

ICP-MS İLE SAÇ ÖRNEKLERİNDE ELEMENT TAYİNİ

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ICP-MS İLE SAÇ ÖRNEKLERİNDE ELEMENT TAYİNİ

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU
0000-0002-4415-0815

Danışman: Prof. Dr. Belgin İZGİ
İkinci Danışman: Doç. Dr. Oktay CANKUR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA–2020

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU tarafından hazırlanan "ICP-MS İle Saç Örneklerinde Element Tayini" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Belgin İZGİ
İkinci Danışman : Doç. Dr. Oktay CANKUR
0000-0003-1728-5279

Başkan : Prof. Dr. Belgin İZGİ
0000-0002-1074-3612
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Ümrân SEVEN ERDEMİR
0000-0003-3243-9168
Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Gamze KOZ
0000-0003-3276-1413
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi,
Kimya Bölümü

İmza

İmza

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım
Prof. Dr. Hüseyin Akşel EREN
Enstitü Müdürü

B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02/07/2020

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ICP-MS İLE SAÇ ÖRNEKLERİNDE ELEMENT TAYİNİ

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU

Bursa Uludağ Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Belgin İZGİ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Oktay CANKUR

Bu tez kapsamında, Bursa'nın Osmangazi ve Kocaeli'nin Gebze ilçelerinde yaşayan insanlardaki Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn elementleri için toplam birikim değerleri, bu kişilerden alınan saç örneklerinin analiz edilmesiyle belirlenmiştir. Saç örnekleri en az 5 yıldır bu bölgelerde ikamet eden, 18 yaş üzerindeki 60 gönüllü kişiden alınmıştır. Çalışmada çevresel faktörler, meslek ve yaş etkilerini ortaya çıkarmak için özellikle saçında boya bulunmayan erkek bireyler tercih edilmiştir. Toplanan örnekler ön yıkama, kurutma ve açık çözme işlemlerinin ardından İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile analiz edilmiştir. Bursa'dan toplanan saç örneklerindeki ortalama Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn derişimleri sırasıyla 0,150 µg/g, 0,367 µg/g, 0,102 µg/g, 0,098 µg/g, 11,8 µg/g, 0,85 µg/g ve 226 µg/g olarak bulunmuştur. Kocaeli'den toplanan saç örneklerindeki ortalama Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn derişimleri ise sırasıyla 0,196 µg/g, 0,652 µg/g, 0,016 µg/g, 0,124 µg/g, 10,1 µg/g, 1,28 µg/g ve 217 µg/g olarak bulunmuştur. Analizlerden elde edilen veriler için istatistiksel veri değerlendirmesi yapılmıştır.

Saç örneklerinde incelenen elementler için tespit edilen derişim seviyeleri, normal sınır olarak kabul edilen değerler arasında bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, saç örnekleri analiz edilen bireylerin incelenen elementlere (Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn), sağlık açısından risk teşkil edecek seviyede maruz kalmadığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, Bakır, Cıva, Çinko, ICP-MS, Kadmiyum, Kurşun, Saç, Stronsiyum.

2020, ix +87 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF ELEMENTS IN HAIR SAMPLES BY ICP-MS

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Belgin İZGİ
Co-Supervisor: Doç. Dr. Oktay CANKUR

In this thesis, total accumulation values of Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr and Zn for the people living in Osmangazi and Gebze districts of Bursa and Kocaeli provinces, respectively, were determined by analyzing hair samples which were collected from those people. Hair samples were collected from 60 volunteers over 18 years of age who have been living in Bursa and Kocaeli regions for at least 5 years. In this study, specifically male individuals without hair color were preferred to reveal environmental factors, occupation and age effects. The collected samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) after prewashing, drying and open digestion. The average concentrations of Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr and Zn in hair samples collected in Bursa were found to be 0,150 µg/g, 0,367 µg/g, 0,102 µg/g, 0,098 µg/g, 11,8 µg/g, 0,85 µg/g and 226 µg/g, respectively. The average concentrations of Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr and Zn in hair samples collected from Kocaeli were found to be 0,196 µg/g, 0,652 µg/g, 0,016 µg/g, 0,124 µg/g, 10,1 µg/g, 1,28 µg/g and 217 µg/g, respectively. The statistical data evaluation was performed for the data obtained by the analysis.

The concentration levels of the elements investigated in this study, were found to be within the accepted normal limits. Therefore, the results obtained in this study showed that the individuals whose hair samples were analyzed were not recently exposed to the levels that may create any health hazard for the investigated elements (Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr and Zn).

Key words: Arsenic, Cadmium, Copper, Hair, ICP-MS, Lead, Mercury, Strontium, Zinc.

2020, ix +87 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren danışman hocamlarım sayın Prof. Dr. Belgin İZGİ ve Doç. Dr. Oktay CANKUR'a, tezin örnek toplama aşamasındaki yardımlarından dolayı sayın Sinan SÖNMEZ ve Recep ÇAPKIN'a

“ICP-MS İle Saç Örneklerinde Element Tayini” başlıklı tez çalışmamı maddi olarak destekleyen TÜBİTAK UME'ye

Bu çalışmanın her aşamasında bana her konuda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim ve hayatım boyunca verdiğim kararlarda beni manevi olarak destekleyen ve sabır gösteren annem, babam ve canım ağabeyim'e sonsuz teşekkür ederim.

Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞU

02/07/2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Saç ve Yapısı.....	5
2.1.1. Saç döngüsü.....	6
2.1.2. Vücuttan saça madde geçişi.....	6
2.1.3. Saç yapısında maddelerin kararlılığı.....	6
2.2. Biyolojik Örneklerde Bulunan Ağır Metaller.....	6
2.2.1. Civa.....	7
2.2.2. Kurşun.....	9
2.2.3. Kadmiyum.....	10
2.2.4. Bakır.....	11
2.2.5. Arsenik.....	12
2.2.6. Stronsiyum.....	13
2.2.7. Çinko.....	14
2.3. Ağır Metallerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini.....	15
2.3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi.....	15
2.3.2. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrofotometresi.....	17
2.3.3. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrofotometresi.....	19
2.3.3.1. ICP-MS cihazının genel bileşenleri.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	25
3.1. Materyal.....	24
3.1.1. Tez Kapsamında Çalışılan Birey Saçları.....	25
3.1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar.....	25
3.1.3. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar.....	26
3.1.4. Tez Kapsamında Kullanılan İzlenebilir Standartlar.....	26
3.1.5. Tez Kapsamında Kullanılan Matriks Sertifikalı Referans Malzemeler.....	27
3.1.6. Tez Kapsamında Kullanılan Sarf Malzemeler.....	27
3.1.7. Tez Kapsamında Kullanılan Çözeltiler.....	28
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. Örneklerin Toplanması.....	32
3.2.2. Analiz Öncesi Örnek Hazırlama İşlemleri.....	33
3.2.3. Cihaz Kullanılarak Ölçüm İşlemleri.....	34
4. BULGULAR.....	37
4.1. Spektroskopik Yöntemler Kullanılarak Elde Edilen Veriler.....	37
4.1.1. Metot Geçerli Kılma Çalışmaları.....	37

	Sayfa
4.1.2. Metot Geçerli Kılma Parametreleri	37
4.1.3. Minimum Örnek Alımı Çalışması.....	40
4.1.4. Civa, Kurşun, Kadmiyum ve Arsenik Tayini	40
4.1.5. Bakır, Stronsiyum ve Çinko Tayini	42
4.2. İstatistiksel Veri Değerlendirmesi.....	49
4.2.1. Faktör Analizi.....	49
4.2.2. Korelasyon Analizi	51
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	57
EKLER.....	63
EK 1 Hg Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları.....	64
EK 2 Pb Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	65
EK 3 Cd Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	66
EK 4 As Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	67
EK 5 Cu Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	68
EK 6 Sr Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	69
EK 7 Zn Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları	70
EK 8 Zn Etik Kurul Kararı.....	71
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
kg	Kilogram
L	Litre
µg	Mikrogram
ng	Nanogram
HNO ₃	Nitrik asit
%	Yüzde
W	Watt

Kısaltmalar	Açıklama
%RSD _i	Ara kesinlik
ERM	Avrupa Referans Malzemeleri (Environmental Resources Management)
RSD	Bağıl Standart Sapma
EPA	Çevre Koruma Enstitüsü (Environmental Protection Agency)
S _i	Günlük ölçümlerin standart sapması
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
S _b	Laboratuvarlar arası varyans
LA	Lazer Aşındırma
CPS	Saniye başına sayım
SRM	Sertifikalı Referans Malzeme
S _r	Tekrarlanabilirlik varyansı ve laboratuvar içi varyansların aritmetik ortalaması
%RSD _r	Tekrarlanabilirlik
NIST	Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (National Institute of Standards and Technology)

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Saç ve yapısı	5
Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi bileşenleri	16
Şekil 2.3. İndüktif eşleşmiş plazma yapısı.....	20
Şekil 3.1. Saç örneklerinin toplandığı iller	25
Şekil 3.2. Saç temizliği.....	33
Şekil 3.3. Sigaray kullananlarla ilgili bilgilerin yaş dağılımı	46
Şekil 3.4. Alkol kullananlarla ilgili bilgilerin yaş dağılımı	46
Şekil 3.5. Yaşa bağlı toplam Pb değeri.....	46
Şekil 3.6. Yaşa bağlı toplam As değeri.....	47
Şekil 3.7. Yaşa bağlı toplam Zn değeri	47
Şekil 3.8. Sigara kullanımı toplam Pb değeri.....	48
Şekil 3.9. Sigara kullanımı toplam As değeri	48
Şekil 3.10. Alkol kullanımı toplam Pb değeri.....	48
Şekil 3.11. Meslek gruplarına göre toplam Pb değeri.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Çalışmalarda kullanılan cihazların özellikleri ve kullanım amaçları...26
Çizelge 3.2.	Çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....26
Çizelge 3.3	Çalışmalarda kullanılan izlenebilir standartlar.....27
Çizelge 3.4.	Çalışmalarda kullanılan sertifikalı referans malzemeler.....27
Çizelge 3.5.	Çalışmalarda izlenebilirliği sağlamak için hacim ölçümünde kullanılan malzemeler.....27
Çizelge 3.6.	Saçta As, Hg, Cd, Pb, Sr ve Cu tayini için 1.ara çözeltilerinin hazırlanması.....29
Çizelge 3.7.	Saçta As, Hg, Cd, Pb, Sr ve Cu tayini için 2. ve 3. ara çözeltilerinin hazırlanması.....29
Çizelge 3.8.	As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması.....30
Çizelge 3.9.	Saçta Zn tayini için 1.ara çözeltinin hazırlanması.....30
Çizelge 3.10.	Saçta Zn için 2.ara çözeltinin hazırlanması.....31
Çizelge 3.11.	Zn için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması.....31
Çizelge 3.12.	Saç örneklerinin konumları ve sembolleri32
Çizelge 3.13.	Saç örneklerinin dağılımı.....33
Çizelge 3.14.	Açık çözme programı.....34
Çizelge 3.15.	ICP-MS enstrümental koşullar.....35
Çizelge 3.16.	Ölçümlerde kullanılan izotoplar.....35
Çizelge 4.1.	Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn elementlerine ait kalibrasyon verileri algılama ve tayin sınırları, tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik değerleri.39
Çizelge 4.2.	Bulunan değerler, sertifika değerleri ve hesaplanan geri kazanım değerleri39
Çizelge 4.3.	SRM saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları.....40
Çizelge 4.4.	SRM saç örneğindeki Cu, Sr, ve Zn miktarları.....40
Çizelge 4.5.	Osmangazi'deki erkek bireyler saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları.....41
Çizelge 4.6.	Gebze'deki erkek bireyler saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları.....42
Çizelge 4.7.	Osmangazi'deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları.....43
Çizelge 4.8.	Gebze'deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları.....44
Çizelge 4.9.	Osmangazi-Gebze örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matris değerleri.....50
Çizelge 4.10.	Osmangazi örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matriks değerleri.....50
Çizelge 4.11	Gebze örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matris değerleri.....51
Çizelge 4.12.	Osmangazi-Gebze korelasyon sonuçları.....51
Çizelge 4.13.	Osmangazi korelasyon sonuçları.....52
Çizelge 4.14.	Gebze korelasyon sonuçları.....52

	Sayfa
Çizelge 4.15. Saç örneklerindeki element derişimlerine ait istatistiksel verilerin illere göre dağılımı.....	53

1. GİRİŞ

Günümüzde “ağır metal” terimi için atomik ağırlığına, yoğunluğuna ya da toksisitesine bağlı olarak birçok tanımlama yapılmıştır. Kimyada atom numarası 20 ve yoğunluğu 5 g/cm³’ün üzerinde bakır (Cu), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), krom (Cr), kurşun (Pb), mangan (Mn) ve arsenik (As) gibi geçiş elementleri için bu tanımlama yapılmaktadır (Adriano 2001, Singh ve ark. 2011, Farnese ve ark. 2016).

Ağır metaller biyolojik süreçlere olan etkilerine göre iki grupta sınıflandırılabilir (Özbolat ve Tuli 2016).

1.Yaşamsal (esansiyel) metaller: (Fe, Cu, Zn, Ni ve Se) organizma yapısında belirli bir derişimde bulunması gerekli olan vitamin ve hormonların bileşenlerinde bulunanlardır. (1-10 ppm: part per million/milyonda bir) fazlası toksik olarak etki etmektedir.

2.Yaşamsal olmayan (esansiyel olmayan) metaller: (Hg, Cd ve Pb), başlangıç derişimlerinden itibaren toksik etki göstermekte ve çok düşük derişimlerde bile sağlık sorunlarına yol açmaktadır.

Birçok açıdan sağlığa zararlı özelliğe sahip olan ağır metaller farklı kaynaklardan çevreye salınımı gerçekleşmekte olup günümüzde çevre kirliliğinin en büyük sebeplerinden biridir. (Goyer 1991). Toprak-su-hava ve sonrasında gıda maddelerinin kirlenmesine neden olan ağır metal kaynakları; depremler, volkanik patlamalar, seller vs gibi doğal kaynaklar (jeolojik kökenli) kentsel, tarımsal, endüstriyel ve ulaşım gibi insan faaliyetleri kaynaklı (antropojenik kökenli) etmenler olarak ayrılabilir (Yıldız 2004).

Endüstride çeşitli meslek gruplarında metallerin işlenmesi ve teknoloji sırasında doğrudan maruz kalma ile çoğu solunum yoluyla olan kronik kurşun, cıva, kadmiyum zehirlenmesi gibi pek çok mesleksel zehirlenme olabilmektedir. Ağır metallerin başlıca kaynakları maden ocakları, metal ve kâğıt endüstrisinin atık suları, yapay gübre üretimi, fosil yakıtlar, pestisitler, krom bileşikler üretimi, otomobil lastikleri ve plastik üretimi, demir-çelik sanayi, çimento sanayi, cam ve soda sanayi, boya endüstrisi, petrol rafinerisi ve akü dönüşüm üniteleri, yoğun insan nüfusundan kaynaklanan kent atıkları, otomobil aerosoller, maden eritme alanları, çöp yakma tesisleri, maden sahaları, klor alkali piller şeklinde sıralanabilir (Tasatar 1995).

Metaller, insan aracılığıyla veya insanın sebep olması sonucu hava, su, toprak ve çevresel taşınım sonucu besinler ve içme suları ile organizmaya girmesi mümkün olabilmektedir. Bu gibi faaliyetler sonucunda metallerin doğaya salınımı hızlanmakta, göstermiş oldukları etki mekanizmaları da önemini arttırmaktadır. Toprak yüzeyinde bulunan atık sular yüksek derişimde toksik özelliğe sahip bakır, kadmiyum, çinko ve kurşun gibi ağır metal içerebilir ve bunlar gıda zincirine taşınarak insan, hayvan ve tarımda üretilen ürünler açısından tehlike riski taşıyabilir. (Schmidt 1997).

Besinlerin normal bileşeni olabildikleri gibi, kirlilik ya da bulaşmada besinlerin yapısına girmiş olabilirler. Hava, su ve toprak doğal kaynaklarla veya insan kaynaklı sebeplerden dolayı metaller açısından kirlenebilir. Çevrede jeolojik ve biyolojik döngülerle dağılıma uğrayan metaller, dağılım ve taşınma sonucunda emisyonu uğradıkları yerlerden daha uzak yerlerde birikerek o bölgedeki çevresel örneklerde derişimleri artabilir. Çevrenin kirlenmesiyle metaller biyolojik birikim ile besin zincirine geçebilir. Ayrıca metallerin biyolojik olarak parçalanması zordur ve bazıları çevrede yağda çözünme özelliğiyle su, bitki ve hayvanlarda biyolojik birikim olarak besin zinciri yoluyla insanlara ulaşabilmektedir. Örneğin: Japonya’da Minamata bölgesinde cıva ile kirliliğe uğramış balıkların yenmesiyle ortaya çıkan zehirlenme olayları (Harada 1995).

Geçmişte yapılmış olan bilimsel çalışmalarda, Grönland buzullarındaki kurşun derişiminin geçmiş yıllara göre 200 kat artmış olduğu ve bunun yeniden dağılım, taşınma gibi sebeplerden kaynaklandığını gözlemlenmiştir (Vural 2005).

Metallere maruz kalmanın bir diğer önemli sebebi de mineral yataklarından geçen suların burada yer alan metalleri çözmesi bunun neticesinde bunları bünyesinde taşıması olabilmektedir. Bu duruma örnek olarak Kütahya Emet’te bulunan yer altı sularının arsenikle kirlenmesi gösterilebilir (Ünlü ve ark. 2011).

Doğal kaynaklar ya da teknolojik nedenlerle toprağın metallerle kirlenmesi ve bu kirli topraklarda yetişen bitkilerde de birikim olabilmektedir. Bunun yanı sıra günlük yaşantımızda kullandığımız metalden yapılmış veya metal bileşikleri içeren besin kaplarının içinde bulunan besine metal geçebilmektedir. Bakır kapların kalaylanmaması, çinko kaplarda çatlamaların

oluşması sonucu bu kaplarda saklanan ya da pişirilen besinlere metaller geçebilmektedir (Temurci ve Güner 2006).

Metallerle ilgili zehirleyici etki incelendiğinde metallerin canlı yapılarında birçok organ ve sisteme olumsuz etki ettiği, bu etkinin metalin kimyasal formuna ve derişime göre değışkenlik gösterdiği görölmüştür. Bu yüzden metal zehirlenmesi durumunda " kritik organ veya hedef ", kelimesi o metal için hassasiyetin en fazla olduğu yer anlamında kullanılmaktadır. Örneğin kadmiyum açısından en hassas organ böbrekler iken yine aynı metal karaciğer ve akciğerlerde de zehirleyici etki gösterme eğilimdedir. (Vural 2005).

Bu zehirleyici etki dediğimiz yani zehirlilik derecesi ortam pH'sı, metalin kimyasal formu, proteinlerle kompleks oluşturabilme kabiliyeti, maruz kalan kişinin yaşı, cinsiyeti gibi birçok faktör etkilemektedir. Bir elementin, metabolizma yönünden benzerlik gösterdiği elementin yerine geçmesiyle vücutta zehirleyici etki ortaya çıkar. İnsan vücudundaki kurşun metabolizma yönünden kalsiyuma benzediği için kemiklerde organik yapıların minerallere dönüşmesine etki eder, yine kadmiyum çinkonun yerini alarak zehirleyici etki yaratır (Karadede 1997).

Metallerin bazıları proteinlerle bir araya gelerek kompleks oluşturabilir. Sülfidril grubu bulunduran proteinler arsenik, bakır, çinko, kadmiyum ve diğer metallerle kompleks yapar ve bunların koruyucu mekanizmalarını bulunduğu yerden uzaklaştırmak da mümkündür (Vural 2005). Metallere maruz kalmada bireylerin yaş, cinsiyet ve alışkanlıkları önemli etki yaratmaktadır. Yaşlı ve çocuklar yetişkinlere nazaran bu konuda daha hassastır. Örneğin, sigara içen, alkol tüketen bireylerde kadmiyum derişimi daha yüksek olmaktadır (Jarup 2003).

Doğal ya da insan kaynaklı faaliyetler sonucu oluşan ağır metallerin birikim seviyelerinin çevre ve insan sağlığı açısından düzenli olarak ölçümü ve takibi yapılmalıdır. Bunun için son yıllarda ekonomik, hızlı ve çok düşük derişimlerde dahi çalışılabilmesi gibi avantajları bulunan ICP-MS (İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) cihazı birçok izleme programında kullanılmaktadır (Goullé ve ark. 2005). ICP- MS'in dışında, enstrümental analiz koşullarına, analizi yapılacak maddenin türüne ve istenilen duyarlılığa göre ICP-OES (İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi) (Faraji ve ark. 2010), AAS (Atomik absorbsiyon spektrometresi) (Olsen ve ark. 1983), HPLC- ICP-MS (Yüksek performanslı sıvı

kromatografisi-İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi) (Rottman ve ark. 1994), ICP-AES (İndüktif eşleşmiş plazma- Atomik emisyon spektrometresi) (Karamia ve ark. 2004), ETAAS (Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi) (Batistaa ve ark. 2008) gibi cihazların da tercih edildiği teknikler kullanılmaktadır.

Gelişmekte olan teknolojiyle birlikte artan çevre kirliliği insanları ağır metallere olan maruz kalma giderek artırmakta ve biyolojik örnekler bu maruz kalmayı gösteren en güvenilir indikatörlerdir. Bu doğrultuda çalışmamızda özellikle sanayi bölgesi olan Marmara Bölgesinin farklı iki noktasında ikamet eden erkeklerden gönüllülük çerçevesinde saç örnekleri toplanmış ve ağır metal olarak Hg, Cd, Pb, Cu, Zn ve Sr derişimlerinin kantitatif olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Planlanan bu amaç kapsamında, saç örneklerinde bulunan Hg, Pb, Cd, Cu, As, Zn ve Sr konsantrasyonları spektroskopik yöntemle belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar yaş, meslek, coğrafi konum ve kişinin sahip olduğu alışkanlıklar göz önünde bulundurularak kemometrik çalışmayla da desteklenmiştir. Saç örneklerinde bulunan sonuçlara faktör analizi uygulanarak istatistiksel bir değerlendirme yapılmıştır.

