

# Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yumuşak plastik oyuncaklarda kurşun düzeylerinin ön değerlendirilmesi

## Preliminary assessment of lead levels in soft plastic toys by flame atomic absorption spectroscopy

Murat BOZALAN<sup>1</sup>, Vugar Ali TÜRKSOY<sup>2</sup>, Bayram YÜKSEL<sup>3</sup>, Gülin GÜVENDİK<sup>4</sup>, Tülin SÖYLEMEZOĞLU<sup>4</sup>

### ÖZET

**Amaç:** Kurşun, vücudun neredeyse bütün organ sistemini, özellikle de sinir, hematolojik ve gastrointestinal sistemlerini etkileyebilecek bir ağır metaldir. Çocuklar, erişkinlere kıyasla kurşun maruziyetinin bir sonucu olarak meydana gelen sağlık sorunlarına karşı daha hassastırlar. Yapılan araştırmalar, birçoğu Çin'den ithal edilen ucuz oyuncaklar üzerinde kurşun kontaminasyonunun yaygın olduğunu göstermiştir. Bu çalışmanın amacı, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile plastik oyuncaklarda toplam kurşun seviyesini belirlemek ve bu ucuz oyuncakların çocuklar için olası toksik kurşun kaynağı olup olmadığını değerlendirmektir.

**Yöntem:** Bu çalışma 50 plastik oyuncak içermektedir. Ucuz plastik oyuncakların Türkiye (n = 19) ve Çin markaları (n = 31) Ankara'nın farklı yerlerinden satın alınmıştır. Oyuncaklar renklerine ve imal edildikleri ülkeye göre sınıflandırılmıştır. Numuneler, mikrodalga asit yıkılama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. İncelenen örneklerde kurşun düzeyinin ölçülmesi için alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmıştır.

**Bulgular:** Yöntem sırasıyla 0.01 mg/kg ve 0.03 mg/

### ABSTRACT

**Objective:** Lead is a heavy metal that can affect virtually every organ system in the body, particularly the nervous, hematologic and gastrointestinal systems. 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. The goal of this study was to develop a method for determination of the lead levels in plastic toys using flame atomic absorption spectroscopy, and to evaluate whether or not these inexpensive toys are possible sources of toxic lead for children.

**Methods:** This study involved 50 plastic toys. Turkish (n=19) and Chinese brands (n=31) of inexpensive plastic toys were purchased from the different places of Ankara in Turkey. Toys were classified as their color and origin of country. Samples were prepared by use of microwave acid digestion procedure. Flame atomic absorption spectroscopy was utilized for quantification of lead in the samples which were examined.

**Results:** The method showed linearity in the range

<sup>1</sup>Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, Ankara Laboratuvar Müdürlüğü, Ankara

<sup>2</sup>Bozok Üniversitesi Tıp Fakültesi, Halk Sağlığı AD, Yozgat

<sup>3</sup>Giresun Üniversitesi Espiye Meslek Yüksekokulu, Giresun

<sup>4</sup>Ankara Üniversitesi Adli Bilimler Enstitüsü, Ankara



İletişim / Corresponding Author : Bayram YÜKSEL

Giresun Üniversitesi Espiye Meslek Yüksekokulu 28600 Giresun - Türkiye

Tel : +90 505 628 37 92 E-posta / E-mail : bayramyuksele83@gmail.com

Geliş Tarihi / Received : 10.05.2018

Kabul Tarihi / Accepted : 24.06.2019

DOI ID : 10.5505/TurkHijyen.2019.58234

Bozalan M, Türksoy VA, Yüksel B, Güvendik G, Söylemezoğlu T. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yumuşak plastik oyuncaklarda kurşun düzeylerinin ön değerlendirilmesi. Turk Hij Den Biyol Derg, 2019; 76(3): 243-254

kg'a eşit gözlenebilir sınıırı (LOD) ve tayin sınıırı (LOQ) ile 0-4,0 Pb mg/kg konsantrasyonu aralığında doğrusalılık göstermiştir. Oyuncaklarda kurşun düzeyleri 0,10 mg/kg ile 384,40 mg/kg aralığında tespit edilmiş, ortanca ve ortalama ( $\pm$ ss) kurşun değerleri ise sırasıyla 50,01 mg/kg ve 68,66 $\pm$ 59,72 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Türk markalı oyuncakların ve Çin markalı oyuncakların ortalama kurşun seviyeleri sırasıyla 41,44  $\pm$  46,33 mg/kg ve 85,35  $\pm$  91,30 mg/kg olarak bulunmuştur. Örnekler imal edildiği ülkeye ve renklerine göre sınıflandırılmıştır. Bu nedenle, Çin markalı oyuncakların Türk markalı oyuncaklara göre kurşun seviyeleri istatistiksel olarak daha yüksek bulunmuştur ( $p < 0.05$ ). Siyah renkli oyuncaklar (144,01 $\pm$ 121,61 mg/kg), diğer renkte olanlar (54,31 $\pm$ 61,26 mg/kg) ile karşılaştırıldığında istatistiksel olarak daha yüksek kurşun seviyelerine sahip bulunmuşlardır.

