Eser Elementlerin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri ile Tayini’’ olarak teslim edilen bu tezin tez savunma sınavı 13/08/2018 tarihinde yapılarak aşağıdaki jüri üyeleri tarafından “**Yüksek Lisans Tezi”** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Gülay ŞEREN
JÜRİ BAŞKANI (Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Gülbin ERDOĞAN
ÜYE

Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DEMİRBAĞ
ÜYE

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Tammam SİPAHİ
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca yardımını ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen çok değerli danışman hocam sayın Gülay ŞEREN'e, bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman, her adımımda yanımda ve arkamda olan anneme ve babama, her zaman beni destekleyen ve yanımda olan Yeditepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Arş.Gör. M. Yiğit İNAN'a, laboratuvar çalışmalarını beraber yürüttüğümüz arkadaşım Dilhe Nur ÇİM'e ve projemi destekleyen TÜBAP birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ VE AMAÇ 1
GENEL BİLGİLER 3
Kozmetikler 3
Eser Elementler 9
GEREÇ VE YÖNTEMLER 26
BULGULAR 31
TARTIŞMA 49
SONUÇLAR 57
ÖZET 59
SUMMARY 61
KAYNAKLAR 63
ŞEKİLLER LİSTESİ 66
ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGE VE KISALTMALAR

AB:	Avrupa Birliği
ABD:	Amerika Birleşik Devletleri
COLIPA:	The European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association-Avrupa Kozmetik, Tuvalet Müstahzarları ve Parfüm Üreticileri Birliği
FDA:	Food and Drug Administration-Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi
ICP-MS:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri
LOD:	Limit of Detection-Tayin sınırı
LOQ:	Limit of Quantitation-Ölçüm sınırı
RSD:	Relative Standard Deviation-Rölatif Standart Sapma
UV:	Ultraviyole
WHO:	World Health Organization-Dünya Sağlık Örgütü

GİRİŞ VE AMAÇ

Kozmetik insanoğlunun var olduğu günden beri ilgisini çekmiştir. Yıllar içerisinde kozmetik sektörünün ulaşabildiği kitle katlanarak artmaktadır. Son yıllarda kozmetik üreticileri daha parlak renkli, daha kalıcı ve dış etkenlerden kolay etkilenmeyen kozmetik ürünleri üzerine çok sayıda formülasyonlar geliştirmektedir. Bu formülasyonlar üretilirken ağır metal tozlarından yararlanılmaktadır. Gerek boyar maddelerin gerekse stabilizatörlerin içine ağır metal tozları katılmaktadır. Kozmetik ürünler deriden emilerek sistemik toksisiteye neden olabilmektedirler. Makyaj ürünleri, şampuanlar, kremler, traş losyonları gibi pek çok kozmetik üründe yüzlerce kimyasal ürün kullanılmaktadır ve bu kimyasallar önemli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu çalışma, günümüzde kadınlar tarafından yoğun bir şekilde kullanılan ve pek çok farklı formları olan ruj örneklerinde ulaşacağı sonuçlar açısından önemli ve değerlidir.

Bu çalışmada kozmetik ürünlerden kaynaklı ağır metal maruziyetinin değerlendirilmesi amacıyla, ticari olarak satılan kozmetik ürünü farklı marka ruj örneklerinde alüminyum (Al), krom (Cr), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), antimon (Sb) ve kurşun (Pb) elementlerinin İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometre (ICP-MS) cihazı ile tayinleri yapılmıştır. Analiz öncesi ruj örneklerindeki metalleri inorganik ortama almak amacıyla örneklere, yaş çözünürleştirme ve kuru külleme olmak üzere iki farklı çözünürleştirme yöntemi uygulanmıştır.

Tüm dünyada gençlerden erişkinlere tüm yaş gruplarına yönelik hem bakım hem güzelleşme amaçlı kullanılan kozmetik ürünlerine artan talep ile birlikte kozmetiklerin güvenirliğiyle ilgili endişeler de artmıştır. Bu çalışmanın amacı, rujlarda bulunan ağır metallerin tespit edilmesi ve sağlık etkilerinin değerlendirilmesidir.

GENEL BİLGİLER

KOZMETİKLER

Kozmetik Tanımı

Türk Dil Kurumu Sözlüğünde kozmetik, cildi ve saçları güzelleştirmeye, canlı tutmaya yarayan her türlü madde olarak olarak tanımlanmıştır ve Avrupa Birliği Kozmetik Mevzuatı'nın 76/776/EEC sayılı Kozmetik Konseyi tarafından, "Kozmetik ürün; insan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçla, dudaklar ve dış genital organlar gibi değişik dış kısımlarına, dişlere ve ağız mukozasına uygulanmak için hazırlanmış, tek veya temel amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek, görünümünü değiştirmek ve/veya vücut kokularını düzeltmek ve/veya korumak veya iyi bir durumda tutmak olan bütün preparatlar veya maddeler" olarak tanımlanmıştır (1).

Tanımı gereği, kullanım için izin verilen tüm kozmetikler kullanıcılar için tamamen güvenli olmalıdır ve bu preparatların güvenliğini sağlamak için nihai sorumluluk üretici, distribütör ve ithalatçıya aittir. Ne yazık ki, bazı durumlarda kozmetik kullanımı, bu müstahzarlardaki kimyasal maddelerin varlığından kaynaklanan istenmeyen etkilerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Kozmetik ürünlerin içinde; parabenler, ftalatlar, p-fenilendiamin, formaldehit, dioksan, triklosan ve çok sayıda metal içeren yaklaşık 10.000 kimyasal maddenin mevcut olduğu tahmin edilmektedir. Kozmetik üründeki kimyasal maddelerin varlığına ek olarak eklenen antioksidan, koruyucular, yumuşatıcılar, yüzey aktif

maddeler, pigmentler, kokular, UV koruyucular gibi maddeler de bulunmaktadır. Kozmetik ürünün bileşimindeki maddelere ve kullanım amacına bağlı olarak koruyucu, yumuşatıcı, yüzey aktif maddeler veya UV koruyucular eklenebilmektedir (2).

Kozmetik Ürün Piyasası

COLIPA (The European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association-Avrupa Kozmetik, Tuvalet Müstahzarları ve Parfüm Üreticileri Birliği) 2006 yılı tüketim istatistiklerine göre kozmetik piyasası dünyada yaklaşık olarak 150 milyar Avro (€) büyüklüğe sahiptir. Dünya kozmetik piyasasında piyasada; ABD, AB ve Japonya pazarları sırasıyla 45.1 milyar, 62.5 milyar, ve 20 milyar Avro (€) olarak yer almaktadır. Diğer ülkeler ise 22.4 milyar Avro (€)'yu paşlaşmaktadırlar. 2006 yılı itibariyle yaklaşık olarak 1.5 milyar Avro (€) büyüklüğüne ulaşmış; Türkiye kozmetik sektörünün dünya pazarındaki payı %1.0'a; Türkiye firmaların toplam dünya cirodaki payı ise yaklaşık %1.3'e yükselmiştir (3).

Kozmetik endüstrisi son 20 yılda yıllık ortalama %4.5 oranında büyüme göstermektedir. Dünyanın dört bir yanından artan talep devam ettiğinden dolayı kozmetik sanayii ekonomik krize rağmen en istikrarlı endüstrilerden biri olmayı başarmıştır (4).

Ekonomik fayda ile üreticiye düşük maliyetli ve aynı zamanda çevreye saygılı, kaliteli bir ürün sunmak bir zorunluluktur. Kozmetik ve güzellik endüstrisi ile ilgili olumlu haberlere rağmen, kozmetiklerin güvenliği daima öncelik konumundadır. Son yıllarda kozmetiklerin güvenliği büyük bir endişe haline gelmiştir (5).

Kozmetik Ürünlerin Sınıflandırılması

Kozmetik ürünler; kategorilerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır (1):

- Cilt için kremler, emülsiyonlar, losyonlar, jeller ve yağlar (el, yüz, ayak v.b.)
- Yüz maskeleri (cilt yüzeyini aşındıranlar/soyanlar hariç)
- Fondötenler (sıvı, pat, toz)
- Makyaj pudraları, banyo sonrası kullanılacak pudralar, hijyenik pudralar v.b.
- Kozmetik ürün tanımı kapsamındaki tuvalet sabunları, deodorant sabunlar v.b.
- Parfümler ve kolonyalar
- Banyo ve duş ürünleri (tuzlar, köpükler, yağlar, jeller v.b.)
- Depilatuarlar (kıl dökücü ve kıl sökücüler)
- Deodorantlar ve ter önleyiciler
- Saç bakım ürünleri:
    - -saç boyaları ve açıcılar
    - -dalgalandırma ve düzleştirme ve sabitleştirme amacıyla kullanılanlar

-şekillendirme ürünleri

-temizleyiciler (losyonlar, pudralar, şampuanlar)

-bakım ve şartlandırma ürünleri (losyonlar, kremler, yağlar)

-taranıp şekillendirilmesi için ürünler (losyonlar, saç spreyleri, briyantinler)

- Tıraş için kullanılan ürünler (kremler, köpükler, losyonlar v.b.)
- Yüz ve göz makyajının temizlenmesinde kullanılan ürünler
- Dudaklara uygulanmak üzere hazırlanmış ürünler
- Ağız ve diş bakım ürünleri
- Tırnak bakımı ve süsü için kullanılan ürünler
- Dış genital organlara haricen uygulamak amacıyla üretilmiş kişisel hijyen ürünleri
- Güneş banyosu için ürünler
- Güneş olmaksızın cilde yanık ten görünümü vermek üzere kullanılan ürünler
- Cilt rengini açmak için kullanılan ürünler
- Cilt kırışıklıklarına karşı kullanılan ürünler

Dudak Kozmetik Ürünleri

Dudak ürünleri tüm kozmetik ürünlerinin içinde büyük bir oranı oluşturmaktadır. Dudakları renklendirme isteği tarih boyunca insanoğlunun ilgisini cezbetmiştir. İnsanların dudaklarını güzelleştirmek amacıyla herhangi bir ürün kullanmasına dair ilk kayıtlar MÖ 7000'li yıllarda Sümerler'de görülmektedir. İlk dudak ürünlerinin kullanımı balmumu, yağ ve pigmentlerin karıştırılıp dudaklara sürülmesiyle başlarken, 1920'lerden sonra stick formunu almıştır. Eski Mısır, Yunan ve Roma İmparatorluğu dönemlerine bakıldığında kadınların güzelleşmek amacıyla yanaklarına ve dudaklarına bazı kırmızı mineraller ve bitkileri uyguladığı görülmüştür. Bu yüzden dudak kozmetiği binlerce yıl öncesine dayandırılabilir.

Kişisel kozmetiklerin bir parçası olan dudak kozmetikleri içerik olarak üç ana bileşenden oluşur. Bunlar;

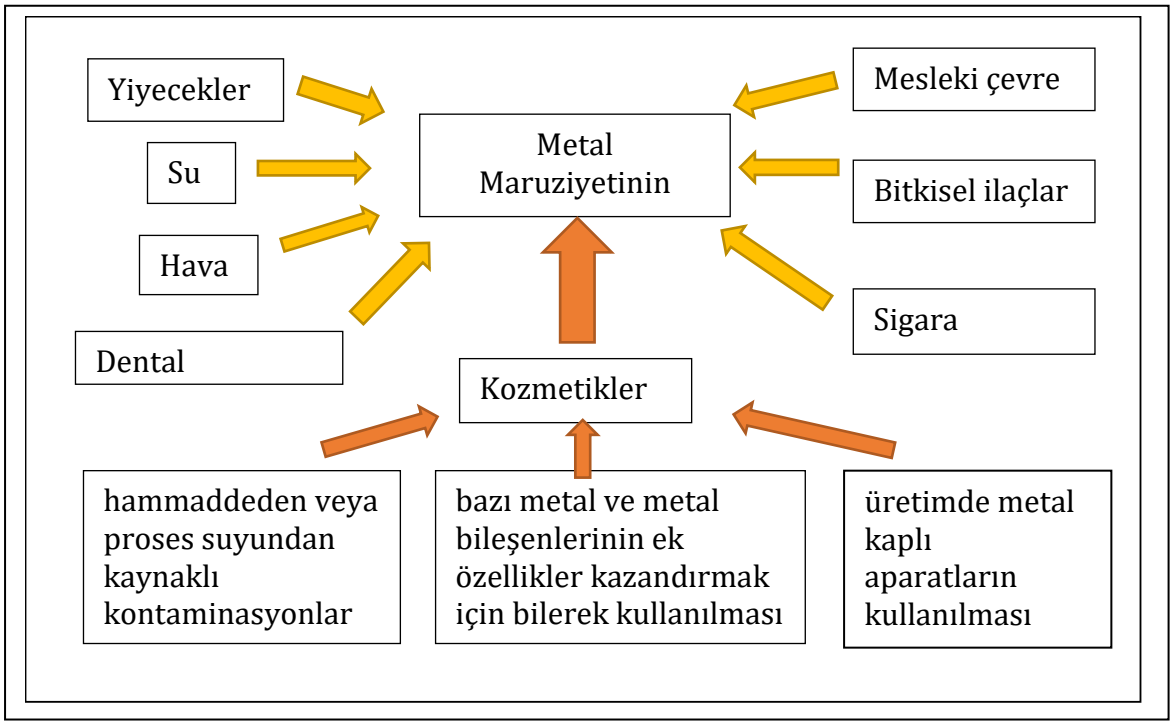
- wax
- yağ
- renklendirici ajanlardır.

Dudak ürünleri bu üç ana bileşenin yanında antioksidanlar, koruyucular ve parfümler gibi bazı yardımcı maddeler içerirler. Öte yandan yan ürün olarak ağır metallerin kullanılıp kullanılmadığına, güvenli kullanım aralıklarına dair çalışmalar devam etmektedir. Dudak ürünleri lip balm, lipstick, lip brilliant ve lip gloss olarak sınıflandırılabilir (6).

Rujlarda Metal Birikimi

Rujlar, gıdalarla karşılaştırıldıklarında karmaşık matris bileşenler içermezler ve çoğunlukla benzer yapısal bileşimdedir. Temelde çeşitli yağlar, balmumu, pigmentler, antioksidanlar ve çeşitli koruyucu maddeler içerirler. Bu bileşenlerin oranları üretici firmaya göre farklılık göstermektedir. Ruj içeriklerindeki metal bileşenler ve kimyasal formları üretim sürecindeki pek çok komponentten özellikle organik boyalar ve metabolitlerinden kaynaklanabilir. Bazı temel elementlerin bileşikleri de kozmetik ürünlerin kalitesini arttırmak amacıyla formülasyona ilave edilebilmektedir. Kozmetik ürünlerdeki metal bileşenlerin varlığı ve miktarları, özellikle cilt veya mukoz membranlar ile direkt temas söz konusu olduğundan, sürekli takip edilmesi gereken süreçleri gerektirmektedir. Dudak ürünlerinin kullanımı sonucu ağır metallere çok düşük miktarlarda maruz kalmalarına rağmen uzun süreli kullanımlarda birikmeden dolayı önemli kronik sağlık riskleri oluşabilir. Rujlar demir (Fe), kadmiyum (Cd), bakır (Cu) gibi ağır metaller içerebilir. (7).

Dünyada renklendirici kozmetiklerin kullanımı oldukça yaygındır. Bu kozmetikler genelde gün içerisinde deride bırakılır ve defalarca kullanılır. Kozmetik ürünler doğrudan cilt, saç, tırnak ya da ağız boşluğuna uygulandıkları için kozmetik ürünlerin içindeki bileşenler doğrudan vücudumuzu etkilemektedir. Toksik metal içeren ürünler ve kullanım alanı olarak bakıldığında toksik metal alımının en fazla sebep olduğu ürünün rujlar ve dudak parlatıcıları olduğu görülmektedir. Dudaklara uygulanan kozmetik ürünlerde doğrudan oral yoldan alınma riski vardır. Ruj ve diğer dudak ürünlerinin dudaklara sürüldüğünde tükürükte çözünerek kana karışması kolay olmaktadır (2). Kozmetiklerin kullanımı içerdiği kimyasal maddelerden istenmeyen etkiler doğurabilir. Günümüzde kullanılan ürünlerde yaklaşık olarak 10000 kimyasal madde kullanıldığı tahmin edilmektedir; örneğin paraben, fitalat, p-fenilendiamin, formaldehit ve çeşitli metaller. Bu kimyasallar, antioksidan, koruyucu, yumuşatıcı, yüzey aktif madde, pigment, güzel koku verici gibi özelliklerinden dolayı formülasyonlarda bulunurken, bazı kimyasallar da istenmeyen şekilde kozmetik ürünlerinin içine karışabilir. İstenmeyen metal elementlerin kozmetiklere karışmasının başlıca sebepleri olarak; kozmetik üretiminde metal kaplı aparatların kullanılması, kozmetik üretimi sırasında hammaddeden veya proses suyundan kaynaklı kimyasal metal içerikli kontaminasyonlar ve bazı metal ve metal bileşenlerinin UV filtreleme ya da renk pigmenti gibi ek özellikler kazandırmak için bilerek kullanılmasıdır (2). Metal maruziyetinin kaynakları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Metal maruziyetinin kaynakları

Renklendiricilerin Sınıflandırılması

Renklendiriciler kimyasal yapılarına bağlı olarak organik veya inorganik olarak sınıflandırılır. Önceleri anilin gibi kömür kaynaklarından türetildiği için çoğu organik renk "kömür katranı" veya "anilin" renkleri olarak adlandırılırdı. Zamanla, daha modern bir süreçle sentetik renkler elde edildi. Bu renklendiriciler suda veya yağda çözünebilirler. Organik renkler bitki kaynaklı türetilirken çoğu inorganik renklendirici tipik olarak metaller, metalik oksitler veya tuzlardır.

Organik Sentetik Renklendiriciler: Organik sentetik renklendiriciler çok uzun isimlerle adlandırılan karmaşık moleküllerdir. Referans kolaylığı için ülkeler, kozmetik, gıda ve uyuşturucuların tonlarını değiştirmek için atanan renk bileşiklerini isimlendirmek için özel isimlendirme sistemlerini kullanmaktadırlar. Amerika Birleşik Devletleri'nde üreticiler, organik renklendiricilerin her bir grubunun, kozmetik, gıda veya ilaç kullanımı için satılmadan önce FDA (Food and Drug Administration–Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi) standartlarını karşılayıp karşılayamadığını belgelemektedir. Avrupa Birliği ve Japonya'da, renk katkılarını kullanırken dikkate alınması gereken spesifik saflık kriteri mevcuttur ve sadece belirli laboratuvarlar sertifikalandırabilmektedir.

Organik Bitkisel Renklendiriciler: Bu grup betakaroten, kına, annatto gibi bitkilerden ekstrakte edilen renklendiricileri içerir ve belgelendirmeden muaftırlar.

İnorganik Renklendiriciler: Organik renklendiricilerin yanında inorganik renklendiriciler de kozmetikte oldukça kullanılmaktadırlar. İnorganik pigmentler çözünmeyen metalik bileşiklerdir.

Demir oksitler: Demir oksit cevheri saflaştırılması güç olduğundan sentetik formlarının daha ekonomik olduğu söylenebilir. Kozmetikte renklendirici olarak kullanılan demir oksitler arasında, sarı, kahverengi, kırmızı ve siyah demir oksitler bulunmaktadır. Bileşiğin içerdiği su miktarına, kristal yapısına ve boyutuna göre yapısal farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Örneğin; siyah demir oksitte, iki değerlikli ve üç değerlikli demir atomları bir arada bulunur. Demir oksitler pasın tüm renklerini veren, çok beyaz bir pigment olan titanyum dioksit ile karıştırıldığında tüm cilt tonlarını vermek için yaygın olarak kullanılırlar.

Karbon siyahı: Bu pigment siyah isminden de anlaşılacağı üzere özellikle rimel ve eyeliner formülasyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Karbon siyahı doğal gaz alevi ile demir yüzeyde yakılan karbon çökeltilerinden veya hayvan kemiklerinin kontrollü kalsinasyonundan üretilir.

Krom oksit yeşili: Krom oksit yeşili sulu Cr_2O_3'ün asit yıkamayla saflaştırılması sonucu oluşmaktadır. Krom oksit yeşilinin renk tonu skalası zeytin yeşilinden, mavi-yeşile kadar uzanmaktadır.

Lacivert: Lacivert renkler, kükürt, soda külü, kömür ve kil eritilerek oluşturulurlar.

Bizmutoksiklorit: Bizmutoksiklorit, beyaz bir inorganik inci maddesidir.

Metalik tozlar: Metalik parıltı oluşturmak için genellikle alüminyum, bakır ve bronz kullanılır.

Tablo 1. İnorganik ve organik pigmentlerin özelliklerinin karşılaştırılması

İnorganik	**Organik**
Mat	Parlak
Yüksek konsantrasyon	Seyretilmiş konsantrasyon
Koyu kıvam	Yumusak kıvam
pH kararlı	pH hassas
Yüksek özgül ağırlık	Düşük özgül ağırlık

Kozmetik ürünlerin çoğuna renklendiriciler eklenmektedir ancak hangi kimyasalın kullanılacağına karar vermek için bazı faktörler mevcuttur. Uygun renklendiricinin seçiminde; ürün tipi, ürün formülasyonu, renklendiricinin stabilitesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Ürün tipi: Yapışma yoluyla deriye geçici olarak renk katmayı amaçlayan ürün, makyaj alanına aittir ve pigmentler kullanılmalıdır. Diğer tüm durumlarda, bir renklendirici seçerken göz önünde bulundurulması gereken anahtar faktör, ürünün deride kalıcı olduğu ve vücutta nerelerde kullanılacağıdır. Bu bilgi, hangi düzenleyici renk sınıfının kullanılabileceğini belirlemektedir.

Formülasyon gereklilikleri: Ürüne eklenecek olan renklendiricinin seçimi için ürünün formülasyon ve kullanım amacı bilgisi önem taşımaktadır. Örneğin ürün katı formda bir sabunsa kullanılan renklendirici suda çözünür olmalıdır. Ancak ürün likit bir rimel ise kullanılacak renklendirici sabunun aksine suda çözünmeyen ve inorganik bir renklendirici olmalıdır.

Stabilite: Renkler, çok düşük konsantrasyonlarda bile ürüne bir renk katma özelliğine sahiptir. Ancak her kimyasal olayda olduğu gibi o düşük konsantrasyonda kalabilmeleri için stabilitelerinin yüksek olması gerekmektedir. Aksi takdirde son üründe istenilen renkten çok uzak renkler elde edilebilir. Renklendirici seçilirken, bazı faktörlerin kararlılığını nasıl etkileyebileceğinin farkında olunmalıdır. Kararlılığı etkileyen bu faktörler: Isı ve ışık maruziyeti, aşırı düşük ve aşırı yüksek pH, konsantrasyon, mikroorganizmaların kontaminasyonu, paketleme materyali ve ürünün ham rengi ile etkileşimidir.