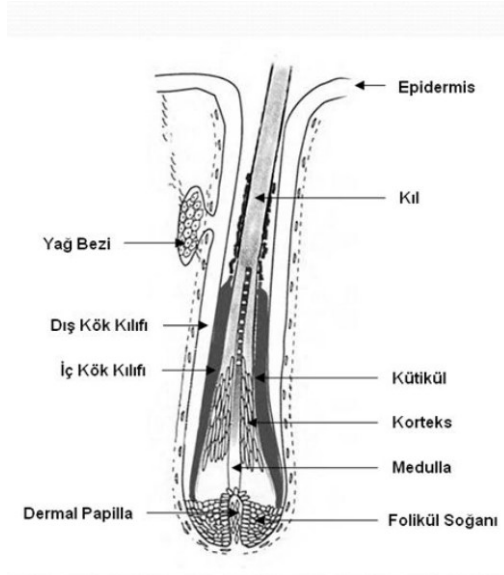
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Saç ve Yapısı

Saçlar uzun, keratin içerikli bir tür proteinlerdir. Keratin dizi gibi dizilmiş aminoasitlerin birleşmesinden oluşmuş disülfid, yağ ve hidrojen bağları sayesinde oldukça dayanıklı bir moleküldür. Tek bir saç telinin çapı, kişiden kişiye değişse de birlikte 0,05-0,09 mm arasındadır. Bir saç teli derinin üzerindeki en üst tabaka olan epidermiste bulunan bir çentikten çıkar.

Saç iki bölümden oluşmaktadır. Bunlar saç kökü ve saç gövdesidir. Saç kökü kısmı saç telinin büyümeye başladığı yerdir. Saç kökünün etrafında ve bitişiğinde salgı bezleri yer almaktadır. Salgı bezleri sebum salgılar ve saçların kayganlaşmasını sağlar. Dermal papilla kısmı, saç soğanının en dibindeki bölümdür. Damar yumağı şeklindedir ve saçın beslenmesini, büyümesini sağlar (Anonim, 2015).

Saç gövdesi keratine dönüşmüş ölü hücreler, bunların bir arada durmasını sağlayan maddeler ve bir miktar sudan oluşmaktadır. Saç gövdesi medula, korteks ve kütikül kısımlarından oluşur. Şekil 2.1.'de saç ve yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Saç ve yapısı (Anonim 2015)

Medula, içte yer alan tabakadır ve yalnızca kalın ve uzun saçlarda bulunur. Korteks, saçın orta tabakasıdır ve keratin lifleri içerir. Saç teline esneklik, renk ve sağlamlık veren kısımdır.

Kütikül, saç gövdesinin en dış tabakası olup burada ölü hücreler birbiri üzerine kat kat sarılmış haldedir. Renksiz, saydam ve saçın korteksi koruyan bir tabakadır (Özden, 1993).

2.1.1. Saç döngüsü

Saç yaşam döngüsü üç evreden oluşmaktadır.

- Anajen evresi: Kılların aktif halde olduğu büyüme ve gelişme evresidir.
- Katajen evresi: Bu evre kılların dinlenme sürecine geçiş evresidir ve iki hafta sürmektedir. Kök içinde bulunan hücrelerin aktivitesi yavaşlar ve yapılarında değişme olur.
- Telajen evresi: Kılın uzamasının durduğu ve kökten tamamen ayrıldığı yani koptuğu evredir. Kıl dökülmesi bu evrede ortaya çıkar ve yaklaşık 10 hafta sürmektedir.

2.1.2. Vücuttan saça madde geçişi

Vücuda alınan maddenin saça olan geçişi olgun kıl hücresine dışarıdan kimyasal, ilaç ya da tozların difüzyonuyla, diğeri termal papillayı beslemekte olan kan akışında meydana gelen aktif ya da pasif difüzyonla ve son olarak ter ya da diğeri salgılarla büyüyen olgun kıl fiberlerine difüzyonla olmaktadır.

2.1.3. Saç yapısında maddelerin kararlılığı

Saçla ilgili yapılmış birçok çalışmada saçta bulunan maddelerin uzun süre kararlı kaldığı gösterilmiştir. Mumyadan alınan örneklerde yapılan çalışmada benzoilekgonin maddesinin bulunması (Cartmell ve ark. 1991). Ancak saça uygulanmış boyama, perma gibi herhangi bir işlem saç yapısında zarara neden olur ve bu da saçtaki maddenin derişimini ve kararlı kalma durumuna etki etmektedir.

2.2. Biyolojik Örneklerde Bulunan Ağır metaller

Biyolojik yapılarda bulunan elementler, gösterdikleri etkileri bakımından üç grup altında incelenebilir (Clark 1992).

- Birinci grup metaller: Sıvı ortamda hareketli ve katyonları halinde bulunan lityum, sodyum, potasyum gibi hafif metallerdir.
- İkinci grup metaller: Düşük derişimlerde gerekli olan, yüksek derişimlerde ise organizma için zehirleyici etki oluşturan demir, bakır, kobalt gibi geçiş grubu elementleridir.

- Üçüncü grup metaller: Metabolizma faaliyetlerde yer almayan çok düşük konsantrasyonlarda dahi zehirleyici etki gösteren arsenik, kurşun, cıva gibi ağır metallerdir.

Biyolojik açıdan yapılan sınıflandırmada 2. ve 3. grupta bulunan elementlerin konsantrasyonlarının insan vücudunda bulunması gereken limit değerinin üstünde olması, bu elementlerin bulunduğu kimyasal formu, dış etkenlere bağlı olarak çeşitli sağlık sorunları yaratabilir hatta kanser gibi ciddi hastalıklara neden olabilir (Chen ve ark. 1985). Bu yüzden insanların ağır metallere maruz kalma derecelerinin belirlenmesi ve takip edilmesi amacıyla biyolojik örneklerde kimyasal ölçüm önemlidir. Bu sebeple, yapılan ağır metal ölçümleri neticesinde, canlının ve yaşadığı çevrenin ne boyutta ağır metal kirliliğine maruz kaldığı tespit edilmektedir. Bu ölçümlerde son yıllarda biyolojik örneklerle çalışma çok fazla önem kazanmıştır.

Ağır metal maruz kalmayı biyolojik açıdan izlemede kan, idrar, serum, saç, kıl, tırnak ve deri gibi biyolojik örnekler kullanılmaktadır.

Biyolojik belirteç olarak saç, tırnak, deri gibi materyallerin kullanılması bunların oldukça fazla keratin içermesi (-SH tiyol grubu bulundurması) dir. Ayrıca saç ve tırnak metalotiyonein (metal bağlayan, sisteince zengin aromatik amino asitler içermeyen düşük molekül ağırlığına sahip protein) yapısındadır. Metalotiyoneinlerin metallere karşı biyolojik ilgi göstermesi sonucu Pb, Zn, As, Cd, Ni, Co, gibi ağır metaller metalotiyoneinlere tutunabilmektedir. (Jin ve ark. 2002).

Kan ve idrardaki ağır metal derişimi, yakın geçmişteki (gün-hafta) maruz kalma derecesinin göstergesi olurken, saç ve tırnak örneklerindeki derişim seviyeleri ise daha uzun süredeki geçmişin (3-4 yıl) metal maruz kalmadaki değişmelerde değerlendirilir. Günde ortalama 0,12 mm uzayan tırnaklar amaca göre hem yakın zamandaki hem de geçmiş zamandaki maruz kalma için indikatör olmaktadır. Maruz kalmanın belirlenmesinde saçın kullanılması ise saçı temizlenmesi için kullanılan kimyasallardan (şampuan, sabun gibi) etkilenmesi dezavantajdır ve ölçüm öncesi yıkama işlemi gerektirebilmektedir (Vural 1993).

2.2.1. Cıva

Ağır metallere biri olan cıvanın element sembolü “Hg”dir ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunmaktadır. 12. grup elementidir, atom numarası 80, atom ağırlığı ise 200,59 g/mol’ dür. Donma noktası -38,83 °C, kaynama noktası 356,619 °C’dir. Suda çözünmez ve yoğunluğu

13,534 g/cm³'tür. (Clarkson ve ark. 2003). Kararlı izotopları 196, 198, 199, 200, 201, 202 ve 204 olmak üzere toplam 7 tanedir.

Cıva, gelişmekte olan teknolojiyle birlikte özellikle plastiklerin üretim sürecinde katalizör olarak, ölçü ve kontrol için bazı aletlerde (barometre, termometre), elektrik ve çimento endüstrisinde, selüloz üretiminde, madencilikte, boya ve kâğıt sanayilerinde kullanılmaktadır. Geçmişte diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Geniş kullanımı sonucunda çevresel kirlenmeye sebep olurken, insanların maruz kalmasının kaynakları ve yolları farklıdır (Tiritoglu 1992).

İnsanlar üç farklı formda cıvaya maruz kalabilir. Bunlar elementel cıva, organik cıva ve inorganik cıvadır (Clarkson 2000). İnsanların organik formda olan metil cıva temasında en önemli kaynaklardan biri cıva ile kirlenmiş sularda yaşayan büyük balıklardır (Poulin ve Gibb 2008). Organik Hg bileşikleri yağda kolay çözünebilmesi ve organik yapısıyla canlı sistemi tarafından emilebilmektedir.

Cıva buharı tek atomlu yapıdadır ve lipitte çözünebilir; bu nedenle organizmada büyük oranda birikim olur. Metalik cıva buharı akciğerden hızla emilerek merkezi sinir sistemine dağılarak; aşırı sinirlilik, unutkanlık, güçsüzlük, görme bozuklukları, el, kol, bacaklar ve başta titremeler gibi merkezi sinir sistemi belirtilerinin gelişmesine neden olabilir (Akcan ve Dursun 2008). Daha ileri aşamalarda böbrek yetmezliği, periferik nöropati ve karaciğer işlev bozukluğu gözlemlenebilir. Cıvayı korunmasız dokunmak bile ciddi zehirlenmelere yol açabilir (Güler 2012). Yüksek düzeylerde cıva, sinir sistemi, cilt, solunum sistemi, kardiyovasküler sisteminde işlev bozukluklara neden olabilir (Gupta ve ark. 2003). Öldürücü doz (LD50: Lethal Dose) 10-60 mg/kg'dır.

Canlı tarafından bir kısmı vücuttan atılan cıva zamanla kanda birikerek önemli hasarlara sebep olmaktadır (Baerns ve ark. 2004). Kandaki Hg miktarı kısa dönem maruz kalmayı gösterir. Saçtaki Hg miktarı ise geçmiş zamandaki maruz kalmayı (bir saç telinin uzama süreci 1 cm/ay) göstermektedir. İnsanda kanda bulunan seviye ile orantılı olarak Hg saçta keratinin depolanması aşamasında sülfür içeren aminoasitlere bağlanmasıyla saçın içine girmektedir (Cox ve ark. 1989).

Diez ve arkadaşlarının (2009) İspanya'nın 4 ayrı bölgesinde yaşayan yeni doğan ve okul öncesi çocuklarda yaptıkları çalışmada okul grubundaki kızlarda saçta total Hg seviyesi daha yüksek (1,06 ve 0,78 g/g) bulunmuştur.

2.2.2. Kurşun

Element sembolü “Pb” olan kurşun 14. grup elementidir ve metalik özelliği yüksek elementtir. Atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,19 g/mol, özgül ağırlığı 11,34 g/cm³ olan kurşunun erime noktası 327,46 °C ve kaynama noktası 1749 °C'dir. Doğada, kütle numaraları 204, 206, 207 ve 208 olmak üzere 4 kararlı izotopu mevcuttur.

Kurşuna maruz kalma çevresel ve endüstriyel yollarla ortaya çıkmaktadır. İnsanlarda günlük kurşun alım miktarı 20-400 mg arasında değişebilmektedir. Vücutta kurşun birikimi iştahsızlık, kabızlık, karın ağrıları, duyu ve motor sinir iletim hızında yavaşlama, yüksek tansiyon, hafıza kaybı, zekâ geriliği, öğrenme zorlukları, hemoglobin biyosentezi düzensizliği gibi sorunlara sebep olmaktadır. Ayrıca kanda ölçülen kurşun seviyesinin kısa süreli yüksek dozda bir kurşun maruz kalma mı yoksa daha düşük dozda uzun süredir olan bir maruz kalma mı olduğunu saptayabilmek pek mümkün değildir. Bu durum farklı biyolojik örneklerin de incelenmesini gerektirmiş ve kanla birlikte plazma, tükürük, serum, diş, kemik, idrar, saç, beyin omurilik sıvısı ve anne sütü gibi örneklerde de kurşun ölçümü yapılarak Pb maruz kalmaya ilişkin elde edilen sonuçların güvenilirliği artmıştır (Robinowitz ve ark. 1985, Takagi ve ark. 1988, Omokhodion ve Crockford 1991, Schuhmacher ve ark. 1991, Schütz ve ark. 1996, Hu ve ark. 1998, Butler ve ark. 2006).

Saçın toplanması, muhafazası, düşük maliyetli olması ve bir yerden bir yere transferi kolay gerçekleşirken diğer taraftan saç örneğinin alması aşamasında önemli ve dikkat gerektiren kısımların (alınacağı nokta, miktar) tam net olmaması, kirlenme riskinin yüksek olması ve saçta güvenilir referans aralığının olmaması zorluluk yaratmaktadır. Bu nedenle kurşuna maruz kalmayı göstermede saçın biyolojik materyal olarak kullanımı kısıtlıdır (Poulin ve ark. 2008). Saçta Pb seviyesi cinsiyet, yaş, saçta uygulanan işlem (boyama, ağartma) ve saçın rengine, coğrafi konuma ve sigara alışkanlığı gibi faktörlere bağlıdır (Barbosa ve ark. 2005).

2.2.3. Kadmiyum

Kadmiyum, element simgesi “Cd” olan 12. Grup elementidir. Atom sayısı 48, atom ağırlığı 112,41 g/mol, kaynama noktası 767 °C, erime noktası 321,07 °C ve yoğunluğu 8,69 g/cm³’tür. Sert olamayan yumuşak bir yapıda olduğu için dövülebilir ve rengi gümüşümsü beyaz renk olan bir metaldir. Doğada bulunan kararlı izotopları toplam 8 tanedir ve bunlar 106, 108, 110, 111, 112, 113, 114 ve 116’dır.

Kadmiyum metali bataryaların yapımında, plastik ve boya üretiminde, reaktörlerin çubuklarının yapımında, metal kaplama yapılırken kullanılmaktadır (Anonim 2008). Tarımda içerisinde Cd bulunan gübrelerin kullanımı, havadaki kadmiyum toz taneciklerinin zamanla atmosferde birikimi ve tarım sahalarının sulamasında lağım suyu kullanılmasıyla yetişen tarım ürünlerinde Cd kirlenmesi meydana gelir ve bu ürünleri tüketen insanlara besin zinciri yoluyla Cd alımının artmasına sebep olabilir (Jarup ve Akesson 2009). Kadmiyum kirliliği olan bir toprakta özellikle yetişen patates, kereviz, havuç gibi köklü sebzeler, pirinç, buğdayda ve yağlı tohumlarda yüksek miktarda Cd bulunur. Bunlar dışında ıstıridye, yengeç gibi kabuklu deniz hayvanları ve özellikle yağlı hayvanların karaciğer ve böbreklerinde, yabani mantarda kadmiyum derişimi yüksektir. Ayrıca sigaranın dumanında da Cd mevcuttur ve sigara içen insanların vücutlarına kadmiyum girmektedir (Patrick 2003).

Kadmiyum böbrek, akciğer ve gastrointestinal sistemi etki edebilir. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada bulunan filtreleme mekanizmasına zarar verebilir. Ayrıca kadmiyum, kalsiyuma çok yakın iyon yarıçapı yüzünden onun yerine emilerek kana karışması ve kemik dokusunda kalsiyum yerine geçebilmekte ve depolanabilmektedir. Bu yüzden düşük dozlarda dahi olsa uzun süre kadmiyuma maruz kalınması kemik kaybına neden olabilmektedir (Ali, Murthy ve Chandra 1986). Hayvan deneylerinde gebelik döneminde Cd temasının sinir sistemini çok fazla etkileyebileceği gözlenmiştir (Ali ve ark. 1986).

Kadmiyum ölçümü için günümüzde kullanılan biyolojik materyaller kan, idrar, saç, tırnak ve anne sütüdür. İdrarda ölçülen Cd derişimi böbrekte bulunan Cd seviyesi ile orantılıdır ve kanla ile idrarda bulunan Cd seviyeleri birbiriyle ilişkilidir (Omarova ve Philips 2007).

Biyolojik örneklerden saçta yapılan Cd ölçümünde dış çevreden Cd bulaşma olasılığı yüksektir (Anonim 2008). Dış çevreden Cd bulaşması çoğunlukla mesleki açıdan teması olan kişiler için

oldukça önemlidir. Ayrıca anne ve yeni doğmuş bebek saçları arasında da pozitif bir korelasyon gözlenmiştir (Huel ve ark. 1984, Wilhelm ve ark. 1990). Yeni doğan bebek saçında ölçülen Cd derişimi bu saçın dış ortamdan kirlenme olasılığının az olması sebebiyle daha güvenilirdir. Dış ortamdan Cd bulaşma ihtimaline karşı bu etkiyi azaltmak için saçın derinden olan ilk 8 cm'lik kısmının alınması ve önerilen yıkama teknikleriyle yıkanması önerilir (Anonim 2008).

2.2.4. Bakır

Bakır 11. grup elementi ve element simgesi “Cu” olan geçiş metalidir.

Atom numarası 29, atom ağırlığı 63,5 g/mol, yoğunluğu 8,96 g/cm³’tür. Bakır metalinin erime noktası 1084 °C iken kaynama noktası 2562 °C’dir. Kararlı halde bulunan izotopları 63 ve 65’ dir.

Bakır elementi mineraller ve farklı kayalarda bolca bulunan ve canlı için gerekli olan temel elementlerdendir. Redoks katalizörler (sitokrom oksidaz, nitrat redüktaz) ve oksijen taşıyıcılar (hemosiyenin) gibi fonksiyonu olan otuzdan fazla içeriğinde bakır bulunan enzim mevcuttur. Bakır bir geçiş metali olması sebebiyle Cu⁰, Cu¹⁺ ve Cu²⁺ değerlikli üç oksidasyon durumuna sahiptir. Geçmişten beri insanlar bakır metalini hayatlarında silah, süs eşyası ve el sanatlarında kullanmıştır (Kiaune ve Singhasemanon 2011).

Bakırın kullanım alanları elektrik elektronik sanayi, ulaşım sanayisi, inşaat sanayi, endüstriyel ekipmanların yapımı, boya sanayisi ve askeri ve sanayi kollarıdır. Bakırın tuzları ise tarımda mantar öldürücü, veteriner hekimlikte ise parazitleri öldürücü olarak kullanılmaktadır. İçilen suyla, yediğimiz yiyeceklerle, solunan havayla ya da herhangi bir bakır bileşiğine derinin teması ile bakırın organizmaya alınması gerçekleşmektedir. Vücudun işleyişi bakımından önem içeren bakır saç, derinin esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenlerindendir. Yetişkin insan vücudunda ortalama 100-150 mg bakır bulunmaktadır. (Stern 2007).

Bakıra maruz kalma en fazla oral yolla olmaktadır. Bakır kaplarda hazırlanan yemeklerin tüketilmesiyle bakır zehirlenmesi meydana gelebilmektedir. (Stern ve ark. 2007).

Canlı dokularında zamanla biriken bakır kritik derişim değerine ulaştığı zaman zehirleyici etki göstermekte ve öncelikle karaciğer ve böbrek olmakla birlikte daha pek çok dokuda patolojik

değişikliğe sebep olmaktadır. Bakırın insan sağlığı üzerindeki etkileri nedeniyle tespiti oldukça önemlidir. Bakır maruz kalma derecesinin belirlenmesi için öncelikle kan tercih edilirken idrar, saç, deri gibi biyolojik örnekler kullanılmaktadır.

2.2.5. Arsenik

Arsenik 15. Grup elementidir ve azot ailesinin metalloid özellik içeren bir elementtir. Arsenik elementi As sembolü ile gösterilir ve metal ile ametal arasında bir özelliğe sahiptir. Atom numarası 33, atom ağırlığı 74,91 olan arsenik bileşik oluşturduğunda 5+, 3+ ve -3 değerlikleri alabilmektedir. Sarı ve gri veya metalik olmak üzere iki farklı formda bulunabilen arseniğin yoğunluğu sırasıyla 1,97 ve 5,75 g/cm³'dir. Üçlü nokta sıcaklığı kaynama noktası 817 °C olan As, 616 °C'de süblimleşmeye başlar. Doğada bulunan kararlı izotopu 75' dir. Arsenik bileşikleri oksitleri, halojenli bileşikleri, sülfürleri ve organik bileşikleri olarak bulunabilir. Özellikle arsenik oksitlerinden olan trioksit (AsO₄)³⁻ suda çözünerek arsenik asit (H₃AsO₄) oluşturur. Alkalilerde çözündüğünde arsenit tuzlarını verir. Şiddetli zehirlilik ve 0,06 ile 0,2 gram arası insanı öldürür. Arsenik bileşiklerinden biri olan inorganik arsenik bileşikleri, sağlığı olumsuz etkilemektedir. Bu bileşiklerin ağız yoluyla 60 mg/kg üzeri vücuda alınması ölüme neden olmaktadır (Aliyev 2011). İnsan vücudunda ortalama 10-20 mg'ın üzerindeki oranlarda bulunan arsenik probleme sebep olur.

Arsenik bileşikleri göllerde, yer altı sularında, nehirlerde ve okyanuslarda eser oranlarda bulunmaktadır. Doğal arsenik genellikle, denizdeki tortul kayalarda, volkanik kayalarda, jeotermal kaynaklar ve fosil yakıtların bulunduğu yerlerde mevcuttur.

Arsenik bakımından yoğun olan bölgelerden sağlanan yeraltı suları ya da böyle yerlerden geçen akarsular arsenikle kirlenebilmektedir. Bu özellikteki suların kanser riskine sebep olduğu ve böyle suları tüketenlerde kansere yakalanma ihtimalinin fazla olduğu belirtilmiştir. Suda özellikle inorganik ve organik bileşikleri olarak bulunan arseniğin, içme suyu ile vücuda alınması sonucu cilt kanseri ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca gaz fazındaki inorganik arsenik türlerinin de solunum yoluyla vücuda geçmesi akciğer kanseri riski oluşturmaktır. Öncelikle Bangladeş ve Hindistan, olmak üzere pek çok ülkede, içme suları ve yer altı sularında arsenik kirliliği ve bunun sonucu olarak da akut kanser olayları raporlanmıştır (Dhar 1997).

