



**SAÇ BOYALARINDA VE BOYANMIŞ SAÇ ÖRNEKLERİNDE AĞIR
METAL TAYİNİ**

İrem ERGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2019

İrem ERGİN tarafından hazırlanan “SAÇ BOYALARINDA VE BOYANMIŞ SAÇ ÖRNEKLERİNDE AĞIR METAL TAYİNİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Analitik Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 13/12/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İrem ERGİN
13/12/2019

SAÇ BOYALARINDA VE BOYANMIŞ SAÇ ÖRNEKLERİNDE AĞIR METAL TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

İrem ERGİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2019

ÖZET

Çalışmanın ilk aşamasında, 3 farklı üreticiden satın alınan 5 farklı renkte azo boyar madde içeren saç boyası örnekleri ile aynı boyalarla boyanmış iki farklı cinsten insan saç örnekleri hazırlanmıştır. 15 adet saç boyasından 30 adet örnek hazırlanmıştır. Bunlardan 15'ine klasik çözme, 15'ine mikro dalga çözme yöntemi uygulanmıştır. Daha sonra bu boyalarla boyanan ve iki farklı cins insana ait 30 adet saç örneği mikro dalga yöntemi ile çözünürleştirilmiştir. Saç boyalarında ve boyanmış saç örneklerinde Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} iyonlarının derişimi THERMO Marka X Series Model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi ile tayin edilmiştir. Saç boyalarında tayin edilen ağır metal derişimleri Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu'nun, "Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuzu"ndaki yasal sınır değerlerle karşılaştırılmış, saç boyalarındaki ağır metal derişimlerinin yasal sınır değerlerin altında kaldığı gözlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında, istatistiksel veri analizi için iki farklı çözme yöntemi ile çözülmüş saç boyaları ile iki farklı cinsteki insanın boyalı saçlarının analiz sonuçlarından oluşan toplam 60 örnek, 4 farklı yöntem şeklinde gruplandırılmıştır. Bu örneklemelere, Statistical Packag for the Social Sciences 11 veri analiz programı ile istatistiksel veri analiz testleri uygulanmıştır. Bahsedilen 4 farklı yöntem için Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Sb'den oluşan 6 ağır metal incelenmiştir. Veri grubu normal dağılım eğrisi göstermediğinden verilere parametrik olmayan yöntemlerden önce Kruskal Walls, Mann Whitney testleri ve son olarak da Spearman korelasyon testi yapılmıştır. İki farklı çözme yöntemi ile çözeltiye alınmış olan saç boyalarının analiz sonuçları değerlendirildiğinde iki çözme yöntemi arasında anlamlı bir fark olduğu, başka ifadeyle iki çözme yöntemine ait ICP-MS sonuçlarında ortak korelasyonu olmadığı bulunmuştur.

Bilim Kodu : 20102

Anahtar Kelimeler : Kozmetik, Saç, Saç Boyası, Ağır Metaller, Toksikoloji, SPSS.

Sayfa Adedi : 65

Danışman : Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

DETERMINATION OF HEAVY METAL IN HAIR DYE AND IN DYEED HAIR
SAMPLES

(M. Sc. Thesis)

İrem ERGİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2019

ABSTRACT

In the first stage of the study, hair dye samples containing 5 different colors of azo dyes purchased from 3 different manufacturers and hair samples of two different sexes dyed with the same dyes were prepared. 30 samples were prepared from 15 hair dyes. 15 of them were applied classical solve method and 15 of them were applied microwave solve method. Then, 30 hair samples, which were dyed with these dyes and belonging to two different sexes, were taken into solution by micro wave method. Concentrations of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} ions in hair dyes and dyed hair samples were determined by THERMO Brand X Series Model Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. Heavy metal concentrations determined in hair dye. Turkey Pharmaceuticals and Medical Devices Agency, "The Guideline on Heavy Metal Impurities in Cosmetics" compared with value in was observed that remain of heavy metal concentrations in hair dyes under the legal limit. In the last stage of the study, consisting of two different method solved hair dyes and the results of the analysis of dyed hair of two different sexes 60 samples were grouped into 4 different methods. Statistical data analysis tests were applied to these samples with Statistical Packag for the Social Sciences 11 data analysis program. Six heavy metals consisting of Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Sb were examined for the four different methods. Since the data group did not show a normal distribution curve, Kruskal Walls, Mann Whitney tests and Spearmen correlation test were performed before the nonparametric methods. When the analysis results of the hair dyes taken into solve by two different dissolve methods were evaluated, it was found that there was a significant difference between the two solve methods, in other words, there was no common correlation between ICP-MS results.

Science Code : 20102

Key Words : Cosmetics, Hair, Hair Dye, Heavy Metals, Toxicology, SPSS.

Page Number : 65

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA

TEŞEKKÜR

Tezimin her aşamasında bana yol gösteren saygıdeğer Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA başta olmak üzere son dönemimde talep ettiğim Danışman değişikliği talebimi makul görerek kendi emeğimin ürünü olan, içimin sindiği bir tez çalışması yapmama imkân tanıyan Kimya Bölümü ve Fen Bilimleri Enstitü Yönetimine teşekkürü bir borç bilirim.

Değerli vakitlerini ayırarak desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Ferat ŞAHİN'e, Sayın Recai GÖKSU'ya, Sayın Erdem ÖZDİL'e, Sayın Doç. Dr. Gülay ERTAŞ'a, Sayın Canan HÖÇÜK ve Sayın Sezin ATICI'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca yanımda olan sevgili anneme, sevgili babama, eşsiz sevgisi ve üstün anlayışından dolayı biricik oğluma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	9
2.1. Kozmetik Ürünler ve Toksikolojik Kaygı.....	9
2.2. Saç Boyaları	10
2.3. Ağır Metaller	12
2.3.1. Kurşun (Pb)	13
2.3.2. Nikel (Ni)	13
2.3.3. Antimon (Sb).....	13
2.3.4. Krom (Cr).....	14
2.3.5. Kobalt (Co)	14
2.3.6. Kadmiyum (Cd)	14
2.4. Yasal Sınır Değerler	14
2.5. İnsan Saçının Yapısı, Önemi ve Ağır Metallerin Saç ile Kimyasal Etkileşimi ..	15
2.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS).....	18
3. DENEYSEL	19
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Gereçler.....	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Standart Çözeltiler	19
3.3. Çözeltiler	20

	Sayfa
3.4. Kullanılan Sa Boyalarının İçeriği.....	20
3.5. Yöntem.....	22
4. BULGULAR	25
4.1. İki Farklı İnsana Ait Saçların ve Sa Boyalarının Kalibrasyon Grafikleri.....	26
4.2. Analiz Sonuçları.....	32
4.3. SPSS Veri Analiz Çalışmaları ve Sonuçları.....	39
5. TARTIŞMALAR VE SONUÇLAR.....	477
KAYNAKLAR	51
EKLER.....	59
EK-1. Kongre Katılım Belgesi.....	60
EK-2. Konferans Katılım Belgesi	61
ÖZGEÇMİŞ	62

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. TİTCK kozmetik ürünler için sınır değerleri.....	15
Çizelge 2.2. “Kişisel kozmetik ürünlerin içerisinde bulunabilecek en fazla metal içerikleri (krom 3 içerikli boyalar hariç)”	15
Çizelge 3.1. Kullanılan saç boyalarının ortak bileşenlerinin karşılaştırılması.....	21
Çizelge 3.2. Saçlar için kullanılan mikro dalga yakma işlemi.....	23
Çizelge 3.3. Saç boyaları için kullanılan mikro dalga yakma işlemi.....	23
Çizelge 4.1. Saç boyaları klasik çözme yöntemi, saç boyaları ile boyanan kesilmiş saçlar ve boyasız saçlar ve mikro dalga yöntemi ile çözülen saç boyalarının ICP-MS ile analizi için oluşturulan cihaz kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri	25
Çizelge 4.2. Blank’e ait Standart Sapma (s), yönteme ait Gözlenebilme Sınırı (LOD), Tayin Sınırı (LOQ) değerleri	26
Çizelge 4.3. Sertifikalı referans materyallerin sertifika değerleri.....	32
Çizelge 4.4. Sertifikalı referans materyallerin ardarda üç kez ICP-MS analiz sonucu ortalamaları ve standart sapma değerleri.	33
Çizelge 4.5. Boyama öncesi iki farklı insana ait saçlarda tespit edilen mg/kg cinsinden metal derişimi. A1: Boyama öncesi doğal saç rengi açık kumral olan saçın ağır metal derişimi, A2: Boyama öncesi doğal saç rengi koyu kahve olan saçın ağır metal derişimi, B1: Boyama öncesi doğal saç rengi açık kumral renk olan aktifleştiricili saçın metal derişimi, Boyama öncesi doğal saç rengi koyu kahve olan aktifleştiricili saçın metal derişimi.....	34
Çizelge 4.6. Doğal rengi açık kumral olan boyalı saçların ağır metal derişimleri.....	35
Çizelge 4.7. Doğal rengi koyu kahve olan boyalı saçların ağır metal derişimleri	35
Çizelge 4.8. Klasik çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyalarının ağır metal derişimleri.....	36
Çizelge 4.9. Mikro Dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyalarının ağır metal derişimleri	37
Çizelge 4.10. Saç boyaları ile boyanmış saç örneklerinin ortalama derişim değerleri ...	38
Çizelge 4.11. ICP-MS verilerinin yöntemlere göre gruplandırılması.....	39
Çizelge 4.12. Shapiro-Wilk normallik testi	40
Çizelge 4.13. Kruskal Wallis test sonucu	41

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.14. Mann-Whitney testi sonucu	42
Çizelge 4.15. 1. Yöntem (klasik çözme saç boyası analiz sonuçları) için Spearman korelasyon analizi sonuçları	43
Çizelge 4.16. 2. Yöntem (mikrodalga çözme saç boyası analiz sonuçları) için Spearman korelasyon analizi sonuçları	44
Çizelge 4.17. 3. Yöntem (doğal rengi açık kumral saçlar) için Spearman korelasyon analizi sonuçları.....	44
Çizelge 4.18. 4. Yöntem (doğal rengi koyu kahve saçlar için) için Spearman korelasyon analizi sonuçları	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Azo boyar maddelerden p-fenilendiamin.....	11
Şekil 2.2. NCCLS'in gruplandığı elementler (Fraga, 2005). Sarı: esansiyel major elementler, yeşil: esansiyel eser elementler, kırmızı: esansiyel olmayan toksik elementler, mavi: tedavi amacıyla kullanılan elementler.....	13
Şekil 2.3. Oksipital lob	16
Şekil 4.1. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Pb^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Boyanmış saç analizleri excel Pb^{2+} kalibrasyon grafiği.	26
Şekil 4.2. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Cd^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Boyanmış saç analizleri excel Cd^{2+} kalibrasyon grafiği.....	27
Şekil 4.3. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Sb^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Boyanmış saç analizleri excel Sb^{2+} kalibrasyon grafiği	27
Şekil 4.4. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Ni^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Boyanmış saç analizleri excel Ni^{2+} kalibrasyon grafiği.	27
Şekil 4.5. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Cr^{3+} kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Cr^{3+} kalibrasyon grafiği.	28
Şekil 4.6. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Co^{2+} kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Co^{2+} kalibrasyon grafiği.....	28
Şekil 4.7. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Pb^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Pb^{2+} kalibrasyon grafiği.....	28
Şekil 4.8. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cd^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Cd^{2+} kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.9. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Sb^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Sb^{2+} kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.10. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Ni^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Ni^{2+} kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 4.11. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cr^{3+} kalibrasyon grafiği, (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Cr^{3+} kalibrasyon grafiği.....	30

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Co^{2+} kalibrasyon grafiği. (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Co^{2+} kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 4.13. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Pb^{2+} kalibrasyon grafiği. (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Pb^{2+} kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 4.14. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cd^{2+} kalibrasyon grafiği. (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Cd^{2+} kalibrasyon grafiği.	31
Şekil 4.15. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Sb^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Sb^{2+} kalibrasyon grafiği	31
Şekil 4.16. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Ni^{2+} kalibrasyon grafiği. (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Ni^{2+} kalibrasyon grafiği.....	31
Şekil 4.17. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cr^{3+} kalibrasyon grafiği. (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Cr^{3+} kalibrasyon grafiği.....	32
Şekil 4.18. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Co^{2+} kalibrasyon grafiği, (b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Co^{2+} kalibrasyon grafiği.	32

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

PSI

1 inç karelik alana uygulanan kuvvetin libre cinsi değeri

s

Standart sapma

Kısaltmalar

Açıklamalar

2A5NP

2-amino-5-nitrofenol

2NPPD

2-nitro-p-fenilendiamin

A₁

Boyama öncesi açık kumral saçın ağır metal derişimi

A₂

Boyama öncesi koyu kahve saçın ağır metal derişimi

B₁

Boyama öncesi açık kumral aktifleştircili saçın metal derişimi

B₂

Boyama öncesi koyu kahve aktifleştircili saçın metal derişimi

EPA

United States Environmental Protection

ETAAS

Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

ICP-MS

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi

LOD

Gözlenebilme Sınırı (Limit of Dedection)

LOQ

Tayin Sınırı (Limit of Quantification)

NCCLS

National Committee for Clinical Laboratory Standards

SPSS

Statistical Packag for the Social Sciences

SRM

Sertifikalı Referans Materyal

TİTCK

Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu

TMAH

Tetrametilamonyum hidroksit

USS

Ultra saf su

WHO

World Health Organization

1. GİRİŞ

Kozmetik ürünler dünya tarihi kadar eski olmasına rağmen, üretimlerinde kullanılan malzemelerin insan sağlığı açısından olası toksik etkileri araştırma konuları içinde güncelliğini korumaktadır. Geçmişten günümüze dek kozmetik ürünlerin içerikleri incelendiğinde ilk başlarda doğal ham maddelerin kullanıldığı, günümüzde bu hammaddelere yenilerinin eklendiği ve özellikle kimyasal yapay renklendiricilerin kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Bu farklılaşmanın nedeninin üreticinin ticari kaygısından kaynaklı daha ucuz ham madde arayışı ve yeni özelliklere sahip ürün oluşturma çabası olduğu bilinmektedir. Renk veren pigmentleri içeren doğal kimyasal ürünler olsun, yapay kimyasal pigmentleri içeren sentetik kimyasal boyar maddeler olsun hepsi günümüzde kozmetik, tekstil, yapı malzemeleri gibi farklı alanlarda kullanılan boya maddeleri içerisinde yer almaktadır.

Antik çağlardan bu yana insanların ilgisini çeken kozmetik ürünler ilk çağlarda, bitkilerden, doğadaki kayaçların minerallerinden veya hayvanlardan doğal yollarla elde edilirdi. MÖ 4000 yıl kadar öncesine uzanan antik döneme ait arkeolojik bulgulardan olan ve Mısır'da yapılan arkeolojik kazılardan elde edilen bazı saç örneklerinde o dönemin şartları ile üretilmiş kozmetik malzemelerin kullanıldığı tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucu bu kozmetik malzemelerin içeriğinde nano boyutta metal renk vericilerin kullanıldığı ve bu maddelerin ~ 5 nm boyutunda galen (PbS) nano kristallerini içerdiği görülmüştür. Bu çağlarda nano boyutta galen kristallerinin sentezleniyor olması da oldukça dikkat çekicidir (Walter, Welcomme, Hallégot, Zaluzec, Deeb, Castaing ve Tsoucaris, 2006).

Yapılan araştırmalarda Mısır'da bulunan mumyaların saçlarında kına ve boya gibi kozmetik ürünlere rastlanmıştır (Gerhard, Rolf, Florence ve Herve, 2004). Romalıların beyazlayan saçları koyulaştırmak için kurşun tarakları sirkeye batırarak kullandıkları da bilinmektedir. Günümüzde, nanoparça içeren maddelerin saç boyasına katılması sayesinde saçın optik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir (Walter vd., 2006).

Yakın geçmişe göz atıldığında, saç boyalarının 19. yy.'den itibaren sentetik olarak üretimine başlandığı görülür. Sentetik boyar maddeler içinde saç boyalarında en çok kullanılan boyar madde grubu azo boyar maddelerdir. Azo boyar maddeler, aromatik aminler grubunda olup, bu grup boyar maddelerin kanserojen ve toksik etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Kirkland

ve Venitt, 1976). Bu boyar maddeyi içeren saç boyalarının canlılar üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalardan birinde, sentetik saç boyalarının metabolitlerinin bakteri suşları ve kemiriciler üzerinde denendiği ve saç boyalarındaki azo boyar maddelerin kanserojen ve mutajen etkiye sahip oldukları gözlenmiş olduğu bildirilmiştir (Ames, Kammen ve Yamasaki, 1975; Burnett, Jacops, Seppala ve Shubik, 1980). Saç boyalarına maruz kalan bireyler saçlarını boyatanlar ve boyayı uygulayan kuaförlerdir. Bu saydığımız gruplar içinde en fazla risk altında olanlar kuaförlerdir. Literatürde saçlarını boyatanlara kıyasla kuaförlerin risk grubunu oluşturduğuna yönelik değerlendirmeler göze çarpmaktadır (Kirkland ve Lawler, 1978).

Sağlıklı ve parlak renkteki saçlar hem erkek hem de kadın için öncelikle gençlik göstergesidir. Bu nedenle saçın yapısının ve renginin korunması önemlidir. Derinin korunması insanlar için zorunluluk arz etmese de saçların korunması sosyal algı ve psikososyal faktörler gibi nedenlerle insanların dikkatini çekmektedir. Aynı nedenlerle, konu ile ilgili bilimsel çalışmalar da güncelliğini korumaktadır. Kafa derisinin gençleştirilmesi, saç dökülmelerinin engellenmesi, yeni saç oluşumunun sağlanması gibi başlıklar bilimsel araştırma konularında ilk sıralarda yer almaktadır. Literatür incelendiğinde yukarıdaki başlıklara ek olarak saçların yaşlanmasına engel olacak ürün arayışları, saç zarar vermeyen saç ürünlerinin sentezi gibi konularda da dikkate değer çalışmalar mevcuttur (Badran ve Sand, 2018; Epstein ve Kuka, 2019).

Saç boyalarında bulunan aromatik aminlerin toksik ve kanserojen etkiye sahip olması gibi zararlı etkilerinin yanı sıra kozmetiklerin üretim aşamasında, üretim ortamından kaynaklı veya ağır metal içeren gereç kullanımı gibi nedenlerle, saç boyaları veya üretilen diğer kozmetiklerde ağır metal bulaşması olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kozmetiklerdeki ağır metallerin canlı sağlığına zararlı etkileri de ilgi çeken araştırma konuları arasındadır (Volpe, Nazzaro, Coppola, Rapuano ve Aquino, 2012; Omenka ve Adeyi, 2016).

Tarih öncesi devirlerden bu yana ağır metaller günlük yaşamda yer almıştır. Günümüzde inşaat sektörü, çeşitli sanayii dalları, tekstil, ilaç, endüstriyel imalat, kozmetik sektörü gibi birçok alanda ağır metaller kullanılmaktadır. Asırlar öncesinde ağır metallerin canlı sağlığına olan toksik etkileri bilinmiyor olmasına rağmen günümüzde ağır metallerin yararlı ve zararlı özellikleri çok iyi bilinmektedir (Walter vd., 2006; Gerhard vd., 2004). Bu nedenle zararlı olanlarının kullanımları çoğu ülkede yasaklanmış veya kısıtlanmış olup, bahsi geçen

yasaklar ve sınırlamalara uyulup uyulmadığı çoğu dünya ülkesinde olduğu gibi ülkemizde de devlet eliyle takip edilmektedir (TİTCK, 2019). Kozmetiklerde kullanılan veya kozmetiklere bulaşabilen toksik maddelerin dokulara yerleşmesi ve dokularda birikmesi sonucu insan sağlığının ne derecede etkilendiği, kozmetik ürünlerde nano boyutlu gereç kullanımının olası zararları, kendi kendini koruyan kozmetikler gibi konu başlıkları yıllardır ilgi çeken bilimsel araştırma konularındandır. (Lehman, Vorhes, Ramsey, Hagan, Fitzhugh, Schouboe, Draize, Goldenthal, D’aguanno, Laug, Umberger, Gass, Zwickey, Davis, Braun, Nelson ve Vos, 1959; Nduka, Kelle ve Odiba, 2019; Nohynek, Antignac, Re ve Toutain, 2010; Halla, Fernandes, Heleno, Costa, Boucherit-Otmani, Boucherit, Rodrigues, Ferreira, Barreiro, 2018; Kabara, Estrin, Moskowitz, Bore, Whittam, Pader, Felger, Waggoner, Spencer, Nicholas, Shaath, Jungermann, Sonntag, Orth, Laba, Lowe, Pathak, 1997; Subramaniam, Prasad, Banerjee, Gopinath, Murugesan, Marotta, Sun ve Pathak, 2019).