Bir renk maddesi renk çizelgesinde tam olarak tanımlanmadığı veya başka bir kozmetik ürünün rengiyle doğrudan eşleşmediği durumlarda, hangi renklendiricilerin en uygun olduğuna karar vermek deneyime dayanır. Deneyim yoluyla formülasyona en uygun ve istenilen renk tonuna ulaşılabilinir. Pantone gibi renk çizelgesi koleksiyonları, renk ölçer veya spektrofotometreler gibi aletler, hassas toları oluşturmak için yardımcı olabilir (8).

ESER ELEMENTLER

Günde 100 mg'dan daha az miktarda gerekli olan ve dokularda mg/kg doku düzeylerinde bulunan elementler temel mikro elementlerdir. Demir, bakır, çinko, kobalt, mangan, krom, molibden, selenyum, flor ve iyot temel mikro elementlerdir. Mikro elementlerin vücuttaki konsantrasyonları çok düşük olduğu için eser elementler olarak da isimlendirilirler. Eser elementler, organizmanın yapısında bulunur veya birçok önemli

qfonksiyonda rol oynarlar. Yaşamsal öneme sahip bu elementler, sağlıklı bir şekilde yaşamın sürdürülebilmesi için yeterli miktarda alınmalıdırlar. Vücut fonksiyonlarının düzenlenmesi, oksijen taşınması, serbest radikallerin yok edilmesi eser elementlerin en önemli işlevleridir. Vücudun yapı ve işlevleri için gerekli (esansiyel) oldukları gösterilememiş olan elementler esansiyel olmayan veya toksik elementler olarak bilinirler (8). Makro ve mikro elementler yaşamsal öneme sahip olmalarının yanında fazla miktarları vücutta toksik etki yaratmaktadır.

Alüminyum

Alüminyum bağırsaklardan az emilen bir metal olmasının yanında; normal diyetlerden emilen küçük miktarlar sağlıklı böbrekler tarafından atılır. Böylece birikim meydana gelmez. Tipik Batılı diyetlerde 3-14 mg tahmini günlük bir alımda, iyileşen kişilerin idrarında günde ortalama 86 mg atıldığı görülmüştür. Alüminyum bileşiklerinin gram miktarlarının alışılagelmiş kullanımı, pozitif bir denge ve birikime neden olur. Böbrek fonksiyonlarında bozulmuş kişilerde alüminyum toksisite riski büyük ölçüde artmaktadır.

Alüminyum, kalsiyum, flor, demir, magnezyum, fosfor ve stronsiyum gibi diğer elementlerle etkileşime girer ve aşırı miktarda yutulduğunda emilimini azaltabilir. Bu özelliğinden dolayı, flüorozu tedavi etmek ve üremik hastalarda fosfor emilimini azaltmak için terapötik olarak kullanılmıştır. Bu etkileşimlerin tipik beslenme alanlarında 3-14 mg/gün olduğu tahmin edilen sağlık riskleri sunması muhtemel değildir. pH, pH'ya bağlı olarak 100 µg'dan 1 mg/l'ye düşer ve aliminyum pişirme kaplarının asidik gıdalar ile birlikte kullanımı alımı artırabilir (9).

Krom

Krom insülin etkisini artırarak karbonhidrat, yağ ve protein metabolizmasını etkileyen önemli bir elementtir. Günlük krom alımı çok geniş besin gruplarından sağlanabilir. İşlenmiş et, tahıl ürünleri, baklagiller ve baharatlar en iyi krom kaynakları olmakla birlikte sebze ve meyvelerin çoğunda da az miktarda bulunur. Krom eksikliğinin farelerde klinik diyabete benzer glukoz intoleransı gösterdiği çalışmalarda gösterilmiştir. Hayvanlardaki diğer eksiklik bulguları; büyümenin azalması, serum kolesterol seviyesi ve trigliseritin yükselmesi, asit plak ve kornea lezyonlarının artması, sperm sayısının azalması dolayısıyla doğurganlığın azalmasıdır. +3 değerli krom çok az toksisiteye sahiptir ve aşırı doz alındığında zararlı etkiler kolayca ortaya çıkmaz. +6 değerli krom +3 değerli kromdan daha toksiktir. Hayvanlar üzerinde yapılan bir araştırmada +6 değerli kromun beslenmede 50 µg/g bulunmasının büyümeyi engellediği ve karaciğer ile böbreklere zarar verdiği sunulmuştur (9).

Demir

Demir vücutta en çok bulunan eser elementtir ve biyolojik sistemlerin çalışması için şarttır. Demir, organizmada oksijen taşınmasından, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına kadar hayati öneme sahip birçok fonksiyon için gerekli bir eser elementtir. Vücutta toplam 4-5 gram kadar demir bulunur. Vücut demirinin en büyük kısmı hemoglobin ve miyoglobinin yapısında hemoglabin grubuna bağlı olarak; kalanı demir taşınması ve depolanmasıyla görevli proteinler ve diğer demir içeren bileşiklerde bulunur.

Demir, yüksek dozlarda alındığında hücreler için toksiktir. Akut demir zehirlenmesi hayvanlar ve özellikle de 6 yaş altındaki çocuklar için ölümcül olabilir.

Absorbe edilen demir proteinlere bağlanmazsa; zararlı serbest radikaller üretir. İnsan hücrelerinde demir ve biyolojik sıvılarda demir konsantrasyonu vücut düzeni ile kontrol altında tutulmaktadır. Akut demir toksisitesi, sindirim kanalına korozif etki yapar ve bağlanmamış demir hücre hasarına yol açar. Yüksek dozda demir alındığında; demir bağlayıcı proteinler doygunluğa ulaştığı için, serbest demir iyonları vücut sirkülasyonuna katılırlar. Serbest demir, karaciğer, kalp ve beyin hücrelerine nüfuz eder. Hücre düzeyinde, serbest demir lipid peroksidasyonunu artırır ve membrana zarar vererek mitokondri, mikrozom ve diğer hücre organallerinin zarar görmesine neden olur.

İnsanlarda, hiperglisemi ve lökositoz varlığı genellikle 30 µg/dl'den büyük serum demir konsantrasyonunu gösterir, demir toksisitesi birkaç merkezi sinir sistemi belirtisi ile sonuçlanır. Çoğu zaman bu işaretler diğer hücresel süreçler üzerindeki etkilerden kaynaklanır. Örneğin metabolik asidoz ve hepatotoksisite, letarji ve hepatik ensefalopati gibi diğer belirtilere yol açabilir. Oluşan diğer merkezi sinir sistemi bulguları, koma nöbetler ve titremelerdir.

Serum demir konsantrasyonu toplam demir bağlama kapasitesini aştığında veya serum demir konsantrasyonu 500 µg/dL'den büyük olduğunda, ciddi sistemik etkiler beklenebilir (10).

Nikel

Bitkilerde ve mikroorganizmalarda başlıca dört nikel içerikli enzim bulunmaktadır. Bu enzimler üreaz, metilkoenzim, M-reduktaz ve karbonmonoksit dehidrogenaz olmak üzere hayati işlevlere sahiptirler.

Nikel eksikliği, büyümenin ve kan oluşumunun baskılanmasına neden olur. Nikel ve nikel tuzlarının fazlalığı sindirim sistemi rahatsızlıklarına neden olur. Fakat nikel sülfatın 0.6

mg'dan düşük olması nikele duyarlı bireylerde deri reaksiyonlarının oluşmasına sebep olabilmektedir.

Kontakt dermatit aşırı nikel maruziyetinin en önemli klinik etkisidir. Genel populasyondaki nikel hassasiyeti bilinmemekle birlikte, kalça kemiği operasyonlarından önce hastalar teste tabi tutulduğunda hastaların %5'inde nikel hassasiyeti tespit edilmiştir. Olası hassasiyete karşı yüksek nikel içerikli gıdalardan ve içme suyundan uzak durulması gerekmektedir.

İnsanların günlük nikel alım miktarları diyetlerindeki rafine ve işlenmiş gıdalar ya da hayvansal ve bitkisel orijinli beslenmelerine göre değişiklik gösterir. Hayvansal gıdalar düşük nikel içeriğine sahip iken bitkisel gıdalar yüksek nikel içeriğine sahiptir. Toplam günlük nikel alımının neredeyse yarısı ekmek, tahıl ve içecek tüketimiyle alınır. Yakınlardaki çalışma raporları göstermiştir ki; günlük 150 µg'dan daha az miktar beslenme ile alınmaktadır. Rapor edilen çalışmalardaki günlük alım miktarları; ABD'de 69-162 µg; Danimarka'da 60-260 µg; Birleşik Krallık'ta yetişkinlerde 140-150 µg; çocuklarda 140-250 µg şeklinde belirtilmiştir (9).

Bakır

Bakır; hücre solunumu ve enerji kullanımı gibi bir çok metabolik reaksiyona öncülük etmektedir. İskelet ve kan damarlarını oluşturan ve sinir sisteminde bulunan proteinler gibi önemli bileşenlerin sentezinde kullanılmaktadır. Yetişkin bir insanda 50-120 µg aralığında yaklaşık 80 µg bakır bulunduğu tahmin edilmektedir. Bakır düzeyi dokularda miktarı 1 µg/g (kuru ağırlık)'dan az iken karaciğer ve beyinde 10 µg/g'dan daha fazla bulunmaktadır.

Bakır kanda özellikle alyuvarlar ile plazmada bulunmaktadır. Alyuvarlardaki bakırın %60 kadarı bakır-çinko aneteloenziminde oluşur. Kalan %40 ise protein ve aminoasitlere bağlanır. Normal bir insanda alyuvarlardaki toplam bakır 0.9-1.0 µg/ml civarındadır. Plazmadaki bakırın %93'ü demirin taşınmasında rol oynar. Kalan %7'si ise bakır albumin ve aminoasitler için bağlanır ve reseptör proteinleri ile reaksiyona girebilir veya muhtemel hücre zarları boyunca yüklü kompleksler biçiminde dağılır.

Bakır eksikliği; vücutta krom eksikliği, lökosit azalmasına, saç ve ciltte pigment azalmasına, kemiklerin kırılganlığına ve osteoporoz riskinin artmasına, damar anormalliklerine ve saçlarda düzleşme ve sertliğe sebep olmaktadır. Bakır eksikliğinin tek ve spesifik bir göstergesi yoktur. Ölçümler plazmadaki bakır konstrasyonunun 0.64 – 1.5 µg/ml; plazma serumunda 0.18-0.4 µg/ml, idrarda 32-64 µg/gün ve saçta 10-20 µg/g olması gerektiğini gösterir.

İnsanlarda akut bakır zehirlenmeleri çok nadir olsa da genelde kaza ya da bakır tuzlarının yiyecek ve içeceklere karışması sonucu olmaktadır. Akut bakır zehirlenmelerinin semptomları fazla tükürük salgılama, mide ağrısı, bulantı, kusma, ishal şeklindedir. Ek olarak sarılık, kangren, idrarda protein, tansiyon düşmesi, kalp çarpıntısı, damar tıkanıklığı ve hatta ölüm de görülebilir.

Bakırın düşük seviyelerde alınması bazı biyokimyasal ve fizyolojik değişikliklere sebep olur. Bakırın yetişkinlerde bazal gereksinim miktarı yaklaşık olarak; kadınlarda 0.6 mg/gün, erkeklerde 0.7 mg/gün ya da cinsiyetten bağımsız olarak 11 µg/kg vücut kütlesi şeklindedir. Bakır eksikliğinin sonuçları, kandaki bazı proteinlerin azalması, kardiyoaritmi, elektrokardiyografik anormallikler ve kan basıncının yükselmesidir (9)

Çinko

Çinkonun biyokimyasal rolü, çok sayıda enzimin yapısında bulunması, hücreleri oluşturan birimlerin yapısına katılması ve hücre zarının yapısına katılmasıdır. Çinko; karbonhidrat, yağ, protein ve nükleik asitlerin sentezinde ve yıkımında rol oynar. Son yapılan çalışmalarda çinkonun polinükleotit transkripsiyonu ve translasyonunda önemli rol oynadığı kanıtlanmıştır. Çinkonun yukarıda ifade edilen önemli aktivitelerde rol alması; tüm yaşam formları için çinkonun önemini vurgulamaktadır.

İleri derece çinko eksikliği, insanlarda büyüme geriliği, iskelet ve cinsel gelişiminin gecikmesi, ağız ve kulaklarda dermatit oluşumu, saç dökülmesi iştah kaybı ve davranış bozuklukları görülmesine sebep olur. Çinko eksikliği bağışıklık sisteminde enfeksiyonlara karşı vücudu korunmasız hale getirir. Çinko bütün vücut sıvı ve dokularında bulunmamaktadır. Tüm vücuttaki ağırlığı yaklaşık olarak 2 g'dır. Yağsız vücut kütlesindeki çinko konsantrasyonu yaklaşık 30 µg/g'dır. Vücuttaki toplam çinkonun %60'ı iskelet kaslarında yaklaşık olarak %30'u da (konsantrasyonu da 100-200µg/g) kemiklerde bulunur. Plazmadaki çinko içeriği tüm miktarı %0.01'idir. Toplam diyetin çinko içeriği yalnızca seçilen gıda maddelerinden değil, aynı zamanda herhangi bir temel tohumların/tahılların rafine edilmesinden de etkilenir. Yeşil yapraklı sebzeler ve meyveler yüksek su içeriğinden dolayı orta dereceli çinko kaynağıdır (9).

Kadmiyum

Yüksek miktarda kadmiyum maruziyeti için en iyi ölçü, idrardaki kadmiyum atılımının artmasıdır. Maruziyet olmayan bireylerde kadmiyum atılımı 1–2 µg/gündür. 1gram keratindeki kadmiyum miktarı 1mg'dan azdır. Üredeki kadmiyum miktarının artması vücutta -özellikle böbreklerde- kadmiyum miktarının arttığını gösterir.

1976-1977 yıllarında yapılan 3 ayrı çalışmada, deney hayvanlarının gelişimini maksimuma çıkarmak için beslenmeyle ya da içilen suyla alınan düşük konsantrasyonlardaki kadmiyumun gerekli olduğu görülmüştür. Örneğin; yapılan bir çalışmada, keçilere 250 µg/kg yerine 20 µg/kg kadmiyum verilmiş ve gelişimlerinde gerilik gözlemlenmiştir. Ancak, kadmiyumun fizyolojik olarak esansiyel bir element olduğunu söylemek için daha fazla çalışmaya ve bilimsel kanıta ihtiyaç vardır (9).

Antimon

Antimon ve bileşenleri toz, volkanik patlamalar, deniz dalgaları, orman yangınları ve biyojenik kaynaklar gibi doğal yollarla çevreye salınır. Havadaki antimon konsantrasyonu 170 ng/m^3 civarındadır (11).

Gıda ve sudan alınan antimonun ortalama alımının bir çalışmada yaklaşık 5 µg/gün olduğu tahmin edilmektedir. Bu veriler, genel popülasyonun düşük antimon seviyesine maruz kaldığını göstermektedir. Antimon toksistesi mesleki maruziyet, ev içi kullanım veya tedavi amaçlı kullanıldığında ortaya çıkabilir.

Endüstriyel olarak toksisitesini değerlendirmedeki bir başka problem, arsenik ve kurşunun genellikle onunla birlikte bulunması ve işlem sırasında diğer zehirli materyallerin de üretilebilmesi ve maruz kalmanın ayrılmasının zor veya imkansız olmasıdır (12).

Antimon trioksit, stibin (antimon hidrit), antimon trisülfid, antimon pentoksit, antimon triklorür, antimon pentasülfid, metalik antimon, vb. gibi birçok antimon bileşiğine inhalasyon yoluyla maruz kalındıktan sonra sağlık etkileri gözlemlenmiştir. Antimonun solunum yollarından emilimi; parçacık büyüklüğüne bağlıdır. Suda çözünürlüğü düşük olan antimon bileşikleri (örneğin, antimon oksitleri) içeren küçük parçacıklı aerosoller, suda çözünürlüğü yüksek olan daha büyük parçacıklar (örn., Antimon tartrat partikülleri) ihtiva edenlere göre daha uzun bir süre boyunca akciğerlerde tutulurlar (13). Aynı şekilde havadaki antimon, ciltte ‘antimon lekeleri’ olarak anılan cilt lekesine neden olmaktadır. Bu dermatit, sıcak hava ve yüksek sıcaklıklara maruz kalan kişilerde daha sık görülür. Kişinin daha serin bir ortama nakledilmesi, genellikle döküntünün 3-14 gün içinde temizlenmesine neden olur. İnsanlarda antimon trioksit ve trisülfürün karsinojenisitesi için yeterli kanıt olmamasına rağmen sıçanlarda antimon trioksit ve antimon trisülfürün akciğer tümörlerine neden olduğu görülmüştür. Antimon trioksit, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı tarafından insanlara (Grup 2B) karsinojenik olarak sınıflandırılmıştır (14).

Yakın zamanda Ulusal İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü, bazı itfaiyeci üniformalarında alev geciktirici olarak antimon trioksit içerdiğinden, 30 itfaiyecinin saç

analizlerinde yükseltilmiş antimon seviyelerini bildirdiği olası bir antimon toksisitesi durumunu araştırmıştır. Ancak, bu üniformayı giyen ve giymeyen bölümler arasında idrar antimon düzeylerinde hiçbir fark saptanmamıştır. Bu nedenle, antimon içeren üniformaların giyilmesinin antimon toksisitesi için bir risk oluşturmadığı sonucuna varılmıştır (15).

ABD'deki genel halkı korumak için çalışan Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyu için 0,006 mg/kg antimonun kullanılmasına izin vermektedir (16). İçme Suyu Kalitesi için kılavuzlarda, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) antimon için günde 6 µg/kg vücut ağırlığı/gün tolere edilebilir bir günlük alım miktarı belirlenmiştir (17). İş Sağlığı ve Güvenliği İdaresi (OSHA) 8 saatlik iş günü, 40 saatlik çalışma haftası için metreküp havadaki (0.5 mg/m3) 0.5 miligram antimon işyeri maruziyet sınırı belirlemiştir (18).

Kurşun

Tüm bitki ve hayvanların dokularında bir miktar kurşun bulunduğundan ve deneysel olarak düşük dozlara ulaşma zorluğundan, biyolojik olarak gerekli dozun saptanması zordur.

Schwarz, farelerde beslenmeye 1-2.5 mg/kg kurşun ilavesi tutarlı pozitif büyüme tepkisi gösterdiğini kanıtladı. Reichlmayr-Lais&Kirchgessner yaptığı deneyde farelerde neredeyse kurşun içermeyen (10-30 µg/kg) bir beslenme uygulayarak birçok tepki gözlemlemiştir. Sonucunda farelerde depresyon, miktositik anemi, demir absorbe edememe ve yavrularda gelişim bozuklukları görülmüştür. Bu gelişim bozukluklarının kurşun içermeyen anne sütünden kaynaklandığı saptanmıştır. Ayrıca kırmızı kan hücrelerinde Na/K ATPaz aktivitesinin düşmesi de mikrositik anemiye sebebiyet vermektedir.

Yakın zamanda Kirchgessner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yeni doğan domuzlara düşük kurşun içeren (30±15) µg/kg bir beslenme programı uygulanmış ve kontrol grubuyla (850±10 µg/kg) karşılaştırıldığında büyüme ve gelişmelerinde kayda değer yetersizlik görülmüştür. Çok düşük kurşun alımına maruz kalan bu domuzlar 58 gün sonra ölmüştür. Sonuç olarak, enzim fonksiyonları ve metabolik yolak için gerekli kurşun miktarı tam olarak bilinmemektedir. Gerekli çalışmalar yapılmadıkça, beslenmede alınan kurşun için minimum bir seviye göstermek önerilmemektedir (9).

ESER ELEMENT ANALİZLERİ

Eser elementler çok düşük konsantrasyonlarda olduklarından analiz edilecek örnekler analiz öncesi bazı işlemlerden geçirilirler. Bunlar genellikle ayırma ve zenginleştirme yöntemleridir. Ayırma yöntemleriyle matriste bulunan eser elementler bulundukları ortamdan ayrılarak analizlenirler. Zenginleştirme yöntemleriyle de düşük konsantrasyonlarından

kaynaklanan hataları önlemek amacıyla uygun konsantrasyonlara getirilerek doğru ölçümlerin yapılması sağlanır.

Genellikle örneklerin çözünürleştirilmesi amacıyla kullanılan yöntemler şunlardır:

- Kuru Külleme ile Çözünürleştirme Yöntemi

En eski çözünürleştirme tekniği olan kuru külleme yönteminde örnekler kroze gibi uygun bir kaba konularak yakılır. Külleme işlemi alevde veya kül fırınında gerçekleştirilir. Örnek içindeki organik bileşenler yakma işlemi sırasında küllenirken inorganik bileşenlerin zarar görmemesi beklenir. Bazen yanma sırasında ortaya çıkan karbondioksit, karbonat olarak külün içine hapsolabilir. Bu istenmeyen durumu ortadan kaldırmak için örnek, oksijence zengin alevde veya saf oksijenle yakılmalıdır.

Kuru külleme yönteminin dezavantajı selenyum, civa gibi yüksek uçuculuğa sahip elementlerin kaybolmasıdır.

- Yaş Çözünürleştirme Yöntemi

Yaş çözünürleştirme yapılırken HCl, HNO_3, H_2SO_4, HF, $HClO_4$ gibi asitler veya bunların iki veya daha fazlasından oluşan asit karışımları kullanılır.

H_2SO_4: Diğer asitlere göre uçuculuğa sahip olmasından dolayı örnek; yüksek sıcaklıkla muamele yapılmak istendiğinde kullanılabilir.

HCl: Oksitler, karbonatlar, fosfatlar ve sülfürlerin çözünürleştirilmesinde uygun bir asittir.

HNO_3 : İçinde arsenik, antimon, civa veya sülfür olduğu düşünülen örnekleri çözmek için tercih edilir.

HF: Silikatlar, tartalatlar ve niyobatlar için uygun bir çözünürleştirme asitidir.

Asitlerin kullanıldığı yaş çözünürleştirme teknikleri kuru küllemeye göre daha çok kullanılan yöntemlerdir.

Organik örnekler için en çok tercih edilen karışımlardan bir tanesi H_2SO_4-HNO_3 karışımıdır. Bu karışım çok kullanılan bir asit karışımı olmasına rağmen bazı dezavantajlara sahiptir. Dezavantajlardan en önemlisi karışım ile örneğin buluşması sonucu $BaSO_4$ gibi bileşiklerin oluşması ve bunların spektroskopik analizlerde girişimlere neden olmasıdır. Bunun haricinde en çok kullanılan karışımlar ise, H_2O_2 - HNO_3 ve HNO_3 – $HClO_4$ karışımlarıdır.

