



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SAÇ KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METALLERİN
ICP-MS İLE TAYİNİ**

Neslihan ÖTÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Prof. Dr. Işıl AYDIN

DİYARBAKIR-2023



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI SAÇ KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METALLERİN
ICP-MS İLE TAYİNİ**

Neslihan ÖTÜK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Işıl AYDIN

DİYARBAKIR-2023



TÜRKİYE CUMHURİYETİ
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY

Dicle Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Neslihan ÖTÜK'ün hazırladığı “BAZI SAÇ KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METALLERİN ICP-MS İLE TAYİNİ” başlıklı tez Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca kapsam ve bilimsel kalite yönünden değerlendirilerek Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Işıl AYDIN

Jüri Üyeleri

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Işıl AYDIN

Üye : Prof. Dr. Abdulselam ERTAŞ

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Tarih:/.../2023

Bu tez Dicle Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/.../20.. tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

...../...../.....

Prof. Dr. Mahmut BALKAN
Dicle Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Dicle Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu standartlarına uygun olarak hazırlamış olduğum bu yüksek lisans tez çalışmasının bana ait olduğunu, tezin tüm aşamalarında etik ikelere uygun davrandığımı, yer alan tüm bilgileri akademik kurallara uygun olarak elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

...../...../2023

Neslihan Ötük

İmza

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda yardımlarını benden esirgemeyen ve her konudarehberliğine başvurduğum, desteğini aldığım çok değerli danışmanım sayın Prof. Dr. Işıl AYDIN'a,

Tez çalışmasüresi boyuncaher zaman yanımda olan ve her konuda rehberliğine başvurduğum çok değerli hocam Prof. Dr. Fırat AYDIN'a,

Tez çalışma süresince laboratuvar çalışmaları ve istatistik konusunda bilgisini desteğini ve her türlü yardımını esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Enes ARICA'ya, sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

BEYAN	I
TEŞEKKÜR	II
İÇİNDEKİLER.....	III
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLOLAR LİSTESİ	IX
1. ÖZETLER	1
1.1. Türkçe Özet.....	1
1.2. Abstract.....	3
2. GİRİŞ	5
3. GENEL BİLGİLER	7
3.1. Saçın Yapısı ve Özellikleri	7
3.2. Kılın Bölümleri.....	8
3.2.1. Pul tabakası (kutikül)	8
3.2.2. Lif tabakası (cortex)	8
3.2.3. İlik tabakası (medulla).....	8
3.3. Saç Kozmetiklerinde Kullanılan Ürünler ve Ağır Metal İçerikleri.....	9
3.3.1. Şampuanlar	9
3.3.2. Saç kremleri	10
3.3.3. Biryantin.....	10
3.3.4. Spreyler.....	10
3.3.5. Saç koruyucu diğer ürünler.....	10
3.3.6. Saç boyaları	11
3.3.7. Saç açıcılar.....	12
3.3.8. Saçın kıvrıkcıklaştırılması (perma işlemi)	13
3.3.9. Saçların düzleştirilmesi	13
3.4. Toksisite.....	13
3.4.1. Kozmetik ürünlerin içerdiği metaller ve neden olduğu toksisite.....	14
3.4.2. Toksik metaller.....	15
3.4.3. Kozmetik intolerans sendromu (hassas-reaktif deri).....	15
3.4.4. Kontakt dermatitler (temas dermatitleri)	16
3.4.5. Fotokontakt Dermatit (Fotosensitivite)	17
3.4.6. Kontakt Ürtiker	17
3.5. Çalışmada Yer Alan Elementler Hakkında Bilgi	18
3.5.1. Arsenik (As).....	18
3.5.2. Berilyum (Be)	18
3.5.3. Kalsiyum (Ca).....	18
3.5.4. Kadmiyum (Cd)	19
3.5.5. Kobalt (Co)	20
3.5.6. Krom (Cr)	21
3.5.7. Bakır (Cu).....	22
3.5.8. Mangan (Mn)	22
3.5.9. Nikel (Ni).....	22
3.5.10. Kurşun (Pb).....	23
3.5.11. Selenyum (Se).....	24

3.5.12. Talyum (Tl)	24
3.5.13. Vanadyum (V)	25
3.5.14. Alüminyum (Al)	25
3.5.15. Demir (Fe)	26
3.5.16. Potasyum (K)	26
3.5.17. Magnezyum (Mg)	27
3.5.18. Civa (Hg)	27
3.5.19. Sodyum (Na)	28
3.5.20. Gümüş (Ag)	29
3.6. Element Tayin Yöntemleri	29
3.6.1. Spektroskopik yöntemler	29
3.6.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi	30
3.6.3. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri	31
3.6.4. Kromatografik yöntemler	32
3.7. Kağıt Kromatografisi	33
3.8. İnce Tabaka Kromatografisi	33
3.9. Kolon Kromatografisi	34
3.10. Gaz Kromatografisi	34
3.11. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi	34
3.12. Elektrokimyasal Yöntemler	35
3.13. İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometresi (ICP-MS) Nedir?	36
3.14. ICP-MS Sisteminin Kısımları	37
4. GEREÇ ve YÖNTEM	41
4.1. Kullanılan Cihazlar	41
4.2. Çalışmalarda Kullanılan Çözücüler, Kimyasallar ve Çözeltiler	43
4.3. Standartların Hazırlanması	44
4.4. Saç Kozmetik Örneklerinin Hazırlanması	44
5. BULGULAR	46
5.1. Saç Kozmetik Örneklerinin Analizi	46
5.2. Metod Validasyonu	51
5.2.1. Dedeksiyon limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ)	51
5.3. Standart Referans Madde	51
5.4. İstatistiksel Çalışmalar	52
5.4.1. Saç boyası örneklerinin istatistiksel çalışmaları	52
5.4.1.1. Saç boyası örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri	55
5.4.2. Kına örneklerinin istatistiksel çalışmaları	56
5.4.2.1. Kına örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri	60
5.4.3. Sabun örneklerinin istatistiksel çalışmaları	61
5.4.3.1. Sabun örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri	63
5.4.4. Şampuan örneklerinin istatistiksel çalışmaları	64
5.4.5. 1. Şampuan örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri	67
5.4.6. Saç kremi örnekleri istatistiksel çalışmalar	68
5.4.7. 1. Saç kremi örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri	70
6. TARTIŞMA	72
7. SONUÇ ve ÖNERİLER	76
8. KAYNAKLAR	77
9. ÖZGEÇMİŞ	85
10. TEZ SAVUNABİLİRLİK ve ORJİNALLİK BEYAN FORMU	86

KISALTMALAR VE SİMGELER

°C	: Santigratderece
Ag	: Gümüş
AHA	: A-hidroksi Asit
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
B	: Bor
Be	: Berilyum
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Cl	: Klor
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
DCP	: Doğru Akım Plazması
DMAPA	: Dimetilaminopropilamin
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
Fe	: Demir
g	: Gram
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle spektrometresi
GPx	: Glutasyon peroksidaz
H	: Hidrojen
Hg	: Civa
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometrisi
CP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi
K	: Potasyum
LOD	: Belirleme alt sınırı

LOQ	: Tayin alt sınırı
m	: Metre
M.Ö	: Milattan Önce
m/z	: Kütle/Yük
Mg	: Magnezyum
Mg	: Miligram
MIP	: Mikrodalga Plazma
mL	: Mililitre
Mn	: Mangan
N	: Azot
Na	: Sodyum
NIST	: Uluslararası Standartlar Ve Teknoloji Enstitüsü
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
ppb	: Milyarda Bir Birim
PPD	: Parafenilendiamin
ppm	: Milyonda Bir Birim
PTFE	: Politetrafloroetilen(Teflon)
S	: Kükürt
Se	: Selenyum
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
SRM	: Standart Referans Madde
TCA	: Trikloroasetik Asit
Tl	: Talyum
TRxRs	: Tioredoksin redüktaz
V	: Vanadyum
W	: Watt
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

Zn : Çinko
µg/kg : Mikrogram/Kilogram



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1: Saçın yapısı.....	7
Şekil 2: Kılın gövdesi.....	8
Şekil 3: Alevli AAS cihazının akış şeması	30
Şekil 4: ICP-MS örnek giriş sistemi	37
Şekil 5: ICP-MS plazmayı oluşturan sistemin bileşenleri	38
Şekil 6: ICP-MS sisteminde kütle filtresi.....	39
Şekil 7: ICP-MS sisteminde bulunan dektektörler	39



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1: Numunelerin analizi için optimum ICP-MS çalışma koşulları.....	41
Tablo 2: Mikrodalga fırına ait numune yakma programı	42
Tablo 3: Elementlere göre cihaz modları ve internal standartlar (93)	42
Tablo 4: ICP-MS cihaz çalışma koşul raporu.....	43
Tablo 5: Numune çeşitlerinin kodları (*Çalışma kolaylığı sağlamak amacıyla numunelere kodlar	45
Tablo 6: Saç boyası, kına, sabun, şampuan ve saç kremi numunelerinde As,Ag,Be,Cd, Ni,Pb,Co,Cr,Tl,V,Hg Cu,Mn, Se, elementlerinin analiz sonuçların(*eser miktarda tespit.....	47
Tablo 7: Saç boyası, kına, sabun, şampuan ve saç kremi numunelerinde Al,Fe,K,Mg,Na,Ca. elementlerinin analiz sonuçları.....	49
Tablo 8: Lineer aralık, regresyon korelasyon katsayısı R, LOD, LOQ	51
Tablo 9: SRM NIST 1515 elma yaprağı analizinin doğruluk değerlendirmesi.....	52
Tablo 10: Saç boyası numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu ..	53
Tablo 11: Saç boyası örnklerinde tespit edilen 6 element için pearson korelasyon katsayıları	54
Tablo 12: Saç boyası numunelerinde tespit edilen 6 element için spearman korelasyon katsayıları	54
Tablo 13: Saç boyası numunelerinde tespit edilen 12 element için tanımlayıcı istatistikler	55
Tablo 14: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği saç boyası numuneleri bilgisi	56
Tablo 15: Kına numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu.....	57
Tablo 16: Kına Numunelerinde Tespit Edilen 17 Element İçin Pearson Korelasyon Katsayıları (*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı, **Korelasyon seviyesi	58
Tablo 17: Kına numunelerinde tespit edilen 3 eement için spearman korelasyon katsayısı değeri	60
Tablo 18: 7 farklı kına örneğinde tespit edilen 20 element için tanımlayıcı istatistikler	60

Tablo 19: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği kına grup numuneleri bilgisi	61
Tablo 20: Sabun numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu	62
Tablo 21: Sabun numunelerinde tespit edilen 10 element için pearson korelasyon katsayıları	62
Tablo 22: Sabun numunelerinde tespit edilen 5 element için spearman korelasyon katsayısı değerleri	63
Tablo 23: Sabun numunelerinde tespit edilen 15 element için tanımlayıcı istatistikler	64
Tablo 24: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği sabun numuneleri bilgisi.....	64
Tablo 25: Şampuan numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu.....	65
Tablo 26: Şampuan numunelerinde tespit edilen 3 element için pearson korelasyon katsayıları	65
Tablo 27: Şampuan numunelerinde tespit edilen 11 element için spearman korelasyon katsayısı.....	66
Tablo 28: Şampuan numunelerinde tespit edilen 14 element için tanımlayıcı istatistikler	67
Tablo 29: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği şampuan numuneleri bilgisi	68
Tablo 30: Saç kremi numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu.....	68
Tablo 31: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 5 element için pearson korelasyon katsayıları	69
Tablo 32: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 7 element için spearman korelasyon katsayısı.....	69
Tablo 33: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 12 element için tanımlayıcı istatistikler	70
Tablo 34: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği saç kremi numuneleri bilgisi	71

Bazı Sa Kozmetik Ürünlerinde Ağır Metallerin ICP-MS ile Tayini

Öğrencinin Adı ve Soyadı: Neslihan ÖTÜK

Danışmanı: Prof. Dr. Öğr. Üyesi Işıl AYDIN

Anabilim Dalı: Analitik Kimya

1. ÖZETLER

1.1. Türkçe Özet

Amaç: Kozmetik sektörü güzellik ve bakım konularında sundukları ile kadın ve erkeğın takip ettiğı en önemli sektörlerden olup sa ise estetik ve bakım adına akla gelen önemli görsel faktörlerdendir. Bu çalışmamızda amacımız; 5 çeşit ve toplamda 40 farklı marka saç boyası, sa kremi, kına, şampuan, sabun ürünü içeriğindeki Al, Ca, Fe, Mg, Cd, Mn, Se, Tl, V, As, Co, Na, Hg, Ag, Be, Ni, Pb ve Cu metallerinin miktarını tayin edip istatıksel olarak yapılan analizlerin insan sağığına zararlı olup olmadığı WHO sağık örgütünün verileriyle yorumlamaktır.

Gereç ve Yöntem: Çalışmada kolaylık sağılamak amacıyla, numunelerde tayin edilecek ağır metaller iki gruba ayrıldı. Sa kozmetik ürünleri nitrik asit ve hidrojen peroksit ile yaş yakma ve mikrodalga fırında çözünürleştirime methodu ile analize hazırlandı. SRM 1515 Elma Yaprığı ile uygulanacak methodun doğruluğı irdelendi. 40 farklı marka numunenin Co, Pb, As, Be, Na, V, Cu, Mg, Mn, Ni, Tl, Al, Ca, Cd, Fe, Ag, Se ve Hg konsantrasyonları ICP-MS ile tayin edildi ve sonuçlar SPSS-21 programı ile ilk önce normallik testi daha sonra Pearson Korelasyon Analizine Sperman Korelasyon Analizi uygulanarak istatıksel olarak yorumlandı.

Bulgular: ICP-MS tekniğı ile ağır metal analizi, çok küçük bileşiklerden büyük moleküllere kadar birçok örnek için daha hassas ve pratik şekilde yapıldığından tercih edilen yöntemlerdendir. Tayin edilen sonuçları incelediğimizde, Sağık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğı Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuz'un izin verdiği sınır değerlerinden düşük olduğunu görmekteyiz. Bununla birlikte, yine analiz sonuçları Dünya Sağık Örgütü'nün izin verdiği limitler içindedir.

Sonuç: Sa kozmetiklerini kullanmada herhangi bir problem olmadığını ancak bilinçli bir şekilde kullanmanın olası riskleri de önleyeceğini söyleyebiliriz.

Anahtar Sözcükler: Sa Kozmetik rnleri, Ağır metaller, Yağ Yakma, Mikrodalga znrleğtirme, ICP-MS



Determination Of Trace Metals In Some Hair Cosmetics Products By ICP-MS

Student's Surname and Name: ÖTÜK Neslihan

Supervisor: Prof. Dr. Öğr. Üyesi Işıl AYDIN

Department: Analytical Chemistry

1.2. Abstract

Aim: The cosmetics sector is one of the most important sectors followed by men and women with what it offers in beauty and care, and hair is one of the important visual factors that come to mind in the name of aesthetics and care. Our aim in this study is to determine the amount of Al, Ca, Fe, Mg, Cd, Mn, Se, Tl, V, As, Co, Na, Hg, Ag, Be, Ni, Pb and Cu metals in the content of 5 types and 40 different brands of hair dye, conditioner, henna, shampoo, soap products, and to interpret statistically whether the analyzes are harmful to human health with the data of WHO health organization.

Materials and Methods: For the convenience of the study, the heavy metals to be determined in the samples were divided into two groups. Hair cosmetics were prepared for analysis by wet digestion with nitric acid and hydrogen peroxide and microwave oven solubilization method. The accuracy of the method to be applied with SRM 1515 Apple leaf was examined. The Co, Pb, As, Be, Na, V, Cu, Mg, Mn, Ni, Tl, Al, Ca, Cd, Fe, Ag, Se and Hg concentrations of 40 different brands of samples were determined by ICP-MS and the results were statistically interpreted by applying first normality test and then Pearson Correlation Analysis and Sperman Correlation Analysis with SPSS-21 program.

Results: Heavy metal analysis by ICP-MS is one of the preferred methods because it is more sensitive and practical for many samples from very small compounds to large molecules. When we examine the results, we see that they are lower than the limit values allowed by the Guideline on Heavy Metal Impurities in Cosmetic Products published by the Ministry of Health. However, again, the analysis results are within the limits permitted by the World Health Organization.

Conclusions: We can say that there is no problem in using hair cosmetics, but using them consciously will prevent possible risks.

Key Words: Hair Cosmetics, Heavy Metals, Wet Digestion, Microwave Dissolution, ICP-MS



2. GİRİŞ

İnsanlar binlerce yıldır güzelleşmek, kendilerini başkalarına beğendirmek, topluluklarda kabul edilmek için kozmetolojiyi kullanmaktadır. Güzellik, genç bir görünüm elde etmek, kusurları gizlemek, saç rengini değiştirmek gibi işlemler için kozmetolojik ürünlerden yararlanılır. Saçların özellikle kadınlar arasındaki önemi oldukça açıktır. Saç bakımında kullanılan ürünler bu noktada oldukça önem taşımaktadır. İçeriğinde birçok kimyasal madde ve ağır metal ihtiva eden saç bakım ürünleri insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ağır metal içerikleri yoğun olan saç kozmetiklerinin yol açtığı sağlık sorunları ciddi alerjik reaksiyonlar ve ölümle sonuçlanabilmektedir.

Kozmetik dünyası sadece kadınlara hitap ediyor gibi düşünülse de, günümüzde erkekler de kozmetik ürünlerden oldukça yararlanmakta ve ürünlerdeki ağır metal içeriklerine maruz kalmaktadırlar. Dolayısıyla, geniş bir kullanıcı ağına hitap eden bir ürün grubu söz konusudur.

Kozmetiklerde kullanılan hammaddelerdeki ve bileşenlerindeki zararlı maddeler çevresel anlamda da ağır metal kirliliği yaratmaktadır. Bu nedenle hammadde kaynakları saf olmalıdır.

Saçlar insan sağlığının genel durumu hakkında indikatör görevi görmektedir. Bunun tarihteki örneklerinden biri iki yüzyıl önce saç analizlerinin arsenik düzeylerinin ölçülmesinde kullanılmasıdır. Günümüzde gelişen teknolojiler sayesinde saç artık biyopsi materyali olarak kabul edilmiştir. Saçın elde edilmesi kolay ve ağrısız bir biyopsi örneği olması sebebiyle, saçta eser element analizi vücuttaki eser element seviyelerini en kesin ve kullanışlı şekilde izlemek için en iyi yöntemdir. Eser elementler, tıp, biyoloji, gıda, kozmetik, ziraat gibi bir çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Kullanım alanının geniş olması nedeniyle eser element tayini ve analizi son yıllarda önem kazanmıştır. Eser elementler hayati fonksiyonlarda yer almasına rağmen yüksek dozları ve uzun süreli maruziyetleri toksik etkiye yol açmaktadır. Vücut için indikatör olması, çevre kirliliğinin göstergelerinde yer alması, bazı hastalıkların teşhisinde ve tedavisinde rol oynaması nedeniyle eser element seviyelerinin tespit edilmesi oldukça önemlidir.

Bazı metaller hayati fonksiyonlar için mutlaka gerekli iken, bazılarının az bir miktarı bile ölümcül olabilmektedir. Metabolik olarak gerekli olan elementler genellikle besin yoluyla alınır ve ağır metallere maruziyet farklı yollarla olabilmektedir. Ağır metaller, farklı canlı gruplarında farklı etkilere neden olan metallerdir. Örneğin; bir ağır metal bitkide toksik etki gösterirken, aynı ağır metal hayvanlarda soruna neden olmayabilir. Kozmetik ürünlerinde kullanılan içerik için de aynı şey geçerlidir, her kozmetik ürününün içerdiği ağır metal her insanda aynı etkiye neden olmaz. Kişinin immün sisteminin etkinliği, vücuda alınma şekli ve dozu, ağır metale maruz kalma süresi, çözünme kabiliyeti, kimyasal yapısı, redoks reaksiyonları ve kompleksleşme kapasitesi, çevrede bulunma sıklığı ve pH değeri gibi faktörlerin etkisi altında bulunması bu etkilerin düzeyini belirlemektedir.

Kozmetiklerde bulunan ağır metal kaynaklı ölümler görülmemiş olsa da birçok kişide zarara yol açtığı bilinmektedir. Ülkemizde kozmetik ürünlerin içeriklerindeki ağır metallerin miktarı hakkında net bir sayısal değer verilmemekte ve bu maddelerin güvenlik değerlendirmesi için belirlenmiş net kriterler bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışmamızda olduğu gibi özgün nitelikteki araştırmalara ihtiyaç vardır.

Bu çalışmamızda saç kozmetiklerinde ağır metal analizi gerçekleştirmemiz, bu alanda yapılacak diğer araştırmalara temel teşkil edecek önemli bir bilgi sağlamakta ve insan sağlığının nasıl etkilendiğini ortaya koyması açısından oldukça önem arz etmektedir.

3. GENEL BİLGİLER

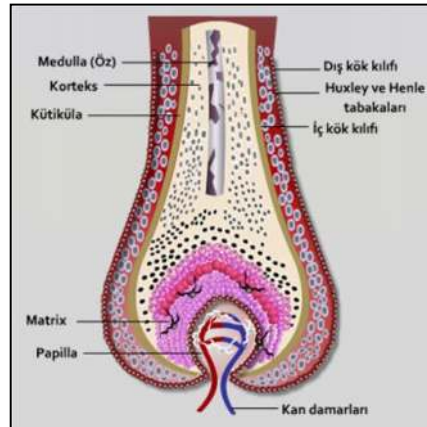
3.1. Saçın Yapısı ve Özellikleri

Saç protein filamentlerinden oluşur ve kıl foliküllerinden büyür. Saç, farklı elementlerin birleşimiyle oluşur. karbon, oksijen, kükürt, hidrojen gibi elementler saçın temel bileşenleridir.

Amino asitlerin oluşumu bu elementlerin bir araya gelmesiyle gerçekleşir. Peptid bağları ile biraraya gelene amino asitler peptid yapılarını oluşturur peptidlerin organize olmasıyla saç proteinleri meydana gelir. Saçları oluşturan protein kreatindir. Proteinler arasındaki bağlar, van der Waals etkileşimleri, iyonik etkileşimler (tuz köprüleri), disülfid bağları ve hidrojen bağları gibi farklı kuvvetlerdir (1).

Saç epidermis hücrelerinden oluşur, dermis hücreleri biraraya gelerek gruplar oluşturur. Dermis tabakasından gelen uyarı sinyali ile deri üst tabakası deri orta tabakası içine doğru uzanması başlar. Gruplaşan dermis hücreleri, epidermis hücreleri tarafından çevrelenerek dermal papilla meydana gelir.

Sayısı artan epidermis hücreleri deri yüzeyi yönüne hareket ederek medulla, kütikül ve korteks hücreleri iç ve dış kökkılıfı hücrelerine farklılaşır. En dışta, dermis tabakasının altında yer alan yapılar arasında fibroblastlar ve yağ bezleri bulunur (2).

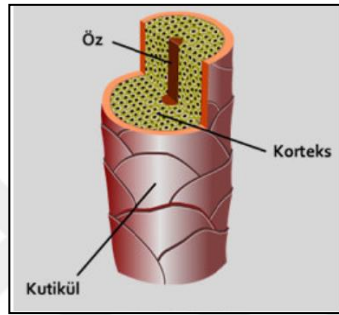


Şekil 1: Saçın yapısı

3.2. Kılın Bölümleri

3.2.1. Pul tabakası (kutikül)

Saçı dış etmenlerden koruyan örtüdür. Çatı gibi dizilmiş yaklaşık 10 hücre katmanından oluşur ve viskoz bir materyal ile aralarında bağlantıları vardır. Renkli bir tabaka değildir. Saçın parlaklığı, bu yüzeye vuran ışığın yansımamasından kaynaklanır. Saçın mikroskobik yapısının genel görünümü katmanlar şeklinde ve çatlak gözükür. Keratin yapılı olan pul tabakası, saça uygulanan kimyasal işlemler sonucu zamanla yıpranabilir (3).



Şekil 2: Kılın gövdesi

3.2.2. Lif tabakası (cortex)

Saçın yapısının en büyük kısmını (% 80'ini) oluşturan tabakadır. Saça uygulanan kozmetik işlemler sonucu, saçta oluşan fizyolojik ve kimyasal tepkiler lif tabakasında gerçekleşir. Bu tabakanın diğer önemli etkisi ise saça renk veren pigmentlerin ve matriksin burada yer almasıdır. Korteks, keratinleşmiş makrofibrillerden oluşur. Mikro fibrillerin bir araya gelmesiyle elastik bir lif demeti meydana gelir ve bu demet viskoz bir maddenin içindedir. Saçın esneklik ve sağlamlığı bu tabakadan gelir (3).

3.2.3. İlik tabakası (medulla)

Saç boyunca uzanan medulla bir kanalı andırdığı için bu ismi almıştır. Sünger görünümündedir. Çevresinde lif tabakası ile sarılı haldedir. Saçın yapısal kalınlık durumuna göre bazı ince saçlarda bulunmayabilir. Saç uçlarına doğru yapılaşma iyice kaybolur. Medulla tabakasının diğer saç tabakalarına göre işlevi oldukça azdır (3).

3.3. Sa Kozmetiklerinde Kullanılan Ürünler ve Ağır Metal İçerikleri

Dış görünümümüzde önemli bir yer tutan saçların bakımı oldukça hassas bir konudur. Saçların temizliği yapılırken aynı zamanda sağlıklı bir şekilde korunması da gerekir. Sa kozmetiklerinin içeriğı ve sağlıklı bir şekilde üretilmesi sağık açısından büyük önem taşımaktadır. Sa bakımında tercih edilen ürünler şunlardır; sa koruyucu ürünler, şampuanlar, saç bakım kremleri, spreyle, sa şekillendirici ürünler (sprey jöle, vaksları, köpük), ürünleri.

Sağı renklendirmek ya da biçimlendirmek uygulanan işlemler şöyle sıralanabilir: Sa boyları, perma, düzleştirici.

3.3.1. Şampuanlar

Şampuanlar lipofilik ve hidrofilik içeren deterjanlardan üretilir (4). Temiz bir sağı elde etmek için çeşitli deterjanlar kullanılır. Yağı, kuru ya da dalgalı saçlar için üretilen şampuanların formülasyonları da farklıdır. Formülasyonda dikkat edilmesi gereken kritik nokta bu deterjanların doğru etkinlikte kullanılmasıdır. Şampuan formülasyonunda en önemli özellik köpürmesidir. Köpüğün temizlemede işe yaradığı düşünülse de temizlemede etkili değildir. Bunun yanısıra formülasyonu farklı olan medikal şampuanlar köpürmez ama bu sağı temizlemediğı anlamına gelmez. Kirli saçlardaki sebum miktarı köpürmeyi inhibe eder bu nedenle yağlı saçlar için üretilen şampuanların formülasyonu daha güçlüdür (5).