Lundov ve arkadaşlarının yaptığı “Bulaşmaya karşı kozmetiklerin korunması hakkında mevcut yasal uygulamalar, kullanımları, enfeksiyonlar ve temas alerjisi üzerine bir inceleme” isimli gözden geçirme çalışmasında, su içeriği yüksek olan kozmetiklere mikroorganizmaların bulaşması ile ürünün bileşiminin değişebileceği bunun sonucunda tüketici açısından sağlık riski oluşabileceği üzerinde durulmuştur. Staphylococcus aureus ve pseudomonas aeruginosa gibi patojenik mikroorganizmaların kozmetiklere bulaşmalarının önlenmesi amacıyla koruyucu madde eklenir. Avrupa Birliği ülkelerinde ve Amerika’da parabenler, formaldehit, formaldehit salıcıları ve metilkloroizotiyazolinon/metilizotiyazolinon gibi koruyucu maddelerin güvenilirlik testleri güncel mevzuat çerçevesinde yapılmaktadır. Bahsi geçen koruyucu maddelere deri alerjik reaksiyon gösterebilmektedir. Bu nedenle kullanılan koruyucunun kimyasal içeriği ve derişimi önemlidir. Kozmetiklerin neden olduğu temas alerjisi egzamanın ana nedenlerinden olarak bilinir. Bu nedenle kozmetiklerde kullanılan koruyucu maddelerin antimikrobiyal etkinliğinin araştırılması önemlidir (Lundov, Moesby, Zachariae ve Johansen, 2009).

Chauhan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada sabun, yüz kremi, şampuan, tıraş kremi gibi kozmetik ürünlerdeki kurşun ve kadmiyum derişimi atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tespit edilmiştir. Sonuçta, incelenen kozmetik ürünlerde kadmiyumdan sonra kurşun belirgin bir şekilde tespit edildiği ve bu kozmetik ürünleri içinde en yüksek ağır metal kirliliğinin banyo sabununda bulduklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada incelenen kozmetik ürünlerde ağır metal bulaşması olduğu ve bu nedenle kullanıcıların cilt sorunları ile

karşılaşılabilecekleri de belirtilmiştir (Chauhan, Bhadauria, Singh, Lodhi, Chaturvedi, Tomar, 2010).

Zakaria ve Ho'nun bir çalışmasında, rujlarda ağır metal kirliliği incelenmiştir. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile rujlardaki kurşun, kadmiyum ve krom derişimleri sırasıyla 0,77 ile 15,44 mg/kg, 0,06-0,33 mg/kg ve 0,48-22,50 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ile yapılan anket sonuçları sağlık riskleri açısından karşılaştırılmıştır. Sağlık riski değerlendirmesinde tehlike katsayısının $HQ < 1$ olmasından dolayı 35 yıl boyunca ruj tüketiminden kaynaklı uzun süre ağır metallere maruz kalmanın önemli bir kanserojen riski oluşturmadığı sonucuna varmış olduklarını bildirmişlerdir (Zakaria ve Ho, 2015).

Bahrami ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada, iyon baskılı polimer nanoparçaların emdirildiği karbon pasta elektrot oluşturulmuş ve kurşun iyonlarını seçen voltametrik sensör yapılmıştır. pH=4 asetat tamponu ortamında, kurşun iyonlarının tepe akımlarının en üst değerde olduğu görülmüştür. Bu koşullar altında, diferansiyel puls ve anodik sıyırma voltametrik analiz teknikleri kullanılmıştır. Tasarlanan modifiye elektrotta optimize edilmiş ön derişim potansiyeli ve birikme süresi sırasıyla -1,0 V ve 25 s'dir. Bu koşullar altında ruj örneklerinde ve musluk suyunda ağır metal tayininin yapılabildiğini söyledikleri tasarlanan modifiye elektrotta $3,0 \times 10^{-10}$ - $1,0 \times 10^{-9}$ mol/dm³ ve $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ mol/dm³ aralığında doğrusal veriler elde ettiklerini ve gözlenebilme sınırının (LOD) $1,0 \times 10^{-10}$ mol/dm³ olduğunu tespit ettiklerini bildirmişlerdir (Bahrami, Besharati-Seidani, Abbaspour ve Shamsipur, 2014).

Nourmoradi ve arkadaşları, İran'da en çok kullanılan iki çeşit kozmetik ürününde bulunan kurşun ve kadmiyum seviyelerini tespit etmişler ve bu sonuçları değerlendirmişlerdir. Bu çalışmada, 50 adet rujda ve göz farında kurşun ve kadmiyum tayini Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (GFAAS) yapılmıştır. Her iki element için gözlenebilme sınırının (LOD) 0,1 µg/g olduğu bildirilmiştir. 50 adet ruj (7 marka, 5 renk) ve göz farının (5 marka, 3 renk) GFAAS ile analizinin sonucunda rujlardaki kurşun derişimi; ruj örneklerinde 0,08 µg/g - 5,2 µg/g, kadmiyum derişimi 4,08 µg/g -60,20 µg/g olarak bulunmuştur. Göz farı örneklerinde ise, kurşun derişimi 0,85 - 6,90 µg/g, kadmiyum derişimi 1,54 - 55,59 µg/g aralığında bulunduğu raporlanmıştır. Sonuçlara göre, göz farı içindeki ağır metallerin derişim aralığının rujlardan daha yüksek olduğu görülmektedir.

Bunlara ek olarak, farklı ruj ve göz farı markalarındaki kurşun derişiminin ortalamaları arasında anlamlı fark olduğu bildirilmiştir (Nourmoradi, Foroghi, Farhadkhani ve Vahid Dastjerdi, 2013).

Santos ve diğelerinin yaptığı bir başka çalışmada, lipid bazlı nano polimerik yapılar, metal nanoparçalar, silika nanoparçalar (dendrimerler, nanokristaller, fullerenler nanodiamonds ve siklodekstrinler) gibi nanoparçaların kozmetik uygulamalarda nasıl kullanıldığını açıklayan nanoteknoloji uygulamalarına yer verilmiştir. Yeni kozmetik formülasyonlar geliştirmek için kullanılan nanoteknolojinin, bilimin farklı alanlarındaki yatırımların odağı olduğunu açıklamışlardır. Çalışmalarının, şimdiye kadar kozmetiklerde uygulanan nano çalışmaların özeti olduğu belirtilmiş ve kozmetiklerde kullanılan nanoparçaların toksikolojik etkilerinin yanı sıra nanoparçaların düzenleyici yönlerini de tartıştıklarını raporlamışlardır (Santos, Morais, Simões, Pereira, Sequeira, Pereira-Silva, Veiga ve Ribeiro, 2019).

Nohynek ve arkadaşları, “Kişisel Bakım Ürünleri”nde (KBÜ) güvenilirlik değerlendirmesi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, KBÜ içerisinde yer alan oksidatif saç boyalarının reaktif bileşenlerinde arilaminlerin bulunduğu, arilaminlerin insan derisinde alerjiye neden olabileği belirtilmektedir. Saç boyası kullananların sayısının fazlalığı ile saç boyası alerjisi görülme sıklığı ve yaygınlığı arasındaki korelasyon düşük ve kararlı olduğunun gözleendiğı bildirilmiştir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) uzmanlarının tüketicilerin saç boyası maruziyetinin kanser oluşumuna neden olabileceğine dair kanıt bulunmadığına karar verdiklerini raporlamışlardır. Buradan yola çıkarak, modern saç boyaları içeriklerinin genotoksik, kanserojen veya üreme riski oluşturmadığı belirtilmiştir. KBÜ’nde kullanılan titanyum oksit (TiO_2) ve çinko oksit (ZnO) katı nanoparçalarının güvenliği ile ilgili endişelerin de dile getirildiğı bildirilmiştir. Mevcut bilimsel kanıtlara göre TiO_2 ve ZnO nanoparçacıklarının toksik olmadığı ve sağlık riski oluşturmadığı gözlenmektedir, denilmiştir. Son yıllarda, kişisel bakım ürünlerinde doğal bileşen kullanımı artmış olduğu ancak, doğal bitki özütlerinin içeriklerinin de diğ kozmetik ürünlerdeki gibi güvenlik değerlendirilmesinden geçirildiğı belirtilmiştir. Doğal bitki özütlerinin kozmetiklerde kullanımının, güvenlik değerlendirmelerine yeni bir bakış açısı getirdiğı şeklinde yorum yapılmıştır. Özet olarak, doğal bitki özütleri, toksikolojik endişe eşiğini daha da düşürdüğü belirtilmiştir. İz seviyelerindeki elementleri içeren doğal bitki özütlerini içeren kozmetiklerin güvenliğini değerlendirmek olumlu bir ilerleme olarak değerlendirilmektedir olarak raporlamışlardır (Nohynek ve diğ., 2010).

Kozmetik ürünlerde hammadde olarak bitkilerin kullanımı önemli yer tutmaktadır. Yalçinkaya ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada, sentezledikleri nanohibrit bir yapıya çay yaprakları ve musluk suyunun adsorbe edilmesinden sonra nanohibrit yapı sayesinde çay yapraklarındaki ve sudaki ağır metaller ayrıştırılmıştır. Kadmiyum, bakır ve kobalt ağır metallerinin tayini için Grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GAAS) ile geliştirdikleri spektroskopik analiz yöntemi ile kadmiyum, bakır ve kobalt derişimlerinin sırasıyla 3,1 - 3,3 ve 3,8 µg/L olduğu raporlanmıştır (Yalçinkaya, Kalfa ve Türker, 2011).

Huang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, dünya ekonomisinde önemli bir yeri olan nanoteknoloji ürünlerinin kozmetiklerde kullanımının insan sağlığını riske atabileceğini belirtmişlerdir. Nanoparçaların neden olduğu nanotoksositeye dikkat çekerek bu riskin doğasını ve kökenini anlamak gerektiğini belirtmektedirler. Geçiş metallerinin toksisitesini gözden geçirdikleri çalışmalarında nanoparçaların toksisitesini belirleyen kesin fizikokimyasal özellikler henüz tanımlanmadığını ancak, nanomalzemelerin daha güvenli tasarlanması için toksisite mekanizmalarının geliştirilmesinin büyük önemi olduğunu raporlamışlardır (Huang, Wu ve Aronstam, 2010).

Wiesner ve arkadaşlarının yaptığı ve nanomalzemelerin risklerinin değerlendirildiği bir çalışmada, nano boyutta bileşik veya gereç tasarlamadaki bilimsel ilerlemelerin bu ürünlerin endüstriyel hale gelmesini sağladığı belirtilmektedir. Nanoteknolojinin uygulama alanlarından biri olan kozmetoloji de son araştırmalar, büyük ölçüde bu malzemelerin olası toksisitesine odaklanılmıştır. Çünkü, nanomalzemelerin üretim aşamasında olsun, kullanımı sırasında olsun veya imha edildiklerinde canlıların nano malzemelerden etkilenmesi kaçınılmazdır. (Wiesner, Lowry, Alvarez, Dionysiou ve Biswas, 2006; Wiesner, Lowry, Jones, Hochella, Giulio, Casman ve Bernhardt, 2009).

Chiari-Andréo ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, kozmetik alanında kullanılan başlıca nanoparça çeşitlerini incelenmiştir. Bu nanoparçaların kullanımının avantajlarının vurgulandığı çalışmada, cilt üzerinde uygulanan nanoparçanın izlediği yol ve bu maddelerin güvenlik değerlendirmesi tartışılmıştır. Nanoparçalar kozmetik alanında da birçok farmasötik problemi çözmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, nanoparça içeren kozmetikleri kullanmanın bazı avantajları olduğu gibi dezavantajlarının da olabileceği belirtilmiştir. (Chiari-Andréo, Almeida-Cincotto, Oshiro, Taniguchi, Chiavacci ve Isaac, 2019).

Michalek ve arkadaşları, kozmetiklerdeki ağır metal kirlenmesinin bilimsel çalışmalardaki kanıtlarından dolayı, kozmetik ürünlerin kullanımındaki güvenlik sorunlarını ele almışlardır. Bu amaçla, küresel çapta bir araştırma yapmışlardır. Kozmetik ürünlerinde izin verilen civa, kurşun, arsenik, kadmiyum gibi metallere ait yasal sınır değerleri incelediklerini ve bu konu ile ilgili yasal düzenlemeleri küresel ölçekte, sistematik olarak incelediklerini bildirmişlerdir. Çalışmalarını iki aşamalı bir süreçte ilerlettiklerini ve bu amaçla önce 17 bölgesel kuruluşun resmî web sitesini incelediklerini bildirmişlerdir. Daha sonra da 100 milyondan fazla nüfusu olan ülkelerdeki yasal düzenlemeleri araştırdıklarını raporlamışlardır. Sonuç olarak, yüksek, orta ve düşük gelirli ülkelerin küresel nüfusun % 67'sinden fazlasını kapsayan on beş eylemi gözden geçirmişlerdir. Yüksek gelirli ülkelerde yasal düzenlemeler bulunurken, düşük gelirli ülkelerde benzer düzenlemelerde eksiklik olduğunu görmüşlerdir. Tüm ülkelerde, mevcut yasal düzenlemelerin etkin şekilde uygulanmasının önemine değinmişler ve bu düzenlemelerin etkinliğini titiz bir şekilde takip edilmesi gerektiğini raporlamışlardır (Michalek, Benn, Caetano dos Santos, Gordon, Wen ve Liu, 2019).

Periyodik tablodaki metallerden bir kısmı, belli derişimlerde olmak koşuluyla, canlılar için gerekli ve yararlı iken, bir kısmı da toksik etki yapabilmektedir. Bunlara örnek vermek gerekirse, kobalt B12 vitamininin yapısında bulunur. Selenyum, hemoglobinin oksidatif hasara uğramasını engellemektedir. Çinkonun, organizmada büyüme ve yenilenme gibi önemli rol oynayan proteinlerin yapısına girdiği, arsenik ve civa gibi metallerin çok küçük dozlarda dahi öldürücü olduğu bilinmektedir. Civa, kurşun gibi toksik etkisi olan ağır metallere canlı organizmanın maruz kaldığı durumlarında, civanın bazı cilt hastalıklarına neden olduğu, düşük ihtimalini arttırdığı, kurşunun iskelet sistemine olumsuz etkileri yüzyıllardır bilinmektedir. Bunların yanında alüminyuma maruz kalanlarda alzheimer olasılığının arttığına yönelik bulgular aletli analiz yöntemlerinin gelişmesi ve çeşitlenmesi sonucunda dikkati çeken bilimsel veriler içerisinde yer almaktadır (Stefanidou Maravelias Dona ve Spiliopoulou, 2006; Fraga, 2005).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, saç gibi yapısında keratinize doku bulunan canlı gereçleri kullanılarak, insan vücudunda biriken veya bulunan eser element düzeylerinin belirlenmesinin son yıllarda ilgi çektiği gözlenmektedir (Klevay, Christopherson ve Shuler, 2004; Senofonte, Violante ve Caroli, 2000; Nil ve Akman, 2016; Wongsasuluk, Chotpantarat, Siriwong ve Robson, 2018).

Klevay ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 20 yıldan uzun süreden bu yana tek bir vericiden toplanan saç örneklerde incelenen parametrelerin değişkenliği raporlanmıştır. Bu rapor altı element, üç temel besin ve üç potansiyel zehirleyici madde üzerindeki verileri içermektedir. Elde edilen verilerin ikamet yerine göre iki gruba ayrıldığı belirtilmiştir. Bu verilerin Kruskal-Wallis testine tabii tutulduğu bunun sonucunda da sonraki dönemde bakırda % 41'lik bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, sonraki dönemde alüminyum ve selenyumun ise, sırasıyla % 89 ve % 19 arttığı, kadmiyumun % 27 düştüğü raporlanmıştır. Bu yöntemde kurşun ve çinko oranlarının değişmediği belirtilmiştir. Her yıl çeyreklere bölündüğünde Kruskal-Wallis testi sonuçlarına göre bu elementlerin hiçbirinde mevsimsel bir değişiklik olmadığı ortaya konmuştur (Klevay ve diğ., 2004).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kozmetik Ürünler ve Toksikolojik Kaygı

Kozmetik sözcüğü Yunanca'dan gelmekte olup, eski Yunan'da dış görünümün güzelleşmesi ve dış bakım olarak tanımlanmaktadır (Bilezikian, 2003).

Ülkemizde de tüm dünyada olduğu gibi kozmetik ürünlerin güvenilirliğinin kontrol altına alınmasına ve ürünlerin takibine yönelik yasal düzenlemeler bulunmaktadır. Bu konuda Sağlık Bakanlığı'nın 1994'de yayınlamış olduğu 5324 sayı ve 24.03.2005 tarihli kozmetik kanun dikkati çekmektedir. Sağlık Bakanlığı'nın 1994'de yayınlamış olduğu yönetmelikte kozmetik tanımı şöyle yapılmıştır: "Kozmetik; insan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçlar, dudaklar ve genital organlar gibi değişik dış kısımlarına, ağız ve dişlere veya mukozaya uygulanmak üzere hazırlanmış, amacı ve yan amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek suretiyle iyi bir durumda muhafaza etmek, görünümünü değiştirmek ve vücut kokularını düzeltmek olan, saç boyaları ve saç açıcıları da dâhil bütün preparatlar veya maddelerdir (Kozmetik yönetmeliği, 1994).

5324 Sayı ve 24.03.2005 tarihli Kozmetik Kanunu kapsamında Türkiye Tıbbi İlaç ve Cihaz Kurumu sorumluluğunda üreticilerin takibi yapılmaktadır. İlgili kanunun ilk maddesinde kanunun amacı belirtilmiştir. Buna göre, "Bu Kanunun amacı; kozmetik ürünlerin topluma güvenli, etkili ve kaliteli şekilde ulaşmasını temin etmek üzere ürünlerin piyasaya arz edilmesinden önce bildirimde bulunulması, piyasa gözetim ve denetiminin yapılması ile bu ürünlerin üretim yerlerinin denetimi konularındaki esasları belirlemektir." (Kozmetik Kanunu, 2005).

Yıllardır literatürde "Toksikolojik Kaygı" (toxicological concerns) olarak anılan, kozmetiklerin içeriğindeki kimyasalların insan sağlığına verebileceği olası olumsuz veya toksik etkilere ilişkin endişeler hala devam etmektedir. Kozmetiklerin üretiminde kullanılan hammaddelerden, koruyucu olarak kullanılan maddelere ve üretimin başından tüketiciye ulaşana kadar olan aşamalarda ürünlere bulaşabilecek zararlı maddelerin her biri güvenlik açısından değerlendirilmelidir. Nitekim günümüzde çoğu ülkede, kozmetiklerin üretiminde kullanılan bu maddelerin güvenli olup olmadıklarının kontrolü, ilgili resmi kurum, kuruluş veya komiteler tarafından takip edilmektedir. Türkiye'de "Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu (TİTCK)" tarafından, Avrupa'da "Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi ve Sağlık

Örgütü (EFSA)” tarafından, Amerika’da “Dünya Sağlık Örgütü (WHO)” gibi otoriteler aracılığıyla takip edilmektedirler. Ülkemizde, “TS EN ISO/IEC 17025 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarlarının Yeterliliği için Genel Şartlar” standardına uygun olarak akredite olmuş özel ve resmi laboratuvarlarda, koruyucu etkinlik testleri, dermatolojik testler, stabilite testleri, mikrobiyolojik testler, genotoksikite testleri yapılmaktadır. Bu kontrol araçları sayesinde, kozmetik ürünlerde kullanılan maddelerin güvenlik değerlendirmesi yapılmaktadır. Literatürde “Toksikolojik Kaygı” olarak yerini alan bu terim, olası bulaşmaların kaynağını, derişimini tespit etmeye yönelik çalışmalarda, olası bulaşmaları engellemek ve minimize etmek üzere yapılan birçok çalışmada yer almaktadır (TİTCK, 2019; FDA, 2019; WHO, 2016; EFSA, 2016; Brannan, 1995; SCCP, 2006; SCCP, 2002).

2.2. Saç Boyaları

Antik çağlardan bu yana saç boyaları kullanılmaktadır. Kozmetik ürünler ilk çağlarda sadece doğal ürünlerden elde edilirdi (Walter vd., 2006). Saçların boyanması için sentetik saç boyalarının geliştirilmesi 1860’lı yıllarda p-fenilendiaminin keşfi ile başlar (Kirkland, 1976). Günümüzde bitki köklerinden veya bitki özlerinden ekstrakte edilerek elde edilen saç boyaları olduğu gibi kimyasal yollarla üretilen sentetik saç boyaları da üretilmekte ve kullanılmaktadır (Kuzu, Barkın, Yenil ve Kaymaz, 2013).

Aromatik aminler olarak da anılan azo boyar maddeleri saç boyalarında bulunan toksik ve kanserojen etkiye sahip başlıca kimyasal yapılardır. 19. yy.’de (1860’lı yıllarda) ilk sentezlendiği yıllardan bugüne sentetik saç boyaları içinde en çok kullanılan boyar madde grubu azo boyar maddeler olmuştur. Geçen yıllardan günümüze gelene kadar, azo boyar maddelerin insan ve canlı sağlığına zarar verdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle dünya ülkelerinin bir kısmında bu boyar maddelerin kullanımı yasaklanmıştır. Ancak hala çoğu ülkede tekstil, kozmetik, inşaat gibi çeşitli alanlarda kullanılmaya devam etmektedir (Aygün, 1995). Kalori içermeyen tatlandırıcılarda, bazı gıda ürünlerinde, çeşitli içeceklerde, kağıt, deri, ilaç, oyuncak, plastik, tekstil gibi alanlarda anilin, feniletilamin, p-fenilendiamin (Bknz. Şekil 2.1), metilanilin gibi aromatik aminler ile aromatik amin kökenli azo boyalar kullanılmaktadır (Saurina ve Hernandez, 1999).



