



**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**OYUNCAKLARDA KURŞUN
DÜZEYİNİN ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ**

Murat BOZALAN

**DİSİPLİNLERARASI ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI
ADLİ KİMYA VE ADLİ TOKSİKOLOJİ PROGRAMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülin GÜVENDİK**

2011- ANKARA

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OYUNCAKLARDA KURŞUN
DÜZEYİNİN ATOMİK ABSORBSİYON
SPEKTROMETRE İLE TAYİNİ**

Murat BOZALAN

**DİSİPLİNLERARASI ADLİ BİLİMLER ANABİLİM DALI
ADLİ KİMYA VE ADLİ TOKSİKOLOJİ PROGRAMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülin GÜVENDİK**

2011- ANKARA

Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Disiplinlerarası Adli Bilimler Anabilim Dalı
Adli Kimya ve Adli Toksikoloji
çerçevesinde yürütülmüş olan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

29.09.2011

Jüri Başkanı
Prof. Dr. Gülin GÜVENDİK
A.Ü. Eczacılık Fakültesi

G. Güvendi

T. Söylemezoğlu
Üye

Prof. Dr. Tülin SÖYLEMEZOĞLU
A.Ü. Adli Bilimler Enstitüsü

H. Özgüneş
Üye

Prof. Dr. Hilal ÖZGÜNEŞ
H.Ü. Eczacılık Fakültesi

N. Cantürk
Üye

Doç. Dr. Nergis CANTÜRK
A.Ü. Adli Bilimler Enstitüsü

Z. Kayaaltı
Üye

Yrd. Doç. Dr. Zeliha KAYAALTI
A.Ü. Adli Bilimler Enstitüsü

İÇİNDEKİLER

Kabul ve Onay	ii
İçindekiler	iii
Önsöz	v
Simgeler ve Kısaltmalar	vi
Şekiller	vii
Çizelgeler	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kurşun	1
1.1.1. Kurşunun Tarihçesi	1
1.1.2. Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
1.1.3. Kurşunun Kullanım Alanları	4
1.1.4. Kurşunun Kaynağı ve Vücuda Alınma Yolları	6
1.1.5. Kurşunun Vücutta Dağılımı ve Metabolizması	7
1.1.6. Kurşunun Vücuttan Eliminasyonu	8
1.1.7. Kurşunun Toksisitesi	9
1.1.7.1. Hemogloblin Biyosentezinin Bozulması	10
1.1.7.2. Kurşunun Bazı Organlarda Toksik Etkisi	12
1.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi	14
1.2.1. Temel Kavramlar	14
1.2.2. Çalışma Prensibi	15
1.2.3. Işık Kaynakları	16
1.2.4. Atomlaştırıcılar	18
1.2.5. Dedektörler	19
1.2.6. Lambert Kanunu	19
1.2.7. Beer Kanunu	20
1.2.8. Beer - Lambert Kanunu	21
2. GEREÇ VE YÖNTEM	22
2.1. Gereçler	22
2.1.1. Analiz Örnekleri	22
2.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	22

2.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
2.2. Yöntem	23
2.2.1. Oyuncak Örneklerinin Toplanması	23
2.2.2. Analiz Öncesi Ön İşlemler	24
2.2.3. Analiz İşlemleri	24
2.2.3.1 Kurşun Analizi	24
3. BULGULAR	27
3.1. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların İmal Yeri Arasındaki İlişki	27
3.2. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların Rengi Arasındaki İlişki	28
3.3. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların Markaları Arasındaki İlişki	29
4. TARTIŞMA	30
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	33
ÖZET	35
SUMMARY	36
KAYNAKLAR	37
EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ	42

ÖNSÖZ

Bu çalışmada piyasada satılan ucuz Çin malı ve Türk malı oyuncaklarda bulunan kurşun düzeyleri Atomik Absorbsiyon Spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Yüksek lisans eğitimim süresince bana yol gösteren, bu zorlu yolda hedefime ulaşmamda bana yardımcı olan, her türlü ilgisini ve desteğini esirgemeyen sevgili danışman hocam Prof. Dr. Gülin GÜVENDİK'e ve akademik birikimlerini bizimle paylaşan, Ankara Üniversitesi Adli Bilimler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Tülin SÖYLEMEZOĞLU'na,

Zorlu laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, bana güzel bir çalışma ortamı sunan ve bu tezin ortaya çıkmasında katkısı bulunan çok sevgili arkadaşlarım Dr. Biyolog Vugar ALİYEV ve Yrd. Doç. Dr. Görkem MERGEN'e,

Her zaman maddi ve manevi desteklerini üzerimden esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
ALA	Amino Levülinik Asit
ALAD	Amino Levülinik Asit Dehidrataz
ATSDR	Hastalık kaydı ve Toksik Madde Ajansı
BLL	Kan Kurşun Seviyesi
CDC	Hastalık Kontrol Merkezi
Pb	Kurşun
Ppb	Milyarda Bir Ölçütü
Ppm	Milyonda Bir Ölçütü
PVC	Polivinil Klorür
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
I_0	Gelen Işığın Şiddeti
I	Geçen Işığın Şiddeti
a	Absorbsiyon Katsayısı (absorbtivite)
b	Absorbsiyon Yolunun Uzunluğu
c	Absorblama Yapan Atomların Konsantrasyonu
A	Absorbans veya çözeltinin optik yoğunluğu
T	Geçirgenlik

ŞEKİLLER

Şekil 1.1. Hemoglobın biyosentezi	11
Şekil 1.2. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin şematik gösterimi	16
Şekil 1.3. Oyuk Katot Lambası	16
Şekil 2.1. Analizi yapılan bazı oyuncak örnekleri	23
Şekil 2.2. Oyuncaklarda kurşun analizine ait kalibrasyon grafiği	25

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1. Bazı kurşun bileşikleri ve kimyasal yapıları	3
Çizelge 1.2. AAS'de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar	18
Çizelge 2.1. Mikrodalga fırına ait oyuncak yakma programı.	24
Çizelge 2.2. Oyuncaklarda kurşun analizi için alevli atomik absorpsiyon cihazında uygulanan metot	26
Çizelge 3.1. Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeylerine ait genel istatistiksel veriler	27
Çizelge 3.2. Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile imal yerleri arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler	28
Çizelge 3.3. Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile renkleri arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler	28
Çizelge 3.4. Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile markaları arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler	29
Çizelge 4.1. Ülkemizde kurşunla ilgili yapılmış bazı çalışmalar ve sonuçları.	31

1. GİRİŞ

1.1 Kurşun

1.1.1. Kurşunun Tarihçesi

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunması ve kolay işlenebilir bir metal olması nedeniyle asırlardır insanlar tarafından yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Kurşun ilk olarak 4000-5000 yıl önce antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak kullanılmıştır. Romalılar zamanında yılda 10.000 ton kurşun kullanıldığı Salomons ve Forster (1984) tarafından rapor edilmiştir. Romalılar, beyaz kurşunu kozmetik ve boya pigmentlerinde, saf kurşunu yiyecek kaplarında ve su borularında, kalay-kurşun alaşımını ise sofrta takımları ile içecek kaplarında kullanmışlardır (Wittmers ve ark., 2002). Bazı tarihçiler ve bilim adamları, Roma İmparatorluğu döneminde su borularında ve su saklama depolarında kurşun kullanılması sonucu oluşan kurşun zehirlenmeleri neticesinde yönetici sınıfın düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süreleri gibi etkenlerin Roma İmparatorluğu'nun çöküşünün temelini oluşturduğunu iddia etmektedirler (Kaya, 2010; Gilfillan, 1965).

Geçmişte bilinçsizce kullanılan kurşunun çok sayıda ölümlere yol açtığı ve hatta ünlü besteci Beethoven'ın da kurşun zehirlenmesinden öldüğü bildirilmektedir. Eski kimyacılar kurşunun diğer metallerle kolay alaşım yapmasından esinlenerek "metalleri yutan metal" anlamında, kronik kurşun zehirlenmelerine "Saturnizm" adını vermişlerdir (Dökmeci, 2001). Kurşun zehirlenmesi çok eski yıllardan

beri bilinmektedir ve klinik tablosu Hipokrat tarafından tanımlanmıştır (Çaylak, 2010).

Son 150-200 yılda da teknolojinin ve sanayinin hızla gelişmesinin bir sonucu olarak kurşun ve diğer ağır metaller çevrenin kirlenmesinde rol alan toksik maddeler arasında yerini almıştır. Günümüzde kurşunlu bileşiklerin yerini daha az zararlı diğer toksik maddeler aldığından akut zehirlenmelere çok sık rastlanılmamaktadır. Ancak kronik kurşun zehirlenmeleri güncelliğini halen korumaktadır. (Dökmeci, 2001).

1.1.2. Kurşunun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kurşun periyodik cetvelin IV-A grubunda yer alır. Kurşunun atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,21'dir. Kurşun; mavimsi beyaz renkte, erime noktası 327,4 °C, kaynama noktası 1744 °C olan bir elementtir. Kurşun nemli havada donuklaşır, mavi-gri renk alır. Yumuşak, tava gelen, kolayca şekillendirilen, bulunduğu yerden itip çıkarılabilen özelliklere sahiptir.

Kurşun doğada az, fakat yaygın olarak bulunur. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. En yaygın olanı kütle numarası 207 ve 208 olan izotopudur (Greenwood, 1984). Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali olan galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan beyaz kurşun (PbCO₃) ve anglezit'tir (PbSO₄) (ATSDR, 2011). Galen filizi, gümüşle karışık olarak gümüşlü kurşun şeklinde bulunabildiğinden gümüş madenlerinde yan ürün olarak elde edilir. Kurşun, madenin cevherinden ısıtma, redüksiyon, ve kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla yapılan arıtma yöntemleri kullanılarak çıkarılmaktadır (Fischbein ve Hu, 2007).

Kurşun hava ile temas edince üzerinde bazik karbonat meydana gelir ve beyaz kurşun oluşur. Bu bileşik 315 °C'de kurşun oksit ve CO₂'e ayrışır. Kurşun oksitin kaynama noktası düşüktür. 550 °C'da kolayca buharlaşır ve havaya karışır.