Yaş çözünürleştirme tekniğinde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri kullanılan aside uygun ısıtma işleminin tercih edilmesidir. Örneğin HNO_3 uçuculuğu fazla olan bir asittir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtma yapılması durumunda numune tam çözünmeden asit uçabilir bu da istenen düzeyde çözünürleştirmeden yeterli verimin alınamamasına yol

açabilir. Yaş çözünürleştirme yönteminin en büyük dezavantajı çözücü olarak fazla miktarda yabancı madde kullanıldığı için reaktiflerden gelen kirlenmelerin artması ve analizde girişime sebep olmasıdır. Bunun haricinde; asit kullanımında daha dikkatli çalışma gerektirmesi ve örnek miktarının sınırlandırılması bu tekniğin dezavantajları arasında yer almaktadır (19).

- Mikrodalga Çözünürleştirme Yöntemi

Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi kuru külleme ve yaş çözünürleştirme yöntemine göre sağladığı avantajlar sebebiyle son yıllarda tüm çözünürleştirme yöntemleri arasında en yaygın kullanılan yöntemdir.

İlk kez 1975 yılında yaş çözünürleştirmede hızlı ısıtma basamağı olarak kullanılmaya başlanan mikrodalga çözünürleşitrme yöntemi, sonraki yıllarda artarak devam etmiştir. Biyolojik örneklerin erlenmayer gibi kaplar içinde asitle yaş çözünürleştirme yapıldığında bir kaç saat süren parçalanma süresi mikrodalga ısıtma ile 5-15 dakikaya kadar inebilmektedir. Bu avantaj çok fazla numuneye sahip çalışmalarda zaman açısından büyük fayda sağlamaktadır. Mikradalganın ilk kullanıldığı yıllarda numune kabı olarak cam kaplar ve açık teflon kaplar kullanılırken son cihazlarda kapalı teflon kaplar tercih edilmektedir. Zararlı buharların ortama yayılmasını ve örnek kirlenmesini engellemek ve uçuculuğu yüksek maddelerin örnekten uzaklaşmasını önlemek amacıyla kapalı kaplar kullanılmaktadır. Mikradalga çözünürleştirmede örneğe bağlı basınç ve sıcaklık değerleri seçilerek çözünürleştirme yapılmaktadır. Bu nedenle mikrodalga ile çözünürleştirmede basınç, sıcaklık, süre örneğe özgü ayarlanması gereken parametrelerdir (20).

SPEKTROSKOPİ VE SPEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Spektroskopik Cihazlar

Spektroskopi, madde-ışın etkileşmesi temeline dayanır ve bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

Elektromanyetik ışıma, uzayda çok büyük hızla hareket eden bir enerji türüdür. Elektromanyetik ışımanın en çok karşılaşılan türleri, gözle algıladığımız görünür ışık ve ısı şeklinde algıladığımız infrared ışınlarıdır.

Elektromanyetik ışıma, hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. İnterferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga özelliğiyle açıklanır. Bir metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması, ışıma enerjisinin bir madde tarafından absorpsiyonu ve emisyonu olayları ışımanın tanecik özelliği ile açıklanır.

Elektromanyetik ışımanın bazı özelliklerinden yararlanılarak elementlerin analizini sağlayan spektroskopik cihazlar üretilmiştir.

Optik spektroskopik yöntemler, madde-ışın etkileşimlerinde gerçekleşen aşağıdaki olaylara dayanır.

- absorpsiyon,
- floresans,
- fosforesans,
- saçılma,
- emisyon,
- kemilüminesans

Tablo 2. Spektrokimyasal yöntemlerde ışığın özellikleri

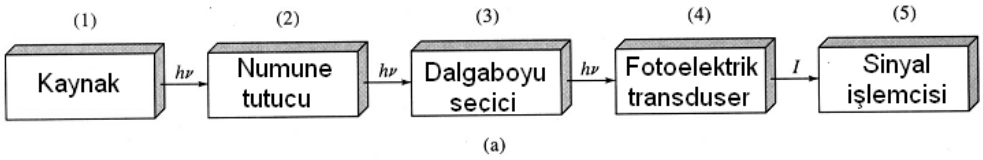
Işınım Özelliği	Kullanıldığı Yöntem
Emisyon	Atomik Emisyon
Lüminesans	Atomik ve Moleküler Floresans, Fosforesans, Kemilüminesans
Saçılma	Raman Saçılması, türbidimetri, boyut belirleme
Absorpsiyon	Atomik ve moleküler Absorpsiyon

Spektroskopik Cihazların Bileşenleri

- Kararlı bir ışık kaynağı,
- Numunenin konduğu saydam bir hücre,
- Ölçümler için spektrumun belirli bölgesini ayıran bir dalgaboyu seçici,
- Işınların enerjisini ölçülebilir bir sinyale dönüştüren bir dedektör
- Sinyal işlemcisi ve kayıt sistemi

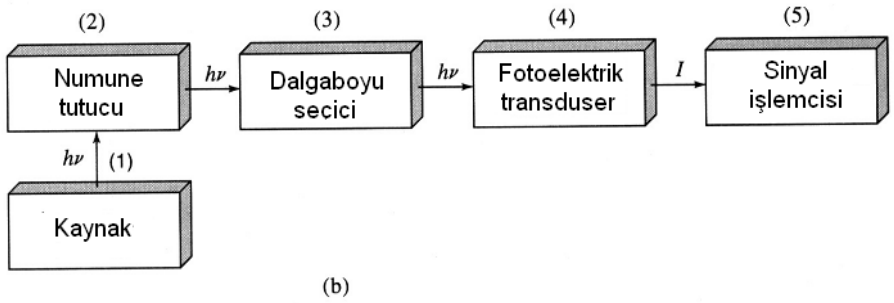
Spektroskopik cihazlar ana bileşen ve işlevleri aynı kalmak suretiyle farklı ışınım özelliklerine göre Şekil 2, Şekil 3 ve Şekil 4'te gösterildiği gibi tasarlanabilir (21).

1. Absorpsiyon



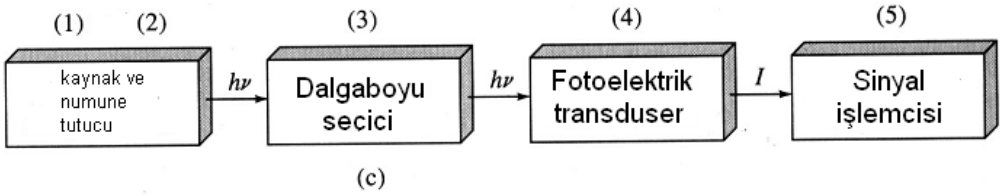
Şekil 2. Absorpsiyon cihazlarının şematik gösterimi

2. Floresans
3. Fosforesans
4. Saçılma



Şekil 3. Floresans, fosforesans, saçılma cihazlarının şematik gösterimi

5. Emisyon,
6. Kemilüminesans



Şekil 4. Emisyon ve kemilüminesans cihazlarının şematik gösterimi

Atomik Emisyon Spektroskopisi

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Emisyon spektrometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları ışımanın ölçülmesi ilkesine dayanır. Doğada bulunan elementlerin atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır.

Atomik emisyon spektroskopisi uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır.

Atomik emisyon spektroskopisinde örneğin buharlaşması için yeterli enerjiyi vermek ve gaz fazı içindeki elementer taneciklerin elektronik uyarılmalarını sağlamak amacıyla enerji kaynakları kullanılmaktadır. Bu enerji kaynakları alev, elektrik ve kıvılcım arkı ya plazma şeklinde olabilmektedir. Alev kaynaklı emisyon spektrospide atomlar nispeten düşük sıcaklıkta uyarılırlar. Bu da ancak alkali metallere denk gelecek bir emisyona karşılık gelir. Alev emisyon spektrometri, Li, Na, K, Rb gibi alkali metal tayinleri hariç neredeyse hiç kullanım alanı bulamaz. Ark ve kıvılcım kaynaklı spektroskopiler İki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamak esasına dayanır. Elektrik boşalımı ark veya kıvılcım ile sağlanır. Bu yöntemde örnek, elektrotlardan birisinin içine yerleştirilir ve içinde örnek bulunmayan bir karşıt elektrotla bu elektrot arasına elektrik boşalımı uygulanır. Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları son yıllarda yerini plazmalara bırakmıştır (21). Plazma, atomik veya moleküler maddelerin iyonik halde bulunduğu bir gaz karışımıdır. Emisyon analizlerinde kullanılan plazmada argon iyonları ve atomları bulunur. 10.000 K dolaylarındaki yüksek sıcaklık sayesinde atomizasyon gerçekleşir. Argon iyonları, dış kaynaktan yeterli gücü absorblayarak iyonizasyon için yüksek ısısının devamlılığını sağlar ve böylece plazma kararlılığını sürdürür.

Atomik Emisyon Spektroskopisinde Kullanılan Kaynaklar

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcım atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı. Fakat günümüzde en yaygın olarak kullanılan kaynaklar plazma kaynaklarıdır.



Şekil 5. Plazma kaynaklı atomik emisyon spektroskopisinin çeşitleri

Plazma Kaynaklı Atomik Emisyon Spektroskopisi

Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisinde üç farklı plazma kaynağı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi doğru akım plazma kaynağıdır. Doğru akım plazması ters Y şeklinde üç elektrottan oluşur alt kollarda anot, üstte katot yer alır. Argon akışı iki anottan katoda doğrudur. Katodu anotlarla temasa geçirince plazma oluşur ve iyonizasyon gerçekleşir. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağına göre daha az pik içeren spektrumlar elde edilir.

Diğer bir plazma kaynağı ise mikrodalga plazmadır. Mikrodalga plazma yüksek frekanslı elektromanyetik ışıma oluşturan bir plazma türü olup 2-45 GHz aralığında frekans oluşturabilmektedir. Gaz akışlarını mikrodalga ile uyarır. Diğer plazma kaynaklarından daha yeni olup, kullanımı daha sınırlıdır (20).

Son olarak indüktif eşleşmiş plazma kaynağı ise en yaygın kullanım alanı bulan plazma kaynağıdır. İndüktif eşleşmiş plazma, argon gazı akımının içinden geçtiği iç içe 3 kuvars borudan oluşur. En dıştaki borunun çapı 2,5 cm civarındadır. Borunun üst ucunun çevresini 0,5-2 kW güçte ışın yayan bir radyo frekans jeneratörü ile beslenen indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması bir Tesla bobininden kıvılcımla sağlanır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini ile manyetik akım salınımlarıyla etkileşerek bobin içinde akar. Böylece plazma ısınır (21).

İç içe geçmiş borulardan en içteki kuvars borudan dakikada 0.3-1.5 litre aralığında argon akışıyla numunenin taşınması sağlanır. Örnek, argon akışı içine sisleştirilmiş, buharlaştırılmış veya hidrür oluşturulmuş olarak verilir. Örnek bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir. Sisleştirilen örnek çok küçük damlacıklar olarak plazmaya taşınır.

Örnekte bulunan atomlar 4000-8000 K sıcaklık değerine ulaşan plazma kaynağında yaklaşık 2 ms kalırlar. Yüksek sıcaklıklar daha iyi bir atomlaşmaya ve çok daha az kimyasal girişim oluşumuna olanak verirler (22).

Emisyon spektrofotometrelerin ideal özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

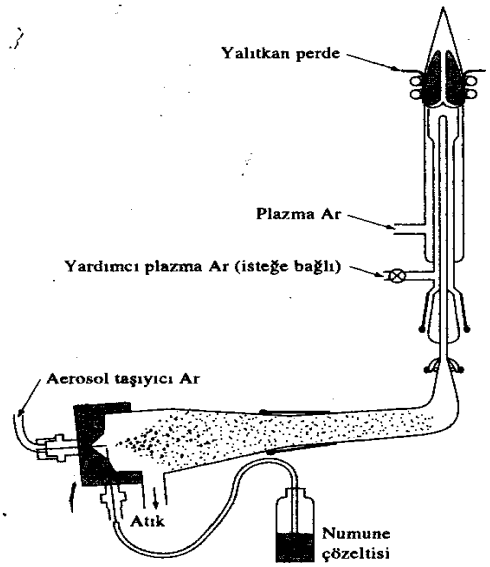
- Yüksek ayırma gücü (0,01 nm veya $\lambda/\lambda\Delta>100000$)
- Hızlı sinyal elde edilmesi ve geri kazanım
- Düşük kaçak ışık
- Geniş dinamik aralık ($>10^6$)
- Doğru ve kesin dalga boyu belirlenmesi ve seçimi
- Kesin şiddet okumaları (500 x gözlenebilme sınırında <%1 bağıl standart sapma)
- Çevresel değişkenlere karşı yüksek kararlılık

- Kolay zemin düzeltmeleri
- Bilgisayar kontrollü işletim; çıktı, veri toplama, veri işleme kolaylığı

İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometri, ICP-MS

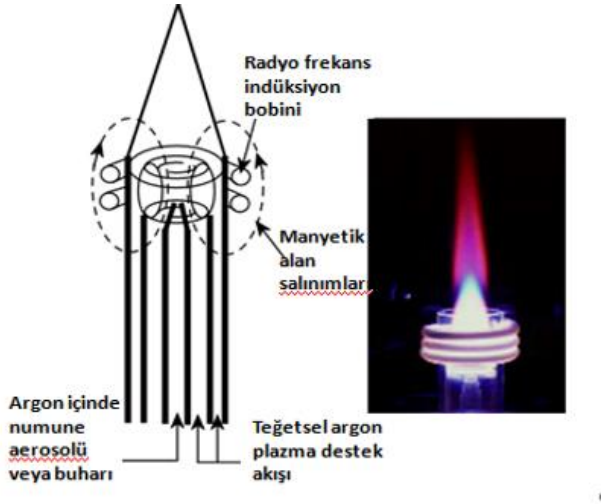
Kütle spektrometrinin rutin kimyasal analizlere dair ilk uygulamaları, 1940'lı yıllarda, petrokimya endüstrisine ait ürünlerdeki hidrokarbon karışımlarının miktarlarını belirlemek amacıyla başlamıştır. O dönemlerde kütle spektrometre kullanılarak bir analizin tamamlanması 200 saat üzerinde bir süre gerektiriyordu. Günümüzde ise kütle spektrometre ile bir kaç saat içinde gerçekleştirilebilmektedir.

ICP-MS cihazı örnek verme sistemi, peristaltik pompa, sisleştirici (Şekil 6) ve sprey odacığından oluşmaktadır ve örneklerin cihaz içerisine girmesini sağlar.



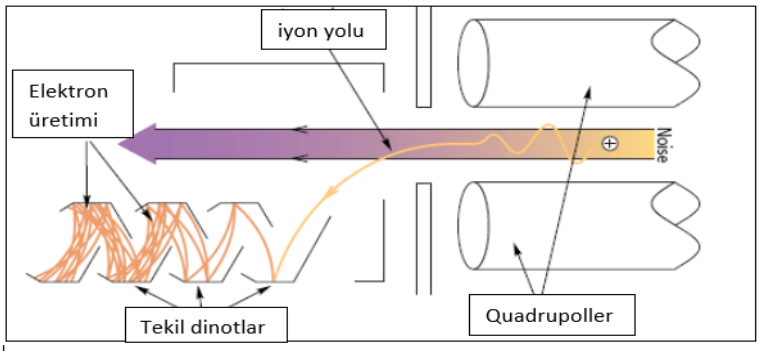
Şekil 6. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici

Peristaltik pompa, sistematik olarak örneğin sprey odacığına verilmesini sağlar. Ayrıca, sprey odacığında oluşan büyük damlacıkların atılmasını sağlar. Sisleştirici yardımıyla sıvı örnek argon gazı sayesinde aerosol haline gelir. Aerosolde bulunan örnek plazmaya taşınır. Argon gazı hamlaçta (Şekil 7) 10000 K'e ulaşır. Yüksek sıcaklık etkisiyle numune içinde bulunan elementler iyonize olur ve pozitif yüklü iyonlar meydana gelir.



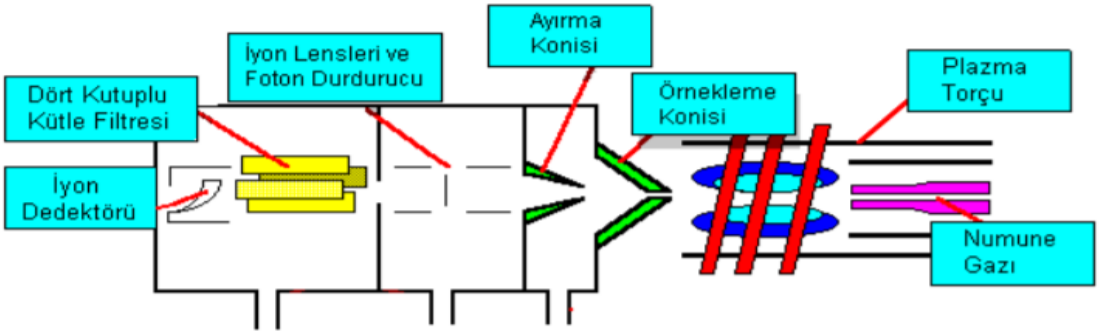
Şekil 7. ICP hamlacı

Lensler, iyonlara odaklanarak matris kısmının quadropole ulaşmasını engeller. Lense uygulanan gerilim sayesinde pozitif yüklü iyonlar birbirleri ile çarpışmadan quadrupole ulaşırlar. Quadrupol, iyonları kütle/yük oranına göre ayırarak kütle filtresi işlevi görür. Quadrupoldan geçebilmeyi başaran iyonlar dedektörün aktif yüzeyine çarparak bir sinyal oluştururlar. Dedektörün aktif yüzeyi dinot olarak bilinir (Şekil 8) ve yüzeye çarpan iyonlara karşılık elektron yayar. Veri işleme ve sistem kontrolörü, cihazın kontrolünün ve ölçüm ve değerlendirme işlemlerinin her aşamasını kontrol eder.



Şekil 8. Quadrupol dedektör şeması

ICP-MS, kütle spektroskopisinin doğru, düşük tayin limitleri ile ICP teknolojisinin kolay numune girişi ve hızlı analiz özelliği birleştirilerek geliştirilmiş bir tekniktir. ICP-MS cihazının çalışma prensibi basitçe aşağıdaki şemada gösterilmiştir (Şekil 9). ICP-MS cihazınının cihaz tasarımı Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 9. ICP-MS cihaz bileşenleri şeması



Şekil 10. ICP-MS cihazı

ICP-MS, atomik optik spektrometrik yöntemlere göre daha fazla sayıda üstünlük sunar:

• Gözlenebilme sınırları, birçok element için optik yöntemlere göre daha iyidir.

• Genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilir.

• Atomların izotop oranları ölçülebilir ve bunların yorumları kolayca yapılabilir.

Analitik yöntem seçimi için uygunluk ölçütleri

Kesinlik: Verilerin kesinliği, aynı yolla elde edilen deney verilerinin arasındaki uyum derecesi ile ölçülür. Mutlak standart sapma, varyans, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı ve ortalamamnın standart hatası kesinliği gösteren sayısal ölçütlerdir (21).

Sapma: Bir analitik yöntemdeki düzenli veya belirli hataların ölçüsüdür. Sapma, numunedeki analit konsantrasyonu ile gerçek değer arasındaki farktır (21).

Duyarlık: Numunedeki bir analit konsantrasyonundaki küçük farkları ayırt edebilme gücü bir yöntemin duyarlığını göstermektedir. Duyarlık, kalibrasyon eğrisinin eğimi ve ölçüm aracının kesinliğine bağlıdır (21).

Gözlenebilme sınırı: Belli bir güven seviyesinde tayin edilebilen en küçük analit konsantrasyonu gözlenebilme sınırı olarak tanımlanır. Gözlenebilme sınırı, sinyal büyüklüğünün tanık sinyalindeki istatiksel dalgalanmaya bağlıdır (21).

$S_m = S_{bl} + k*s_{bl}$

$C_m = (S_m - S_{bl})/m$

S_m : belirlenebilen en küçük analitik sinyal

S_{bl} : tanık sinyali

k : gürültü sinyalindeki sapma katsayısı

s_{bl} : tanık sinyalin standart sapması

m : kalibrasyon eğrisinin eğimi

C_m : gözlenebilme sınırı

Çalışma aralığı: nicel ölçümlerin yapılabildiği en düşük derişimden kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği derişime kadar olan aralığı kapsar. Makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içerik algılama sınırı (LOD) olarak tanımlanır. Tipik olarak sinyal/gürültü'nün 3 katı olarak kabul edilir, gürültünün standart sapmasına dayanır. Kantitatif ölçüm sınırı (LOQ) uygulanan çalışma koşulları altında, kabul edilebilir hassasiyet (tekrarlanabilirlik) ve doğrulukla tayin edilebilen en düşük analit konsantasyonudur. Tipik olarak sinyal/gürültü'nün 10 katı olarak kabul edilir (21).

Seçicilik: Analiti, örnek matriksinde bulunan diğer türlerden etkilenmeden tayin edebilme özelliğidir. Maalesef bir maddeyi diğer madde girişimlerinden tamamen bağımsız tayin edebilen bir yöntem yoktur (21).

GEREÇ VE YÖNTEMLER

Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

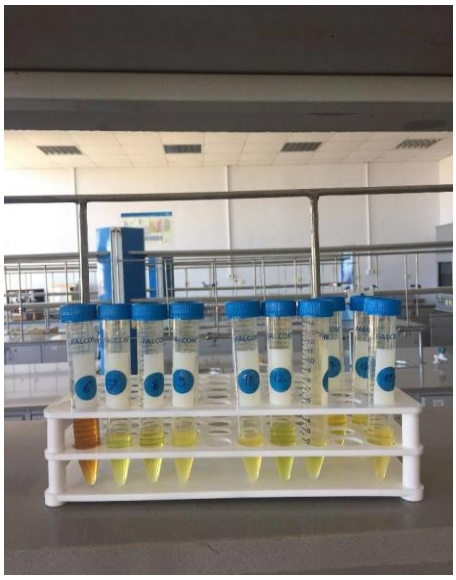
- Merck HNO_3 %65
- Merck HF %40
- Merck $HClO_3$ %35
- Polietilen saklama kapları, Falcon 15ml
- Haldenwanger porselen kapaklı kroze
- Pipetler – Rainin, Isolab
- Filter Lab 1238 gözenek çapı 125mm süzgeç kağıdı
- Agilent 7700 Series ICP-MS cihazı
- Libror EB-330H Shimadzu model terazi,
- Ultra saf su cihazı – Direct Q 3UV

Çalışmamızda özellikle insan sağlığı açısından büyük öneme sahip eser elementler arasında yer alan alüminyum (Al), krom (Cr), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), antimon (Sb), kurşun (Pb) ağır metallerinin farklı ruj örneklerindeki konsantrasyonlarını belirlemek için ICP-MS cihazı kullanıldı. Analiz öncesi, örnekleri analize hazırlamak için iki farklı çözünürleştirme tekniği kullanıldı. Bunlardan birincisi asit karışımı ile yaş çözünürleştirme yöntemi diğeri ise kül fırınında kuru külleme yöntemidir.