Şekil 2.1. Azo boyar maddelerden p-fenilendiamin

Azo boyar maddeleri olarak bilinen bu koordinasyon bileşikleri yapılarında kromofor grup olarak azo grubu ($-N=N-$) bulundurur. Azot atomlarının sp^2 hibritleşmesi ile azot karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka benzen grubu ya da türevleridir, diğeri alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Azot atomlarına bağlanmış alifatik gruplar içeren azo bileşikleri, genellikle hidrazinden (N_2H_4) üretilen ve yapısında $-HN-NH-$ grubu bulunan hidrazo bileşiklerinden hidrojenin giderilmesiyle elde edilir. Alifatik azo bileşiklerinin renk şiddetleri düşüktür. Bu nedenle azo boyarmaddelerinin çoğunluğunda azota bağlı grupların en az biri aromatiktir. Azo boyarmaddeleri; $Ar_1-N=N-Ar_2$ (aromatik azo bileşikleri), $R_1-N=N-R_2$ (Alifatik azo bileşikleri), $Ar-N=N-R$ (alifatik-aromatik azo bileşikleri) formülleriyle gösterilebilir. Azo bileşiklerinin yapılarında bulunan $-NH_2$, $-OCH_3$, $-OH$, $-COOH$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$ gibi fonksiyonel gruplar bu bileşiklerde renk, çözünürlük ve erime noktası gibi özelliklere etki etmektedir (Bekaroğlu, 1972).

Monnais, saç boyalarını kalıcı boyalar (oksidatif), geçici veya yarı kalıcı boyalar (direkt), metal tuzları ve doğal boyalar şeklinde sınıflandırmıştır (Monnais, C., 1995). Çözünürlüklerine göre boyar maddeler, suda çözünen boyar maddeler (anyonik, katyonik ve zwitter iyonlu) ve suda çözünmeyen boyar maddeler olarak iki grupta incelenir (Kılıçaslan, 1999).

Üretildikleri ilk günden günümüze gelene kadar içeriklerinde farklı kimyasallar kullanılsa da günümüzde saç boyaları içerisinde bulunan belli başlı kimyasallar çoğu saç boyasında hala kullanılmaktadır. Bu gereçlerin belli başlıcaları, renk verici doğal pigmentler, renk verici yapay boyar maddeler, p-fenilendiamin (PPD), hidrojen peroksit, amonyak, paraben gibi kimyasallar örnek olarak verilebilir. Bahsi geçen bu maddeler ve diğerleri, saçlı deriden cilde geçerek çeşitli cilt problemlerine yol açabilmektedir. Oral yolla organizma içine alındığı takdirde ise, ağır metale ve derişimine, metalin bulunduğu forma veya toksik etkisinin seviyesine bağlı olarak, deri hastalıkları, alerjik reaksiyonlar, doku veya organ

rahatsızlıkları gibi çeşitli sağlık sorunlarına oral yolla alınmaları durumunda ise bazen ölüme dahi yol açabilmektedirler (Palisoc ve diğ., 2017).

Ticari boyar maddeler içinde azo boyalar en önemli kısmı oluşturlar. Başta tekstil sanayii olmak üzere kozmetik sanayi gibi diğer sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubu bulunmaz. Azo boyar maddelerin hepsi sentetiktir. Azo boyar madde sentezinin basit olması, başlangıç maddelerinin isteğe bağlı ve sınırsız sayıda değiştirilebilmesi sonucunda çok fazla azo boyar maddesinin elde edilebilmesi gibi avantajlar nedeniyle, tespit edilmiş toksik etkileri olmasına rağmen, kullanımı ile ilgili alanlarda günümüzde hala tercih edilmektedirler.

2.3. Ağır Metaller

Atom numarası 20'den büyük olan metaller ağır metal olarak bilinmektedir. Ağır metallerin yoğunlukları 5 g/cm^3 'ten büyüktür. Ağır metaller canlı organizmasında birikme potansiyeline sahiptir. Ağır metal birikmesi belli bir sınırı aşınca canlı için toksik etki gösterir. Bu nedenle ağır metallerin kullanım alanlarındaki işlemlere dikkate etmek gerekir. Bahsi geçen ağır metallerin esansiyel olanlarının belirli derişimleri canlılar için gerekli iken, fazlası yine toksik etki yapar. National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS), periyodik cetveldeki biyolojik eser elementlerini, Esansiyel Major Elementler, Esansiyel Eser Elementler, Esansiyel olmayan Toksik Elementler ve Tedavi Amacıyla Kullanılan Elementler olmak üzere dört gruba ayırmıştır (Fraga, 2005).

Esansiyel major elementlere, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, fosfor, kükürt, klor, silisyum örnek olarak verilebilir. Esansiyel eser elementlere, vanadyum, krom, mangan, kobalt, molibden, çinko, bakır, nikel, selenyum, flor, iyot örnek olarak verilebilir. Esansiyel olmayan toksik elementlere, kurşun, kadmiyum, alüminyum, berilyum, arsenik, cıva, talyum örnek olarak verilebilir. Tedavi amaçlı kullanılan elementlere ise, lityum platin ve altın örnek olarak verilebilir (Fraga, 2005). Bahsi geçen bu elementler NCCLS'in gruplandığı şekliyle Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Li	Be															F			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca			V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As	Se				
					Mo						Cd					I			
									Pt	Au	Hg	Tl	Pb						

Şekil 2.2. NCCLS'in gruplandığı elementler (Fraga, 2005). Sarı: esansiyel major elementler, yeşil: esansiyel eser elementler, kırmızı: esansiyel olmayan toksik elementler, mavi: tedavi amacıyla kullanılan elementler

2.3.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21 olan mavimsi gri renkli yumuşak bir metaldir. Doğada yaygın olarak bulunur. Canlı sağlığını tehdit eden ve esansiyel olmayan toksik bir elementtir. Kurşunun en önemli biyokimyasal zararı, hemoglobin sentezinde görevli aminoasitleri inhibe etmesidir. Kurşun maruziyeti sonrasında, kurşun canlıda kemik ve kan hücrelerinde yoğun olarak dağılır (Patnaik, 2003; Yağmur, Hakerlerler ve Kılınç, 2003).

2.3.2. Nickel (Ni)

Nikel, atom numarası 28, atom ağırlığı 58,69 olan, oldukça sert, beyaz gümüş renkte bir metaldir. Nikel doğada genellikle kobalt ile beraber bulunur. NCCLS'in gruplandığı element grubunda esansiyel eser elementler grubunda yer alır. Eksikliğinde B12 metabolizmasında değişikliklere ve demir kullanımının bozulması gibi istenmeyen etkilere neden olur. Esansiyel olmasının yanı sıra özellikle endüstride kullanılan (Ni[Co]₄) bileşiği oldukça toksiktir. Bu bileşiğe maruz kalma süresine ve maruziyet derişimine bağlı olarak, canlı organizmada ciddi zehirlenmelere yol açar (Lee, 1996; Yağmur vd., 2003).

2.3.3. Antimon (Sb)

Antimon, atom numarası 51, atom ağırlığı 121,76 olan, kırılğan, gümüşümsü beyaz renkte bir yarı metaldir. Kimyasal özellikleri bakımından arsenik'e benzer. Doğada genellikle gümüş ve arsenik ile birlikte bulunur. Antimon ve bileşikleri toksiktir (Lide, 2005; Yağmur vd., 2003).

2.3.4. Krom (Cr)

Krom, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,99 olan, sert olmasına rağmen kolay kırılan, grimsi parlak bir metaldir. Esansiyel eser elementlerdendir. Glikoz metabolizmasında rol oynar. Krom eksikliği insülin direncine yol açar. Cr^{3+} esansiyel iken, Cr^{6+} toksiktir (Lee, 1996; Patnaik, 2003; Yağmur vd., 2003).

2.3.5. Kobalt (Co)

Kobalt, atom numarası 27, atom ağırlığı 58,93 olan, sert, gümüş renginde bir metaldir. B12 vitamininin yapısında bulunur. Esansiyel eser elementlerden olmasına rağmen, yüksek derişimlere maruz kalan canlı organizma için toksik etki yapar. Eksikliği kansızlığa yol açar (Lide, 2005; Yağmur vd., 2003).

2.3.6. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, atom numarası 48, atom ağırlığı 112,41 olan, yumuşak, beyaz, parlak ve suda çözünürlüğü yüksek bir metaldir. Esansiyel olmayan toksik elementlerdendir. Suda çok çözünüyor olması nedeniyle canlı organizma içine alınması kolaydır. Vücutta birikmesi sonucu ortaya çıkan kadmiyum zehirlenmelerinde özellikle akciğer ve prostat kanseri oluşumunun sıklıkla gözleendiği ayrıca, iskelet sisteminin, dişlerin, böbreklerin zarar gördüğü ve koku duyusunun yitirildiği bilinmektedir (Yağmur vd., 2003; Patnaik, 2003).

2.4. Yasal Sınır Değerler

Kozmetik ürünlerde bulunması muhtemel ağır metal safsızlıklarına ve bu safsızlıkların yasal sınırlarına ilişkin dikkat edilmesi gereken hususlarda üretici ve tüketiciyi bilgilendirmek amacıyla “Kozmetik Ürünlerinde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuz” hazırlanmıştır. Bu kılavuzun güncelliğini Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu (TİTCK) takip etmektedir.

Bu kılavuzun 11. maddesinde, kozmetik ürünler için sınır değerler verilmiştir. İlgili değerler ise, Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. TİTCK kozmetik ürünler için sınır değerleri

Ağır Metal	Sınır Değer (mg/L)
Kurşun	20
Arsenik	5
Kadmiyum	5
Civa	1
Antimon	10

Bu kılavuzda United States Environmental Protection (EPA), sınır değer verilerinin de kullanıldığı görülmektedir. Bu nedenle çalışmamızdaki analiz verileri değerlendirirken Co, Pb, Cd, Ni, Sb ve Cr sınır değerleri için Çağlar ve arkadaşlarının 2014 tarihli bir çalışmasında yer verilen “Kişisel kozmetik ürünlerin içerisinde bulunabilecek en fazla metal içerikleri (krom 3 içerikli boyalar hariç)” isimli tablodaki değerler referans olarak kullanılmıştır. İlgili değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

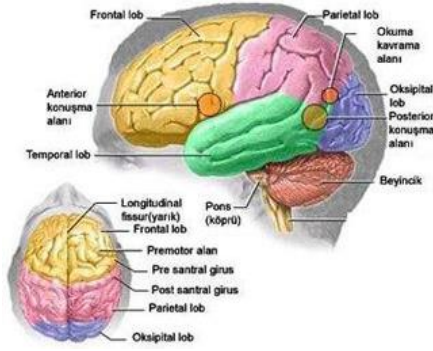
Çizelge 2.2. Kişisel kozmetik ürünlerin içerisinde bulunabilecek en fazla metal içerikleri (krom 3 içerikli boyalar hariç)” (Çağlar vd., 2014)

Metaller	Kozmetik ürünlerin içerebileceği en yüksek derişim (mg/L)
Antimon	10
Arsenik	5
Kadmiyum	5
Kobalt	70
Krom III	100
Krom IV	25
Civa	1
Nikel	200
Kurşun	20

2.5. İnsan Saçının Yapısı, Önemi ve Ağır Metallerin Saç ile Kimyasal Etkileşimi

Saç teli amorf protein hücreleri içinde binlerce polipeptit zincirlerinden meydana gelen ve keratin olarak adlandırılan elyaf proteindir. Saç, As, Pb, Cd gibi canlı sağlığına toksik etkisi olan ağır metallerin tayininde kullanıldığı gibi Se, Co, Zn gibi canlı vücuduna yararlı elementlerin tayini için de tercih edilmektedir. Özellikle, modern analitik tekniklerin gelişmesinden bu yana vücuttaki eser element tayininde kullanılan saç, tıbbi ve biyolojik bilimler kadar toksikoloji, kriminoloji, adli tıp alanları için de vazgeçilmez bir biyolojik gereç olmuştur (Jamal ve Anal, 2003).

Yapılan çalışmalarda ense kısmından alınan saç örneklerinin, dış faktörlerden gelebilecek metal bulaşmalarından daha az etkilendiği bildirilmiştir (WHO, 2001). Şekil 2.3’de gösterilmiş olan başın bu bölgesi tıp literatüründe oksipital lob olarak adlandırılan bölgenin hizasına denk gelmektedir.



Şekil 2.3. Oksipital lob (Peker, 1999)

Saçın yapısında keratinden başka %44,03 oranında karbon, %13,70 oranında azot, % 5,58 oranında hidrojen, %3,80 oranında kükürt, %0,065 oranında fosfat, %1,98 oranında klor, %3,96 oranında su, eser derişimde demir, çinko, bakır, kurşun, mangan, kobalt, nikel, alüminyum gibi metaller ile kalsiyum, silisyum elementlerine ait bileşikler bulunmaktadır (Harry, 1973).

Saçın, kan, idrar ve serum sıvılarına nazaran vücutta biriken ağır metallerin toplam derişimini yansıtmakta daha iyi olduğu bilinmektedir (Senofonte O. vd., 2000). Saç örneklerinin temini kolay ve ucuzdur. Derinin altına girilmesini gerektirmeden gerçekleştirilebilen tıbbi işlemlere uygun noninvazif bir gereçtir. Saç örneklerinin saklama koşullarının basit olması, oda sıcaklığında ışıktan koruyucu plastik ambalajlarda saklanması ve saklama süresinde geçen zaman içinde yapılarındaki metal düzeylerinin değişim göstermemesi bilimsel araştırmalarda saç örneklerini tercih edilir yapmaktadır (Shore, Henkin, Nelson, Agarwal ve Wyatt, 1984).

Saç kozmetikler dışında çevresel faktörler aracılığıyla da ağır metallerle maruz kalabilmektedir. Arsenik ile periyodik tabloda aynı grupta olan ağır metaller de arsenik gibi deri saç gibi protein içeren yapılarda birikme gösterebilir. Aynı şekilde diğer ağır metallerin de bu sülfidril gruplarına afinitesi bulunmaktadır. Yaşayan dokularda ağır metal birikimi toksik etkiye neden olduğundan ve hücre ölümüne kadar ilerleyebildiğinden ötürü ilgili

alışmalar devamlılık arz etmektedir. Yüksek derişimdeki suyla etkileşime giren ağır metallerin başında yer alan arseniğın saçın yıkanması ile saçtan giderilemeyeceğı tespit edilmiştir (WHO, 2011). Arseniğın sa gibi protein içeren yapılarda özellikle de keratinde bulunan sülfidril gruplarına yüksek afinitesi vardır. Ancak arseniğın sa ile etkileşiminin sonuçlarının tam bilinmediğı belirtilmektedir (Cohen, Arnold, Beck, Lewis ve Eldan, 2013).

Sa dışında vücutta üç farklı çeşitte kıl bulunmaktadır. Bunlar lanugo, vellus ve terminaldir. İnsan saçı keratin proteininden oluşmuştur. Sa  katmandır. Bu katmanlar içten dışa doğru, medulla, korteks ve ktikldr. Medulla, glikojen bakımından zengin vakuoller ve sitrülin içeren medüller granülleri içeren hücrelerden oluşmaktadır (Klevay ve diğ., 2004).

Vücut dokularıyla paralel bir element bileşimi sergileyen saçlar, bu özelliklerinden dolayı özellikle adli vakalarda zehirlenme gibi durum tespitinde ilk kullanılan gerelerdendir. Saçta izlenebilen elementlerden bazıları; kurşun, civa, kadmiyum, krom, kobalt, çinko, bakır (Cu), toryum, talyum, baryum, sezyum, selenyum, bizmut, gümüş, paladyum, alüminyum, platin, tungsten, kalay, uranyum, altın, tellür, germanyum, titanyumdur. (Creason, Hinner, Bumgarner ve Pinkerton, 1975; Muramatsu ve Parr, 1988; Jacob, Klevay ve Logan, 1978; Deeming ve Weber, 1977; Oleru, 1975).

Saçta tespit edilen elementlerin varlığı veya derişimleri insan vücudunda dokularda veya organlarda biriken ağır metallere işaret edebilmektedir. Yapılan çalışmalara göre, sigara kullananların saçlarındaki kurşun ve selenyumun sigara kullanmayanlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Creason ve ark. 1975). İnsanların kıllarındaki selenyum, böbreklerde selenyum ile de ilişkilendirilmiştir (Muramatsu ve Parr, 1988). Sataki inko, kemik ve testislerdeki çinko ile anlamlı şekilde ilişkili olduğu gözlenmiştir. (Deeming ve Weber, 1977). Yine sataki bakır, kalp, böbrek ve karaciğeri ile ilişkilidir (Jacob ve diğ., 1978), (Klevay, 1981). Sataki inkonun, karaciğeri, akciğeri ve böbrek ile ilişkili olduğu da gözlenmiştir (Cheng, Zhuang, Tan, Zhi ve Zhou, 1990). Yine aynı şekilde, sataki kadmiyumun böbrek ve karaciğeri ile krele olduğu bildirilmiştir (Oleru, 1975). Bahsedilen bu korelasyonların evrensel olmadığı saptanmıştır (Yoshinaga ve diğ., 1990).

2.6. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi 80'li yılların sonlarında üretildiğinden günümüze kadar olan süreçte eser element analizlerinde tercih edilen elementel analiz cihazlarından olmuştur. ICP-MS'in, optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) gibi diğer elementel analiz cihazlarından daha yüksek duyarlığa sahip olduğu kanısının deneysel bulgularla kanıtlanması ICP-MS'i tercih edilir yapmıştır.

ICP-MS'in işleyişi, elektromanyetik indüksiyonla Argon gazının 10000 K sıcaklığa ulaştırılması ve oluşan Argon Plazması sayesinde atomların iyonlaştırılmasını içerir. Bunun akabinde tayin edilecek element derişimleri bir dedektör tarafından ölçülür. Analizlerin yüksek duyarlılıkta ve güvenilirlikte yapılması, dedeksiyon limitlerinin düşük olması, izotop oranlarını belirleyebilmesi, çoklu element analizine imkân vermesi, geniş bir yelpazede örnek çeşidini analiz edebilmesi, analizlerin hızlı olması ve bir kerede birden çok elementin analizinin mümkün olması ICP-MS'in tercih edilme nedenlerindendir.

Her enstrümantal cihazda olduğu gibi ICP-MS'te de ve cihazın kendisinden veya örneğin içeriğinden kaynaklı girişimler olabilmektedir. Bu girişimlerden bir kısmı tamamen giderilebilirken, bir kısmı da giderilemez. Ancak, etkileri azaltılabilir. ICP-MS'te gözlenen girişimler genel olarak iki başlıkta toplanır. Bunlar, quadropol MS'in aynı kütleyle ait iki iyonu ayırt edememesinden oluşan "Spektral Girişimler" ile örneğin matriksinden kaynaklanan "Spektral Olmayan Girişimler"dir.

Spektral girişimler, aynı kütleyle sahip elementlerin girişim yapmasının yanında plazma gazından oluşan oksitlerden kaynaklı olarak gözlenen girişimleri de içerir. Üçüncü bir spektral girişim olarak plazmada oluşan +2 yüklü iyonlardır. Buna örnek olarak yüksek derişimlerde Sr^{2+} varken Ca^{2+} tayini yapmak verilebilir.

Spektral olmayan örnek matriksinden kaynaklı girişimler, örneğin içinde çözünen katı madde miktarının %0,1'den büyük olması durumunda gözlenir. Böyle bir durumda plazmada iyonlaşan çeşitli tuzlar aktarıcı konilerde ve iyon lensleri üzerinde birikebilmekte ve bu nedenle analit sinyali bastırılmaktadır. (Skoog, Holler ve Neiman, 1998; Adrian, 2007; Daniel ve Andreas, 2012).

3. DENEYSEL

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Gereçler

Analitik Terazî	Mettler Toledo AB204-3
İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi	Thermo X Series
Mikro Dalga Cihazı	CEM Marka Mars 5 Model
Ultra Saf Su Cihazı	Millipore Direct-Q3 UV-R

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Standart Çözeltiler

Deneylerde kullanılan asitler analitik saflıktadır. Çözeltiler ultra saf su (USS) ile hazırlanmıştır.

Supra Pure Nitrik Asit (% 65'lik HNO_3)	MERCK
Hidrojen Peroksit (% 30'luk H_2O_2)	CARLO ERBA
Nitrik Asit (% 65'lik HNO_3)	ISO LAB
Hidrojen Peroksit (%60'luk H_2O_2)	MERCK
Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	MERCK
Kurşun (Pb, 1000 mg/L)	MERCK
Kadmiyum (Cd, 1000 mg/L)	MERCK
Antimon (Sb, 1000 mg/L)	MERCK
Nikel (Ni, 1000 mg/L)	MERCK
Krom (Cr, 1000 mg/L)	MERCK
Kobalt (Co, 1000 mg/L)	MERCK

Saç boyalarının mikro dalga çözme yönteminde supra saflıkta % 65'lik HNO_3 ve analitik saflıkta % 30'luk H_2O_2 kullanılmıştır. Saç boyalarının klasik çözmesi ve boyanmış saçların mikro dalga çözmesinde analitik saflıkta % 65'lik HNO_3 ve %60'luk H_2O_2 kullanılmıştır.

3.3. Çözeltiler

Cihaz kalibrasyonunda kullanılmak üzere öncelikle 1000 mg/L MERCK Marka standart çözeltilerden, çalışılacak metal karışımlarını içeren, 1000 µg/L stok karışım standart çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} iyonlarından oluşan stok karışım çözeltisi seri seyreltme yöntemi ile seyreltilerek her metal çözeltisi istenen derişime getirilmiştir.