**Sonuç:** Ucuz plastik oyuncakların çocuklar için kurşun toksisitesi açısından potansiyel sağlık riski taşıdığı düşünülmektedir. Bu çalışma plastik oyuncaklar yoluyla çocuklarda meydana gelen potansiyel kurşun maruziyeti tehlikesini incelemek için bir ön çalışma olarak değerlendirilebilir. Oyuncaklarda bulunan yüksek kurşun konsantrasyonunun çocuk sağlığı için ciddi bir risk oluşturduğunu belirlemek için daha kapsamlı araştırmalara ihtiyaç vardır. Diğer taraftan, tavsiye edilen yöntem, yumuşak plastik oyuncaklarda kurşun düzeyinin belirlenmesi için adli ya da gümrük güvenliği amaçlı olarak uygulanabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Yumuşak plastik oyuncak, kurşun, toksikoloji, AAAS, gümrük güvenliği

of 0-4 mg/kg with a detection and quantification limit equal to 0.01 mg/kg and 0.03 mg/kg, respectively. Lead levels in toys ranged between 0.10 mg/kg and 384.40 mg/kg while median and mean ( $\pm$ SD) lead levels were calculated as 50.01 mg/kg and 68.66 $\pm$ 59.72 mg/kg, respectively. Mean lead levels of Turkish brands toys and Chinese brand toys were found 41.44 $\pm$ 46.33 mg/kg and 85.35 $\pm$ 91.30 mg/kg, respectively. Samples were classified as their origin of country and colors. Hence, Chinese toys had statistically higher lead levels than Turkish brands toys ( $p=0.01$ ;  $p < 0.05$ ). In addition, black toys (144.01  $\pm$  121.61 mg/kg) had statistically higher lead levels than other colored ones (54.31 $\pm$  61.26 mg/kg) ( $p < 0.05$ ).

**Conclusion:** Thus, it is suggested that inexpensive plastic toys are the potential health risk in terms of lead toxicity for the children. This study can be considered as a preliminary step to examine the potential lead exposure hazard occurring in children through plastic toys. Nevertheless, further research is needed to determine if the high lead concentration in toys poses a serious risk to child health. In addition, the proposed method is applicable for forensic or custom analysis of lead contents in plastic toys.

**Key Words:** Soft plastic toys, lead, toxicology, FAAS, custom security

## GİRİŞ

Kurşun (Pb), doğada yaygın olarak bulunması ve kolay işlenebilir bir metal olması nedeniyle asırlardır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Kurşun ilk olarak dört ila beş bin yıl önce antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi sırasında yan ürün olarak kullanılmıştır. Romalılar zamanında yılda 10.000 ton kurşun kullanıldığı belirtilmiştir (1). Romalılar,

beyaz kurşunu kozmetik ve boya pigmentlerinde, saf kurşunu yiyecek kaplarında ve su borularında, kalay-kurşun alaşımını ise sofa takımları ile içecek kaplarında kullanmışlardır (2). Bazı tarihçiler ve bilim adamları, Roma İmparatorluğu döneminde su borularında ve su saklama depolarında kurşun kullanılması sonucu oluşan kurşun zehirlenmelerini

bildirmişlerdir. Ayrıca, bu zehirlenmeler neticesinde yönetici sınıfında düşünme kapasitesinin düşmesi, doğum oranlarındaki azalış ve kısalan yaşam süreleri gibi etkenlerin Roma İmparatorluğu'nun çöküşünün temelini oluşturduğu iddia edilmiştir (3, 4).

İnsanlarda kurşun maruziyeti oral, inhalasyon ve dermal yolla gerçekleşir (5). Kurşunun insan sağlığı açısından bilinen hiçbir faydası yoktur. Kurşun maruziyeti gıdalardan ve kontamine olmuş toz ile havadan da meydana gelebilir. Maruziyet sonrası, kurşun eritrosistlere bağlı olarak taşınır ve kemiklerde yaklaşık 30 yıllık bir yarılanma ömrü ile birikir (6, 7). Kurşun bileşikleri ve anorganik kurşun, 2006 yılında IARC (International Agency for Research on Cancer) tarafından "Grup 2A" (olası karsinojen madde) olarak sınıflandırılmıştır (8). Akut maruziyetin tersine, düşük seviyeli çevresel maruziyet; petrol, boya, su boruları, ev tozu, çevre kirliliği ve toprak gibi çoklu kaynaklarla ilgilidir (9,10). Bunlara ek olarak diğer bazı maruziyet yolları ise eritme endüstrileri, sigara dumanı, ısıtma için kullanılan yakıtlar, akü geri dönüşüm tesisleri ile uçak boyası imalatında ve otomotivde ortaya çıkan mesleki maruziyettir (11). Bu nedenle, maruziyet kaynaklarının göreceli katkılarının değerlendirilmesi karmaşıktır ve büyük olasılıkla bölgeler ve nüfus grupları arasında farklılık göstermektedir (9,10). 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 (12-14). Ayrıca kurşunun deney hayvanları üzerinde karsinojenik etkisi de saptanmıştır (14).

Kurşun içeren boyaların gelişen dünyada kullanıldığı bildirilmiştir (15,16). Boyalarda yüksek kurşun seviyeleri için bazı örnekler: Çin (116.200 ppm), Kamerun (500.000 ppm), Güney Afrika (189.000 ppm), Tanzanya (120.862,1 ppm), Uganda (150.000 ppm), Tayland (50.862 ppm) ve Brezilya'da (170.258,4 ppm) olarak verilebilir (16). Küçük çocuklar,

içeriğinde kurşun bulunan boyalı oyuncak ve eşyaları hoşça giden bir tat vermeleri nedeniyle ağızlarına almaya ve yutmaya eğilimlidirler (17). Kurşunun toksik etkileri daha çok 1-5 yaş arasındaki çocuklarda gözlenmektedir. Özellikle 18-24 aylık çocuklar; 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 (18, 19). Buna ek olarak, kurşunla kontamine olmuş oyuncaklar çocuğun nörolojik gelişimini engelleyebilir (19, 20).