İnsan sağlığına zararları bakımından arsenik bileşikleri farklıdır. Zehirlilik sıralaması arsenit > arsenat > monometilarsonat > dimetilarsonat şeklindedir. (Jain ve Ali 2000).

Çevredeki doğal arsenik endüstriyel üretimler, madencilik, böcek ve tarım ilaçları, termik santraller gibi faaliyetlerde kullanımı toksik arsenik olarak doğaya salınımını artmıştır.

2.2.6. Stronsiyum

Stronsiyum elementi atom numarası 38 olan 2. grup elementidir. Element sembolü “Sr” olan, gümüşümsü beyaz metalik bir renktedir. Doğada katı haldeki Stronsiyum elementinin atom ağırlığı 87,62 g/mol olup katı haldeki yoğunluğu 2,64 g/cm³, erime noktası 769 °C, kaynama noktası 1377 °C’ dir. Doğal halde stronsiyumun dört tane kararlı izotopu vardır ve bunlar 84, 86, 87 ve 88 şeklindedir ve en çok rastlanan izotopu stronsiyum 88 olup, doğadaki tüm stronsiyumun %82,56’ sını meydana getirir.

Suda çözünen bileşikler suda çözünmeyen bileşiklere göre insan sağlığı için daha tehlikelidir. Bu yüzden, suda çözünen stronsiyum bileşikleri suyu kirletebilme özelliğe sahiptir ancak içme suyunda bulunan konsantrasyonları oldukça düşük olabilmektedir (Anonim, 1999).

İnsanların düşük miktarlarda radyoaktif stronsiyuma maruz kalması, hava ve toz soluyarak, tükettiği gıda ve içecekler yoluyla ya da stronsiyumla kirlenmiş toprakla temas ederek gerçekleşmektedir. İnsanların çoğunlukla stronsiyuma olan maruziyeti, yeme ve içme yoluyla olmaktadır. Gıdalardaki stronsiyum derişimi insan vücudundaki stronsiyumun derişimini etkiler. Yapraklı sebzeler, süt ürünleri ve tahıllar önemli miktarda stronsiyum bulunan gıda maddeleridir.

İnsan sağlığına düşük miktarda bile zararı olan stronsiyum bileşiğinin adı stronsiyum kromattır. Stronsiyum kromat akciğer kanserine yol açabilmektedir. Çocuklarda, yüksek oranlarda stronsiyum alımı sağlık açısından riskli olabilir, kemik gelişiminde problemlere neden olabilir. Fakat bu etkinin olabilmesi için, stronsiyum alımının kg (vücut ağırlığı) için gram seviyelerinde olması gerekmektedir (Anonim, 1999).

2.2.7. Çinko

Çinko elementi atom numarası 30, 12. grup elementidir, 65,38 g/mol atom ağırlığına sahip bir geçiş metalidir. Bileşik halinde bulunmayan çinko, parlak ve mavimsi açık gri renktedir. Erime noktası 419,5 °C, kaynama noktası 907 °C ve yoğunluğu 7,134 g/cm³' dir. Kararlı halde 64, 66, 67, 68 ve 70 olmak üzere toplam 5 tane izotopu bulunur. Çinkonun 2 elektron verme eğilimi sulu çözeltilerinde 2+ yüklü katyon formunda bulunmasına neden olur. Çinkonun diğer bir önemli kimyasal özelliği ise azot, sülfür ve oksijen gibi elektronegatif ligandlar ile koordine bağlar oluşturabilmesidir (Bettger ve O'Dell 1981).

Çinko endüstriyel bir ürün olarak kullanılmasından dolayı çevrede, özellikle de sanayi atıklarının çok fazla olduğu yerlerde yaygın olarak bulunabilmektedir. Çinko bu bölgelerden yeraltı sularına ve içme sularına karışabilir (Bunker ve ark. 1984).

Çinko, seksenden fazla metalloenzimin fonksiyonu için gereklidir ve çinkoya bağlı olan enzimlerin aktivitesi canlı dokusundaki çinko düzeyiyle düzenlenmektedir. Çinko bu enzimlerin yapısal bütünlüğünü koruması, düzenleyici olması ve katalitik rol oynaması açısından önemlidir. Çinko lipid ve karbonhidrat metabolizmasında önemli rolü olan fosfataz, peptidaz, izomeraz, fosfolipaz gibi birçok enzimlerin yapısında yer alan bir metaldir. Metalloenzimler biyolojik olarak aktif, metal atomlarına sıkı halde bağlı oldukları için katalitik olarak etkin metalloproteinlerdir.

Çinko eksikliğinde enzimler üzerindeki etkisi her organ için farklı olmaktadır. Bazı organ ve dokulardaki etki aktivitesinin azalması iken bazılarında artması şeklindedir. Saç vücuttaki çinko derişimi yüksek olan biyolojik dokulardan biridir. Bu sebeple saçta Zn analizi kolay bir yöntem olmasıyla kullanılabilmesini sağlamıştır (Hambidge 1980).

Saç örneklerindeki Zn ölçümünü etkileyen faktörler cinsiyet, yaş, beslenme ve en önemlisi organizmanın büyümesidir. Kızlarda ve erkeklerde yapılan çalışmalarda boy, kilo, yaş artışıyla saçlarındaki Zn seviyesinin de arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi büyüyen organizmanın artan çinko ihtiyacıdır (Erten ve ark. 1978).

Saç liflerinde bulunan çinko miktarı geçmişte saçın en aktif kısmı olan alt bölümdeki foliküllerinde depolanmış olan Zn seviyesini yansıtır. İnsanların eser element beslenme durumlarında değerlendirme yapabilmek için saçta yapılan eser element ölçümü Zn için pratiktir ve büyük önem taşır.

2.3. Ağır Metallerin Spektroskopik Yöntemlerle Tayini

2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS)

Saç örneklerinde bulunan birçok elementin saptanmasında kullanılan analitik yöntemlerden bir tanesi atomik absorpsiyon spektrometrisi yöntemidir. Metallerin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılır. Eser seviyede, mg/kg, µg/kg mertebesinde element tayini yapılabilir.

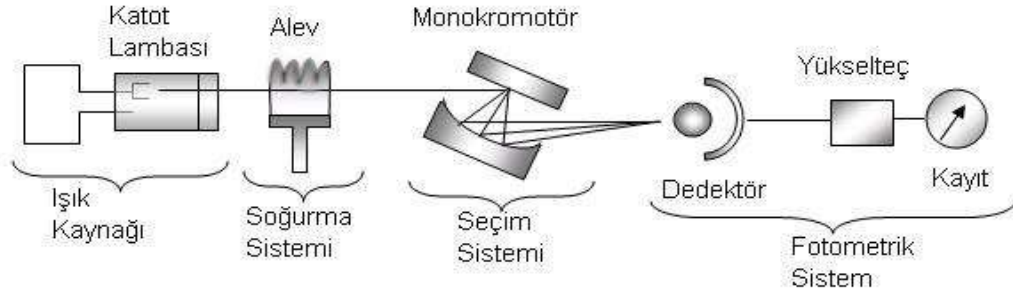
AAS'de örnekteki aranan elementler, o elemente özgü dalga boyundaki ışığı soğurması prensibiyle tayin edilmektedir. Her elementin elektron dizilişi ve de dolayısıyla elektronik enerji seviye geçişleri farklı olduğu için elementler farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapmaktadır. Çalışılan dalga boyuna göre kalitatif analiz yapılabilir. Çalışılan dalga boyundaki absorpsiyon veya emisyon şiddeti ise madde konsantrasyonu ile orantılıdır. Atomik absorpsiyon tekniğinde genellikle UV-VIS bölgesi ışığı kullanılır ve değerlik elektronlarının geçişi sonucunda sinyal elde edilir. Işığı absorplayan atomlarda bulunan temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerlerken ışık absorplarlar ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına, dolayısı ile ortamdaki elemente bağlıdır. Oyuk katot lambada (hollow cathode lamp) aranan elementin dalga boyu genellikle elementin kendisinin uyarılması sonucu elde edildiği için, örnekteki element için oldukça seçici tayin yapmak mümkündür ve düşük derişim değerleri için güvenilir sonuçlar verebilmektedir.

Öncelikle AAS ile analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanmaktadır ve hangi metalin analizi yapılacak ise cihazda o metalin oyuk katot lambası takılmış olmalıdır. Ölçümde kalibrasyon eğrisi için standartlar hazırlanarak metalin absorbans yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak kalibrasyon eğrisi çizilmektedir. Çalışma ilkesi olarak, atomik absorpsiyon spektroskopisinde örnek içindeki analit, uygun şekilde gaz fazında atomlaştırıldıktan sonra kaynaktan gelen elektromanyetik ışığı absorblar. Absorblamanın neticesinde elektronlar bir üst elektronik enerji seviyesine çıkar. Elektronik geçişler sadece belli dalga boylarında kesin geçişler olduğundan, atomların absorpsiyon veya emisyon spektrumları bant genişlikleri çok dar (0,002-0,005 nm mertebesinde) çizgilerden oluşmaktadır (Skoog 1997).

Her bir elementin birden fazla absorpsiyon-emisyon hattı vardır. Bunların içinden rezonans hat olarak isimlendirilen ve ışımanın dalga boyunun, temel enerji düzeyine geçerken yaydığı ışımanın dalga boyuna eşit olduğu hat seçilmektedir.

Bu şekilde 70 kadar element (metal/yarı metal) analiz edilebilmektedir. Bazı ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler sıradan absorpsiyon veya emisyon cihazları kullanılarak bu metotla tayin edilemez.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri, analiz edilecek elementin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırıştırılmasına yarayan monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. Şekil 2.2.'de atomik absorpsiyon spektrofotometresinin bileşenleri verilmiştir (Anonim 2003).



Şekil 2.2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi bileşenleri (Anonim 2003)

Wozniak ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada AAS kullanmışlardır ve Polonya'da 148 çocuk arasında vücuda mineral alımına bağlı olarak saçtaki demir, magnezyum ve çinko derişimleri arasındaki ilişkiye bakılmıştır. Çocukların boy kilo endeksi hesaplanarak, gıda kayıtlarıyla üç günlük demir, magnezyum, çinko diyet alımları kaydedilmiş ve AAS ile saçlarında bulunan derişimler tespit edilmiştir. Çocukların saçındaki mineraller arasındaki ilişkiler magnezyum ($r = 0,239$, $p = 0,007$), demir ($r = 0,247$, $p = 0,004$) ve çinko ($r = 0,314$, $p < 0,001$) şeklinde gözlenmiştir (Woźniak ve ark. 2018).

Akciğer kanseri olan hastalar ve kontrol grubunun saç teli ve tırnak örnekleriyle yapılan çalışmada bazı seçilmiş esas ve toksik metaller (Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Cu, Sr, Li, Co, Mn, Ni, Cr, Cd ve Pb) atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle

ölçülmüştür. Örnekler hazırlaması nitrik asit ve perklorik asit karışımından oluşan yaş yakma işlemidir. Pb, Cd, Mn, Co ve Cu'da ortalama konsantrasyonlar akciğer hastası olan kişilerin saç teli ve tırnaklarında kontrol grubuna göre daha yüksek bulunmuştur ($p < 0,05$). Diğer taraftan kontrol grubundaki kişilerde bulunan Zn, Ca, Na, Mg ve Cr derişimleri akciğer kanseri hastalarından oluşan grupla kıyasla daha yüksek derişimler içerdiği gözlenmiştir (Qayyum ve Shah 2014).

Eritre bölgesinde yaşayan insanların saçındaki toplam Hg konsantrasyonunu bulmak için soğuk buhar-AFS (Atomik Floresans Spektrokopisi) tekniğiyle ve daha sık kullanılan gelişmiş cıva analizörü ile de ölçülerek karşılaştırılarak metot geliştirilmiş ve metodun doğrulaması yapılmıştır. Örnekler iki paralel şekilde toplanmış ve yıkama işlemi uygulanmıştır. Soğuk buhar-AFS' de ölçüm öncesinde yaş yakma yapılmıştır. Eritre bölgesindeki insanların saçlarında bulunan Hg derişimleri iki veri seti için de karşılaştırıldığında gelişmiş cıva analizörü için ortalama 0,11 mg/kg, soğuk buhar-AFS için ise 0,12 mg/kg bulunmuş ve istatistiksel olarak fark olmadığı görülmüştür (Maria Luisa 2019).

2.3.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, birçok örnekte eser elementlerin analizi için kullanılan güncel tekniklerden biridir. ICP-OES cihazı atomik emisyon spektrometresinin yüksek sıcaklıktaki plazma ile donatılması sayesinde geliştirilmiş bir cihazdır. Plazma, katyon ve elektronların bulunduğu elektrik akımını iletmede olan bir gaz karışımıdır. ICP-OES cihazında plazmayı oluşturan genellikle soy bir gaz olan argon gazıdır.

Örneğin, uygun işlemlerden geçirildikten sonra, yaklaşık 6000-10000 °C sıcaklıktaki Ar plazmaya püskürtülmesi sonucunda gaz fazına geçerek termal olarak uyarılan atomların yapmış oldukları emisyonun ölçümüne dayanan tekniktir. Örnek olarak sıvı ve gazların doğrudan ölçümü mümkün iken katı numuneler için ekstraksiyon veya parçalama işlemi yapılması gerekmektedir.

Cihaza çoğunlukla sıvı halde verilen numune aerosol tanecikleri olarak yüksek sıcaklıkta bulunan plazmaya (6000-10000K) gönderilir. Plazmada aerosol tanecikleri süreç olarak kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve uyarılır. Bu süreçten sonra elementler kendilerine has olan dalgaboyunda ışık yaymaktadır. Bu ışık şiddeti elementlerin derişimiyle doğru orantılı olmaktadır ve emisyon spektrometresiyle ölçülmektedir (Daşdemir 2008, Atakuru 2009).

ICP cihazında bulunan spektrometreler monokromatör ve polikromatördür. Monokromatör, bir tane ikincil yarığa sahip olması sebebiyle yalnızca bir dalga boyunda ölçüm yapabilmektedir. Polikromatörlerde ise, sıralı dedektörler vardır ve birden fazla element ölçümü eş zamanlı/aynı anda yapılabilir. (Daşdemir 2008, Keleşoğlu 2011).

ICP-OES cihazında; analiz sonuçlarındaki doğruluğun, kesinliğin ve duyarlılığın yüksek olması, düşük konsantrasyonlarda çalışma olanağının bulunması ve ayrıca bazı girişimlerin çok daha düşük seviyelerde olmasından dolayı AAS cihazlarında yapılan emisyon ölçümlerine göre daha avantajlıdır. (Kacar ve İnal 2008).

ICP-OES tekniği kullanılarak ABD'nin Kuzey Caroline eyaletinde bulunan insanlardan alınan 194 tane saç örneğiyle çalışılmış, temel ve zehirleyici elementlere olan maruz kalma durumu değerlendirilmiştir. Saç örnekleri mikrodalga kapalı sisteminde parçalanarak hazırlanmış ve Cd için dedeksiyon limiti 0,0001 mg/L olan indüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi ile ölçümü yapılmıştır. Temel element konsantrasyonları Ca (3080 mg/g), As (65 mg/g), Ni (331 mg/g)'dır. Bununla birlikte aynı örneklerde zehirli elementler için Cd (2,96 mg/g) ve Cr (84,6 mg/g) bulunmuştur. Örneklerde kültür, cinsiyet, sigara içme alışkanlığı ve yaşa göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir (Hope 2017).

Ülkemizde yapılan bir çalışmada da Manisa ilinin şehir merkezi, sanayi bölgesi ve kırsal kesim olmak üzere üç farklı bölgesinde yaşayan ya da çalışan insanlardan alınan saç örneklerinde As, Cd, Cr, Fe, Pb, Hg, Zn, Mn, Se element düzeyleri saptanmış ve ağır metal izlemesi için veriler elde edilmiştir. Çalışmada, ölçümler ICP-OES ile yapılmıştır. As, Hg, Cr, Cd, Se ve Pb için bulunan değerlerin literatürde belirtilen referans aralıkta bulunduğu ifade edilmiştir. Zn, Fe ve Mn sonuçları istatistiksel olarak değerlendirildiğinde (varyans analizi-ANOVA) sanayi bölgesi ile diğer iki bölge olan kırsal kesim ve şehir merkezi arasında önemli ve anlamlı farklar gözlenmiştir (Çelik 2009).

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

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi, örneklerin uygun bir forma dönüştürüldükten sonra yüksek sıcaklığa sahip Ar plazmasına, gönderilmesi sonrasında iyonlaşan atomların kütle analizöründe ayrılması ve dedektörde prensibine dayanan bir analitik yöntemdir.

ICP-MS cihazında sıvı haldeki numune sisleştirci sayesinde taşıyıcı gaz ile karışım halinde plazma ortamına ulaşır. Plazma ortamında sıcaklık yaklaşık 6000-10000 K olmaktadır. Buradaki yüksek sıcaklık etkisiyle madde atomlaşmaya başlamaktadır. Son yörüngesinden elektron koparılması sonucunda genellikle tek pozitif yüklü atom haline dönüşmektedir.

İyonlar örnekleme (sampler) ve ikinci aşama olarak süzme (skimmer) konları ve ara yüzeyden geçerek yüksek vakuma altında istenmeyen iyonlardan uzaklaştırılır ve burada bulunan birleştirilmiş mercekle sistemi iyonları kuadropol kütle spektrometresine odaklanmasını sağlar. Bu kısımda iyonlar kütlelerine ayrılıp taramalı elektron çoğaltıcısı ile analizi gerçekleşir ve ölçümler m/z oranına yani kütle/yük oranına dayanmaktadır. Örnek, cihaza genelde çözelti halinde ve sisleştirci aracılığıyla gönderilir. ICP-MS çok hızlı bir şekilde farklı kütleleri ölçebilme kabiliyetine sahip olduğundan çoklu element ölçüm cihazıdır.

ICP-MS yöntemi ICP-OES'e göre birçok element için daha duyarlıdır. Ayrıca AAS tekniğine göre daha maliyetli olmasına rağmen tek bir örnekte birçok metal düzeyinin belirlenebilmesi, düşük tayin limitleri, güvenilirliği ve daha düşük miktarda örnekle analiz yapılabilmesi gibi avantajları vardır. ICP-MS cihazı farklı tekniklerle bir araya getirilerek kullanılabilir. Yüksek algılama gücüne sahip olan ICP-MS, bu birleşme tekniklerinde dedektör olarak kullanılmaktadır. Örneğin, GC, HPLC, LA veya kapiler elektroforezle bağlantı kurularak kullanımı vardır. Son yıllarda HPLC-ICP-MS bağlantısı düşük limitlerde bulunan türlendirme ölçümlerinde tercih edilen bir yöntemdir.

2.3.3.1. ICP-MS Cihazının Genel Bileşenleri

- Örnek sunuş sistemi

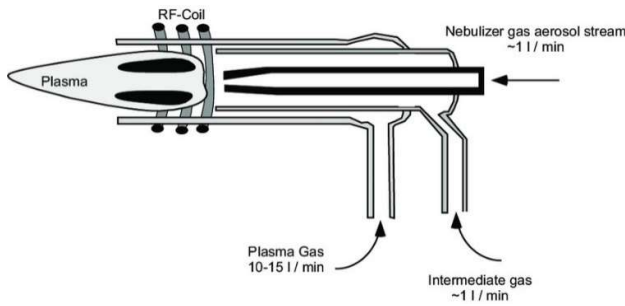
ICP-MS cihazında numuneler cihaza genellikle çözelti halinde verilir. ICP-MS'te analizi yapılacak katı örnekler çözünürleştirme işlemi uygulanarak çözelti haline getirilir. Örnekleri çözünürleştirme işleminde matrikse göre farklı asitler kullanılması ve bu kullanılan asitlerde

girişim riskinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çözünürleştirme işleminden sonra örnekte herhangi bir tortu ya da bulanıklık olmaması beklenir. Tam çözünmemiş olan örnek sisleştiricinin tıkanmasına ve/veya düşük geri kazanıma sebep olabilir.

Örnek sunuş sistemi yaygın olarak peristaltik pompa, nebulizör/sisleştirici ve sisleştirme odacığı kısımlarından oluşmaktadır ve örneklerin cihaza girişi bu sistemle olmaktadır. Peristaltik pompa sayesinde devamlı olarak örnek çekişi sağlanarak, sisleştirici aracılığı ile sisleştirme odacığına ulaşmaktadır. Sisleştirici/nebulizör sıvı örneği argon gazıyla aerosol haline getirir. Ayrıca, sisleştirme odacığında ortaya çıkan büyük damlacıkların da atığa gönderilmesi gerçekleşir. Sisleştirme odacığında aerosol formuna dönüşen örnek plazmanın olduğu hamlaç (torç) iç kısmındaki enjektör içinden plazmanın ortasına ulaştırılmaktadır (Dean 2005).

- ICP torç ve Plazma

Torç, örnek çözeltisinde bulunan analit atomların iyonlara dönüştürülmesini sağlayan ve ICP-MS'in iyon kaynağı olan Ar (argon) plazmasının oluşumunu sağlamaktadır. Genellikle kuvars malzemeden yapılan torç, üç farklı akıştaki gazın plazma bölgesine ulaşmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Torçlar demonte şeklinde veya tek parça olarak bulunabilir. Demonte tasarımlarda en iç kısımdaki enjektör safir veya alumina gibi farklı malzemelerden yapılmış olabilir. Bu gazlar Ar, soğutucu (coolant) gaz ve zenginleştirici (auxiliary carrier) gazdır. Argon gazının plazma haline gelmesiyle sıcaklık 6000-10000 Kelvin seviyelerine ulaşabilmektedir. Bu yüzden yüksek sıcaklık etkisiyle numunede bulunan elementler iyonize olmakta ve pozitif yüklü iyonları oluşmaktadır. Şekil 2.2.'de indüktif eşleşmiş plazma yapısı verilmiştir (Kacar ve İnal 2008).



Şekil 2.3. İndüktif eşleşmiş plazma yapısı (Anonim 2004).

- Ara yüzey (Interface)

Atmosfer basıncı altında bulunan ICP iyon kaynağı ile yüksek vakumdaki kütle spektrometresi arasında basıncın dereceli olarak düşürülmesini sağlayan ara bölümdür. Plazmada oluşan iyonlar "sampler" kondan geçerek ara yüzeye sonrasında da "skimmer" kondan geçerek yüksek vakum bölgesine ulaşır. Ara yüzey bölümünde yer alan bu konlar hem vakumun dereceli olarak düşürülmesine hem de istenmeyen türlerin süzülmesini sağlar. Yüksek vakum girişinde bulunan ekstraksiyon lensi, pozitif iyon haline gelen analit atomlarının etkin şekilde yüksek vakumlu bölüme geçmesini sağlamaktadır. İyonlaşmamış olan atomlar, (-) yüklü iyonlar ve fotonlar büyük oranda tutularak yüksek vakum kısmına geçemezler.