Pb, Cd, Sb, Ni, Cr, Co stok karışım çözeltisi

1000 µg/L karışım standart çözeltisi hazırlamak için, 1000 mg/L'lık Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} standart çözeltilerinden 100 µL alınarak ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Pb, Cd, Sb, Ni, Cr, Co standart çözeltileri

Klasik çözme yöntemi uygulanan saç boyası örnekleri ve mikro dalga çözme yöntemi uygulanan saç boyası örnekleri için; 1000 µg/L stok çözeltilerden seri seyreltme yöntemiyle 10, 20, 40, 75 µg/L karışım standart çözeltileri hazırlanmıştır. Mikro Dalga çözme yöntemi uygulanan saç boyası örnekleri için; 1000 µg/L stok çözeltilerden seri seyreltme yöntemiyle 10, 20, 40 µg/L karışım standart çözeltileri hazırlanmıştır.

3.4. Kullanılan Saç Boyalarının İçeriği

Üç farklı üreticiden internet üzerinden satın alınan ve 5 farklı renkte toplam 15 adet azo boyar maddelerden üretilmiş saç boyalarının üretiminde kullanılan kimyasallar üç marka saçın kutusunda yazılan listeden alınarak markaya işaret etmemesi için karışık olarak verilmiştir. Ayrıca, özellikle markaya işaret ettiği düşünülen bileşenler bu listeye eklenmemiştir. Çizelge 3.1'de kullanılan saç boyalarının bazı ortak bileşenlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Satın alınan boyaların içeriğinde, su, amonyak, stearil alkol, linalool, resorsinol, oleik asit, EDTA, parfüm, stearat türevleri, sodyum sülfat, toluen-2,5-diamin sülfat, sodyum stearil sülfat, sitronellol, stearil oktanoat, sodyum laurel sülfat, 2- amino-4-hidroksietilamino anisol sülfat, 1-hidroksietil 4,5-diamino pirazol sülfat, 2-klor-p-fenilendiamin sülfat, N,N-bis-2-hidroksietil-p-fenilendiamin sülfat, 4-nitro-o-fenilendiamin, p-aminodifenilamin sülfat,

sitrik asit, benzoik asit, askorbik asit, 5-amino-6-kloro-o-kresol, m-aminofenol, propilen glikol, p-aminofenol, p-fenilendiamin, 1-naftol, 4-amino-2- hidroksitoluen, 6-amino-3- hidroksitoluen, 4-amino-m-kresol, p-amino-o-kresol, 5-(2-hidroksietilamin)-o-kresol, 4- klororesorsinol, 2-metilresorsinol, oktildodekanol, karbomer, 2-amino-6-kloro-4-nitrofenol, poliquaternyum-39, 2-amino-3-hidroksipridin, tetraaminopirimidin sülfat, gliserin, C12-15 alkil laktat, tridekil salisilat, etanolamin, 2-metilresorsinol, benzil alkol, setil alkol, 2,6-bis (2- hidroksietilamino) toluen, potasyum sitrat, gliseril sitrat, butilakrilat/ hidroksipropildimetikon akrilat koopolimer, dimethikon/ merkaptopropil metikon koopolimer, potasyum hidroksit, 2,4 diaminofenoksietanol hidroklorik asit, fenil metil pirozolon, fenil trimetikon, linolamidopropil PG-diamonyum klorit fosfat, alfa-isometil ionon'dir.

Çizelge 3.1. Kullanılan saç boyalarının ortak bileşenlerinin karşılaştırılması

Saç Boyalarının Ortak Bileşenleri		
1.grup saç boyası	2.grup saç boyası	3.grup saç boyası
Su	Su	Su
Amonyak	Amonyak	Amonyak
Stearil alkol	Stearil alkol	Stearil alkol
Oleik asit	Oleik asit	Oleik asit
EDTA	EDTA	EDTA
Parfüm	Parfüm	Parfüm
Stearat türevleri	Stearat türevleri	Stearat türevleri
Sodyum sülfat	Sodyum sülfat	Sodyum sülfat
Toluen-2,5-diamin sülfat	Toluen-2,5-diamin sülfat	Toluen-2,5-diamin sülfat
Sodyum stearil sülfat	Sitronellol	Setearil oktanat
Sodyum laurel sülfat	2- amino-4-hidroksietilamino- anisol sülfat	Sodyum laurel sülfat
	1-hidroksietil 4,5-diamino pirazol sülfat	1-hidroksietil 4,5-diamino pirazol sülfat
	2-kloro-p-fenilendiamin sülfat	N,N-bis-2-hidroksietil- p- fenilendiamin sülfat
	4-nitro-o-fenilendiamin	p-aminodifenilamin sülfat
Sitrik asit, Benzoik asit	Askorbik asit	Askorbik asit
	5-amino-6-kloro-o-kresol	5-amino-6-kloro-o-kresol
	m-aminofenol	m-aminofenol
	Propilen glikol	Propilen glikol
	p-aminofenol	p-aminofenol
	p-fenilenediamin	p-fenilenediamin
	1-naftol	1-naftol
	4-amino-2- hidroksitoluen	6-amino-3-hidroksitoluen
	4-amino-m-kresol	p-amino-o-kresol
4-klororesorsinol	4-klororesorsinol, 2-Metilresorsinol	
Oktildodekanol		Oktildodekanol
Karbomer		Karbomer
Poliquaterniyum-39	Poliquaterniyum-39	
2-amino-3- hidroksipridin	2-amino-3-hidroksipridin	Tetraaminopirimidin sülfat

3.5. Yöntem

Tez konusu kapsamında, 15 adet saç boyasından 30 adet saç boyası örneği hazırlanmıştır. 30 adet saç boyasının 15 adeti klasik yaş çözme ile 15 adeti mikro dalga çözme yöntemi ile çözülmüştür. Kullanılan saç örnekleri sadece baş üzerindeki deride büyüyen saçlardır. Dış etkenlerden en az etkilenen baş bölgesi olan oksipital lob hizasından kesilmiş ve iki farklı cins insana ait 30 adet boyanmış saç örneği hazırlanmıştır. Toplam 60 örnekte ICP-MS ile esansiyel eser elementlerden olan Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ve esansiyel olmayan toksik elementlerden olan Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{2+} ağır metallerinin tayini yapılmıştır.

Çalışmanın amacına uygun laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür. Tüm işlemlerde kullanılan asitler analitik saflıktadır. Çözeltilerde ultra saf su kullanılmıştır. Kullanılan USS, Millipore Marka Direct-Q3 UV-R Modelinden elde edilmiştir. Saç boyalarının klasik yöntemle çözme ve saç boyaları ile boyanmış saçların mikro dalga yöntemiyle çözme işlemlerinde kullanılan asitlerin hacimleri ve markası, 5 mL İSO LAB Marka % 65'lik Nitrik Asit (HNO_3) ve 2 mL MERCK Marka % 60'luk Hidrojen Peroksit (H_2O_2)'dir. Kullanılan asitlerden gelebilecek ağır metal derişimleri, HNO_3 'te $\text{Co}^{2+} \leq 0,1 \text{ mg/L}$, $\text{Cr}^{3+} \leq 0,2 \text{ mg/L}$, H_2O_2 'de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{2+} Co^{2+} için en yüksek $0,05 \text{ mg/L}$ 'dir.

Boyanmış saç örnekleri, CEM marka, Mars 5 model mikro dalga cihazıyla çizelge 3.2'de verilen mikro dalga çözme işlemine uygun olarak çözülmüştür. Saç boyalarına ait, CEM marka, Mars 5 model mikro dalga cihazıyla yapılan çözme işlemine ait çizelge 3.3'te verilmiştir. ICP-MS cihaz kalibrasyonunda kullanmak üzere, 1000 mg/L derişime sahip Merck Marka Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} ağır metal standart çözeltilerinden, %2'lik HNO_3 içeren ultra saf su kullanılarak, $1000 \text{ } \mu\text{g/L}$ karışım stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiden seri seyreltme yöntemiyle $10, 20, 40, 75 \text{ } \mu\text{g/L}$ ve $10, 20, 40 \text{ } \mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} iyonlarını içeren karışım standart çözeltileri hazırlanmıştır.

Bütün örneklerin analizi arka arkaya üç kez tekrar ile yapılmıştır. Analiz sonuçları, üç analiz sonucunun ortalama değeri ($\bar{x}$) ve standart sapma değerleri (s) şeklinde tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2. Saçlar için kullanılan mikro dalga yakma işlemi

Güç	Çıkış Süresi (min)	Basınç (PSI)	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (min)
400 W	07:00	250	80	4:00
400 W	05:00	250	120	4:00

Çizelge 3.3. Saç boyaları için kullanılan mikro dalga yakma işlemi

Güç	Çıkış Süresi (min)	Basınç (PSI)	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (min)
400 W	20:00	400	200	15:00

4. BULGULAR

Çalışmanın ilk bölümünde ~ 0,1000 gram olarak tartılmış saç boyaları ile biri erkek çocuğu diğeri yetiikin kadın saçı olmak üzere iki farklı cins insandan kesilmiş olan saç örnekleri ~ 0,2500 gram olarak tartılmıştır.

Tüm örnekler için hazırlanan standart çözeltilere ait kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. R^2 değerlerinin 1'e yakın olması grafiğin doğrusallığının ifadesi olduğundan ICP-MS analizi öncesinde kalibrasyon grafiklerine ait R^2 değerleri incelenmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Saç boyaları klasik çözme yöntemi, saç boyaları ile boyanan kesilmiş saçlar ve boyasız saçlar ve mikro dalga yöntemi ile çözülen saç boyalarının ICP-MS ile analizi için oluşturulan cihaz kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri

İncelenen Ağır Metaller	Saç Boyaları Klasik Çözme Yöntemi (R^2)	Boyasız ve Boyanmış Saçların Mikro Dalga Çözme Yöntemi (R^2)	Saç Boyaları Mikro Dalga Çözme Yöntemi (R^2)
Pb	0,999035	0,999173	0,995872
Cd	0,999183	0,999589	0,999696
Sb	0,999398	0,999429	0,999917
Ni	0,998189	0,999401	0,999784
Cr	0,999348	0,999537	0,999870
Co	0,999645	0,999037	0,999880

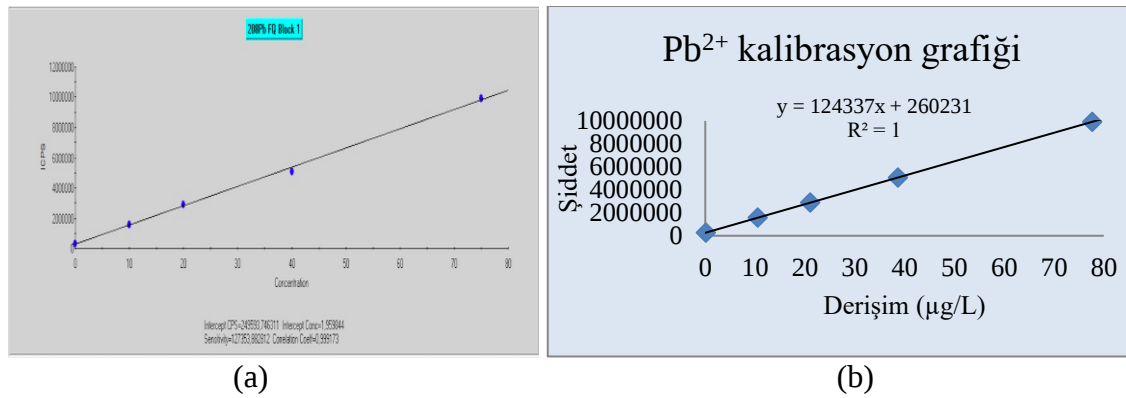
Çözücülerden ve ultra saf sudan gelebilecek ağır metal derişimlerinin tespiti için, kalibrasyon grafiklerinde ve tüm analizlerden önce kullanılmak üzere, analiz yönteminin çalışma aralığını belirleme amacıyla, gözlenebilme sınırı ile tayin sınırının hesaplanacağı için, % 2'lik HNO_3 ultra saf su içeren "Blank Çözeltisi" hazırlanmıştır. Blank olarak hazırlanan çözeltilerin ICP-MS'te ardarda on kez analizi yapılmıştır. Sonuçların standart sapma değerleri (s) tespit edilmiştir. Daha sonra, geliştirilen analiz yönteminin Gözlenebilme Sınırı, Limit of Dedection (LOD) ve Tayin Sınırı, Limit of Quantificaton (LOQ) değerleri hesaplanmıştır. Yönteme ait hesaplanmış LOD ve LOQ değerleri 4.2'te bulunmaktadır. Gözlenebilme Sınırı (LOD) = 3 x Standart Sapma (s), Tayin Sınırı = 10 x Standart Sapma (s) formülü ile hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. Blank'e ait Standart Sapma (s), yönteme ait Gözlenebilirlik Sınırı (LOD), Tayin Sınırı (LOQ) değerleri

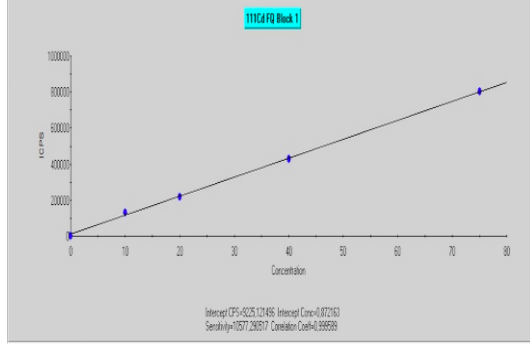
Blank'e ait, Standart Sapma, yönteme ait LOD ve LOQ değerleri						
	Pb	Cd	Sb	Ni	Cr	Co
Standart Sapma (s) (Blank)	0,003 µg/L	0,001 µg/L	0,001 µg/L	0,001 µg/L	0,004 µg/L	0,001 µg/L
LOD (Yöntem)	0,009 µg/kg	0,003 µg/kg	0,003 µg/kg	0,003 µg/kg	0,012 µg/kg	0,003 µg/kg
LOQ (Yöntem)	0,03 µg/kg	0,01 µg/kg	0,01 µg/kg	0,01 µg/kg	0,04 µg/kg	0,01 µg/kg

4.1. İki Farklı İnsana Ait Saçların ve Saç Boyalarının Kalibrasyon Grafikleri

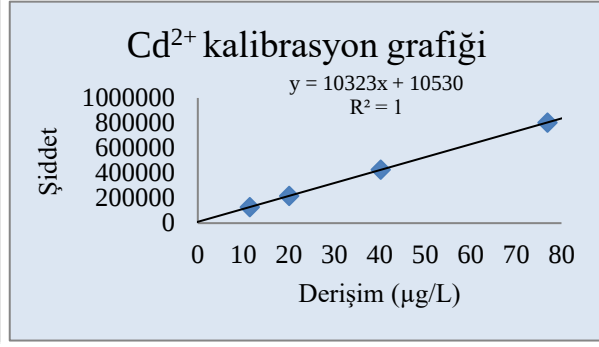
Şekil 4.1-4.6'da çalışılan elementlere ait mikro dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan ve iki farklı cins insanın, on beşerden toplam 30 adet boyanmış saç örneklerinin analizinde kullanılmış olan kalibrasyon grafikleri bulunmaktadır. Şekil 4.7-4.12'de çalışılan elementlere ait ve klasik çözme yöntemi ile çözeltiye alınan 15 adet saç boyasının analizinde kullanılmış olan kalibrasyon grafikleri bulunmaktadır. Şekil 4.13-4.18'de çalışılan elementlere ait ve mikro dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan, 15 adet saç boyasının analizinde kullanılmış olan kalibrasyon grafikleri bulunmaktadır.



Şekil 4.1. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Pb²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Pb²⁺ kalibrasyon grafiği

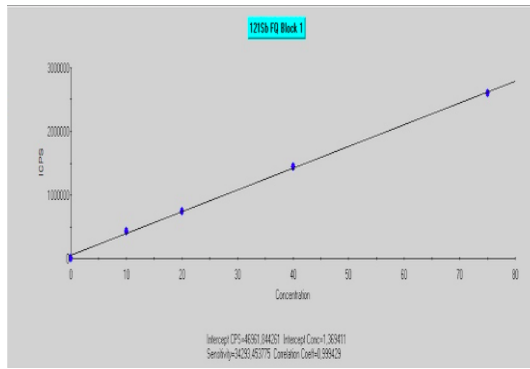


(a)

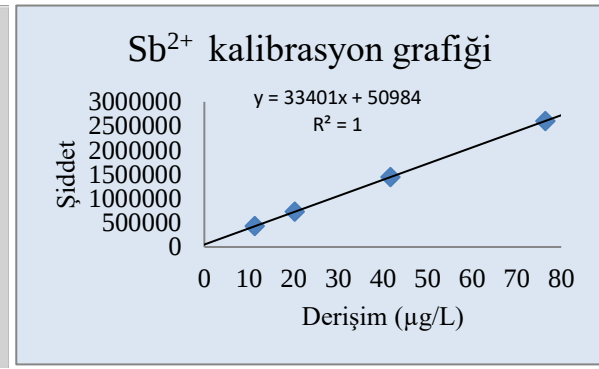


(b)

Şekil 4.2. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Cd²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Cd²⁺ kalibrasyon grafiği

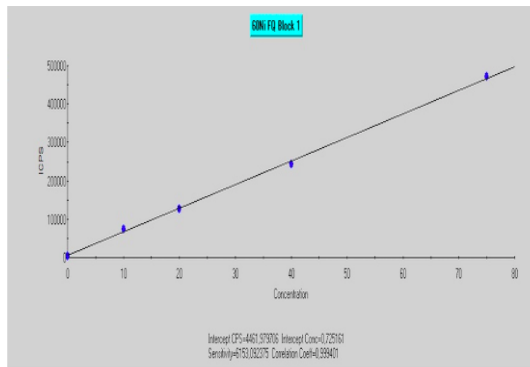


(a)

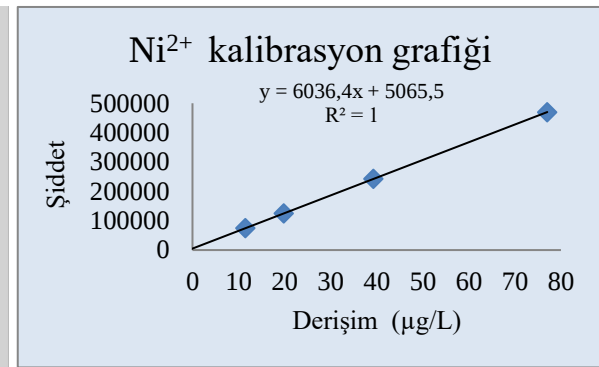


(b)

Şekil 4.3. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Sb²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Sb²⁺ kalibrasyon grafiği

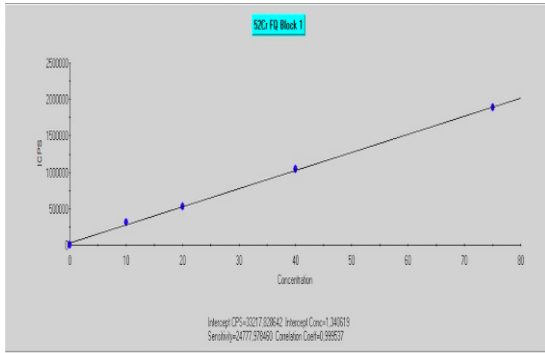


(a)

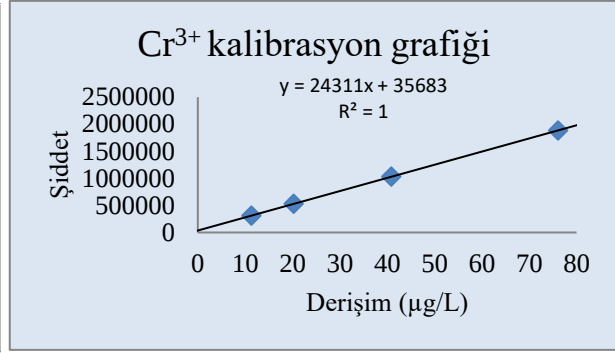


(b)

Şekil 4.4. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Ni²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Ni²⁺ kalibrasyon grafiği

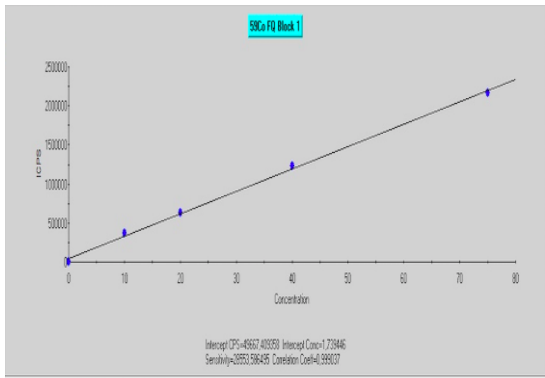


(a)

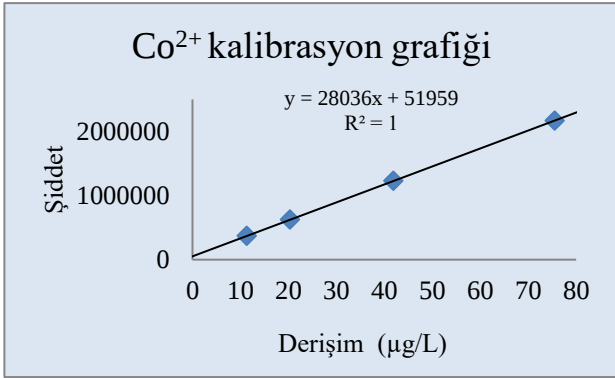


(b)

Şekil 4.5. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Cr³⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Cr³⁺ kalibrasyon grafiği