Şampuanların içerikleri: Şampuanlarda kullanılan en önemli içerik deterjanlardır. Deterjanlar saçlarda ve saçlı deride sebum ve kirleri uzaklaştırır. Köpüren ajanlar da şampuana eklenerek köpük oluşumu sağılanır. Sa kremleri saçın yumuşak kalması için kullanılır. Şampuanların fiziksel özelliğini değıştiren kalınlaştırıcılar viskoziteyi arttırırlar. Opaklaştırıcılar ise şampuanlarda parlaklık sağılar. Şampuanların temizlik esnasında kalıntı bırakmaması ve sonrasında kaşıntı yapmaması için kullanılan ayırıcı maddeler (şelatlar) vardır. Bunların görevi Mg ve Ca şelat iyonlarını ayırmaktır. Şampuanlara ilave edilen bir diğere madde ise sağı kremleridir. Şampuanlara eklenmesinin sebebi matlaşma ve sertleşmeyi önlemektir. Ayrıca sağı onarımında, saçlardaki elektiriğın önlenmesinde, saçların parlatılmasında da kullanılır. Etken madde olarak yağ ve yağ bazlı bileşikler veya humektanlar kullanılır. Hidrolize hayvan proteinleri, gliserin, dimetikon, simetikon, polivinilpirolidon, propilenglikol ve

stearalkonyum klorid genellikle tercih edilenlerdir (6). Sa kozmetiklerinde saçın hasar almadan korunması oldukça önemlidir. ampuanlar sa kıllarındaki ktikln koruyucu etkisini korumak zorundadır bu yüzden glikolik asit gibi pH 1 düşük materyaller ileve edilerek pH sabitlemek ve nötral pH’da üretilmeleri gerekir (7).

Bunun yanı sıra; üreticiden üreticiye değişken olup farklı kokular da ampuanlara ilave edilmektedir.

3.3.2. Sa kremleri

Sa kremleri, sa temizliği, perma, boya gibi işlemlerden sonra saçın daha rahat taranması ve şekil alması için kullanılır. Saçların daha kolay şekil almasını sağlarken elektriklenmeyi de en aza indirerek saçı korur. Sa kremlerinin büyük çoğunluğunu katyonik deterjanlar oluşturur, pozitif yüklüdür ve hasarlı negatif yüklü saçı çekerler. Saçı pürüzsüz hale getirmeleri içeriklerindeki film oluşturan polimerler sayesinde olur ve kıl şaftında meydana gelen defektleri düzeltirler. Protein kaynağı olan kremler (ipek protein, hidrolize edilmiş hayvan proteini) saçtaki bozulmuş protein yapısını düzeltirler (8).

3.3.3. Biryantin

Biryantinler sa şekillendirilmesinde kullanılan sa kozmetiklerindendir. İçeriklerindeki mineral yağlar, wax, petrol, lanolin gibi maddeler sayesinde şekil ve nemlendirmede etkilidirler. Likid pomadlardır ve silikon içerirler (9).

3.3.4. Spreyler

Spreyler saa son şekli vermek ve şekillendirilmiş saçın formunu korumak için kullanılır. İçeriğindeki silikonlar, hidrolize edilmiş hayvan proteinleri ve katyonik amino asitler sayesinde sa şekillendirmede kolaylık ve sabitlik sağlar (9).

3.3.5. Sa koruyucu diğer rnler

Isıdan etkilenen saçların korunması için ek ürünlere ihtiyaç vardır. Koruyucu ürünlerdeki amaç film tabakası oluşturarak ısı bariyeri oluşturmaktır bunu silikon, mineral yağlar ve petrol bazlı içerikleri sayesinde yaparlar (9).

3.3.6. Sa boyaları

Sa boyaları, saçta ne kadar süre durduklarına göre; aşamalı boyalar, geçici boyalar, yarı kalıcı boyalar, uzun süreli boyalar, bitkisel boyalar şeklinde beş farklı kategoride sınıflandırılır. Kına ve papatya gibi doğal boyaların sınırlı renk skalasından dolayı sentetik boyalar daha fazla kullanılır. Her sa boyasına özgü kullanılan moleküller de farklıdır (10).

Kademeli sa boyaları: Bu tip boyalar her gün saa uygulanarak uzun süre sonunda istenilen renge ulaşılır. İçeriklerinde likit metal tuzları vardır. Bu metal tuzları gümüş, kurşun veya bizmut gibi metallerdir ve sonrasında saçta sülfite, oksit ve suboksit kalıntılarına yol açar. Pratik olmamaları ve uzun süreli uygulama yapılması gerektiği için pek tercih edilemezler çoğunlukla parafenilendiamin (PFD) Alerjik durumu olan kişiler için faydalıdır (10, 11).

Geçici sa boyaları: Doğal ya da boyalı sa renklerinin güçlendirilmesinde kullanılan boyalardır. Böylece saçlar daha parlak renkte görünür. Bu boyalar bir sonraki yıkamaya kadar saçta kalır. Saçın kutikül kısmının dışında kalarak, korteks ve medullaya ulaşamazlar (10, 11).

Yarı kalıcı sa boyaları: Uygulamada hidrojen peroksit ihtiyacı duyulmayan, traquinon, aromatik aminler veya aminonitrobenzen yapılı boyalardır. Non-iyoniktirler ve suda çözünürler. Sa yıkandıkça ve şampuanlama yapıldıkça saçtaki boya miktarı azalır. Kullanım öncesi, sağık açısından yama testi yapılması gerekir (10, 11).

Demi permanent sa boyaları: Düşük konsantrasyonda hidrojen peroksit (%2) içeren bu boyalar amonyak içermez. Kalıcı boyalar kadar etkili olmasalarda sa derisini irrite eder ve kıl shaftına zararları daha azdır. Saçtaki beyazların kapatılmasında etkilidirler (10, 11).

Kalıcı sa boyaları: En fazla kullanılan boya tipi olup, kalıcılık sürelerinin uzunluğu, pratik kullanımları, renk seçeneklerinin fazla oluşu ve beyazları iyi kapatmaları sebebiyle tercih edilirler. Yıkama ile hemen kaybolmayan kalıcılığa

sahiptirler. Boyanın saçın korteks kısmına ulaşmasında amonyağın rolü büyüktür. Boyama işlemi oksidasyon reaksiyonu sayesinde gerçekleşir. Saçın kütiküler hücrelerinden kolay geçiş için primer araçları küçük moleküldür. Uzun süre renk kalıcılığı sağlamasına rağmen saç uzadıkça tekrar uygulama gerektirir. Likit, jel veya krem şeklinde ve evde uygulanabilirler (10, 11).

Kına: Kına, *Lawsonia inermis* bitkisinden elde edilen bir boya olup, Mısır, Hindistan, Afrika ve Moroco gibi sıcak iklimlerde yetişir (12). Kına bitkisinin yapraklarında bulunan lavson isimli kimyasal bileşik turuncu-kırmızı renkte boyama özelliğine sahiptir (13, 14). Kozmetikte, cildin, saçın ve tırnakların boyanmasında ürünlerin içeriğinde yer alır. Saçları sağlıklı bir şekilde güzelleştirdiğine inanıldığı için doğal bir içerik olarak saç boyalarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Kına ayrıca geçici dövme olarak el ve ayaklarda da kozmetik amaçlı kullanılmaktadır. Kalıcı olmaması, ağrısız ve HIV gibi enfeksiyonlara neden olmaması sebebiyle çocuklar ve gençler arasında yaygındır (15). *Lawsonia* bitkisinin yapraklarında yer alan lawson etken maddesi açığa çıktığında, saç ve ciltte bulunan proteinlerin dış yüzeyine bağlanarak etkinliğini gösterir ve boyar. Boyamayı yapan etken madde 2-hydroxy-1,4-napthoquinone, yani hennotannik asittir. Lawson etken madde olduğu halde ciltte kimyasal değişikliklere neden olmaz ve kalıcı değişimler gözlenmez. Boya molekülü 2-hydroxy-1,4-napthoquinone, amino asitlerle aynı boyutta olduğu için saçın ya da cildin dış yüzeyinden göç eder (16).

Özellikle kozmetikte el ve ayakları boyamak, saç rengini değiştirmek gibi çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Doğal bir boya olduğu için diğer kimyasal boyalara kıyasla daha fazla tercih edilmektedir. Saçların büyümesinde herhangi bir yan etkiye yol açmayacak şekilde saçın shaftını boyar ve lawson molekülü saçtaki proteinlere doğal olarak bağlanır. İyi bir onarıcı ve besleyici özelliğe sahip olan kına kıl shaftındaki hasarları onararak saç parlaklık verir (17).

3.3.7. Saç açıcılar

Saç renginin açılmasında kullanılan kimyasallardır. Kimyasal açıcılar kullanarak renk tonları açılabilir. Amonyak ile hidrojen peroksit içeren karışım koyu renkli saç açık tonlara doğru açar bazen hızlandırıcı kimyasallara ihtiyaç duyulabilir fakat saç

son derece zarar veren reaksiyonlar meydana gelir. Boya işlemi sonrası özel şampuanlarla arındırma basamağına geçilir. Saçın açılması, düzleştirilmesi, perma gibi işlemlerin yapılmasında sağlığa son derece zararlı olan hidrojen peroksit, sodyum hidroksit, guanidin hidroksit, amonyum tiyogikolat, amonyum hidroksit, ve petrolyum gibi maddeler kullanılır (18).

3.3.8. Saçın kıvrıcıklaştırılması (perma işlemi)

Saçları düz olanların tercih ettiği bir işlem olup saçları dalgalı hale getirmek için bir dizi kimyasal işlemin uygulanmasıdır. Saçların kıvrıcık hale getirilmesi için saçın yapısındaki protein dizisini oluşturan aminoasitlerden sisteindeki sülfür, sülfür çapraz bağı ile değiştirilir. Kalıcı kıvrıcıklık için disülfid bağlarının konformasyonunun değiştirilmesi şarttır. Yeni uzayan saçlar bu kalıcı kıvrıcıklık durumundan etkilenmezler. Kalıcılık veren maddedeki disülfür (kükürt) bağlarını koparan ajanların (indirgeme maddesi) etkisiyle disülfür bağları kırılarak yeni bir yapı meydana getirilir ve saçın biçimi bozulur. Bu yeni yapı oksidan ajanların (oksidasyon maddesi) etkisiyle birleşerek yeni disülfür bağları oluşturarak sabitler. Nihayetinde saçın kalıcı olarak şekli değişir (7, 19).

3.3.9. Saçların düzleştirilmesi

Saçların düzleştirilmesi mekanik ya da kimyasal işlemlerle gerçekleştirilir. Saç yapısının sıcak bir şekilde taranarak düzleştirilmesi yapılır. Sıcak yapılan tarama işlemi hidrojen bağları yıkarak geçici düzleştirme sağlar (20). Kimyasal olarak yapılan işlemlerde ise sodyum hidroksit, guanidin hidroksit, potasyum hidroksit, lityum hidroksit gibi ajanlar kullanılır (21).

3.4. Toksisite

Bir maddenin metabolizmada oluşturduğu olumsuz etkiler ve zarar verme kapasitesine “toksisite” denir. Kozmetik ürüne maruziyet süresi, maruziyetin etkilediği organ ya da doku, miktar, uygulama sıklığı, bilinçli ya da bilinçsiz maruz kalma yolları oldukça kritiktir. Kullanılan kozmetikler vücuda deri ve emilim yoluyla nüfuz ederek toksisiteye neden olabilir. Ürünlerde birden fazla kimyasal ürün tek başına ve kombinasyon şeklinde kullanılmaktadır. Tüm bu kimyasalların çeşitliliği bir çok

patolojik sonuç doğurmaktadır. Metallerin bir çoğu insanlar ve hayvanlar için esansiyeldir. Esansiyel metallerin eksikliği ya da fazla miktarda kullanımı vücudun homeostazını bozarak toksik etki oluşturabilir.

Piyasadaki ürünlerde kullanılan “endüstriyel metaller” olarak adlandırılan yaklaşık 50 metal vardır. Bunların 30 tanesinin insanlarda toksik etkilere neden olduğu bilinmektedir. Metallerin vücuda alınması besin, su, hava gibi yollarla olabilir. Alüminyum, kurşun ve kadmiyum gibi metaller ise zaman içerisinde vücutta birikerek konsantrasyonları artmaktadır (22).

3.4.1. Kozmetik ürünlerin içerdiği metaller ve neden olduğu toksisite

Bilindiği gibi kozmetik ürünlerdeki maddelerin içeriğinde metaller bulunmaktadır ve bu kozmetik ürünlerde bulunan metallerin miktarları, çeşitleri ürün markasına ve ürüne göre değişim göstermektedir. Özellikle tehlikeli madde gruplarından biri de cıva (Hg), nikel (Ni), kurşun (Pb), arsenik (As) ve kadmiyum (Cd) ve gibi ağır metallerdir. Bu toksik eser metallerin yanı sıra, kobalt (Co), demir (Fe), krom (Cr) ve bakır (Cu) ve gibi gerekli, ancak aşırı miktarda bulunduklarında zararlı etki gösteren elementleri de saymak mümkündür. Ancak birçok ülke metal miktarına sınırlama getirmemişse de gelişmiş ülkelerde bir sınır değeri ifade edilmiştir. Bu konuda özellikle Avrupa ülkelerinin yönetmeliklerinde binikiyüzden fazla maddenin (metaller de bunlara dahildir) bulunma sınır değerleri belirtilmiştir.

Metaller farklı kaynaklardan gelebilir, örneğin metal içeriği yüksek bir bitki kozmetikte kullanıldığında doğal olarak metaller ürün içeriğinde yer alacaktır. Bazı metal bileşikleri de, özellikle renkli ürünlerde pigmentler olarak bulunmaktadır. Ama bu metal bazlı pigmentlerin kullanımında da Avrupa ülkeleri her metal bileşiğine izin vermemektedir (örn. kurşun oksit ve kurşundioksit). Ama metal bazlı pigmentlerin olduğu ürünler, metal içeriğimiktarı bakımından daha yüksek değerdedir (en çok Pb, Cr ve Fe) (23).

Bu nedenle, ülkelere bağlı olarak değişen miktarlar olmakla birlikte, bazı otoriteler kozmetiklerde belirli metallerin varlığına da sınırlamalar getirmektedir. Örneğin, ABD'de Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından kurulan Kozmetik İçerik İnceleme Uzman Paneli As (5 ppm), Pb (5 ppm) ve diğer ağır metaller (20 ppm) için sınırlamalar getirmiştir (24). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Pb (10 ppm), Cd (0,3 ppm)

ve Hg (1 ppm) için sınırlar belirlemiştir. AB'nin Pb, Cd ve krom limitleri sırasıyla 0.5, 0.5 ve 1.0 ppm iken, Kanada makamları Pb (10 ppm), Cd (3 ppm) ve Hg (3 ppm) için limitler belirlemiştir (25).

Türkiyede'de "İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu Kozmetik Ürün Kullananlar ve Satışını Yapanlar İçin Bilgilendirme Kılavuzu" ile kozmetik ürünlere ilişkin yapılan yasal düzenlemeler, duyurular, denetimler sonucu güvensiz bulunan ürünler ve diğer konulara ilişkin bilgilendirmeyi yapmaktadır (26).

3.4.2. Toksik metaller

Kozmetik ürünler hemen hemen insanlığın varoluşundan beri kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Kozmetik ürünler oldukça karışık formülasyona sahiptir ve çok sayıda farklı bileşeni bir arada içerir (27). Piyasadaki kozmetik ürünler düşük toksik etkiye sahip olsa bile testlerden geçirilmektedir. Kontrol aşamasından geçmelerine rağmen insan sağlığı üzerinde bir takım istenmeyen etkilere neden olabilmektedirler.

Toksik metaller ağır metalleri içerir. Ağır metallerin, atom kütlesi demir elementine eşittir ya da daha yüksektir. Bunlar geçiş metalleri, lantanitler ve ektinitlerdir. Metal toksisitesi veya metal zehirlenmesi; belirli metallerin belli bir form ve dozda yaşam üzerinde zehirleyici etkisi olduğunu ifade eder. Bazı metaller, zehirli çözümler bileşikler oluşturdıklarında toksik etkiye sahiptir. Bazı metallerin biyolojik bir rolü bulunmaz, yani yaşam için zorunlu minerallerden değildir veya belirli bir türevde zehirli olabilirler (28).

Yaygın olarak kullanılan kozmetik ürünlere bağlı istenilmeyen etkileri aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz:

3.4.3. Kozmetik intolerans sendromu (hassas-reaktif deri)

Fizyolojisi net aydınlatılamamış olan bu sendrom çoğunlukla kadınlarda görülür. Kadınlarda görülme oranı %62 iken erkeklerde bu oran %32'dir. Hastalardaki semptomları ince deskuamasyon isizlama, yanma, batma ve gerginlik, deri kuruması ve lekelenmedir. Bu sendroma en fazla sabun ve şampuanlar neden olur (29, 30).

3.4.4. Kontakt dermatitler (temas dermatitleri)

Dermatitler ana grup olarak ikiye ayrılırlar; iritan ve alerjik kontakt dermatitler. İritan dermatitler immunolojik mekanizma devreye girmeden yüksek dozlar sonucu aniden meydana gelmektedir. Alerjik dermatitler ise immunoloji hücrelerinin rol alarak oluşturduğu hassasiyetlerdir. Küçük dozlar yeterlidir ve direkt temas, ellerle ya da hava ile oluşabilmektedir. En çok yüz bölgesinde görülen iritan dermatit özellikle göz kapaklarını etkiler. Epidermis tabakasının ince olduğu yer olan göz kapaklarında buna sebep olan kozmetiklerin başında sabun ve şampuan gelmektedir. Sabun ve şampuanlarda iritan dermatite sebep olan içerikler şu şekilde sıralanabilir; a-hidroksi asitler, tretinoin içeren kremler keratolitik ve kimyasal soyucu maddeleri içeren kozmetik ürünler (trikloroasetik asit (TCA), salisilik asit, kojik asit, fitik asit). Alerjik kontakt dermatite; birçok kişisel bakım ürünü, saç kozmetikleri, koku ile ilgili kozmetikler neden olabilir. Özellikle kalıcı saç boyalarının boyama işlemi sırasında yüz ve kulaklara temas etmesi alerjik reaksiyonlara yol açabilir (31).

Bir diğer grup ise; kokular ve koruyuculardır. Bunları tosilamid/formaldehid resin, p-fenilendiamin, lanolin ve türevleri, gliseril tioglikat ve propilen glikol izlemektedir (27). Oluşan alerjik reaksiyonların şiddeti maruziyet süresine ve ürünleri farklı ülkelere bağlı olarak kullandıkları koruyucu içeriklerine göre değişmektedir (31).

Alerjik reaksiyonlara sebep olan bazı koruyucular şunlardır;

Şampuanlarda, sıvı sabunlarda ve duş jellerinin içeriğinde yer alan Kathon CG (metil (kloro) izotiyozalinon), bakım kremleri, sütler, banyo köpükleri, şampuanlar, jeller, güneş kremleri içeriğinde mevcut olan Euxyl K 400 (metildibromo glutaronitril), Formaldehid (formol), parabenler, triklosan, klorasetamid vd. (31).

Alerjik kontakt dermatite neden olan allerjenlerden; güneşten koruyucular, formülasyonlardaki yardımcı maddeler, antioksidanlar, reçineler, koruyucular, koku vericiler vd. nin yanısıra bir de saç boyalarıdır. Saç boyalarının içinde yer alan parafenilendiamin (PPD) alerjik kontakt dermatite neden olan kimyasalların başında gelmektedir. PPD saç boyalarının alerjisinin tespit edilmesinde indikatör bir kimyasaldır. Bu ajan, baş derisi, boyun ile göz kapaklarında önemli alerjik reaksiyonlara sebep olur. Serbest baz olarak önerilen en yüksek konsantrasyon %6'dır (30-34). Setrimonyum bromür maddesi içeren şampuanlar saç kıllarında matlığa neden olmaktadır. Selenyum sülfid içeren şampuanlarda ise saç dökülmelerine

rastlanmaktadır. Perma ve düzleştirici işlemlerinde ise kimyasal içeriklerin yeterince nötralize edilmemesi saçlarda kırılmaya yol açmaktadır. Saç boyalarından kaynaklanan allerjik kontakt dermatit daha sonrasında telogen dökülmelere neden olabilmektedir (35).

Saç boyalarından kaynaklanan bir çok klinik vaka olmaktadır. Sakala uygulanan saç boyası içeriğindeki kurşun nedeniyle aksonal duyuşal polinoropatiye neden olduğu rapor edilmiştir. Kan testi yapılan hastada kurşun seviyesi normalin üç katı olarak tespit edildi, ancak boya ile temasın kesilmesi sonucunda tamamen iyileşme sağlandı (34). Saç boyalarının kanserle ilişkisinin araştırıldığı çalışmalarda mesane kanseri ve lenfomadan şüphelenilmiştir. Özellikle mesleki durumlarından dolayı saç boyaları ile maruziyetin fazlalığına bağılı olarak rölatif risk 1.4 olarak belirlenmiştir. Çalışmada mesane kanserine ilişkin diğere parametreler göz önünde bulundurulmadığı için sonuçlar güvenilir değildir. Lenfoma riskleri değeriendirildiğinde, Hodgkin dışı lenfoma için risk oranı 1.5 ve multipl miyeloma için ise 1.1 olarak belirlenmiştir. Her iki çalışmada da hastaların yaş, sosyal sınıf, diğere hastalık durumları çalışmada gözardı edildiğı için sonuçlar tam olarak yeterli değildir (35-38).

3.4.5. Fotokontakt Dermatit (Fotosensitivite)

Nonimmünolojik mekanizmalarla gerçekleşen ve klinik olarak, eritem, hiperpigmentasyon ve deskuamasyon basamakları olan (örnek olarak güneş yanığı verilebilir) “Fototoksik reaksiyonlar” ile Tip 4 hücreşel immünitenin rol aldığı fotoimmünolojik reaksiyon olan ve UVB’nin etkisi altında fotoantijen ortaya çıkan, langerhans hücrelerine sunulduğunda klasik geç tip hipersensitivite reaksiyonu gözlenen “Fotoallerjik reaksiyonlar” olarak 2 gruba ayrılır (32).

3.4.6. Kontakt Ürtiker

Klinik semptomları kaşıntı, yanma, ürtiker, anafilaksi olan kontakt ürtiker rahatsızlığına neden olan benzoatlar isorbik asit ile sinnamik aldehid ve benzer kimyasallardır. Parfüm, şampuan, saç boyaları, saç spreyleri ürün gruplarında oldukça rastlanan kimyasallara bağılı olarak, immün sistemin rol aldığı veya rol almadığı kontakt ürtiker gelişebilir (32).

3.5. Çalışmada Yer Alan Elementler Hakkında Bilgi

3.5.1. Arsenik (As)

Arsenik, metaller sınıfından olup azot ailesindendir. Bakır, kurşun gibi metallerin eritilmesi sonucu yan ürün olarak da ortaya çıkabilmektedir. En çok bilinen formu sarı formundan farklı olarak gri ya da metalimsi arsenik daha kırılgan bir yapıya sahiptir, hava ile oksidasyonu sonucu kararır ve yüksek sıcaklıklarda süblimleşir. Arseniğin toksisitesi formuna göre değişmektedir. En toksik formu gaz formu olup, doğada en çok bulunan formu ise inorganik arsenik trioksittir. Arsenik savaş yıllarında savunma amaçlı kullanılmış bir gazdır. Göz ve solunum yollarına tahrip edici etkisi vardır (39). Ayrıca penisilin keşfedilmeden önce frengi gibi hastalıkların tedavisinde ilaçların etkisini arttırmak için kullanılmıştır. Orta çağ dönemlerinde zehir olarak kullanılarak kasıtlı ölümlere yol açmıştır. Arsenik trioksitin renksiz ve kokusuz bir formda olması zehir olarak kullanılmasını kolaylaştırmıştır. Vücuda alınımı; gastrointestinal sistem, solunum sistemi ve parenteral yollardan gerçekleşir. Arsenik cilt yoluyla çok fazla absorbe edilmez, akut alınımında en fazla birikim görülen organlar; karaciğer, böbrek ve daha sonra beyindir. Kronik birikim en çok akciğerde meydana gelir, ayrıca plasentayı geçerek fetusu etkileyebilir. Düşük dozlarla kronik maruziyetinde ise saç, tırnak ve ciltte birikme görülebilir (40). Saç ve tırnaklar keratine zengin olan ve arsenikle kolayca bağ kuran SH (sülfidril) grupları içerir bu nedenle saç ve tırnakta birikim gerçekleşir. Saçta biriken arseniğin formu inorganik olanıdır (41).

3.5.2. Berilyum (Be)

Berilyum, periyodik cetvelin 2A grubunda bulunan ve yoğunluğu ise 1.86 g/cm^3 olan bir elementtir. Berilyuma ilgi nükleer reaktörlerin geliştirilmesi ile artmıştır.

Berilyum canlılar için son derece toksiktir ve en çok neden olduğu hastalık “Beril Hastalığı” olarak bilinen akciğer hastalığıdır. Üst solunum yollarını etkileyen bu element aynı zamanda kansorejendir. Eklem ve göğüs ağrılarına neden olarak vücut ısını düşürür. Canlılara nüfuzu solunum, oral ve deri teması ile olmaktadır. Tehlikeli bir element olmasına rağmen vücuttan atılımı oldukça basit şekilde gerçekleşir (42).

3.5.3. Kalsiyum (Ca)

Kalsiyum, atom ağırlığı 40 olan bir divalent katyondur. Sağlıklı bireylerde vücut ağırlığının ortalama %2'sini oluşturur. Bu oran doğumdan itibaren yaklaşık 19 yaşına

kadar her gün 180 mg kalsiyum birikimi ile meydana gelen miktardır. Kalsiyum en fazla kemiklerde (%99) bulunur. Geri kalan oran ise dişler, plazma, kas sıvıları ve yumuşak dokuda dağılmıştır. İnsanda kalsiyum miktarının kontrolü paratiroid/vitamin D/kalsitonin sistemi ile sağlanır. Birçok hücre fonksiyon ve belirli nöromusküler aktiviteler kalsiyon iyon konsantrasyonuna bağlıdır. Vücut bu konsantrasyonlara programlanmıştır. Bu konsantrasyonlar, hücre geçirgenliği ve bazı enzim aktiviteleri açısından da önem taşımaktadır (43). Kalsiyum içeren takviye edici gıdalar diüretikler, bifosfonatlar, laksatifler, antibiyotikler, antikonvülsanlar, tansiyon ilaçları, sentetik tiroid hormonları ve kalsiyum kanal blokerleri gibi çeşitli ilaçlarla etkileşime girebilme potansiyeline sahiptir. Bunun yanı sıra, bazı araştırma çalışmaları yüksek kalsiyum miktarının prostat kanseri için potansiyel bir risk olabileceğini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca, laktozun sindirimi sırasında oluşan yüksek galaktoz miktarının, yumurtalıklara zarar verebileceği, yumurtalık kanserinin oluşumunu tetikleyeceği düşünülmektedir. Kalsiyum takviyelerini çok fazla tüketmek ise kalp krizi, felç ve diğer farklı rahatsızlıkların ortaya çıkma riskini artırabilir. Zarar ve yan etki bakımından kalsiyum, böbrek taşı oluşumuna sebep olur ve böbrek taşlarının birçoğunun içeriğinde kalsiyum oksalat miktarı yüksektir. Yetişkinlerde böbrek taşı oluşma riskini yükselten nedenlerden biri takviyelerin fazla tüketilmesidir (44).