Ebeveynlerin gelişmekte olan ülkelerde çocuklarda kurşun zehirlenmesi konusundaki farkındalığı hala düşüktür (16). Bu sebeple, oyuncaklarda kurşun miktarlarının belirlenmesi, çocuk sağlığı açısından önem taşımaktadır. Araştırmamızda alevli atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi (FAAS) kullanılarak, Ankara ilinde seçilen bazı noktalardan satın alınan plastik oyuncaklarda toplam kurşun seviyesinin belirlenmesine yönelik bir yöntemin optimizasyonunu gerçekleştirmek ve bu ucuz oyuncakların çocuklar için olası toksik kurşun kaynağı olup olmadığını değerlendirmek amaçlanmıştır.

## GEREÇ ve YÖNTEM

### Araştırma Örnekleri

Bu çalışmada oyuncaklar renklerine ve imal edildiği ülkeye göre gruplandırılarak, 1-3 yaş gurubu çocuklar için uygun yumuşak plastik oyuncaklarda bulunan toplam kurşun miktarlarına göre risk altında olup olmadıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Türkiye (n = 19) ve Çin markaları (n = 31), Ankara'nın Ulus ve Kızılay semtleri ile Yenimahalle ilçesinde bulunan marketlerden ve ucuz oyuncak satan mağazaların oyuncak reyonlarından siyah ve diğer renkli olmak üzere gelişigüzel 50 farklı oyuncak numunesi satın alınarak incelenmiştir (21) Oyuncaklar makas ile küçük parçalar haline getirilerek polipropilen tüplere yerleştirilerek numaralandırılmıştır. Kurşun

düzeyleri belirlenirken örneklerin kuru ağırlıkları esas alınmıştır. Oyuncaklardaki kurşun düzeyinin ölçülmesi için gereken bütün analiz işlemleri Ankara Üniversitesi Adli Bilimler Enstitüsü Adli Kimya ve Adli Toksikoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Dikimevi, Ankara).

### Etik Kurul Kararı

Araştırmamızda; kişisel bilgilerle ilgili veya başka bir organizasyon ya da birey tarafından toplanmış veri ya da herhangi bir biyolojik örnek kullanılmadığından

etik kurul kararına ihtiyaç duyulmamıştır (22).

### Enstrüman

Bu araştırmada yumuşak plastik oyuncak örneklerinde kurşun düzeyi Varian AA 240 FS (Victoria, Australia) FAAS sistemi ile ölçülmüştür. Işık kaynağı olarak oyuk katot lambası (Agilent, USA) kullanılmıştır. Mars Xpress (CEM, Matthews, NC, USA) mikrodalga sistemi ise örnekleri yıkılamak için kullanılmıştır. FAAS yöntem parametreleri Tablo 1’de özetlenmiştir.

**Tablo 1.** FAAS Analiz Parametreleri

|                               |                      |
|-------------------------------|----------------------|
| Element - matriks             | Pb - Plastik         |
| Enstrüman                     | Flame (Alev)         |
| Konsantrasyon birimi          | mg/kg                |
| 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             |
| Spektral bant genişliği       | 1 nm                 |
| Kazanç                        | % 58                 |
| Akım                          | 10 mA                |
| Zemin                         | BC on-deuterium lamp |
| Standart 1                    | 0,5 mg/L             |
| Standart 2                    | 1,0 mg/L             |
| Standart 3                    | 2,0 mg/L             |
| Standart 4                    | 4,0 mg/L             |
| Eğri düzeltmesi standardı     | Standart 2           |
| Kalibrasyon tekrarı           | 100 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              |

## Standart Çözeltiler ve Reaktifler

Çalışmada, SCP Science AA Standards (Kanada) marka standart stok kurşun çözeltisi (1000 µg/mL) kullanılmıştır. Hidrojen peroksit ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %65 v:v) ise Merck (Darmstadt, Germany) şirketinden temin edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan tüm kimyasal maddeler anatlilik saflıktadır. Yüksek saflıktaki hava ve oksijen de yerel bir şirketten (Oksan Gaz, Ankara) sağlanmıştır. Diğer analiz çözeltilerini hazırlamak için 18.2 MΩ.cm öz dirençli ultra saf su (Human UP 900 Scholar-UV, Kore) kullanılmıştır.

## Prosedür

Kalibrasyon standartlarını hazırlamak için 1000 µg/mL kurşun standardı (SCP Science AA Standards, Fransa) %4'lük (v:v) HNO<sub>3</sub> çözeltisiyle seyreltilerek 0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0 mg/L konsantrasyonlarında ara standart çözeltiler hazırlanmış ve analizde kullanılan bütün cam malzemeler en az bir gece önceden %10'luk (v:v) nitrik asitte bekletilmiştir.

Polipropilen tüpler içinde bulunan oyuncak kırpıntıları daha sonra homojenizatör ile daha küçük parçalara ayrılarak hassas terazi ile tartıldıktan sonra yakma işleminin uygulanması amacıyla sıra numarasına göre mikrodalga fırına ait olan yüksek sıcaklıklara dayanıklı teflon tüplere konulmuştur. Örneklerin üzerine % 65'lik (v:v) 5 mL nitrik asit ve % 30'luk (v:v) 2 mL hidrojen peroksit eklendikten sonra, Mars Xpress (CEM, Matthews, NC, USA) mikrodalga sistemi, örneklerin yıkılama işlemi için kullanılmıştır. Analiz için kullanılan mikrodalga programına ait bilgiler Tablo 2'de özetlenmiştir. Mikrodalga yıkılama işleminden sonra oyuncak örnekleri 50 mL'lik döner kapaklı polipropilen tüplere aktarılıp, toplam hacim ultra-saf su ile 50 mL'ye tamamlanmış ve analiz anına

dek kapaklı polipropilen tüplerin içinde, +4 °C' de saklanmıştır.