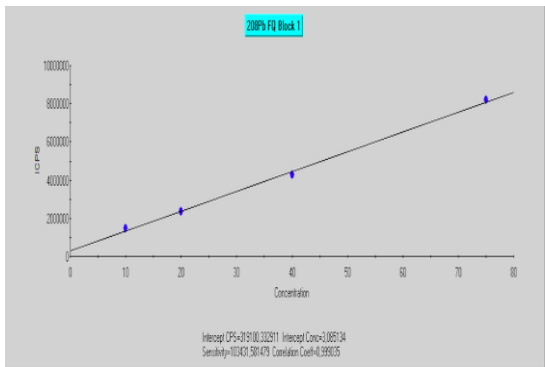


(a)

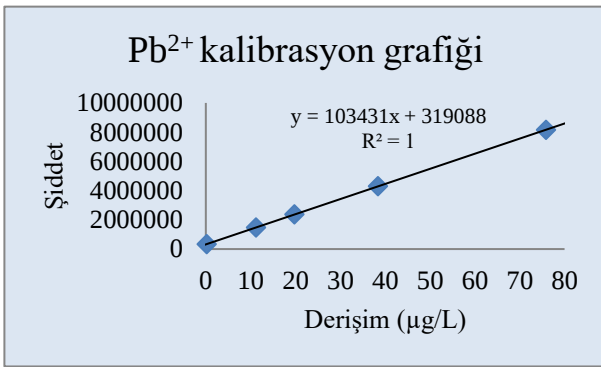


(b)

Şekil 4.6. (a) Boyanmış saç analizleri ICP-MS cihazı Co²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Boyanmış saç analizleri excel Co²⁺ kalibrasyon grafiği

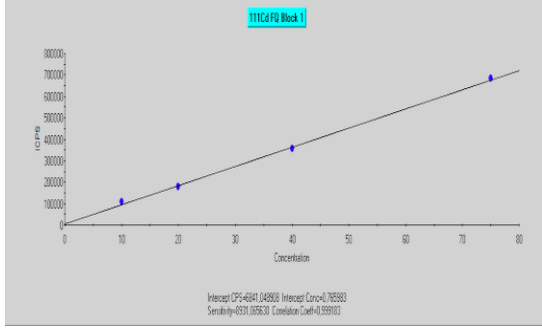


(a)

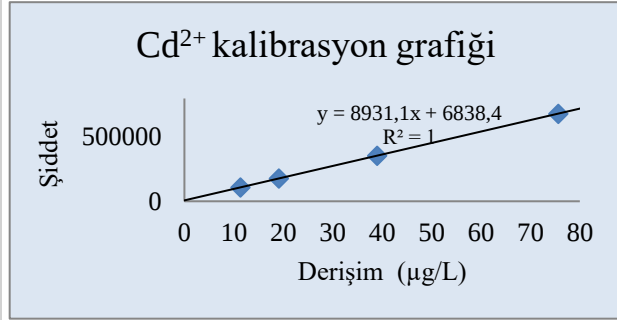


(b)

Şekil 4.7. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Pb²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Pb²⁺ kalibrasyon grafiği

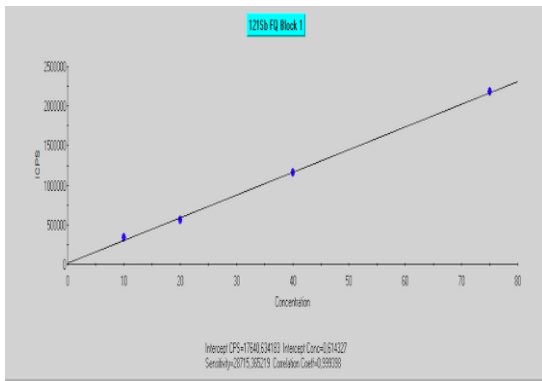


(a)

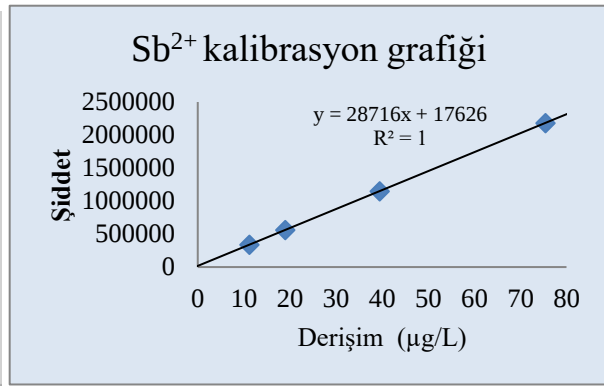


(b)

Şekil 4.8. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cd²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Cd²⁺ kalibrasyon grafiği

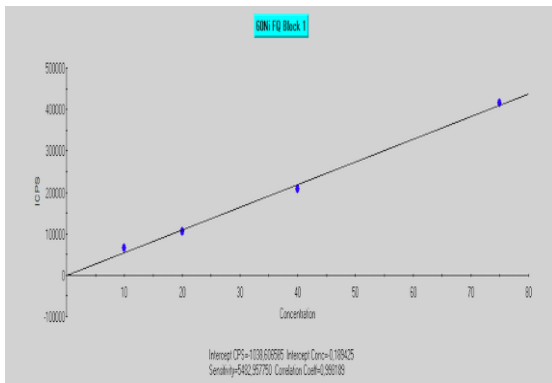


(a)

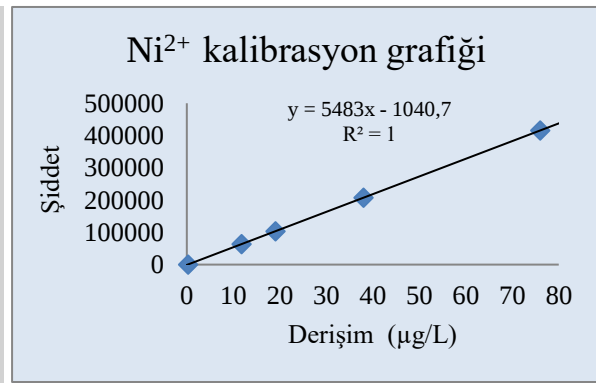


(b)

Şekil 4.9. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Sb²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Sb²⁺ kalibrasyon grafiği

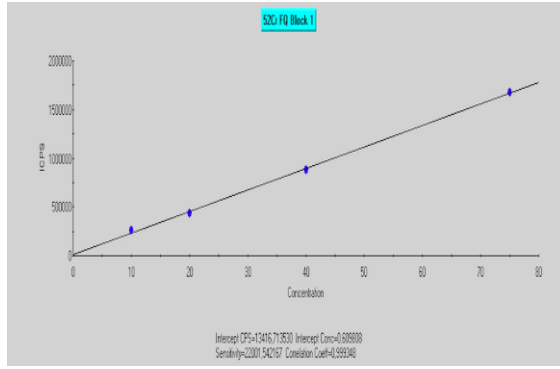


(a)

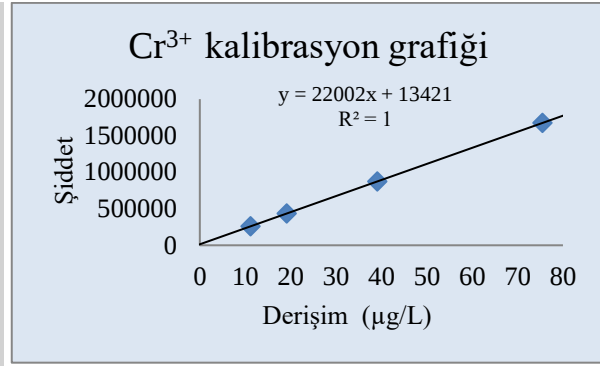


(b)

Şekil 4.10. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Ni²⁺ kalibrasyon grafiği (b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Ni²⁺ kalibrasyon grafiği

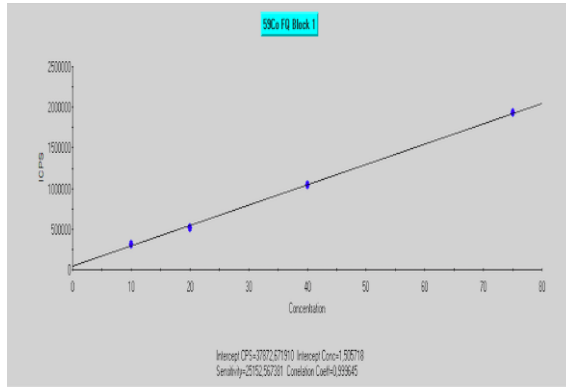


(a)

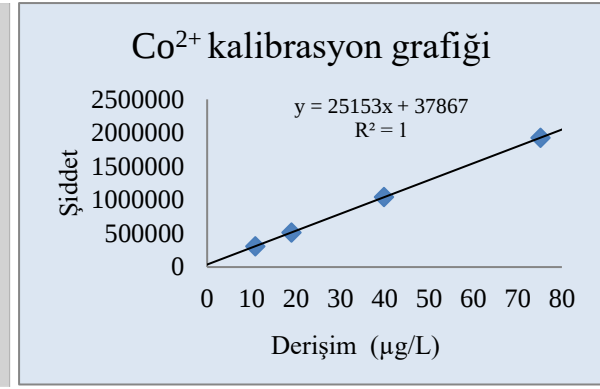


(b)

Şekil 4.11. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cr^{3+} kalibrasyon grafiği
(b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Cr^{3+} kalibrasyon grafiği

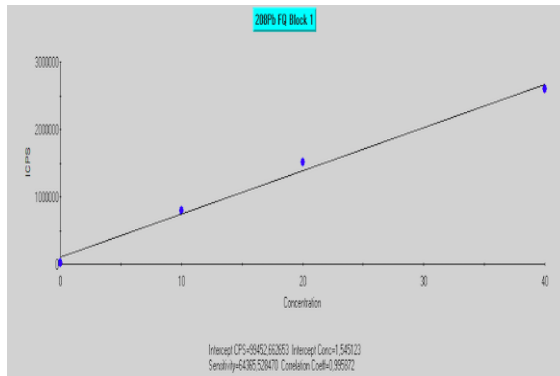


(a)

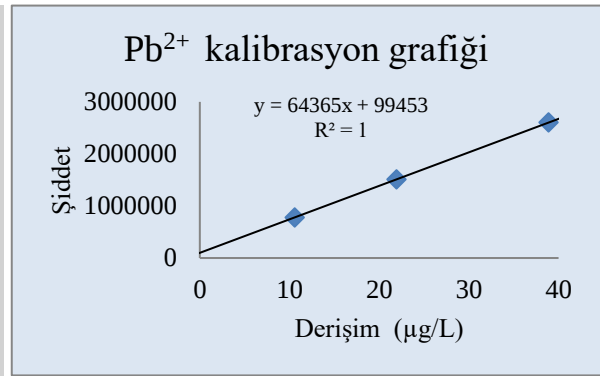


(b)

Şekil 4.12. (a) Klasik çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Co^{2+} kalibrasyon grafiği
(b) Klasik çözme saç boyası analizleri excel Co^{2+} kalibrasyon grafiği

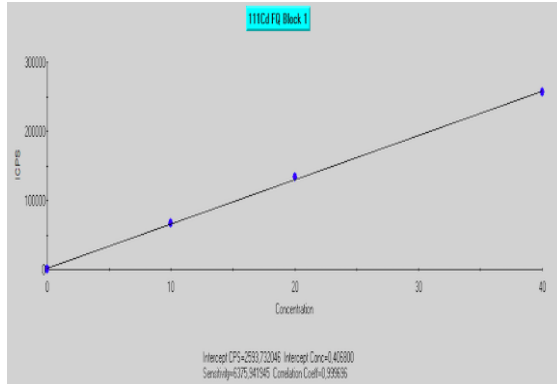


(a)

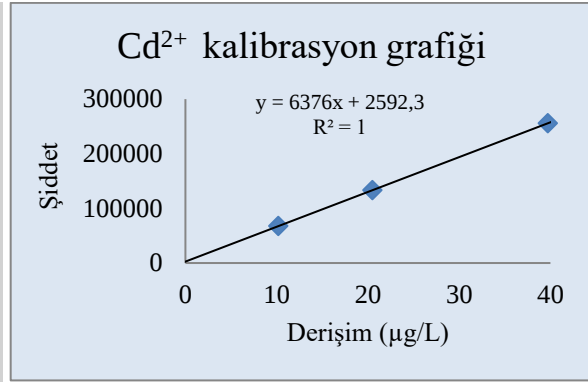


(b)

Şekil 4.13. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Pb^{2+} kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Pb^{2+} kalibrasyon grafiği

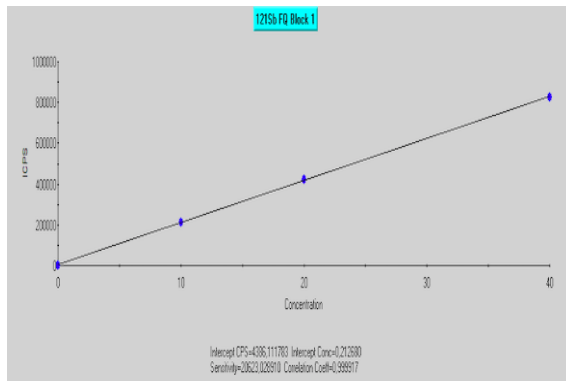


(a)

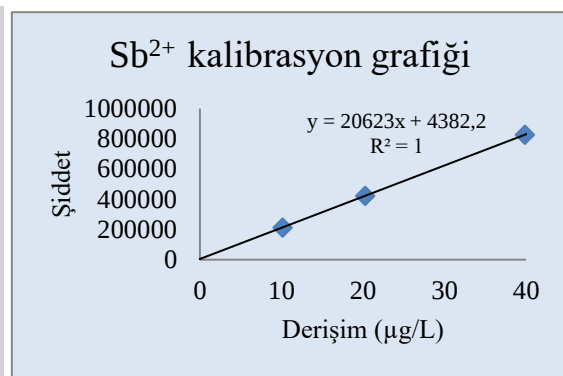


(b)

Şekil 4.14. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cd²⁺ kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Cd²⁺ kalibrasyon grafiği

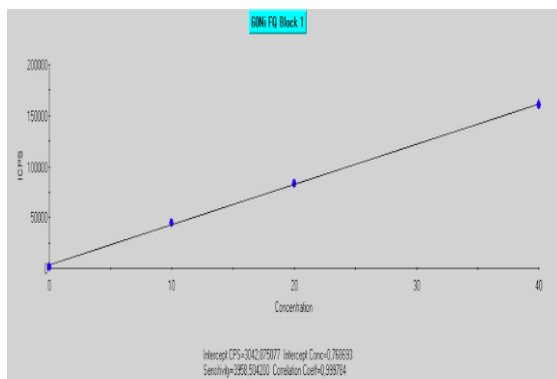


(a)

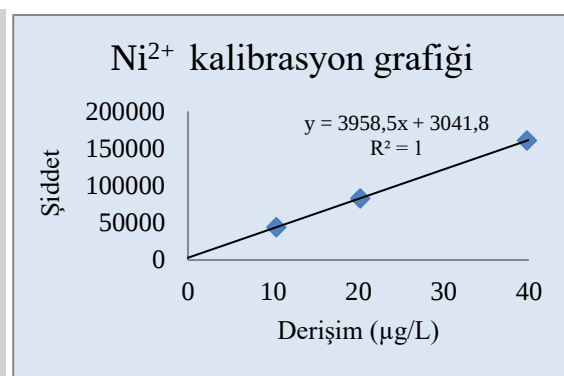


(b)

Şekil 4.15. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Sb²⁺ kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Sb²⁺ kalibrasyon grafiği

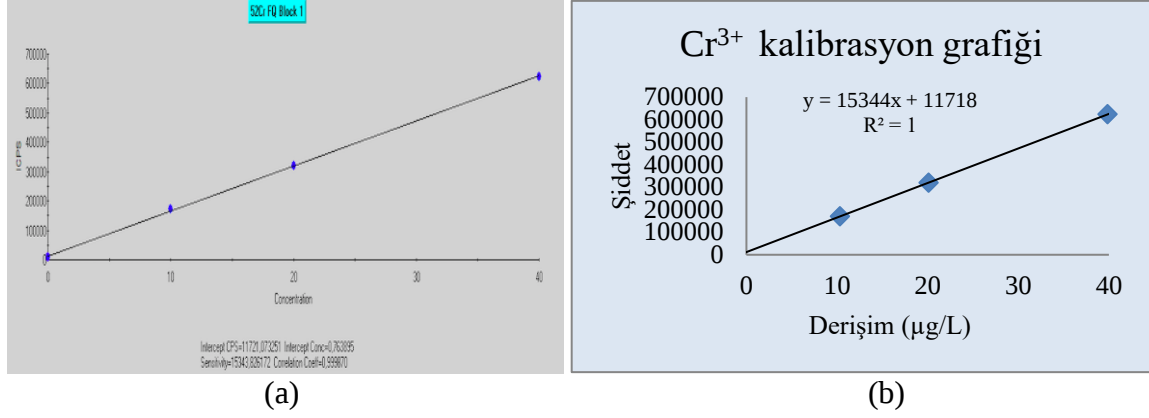


(a)

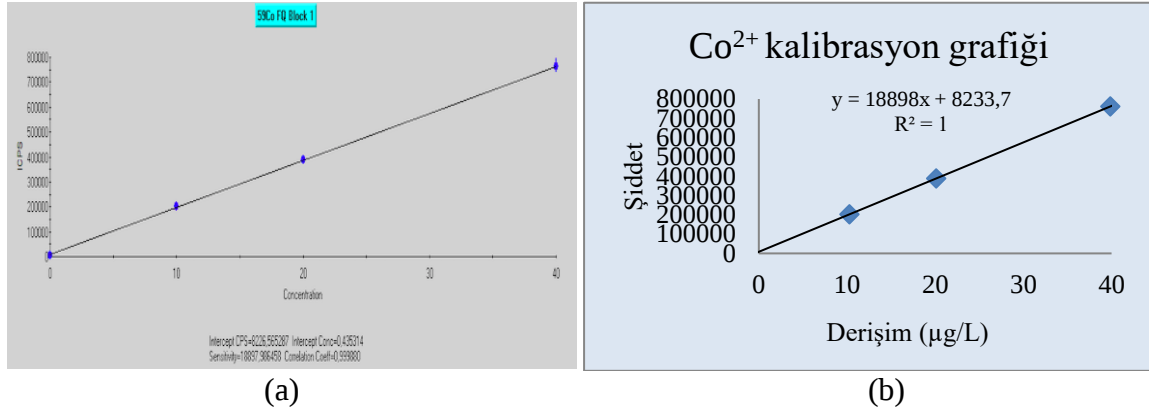


(b)

Şekil 4.16. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Ni²⁺ kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Ni²⁺ kalibrasyon grafiği



Şekil 4.17. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Cr³⁺ kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Cr³⁺ kalibrasyon grafiği



Şekil 4.18. (a) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri ICP-MS cihazı Co²⁺ kalibrasyon grafiği
(b) Mikro dalga çözme saç boyası analizleri excel Co²⁺ kalibrasyon grafiği

4.2. Analiz Sonuçları

Analiz sonuçları µg/kg olarak elde edilmiştir. Sonuçların yasal sınır değerlerle karşılaştırılması amaçlandığı için veriler mg/kg'ye dönüştürülmüştür. Saç boyaları ve boyanmış saçların analizinden önce sistematik hataları en aza indirmek amacıyla sertifikalı referans maddelerin ICP-MS derişim sonuçları alınmıştır. Çizelge 4.3 ve çizelge 4.4'te sertifika değerleri ve ICP-MS analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.3. Sertifikalı referans materyallerin sertifika değerleri

Sertifikalı Referans Materyal (srm) Sertifika değerleri (µg/kg)	52Cr µg/kg	59Co µg/kg	60Ni µg/kg	111Cd µg/kg	121Sb µg/kg	208Pb µg/kg
NCS ZC 81002b insan saç için srm	8,74	0,153	5,77	0,072	0,12	3,83
NES 73 saç boyaları için srm	67,00	13,60	27,40	0,25	1,90	61,00

Çizelge 4.4. Sertifikalı referans materyallerin ardarda üç kez ICP-MS analiz sonucu ortalamaları ve standart sapma değerleri

Sertifikalı Referans Materyal (srm) ICP-MS sonuçları (µg/kg)	52Cr µg/kg	59Co µg/kg	60Ni µg/kg	111Cd µg/kg	121Sb µg/kg	208Pb µg/kg
NCS ZC 81002b insan saçı için srm	8,590	0,160	5,690	0,100	0,100	3,750
Standar sapma (s)	±0,002	±0,005	±0,003	±0,005	±0,007	±0,001
NES 73 saç boyaları için srm	61,300	12,980	27,900	0,310	1,790	62,900
Standar sapma (s)	±0,005	±0,005	±0,002	±0,003	±0,009	±0,001

Boyanmış saçların ICP-MS ağır metal derişimleri

İki farklı insana ait kesilmiş saçlar için Gazi Üniversitesi Etik Komisyonundan ve saçlarını veren gönüllülerden Gazi Üniversitesi Etik Komisyonunun resmi işlemlerine uygun şekilde onay alınmıştır. Açık kumral olarak kodlanmış olan saç erkek çocuğuna, koyu kumral olarak kodlanmış olan saç yetişkin bir kadın saçına ait örneklerdir.

Öncelikle, daha önce boyama işlemi görmemiş iki farklı cinse ait bu saç örnekleri boyanmadan önce, saçın yapısından kaynaklı veya bir şekilde saçta birikmiş olan nikel, krom, kobalt gibi esansiyel ve kurşun, kadmiyum, antimon gibi esansiyel olmayan ağır matallerin derişimi araştırılmıştır. Akabinde, saç boyası aktifleştircisinden gelebilecek nikel, krom, kobalt, kurşun, kadmiyum, antimon gibi ağır matallerin derişimi araştırılmıştır. Daha sonra bu derişim değerleri toplanarak, boyanmış saç örneklerinin analiz sonuçlarından çıkartılmıştır.