3.5.4. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, toksik ağır bir metal olup, günlük olarak kullandığımız pillerin içinde yer alır. Boya, plastik ve metal kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Simgesi Cd olan kadmiyum, insanların vücuduna bir çok yolla girebilir özellikle Cd'lu gübrelerin kullanılması ile bir çok gıda kontamine olmaktadır (45). Kabuklu deniz ürünlerinde de biyoakümülyasyon sonucu biriken Cd insan sağlığını tehdit etmektedir. Sigara için kişiler her bir paket tüketimin sonunda 1-2 µg Cd almış olmaktadır (46).

Dış etkenlere açık olan saçlarda dışardan Cd bulaşı riski vardır. Dış ortamdan Cd bulaşının olduğuna dair yapılan çalışmalarda anne saçı ve yenidoğan bebek saçı arasında Cd düzeyleri ölçülmüş ve pozitif korelasyon gözlenmiştir (47). Sigara içenlerde, ana yol kenarlarında ve kaloriferli evde yaşayanlarda saçlardaki Cd düzeyi oldukça yüksek bulunmuştur. Kadmiyum dış etken kaynaklı (dış ortam aktiviteleri,

mevsimler, toprak, gıda) vücutta birikime neden olan metallerin başında gelmektedir (48).

Maruziyet sonucu sistemik biyokimyasal etkiler şu şekilde ortaya çıkabilir: Böbrek hasarı, yüksek tansiyon, glomerül hasarı, arteriyel sertlik (ateroskleroz) ve kemik yumuşaması (49).

3.5.5. Kobalt (Co)

Kobalt, sembolü Co ve atom numarası 27 olan kimyasal bir elementtir. Nikelde olduğu gibi, kobalt da doğal meteorik demir alaşımlarında bulunan küçük birikintiler dışında, yer kabuğunda yalnızca kimyasal olarak birleşik bir biçimde bulunur. İndirgeyici eritme ile üretilen serbest element, sert, parlak, gümüş bir metaldir. Kobalt öncelikle lityum-iyon pillerde ve manyetik, aşınmaya dayanıklı ve yüksek mukavemetli alaşımların üretiminde kullanılır. Kobalt silikat ve kobalt (II) alüminat (CoAl_2O_4 , kobalt mavisi) bileşikleri cam, seramik, mürekkep, boya ve verniklere ayırt edici koyu mavi bir renk verir. Kobalt doğal olarak yalnızca bir kararlı izotop, kobalt-59 olarak bulunur. Kobalt-60, radyoaktif izleyici olarak ve yüksek enerjili gama ışınlarının üretimi için kullanılan ticari açıdan önemli bir radyoizotoptur.

Kobalt, kobalaminler olarak adlandırılan bir grup koenzimin aktif merkezidir. Bu türün en iyi bilinen örneği olan B12 vitamini, tüm hayvanlar için gerekli bir vitamindir. İnorganik formdaki kobalt ayrıca bakteriler, algler ve mantarlar için bir mikro besindir. Çözünebilir kobalt tuzları için LD50 değerinin 150 ila 500 mg/kg arasında olduğu tahmin edilmektedir. ABD'de Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi (OSHA) işyerinde izin verilen maruz kalma sınırını (PEL) zaman ağırlıklı ortalama (TWA) 0,1 mg/m³ olarak belirlemiştir. Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (NIOSH) zaman ağırlıklı ortalama 0,05 mg/m³ tavsiye edilen maruz kalma sınırı (REL) belirlemiştir. IDLH (yaşam ve sağlık için hemen tehlikeli) değeri 20 mg/m³'tür.

Ancak, kronik kobalt alımı ölümcül dozdan çok daha düşük dozlarda ciddi sağlık sorunlarına neden olmuştur. 1966 yılında Kanada'da bira köpüğünü stabilize etmek için kobalt bileşiklerinin eklenmesi, bira içenlerin kardiyomiyopatisi olarak bilinen toksin kaynaklı kardiyomiyopatinin kendine özgü bir formuna yol açmıştır. Ayrıca, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) Monograflarına göre kobalt metalinin kansere neden olduğundan şüphelenilmektedir. Solunduğunda solunum sorunlarına

neden olur. Ayrıca dokunulduğunda cilt sorunlarına neden olur; nikel ve kromdan sonra kobalt kontakt dermatitin başlıca nedenidir (50).

3.5.6. Krom (Cr)

Kromun insan beslenmesinde uzun süredir temel bir mikro besin olduğu bilinmektedir. Sonçalışmalar, kromun karbonhidrat metabolizması üzerindeki potansiyel rolüne dikkat çekmiştir. Krom, insülin reseptör moleküllerinin sayısını artırarak insülin metabolizmasını etkiler ve ayrıca kan şekeri seviyesini ayarlamaya katkıda bulunur. Krom, insülin fonksiyonlarını yönlendirerek iyileştirerek etki eder (51,52). Krom doğada farklı formlarda bulunmaktadır; metalik (Cr), üç değerlikli (Cr^{3+}) ve altı değerlikli (Cr^{6+}) krom. Altı değerlikli krom sentetik olarak üretildiği için toksik ve karsinogeniktir. Emilim sonrası hemen hemen tüm organlara dağılımı gerçekleşir özellikle böbrek, karaciğer, dalak ve pankreasta birikim yapabilir (53, 54).

Üç değerlikli krom; gıda maddelerinde bulunur ve kontrollü olarak besin takviyesi formuyla dışarıdan alınabilir (53).

Transferrin proteini krom için taşıyıcı görev yaparak kromun kanda daha düşük moleküler ağırlığıyla yer almasını sağlar. Organik olan krom formları, inorganik formlara göre daha etkin şekilde absorbe edilir ve toksisitesi azdır (51,52). Üç değerlikli kromun emilimi ince barsaklardan gerçekleşir. Yetişkinler için tavsiye edilen miktar günlük olarak 50-200 $\mu g/gün$ 'dür. Vitamin ve mineral takviyelerinde bulunur ve biyoyararlılığı oldukça fazladır (53, 55). Krom kozmetiklerde de kullanılmaktadır fakat kozmetiklerde kullanılan formları toksik olmayan ya da düşük toksisiteli formlarıdır. Oksidasyonunun artışına bağlı olarak krom toksisitesinde artış gözlenebilir. Boya amacıyla kullanılan krom ciltte döküntüye, karaciğer ve böbrekte hasara ve solunum yolları hastalıklarına neden olabilir.

Kromun 3+ ve 6+ değerlikli biçimleri toksiklik konusunda önem arz eder. Hekzavalan (Kromat) en toksik biçimdir. Hekzavalan akciğerler ve benzer olan farklı doku çeşitlerinin hücre zarlarından kolaylıkla içeri girebilmektedir daha sonra Cr^{3+} 'e indirgenebilmektedir. Deri ile etkileşim sonrası ve krom barındıran toz ve buharların solunmasıyla maruz kalınır. Sanayide krom ile dermal etkilenme sonucu, kontakt dermatit rahatsızlığı meydana gelebilir. Hekzavalan krom ise deri ve burun mukozal

dokulara zarar vererek krom ülserleri ve burun delinmesine sebep olabilir. Ayrıca krom tozları bronşit ve boğaz iltihabı rahatsızlıklarına yol açabilir (56).

3.5.7. Bakır (Cu)

Bakır, canlıların metabolik faaliyetleri için oldukça önemli bir elementtir. Doğada sülfür ve oksijen içeren bileşikleri bulunur. İnce bağırsaktan emilir ve demirin düzenli alımına yardımcı olur. Bir çok farklı organda birikimi mümkündür. Atılımı idrar ve dışkı yoluyla olur. Bakırın eksikliği ve fazla düzeyde olması farklı hastalıklara neden olur. Eksikliğinde; Menkes Sendromu olur büyüme yavaşlar ve beyin dokusunda bozulmalar meydana gelir. Vücutta bakır düzeyinin artması ise Wilson Hastalığına ve bakır zehirlenmesine neden olur (57, 58).

Maruz kalma sonrasında sistemik biyokimyasal etkiler olarak şunlar görülebilir: Hücresel yapıların oksidatif hasarı, allerjik sensitizasyonların indüksiyonu, lenfosit ve makrofajların fonksiyon kaybı (59).

3.5.8. Mangan (Mn)

Mangan daha çok gıda maddelerinde bulunan bir metaldir. Birikiminin en fazla olduğu organizmalar ise yumuşakçalar ve süngerlerdir. Enzim aktivitesinde ve beyin sinir sistemi sinyal ileti yollarında görev alır. Kemiklerin büyümesinde temel yapıtaşlarından biridir. Eksikliği ve fazlalığı bir takım defektlere neden olabilmektedir. Organizmada fazla birikimi baş ağrısına ve bazı psikotik davranışlara neden olur (60).

Mangan etkisi altında kalındığında Parkinson gibi nörolojik hastalıklar ve solunum sistemi bozuklukları ortaya çıkabilir (49).

3.5.9. Nikel (Ni)

Nikel nadir bulunan bir elementtir. Daha çok mücevharat gibi metalle ilgili sektörlerde kullanılır. Paslanmaz çelik, bazı gıda ürünlerinde (çikolata ve katı yağ) nikel rastlanabilir. Tarımsal olarak kirli olan topraklarda yetiştirilen sebze ve meyveler, sigaralar deterjanlar nikel içerebilmektedir. Vücuda giriş şekli ise solunum ve sindirim yoludur. Bunun yanı sıra düşük dozlarda eser miktarda nikelin insan sağlığı açısından önemi vardır. Maruziyetin fazla olması, öncelikli olarak akciğer kanserine yol açabilir, kronik bronşit ve bazı doğumsal anormallikler de gözlenebilir (61).

3.5.10. Kurşun (Pb)

Kurşun, az bulunmasına rağmen geniş bir yaygınlık gösteren ağır metaller sınıfındandır. Bilinen en yaygın kullanımı petroldedir. Organik ve inorganik formlarda olan Pb, organik yapıdaki haliyle kurşunlu benzinde yer alır. Motorlu taşıtlardan salınan tetra etil kurşunlu benzinin yanması sonucu açığa çıkar ve çevreyi kirletir. Plasentadan geçişi kolay olduğu için, hamilelik döneminde fetusa geçebilir ve fetusa geçen miktarı doğrudan annenin aldığı Pb miktarıyla ilişkilidir. Boyalardan, topraktan su ve farklı ortamlarda Pb bulaşı olabilmektedir. Etkilediği primer organ beyindir ve uzun süreli düşük dozda maruziyeti kapasite azalmasına neden olur. Dünya sağlık örgütünün yaptığı bir çalışmada Pb'nin kan düzeyinde 10µg/dl'lik artışı IQ'da 2 puanlık düşmeye yol açtığı tespit edilmiştir (48). Yapısal olarak az dayanıklı olduğundan başka metallerle alaşım olarak kullanılır.

Saç örneklerinde yapılan Pb ile ilgili çalışmaların bir takım sınırlamaları vardır. Saç örnekleri alınırken kontaminasyon olması ve referans değerlerinin net olmaması çalışmalarda doğru ölçümleri azaltmaktadır. Ayrıca saçın yapısı, yaşa cinsiyete ve uygulanan işlemlere (boyama, perma) göre değişken olduğu için ölçümleri etkilemektedir (62).

İki farklı coğrafi bölgede; Pb düzeyleri ölçülen saç örneklerinde istatistiksel farklılıklar bulunmuştur. Saçtaki Pb düzeyinin ölçümü aynı zamanda bölgelere göre değişen indikatör bir değişken olabilir (63).

Kurşun zehirlenmeleri beslenme, yaş ve fizyolojik durumlara göre değişken gösterir fakat maruziyet süresi oldukça kritiktir. Toksik etkilerin görüldüğü referans değerleri, çocuklar için 40-80µg Pb/100 ml, toksik değer ise 80µg Pb/100 ml kurşundur. Saçlar, diğer organ ve uzuvlar için Pb zehirlenmelerinde indikatör görevi görmektedir, saçlardaki Pb düzeyi artışı kemik ve dişlerde de Pb zehirlenmesi olduğunun habercisi olabilmektedir (64).

Maruz kalınırsa tüm vücutta hemoglobin üretiminin aksaması, kemiklerde ve dişlerde kurşun fosfatın meydana gelmesi ve tortulaşması, kalsiyumun kemiklerden uzaklaştırılması, glutatyon peroksidaz inhibisyonu nedeyle düşen detoksifikasyon, demir ve çinko sistemik dolaşıma geçme oranının ve hedeflenen etkiyi göstermesinin düşmesi, antioksidanlara olan gereksinimin fazlalaşması, alerjik duyarlılık ve

otoimmün reaksiyonun başlaması gibi biyokimyasal etkilerin ortaya çıkması olasıdır (65).

3.5.11. Selenyum (Se)

Selenyum, enzimlerin aktivitesinde rol alan esansiyel bir eser elementtir. Biyolojik fonksiyonlarda ve metabolizmanın düzenlenmesinde etkilidirler. Proteinlerin aktif bölgesinde selenosistein katılmış proteinler, selenoproteinler olarak bilinir ve fonksiyonel olabilmeleri için selenyuma ihtiyaç duyarlar. İnsanlarda oldukça yaygın olan bu proteinlerin hepsi tam olarak tanımlanamamıştır. Antioksidan enzim ailesinden olan Tiyoredoksin redüktaz (TRxRs) ve Glutatyon peroksidaz (GPx) enzim aileleri, selenyum içeren proteinlerin en önemlileridir.

Selenyum eksikliği normal şartlarda kolay kolay görülmez ancak bazı düşük ağırlıklı yenidoğanlarda ve toprağın selenyumdan yoksun olduğu bölgelerde eksiklik görülebilir. Fazla selenyumun saç dökülmesine neden olduğu bilinmektedir (66, 67).

Yüksek ölçülerde alındığında zehir etkisine sahiptir. Biyolojik sistemdeki çok yönlü fonksiyonel gruplar ile (özellikle tiyol gruplarıyla) reaksiyona girerek enzimlerin (bilhassa solunum enzimlerinin) çalışmamasına sebep olur (49).

3.5.12. Talyum (Tl)

Periyodik cetvelde 6. periyodun 13. grubuna ait bir metaldir. Atom numarası 81'dir. İsmi Yunan dilinde “yeşil sürgün” manasındaki *thallos* kelimesinden alır. 1861’de William Crookes keşfetmiştir. Gümüş beyaz renge sahiptir. Kolayca mat olabilen bir yapısı vardır. Sert olmayan bir metaldir. Yüksek derecede toksikiteye sahiptir. Buharı kansere neden olur ve teratojenik (embriyo gelişimini önleyici) etkisi vardır. Vücutta potasyum ile yer değiştirerek sinir sisteminin normal işleyişini bozabilir. Fotoelektrik göze yapımında kullanımı sık görülür. Talyum içeren kimyasal bileşenler yüksek kırılma indisi gösteren veya düşük erime sıcaklığına sahip cam ve fare zehri imalatında tüketilir. Genelde çinko, bakır ve kurşun arıtılma prosesinden yan mamül şeklinde üretilir (68).

Talyum, doğada önemli bir element olarak tanımlanır. Yüksek toksik özelliği sebebiyle çevreye bulaşması ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Talyumun çok düşük miktarlarda bile kontaminasyonu sinirsel rahatsızlıklar, saç dökülmesi, kas

güçsüzlüğü, gelişme geriliği gibi önemli problemleri tetikleyebilir. Bununla birlikte, talyum bazı endüstriyel uygulamalarda kullanılır, örneğin renklendirme materyallerinde, fotoelektrik hücrelerinde, optik sistemlerde, alçak sıcaklık termometrelerinde ve kimyasal bileşik sentezlemede. Talyum eser miktar analizi, zehirli etkileri nedeniyle yüksek önem taşır. Son zamanlardaki, talyum kirliliğinin temel sebeplerinden bazısı çimento imalatı ve fosil yakıtların yanmasıdır. Tl farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilir, Tl (1+) ve Tl (3+) formları en yaygın olanlardır. Tl (1+) sulu çözeltilerde daha kararlı olurken, Tl (3+) daha kararlı bileşikler oluşturur (69).

3.5.13. Vanadyum (V)

Vanadyum, çelik grisi renkte olan korozyona dayanıklı bir geçiş metalidir. Çevrede metalik olarak bulunmamaktadır (70). Makina üretim endüstrisinde, sertlik özelliği sayesinde alaşımlarla (ferrovanadin gibi) beraber kullanılmaktadır (71). Vanadyum çok toksik olmamakla birlikte, daha çok lokal toksisisteye neden olur ve bundan en çok gözler ve üst solunum yolları etkilenir. Lyofilize haldeyken, üst solunum yolunda tahrişi, rinit, burun kanaması, öksürük, boğaz ağrısı gibi etkilere sebep olabilmektedir. Fueloil ile ısıtma yapan kazanların temizlenme işlemi sırasında V_2O_5 dumanı meydana çıkabilmektedir bu da öksürük ve rinite neden olur. Kalıcı olmayıp, semptomlar iki gün içinde düzelmektedir. Uzun süreli vanadyum maruziyeti sonucu, halsizlik ve sindirim sistemi rahatsızlıkları ile beraber solunum zorluğu, hırıltı ve akut bronşit semptomları ortaya çıkabilir (72).

3.5.14. Alüminyum (Al)

Alüminyum doğada iyonik halde bulunan bir katyondur. Alüminyum bir çok şekilde karşımıza çıkmaktadır, kozmetikten gıdaya bir çok ürün alüminyum içermektedir. Ağız yoluyla alındığında sadece %0,3'ü emilir. Atılım yeri böbrek olduğu için böbrekleri sorunlu olan bireylerde alüminyum zehirlenmesi riski olabilmektedir. Zehirlenme semptomları arasında; denge ve hafıza kaybı başlıca görülür. Alüminyumun hedef aldığı ilk doku kemik dokudur. Osteomalazi ve adinamik kemik hastalıklarına neden olabilir. Ayrıca tiroid bezlerinin çalışmasını da etkileyerek kalsiyum homeostazını bozmaktadır (73).

3.5.15. Demir (Fe)

Demir yaşamsal faaliyetlerde önemi olan ve metabolik olaylarda yer alan esansiyel bir elementtir. Oksijenin taşınması, enerji taşınımı ve korunumu, DNA, RNA, protein sentezi gibi yapısal işlemlerde görev alması nedeniyle önem taşımaktadır. Enzimlerin aktivitesi için gereklidir. Demir metabolik faaliyetlerde daima iki oksidasyon durumu olan ferrik (Fe^{3+}) veya ferröz (Fe^{2+}) halinde görev yapar. Demirin redoks tepkimeleri hayati önem taşırken, bir yandan demir fazlalığı durumlarında serbest demir açığa çıkar ve bu da serbest oksijen radikallerinin oluşmasına neden olur. Serbest radikaller antioksidanlar tarafından etkisiz hale getirilirler, bunun olmaması durumunda hidroksil yapıları radikaller hücreye zarar verir. Bu nedenler serbest demir oluşumu azaltılmaya çalışılır. Transferrin aracılığıyla taşınır ve ferritinde depolanır (74).

Demir birikimi kontrol edilemediğinde, redoks reaksiyonlarına neden olan durumlar ortaya çıkabilir ve yağ asitleri, proteinler ve nükleik asitler gibi hücresel bileşiklerde çeşitli zararlara yol açabilir. Fenton reaksiyonu ise demir tarafından kataliz edilir ve süperoksit ile hidrojen peroksit gibi bileşiklerin serbest radikallere dönüşmesine neden olur. Bu serbest radikaller, hücre zarlarının peroksidasyonuna, membran lipidlerinin çapraz bağının bozulmasına ve hücrenin yaşlanıp ölmesine neden olabilir (75).

3.5.16. Potasyum (K)

Potasyum, katyondur ve hücre içi ortamda oldukça kritik görevleri vardır. İnsan vücudunda bulunan potasyumun büyük çoğunluğu (%98'i) hücrenin içindedir. Potasyumca zengin dokular iskelet kasları, karaciğer, eritrositler ve kemiklerdir. Metabolik faaliyetlerde hücre büyümesinde, hücre bölünmesinde, enzim fonksiyonlarının optimize edilmesinde, DNA sentezinde ve asit-baz dengesinde rol alır. Potasyumun ancak %2'sinin hücre dışında yani ekstraselüler alanda olmasına rağmen sinir ve kaslar üzerinde uyarıcı etkisi mevcuttur (76).

Fazla miktarda potasyum alımı böbrekler ve kalp üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir, bu da adale zayıflığı, kalp işlevinin bozulması ve ritim problemleri gibi rahatsızlıklara yol açabilir (75).

3.5.17. Magnezyum (Mg)

Magnezyum (Mg) ana hücre içi iki değerlikli katyondur ve bazal koşullar altında ince bağırsak alınan miktarın %30-50'sini emer. Normal serum Mg değeri her yaşta 1,7-2,3 mg/dl (0,75-0,95 mmol/l) arasında değişir. Serum Mg'unun %80'i glomerülde süzülse de, yalnızca %3'ü idrarla atılır. Değişmiş magnezyum dengesi diabetes mellitus, kronik böbrek yetmezliği, nefrolitiazis, osteoporoz, aplastik osteopati, kalp ve damar hastalıklarında görülebilir. Üç fizyopatolojik mekanizma Mg eksikliğine neden olabilir: azalmış bağırsak emilimi, artmış idrar kayıpları veya bu katyonun hücre içi kayması. İntravenöz veya oral Mg replasmanı ana tedavidir ve potasyum tutucu diüretikler de renal Mg tasarrufunu indükleyebilir. Böbrek Mg atılımı için çok büyük bir kapasiteye sahip olduğundan, hipermagnezemi genellikle böbrek yetmezliği ve aşırı Mg alımı durumunda ortaya çıkar. Mg'un vücuttan atılımı, klinik duruma bağlı olarak salin diürezi, furosemid veya diyaliz kullanılarak artırılabilir.

Normal magnezyum (Mg) vücut içeriği 22,6 g civarındadır ve bunun %50-60'ı kemikte bulunur. Magnezyum ana hücre içi iki değerlikli katyondur ve %99'u hücre içi alanda bulunur.

Yetişkinler için önerilen Mg diyet içeriği erkeklerde yaklaşık 420 mg/gün, kadınlarda ise 320 mg/gündür. Bununla birlikte, normal diyetle Mg alımı, nüfusun büyük bir kısmında bu tavsiyenin altında kalmaktadır.

Bazal koşullar altında ince bağırsak, alınan Mg'un %30-50'sini emer, ancak bu oran artan magnezyum alımı, yaşlanma ve kronik böbrek hastalığı ile azalır. Magnezyum emilim süreci kısmen aktif D vitamininin etkisi altındadır.

Magnezyum çeşitli enzimatik fonksiyonlar (özellikle karbonhidrat metabolizması ile ilgili olanlar), DNA transkripsiyonu ve replikasyonu, mNRA translasyonu ve biyoelektrik aktivitesi, iyonik pompalar ve kalsiyum kanalı fonksiyonu için gereklidir. Bu özellikleri nedeniyle Mg genellikle astım, preeklampsi ve koroner arteriyopati gibi klinik durumlarda terapötik bir ajan olarak kullanılır (77).

3.5.18. Civa (Hg)

"Hg" sembolü ile gösterilen civa elementinin ve atom numarası 80'dir. Periyodik cetvelin 12. grubunda yer alır ve yapısı gümüş renkte olan sıvı şeklindedir olduğundan "sıvı metal" olarak da adlandırılır. Kimyasal sembolü de bu özelliğinden gelmektedir.

Hg sembolü Yunanca "hydrargyrum" teriminden gelir ve "sulu gümüş" anlamına gelir. Cıva, sıvı halde bulunan tek metaldir. Brom da aynı şekilde sıvı halde bulunur; fakat brom, metal değildir. Cıva $-38,85^{\circ}\text{C}$ ($-37,93^{\circ}\text{F}$) donma ve $365,6^{\circ}\text{C}$ 'de ($690,1^{\circ}\text{F}$) kaynama noktalarına sahiptir. Yoğunluğu santimetre küp başına 13,59 gramdır. Cıvanın farklı iki fiziksel özelliği vardır: Birincisi, çok büyük yüzey gerilimine sahip olmasıdır. Diğeri ise çok iyi bir elektrik iletkeni olmasıdır. Bu özelliği sayesinde birçok elektrikli cihazda kullanılmaktadır. Cıva, orta derecede aktiftir. Havadaki oksijen ile çok hızlı tepkimeye girmez. Bazı asitlerle sıcakken reaksiyona girer, ancak çoğu soğuk asitle reaksiyona girmez (78).

Cıva (Hg), ticari ve tıbbi amaçlarla uzun yıllardır kullanılan bir elementtir. Ancak cıva toksisitesi, dünya genelinde yaygın bir sağlık sorunudur. Cıva zehirlenmesinin türü ve şiddeti, cıvanın formuna ve maruziyet yoluna bağlı olarak değişir, çünkü cıvanın farklı farmakokinetik özellikleri vardır. Bütün cıva çeşitleri zehir etkisine sebep olabilir. Önemli zehirlenmeler yaşandığında böbrekler, solunum sistemi, immün sistem ve nörolojik sistem, ağız, dişler, dış etleri ile deri zarar görebilir. Zehirlenmenin tanısı, hastanın öyküsü, klinik bulguları ve laboratuvar test sonuçlarına dayanarak konur (79).

Buhar halinde ve metal olan cıvanın yaşama tehdidi oluşturan miktarı 10 mg/m^3 olarak belirlenmiştir. En tehlikeli inorganik cıva bileşiklerinden biri cıva klorürdür. Oral şekilde tüketildiğinde 0,5-2 gramı öldürücü olabilir. Organik olarak bilinen cıvan çeşidinin ise hayati dozu ise $10\text{-}60 \text{ mg/kg}$ 'dir. Düzenli şekilde günde 10 mikrogram/kg tüketildiğinde ise sinirsel sistem ve üreme sistemi üzerinde toksik etkilere neden olur (80).

3.5.19. Sodyum (Na)

Sodyum, alkali metal grubuna dahildir. Atom numarası 11 dir ve periyodik tabloda "Na" ile gösterilir. Erime noktası $97,5^{\circ}\text{C}$ derecedir. Doğadaki bir çok bileşikte bulunur. Su ile reaksiyon verme özelliği olan ve oksitlenme eğilimi yüksek olan sodyumun havayla temasının engellenmesi gerekmektedir Tuzu oluşturan en önemli elementtir. Parlak ve beyaz renklidir. Yumuşak yapıda bir elementtir. Sodyum, insan sağlığı için önemli bir mineraldir. Vücutta dengeli bir şekilde bulunması gereken bu elementin eksikliği veya fazlalığı, patolojik değişikliklere neden olabilir. Sodyum eksikliği

durumunda hiponatremi, fazlalığı durumunda ise hipernatremi adı verilen durumlar ortaya çıkar (81).