## Yöntem Optimizasyonu

Spektroskopik analizden en iyi performansı elde etmek için bazı parametreler üzerinde çalışmak gerekmektedir. Matrikse uygun dalga boyu tercihi, plastik örneklerindeki elementel kurşun konsantrasyonuna uygun kalibrasyon aralığı ve doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi (23) bu alevli atomik absorpsiyon spektrometre yönteminin geliştirilmesinde ve validasyonunda temel kriterler olarak belirlenmiştir. FAAS'de toplam kurşun belirlemesi için ölçüm süresi ile okuma öncesi bekleme süresi sırasıyla 4 s ve 3 s olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, hava ve asetilen alevi sırasıyla dakikada 2,0 L ve 13.5 L olarak seçilmiştir. FAAS'de kurşun belirlenmesi 217,0 nm dalga boyunda, hava-asetilen alevinde gerçekleştirilmiştir. Hava-asetilen alevi kullanılarak nitrik asit ve nikel kaynaklı girişimleri indirgemek amaçlanmıştır (24).

## İstatistiksel Analiz

Bulgular üretildikleri ülke ve renklerine göre değerlendirilmiştir. İstatistiksel analizlerde Windows uyumlu SPSS 19.0 (The Statistical Package for Social Sciences) programı kullanarak normal dağılım gösteren verilen ortalama±standart sapma şeklinde ifade edilirken normal dağılmayan veriler için ortanca (minimum-maksimum) şeklinde sunulmuştur. Verilerin normal dağılıma uygunluğu Shapiro Wilk testi ile değerlendirilmiştir. Ölçülen kurşun düzeyleri ile oyuncakların rengi ve imal yerleri arasındaki ilişki Mann Whitney U testi ile incelenmiştir. İstatistiksel anlamlılık p<0,05 olarak kabul edilmiştir.

Tablo 2. Mikrodalga Fırını Programı

| Max Güç (Watt) | Güç % | Zaman (dak.) | Basınç (bar) | Sıcaklık (°C) | Bekleme (dakika) |
|----------------|-------|--------------|--------------|---------------|------------------|
| 1600           | 100   | 10,00        | Maksimum     | 200           | 5,00             |

Mars Xpress (CEM, Matthews, NC, USA) mikrodalga sisteminde plastik örnekleri yıkılama için kullanılan program.

## BULGULAR

Araştırma bulgularının bir kısmı Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adli Kimya ve Adli Toksikoloji Bölümünde 2011 yılında yapılmış olan “Oyuncaklarda Kurşun Düzeyinin Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini” isimli yüksek lisans tez çalışmasından kaynaklanmaktadır (21).

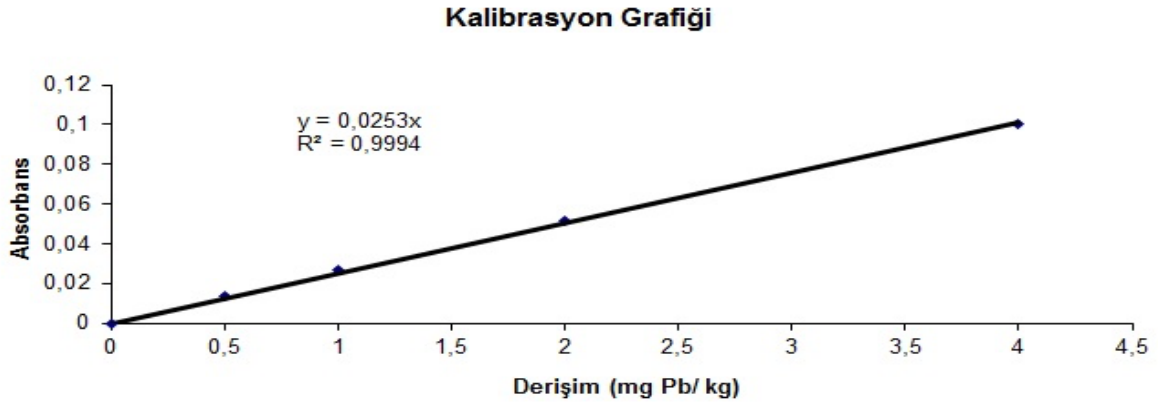
### Yöntem Validasyonu

Korelasyon katsayısı ve kalibrasyon grafiğinin eşitliği sırasıyla  $r^2=0,9994$  ve  $Abs=0,0253C$  şeklinde bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği eşitliğinde Abs absorbansı, C ise mg/kg biriminde kurşun konsantrasyonunu gösterir. Kalibrasyon grafiği; incelenen kalibrasyon aralığında iyi bir doğrusallık gösterdiği belirlenmiştir. Plastik oyuncak örnekleri

için çizilen kurşun kalibrasyon grafiği Şekil 1’de gösterilmiştir. Yöntemin validasyonu 100 µg/L konsantrasyonlu referans standart kurşun çözeltisinin (High Purity Standards, Charleston, ABD) kullanımıyla kesinlik, doğruluk ve geri kazanım açısından yapılmıştır. Referans standart kurşun çözeltisine uygulanan yöntem sonucunda sırasıyla %101,8 ve %1,22’ye eşit başarılı bir yüzde geri kazanım ve yüzde bağıl standart sapma (RSD) elde edilmiştir. Referans standart kurşun çözeltisinin analiz sonuçları Tablo 3’te özetlenmiştir.