İki farklı cins insana ait, doğal saç rengi açık kumral erkek çocuğu saç örnekleri ile doğal saç rengi koyu kumral yetişkin kadın saç örnekleri boyama işlemine geçilmeden önce, aseton/ultra saf su/ aseton sırası ile üçer kez yıkanmıştır.

Doğal saç rengi açık kumral olan saç örnekleri, 3 farklı üreticiye ait siyah, kahve, açık kahve, sarı, kırmızı renklerinden oluşan 5 farklı renge boyanarak toplam 15 adet boyanmış saç örneği elde edilmiştir.

Doğal saç rengi koyu kahve olan saç örnekleri, 3 farklı üreticiye ait siyah, kahve, açık kahve, sarı, kırmızı renklerinden oluşan 5 farklı renge boyanarak toplam 15 adet boyanmış saç örneği elde edilmiştir.

Saçlar boyama işleminden sonra aseton/ultra saf su/ aseton sırası ile üçer kez yıkanmıştır. Toplamda 30 adet boyanmış saç örneğinde Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sb^{2+} ağır metal iyonlarının derişiminin tespiti için ICP-MS ile elementel analiz yapılmıştır.

Boyasız saç örnekleri A_1 ve A_2 ile boyasız saça sadece renk aktifleştiricisinin uygulandığı örnekler B_1 ve B_2 örneklerinin de ICP-MS analizleri yapılmıştır. Boyalı saçların analiz sonuçlarından $A_1 + B_1$ ve $A_2 + B_2$ toplamaları çıkartılmıştır. A_1 ve A_2 ile B_1 ve B_2 'nin mg/kg cinsinden ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 4.5'te sunulmuştur.

Çizelge 4.5'te bulunan, A_1 : Boyama öncesi doğal rengi açık kumral olan temiz saçta bulunan mg/kg cinsinden ağır metal derişimi, A_2 : Boyama öncesi doğal rengi koyu kahve olan temiz saçta bulunan mg/kg cinsinden ağır metal derişimi, B_1 : Boyama öncesi doğal rengi açık kumral olan saça sadece renk aktifleştirici uygulanması sonucunda, boya aktifleştiriciden saça geçen mg/kg cinsinden metal derişimi, B_2 : Boyama öncesi doğal rengi koyu kahve olan saça sadece renk aktifleştirici uygulanması sonucunda boya aktifleştiriciden saça geçen mg/kg cinsinden metal derişimidir.

Çizelge 4.5. Boyama öncesi iki farklı insana ait saçlarda tespit edilen mg/kg cinsinden metal derişimi. A_1 : Boyama öncesi doğal saç rengi açık kumral olan saçın ağır metal derişimi, A_2 : Boyama öncesi doğal saç rengi koyu kahve olan saçın ağır metal derişimi, B_1 : Boyama öncesi doğal saç rengi açık kumral renk olan aktifleştiricili saçın metal derişimi, Boyama öncesi doğal saç rengi koyu kahve olan aktifleştiricili saçın metal derişimi

Boyama öncesi iki farklı insana ait saçlarda ICP-MS analizi ile tespit edilen ağır metal derişimleri (Örneklerin ardarda 3 kez analizinin ortalama sonuçları verilmiştir. TSA: Tayin Sınırının Altında)						
Örnek Kodu	Cr mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg	Cd mg/kg	Sb mg/kg	Pb mg/kg
A_1	2,870	TSA	5,300	TSA	TSA	TSA
B_1	0,240	TSA	0,030	TSA	TSA	TSA
$A_1 + B_1$	3,110	TSA	5,330	TSA	TSA	TSA
A_2	1,050	TSA	0,500	TSA	TSA	TSA
B_2	0,690	TSA	0,190	TSA	TSA	TSA
$A_2 + B_2$	1,740	TSA	0,690	TSA	TSA	TSA
Standart Sapma (s)	$\pm 0,005$		$\pm 0,005$			

Çalışmanın sonraki aşamasında, ağır metal derişimleri tayin edilmiş saç boyaları ile daha önce hiç saç boyama işlemine tabii tutulmamış saç örnekleri boyanmıştır. Saçın yapısında keratinden başka %44,03 oranında karbon, %13,70 oranında azot, % 5,58 oranında hidrojen, %3,80 oranında kükürt, %0,065 oranında fosfat, %1,98 oranında klor, %3,96 oranında su, eser derişimde demir, çinko, bakır, kurşun, mangan, kobalt, nikel, alüminyum gibi metaller ile kalsiyum, silisyum elementlerine ait bileşikler bulunmaktadır (Harry, 1973). Bu nedenle, boyanmamış saçlardaki Cr ve Ni elementlerine ait ağır metal derişimleri boyalı saçların sonuçlarından çıkartılarak, boyanmış saçların ICP-MS verileri elde edilmiştir. İlgili veriler çizelge 4.6 ve çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.6. Doğal rengi açık kumral olan boyalı saçların ağır metal derişimleri

Doğal rengi açık kumral olan boyalı saçların ICP-MS analizi ile tespit edilen ağır metal derişimleri (Örneklerin ardarda 3 kez analizinin ortalama sonuçları verilmiştir. TSA: Tayin Sınırının Altında)							
Renkler	No	52Cr mg/kg	59Co mg/kg	60Ni mg/kg	111Cd mg/kg	121Sb mg/kg	208Pb mg/kg
Siyah	1	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Siyah	2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Siyah	3	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	4	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	5	0,550	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	6	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	7	4,610	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	8	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	9	0,180	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	10	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	11	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	12	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kızıl	13	0,500	TSA	6,080	TSA	TSA	TSA
Kızıl	14	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kızıl	15	TSA	TSA	1,450	TSA	TSA	TSA
Standart Sapma (s)		±0,005		±0,005			

Çizelge 4.7. Doğal rengi koyu kahve olan boyalı saçların ağır metal derişimleri

Doğal rengi koyu kahve olan boyalı saçların ICP-MS analizi ile tespit edilen ağır metal derişimleri (Örneklerin ardarda 3 kez analizinin ortalama sonuçları verilmiştir. TSA: Tayin Sınırının Altında)							
Rekler	No	52Cr mg/kg	59Co mg/kg	60Ni mg/kg	111Cd mg/kg	121Sb mg/kg	208Pb mg/kg
Siyah	1	0,490	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Siyah	2	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Siyah	3	TSA	2,970	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	4	0,330	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	5	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kahve	6	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	7	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	8	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Açık kahve	9	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	10	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	11	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Sarı	12	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kızıl	13	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Kızıl	14	TSA	TSA	TSA	1,330	TSA	TSA
Kızıl	15	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA
Standart sapma (s)		±0,005	±0,005		±0,005		

Klasik çözme uygulanan saç boyalarının ICP-MS ağır metal derişimleri

Klasik çözme yöntemi ile çözeltiye alınan 3 farklı üreticiye ait siyah, kahve, açık kahve, sarı ve kırmızı renklerinden oluşan 15 adet saç boyasının ağır metal derişimleri mg/kg cinsinden ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. İlgili analiz sonuçlarının işlenmiş verileri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Örnekler isimlendirilirken kodlama yöntemi kullanılmıştır. Bu sayede üretici firma ismi bilinmeden tarafsız analiz yapılması teminat altına alınmıştır.

Çizelge 4.8. Klasik çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyalarının ağır metal derişimleri

Klasik çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyalarının ICP-MS analizi ile tespit edilen ağır metal derişimleri (Örneklerin ardarda 3 kez analizinin ortalama sonuçları verilmiştir. TSA: Tayin Sınırının Altında)							
Renkler	No	52Cr mg/kg	59Co mg/kg	60Ni mg/kg	111Cd mg/kg	121Sb mg/kg	208Pb mg/kg
Siyah	1	0,330	TSA	0,670	0,330	TSA	7,370
Siyah	2	0,240	TSA	0,510	TSA	TSA	3,000
Siyah	3	0,230	TSA	0,570	0,080	TSA	4,010
Kahve	4	0,120	TSA	0,530	0,140	0,030	5,600
Kahve	5	0,260	TSA	0,330	0,120	TSA	2,740
Kahve	6	0,040	TSA	0,600	0,320	TSA	6,420
Açık Kahve	7	0,090	TSA	0,430	0,200	TSA	5,280
Açık Kahve	8	0,040	TSA	0,270	0,020	TSA	2,320
Açık Kahve	9	0,040	TSA	0,120	TSA	TSA	2,170
Sarı	10	0,010	TSA	0,170	0,190	TSA	6,930
Sarı	11	0,160	TSA	0,130	0,100	TSA	8,110
Sarı	12	0,030	TSA	0,090	0,030	TSA	3,310
Kırmızı	13	0,060	TSA	0,690	0,010	TSA	2,580
Kırmızı	14	0,090	TSA	0,120	0,060	TSA	4,140
Kırmızı	15	0,040	TSA	0,140	0,170	TSA	5,960
Standart sapma (s)		±0,008		±0,007	±0,009	±0,008	±0,009

Mikro dalga çözme yöntemi uygulanan saç boyalarında ICP-MS ağır metal derişimleri

Mikro Dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan üç farklı üreticiye ait siyah, kahve, açık kahve, sarı olarak 5 farklı renkten oluşan toplam 15 adet saç boyasının ağır metal derişimleri mg/kg cinsinden ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. İlgili analiz sonuçlarının işlenmiş verileri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Örnekler isimlendirilirken kodlama yöntemi kullanılmıştır. Bu sayede üretici firma ismi bilinmeden tarafsız analiz yapılması teminat altına alınmıştır.

Çizelge 4.9. Mikro Dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyalarının ağır metal derişimleri

Mikro dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınan saç boyası örneklerinin ICP-MS analizi ile tespit edilen ağır metal derişimleri (Örneklerin ardarda 3 kez analizinin ortalama sonuçları verilmiştir. TSA: Tayin Sınırının Altında)							
Renkler	No	52Cr mg/kg	59Co mg/kg	60Ni mg/kg	111Cd mg/kg	121Sb mg/kg	208Pb mg/kg
Siyah	1	TSA	TSA	0,430	TSA	TSA	1,480
Siyah	2	TSA	TSA	0,230	TSA	TSA	0,940
Siyah	3	TSA	TSA	0,270	0,020	TSA	4,990
Kahve	4	TSA	TSA	0,250	TSA	TSA	1,940
Kahve	5	TSA	TSA	0,010	TSA	TSA	0,200
Kahve	6	0,130	TSA	TSA	0,070	TSA	4,530
Açık kahve	7	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	3,710
Açık kahve	8	TSA	TSA	TSA	0,160	TSA	2,460
Açık kahve	9	0,320	TSA	0,460	TSA	TSA	2,810
Sarı	10	TSA	TSA	TSA	TSA	0,090	2,690
Sarı	11	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	2,590
Sarı	12	TSA	TSA	TSA	0,030	TSA	4,230
Kızıl	13	TSA	TSA	0,260	TSA	0,120	0,850
Kızıl	14	TSA	TSA	TSA	TSA	TSA	0,830
Kızıl	15	TSA	0,360	0,430	TSA	0,150	3,660
Standart sapma (s)		±0,003	±0,002	±0,005	±0,006	±0,004	±0,007

Her iki örnek grubuna ait (saç boyaları ve boyanmış saçlar) ağır metal derişimlerinin ortalamasına ait ICP-MS analiz sonuçlarının işlenmiş verileri Çizelge 4.10’da sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Saç boyaları ile boyanmış saç örneklerinin ortalama derişim değerleri

Boyalı saçların ve saç boyalarının farklı çözme yöntemlerine göre gruplandırılması ve ortalama derişimleri.	52Cr mg/kg	59Co mg/kg	60Ni mg/kg	111Cd mg/kg	121Sb mg/kg	208Pb mg/kg
Doğal saç rengi açık kumral olan ve mikro dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınmış 15 adet saç boyasının ICP-MS sonuçlarının ortalama derişimi.	0,390± 0,005	TSA	0,500± 0,005	TSA	TSA	TSA
Doğal saç rengi koyu kumral olan ve mikro dalga çözme yöntemi ile çözeltiye alınmış 15 adet saç boyasının ICP-MS sonuçlarının ortalama derişimi.	0,060± 0,005	0,200± 0,005	TSA	0,090± 0,005	TSA	TSA
15 adet saç boyasının klasik çözme yöntemi ICP-MS sonuçlarının ortalama derişimi.	0,120± 0,008	TSA	0,360± 0,007	0,120± 0,009	0,002± 0,008	4,660± 0,009
15 adet saç boyasının mikro dalga çözme yöntemi ICP-MS sonuçlarının ortalama derişimi.	0,150± 0,003	0,024± 0,002	0,160± 0,005	0,020± 0,006	0,024± 0,004	2,530± 0,007

Saç boyalarına bulaşmış ağır metallerin yasal sınır değerlerle olan ilişkisinin tespiti çalışmanın amaçlarından biri olması nedeniyle “Tayin Sınırı Altında (TSA)” bulunan değerleri tespit etmek amaçlanmamıştır.

Çalışmanın bir sonraki amacı olan istatistiksel veri analizi aşamasında, klasik yaş çözme yöntemi ve mikro dalga çözme yöntemi ile çözülen 30 adet saç boyası örneklerinin sonuçları ile doğal saç rengi açık kumral ve doğal saç rengi koyu kumral olan 30 adet boyanmış saç örneklerinin sonuçları istatistiksel veri analizinde kullanılmıştır. Böylece toplam 60 adet örneğin analiz sonuçları istatistiksel veri analizinde kullanılmıştır.

4.3. SPSS Veri Analiz Çalışmaları ve Sonuçları

Çalışmanın son aşamasında, ICP- MS verileri “Statistical Package for the Social Sciences” (SPSS 11) yazılımı kullanılarak toplamda 60 adet örnek istatistiksel veri analiz testlerine tabii tutulmuştur. Bu amaçla öncelikle ICP-MS verilerini içeren yöntemler çizelge 4.11’deki gibi gruplandırılmıştır. Test grupları, (1. yöntem) klasik çözme saç boyaları, (2. yöntem) mikrodalga çözme saç boyaları, (3. yöntem) mikro dalga çözme doğal saç rengi açık kumral saçlar ve (4. yöntem) mikro dalga çözme doğal saç rengi koyu kahve saçlar yöntemleridir.

Çizelge 4.11. ICP-MS verilerinin yöntemlere göre gruplandırılması

Gruplandırma	Yöntemler
1.Yöntem	Klasik çözme saç boyaları ICP-MS verileri (15 adet örnek)
2.Yöntem	Mikro dalga çözme saç boyaları ICP-MS verileri (15 adet örnek)
3.Yöntem	Mikro dalga çözme doğal saç rengi açık kumral saç örnekleri ICP-MS verileri (15 adet örnek)
4.Yöntem	Mikro dalga çözme doğal saç rengi koyu kahve saç örnekleri ICP-MS verileri (15 adet örnek)

Veri grupları homojenlik testini geçerse parametrik yöntemler uygulanır Gruplandırılan veriler öncelikle normallik testinden geçirilmiştir. Normallik testi verilerin parametrik olup olmadığının belirlenmesi amacıyla yapılır. İstatistiki yöntemler parametrik ve parametrik olmayan yöntemler olarak ikiye ayrılır. Parametrik yöntemler ve ürettiği sonuçlar daha güçlüdür ve ürettiği bilgi de doğal olarak daha güvenilirlerdir. Bir veya birden fazla örneklem grubundan oluşan veri grubuna parametrik bir yöntemi uygulayabilmek için her bir örneklem grubunun normallik testini geçmesi gereklidir. Normallik testi, bir veya daha fazla sayıdaki veri grubunun normal dağılım gösterip göstermediğini ölçmeye yarayan istatistiki test yöntemidir (Çimen, 2015:84). Farklı kaynaklardan gelen veri gruplarının normallik testinde, Shapiro-Wilk veya Kolmogorov-Smirnov testleri sıkça kullanılır. Tez çalışmasında daha sık tercih edilen Shapiro-Wilk normallik testinin kullanımı tercih edilmiş ve elde edilen test sonuçları çizelge 4.12’de sunulmuştur. Çizelge 4.12’de sunulan metal türlerine göre yöntemler için uygulanan normallik testlerinin sonucu olarak, metal derişimleri sabit olan türler (yani sifıra eşit türler) ihmal edildiğinden çizelgede yer almamıştır. Çizelge 4.12’deki normallik testi, Cr metali için 1.Yöntem, Pb metali içinse 1. Yöntem ve 2. Yöntem

sonuçlarının önemli değerleri 0,05'ten büyüktür (sig.>p:0,05) ve normal bir dağılıma sahiptirler. Diğer sonuçların normal dağılıma sahip olmayışları ve çalışma aralığının dışında kalmaları nedeniyle, bazı örneklerin tespit edilememesi sonucunda bu ağır metal derişimlerinin programa 0 olarak girilmesi nedeniyle, tez çalışmasındaki verilerin değerlendirilmesi için parametrik olmayan istatistiki yöntemlerin kullanılması gerekmiştir (Çimen, 2015:84).

Çizelge 4.12. Shapiro-Wilk normallik testi

Yöntem		Shapiro-Wilk Sig.
Cr	1,00	0,101
	2,00	0,000
	3,00	0,000
	4,00	0,000
Co	4,00	0,000
Ni	1,00	0,009
	2,00	0,004
	3,00	0,000
Cd	1,00	0,038
	2,00	0,000
	4,00	0,000
Sb	2,00	0,000
Pb	1,00	0,084
	2,00	0,727

Kruskal Wallis ve Mann-Whitney Testi

Kruskal Wallis ve Mann-Whitney testleri parametrik olmayan veri analiz yöntemlerindendir. Kruskal Wallis testi, homojenlik testini geçmeyen örneklerde uygulanan ve parametrik bir test olan tek yönlü varyans analizi ANOVA'nın karşılığıdır (Ho, 2013:521).

Çalışmamızda kullanılan saç boyaları ve boyanmış saç örneklerinin ICP-MS analiz verileri homojen bir dağılım göstermediğinden, ortalamalar arasında %95 önem seviyesinde fark olup olmadığının tespit edilmesi için Çizelge 4.13'de sunulan gruplandırılmış yöntemlerin verilerine Kruskal Wallis testi uygulanmıştır. Bu amaçla, saç boyaları ve boyanmış saçlardan oluşan 4 yöntemin verilerinde bulunan ağır metal derişimleri bağımlı değişken olarak belirlenmiştir. Boya markaları ise, bağımsız değişken olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.13. Kruskal Wallis test sonucu

	Metal türleri					
	Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
Asymp. Sig. Değeri*	0,001	0,565	0,000	0,000	0,025	0,000

* Asymptotic significance (Asimptotik önemlik), tek yönlü.

Kruskal Wallis testi sonucunda önemlik seviyeleri p : 0,05'den büyük değerler üreten metaller için anlamlı bir fark olmadığı sonucuna varılır. Buna göre, yöntemler açısından Co metali açısından anlamlı bir fark olmadığı sonucu Kruskal Wallis testi sonucunda elde edilmiştir. Diğer bir söylemle, saç boyalarının ICP-MS ve boyanmış saç örneklerinin ICP-MS analiz yöntemleri açısından ölçülen metal derişimlerine göre anlamlı bir fark olduğu bulunmuştur.

Mann-Whitney testi

Yöntemlerin hangisinin birbirinden farklı olduğunu belirlemek amacıyla Mann-Whitney testi uygulanmıştır. Kruskal Wallis testi ile yöntemler arasında Cr, Ni, Cd, Sb ve Pb ağır metal derişimleri açısından anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir ($p < 0,05$). Hangi yöntemlerin birbirinden, hangi metal iyonları bakımından farklı olduğunu test etmek amacıyla Mann-Whitney testi kullanılmıştır (Ho, 2013:518).

Mann-Whitney testi, bağımsız örneklerde ki t testinin parametrik olmayan karşılığıdır (parametrik olmayan örnek gruplarına uygulanabilen t testinin karşılığıdır). Yöntemler arası karşılaştırmanın metal türlerine göre yapıldığı Mann-Whitney testi sonuçları çizelge 4.14'de sunulmuştur. Mann-Whitney testi'nde kesin önemlik (exact sig) değerleri (tek yönlü sig değerinin 2 katı alınarak önemlik seviyesinin artırıldığı) karşılaştırmaya tabi tutularak, p : 0,05 değerine sahip olan yöntemler için analiz edilen metal açısından önemli bir farkın olduğu bulunmuştur. Buna göre, Mann-Whitney test sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Cr metali açısında 1. Yöntem diğer tüm yöntemlerden önemli derecede farklıyken, diğer yöntemler arasında önemli bir fark yoktur.

Ni metali açısından, 1. yöntem diğer tüm yöntemlerden önemli derece farklıyken, 2. yöntem de 4. Yöntemden önemli derece farklıdır; 2. ve 4. Yöntemler ile 3. ve 4. Yöntemler arasında Ni metali açısından önemli fark yoktur.

Cd metali açısından, 1. Yöntem diğer tüm yöntemlerden önemli derecede farklıyken, diğer yöntemler arasında önemli bir fark yoktur.

Pb metali açısından, 3. ve 4. Yöntemler açısından önemli bir fark yokken diğer tüm yöntemler arasındaki karşılaştırma sonucunda önemli bir fark olduğu bulunmuştur.

Sb ve Co metalleri açısından, tüm yöntemler sonucunda bulunan Sb ve Co metal derişimleri değerlerine göre önemli bir fark olmadığı bulunmuştur.