Çizelge 1.1. Bazı kurşun bileşikleri ve kimyasal yapıları.

	Kimyasal Adı	Genel Adı	Kimyasal Formülü
Kurşun Bileşikleri	Kurşun Karbonat	Beyaz kurşun Üstübeç – Cerussit	PbCO ₃
	Kurşun Silikat	---	PbSiO ₃
	Kurşun Sülfür	Galen	PbS
	Kurşun Kromat	Corkoid	PbCrO ₄
	Kurşun Sülfat	Anglezit	PbSO ₄
	Kurşun Fosfat	Piromorfit	Pb ₅ (PO ₄)Cl ₃
	Kurşun Molibdat	Wulfemid	Pb(CrMoS)O ₄
Alaşımalar	Kurşun-Antimon Alaşımları	---	---
	Kurşun-Kalay Alaşımları	Lehim	---
Kurşun Alkileri (organik kurşun bileşikleri)	Kurşun Tetra Etil	---	Pb(CH ₃ CH ₂) ₄
	Kurşun Tetra Metil	---	Pb(CH ₃) ₄
	Kurşun Stearat	---	---
Kurşun Oksitleri	Kurşun Oksit	Mürdesenk Litray	PbO
	Kurşun dioksit	---	PbO ₂
	Kurşun trioksit	---	PbO ₃
	Kurşun tetraoksit	Kırmızı kurşun Sülyen – Minyum	Pb ₃ O ₄
	Kurşun seskioksit	PbO ₂ -PbO karışımı	Pb ₂ O ₃

Kurşun'un elde edildiği diğer filizler: $PbCO_3$ -Cerussit (kurşun karbonat); $PbCrO_4$ -Corkoid (kurşun kromat); $Pb_5(PO_4)Cl_3$ -Piomorfit (kurşun fosfat); $(Pb_2Sb_2S_5)$ -jamesonit; $(Pb_4As_2S_7)$ -jordanit; $(Pb_3Sb_2S_6)$ -bulanjerit; $(Pb_{10}Cl_2(AsO_4)_6)$ -mimemit; $(PbMoO_4)$ -Vulfenit (kurşun molibdat); Mutlockite (kurşun klorid) ve Vanadinit (kurşun vanadat)'dır (DPT, 2001).

1.1.3. Kurşunun Kullanım Alanları

Kurşunun ana kullanım alanı akü imalatıdır (DPT, 2001). Kurşun ayrıca kimya sanayinde sülfürik asit üretiminde, mermi ve saçma üretiminde, telefon, telgraf ve elektrik kablolarının kaplanması, boyalarda, kristal cam üretiminde ve renksiz lenslerin imalinde kullanılmaktadır (Kaya, 2010). Dayanıklılığı ve istenilen şekli almasını sağlayan yumuşaklığından dolayı, yakın zamana kadar boru ve musluk yapımında sıkça kullanılmıştır (Noyan, 1994; ATSDR, 2011). Düşük erime noktasından dolayı basınç altında kolay eriyebildiği ve kolay şekil alabilmesinden dolayı radyoizotop ve X-ray çalışmalarında koruyucu bir madde olarak kullanılmaktadır (Alloway, 1990). Kurşun radyasyona ve korozyona karşı dayanıklı bir metaldir (Hofmann, 1970). Boyalarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Kaya, 2010).

Çevredeki en yaygın Pb kaynakları kurşunlu boya ve kurşunlu benzindir (Levin ve ark. 2000). Kurşunlu boyaların evlerde kullanımı 1978'de Amerika'da yasaklanmıştır (Mielke, 1999). Kurşunun benzinde kullanımı, 1920'lerin sonlarında kurşun tetraetil ($Pb(C_2H_5)_4$) in benzine ilave edilmesi ile başlamıştır. Kurşunun motor silindirleri içindeki kalitesiz yakıttan dolayı oluşan piston vurmasını önleyici bileşik olarak kullanımı, ekosistemde kurşun miktarının artmasına sebep olmuştur (Lippmann, 1990). Amerika'da kurşunlu

bileşiklerin benzinlerde kullanımı ise 1986'da yasaklanmıştır. Günümüzde kurşunsuz benzinin kullanımının yaygınlaşması ile ekosistemdeki kurşun emisyonunun önüne geçilmişse de kurşun katkılı maddeler kişisel motorlar ve yarış arabalarında halen kullanılmaktadır (Mielke, 1999; ATSDR, 2011). 2006 yılında Türkiye'de günlük havaya salınan kurşun miktarı 476 tona kadar ulaşmıştır (Nriagu ve Pacyna, 1988).

Vural ve Güvendik tarafından 1982 yılında yapılan bir çalışmada Ankara havasında saptanan kurşun değerlerinin 1973 ve 1975 yıllarına göre anlamlı derecede yüksek olduğu bildirilmiştir (Vural ve Güvendik, 1983).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda da şehir merkezlerinde yaşamış olan insanların doku örneklerindeki kurşun düzeylerinin, kırsal bölgelerde yaşamış olan insanların doku örneklerindeki kurşun düzeylerinden yüksek olduğu görülmektedir (Dip ve ark., 2008; İritaş ve ark., 2007)

Karakaya ve ark. tarafından 1996 yılında yapılan bir başka çalışmada trafikten uzak alanlarda yaşayan çocuklarda dış kurşun seviyelerinin 1.69 ± 0.25 $\mu\text{g/g}$ düzeylerinde olmasına rağmen, trafiğin yoğun olduğu semtlerdeki çocuklarda 4.99 ± 0.46 $\mu\text{g/g}$ olması, kurşunun egzoz gazlarından kaynaklandığını göstermektedir (Karakaya ve ark., 1996)

Bazı ülkelerden ithal edilen oyuncakların da önemli miktarda Pb içerdiği bilinmektedir (American Academy of Pediatrics Committee on Environmental Health., 2005). Ayrıca intravenöz pompa ve bazı plastikten yapılan cerrahi malzemelerde de Pb maruziyeti olmaktadır. (Levin ve Goldberg, 2000). Kurşun stearat plastik sanayinde stabilizatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kurşun içeren boyalar daha ucuz olduğu için plastik eşyaların boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

1.1.4. Kurşunun Kaynağı ve Vücuda Alınma Yolları

Kurşun, doğada yaygın olarak bulunan özellikle de çocukların sağlığını tehdit eden toksik bir elementtir. İnsanlar kurşuna, havadan inhalasyon yolu ile (benzin, sigara vb); su, yiyecek ve içecekler, toz, toprak, boya maddeleri, yiyecek kutularının üzerindeki lehimler, ilaçlar ve kozmetik ürünler gibi kurşun kaynaklarından da sindirim yolu ile maruz kalmaktadır. (Ogola ve ark., 2002; Sönmez ve ark., 2007). Endüstriyel öğütme işlemleri sırasında oluşan tozlar ve kurşun içeren yakıt dumanları havadaki kurşunun önemli kaynaklarıdır. Çok küçük partiküler yapıya sahip olan kurşun bileşikleri burun ve solunum yollarındaki bariyerlere takılmadan alveoler ortama ulaşır (Yapıcı ve ark., 2002; Rooney ve ark., 1994). Kurşunun eser miktarları bile sindirim sisteminden absorbe edilerek kanla dokulara iletilir (Aydın, 1989).

Yiyecek, su, boya, oyuncaklar ve plastik eşyalarda bulunan inorganik kurşun deriden çok az emilir fakat yakıtlarda kullanılan organik kurşun bileşiklerinden tetraetil alkil kurşun deriden çok fazla emilir (Papanikolaou ve ark., 2005). İnorganik kurşun bileşiklerinin deriden emilmediği ileri sürülmesine rağmen boyalara katılan kurşun oksit ve kurşun karbonat bileşiklerinin, işçilere temas yoluyla geçtiği gösterilmiştir (WHO, 1992). Kurşun oksit, kurşun karbonat gibi kurşun bileşiklerini içeren boyaların, kuru ağırlıklarının %50'sinin kurşun olması nedeniyle boyalı oyuncaklar ve boyalı zeminler, çocuklar için, kurşun maruziyet kaynaklarıdır (Cummins ve Jackson, 2001; Mayan ve ark., 2001). Oyuncaklar çocuk gelişiminde önemli rol oynayan öğeler olmakla birlikte çocukların oyuncak kaynaklı birtakım kimyasallara solunum, sindirim ve deri yoluyla maruz kalması da söz konusu olmaktadır (Tüfekçi, 1989). Özellikle plastik oyuncaklar polivinil klorür içermesinden dolayı çocuklar için önemli bir risk kaynağı oluşturmaktadır. Çünkü, PVC yapımında kurşun

bileşikleri gibi toksik metaller stabilize edici olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca plastik oyuncaklara renk verici birtakım metalik boyalar da katılmaktadır (Brouwer, 2005; Kumar ve Pastore, 2007)

Vücuda giren günlük kurşun düzeyinin yaklaşık % 16'sı yiyeceklerden, % 40'ı yemek hazırlarken yüzeylerde bulunan tozun bulaşması ile alınmaktadır (Hızel ve Şanlı, 2006).

Vücuttaki kurşunun % 90'ı solunum yolu ile % 10'u ise gastrointestinal sistem (GİS) yolu ile vücuda alınmaktadır. Solunum yoluyla alınan kurşunun % 30-40'ı kan dolaşımına geçmektedir (Philip ve Gerson, 1994).

Erişkinler her gün yaklaşık 300 µg kurşuna maruz kalmakta ve bunun ancak % 10-15'ini absorbe edebilmektedirler. Gelişme çağındaki çocuklarda ise sindirim yoluyla alınan kurşunun % 50 kadarı absorbe edilmektedir (Markowitz, 2000).