Ruj örneklerinin çözünürleştirilmesi amacıyla önce mikrodalga çözünürleştirme yöntemi denendi fakat birçok asit karışımı ile yapılan denemeler sonucunda viallerde yüksek sıcaklık ve asit etkileşimi kaynaklı patlamalar, yanmalar veya eriyerek kapak kaynamaları yaşandı. Bu sebeple ruj örneklerinin asit karışımlı yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemi ile çözünürleştirilmesine karar verildi.

Ruj örneklerinin yaş çözünürleştirme tekniği ile çözünürleştirlmesi için uygulanan deneysel basamaklar aşağıda verilmiştir:

- Alınan ruj örnekleri kategorize edildikten sonra numaralandı.
- Numaralanmış örneklerden analitik terazi ile 0.5 gramlık hassas tartımlar alındı.
- Tartım alınan örnekler eş olarak numaralanmış viallere konuldu.
- Tartım yapılan örnekler üzerine 5 mL HNO_3 ve 1 mL HF eklenerek elementlerin inorganik ortama alınması sağlandı (Şekil 11).
- Ruj örneklerinin çözünürleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra 50 mL'ye seyreltilerek analiz edilinceye kadar HDPE saklama kaplarında saklandı.
- Ekstratlardaki eser element içerikleri ICP-MS cihazı ile tayin edildi.



Şekil 11. Ruj örneklerinin asit karışımı ile çözünürleştirilmesi işlemi

Ruj örneklerinin kuru külleme yöntemi ile çözünürleştirilmesi için uygulanan deneysel basamaklar ise aşağıdaki şekildedir:

- Alınan ruj örnekleri kategorize edildikten sonra numaralandı.
- Numaralanmış örneklerden analitik terazi ile 0.5 gramlık hassas tartımlar alındı.

- Tartım alınan örnekler eş olarak numaralanmış porselen krozelere konuldu.
- Krozelerin kapakları kapatılarak dik şekilde kül fırınına yerleştirildi.
- Ruj örneklerinin kül fırınında 4 saat boyunca 900^0C sıcaklıkta küllenmesi sağlandı (Şekil 12).
- Krozelere 5 mL HNO_3 1 mL $HClO_3$ eklenerek küllenen örneklerin sıvı ortama alınmaları sağlandı ve Süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü (Şekil 12).
- Ruj örneklerinin çözünürleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra 50 mL'ye seyreltilerek analiz edilinceye dek HDPE saklama kaplarında saklandı.
- Ekstratlardaki eser element içerikleri ICP-MS cihazı ile tayin edildi.



Şekil 12. Kül fırınında külleme ve inorganik ortama aldıktan sonra süzme işlemi

Deneyde kullanılan ruj örneklerinin tartımları aşağıdaki Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Ölçümler içim alınan ruj miktarları (g)

Yaş çözünürleştirme yöntemi		Kuru külleme yöntemi	
Örnek No	**Miktar (g)**	**Örnek No**	**Miktar (g)**
1	0.512	**1**	0.516
2	0.508	**2**	0.520
3	0.512	**3**	0.522
4	0.510	**4**	0.521
5	0.522	**5**	0.507
6	0.509	**6**	0.518
7	0.502	**7**	0.519
8	0.504	**8**	0.520
9	0.511	**9**	0.509
10	0.520	**10**	0.508
11	0.507	**11**	0.522
12	0.514	**12**	0.517
13	0.516	**13**	0.510
14	0.510	**14**	0.511
15	0.518	**15**	0.509
16	0.515	**16**	0.512
17	0.522	**17**	0.507
18	0.524	**18**	0.505
19	0.517	**19**	0.512
20	0.509	**20**	0.517
21	0.522	**21**	0.510
22	0.518	**22**	0.511
23	0.520	**23**	0.510
24	0.525	**24**	0.508
25	0.518	**25**	0.512
26	0.524	**26**	0.510
27	0.518	**27**	0.516
28	0.515	**28**	0.520
29	0.508	**29**	0.522
30	0.510	**30**	0.515
31	0.519	**31**	0.514
32	0.523	**32**	0.510
33	0.517	**33**	0.512
34	0.515	**34**	0.518
35	0.518	**35**	0.514

Tablo 4. Kullanılan ICP-MS cihazının deney parametreleri

Güç	Eşleştirici gerilim	Örnek derinliği	Taşıyıcı gaz hızı	Nebulizer pompa	Örnek sıcaklığı
1550 W	1.80 V	8mm	1.05 l/dk	0.1 rps	2 ^{0}C

ICP Cihaz Parametreleri;

Plazma Parametreleri

Güç: 1550 W

Eşleştirici gerilimi: 1.80 V

Örnek derinlik: 8mm

Taşıyıcı gaz hızı: 1.05 l/dk

Nebulizer pompa: 0.1 rps

S/C sıcaklığı: 2^0C

Lens Parametreleri

Omega Lens: 10 V

Hücre Girişi: -30 V

Hücre Çıkışı: -50 V

Sapma: 13V

Tabaka eğitimi: -40 V

Hücre Parametreleri

OctP Eğimi: -8 V

OctP RF: 180 V

Enerji ayırıcı: 5 V

Stabilizasyon süresi: 50 saniye

Örnek alım süresi: 50 saniye

Örnek alım hızı: 0.3 rps

Kalibrasyon eğrisi güven aralığı: 0.95

Blank konsantrasyonu: %100

Bağıl standart sapma: %5

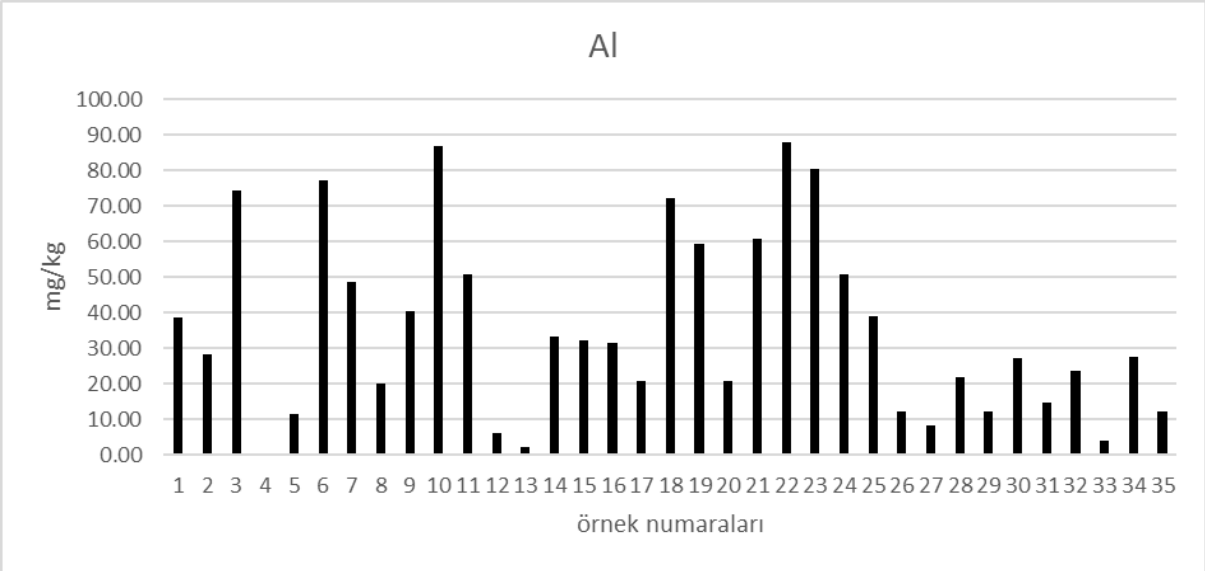
BULGULAR

Çalışmamızda özellikle insan sağlığı açısından büyük öneme sahip eser elementler arasında yer alan alüminyum (Al), krom (Cr), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), antimon (Sb), kurşun (Pb) ağır metallerinin farklı ruj örneklerindeki konsantrasyonları ICP-MS kullanılarak tayin edilmiştir.

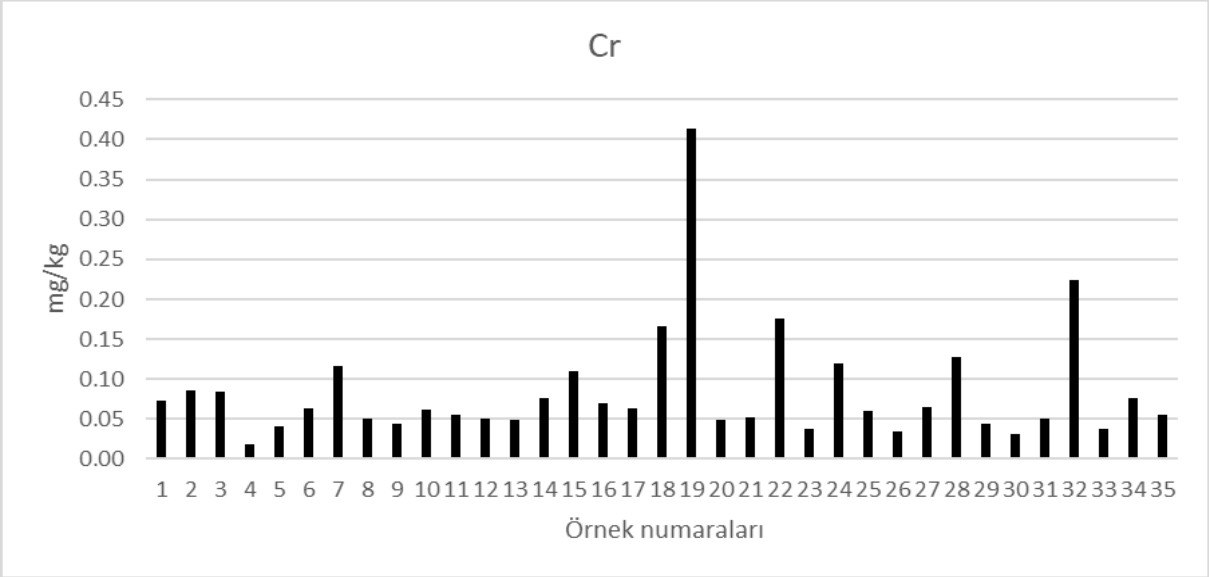
Yaş çözünürleştirmme yöntemiyle çözünürleştirilen rujlarda tespit edilen değerler Tablo 5'te gösterilmiştir. Şekil 13, Şekil 14, Şekil 15, Şekil 16, Şekil 17, Şekil 18, Şekil 19, Şekil 20 ve Şekil 21'de örneklerde tespit edilen değerler grafik olarak olarak gösterilmiştir.

Tablo 5. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum, krom, demir, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, antimon, ve kurşun miktarları (mg/kg)

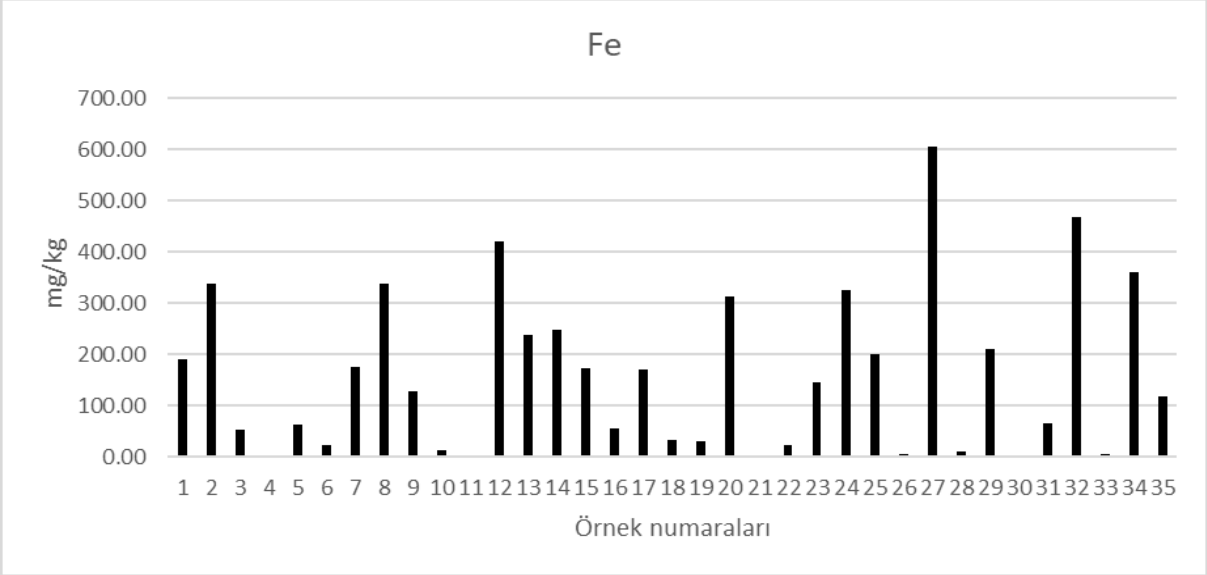
Örnek No	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb
1	38.55	0.07	191.05	0.05	0.04	8.01	0.01	0.13	0.03
2	28.52	0.09	338.59	0.04	0.05	8.36	0.01	0.03	0.03
3	74.52	0.08	53.62	0.13	0.16	3.98	0.10	0.03	0.39
4	0.23	0.02	3.19	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
5	11.49	0.04	64.44	0.04	0.03	6.24	0.02	0.01	0.18
6	77.42	0.06	23.55	0.07	0.11	11.79	0.02	0.01	0.15
7	48.73	0.12	176.75	0.13	0.05	10.07	0.01	0.01	0.06
8	20.17	0.05	338.38	0.17	0.06	10.72	0.01	0.01	0.10
9	40.34	0.04	128.03	0.04	0.03	8.15	0.01	0.01	0.07
10	86.93	0.06	14.80	0.07	0.04	8.06	0.01	0.01	0.08
11	50.86	0.06	4.57	0.25	0.03	6.83	0.01	0.01	0.10
12	6.18	0.05	419.68	0.09	0.22	12.00	0.01	0.04	0.06
13	2.32	0.05	239.10	0.24	0.08	11.20	0.01	0.00	0.06
14	33.28	0.08	247.49	0.06	0.13	10.76	0.02	0.01	0.56
15	32.18	0.11	172.99	0.10	0.03	12.70	0.02	0.00	0.04
16	31.50	0.07	56.09	0.06	0.04	10.54	0.01	0.00	2.35
17	20.71	0.06	171.30	0.17	0.03	15.42	0.01	0.01	1.75
18	72.28	0.17	33.76	0.20	0.09	11.73	0.01	0.01	0.29
19	59.40	0.41	29.99	0.20	0.11	11.47	0.01	0.01	0.15
20	20.87	0.05	312.43	0.08	0.13	10.44	0.01	0.00	0.04
21	60.82	0.05	4.09	0.10	0.04	7.29	0.01	0.00	0.03
22	87.93	0.18	23.28	0.18	0.05	10.18	0.01	0.00	1.95
23	80.55	0.04	146.37	0.08	0.04	5.47	0.01	0.00	0.01
24	50.95	0.12	326.64	0.08	0.04	9.22	0.01	0.00	0.02
25	39.04	0.06	200.96	0.05	0.08	8.28	0.01	0.01	0.05
26	12.24	0.03	5.97	0.18	0.03	3.37	0.01	0.01	0.02
27	8.28	0.06	605.00	0.06	0.03	6.33	0.00	0.00	0.31
28	22.03	0.13	11.23	0.10	0.04	6.43	0.01	0.00	0.50
29	12.23	0.04	211.26	0.05	0.03	5.08	0.01	0.00	0.17
30	27.24	0.03	3.26	0.02	0.03	4.37	0.00	0.00	0.03
31	14.79	0.05	66.12	0.05	0.02	2.61	0.00	0.00	0.01
32	23.59	0.22	469.58	0.14	0.15	8.21	0.00	0.01	0.30
33	4.14	0.04	5.16	0.02	0.02	5.65	0.00	0.00	0.27
34	27.65	0.08	360.68	0.04	0.02	11.73	0.00	0.00	0.04
35	12.33	0.06	117.55	0.06	0.08	4.05	0.01	0.00	0.03
Ortalama	35.44	0.08	159.34	0.10	0.06	8.19	0.01	0.01	0.29
Standart sapma	25.48	0.07	154.72	0.06	0.05	3.31	0.02	0.02	0.55



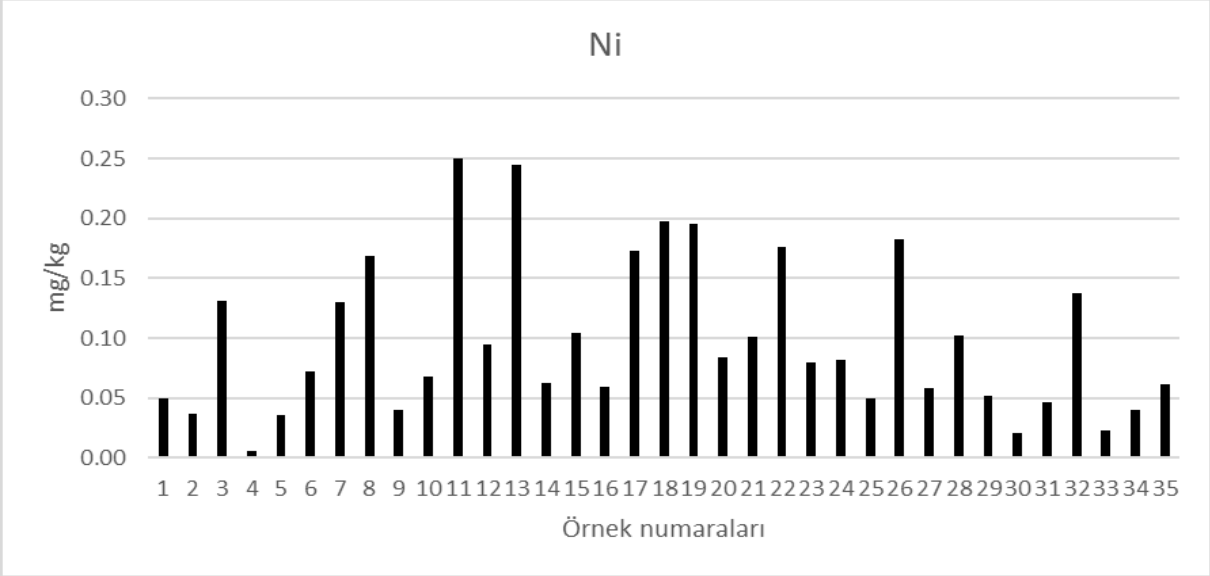
Şekil 13. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum miktarları (mg/kg)



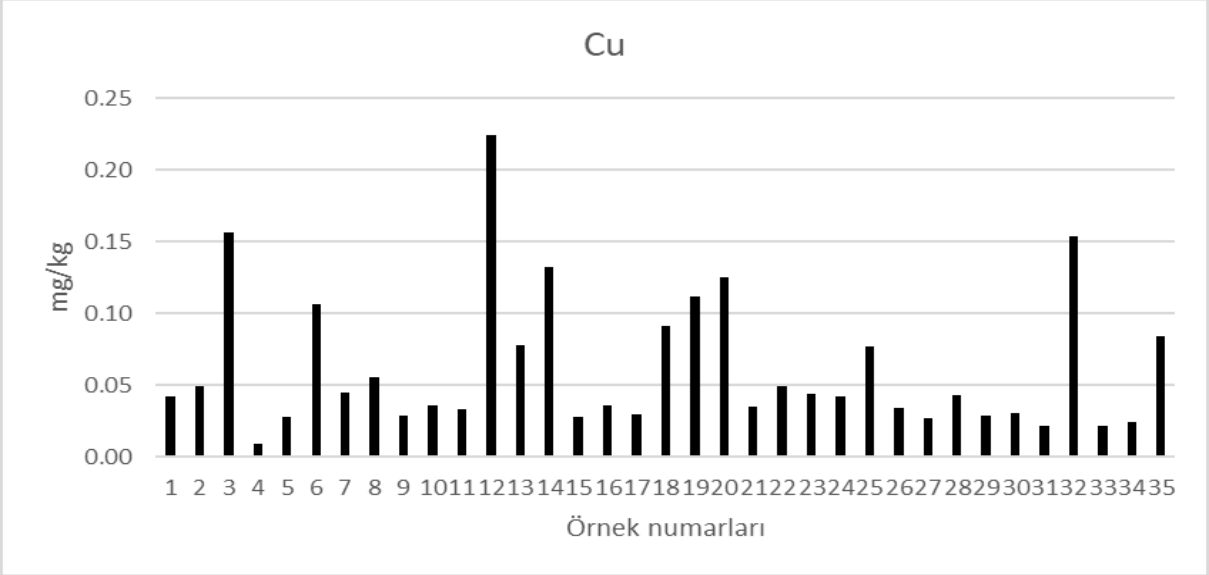
Şekil 14. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen krom miktarları (mg/kg)