- Vakum Sistemi

İyon optiklerinin kuadropol ve dedektör bileşenlerinin bulunduğu kısımda, iyonların daha etkin iletimi için yüksek vakum oluşturulmaktadır. Ortalama değer olarak 10^{-6} - 10^{-7} torr seviyelerinde olan bu vakum seviyesi turbomoleküler pompa ile sağlanır.

- Lensler

İyonlara odaklanan lensler matriks kısmının kuadropola ulaşmasını engel olmaktadır. Lenslere uygulanan gerilimle pozitif yüklü iyonlar yönlendirilerek kuadropola ve ardından dedektöre ulaşmaktadır.

- DRC (Dinamik reaksiyon hücresi)

Perkin Elmer ICP-MS cihazı DRC (Dinamik Reaksiyon Hücresi) sayesinde plazmadan kaynaklanan poliatomik iyonları kimyasal tepkimelerle parçalayarak veya üzerindeki yükü alarak, sönümler veya bunların analit iyonları ile aynı kütle/yük oranında dedektöre ulaşmasını engeller. Girişimleri azaltmak için az miktarda reaksiyon gazı (metan, oksijen, amonyak, vb.) kullanılmaktadır.

- Kuadropol

İyonları kütle/yük oranına göre ayırmak için kütle filtresi olarak işlev yapmaktadır. Yüksek iletkenlik amacıyla altın kaplamalı çelik çubuklar aynı zamanda sıcaklığın değişmemesini sağlar. Kuadropulde ayırma işlemi, uygun ayarlanmış voltaj ve radyo dalgaları frekansına göre olmaktadır.

- Dedektör

Kuadrupolden geçmiş olan iyonların aktif yüzeye çarpması sonucu ölçülebilir bir sinyal oluştuğu bölümdür. Dedektörün aktif yüzeyi çarpan iyonlara karşılık elektron yaymaktadır (Thomas 2004).

Rusya’da çocukların saç örnekleriyle yapılan bir çalışmada ICP-MS tekniği kullanılarak temel element ve eser element konsantrasyonları belirlenmiştir. Örnekleme okul öncesi (4-6 yaş) ve ilköğretim çağındaki (6-10 yaş) dikkat eksikliği/hiperaktivite bozukluğu (DEHB) olan çocuklar olarak yapılmıştır. Sonuçlar cinsiyette ve yaşa göre değerlendirilmiştir. Örnekler mikrodalga ile çözünürleştirildikten sonra ICP-MS ile ölçülmüş ve elde edilen veriler DEHB olan çocuklarda saçta Co, Cu, Mn, Si ve Zn içeriklerinin azalmış olduğu ortaya çıkmıştır. Sırasıyla kontrol değerleri ile karşılaştırıldığında. DEHB olan çocuklarda en belirgin düşüş saç Mg seviyesinde gözlenirken %29 oranında bulunmuştur. Ayrıca cinsiyet ve yaşa göre Zn için DEHB olan kız çocuklarının örneklerinde okul öncesindeki grupla ($p=0,025$) ilköğretim grubu ($p=0,014$) arasında kontrol değerlerine göre ters ilişki olduğu fark edilmiştir (Alexey 2019).

ICP-MS tekniğiyle yapılmış bir başka çalışma da 123 erkek 188 kadın saç örneğinde ($n=311$ Sr konsantrasyonu bulunmuştur. Stronsiyum, kalsiyum metabolizmasına çok benzediği için Sr beslenmesinin izlenmesi önemlidir. Saç uzun dönemdeki Sr beslenmesi durumunu değerlendirmek için güvenilir bir biyolojik doku olması sebebiyle bu çalışmada tercih edilmiştir. Ölçülen örneklerde kadınlarda ortalama 3120 ng/g, erkeklerde ise 867 ng/g bulunmuş ve kadınlardaki Sr birikiminin erkeklere göre üç buçuk kat fazla olduğu belirlenmiştir (Prejac ve ark. 2017).

ICP-MS yönteminde bir başka alternatif örnek sunum tekniği ise, lazer aşındırma (laser ablation) tekniğidir. Bu teknik kullanımı oldukça pratik ve katı örneklerin doğrudan analizinin yapılabilmesine olanak sağlar. Katı örnekler genellikle, çözünürleştirme işleminin ardından ICP-MS cihazıyla ölçülür. Örnek hazırlama işlemlerinin çok zaman alması, örneğin seyreilmesi neticesinde derişiminin düşmesi ve beraberinde kirlenme riskinin ortaya çıkması, bu tekniğin dezavantajları arasındadır. Benzer nitelikteki örnekler için daha zahmetsiz örnek hazırlığı ile buna bağlı olarak daha düşük zaman harcayarak LA-ICP-MS ile analiz edilebilir. Bununla

birlikte bu tür sistemlerin yüksek maliyetli olması dezavantajlar arasındadır. Analizi yapılan maddede tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için homojen bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Ayrıca kantitatif analiz için her bir matrikse uygun standartların ulaşılabilir olmaması, olsa dahi görece daha yüksek maliyetli olmaları bu tekniğin kullanımını kısıtlayan dezavantajlar arasındadır.

LA-ICP-MS tekniğinde materyali bir örneğin yüzeyinden koparmak için güçlü bir nanosaniye, femtosaniye gibi darbeli lazer ışını örneğe gönderilir. Lazer ve örnek yüzeyinin etkileşime girmesi neticesinde, örnek yüzeyinde mikro ölçekte anlık ısınma, buharlaşma denen aşınma olur. Aşınma ile yüzeyden kopan partiküller inert bir gaz ile (genellikle Ar veya He) ICP-MS plazmasına taşınır.

Valderi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, saçta element ölçümü için LA-ICP-MS tekniği kullanılmıştır. Kalibrasyon amaçlı matriks sertifikalı referans malzemenin olmadığı bu çalışmada farklı bir yaklaşım olarak geri kazanım çalışması için saçta element ölçümü yapılırken çözeltiye dayalı kalibrasyon yöntemi tercih edilmiştir. Taşıyıcı gaz ve sisleştirici gazı olmak üzere çift Ar hattı kullanılmıştır. Lazer kısmı tarafından saçın aşındırılmasıyla üretilen aerosol ve pnömatik nebulizasyon tarafından derişimi bilinen standart çözeltiden elde edilen aerosol sırayla taşıyıcı ve nebulizör gazı iki açıklıktan ICP torcunun enjektörüne ayrı bir şekilde verilmiştir ve Li, Na, Mg, Al, K, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Cd, I, Hg, Pb, Tl, Bi ve U ölçüm yapılmıştır. Zn dışındaki elementler için tayin sınırı (LOD) 0,001– 0,90 µg/g, Zn içinse bu değer 3,4 ve 5,1 µg/g olarak tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlarda farklı olan elementlere daha önce ICP-MS yöntemiyle ölçülmüşve saçtaki elementlerin konsatrasyonları bilindiği için düzeltme faktörü uygulanmıştır (Valderi 2010).

LA-ICP-MS sistemi kullanılarak yapılmış başka bir çalışmada Şili’de yer alan beş farklı anıt mezardaki mumyalardan alınan toplam 46 kadın saç örneği çalışılmıştır. Şili içme suyunda As kirliliği olma ihtimali olduğundan yapılan bu çalışmada saç örneklerinde As ölçümü yapılarak insanların geçmişteki maruz kalma durumu değerlendirilmiştir. Çalışmada toplanan saç örneklerine yıkama prosedürü uygulandıktan sonra tek bir saç teli örneği ICP-MS’e bağlı lazer aşındırma sisteminin örnek hücresine bant ile sabitlenerek ölçüm yapılmıştır.

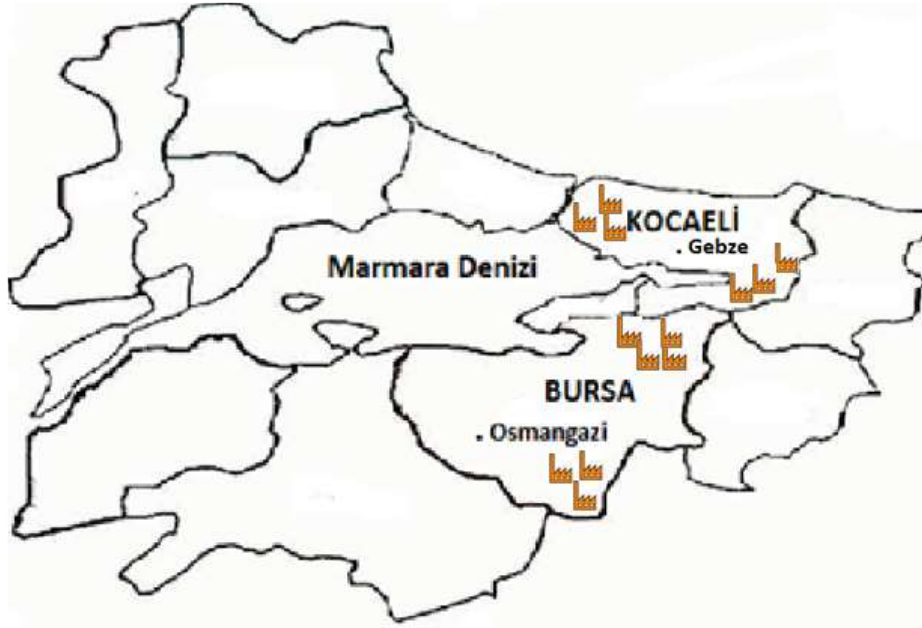
Kalibrasyon yaklaşımları olarak içinde As derişimi bilinen saç örnekleri kullanılmış ve liner kalibrasyon elde edilmiştir. Metodun tayin sınırı 0,8 µg/g olarak bulunmuştur. Saç örneklerindeki ortalama As seviyesinin 10 µg/g'dan yüksek olduğu ve sonuçların geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği tespit edilmiştir (Byrne 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Tez kapsamında çalışılan birey saçları

Tez kapsamında yapılan çalışmalar için alınan etik kurul onayı sonrasında Bursa'nın Osmangazi ilçesinde ikamet eden 30 bireyden, Kocaeli'nin Gebze ilçesinde ikamet eden 30 bireyden olmak üzere toplam 60 adet saç örneği toplanmış ve tez çalışmaları kapsamında analiz edilmiştir. Örnek toplama işlemi etik kurul 2019-8/32 numaralı kararı alındıktan sonra toplamıştır ve örnek alımı sırasında gönüllü bireylerden daha önceden düzenlenmiş olan bilgi formunu doldurmaları istenmiştir. Tamamı erkek bireylerden alınan saç örneklerinin alınması sırasında bu bölgelerde yer alan erkek berberlerden gönüllülük esasına dayanarak temin edilmiştir. Berberler tarafından yapılan kesim sırasında kirlilik bulaşma riski olmasından dolayı, örnekler toplanırken titizlik ve özen gösterilmiş, saçların yere düşmemesi sağlanmıştır. Örneklerin alındığı bölgeler Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Örnekler analiz edilecekleri zamana kadar çift kat yapılan kilitli numune poşetlerinde ve oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Saç örneklerinin toplandığı iller (Anonim 2018).

3.1.2. Tez kapsamında kullanılan cihazlar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan cihazların özellikleri ve kullanım amaçları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan cihazların özellikleri ve kullanım amaçları

Cihazın Adı	Marka Model	Kullanım Amacı
İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)	Perkin Elmer DRC-e II, Elan	Saç örneklerinde Hg, Pb, Cd, As, Sr, Cu, Zn derişimlerinin belirlenmesi çalışmalarıda kullanılmıştır.
Çözünürleştirme sistemi	SCP Science DigiPrep Jr	Saç örneklerinde açık çözme yapmak için kullanılmıştır.
Santrifüj cihazı	Beckman Coulter, Allegrax-15R	Çözeltileri cihaza vermeden önce parçacıkların çöktürülmesi için kullanılmıştır.
Steril kabin	Nüve Steril kabin	Saç örneklerinin yıkama sonrası kurutulması için kullanılmıştır.
Analitik terazi	Mettler Toledo AX 205	Saç örneklerinin tartımında ve çözelti hazırlamada kullanılmıştır.
Saf su cihazı	Elga Flex Tip-2	Analizlerde kullanılan saf suyun temininde kullanılmıştır.

3.1.3. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar

Analitik saflıktaki kimyasallar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda örnek temizliği veya çözünürleştirme işlemlerinde analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasalların isimleri, markaları ve katalog numaraları Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Firma	Katalog Numarası
Ultrapur Nitrik asit	Merck	100456
Emsure Metanol	Merck	106035
Emsure Diklorometan	Merck	106050

3.1.4. Tez kapsamında kullanılan izlenebilir standartlar

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kalibrasyon için kullanılan izlenebilir standartlar Çizelge 3.3.'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çalışmalarda kullanılan izlenebilir standartlar

Standart Adı	Üretici Firma ve Tanımlayıcı Numarası	Lot Numarası
Cıva (Hg) standart çözeltisi	NIST SRM 3133	061204
Kadmiyum (Cd) standart çözeltisi	NIST SRM 3108	130116
Kurşun (Pb) standart çözeltisi	NIST SRM 3128	101026
Arsenik (As) standart çözeltisi	NIST SRM 3103	100818
Bakır (Cu) standart çözeltisi	NIST SRM 3114	121207
Çinko (Zn) standart çözeltisi	NIST SRM 3168	120629
Stronsiyum (Sr) standart çözeltisi	NIST SRM 3153a	990906
İndiyum (In) standart çözeltisi	High Purity	427332
Talyum (Tl) standart çözeltisi	NIST	151215
Yttriyum (Y) standart çözeltisi	High Purity	419629
Altın (Au) standart çözeltisi	High Purity	423816

3.1.5. Tez kapsamında kullanılan matriks sertifikalı referans malzemeler

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan matriks sertifikalı referans malzemeler Çizelge 3.4.'de verilmiştir (Anonim 1991).

Çizelge 3.4. Çalışmalarda kullanılan sertifikalı referans malzemeler

Sertifikalı Referans Malzeme (SRM) Adı	Firma	Lot Numarası
CRM 397 Trace elements in human hair	IRMM	BCR397-10G
Human hair	IRMM	ERM-DB001

3.1.6. Tez kapsamında kullanılan sarf malzemeler

Tez kapsamında hacim ölçümünde izlenebilirliği sağlamak için kullanılan kullanılan malzemeler Çizelge 3.5.'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Çalışmalarda izlenebilirliği sağlamak için hacim ölçümünde kullanılan malzemeler

Malzeme Adı	Firma	Katalog Numarası	Özellikleri
Mikropipet	Brand	704782	0,5 – 5 mL
Mikropipet	Brand	704780	100 – 1000 µL
Mikropipet	Brand	704778	20 – 200 µL
Argon gazı	Habaş (%99,9999)		

3.1.7. Tez kapsamında kullanılan çözeltiler

1 µg/g Au içeren %1 (v/v) HNO₃ hazırlanması

Bir litre ultra saf suya 1000 µg/g Au standart çözeltisinden 1000 µL, ultrapur HNO₃' den 10 mL konularak hazırlanmıştır. Ayrıca Hg' nin yüzeylerde absorplanabilir olmasından dolayı homojenliği sağlamak için çözelti Au ile hazırlanmıştır.

Çalışma standartlarının hazırlanması

- Saçta Hg, Pb, Cd, Zn, As, Cu ve Sr tayininde matriks etkisini azaltmak için kalibrasyon standart çözeltileri standart ekleme yöntemi uygulanarak hazırlanmıştır.
- Örnekler hazırlanırken uygulanan seyreltme oranları standart çözeltiler hazırlanırken de uygulanmıştır. Her iki gruptaki çözeltilerin sinyal okumaları ayrı ayrı yapılmıştır.
- Elementler derişim seviyelerine iki gruba ayrılmıştır. Birinci grupta derişim seviyeleri daha düşük olan Hg, Pb, Cd, As elementleri, ikinci grupta ise, Cu, Zn, Sr elementleri bulunmaktadır.
- Standart çalışma çözeltileri hazırlanırken her bir element için öncelikle 100 µg/g 'lık ara çözeltiler hazırlanmıştır.
- Daha sonra her bir grup için karışım ara çözeltileri ve sonrasında çalışma standartları hazırlanmıştır.
- İç standart (IS) olarak kullanılmak üzere Y, In ve Tl Standart Çözeltileri seyreltilerek 0,17 µg/g Y, 0,25 µg/g In ve 0,50 µg/g Tl içeren karışım çözeltisi hazırlanmıştır.
- As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu, In ve Tl için 1. ara standart çözeltilerinin hazırlanması Çizelge 3.6.'da, As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu için 2. ara standart ve 3. ara standart çözeltilerinin hazırlanması Çizelge 3.7.'de verilmiştir. İç standart olarak kullanılan In, Tl ve Y için 2. ara standart çözeltinin hazırlanması ise Çizelge 3.7.'de bulunmaktadır.
- As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu, için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması Çizelge 3.8.'de verilmiştir.
- Zn için 1. Ara standart ve 2. ara standart çözeltilerinin hazırlanması Çizelge 3.9. ve Çizelge 3.10.'da verilmiştir.
- Zn için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması Çizelge 3.11.'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Saçta As, Hg, Cd, Pb, Sr ve Cu tayini için 1.ara çözeltilerinin hazırlanması

	1. Ara Çözelti (As)	1. Ara Çözelti (Hg)	1. Ara Çözelti (Cd)	1. Ara Çözelti (Pb)	1. Ara Çözelti (Sr)	1. Ara Çözelti (Cu)	1. IS Ara Çözelti (IS; In)	1. IS Ara Çözelti (IS; Tl)
1 µg/g Au in 1% HNO ₃ (mL)	9,900	9,900	9,900	9,900	9,900	9,900	9,900	9,900
Standart Çözelti (mL)	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100
Hedef Derişim (µg/g)	100	100	100	100	100	100	100	100

Çizelge 3.7. Saçta As, Hg, Cd, Pb, Sr ve Cu tayini için 2. ve 3. ara çözeltilerinin hazırlanması

	2. Ara Çözelti (As, Hg, Cd)			2. Ara Çözelti (Pb)	3. Ara Çözelti (As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu)	2. IS Ara Çözelti (Y, In, Tl)		
1 µg/g Au in 1% HNO ₃ (mL)	9,450			9,900	5,150	29,275		
1. Ara Çözelti As (mL)	0,100				0,120			
1. Ara Çözelti Hg (mL)	0,175							
1. Ara Çözelti Cd (mL)	0,275							
1. Ara Çözelti Pb (mL)				0,110	3,500			
1. Ara Çözelti Sr (mL)					0,380			
1. Ara Çözelti Cu (mL)					0,850			
Standart Çözelti Y (mL)					0,500			
1. Ara Çözelti In (mL)					0,075			
1. Ara Çözelti Tl (mL)					0,150			
Hedef Derişim (µg/g)	1,1	1,8	2,9	1,2		0,17	0,25	0,50

Çizelge 3.8. As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu, için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması

	2. Ara Çözelti (As, Hg, Cd)			2. Ara Çözelti (Pb)	3. Ara Çözelti (As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu)	2. IS Ara Çözelti (Y, In, Tl)			
1 µg/g Au in 1% HNO ₃ (mL)	9,450			9,900	5,150	29,275			
1. Ara Çözelti As (mL)	0,100				0,120				
1. Ara Çözelti Hg (mL)	0,175								
1. Ara Çözelti Cd (mL)	0,275								
1. Ara Çözelti Pb (mL)				0,110	3,500				
1. Ara Çözelti Sr (mL)					0,380				
1. Ara Çözelti Cu (mL)					0,850				
Standart Çözelti Y (mL)				0,500					
1. Ara Çözelti In (mL)							0,075		
1. Ara Çözelti Tl (mL)									
Hedef Derişim (µg/g)	1,1	1,8	2,9	1,2		0,17	0,25	0,50	

Çizelge 3.9. Saçta Zn tayini için 1.ara çözeltinin hazırlanması

	1. Ara Çözelti (Zn)	1. IS Ara Çözelti (IS; In)	1. IS Ara Çözelti (IS; Tl)
%1 HNO ₃ (mL)	9,900	9,900	9,900
Standart Çözelti (mL)	0,100	0,100	0,100
Hedef Derişim (µg/g)	100	100	100

Çizelge 3.10. Saçta Zn için 2.ara çözeltinin hazırlanması

	2. Ara Çözelti (Zn)	2. IS Ara Çözelti (Y, In, Tl)		
%1 HNO ₃ (mL)	9,750	29,275		
1. Ara Çözelti Zn (mL)	0,250			
Standart Çözelti Y (mL)		0,500		
1. Ara Çözelti In (mL)		0,075		
1. Ara Çözelti Tl (mL)		0,150		
Hedef Derişim (µg/g)	2500	0,17	0,25	0,50

Çizelge 3.11. Zn için çalışma standart çözeltilerinin hazırlanması

	Std 0	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5
1% HNO ₃ HNO ₃ (mL)	4,750	4,703	4,655	4,560	4,371	3,993
2. IS Ara Çözelti (Y, In, Tl)	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
3. Ara Çözelti (As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu)	0,000	0,0475	0,0950	0,1900	0,3790	0,7570

Tablolarda hacimsel değerler verilmiş olup, hazırlama esnasında gravimetrik olarak çalışılmıştır. Ölçüm sonucu hesaplamalarında, her bir çözeltideki eklenen derişimin gerçek değeri eklenen çözeltilerin tartım değerleri kullanılarak hesaplanmıştır ve sonraki aşamalarda bu değerler kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar 3 ana başlık altında toplanabilir. Bunlar;

- Örneklerin toplanması
- Analiz öncesi örnek hazırlama işlemleri
- Cihaz kullanarak ölçüm işlemleri

3.2.1. Örneklerin toplanması

Saç örnekleri Bursa ve Kocaeli illerinde yer alan Osmangazi ve Gebze ilçelerinde faaliyetlerini sürdüren erkek berberler tarafından temin edilmiştir. Bursa ilinde 30 adet saç örneği, Kocaeli ilinde 30 adet saç örneği olmak üzere toplam 60 saç örneği toplanmıştır. Tez kapsamında çalışılan saç örnekleri her gönüllü bireyden en az 500 mg olarak kilitli poşete alınmıştır.