3.5.20.Gümüş (Ag)

Gümüş, periyodik tablodaki simgesi "Ag" olan beyaz, parlak ve değerli bir metalik elementtir. Gümüş, yüzyıllardır çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır, özellikle takı yapımında, süs eşyalarında ve para madeni olarak kullanılmıştır. Ayrıca elektrik iletkenliği yüksek olduğu için elektronik ve elektrik endüstrisinde de önemli bir rol oynamaktadır. Gümüşün antimikrobiyal özellikleri nedeniyle de tıbbi alanda da kullanılmaktadır. Gümüş, erimesi 961,9 °C ve kaynaması 1950 °C’de gerçekleşen bir metaldir. Atom numarası 47dir. Atom ağırlığı 107,87 gramdır. Bileşiklerinde çoğunlukla +1 değerliklidir (82).

Çözünür gümüş tuzları, özellikle AgNO₃ (gümüş nitrat), 2 grama kadar olan konsantrasyonlarda ölümcül sonuçlara yol açabilir. Gümüş bileşikleri vücutta yavaşça emilir ve bu nedenle mavimsi veya siyahımsı cilt pigmentasyonuna neden olabilir. Göze temas halinde ciddi kornea hasarına yol açabilir. Ciltte tahrişe sebep olabilir ve tekrarlayan uzun süreli temas alerjik dermatite neden olabilir. Yüksek konsantrasyonlarda buharlara maruz kalma baş dönmesi, solunum zorluğu, baş ağrısı veya solunum yollarında tahrişe sebep olabilir. Son derece yüksek konsantrasyonlar uyuşukluk, şaşkınlık, kafa karışıklığı, bilinç kaybı, koma veya ölümle sonuçlanabilir (83).

3.6. Element Tayin Yöntemleri

Bir ürün ya da bileşikteki elementler farklı yöntemlerle bağımsız olarak analiz edilebilir. Analiz yöntemleri, analiz edilecek ürün çeşitine, yöntemin ve elementin hassasiyetine, miktarına, ölçülebilirliği sağlayan makinalara göre değişmektedir. Yöntemler; spektroskopik, kromatografik, elektrokimyasal prensiplere dayanarak yapılabilir.

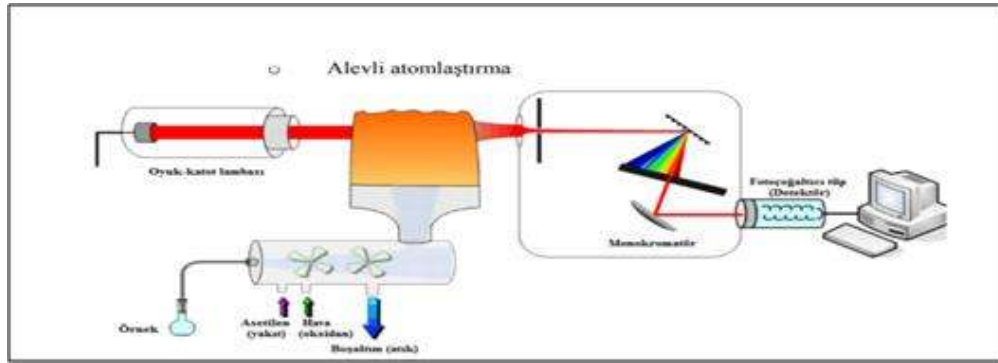
3.6.1. Spektroskopik yöntemler

Işığın dalga boyunun, bir nesnenin ışığı yansıtmasının veya transmisyonunun ölçülmesinde kullanılmasına spektrofotometri denir. Spektrofotometri 200-800 nm

dalga boyu arasını kapsar. 200-400 nm arası genellikle UV bölgesi ve 400-800 nm arası genellikle görünür alan olarak adlandırılır. Spektrofotometrelerde dalga boyuna karşılık gelen absorbans değerinin çizildiği grafiklere spektrum adı verilmektedir. Miktar tayini yapılırken, miktarı önceden bilinen çözeltiler ile standart eğrisi (kalibrasyon eğrisi) elde edilmelidir. Örneklerdeki aranan maddenin absorbans değeri ile standart eğrisinin absorbans ve konsantrasyon değerleri okunarak, karşılaştırılır. Sonuçlar grafiğe dökülerek standart eğri referans alınarak doğru elde edilir.

3.6.2. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, elementlerin konsantrasyonlarını tespit eden elemental analiz yöntemidir. 1950'li yıllardan bu yana geliştirilmekte olan bir yöntemdir. Çalışma prensibi; elektron seviyesi temel düzeyde olan atomların üzerine gönderilen spesifik dalga boyundaki ışıkla uyarılmasına dayanır. Atomlar gönderilen ışığı absorbe eder ve yüksek enerji seviyelerine geçiş yapar. Bu geçişin yoğunluğu zemin seviyesindeki atomların orijinal konsantrasyonu ile orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin genel bileşenleri arasında ışın kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve sonuçların gösterildiği bir gösterge bulunur.



Şekil 3: Alevli AAS cihazının akış şeması (101)

Biyolojik, jeolojik, çevresel ve klinik örneklerde metal analizleri için kullanılmaktadır. Alınan numunelerdeki metalleri ppm ve ppb düzeyinde ölçebilir. Alevli AAS ve Grafit Fırın AAS en sık kullanılan teknikleri olmasına karşın, bazı özel metaller için (cıva) kullanılan özel teknikleri de bulunmaktadır (Soğuk Buhar AAS).

3.6.3. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri

Işık Kaynağı: En çok tercih edilen ışık kaynakları oyuk katot lambaları ve elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Analizi yapılan elementler çok dar aralıklı dalga boyu ile absorpsiyon yaptmaları nedeniyle absorpsiyon kanalından daha dar emisyon kanalı veren bir çizgisel veri kullanılarak analizler daha doğru ve pratik şekilde gerçekleştirilir.

Atomlaştırıcı: Elementin iyonlardan ve moleküllerden ölçümü yapılırken elemente ait atom buharlarının meydana gelmesi atomlaştırmadır. Çözeltide bunu sağlamak için aleve püskürtülmelidir. Atomlaştırıcının temel görevi, numunedeki molekül veya iyonlardan temel durumdaki element atomlarını meydana getirmektir.

Monokromatör: Monokromatörlerin görevi, detektöre gidecek ışığı spektral hatlarına ayırmak ve rezonans hattınıyalıtmaktır. Analiz için 0.2 nm'yi ayırabilen monokromatörler yeterlidir.

Detektör: Monokromatörden yansıyan ışın, foton emisyonunun meydana geldiği hedefe çarpar. Bu etkileşim sonucunda elektronlar katottan ayrılıp anoda geçer. Detektör, bu elektronları toplayan anot ve foton emisyonunu gerçekleştiren tabaka olan dinota sahiptir. Uygulanan voltaj kullanılarak işlemin verimliliği kontrol edilir.

Plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi: Plazma, katyon ve elektronlardan meydana gelir ve elektrik akımını iletme özelliğine sahip ortamdır. Plazmadaki yaklaşık pozitif yüklerin toplamı toplam negatif yüklerin miktarına eşittir. Plazmadaki katyonların içeriğini benzer olmayan katyonlar oluşturur. Örnekleme gerekirse, argon plazmasında argon katyonlarının yanısıra elektronlar ve analizi yapılan maddeden gelen katyonlar da bulunur. Analiz edilen maddeden gelen katyonlar, argon katyonları ve elektronlardan azdır. Argon iyonları meydana geldikten sonra plazma halinin devamı için daha fazla iyonlaşma ile sıcaklık oluşturması için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahip hale gelir.

Üç tip yüksek sıcaklık plazması vardır. Bunlar:

1) Endüktif eşleşmiş plazma (ICP): Argon akımına güçlü bir radyofrekansı uygulanır. Bukaynak, hassasiyet ve girişimsizlik açısından en üstün tekniktir.

2) Doğru akım plazması (DCP): Bir argon gazı akımı içine daldırılmış elektrotlar arasında çok yüksek amperlik bir akım geçirilebilen bir DC elektrik kaynağıdır. Basit ve daha ucuz olan kaynaktır.

3) Mikrodalga plazma (MIP): Argon akımına güçlü bir mikrodalga frekansı uygulanır (84-88).

3.6.4. Kromatografik yöntemler

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, sabit ve hareketli faz adı verilen iki farklı faz arasında ayrıştırılarak saflaştırıldığı bir yöntemdir. Çalışma prensibi; analizi yapılacak malzemelerin hareketli faz aracılığıyla, sabit faz üstünde, değişik süratlerle hareket etmesi ile bileşenlerine ayrılması esasına dayanır. Sabit faz katı ve sıvı, hareketli faz sıvı ve gaz olabilir. Ayrımı istenen karışım hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilir. Karışımın içindeki bileşikler farklı zaman süreçlerinde ayrışırlar, böylece maddeleri ayrı ayrı elde etmek mümkün hale gelir. Hareketli faz, her zaman bir “sıvı” veya “gazdan” meydana gelir. Durağan faz ise her zaman bir “katı” ya da bir katı destekçi üstüne emdirilmiş bir sıvı katmanından” oluşur. Kromatografi bir çok sınıfa ayrılrsa da; temelde adsorbsiyon (yüzeyde tutma) ve partisyon (dağılma) parametrelerine göre sınıflandırılır.

Adsorbsiyon kromatografisi: Bileşikleri oluşturan elementlerin sabit faz yüzeyinde iken değişik derecelerde adsorbe olmasıyla ayırım işlemi gerçekleşir. Kromatografide, sabit faz her zaman katı bir yapıda bulunurken, hareketli faz ise sıvı veya gaz şeklinde olabilir. Katı olan sıvı fazda alümina (Al_2O_3), silikajel (SiO_2), talk gibi maddeler kullanılırken, hareketli fazda organik çözücüler (alkol, aseton, kloroform) kullanılabilir. Bu fazlarda hangi maddelerin kullanılacağı ayrıştırılacak maddenin polaritesine bağlı olarak seçilir. Polar maddeler için polar çözücüler apolar maddeler için apolar çözücüler kullanılır. Ayrışma işleminde yavaş ve az sürüklenen

maddeler daha çok adsorbe olan maddelerdir, bunun tam tersi hızlı sürüklenen maddeler ise az adsorblananlardır.

Dağılım (partisyon) kromatografisi: Karışımda bulunan maddelerin, çözünürlük özelliklerine göre dağılması prensibine dayanan bir kromatografi tekniğidir. Ayrıştırılacak maddenin çözünürlüğüne göre; madde sabit ve hareketli faz arasında dağılım gösterir. Bu kromatografi tekniğinde sabit sıvı faz yüksek yüzey alanlı gözenekli bir katı destek maddesine emdirilmiştir. Hareketli faz ise sıvı veya gazdır. Çözünürlük farkına bağlı olarak bileşikler sistemden farklı zamanlarda ayrılır. Sabit fazda daha fazla kalan bileşikler sistemden daha geç çıkarlar.

3.7. Kağıt Kromatografisi

Kromatografi yöntemleri içinde en yaygın ve pratik olanıdır. Özel süzgeç kağıtlarına gereksinim vardır. İngiliz Whatman, Alman Schleicher ve Schull gibi süzgeç kağıtları kullanılır. Bu özel süzgeç kağıtları sabit fazın yerini tutar. Bu tip kağıtlar suyun adsorbsiyonunu çok kolay ve güçlü şekilde yapabildiği için sabit sıvı faz rolünü oynar. Süzgeç kağıtlarının içerdiği su ile kağıt üzerinde hareket eden çözücünün arasındaki dağılma farkı ayrışmayı sağlar. Ayrıştırılacak madde çözelti halinde olmalı veya uygun çözücüde çözülebilir nitelikte olmalıdır. Analiz örneklerinden çok küçük maddeler halinde alınıp, özel süzgeç kağıtlarına damlacık şeklinde konur. Hareketli fazın ilerleyeceği sınır işaretlenir. Kağıt çözücüyü emer ve çözücü kağıt üzerinde ilerlerken lekenin içerdiği farklı bileşikler farklı yerlere kadar taşır. Bileşik içindeki farklı maddeler farklı noktalara ilerler. Her maddenin hareketli faz ile sürüklenmeleri farklıdır. Böylece her madde için uygulanan koşullar belirtilerek karakteristik değerler verilebilir.

3.8. İnce Tabaka Kromatografisi

Kağıt kromatografisine benzer özellikler gösterir. Prensibi adsorbsiyona dayanır. Sabit faz olarak silikajel (SiO_2), alüminyumoksit (Al_2O_3), toz selüloz gibi maddeler tercih edilir. Levhalar ise özel olarak hazırlanan cam, alüminyum veya plastik malzemelerden oluşabilir. Kullanılacak olan levha tabakaların kalınlığı yapılacak analizin cinsine göre değişir. Genelde 0.25-2mm arasındaki ölçüler tercih edilir. İnce

tabaka kromatografisinde işlemler aşağıdan yukarıya doğru yapılır. İşlemden önce tank atmosferi çözücü buharıyla doyurulmuş olmalıdır. Ayrılan maddelerin lekelerinin belirlenmesi ve kullanılan reaktifler kağıt kromatografisinde olduğu gibidir.

3.9. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisinde; silikajel (SiO_2), selüloz, alümina (Al_2O_3), zeolit, kalsiyum karbonat (CaCO_3) gibi aktif yüzeyli maddeler sabit faz olarak kullanılırken, organik çözücüler hareketli faz olarak görev yapar. Ayrıştırılacak bileşik, uygun bir çözücü içinde çözülerek katı bir sabit faz içine doldurulmuş olan kolonun içinden geçirilir. Sabit faz, kolon içindeki bileşenleri adsorbe eder. Daha sonra ayrılacak karışımın çözüldüğü çözücü veya farklı polariteye sahip çözücüler veya çözücü karışımları kolonun içinden geçirilerek bileşenler ayrı ayrı elde edilir. Çözücü buharlaştırılarak saf madde elde edilir.

3.10. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, kromatografi yöntemleri arasında en hızlı sonuç verenidir. İki farklı çeşiti vardır;

Gaz-katı kromatografisi: Sabit faz olarak, yarıçapı küçük ve uzun bir kolon içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli dolgu maddeleri (silikajel, alümina vb.) kullanılır. Hareketli faz olarak ise bu dolgu maddelerinin arasından kolaylıkla geçebilen gazlar kullanılır. Genellikle azot veya helyum gazları taşıyıcı gaz olarak tercih edilir.

Gaz-sıvı kromatografisi: Gaz-Sıvı Kromatografisi, sabit faz olarak geniş yüzeyli dolgu maddelerine emdirilmiş bir sıvı (yüksek mol kütleli polimerler gibi) kullanırken, hareketli faz olarak gaz kullanır. Bu yöntemde, sabit fazın yüzeyine emdirilen sıvı, analitlerle etkileşerek ayrışmayı sağlar. Hareketli faz olarak kullanılan gaz, analitlerin sabit faz üzerinde hareket etmelerini sağlar ve analitlerin ayrışmasını kolaylaştırır. Gaz-Sıvı Kromatografisi, analitlerin polarite, buharlaşma özellikleri ve sabit fazın seçimi gibi faktörlere bağlı olarak kullanılır.

3.11. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

Terimsel olarak daha çok İngilizce adıyla kullanılır. HPLC (High Performance Liquid chromatography) olarak isimlendirilir. Çalışma şekli gaz-sıvı kromatografisine

benzer olan yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), hareketli faz olarak sıvı kullanır. HPLC 'de çeşitli kolonlar kullanılarak dört farklı teknik ile analiz yapılabılır.

Bunlar:

1- Jel Geçirgenlik Kromatografisi

2 -İyon Değiştirme Kromatografisi

3- Dağılma Kromatografisi

4- Adsorbsiyon Kromatografisi

İyon değiştirme kromatografisi: Bu yöntemde sabit faz reçinelerden oluşur, hareketli faz ise tampon sıvılardır. Reçine kullanılmasının amacı; anyon ve katyon değişimine izin vermesini sağlamaktır. En çok kullanılan reçine türü içerisindeki Na^+ iyonundan dolayı zeolit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) olup katyon değiştirmede kullanılır.

Jel geçirgenlik (moleküler eleme) kromatografisi: Sabit fazdaki reçinede gözenekli, büyük molekül ağırlıklı polimerler kullanılır. Küçük moleküller kolonlardan daha yavaş geçerek kolonu geç terk ederler, gözeneklere girmeyen büyük moleküller kolonu daha hızlı şekilde geçerek terk eder. Ayırma prensibi molekülün büyüklüğüne göre değişir (89).

3.12. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimya elektrik akımı yardımıyla gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonlardır. Meydana gelen ana olay, redoks tepkimesidir. Elektrik üretimi veya akım sonucu reaksiyon olur. Redoks reaksiyonları iki reaksiyondan meydana gelir; indirgenme ve yükseltgenme yarı reaksiyonu. Elektro-kimyasal reaksiyonlarda meydana gelen elektrik tüketimi sayesinde kimyasal reaksiyonlara ilişkin bilgiler dolaylı yoldan ölçülmüş olur. Elektrokimyasal yöntemler, maddelerin elde edilmesinde, saflaştırılmasında kullanılmaktadır (90). Elektrik akımı yardımıyla elektrolitin uğradığı ayrışmaya elektroliz denir. Elektroliz olayı, elektrik akımının elektrolit içinde iletilmesiyle meydana gelir. Kimyada, inorganik iyonları, aminoasitleri, peptidleri ve büyük protein moleküllerini ayırmada elektroforez yöntemine başvurulur. Elektroforez tekniğinde prensip, moleküllerin farklı elektroforetik hareketliliklerine dayanır. Yöntem düşük derişimlerde çalışmaya izin veren bir ayırma yöntemidir (91).

Ağır metallerle kirlenmiş toprakta yapılan bir çalışmada, üç deney düzeneği kurulmuştur. Na₂EDTA ile kıyaslandığında (NH₄)₂EDTA kumlu topraklardan %60 oranla daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakt etmişlerdir. (NH₄)₂EDTA ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile peşpeşe yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan son yıkamanın toplam Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir. Yıkama solüsyonu ve deiyonize suyu 2:5 toprak: sıvı oranında karıştırmışlardır. Eşit miktarlarda EDTA kullanılan 1:5 toprak: sıvı oranları için hedeflenen Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonunun arttığını belirlemişlerdir (92).

3.13. İndüktif-Eşleşmiş-Plazma-Kütle-Spektrometresi (ICP-MS) Nedir?

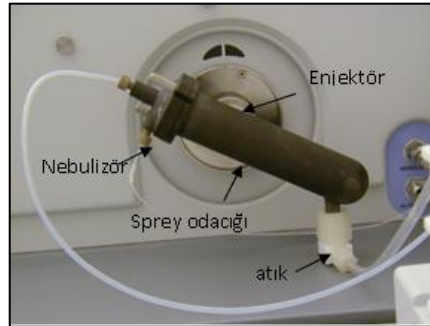
ICP-MS yöntemi, element ve metallerin tayininde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde periyodik tablodaki çoğu elementin kütle spektrumu üzerinden analizi yapılabilir. Hassasiyeti yüksek bir yöntemdir ve konsantrasyon ölçümünü ppt düzeyinde yapabilir (93, 94). Kütle spektrometre sistemi; iyonlaştırıcı kaynağa sahip kütle spektrosu ve dedektör kısmından meydana gelir. İyonizasyon kaynağı olarak argon plazması ve ICP kaynağında oluşturulan analit iyonlarını ayıracak ve ölçecek bir kütle spektrometresi kullanır. Örnek çözelti içinde aerosol oluşturacak nebülizöre pompalanır. Örnek aerosolü atomize ve iyonize olacağı ICP içerisinde geçer. Örnek iyonları plazmadaki atmosferik basınçtan, bir pompa sistemi yardımıyla, bir vakum odası içerisinde bulunan kütle spektrometresine taşınır. İyonlar bu arayüzde örnekleme konisi ve ön filtreleme konisi olarak bilinen iki delikten geçerek, lens sistemi sayesinde kuadropol kütle analizöre odaklanırlar. Analizör iyonları, bir elektron çoğaltıcı deteksiyon sisteminden geçtikten sonra kütle/yük oranlarına göre göre ayırır. Her elemental izotop, farklı bir kütlede, örneğin içerisinde ilk bulunduğu miktarla doğru orantılı şiddette bir pik oluşturur; böylece örnek içerisindeki element derişimleri ölçülebilir (93, 95).

ICP-MS'nin çalışma prensibi; örneklerin ölçümü m/z (kütle/yük) değeri mantığına dayanarak hesaplanır. Sistem oluşan pozitif yüklü tek iyonların ölçümüne izin verir. Çift yüklü iyonlar, meydana gelmesi oldukça zor olduğu ve sistemde ekstra girişim gerektirdiği için farklı bir yöntemle ölçülmesi gerekebilir. Çift yüklü iyonlarının oluşumu radyo frekansı güç miktarının azaltılması ile önlenir (96).

Cihazın iyonlaştırıcı kaynağına enjektör yardımı ile sıvı örnek gönderilir. Bu kaynaktaki ortam sıcaklığı genellikle 8000-10000 Kelvin arasında olabilmektedir. Bu kadar yüksek sıcaklıklar örneklerin atomlarına ayrılmasını sağlar. Atomların tek yüklü pozitif hale dönüşmesi için son yörüngelerinden elektron kopması gerekir ve bu işlem burada gerçekleşir. Pozitif yüklenen atomlar bir kütle filtresi vasıtasıyla farklı kütle/yük miktarına göre birbirinde ayrıştırılıp dedektör bölümüne gönderilir. Dedektöre gelen bu iyonlar; analiz programı yardımıyla sayılarak, birim zamanda ne kadar sinyal geçtiği hakkında bilgi verir (97).

3.14. ICP-MS Sisteminin Kısımları

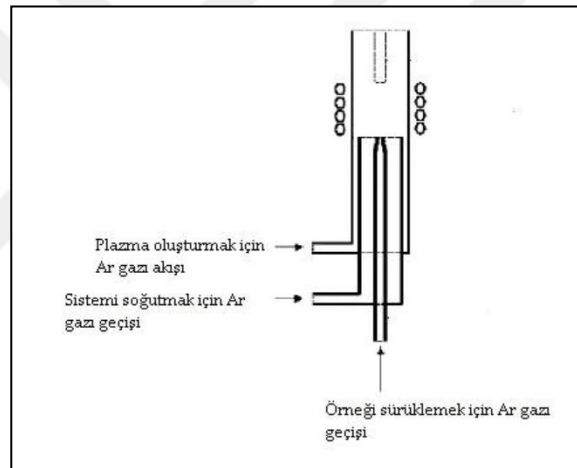
Örnek giriş sistemi; ICP-MS yönteminin çoğunda örneklerin girişi sıvı olarak yapılır. Sistem katı örneklerle de çalışmaya izin verir ancak öncesinde lazerle aşındırma işlemine tabii tutulmalıdır. Örnek saf bir yapıda olmalıdır ancak bu işlem oldukça maliyetlidir. Nicel analizlerde her bir matrikse uygun standardın da olması gerekir tüm bu ekstra maliyetlerden dolayı bu yöntem tercih edilmez. Katı maddelerin analizinde çözündürme işlemi yapıldığından, her bir matriks için birbirinden farklı asitler kullanılır. Analizi yapılacak örnek bu çözünme işlemlerinde içinde partikül kalmayacak ve berrak olacak şekilde çözündürülmelidir. Tam çözünmeyen örnekler hatalı sonuçlar verir, o yüzden bu nokta oldukça kritiktir. Hassasiyeti arttırmak için, örnekler süzülerek ve daha sonra filtrelenerek cihaza verilmelidir. Sıvı haldeki örnekler ileri hareketli pompa yardımı ile cihaza aktarılır.



Şekil 4: ICP-MS örnek giriş sistemi (102)

Plazma (atomlaştırıcı, ICP torch); Sıvı şekilde sisteme gönderilen örneklerin pozitif (+) yüklü atomlar haline gelmesini sağlayan bölümdür. İç içe geçmiş olan kuartz yapılı tüplerden oluşan ve 'torch' olarak isimlendirilen bu kısımdan yüksek

derece saflıktaki argon gazı geçer. Bu yapının üst tarafında helezonik bir şekilde yerleşmiş bakır maddeli helezonik bir sarmal bulunur ve doğrudan radyo frekansı enerji kaynağına bağlıdır. Radyo frekansı enerji kaynağındaki bobin sayesinde 1000 ile 1500 watt civarı enerji sağlanır. Burdaki amaç, bu sistemin üst tarafında manyetik ve elektriksel ortam oluşturmaktır. Argon gazının etrafında yakılan kıvılcım ile elektron argon gazından uzaklaştırılır. Manyetik ortam sayesinde uzaklaştırılan elektronların hızı artırılır. Hızlanan bu elektronlara bakır yapılı sarmal yapı sayesinde bir güç iletimi olur. Bu olaya indüktif eşlenmiş plazma denir. Oluşan yüksek enerjili atomlar sayesinde bu elektronlar argon atomlarına çarparak daha fazla elektron çekerler. Çarpışmalı olan argon iyonizasyonu zincir reaksiyonu oluşturarak devam eder ve böylece plazma şekli oluşur. Bu olaya ICP boşalımını denir (97).

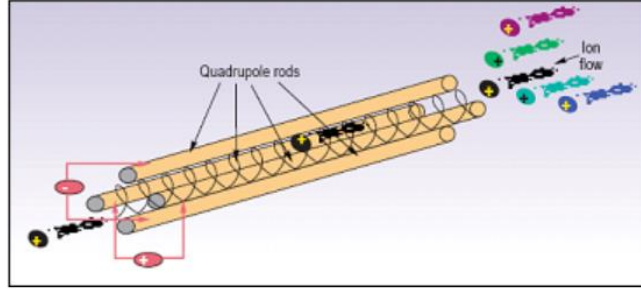


Şekil 5: ICP-MS plazmayı oluşturan sistemin bileşenleri

İyon değiştirici; Pozitif iyonlar 90° çevrilerek sisteme girişi sağlanır. Böylece istenmeyen diğer iyonlar alan dışına atılır. Ayırıştırılacak izotopların ağırlıklarına göre farklı uygulanan elektiksel güç sonucu sisteme alınırlar. Sistemin bu işlemleri yapan kısmına iyon değiştirici denir. Sistemden verilen elektiksel güç, elementlerin kütlesine göre değişkendir. Küçük elementler daha düşük elektiksel güce gereksinim duyarken, büyük elementler için daha fazla enerji gerekir. Yöntemin bu aşaması optimizasyon gerektirir (98).