Çizelge 4.14. Mann-Whitney testi sonucu

Yöntemler arası karşılaştırma	Önemlik türü	Asymp. Sig.* ve Exact sig.** Değerleri					
		Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
1-2	Asymp. Sig. (2-yönlü)*	0,001	0,317	0,031	0,020	0,072	0,006
	Exact Sig. [2x(1-yönlü Sig.)]**	0,001	0,769	0,031	0,027	0,352	0,005
1-3	Asymp. Sig. (2-tailed)*	0,030	1,000	0,001	0,000	1,000	0,000
	Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]**	0,035	1,000	0,001	0,001	1,000	0,000
1-4	Asymp. Sig. (2-tailed)*	0,001	0,317	0,000	0,002	1,000	0,000
	Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]**	0,001	0,769	0,000	0,007	1,000	0,000
2-3	Asymp. Sig. (2-tailed)*	0,306	0,317	0,121	0,035	0,072	0,000
	Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]**	0,482	0,769	0,210	0,210	0,352	0,000
2-4	Asymp. Sig. (2-tailed)*	0,940	0,959	0,003	0,191	0,072	0,000
	Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]**	0,982	0,982	0,024	0,401	0,352	0,000
3-4	Asymp. Sig. (2-tailed)*	0,306	0,317	0,150	0,317	1,000	1,000
	Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]**	0,482	0,769	0,541	0,769	1,000	1,000

* Asymptotic significance (Asimptotik önemlik), karşılaştırma için exact sig. Değerine göre daha zayıf bir bilgi sunar.

** Exact sig, tek yönlü sig değerinin iki katı alınarak verilir ve karşılaştırma için daha iyi bir sonuç verir.

*** Önemlik seviyesi % 95 (p: 0,05) olarak belirlenmiştir.

Spearman korelasyonu

Korelasyon testi, en az iki değişken arasındaki ilişkiyi ve ilişkinin yönünü belirleyen, ilişkinin derecesini bir sayısal değer ile ortaya koyan yapılan istatistik analizidir. Bu test, korelasyon testi değişkenlerin birlikte hareket edip etmediklerini test eder. Korelasyon testine tabii tutulacak örneklem grubu normal dağılım gösteriyorsa parametrik bir korelasyon analiz yöntemi olan “Pearson” korelasyon analizi uygulanır. Veri grubundaki örneklem normal bir dağılım göstermediği zaman ise, “Spearman” korelasyon analizi

uygulanmalıdır. Korelasyon analiz sonucunda p: 0,01 veya p:0,05 önemlik seviyesinde korelasyon faktörleri (r) bulunur. 0 ile 1 arasında değişen korelasyon faktörleriyle ilgili olarak aşağıda belirtilen korelasyon ilişkilerine ulaşılır:

r <0,2 çok zayıf korelasyon yok,
 0,2-0,4 zayıf korelasyon,
 0,4-0,6 orta şiddette korelasyon,
 0,6-0,8 yüksek korelasyon,
 0,8> ise çok yüksek korelasyon sonuçları belirlenir.

Yukarıdaki değerler negatif olduğu takdirde, korelasyon ilişkisi ters olarak yorumlanır (Meyers, Gamst ve Guarino, 2013: 166-170).

Tez çalışmasında, her bir yöntem ile gruplandırılarak ağır metal analizine tabi tutulan veri grupları normal dağılım göstermediğinden Spearman korelasyon analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla, her bir yöntem kendi içinde değerlendirilerek ağır metaller arasındaki korelasyon ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, 1. Yöntem için Çizelge 4.15, 2.Yöntem için Çizelge 4.16, 3. Yöntem için Çizelge 4.17 ve 4.Yöntem için Çizelge 4.18’de Spearman korelasyon analizi sonuçları sunulmuştur.

Çizelge 4.15. 1. Yöntem (klasik çözme saç boyası analiz sonuçları) için Spearman korelasyon analizi sonuçları

			Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
Metal derişimleri arası Spearman korelasyon ilişkisi	Cr	Korelasyon katsayısı	1,000	0,719**	0,518	0,159	0,158	0,181
		Sig. (2-yönlü)	.	0,004	0,058	0,588	0,590	0,536
	Co	Korelasyon katsayısı	0,719**	1,000	0,622*	0,517	0,200	0,261
		Sig. (2-yönlü)	0,004	.	0,018	0,058	0,494	0,368
	Ni	Korelasyon katsayısı	0,518	0,622*	1,000	0,247	0,002	-0,086
		Sig. (2-yönlü)	0,058	0,018	.	0,395	0,993	0,770
	Cd	Korelasyon katsayısı	0,159	0,517	0,247	1,000	-0,108	0,499
		Sig. (2-yönlü)	0,588	0,058	0,395	.	0,713	0,069
	Sb	Korelasyon katsayısı	0,158	0,200	0,002	-0,108	1,000	0,555*
		Sig. (2-yönlü)	0,590	0,494	0,993	0,713	.	0,039
	Pb	Korelasyon katsayısı	0,181	0,261	-0,086	0,499	0,555*	1,000
		Sig. (2-yönlü)	0,536	0,368	0,770	0,069	0,039	.

** Korelasyon, p:0,01 derecesinde (% 99 GS) önemlidir (2-yönlü).

* Korelasyon, p:0,05 derecesinde (% 95 GS) önemlidir (2-yönlü).

Çizelge 4.16. 2. Yöntem (mikrodalga çözme saç boyası analiz sonuçları) için Spearman korelasyon analizi sonuçları

			Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
Metal derişimleri arası Spearman korelasyon ilişkisi	Cr	Korelasyon katsayısı	1,000	0,057	0,401	0,064	-0,431	-0,037
		Sig. (2-yönlü)	.	0,848	0,155	0,828	0,124	0,899
	Co	Korelasyon katsayısı	0,057	1,000	0,370	-0,064	0,458	0,122
		Sig. (2-yönlü)	0,848	.	0,193	0,827	0,100	0,679
	Ni	Korelasyon katsayısı	0,401	0,370	1,000	-0,337	0,038	0,121
		Sig. (2-yönlü)	0,155	0,193	.	0,239	0,898	0,680
	Cd	Korelasyon katsayısı	0,064	-0,064	-0,337	1,000	-0,090	0,689**
		Sig. (2-yönlü)	0,828	0,827	0,239	.	0,760	0,006
	Sb	Korelasyon katsayısı	-0,431	0,458	0,038	-0,090	1,000	-0,062
		Sig. (2-yönlü)	0,124	0,100	0,898	0,760	.	0,833
	Pb	Korelasyon katsayısı	-0,037	0,122	0,121	0,689**	-0,062	1,000
		Sig. (2-yönlü)	0,899	0,679	0,680	0,006	0,833	.

** Korelasyon, p:0,01 derecesinde (% 99 GS) önemlidir (2-yönlü) .

Çizelge 4.17. 3. Yöntem (doğal rengi açık kumral saçlar) için Spearman korelasyon analizi sonuçları

			Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
Metal derişimleri arası Spearman korelasyon ilişkisi	Cr	Korelasyon katsayısı	1,000	.	0,397	0,159	.	.
		Sig. (2-yönlü)	.	.	0,143	0,572	.	.
	Co	Korelasyon katsayısı	.	.	.	.	.	.
		Sig. (2-yönlü)	.	.	.	.	.	.
	Ni	Korelasyon katsayısı	0,397	.	1,000	0,071	.	.
		Sig. (2-yönlü)	0,143	.	.	0,800	.	.
	Cd	Korelasyon katsayısı	0,159	.	0,071	1,000	.	.
		Sig. (2-yönlü)	0,572	.	0,800	.	.	.
	Sb	Korelasyon katsayısı	.	.	.	.	.	.
		Sig. (2-yönlü)	.	.	.	.	.	.
	Pb	Korelasyon katsayısı	.	.	.	.	.	.
		Sig. (2-yönlü)	.	.	.	.	.	.

Çizelge 4.18. 4. Yöntem (doğal rengi koyu kahve saçlar için) için Spearman korelasyon analizi sonuçları

			Cr	Co	Ni	Cd	Sb	Pb
Metal derişimleri arası Spearman korelasyon ilişkisi	Cr	Korelasyon katsayısı	1,000	-0,048	-,0061	-0,290	-0,138	0,157
		Sig. (2-yönlü)	.	0,864	0,829	0,295	0,624	0,576
	Co	Korelasyon katsayısı	-0,048	1,000	-0,246	0,504	0,623*	-0,036
		Sig. (2-yönlü)	0,864	.	0,378	0,055	0,013	0,899
	Ni	Korelasyon katsayısı	-0,061	-0,246	1,000	-0,050	-0,274	-0,319
		Sig. (2-yönlü)	0,829	0,378	.	0,859	0,322	0,247
	Cd	Korelasyon katsayısı	-0,290	0,504	-0,050	1,000	0,906**	-0,265
		Sig. (2-yönlü)	0,295	0,055	0,859	.	0,000	0,341
	Sb	Korelasyon katsayısı	-0,138	0,623*	-0,274	0,906**	1,000	-0,358
		Sig. (2-yönlü)	0,624	0,013	0,322	0,000	.	0,190
	Pb	Korelasyon katsayısı	0,157	-0,036	-0,319	-0,265	-0,358	1,000
		Sig. (2-yönlü)	0,576	0,899	0,247	0,341	0,190	.

** Korelasyon, p:0,01 derecesinde (% 99 GS) önemlidir (2-yönlü).

* Korelasyon, p:0,05 derecesinde (% 95 GS) önemlidir (2-yönlü).

5. TARTIŞMALAR VE SONUÇLAR

Kozmetiklerde ham maddeden üretime ve tüketiciye kadar olan aşamalarda metal bulaşmaları gibi toksik veya bakteriyel bulaşmaları gibi patojenik bulaşmalar gözlenebilmektedir. Araştırma geliştirme çalışmaları ile kozmetiklerin üretiminden ürünün tüketiciye ulaşmasına kadar olan her aşamada ve kullanım sürecinde bahsi geçen bu bulaşmalar en aza indirilmeye çalışılsa dahi tüketiciler kozmetik ürünlerin uzun süreli kullanımından kaynaklanabilecek toksikolojik kaygıyı hala taşımaktadır.

Günümüzde kozmetik ürünlerin çoğunlukla günlük olarak kullanıldığı göz önüne alınırsa, kullanılan kozmetik ürünlerin içeriği, kozmetiklere bulaşan toksik veya patojenik maddeler, kozmetik ürünleri yıllarca kullananların bu ürünlerde bulunabilen toksik maddelerden nasıl etkilendiği gibi konular uzun yıllardır merak konusu olmuştur. Kozmetikler her iki cinsin tercih ettiği ürünler olmaları nedeniyle, bu ürünlerin iyileştirilmesine ve güvenilirliklerini artırmaya yönelik araştırma geliştirme çalışmaları dikkat çekmektedir.

Literatürde “Toksikolojik Kaygı” olarak yerini almış olan ve günümüzde de hala güncelliğini koruyan ve bilimsel somut verileri olan bu endişe, çalışmamızın çıkış noktası olmuştur. Bu nedenle, internet üzerinden 3 farklı üreticiden satın alınmış 5 farklı renkten oluşan toplam 15 adet saç boyası klasik yaş çözme ve mikro dalga çözme olmak üzere iki farklı çözme yöntemi kullanılarak çözeltiye alınmış akabinde, saç boyalarına bulaşmış olabilecek bazı ağır metallerin derişimi ICP-MS ile tayin edilmiştir. Daha sonraki aşamada bu boyalar ile boyanmış 30 adet saç örneğinin boyama öncesi ve sonrasında ağır metal derişimleri ICP-MS analizleri ile incelenerek konu ile ilgili çalışmalara katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Analiz sonuçları $\mu\text{g/kg}$ olarak elde edilmiştir. Sonuçların yasal sınır değerlerle karşılaştırılması amaçlandığı için veriler mg/kg 'ye dönüştürülmüştür. Saç boyalarına bulaşmış ağır metallerin yasal sınır değerlerle olan ilişkisinin tespiti çalışmanın amaçlarından biri olması nedeniyle “Tayin Sınırı Altında (TSA)” bulunan değerleri tespit etmek amaçlanmamıştır.

Doğal rengi açık kumral olan boyanmış ve mikro dalga çözme yöntemi uygulanan saçların analiz sonuçlarında kurşun, kadmiyum, antimon ve kobalt derişimi tayin sınırının altındadır.

Ortalama nikel derişimi $0,500\pm0,005$ mg/kg, ortalama krom derişimi $0,390\pm0,005$ mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Doğal rengi koyu kumral olan boyanmış ve mikro dalga çözme yöntemi uygulanan saçların analiz sonuçlarında ortalama kurşun, antimon ve nikel derişimi tayin sınırının altındadır. Ortalama kadmiyum derişimi $0,090\pm0,005$ mg/kg, ortalama krom derişimi $0,060\pm0,005$ mg/kg, ortalama kobalt derişimi $0,200\pm0,005$ mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Klasik çözme yöntemi uygulanan saç boyalarında ortalama kurşun derişimi $4,660\pm0,009$ mg/kg, ortalama kadmiyum derişimi $0,120\pm0,009$ mg/kg, ortalama antimon derişimi $0,002\pm0,008$ mg/kg, ortalama nikel derişimi $0,360\pm0,007$ mg/kg, ortalama krom derişimi $0,120\pm0,008$ mg/kg olarak tespit edilmiştir. Kobalt derişimi tayin sınırının altındadır.

Mikro dalga çözme yöntemi uygulanan saç boyalarında ortalama kurşun derişimi $2,530\pm0,007$ mg/kg, ortalama kadmiyum derişimi $0,020\pm0,006$ mg/kg, ortalama antimon derişimi $0,024\pm0,004$ mg/kg, ortalama nikel derişimi $0,160\pm0,005$ mg/kg, ortalama krom derişimi $0,150\pm0,003$ mg/kg, ortalama kobalt derişimi $0,024\pm0,002$ mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Klasik çözme yöntemi uygulanan saç boyalarında, mikro dalga çözme yöntemine nazaran bir miktar fazla derişim gözlenmiştir. Bunun nedeni mikro dalga çözme yöntemine nazaran klasik çözme uygulaması sırasında örneklerin dış ortamdan daha fazla etkilenmesidir. Örneğin, kullanılan çözme kaplarından, tam çözme elde edilemediği için kullanılan süzgeç kâğıtlarından, süzgeç kâğıtlarının külleştirilme aşamasında kullanılan kül fırınından, buharlaştırma sırasında kullanılan çeker ocağın metal duvarlarından kaynaklı metal bulaşmaları olduğu düşünülmektedir.

Saç boyalarının ICP-MS ile tayin edilen ağır metal derişimleri Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu'nun (TİTCK), "Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuzu"nda yer alan ve Çizelge 2.1'de verilmiş olan yasal sınır değerlerle ve Çizelge 2.2'de verilen yasal sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Çalışılan ağır metallerin yasal sınır değerlerin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Daha önce boyama işlemi görmemiş iki farklı cinse ait saç örneklerinde, boyama öncesinde saçın yapısından kaynaklı veya bir şekilde saçta birikmiş olan nikel ve krom esansiyel ağır metallerin derişimi ile saç boyası aktifleştircisinden gelebilecek nikel, krom, kobalt, kurşun, kadmiyum, antimon gibi ağır matallerin derişimi araştırılmıştır. Daha sonra bu derişim değerleri toplanarak boyanmış saç örneklerinin analiz sonuçlarından çıkartılmıştır.

Açık kumral olarak kodlanmış olan saç erkek çocuğuna, koyu kumral olarak kodlanmış olan saç yetişkin bir kadın saçına ait örneklerdir. Uzun yıllar süren izleme çalışmalarında dahi elde edilen sonuçların çoğunlukla evrensel olmadığı bildirilmektedir. Buna rağmen kadın-erkek, çocuk-yetişkin arasında, incelenen örnekler kapsamında bilgi edinilmiştir. Adli vakalarda zehirlenme durumlarında saçta çok yüksek dozlar tespit edilmektedir. Zehirlenme öncesinde sadece çevresel faktörlerden etkilenmenin belirlenmesi adına tez konusu kapsamında saçlarda yapılan bu işlemler uzun yıllar takip edilerek daha kapsamlı izleme çalışmaları yapılabilir. Bu nedenle bu çalışmanın bu tür adli konulara da ışık tutabileceği düşünülmektedir.

Çalışmanın son aşaması istatistiksel veri analiz olmuştur. Saç boyalarından hazırlanan 15 adet örnek klasik yaş çözme yöntemi ile 15 adet örnek ise mikro dalga çözme yöntemiyle çözünürleştirilmiştir. Bu aşamada aynı renkler ve aynı markalardan oluşan, klasik yaş çözme yöntemi ve mikro dalga çözme yönteminden oluşan iki çözme yöntemine ait onbeşer adetten toplamda 30 adet saç boyası örnekleri sonuçlarına istatistiksel veri analiz testleri uygulanmıştır. Aynı şekilde doğal saç rengi açık kumral ve doğal saç rengi koyu kumral olan boyanmış saçlardan oluşan onbeşer adetten oluşan toplam 30 adet örnek de istatistiksel veri analizi çalışmalarında kullanılmıştır. Sonuç olarak toplam 60 adet örneğin analiz sonuçları istatistiksel veri analizinde kullanılmıştır. Bahsi geçen testler Statistical Packag for the Social Sciences 11 (SPSS 11) veri analiz programında gerçekleştirmiştir.

İki farklı çözme yöntemi ile çözülmüş saç boyaları ile iki farklı insana ait boyanmış saç örneklerinin analiz sonuçlarından oluşan toplam 60 örneğe ait ICP-MS analiz verileri öncelikle 4 adet yönteme ayrılarak çizelge 4.11'deki gibi gruplandırılmıştır. Gruplandırılan veriler öncelikle normallik testinden geçirilmiştir. Tez çalışması kapsamında Shapiro-Wilk normallik testinin kullanımı tercih edilmiştir. Shapiro-Wilk normallik testi sonuçlarına göre, tez çalışmasındaki verilerin değerlendirilmesi için parametrik olmayan istatistiki yöntemlerin kullanılması gerekmiştir. Veri grubu normal dağılım eğrisi göstermediği için

parametrik olmayan yöntemlerden önce Kruskal Walls, Mann Whitney istatistiksel testlerine ve ayrıca Spearman korelasyon testine tabii tutulmuştur. Bahsi geçen 4 farklı yöntem için Pb, Cd, Co, Cr, Ni, Sb'den oluşan 6 farklı ağır metal incelenmiştir.

Dört yöntem için ayrı ayrı yapılan korelasyon analiz sonucunda özetle;

1.Yöntem için çizelge 4.15 incelendiğinde, Cr-Co metalleri arasında %99 G.S.nde yüksek bir pozitif korelasyon bulunmuştur. Diğer taraftan, Co-Ni metalleri arasında %95 G.S.nde yüksek korelasyon, Sb-Pb arasında %95 G.S.nde orta şiddette korelasyon bulunmuştur.

2.Yöntem için çizelge 4.16 incelendiğinde, Cd-Pb metalleri arasında %99 G.S.nde yüksek bir pozitif korelasyon bulunmuştur.

3.Yöntem için çizelge 4.17 incelendiğinde, metal türleri arasında korelasyon bulunamamıştır.

4.Yöntem için çizelge 4.18 incelendiğinde, metal türleri arasında Cd-Sb arasında %99 G.S.nde çok yüksek korelasyon, Co-Sb arasında ise %95 G.S.nde yüksek korelasyon bulunmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde, metal türlerine bağlı olarak yöntemler arasında ortak bir korelasyonun olmadığı anlaşılmıştır.

Son olarak, iki farklı çözme yöntemi ile çözeltiye alınmış olan saç boyalarının analiz sonuçları ve ortalamalar ve Statistical Packag for the Social Sciences 11 (SPSS 11) veri analiz programında yapılan istatistiksel veri analiz testlerinin sonuçları değerlendirildiğinde, mikro dalga çözme yöntemi ile çözülen örneklerle ait ağır metal iyon derişimleri ile klasik çözme yöntemi ile çözülen örneklerdeki ağır metal iyonları arasında anlamlı bir fark olduğu bir başka ifadeyle iki çözme yöntemine ait ICP-MS sonuçlarında ortak bir korelasyon olmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adepoju-Bello, A., Oguntibeju, O. O., Adebisi, R. A., Okpala, N., and Coker, H. A. B. (2012). Evaluation of the concentration of toxic metals in cosmetic products in Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 11(97), 16360-16364.
- Ames, B. N., Kammen, H. O., and Yamasaki, E. (1975). Hair dyes are mutagenic: identification of a variety of mutagenic ingredients. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 72(6), 2423-2427.
- Ammann, A. A. (2007). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 42(4), 419-427.
- Aygün, N., ve Sardaş, S. (1995). *Saç Boyası Uygulayıcılarında Mutajenik Aktivitenin Saptanması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Badran, K. W., and Sand, J. P. (2018). Platelet-rich plasma for hair loss: review of methods and results. *Facial Plastic Surgery Clinics*, 26(4), 469-485.
- Bahrami, A., Besharati-Seidani, A., Abbaspour, A., and Shamsipur, M. (2014). A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads. *Electrochimica Acta*, 118, 92-99.
- Batı, A. (2005). *Saç Boyalarının Gebelik Üzerindeki Potansiyelinin Histopatolojik Olarak Değerlendirilmesi*, Uzmanlık Tezi, Kadın Hastalıkları ve Doğum Anabilim Dalı, Gaziantep Üniversitesi Tıp Fakültesi, Gaziantep.
- Bekaroğlu, Ö. (1972). *Koordinasyon kimyası*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, 23.
- Brannan, D. K. (1995). Cosmetic preservation. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46(4), 199-220.
- Burnett, C.M., Jacops, C., Seppala, A. and Shubik, P. (1980). *Evaluation of hair dyes*. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 6, 247.
- Chauhan, A. S., Bhadauria, R., Singh, A. K., Lodhi, S. S., Chaturvedi, D. K., and Tomar, V. S. (2010). Determination of lead and cadmium in cosmetic products. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(6), 92-97.
- Cheng, Y. D., Zhuang, G. S., Tan, M. G., Zhi, M., and Zhou, W. (1990). Study of correlation of Se content in human hair and internal organs by INAA. In *Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences*. Totowa: Humana Press, 737-741.
- Chiari-Andréo, B. G., de Almeida-Cincotto, M. G. J., Oshiro Jr, J. A., Taniguchi, C. Y. Y., Chiavacci, L. A., and Isaac, V. L. B. (2019). Nanoparticles for cosmetic use and its application. In *Nanoparticles in pharmacotherapy*. William Andrew Publishing, 113-146.