Saç örnekleri analiz için örnek hazırlama işlemlerine kadar oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Toplanan saç örneklerinin konumları ve sembolleri Çizelge 3.12.'de verilmiştir.

Çizelge 3.12. Saç örneklerinin konumları ve sembolleri

Bölge	Yıl	İl	Konum	Sembol				
Marmara	2019	Bursa	Osmangazi	A1	A2	A3	A4	A5
				A6	A7	A8	A9	A10
				A11	A12	A13	A14	A15
				A16	A17	A18	A19	A20
				A21	A22	A23	A24	A25
				A26	A27	A28	A29	A30
		Kocaeli	Gebze	B1	B2	B3	B4	B5
				B6	B7	B8	B9	B10
				B11	B12	B13	B14	B15
				B16	B17	B18	B19	B20
				B21	B22	B23	B24	B25
				B26	B27	B28	B29	B30

Örnek toplama aşamasında bireylerden anket doldurmaları istenmiştir. Burada sorulan sorular belli kriterlere göre seçilmiştir (18 yaş üstü, saçta elementlerin derişim seviyelerini etkileyebilecek sigara, alkol gibi alışkanlıklar, meslek grupları, yaş dağılımı gibi). Bu anketlerden elde edilen bilgiler ışığında, örneklerin alındığı kişilerin yaş dağılımı süreklilik gösteren alışkanlıklarına (sigara, alkol), yaş ve meslek gruplarına göre dağılım durumu Çizelge 3.13. 'de verilmiştir.

Çizelge 3.13. Saç örneklerinin dağılımı

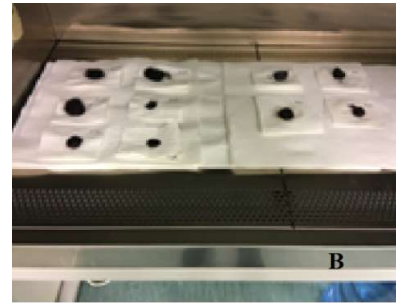
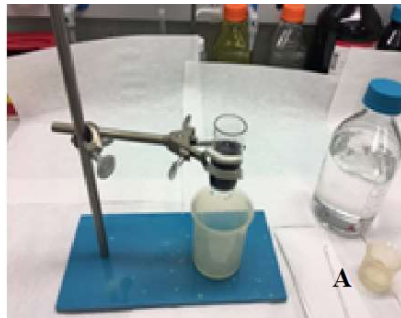
	Osmangazi		Gebze	
Toplam		30		30
Sigara	Evet	22		18
	Hayır	8		12
Alkol	Evet	23		10
	Hayır	7		20
Yaş	18-24	7		5
	25-31	14		9
	32-38	7		7
	39-45	2		5
	46≤	0		4
	Sigara		Alkol	
	Evet	Hayır	Evet	Hayır
Öğretmen-Öğrenci	5	5	6	4
Kimyager	4	4	4	7
Sanayi/Üretim	8	6	8	6
Ofis Çalışanı	7	3	4	6
Diğer	16	2	11	7

3.2.2. Analiz öncesi örnek hazırlama işlemleri

Saç örneklerinin hazırlanmasında önce yıkama işlemi uygulanmış daha sonra açık çözme tekniği kullanılmıştır ve çözünmüş olan saç örnekleri deiyonize suyla seyreltilmiştir.

Yıkama işlemi

Her bir bireyden alınan saç örneği (yaklaşık 1 gram) behere konmuş, üzerine 2:1 kloroform: metanol (v/v) çözeltisi eklenerek belli bir süre çalkalandıktan sonra üç kez deiyonize suyla yıkanarak durulama yapılmıştır. (O'connell, Hedges 2001). Su tamamen süzöldükten sonra saç örnekleri kaba filtre kağıdına alınarak oda sıcaklığında bulunan hava akışlı steril kabinde kurutulmuştur. Yıkma ve kurutma işlemini içeren saç temizliği Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Saç temizliği

A) Yıkama işlemi B) Kurutma işlemi

Açık çözme

Ultra saf özellikte HNO₃ (saflaştırma sisteminde saflaştırılarak elde edilmiş HNO₃) kullanılarak açık çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. PFA (perfloro alkoksi) kaplarına tartılan yaklaşık 150 mg saç örneklerine 3 mL ultra saf özellikte HNO₃ eklenerek kaplar açık çözünürleştirme sistemine yerleştirilmiş ve 1 saat açık çözme işlemi yapılmıştır. Açık çözünürleştirme sistemi yirmi dört kuyucuktan oluşan, sıcaklık probu bulunan ve kontrol ekranı sayesinde çözünürleştirme programı oluşturularak sıcaklık takibinin yapıldığı bir sistemdir. Çözünürleştirme sonrasında PFA kaplarında yaklaşık 2 mL çözelti kalmaktadır. Saç örnekleri için gerçekleştirilen açık çözme programı Çizelge 3.14.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.14. Açık çözme programı

	İlk Sıcaklık (°C)	Son Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)
Aşama-1	Ortam sıcaklığı	110	30
Aşama-2	110	110	30

Seyreltme işlemi

Çözünmüş olan saç örnekleri 3 ml deiyonize su ile seyreltilerek PFA test tüplerine alınmıştır. Seyreltme işlemi gravimetrik olarak yapılmıştır. PFA test tüplerinin boş ağırlığı tartılmış daha sonra seyreltilmiş saç örneğinin bulunduğu dolu PFA test tüpü tartılmıştır. Tartımlar hassas terazi Mettler Toledo AX 205 ile gerçekleştirilmiştir.

Minimum örnek alımı

Saç örneği 50 mg, 150 mg, 200 mg tartılmıştır ve 3 mL ultrapur HNO₃ ilavesiyle çözünürleştirme yapılarak çözelti haline getirilmiştir. Çözünmüş olan saç örnekleri 3 mL deiyonize su ile seyreltilerek PFA test tüplerine alınmıştır.

3.2.3. Cihaz kullanılarak ölçüm işlemleri

Hg, Pb, Cd, As, Sr, Cu ve Zn tayini

Saç örneklerinde Hg, Pb, Cd, As, Sr, Cu ve Zn miktarlarının belirlenmesinde Perkin Elmer marka Elan DRC-e model ICP-MS standart modda kullanılmıştır. Ölçüm öncesinde cihazın günlük kontrolü günlük performans çözeltisi (10 ng/g In, Mg, U, Ba ve Ce) ile yapılmıştır.

Uygulanan analiz yönteminde gerçeklik için matriks sertifikalı saç referans malzemesi kullanılmıştır. Matriks referans malzemenin analizinde örneklerdeki işlem basamakları aynı

şekilde uygulanmıştır. İç standart olarak In, Tl ve Y kullanılmıştır. Kullanılan cihaza ait çalışma koşulları ve enstrümental koşullar Çizelge 3.15.'de, ölçümlerde kullanılan izotoplar Çizelge 3.16.'dan verilmiştir.

Çizelge 3.15. ICP-MS enstrümental koşullar

RF Güç	1550 W
Sisleştirici Ar akışı	0,2 L/dak
Sisleşme odası	Double Pass
Sisleştirici tipi	Twister cyclonic
Sisleştirme odası türü	Ryton Scott
Tarama sayısı	15
Okuma süresi	30 s
Tekrar sayısı	3

Çizelge 3.16. Ölçümlerde kullanılan izotoplar

Element	İzlenen izotoplar
As	75
Hg	200, 201, 202
Cd	111, 112, 113
Pb	206, 208
Sr	88
Zn	66, 67, 68
Cu	63, 65

Çizelge 3.16. Ölçümlerde kullanılan izotoplar (devam)

Element	İzlenen izotoplar
Y (IS)	89
In (IS)	115
Tl (IS)	205

Metodun algılama sınırının (LOD) belirlenmesi amacıyla analit içermeyen numune (boş) örneklerle aynı prosedürde hazırlanmış, 6 kez analizi yapılmış ve hesaplanan standart sapmanın üç katı As, Hg, Cd, Pb, Sr ve Cu için algılama sınırı olarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR

Bu çalışmada elde edilen veriler ve bu verilerin istatistiksel değerlendirilmesi iki alt başlık altında toplanabilir.

- Spektroskopik yöntemler kullanılarak elde edilen veriler
- Kemometrik yöntemler kullanılarak veri değerlendirilmesi

4.1. Spektroskopik yöntemler kullanılarak elde edilen veriler

4.1.1. Metot geçerli kılma çalışmaları

Metot geçerli kılma çalışmalarında, berberden kişi bilgileri alınmadan topluca alınan ve parçalama ve homojenleştirme işlemine tabi tutulan ve amber şişelere dolumu yapılmış olan örneklerden 14,38,56,61 ve 83 numaralı örnek şişeleriyle çalışmalar yapılmıştır.

4.1.2. Metot geçerli kılma parametreleri

Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn elementlerinin validasyon parametrelerinin doğrusal aralık, korelasyon katsayısı (R^2), LOD, LOQ, tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik çalışmalarına ait değerler ve ilgili hesaplamalar EK 1'de verilmiştir.

Doğrusal aralık, derişime (5 derişim seviyesiyle) karşı cihaz cevabı grafiğinin çizilmesiyle bulunmuştur. En küçük kareler yöntemiyle doğru denklemi $y=mx+b$ bulunarak, denklemin korelasyon katsayısı (R), kayması (b) ve eğimi (m) hesaplanmıştır.

LOD (algılama sınırı) ve LOQ (tayin sınırı) blank ölçümlerinin standart sapmasının 3 katı ve 10 katı alınarak hesaplanmıştır.

Tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik aynı örneğe ait üç farklı günde yapılan 3 paralel ölçüm sonuçlarından hesaplanmıştır.

Ara kesinlik (%RSD_i) hesaplanırken $S_i/\text{Ort.}$ formülü kullanılmıştır ve ara kesinlik sonuçları, Hg (16,6%), Pb (5,25%), Cd (7,19%), As (15,64%), Cu (6,31%), Sr (13,14%) ve Zn (13,32%) bulunmuştur.

Tekrarlanabilirlik (%RSD_r) S_r/Ort. hesaplaması ile yapılmıştır ve sonuçlar Hg (5,19%), Pb (2,37%), Cd (5,00%), As (4,51%), Cu (4,60%), Sr (2,97%) ve Zn (4,78%) bulunmuştur.

Metot validasyonun ölçümlerinde çalışılan izotoplar Hg (200,202), Pb (206,208), Cd (112,113,114), As (75), Cu (63,65), Sr (88) ve Zn (64,66,67,68) şeklindedir.

Ölçüm doğruluğunun kontrol edilmesi amacıyla örneklerde bulunmayan ve bir elementin en bol bulunan izotopunu içeren çözelti (Tl, In ve Y) iç standart olarak kullanılmıştır. İç standart olarak eklenen elementlerin izotopları Tl (205), In (115) ve Y (89) seçilmiştir.

ICP-MS ile ölçüm için geliştirilen metodun doğruluk parametresi gerçeklik ve kesinlik bileşenlerine göre incelenmiştir. Gerçeklik için sistematik hata hesabı yapılmıştır.

Sistematik hatanın hesabında gerçek değer sertifikalı referans malzeme kullanılarak geliştirilen ölçüm metodu ile ölçüm yapılmıştır.

Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığını gösteren kesinlik parametresi için farklı günlerde birbirinden bağımsız ölçümler yapılarak bu ölçümler arasındaki tutarlılığa ve rastgele hata dağılımına bakılmıştır. Kesinlik parametresini etkileyen dört etken olan zaman (kısa ve uzun zaman aralığı), kalibrasyon, operatör (deneyi yapan kişi) ve ekipmana (ölçümlerde kullanılan cihaz) ölçümler sırasında dikkat edilmiştir. Farklı günlerde ölçümler yapılmış ve her ölçüm için yeni kalibrasyon çizilmiştir. Analizi yapan kişi ve analizin yapıldığı cihaz değişmemiştir. Ayrıca her ölçüm öncesinde ölçümün yapıldığı cihaz olan ICP-MS' de günlük performans ölçümü yapılarak cihaz performansı incelenmiş ve cihazdan kaynaklanabilecek hatalar dikkate alınmıştır.

Kesinlik için gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlarda tekrarlanabilirlik değeri her bir element için 20% değerinin altında bulunmuştur.

Çizelge 4.1. Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn elementlerine ait kalibrasyon verileri, algılama ve tayin sınırları, tekrarlanabilirlik ve ara kesinlik değerleri

Element	Doğru Denklemi	R ²	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Tekrarlanabilirlik %	Ara Kesinlik %
Hg	y=0,0196 x + 0,0266	0,9939	0,009	0,030	16,86	5,19
Pb	y=0,6143 x + 10,202	1,0000	0,029	0,096	5,25	2,37
Cd	y=0,0733 x + 0,0355	0,9999	0,003	0,010	7,19	5,00
As	y=0,0276 x + 0,0787	0,9963	0,001	0,01	15,64	4,51
Cu	y=0,0594 x + 10,5633	0,9996	0,045	0,149	6,31	4,60
Sr	y=1,1773 x + 26,1668	0,9989	4,983	2,002	13,14	2,97
Zn	y=0,0511 x + 0,8257	1,000	0,601	16,609	13,32	4,78

* y, cihazdan alınan sinyal, cps; x, element derişimi, ng/g

Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn elementlerinin gerçeklik/geri kazanım çalışmalarında DB001 kodlu ERM SRM kullanılmış olup, bulunan değerler ve sertifika değerleri hesaplanan geri kazanım değerleriyle birlikte Çizelge 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bulunan değerler, sertifika değerleri ve hesaplanan geri kazanım değerleri

Element	Bulunan Değer (ng/g)	Sertifika Değeri (ng/g)	Geri Kazanım %
Hg	333±15,9	365±2,8	91
Pb	1934±82	2140±200	90
Cd	107±2	125±7	86
As	41±1	44±6	94
Cu	32010±858	33000±4000	97
Sr	-	-	-
Zn	190190±12246	209000±12000	91

* SRM sertifika değerleri k=2 (%95) alınarak genişletilmiş belirsizlik olarak verilmiştir.

Sertifikalı referans malzeme kullanarak gerçekliğin tespitinde sistematik hata aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$S_{pma} = x_{bulunan} - x_{SRM}$$

$x_{bulunan}$ = Deneysel olarak yapılan tekrarlı (n=3) sonuçların ortalaması

x_{SRM} = Sertifikalı referans malzemenin sertifika değeri

Sertifika değerine göre hesaplanan sistematik hatanın gerçek değerle arasında önemli bir farkını bulunup bulunmadığı t – testi yapılarak kontrol edilmiştir.

$$t = \frac{(x_{CRM} - \bar{x}_{bulunan})\sqrt{n}}{s}$$

t_{kritik} (p=0,05) örneklerde 2 serbestlik derecesi için 4,30’dır. Hg, Pb, Cd, As, Cu ve Zn için hesaplanan değerler sırasıyla 2,07, 2,66, 4,16, 3,40, 1,48 ve 1,54 kritik değerden düşük bulunmuştur.

4.1.3. Minimum örnek alımı çalışması

Minimum örnek alım miktarı çalışması SRM örneğinden farklı miktarlarda (50 mg, 150 mg ve 200 mg) cıva, kurşun, kadmiyum, arsenik, bakır, stronsiyum ve çinko ölçümü yapılmıştır. 150 mg örnek için bulunan sonuçların tekrarlanabilir ve örnek homojenliğini temsil ettiği gözlenmiştir.

Şekil 3.4. ‘de belirtildiği şekilde açık çözme ile çözünürleştirilen saç örneklerindeki Hg, Pb, Cd, As, Cu, Sr ve Zn miktarları Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. SRM saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları (n=3, Ort.± standart sapma)

Örnek	Hg miktarı (ng/g)	Pb miktarı (ng/g)	Cd miktarı (ng/g)	As miktarı (ng/g)
50 mg	88,4 ± 2,9	1210 ± 10	20 ± 0,4	122 ± 10
150 mg	88,0 ± 2,1	1180 ± 10	20 ± 0,8	175 ± 10
200 mg	88,5 ± 1,7	1350 ± 50	20,8 ± 0,01	199 ± 10

Çizelge 4.4. SRM saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları (n=3, Ort.± standart sapma)

Örnek	Cu miktarı (ng/g)	Sr miktarı (ng/g)	Zn miktarı (ng/g)
50 mg	11700 ± 700	2510 ± 40	316000 ± 8000
150 mg	11000 ± 200	2430 ± 60	326000 ± 8000
200 mg	10700 ± 10	2390 ± 90	318000 ± 5000

4.1.4. Cıva, kurşun, kadmiyum ve arsenik tayini

2019 yılında Marmara bölgesi Bursa/Osmangazi ve Kocaeli/Gebze ilçelerinden temin edilen erkek bireylerin saç örneklerinde cıva, kurşun, kadmiyum ve arsenik tayini yapılmıştır. Şekil 3.4. ‘de belirtildiği şekilde açık çözme ile çözünürleştirilen saç örneklerindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları Çizelge 4.5. ve Çizelge 4.6. ‘da verilmiştir. Osmangazi örnekleri için bulunan ortalama değerler Hg (20,6-850 ng/g), Pb (81-1465 ng/g), Cd (3-1502 ng/g), As (51,2-175 ng/g) aralığında, Gebze örneklerindeki ortalama değerler Hg (63-680 ng/g), Pb (184-3260 ng/g), Cd (3-34 ng/g) ve As (63-271 ng/g) aralığında bulunmuştur. Osmangazi örneklerindeki Hg, Cd seviyeleri Gebze örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur. Derişim seviyeleri yüksek olan

örneklerde %RSD değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. EPA tarafından saçtaki element seviyeleri Hg (0,02-5,60 µg/g), Pb (1,50-76,10 µg/g), Cd (0,17-4,63 µg/g), As (0,02-0,92 µg/g) olarak belirlenmiştir. (EPA -600/1-78-037b)

Çizelge 4.5. Osmangazi’deki erkek bireyler saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları (n=30, Ort. ± standart sapma)

Örnek	Hg miktarı (ng/g)			Pb miktarı (ng/g)			Cd miktarı (ng/g)			As miktarı (ng/g)		
A-1	29,2	±	0,3	200	±	2	136	±	1	58,9	±	4,3
A-2	189	±	3	1465	±	11	1502	±	4	111	±	7
A-3	241	±	3	431	±	2	1009	±	3	104	±	7
A-4	194	±	2	266	±	2	70,8	±	0,7	64,7	±	3,7
A-5	37,7	±	0,7	97,1	±	0,8	49,9	±	1,1	92,9	±	2,6
A-6	106	±	1	267	±	2	45,1	±	1,7	95,8	±	1,1
A-7	134	±	1	287	±	3	18	±	0,5	61,1	±	2,3
A-8	120	±	2	240	±	2	15,7	±	0,9	51,2	±	1,5
A-9	63,2	±	0,3	284	±	2	14,4	±	1,5	164	±	3
A-10	43,8	±	0,2	110	±	1	10,97	±	0,4	129	±	4
A-11	58,2	±	0,9	483	±	2	8,29	±	1,7	124	±	8
A-12	286	±	4	993	±	7	20,03	±	1,3	175	±	10
A-13	132	±	1	459	±	5	18,8	±	2,4	143	±	3
A-14	94,4	±	1,3	1262	±	12	36,1	±	1,7	150	±	4
A-15	174	±	3	221	±	2	7,79	±	1,9	89,7	±	1,5
A-16	188	±	3	423	±	4	10,9	±	0,8	96,8	±	1,5
A-17	850	±	15	81,3	±	0,9	4,15	±	0,7	82	±	1
A-18	308	±	4	201	±	2	6,25	±	1,6	101	±	13
A-19	113	±	2	96,5	±	0,9	3,48	±	0,8	72,7	±	1,9
A-20	28,6	±	0,6	140	±	1	4,11	±	0,8	91	±	6
A-21	98,6	±	1,3	240	±	3	17,5	±	0,9	65	±	1
A-22	60,3	±	0,8	1225	±	5	13,9	±	0,9	111	±	4
A-23	20,6	±	0,1	96	±	1	7,26	±	0,7	132	±	3
A-24	94,8	±	1,3	292	±	3	4,15	±	0,8	69,3	±	1,8
A-25	69,6	±	1	284	±	2	3,46	±	1,6	59,6	±	1,5
A-26	106	±	1	149	±	1	4,07	±	0,7	123	±	3
A-27	425	±	6	144	±	2	3,36	±	0,9	57	±	3
A-28	117	±	2	408	±	3	5,73	±	1,1	112	±	2
A-29	63,2	±	1,4	84,3	±	1,3	4,48	±	1,4	58,1	±	3,9
A-30	39,1	±	0,2	92,8	±	1,2	2,99	±	0,6	86,5	±	4,1

Çizelge 4.6. Gebze’deki erkek bireyler saç örneğindeki Hg, Pb, Cd ve As miktarları (n=30, Ort. $\pm$ standart sapma)