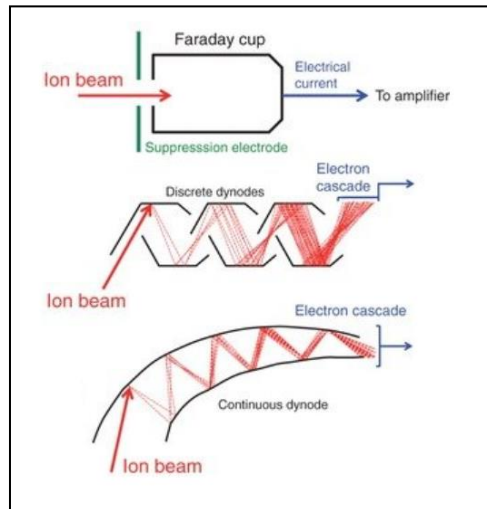
Kütle filtresi; silindirik yapıda 4 adet çubuktan oluşur. Kütle filtresinde iyonların kontrollü bir şekilde ilerlemesi için çubukların boşluğuna doğru akım ve radyo

frekansı enerjisi verilir. Kütle filtresi detekte edilmesi gereken izotopların sisteme geçmesinde kullanılır. Bu şekilde spesifite sağlanır. Filtreler altın kaplı seramik yapıli çubuklardan oluşur. Altının iyi bir iletken olması ısı verimliliğinin korunmasını sağlar. Bu aşamadaki kritik nokta, doğru ve güvenilir ölçüm için sistemdeki sıcaklığın stabil olmasıdır (97).



Şekil 6: ICP-MS sisteminde kütle filtresi

Dedektör; genellikle ETP yani Elecron Transfer Photomultiplier tipi dedektör içeren sistemler yaygındır. Buraya ulaşan iyonlar dedektörde bulunan aktif yüzeylere (dinodlara) çarparak etkileşir. Ölçümlenebilecek kadar biriken sinyaller bir saniyede geçen iyon sayısı baz alınarak hesap edilir. Detektörün hassasiyeti düşük konsantrasyonlar için pulse modunda ve yüksek konsantrasyonlar için analog modunda ayarlanabilir. İki modun aynı anda kullanılması için dual modda kullanılmalıdır (99).



Şekil 7: ICP-MS sisteminde bulunan dektektörler

Bilgi işleme ve sistem kontrolörü (data handling and system control); Her aşamayı kontrol eder, ölçüm ve değerlendirme işlemleri dahil cihazın kontrolünü sağlar. ICP-MS cihazı bilgileri dört farklı seçenekten biri şeklinde verebilir: yarı niceliksel analiz, niceliksel analiz, izotop dilüsyon analizi ve izotop oranı analizi.



4. GEREÇ ve YÖNTEM

4.1. Kullanılan Cihazlar

Örneklerdeki ağır metal analizi için Agilent 7700X ICP-MS cihazı ve analiz öncesi aşamalarda Uni Bloc ATV224 hassas terazi, Elektro-mag M6040p model etüv, PTFE tüplere sahip (vessels) Milestone Start D marka mikrodalga fırın, OHAUS ST10 Cep Tipi pH metre, Arium 611UV Ultra Saf Su Sistemi kullanıldı. ICP-MS cihazı için çalışma şartları Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1: Numunelerin analizi için optimum ICP-MS çalışma koşulları

Instrument parameter	Condition
RF power	1550 W
RF frequency	27.12 MHz
RF Matching	1.80 V
Carrier gas (inner)	1.1 L/ min
Makeup Gas	0.9 L/min
Plasma gas	Ar X50S 5,0
Plasma gas flow (Ar)	15 L/min
Nebulizer pump	0.1 rps
Sample intake	0.5 mL/min
Spray Chamber Temperature	2 °C
Resolutionm/z	244 amu
Back ground	<5 cps (9 amu)
Short-term stability	<3% RSD
Long-term stability	<4% RSD/2 h
Isotopes measured	⁷⁵ As, ¹¹¹ Cd, ²⁰¹ Hg, ²⁰⁸ Pb.

Asit ile Mars X Press marka mikrodalga fırında Tablo.3.’de gösterilen programda yakılarak eriyik hale getirilen ve analize hazırlanan örneklerin metal düzeyleri; Agilent marka 7700x model, İndüktif Eşleşmiş Plazmalı Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) cihazı ile belirlenmiştir. Tablo 3’de elementler için kullanılan cihaz modu, internal standart ve integration time değerleri verilmiştir. İnternal standart olarak Li, Sc, Ge, Bi kullanılmıştır.

Tablo 2: Mikrodalga fırına ait numune yakma programı

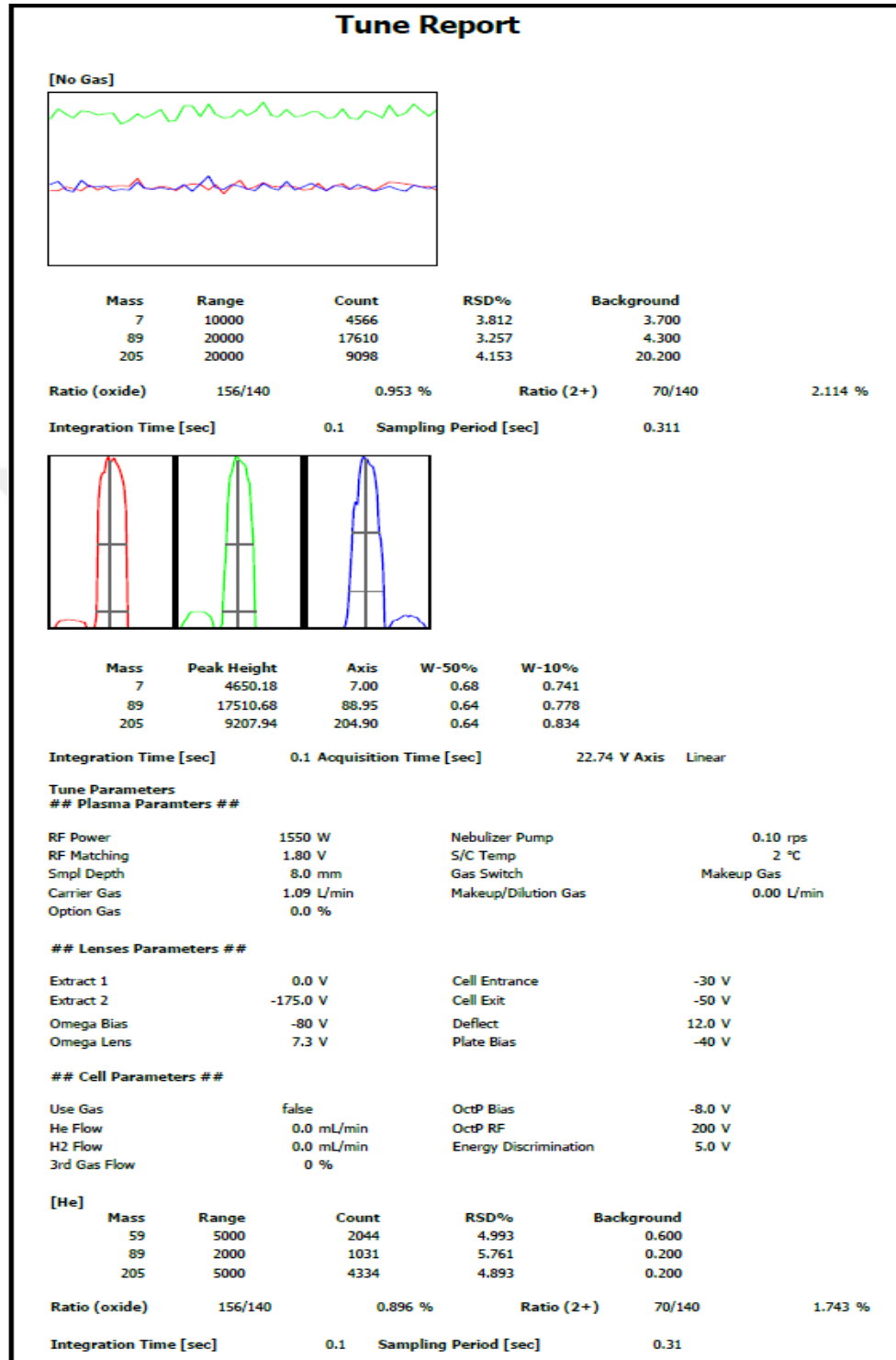
Max. Güç (Watt)	Güç (%)	Zaman (dak.)	Basınç (psi)	Sıcaklık (°C)	Bekleme (dak.)
600	100	10:00	350	200	10:00

Kalibrasyon için kullanılan 6 standart çözelti (10×10^{-5} g/dm³, 5×10^{-5} g/dm³, $2,5 \times 10^{-5}$ g/dm³, 1×10^{-5} g/dm³, $0,5 \times 10^{-5}$ g/dm³ ve $0,1 \times 10^{-5}$ g/dm³) için 3 kez tekrar edilen ölçümler yapıldı. Örnekler için de 3 tekrarlı ölçüm yapıldı. Kalibrasyon 50 örnekte bir tekrarlandı. Cihazda Argon gazı; yürütücü gaz olarak, plazmanın yakılması ve soğutucu gaz olarak kullanıldı. Üretici firma Agilent Technology tavsiye ettiği üzere He gazı ile interferans gidermeye gerek olmadığı için No Gas modunda çalışıldı (Tablo 3). Analiz öncesi cihaza tune çözeltisi verilerek cihaz ayarları yapıldı.

Tablo 3: Elementlere göre cihaz modları ve internal standartlar (93)

Element	Mass	Confirmation Mass ¹	Mode	Internal Standard ²	Approx. Integration Time (sec./Point)
* Be	9		No gas	⁶ Li	0.3
B	11		No gas	⁶ Li	0.1
Na	23		He	⁴⁵ Sc	0.05
Mg	24		He	⁴⁵ Sc	0.05
Al	27		He	⁴⁵ Sc	0.3
P	31		No Gas	⁶ Li (⁷² Ge, ⁴⁵ Sc) ³	0.1
K	39		He	9 or 71	0.05
Ca	44	43	He	9 or 71	0.1
* V	51		He	⁴⁵ Sc	0.5
* Cr	52	53	He	⁴⁵ Sc	1
* Mn	55		He	⁴⁵ Sc	0.1
Fe	56	57	He	⁴⁵ Sc	0.1
* Co	59		He	⁴⁵ Sc	0.1
* Ni	60		He	⁴⁵ Sc	1
* Cu	63	65	He	⁴⁵ Sc	0.1
Zn	66	64	He	⁷² Ge	0.1
* As	75		He	⁷² Ge	1
* Se	78		He or (H ₂) ⁴	⁷² Ge	5
Br	79		No Gas	⁷² Ge	0.1
Mo	95	98	He	¹⁰³ Rh	0.1
* Ag	107	109	No Gas	¹¹⁵ In	0.1
* Cd	111	114	No Gas	¹¹⁵ In, (²⁰⁹ Bi)	1
Sn	118		No Gas	¹⁰³ Rh (¹¹⁵ In, ²⁰⁹ Bi)	0.1
Sb	121		No Gas	¹¹⁵ In, (²⁰⁹ Bi)	0.1
I	127		No Gas	¹⁰³ Rh (¹¹⁵ In, ²⁰⁹ Bi)	0.1
Ba	137	135	No Gas	¹¹⁵ In, (²⁰⁹ Bi)	0.1
* Hg	201	202	No Gas	²⁰⁹ Bi	1
* Tl	205		No Gas	¹⁷⁵ Lu, (²⁰⁹ Bi)	0.1
* Pb	208		No Gas	¹⁷⁵ Lu, (²⁰⁹ Bi)	0.1
Th	232		No Gas	¹⁷⁵ Lu, (²⁰⁹ Bi)	0.1
U	238		No Gas	¹⁷⁵ Lu, (²⁰⁹ Bi)	1

Tablo 4: ICP-MS cihaz çalışma koşul raporu



4.2. Çalışmalarda Kullanılan Çözücüler, Kimyasallar ve Çözeltiler

Tüm çalışma boyunca Al, Ca, Fe, Mg, Cd, Mn, Se, Tl, V, As, Co, Na, Hg, Ag, Be, Ni, Pb ve Cu çözeltileri, çözünürleştirme (yakma) işlemlerinde analitik saflıkta nitrik

asit (Merck, Almanya) ve hidrojen peroksit (Merck, Almanya) ve 18,2 MΩ deiyonize saf su kullanıldı. Çalışılan tüm çözeltiler Merck'den teslim alındı.

4.3. Standartların Hazırlanması

Örneklerde aranacak olan metaller iki gruba ayrıldı. Amaç daha hassas çalışılmasıydı. 1.Grup olarak Cd, Mn, Se, Tl, V, As, Co, Hg, Ag, Be, Ni, Pb ve Cu ve 2.grup olarak Fe, Al, Na, K, Mg, Ca belirlendi. 1.grup metaller için 5,10,25,50,100 ppb 2. grup metaller için ise 100,250,500,1000 ppb stok çözeltiler hazırlandı. Sonrasında stok çözeltiler 0-100 µg/L derişim aralığında seyreltildi.

Yöntemin doğruluğu ve kesinliği sertifikalı standart referans madde (SRM) 1515 Elma Yaprağı (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA) kullanılarak değerlendirildi.

4.4. Saç Kozmetik Örneklerinin Hazırlanması

Farklı market ve kuaförlerden alınan farklı markalara ait 7adet saç boyası, 7 adet kına, 7 adet sabun, 14 adet şampuan ve 5 adet saç kremiağırlıkları 0,25 gr olacak şekilde tartıldı. Yakma işlemini gerçekleştirecek mikrodalga fırının tüplerine yerleştirildi. Her numune üzerine 3 mL HNO₃: 1 mL H₂O₂ ekleyerek çözünürleştirme işlemini gerçekleştirildi. Çözünmüş örnekler PTFE tüplerden alınarak saf suyla 10 mL'ye tamamlanarak analize hazır hale getirildi.

Numune çeşitlerinin kodları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5: Numune çeşitlerinin kodları (*Çalışma kolaylığı sağlamak amacıyla numunelere kodlar verilerek cihaza girildi)

SAÇ BOYASI NUMUNELERİ	KİNA NUMUNELERİ	SABUN NUMUNELERİ	ŞAMPUAN NUMUNELERİ	SAÇ KREMİ NUMUNELERİ
3P9	1P4	1P1	2P5	4P6
3P10	1P5	1P2	2P6	4P7
4P1	1P6	1P3	2P7	4P8
4P2	1P7	2P1	2P8	4P9
4P3	1P8	2P2	2P9	4P10
4P4	1P9	2P3	2P10	
4P5	1P10	2P4	3P1	
			3P2	
			3P3	
			3P4	
			3P5	
			3P6	
			3P7	
			3P8	

5. BULGULAR

5.1. Sa Kozmetik rneklerinin Analizi

Örneklerin hazırlanması bölümünde bahsedilen Şekilde hazırlanan örneklerde ağır metal miktarları Agilent marka ICP-MS cihazı ile üç paralel çalışma yapılarak belirlendi. Bunun için numuneler 4 mL asit ile etkileştirilip, 5mL son hacme tamamlandı. En son hacimde 250 kat seyreltme yapılarak analizler gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 6’da ve Tablo 7’de verilmiştir.



Tablo 6: Saç boyası, kına, sabun, şampuan ve saç kremi numunelerinde As,Ag,Be,Cd, Ni,Pb,Co,Cr,Tl,V,Hg Cu,Mn, Se, elementlerinin analiz sonuçların(*eser miktarda tespit edilmiştir)

14 ELEMENTİN SONUÇLARI			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
			⁹ Be	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	¹⁰⁷ Ag	¹¹¹ Cd	²⁰¹ Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁸ Pb
Numun e Sayısı	Numune Grup Sayısı*	Numune Kodu**	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
1	1	Kına 1P4	29,01±0,19	1222±45	29964±6	55166±58	341±12	66025±39	5878±38	107±2	455±6	3,98±0.32	47,54±1.62	15,24±0.28	16,40±0.81	1640±19
2	2	Kına 1P5	24,61±0,25	1209±29	23698±27	55111±67	276±15	29406±26	4525±14	101±2	457±8	9,46±0.19	97,51±2.05	10,69±0.18	9,68±0.18	4121±121
3	3	Kına 1P6	39,39±0,33	1934±34	22547±31	73156±49	448±11	14739±18	4891±15	172±4	351±4	6,85±0.54	57,86±1.25	12,43±0.37	12,53±0.68	2209±25
4	4	Kına 1P7	46,26±0,28	2198±56	1896±20	70435±60	446±9	1599±9	3800±21	311±3	486±11	3,13±0.11	46,29±1.26	27,94±0.33	15,83±0.38	1021±9
5	5	Kına 1P8	39,32±0,51	2593±39	90707±38	114566±76	777±14	13821±19	7887±14	208±4	466±13	27,35±0.83	64,73±1.95	28,86±0.71	12,10±0.28	1706±11
6	6	Kına 1P9	41,72±0,44	2786±67	56107±23	105607±85	3893±28	37701±20	10980±11	298±3	520±9	21,06±0.45	117±1	29,89±0.44	13,37±0.79	6835±18
7	7	Kına 1P10	37,84±0,37	2083±23	5933±15	63827±36	346±15	2684±9	2324±13	214±5	552±17	< LOD	40,32±0.93	2,19±0.12	11,95±0.52	1939±20
8	1	Sabun 1P1	1,74±0,13	29,42±1.03	174±3	271±4	< LOD	780±7	294±3	51,18±2.01	20,01±0.65	< LOD	10,00±0.58	< LOD	< LOD	318±5
9	2	Sabun 1P2	1,745±0,17	9,68±0.57	172±4	67,43±1.69	< LOD	428±9	126±2	21,44±0.95	18,86±0.79	< LOD	55,33±1.04	< LOD	< LOD	5613±23
10	3	Sabun 1P3	0,74±0,07	5,14±0.14	127±2	35,82±0.82	< LOD	690±10	228±6	22,89±0.79	11,66±0.56	< LOD	12,06±0.52	< LOD	< LOD	2125±16
11	4	Sabun 2P1	< LOD	16,45±0.63	96,45±1.46	741±12	< LOD	603±11	81,02±2.55	12,57±0.41	25,55±0.85	< LOD	3,72±0.26	< LOD	< LOD	172±1
12	5	Sabun 2P2	< LOD	1,53±0.21	161±14	39,78±0.83	< LOD	328±9	71,80±1.28	7,31±0.19	21,37±0.39	< LOD	2,79±0.29	< LOD	< LOD	206±2
13	6	Sabun 2P3	< LOD	13,65±0.79	204±6	533±27	< LOD	593±7	294±1	7,96±0.31	15,94±0.48	< LOD	6,33±0.75	< LOD	< LOD	227±2
14	7	Sabun 2P4	< LOD	5,28±0.46	97,41±1.43	164±13	< LOD	184±5	139±2	12,28±0.42	17,95±0.92	< LOD	6,15±0.89	< LOD	< LOD	106±1
15	1	Şampuan 2P5	< LOD	6,15±0.38	47,26±0.65	631±7	< LOD	951±8	60,78±0.81	< LOD	9,01±0.46	< LOD	4,66±0.96	< LOD	< LOD	22,55±0.67
16	2	Şampuan 2P6	< LOD	0,30±0.04	60,73±0.48	146±3	< LOD	202±5	< LOD	< LOD	3,24±0.58	< LOD	1,02±=17.00	< LOD	< LOD	1,61±0.21
17	3	Şampuan 2P7	7,23±0,59	13,42±0,61	45,50±0,36	337±7	< LOD	130±4	< LOD	< LOD	2,67±0,34	< LOD	0,71±0,03	< LOD	< LOD	1,69±0,19
18	4	Şampuan 2P8	< LOD	0,36±0,10	22,31±0,42	383±6	< LOD	403±7	13,50±0,38	< LOD	0,49±0,05	< LOD	1,85±0,36	< LOD	< LOD	3,31±0,28
19	5	Şampuan 2P9	< LOD	2,90±0,44	43,08±0,22	34,66±0,35	< LOD	750±6	14,75±0,34	< LOD	0,59±0,07	< LOD	2,65±0,42	< LOD	< LOD	16,37±0,42
20	6	Şampuan 2P10	< LOD	4,90±0,62	56,53±0,38	41,38±0,46	< LOD	85,35±0,89	389±6	< LOD	2,05±0,17	< LOD	1,40±0,21	< LOD	< LOD	23,40±0,53
21	7	Şampuan 3P1	< LOD	2,05±0,33	36,00±0,56	20,72±0,31	< LOD	299±3	< LOD	< LOD	5,05±0,47	< LOD	3,30±0,37	< LOD	< LOD	71,50±0,82

22	8	Şampuan 3P2	22,67±0,92	4,08±0,51	61,86±0,52	211±5	< LOD	575±6,	< LOD	< LOD	5,83±0,46	< LOD	16,67±0,52	< LOD	< LOD	44,12±0,51
23	9	Şampuan 3P3	< LOD	3,37±0,77	40,32±0,41	36,07±0,26	< LOD	443±4	< LOD	< LOD	0,30±0,03	< LOD	1,72±0,13	< LOD	< LOD	11,68±0,52
24	10	Şampuan 3P4	< LOD	0,28±0,06	33,56±0,40	12,49±0,17	< LOD	440±6	958±8	< LOD	0,41±0,09	< LOD	1,03±0,08	< LOD	< LOD	2,62±0,16
25	11	Şampuan 3P5	< LOD	0,44±0,03	142±7	225±4	< LOD	238±3	1783±11	< LOD	2,11±0,24	< LOD	0,58±0,03	< LOD	< LOD	73,01±0,86
26	12	Şampuan 3P6	< LOD	0,13±0,02	54,85±0,61	19,02±0,15	< LOD	222±5	< LOD	< LOD	0,56±0,08	< LOD	0,61±0,02	< LOD	< LOD	< LOD
27	13	Şampuan 3P7	< LOD	1,80±0,20	33,46±0,52	144±3	< LOD	112±2	< LOD	< LOD	1,86±0,14	< LOD	0,40±0,01	< LOD	< LOD	< LOD
28	14	Şampuan 3P8	< LOD	0,62±0,12	40,95±0,27	29,56±0,45	< LOD	847±9	< LOD	< LOD	0,72±0,04	< LOD	0,64±0,02	< LOD	< LOD	< LOD
29	1	Saç Boyası 3P9	< LOD	0,94±0,14	59,82±0,45	18,96±0,38	< LOD	339±3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,55±0,18	< LOD	< LOD	< LOD
30	2	Saç Boyası 3P10	< LOD	5,77±0,22	103±2	226±3	< LOD	690±4	556±4	< LOD	1,49±0,35	< LOD	2,71±0,19	< LOD	< LOD	172,00±4,00
31	3	Saç Boyası 4P1	< LOD	0,84±0,07	29,94±0,76	26,22±0,89	< LOD	277±8	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,87±0,29	< LOD	< LOD	22,35±0,74
32	4	Saç Boyası 4P2	< LOD	3,34±0,59	79,81±1,52	55,21±0,68	< LOD	93,22±0,89	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2,16±0,31	< LOD	< LOD	14,19±0,67
33	5	Saç Boyası 4P3	< LOD	1,62±0,23	27,77±0,79	10,91±0,44	< LOD	194±3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,96±0,14	< LOD	< LOD	< LOD
34	6	Saç Boyası 4P4	< LOD	0,65±0,09	69,54±1,87	169±7	< LOD	7755±25	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,33±0,09	< LOD	< LOD	18,91±0,62
35	7	Saç Boyası 4P5	< LOD	5,15±0,67	60,06±0,91	84,02±1,13	< LOD	533±2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2,08±0,54	< LOD	< LOD	< LOD
36	1	Saç Kremi 4P6	< LOD	3,89±0,24	103±5	497±5	< LOD	1130±9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	7,14±0,82	< LOD	< LOD	328±5
37	2	Saç Kremi 4P7	< LOD	3,80±0,43	54,44±0,62	134±8	< LOD	353±3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1,22±0,25	< LOD	< LOD	52,55±0,14
38	3	Saç Kremi 4P8	< LOD	0,68±0,13	52,09±0,52	16,95±0,31	< LOD	314±6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	7,35±0,47	< LOD	< LOD	2306±15
39	4	Saç Kremi 4P9	< LOD	25,59±0,98	264±6	97,00±4,59	< LOD	2119±11	885±8	< LOD	< LOD	< LOD	68,71±0,89	< LOD	< LOD	1639±18
40	5	Saç Kremi 4P10	< LOD	2,51±0,37	68,85±0,95	18,52±0,54	< LOD	161±2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,67±0,07	< LOD	< LOD	8,03±0,32

Numune Grup Sayısı* Numunelerdeki kaç farklı marka olduğunu göstermektedir.

Numune Kodu**Analizleri düzenli yapabilmek için numuneler 10 gruplara ayrılarak kod verildi.