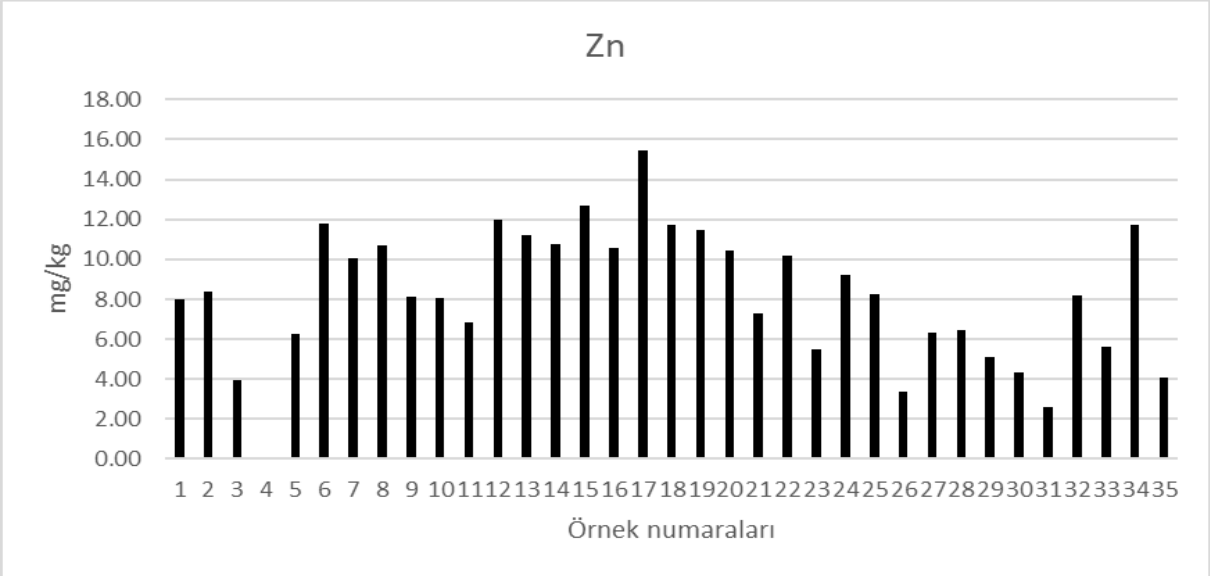
Şekil 15. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen demir miktarları (mg/kg)



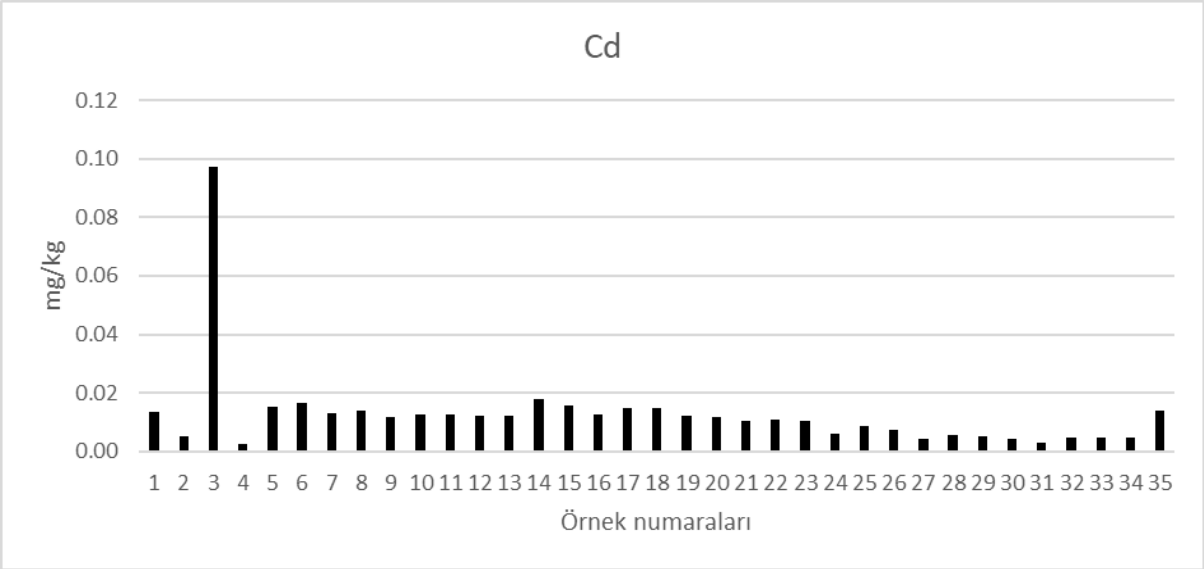
Şekil 16. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen nikel miktarları (mg/kg)



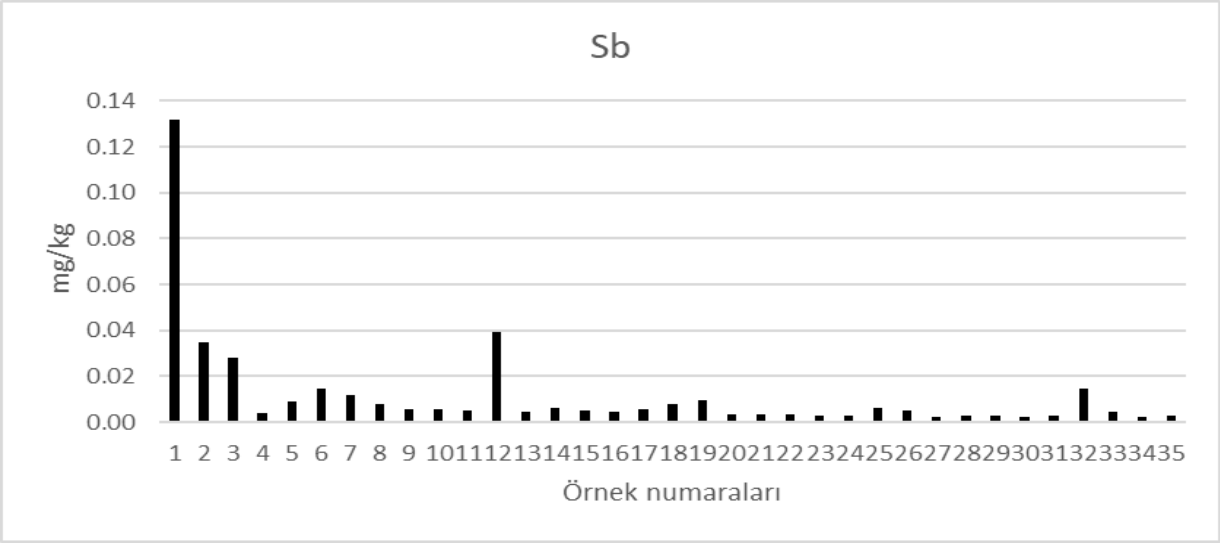
Şekil 17. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen bakır miktarları (mg/kg)



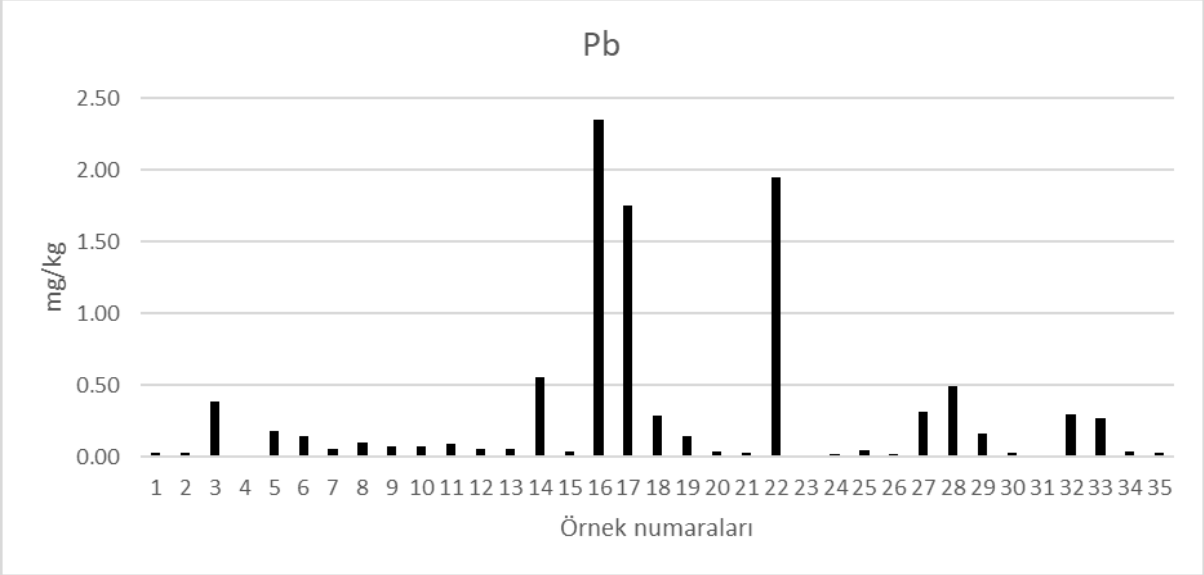
Şekil 18. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen çinko miktarları (mg/kg)



Şekil 19. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kadmiyum miktarları (mg/kg)



Şekil 20. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen antimon miktarları (mg/kg)

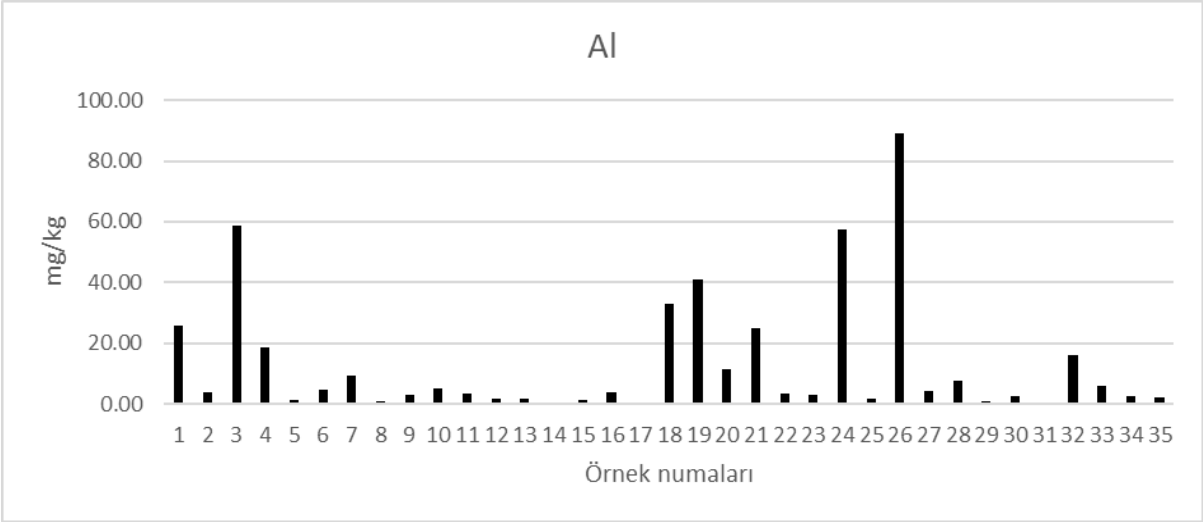


Şekil 21. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kurşun miktarları (mg/kg)

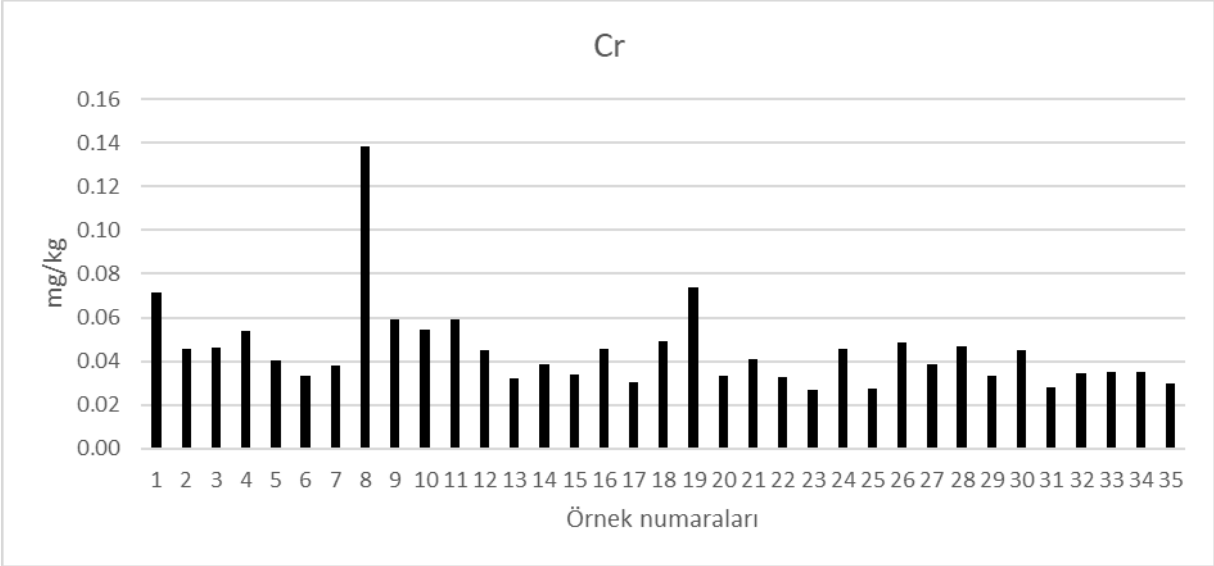
Kuru külleme yöntemiyle çözünürleştirilen rujlarda tespit edilen değerler Tablo 6'da gösterilmiştir. Şekil 22, Şekil 23, Şekil 24, Şekil 25, Şekil 26, Şekil 27, Şekil 28, Şekil 29 ve Şekil 30'da örneklerde tespit edilen değerler grafik olarak olarak gösterilmiştir.

Tablo 6. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum, krom, demir, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, antimon ve kurşun miktarları (mg/kg)

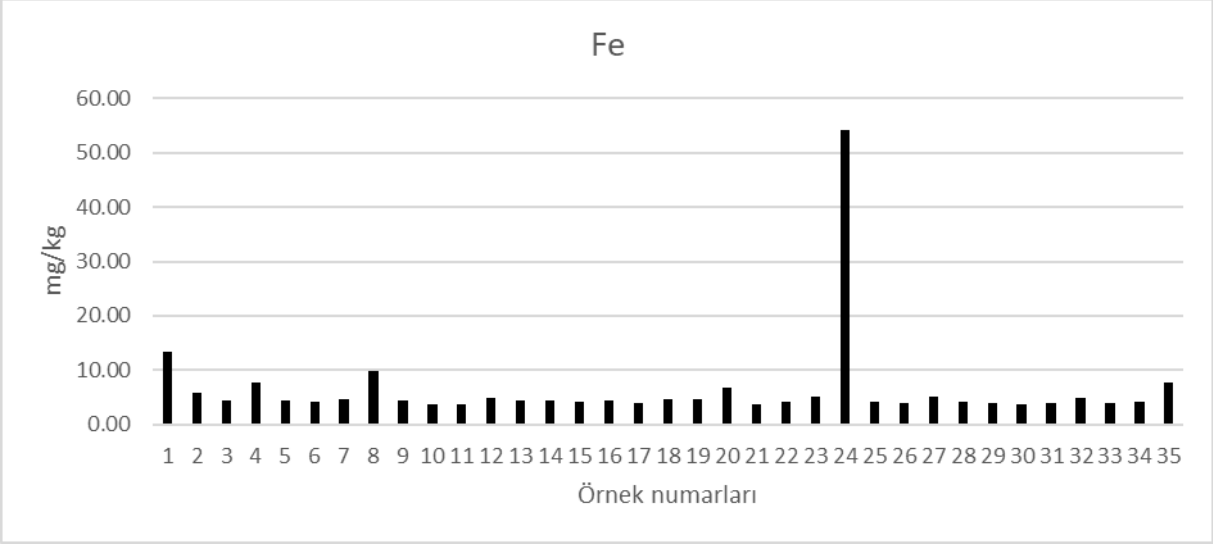
Örnek No	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb
1	25.91	0.07	13.37	0.06	0.10	0.57	0.02	0.17	0.04
2	3.97	0.05	5.76	0.04	0.05	0.53	0.00	0.06	0.02
3	58.86	0.05	4.38	0.03	0.05	0.54	0.01	0.04	0.02
4	18.64	0.05	7.79	0.04	0.05	0.56	0.01	0.03	0.03
5	1.09	0.04	4.45	0.04	0.04	0.56	0.01	0.02	0.02
6	4.77	0.03	4.19	0.03	0.05	0.57	0.00	0.02	0.02
7	9.45	0.04	4.55	0.04	0.09	0.55	0.00	0.01	0.02
8	0.85	0.14	9.90	0.13	0.06	0.82	0.00	0.01	0.03
9	2.82	0.06	4.51	0.05	0.04	0.26	0.01	0.01	0.02
10	4.92	0.05	3.75	0.04	0.04	0.19	0.01	0.01	0.02
11	3.40	0.06	3.71	0.04	0.03	0.19	0.01	0.01	0.02
12	1.76	0.04	4.90	0.06	0.03	0.52	0.01	0.01	0.02
13	1.87	0.03	4.46	0.03	0.03	0.49	0.00	0.01	0.01
14	0.28	0.04	4.43	0.04	0.04	0.53	0.01	0.01	0.02
15	1.36	0.03	4.17	0.04	0.04	0.52	0.00	0.01	0.01
16	3.98	0.05	4.47	0.03	0.04	0.52	0.01	0.01	0.02
17	0.42	0.03	4.05	0.04	0.03	0.52	0.00	0.01	0.02
18	32.77	0.05	4.67	0.04	0.05	0.54	0.00	0.01	0.02
19	41.00	0.07	4.71	0.05	0.06	0.54	0.01	0.01	0.03
20	11.57	0.03	6.82	0.04	0.04	0.54	0.00	0.01	0.02
21	24.73	0.04	3.70	0.04	0.04	0.17	0.00	0.00	0.01
22	3.33	0.03	4.19	0.03	0.02	0.17	0.00	0.00	0.01
23	2.90	0.03	5.10	0.03	0.02	0.17	0.00	0.00	0.01
24	57.42	0.05	54.16	0.04	0.04	0.18	0.00	0.00	0.01
25	1.70	0.03	4.17	0.03	0.03	0.48	0.00	0.00	0.01
26	89.07	0.05	3.97	0.04	0.06	0.54	0.01	0.00	0.02
27	4.14	0.04	5.10	0.04	0.04	0.52	0.00	0.00	0.02
28	7.70	0.05	4.23	0.05	0.03	0.53	0.00	0.00	0.01
29	0.97	0.03	4.03	0.04	0.04	0.52	0.00	0.00	0.01
30	2.52	0.05	3.82	0.04	0.04	0.54	0.01	0.01	0.02
31	0.25	0.03	4.06	0.03	0.03	0.52	0.00	0.00	0.01
32	15.92	0.03	4.98	0.04	0.08	0.26	0.00	0.00	0.03
33	5.81	0.04	4.01	0.04	0.06	0.19	0.00	0.00	0.01
34	2.41	0.03	4.16	0.04	0.03	0.25	0.00	0.00	0.01
35	1.95	0.03	7.83	0.04	0.04	0.49	0.00	0.00	0.01
Ortalama	12.87	0.04	6.47	0.04	0.05	0.45	0.01	0.01	0.02
Standart sapma	20.01	0.02	8.40	0.02	0.02	0.16	0.00	0.03	0.01



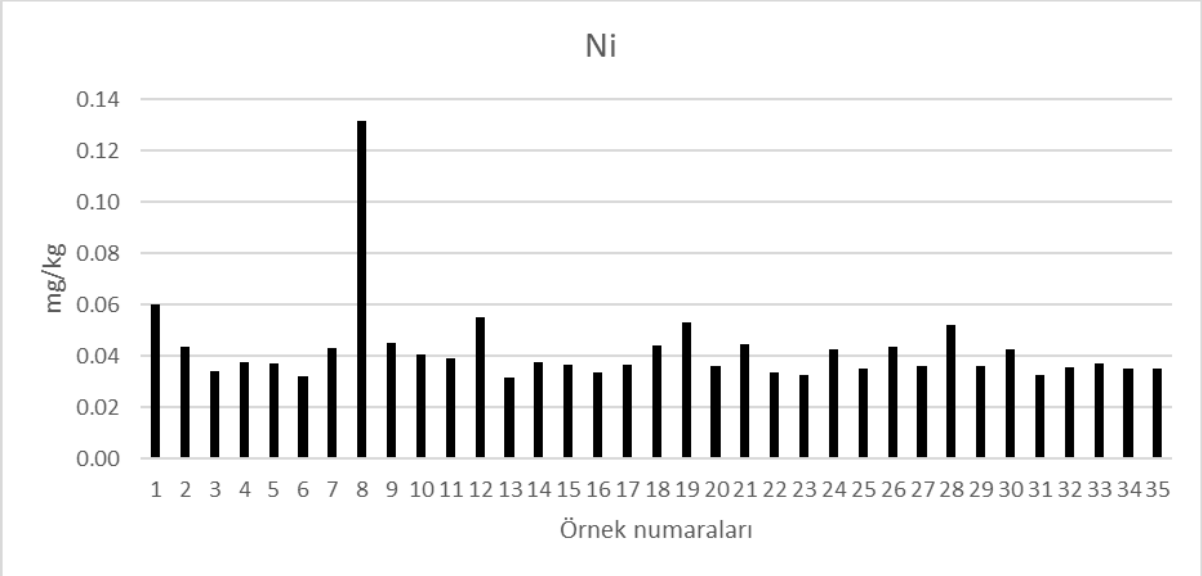
Şekil 22. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum miktarları (mg/kg)



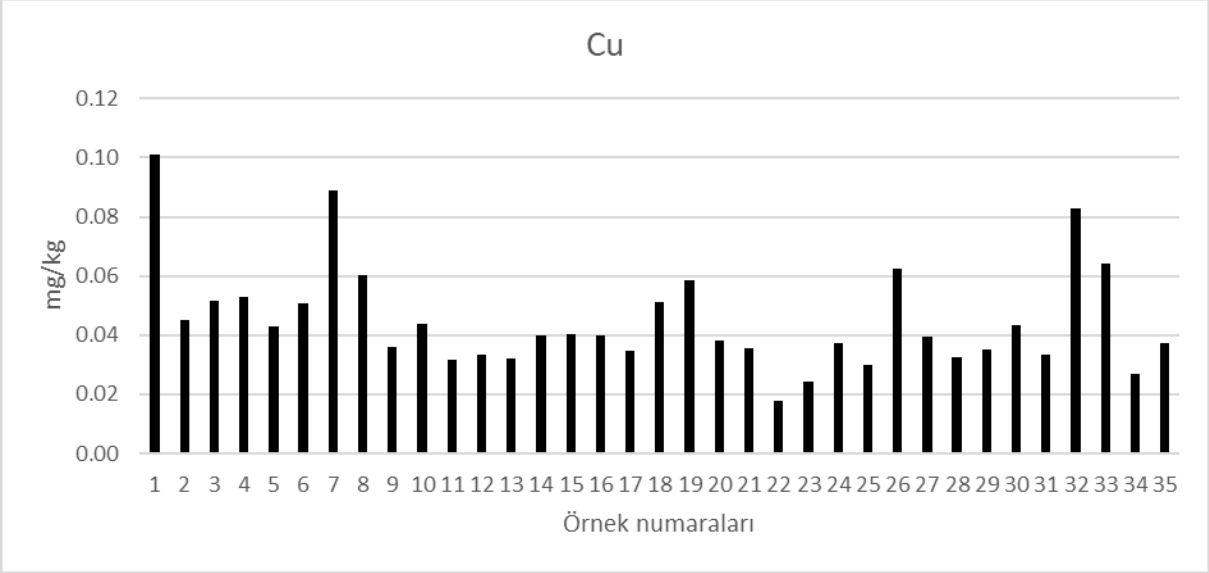
Şekil 23. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen krom miktarları (mg/kg)