Örnek	Hg miktarı (ng/g)	Pb miktarı (ng/g)	Cd miktarı (ng/g)	As miktarı (ng/g)
B-1	142 $\pm$ 9	852 $\pm$ 9	26,5 $\pm$ 2	165 $\pm$ 30
B-2	139 $\pm$ 6	983 $\pm$ 1	15,6 $\pm$ 2	271 $\pm$ 40
B-3	186 $\pm$ 10	703 $\pm$ 2	8,92 $\pm$ 5	190 $\pm$ 20
B-4	74 $\pm$ 2	325 $\pm$ 1	15,6 $\pm$ 1	90 $\pm$ 1
B-5	344 $\pm$ 11	237 $\pm$ 1	6,52 $\pm$ 1	111 $\pm$ 3
B-6	287 $\pm$ 10	537 $\pm$ 1	6,29 $\pm$ 2	118 $\pm$ 10
B-7	289 $\pm$ 10	432 $\pm$ 3	33,8 $\pm$ 2	102 $\pm$ 10
B-8	130 $\pm$ 17	359 $\pm$ 2	10,7 $\pm$ 2	158 $\pm$ 10
B-9	680 $\pm$ 9	424 $\pm$ 3	9,48 $\pm$ 1	72 $\pm$ 1
B-10	175 $\pm$ 10	1080 $\pm$ 4	16,7 $\pm$ 2	189 $\pm$ 10
B-11	228 $\pm$ 9	512 $\pm$ 4	20,9 $\pm$ 3	94 $\pm$ 1
B-12	80 $\pm$ 1	3260 $\pm$ 8	18,4 $\pm$ 3	158 $\pm$ 10
B-13	140 $\pm$ 10	1060 $\pm$ 6	21,8 $\pm$ 3	215 $\pm$ 10
B-14	161 $\pm$ 10	303 $\pm$ 1	19,3 $\pm$ 2	63,1 $\pm$ 10
B-15	63 $\pm$ 2	525 $\pm$ 5	14,4 $\pm$ 1	64,01 $\pm$ 10
B-16	107 $\pm$ 20	872 $\pm$ 0,3	16,7 $\pm$ 4	71,7 $\pm$ 30
B-17	90,3 $\pm$ 9	475 $\pm$ 3	12,2 $\pm$ 3	126 $\pm$ 10
B-18	78,7 $\pm$ 11	724 $\pm$ 4	18,3 $\pm$ 3	152 $\pm$ 12
B-19	147 $\pm$ 6	765 $\pm$ 1	16,3 $\pm$ 2	94,6 $\pm$ 20
B-20	194 $\pm$ 7	304 $\pm$ 1	5,37 $\pm$ 1	68,5 $\pm$ 10
B-21	172 $\pm$ 6	210 $\pm$ 0,4	2,66 $\pm$ 1	157 $\pm$ 10
B-22	190 $\pm$ 7	299 $\pm$ 2	9,02 $\pm$ 2	138 $\pm$ 20
B-23	78,1 $\pm$ 4	400 $\pm$ 1	61,8 $\pm$ 3	98,8 $\pm$ 4
B-24	338 $\pm$ 10	557 $\pm$ 5	15,1 $\pm$ 4	111 $\pm$ 10
B-25	83,9 $\pm$ 5	424 $\pm$ 1	5,15 $\pm$ 2	79,4 $\pm$ 10
B-26	148 $\pm$ 5	428 $\pm$ 1	5,52 $\pm$ 1	117 $\pm$ 10
B-27	253 $\pm$ 6	184 $\pm$ 2	4,75 $\pm$ 2	80,6 $\pm$ 10
B-28	521 $\pm$ 10	365 $\pm$ 2	17,6 $\pm$ 2	110 $\pm$ 20
B-29	232 $\pm$ 7	1430 $\pm$ 8	21,8 $\pm$ 7	157 $\pm$ 7
B-30	143 $\pm$ 4	509 $\pm$ 2	27,7 $\pm$ 4	92,1 $\pm$ 20

4.1.5. Bakır, stronsiyum ve çinko tayini

2019 yılında Marmara bölgesi Bursa/Osmangazi ve Kocaeli/Gebze ilçelerinden temin edilen erkek bireylerin saç örneklerinde bakır, stronsiyum ve çinko analizi yapılmıştır. Şekil 3.4.’te belirtildiği şekilde açık çözme ile çözünürleştirilen saç örneklerindeki Cu, Sr ve Zn miktarları

Çizelge 4.7. ve Çizelge 4.8.’de verilmiştir. Osmangazi örnekleri için bulunan ortalama değerler Cu (7650-25600 ng/g), Sr (315-1790 ng/g), Zn (133-381 µg/g) aralığında, Gebze örneklerindeki ortalama değerler Cu (4510-21020 ng/g), Sr (115-4340 ng/g) ve Zn (110-639 µg/g) aralığında bulunmuştur. Gebze örneklerindeki Sr ve Zn seviyeleri Osmangazi örneklerine göre daha yüksek seviyede bulunmuştur.EPA tarafından saçtaki element seviyeleri Cu (0,13-85,00 µg/g), Zn (5,00-265,00 µg/g) olarak belirlenmiştir. (EPA -600/1-78-037b)

Çizelge 4.7. Osmangazi’deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları (n=30, Ort. ± standart sapma)

Örnek	Cu miktarı (ng/g)			Sr miktarı (ng/g)			Zn miktarı (ng/g)		
A-1	11200	±	100	1290	±	100	133000	±	4000
A-2	8460	±	10	387	±	20	159000	±	4000
A-3	10300	±	30	361	±	20	139900	±	4000
A-4	14050	±	100	1260	±	100	298000	±	5000
A-5	7650	±	20	638	±	30	194000	±	3000
A-6	9870	±	10	384	±	10	217000	±	3000
A-7	14200	±	200	945	±	40	344000	±	4000
A-8	10500	±	100	697	±	10	204000	±	3000
A-9	12500	±	100	634	±	10	242000	±	3000
A-10	8980	±	10	442	±	10	313000	±	4000
A-11	10100	±	2	467	±	30	210000	±	3000
A-12	10200	±	30	511	±	10	266000	±	3000
A-13	7750	±	100	435	±	10	211000	±	3000
A-14	12600	±	100	3140	±	100	248000	±	4000
A-15	25600	±	300	2700	±	100	237000	±	3000
A-16	14300	±	300	1270	±	50	194000	±	2000
A-17	10300	±	400	1200	±	40	240000	±	2000
A-18	9340	±	100	929	±	20	212000	±	2000
A-19	11300	±	200	490	±	20	176000	±	3000
A-20	12100	±	400	571	±	30	213000	±	2000

Çizelge 4.7. Osmangazi’deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları (n=30, Ort. $\pm$ standart sapma)(devam)

Örnek	Cu miktarı (ng/g)			Sr miktarı (ng/g)			Zn miktarı (ng/g)		
A-21	12600	$\pm$	300	694	$\pm$	20	381000	$\pm$	3000
A-22	12900	$\pm$	400	923	$\pm$	100	208000	$\pm$	2000
A-23	15900	$\pm$	600	315	$\pm$	20	211000	$\pm$	2000
A-24	11900	$\pm$	300	1790	$\pm$	50	198000	$\pm$	1000
A-25	10700	$\pm$	300	481	$\pm$	10	267000	$\pm$	2000
A-26	13600	$\pm$	300	226	$\pm$	10	189000	$\pm$	2000
A-27	10600	$\pm$	200	550,4	$\pm$	30	192000	$\pm$	2000
A-28	12100	$\pm$	300	526	$\pm$	10	266000	$\pm$	2000
A-29	11900	$\pm$	100	640	$\pm$	2	225000	$\pm$	2000
A-30	10300	$\pm$	200	495	$\pm$	20	200000	$\pm$	1000

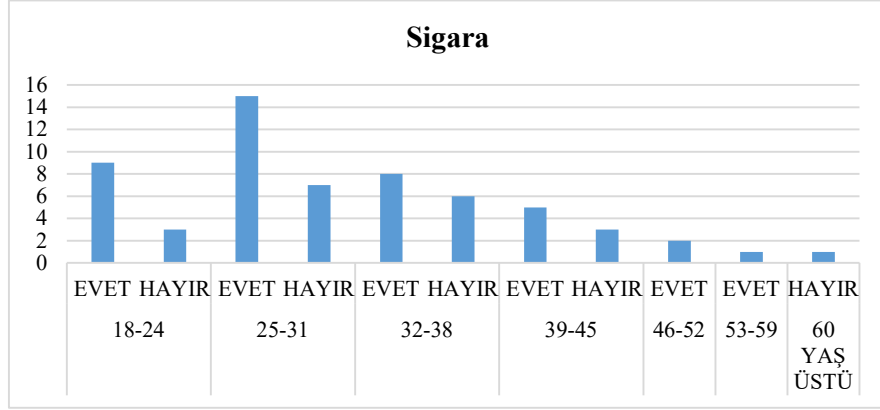
Çizelge 4.8. Gebze’deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları (n=30, Ort. $\pm$ standart sapma)

Örnek	Cu miktarı (ng/g)			Sr miktarı (ng/g)			Zn miktarı (ng/g)		
B-1	8190	$\pm$	300	893	$\pm$	400	173000	$\pm$	4000
B-2	8310	$\pm$	400	2050	$\pm$	400	206000	$\pm$	4000
B-3	7150	$\pm$	400	1740	$\pm$	900	194000	$\pm$	4000
B-4	6270	$\pm$	700	2104	$\pm$	400	214000	$\pm$	4000
B-5	5740	$\pm$	700	467	$\pm$	100	188000	$\pm$	4000
B-6	10200	$\pm$	300	1180	$\pm$	100	199000	$\pm$	4000
B-7	8170	$\pm$	400	664	$\pm$	200	159000	$\pm$	4000
B-8	9297	$\pm$	200	644	$\pm$	100	213000	$\pm$	4000
B-9	8820	$\pm$	300	2760	$\pm$	300	178000	$\pm$	4000
B-10	8150	$\pm$	700	1620	$\pm$	100	236000	$\pm$	4000
B-11	10400	$\pm$	300	1720	$\pm$	500	151000	$\pm$	4000

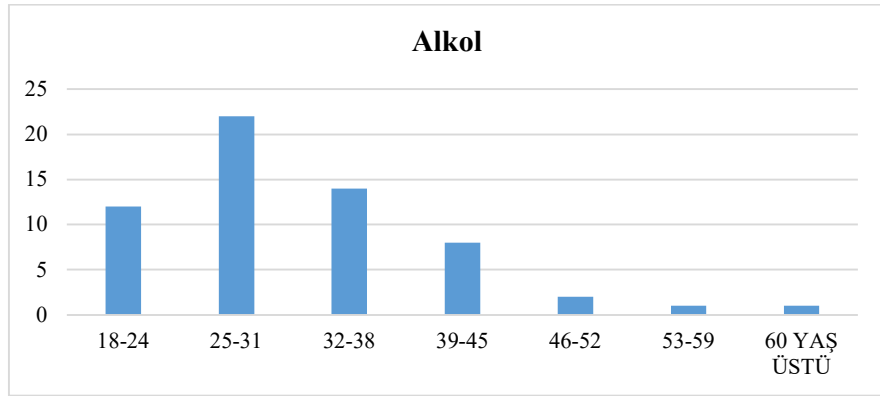
Çizelge 4.8. Gebze’deki erkek bireyler saç örneğindeki Cu, Sr ve Zn miktarları (n=30, Ort. $\pm$ standart sapma)(devam)

Örnek	Cu miktarı (ng/g)			Sr miktarı (ng/g)			Zn miktarı (ng/g)		
B-12	16100	$\pm$	200	538	$\pm$	100	194000	$\pm$	4000
B-13	12200	$\pm$	40	1860	$\pm$	300	210000	$\pm$	4000
B-14	10900	$\pm$	30	1830	$\pm$	200	161000	$\pm$	4000
B-15	15600	$\pm$	1000	2350	$\pm$	2000	621000	$\pm$	6000
B-16	21020	$\pm$	400	1170	$\pm$	200	240200	$\pm$	5000
B-17	18300	$\pm$	300	936	$\pm$	200	198000	$\pm$	4000
B-18	12200	$\pm$	100	540	$\pm$	300	237000	$\pm$	4000
B-19	13100	$\pm$	500	1420	$\pm$	100	157000	$\pm$	4000
B-20	4510	$\pm$	700	414	$\pm$	30	177000	$\pm$	4000
B-21	5350	$\pm$	1000	115	$\pm$	10	169000	$\pm$	4000
B-22	7210	$\pm$	400	358	$\pm$	100	182000	$\pm$	4000
B-23	9310	$\pm$	1000	949	$\pm$	100	188000	$\pm$	4000
B-24	11900	$\pm$	700	752	$\pm$	10	262000	$\pm$	5000
B-25	8210	$\pm$	1000	1020	$\pm$	30	164000	$\pm$	4000
B-26	4880	$\pm$	900	1170	$\pm$	100	152000	$\pm$	4000
B-27	11200	$\pm$	500	796	$\pm$	20	110000	$\pm$	3000
B-28	8560	$\pm$	700	4340	$\pm$	300	639000	$\pm$	9000
B-29	12800	$\pm$	600	822	$\pm$	100	170000	$\pm$	4000
B-30	8950	$\pm$	800	1250	$\pm$	20	173000	$\pm$	4000

Osmangazi ve Gebze örneklerine ait sigara ve alkol ile ilgili bilgilerin yaş dağılımı Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.’ de verilmiştir.

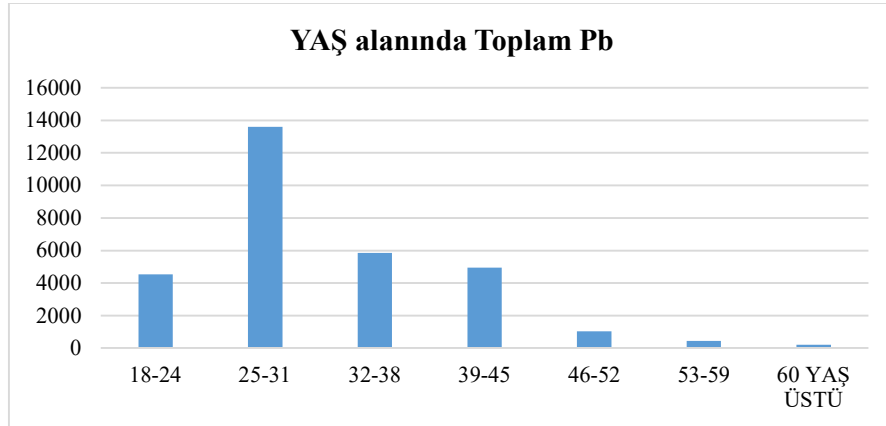


Şekil 3.3. Sigara kullananlarla ilgili bilgilerin yaş dağılımı

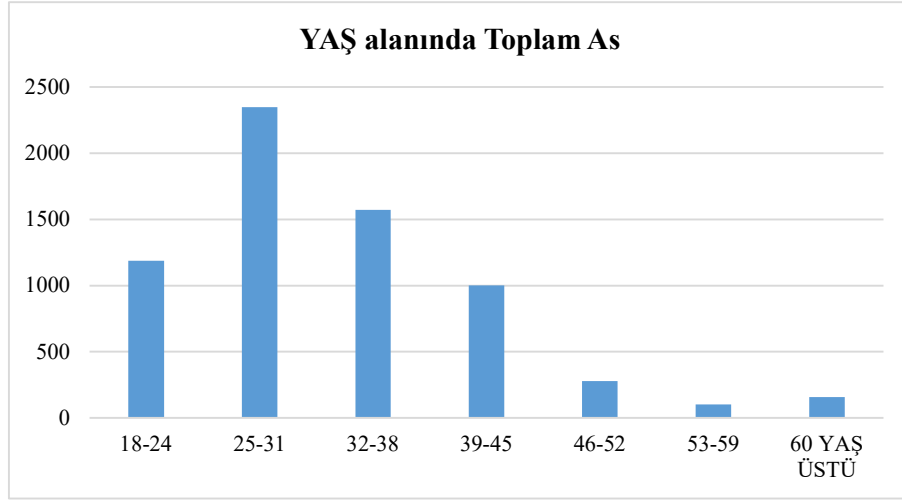


Şekil 3.4. Alkol kullananlarla ilgili bilgilerin yaş dağılımı

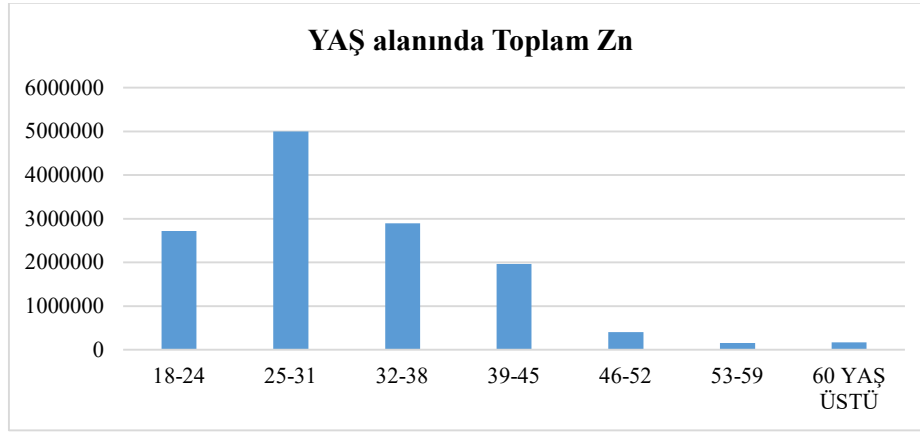
Osmangazi ve Gebze örneklerinin yaşa bağlı toplam Pb, As, Zn değerleri Şekil 3.5., Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.' de verilmiştir.



Şekil 3.5. Yaşa bağlı toplam Pb değeri

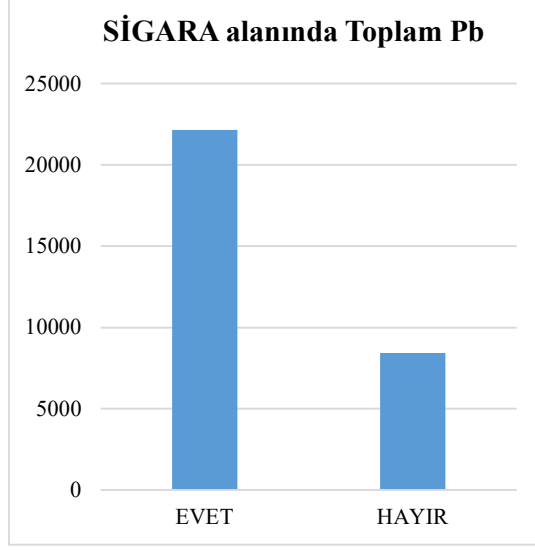


Şekil 3.6. Yaşa bağlı toplam As değeri

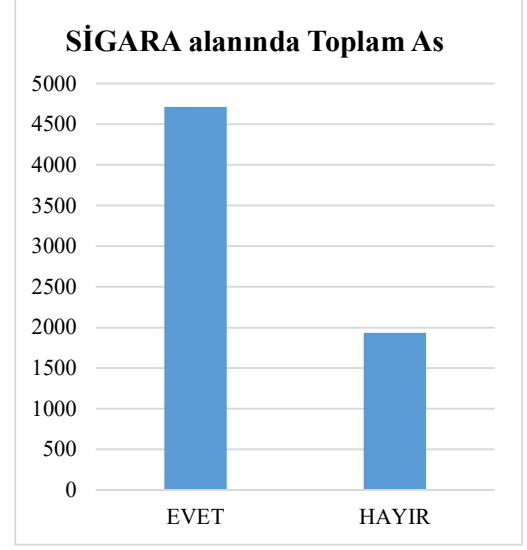


Şekil 3.7. Yaşa bağlı toplam Zn değeri

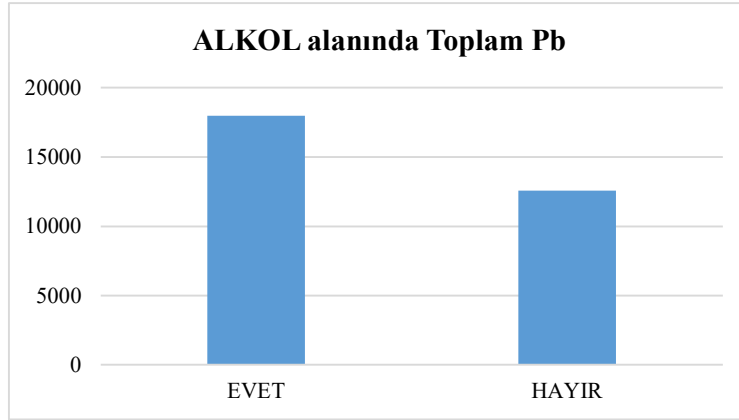
Osmangazi ve Gebze örneklerinin sigara kullanımına bağlı toplam Pb, As değeri Şekil 3.8. ve Şekil 3.9.’ da, alkol kullanımına bağlı toplam Pb değeri Şekil 3.10.’ da verilmiştir.



Şekil 3.8. Sigara kullanımı (evet/hayır) toplam Pb değeri

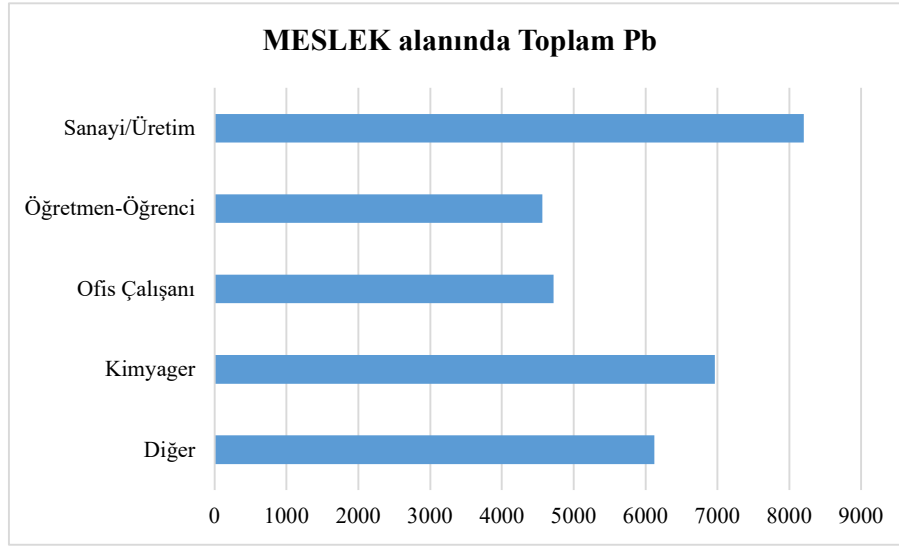


Şekil 3.9. Sigara kullanımı (evet/hayır) toplam As değeri



Şekil 3.10. Alkol kullanımı (evet/hayır) toplam Pb değeri

Osmangazi ve Gebze örneklerini meslek gruplarına göre toplam Pb değeri Şekil 3.11.' de verilmiştir.