1.1.5. Kurşunun Vücutta Dağılımı ve Metabolizması

Sindirim yolu ile vücuda giren kurşun, midenin asit ortamında ve safra asitlerinin etkisi ile daha toksik bileşiklere dönüşebilmektedir. Midede çözünmeyen büyük çoğunluğu (% 90-95) genellikle feçes yoluyla elimine olmaktadır. Kurşun organizmaya hangi yolla girerse girsin, kanda bulunmakta ve plazma ve alyuvarlara dağılmaktadır. Kana geçen kurşun öncelikle yumuşak dokulara (karaciğer, beyin, böbrekler vb.) ve kemiğe dağılır. Barsak çeperini aşarak karaciğere gelen çözünür özellikteki kurşun bileşikleri, karaciğer normal işlevini yapıyorsa ve kurşun miktarı düşükse detoksifikasyona uğrayarak elimine olmaktadır. Karaciğere ulaşan kurşun miktarı yüksekse (akut ya da kronik zehirlenme) detoksifikasyon olayı tam olarak

yapılamadığından kurşunun bir kısmı kana geçer ve organizmaya dağılarak zararlı etkilere yol açar (Cordle ve Kolbye, 1982; Dökmeci, 2001). Kurşunun insanlarda toksik etkiler göstermesi için kanda veya yumuşak dokularda birikim oluşturması gerekmektedir. Her insanın fizyolojik yapısına, yaşına, beslenmesine bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar kronik kurşun zehirlenmesine yetişkinlerden daha hassastırlar ve düşük kan kurşun konsantrasyonlarında bile zihinsel ve bedensel yönden olumsuz etkilenme göstermektedirler. Çocuklarda, 40-80 µg Pb/100 ml'lik miktarlar toksik belirtilerin görülebileceği, 80 µg Pb/100 ml ise kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeylerdir (Cordle ve Kolbye, 1982; Kısmet ve ark.,2004).

1.1.6. Kurşunun Vücuttan Eliminasyonu

Kurşun; idrar, safra, feçes içeriği ve daha az olarak da tükürük, ter, keratinize olmuş dokulardan elimine olmaktadır. Saç ve tırnaklarda biriken kurşunun bir kısmı da saç ve tırnakların kesilmesi ile vücuttan elimine olmaktadır. Kurşunun eliminasyonu oldukça yavaştır. Kurşunun absorpsiyonu ile eliminasyonu arasında bir denge olmadığı için kurşun vücutta birikim yapabilmektedir Organizmaya kurşun girişi durdurulduktan sonra vücutta biriken kurşunun tamamen elimine olması için en az iki yıllık bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Organik kurşunun vücuttan atılması için önce trietil kurşuna ve sonra inorganik kurşuna dönmesi gerekmektedir. Kurşunun kandaki yarılanma süresi 25 gün ve yumuşak dokulardaki yarı ömrü birkaç aydır (Dökmeci, 2001). Kurşunun kemiklerdeki yarılanma süresi ise 20-30 yıldır. (Jarup, 2003). Kurşunun idrardan atılımı yavaştır (Jarup, 2003). Vücuda giren kurşunun 35 µg/dL'lik kısmı her gün idrarla dışarıya atılır (WHO, 1992).

1.1.7. Kurşunun Toksisitesi

Kurşunun mineral bileşiklerinin toksisitesi genellikle sudaki çözünürlükleriyle ilgilidir. Kolay çözünen kurşun bileşiklerinin toksisitesi genellikle daha yüksek olmaktadır. Buna göre kurşun nitrat, kurşun klorür, kurşun asetat, kurşun oksit, kurşun sülfür ve kurşun fosfat bileşiklerinin toksik etkileri çoktan aza doğru sıralanabilir. Bir defada alındığında akut kurşun zehirlenmesi doğuran dozlar, küçük dozlarda verildiğinde kronik zehirlenmeye neden olabilmektedir (Özçelik ve ark., 2000). Kurşun asetat genellikle ölümle sonuçlanan akut zehirlenmelere neden olmaktadır (Dökmeci, 2001).

Kurşun içeceklerle alındığında besinlerle alındığından daha toksik olabilmektedir. Çocuklar, kadınlar ve böbrek yetmezliği olanlar kurşuna özellikle duyarlıdırlar (Vural, 1993). Annenin aldığı kurşun, bebekte sinir sistemi bozuklukları ve gelişme geriliklerine yol açmaktadır (Mayan ve ark., 2001; Mameli ve ark., 2001).

Kurşunun toksik etkileri daha çok 1-5 yaş arasındaki çocuklarda gözlenmektedir. Özellikle 18-24 aylık çocukların toprak, boya ve kurşunla bulaşmış çeşitli materyalleri ağızlarına götürmeye yatkındırlar. Ayrıca tırnak yeme alışkanlığı olan çocuklarda, tırnak içlerine toplanan, toz ve toprakta doğal olarak bulunan kurşuna maruz kaldıkları için kurşun zehirlenmesi riski taşımaktadırlar (Grandjean, 1992).

Küçük çocuklar, içeriğinde kurşun bulunan boyalı oyuncak ve eşyaları hoşça giden bir tat vermeleri nedeniyle ağızlarına almaya ve yutmaya eğilimlidirler. Büyükler ise, genellikle yıkanmamış elleriyle bir şeyler yerken kurşuna maruz kalmaktadırlar (Yapıcı ve ark., 2002).

Kronik toksisitesi yönünden, günde 1 mg kurşun alınması hızla satürnizm belirtilerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Kronik kurşun zehirlenmesi olmaması için 24 saatte absorbe olan dozun, 0.5 mg'ın altında olması gerekmektedir (Dökmeci, 2001).

Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda da kurşunun kan, sinir sistemi, bağırsak, böbrekler ve mide üzerinde olumsuz etkilere sebep olduğu, üreme organlarında, akciğerlerde rahatsızlıklara sebebiyet verdiği ve kalp yetmezliğine neden olduğu gösterilmiştir (Vural H., 1993; İlhan ve ark., 2003). Ayrıca kurşunun deney hayvanları üzerindeki karsinogenik etkisi de saptanmıştır (Beliles, 1997).

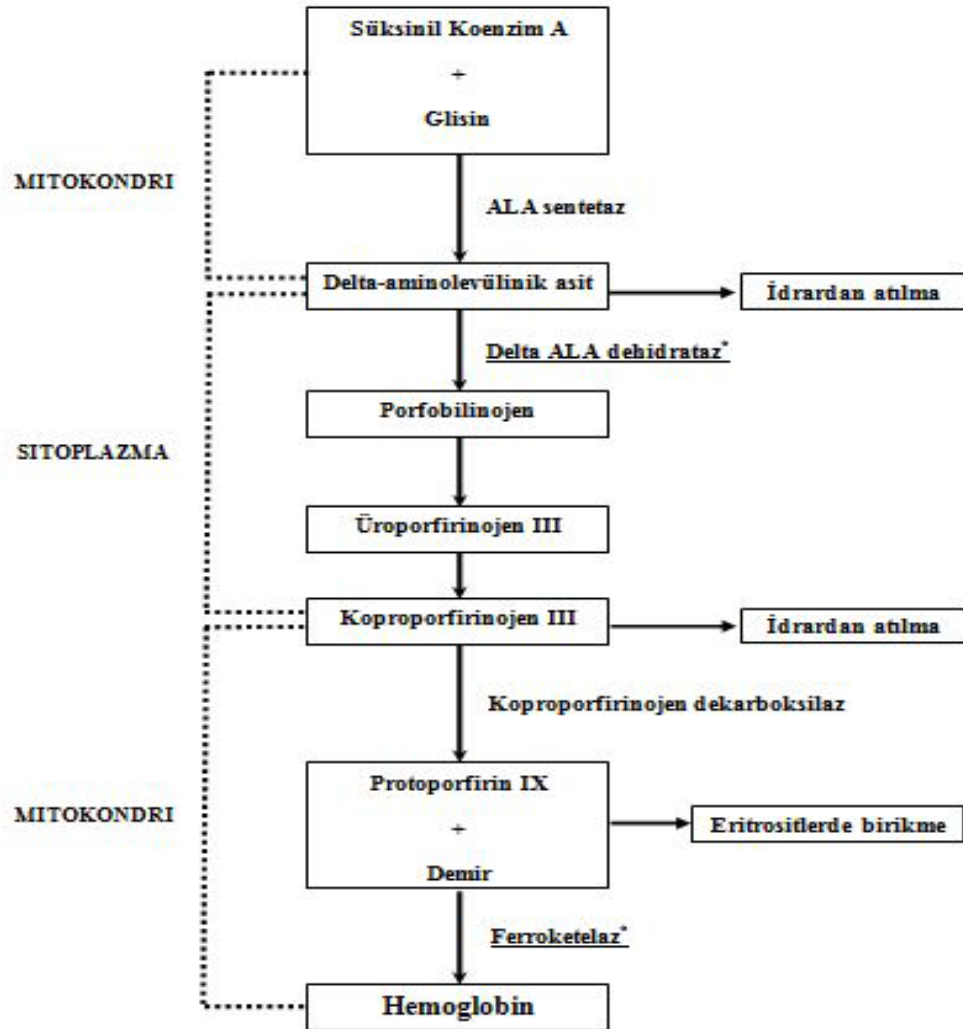
Çocuklarda toplam kurşun miktarının %73'ü kemiklerde bulunur. Yetişkinlerde bu oran %94'tür. Kemikteki kurşun konsantrasyonu yaşla birlikte artar. (Barry, 1975). Kadınlarda kemik dokusundaki kurşun düzeyi erkeklerden daha yüksek bulunmuştur. (Mergen, 2008). Annenin kemiklerinde ve diğer yumuşak dokular ile kan arasında dengede olan kurşun, fetüsde kemik oluşumu başladığı zaman bebeğin kemiklerine de geçmektedir (Franklin ve ark., 1997; Rabinowitz ve ark. 1976).

1.1.7.1. Hemoglobın Biyosentezinin Bozulması

Kurşun önemli bir enzim inhibitörüdür. Hücrelere geçerek selenyum ve sülfür içeren enzimlerin antioksidan etkinlik göstermesini engellemektedir (Göker, 1996). Kurşunun klinik olarak önemi ise kan hücreleri ve sinir hücrelerini kronik olarak etkilemesinden kaynaklanmaktadır (Grandjean, 1992).