Tablo 7: Sa boyası, kına, sabun, şampuan ve sa kremi numunelerinde Al,Fe,K,Mg,Na,Ca. elementlerinin analiz sonuçları

6 ELEMENTİN SONUÇLARI			1	2	3	4	5	6
Sample			²³ Na [He]	²⁴ Mg [He]	²⁷ Al [He]	³⁹ K [He]	⁴⁴ Ca [He]	⁵⁶ Fe [He]
Numune Sayısı	Numune Grup Sayısı*	Numune Kodu**	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
1	1	Kına 1P4	3620±14	1719±8	569 ±5	4159±18	9137±12	686±8
2	2	Kına 1P5	4995±19	10022±21	593±4	3532±12	11019±25	876±4
3	3	Kına 1P6	3527±15	4552±9	948±8	3907±11	10179±15	1318±4
4	4	Kına 1P7	28614±25	8564±11	1140±4	6067±18	11494±17	1604±2
5	5	Kına 1P8	4195±18	7878 ±8	852±8	4775±14	8316±8	1553±5
6	6	Kına 1P9	4889±15	624±3	876±3	4464±13	10436±24	1409±6
7	7	Kına 1P10	3331±17	6252±9	916±5	3585±17	7519±6	1151±4
8	1	Sabun 1P1	68229±26	98,48±0.69	10,78±0.58	88,34±1.63	205±2	9,45±0.91
9	2	Sabun 1P2	62680±21	14,28±0.21	4,23±0.38	29,66±0.46	64,32±1.10	4,42±0.87
10	3	Sabun 1P3	51004±17	5,06±0.11	2,91±0.79	25,46±0.41	38,14±0.98	2,32±0.36
11	4	Sabun 2P1	57550±18	107±5	2,87±0.81	64,56±0.89	947±9	3,42±0.25
12	5	Sabun 2P2	68842±9	2,50±0.14	2,49±0.73	34,10±0.50	66,86±0.99	2,70±0.14
13	6	Sabun 2P3	54913±11	22,86±0.26	9,45±0.88	64,26±0.62	448±8	31,60±0.89
14	7	Sabun 2P4	45347±9	38,03±0.41	6,27±0.14	65,70±0.74	160±3	5,35±0.13
15	1	şampuan 2P5	14526±7	83,51±0.72	2,56±0.51	60,27±0.32	898±10	2,05±0.09
16	2	şampuan 2P6	5080±8	6,55±0.13	0,89±0.23	24,34±0.57	20,79±0.32	17,52±0.34
17	3	şampuan 2P7	11482±8	3,29±0.19	105±2	119±5	23,11±0.37	43,99±0.99
18	4	şampuan 2P8	8958±10	39,03±0.75	1,61±0.16	239±5	120±3	12,71±0.51
19	5	şampuan 2P9	12157±16	7,74±0.22	2,23±0.13	72,48±0.82	107±4	3,32±0.82
20	6	şampuan 2P10	12687±12	8,22±0.31	1,98±0.09	45,63±0.74	22,21±0.83	11,51±0.79

21	7	Şampuan 3P1	10888±11	2,57±0.25	1,50±0.12	37,76±0.61	114±2	1,16±0.13
22	8	Şampuan 3P2	11479±17	542±8	2,22±0.36	63,04±0.72	232±5	2,03±0.58
23	9	Şampuan 3P3	9198±9	34,40±0.87	1,60±0.17	99,57±1.03	187±4	2,51±0.45
24	10	Şampuan 3P4	15643±27	4,30±0.32	1,76±0.16	650±8	119±2	1,04±0.72
25	11	Şampuan 3P5	7698±8	4,29±0.36	1,40±0.09	43,30±0.61	98,10±0.97	23,82±0.83
26	12	Şampuan 3P6	8758±9	2,29±0.15	0,87±0.02	172±3	24,81±0.52	0,85±0.07
27	13	Şampuan 3P7	9823±10	8,90±0.34	22,91±0.37	83,27±0.68	67,07±0.73	9,71±0.59
28	14	Şampuan 3P8	966±9	2,39±0.16	1,27±0.13	50,00±0.79	22,30±0.28	4,05±0.67
29	1	Saç Boyası 3P9	2421±6	4,40±0.43	3,43±0.25	21,20±0.31	78,28±0.84	2,05±0.19
30	2	Saç Boyası 3P10	2476±4	8,08±0.41	12,44±0.46	192±6	193±5	7,60±0.62
31	3	Saç Boyası 4P1	986±3	6,56±0.34	1,43±0.09	19,71±0.56	83,93±0.79	1,90±0.15
32	4	Saç Boyası 4P2	1485±6	2,51±0.21	4,96±0.27	7,12±0.31	23,90±0.24	5,29±0.37
33	5	Saç Boyası 4P3	7622±8	8,43±0.27	2,72±0.30	18,78±0.63	80,89±0.93	1,32±0.09
34	6	Saç Boyası 4P4	51,48±1.21	1,02±0.09	4,21±0.39	2,07±0.16	10,49±0.42	7,70±0.76
35	7	Saç Boyası 4P5	1951±12	3,44±0.36	3,69±0.29	13,34±0.32	81,47±0.51	2,41±0.17
36	1	Saç Kremi 4P6	363±6	11,76±0.39	1,84±0.17	3,06±0.21	101±2	25,43±0.45
37	2	Saç Kremi 4P7	8454±8	2,90±0.28	16,79±0.46	61,61±0.74	106±2	71,62±0.97
38	3	Saç Kremi 4P8	265±4	1,69±0.16	1,69±0.12	3,32±0.25	58,02±0.76	1,92±0.12
39	4	Saç Kremi 4P9	33,38±1.35	11,76±0.72	3,19±0.33	11,35±0.68	311±4	8,11±0.35
40	5	Saç Kremi 4P10	68,98±1.69	69,87±1.52	1,24±0.31	3,69±0.42	146±2	1,89±0.10

Numune Grup Sayısı* Numunelerdeki kaç farklı marka olduğunu göstermektedir.

Numune Kodu**Analizleri düzenli yapabilmek için numuneler 10 gruplara ayrılarak kod verildi.

5.2. Metod Validasyonu

Dört element için çalışılan optimize koşullar altında çizilen kalibrasyon grafiğine ait lineer aralık, regresyon korelasyon katsayısı (R), dedeksiyon limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) hesaplandı.

5.2.1. Dedeksiyon limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ)

Miktarsal olarak tespit edilebilen en düşük analit konsatrasyonu LOQ, yöntemin laboratuvar koşullarında numunede mevcut olduğu tespit edilebildiği fakat net miktarını ölçemediği minimum analit konsantrasyonu tanımıyla bilinmektedir. LOQ ve LOD değerleri aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmaktadır:

$$LOQ = 10x (SD/a)$$

$$LOD = 3x (SD/a)$$

a: Kalibrasyon eğrisinin eğimi,

SD: Korelasyon doğrusunun y ekseninden standart sapması (100).

Bu değerler tablo 3'te gösterilmiştir. R^2 değerlerin 0,99'dan büyük olması lineerliği kabul edilebilir olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 8: Lineer aralık, regresyon korelasyon katsayısı R, LOD, LOQ

Element	Liner aralık (µg/kg)	Regression	R^2	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
As	0-100	$y = 0.0184 x + 0.0015$	1.0000	0.011370	0.034110
Cd	0-100	$y = 0.0023 x + 4.3007$	1.0000	0.007077	0.021231
Hg	0-100	$y = 0.0013 x + 6.5283$	1.0000	0.023600	0.070800
Pb	0-100	$y = 0.0273 x + 0.0069$	0.9996	0.010420	0.031260

5.3. Standart Referans Madde

Metodun doğruluğu ve kesinliği değerlendirmek için analiz edilen standart referans madde SRM 1515 Elma Yaprağı (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA)'ın sonuçları Tablo 9'da gösterilmiştir.

Tablo 9: SRM NIST 1515 elma yaprağı analizinin doğruluk değerlendirmesi

Elements	Sertifikalı değerler (mg /kg)	Bulunan değerler (mg/kg)	Geri Kazanım (%)
Al	284.5±5.8	279.5±1.4	98.24
Ca	15250±100	15400±27	100.98
Cd	0.0132±0.0015	0.0129±0.0004	97.73
Cu	5.69±0.13	5.66±0.24	99.47
Co*	0.09	0.09	100
Fe	82.7±2.6	82.4±1.0	99.64
Hg	0.0432±0.0023	0.0429±0.0013	99.30
Mg	2710±120	2714±42	100.15
Mn	54.1±1.1	54.4±0.4	100.55
Na	24.4±2.1	24.1±1.0	98.36
Ni	0.936±0.094	0.94±0.05	100.43
Pb	0.470±0.024	0.468±0.012	99.57

*Standart referans ölçüm değil

5.4. İstatistiksel Çalışmalar

5.4.1. Saç boyası örneklerinin istatistiksel çalışmaları

7 farklı saç boyasından oluşan numunelerde yapılan analiz sonrası; Vanadyum, Krom, Mangan, Nikel, Kadmiyum, Sodyum, Magnezyum, Alüminyum, Potasyum, Kalsiyum, Demir, Kurşun'dan oluşan 12 farklı metal konsantrasyonları tayin edildi. Elde edilen konsantrasyonlar üzerinde SPSS-21 programı ile yapılan istatistik çalışma sonrası; tanımlayıcı istatistiklerin yanı sıra 7 farklı saç boyası örneğinde tespit edilen 12 farklı metalin birbirleri ile anlamlı bir ilişkide olup olmadıkları irdelendi.

SPSS-21 programında yer alan test ve analizlerin hangisinin çalışmamızda kullanılmasına karar verme aşamasında öncelikle verilerimizin normal dağılım içinde olup olmadığına bakmamız gerekmektedir. Verilerin normal dağılımı durumunda parametrik testler/analizler uygulanır; normal dağılmayan verilere ise non-parametrik testler/analizler uygulanır. Verilerin normal dağılım yapıp yapmadığının tespiti SPSS-21 programında ‘‘test of normalite’’ ile gerçekleştirilir. Parametrik testler daha kuvvetli testler olmasından ötürü veriler normal dağılmasa da bu testlerin kullanıldığı görülür

lakin bu program açısından uygun değildir. Birbirinden bağımsız 7 farklı saç boyası numunesinde ölçümle elde edilen 12 farklı metal konsantrasyonunun birbirleri ile olan korelasyonunu irdelemek için parametrik testleri/analizleri arasından “Pearson Korelasyon Analizi”, non-parametrik testleri/analizleri arasından “Spearman Korelasyon Analizi” kullanıldı. Bu analizler; aynı numuneden ölçümle elde edilmiş sayısal en az iki değişkenin birbirleri ile olan korelasyonunun tespiti istendiğinde kullanılır, bizim çalışmamızda kullanmamızın nedeni de budur.

Veriler SPSS-21 programında normallik testi (test of normality) ile incelendi ve sonuçlar Tablo 10’da verildi. Saç boyası numune sayısı 30’dan az olduğu için normallik testinde Shapiro-Wilk değerleri baz alındı ve tabloda Shapiro-Wilk Kolonu altındaki ‘Sig.’ olarak gösterilen p değerlerine bakıldı, p nin değeri 0.05’den büyük olan datalarımız normal olarak dağılmış, p nin gösterdiği değer 0.05’den az olan sonuçlarımız için normal dağılmamıştır denildi.

Tablo 10: Saç boyası numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu

Tests of Normality						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
V	.249	7	.200 [*]	.844	7	.108
Cr	.190	7	.200 [*]	.942	7	.658
Mn	.270	7	.133	.806	7	.047
Ni	.459	7	.000	.521	7	.000
Cd	.248	7	.200 [*]	.876	7	.209
Na	.349	7	.010	.784	7	.029
Mg	.152	7	.200 [*]	.939	7	.629
Al	.327	7	.022	.756	7	.015
K	.462	7	.000	.554	7	.000
Ca	.323	7	.026	.843	7	.107
Fe	.292	7	.072	.821	7	.065
Pb	.423	4	.	.671	4	.005

Normallik testi sonrası Mn, Ni, Na, Al, K, Pb elementleri için non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon Analizi ve V, Cr, Cd, Mg, Ca, Fe elementleri için parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi uygulanması gerektiği tespit edildi. Tablo 11’de 6 elementin birbirleri ile olan korelasyonlarının belirlendiği pearson korelasyon katsayıları verilmekte olup pozitif yada negatif yönde bir korelasyon olup olmadığı gösterilmiştir ayrıca aralarında korelasyon olan elementlerin katsayıları koyu

punto ile gösterilmiş anlamlılık düzeylerinin belirtmek için ‘*’ indisi kullanılmıştır. Koyu punto ile yazılan katsayılar negatif ise belirtilen iki element arasında negatif bir ilişki mevcut yani elementlerden birinin konsantrasyonu artarken diğerinin konsantrasyonu azalıyor ya da azalırken artıyor şeklindedir. Koyu punto ile belirtilmemiş ise elementler arası ilişki istatistiksel açıdan anlamlı değildir demektir.

Tablo 11: Saç boyası örnklerinde tespit edilen 6 element için pearson korelasyon katsayıları

	V	Cr	Cd	Mg	Ca	Fe
V	1					
Cr	0.632	1				
Cd	0.719	0.214	1			
Mg	0.181	-0.242	0.645	1		
Ca	0.596	0.318	0.713	0.768*	1	
Fe	0.297	0.823*	-0.180	-0.331	0.71	1

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı

Parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi sonrası ‘r’(pearson korelasyon katsayısı) değerleri Tablo 11’de gösterilmiştir. Pearson korelasyon katsayısı ‘r’ değer 0.7’nin altında ise orta derece korelasyon vardır; 0.7’nin üzerinde ise kuvvetli korelasyon mevcuttur denir. Anlamlılık değeri ‘p’ ise 0.05 den küçük ise istatistiki açıdan anlamlı denir; 0.01 den küçük ise istatistiki açıdan ileri derecede anlamlılık var denir.

Cr ile Fe arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.023$ olarak bulundu. Mg ile Ca arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.044$ olarak bulundu.

Tablo 12: Saç boyası numunelerinde tespit edilen 6 element için spearman korelasyon katsayıları

	Mn	Ni	Na	Al	K	Pb
Mn	1.000					
Ni	0.750*	1.000				
Na	0.500	-0.214	1.000			
Al	0.714	0.357	0.000	1.000		
K	-0.321	0.036	0.607	-0.107	1.000	
Pb	0.000	0.400	0.400	0.200	0.800	1.000

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı

Non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon analizini, Mn, Ni, Na, Al, K, Pb için uyguladığımızda Mn ve Ni ($p=0.052$), Mn ve Na ($p=0.253$), Mn ve Al ($p=0.071$), Mn ve K ($p=0.482$), Mn ve Pb ($p=1.000$), Ni ve Na ($p=0.645$), Ni ve Al ($p=0.432$), Ni ve K ($p=0.939$), Ni ve Pb ($p=0.600$), Na ve Al ($p=1.000$), Na ve K ($p=0.607$), Na ve Pb ($p=0.400$), Al ve K ($p=0.819$), Al ve Pb ($p=0.800$) konsantrasyonları arasında $p>0.05$ olduğundan istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki olmadığı tespit edildi.

5.4.1.1. Saç boyası örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri

Ölçüler, bir veri setinin istatistiksel olarak genel özelliklerini tanımlayan tanımlayıcı istatistikte kullanılır. Saç boyası numunelerinde tespit edilen ağır metallerin hangi numunede maksimum miktarda hangi numunede minimum miktarda olduğu verisini SPSS-21 programı ile tanımlayıcı istatistikler sayesinde ediniyoruz. Tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13: Saç boyası numunelerinde tespit edilen 12 element için tanımlayıcı istatistikler

	V	Cr	Mn	Ni	Cd	Na
N Valid	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0
Mean	2.6180752	61.4763735	98.7463230	1412.011968	1.8112291	2427.990147
Std. Error of Mean	.81230293	10.11338283	39.91506101	1059.994361	.28014004	923.6474412
Median	1.6261228	60.0589521	55.2078587	339.8708201	1.9609616	1951.277848
Mode	.64990 ^a	27.77579 ^a	10.90663 ^a	93.22541 ^a	.33153 ^a	51.48615 ^a
Std. Deviation	2.14915154	26.75749588	105.6053250	2804.481470	.74118088	2443.741428
Minimum	.64990	27.77579	10.90663	93.22541	.33153	51.48615
Maximum	5.77275	103.40350	269.61365	7755.45815	2.71508	7622.93961
Sum	18.32653	430.33461	691.22426	9884.08377	12.67860	16995.93103

	Mg	Al	K	Ca	Fe	Pb
N Valid	7	7	7	7	7	4
Missing	0	0	0	0	0	3
Mean	4.9256106	4.6998302	39.1965102	78.9223681	4.0438581	56.8803657
Std. Error of Mean	1.07411570	1.35954631	25.62889236	22.29161109	1.04989986	38.43002952
Median	4.4040453	3.6923580	18.7862918	80.8938028	2.4168816	20.6338285
Mode	1.02154 ^a	1.42750 ^a	2.06631 ^a	10.48761 ^a	1.32301 ^a	14.19261 ^a
Std. Deviation	2.84184301	3.59702144	67.80767557	58.97805928	2.77777393	76.86005903
Minimum	1.02154	1.42750	2.06631	10.48761	1.32301	14.19261
Maximum	8.43587	12.44937	192.13969	193.48154	7.70708	172.06119
Sum	34.47927	32.89881	274.37557	552.45658	28.30701	227.52146

Tablo 14: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği saç boyası numuneleri bilgisi

	V	Cr	Mn	Ni	Cd	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Pb
Mini mum Kons.	4P4	4P3	4P3	4P2	4P4	4P4	4P4	4P1	4P4	4P4	4P3	4P2
Maksi mum Kons.	3P10	3P10	4P4	4P4	3P10	4P3	4P3	3P10	3P10	3P10	4P4	3P10

5.4.2. Kına örneklerinin istatistiki çalışmaları

7 farklı kınadan oluşan numunelerde yapılan analiz sonrası; Berilyum, Vanadyum, Krom, Mangan, Kobalt, Nikel, Bakır, Arsenik, Selenyum, Gümüş, Kadmiyum, Civa, Talyum, Kurşun, Sodyum, Magnezyum, Alüminyum, Potasyum, Kalsiyum, Demir'den oluşan 20 farklı metal konsantrasyonları tayin edildi. Saç boyası numuneleri ile yapmış olduğumuz çalışmanın aynısı kına örnekleri için de uygulandı. Verilerin normallik testi incelendi ve sonrasında yapılacak analizlere karar verildi. Kına numune sayısı 7 olduğu için normallik testinde Shapiro-Wilk değerleri baz alındı.

Normallik testi incelemesi sonrasında Co, Pb, Na elementleri için non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon Analizi ve V, Be, K, Mn, Cu, As, Se, Ag, Ni, Hg, Tl, Ca, Mg, Al, Fe, Cd, Cr elementleri için parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi uygulanması gerektiği tespit edildi.

Tablo 15: Kına numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu

Tests of Normality						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
Be	.265	7	.146	.915	7	.429
V	.185	7	.200 [*]	.915	7	.433
Cr	.253	7	.196	.888	7	.266
Mn	.276	7	.116	.842	7	.105
Co	.496	7	.000	.462	7	.000
Ni	.224	7	.200 [*]	.896	7	.310
Cu	.197	7	.200 [*]	.936	7	.607
As	.162	7	.200 [*]	.916	7	.437
Se	.268	7	.139	.923	7	.496
Ag	.252	7	.199	.857	7	.143
Cd	.251	7	.200 [*]	.857	7	.142
Hg	.244	7	.200 [*]	.893	7	.293
Tl	.172	7	.200 [*]	.938	7	.617
Pb	.325	7	.024	.796	7	.038
Na	.467	7	.000	.518	7	.000
Mg	.164	7	.200 [*]	.943	7	.662
Al	.234	7	.200 [*]	.917	7	.450
K	.174	7	.200 [*]	.880	7	.228
Ca	.193	7	.200 [*]	.952	7	.749
Fe	.175	7	.200 [*]	.930	7	.552

Tablo 16: Kına Numunelerinde Tespit Edilen 17 Element İçin Pearson Korelasyon Katsayıları

	Be	V	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Se	Ag	Cd	Hg	Tl	Mg	Al	K	Ca	Fe
Be	1.000																
V	0.830*	1.000															
Cr	0.943	0.478	1.000														
Mn	0.547	0.877**	0.833*	1.000													
Ni	-0.594	-0.451	0.217	-0.172	1.000												
Cu	0.161	0.532	0.780*	0.765*	0.440	1.000											
As	0.918**	0.843*	0.24	0.546	-0.503	0.276	1.000										
Se	0.157	0.330	-0.034	0.128	-0.114	0.051	0.436	1.000									
Ag	0.154	0.606	0.954**	0.902**	0.069	0.823*	0.206	0.028	1.000								
Cd	-0.171	0.222	0.420	0.394	0.296	0.715	0.089	0.087	0.59	1.000							
Hg	0.544	0.133	0.574	0.736*	0.037	0.717	0.061	0.024	0.67	0.355	1.000						
Tl	0.361	0.953	-0.178	-0.082	0.321	0.074	0.303	0.038	-0.28	-0.424	0.37	1.000					
Mg	-0.103	-0.179	-0.170	-0.183	-0.622	-0.560	-0.10	-0.24	-0.083	-0.188	-0.142	-0.47	1.000				
Al	0.941**	0.676	-0.210	0.327	-0.786*	-0.131	0.845*	0.096	-0.06	-0.275	0.339	0.219	0.148	1.000			
K	0.693	0.446	0.045	0.332	-0.276	0.141	0.698	0.108	0.127	-0.179	0.773*	0.617	0.138	0.633	1.000		
Ca	0.066	-0.133	-0.278	-0.155	0.048	0.110	0.191	-0.314	-0.087	0.425	0.381	0.114	0.148	0.148	0.399	1.000	
Fe	0.90**	0.867*	0.270	0.713	-0.703	0.245	0.839*	0.073	0.433	0.028	0.645	0.041	0.186	0.867*	0.669	0.136	1.000

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı, **Korelasyon seviyesi 0.01 düzeyinde anlamlı, aralarında korelasyon olan elementlerin katsayıları koyu punto ile gösterilmiştir.

Parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi sonrası 'r'(pearson korelasyon katsayısı) değerleri Tablo 16'da gösterilmiştir. Tablo 16'yı incelediğimizde; Be ve V konsantrasyonları arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif orta derece korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.021$ olarak bulundu; Be ile As arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.004$ olarak bulundu; Be ile Al arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.002$ olarak bulundu; Be ile Fe arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.006$ olarak bulundu. V ile Mn arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.009$ olarak bulundu; V ile As arasında istatistiki açıdan anlamlı pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.017$ olarak bulundu; V ile Fe arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.012$ olarak bulundu. Cr ve Mn arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.02$ olarak bulundu; Cr ve Cu arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.039$ olarak bulundu; Cr ile Ag arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.001$ olarak bulundu. Mn ile Cu arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.045$ olarak bulundu; Mn ile Ag arasında istatistiki açıdan ileri derece anlamlı ($p<0.01$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.005$ olarak bulundu; Mn ile Hg arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.049$ olarak bulundu. Ni ile Al arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) negatif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.36$ olarak bulundu. Cu ile Ag arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.023$ olarak bulundu. As ile Al arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.017$ olarak bulundu; As ile Fe arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.018$ olarak bulundu. Hg ile K arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.042$ olarak bulundu. Al ile Fe arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.011$ olarak bulundu.

Tablo 17: Kına numunelerinde tespit edilen 3 eement için spearman korelasyon katsayısı değeri

	Co	Pb	Na
Co	1.000		
Pb	0.214	1.000	
Na	0.001	-0.71	1.000

Non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon analizini, Pb, Co ve Na için uyguladığımızda, Pb ve Co konsantrasyonları arasında ($p=0.645$), Na ve Co konsantrasyonları arasında ($p=1$), Na ve Pb konsantrasyonları arasında ($p=0.879$) istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki olmadığı tespit edildi.

5.4.2.1. Kına örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri

ICP-MS methodu ile kına numunelerinde tepit edilen ağır metallerin minimum ve maksimum hangi numunede olduğunu tanımlayıcı istatistikler ile gözlemleyebiliyoruz.

Tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 18’de verilmiştir. Elementlerin minimum ve maksimum değerlerinin hangi kına örneğinde tespit edildiği ile ilgili veriler Tablo 19’da verilmiştir.

Tablo 18: 7 farklı kına örneğinde tespit edilen 20 element için tanımlayıcı istatistikler

	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu
N Valid	7	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0	0
Mean	36.8803465	2004.010069	32979.26755	76838.77649	5938.468918	23710.99801	5755.258432
Std. Error of Mean	2.83265994	231.5106380	11720.15076	9019.325578	5499.893453	8630.037009	1087.962594
Median	39.3254053	2083.910537	23698.65118	70435.88492	446.3724073	14739.22694	4890.985516
Mode	24.61385 ^a	1209.19990 ^a	1896.04715 ^a	55111.8132 ^a	275.67837 ^a	1599.33952 ^a	2324.71828 ^a
Std. Deviation	7.49451374	612.5195741	31008.60424	23862.89247	14551.35031	22832.93173	2878.478461
Variance	56.168	375180.229	961533536.9	569437637.1	211741796.0	521342771.4	8285638.248
Minimum	24.61385	1209.19990	1896.04715	55111.81318	275.67837	1599.33952	2324.71828
Maximum	46.25968	2786.13284	90707.78837	114566.5722	38935.76263	66025.36356	10980.28455
Sum	258.16243	14028.07048	230854.8729	537871.4354	41569.28242	165976.9861	40286.80902

	As	Se	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb
N Valid	7	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0	0
Mean	201.6150739	469.8435459	10.4116758	67.4270063	18.3269872	13.1286940	2781.971845
Std. Error of Mean	31.35639976	24.06136497	3.76845639	11.03060303	4.05075739	.88309105	768.7931173
Median	207.9737440	466.2949215	6.8524508	57.8672259	15.2470650	12.5331318	1939.328744
Mode	101.02075 ^a	350.57767 ^a	1.03119 ^a	40.31786 ^a	2.19660 ^a	9.68583 ^a	1021.32698 ^a
Std. Deviation	82.96123577	63.66038791	9.97039844	29.18423242	10.71729666	2.33643931	2034.035398
Variance	6882.567	4052.645	99.409	851.719	114.860	5.459	4137300.000
Minimum	101.02075	350.57767	1.03119	40.31786	2.19660	9.68583	1021.32698
Maximum	311.08608	552.70927	27.35475	117.72369	29.89659	16.40578	6835.67996
Sum	1411.30552	3288.90482	72.88173	471.98904	128.28891	91.90086	19473.80292

	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
N Valid	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0
Mean	7596.523531	5659.161577	842.3825943	4355.671656	9729.125913	1228.741880
Median	4195.781970	6252.028940	876.3129200	4159.728070	10179.54257	1318.865550
Mode	3331.11842 ^a	624.40488 ^a	569.62418 ^a	3532.66690 ^a	7519.15803 ^a	686.42327 ^a
Std. Deviation	9291.364682	3532.013440	201.1897805	878.3873306	1455.745318	344.2334851
Variance	86329457.65	12475118.94	40477.328	771564.303	2119194.432	118496.692
Minimum	3331.11842	624.40488	569.62418	3532.66690	7519.15803	686.42327
Maximum	28614.75698	10022.26822	1140.10257	6067.20985	11494.20153	1604.05860
Sum	53175.66472	39614.13104	5896.67816	30489.70159	68103.88139	8601.19316

Tablo 19: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği kına grup numuneleri bilgisi

	Be	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
Minimum Kons.	1P5	1P5	1P7	1P5	1P5	1P7	1P1 0	1P5	1P6	1P1 0	1P1 0	1P1 0	1P5	1P7	1P1 0	1P9	1P4	1P5	1P1 0	1P4
Maksimum Kons.	1P7	1P9	1P8	1P8	1P9	1P4	1P9	1P7	1P1 0	1P8	1P9	1P9	1P4	1P9	1P7	1P5	1P7	1P7	1P7	1P7

5.4.3. Sabun örneklerinin istatistiki çalışmaları

7 farklı sabundan oluşan numunelerde yapılan analiz sonrası; Vanadyum, Krom, Mangan, Nikel, Bakır, Arsenik, Selenyum, Kadmiyum, Kurşun, Sodyum, Magnezyum, Alüminyum, Potasyum, Kalsiyum, Demir den oluşan 15 farklı metal konsantrasyonutayin edildi. Elde edilen konsantrasyonlar doğrultusunda SPSS-21 programı ile istatistik çalışma yapıldı. Numune adetimiz 30'dan az olduğu için Shapiro-Wilk değerleri baz alındı Numunelerde tespit edilen 15 farklı metalin bir

birleri ile anlamlı bir ilişkide olup olmadıkları incelendi ve sonrasında tanımlayıcı istatistikler gözlemlendi.

Tablo 20: Sabun numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
V	.177	7	.200*	.909	7	.386
Cr	.203	7	.200*	.913	7	.419
Mn	.214	7	.200*	.846	7	.113
Ni	.215	7	.200*	.959	7	.811
Cu	.224	7	.200*	.871	7	.190
As	.266	7	.143	.785	7	.029
Se	.140	7	.200*	.988	7	.990
Cd	.394	7	.002	.617	7	.000
Pb	.390	7	.002	.645	7	.001
Na	.155	7	.200*	.951	7	.736
Mg	.243	7	.200*	.815	7	.058
Al	.226	7	.200*	.853	7	.130
K	.253	7	.197	.889	7	.267
Ca	.300	7	.057	.766	7	.019
Fe	.331	7	.020	.642	7	.001

Normallik testi sonrası As, Cd, Pb, Ca, Fe elementleri için non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon Analizi ve geri kalan diğer elementler için parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi uygulanması gerektiği tespit edildi. Tablo 21’de Parametrik test uygulanan 10 elementin birbirleri ile olan korelasyonlarının belirlendiği pearson korelasyon katsayıları verilmektedir.