### Gözlenebilme ve Alt Tayin Sınırı

Gözlenebilme sınırı (LOD) ve alt tayin sınırı (LOQ) yanıtın standart sapması ve kalibrasyon eğrisinin eğimine dayanarak ICH (International Conference on Harmonization) talimatlarına göre belirlenmiştir



Şekil 1. Alevli Atomik Absorpsiyon Sisteminde Kurşun Analizi için Kalibrasyon Grafiği

Tablo 3. Referans standart kurşun çözeltisinin analizi

| Sertifikalı Kurşun Çözeltisi | Analiz Sayısı (n) | Sertifika Değeri (µg/L) | Ölçülen Değer (µg/L) | Geri Kazanım (%) | RSD (%) |
|------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------|------------------|---------|
| High Purity Standards (Lead) | 10                | 100,0±0,5               | 101,80±1,24          | 101,8            | 1,22    |

RSD: Bağıl standart sapmayı ifade etmektedir.

(25). ICH talimatlarına göre;  $LOD=3,3\sigma/S$ ,  $LOQ=10\sigma/S$ ,  $\sigma$  yanıtın standart sapması iken  $S$  ise kalibrasyon eğirisinin eğimidir. Yöntemde LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,01 mg/kg ve 0,03 mg/kg olarak hesaplanmıştır.

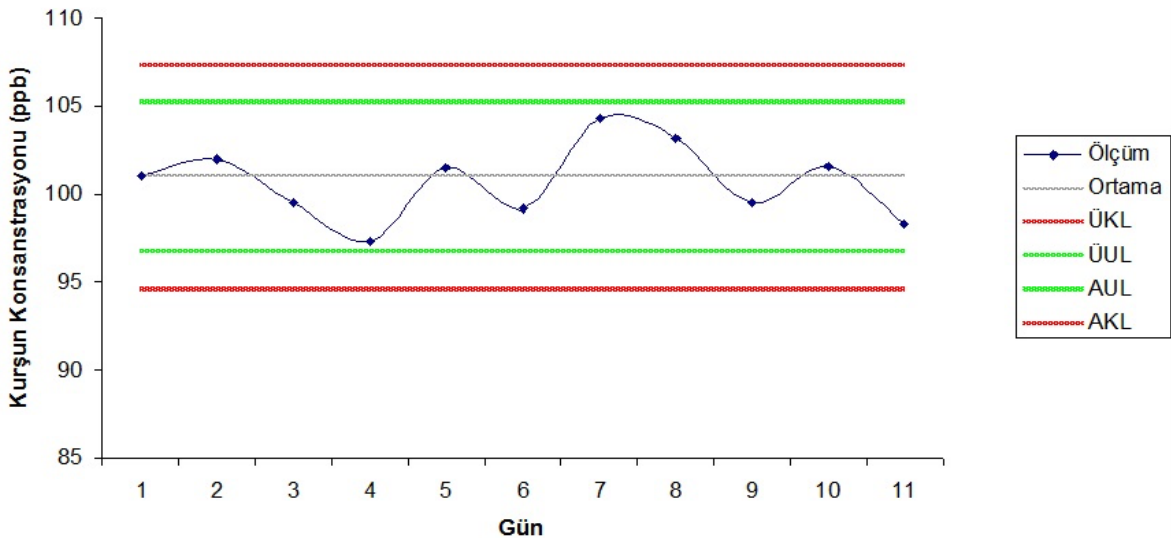
### Kontrol Kartı

Geliştirdiğimiz FAAS kurşun analizi yönteminin günler arası kararlılığını göstermek için kontrol kartı çalışması yapılmıştır. Sertifika değerli 100 µg/L olan kurşun stok çözeltisi FAAS yöntemi ile 11 gün boyunca analiz edilmiş ve ortalama kurşun değeri 101,00±2,12 µg/L olarak bulunmuştur. Daha sonra uyarı limitleri belirttiğimiz bu formüle göre hesaplanmıştır: Uyarı Limitleri=  $x_{ort}\pm 2\sigma$ . Alt uyarı limiti (AUL) ve üst uyarı limiti sırasıyla 96,76 µg/L ve 105,24 µg/L olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde kontrol limitleri de belirttiğimiz bu formüle göre belirlenmiştir: Kontrol Limitleri=  $x_{ort}\pm 3\sigma$ . Alt kontrol limiti (AKL) ve üst kontrol limiti (ÜKL) sırasıyla 94,64 µg/L ve 107,36 µg/L olarak bulunmuştur. Kontrol çalışmasının grafiksel sunumu Şekil 2'de gösterilmiştir.

### Yumuşak plastik oyuncak örneklerindeki kurşun düzeyleri

Analizi yapılan oyuncak örneklerindeki kurşun düzeylerinin imal edildiği ülkeye ve renklere göre istatistiksel değerlendirmeleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Analizi yapılan toplam 50 adet plastik oyuncak numunesinde ölçülen Pb düzeyleri 0,10 mg/kg ile 384,40 mg/kg aralığında değişmiş, ortanca ve ortalama kurşun değerleri ise sırasıyla 50,01 mg/kg ve 68,66±59,72 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Türk marka oyuncakların (n=19) ve Çin markalı oyuncakların (n=31) ortanca (minimum-maksimum) kurşun seviyeleri sırasıyla 46,27 (0,10-157,80) mg/kg ve 91,42 (27,02-384,40) mg/kg olarak bulunmuştur. Çin markalı oyuncakların Türk markalı oyuncaklara göre kurşun seviyeleri istatistiksel anlamlı olarak daha yüksek bulunmuştur ( $p=0.01$ ). Renklere göre bir değerlendirme yapıldığında ise, ortanca (minimum-maksimum) kurşun değerleri, siyah renkli oyuncakların; 136,42 (4,49-338,80) mg/kg, diğer renkli olanlara göre; 49,81 (0,10-384,40) mg/kg istatistiksel olarak daha yüksek bulunmuştur ( $p=0,03$ ).