Kurşun, hemoglobın ve sitokrom üretiminde ve hem biyosentezinde gerekli olan enzimlerin aktif yerleri için sülfidril (-SH) gruplarıyla yarışır. Bu yarışma sonucu kanda ve idrarda, hem prekürsörlerinin

anormal konsantrasyonları ortaya çıkar. Bu konsantrasyondan kurşun zehirlenmesinin olup olmadığı anlaşılmaktadır. Kurşun aşağıdaki enzimleri inhibe ederek hemoglobin biyosentezinin bozulmasına neden olur. 1) (ALA-D); plazma ve idrarda delta-aminolevulinik asid'in yükselmesine neden olur. 2) Hemsintetaz (ferroketalaz); protoporfirin'in eritrositlerde birikmesine neden olur. 3) Koproporfirinojen III'ün protoporfirinojen IX'e dönüşümünü sağlayan enzim. Bunun sonucu idrarda koproporfirin III düzeyi yükselir (Dökmeci, 2001).



(* işaretli enzimler kurşun tarafından bloke edilir)

Şekil 1.1. Hemoglobin biyosentezi

1.1.7.2 Kurşunun Bazı Organlarda Toksik Etkisi

Kurşun zehirlenmesinin en çok etkilediği hücreler eritrositlerdir (Ercal ve ark., 2001). Kurşunun tüm mekanizması oksidatif hasarla gelişmektedir. Kurşunla uyarılan oksidatif stres başlıca eritrositlerde görülür; hem ve hemoglobin (Hb) sentezinin önlenmesi, eritrosit morfolojisinin ve ömrünün değiştirilmesi ana etkilerdir. Sonuçta, biriken aminolevülinik asit (ALA) ise, reaktif oksijen türlerinin meydana gelmesine yol açar (Çaylak, 2010).

Kurşun, eritrositler ile ekstrasellüler sıvı arasındaki su-elektrolit alışverişini ve Na^+/K^+ -ATPaz dengesini ve eritrositlerin membranının yapısını bozarak eritrositlerin su ve potasyum kaybına neden olur. Eritrositlerin zar bütünlüğü bozular, parçalanma kolaylaşır ve hemoliz sonucu anemi oluşur. Böylece eritrositlerin yaşam süresini kısaltır. Buna ek olarak kurşun, hemoglobine yüksek oranda bağlanarak hemoglobinin görev yapmasını engeller. Kurşun, oluşturduğu bu etkiler sonucu anemiye neden olur. Bu durum kemik iliğinde eritrosit yapımının artmasıyla dengelenmeye çalışılır. Yetersiz beslenmiş ve kurşun zehirlenmesi riski altında olan çocuklarda demir yetersizliği sıklıkla görülür (Dökmeci, 2001).

Annelerin hamilelik döneminde ve emzirme sürecindeki yaşadıkları ortam kurşunun bebekler için bir risk olup olmamasında belirleyicidir. Kurşun anne sütü ile bebeğe de geçebilmektedir (Grandjean, 1992). Kurşun, plasentadan geçerek fetüsü etkiler. Hamile kadınların kanında kurşun düzeylerinin artması, fetüsün zayıflamasına ve prematüre doğumlara neden olmaktadır (Dökmeci, 2001). Placenta ise, kurşun için bir bariyer olmadığından fetüs, anne kanındaki kurşunun % 90'ını plasental yolla alır (Mayan ve ark., 2001; Mameli ve ark., 2001).

Kurşunun insanlar üzerinde nörolojik ve fizyolojik olarak etkisi olmaktadır. Kurşun, özellikle merkezi sinir sisteminde beyin, karaciğer, böbrek ve üreme sisteminde birçok sağlık problemlerine neden olmaktadır (Srivastava ve Gupta, 1996). Çocuklarda 10 µg/dL gibi düşük düzeylerin bile işitme, büyüme ve beyin fonksiyonlarında gerilemeye yol açtığı gösterilmiştir (Anonymous, 2005; Weidenhamer, 2009)

Amerikan Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezi (CDC), toksik kan kurşun düzeyi sınırını 1975 yılında 40 µg/dl'den 30 µg/dl'ye, 1985 yılında 25 µg/dl'ye ve 1991'de 10 µg/dl'ye indirmiştir (Hayes ve ark., 1994; Baron ve Boyle, 1994). Ancak Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) önerdiği normal kan kurşun düzeyi "0" dır (Koller ve ark., 2004; Canfield ve ark., 2003). WHO tarafından Pb için belirlenen üst sınır 25 µg/dL'dir. Şehirde yaşayan insanlarda ortalama kan kurşun düzeyi 10-15 µg/dL olarak tespit edilmiştir (Özçelik ve ark., 2000).

1.2. Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS)

1.2.1. Temel Kavramlar

1955 yılından sonra uzay çalışmalarında kullanılmak üzere geliştirilmiş olan atomik absorpsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuştur. Absorblanan elektromagnetik ışınlar genellikle ultraviyole ve görünür alan ışınlarıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisiyle görünür, ultraviyole ve infrared alan spektroskopileri arasında temelde bir fark yoktur. Fark sadece; numune alımında, spektrumların görünüşünde ve kullanılan cihazlardadır.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analizini yapabilmek için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik akımıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir.

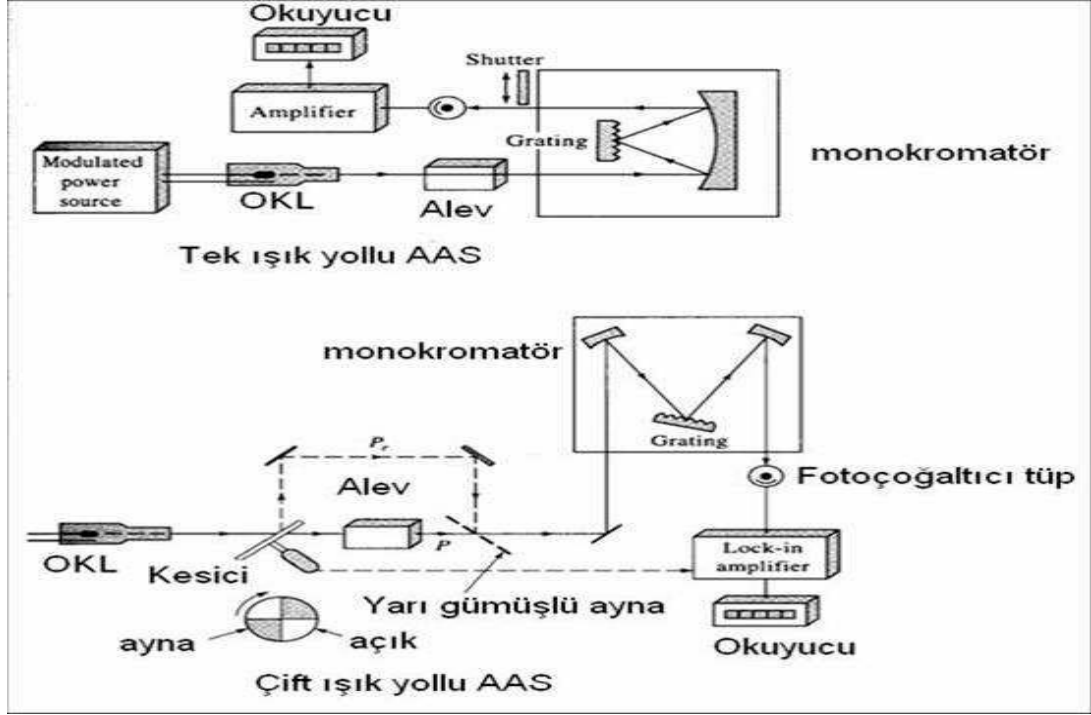
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, organik veya inorganik matrisli çeşitli örneklerde eser elementlerin tayini için kullanılır. Bu amaç için kullanılan teknikler, Atomik Emisyon Spektroskopisi, Atomik Floresans Spektroskopisi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi olmak üzere üç gruba ayrılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorblayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı,

temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Dengede bulunan bir sistemde, uyarılmış düzeydeki atom sayısının temel düzeydeki atom sayısına oranı Boltzman eşitliği ile verilir. 3000 °K'den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir (Skoog ve ark., 2006).

1.2.2. Çalışma Prensipleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin büyük bir kısmı ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numune çözeltisi önce buharlaştırılır, daha sonra gaz halindeki moleküller ısının etkisiyle atomlarına ayrışır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınlar absorblanır. Sıvı haldeki numune yükseltgen bir gaz karışımı ile alevin içine püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar elementin (metal/yarı metal) analizi yapılabilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden ametallerin bu metotla analizleri yapılamaz. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir. Işığın absorblayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlı olarak değişir.

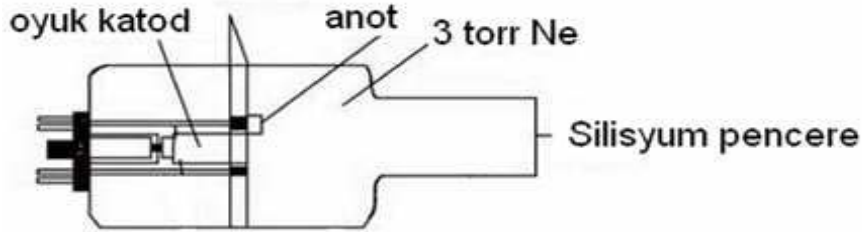
İlke olarak diğer absorpsiyon spektrometrelerine benzeyen atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorblayacağı ışınmayı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür (Skoog ve ark., 2006).



Şekil 1.2. Alevli Atomik Absorbsiyon spektroskopisinin şematik gösterimi

1.2.3. Işık Kaynakları

Oyuk Katot Lambaları olarak bilinen ışık kaynakları düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise, tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 1.3. Oyuk Katot Lambası

Anot ile katot arasına 100-400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içindeki asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımaya yaparlar. Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan analizlerin en önemli dezavantajı her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanımı gerektirmesidir. Ancak son yıllarda çok elementli oyuk katot lambaları da geliştirilmektedir. Bu lambalarda katot, incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılır. Oyuk katot lambasına uygulanan gerilim dolayısıyla yüksek akım daha şiddetli ışımaya yol açar. Bu avantaja karşın lambadan oluşan hatların Doppler genişlemesi artar.