Tablo 21: Sabun numunelerinde tespit edilen 10 element için pearson korelasyon katsayıları

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Se	Na	Mg	Al	K
V	1.000									
Cr	0.261	1.000								
Mn	0.500	-0.104	1.000							
Ni	0.699	0.293	0.337	1.000						
Cu	0.546	0.543	0.079	0.643	1.000					
Se	0.301	-0.229	0.501	-0.138	-0.582	1.000				
Na	0.365	0.534	-0.101	0.267	-0.074	0.468	1.000			
Mg	0.808*	-0.290	0.686	0.431	0.081	0.635	0.157	1.000		
Al	0.703	0.528	0.232	0.338	0.806*	-0.143	0.071	0.338	1.000	
K	0.782	0.017	0.585	0.262	0.420	0.365	0.032	0.792*	0.772*	1.000

Aralarında korelasyon olan elementlerin katsayıları koyu punto ile gösterilmiştir. *Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı, **Korelasyon seviyesi 0.01 düzeyinde anlamlı

V ile Mg arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.028$ olarak bulundu; Cu ile Al arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.028$ olarak bulundu. Mg ile K arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup anlamlılık $p:0.034$ olarak bulundu; Al ile K arasında istatistiki açıdan anlamlı ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon mevcut olup $p:0.042$ olarak bulundu.

Tablo 22: Sabun numunelerinde tespit edilen 5 element için spearman korelasyon katsayısı değerleri

	As	Cd	Pb	Ca	Fe
As	1.000				
Cd	0.714	1.000			
Pb	0.571	0.857*	1.000		
Ca	-0.214	-0.500	-0.571	1.000	
Fe	-0.036	0.107	-0.107 0.819	0.571	1.000

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı

Non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon analizini, As, Cd, Pb, Ca, Fe için uyguladığımızda Cd ve Ca ($p=0.253$), Cd ve As ($p=0.710$), Pb ve As ($p=0.180$), Ca ve As ($p=0.645$), Fe ve As ($p=0.939$), Cd ve Fe ($p=0.819$), Pb ve Ca ($p=0.180$), Pb ve Fe ($p=0.819$), Ca ve Fe ($p=0.180$), konsantrasyonları arasında $p>0.05$ olduğundan istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki olmadığı sadece Cd ile Pb arasında anlamlı $p=0.014$ ($p<0.05$) pozitif kuvvetli korelasyon tespit edildi.

5.4.3.1 Sabun örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri

7 adet sabun numunesinde tayin edilen ağır metallerin hangi numunede en az hangi numune de en fazla olduğu sonucunu SPSS-21 programı programı ile tanımlayıcı istatistikler sayesinde ediniyoruz

Tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 23’de verilmiştir. Elementlerin minimum ve maksimum değerlerinin hangi sabun örneğinde tespit edildiği ile ilgili veriler ise Tablo 24’de verilmiştir.

Tablo 23: Sabun numunelerinde tespit edilen 15 element için tanımlayıcı istatistikler

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Se	Cd
N Valid	7	7	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0	0	0
Mean	11.5915629	147.7168431	264.6760267	515.3446003	176.4187733	19.3739740	18.7660072	13.7710741
Std. Error of Mean	3.55895246	15.70130037	103.5786499	79.63583788	36.03824228	5.77483172	1.64497515	7.03536576
Median	9.6759723	161.6419077	164.3954274	593.0201772	139.0474221	12.5703766	18.8628824	6.3358478
Mode	1.52727 ^a	96.45114 ^a	35.82472 ^a	184.35347 ^a	71.79946 ^a	7.30624 ^a	11.65989 ^a	2.79259 ^a
Std. Deviation	9.41610313	41.54173603	274.0433488	210.6966225	95.34822677	15.27876859	4.35219517	18.61382819
Minimum	1.52727	96.45114	35.82472	184.35347	71.79946	7.30624	11.65989	2.79259
Maximum	29.41550	204.74713	740.69496	780.25041	294.81582	51.17921	25.55681	55.32669
Sum	81.14094	1034.01790	1852.73219	3607.41220	1234.93141	135.61782	131.36205	96.39752

	Pb	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
N Valid	7	7	7	7	7	7	7
Missing	0	0	0	0	0	0	0
Mean	1252.994310	58366.97476	41.1501920	5.5739486	53.1559581	275.8075942	8.4711366
Std. Error of Mean	775.7867396	3316.399889	16.51926846	1.27557799	8.90574530	123.8517513	3.96038083
Median	227.2066389	57550.78863	22.8636956	4.2299987	64.2573523	160.4714919	4.4273740
Mode	106.33978 ^a	45347.0332 ^a	2.50617 ^a	2.49161 ^a	25.46130 ^a	38.14039 ^a	2.32619 ^a
Std. Deviation	2052.538783	8774.369354	43.70587618	3.37486215	23.56238729	327.6809333	10.47818278
Minimum	106.33978	45347.03324	2.50617	2.49161	25.46130	38.14039	2.32619
Maximum	5613.56009	68842.26637	106.81860	10.78319	88.34611	947.62296	31.60693
Sum	8770.96017	408568.8233	288.05134	39.01764	372.09171	1930.65316	59.29796

Tablo 24: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği sabun numuneleri bilgisi

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Se	Cd	Pb	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
Minimum Kons.	2P2	2P1	1P3	2P4	2P2	2P2	1P3	2P2	2P4	2P4	2P2	2P2	1P3	1P3	1P3
Maksimum Kons.	1P1	2P3	2P1	1P1	2P3	1P1	2P1	1P2	1P2	2P2	2P1	1P1	1P1	2P1	2P3

5.4.4. Şampuan örneklerinin istatistiki çalışmaları

14 farklı şampuan numunesinde yapılan analiz sonrası; Vanadyum, Krom, Manganez, Nikel, Bakır, Selenyum, Kadmiyum, Kurşun, Sodyum, Magnezyum, Alüminyum, Potasyum, Kalsiyum, Demir'den oluşan 14 farklı metal konsantrasyonları tayin edildi. Diğer 3 çeşit numune ile yapmış olduğumuz çalışmanın aynısı şampuan örnekleri için de tekrarlandı. Verilerin normallik testi incelendi ve sonrasında hangi analizin yapılacağına karar verildi. Şampuan numune sayısı 14 olduğu için normallik testinde Shapiro-Wilk değerleri baz alındı.

Tablo 25: Şampuan numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu

Tests of Normality						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
V	.219	14	.067	.756	14	.002
Cr	.286	14	.003	.684	14	.000
Mn	.246	14	.021	.806	14	.006
Ni	.164	14	.200 [*]	.907	14	.144
Se	.202	14	.126	.817	14	.008
Cd	.297	14	.002	.536	14	.000
Na	.111	14	.200 [*]	.982	14	.987
Mg	.398	14	.000	.402	14	.000
Al	.471	14	.000	.391	14	.000
K	.302	14	.001	.591	14	.000
Ca	.332	14	.000	.550	14	.000
Fe	.252	14	.016	.748	14	.001
Pb	.336	6	.033	.791	6	.048
Cu	.249	6	.200 [*]	.812	6	.074

Normallik testi sonrası Ni, Na, Cu elementleri için parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizine V, Cr, Mn, Se, Mg, Al, K, Cd, Pb, Ca, Fe elementleri için non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon Analizi ve uygulanması gerektiği tespit edildi.

Tablo 26: Şampuan numunelerinde tespit edilen 3 element için pearson korelasyon katsayıları

	Ni	Na	Cu
Ni	1.000		
Na	0.378	1.000	
Cu	-0.512	-0.329	1.000

Parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi sonrası ‘r’ (pearson korelasyon katsayısı) değerleri Tablo 26’da gösterilmiştir. Na ve Ni ($p=0.650$), Cu ve Ni ($p=0.744$), Na ve Cu ($p=0.598$) konsantrasyonları arasında $p>0.05$ olduğundan 3 element arasında istatistiksel anlamda bir ilişki bulunamadı.

Tablo 27: Şampuan numunelerinde tespit edilen 11 element için spearman korelasyon katsayısı değerleri

	V	Cr	Mn	Se	Cd	Pb	Mg	Al	K	Ca	Fe
V	1.000										
Cr	0.165	1.000									
Mn	0.455	0.571	1.000								
Se	0.473	-0.214	0.477	1.000							
Cd	0.451	-0.036	0.169	0.305	1.000						
Pb	0.200	0.714	-0.027	-0.327	-0.355	1.000					
Mg	0.415	0.571	0.574*	0.138	0.560*	-0.214	1.000				
Al	0.710*	-0.214	0.424	0.226	0.262	-0.100	-0.516	1.000			
K	-0.174	-0.036	0.116	-0.662*	-0.077	0.714	-0.099	-0.279	1.000		
Ca	0.213	0.714	0.213	0.002	0.657	0.571	0.714	-0.301	0.332	1.000	
Fe	0.200	0.182	0.626*	0.143	-0.367	-0.255	0.46	0.165	-0.257	-0.473	1.000

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı, **Korelasyon seviyesi 0.01 düzeyinden anlamlı

Non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon analizini, V, Cr, Mn, Se, Mg, Al, K, Cd, Pb, Ca ve Fe için uyguladığımızda Cr ve V (p=0.573), Mn ve V (p=0.102), Se ve V (p=0.088), Cd ve V (p=0.106), Pb ve V (p=0.555), Mg ve V (p=0.140), K ve V (p=0.553), Ca ve V (p=0.464), Fe ve V (p=0.493), Mn ve Cr (p=0.180), Se ve Cr (p=0.645), Cd ve Cr (p=0.939), Pb ve Cr (p=0.710), Mg ve Cr (p=0.180), Al ve Cr (p=0.645), K ve Cr (p=0.939), Ca ve Cr (p=0.710), Fe ve Cr (p=0.533), Se ve Mn (p=0.085), Cd ve Mn (p=0.645), Pb ve Mn (p=0.937), Al ve Mn (p=0.131), K ve Mn (p=0.692), Ca ve Mn (p=0.464), Cd ve Se (p=0.288), Pb ve Se (p=0.326), Mg ve Se (p=0.637), Al ve Se (p=0.436), Ca ve Se (p=0.994), Fe ve Se (p=0.626), Pb ve Cd (p=0.285), Al ve Cd (p=0.366), K ve Cd (p=0.794), Fe ve Cd (p=0.197), Mg ve Pb (p=0.645), Al ve Pb (p=0.770), K ve Pb (p=0.710), Ca ve Pb (p=0.180), Fe ve Pb (p=0.450), Al ve Mg (p=0.059), K ve Mg (p=0.737), Ca ve Mg (p=0.710), Fe ve Mg (p=0.876), K ve Al (p=0.334), Ca ve Al (p=0.296), Fe ve Al (p=0.573), Ca ve K (p=0.246), Fe ve K (p=0.375), Fe ve Ca (p=0.880) konsantrasyonları arasında p>0.05 olduğundan istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki olmadığı tespit edildi.

K ve Se (p=0.010)) konsantrasyonlarında ise anlamlı negatif korelasyon (p<0.05, r<0.7) Al ve V (p=0.004) konsantrasyonlarında ileri derece anlamlı kuvvetli pozitif korelasyon (p<0.05, r>0.7) ve Mg ve Mn (p=0.032), Fe ve Mn (p=0.017), Mg ve Cd

($p=0.037$) ,Ca ve Cd ($p=0.011$) konsantrasyonlarında anlamlı pozitif korelasyon ($p<0.05$, $r<0.7$) tespit edildi.

5.4.5. 1. Şampuan örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri

14 farklı şampuan numunesinde tespit edilen ağır metallerin hangi numunede minimum ve hangi numunede maksimum olduğunu tanımlayıcı istatistikleri irdeleyerek görebiliyoruz.

Tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 28’de verilmiştir. Elementlerin minimum ve maksimum değerlerinin hangi şampuan örneğinde tespit edildiği ile ilgili veriler Tablo 29’da verilmiştir.

Tablo 28: Şampuan numunelerinde tespit edilen 14 element için tanımlayıcı istatistikler

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Se	Cd
N Valid	14	14	14	14	6	14	14
Missing	0	0	0	0	8	0	0
Mean	2.9204294	51.3692099	162.3653721	407.5048737	536.9116285	2.4972131	2.6646004
Std. Error of Mean	.96058678	7.64868142	48.83202897	74.92271995	290.2841303	.68412954	1.12582100
Median	1.9315579	44.2958467	92.8125634	351.5686280	225.1668725	1.9609189	1.2225086
Mode	.13307 ^a	22.31553 ^a	12.49176 ^a	85.35748 ^a	13.56162 ^a	.30572 ^a	.40152 ^a
Std. Deviation	3.59418663	28.61874533	182.7127219	280.3351485	711.0479997	2.55977835	4.21243647
Minimum	.13307	22.31553	12.49176	85.35748	13.56162	.30572	.40152
Maximum	13.42990	142.70921	631.30709	951.32599	1783.85082	9.01778	16.67478
Sum	40.88601	719.16894	2273.11521	5705.06823	3221.46977	34.96098	37.30441

	Pb	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
N Valid	11	14	14	14	14	14	14
Missing	3	0	0	0	0	0	0
Mean	24.7188013	10574.54073	53.5790804	10.5547522	125.8077399	146.9604868	9.7374911
Std. Error of Mean	8.06475157	732.6528091	38.09906530	7.41441984	43.27938648	60.37900613	3.24475538
Median	16.3742382	10356.20287	7.1495253	1.6997680	67.7637665	102.6599999	3.6865293
Mode	1.61887 ^a	5080.17572 ^a	2.29567 ^a	.87746 ^a	24.33839 ^a	20.79122 ^a	.85669 ^a
Std. Deviation	26.74775497	2741.335795	142.5536491	27.74221877	161.9366361	225.9175543	12.14076292
Minimum	1.61887	5080.17572	2.29567	.87746	24.33839	20.79122	.85669
Maximum	73.01809	15643.48602	542.56064	104.89675	650.34956	898.28584	43.99150
Sum	271.90681	148043.5703	750.10713	147.76653	1761.30836	2057.44681	136.32488

Tablo 29: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği şampuan numuneleri bilgisi

	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Se	Cd	Pb	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
Minimum Kons.	3P6	2P8	3P4	2P10	2P8	3P3	3P7	2P6	2P6	3P6	3P6	2P6	2P6	3P6
Maksimum Kons.	2P7	3P5	2P5	2P5	3P5	2P5	3P2	3P5	3P4	3P2	2P7	3P4	2P5	2P7

5.4.6. Saç kremi örnekleri istatistiki çalışmalar

5 farklı saç kreminden oluşan numunelerde yapılan analiz sonrası 12 farklı metal konsantrasyonu tayin edildi. SPSS-21 programı ile yapılan istatistik çalışma sonrası; tanımlayıcı istatistikler ve numunelerde tespit edilen 12 farklı metalin bir birleri ile anlamlı bir ilişkide olup olmadıkları irdelendi.

Veriler SPSS-21 programında normallik testi (test of normality) incelendi ve Tablo 30'da verildi. Analizi yapılacak 5 adet numune olduğu için normallik testinde Shapiro-Wilk değerleri baz alındı.

Tablo 30: Saç kremi numunelerindeki metal miktarlarının normallik testi sonucu

Tests of Normality						
	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Statistic	df	Sig.	Statistic	df	Sig.
V	.429	5	.003	.671	5	.005
Cr	.322	5	.098	.732	5	.020
Mn	.289	5	.200*	.803	5	.085
Ni	.313	5	.122	.834	5	.149
Cd	.430	5	.003	.645	5	.002
Pb	.297	5	.172	.837	5	.158
Na	.455	5	.001	.586	5	.000
Mg	.408	5	.007	.693	5	.008
Al	.404	5	.008	.645	5	.002
K	.382	5	.016	.647	5	.002
Ca	.294	5	.181	.831	5	.142
Fe	.279	5	.200*	.779	5	.054

Normallik testi sonrası Mn, Ni, Pb, Ca, Fe elementleri için parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi ve V, Cr, Cd, Na, Mg, Al, K elementleri için non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon Analizi ve uygulanması gerektiği tespit edildi.

Tablo 31: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 5 element için pearson korelasyon katsayıları

	Ni	Pb	Ca	Fe	Mn
Ni	1.000				
Pb	0.308	1			
Ca	0.818	0.140	1		
Fe	-0.173	-0.525	-0.228	1	
Mn	0.155	0.456	0.354	0.112	1

Parametrik analiz olan Pearson Korelasyon Analizi sonrası Mn, Ni, Pb, Ca, Fe elementlerinin birbirleri ile olan korelasyonlarının belirlendiği r değerleri Tablo 31.'de gösterilmiştir. 5 element arasında anlamlı bir korelasyon mevcut değildir.

Tablo 32: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 7 element için spearman korelasyon katsayısı değerleri

	V	Cr	Cd	Na	Mg	Al	K
V	1.000						
Cr	0.900*	1.000					
Cd	0.400	0.300	1.000				
Na	-0.200	0.500	-0.400	1.000			
Mg	0.300	0.600	-0.500	-0.300	1.000		
Al	0.600	0.200	0.300	0.400	-0.400	1	
K	0.200	0.000	-0.100	0.000	-0.200	0.600	1

*Korelasyon seviyesi 0.05 düzeyinden anlamlı

Non-parametrik analiz olan Spearman Korelasyon analizini, V, Cr, Cd, Na, Mg, Al, K için uyguladığımızda Tablo.32.'de görüldüğü üzere sadece. V ile Cr arasında istatistiki açıdan anlamlı $p=0.037$ ($p<0.05$) ve pozitif kuvvetli korelasyon $r=0.900$ ($r>0.7$) tespit edildi. Cd ve V ($p=0.505$), Na ve V ($p=0.747$), Mg ve V ($p=0.624$), Al ve V ($p=0.285$), K ve V ($p=0.747$), Cd ve Cr ($p=0.624$), Na ve Cr ($p=0.391$), Mg ve Cr ($p=0.285$), Al ve Cr ($p=0.747$), K ve Cr ($p=1.000$), Na ve Cd

($p=0.505$), Mg ve Cd ($p=0.391$), Al ve Cd ($p=0.624$), K ve Cd ($p=0.505$), Mg ve Na ($p=0.624$), Al ve Na ($p=0.505$), K ve Na ($p=1.000$), Al ve Mg ($p=0.505$), K ve Mg ($p=0.747$), Al ve K ($p=0.285$) konsantrasyonları arasında istatistiki açıdan anlamlı bir ilişki olmadığı tespit edildi.

5.4.7. 1. Saç kremi örneklerinin tanımlayıcı istatistikleri

Analizler sonrası saç kremi örneklerinde tespit edilen ağır metal konsantrasyonlarının hangi örnekte en az ve hangi örnekte en çok olduğunu tanımlayıcı istatistikleri değerlendirilerek elde edebilmekteyiz.

Tanımlayıcı istatistik değerleri Tablo 33’de verilmiştir. Elementlerin minimum ve maksimum değerlerinin hangi tespit edildiği ile ilgili veriler Tablo 34’de verilmiştir.

Tablo 33: Saç kremi numunelerinde tespit edilen 12 element için tanımlayıcı istatistikler

	V	Cr	Mn	Ni	Cd	Pb
N Valid	5	5	5	5	5	5
Missing	0	0	0	0	0	0
Mean	7.2964295	108.6411669	213.1383399	816.0078877	17.0187612	866.9089475
Std. Error of Mean	4.61131743	39.95317524	104.8209511	366.9214398	12.99991353	466.7948035
Median	3.8008423	68.8500463	97.7851256	353.6771545	7.1455514	328.8371686
Mode	.68427 ^a	52.08731 ^a	16.95390 ^a	161.38347 ^a	.66685 ^a	8.03399 ^a
Std. Deviation	10.31121924	89.33801575	234.3867722	820.4612818	29.06869035	1043.784912
Minimum	.68427	52.08731	16.95390	161.38347	.66685	8.03399
Maximum	25.59526	264.14298	497.68648	2119.76457	68.71062	2306.21756
Sum	36.48215	543.20583	1065.69170	4080.03944	85.09381	4334.54474

	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
N Valid	5	5	5	5	5	5
Missing	0	0	0	0	0	0
Mean	1837.141965	19.5991421	4.9538591	16.6097190	144.6339057	21.7977962
Std. Error of Mean	1655.372820	12.74656339	2.97745791	11.35866793	43.99192341	13.17991843
Median	265.9214149	11.7630764	1.8402220	3.6942787	106.5675404	8.1156649
Mode	33.38512 ^a	1.69423 ^a	1.24926 ^a	3.06558 ^a	58.02006 ^a	1.89369 ^a
Std. Deviation	3701.526153	28.50218221	6.65779828	25.39875363	98.36893120	29.47119356
Minimum	33.38512	1.69423	1.24926	3.06558	58.02006	1.89369
Maximum	8454.11490	69.87142	16.79265	61.61944	311.51751	71.62344
Sum	9185.70983	97.99571	24.76930	83.04859	723.16953	108.98898

Tablo 34: Minimum-maksimum konsantrasyonların tespit edildiği saç kremi numuneleri bilgisi

	V	Cr	Mn	Ni	Cd	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Pb
Min. Kons.	4P8	4P8	4P8	4P10	4P10	4P9	4P8	4P10	4P6	4P8	4P10	4P10
Maksi. Kons.	4P9	4P9	4P9	4P9	4P9	4P7	4P10	4P7	4P7	4P9	4P7	4P8

6. TARTIŞMA

Kozmetik ürünler tüketicinin talepleri doğrultusunda formülasyonlarında kısa sürede değişiklikler yapılabilen mamullerdir. İnsan sağlığı açısından vücutta ağır metal toksisitesi majör bir faktördür. Çalışmamızda saç kozmetik ürünlerinde ağır metal tayini yapma nedenimiz budur. Günlük yaşamda yaygın kullanılan bu ürünlerin analizi de sağlık ve çevre açısından oldukça önemlidir.

Numuneler hassas ve yüksek doğruluklu spektrofotometrik bir analiz yöntemi olan ICP-MS ile analiz edilmiştir. Örneklerimizde çoklu ağır metal tayini öncesi sonuçların doğruluğu ve güvenilirliği açısından Elma Yaprağı Analizinin Doğruluk Değerlendirmesi çalışması yapılmıştır. Uygun hazırlama koşullarında çalışılan sistemde, sertifikalı değerler ve bulunan değerler kıyasandığında ortalama %98 oranında geri kazanım tespit edilmiştir.

ICP-MS kimyasal analizlerde oldukça hassas ve başarılı bir tekniktir. Hassasiyet cihazın gerçekleştirdiği ardışık okumalar arasındaki tutarlılığa bağlıdır, ancak okunan değerlerin tutarlı olması yapılan analizin gerçek değere yakın olduğu anlamına gelmemektedir. Analizlerde amaç, hassasiyet ve doğruluğun yüksek olmasıdır. Doğruluk oranının yüksek olması kaliteli satandartlar, kimyasallar ve laboratuvar malzemeleri kullanmaya, numune ile hijyenik çalışmaya ve bileşimi bilinen referans örneklerin diğer örneklerle aynı prosedür ile hazırlanmasına bağlıdır. Fakat uygun şartlarda çalışma yapılmasına rağmen doğruluk problemleri yaşıyorsa nedeni çalışılan numunenin kendi yapısıyla da alakalı olabilmektedir.

Tayin edilen sonuçlar irdelendiğinde uçucu element kayıplarının minimum olması, az sayıda kimyasala ihtiyaç duyulması ve tekrarlanabilirliğin yüksek olması nedenleri ilede yaş yakma ve mikrodalga ısıtmalı çözünürleştirmenin ICP-MS ile gerçekleştirilecek analizler için elverişli olduğu görülmüştür.

Analitik cihazlar ile analizlerde interferansların olabildiği bilinmektedir ve ICP-MS tekniğinde önlem amacıyla reaksiyon hücresinde He gazı vb. gazların kullanımı söz konusudur. Fakat çalışmamızda Agilent Technology şirketinin tavsiyesi ile He gazı kullanılmamıştır.

ICP-MS ile ağır metal tayininin önemli adımlarından örnek hazırlamanın optimizasyon çalışmalarından sonra numunelerin analizleri gerçekleştirilmiştir. 40 farklı marka saç kozmetik örneğinin ağır metal verilerini irdelediğimizde, daha önceki yıllarda çalışılmış kozmetik ve ağır metal yapılmış olan çalışmalarla benzerlik gösterdiğini söyleyebiliriz. Tayin edilen değerlerin WHO ve Sağlık Bakanlığının kabul ettiği sınırlar altında olduğu görülmüştür.

Mikroalga çözünürleştirme işleminden sonra saç boyası örneklerinde en düşük V miktarı 0,65 µg/L olarak 4P4'de, Cr miktarı 27,78 µg/L olarak 4P3'de, Mn miktarı 10,91 µg/L olarak 4P3'de, Ni miktarı 93,22 µg/L olarak 4P2'de, Cd miktarı 0,33 µg/L olarak 4P4'de, Pb miktarı 14,19 µg/L olarak 4P2'de, Na miktarı 51,49 µg/L olarak 4P4'de, Mg miktarı 1,02 µg/L olarak 4P4'de, Al miktarı 1,43 µg/L olarak 4P1'de, K miktarı 2,07 µg/L olarak 4P4'de, Ca miktarı 10,49 µg/L olarak 4P4'de, Fe miktarı 1,32 µg/L olarak 4P3'de tayin edilmiştir. En yüksek V miktarı 5,77 µg/L olarak 3P10'de, Cr miktarı 103 µg/L olarak 3P10'de, Mn miktarı 226 µg/L olarak 3P10'da, Ni miktarı 7755 µg/L olarak 4P4'de, Cd miktarı 2/L,71 µg olarak 3P10'de, Na miktarı 7622 µg/L olarak 4P3'de, Mg miktarı 8,43 µg/L olarak 4P3'de, Al miktarı 12,44 µg/L olarak 3P10'da, K miktarı 192 µg/L olarak 3P10'da, Ca miktarı 193 µg/L olarak 3P10'da, Fe miktarı 7,707 µg/L olarak 4P4'de, Pb miktarı 172 µg/L olarak 3P10'da bulunmuştur.