- Cohen, S. M., Arnold, L. L., Beck, B. D., Lewis, A. S. and Eldan, M. (2013). Evaluation of the carcinogenicity of inorganic arsenic. *Critical Reviews in Toxicology*, 43(9), 711-752.
- Creason, J. P., Hinnners, T. A., Bumgarner, J. E., and Pinkerton, C. (1975). Trace elements in hair, as related to exposure in metropolitan New York. *Clinical Chemistry*, 21(4), 603-612.
- Çaglar, A. B., AND Saral, S. (2014). Kozmetolojide toksisite sorunu/toxicity concerns in cosmetology. *Turk Dermatoloji Dergisi*, 8(4), 248.
- Çimen, M. (2015). *Fen ve sağlık bilimleri alanlarında SPSS uygulamalı veri analizi*. Ankara: Palme Yayıncılık, 84.
- Deeming, S. B., and Weber, C. W. (1977). Evaluation of hair analysis for determination of zinc status using rats. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 30(12), 2047-2052.
- Epstein, G. K., and Epstein, J. S. (2018). Mesenchymal Stem Cells and Stromal Vascular Fraction for Hair Loss: Current Status. *Facial plastic surgery clinics of North America*, 26(4), 503-511.
- European Food Safety Authority and World Health Organization. (2016). Review of the Threshold of Toxicological Concern (TTC) approach and development of new TTC decision tree. *EFSA Supporting Publications*, 13(3), 1006E.
- Fraga, CG. (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular Aspects of Medicine*, 1(26), 235–244.
- George Oleru, U. (1975). Epidemiological implications of environmental cadmium. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 36(3), 229-233.
- Gerhard, J. N., Rolf, F., Florence, B.K. and Herve, T. (2004). Toxicity and human health risk of hair dyes. *Food and Chemical Toxicology*, 42, 517–543.
- Halla, N., Fernandes, I.P., Heleno, S.A., Costa, P., Boucherit-Otmani, Z., Boucherit, K., Rodrigues, A.E., Ferreira, I.C.F.R., Barreiro, M.F. (2018). Cosmetics preservation: a review on present strategies. *Molecules*. 23, 1571.
- Harry, R.G. (1973). *Harry's cosmetology* (Sixth Edition), London: Leonard Hill Books, 354.
- Ho, R. (2013). *Handbook of univariate and multivariate data analysis with IBM SPSS*. London: CRC Press, 518- 521.
- Huang, Y. W., Wu, C. H., and Aronstam, R. S. (2010). Toxicity of transition metal oxide nanoparticles: recent insights from in vitro studies. *Materials*, 3(10), 4842-4859.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2009). *Principles and methods for the risk assessment of chemicals in food (Environmental health criteria; 240)*. A joint publication of the Food and Agriculture Organization of the United Nations and the World Health Organization (The World Health Organization (WHO), The Food and

Agriculture Organization of the United Nations (FAO), United Nations Environment Programme (UNEP), The International Labour Organization (ILO), 594-599.

İnternet: Bilezikian, D. (2003). *Handmade Cosmetics in Ancient Times*. URL: <http://allnaturalbeauty.us/ani8.htm>. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

İnternet: Epstein, J., and Kuka, G. (2019). Commentary on eyebrow hair transplantation in frontal fibrosing alopecia. *Dermatologic Surgery*. URL: https://journals.lww.com/dermatologicsurgery/Citation/publishahead/Commentary_on_Eyebrow_Hair_Transplantation_in.98082.aspx. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

İnternet: Food and Drug Administration (FDA) (2019). *Media*. URL: <https://www.fda.gov/media/88234/download>. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

İnternet: Nourmoradi, H., Foroghi, M., Farhadkhani, M., and Vahid Dastjerdi, M. (2013). Assessment of lead and cadmium levels in frequently used cosmetic products in Iran. *Journal of environmental and public health*. URL: <https://www.hindawi.com/journals/jep/2013/962727/abs/>. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

İnternet: Peker, S. (1999). *Oksipital Lob resmine*. URL: <http://www.selcukpeker.com/omurga-ve-omurilik-tumorleri-hastaliklari/beyin-anatomisi/>. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

İnternet: Türkiye İlaç ve Tıbbi Cihaz Kurumu (TİTCK). *Kozmetik Ürünlerde Ağır Metal Safsızlıklarına İlişkin Kılavuz*, URL: <https://titck.gov.tr/storage/announcement/x1xTn64Z.pdf>. Son Erişim Tarihi: 03.11.2019.

Jacob, R. A., Klevay, L. M., and Logan Jr, G. M. (1978). Hair as a biopsy material V. Hair metal as an index of hepatic metal in rats: copper and zinc. *The American Journal Of Clinical Nutrition*, 31(3), 477-480.

Javier, S., and Cassou, H. (1999). Flow-injection and stopped-flow completely continuous flow spectrophotometric determinations of aniline and cyclo- hexylamine. *Analytica Chimica Acta*, 396, 151–159.

Kabara, J.J., Estrin, N.F., Moskowitz, H.R., Bore, P., Whittam, J.H., Pader, M., Felger, C.B., Waggoner, W.C., Spencer, S., Nicholas, C. and Shaath, N.A., Jungermann, E. and Sonntag, O.V., Orth, D.S., Laba, D., Lowe, N.J., Pathak, M.A. (1997). *Preservative-free and self-preserving cosmetics and drugs principle and practice*. Technology Exchange, Inc. Galena, Illinois and Michigan State University East Lansing, Mishigan.

Kılıçaslan, R. (1999). *Yeni Bazı Azo Boyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 23.

Kirkland, D. J., and Venitt, S. (1976). Cytotoxicity of hair colourant constituents: chromosome damage induced by two nitrophenylenediamines in cultured Chinese hamster cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 40(1), 47-55.

- Kirkland, D. J., and Lawler, S. D. (1978). Chromosomal damage and hair dyes. *The Lancet*, 15, 7-124.
- Klevay, L. M. (1981). Hair as a biopsy material. VI. Hair copper as an index of copper in heart and kidney of rats [Useful in the assessment of nutritional status]. *Nutrition Reports International*, 23, 371–376.
- Klevay, L. M., Christopherson, D. M., and Shuler, T. R. (2004). Hair as a biopsy material: trace element data on one man over two decades. *European Journal of Clinical Nutrition*, 58(10), 1359.
- Kozmetik Kanunu (2005). T.C. Resmi Gazetesi, 5324 sayı ve 24.03.2005 tarihli Kozmetik Kanunu.
- Kozmetik Yönetmeliği (1994). T.C. Resmi Gazetesi, 3977 sayı ve 23.02.1994 tarihli Kanunu.
- Kuzu, S., Barkın, E., Yenil, N. ve Kaymaz, K. (2013, Mayıs). *Bitki estraktlarından organik saç boyası üretimi*. 4. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Manisa.
- Lee, J.D. (1996). *Concise inorganic chemistry*. (5th ed). London: Blackwell Science Ltd, 23.
- Lehman, A. J., Vorhes, F. A., Ramsey, L. L., Hagan, E. C., Fitzhugh, O. G., Schouboe, P. J., Draize, J. H., Goldenthal, E. I., D'aguanno, W., Laug, E. P., Umberger, E. J., Gass, G. H., Zwickey, R. E., Davis, K. J., Braun, H. A., Nelson, A. A., Vos, B. J. (1959 December). *Appraisal of the safety of chemicals in foods, Drugs, and Cosmetics*, United States Published.
- Lide, D. R. (2005). CRC Handbook of Chemistry and Physics: 2005–2006: a Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.
- Lide, D.R. (2005). *CRC handbook of chemistry and physics* (86th ed). Boca Raton, FL: CRC Press, 700 -705.
- Lundov, M. D., Moesby, L. , Zachariae, C. and Johansen, J. D. (2009). Contamination versus preservation of cosmetics: a review on legislation, usage, infections, and contact allergy. *Contact Dermatitis*, 60, 70-78.
- Meyers, L. S., Gamst, G. C., Guarino, A. J. (2013). *Performing data analysis using IBM SPSS*. New York: Wiley, 166-170.
- Michalek, I. M., Benn, Caetano dos Santos, F. L., Gordon, S., Wen, C., Liu, B. (2019). A systematic review of global legal regulations on the permissible level of heavy metals in cosmetics with particular emphasis on skin lightening products. *Environmental Research*, 170, 187-193.
- Monnais, C. (1995). *Kosmetik Entwicklung Herstellung und anwendung kosmetischer*. Germany: Verlag, 287–307.
- Muramatsu, Y., and Parr, R. M. (1988). Concentrations of some trace elements in hair, liver and kidney from autopsy subjects—relationship between hair and internal organs. *Science of the Total Environment*, 76(1), 29-40.

- Nduka, J. K., Kelle, H. I. and Odiba, I. O. (2019). *Review of Health Hazards and Toxicological Effects of Constituents of Cosmetics*, DOI: 10.5772/intechopen.84590. April 24th.
- Nohynek, G. J., Antignac, E., Re, T., and Toutain, H. (2010). Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 243(2), 239-259.
- Omenka, S. S., and Adeyi, A. A. (2016). Heavy metal content of selected personal care products (PCPs) available in Ibadan, Nigeria and their toxic effects. *Toxicology Reports*, 3, 628-635.
- Ozbek, N., and Akman, S. (2016). Determination of lead, cadmium and nickel in hennas and other hair dyes sold in Turkey. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 79, 49-53.
- Palisoc, S., Causing, A. M. and Natividad, M. (2017). Gold nanoparticle/hexaammineruthenium/Nafion® modified glassy carbon electrodes for trace heavy metal detection in commercial hair dyes. *Analytical Methods*, 9(29), 4240-4246.
- Park, A. M., Khan, S., and Rawnsley, J. (2018). Hair Biology: Growth and Pigmentation. *Facial Plastic Surgery Clinics of North America*, 26(4), 415-424.
- Patnaik, P. (2003). *İnorganik kimyasalların el kitabı* (Cilt 529). New York: McGraw-Hill, 140-609.
- Pröfrock, D., and Prange, A. (2012). Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: a review of challenges, solutions, and trends. *Applied Spectroscopy*, 66(8), 843-868.
- Santos, A. C., Morais, F., Simões, A., Pereira, I., Sequeira, J. A. D., Pereira-Silva, M., Veiga and Ribeiro A. (2019). Nanotechnology for the development of new cosmetic formulations. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 16(4), 313-330.
- Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) (2006). Opinion in Methylidibromoglutaronitrile (sensitisation only) COLIPA n 77 (SCCP/1013/06).
- Scientific Committee on Consumer Products (SCCP) (2002). Opinion of The Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products Intended for Consumers Concerning Methylidibromo Glutaronitrile Colipa n P77 (SCCNFP/0585/02).
- Senofonte, O., Violante, N., and Caroli, S. (2000). Assessment of reference values for elements in human hair of urban schoolboys. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 14(1), 6-13.
- Shore, D., Henkin, R. I., Nelson, N. R., Agarwal, R. P., and Wyatt, R. J. (1984). Hair and Serum Copper, Zinc, Calcium, and Magnesium Concentrations in Alzheimer-type Dementia. *Journal of the American Geriatrics Society*, 32(12), 892-895.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., and Neiman, A. T. (1998). *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, (5. Baskı), Ankara: Bilim Yayıncılık, 139–222.

- Stefanidou, M., Maravelias, C., Dona, A., and Spiliopoulou, C. (2006). Zinc: a multipurpose trace element. *Archives of toxicology*, 80(1).
- Subramaniam, V. D., Prasad, S. V., Banerjee, A., Gopinath, M., Murugesan, R., Marotta, F., and Pathak, S. (2019). Health hazards of nanoparticles: understanding the toxicity mechanism of nanosized ZnO in cosmetic products. *Drug and Chemical Toxicology*, 42(1), 84-93.
- Sweileh, J. A. (2003). Sorption of trace metals on human hair and application for cadmium and lead pre-concentration with flame atomic absorption determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(3), 450-455.
- Taub, A. F., and Pham, K. (2018). Stem cells in dermatology and anti-aging care of the skin. *Facial Plastic Surgery Clinics*, 26(4), 425-437.
- Uçkaya, M. (2015). *Kozmetik Ürünlerde Güvenlik Etkinlik Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Volpe, M. G., Nazzaro, M., Coppola, R., Rapuano, F., and Aquino, R. P. (2012). Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal*, 101, 65-69.
- Walter, P., Welcomme, E., Hallégot, P., Zaluzec, N. J., Deeb, C., Castaing, J., and Tsoucaris, G. (2006). Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. *Nano Letters*, 6(10), 2215-2219.
- Wiesner, M. R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D. and Biswas, P. (2006). Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 40 (14), 4336-4345
- Wongsasuluk, P., Chotpantarat, S., Siri Wong, W., and Robson, M. (2018). Using hair and fingernails in binary logistic regression for bio-monitoring of heavy metals/metalloid in groundwater in intensively agricultural areas, Thailand. *Environmental Research*, 162, 106-118.
- World Health Organization (2001). *Arsenic and Arsenic Compounds. Environmental Health Criteria*. Geneva: World Health Organization.
- World Health Organization (2011). *Arsenic in drinking-water, background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. Geneva: WHO Press, 1-4.
- Yağmur, B., Hakerlerler, H., ve Kılınç, R. (2003). Gübreler ve insan sağlığı. *Çiftçi Dergisi*, 1(2), 1-9.
- Yalçinkaya, Ö., Kalfa, O. M., and Türker, A. R. (2011). Chelating agent free-solid phase extraction (CAF-SPE) of Co (II), Cu (II) and Cd (II) by new nano hybrid material (ZrO₂/B₂O₃). *Journal of Hazardous Materials*, 195, 332-339.
- Yoshinaga, J., Imai, H., Nakazawa, M., Suzuki, T., and Morita, M. (1990). Lack of significantly positive correlations between elemental concentrations in hair and in organs. *Science of the Total Environment*, 99(1-2), 125-135.

Zakaria, A., and Ho, Y. B. (2015). Heavy metals contamination in lipsticks and their associated health risks to lipstick consumers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73(1),191-195.

EKLER

EK-1. Kongre Katılım Belgesi



EK-2. Konferans Katılım Belgesi



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ERGİN, İrem
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 17.10.1976, Bursa
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (312) 201 1811
 e-posta : irem.ergin@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece

Yüksek Lisans Gazi Üniversitesi / Kimya
 Ön Lisans Anadolu Üniversitesi / Adalet
 Lisans Hacettepe Üniversitesi / Jeoloji Mühendisliği
 Lisans Balıkesir Üniversitesi / Kimya
 Balıkesir Üniversitesi / Kimya Öğretmenliği
 Pedagojik Formasyon Belgesi

Mezuniyet Tarihi

Devam ediyor
 2018
 2015
 2001
 2000

İş Deneyimi

Yıl

Yer

Görev

2016-Halen	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Deniz Araştırmaları Dairesi.	Jeolojisi Mühendisi
2005-2016	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojileri Dairesi, Jeokimya Birimi ICP-OES Laboratuvarı (2015-2016). Analitik Kimya Birimi XRF Laboratuvarı (2010-2015). Analitik Kimya Laboratuvarı (2005-2010)	Kimyager
2004-2005	Bursa Anadolu İ. H. Lisesi	Bilgisayar Öğretmeni
2003-2004	Bursa Mudanya Kaymakoba İlkokulu	Müdür/Yetkili Öğrt.
2001- 2003	Bursa Organize San. Suntek A.Ş.	Kimyager

2000-2001	Balıkesir NET Dershaneleri	Kimya Öğretmeni
2000-2001	Balıkesir Sırrı Yırcalı Fen Lisesi	Kimya Öğrt. Stajı
1999	Bursa Marmara Araştırma Enstitüsü (MAM)	Kimyagerlik Stajı 2
1998	Bursa Drita Tekstil	Kimyagerlik Stajı 1

Uzmanlık Alanları

Deniz Araştırmaları Alanında

Deniz Araştırmaları Proje İzleme Faaliyetleri 2019- Halen

Ulusal Deniz Araştırmaları Planı (UDAP) ile ilgili toplantı vb. faaliyetlere katılım (2016-2018).

Türkiye Deniz Araştırmaları Stratejisi (TÜDAS) ile ilgili toplantı vb. faaliyetlere katılım (2016-2018).

Türk Deniz Kuvvetleri Seyir Hidrografi ve Oşinografi Dairesi Başkanlığı (SHOD) KİYK (Kurul İcra Yönetim Kurulu) Üyeliği (2016-2018).

Maden Sektöründe

TS/EN 17025 ile ilgili akreditasyon faaliyetleri (2005-2016).

XRF, ICP-OES, AAS, UV-GB cihazları ile kimyasal analiz çalışmaları (2005-2016).

TSE, ASTM vb. ulusal ve/veya uluslararası standartlara paralel laboratuvar çalışmaları ile kimyasal analizleri (2005-2016).

Tekstil Sektöründe

Kumaş ve iplik boyama hazırlık terbiye işlemleri (2001-2003).

Üretim bazında iplik ve kumaş boyama işlemleri (2001-2003).

Kumaş ve iplik boyama sonrası işlemleri (2001-2003).

Eğitim Alanında

Kimya Öğretmenliği (2000-2005).

İş Sağlığı ve Güvenliği Alanında

C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı Eğitimi (2015).

Patlamadan Korunma Dokümanı Hazırlama (2015).

Sertifika ve Diğer Eğitim Bilgileri

ODTÜ Deniz Bilimleri Enstitüsü, R/V Bilim 2 Zaman Serisi Seferine Katılım, 06-08.03.2016, Erdemli, Mersin.

İCAP Q ICP-MS Teorik Eğitimi, Thermo Scientific 28.09.2015, MTA/ Ankara.

C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlığı Eğitimi Katılımcı Belgesi, 14.09.2015 Mavi Akademi/ Bursa.

Patlamadan Korunma Dokümanı Hazırlama Eğitimi, 19-20.09.2015 Mavi Akademi/ Bursa.

Genel Metroloji Eğitimi, UME TUBİTAK 31.10.2011/ Gebze.

İstatistiksel Proses Kontrol Eğitimi, TSE 13-15.06.2011/ Ankara.

Ölçüm Belirsizliği, Uzman Lab. Akreditasyon Danışmanlık Ltd. Şti. 24.02.2011/ Ankara.

Metot Validasyonu, Uzman Lab. Akreditasyon Danışmanlık Ltd. Şti. 23.02.2011/ Ankara.

Kimyasal Ölçümlerde Kalitenin Önemi ve Kalitenin Sağlanması: Kimyasal Metroloji Eğitimi (TrainMİC) TUBİTAK 21-22.10.2010/ Gebze.

MAM Ekserji YAZ Kursu/TUBİTAK 16-17.06.2008/ Gebze.

Terazi Kalibrasyon Eğitimi 19.02.2008.

Atomik Absorbsiyon Spektrometre Eğitimi, Perkin Elmer, 28.09.2007/ Ankara.

TS/EN-ISO/IEC 17025:2005 Deney ve Kalibrasyon Laboratuvarları Akreditasyonu Eğitimi, 09.05.2006, Ankara.

TS/EN 17025 Standartlaşma ile İlgili Faaliyetler Hakkında Genel Terimler ve Tarifler 10.05.2006, Ankara.

TS/EN-ISO/IEC 17025:2005 Yönetim şartları 11.05.2006, Ankara.

TS/EN-ISO/IEC 17025:2005 Teknik şartlar 12.05.2006, Ankara.

Su Sıfırlama Teknikleri ve Sistemleri Eğitimi 04.05.2006 Millipore-Türkiye/Anamed, Ankara.

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Ergin İ., Yalçınkaya Ö. (2019). Review of Metal Pollution in Cosmetic Products Their Effects on Human Health, 3rd International Cosmetic Congress 7-9 November 2019, Antalya.
- Ergin İ., Yalçınkaya Ö. (2019). Saç boyalarında ve boyalı saçlarda ağır metal içeriklerinin belirlenmesi, 2. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, 28-29 Haziran 2019, Ankara.
- Ergin İ., Özdemir B., Çelik Ş. (2015). *Büyük Ağrı Kuzeyi Lav Akıntılarının Mineralojik ve Jeokimyasal olarak İncelenmesi*, Poster Sunumu ve Lisans Bitirme Tezi. Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Ergin İ. (2000). *Antibiyotiklerin Kimyasal Yapılarının Araştırılması*, Lisans Bitirme Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Balıkesir.

Hobiler

Yüzmek, Modern Jazz Dans



GAZİ GELECEKTİR..