AAS'de kullanılan diğer bir ışık kaynağı ise elektrotsuz boşalım lambalarıdır. Bu lamba ise uçucu ve absorpsiyonu 200 nm'den küçük olan elementler için kullanılmaktadır. Bu lambalarda 1-2 cm boyunda ve 5-10 mm çapındaki bir kuartz tüpe düşük basınçta argon gazı ile analiz elementinin 1-2 mg'ı konmuştur; kuartz tüpün dış çeperleri ile temastaki elektrotlar arasına 200 watt'lık bir güç uygulama ile uyarma sağlanır.

Sürekli ışık kaynakları çok iyi bir kararlılık gösterdikleri ve geniş dalga boylarında ışımaya yaptıklarından, analizi yapılacak her element için ayrı bir oyuk katot lambası kullanma zorunluluğunu ortadan kaldırırlar. Ancak sürekli ışık kaynağının yaydığı geniş dalgaboyu aralığındaki ışımaların atomlar tarafından absorblanan miktarı ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle sürekli ışık kaynaklarının atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde kullanılmaları uygun değildir. (Varian, 1997)

1.2.4. Atomlaştırıcılar

AAS de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilir.

Çizelge 1.2. AAS'de kullanılan yanıcı ve yakıcı gazlar.

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Sıcaklık °C
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Nitrozoksit (N ₂ O)	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Diğer bir atomlaştırıcı olan elektrotermal atomlaştırıcı grafit fırındır. Fırın elektriksel dirençle 3000 °C' ye kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

Alev veya ark sıcaklığında (1800°C ve üstü sıcaklıkta) numune kurur. Kurumuş numune içindeki tuzlar gaz molekülleri haline dönüşürler. Gaz halindeki tuz molekülleri ayrışarak serbest element atomları oluşur. Alev içindeki serbest element atomlarından bir kısmı uyarılma sıcaklığına kadar ısınır.

Gaz halinde ve gaz halinde uyarılmış olan atomlarla alevde bulunan başka atomlar veya radikaller arasında çeşitli reaksiyonlar olur ve yeni gaz halinde moleküller ortaya çıkar.

1.2.5. Dedektörler

Atomik absorpsiyon cihazlarında, ultraviyole ve görünür alan spektrofotometrelerinde olduğu gibi fotomultiplier detektörler kullanılır. Tayini yapılan atomun, lambadan gelen ışınlarını, aynı atomun alev ortamından oluşan ışınlarından ayırt etmek için, lambadan gelen ışın demeti önüne, demetin yolunu belirli aralıklarla kesen bir ışın demeti kesici konur. Böylece lambadan gelen ışın demeti alternatif akım haline dönüştürülür ve alevden gelen ışınların oluşturduğu akımdan ayrılır.

1.2.6. Lambert Kanunu

Lambert Kanunu, renkli sıvının belli bir derinliği veya kalınlığı nedeni ile geçen ışığın absorpsiyonu arasındaki ilişkiyi ifade eden bir durumdur. Işık geçtiği ortamın kalınlığına göre (ışık yolunun uzunluğu) üstel olarak azalır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$T = I/I_0 = 10^{-kL}$$

veya

$$A = \log I_0/I = kL$$

şeklinde ifade edilebilmektedir.

Burada;

T= Geçirgenlik

I_0 = Çözeltiye giren ışığın şiddeti

I= Çözeltiden çıkan ışığın şiddeti

L= Absorblayıcı ortamını uzunluğu, cm

k= Ortama özel sabit bir değer, $1/\text{mol}\cdot\text{cm}$

A= Absorbans veya çözeltinin optik yoğunluğu

Denklemden de anlaşılacağı üzere T (geçirgenlik / transmittans) değeri ışığın geçtiği yolun artması ile birlikte ters orantılı olarak değişim göstermekte ve azalmaktadır.

$T \approx 1/A$ olur.

1.2.7. Beer Kanunu

Beer Kanunu, çözeltinin konsantrasyonu ile absorbe edilen ışığın ilişkisini ortaya koyan bir yaklaşıma ifade eder. Işık geçirgenliği ortamın konsantrasyonunun artması ile üstel olarak azalım gösterir ve aşağıda verildiği gibi ifade edilir;

$$T = I/I_0 = 10^{-kC} \quad \text{veya} \quad A = \log I_0/I = kC$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada;

k= Çözeltiye özgü bir sabit

C= Çözeltinin konsantrasyonu, mg/l

1.2.8. Beer - Lambert Kanunu

Lambert kanunlarının birleştirilmesi ile oluşturulmuş bir yaklaşım olup, aşağıda verildiği gibi ifade edilebilmektedir.

$$T = I/I_0 = 10^{-kCL}$$

veya

$$A = \log I_0/I = kCL$$

şeklinde ifade edilir.

Eğer iki farklı çözeltiliye giren ışık aynı yoğunlukta ise çözelti kalınlık değeri ve absorptansı ile ilgili değişim aşağıdaki denklemler vasıtası ile hesaplanabilir.

$$C_1 \cdot L_1 = C_2 \cdot L_2$$

veya

$$C_1 \cdot A_2 = C_2 \cdot A_1 \text{ şeklinde ifade edilebilir.}$$

Beer - Lambert prensibine uyan çözeltiler için aynı hücre (eşit çözelti kalınlığı) kullanıldığında, absorptans (A) ve konsantrasyon (C) arasında *lineer (doğrusal)* bir ilişki vardır

2. GEREÇ VE YÖNTEM

2.1. Gereçler

2.1.1. Analiz Örnekleri

Bu çalışmada marketlerde satılan plastik oyuncaklar kullanıldı. Yerli oyuncakların yanı sıra özellikle ucuz olan ve Çin'den ithal edilen oyuncaklar alındı. Oyuncaklarda kurşun genellikle boyalarda kullanılmakta özellikle de siyah renkli oyuncaklarda daha fazla kullanıldığı için örnekler sınıflandırılırken renkli ve siyah renkli olarak gruplandırıldı.

2.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

AAS	Varian AA240FS Fast Sequential
Pb Oyuk Katot Lambası	Varian Spectra AA Lamp
Mikrodalga Fırın	Cem Mars Xpress
Homojenizatör	Janke&Hunkel Ultra-Turrax T25
Hava Kompresörü	Atlas ZJ 2050
Hassas Terazı	Mettler Toledo 4 digit
Su Pürifikasyon Sistemi	Human UP 900 Scholar-UV
Santrifuj	Heraeus Sepatech Labofyge 200
Etüv	Memmert
Otomatik Pipetler	Ependorf
Polipropilen, Kapaklı Tüpler (50 ml' lik)	
Asetilen Tüpü	
Cam Malzemeler	

2.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Pb Standart Çözeltisi	AA Standart Etanol pour SCP SCIENCE
Hidroklorik asit	Merck
Hidrojen peroksit	Merck
Triton X	Scharlau
Nitrik asit	Merck

2.2. Yöntem

2.2.1. Oyuncak Örneklerinin Toplanması

Oyuncak örnekleri 2009 yılında kasım ve aralık aylarında marketlerde ve ucuz oyuncak satan mağazaların oyuncak reyonlarından farklı renklerde ve boyutlarda seçildi. Oyuncaklar makas ile küçük parçalar haline getirilerek polipropilen tüplere konuldu ve numaralandırıldı.



Şekil 2.1. Analizi yapılan bazı oyuncak örnekleri.

2.2.2. Analiz Öncesi İşlemler

Polipropilen tüpler içinde bulunan oyuncak kırpıntıları daha sonra homojenizatör ile daha küçük parçalara ayrıldı ve yakma işleminin uygulanması amacıyla sıra numarasına göre mikrodalga fırına ait olan yüksek sıcaklıklara dayanıklı teflon tüplere konuldu. Örneklerin üzerine % 65'lik 5 ml nitrik asit ve % 30'luk 2 ml hidrojen peroksit eklendi. Mikrodalga fırında analiz için uygun program oluşturuldu ve mikrodalga fırında asitle yakma işlemi yapıldı.

Mikrodalga yakma programına ait bilgiler Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Yakılan oyuncak örneklerinin 50 ml'lik döner kapaklı polipropilen tüplere aktarılıp, toplam hacim deiyonize su ile 50 ml'ye tamamlandı. Örnekler analiz anına dek kapaklı polipropilen tüplerin içinde, +4 °C' de saklandı.

Çizelge 2.1. Mikrodalga fırına ait oyuncak yakma programı.

Max. Güç (Watt)	Güç %	Zaman (dak.)	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	Bekleme (dak.)
1600	100	10.00	-	200	5.00