Kına örneklerinde en düşük Be miktarı 24,61 µg/L olarak 1P5'de, V miktarı 1209 µg/L olarak 1P5'de, Cr miktarı 1896 µg/L olarak 1P7'de, Mn miktarı 55111 µg/L olarak 1P5'de, Co miktarı 276 µg/L olarak 1P5'de, Ni miktarı 1599 µg/L olarak 1P7'de, Cu miktarı 2324 µg/L olarak 1P10'da, As miktarı 101 µg/L olarak 1P5'de, Se miktarı 351 µg/L olarak 1P6'da, Ag miktarı < LOD olarak 1P10'da, Cd miktarı 40,32 µg/L olarak 1P10'da, Hg miktarı 2,19 µg/L olarak 1P10'da, Tl miktarı 9,68 µg/L olarak 1P5'de, Pb miktarı 1021 µg/L olarak 1P7'de, Na miktarı 3331 µg/L olarak 1P10'da, Mg miktarı 624 µg/L olarak 1P9'da, Al miktarı 569 µg/L olarak 1P4'de, K miktarı 3532 µg/L olarak 1P5'de, Ca miktarı 7519 µg/L olarak 1P10'da, Fe miktarı 686 µg/L olarak 1P4'de tayin edilmiştir. En yüksek Be miktarı 46,26 µg/L olarak 1P7'de, V miktarı 2786 µg/L olarak 1P9'da, Cr miktarı 90707 µg/L olarak 1P8'de, Mn miktarı 114566 µg/L olarak 1P8'de, Co miktarı 3893 µg/L olarak 1P9'da, Ni miktarı 66025 µg/L olarak 1P4'de, Cu miktarı 10980 µg/L olarak 1P9'da, As miktarı 311 µg/L olarak 1P7'de, Se miktarı 552 µg/L olarak 1P10'da, Ag miktarı 27,35 µg/L

olarak *IP8*'de, Cd miktarı 117 µg /L olarak *IP9*'da, Hg miktarı 29,89 µg/L olarak *IP9*'da, Tl miktarı 16,40 µg/L olarak *IP4*'de, Pb miktarı 6835 µg/L olarak *IP9*'da, Na miktarı 28614 µg/L olarak *IP7*'de, Mg miktarı 10022 µg/L olarak *IP5*'de, Al miktarı 1140 µg/L olarak *IP7*'de, K miktarı 6067 µg/L olarak *IP7*'de, Ca miktarı 11494 µg/L olarak *IP7*'de, Fe miktarı 1604 µg/L olarak *IP7*'de bulunmuştur.

Sabun örneklerinde en düşük V miktarı 1,53 µg/L olarak *2P2*'de, Cr miktarı 96,45 µg/L olarak *2P1*'de, Mn miktarı 35,82 µg/L olarak *IP3*'de, Ni miktarı 184 µg/L olarak *2P4*'de, Cd miktarı 2,79 µg/L olarak *2P2*'de, Pb miktarı 106 µg/L olarak *2P4*'de, Na miktarı 45347 µg/L olarak *2P4*'de, Mg miktarı 2,50 µg/L olarak *2P2*'de, Al miktarı 2,49 µg /L olarak *2P2*'de, K miktarı 25,46 µg/L olarak *IP3*'de, Ca miktarı 38,14 µg/L olarak *IP3*'de, Fe miktarı 2,32 µg/L olarak *IP3*'de tayin edilmiştir. En yüksek V miktarı 29,42 µg/L olarak *IP1*'de, Cr miktarı 204 µg/L olarak *2P3*'de, Mn miktarı 741 µg/L olarak *2P1*'de, Ni miktarı 780 µg/L olarak *IP1*'de, Cd miktarı 55,33 µg/L olarak *IP2*'de, Na miktarı 68842 µg/L olarak *2P2*'de, Mg miktarı 107 µg/L olarak *2P1*'de, Al miktarı 10,78 µg/L olarak *IP1*'de, K miktarı 88,34 µg/L olarak *IP1*'de, Ca miktarı 947 µg/L olarak *2P1*'de, Fe miktarı 31,60 µg/L olarak *2P3*'de, Pb miktarı 5613 µg/L olarak *IP2*'de bulunmuştur.

Şampuan örneklerinde en düşük V miktarı 0,13 µg/L olarak *3P6*'da, Cr miktarı 22,31 µg/L olarak *2P8*'de, Mn miktarı 12,49 µg/L olarak *3P4*'de, Ni miktarı 85,35 µg/L olarak *2P10*'da, Cd miktarı 0,40 µg/L olarak *3P7*'de, Pb miktarı 1,61 µg/L olarak *2P6*'da, Na miktarı 5080 µg/L olarak *2P6*'da, Mg miktarı 2,29 µg/L olarak *3P6*'da, Al miktarı 0,87 µg/L olarak *3P6*'da, K miktarı 24,34 µg/L olarak *2P6*'da, Ca miktarı 20,79 µg/L olarak *2P6*'da, Fe miktarı 0,85 µg/L olarak *3P6*'da tayin edilmiştir. En yüksek V miktarı 13,42 µg/L olarak *2P7*'de, Cr miktarı 142 µg/L olarak *3P5*'de, Mn miktarı 631 µg/L olarak *2P5*'de, Ni miktarı 951 µg/L olarak *2P5*'de, Cd miktarı 16,67 µg/L olarak *3P2*'de, Na miktarı 15643 µg/L olarak *3P4*'de, Mg miktarı 542 µg/L olarak *3P2*'de, Al miktarı 105 µg/L olarak *2P7*'de, K miktarı 650 µg/L olarak *3P4*'de, Ca miktarı 898 µg/L olarak *2P5*'de, Fe miktarı 43,99 µg/L olarak *2P7*'de, Pb miktarı 73,01 µg/L olarak *3P5*'de bulunmuştur.

Saç kremi örneklerinde, en düşük V miktarı 0,68 µg/L olarak *4P8*'de, Cr miktarı 52,09 µg/L olarak *4P8*'de, Mn miktarı 16,95 µg/L olarak *4P8*'de, Ni miktarı 161 µg/L olarak *4P10*'da, Cd miktarı 0,67 µg/L olarak *4P10*'da, Pb miktarı 8,03 µg/L olarak

4P10'da, Na miktarı 33,38 µg/L olarak 4P9'da, Mg miktarı 1,69 µg/L olarak 4P8'de, Al miktarı 1,24 µg/L olarak 4P10'da, K miktarı 3,06 µg/L olarak 4P6'da, Ca miktarı 58,02 µg/L olarak 4P8'de, Fe miktarı 1,89 µg/L olarak 4P10'da tayin edilmiştir. En yüksek V miktarı 25,59 µg/L olarak 4P9'da, Cr miktarı 264 µg/L olarak 4P9'da, Mn miktarı 497 µg/L olarak 4P9'da, Ni miktarı 2119 µg/L olarak 4P9'da, Cd miktarı 68,71 µg/ L olarak 4P9'da, Na miktarı 8454 µg/L olarak 4P7'de, Mg miktarı 69,87 µg/L olarak 4P10'da, Al miktarı 16,79 µg/l olarak 4P7'de, K miktarı 61,61 µg/ L olarak 4P7'de, Ca miktarı 311 µg/L olarak 4P9'da, Fe miktarı 71,62 µg/L olarak 4P7'de, Pb miktarı 2306 µg/Lolarak 4P8'de bulunmuştur.



7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan çalışma, günümüzde temizlik ve kozmetik amaçlarıyla çok fazla kullanılan, kına, sabun, saç boyası, şampuan ve saç kreminin metal içeriklerini ve örnekler içeriğinde bulunan metaller ve bunlar arasındaki ilişki ve insan sağlığı açısından risk olup olmadığı incelendi.

Analiz sonuçları incelendiğinde, saç boyası örneklerinde metal oranları oldukça düşük çıkması her ne kadar sevindirici olsada toksik metallerin özellikle Pb analizlerine dikkat edilmesi önerilmektedir.

Kına örneklerinde yapılan analizlerde veriler dikkatlice incelendiğinde her ne kadar sağlık örgütünün sınırları içerisinde olsada Be, Pb, Cr, Cd, Hg, Pb, Tl gibi aşırı toksik metallerin bulunması insan sağlığına ciddi zararlar vereceği kanaati oluşturmuştur. Bu yüzden kına örneklerinin analizlerinin daha titizlikle kontrol edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Sabun örneklerinde Hg, Tl ve Be elementlerine rastlanmaması sevindirici olsada alınan sabun numunelerinden birinde Pb ve Cd miktarının yüksek çıkması endişe vericidir. Bundan dolayı periyodik olarak analizler yapılması önerilmektedir.

Şampuan örneklerinde de Hg, Tl ve Be elementlerine rastlanmamıştır (< LOD) Bunun yanında diğer elementlere rastlanılmıştır. Burada en dikkat çekici olan, Cr, Cd ve Pb elementlerinin şampuan örneklerindeki karşımıza çıkmasıdır. Şampuan örneklerindeki analizlere önem verilerek Pb ve Cd içermeyen mamullere geçilmesi gerekmektedir.

Saç kremi örneklerindeki Pb ve Cd elementlerine rastlanması endişe vericidir. ICP-MS gibi yüksek doğruluklu bir analiz yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucu tayin edilen değerlerin WHO ve Sağlık Bakanlığının kabul ettiği sınırlar altında olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sevindirici olsa da Pb, Cd, Cr gibi toksik metallerin olması hatta kına da Hg, Tl ve Be elementinin çıkması endişe vericidir. Bundan dolayı örnekler sürekli analizlerle kontrol edilmeli ve bu örnekleri kullanan şahıslar, markalı ve analizleri yapılmış örnekleri tercih etmelidirler. Ayrıca hem sağlık açısından hem de bu ürünlerin kullanım sonrası atıklarının çevresel etkisi, analitiksel analizlerle daima kontrol altında tutulmalıdır.

8. KAYNAKLAR

1. Baron R. Cosmetic Dermatoloji, Howard Maibuch Martin Duntz, 1995, p:2-3.
2. Henderson S. Temel Kuaförlük Bilimi, MEB Yayınevi. Ankara; 1995, s: 2-30.
3. Tüzün Y. Kotoğyan A. Aydemir EH. Boransu O. Dermatoloji. Nobel Kitabevi, İstanbul; 2008, s:45.
4. Spoor HJ. Shampoos. Cutis. 1973; 12: 671-2.
5. Markland Wr. Shampoos. The Chemistry And Manufacture Of Cosmetics. Ed. Navarre Mg. 2nd Ed. Allured Publishing Corporation, Wheaton;1988, p:1283-312.
6. Harusawa F. Nakama Y. Tanaka M. Anionic-cationic ion-pairs as conditioning agents in shampoos. Cosmet Toilet. 1991;106: 35-9.
7. Draelos ZD. Essentials Of Hair Care Often Neglected. Hair Cleansing. Int J Trichology. 2010; 2(1):24-9.
8. Robbins CR. Interaction of shampoo and creme rinse ingredients with human hair. Chemical and physical behavior of human hair. 2nd Ed. Springer-Verlag, New York; 1988, p:122-67.
9. Bolduc C. Shapiro J. Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring. Clinics Dermatol. 2001;19(4): 431-6.
10. Brown KC. Hair Coloring. In: Hair And Hair Care. Ed. Johnson D. Marcel Dekker, New York; 1997, p: 191-215.
11. Madnani N, Khan K. Hair cosmetics. Indian J Dermatol Venereol Leprol. 2013; 79: 654-67.
12. Ozbek N. Determination of 12 heavy metals in hennas by microwave induced plasma optical emission spectrometry. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry. 2018; 857-868.
13. Zeybek N. Farmasötik Botanik Kapalı Tohumlu Bitkiler (Angiospermae) Sistematığı Ve Önemli Maddeleri. Ege Üniversitesi Basım Evi, İzmir; 1985, s: 220.

14. Jain VC, Shah DP, Sonani NG, Dhakara S, Patel NM. Pharmacognostical and preliminary phytochemical investigation of *Lawsonia inermis* L Leaf. *Rom J Biol – Plant Biol.* 2010; 55(2): 127–133.
15. El Habr C, Mégarbané H. Temporary henna tattoos and hypertrichosis: a case report and review of the literature. *J Dermatol Case Rep.* 2015; 9(2):36-8.
16. Onder M. Temporary Holiday “Tattoos” May Cause Lifelong Allergic Contact Dermatitis When Henna Is Mixed With Ppd. *J Cosmet Dermatol.* 2003;2(3-4):126-30.
17. Badoni Semwal R, Semwal DK, Combrinck S, Cartwright-Jones C, Viljoen A. *Lawsonia inermis* L. (henna): ethnobotanical, phytochemical and pharmacological aspects. *J Ethnopharmacol.* 2014;155(1):80-103.
18. Wickett RR. Permanent waving and straightening of the hair. *Cutis.* 1987; 39: 496.
19. Borish ET. Hair waving. *Hair and hair care.* Ed. Johnson DH. New York, Marcel Dekker, 1997;167-9.
20. Grimes PE, Davis LT. Cosmetics in blacks. *Dermatol Clin.* 1991; 9: 53-68.
21. Zviak C. Permanent waving and hair straightening. *The science of hair care.* Ed. Zviak C. New York, 1986;183-212.
22. Soylak M. Analitik Kimya Ders Notları. Erciyes Üniversitesi.
23. Borowska S, Brzoska MM. Metals in cosmetics: implications for human health, *J.of Applied Toxicol.* 2015; 35:551-572.
24. United States Food and Drug Authorities, FDA’s Testing of Cosmetics for Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, Lead, Mercury, and Nickel Content <https://www.fda.gov/cosmetics/potential-contaminants-cosmetics/fdas-testing-cosmetics-arsenic-cadmium-chromium-cobalt-lead-mercury-and-nickel-content> Erişim Tarihi: 23.06.2023.
25. Health Canada. Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html> Erişim Tarihi: 23.06.2023.
26. Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu <https://www.titck.gov.tr> Erişim Tarihi 01.01.2023

27. De Groot AC, White IR. Cosmetics and skin care products. textbook of contact dermatitis. Ed. Rycroft Rjg, Menne T, Frosch Pj, Lepoittevin Jp. 3rd Ed. Berlin, Springer-Verlag. 2001; 661-685.
28. Toksik Metaller Nelerdir <https://www.frmtr.com/kimya/6295755-toksik-metaller-nelerdir.html/> Erişim Tarihi 01.01.2023
29. Adams R, Maibach H. A Five-year study of cosmetic reactions. J Am Acad Dermatol. 1985; 13: 1062-1069.
30. De Groot A. Contact allergy to cosmetics: Causative ingredients. Contact Dermatitis. 1987; 17: 26-34.
31. Pons G. Intolerance to cosmetics. Allergies and cosmetics. Ed.A. Pons-Guiraud, M. Vigan. Paris, Expansion Scientifique Française. 2004; 37-80.
32. Rietschel RL, Fowler JF. Allergy to preservatives and vehicles in cosmetics and toiletries. fisher's contact dermatitis. 5 Th Ed. Philadelphia, Lippincott Williams&Wilkins. 2001; 211-259.
33. Sosted H, Basketter A, Estrada E, Johansen JD, Patlewicz GY. Ranking of hair dye substances according to predicted sensitization potency: quantitative structure- activity relationships. Contact Dermatitis. 2004; 51: 241-254.
34. Larsen G, Jackson EM, Barker MO, Bednarz RM, Engasser PG, Et Al. A Primer On Cosmetics. J Am Acad Dermatol. 1992; 27: 469-481.
35. Tosti A, Piraccini BM, Van Neste DJ. Telogen effluvium after allergic contact dermatitis of the scalp. Arch Dermatol. 2001; 137(2): 187-190.
36. Deeb W, Cachia D, Quinn C, Salameh J. Peripheral neuropathy after hair dye exposure: a case report. Journal Of Clinical Neuromuscular Disease. 2014; 15: 161-3.
37. La Vecchia C, Tavani A. Epidemiological Evidence On Hair Dyes And The Risk Of Cancer In Humans. European Journal Of Cancer Prevention: The Official Journal Of The European Cancer Prevention Organisation. 1995; 4: 31-43.
38. Turati F, Pelucchi C, Galeone C, et al. Personal hair dye use and bladder cancer: a meta-analysis. Annals Of Epidemiology 2014; 24:151-9.
39. Maes D, Pate DB. The Absorbtion Of Arsenic Into Single Human Head Hairs. J Foren Sci. 1977; 22:89-94.

40. Dip A. Arsenik Toksisitesinde Serbest Radikaller ve Antidot Çalışmaları. A.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2001. Ankara (Danışman: Doç. Dr. Şahan SAYGI).
41. Habashi F. Handbook Of Extractive Metallurgy, Volume II, Wiley-Vch, Germany, 1997.
42. <https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/akuleyin/126247/toksikoloji,%20toksikolojik%20devir,%20%C3%B6nemli%20metalik%20kirleticiler%20%203.ppt>
Erişim tarihi: 22.07.2023
43. Tayfur M. Kalsiyum. Beslenme ve Diyet Dergisi. 1991; 20(2): 251-255.
44. Kalsiyum nedir, hangi besinlerde bulunur.
<https://www.Medikalakademi.Com.Tr/Kalsiyum-Nedir-Hangi-Besinlerde-Bulunur-Faydalari-Nelerdir/> Erişim Tarihi 01.01.2023
45. Jarup L, Akesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem. Toxicol Appl Pharmacol. 2009;238(3):201-8.
46. <http://www.egejfas.org/tr/download/article-file/57616> Erişim Tarihi 18.07.2023
47. Huel G, Everson RB, Menger I. Increased hair cadmium in newborns of women occupationally exposed to heavy. 1984; 35(1): 115-121
48. Örün E, Songül SY. Kursun, civa, kadmiyum: çocuk sağlığına etkileri ve temasın belirlenmesinde saç örneklerinin kullanımı. Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi. 2011; 3(2): 73-81.
49. Metal Toksisitesi Duyarlılığı. <https://Synevo.Com.Tr/Tr/Metal-Toksisitesi-Duyarliligi/> Erişim Tarihi 01.01.2023
50. Kobalt <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>/Erişim Tarihi 01.01.2023
51. Cheng CY, Hsu M. Effect Of Dietary Organic Chromium On Egg Yolkcholesterol Level. Aaap Presentation, Taiwan, 1997; p: 2
52. Yıldız AÖ, Parlat SS, Yazgan O. The effects of organic chromium supplementation on production traits and some parameters of laying ouails. Revue Med. Vet. 2004; 155: 642-646.
53. Króliczewska B, Zawadzki W, Dobrzanski Z, Kaczmarek-Oliwa A. Changes in selected serum parameters of broiler chicken fed supplemental chromium. J Anim Physiol Anim Nutr. 2004;88(11-12):393-400.

54. Cefalu WT, Hu FB. Role of chromium in human health and in diabetes. Diabetes Care. 2004; 27: 2741-2751.
55. National Research Council. The Role Of Chromium Animal Nutrition. Committee On Animal Nutrition, Board On Agriculture. National Academy Pres, New York; 1997, p: 80
56. Toksikoloji <https://Drabdullahinan.Com/Toksikoloji-2/> Erişim Tarihi: 22.05.2022
57. Alkış M. Türk Şaraplarında Ağır Metallerin Belirlenmesi. Ankara Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2011, Ankara (Danışman: Prof. Dr. R. Ertan ANLI)
58. Özgünen T, Üstal M. Hekimlikte Biyokimya Barış Kitapevi, İstanbul; 1997, s.101-108.
59. Smith KL, Lawrence DA. Toxicol Appl. Pharmacol. 1998; 96: 476-484.
60. Gouda AA. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2014;131:138-44.
61. Spiro TG, Stigliani WM. Chemistry Of The Environment, Prentice Hall, 1996a; p.311- 329.
62. Barbosa JRF, Tanus-Santos JE, Gerlach RF. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs. Environ Health Pers. 2005; 113(12):1669-74.
63. Nowak B, Chmielnicka J. Relationship of lead and cadmium to essential elements in hair, Teeth and nails of environmentally exposed people. Ecotox Environ Safety. 2000; 46: 265-274.
64. Vural H. Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. Çevre Dergisi 1993; 8: 3-8.
65. Gillis BS, Arbieva Z, Gavin IM. Analysis of Lead toxicity in human cells. BMC Genomics. 2012; 13(1): 344.
66. Kangalgil M, Yardımcı H. Selenyumun insan sağlığı üzerine etkileri ve diyabetes mellitusla ilişkisi. Bozok Tıp Dergisi. 2017; 7(4):66-71.
67. Güneş GA. Diffüz saç dökülmeleri; besinsel eksikler ve destekler. Türkderm. 2014; 48(1): 45-7

68. Periyodik Tablo-Talyum <https://Bilimgenc.Tubitak.Gov.Tr/Periyodik-Tablo/Talyum/> Erişim Tarihi: 22.05.2022
69. Dündar M, Altundağ H. Talyumun sağlığa etkisi, Çevresel kaygı ve talyum türülenmesi. Sakarya University Journal Of Science. 2007; 11(1): 64-77.
70. Crans DC, Smee JJ, Gaidamauskas E, Yang L. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds, Chem Rev. 2004; 104: 849–902
71. Bauer G, Güther V, Hess H, Otto A, Roller H, Roidl O, Stattelberger S. Vanadium and vanadium compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012; 38: 49-69.
72. Barceloux DG, Barceloux D. Vanadium, Clin. Toxicol. 1999; 37: 265-278.
73. Jeffery EH, Abreo K, Burgess E, Cannatta JB, Greger JL. Systemic aluminum toxicity: effects on bone hematopoietic tissue and kidney. J Toxicol Environ Health. 2012; 48: 65-649.
74. Atanasiu V, Manolescu B, Stoian I. Hepcidin-central regulator of iron metabolism. european journal of haematology journal compilation. Blackwell Munksgaard. 2006; 78: (1): 10.
75. Mercan N. Tetra Otu (Cotinus coggygria) Bitkisindeki Ağır Metallerin Tayini. M. Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019, İstanbul (Dr. Öğr. Üyesi Ayşen CÜCÜ)
76. Gülbin A. Potasyum metabolizması bozuklukları. Yoğun Bakım Dergisi. 2018; 12(1):31-42.
77. Musso CG. Sağlık ve hastalıkta magnezyum metabolizması. Uluslararası Urol Nephrol. 2009; 41:357-62
78. Cıva. <https://evrimagaci.org/civa-10047/> /Erişim tarihi: 22 Mayıs 2022
79. Akcan AB, Dursun O. Cıva zehirlenmeleri. Güncel Pediatri. 2008; 6(3): 72-75
80. T.C. Sağlık Bakanlığı, RSHMB, Hıfzıssıhha Mektebi Müdürlüğü. Birinci Basamağa Yönelik Zehirlenmeler Tanı ve Tedavi Rehberleri, 2007, s. 227-32.
81. Sodyum. <https://www.sodyum.gen.tr/> Erişim tarihi: 22 Mayıs 2022
82. Gümüş. <https://tr.wikipedia.org/wiki/gümüş/> Erişim tarihi: 22 Mayıs 2022
83. Gümüş. <https://evrimagaci.org/gumus-9870/> Erişim tarihi: 22 Mayıs 2023

84. Tokman N. Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Bizmut ve Demir Üzerine Bazı İnorganik Tuzların Girişim Etkilerinin Araştırılması. İstanbul Teknik Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007, İstanbul (Danışman: Prof. Dr. Süleyman AKMAN)
85. Yıldız A, Genç Ö, Bektaş S. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara,1993
86. Slavin W. Atomic absorption spectroscopy, Elving PJ. Winefordner J.D. John Wileyand Sans, New York; 1978.
87. Atomik absorpsiyon spektroskopisi
https://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_absorpsiyon_spektroskopisi/ Erişim tarihi: 22 Mayıs 2022
88. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Çeviri: Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. İstanbul. 1998.
89. Özöğüt D. ESOGÜ Fen-Edebiyat Fakültesi. Kimya Bölümü, Organik kimya lab. Notları, Kromatografi ile Ayırma, www.ogu.edu.tr ErişimTarihi: 22 Mayıs 2022
90. Uyanık G. Fizikokimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları. Trabzon. 1985, s: 150
91. Altın A. Ağır Metaller ile Kirlenmiş Zeminlerin Elektrokinetik Yöntemle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. 2003, Sivas (Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ)
92. Andrade MD, Prasher SO, Hendershot WH. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils. Environmental Pollution. 2007; 147: 781-790.
93. Kenichi S, Yamada N, Ryotaro Midorikawa, all of Tokyo (JP); JamesCharles Wirfel, Lincoln University, PA(US); Donald Lee Potter, Cheshire (GB);Abelardo Gabriel Gutierrez Martinez, Wilmington, DE (US); Assignee: AgilentTechnologies, Santa Clara, CA (US) (2001) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer and Method, US Patent-US / 6,265,717 B1 / Jul. 24, 2001.
94. Saferstein R. Criminalistics an introduction to forensic science, Prentice Hall, New Jersey: 2001, p.152

95. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principles of instrumental analysis. Fifth edition, Çeviri: Enstrümantal Analiz İlkeleri. Bilim Yayıncılık. Ankara. 1998
96. Roos P, Appelblad P, Skipperud L, Sjögren A. The NKS-NORCMAS guide to beginners in ICP-MS. Roskilde. Denmark, 2006.
97. Thomas R. Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Inc., USA, 2016.
98. Perkin E. Technical Note. The 30-Minute Guide to ICP-MS. Waltham, USA. 2013.
99. Koppenaal DW, Barinaga CJ, Denton MB, Sperline RP, Hieftje GM. Schilling GD. Andrade FJ. Barnes JH. MS Detectors, American Chemical Society, USA. 2005.
100. Temel İstatistik Kavramları.
<https://mimoza.marmara.edu.tr/~cahit/Yayin/belge/ista/index.html> Erişim tarihi: 22.07.2023
101. MEB, Kimya Teknolojisi, Atomik Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, 524KI0268, Ankara. 2012.
102. Çalışma Prensibi. <http://icpms.kocaeli.edu.tr/calisma-prensibi.php/> Erişim tarihi: 22.07.2023

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı	NESLİHAN	Soyadı	ÖTÜK
Doğum Yeri	DİYARBAKIR	Doğum Tarihi	04.04.1988
Uyruğu	TC	Tel	0533 343 82 06
E-posta	neslihan.otuk@hotmail.com		

EĞİTİM DÜZEYİ

	Mezun Olduğu Kurumun Adı	Mezuniyet Yılı
Doktora/Uzmanlık	-	-
Tezli Yüksek Lisans	-	-
Tezsiz Yüksek Lisans	-	-
Lisans	Hacettepe Üniversitesi	2014
Lise	Cumhuriyet Fen Lisesi	2005

İŞ DENEYİMİ

Görevi	Kurum	Süre (Yıl - Yıl)

Yabancı Dil Sınav Notu

10. BENZERLİK RAPORU

BAZI SAÇ KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE AĞIR METALLERİN İÇERİMLERİ TAYİNİ			
ORJİNALLİK RAPORU			
% 13	% 12	% 3	% 3
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ
BİRİNCİL KAYNAKLAR			
1	İnternet Kaynağı	acikerisim.dicle.edu.tr:8080	% 4
2	İnternet Kaynağı	acikbilim.yok.gov.tr	% 1
3	İnternet Kaynağı	www.scribd.com	% 1
4	İnternet Kaynağı	docplayer.biz.tr	% 1
5	İnternet Kaynağı	dspace.ankara.edu.tr	% 1
6	İnternet Kaynağı	evrimagaci.org	% 1
7	İnternet Kaynağı	dspace.balikesir.edu.tr	% 1