Şekil 3.11. Meslek gruplarına göre toplam Pb değeri

4.2. İstatistiksel veri değerlendirmesi

4.2.1. Faktör analizi

Saç örneklerindeki As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu ve Zn konsantrasyonları ile ilgili faktör analizi MINTAB (versiyon 16) yazılımı programı kullanılarak yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9., Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11.'de verilmiştir. Faktör analizi sonucunda faktörlerin analitler üzerindeki etkileri incelendiğinde Osmangazi-Gebze örnekleri için F1 faktörünün Pb, As; F2 faktörünün Sr, Zn; F3, F4 ve F5 faktörlerinin ise sırayla Hg, Cu ve Cd analitlerine etki ettiği görülmüştür. Osmangazi ve Gebze ilçeleri sanayi bakımından yoğunluğun olduğu yerler olması sebebiyle Hg, Cu, Cd için F3, F4 ve F5 faktörleri çevreden gelen bir maruziyetin göstergesi olabileceği düşünülmüştür. F1 faktörü örnek alınmış kişilerin sahip olduğu alışkanlıklar (sigara ve alkol) olarak tahmin edilmiştir. Sr ve Zn için F2 faktörünün jeolojik konumun önemli olmasından kaynaklı bir etki olma ihtimalini ortaya çıkarmıştır. Osmangazi ve Gebze örneklerinin faktör analizinde (F1: Cu, Sr, F2: Pb, Cd, F3: As, F4: Zn, F5: Hg ve F1: Sr, Zn, F2: Pb, Cu, F3: As, F4: Hg, F5: Cd) şeklinde etkiler görülmüştür. Osmangazi ve Gebze örneklerinin kendi arasında yapılan faktör analizi sonucunda her iki grupta da F2 faktörünün Pb için ayırt edici olması bu örneklerin alındığı bölgelerin sanayi bölgesi olmasından dolayı ortamdan kaynaklı kirliliğe maruz kalma ihtimalini göstermiştir. Osmangazi ve Gebze örneklerindeki F2 faktörünün Cu ve Cd açısından örnek alınan bireylerin mesleki maruziyet ve sahip olduğu kişisel alışkanlıklar olabileceği düşünülmüştür. Osmangazi ve Gebze örnekleri için ortak etki olarak görülen F3 faktörünün As için olan etkisinin her iki grupta da yer alan

sigara içen bireylere ait örnekler olmasından dolayı etkinin sigara alışkanlığı olması düşünülmüştür.

Çizelge 4.9. Osmangazi-Gebze örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matris değerleri (n=60)

Değişken	F1	F2	F3	F4	F5	Ortak Etken Varyans
Hg			-0,942			0,918
Pb	0,833					0,840
Cd					0,977	0,968
As	0,868					0,860
Cu				0,946		0,929
Sr		-0,690				0,758
Zn		-0,934				0,891
Varyans	1,4958	1,3760	1,1206	1,1128	1,0580	6,1632
% Varyans	0,214	0,197	0,160	0,159	0,151	0,880

Çizelge 4.10. Osmangazi örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matris değerleri (n=30)

Değişken	F1	F2	F3	F4	F5	Ortak Etken Varyans
Hg					-0,991	0,985
Pb		-0,792				0,896
Cd		-0,873				0,885
As			-0,964			0,944
Cu	0,843					0,774
Sr	0,903					0,848
Zn				-0,980		0,989
Varyans	1,5954	1,4514	1,2002	1,0454	1,0279	6,3204
% Varyans	0,228	0,207	0,171	0,149	0,147	0,903

Çizelge 4.11. Gebze örnekleri için faktör analizi sonuçları, "Varimax Rotation" matriks değerleri (n=30)

Değişken	F-1	F2	F3	F4	F5	Ortak Etken Varyans
Hg				0,938		0,958
Pb		-0,752				0,881
Cd					-0,989	0,994
As			-0,954			0,925
Cu		-0,888				0,891
Sr	0,838					0,855
Zn	0,933					0,890
Varyans	1,6374	1,3953	1,2652	1,0835	1,0135	6,3950
% Varyans	0,234	0,199	0,181	0,155	0,145	0,914

4.2.2. Korelasyon analizi

Saç örneklerindeki As, Hg, Cd, Pb, Sr, Cu ve Zn konsantrasyonları ile ilgili korelasyon analizi uygulanmıştır ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.12., Çizelge 4.13. ve Çizelge 4.14.' de verilmiştir. Korelasyon sonuçları incelendiğinde Osmangazi-Gebze örneklerinde Pb-As ve Sr- Zn, Osmangazi örneklerinde Pb-Cd, Pb-As, Cd-Zn ve Cu-Zn, Gebze örneklerinde ise; Pb-As, Pb-Cu, Hg-Sr ve Sr-Zn elementleri arasında korelasyon çıkmıştır.

Çizelge 4.12. Osmangazi-Gebze örneklerindeki elementler arası korelasyon katsayıları (n=60)

Osmangazi-Gebze							
	Hg	Pb	Cd	As	Cu	Sr	Zn
Hg	1						
Pb	-0,0835	1					
Cd	0,0295	0,2014	1				
As	-0,0817	0,4698	-0,0198	1			
Cu	-0,1901	0,1560	-0,0863	-0,1651	1		
Sr	0,2919	0,0935	-0,1479	0,0356	0,1521	1	
Zn	0,0859	-0,0598	-0,1472	-0,0923	0,1965	0,4472	1

*p değeri 0,35 olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.13. Osmangazi örneklerindeki elementler arası korelasyon katsayıları (n=30)

Osmangazi							
	Hg	Pb	Cd	As	Cu	Sr	Zn
Hg	1						
Pb	-0,0292	1					
Cd	0,0850	0,4930	1				
As	-0,0864	0,4605	0,0689	1			
Cu	-0,0787	-0,1037	-0,2183	-0,0841	1		
Sr	0,0977	0,2321	-0,1691	-0,0407	0,5466	1	
Zn	-0,0002	-0,0786	-0,3753	-0,0089	0,1841	0,0925	1

*p değeri 0,35 olarak değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.14. Gebze örneklerindeki elementler arası korelasyon katsayıları (n=30)

Gebze							
	Hg	Pb	Cd	As	Cu	Sr	Zn
Hg	1						
Pb	-0,2295	1					
Cd	-0,1810	0,1435	1				
As	-0,1872	0,4029	0,0024	1			
Cu	-0,2461	0,4278	0,1486	-0,1147	1		
Sr	0,4249	-0,0913	0,0518	-0,0562	0,0270	1	
Zn	0,1640	-0,0385	0,0144	-0,1056	0,2018	0,6371	1

*p değeri 0,35 olarak değerlendirilmiştir.

Saç örneklerindeki element konsantrasyonları ile örnek alınan bireylerin ikamet ettiği iller arasında ilişki olup olmadığı incelenmiştir. Element konsantrasyonlarına ait istatistiksel verilerin illere göre dağılımı Çizelge 4.15’ te verilmiştir.

Çizelge 4.15. Saç örneklerindeki element derişimlerine ait istatistiksel verilerin illere göre dağılımı

	İl	Örnek Sayısı	Minimum Değer	Maksimum Değer	Aritmetik Ortalama	<i>P-değeri</i>
Hg (ng/g)	Bursa	30	21	850	150	0,51
	Kocaeli	30	63	680	190	
Pb (ng/g)	Bursa	30	81	1465	367	0,05
	Kocaeli	30	184	3263	631	
Cd (ng/g)	Bursa	30	3	1502	102	0,004
	Kocaeli	30	3	62	16	
As (ng/g)	Bursa	30	51	175	98	0,73
	Kocaeli	30	63	271	120	
Cu (ng/g)	Bursa	30	7648	25559	11793	0,11
	Kocaeli	30	4510	21019	9774	
Sr (ng/g)	Bursa	30	226	3137	846	0,27
	Kocaeli	30	115	4336	1241	
Zn (ng/g)	Bursa	30	132571	381341	226261	0,60
	Kocaeli	30	109659	638927	210209	

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada Bursa ilinde ikamet eden 30 kişi ve Kocaeli ilinde ikamet eden 30 bireye ait toplam 60 saç örneği analiz edilmiş ve örneklerdeki elementlerin düzeyleri belirlenmiştir. Saç örneklerini veren gönüllü bireylerin meslek, alışkanlık ve çevre kirliliği etkileri incelenmiştir. Alınan tüm saç örnekleri uygun ön temizleme, yıkama ve çözme işlemlerinden sonra ICP-MS ile analiz edilmiş ve örneklerdeki element miktarları bulunmuştur. Bulunan miktarlar değerlendirildiğinde Hg 21-850 ng/g bulunmuştur. Amerikan Çevre Koruma Ajansı bir yaşına kadar bebek saçında Hg düzeyi için güvenli düzeyi $<1 \mu\text{g/g}$ olarak bildirmiştir (Anonim 2005). Şimdiye kadar yapılan dünya genelinde çalışmalarında bebek saç Hg düzeyi 0,22-2,40 $\mu\text{g/g}$ aralığında tespit edilmiştir. Diez ve arkadaşları tarafından İspanya'nın 4 ayrı bölgesinde yaşayan yeni doğan (n:82) ve okul öncesi çocuklarda (n:136) bir çalışma yapılmıştır. Okul öncesi grupta yer alan kızlarda saç total Hg düzeyini daha yüksek bulunmuştur (1,06 ve 0,78 $\mu\text{g/g}$) ve bu fark istatistiksel olarak anlamlı görülmemiştir (Diez 2009).

Çalışmada Pb 81-3263 ng/g, Cd 3-1502 ng/g, As 51-271 ng/g seviyelerinde bulunmuştur. Dünya genelinde şimdiye kadar yapılmış çalışmalarda saç Pb düzeyi geniş bir aralıkta dağılmaktadır (1,11-48,7 $\mu\text{g/g}$). Türkiye'de Özden ve arkadaşlarının (1998-2000) 1 ay-2 yaş arasındaki çocuklarda yaptıkları çalışmada, ortalama saç Pb seviyesi; 1 aylık 119 bebekte $2,0 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$, 6 aylık 193 bebekte $3,4 \pm 3,0 \mu\text{g/g}$, 12 aylık 185 bebekte $4,3 \pm 3,8 \mu\text{g/g}$, 24 aylık 131 bebekte $5,3 \pm 3,4 \mu\text{g/g}$ saptamışlardır. Bu çalışma sonucunda yaşla beraber saç Pb düzeylerinin arttığı görülmüştür (Özden 2003). Saçta Cd ölçümü çevreden Cd bulaşı riski taşımaktadır (Anonim 2008). Dış ortamdan Cd bulaşının mesleki teması olan kişiler için daha önemli olabileceği düşünülmektedir. Basılı yayınlarda ortalama bebek saç Cd düzeyi 0,22-0,94 $\mu\text{g/g}$ aralığında bildirilmektedir. Cd maruziyetinde en önemli risk faktörü sigara temasıdır. 2012 yılında yapılmış bir çalışmada 1-6 yaş arası 95 çocuğun saç örneklerinde anne ve/veya babası sigara içen çocukların Cd düzeylerini istatistiksel olarak anlamlı düzeyde yüksek bulmuştur. (Serdar 2012).

Keshavarzi tarafından yapılan bir çalışmada, İran'da altın madeninin bulunduğu Muteh bölgesinde yaşayan 83 kişiden alınan saç örneklerindeki arsenik konsantrasyonlarının 0,64 – 5,82 $\mu\text{g/g}$ arasında farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmada, arsenik seviyesinin normal

sınır değerin (1µg/g) çok üzerinde olduğu ve bunun arsenik içeriği yüksek yüzey sularıyla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Bu çalışmada ayrıca kişilerin yaşı ile arsenik konsantrasyonları arasında pozitif korelasyon olduğu tespit edilmiştir (Keshavarzi 2012).

Bakırla ilgili en ciddi maruziyet oral yolla olmaktadır. Bakır, canlılarda dokularında birikebilen ve dokulardaki derişimi kritik değerlere ulaştığında toksik etkiler gösterebilen bir metaldir. Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LD50, (Lethal Dose: Öldürücü Doz) 100 mg/kg'dır (Shorrocks 1984). Bu çalışmada Cu 4510-25600 ng/g düzeyinde bulunmuştur ve kritik değerin altındadır.

Osmangazi ve Gebze örneklerinde Zn miktarı 110-639 µg/g aralığında saptanmıştır. EPA tarafından saçta Zn düzeyi 5-265 µg/g olarak belirlenmiştir (Anonim 2012). Fadime Dinçer (1987) tarafından yapılmış yüksek lisans tez çalışmasında talasemi hastaları (n=24) ve sağlıklı insan (n=20) gruplarının saçlarında Zn tayini yapılmıştır. Talasemi hastalarının sonuçlarının ortalaması 128,23±12,20 µg/g, sağlıklı insan sonuçları 167±2,68 µg/g bulunmuştur.

Çalışmada örneklerde Sr miktarı 115-4340 ng/g bulunmuştur. Saçta Sr seviyeleri saç tedavi ürünlerinden kaynaklı dış kirlenme ile yükselebilirken, bu canlıdaki diğer dokulardaki Sr seviyesini yansıtmayabilir. Prejac ve arkadaşları tarafından 123 erkek ve 183 kadın saçında Sr tayini yapılmıştır. Erkek saçındaki ortalama Sr miktarı 867 ng/g, kadın saçında ise, 3120 ng/g bulunmuştur (Prejac 2017).

Saç örneklerinin izlenmesinin çevre kirliliği ve alışkanlıklarla, iş ortamı ile ilgili çeşitli kirleticiler olan parametrelerin kontrolünde etkin rolü olduğu görülmektedir. Çevre etkisi metal sektöründe çalışanların saç numunelerinde özellikle kurşun düzeyinin yüksek olması yanında kadmiyum ile de korelasyon içerdiği verilerle tespit edilmiştir.

Balık tüketimi yüksek olan kişilerin saç örneklerinde de cıva değerinin yüksek olduğu ve balıklarda biriken cıvanın direkt alınımı ile insanlarda da birikime sebebiyet verdiği ve toksik düzeye erişme yatkınlığını saçtaki düzeyleri ile kontrol edilebileceğini göstermektedir. Alkol ve sigara kullanımında da kurşun düzeylerinin yüksek olduğu özellikle 25-31 yaş grubunda bu kullanımın olmasından dolayı bu gruptaki kurşun düzeyinin daha da yüksek

olduğu ve arsenik ile korelasyon içerdđi verilerle tespit edilmiştir. Meslek gruplarındaki Pb seviyesi Sanayi/üretim grubunda en yüksek bulunmuştur. Kimyager grubu ise, ikinci yüksek Pb seviyesi olan grup olarak belirlenmiştir.

Kişiler arasındaki farklılıklar tüketim ve çevre etmenleri olarak değerlendirilirken, bölgesel farklılıklar açısından Osmangazi ve Gebze veri değerlendirmelerinin çok farklı olmadığı ve kişisel tüketim ve çevre kirliliğinin düzeylerinin sonuçlar üzerinde daha etkin olduğunu düşündürmektedir. Bu veriler ışığında monitorleme ve kişisel alışkanlıkların birlikte izlenmesinin sonuçlar ve değerlendirme açısından önemli olduğu görölmektedir.

KAYNAKLAR

Adriano, D.C.(Ed.). 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Biavailability and Risks of Metals. Springer-Verlag, New York, 264-314 pp.

Akcan, A.B., Dursun, O. 2008. Civa zehirlenmeleri. *Güncel Pediatri Dergisi*, 6:72-5.

Ali, M.M., Murthy, R.C., ve Chandra, S.V. 1986. Developmental and long term neurobehavioral toxicity of low level *in utero* cadmium exposure in rats. *Neurobehav Toxicol Teratol*, 8:463-468.

Aliyev, V. 2011. Plasenta ve anne biyolojik örneklerinde arsenik düzeyinin belirlenmesi ve glutatyon transferaz polimorfizminin arsenik düzeyine etkisi. *Doktora tezi*. AÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Disiplinlerarası Adli Bilimler Anabilim Dalı, Ankara.

Anonim, 1991. BCR-397-Trace elements in human hair. https://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCR-397_report.pdf-(Erişim tarihi:14.02.2020).

Anonim, 1999. Ağır metaller, Stronsiyum. www.food-info.net/tr/metal/strontium.htm-(Erişim tarihi:12.06.2020).

Anonim, 2003. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi bileşenleri. <http://www.mhilmieren.com/ensII1.pdf>-(Erişim tarihi: 12.06.2020).

Anonim, 2005. United State Environmental Protection Agency 2005. EPA, US. <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/methylmercury/document.html>-(Erişim tarihi: 23.08.2009).

Anonim, 2004. İndüktif eşleşmiş plazma yapısı. https://www.researchgate.net/figure/Fassel-type-torch-that-is-typically-used-in-MC-ICP-MS-Approximate-Ar-fl-ow-rates-for-the_fig2_254276358/download-(Erişim tarihi: 12.06.2020).

Anonim, 2008. Agency for Toxic Substances and Disease Registry 2008. ATSDR, US.

Anonim, 2012. Environmental Protection Agency 2012. EPA, US.

Anonim, 2013. ERM-DB001-Trace Elements in Human Material. <https://web.jrc.ec.europa.eu/rmcatalogue/detailsrmcatalogu>-(Erişim tarihi:14.02.2020).

Anonim, 2015. Saç ve yapısı. <https://slideplayer.biz.tr/slide/2294746/>-(Erişim tarihi: 12.06.2020).

Anonim, 2018. Saç örneklerinin toplandığı iller. <https://www.kirtkirtla.com/marmara-bolgesi/>-(Erişim tarihi: 14.02.2020).

Barbosa, F., Tanus-Santos, J.E., Gerlach, R.F., Parsons, P.J. 2005. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs. *Environ Health Perspect.*, 113:1669-74.

Batistaa, B.L., Rodriguesa, J.L., Nunesa, J.A., Tormenb, L., Curtiusb, A.J., Barbosa, F. 2008. Simultaneous determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in nail samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after tetramethylammonium hydroxide solubilization at room temperature: Comparison with ETAAS. *Talanta*, 30: 575-579.

Bettger, W.J., O'dell, B.L.A. 1981. Critical physiological role of zinc in the structure and function of biomembranes. *Life Sciences.*, 28: 14-25.

Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U. 2004. Technische Chemie, Wiley-VCH., Berlin, 210 pp.

Bunker, V.W., Hinks, L.J., Lawson, M.S., Clayton, B.E. 1984. Assessment of zinc and copper status of healthy elderly people using metabolic balance studies and measurement of leukocyte concentrations. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 40: 1096-1102.

Butler, W.J., Houseman, J., Seddon, L., McMullen, E., Tofflemire, K., Mills, C. 2006. Maternal and umbilical cord blood levels of mercury, lead, cadmium, and essential trace elements in Arctic Canada. *Environ Res.*, 100(3): 295-318.

Byrne, S., Amarasiriwardena, D., Bandak, B., Bartkus, L., Kane, J., Yanez, J., Arriaza, B., Cornejo, L., Jones, J. 2009. Were Chinchorros exposed to arsenic? Arsenic determination in Chinchorro mummies' hair by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Microchemical Journal*, 94: 28-35.

Cartmell, L.W., Aufderheide, A.C., Weems, C. 1991. Cocaine Metabolites in Pre-Columbian Mummy Hair. *Journal of the Oklahoma State Medical Association*, 84: 11-12.

Clark, R.B. 1992. Marine pollution, Oxford University Press, New York, 676 pp.

Clarkson TW. The toxicology of mercury and its compounds. 2000. In Mercury Pollution: Integration and Synthesis (Eds. CJ Watrass, JW Huckabee). *Industrial Health*, 38: 153–164.

Clarkson, T.W., Magos, L., Myers, G.J. 2003. The toxicology of mercury current exposures and clinical manifestations. *N Engl J Med.*, 349:1731.

Çelik, A., Abalı, Y., Edgünlü, G., Uzunoğlu, S., Tirtom, V.N. 2009. İnsan Saçında Bulunan (Manisa İlinin Üç Farklı Yerleşim Bölgesinde) Bazı Ağır Metallerin ICP-OES Yöntemi ile Tayini. *Ekoloji*, 19(73):71-75.

Daşdemir, F. 2008. Şimşir bitkisinin hava kirliliğine sebep olan eser element takibinde bioizleyici olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, GÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Dean, J.R. 2005. Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd., Sussex, 249 pp.

Diez, S., Delgado, S., Aguilera, I., Astray, J., Perez-Gomez, B., Torrent, M. 2009. Prenatal and early childhood exposure to mercury and methylmercury in Spain, a high-fish-consumer country. *Arch Environ Contam Toxicol*, 56(3): 615-22.

Erten, J., Arcasoy, A., Cavdar, A.O., Cin, S. 1978. Hair zinc levels in healthy and malnourished children. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 31: 1172–1174.

Fadime Nazlı Dinçer. 1987. Talassemialı ve Karaciğer Sirozlu Hastaların Kan Elemanlarında ve Saçlarında Çinko Tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, HÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Faraji, M., Yamini, Y., Saleh, A., Rezaee, M., Ghambarian, M., Hassani, R. 2010. A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples. *Analytica Chimica Acta.*, 659: 172-177.

Goullé, J.P., Mahieu, L., Castermant, J., Neveu, N., Bonneau, L., Lainé, G., Bouige, D., Lacroix, C. 2005. Metal and metalloid multi-elementary ICP-MS validation in whole blood, plasma, urine and hair: Reference values. *Forensic Science International*, 153: 39-44.

Gupta, S.K., Kaleekal, S., Oeshin, S. 2003. Emergency Toxicology: Management of Common Lead exposure and human health. <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/lead/leadexp.pdf>-(Erişim tarihi: 01.01.2016).

Güler, E. 2012. Civa zehirlenmesi ve mesleki olarak maruz kalma. *Bitirme Tezi*, EÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Toksikoloji Anabilim Dalı, Kayseri.

Hambidge, K.M. 1980. Hair analyses. *Pediatr Clin North Am*, 27: 855-860.

Hu, H., Rabinowitz, M., Smith, D. 1998. Bone lead as a biological marker in epidemiologic studies of chronic toxicity: conceptual paradigms. *Environ Health Perspect.* 106(1): 1-8.

Huel, G., Everson, R.B., Menger, I. 1984. Increased hair cadmium in newborns of women occupationally exposed to heavy metals. *Environ Res.* 35(1): 115-21.

Jarup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull*, 68: 167-82.

Jarup, L. ve Akesson, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1;238(3): 201-8.

Jin, R., Chow, V.T., Tan, P.H., Dheen, S.T., Duan, W., Bay, B.H. 2002. Metallothionein 2a expression is associated with cell proliferation in breast cancer. *Carcinogenesis*, 23: 81-86

Prejac, J., Visnjevi, V., Skalny, A.A., Grabeklis, A.R., Mimica, N., Momcilovic, B. 2017. Hair for a long-term biological indicator tissue for assessing the strontium nutritional status of men and women. *Science Direct*, 42: 11-17.

Kacar, B., İnal, A., 2008. Bitki analizleri. Nobel yayını, Ankara, 892 s.

Karadede H. 1997. Atatürk Baraj Gölü'nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, DÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Diyarbakır.

Karamia H, Mousavia, M.F., Yaminia, Y., Shamsipur, M. 2004. On-line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta.*, 509: 89-94.