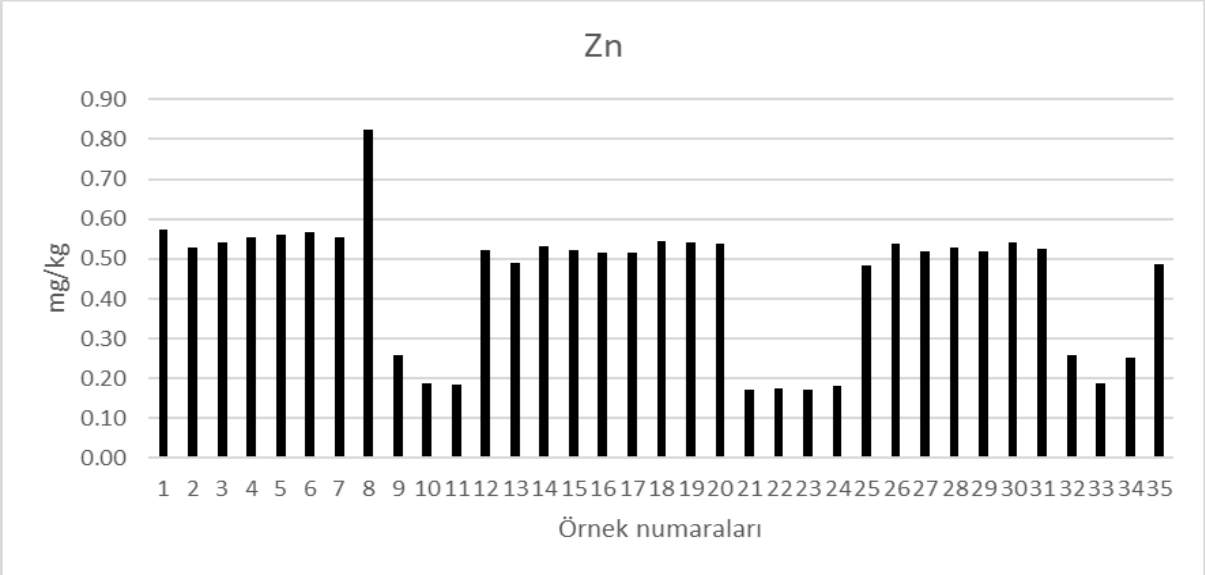
Şekil 24. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen demir miktarları (mg/kg)



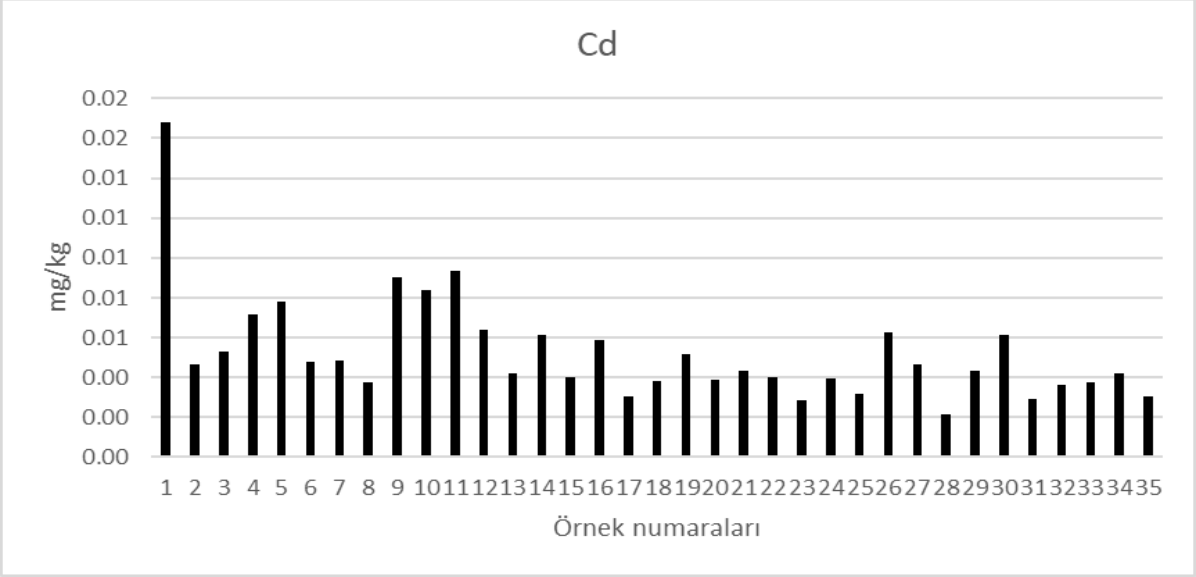
Şekil 25. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen nikel miktarları (mg/kg)



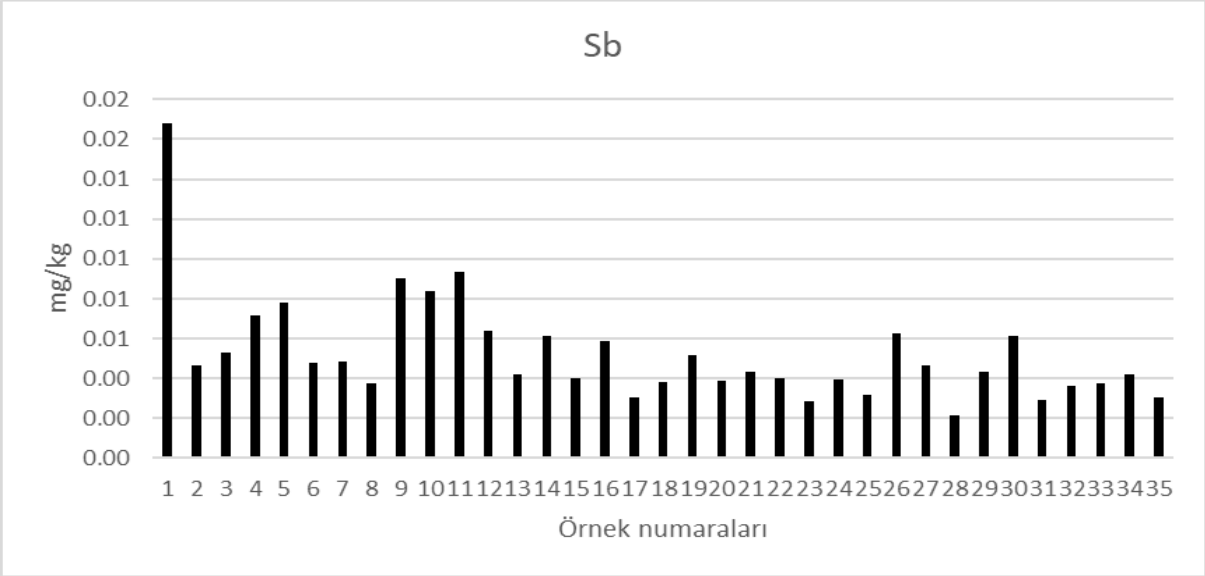
Şekil 26. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen bakır miktarları (mg/kg)



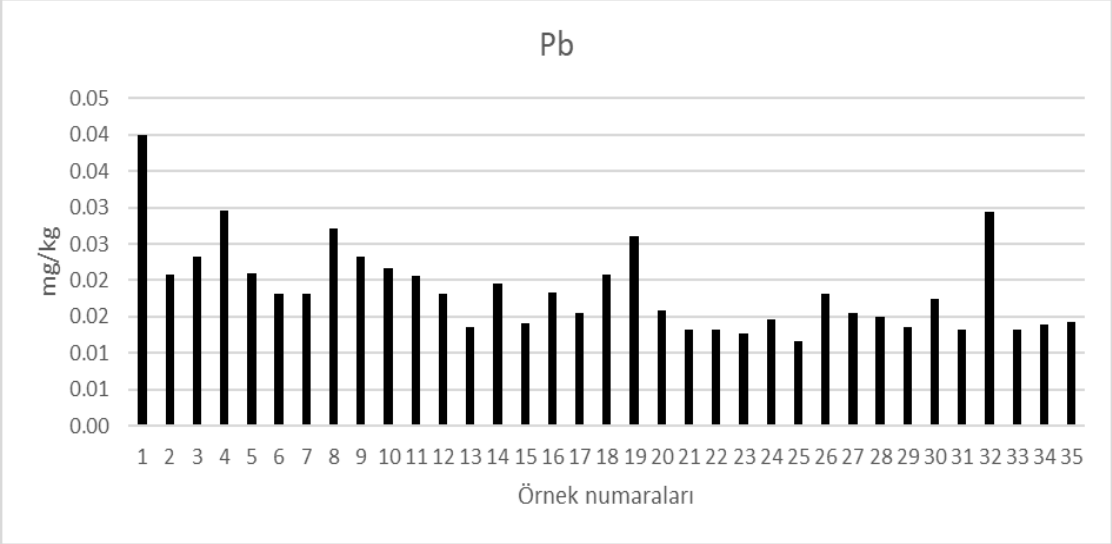
Şekil 27. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen çinko miktarları (mg/kg)



Şekil 28. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kadmiyum miktarları (mg/kg)



Şekil 29. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen antimon miktarları (mg/kg)



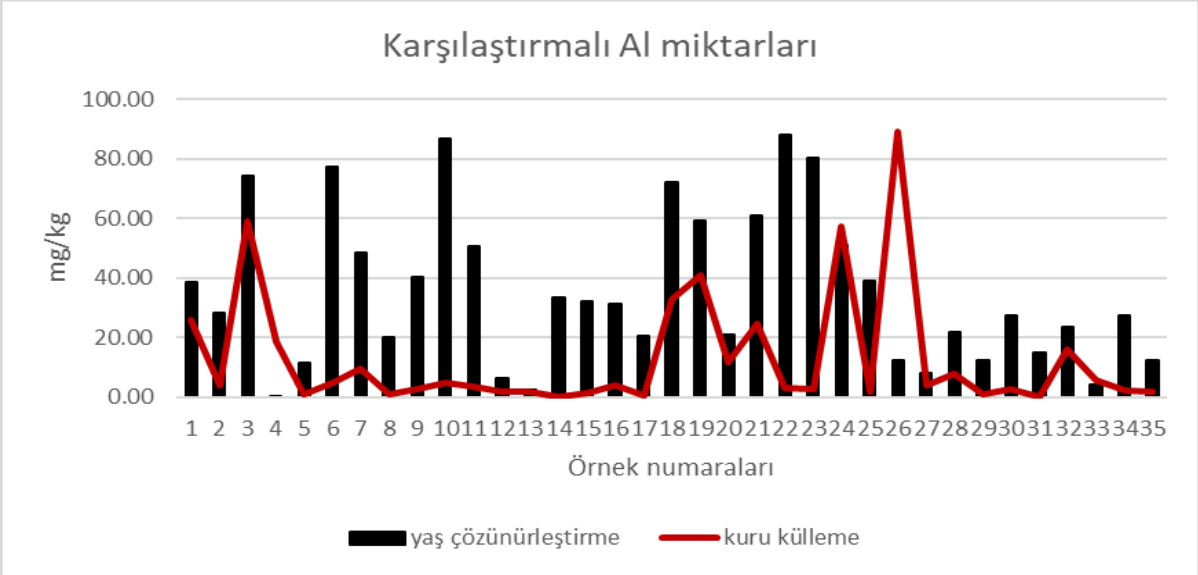
Şekil 30. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kurşun miktarları (mg/kg)

Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen element ortalamalarının karşılaştırılması Tablo 7'de gösterilmiştir.

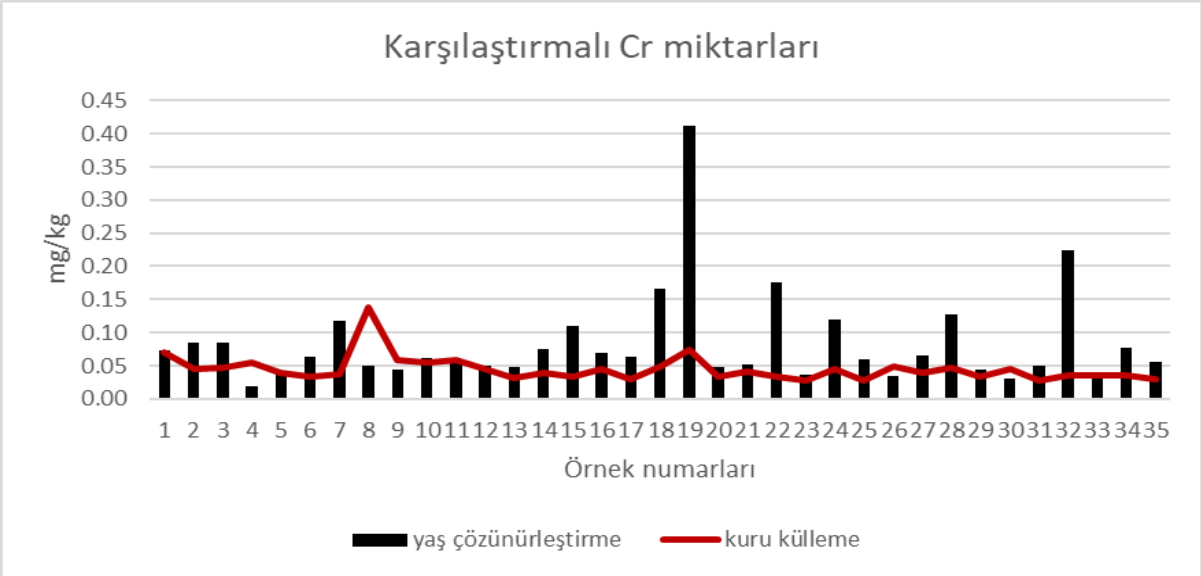
Tablo 7. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemleri ile ruj örneklerinde tespit edilen element konsantrasyonlarının karşılaştırılması

	Yaş çözünürleştirme mg/kg	**Kuru külleme mg/kg**
Alüminyum	35.44±25.48	12.87±20.01
Krom	0.08±0.07	0.04±0.02
Demir	159.34±154.72	6.47±8.40
Nikel	0.10±0.06	0.04±0.02
Bakır	0.06±0.05	0.05±0.02
Çinko	8.19±3.31	0.45±0.16
Kadmiyum	0.01±0.02	0.01±0.00
Antimon	0.01±0.02	0.01±0.03
Kurşun	0.29±0.55	0.02±0.01

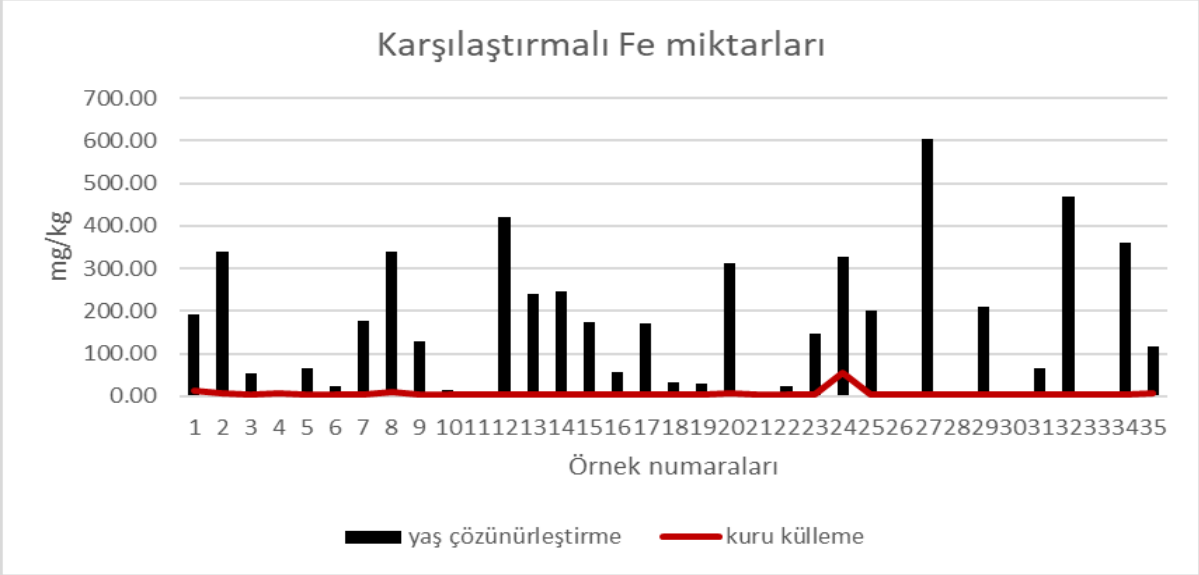
Kuru külleme ve yaş çözünürleştirme yöntemlerinde tespit edilen element değerleri her bir element için karşılaştırmalı olarak Şekil 31, Şekil 32, Şekil 33, Şekil 34, Şekil 35, Şekil 36, Şekil 37, Şekil 38 ve Şekil 39'da gösterilmiştir.



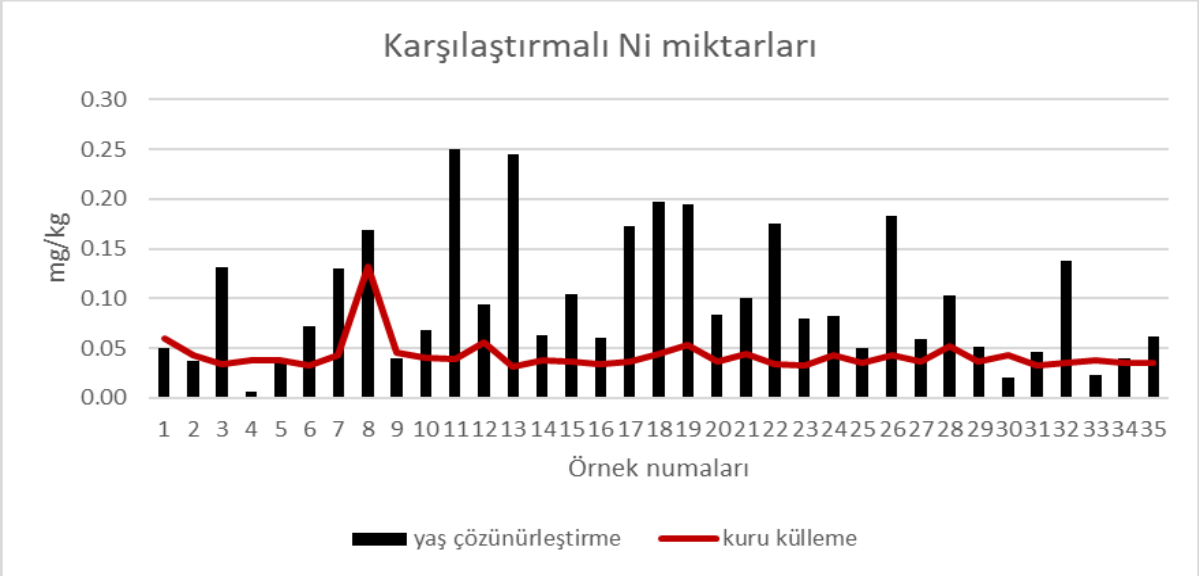
Şekil 31. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemler ile tespit edilen alüminyum miktarlarının karşılaştırılması



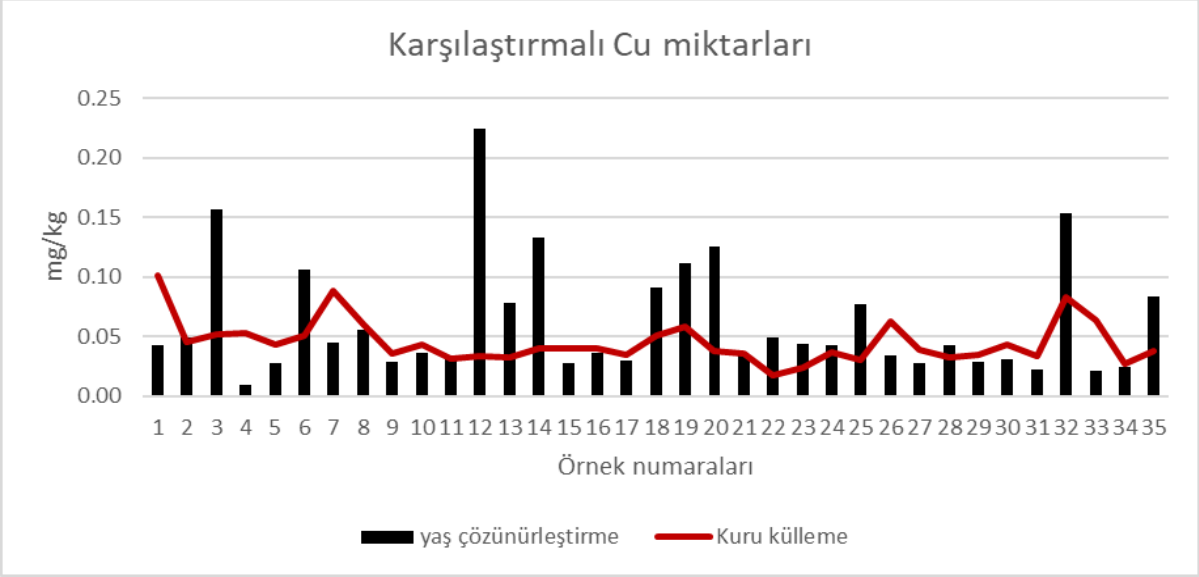
Şekil 32. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen krom miktarlarının karşılaştırılması