### Kontrol Kartı



Şekil 2. Kurşun analizi için kontrol kartı

**Tablo 4.** Yumuşak plastik oyuncak örneklerindeki kurşun düzeylerinin (mg/kg) oyuncak renkleri ve imal edildiği ülkeye göre değerlendirilmesi

|                    | n  | Ortalama±SS   | Ortanca<br>(minimum-maksimum) | p değeri |
|--------------------|----|---------------|-------------------------------|----------|
| Total              | 50 | 68,66±59,72   | 50,01<br>(0,10-384,40)        |          |
| Siyah renkli       | 8  | 144,01±121,61 | 136,42<br>(4,49-338,80)       | 0,03*    |
| Diğer renkli       | 42 | 54,31±61,26   | 49,81<br>(0,10-384,40)        |          |
| <b>İmalat yeri</b> |    |               |                               |          |
| Türkiye            | 19 | 41,44 ± 46,33 | 46,27<br>(0,10-157,80)        | 0,01**   |
| Çin                | 31 | 85,35 ± 91,30 | 91,42<br>(27,02-384,40)       |          |

SS: standart sapma \* Diğer renkli oyuncaklar ile karşılaştırıldığında, \*\* Türkiye orijinli oyuncaklar ile karşılaştırıldığında,

## TARTIŞMA

Oyuncaklar, çocuk gelişiminin bütünleyici bir parçasıdır (26). Kurşun plastik oyuncaklarda sertlik ve yüksek ısı stabilitesi sağlamak için renk pigmenti ya da sabitleyici olarak kullanılır. Çocuklarda çevresel kurşun maruziyeti önemli bir sağlık sorunu olmaya devam etmektedir (27). Kurşun biriken toksik bir metaldir ve insanlarda kurşun maruziyeti çevresel ve mesleki kaynaklı olabilir. Ayrıca, çok düşük maruz kalma seviyelerinde bile gastrointestinal, sinir, hematopoetik ve üreme sistemlerinde toksisiteye neden olabilir (28, 29). Çocuklarda ise okul başarısında azalma ile IQ'da düşüş gözlenen semptomlar arasındadır (30, 31).

Çocuklar ve hamile kadınlar kurşun zehirlenmesine karşı daha fazla duyarlıdır. Çocukların sindirim sistemi, aldıkları kurşunun % 50'sine kadarını sindirir (26). Normal kan-kurşun değerleri çocuklarda 50,0 µg/L iken yetişkinlerde 200,0 µg/L seviyesindedir (32). Aslında, doktorlar ve bilim adamları kanda en düşük kurşun düzeyinin bile güvenli veya normal olmadığını kabul ederler. Bu yüzden, bugün 'güvenli'

kabul edilen kurşun düzeyinin yarın 'güvenli' olmayabileceğini anlamak önemlidir (26). Türkiye'de plastik oyuncaklarda izin verilen üst kurşun limiti 90 mg/kg iken, günümüzde geçerli üst sınır 13,5 mg/kg olarak kabul edilmiştir (33). Ayrıca, Avrupa Komisyonu, oyuncak güvenliği direktifinde (2009/48/EC), izin verilen kurşun üst limitininin 28 Ekim 2018 tarihi itibarıyla 2,0 Pb mg/kg olarak güncelleneceği ilan edilmiştir (34).

Literatürde, hem boyalarda hem de dünyanın farklı ülkelerinde var olan çocukların PVC oyuncaklarında kurşun içeriğinin düzenleyici sınırlarına bakılmaksızın, izin verilen sınırların çok üstünde önemli derecede kurşun seviyelerine sahip olduğunu gösteren araştırmalar mevcuttur. Fransa, Fas, Güney Afrika ve ABD dahil olmak üzere birçok ülkede çocuklarda kurşun zehirlenmesi vakaları bildirilmiştir (16). Kumar ve Pastore (2007) tarafından Hindistan'da yapılan bir çalışmada 111 markasız plastik oyuncak örneği analiz edilmiş ve örneklerdeki kurşun düzeyi 0.65 mg/kg ile 2104 mg/kg aralığında değişmiştir. Bu çalışmada örneklerdeki ortalama kurşun düzeyi ise 278.3 mg/kg olarak bildirilmiştir (26). Greenway ve Gerstenberger



(2010) tarafından, Las Vegas'ta (Nevada, Amerika Birleşik Devletleri) sürdürülen bir araştırmada şehrin 10 farklı çocuk bakımı merkezinden toplanan 535 adet plastik oyuncak örneğindeki kurşun düzeyleri XRF ile ölçülmüş, örneklerin %5,4'ünde kurşun düzeyi 600 mg/kg konsantrasyonun üzerinde bulunmuştur (27). Murphy ve arkadaşları (2016) tarafından Kamboçya'da yapılan araştırmada ucuz takı ve oyuncaklarda metal kontaminasyonu incelenmiş, örneklerdeki nikel ve kurşun düzeylerinin Avrupa Birliği standartlarından 100 kat fazla olduğu bildirilmiştir (19). Decharat ve arkadaşları (2013), Tayland'ın Nakhon Si Thammarat, Phattalung ve Songkla vilayetlerinden topladıkları 100 adet plastik oyuncak üzerinde kurşun analizi yapmışlardır; örneklerdeki kurşun düzeyi 3,01 ppm ila 4486,11 ppm aralığında değişmiştir, Oyuncaklarda kurşun düzeyi ortalaması ise  $287,93 \pm 721,02$  ppm olarak bildirilmiştir (35). Peng ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan güncel bir araştırmada ise Beijing-Çin'de çocukların oyun alanı toz kurşun konsantrasyonunun 80.5 ppm olarak bulunduğu belirtilmiştir (36). Diğer güncel bir çalışmada ise Sheng ve arkadaşları (2018) tarafından Çin'in en büyük çevrimiçi alışveriş platformlarında satılan kurşun bazlı boyalarla boyanmış çocukların oyuncaklarındaki kurşun içeriği incelemiştir. Neticede, organize satıcı oldukları düşünülen JD ve TM tarafından satılan oyuncakların ortalama kurşun konsantrasyonları sırasıyla 25 ppm ve 32 ppm olarak bulunurken, TB platformunda örgütlenmemiş satıcılar tarafından satılan oyuncaklardaki toplam kurşun düzeyi ise 219 ppm olarak bulunmuştur (37).