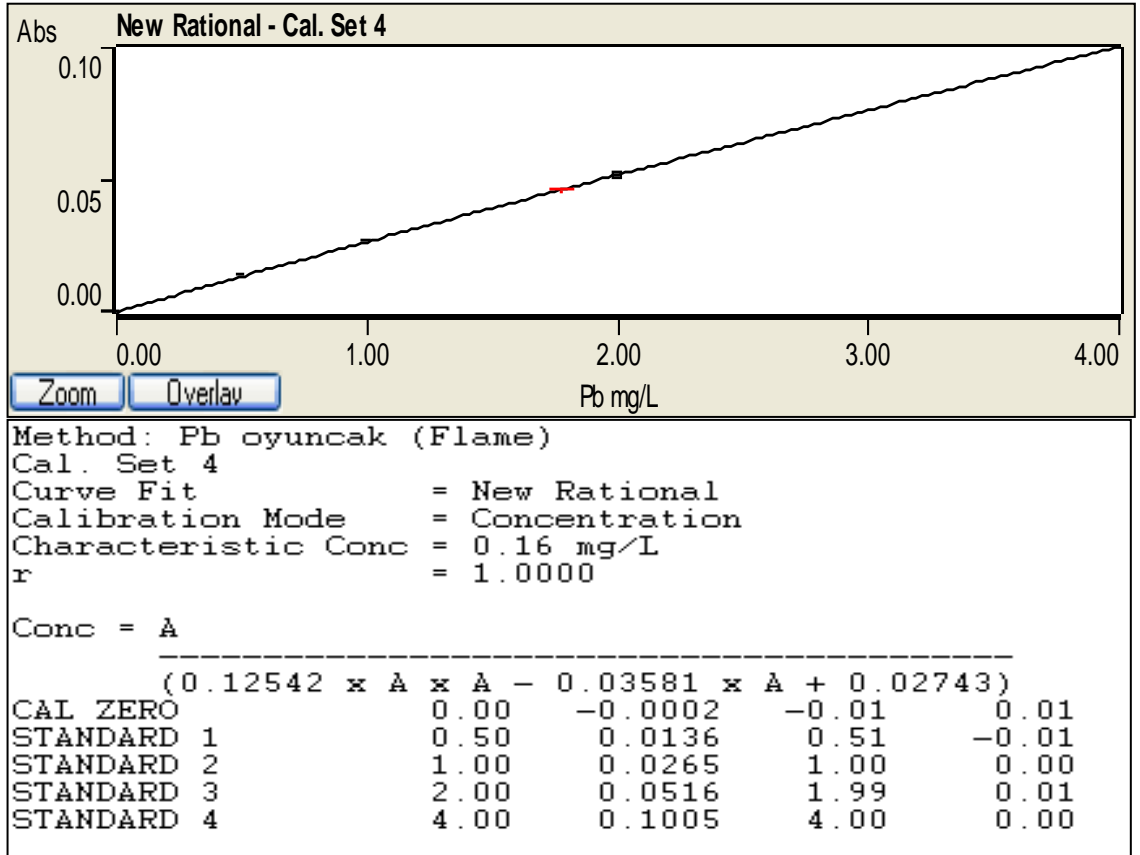
2.2.3. Analiz İşlemleri

2.2.3.1. Kurşun Analizi

Kurşun metalinin miktarsal analizi Varian AA240FS Fast Sequential Atomik Absorbsiyon Spektrometre (FAAS) cihazı ile yapılmıştır. Analizde hava yakıcı gaz olarak kullanılmıştır. Daha önceden

deiyonize su ile hacimce 50 ml'ye tamamlanan örneklere ayrıca ek bir seyreltme işlemi yapılmamıştır.

1000 ppm'lik kurşun stok solüsyonundan kalibrasyon eğrisini oluşturmak üzere 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm ve 4 ppm konsantrasyonlarında standart çözeltiler hazırlandı. Standartların düzgün okunması amacıyla da hazırlanmaları sırasında 5 µl % 65 saflıkta HNO₃ eklendi. Her kalibrasyon standardı ve numuneler için 3'er kez ölçüm yapıldı. Kurşun analizi için dalga boyu 217,0 nm olarak ayarlandı. Ölçüm kalibrasyon eğrisi için konsantrasyon, oyuncak örneklerinden ise integrasyon ile yapıldı. Kalibrasyon 25 örnekte bir tekrarlanarak yapıldı. Analiz için Hava/Asetilen alev tipi kullanıldı ve hava akışı 13,5 L/dak, asetilen akışı 2 L/dak olarak ayarlandı. Kurşun analizi kalibrasyon ayrıntıları Şekil 2.1'de, analiz metodu ve cihaza ait ayrıntılar ise Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.



Şekil 2.2. Oyuncaklarda kurşun analizine ait kalibrasyon grafiği.

Çizelge 2.2. Oyuncaklarda kurşun analizi için alevli atomik absorpsiyon cihazında uygulanan metot.

Element - matriks	: Pb – Oyuncak
Enstrüman	: Flame
Konsantrasyon birimi	: mg/L
Enstrüman modu	: Absorbans
Örnekleme	: Manuel
Kalibrasyon modu	: Konsantrasyon
Ölçüm modu	: İntegrasyon
Standart tekrarı	: 3
Örnek tekrarı	: 3
Eğri çizimi	: 9 noktalı
Konsantrasyon ondalık aralığı	: 2 basamak
Dalga boyu	: 217,0 nm
Slit genişliği	: 1 nm
Gain	: % 58
Akım	: 10 mA
Background	: BC off
Standart 1	: 0,5 mg/L
Standart 2	: 1,0 mg/L
Standart 3	: 2 mg/L
Standart 4	: 4 mg/L
Eğri düzeltmesi standardı	: Standart 2
Eğri düzeltmesi alt limit	: % 75
Eğri düzeltmesi üst limit	: % 125
Kalibrasyon tekrarı	: 25 örnekte bir
Kalibrasyon algoritması	: New Rational
Ölçüm zamanı	: 4 saniye
Okuma öncesi bekleme	: 3 saniye
Alev tipi	: Hava/Asetilen
Hava akışı	: 13,5 L/dak
Asetilen akışı	: 2 L/dak

3. BULGULAR

Bu çalışmada Ankara'nın farklı bölgelerinden temin edilen 50 adet oyuncak örneğinin (n=50) kurşun miktarları belirlenmiştir. Kurşun düzeyleri belirlenirken örneklerin kuru ağırlıkları esas alınmıştır. Oyuncaklar imal yerlerine, renklerine ve markalarına göre sınıflandırılıp istatistiksel değerleri hesaplanmıştır. Çalışılan örneklerdeki kurşun değerlerinin minimum, maksimum ve ortalama değerleri ile standart sapmaları hesaplanarak Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir. Çizelgede kurşun düzeyleri ppm cinsinden verilmiştir.

Çizelge 3.1 Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeylerine ait genel istatistiksel veriler.

Metal	n	Ortalama±S.Sapma	Ortanca	Min.	Maks.
Pb (ppm)	50	68,66±79,72	50,01	0,10	384,40

3.1. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların İmal Yeri Arasındaki İlişki

Oyuncaklara ait Pb düzeylerinin imal yerlerine göre istatistiksel analizi yapılırken örnekler imal yerlerine göre Türkiye ve Çin olmak üzere iki grupta toplandı ve istatistiksel hesaplamalar Mann Whitney U testi ile yapıldı.

Çizelge 3.2 Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile imal yeri arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler.

İmal Yeri Pb (ppm)	n	Ortalama ± S.Sapma	Min.	Maks.	P Değeri
Türkiye	19	41,44 ± 46,33	0,10	157,80	0,011*
Çin	31	85,35 ± 91,30	27,02	384,40	

3.2. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların Rengi Arasındaki İlişki

Oyuncaklara ait Pb düzeylerinin oyuncakların renklerine göre istatistiksel analizi yapılırken örnekler renklerine göre renkli ve siyah olmak üzere iki grupta toplandı ve istatistiksel hesaplamalar Mann Whitney U testi ile yapıldı.

Çizelge 3.3 Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile renkleri arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler.

Rengi Pb (ppm)	n	Ortalama±S.Sapma	Min.	Maks.	P Değeri
Renkli	42	54,31 ± 61,26	0,10	384,40	0,034*
Siyah	8	144,01 ± 121,61	4,49	338,80	

3.3. Kurşun Düzeyleri ile Oyuncakların Markaları Arasındaki İlişki

Oyuncaklara ait Pb düzeylerinin oyuncakların markalarına (ithalatçı firma) göre istatistiksel analizi yapılırken örnekler markalarına göre dört grupta toplandı ve istatistiksel hesaplamalar Mann Whitney U testi ile yapıldı.

Çizelge 3.4 Oyuncaklarda belirlenen kurşun düzeyleri ile markaları arasındaki ilişkiye ait istatistiksel veriler.

Markası Pb (ppm)	n	Ortalama±S.Sapma	Min.	Maks.	P Değeri
Ebo Toys	21	81,23 ± 118,23	0,10	384,40	0,112
Vardem	16	56,56 ± 13,43	37,18	88,03	
Furkan	8	56,76 ± 48,87	29,71	177,10	
Bir-can	5	73,68 ± 37,16	27,02	121,70	

4. TARTIŞMA

Oyuncaklarda kurşun miktarlarının belirlenmesi, çocuk sağlığı açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada oyuncaklar renklerine, markalarına ve imal edildiği ÷lkeye göre gruplandırılarak, oyuncak çağındaki çocukların çeşitli renk ve markadaki oyuncaklarda bulunan kurşun miktarlarına göre risk altında olup olmadıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Kurşun içeren boyalarla boyanmış oyuncaklarda oynayan çocuklarda farkında olmadan sürekli oyuncacı yalama veya kopan boya parçalarını yutma suretiyle zehirlenmeler meydana gelebilmektedir. Ancak bu oyuncakların çocuklar üzerinde ne derece zararlı olduğu tam olarak bilinmemektedir. Kurşun düzeyleri belirlenmiş oyuncaklar ve bu oyuncaklarla oynayan çocukların kan kurşun seviyeleri arasında ilişkiyi gösteren daha çok çalışmaya ihtiyaç vardır.

Oyuncaklardaki kurşun, kadmiyum ve toksik katkı maddelerinin beyin, karaciğer ve ÷reme organlarına zararlı olduğu bilinmektedir. Genellikle düşük fiyatlı diş kaşıyıcılar, yumuşak sıkılabilir oyuncaklar, banyo oyuncakları gibi yumuşak plastik oyuncaklarda ucuz olması sebebiyle kurşunlu boyalar sıklıkla kullanılabilir. İçeriğinde PVC bulunan oyuncaklarda da plastik katkı maddesi olarak fitalatlar kullanılmaktadır.

Vural ve Güvendik'in 1987'de Ankara'da yaşayan çocuklarda yaptıkları çalışmada ortalama kan kurşun düzeyi 19,35 µg/dL, Bostancı ve arkadaşlarının 1995 yılında Ankara içi ve köylerinde göbek kordonunda kurşun düzeyi saptanmasına yönelik çalışmada 15,5 ve 9,4 µg/dL, Özmert ve arkadaşlarının 1999 yılında Ankara'da yaptığı çalışmada 3,8 µg/dL, (Özmert ve ark., 2003) Kısmet ve arkadaşlarının 2004 yılında Ankara'da yaptıkları çalışmada 3,68

$\mu\text{g/dL}$, (Kısmet ve ark., 2004). Yapıcı ve arkadaşlarının 1999 yılında Silivri'de yaptıkları çalışmada ise $23,4 \mu\text{g/dL}$ olarak bulunmuştur (Yapıcı ve ark., 2004).