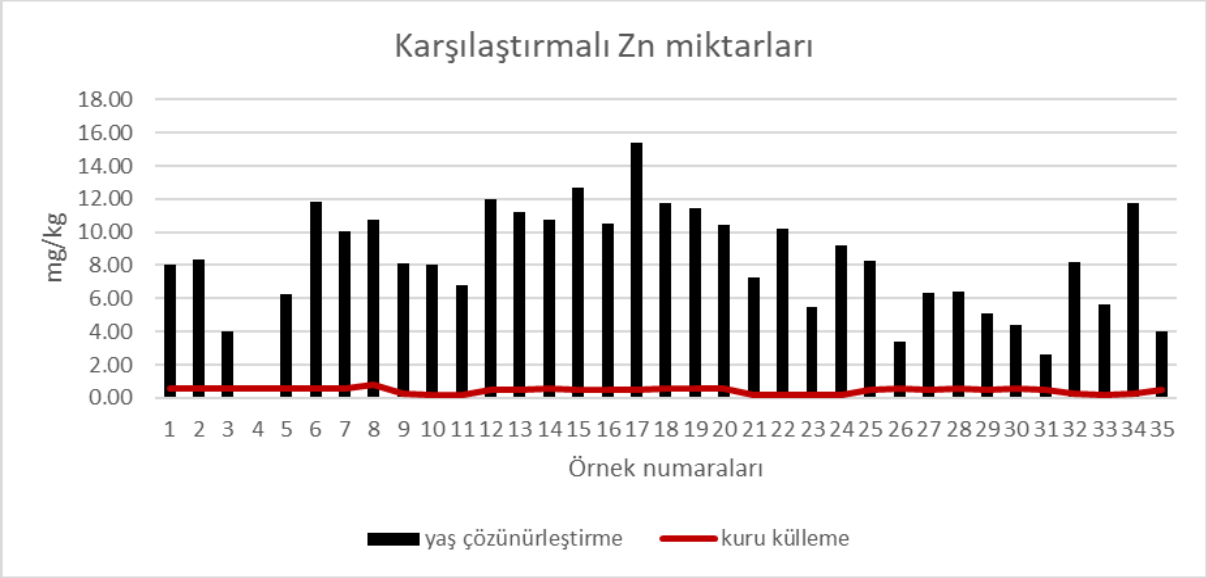
Şekil 33. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen demir miktarlarının karşılaştırılması



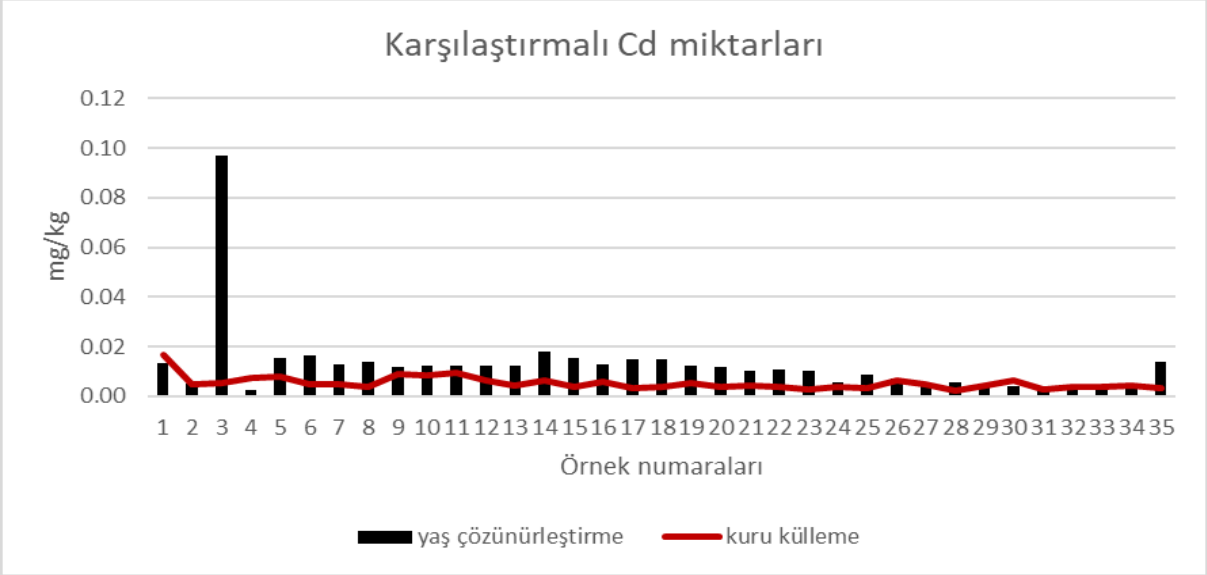
Şekil 34. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen nikel miktarlarının karşılaştırılması



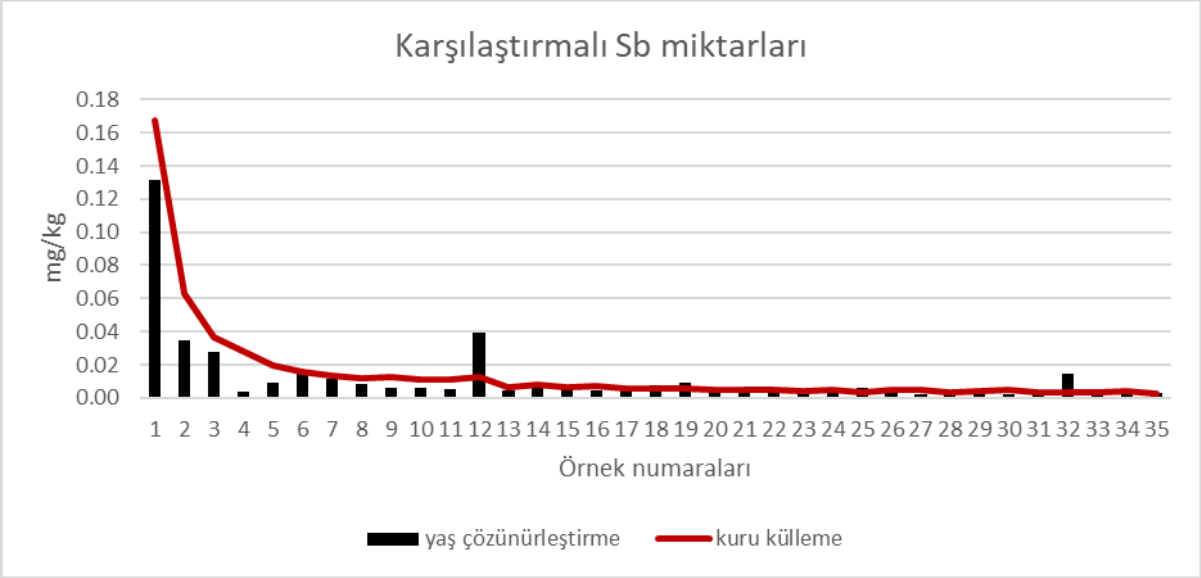
Şekil 35. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen bakır miktarlarının karşılaştırılması



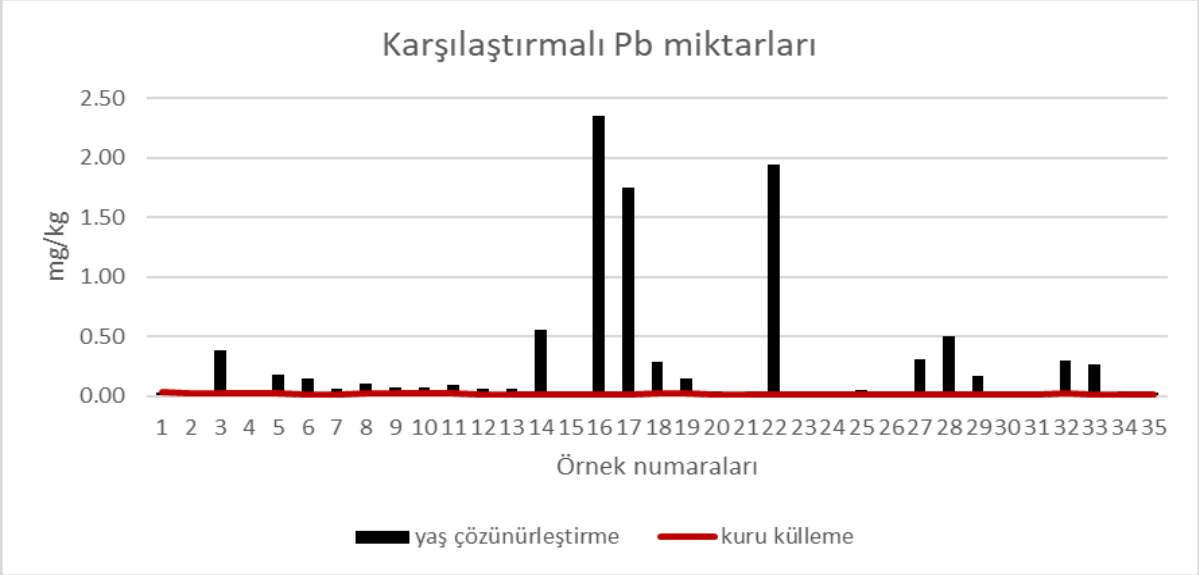
Şekil 36. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen çinko miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 37. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen kadmiyum miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 38. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen antimon miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 39. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen kurşun miktarlarının karşılaştırılması

Çalışmamızda çözünürleştirme yöntemi olarak mikrodalga yöntemi denendi fakat birçok asit karışımı ile yapılan denemeler sonucunda viallerde yüksek sıcaklık ve asit etkileşimi kaynaklı patlamalar, yanmalar veya eriyerek kapak kaynamaları yaşandığı için ruj örnekleri için yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemi olduğuna karar verildi.

Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemleri ile ruj örneklerinde tespit edilen element konsantrasyonlarına baktığımızda, yaş çözünürleştirme yapılarak elde edilen analiz sonuçlarının daha yüksek değerler olduğu görülmektedir. Her ne kadar kuru külleme yönteminde kullanılan kaplar kapalı da olsa element kayıplarının olduğu açıktır. Özellikle kurşun elementinin değerleri bunu açıkça göstermektedir.

Çalışmamızda matris etkilerini en aza indirgemek, girişimleri önlemek amacı ile ICP-MS cihazı ile çalışılırken standart ilave metodu kullanıldı.

Elde edilen veriler sonucunda çalışılan yöntemlerin tüm verileri için, RSD (Relative Standard Deviation) değerleri % 5'in altındadır. ICP-MS ile yapılan analizlerin Tayin Limitleri (LOD) ise, her iki çözünürleştirme yöntemi ile yapılan analizler göz önüne alınarak, alüminyum için 0.01 ppb, krom için 0.05 ppb, demir için 0.9 ppb, nikel için 0.05 ppb, bakır için 0.09 ppb, çinko için 0.2 ppb, kadmiyum için 0.05 ppb, antimon için 0.1 ppb ve kurşun için 0.03 ppb olarak hesaplandı.

TARTIŞMA

Bugüne kadar kozmetiklerin toksisteleri ile ilgili yaygın şüphe mevcut olmasına karşın yeterli sayıda kontrollü çalışma yapılmamıştır. Bildirilen çalışmalar genellikle kontrolsüz ve olgu sunumları şeklindedir. Yaptığımız literatür araştırmasında bu alanda büyük bir boşluk olduğunun farkına varılmıştır.

Çalışmamızda daha önceden tanımlanmış ve geçerliliği genel kabul gören yöntemler kullanılarak bu özgün fikir analiz edilmiştir.

Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak yapılan analizler sonucunda; alüminyum elementi için bulunan değerler 0.23 mg/kg ile 87.93 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama 35.44±25.48 mg/kg'dır.

Kuru külleme yöntemi kullanılarak tespit edilen değerler ise 0.25 mg/kg ile 89.10 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama 12.87±20.01 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen alüminyum miktarı 201-11995 mg/kg aralığındadır (22).

Alınabilir haftalık alüminyum alımının yaklaşık 7 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmektedir. Süt, süt ürünleri ve tahıl ürünleri, genel olarak, alüminyumun toplam diyet alımının yaklaşık % 60'ını oluşturmaktadır. 3-14 mg alüminyum/gün aralıklarındaki ortalama alım miktarı bildirilmiştir.

Sonuç olarak, alüminyumun normal beslenme alımlarından sağlıklı insanlar için bilinen bir risk yoktur. Riskler yalnızca gram miktarındaki alüminyum antasitlerin alışılmış

tüketiminden uzun süre zararlıdır; böbrek fonksiyonlarında bozulma bulunan kişilerde belirgin şekilde artmaktadır. Uzun süreli intravenöz uygulama her zaman ciddi toksisiteye neden olur (9). Çalışmamızda tespit edilen alüminyum değerleri literatür ile karşılaştırıldığında rujlarda bulunan alüminyum değeri herhangi bir risk oluşturmamaktadır.

Krom için yaş çözünürleştirme yönteminde tespit edilen değerler 0.02 mg/kg ile 0.41 mg/kg arasında değişmekte olup ortalaması 0.08±0.07 mg/kg'dır.

Krom için kuru külleme yönteminde tespit edilen değerler 0.03 mg/kg ile 0.14 mg/kg arasında değişmekte olup ortalaması 0.04±0.02 mg/kg'dır.

Atz ve Pozebon; Brezilya'da, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle inceledikleri ruj örneklerinde krom miktarını 0.35-5.43 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir (23).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama krom değeri 24.7±36.9 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Zakaria ve Ho'nun; Malezya'da ICP-OES kullanarak yaptıkları çalışmada farklı ülkelerde üretilen ve farklı fiyat kategorilerinde satışa sunulan rujlarda tespit edilen krom miktarı 0.09-3.94 mg/kg aralığındadır (7).

Kromun vücut için gerekliliklerine karar vermek için elimizdeki veriler sınırlıdır. Ancak 14 hafta süreyle 20 µg/gün kromdan daha az tüketen glikoz intoleransına sahip kişiler, krom takviyesine yanıt verirken, sağlıklı kişiler yanıt vermemiştir. Yaşlılarda günlük 24.5–37 µg krom alımı yeterlidir. Krom için ortalama bazal gereklilik 20 µg/gün'den daha azdır. Fakat tüm dış etkiler düşünülürse bazal ihtiyaçları karşılamak için gereken miktarın 25 µg/gün olduğu söylenebilir. Bu elementin depolandığına dair kanıt olduğu için normatif gereksinimi tahmin edilebilir. Normatif gerekllik için bazal gereksinimin %30 artırmak uygundur. Böylece günlük normative krom gereksinimi yaklaşık 33 µg/gün'dür. Gıdalarda bulunan kromun toksik olmayan doğası krom için tolere edilebilir sınırın nispeten yüksek olduğunu gösterir. Bulgular, günlük krom alımının 125-200 µg olması hipoglisemi ve bozulan glikoz toleransını tersine çevirebildiğini, insulin seviyesini ve yağ profilini artırabildiğini göstermiştir. Krom alımının günlük üst sınırının 250 µg olması önerilir. Daha fazla bilgi elde edilene kadar bu elementin alımında bu miktarın aşılmaması uygun görülmektedir (9). Rujlarda tespit edilen krom değerleri litartürde tespit edilen değerlerden yüksek olmadığı görülmüştür.

Demir elementi için baktığımızda yaş çözünürleştirme yönteminde tespit edilen değerler 3.19 mg/kg ile 605.00 mg/kg arasında çok geniş bir aralıkta değişmekte olup ortalaması 159.34±154.72 mg/kg'dır.

Demir elementi kuru külleme yönteminde tespit edilen değerler 3.71 mg/kg ile 54.16 mg/kg arasında değişmekte olup ortalaması 6.47±8.40 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen demir miktarı 69-59702 mg/kg aralığındadır (22).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama demir değeri 13000±17000 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Vücutta biriken demiri vücuttan atmak için herhangi bir mekanizma bulunmadığından, toksisite doğrudan vücuttaki demir miktarına bağlıdır. Bazı hayvanlarda demir; başka bir hayvan türünde problemlere neden olmayan dozlarda aldıklarında bile toksik klinik belirtiler geliştirebilmektedir. Demir damar yoluyla verildiğinde en yüksek toksik etkileri göstermektedir. Kas içi enjeksiyonlar daha az toksiktir ve oral olarak ise en az toksik etkiyi göstermektedir. Oral olarak emilen demir miktarı alınan dozun % 100'ü değildir. Örneğin, 500 mg'lık bir demirli glikonat tabletinin yutulması durumunda, sadece 60 mg elementel demir alınmış olur. Köpekler üzerinde yapılan bir çalışmaya göre 20 mg/kg'dan daha az elementer demir alan köpeklerde hiçbir toksisite belirtisi beklenmemektedir. Sindirim yoluyla 20 - 60 mg/kg aralığında elementel demir alan köpekler, hafif klinik belirtiler geliştirir. Oral olarak alınan 60 mg/kg'dan fazla demir olduğunda ciddi klinik belirtiler oluşabilir (10).

Çalışmamızda kullandığımız rujlarda tespit edilen demir miktarlar 3.19 ile 605.00 mg/kg aralığında olup literatürde belirtilen değerlerin altındadır.

Nikel elementini ele aldığımızda, yaş çözünürleştirme yönteminde tespit edilen değerler birbirine çok yakın olmakla birlikte 0.01 mg/kg ile 0.25 mg/kg arasında değişmektedir ve ortalaması 0.01±0.06 mg/kg'dır.

Kuru külleme yöntemiyle tespit edilen nikel miktarı 0.03 mg/kg ile 0.13 mg/kg arasında değimekte olup ortalaması 0.04±0.02 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen nikel miktarı 9.42-108.02 mg/kg aralığındadır (22).

Artz ve Pozebon; Brezilya'da, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle inceledikleri ruj örneklerinde nikel miktarını 0.5-4.43 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir (24).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama nikel değeri 25.8±7.4 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Data eksikliğinden dolayı nikelin güvenli alım aralığı kesin şekilde belirlenememiştir. Ancak mevcut bilgiler tek bölmeli mideye sahip hayvanların nikel gereksinimi 200 µg/kg'dan daha azdır. İnsanlarda bazal nikel gereksiniminin yetişkinlerde günlük 100 µg'dan daha az

olduğu söylenebilmektedir. Bazı hassasiyet durumlarında eşik değerinin düşük olabileceği ve bu nedenle günlük nikel alımının en fazla 600 µg olması önerilmektedir (9). Her iki yöntemle de bulduğumuz nikel miktarları 600 µg'dan düşük olduğundan, rujlar nikel toksisitesine dair bir risk teşkil etmemektedir.

Bakır elementi için yaş çözünürleştirme yönteminde 0.01 mg/kg ile 0.22 mg/kg arasındadır ve ortalama 0.06±0.05 mg/kg'dır.

Aynı elementin kuru külleme yöntemi sonuçları ise 0.02 mg/kg ile 0.10 mg/kg arasında değişmekte olup ortalaması 0.05±0.02 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen bakır miktarı 1.07-9.09 mg/kg aralığındadır (22).

Artz ve Pozebon; Brezilya'da, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle inceledikleri ruj örneklerinde bakır miktarını 0.21-0.89 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir (23).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama bakır değeri 21.0±43.6 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

İnsanlarda akut bakır zehirlenmeleri çok nadir görülür ve kaza ya da kasıtlı olarak yiyecek içeceklere karışması sonucu meydana gelir. Bu şekildeki yüksek doz alımlar hemoliz, sarılık, karaciğer hasarı, hipotansiyon, koma ve hatta ölüm de dahil olmak üzere bakır toksisitesinin ciddi sistematik etkilerine neden olur. Bakır iyonlarının mukozal membranlar üzerindeki tahriş edici etkisi nedeniyle mg düzeyinde miktarları bile kusma ve ishale neden olur. İçme suyuyla günlük bakır alımının 2-32 mg olması genel gastrik irritasyona sebep olduğu raporlanmıştır. Bununla uyumlu olarak ABD'de içme suyundaki önerilen değer 1.3 mg/L iken, Dünya Sağlık Örgütü başka bir kanıt elde edilinceye kadar içme suyundaki bakır kılavuz değerinin 2 mg/L olarak kullanılmasını önerir. Tüm gün besinlerle alınan bakır ve bakır tuzlarının 10 mg olmasının sağlığa zararlı bir etkisi bulunmamaktadır. Güvenli bakır miktarı alımı için üst limit erkeklerde 12 mg/gün iken kadınlarda 10 mg/gün'dür (9). Çalışmada ele alınan rujlarda 0.05 mg/kg düzeylerinde bulunmuş olup, kadınlardaki üst limit değeri 10mg'dan oldukça uzaktır.

Yaş çözünürleştirme yönteminde çinko elementi için bulunan değerler 0.00 ile 15.42 mg/kg aralığında değişmekte olup ortalama 8.19±30.31 mg/kg'dır.

Çinko elementi için kuru külleme yönteminde tespit edilen değerler ise 0.17 mg/kg ile 0.82 mg/kg arasında değişir ve ortalaması 0.45±0.16 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen çinko miktarı 498-1238 mg/kg aralığındadır (22).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama çinko değeri 18.2±7.90 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Çinko için tolere edilebilir veya toksiste üst sınırı tam olarak belirlenememiş olmakla birlikte atılımına dair bazı çalışmalar mevcuttur. Çinko vücuttan böbrekler, deri ve bağırsak yoluyla atılır. Çinko alımına bağlı olarak bağırsak ile 0.5-3 mg/gün atılır. Sağlıklı bireylerde yaklaşık 0.7 mg/gün idrar ile atılır. Kas yıkımına sebep olacak açlık düzeylerinde idrar ve dışkı yoluyla çinko atılımı artar. Terleme ve epidermal hücrelerin (ölü derinin) dökülmesi sonucu yetişkin bireylerde 0.5 mg/günde çinko atılımı görülür. Yüksek sıcaklık ve egzersizin artması ile daha yüksek atılım gerçekleşir. Çinko prostatik sıvılarda yüksek konsantrasyonda bulunduğu için sperm atılımı ile yaklaşık 1mg atılır. Kadınlardaki menstrual döngü esnasında 0.01 mg/gün atılım gerçekleşir. İdrar, deri ve bağırsaklar yoluyla çinko atılımı günlük en az 1.2 mg'dır (9). Çalışmamızda rujlarda tespit edilen tespit edilen çinko değerleri literatür değerlerinin altındadır.

Kadmiyum elementi için yaş çözünürleştirme yönteminde tespit edilen değerler 0.00 mg/kg ile 0.10 mg/kg arasında değişmekte olup ortalaması 0.01±0.02 mg/kg'dır.

Aynı elementin kuru külleme yöntemi sonuçları birbirine çok yakın olmakla birlikte 0.00 mg/kg ile 0.02 mg/kg arasında küçük bir aralıkta değişmekte olup ortalaması 0.01±0.00 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen kadmiyum miktarı 0.66-0.86 mg/kg aralığındadır (22).

Atz ve Pozebon; Brezilya'da, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle inceledikleri ruj örneklerinde kadmiyum miktarını 0.058-0.86 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir (23).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada rujlardaki ortalama kadmiyum değeri 8.40±11.7 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Zakaria ve Ho'nun; Malezya'da ICP-OES kullanarak yaptıkları çalışmada farklı ülkelerde üretilen ve farklı fiyat kategorilerinde satışa sunulan rujlarda tespit edilen kadmiyum miktarı 0.00-0.38 mg/kg aralığındadır (7).