Mevcut araştırmamızda ise 50 adet plastik oyuncakın toplam kurşun düzeyi ölçülmüş, Pb düzeyleri 0,10 mg/kg ile 384,40 mg/kg aralığında değişmiş, ortanca ve ortalama kurşun değerleri ise sırasıyla 50,01 mg/kg ve  $68,66 \pm 59,72$  mg/kg olarak hesaplanmıştır. Çin markalı oyuncakların

Türk markalı oyuncaklara göre kurşun seviyeleri istatistiksel anlamlı olarak daha yüksek bulunmuştur ( $p= 0,01$ ). Kurşun bazlı boyaların, özellikle Çin gibi gelişmekte olan ülkelerde hala pazarda buldukları bilinmektedir. Bu nedenle, Çin markalı oyuncaklarda daha yüksek kurşun düzeyinin bulunmasının sebebi üretim maliyetini düşürmek için kurşun içeren ucuz boyaların kullanmasından kaynaklanmış olabilir.

Sonuç olarak, çalışmamızda analizi yapılan toplam 50 plastik oyuncak örneğinde ortalama kurşun düzeyi ( $68,66 \pm 59,72$  mg/kg) günümüzde geçerli üst sınır olan 13,5 Pb mg/kg değerini aşmaktadır, Farklı bir ifadeyle Türkiye orijinli oyuncakların %52,6'sının, Çin orijinli oyuncakların ise %100'ünün kabul edilen azami kurşun düzeyini aştığı gözlenmiştir.

Ebeveynler arasında farkındalığın artırılması, konuyla ilgili bilgi edinmelerini sağlamak için hayati öneme sahiptir, böylece çocuklarını oyuncaklarla oynamaktan ve boya tozlarından kaynaklanan kurşun zehirlenmelerinden korumak için sıkı önlemler alabilirler. Kurşun bazlı boyaların ortadan kaldırılması ve dünyadaki plastik çocuk oyuncaklarındaki kurşun içeriğinin kontrolü konusunda yasal uygulamaların etkinliğinin artırılması tavsiye edilmektedir (16). Bu çalışmamız, plastik oyuncaklar yoluyla çocuklarda meydana gelen potansiyel kurşun maruziyeti tehlikesini incelemek için bir ön araştırma olarak değerlendirilebilir. Ancak, oyuncaklarda bulunan yüksek kurşun konsantrasyonunun maruziyet riskini artırıp artırmadığını veya çocuk sağlığı için ciddi bir risk oluşturduğunu belirlemek için daha kapsamlı araştırmalara ihtiyaç vardır. Bu nedenle, çocukların biyolojik materyallerinde (kan gibi) kurşun düzeyi gözlenerek oyuncaklarda kurşun kullanımından kaynaklanan potansiyel kurşun maruziyetinin araştırılmaya devam edilmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

1. Salomons W, Forstner U. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, New York, NY, USA, 1984.
2. Wittmers, L Jr, Aufderheide A, Rapp GR, Alich A. Archaeological contributions of skeletal lead analysis. *Acc Chem Res*, 2002;35(8):669-75.
3. Kaya F. Lead in terms of environmental technology (Unpublished Master Thesis). Firat University Engineering Faculty, Elazığ, 2010.
4. Gilfillan SC. Lead Poisoning and the Fall of Rome. *J Occup Med*, 1965;7:53-60.
5. Gürbay A, Charehsaz M, Eken A, Sayal A, Girgin G, Yurdakök M et al. Toxic metals in breast milk samples from Ankara, Turkey: assessment of lead, cadmium, nickel, and arsenic levels. *Biol Trace Elem Res*, 2002;149(1):117-22.
6. D'Souza HS, Menezes G, Venkatesh T. Role of essential trace minerals on the absorption of heavy metals with special reference to lead. *Indian J Clin Biochem*, 2003;18(2):154-60.
7. Tekin D, Kayaaltı Z, Söylemezoğlu T. The effects of metallothionein 2A polymorphism on lead metabolism: are pregnant women with a heterozygote genotype for metallothionein 2A polymorphism and their newborns at risk of having higher blood lead levels?. *Int Arch Occup Environ Health*, 2012;85(6):631-7.
8. IARC (International Agency for Research on Cancer) Classified by the IARC Monographs, 2012; Volumes 1-102.
9. Tong S, von Schirnding YE, Prapamontol T. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bull World Health Organ*, 2000;78(9):1070-77.
10. Arica E, Yuksel B, Yener I, Dolak I, Gok E, Yilmaz E. ICP-MS determination of lead levels in autopsy liver samples: An application in forensic medicine. *Atom Spectrosc*, 2018;39(2): 62-6.
11. Dorea JG. Mercury and lead during breast-feeding. *Br J Nutr*, 2004;92(1):21-40.
12. Vural H. Contamination of heavy metal ions in foods [In Turkish]. *Çevre Dergisi*, 1993;8:3-8.
13. İlhan Al, Öz N, DüNDAR C, Kenet F, Balta T. An assessment report on the acid rains and air pollution [In Turkish]. Ankara: Turkish State Meteorological Service Research Publications, 2006. Available at: <https://www.mgm.gov.tr/FILES/genel/kitaplar/AsitYagmurlariDegerlendirmeRaporu.pdf>. (Erişim tarihi: 26.09.2018).
14. Beliles RV, Metals In Toxicology. Casarett LJ, Ditil, I (eds). *The Basic Science of Poisons*. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1997.
15. Sampathkumar K, Yesudas S. Hair dye poisoning and the developing world. *J Emerg Trauma Shock*, 2009;2(2):129-31. doi:10.4103/0974-2700.50749.
16. Njati SY, Maguta MM. Lead-based paints and children's PVC toys are potential sources of domestic lead poisoning - A review. *Environ Pollut*, 2019;249:1091-1105. doi:10.1016/j.envpol.2019.03.062.
17. Yapıcı G, Can G, Şahin Ü. Asymptomatic lead poisoning in children. *Cerrahpaşa Journal of Medicine*, 2002;33(3):197-204.