Çizelge 4.1. Ülkemizde kurşunla ilgili yapılmış bazı çalışmalar ve sonuçları (Şanlı ve ark., 2005)

Araştırmacı	Yıl	Yaş	Olgu Sayısı	Yer	Kurşun Düzeyi ($\mu\text{g/dL}$)
Vural	1982	Erişkin	430	Ankara	16,5
			39	Gölbaşı	10,5
Güray	1986	Erişkin	307	İstanbul içi	13
			30	Kemerburgaz	1,3
Vural	1987	2-14 yaş	56	Ankara	19,3
Güvendik	1989	Erişkin	73	Mersin	7,2
Kocabıyık	1993	Trafik Polisi	59	İzmir	25
Taneli	1993	11-14 yaş	25	İzmir içi	31,5
		11-14 yaş	25	İzmir banliyö	15,2
Bostancı	1994	Göbek kordu	153	Ankara içi	15,5
				Ankara köyleri	9,4
Göker	1995	6 ay-6 yaş	201	İstanbul	5,5
Bilgen	1996	Göbek kordu	145	İstanbul	8,7
Can	1997	1-6 yaş	158	Tekirdağ	29,6
Yapıcı	1999	6 ay-6 yaş	178	Silivri	23,4
Özmert	1999	İlkokul 1. ve 2. sınıf ögr.	118	Ankara	3,8
Yapıcı	2002	6 ay-6 yaş	236	Yatağan	36,2
Şanlı	2002	7-16 yaş	533	Kırıkkale	2,54
Kısmet	2004	11-16 yaş	587	Ankara	3,6

Ülkemizde yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, kan kurşun düzeylerinin trafiğin yoğun olduğu bölgelerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Kurşun içeren yakıtlar her ne kadar yasaklanmış olsa da inhalasyon yoluyla kurşuna maruziyetin hala kayda değer

derecede yüksek olduğu gör÷lmektedir. Tablodan çıkaracağımız diğer bir sonuç ise çocukların erişkinlere göre daha fazla etkileniyor olmasıdır.

Organik kurşun bileşiklerinin deri yolu ile de absorbe edilebildiği Dünya Sağlık Örgütü tarafından bildirilmektedir. (WHO, 1992). Özellikle kurşun stearat içeren oyuncaklarla oynayan çocuklar ve içeriğinde kurşunlu boyalar bulunan oyuncaklarla oynayan çocuklar risk grubunda yer almaktadır.

Risk gurubunda yer alan çocukların kurşunun toksik etkilerinden korunmaları için; el temizliği, tırnak yeme alışkanlıkları dikkatle izlenmelidir. Çocukların tırnakları kısa aralıklarla kesilmeli, yemeklerden önce eller yıkanmalıdır. Çocukların beslenmelerine dikkat edilmelidir. Yoğun trafikle iç içe olan cadde, sokak ve parkların oyun ve dinlenme için uygun yerler olmadığı anlatılmalıdır (Yapıcı ve ark., 2002).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, marketlerden ve ucuz oyuncak satan mağazaların oyuncak reyonlarından farklı renklerde ve markalarda 50 adet oyuncak numunesi seçildi. AAS cihazı ile de bu oyuncaklardaki kurşun seviyeleri belirlendi.

Türkiye'de imal edilen 19 örnek grup I olarak ve Çin'den ithal edilen 31 örnek grup II olarak sınıflandırıldı. Grup I ve grup II kurşun düzeyleri sırasıyla 0,10-157,80 ppm ve 27,02-384,40 ppm arasında tespit edildi. Ortalamalar, I.grup için $41,44 \pm 46,33$ ppm ve II.grup için $85,35 \pm 91.30$ ppm olarak bulunmuştur. Grup I ve grup II ($p < 0.05$) örnekleri arasında kurşun düzeyleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Çin'den ithal edilen oyuncaklarda daha yüksek düzeylerde kurşun olduğu tespit edilmiştir.

Farklı renklere sahip 42 örnek grup I olarak ve siyah renkli 8 örnek grup II olarak sınıflandırıldığında grup I ve grup II örnekler arasında oyuncakların renkleri ile oyuncaklardaki kurşun seviyeleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($p < 0.05$). Siyah renkli oyuncaklarda daha yüksek düzeylerde kurşun tespit edilmiştir.

Oyuncakların markaları ve kurşun seviyeleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır ($p > 0.05$). Bu anlamsızlığın nedeni markaların oyuncacı üreten fabrikanın markası olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmamızda yer alan markalar Türkiye'de bulunan ithalatçı firmalara ait isimlerdir. Oyuncakların üstünde üretici firmaların isimleri bulunmamaktadır.

Çocukları kurşunun olumsuz etkilerinden korumak için kurşun kaynaklarını belirlemeye yönelik daha geniş çaplı çalışmalar

yapılmalıdır. Kan ve diğler dokulardaki kurşun düzeylerinin belirlenmesinden başka olası kurşun kaynaklarının da tespit edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması çocuk sağlığı açısından önem arz etmektedir.

ÖZET

Oyuncaklardaki Kurşun Düzeyinin Atomik Absorbsiyon Spektrometre ile Tayini

Bu çalışmanın amacı, alevli atomik absorbsiyon spektrometre cihazı kullanılarak plastik oyuncaklardaki kurşun düzeylerini belirlemek ve bu ucuz oyuncakların çocuklar için toksik bir kurşun kaynağı olup olmadığını değerlendirmektir. Bunun için; Ankara'nın farklı yerlerinden toplam 50 oyuncak satın alınmıştır. (Türkiye'de imal edilen 19 örnek grup I olarak ve Çin'den ithal edilen 31 örnek grup II olarak olarak sınıflandırılmıştır.

Kurşun, vücutta hemen her organı, özellikle de sinir sistemi, hematolojik ve gastrointestinal sistemleri etkileyebilen ağır bir metaldir. Enerji üretimi, metalürji ve ilişkili üretimlerde ortaya çıkan kurşun yoğun bir şekilde çevreye yayılmaktadır. Kurşuna maruziyet sonucu oluşan sağlık problemlerine çocuklar, yetişkinlere nazaran daha duyarlıdır. Çalışmalar, kurşun kontaminasyonunun Çin'den ithal edilen ucuz oyuncaklarda daha yaygın olduğunu göstermiştir.

Grup I ve grup II kurşun düzeyleri sırasıyla 0,10-157,80 ppm ve 27,02-384,40 ppm arasında tespit edildi. Ortalamalar, I.grup için $41,44 \pm 46,33$ ppm ve II.grup için $85,35 \pm 91.30$ ppm olarak bulunmuştur. Grup I ve grup II ($p < 0.05$) örnekleri arasında kurşun düzeyleri açısından istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Oyuncakların markaları ve kurşun seviyeleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır ($p > 0.05$), Ancak, oyuncakların renkleri ile oyuncaklardaki kurşun seviyeleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmuştur ($p < 0.05$).

Anahtar Kelimeler: AAS, Kurşun, Oyuncak.

SUMMARY

Determination of Lead Levels in Toys by Atomic Absorption Spectrometry.

The objective of this study was to determine the lead levels in plastic toys by using flame atomic absorption spectrometry and to evaluate whether these inexpensive toys are possible sources of toxic lead for children. Therefore, a totally 50 toys (19 samples made in Turkey as group I and 31 samples imported from China as group II) were purchased from the different places of Ankara in Turkey.

Lead is a heavy metal that can affect virtually every organ system in the body, particularly the nervous, hematologic and gastrointestinal systems. It is widely distributed throughout the environment because of contamination from energy production, metallurgy and associated processes. Children are more sensitive to the health problems as a consequence of lead exposure than adults. Studies have shown that lead contamination on the ground of inexpensive toys, much of them imported from China, is widespread.

Lead levels of group I and group II were found between 0.10-157.80 ppm and 27.02-384.40 ppm, respectively. The averages were 41.44 ± 46.33 ppm for group I, however 85.35 ± 91.30 ppm was found for group II. Statistically significant differences were found in terms of lead levels among the samples of group I and group II ($p < 0.05$). No significant associations were detected for lead level in children's toys regarding their brands ($p > 0.05$), on the other hand statistical significance was found among the paint of toys and lead levels ($p < 0.05$). In this study, the purpose was to demonstrate the potential health risk of lead levels in children's toys.

Keywords: AAS, Lead, Toys.

KAYNAKLAR

- ALLOWAY, B.J. (1990). Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons, 1 Wiley Drive Somerset, New Jersey.
- AMERICAN ACADEMY OF PEDIATRICS COMMITTEE ON ENVIRONMENTAL HEALTH. (2005). Lead exposure in children: prevention, detection, and management. Pediatrics., 116:1036-1046.
- ANONYMOUS, (2005). Preventing lead poisoning in young children. A statement by the Centers for Disease Control and Prevention. Atlanta, Centers for Disease Control and Prevention, http://www.cdc.gov/nceh/lead/Publications/Prev_Lead_Poisoning.pdf (accessed 20.04.2010).
- ATSDR. Toxicological Profile for Lead (2011). Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- AYDIN, Ş.N. (1989) Mineraloji-Petrografi-Jeokimya ve İnsan Sağlığı Arasındaki Bağlılıklar. Jeoloji Mühendisliği,; 34-35: 18-27.
- BARON, M.E., BOYLE, R.M., (1994) Are pediatricians ready for the new guidelines on lead poisoning? Pediatrics; **93**: 178-182.
- BARRY, P.S. (1975). A comparison of concentrations of lead in human tissues. British Journal of Industrial Medicine, 32:119-139.
- BELILES, R.V., (1997). Metals In Toxicology. Casarett LJ, Ditil, I (eds). The Basic Science of Poisons. New York: Macmillan Publishing Co. Inc.
- BROUWER, H. (2005). Screening technique for lead and cadmium in toys and other materials using atomic absorption spectroscopy. Journal of Chemical Education. **82**, 611-612.
- CANFIELD, R.L., HENDERSON, C.R.Jr., CARY-SLECHTA, D.A., COX, C., JUSKO, T.A., LANPHEAR, B.P. (2003) Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 µg per deciliter. New England Journal of Medicine; **348**:1517-1526.
- CDC., (1991) Preventing lead poisoning in young children: a statement by the Centers for Disease Control Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- CORDLE, F., KOLBYE, A.C., (1982). Environmental Contaminants in Food in Nutritional Toxicology. N.Hathcock (Ed.), Academic Press, New York.