Dünya Sağlık Örgütü Uzman Komitesine göre günlük tolere edilebilir maksimum kadmiyum miktarı 7µg kadmiyum/vücut kütlesi (kg) olarak değerlendirilmiştir. Bu komite tarafından incelenen 35 beslenme çalışmasının sadece bir tanesinde (Japonyada kadmiyum

kontaminasyonlu bölgesinde yapılan) bu günlük alım miktarının aşıldığı rapor edilmiştir. 24 ülkede yetişkinler üzerinde yapılan bir anket kadmiyum alımının haftada 0.9-7 µg/kg arasında değiştiğini, 10 ülkede ise bebeklerde ve çocuklarda haftalık alımın 1.9-9.9 µg/kg arasında olduğunu göstermiştir. Kadmiyumun günlük alım miktarı yetişkinler için 10-60 µg; çocuklar için 5-20 µg'dır. En yaygın yiyeceklerde bulunan kadmiyum konsantrasyonu genellikle 0.15 mg/kg'dan daha azdır. Önemli istisnalar olarak, kabuklu deniz ürünleri 1-2 mg/kg ve böbrekte 0.5 mg/kg olarak bulunur. Sebzelerdeki ve tahıllardaki kadmiyum içeriği; eğer kadmiyumun kullanıldığı endüstrilerin bulunduğu veya kentsel atıkların bulunduğu veya jeolojik olarak çinko-kadmiyum içeren bölgelerde yetiştirilirse; yetiştiği topraktan etkilenir. Dünya Sağlık Örgütü yakın zamanda içme suyundaki kadmiyum içeriğini 3 µg/L olarak belirlemiştir (9). Çalışılan rujlarda görüldüğü üzere rujlarda bulunan kadmiyum miktarı hem Dünya Sağlık Örgütü'nin içme suyundaki izin verilen kadmiyum miktarının altında hem de Türkiye Tıbbi İlaç ve Cihaz Kurumu'nun kozmetiklerde izin verilen kadmiyum miktarının altındadır (25).

Antimon elementinin yaş çözünürleştirme yöntemiyle tespit edilen değerleri 0.00 mg/kg ile 0.13 mg/kg arasında değişmekte ve ortalaması 0.01±0.02 mg/kg'dır.

Kuru külleme yöntemiyle tespit edilen antimon değerleri 0.00 mg/kg ile 0.17 mg/kg arasında değişmekte olup ortalama 0.01±0.03 mg/kg'dır.

İçme Suyu Kalitesi için kılavuzlarda, Dünya Sağlık Örgütü antimon için günde 6 µg/kg vücut ağırlığı/gün tolere edilebilir bir günlük alım miktarı belirlenmiştir (9). Dünya Sağlık Örgütü'nin içme suyu için izin verilen değerleriyle karşılaştırıldığında çalışmada ele alınan ruj örneklerindeki antimon miktarının düşük olduğu görülmektedir. Türkiye Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu Kozmetiklerde izin verilen antimon değeri 10 mg/kg olduğu gözönünde bulundurularak ruj örneklerinde tespit edilen kurşun değeri izin verilen değerin çok çok altındadır (25).

Son olarak, kurşun elementini incelediğimizde, tespit edilen değerler 0.01 mg/kg ile 2.35 mg/kg arasında geniş bir aralıkta değişmektedir ve ortalaması 0.29±0.55 mg/kg'dır.

Kuru külleme yönteminde ise değerler 0.01 mg/kg ile 0.04 mg/kg arasında değişmekte olup ortalama 0.02±0.01 mg/kg'dır.

Zainy'nin Suudi Arabistan'da ICP-OES kullanarak yürüttüğü çalışmada tespit edilen kurşun miktarı 3.15-8.22 mg/kg aralığındadır (22).

Atz ve Pozebon; Brezilya'da, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle inceledikleri ruj örneklerinde kurşun miktarını 1.12-2.67 mg/kg aralığında tespit etmişlerdir (23).

Iwegbue ve arkadaşlarının Nijerya'da yürüttükleri çalışmada, rujlardaki ortalama kurşun değeri 14.9±2.6 mg/kg olarak tespit edilmiştir (24).

Zakaria ve Ho'nun; Malezya'da ICP-OES kullanarak yaptıkları çalışmada, farklı ülkelerde üretilen ve farklı fiyat kategorilerinde satışa sunulan rujlarda tespit edilen kurşun miktarı 0.13-17.52 mg/kg aralığındadır (7).

Kurşunun toksik etkileri, çok düşük düzeylerde bile görülebilir. Bu nedenle kurşun için kritik bir doz söylenmesi zordur. Her seviyede toksiste yaratabilir. Türkiye Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu'nun kozmetikler için izin verdiği kurşun miktarı 20 mg/kg'dır. Çalışılan ruj örneklerinde tespit edilen en yüksek kurşun miktarı 2.35 mg/kg olmakla birlikte izin verilen üst sınırın oldukça altındadır (9).

Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu'na göre kozmetiklerin içinde ihtiva etmesi gereken maksimum değerler kurşun için 20 ppm, arsenik için 5 ppm, kadmiyum için 5 ppm, civa için 1 ppm ve antimon için 10 ppm'dir (25).

Tablo 8. Literatür çalışmalarının karşılaştırılması

Makale Başlığı	Analiz Edilen Elementler ve Analiz Cihazi	Analiz Edilen Ürünler	Çözünürleştirme Yöntemi	Ruj Örneklerinde Bulunan Değerler
Graphite Furnace Atomic Absortion Spectrometry Methodology for Trace Element Determination in Eye Shadow and Lipstick (23)	As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb GFAAS	Göz farı ve ruj	5 mL HNO_3 + 1mL HF Mikrodalgada 2 saat ısıtılır oda ısısına soğulur sonra 2 mL H_2O_2 eklenir	(µg/g) Cd= 0,86 Co=1.77 Cr=5.43 Cu=0.89 Ni=4.43 Hg=2.67 As ve Hg konstrasyonları gözlenebilme sınırının altındadır.
Concentration and exposure risk of same metals in facial cosmetic in Nigeria (24)	Cd, Pb, Ni, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Zn AAS	Ruj, lip gloss, lip balms, göz kalemi, eyeliner, göz farı allık, rimel ve pudra	20 ml HCl + 10 mL HNO_3 + 5 mL H_2O_2 125^0C 2 saat	(µg/g) Cd=8.4±11.7 Pb= 14.9±2.6 Cr=24.7±36.9 Ni= 25.8±7.4 Cu=21.0±43.6 Co=11.6±4.7 Fe=13000±17000 Mn=38.4±49.7 Zn=18.2±7.9
Heavy metals contamination in lipsticks and their associated health risks to lipstick consumers (7)	Pb, Cd, Cr ICP-OES	Ruj	0.4 g lipstick 6 mL %69'luk HNO_3 ekle mikrodalgada çöz	Tespit edilen konsantrasyonlar (mg/kg) Pb=15.44±2.08 (Fiyat kategorisi ucuz) Cd= 0.33±0.05 (Fiyat kategorisi orta) Cr= 2.50±1.44 (Fiyat kategorisi pahalı)
Heavy metals in lipstick products marketed in Saudi Arabia (22)	Al, Fe, Ti, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Ruj	0.3 g ruj 7 mL HNO_3 + 2 mL HF 200ºC'ye ısıt 30 mL H_3BO_3 ekle	Al=201-11795 µg/g aralığında Fe=69-59702 µg/g aralığında Ti=16-187 µg/g aralığında Ag=1.08-3.50 µg/g aralığında As=1.49-14.13 µg/g aralığında Ba=97-5694 µg/g aralığında Cd=0.66-0.86 µg/g aralığında Co=1.42-17.72µg/g aralığında Cr=ND-ND Cu=1.07-9.09 µg/g aralığında Mn=10-140 µg/g aralığında Ni=9.42-108.02 µg/g aralığında Pb=3.15-8.22 µg/g aralığında Zn=498-1238 µg/g aralığında

SONUÇLAR

Bugüne kadar kozmetiklerin toksisteleri ile ilgili yaygın şüphe mevcut olmasına karşın yeterli sayıda kontrollü çalışma yapılmamıştır. Bildirilen çalışmalar genellikle kontrolsüz ve olgu sunumları şeklindedir. Yaptığımız literatür araştırmasında bu alanda büyük bir boşluk olduğunun farkına varılmıştır.

Bu tezde daha önceden tanımlanmış ve geçerliliği genel kabul gören yöntemler kullanılarak bu özgün fikir analiz edilmiştir. Çalışmamızda özellikle insan sağlığı açısından büyük öneme sahip eser elementler arasında yer alan alüminyum (Al), krom (Cr), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), antimon (Sb), kurşun (Pb) ağır metallerinin farklı ruj örneklerindeki konsantrasyonları ICP-MS cihazı ile tayin edildi.

Çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde farklı veya aynı cihaz ile tayin yapılan çalışmalarla uyumludur. Aynı zamanda Türkiye'de kozmetiklerde bulunması gereken ağır metal miktarını sınırlayan Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu'nun gerekliliklerini sağlamaktadır.

Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu'na göre kozmetiklerin içinde ihtiva etmesi gereken maksimum değerler kurşun için 20 ppm, arsenik için 5 ppm, kadmiyum için 5 ppm, civa için 1 ppm ve antimon için 10 ppm'dir (25).

Çalışmamızda bulduğumuz sonuçlarda her iki çözünürleşyirme yöntemi için de Tıbbi İlaç Cihaz Kurumu'nun düzenlemeye tabi tuttuğu 5 element için aşma gözlenmemiştir.

Genellikle sunulan sonuçlar mg/kg düzeyinde olup çalışmamızın sonuçları tüm elementler için literatürde rapor edilen sonuçların altında bulunmuştur. Sonuçların düşük çıkması sevindirici bir durum olup çalışmalarımız farklı dudak kozmetik ürünleri ve diğer kozmetik ürünlerdeki araştırmalarımızla devam edecektir.

ÖZET

Kozmetiklerin oldukça geniş bir kullanım alanına sahip ürünler olduğu göz önüne alındığında elementel maruziyeti gözardı etmek imkansızdır. Her kadının vazgeçilmez kozmetik ürünlerinden biri olan ruj içerisinde barındırdığı eser elementleri oral olarak vücudumuza almamıza sebep olmaktadır. Kozmetik kaynaklı vücuda alınan eser elementler yıllar içinde birikime ve bu birikim de hücre veya doku zararına neden olmaktadır. Bu çalışmada ticari olarak satılan ve yerel marketlerden alınan 35 ruj örneğinde bulunan aluminyum, krom, demir, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, antimon ve kurşun elementlerinin miktarlarının belirlenmesi amacı ile planlandı.

Çözünürleştirme yöntemi olarak iki farklı çözünürleştirme yöntemi, yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemleri kullanıldı. Çözünürleştirilen katı ruj örneklerindeki elementlerin analizleri İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektromere (ICP-MS) cihazı ile gerçekleştirildi. Analizler sonucunda elde edilen sonuçlar, 35 ruj örneğinde bulunan ortalama değerler şu şekildedir: Yaş çözünürleştirme ile taspit edilen değerler; alüminyum için 35.44±25.48 mg/kg, krom için 0.08±0.07 mg/kg demir için 159.34±154.72 mg/kg, nikel için 0.10±0.06 mg/kg, bakır için 0.06±0.05 mg/kg, çinko için 8.19±3.31 mg/kg, kadmiyum için 0.01±0.02 mg/kg, antimon için 0.01±0.02 mg/kg, kurşun için 0.29±0.55 mg/kg olarak bulunurken aynı elementlere kuru külleme çözünürleştirme yöntemi uygulandığında tespit edilen değerler ise şu şekildedir: alüminyum 12.87±20.01 mg/kg, krom

0.04±0.02 mg/kg, demir 6.47±8.40 mg/kg, nikel 0.04±0.02 mg/kg, bakır 0.05±0.02 mg/kg, çinko 0.45±0.16 mg/kg, kadmiyum 0.01±0.00 mg/kg, antimon 0.01±0.03 mg/kg, kurşun 0.02±0.01 mg/kg'dır. Çalışmada matris etkilerini en aza indirgemek, girişimleri önlemek amacı ile İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri cihazı ile çalışılırken standart ilave metodu kullanıldı. Elde edilen veriler sonucunda çalışılan yöntemlerin tüm verileri için, RSD (Relative Standard Deviation) değerleri % 5'in altındadır. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometri ile yapılan analizlerin Tayin Limitleri (LOD) ise, her iki çözünürleştirme yöntemi ile yapılan analizler göz önüne alınarak, alüminyum için 0.01 ppb, krom için 0.05 ppb, demir için 0.9 ppb, nikel için 0.05 ppb, bakır için 0.09 ppb, çinko için 0.2 ppb, kadmiyum için 0.05 ppb, antimon için 0.1 ppb ve kurşun için 0.03 ppb'dir.

Anahtar Kelimeler: Kozmetik ürün, ruj, eser element, ICP-MS

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2017/136

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN SOME COSMETIC PRODUCTS BY ICP-MS

SUMMARY

It is impossible to ignore the elemental exposure given that cosmetics are products with a wide range of uses. One of the indispensable cosmetic products of every woman, the lipstick that is housed in the elements of the organs are not taken orally to our bodies. The trace elements taken from the body of cosmetic origin accumulate over years and this accumulation causes cell or tissue damage. In this study, it was planned to determine the quantities of aluminum, chromium, iron, nickel, copper, zinc, cadmium, antimony and lead in 35 lipstick samples sold commercially and from local markets.

Two different solubilization methods, wet solubilization and dry shrinking were used as the resolution method. Analyzes of the elements in the solid lipstick samples that were solubilized were performed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).

The average values found in 35 lipstick samples as the result of analysis are as follows: The values determined by wet solubility; 35.44±25.48 mg/kg for aluminum, 0.19±0.06 mg/kg for nickel, 0.06±0.05 mg/kg for copper, and 8.19±3.31 mg for zinc and 0.08±0.07 mg/kg, 0.01±0.02 mg/kg for cadmium, 0.01±0.02 mg/kg for antimony and 0.29±0.55 mg/kg for lead, while the values determined when dry shrinkage resolution is applied to the same elements are as follows: aluminum 12.87±20.01 mg/kg, chromium 0.04±0.02 mg/kg, iron 6.47±8.40 mg/kg, nickel 0.04±0.02 mg/kg, copper 0.05±0.02 mg/kg, zinc 0.45±0.16 mg/kg, cadmium 0.01±0.00 mg/kg, antimony 0.01±0.03 mg/kg, lead

0.02±0.01 mg/kg. The standard addition method was used when working with the ICP-MS device in order to minimize the matrix effects in the study and to prevent interference. As a result of the obtained data, Relative Standard Deviation (RSD) values are below 5% for all data of the methods used. Determination Limits (LOD) of the analyzes made by ICP-MS were 0.01 ppb for aluminum, 0.05 ppb for chromium, 0.9 ppb for iron, 0.05 ppb for nickel, 0.09 ppb for copper, zinc 0.2 ppb for cadmium, 0.05 ppb for cadmium, 0.1 ppb for antimony and 0.03 ppb for lead.

Key words: cosmetic product, lipstick, trace element, ICP-MS

This work was supported by the Trakya University Scientific Research Projects Unit. Project number: 2017/136.

KAYNAKLAR

1- Kozmetik Yönetmeliği. Resmi Gazete, 2005

2- Brzóska M, Borowska S. Metals in cosmetics: implications for human health. Journal of applied toxicology 2015;35(6):551-572.

3- Türkiye kozmetik ve temizlik sanayii ürünleri sektör raporu. Türkiye odalar ve borsalar birliği Türkiye kozmetik ve temizlik ürünleri sanayii meclisi. Ankara 2008. TOBB Yayın Sıra No:2008/70.

4- Lopaciuk A, Loboda M. Global beauty industry trends in the 21st century. International Conference, Zadar, Croatia, 19-21 June 2013;1079-1087.

5- Draelos ZD. Are cosmetics safe? Journal of Cosmetic Dermatology 2012;11:249-250.

6- Gao P, Liu S, Zhang Z, Meng P, Lin N, Lu B, Cui F, Feng Y, Xing B. Health impact of bioaccessible metal in lip cosmetics to female college students and career women, northeast of China. Environmental Pollution 2015;197:214-220.

7- Zakaria A, Ho Y. Heavy metals contamination in lipsticks and their associated health risks to lipstick consumers. Regulatory toxicology and pharmacology 2015;73(1):191-195.

8- Parsons PJ, Barbosa F. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy 2007;62(9):992–1003.

9- Trace Elements in Human Nutrition and Health. World health organization (WHO) 1996;ISBN:9241561734.

10- Albretsen J. The toxicity of iron, an essential element. Veterinary Medicine 2006;2:82-90.

11- Toxicological Profile for Antimony and Compounds Draft for Public Comment. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for toxic substances and disease registry. Atlanta, Georgia 2017;30329-4027.

12- Thomas RG, Felicetti SW, Lucchino RV, McClellan RO. Retention patterns of antimony in mice following inhalation of particles formed at different temperatures. Proc. Exp. Biol. Med. 1973;144(2):544–550.

13- Felicetti SW, Thomas RG, McClellan RO. Retention of inhaled antimony-124 in the beagle dog as a function of temperature of aerosol formation. Health Phys. 1974;26(6):525–531.

14- Antimony trioxide and antimony trisulfide. International Agency for Research on Cancer (IARC)- Summaries & Evaluations 1989;47 p 291.r

15- De Perio MA, Durgam S, Caldwell KL, Eisenberg J. A health hazard evaluation of antimony exposure in fire fighters. J. Occup. Environ. Med. 2010;52(1):81–84.

16- National primary drinking water regulations antimony. United States Environmental Protection Agency (US EPA) 811-F-95-002j-T. Office of Water 4601, Washington 1995.

17- Antimony in drinking-water background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. World Health Organization; Geneva, Schwitzerland 2003.

18- Toxicological profile for antimony and compounds draft for public comment. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia 2017;30329-4027

19- TC Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Atomik absorpsiyon spektrofotometresi. Ankara 524KI0268, 2012.

20- Akbıyık D, Özbek N, Akman S. Mikrodalga Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi ile Çaylarda Ca, Mg, Mn Tayini (tez). İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi; 2014.

21- Holler F. J, Skoog D. A, Crouch S. R. Enstrümantal Analiz İlkeleri. (çeviri E. Kılıç, H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık; 2013

22- Zainy F. Heavy metals in lipstick products marketed in Saudi Arabia. Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications 2017;7:336-348.

23- Atz VL, Pozebon D. Graphite furnace atomic sbsorption spectrometry (GFAAS) methodology for trace element determination in eye shadow and lipstick. Atomic Spectroscopy 2009;30(2):82-90.

24- Iwegbue MAC, Bassey FI, Obi G, Tesi GO, Martincigh BS. Concentrations and exposure risks of some metals in facial cosmetics in Nigeria. Toxicology Reports 3 2016:464–472.

25- TC Sağlık Bakanlığı. Türkiye İlaç Ve Tıbbi Cihaz Kurumu Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuz.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Metal maruziyetinin kaynakları 7
Şekil 2. Absorpsiyon cihazlarının şematik gösterimi 19
Şekil 3. Floresans, fosforesans, saçılma cihazlarının şematik gösterimi 19
Şekil 4. Emisyon ve kemilüminesans cihazlarının şematik gösterimi..... 19
Şekil 5. Plazma kaynaklı atomik emisyon spektroskopisinin çeşitleri 20
Şekil 6. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici 22
Şekil 7. ICP hamlacı 23
Şekil 8. Quadrupol dedektör şeması 23
Şekil 9. ICP-MS cihaz bileşenleri şeması 24
Şekil 10. ICP-MS cihazı 24
Şekil 11. Ruj örneklerinin asit karışımı ile çözünürleştirilmesi işlemi 27
Şekil 12. Kül fırınında külleme ve inorganik ortama aldıktan sonra süzme işlemi 28
Şekil 13. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum miktarları (mg/kg) 33
Şekil 14. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen krom miktarları (mg/kg) 33
Şekil 15. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen demir miktarları (mg/kg) 34
Şekil 16. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen nikel miktarları (mg/kg) 34
Şekil 17. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen bakır miktarları (mg/kg) 35
Şekil 18. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen çinko miktarları (mg/kg) 35
Şekil 19. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kadmiyum miktarları (mg/kg) 36
Şekil 20. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen antimon miktarları (mg/kg) 36
Şekil 21. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kurşun miktarları (mg/kg) 37
Şekil 22. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum miktarları (mg/kg) 39

Şekil 23. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen krom miktarları (mg/kg) ……..... 39
Şekil 24. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen demir miktarları (mg/kg) ……..... 40
Şekil 25. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen nikel miktarları (mg/kg) 40
Şekil 26. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen bakır miktarları (mg/kg) ……..... 41
Şekil 27. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen çinko miktarları (mg/kg) ……..... 41
Şekil 28. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kadmiyum miktarları (mg/kg) 42
Şekil 29. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen antimon miktarları (mg/kg) ……..... 42
Şekil 30. Kuru külleme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen kurşun miktarları (mg/kg) ……..... 43
Şekil 31. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen alüminyum miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 44
Şekil 32. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen krom miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 44
Şekil 33. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen demir miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 45
Şekil 34. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen nikel miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 45
Şekil 35. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen bakır miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 46
Şekil 36. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen çinko miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 46
Şekil 37. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen kadmiyum miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 47
Şekil 38. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen antimon miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 47

Şekil 39. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen kurşun miktarlarının karşılaştırılması (mg/kg) 48

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. İnorganik ve organik pigmentlerin özelliklerinin karşılaştırılması 8
Tablo 2. Spektrokimyasal yöntemlerde ışığın özellikleri 18
Tablo 3. Ölçümler içim alınan ruj miktarları (g) 29
Tablo 4. Kullanılan ICP-MS cihazının deney parametreleri 30
Tablo 5. Yaş çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum, krom, demir, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, antimon, ve kurşun miktarları (mg/kg) 32
Tablo 6. Kuru külleme çözünürleştirme yöntemi kullanılarak rujlarda tespit edilen alüminyum, krom, demir, nikel, bakır, çinko, kadmiyum, antimon, ve kurşun miktarları (mg/kg) 38
Tablo 7. Yaş çözünürleştirme ve kuru külleme yöntemlerinde tespit edilen element ortalamalarının karşılaştırılması 43
Tablo 8. Literatür çalışmalarının karşılaştırılması 56

ÖZGEÇMİŞ

24 Şubat 1991 tarihinde Edirne'de doğdum. İlk öğretimimi Trakya Birlik İlköğretim Okulu'nda tamamladım. 2009 yılında Edirne Süleyman Demirel Fen Lisesi'nden mezun olduktan sonra İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandım. 2014 yılında kimya mühendisliğinden mezun oldum. 2015 Güz Yarıyılı döneminde Trakya Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Temel Eczacılık Bilimleri Anabilim Dalı yüksek lisans programına başladım.