18. Grandjean P. Health significance of metals-lead. In: Last JM, Wallace RB eds. Maxcy- Rosenau-Last Public Health and Preventive Medicine: 13th Edition, 1992:389-91.
19. Murphy T, Lim S, Kim S, Irvine K, Chaiwat W, Wilson K. Metal contamination in low-cost jewelry and toys in Cambodia. *J Health Pollution*, 2006;11: 47-57.
20. Omolaoye JA, Uzairu A, Gimba CE. Heavy metal assessment of some soft plastic toys imported into Nigeria from China. *J Environ Chem Ecotoxicol*, 2010;2(8):126-30.
21. Bozalan M. Determination of lead levels in plastic toys by atomic absorption spectrometry (Unpublished Master Thesis). Ankara University, Institute of Health Science, Ankara, 2011.
22. İnsan Araştırmaları Etik Kurulları'na başvurmalı mısınız? Available at: <https://vprd.ku.edu.tr/sites/vprd.ku.edu.tr/files/TREE.v1.pdf>. (Erişim tarihi: 07.03.2019).
23. International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of Analytical Procedures: Methodology (ICH-Q2B), 1996. Available at: <http://www.fda.gov/downloads/drugs/guidancecomplianceregulatoryinformation/guidances/ucm073384.pdf>. (Erişim tarihi: 26.09.2018).
24. Yüksel B, Özler-Yiğiter A, Bora T, Bozkurt A, Çavuş M. Determination of antimony element in gunshot residue hand swabs by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Forensic Med*, 2016; 30(2):110-6.
25. Yüksel B, Kaya-Akyuzlu D, Kayaalti Z, Ozdemir F, Soylemez-Gokyer D, Soylemezoglu T. Study of blood iron vs. blood lead levels in beta thalassemia patients in Turkey: an application of analytical toxicology. *Atom Spectrosc*, 2017;38(2):71-6.
26. Kumar A, Pastore P. Lead and cadmium in soft plastic toys. *Curr Sci*, 2007;93(6):818-22.
27. Greenway JA, Gerstenberger S. An evaluation of lead contamination in plastic toys collected from day care centers in the Las Vegas Valley, Nevada, USA. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010; 85(4):363-6.
28. Yüksel B, Kayaalti Z, Kaya-Akyuzlu D, Tekin D, Soylemezoglu T. Assessment of lead levels in maternal blood samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry and influence of maternal blood lead on newborns. *Atom Spectrosc* 2016;37(3):114-9.
29. Kayaalti Z., Kaya-Akyuzlu D, Söylemezoğlu T. Evaluation of the effect of divalent metal transporter 1 gene polymorphism on blood iron, lead and cadmium levels. *Environ Res*, 2015;137:8-13.
30. Lidsky TI, Schneider JS. Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain*, 2003;126(1): 5-19
31. Bal C, Büyülşekerci M, Ercan M, Torun-Güngör O, Tutkun E, Yılmaz FM. Investigation of the hair and urine samples' utility for screening lead poisoning. *Turk Hij Den Biyol Derg*, 2016;73(4):303-10
32. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological profile for lead, Atlanta, GA: US Public Health Service (2007).
33. Turkish Standard Institution, Safety of toys part 3: The migration of some elements, TS 5219 EN 71-3/ April 1997.

34. EU Commission Amends Toy Safety Directive 2009/48/EC with Respect to Lead Limits. Available at: <http://www.bureauveritas.com/a190a6e6-5ea6-4672-966d-ec78fdd708e7/Newsbyte-17NB-014.pdf?MOD=AJPERES>. (Erişim tarihi: 20.05.2019).
35. Decharat S, Maneelo S, Chuchay S. Assessment of Lead Levels in some Children's Plastic Toys. *KKU Res J*, 2013; 18(6):1026-1033. Available at: [http://www.resjournal.kku.ac.th/abstract/18\\_6\\_13.pdf](http://www.resjournal.kku.ac.th/abstract/18_6_13.pdf) (Erişim tarihi: 20.05.2019).
36. Peng T, O'Connor D, Zhao B, Jin Y, Zhang Y, Tian L et al. Spatial distribution of lead contamination in soil and equipment dust at children's playgrounds in Beijing, China. *Environ Pollut*, 2019; doi:10.1016/j.envpol.2018.11.011.
37. Shen Z, Hou D, Zhang P, Wang Y, Zhang Y, Shi P, O'Connor D. Lead-based paint in children's toys sold on China's major online shopping platforms. *Environ Pollut*, 2018; 241:311-8. doi:10.1016/j.envpol.2018.05.078.