- CUMMINS, S.K., JACKSON R.J., (2001) The built environment and children's health. *Pediatric Clinics of North America*; 48(5): 1241-1252.
- ÇAYLAK, E. (2010). Çocuklarda Kurşun Zehirlenmesi, Oksidatif Stres ve Tiyol Bileşiklerin Antioksidan Etkisi. *Çocuk Dergisi*; **10**(1):13-23
- DİP, A., MERGEN, G., İRİTAŞ, S.B., SÖYLEMEZOĞLU, T. (2008). Copper, zinc, lead and cadmium levels in heart tissues of autopsy cases. *Toxicology Letters* 180S S32–S246
- DPT, (2001). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Metal madenler alt komisyonu kurşun-çinko-kadmiyum çalışma grubu raporu. DPT: 2628-ÖİK:639 [<http://ekutup.dpt.gov.tr/> Erişim Tarihi: 20.08.2011].
- DÖKMECİ, İ. (2001). Toksikoloji Zehirlenmelerde Tanı ve Tedavi. Nobel: p.333-344
- ERCAL, N., GURER, H., AYKIN N. (2001). Toxic Metals and Oxidative Stress Part-I: mechanisms involved in metal-induced oxidative damage. *Current Topics in Medicinal Chemistry*: **1**: 529-539.
- FISCHBEIN, A., HU, H., (2007). Occupational and Environmental Exposure to Lead. R. WN (Ed.). *Environmental and occupational medicine* (s. 954-990). Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
- FRANKLIN, C.A., INSKIP M.J., BACCANALE C.L., (1997). Use of sequentially administered stable lead isotopes to investigate changes in blood lead during pregnancy in a nonhuman primate (*Macaca fascicularis*). *Fundamental and Applied Toxicology*; **39**:109-119.
- GILFILLAN, S.C., (1965). Lead Poisoning and the Fall of Rome. *Journal of Occupational Medicine*; **7**: 53–60.
- GÖKER, Ş., (1996). İstanbul Çocuklarında Kan Kurşun Taraması. İÜ Cerrahpaşa Tıp Fak. Uzmanlık Tezi.
- GRANDJEAN, P. (1992). Health significance of metals-lead. *Maxcy-Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine* Ed: Last JM, Wallace RB, 13. Baskı: 389-391.
- GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. (1984) *Chemistry of the elements*. 1st edition. Pergamon Press, Oxford. 248 pp.
- HAYES, E.B., MCELVAINE, M.D., ORBACH, H.G., FERNANDEZ, A.M., LYNE, S., MATTE, T.D. (1994). Long-term trends in blood lead levels among children in Chicago: relationship to air lead levels. *Pediatrics*; **93**: 195-200.

- HIZEL, S., ŞANLI, C., (2006). Çocuklarda Beslenme ve Kurşun Etkileşimi. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi; **49**: 333-338.
- HOFMANN, W. (1970). Lead and Lead Alloys, New York, Springer-Verlag
- İLHAN, A.I., DÜNDAR, C., Öz N., KILINÇ. H., (2003). Hava Kirliliği ve Asit Yağmurlarının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. Ankara: Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü Araştırma Yayınları.
- İRİTAŞ, S.B., MERGEN ,G., DİP, A., ÜNAL, B.M., SÖYLEMEZOĞLU, T. ERTAN, M., (2007) Survey of copper, lead and zinc levels in human liver. Toxicology Letters 172S S1-S240
- JÄRUP, L., (2003) Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin; **68**: 167-82.
- KARAKAYA, A., ILKO, M., ULUSU, T., AKAL, N., KARAKAYA, A.E. (1996). Decidious teeth of children from Urban and Suburban regions in Ankara (Turkey). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; 56(1):16-20.
- KAYA F. (2010) Çevre Teknolojisi Açısından Kurşun. Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
- KISMET, E., KARATAŞ, M., DEMİRKAYA, E. ve ark. (2004). Ankara'da farklı bölgelerde yaşayan değişik yaş grubu çocuklarda kan kurşun düzeyleri. Gülhane Tıp Dergisi. **46**; 33-37.
- KOLLER, K., BROWN, T., SPURGEON, A., LEVV, V. (2004) Recent developments in low-level lead exposure and intellectual impairment in children. Environmental Health Perspectives; **112**: 987-994.
- KUMAR, A., PASTORE, P. (2007). Lead and cadmium in soft plastic toys. Current Science. 93, 818-822.
- LEVIN SM., GOLDBERG M. (2000). Clinical evaluation and management of lead-exposed construction workers. American Journal of Industrial Medicine; **37**:23-43.
- LIPPMANN, W.L. (1990). Lead and human health: Background and recent findings. Environmental Research; **51**, 1-24.
- MAMELI, O., CORIA, M.A., MELİS, F., et al. (2001). Neurotoxic effect of lead at low concentrations. Brain Research Bulletin; **55**(2): 269-275.
- MARKOWITZ, M. (2000). Lead Poisoning. Pediatrics in Review; **21**: 327-335.
- MAYAN, O.N., HENRIQUES, A.T., CALHEIROUS, J.M., (2001) Childhood lead exposure in Oporto, Portuqal. International Journal of Occupational and Environmental Health; **7**(3): 209-216.

- MERGEN, G. (2008) Otopsi Kemik Dokusu Örneklerinde Toksik Metal ve İz Element Düzeylerinin Belirlenmesi ve Metallotiyonein Gen Polimorfizmi İle İlişkisinin Araştırılması, Doktora Tezi Ankara Üniversitesi.
- MIELKE, H.W. (1999). Lead in the inner cities: Policies to reduce children's exposure to lead may be overlooking a major source of lead in the environment. *American Scientist*; **87**, 62-73
- NOYAN, Ö.F. (1994) *Ekoloji Çevre Dergisi* Sayı **13**:21-22
- NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*; **333**(6169):134-9.
- OGOLA, J.S., MITULLAH, W.V., ve OMULA, M.A. (2002). Impact of gold mining on the environment and human health: A case study in the Migori belt, Kenya. *Environmental Geochemistry and Health*; **24**, 141-158.
- ÖZÇELİK, D., TOPLAN, S., DARIYERLİ, N. et al. (2000). The effect of lead concentration on blood viscosity and erythrocyte osmotic resistance. *Cerrahpaşa Journal of Medicine*; **31**:129-33
- ÖZMERT, E., YURDAKÖK, K., LALELİ, Y. (2003). Ankara'da ilkököl çocuklarında kan kurşun düzeyi. *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*; **46**: 20-23.
- PAPANIKOLAOU N.C., HATZIDAKI E.G., BELIVANIS S. (2005). Lead toxicity update. A brief review. *Med Sci Monit.*, **11**: 329-336.
- PHILIP, A.T. ve GERSON, B. (1994). Lead Poisoning-Part I. Incidence, etiology and toxicokinetics. *Clinics in Laboratory Medicine*; **14**; 423-444.
- PIOMELLI, S. (2002) Childhood lead poisoning. *Pediatric Clinics of North America*; **49**: 1285 - 304.
- RABINOWITZ, M.B., WETHERILL, G.W., KOPPLE, J.D. (1976). Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigations*; **58**:260-270.
- ROONEY, B.L., HAYES, E.B., ALLEN, B.K., STRUTT, P.J. (1994) Development of a screening total for prediction of children at risk for lead exposure in a Midwestern Clinical Setting. *Pediatrics*; **93**: 183-187.
- SALAMONS W. ve FORSTNER U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, NY.

- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. (2006) Principles of Instrumental Analysis. Brooks Cole; 6. Edition.
- SÖNMEZ, O., AYDEMİR, S., SAYGAN, E. (2007) Kurşun ve Kurşun Biyo-Alınabilirliğinin Belirlenmesi. Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi; **11**(3/4):1-8.
- SRIVASTAVA, P.C., ve GUPTA, U.C. (1996). Trace Elements in Crop Production. Science Publishers, Inc., Lebanon, NH.
- ŞANLI, C., HIZEL, S., ALBAYRAK, M., (2005). Kurşun ve Çocuk Sağlığı Sürekli Tıp Eğitim Dergisi; Cilt: 14; Sayı: 4; 70
- TÜFEKÇİ, M. (1989). Türk çaylarında toksik metallerin (Kurşun, Kadmiyum, Civa) Arastirilmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü; Trabzon 98s.
- Varian Basic Atomic Absorbtion Theory – Australia Pty. Ltd. (1997). (A.C.N. 004 559 540)
- VURAL, H. (1993). Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. Çevre Dergisi; **8**: 3-8.
- VURAL, N., GÜVENDİK., G. (1983).Ankara’da hava ve insanlarda kan kurşun seviyesinin araştırılması. Doğa Bilim Dergisi; **7**: 191-200.
- WEIDANHAMER, J.D. (2009). Lead contamination of inexpensive seasonal and holiday products. Science of the Total Environment. 407, 2447-2450.
- WHO., (1992) Grandjean P. Health significance of metals-lead. In: Wallace. Major poisoning episodes from environmental chemicals, Geneva. s.3-15.
- WITTMERS, Jr. L., AUFDERHEİDE, A., RAPP, G., ALİCH, A. (2002). Archaeological contributions of skeletal lead analysis. Accounts of Chemical Research. **35**:669-675.
- YAPICI G. CAN G, ŞAHİN Ü. (2002). Çocuklarda asemptomatik kurşun zehirlenmesi. Cerrahpaşa Journal of Medicine; **33**: 197-204.
- YAPICI, G., CAN, G., KIZILER, A.R., DEMİRCAN, Ç., TİMUR, H. (2004) Yatağan merkezde yaşayan 6 ay-altı yaş arası çocuklarda asemptomatik kurşun zehirlenmesi prevalansı. MN-Klinik Bilimler & Doktor; **10**: 60-65