Keleşoğlu, T. 2011. Trabzon ve yöresinde üretilen/tüketilen tereyağlarında bazı elementlerin atomik absorpsiyon spektrometri (AAS) ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ile tayinleri. *Yüksek Lisans Tezi*, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.

Keshavarzi, B., Moore, F., Rastmanesh, F., Kermani, M. 2012. Arsenic in the Muteh gold mining district, Isfahan, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 67: 959-970.

Kiaune, L., Singhasemanon, N. 2011. Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. *Rev Environ Contam Toxicol*, 213: 1-26.

Maria Luisa Astolfi, Carmela Protano, Elisabetta Marconi, Daniel Piamonti, Lorenzo Massimi, Marco Brunori, Matteo Vitali, Silvia Canepari. 2019. Simple and rapid method for the determination of mercury in human hair by cold vapour generation atomic fluorescence spectrometry.

O'connell, T.C., Hedges, R.E.M., Simpson, H. 2001. Isotopic Comparison of Hair, Nail and Bone. *Journal of Archaeological Science*, 28: 1247–1255.

Olsen, S., Pessenda, L.C.R., Ružička, J., Hansen, E.H. 1983. Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. *Analyst.*, 108: 905-917.

Omarova, A., Phillips, C.J.C. 2007. A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity in humans. *Environ Research*, 103: 432-440.

Omokhodion, F.O., Crockford, G.W. 1991. Lead in sweat and its relationship to salivary and urinary levels in normal healthy subjects. *Sci Total Environ*, 103: 113-22.

Özbolat, G., Tuli, A. 2016. Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 502-521.

Özden, S.Y. 1993. Adli Tıp El Kitabı. Nobel Tıp Kitabevleri, İstanbul, 436s.

Özden, T.A., İşsever, H., Gökçay, G., Saner, G. 2003. 0-2 Yaş arası çocuklarda saç Pb düzeyleri ve kronik Pba maruz kalma nedenleri. *Dst. Tıp Fak. Mecmuası*, 66: 4-243.

Patrick, L. 2003. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and toxicity. *Altern Med Rev.* 8(2): 112-116.

Poulin, J., Gibb, H. 2008. Mercury: Assessing the Environmental Burden of Disease at National and Local Levels. Geneva, WHO, 60 pp.

Pragst, F., Stieglitz, K., Runge, H., Runow, K.D., Quig, D., Osborne, R., Runge, C., Ariki, J. 2016. High concentrations of lead and barium in hair of the rural population caused by water pollution in the Thar Jath oilfields in South Sudan. *Forensic Science International*, 274(2017): 99-106.

Qayyum, M.A., Shah, M.H. 2014. Comparative Assessment of Selected Metals in the Scalp Hair and Nails of Lung Cancer Patients and Controls. *Biol Trace Elem Res.*, 158(3): 305-22.

Rabinowitz, M., Leviton, A., Needleman, H. 1985. Lead in milk and infant blood: a dose-response model. *Arch Environ Health.* 40(5): 283-6.

Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Llobet, J.M., Corbella, J. 1991. Lead in children's hair, as related to exposure in Tarragona Province, Spain. *Sci Total Environ.* 15;104(3): 167-73.

Schütz, A., Bergdahl, I.A., Ekholm, A., Skerfving, S. 1996. Measurement by ICP-MS of lead in plasma and whole blood of lead workers and controls. *Occup Environ Med.*, 53(11): 736-741.

Serdar, M.A., Akin, B.S., Razi, C., Akin, O., Tokgoz, S., Kenar, L., ve Aykut, O. 2012. The Correlation Between Smoking Status of Family Members and Concentrations of Toxic Trace Elements in the Hair of Children. *Biol Trace Elem Res.*, 148(1): 11-7.

Shorrocks, V.M. 1984. Copper and Human Health. Copper Development Association Press, USA. <https://www.copper.org/consumers/health/>-(Erişim tarihi: 21.06.2020)

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. 1997. Principles of Instrumental Analysis. Bilim Yayıncılık, Singapore, 720 s.

Stern, B., Solioz, D., Krewski, P., Aggett, T.C., Baker, S., Crump, K. 2007. Copper and human health: biochemistry, genetics, and strategies for modeling dose-response relationships. *J Toxicol Environ Health*, 10: 157-222.

Takagi, Y., Matsuda, S., Imai, S., Ohmori, Y., Masuda, T., Vinson, J.A., Mehra, M.C., Puri, B.K., Kaniewski, A. 1988. Survey of trace elements in human nails: an international comparison. *Bull Environ Contam Toxicol.* 41(5):690-5.

Tasatar, B. 1995. Topraklarımız ve Toprak Kirliliği. T.C. Çevre Bakanlığı, Ankara, 72s.

Temurci, H., Güner, A. 2006. Ankara'da tüketime sunulan süt ve beyaz peynirlerde ağır metal kontaminasyonu. *Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg.*, 1(1-2): 20-28.

Tiritoğlu, M., Köprülü, H., Soyal, A., Alpaslan, G. 1992. Preklinik öğrencilerinde amalgam dolgu çalışmaları öncesinde ve sonrasında kandaki (eritrosit ve plazmada) civa düzeylerinin atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*. 9: 81- 90.

Thomas, R. 2004. Practical Guide to ICP-MS. Marcel Dekker Inc., USA, 339 pp.

Ünlü, M.İ., Bilen, M., Gürü, M. 2011. Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 4: 753-760

Valderi, L., Dressler, D.P., Mesko, M.F., Matusch, A., Kumtabtim, U., Wu, B., Becker, J.S. 2010. Biomonitoring of essential and toxic metals in single hair using on-line solution-based calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 82(5): 1770-7.

Vural, H. 1993. Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler. *Ekoloji*, 8: 3-8.

Vural, N. 2005. Toksikoloji. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları*, 73- 381.

Wilhelm, M., Ohnesorge, F.K., Hötzel, D. 1990. Cadmium, copper, lead, and zinc concentrations in human scalp and pubic hair. *Sci Total Environ*. 92: 199-206.

Woźniak, A., Wawrzyniak, A., Jeznach-Steinhagen, A. 2018. Hair as a biomarker to evaluate the intake of iron, magnesium and zinc in children. *J. Elem.*, 24(2): 727-738.

Yıldız, N. 2004. Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller. Yüksek Lisans Ders Notları, Erzurum, 531s.

Yüksel, B. 2008. Saç örneklerinde arsenik düzeyinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, AÜ Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adli Tıp Anabilim Dalı, Ankara.

EKLER

EK 1 Hg Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Hg (200,202)

In	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	81	94	105
Örnek 38	79	99	108
Örnek 56	94	89	106
Örnek 61	91	88	108
Örnek 83	90	88	102

Ortalama **95**

Anova: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
Sütun 1	5	435,6490017	87,12980034	44,775208
Sütun 2	5	460,6941788	92,13883576	23,109982
Sütun 3	5	531,161373	106,2322746	5,3825688

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	Df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	981,0332944	2	490,5166472	20,08455	0,0001481	3,8852938
Gruplar İçinde	293,0710335	12	24,42258613			
Toplam	1274,104328	14				

s_r 4,9419

s_b 15,2659

s_i 16,0459

Ara Kesinlik	%RSD _i	16,86%
Tekrarlanabilirlik	%RSD _r	5,19%

EK 2 Pb Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Pb (206, 208)

Tl	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	1157	1122	1128
Örnek 38	1142	1142	1136
Örnek 56	1149	1048	1132
Örnek 61	1148	1053	1137
Örnek 83	1155	1048	1134
Ortalama	1122		

Anova: Tek Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
Sütun 1	5	5751,896317	1150,379263	34,808842
Sütun 2	5	5412,696103	1082,539221	2073,3809
Sütun 3	5	5667,654698	1133,53094	12,029555

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	12477,1547	2	6238,577348	8,8272624	0,0043908	3,885294
Gruplar İçinde	8480,87713	12	706,7397609			
Toplam	20958,03183	14				
	s_r	26,5846				
	s_b	52,5920				
	s_i	58,9293				

Ara Kesinlik	%RSD _i	5,25%
Tekrarlanabilirlik	%RSD _r	2,37%

EK 3 Cd Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Cd (112,113,114)

In

	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	25	24	23
Örnek 38	24	26	24
Örnek 56	25	22	24
Örnek 61	25	23	23
Örnek 83	25	21	23
Ortalama	24		

Anova: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
Sütun 1	5	124,7488865	24,94977729	0,1401902
Sütun 2	5	115,9790434	23,19580868	4,0759553
Sütun 3	5	117,2915685	23,45831371	0,05392

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	8,94963071	2	4,474815355	3,1438501	0,0798239	3,8852938
Gruplar İçinde	17,08026209	12	1,423355174			
Toplam	26,0298928	14				

s_r 1,1930

s_b 1,2352

s_i 1,7173

<i>Ara Kesinlik</i>	%RSD _i	7,19%
<i>Tekrarlanabilirlik</i>	%RSD _r	5,00%

EK 4 As Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

As (75)

In

	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	214	190	168
Örnek 38	207	197	171
Örnek 56	201	171	169
Örnek 61	202	174	173
Örnek 83	202	167	172
Ortalama	185		

Anova: Tek
Etken Etken

ÖZET

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans
Sütun 1	5	1025,948	205,1896	31,97311
Sütun 2	5	898,6611	179,7322	173,8575
Sütun 3	5	852,8795	170,5759	2,978318

ANOVA

Varyans Kaynağı	SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında	3216,708	2	1608,354	23,10754	7,67E-05	3,885294
Gruplar İçinde	835,2357	12	69,60298			
Toplam	4051,943	14				

s_r 8,3428

s_b 27,7376

s_i 28,9651

Ara Kesinlik	%RSD _i	15,64%
Tekrarlanabilirlik	%RSD _r	4,51%

EK 5 Cu Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Cu (63,65)

Y

	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	12149	11912	11961
Örnek 38	12578	12307	11965
Örnek 56	12125	11135	11987
Örnek 61	12469	11502	12227
Örnek 83	12183	11320	13839
Ortalama	12110		

Anova: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
Sütun 1	5	61503,18139	12300,63628	43169,858
Sütun 2	5	58175,48607	11635,09721	223938,68
Sütun 3	5	61978,52738	12395,70548	663038,8

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	1717508,883	2	858754,4414	2,7697368	0,1025624	3,8852938
Gruplar İçinde	3720589,346	12	310049,1122			
Toplam	5438098,229	14				

s_r 556,8205

s_b 523,7869

s_i 764,4618

<i>Ara Kesinlik</i>	%RSD _i	6,31%
<i>Tekrarlanabilirlik</i>	%RSD _r	4,60%

EK 6 Sr Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Sr (88)

Y

	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	2193	1941	1922
Örnek 38	2291	1977	1909
Örnek 56	2175	1814	1909
Örnek 61	2166	1977	1909
Örnek 83	2137	1814	1909
Ortalama	2003		

Anova: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
Sütun 1	5	10962,25987	2192,451974	3466,4823
Sütun 2	5	9522,615432	1904,523086	7117,0934
Sütun 3	5	9557,705721	1911,541144	33,145349

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	269771,9853	2	134885,9927	38,115156	6,33E-06	3,8852938
Gruplar İçinde	42466,8842	12	3538,907017			
Toplam	312238,8695	14				

s_r 59,4887

s_b 256,2685

s_i 263,0826

<i>Ara Kesinlik</i>	%RSD _i	13,14%
<i>Tekrarlanabilirlik</i>	%RSD _r	2,97%

EK 7 Hg Ara Kesinlik ve Tekrarlanabilirlik Sonuçları

Zn (64,66,67,68)

Y

	Gün 1	Gün 2	Gün 3
Örnek 14	270198	253400	223999
Örnek 38	267044	265835	220812
Örnek 56	259971	216185	225842
Örnek 61	260071	232310	226170
Örnek 83	261193	234051	224894
Ortalama	242798		

Anova: Tek Etken

ÖZET

<i>Gruplar</i>	<i>Say</i>	<i>Toplam</i>	<i>Ortalama</i>	<i>Varyans</i>
Sütun 1	5	1318477,009	263695,4018	21690549
Sütun 2	5	1201781,355	240356,2709	377022762
Sütun 3	5	1121716,273	224343,2546	4619015,7

ANOVA

<i>Varyans Kaynağı</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-değeri</i>	<i>F ölçütü</i>
Gruplar Arasında	3916205353	2	1958102677	14,564436	0,0006169	3,8852938
Gruplar İçinde	1613329306	12	134444108,8			
Toplam	5529534659	14				

s_r 11595,0036

s_b 30196,5111

s_i 32346,1496

<i>Ara Kesinlik</i>	%RSD_i	13,32%
<i>Tekrarlanabilirlik</i>	%RSD_r	4,78%

EK 8 Etik Kurul Kararı

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ TIP FAKÜLTESİ KLİNİK ARAŞTIRMALAR ETİK KURULU KARAR FORMU

ARAŞTIRMANIN AÇIK ADI	LA-ICP-MS ile Saç Örneklerinde Element Tayini
-----------------------	---

ETİK KURUL BİLGİLERİ	ETİK KURULUN ADI	Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Klinik Araştırmalar Etik Kurulu 2011-KAEK-26
	AÇIK ADRESİ	Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dekanlığı Rektörlük Binası Kat.1 Görükle Kampüsü Nilüfer/ Bursa
	TELEFON	0.224. 295 00 20
	FAKS	0.224. 295 00 29
	E-POSTA	uukaek@uludag.edu.tr

BAŞVURU BİLGİLERİ	SORUMLU ARAŞTIRMACI UNVANI/ADI/SOYADI	Prof.Dr.Belgin İzgi
	SORUMLU ARAŞTIRMACININ BULUNDUĞU MERKEZ	Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya AD
	YARDIMCI ARAŞTIRMACININ UNVANI/ADI/SOYADI	Zehra Çakılbağçe
	YARDIMCI ARAŞTIRMACININ BULUNDUĞU MERKEZ	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, İnorganik Kimya Laboratuvarı
	DESTEKLEYİCİ	TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü
	ARAŞTIRMANIN TÜRÜ	Analitik yöntem geliştirme çalışması
	ARAŞTIRMANIN YAPILIŞ AMACI	Yüksek lisans tez çalışması
	ARAŞTIRMANIN BAŞLAMA TARİHİ/ SÜRESİ	01.06.2019 / 1 yıl
	GÖNÜLLÜ/DOSYA SAYISI	60
	ARAŞTIRMAYA KATILAN MERKEZLER	TEK MERKEZ ☒ ÇOK MERKEZLİ ☐ ULUSAL ☒ ULUSLARARASI ☐

DEĞERLENDİRİLEN İLGİLİ BELGELER	Belge Adı	Tarihi	Dili
	GİRİŞİMSSEL OLMAYAN ARAŞTIRMALAR İÇİN BAŞVURU FORMU	29.04.2019	Türkçe
	BİLGİLENDİRİLMİŞ GÖNÜLLÜ OLUR FORMU (Hasta grubu)	29.04.2019	Türkçe

DEĞERLENDİRİLEN DİĞER BELGELER	Belge Adı	Açıklama
	ARAŞTIRMA BÜTÇE FORMU	☒ Tarih: 29.04.2019
	ARAŞTIRICILAR İÇİN TAAHHÜTNAME FORMU	☒ Tarih: 29.04.2019
	PROSPEKTİF ÖZELLİKLI GİRİŞİMSSEL OLMAYAN KLİNİK ARAŞTIRMA TAAHHÜTNAMESİ	☐
	IKU klavuzunun okunduğuna dair taahhütname	☒ Tarih: 29.04.2019
	SONUÇ ÖZET RAPORU	☐
	DİĞER:	☒ Araştırma ilk başvuru ön yazısı (29.04.2019), ilgili kurum izin yazısı, araştırmacı özgeçmişi, araştırmacı tarafından imzalanmış Dünya Tıp Birliği Helsinki Bildirgesi, literatür

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ TIP FAKÜLTESİ KLİNİK ARAŞTIRMALAR ETİK KURULU KARAR FORMU

ARAŞTIRMANIN AÇIK ADI	LA-ICP-MS ile Saç Örneklerinde Element Tayini					
KARAR BİLGİLERİ	Karar No: 2019-8/32 Tarih: 07 Mayıs 2019					
	Yukarıda başvuru bilgileri verilen araştırma başvuru dosyası ve ilgili belgeler araştırmanın gerekçe, amaç, yaklaşım ve yöntemleri dikkate alınarak değerlendirildi.					
	1- Araştırmanın yapılmasının uygun olduğuna,					
	2- Araştırmanın yürütülmesi sırasında Etik kurul kaşesi bulunan "Onam" formlarının kullanılması ve bu formun çalışmaya katılan gönüllülere çalışma hakkında sözlü bilgi verilmesi sonrasında eksiksiz bir şekilde doldurulmasına,					
	3- Araştırmanın başlama tarihinin bildirilmesi ve araştırma tamamlandığında özet bir sonuç raporunun hazırlanarak kurulumuza iletilmesine,					
	4- Araştırma protokolünde ve başvuru formunda yapılacak tüm değişiklikler için Etik Kuruldan izin alınması gerektiğinin sorumlu araştırmacılara iletilmesine oybirliği ile karar verildi.					
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ TIP FAKÜLTESİ KLİNİK ARAŞTIRMALAR ETİK KURULU						
ÇALIŞMA ESASI	İlaç ve Biyolojik Ürünlerin Klinik Araştırmaları Hakkında Yönetmelik, İyi Klinik Uygulamalar Kılavuzu					
BAŞKANIN UNVANI/ADI SOYADI	Prof.Dr.Mustafa HACIMUSTAFAOĞLU					
ÜYELER						
Unvanı/Adı/Soyadı	Uzmanlık Alanı	Kurumu	Cinsiyet	Araştırma ile ilişkisi	Katılım *	İmza
Prof.Dr.Mustafa HACIMUSTAFAOĞLU Başkan	Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları	U.Ü.T.F. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları AD.	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Prof.Dr.Elif BAŞAĞAN MOĞOL Başkan Yardımcısı	Anesteziyoloji	U.Ü.T.F. Anesteziyoloji ve Reanimasyon AD.	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Prof.Dr.Mehmet CANSEV Üye	Farmakoloji	U.Ü.T.F. Tıbbi Farmakoloji AD.	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doç.Dr.Alpaslan TÜRKKAN Üye	Halk Sağlığı	U.Ü.T.F. Halk Sağlığı AD.	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doç.Dr.Pınar VURAL Üye	Psikiyatri	U.Ü.T.F. Çocuk ve Ergen Ruh Sağlığı ve Hastalıkları AD.	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doç.Dr.Hilal ÖZKAN Üye	Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları	U.Ü.T.F. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları AD.	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doç.Dr.Hasan ARI Üye	Kardiyoloji	Bursa Yüksek İhtisas EAH Kardiyoloji Kliniği	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☐ H ☒	Başka bir toplantıda
Doç.Dr.Kağan HUYSAL Üye	Biyokimya	Bursa Yüksek İhtisas EAH Biyokimya	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doktor Öğretim Üyesi Çiğdem Mine YILMAZ Üye	Hukuk	U.Ü.Hukuk Fakültesi	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☐ H ☒	Başka bir toplantıda
Doktor Öğretim Üyesi Engin SAĞDİLEK Üye	Biyofizik	U.Ü.T.F. Biyofizik AD.	E ☒ K ☐	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Doktor Öğretim Üyesi Sezer ERER KAFA Üye	Tıp Tarihi ve Etik	U.Ü.T.F. Tıp Tarihi ve Etik AD.	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	
Selen MİĞAL Üye	Sağlık mesleği mensubu olmayan üye	Serbest Meslek	E ☐ K ☒	E ☐ H ☒	E ☒ H ☐	

* Toplantıda Bulunma

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zehra ÇAKILBAHÇE HALİLOĞLU
Doğum Yeri ve Tarihi : Topallar/BULGARİSTAN-25.07.1987
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Erkek Lisesi (YDA)
Lisans : Kocaeli Üniversitesi
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü

İletişim (e-posta) : zehra.cakilbahce@tubitak.gov.tr

Yayınları :

5. Eser Analiz Kongresi (Haziran-2018/Sivas)

‘LA-ICP-MS ile Saç Örneklerinde Element Tayini ve İzotop Oranı Ölçümleri’ Başlıklı Sözlü Sunum

29. Ulusal Kimya Kongresi (Eylül-2017/Ankara)

ÖLÇÜMLERİ İÇİN MATRİKS REFERANS MALZEMELER.

Hatice ALTUNTAŞ, Elif TURAN, Zehra ÇAKILBAHÇE, Barış KISACIK. Jochen VOGL, Christian PIECHOTTA. Dragan NIKOLIĆ, Luka GAŽEVIĆ. Agnieszka ZON.

Kolemanit Sertifikalı Referans Malzemesi UME CRM 1205 Sertifikalandırma Raporu. 2017.

Dr. Süleyman Z. CAN, ÇAKILBAHÇE. Dr. Alper İŞLEYEN, Doç. Dr. Oktay CANKUR, Dr. F. Gonca COŞKUN, Betül ARI, Murat TUNÇ
<https://rm.ume.tubitak.gov.tr/rapor/6.pdf>

Key Comparison CCQM-K127 “Contaminant and other elements in soil” Final Report. 2017.

Oktay Cankur, Zehra Çakılbağçe, Süleyman Z. Can. VNIIM. Smirnov Vadim. 10. References. [1]
International Standards Organization, ISO Guide 35: Reference.

14th International Symposium on Biological and Environmental Reference Materials 14th International Symposium on Biological and Environmental (October-2015/USA)

Murat Tunç, Süleyman Z. Can, Alper İşleyen, Hatice Altuntaş, Zehra Çakılbağçe, and Ahmet C. Gören. TUBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü.

Kuru İncirde Aflatoxin B1, B2, G1, G2 ve Toplam Aflatoxin. 2014.

Doç. Dr. Nilgün TOKMAN, Nihal ZORLU, Zehra ÇAKILBAHÇE, Dr. Alper İŞLEYEN, Dr. Fatma AKÇADAĞ
<https://rm.ume.tubitak.gov.tr/rapor/8.pdf>

Salçada Metal Tayini Yeterlilik Testi Raporu. 2014.

Fatma AKÇADAĞ, Nilgün TOKMAN, Süleyman CAN ve Zehra ÇAKILBAHÇE

İçme Suyunda Metal Tayini Yeterlilik Testi Raporu. 2014.

Fatma AKÇADAĞ, Nilgün TOKMAN, Süleyman CAN, Murat TUNÇ ve Zehra ÇAKILBAHÇE
<http://www.ume.tubitak.gov.tr/sites/images/14022.pdf>

