

*Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 1919B011903872 proje numarası ile desteklenmektedir.

1.GİRİŞ

* Katkılarından dolayı Doç. Dr. Feyzullah TOKAY' a teşekkür ederiz.

KOZMETİK ÜRÜN NEDİR , NASIL ELDE EDİLİR VE NE AMAÇLA KULLANILIR ?

Kozmetik ürün insan vücudu, dişler, tırnaklar ve ağız boşluğundaki mukoz membranları temizlemek, güzel kokmasını sağlamak görünümünü değiştirmek veya düzeltmek, vücut kokusunu düzeltmek veya korumak, var olan durum iyi ise bunu sürdürmek için kullanılan maddeler veya karışımlardır [1]. Kozmetik ürünler antik çağdan bu yana insanlar tarafından dış görünüşlerini değiştirmek ve iyileştirmek amacıyla kullanılırlar. Ağır metaller, kozmetik ürünlerde özellikle renk ve parlaklık vermek amacıyla kullanılan ham maddeler ve boyalardan kaynaklanmaktadır [2-3]. Örneğin, eser düzeyde Hg, Cd, Pb gibi safsızlıkları içeren Ti_2O tozu, göz ve yüz makyajında, diş macunu ve rujlarda kullanılmaktadır. Aleo vera bitkisinin kozmetik kullanımının çok yaygın olmasına rağmen, eser miktarda Pb, Cd, Ni içerdiği tespit edilmiştir. Kozmetik ürünlerin içerisinde bulunan ağır metallerin vücut tarafından absorbe edilmesi sonucunda, dermatitiz, alerji ve cilt hastalıkları görülmektedir.

Abahneh ve Al-Momani'nin çalışmasında, 112 kozmetik üründe, 10 çeşit ürün tipinde, 4 toksik elementin (Ni,Cd,Pb,Hg), asitle bozundurma sonrasında, ICP-OES ile tayininin yapıldığı rapor edilmiştir. Bu çalışmada dünyadaki 11 ülkeden alınan kozmetik numunelerin analizleri yapılmış, en çok bulunan element olarak Ni ve onu takiben de Cd olarak tespit edilmiştir [4]. Kozmetik ürünlerin Pb içeriği izin verilen değerlerden yüksek bulunurken, yüksek miktarlarda Hg içeriği ile yüz aydınlatıcı ürünlerin dikkat çektiği rapor edilmiştir. Ancak çalışmada Türkiye'den alınan kozmetik ürünlerle ilgili veri bulunmamaktadır.

Eser düzeydeki ağır metallerin, kozmetik ürünlerdeki miktarlarının tayini duyarlılığı yüksek, gelişmiş, pahalı analitik cihazlar ve zor örnek hazırlama işlemlerini gerektirmektedir. Bu analitik cihazların ilk alım ve sürdürülebilirlik maliyetleri yüksek olmakla birlikte, analitik tayinlerde örnek hazırlama basamağında karşılaşılan güçlükler, örnek matrisinden kaynaklanan girişimler ve analit derişiminin düşük olmasından kaynaklanan duyarlılık sorunları da potansiyel zorluklardır. ICP-OES, ICP-MS gibi duyarlı ancak pahalı tayin tekniklerinin kullanımı bir zorunluluk gibi görünmekte, ancak potansiyel girişimcilerin varlığı bir sorun teşkil etmektedir.

NEDEN BU ÇALIŞMA?

Kozmetik sektöründe kullanılan çeşitli markalardaki farklı ürünlerin içerisinde bulunması muhtemel ağır metaller sağlık açısından tehdit ürünlerin içerisindeki ağır metallerin derişimlerinin, belirlenmesi, ürün kalitesinin kontrol edilmesi ve insan sağlığı açısından önemlidir. Bu çalışmada amaç; Al_2O_3 bazlı 2,4-dinitrofenilhidrazin (Al-DNFH) modifiye yeni bir sorbent hazırlayarak, Bazı kozmetik ürünlerdeki ağır metallerin (Zn, Cr, Cu, Ni, Mn) bu modifiye sorbent kullanılarak önderiştirilmesini yapmak, pahalı ve duyarlı tayin tekniklerine ihtiyaç duymadan, miktarlarının belirlenmesi için yeni bir analitik yöntem geliştirmek.

Al-DNFH sorbentinin hazırlanması ve karakterizasyonu

Alüminyum oksit, nitrik asit (HNO_3) ile 90 dakika orbital karıştırıcı (shaker) ile çalkalanarak muhtemel safsızlıklar yüzeyden uzaklaştırıldı. Bu işlem sonucunda asitin uzaklaştırılması için yıkama işlemi gerçekleştirildi.

2.MATERYAL - METOT



Modifikasyon İşlemi

Aktive edilen Al_2O_3 etanol içerisinde hazırlanan 2,4, dinitrofenilhidrazin kullanılarak modifiye edilmiştir. İşlem tamamlandığında yüzeyde tutunmayan fazla 2,4, dinitrofenilhidrazin yıkama yapılarak uzaklaştırıldı.

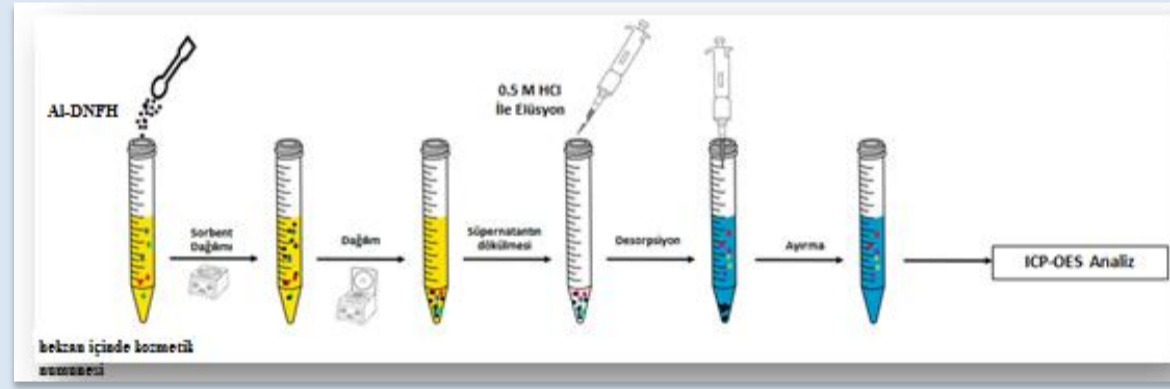
Önderiştirme Yöntemi

Kullanılacak olan önderiştirme yönteminin uygun çalışma koşullarının tespitinde batch (çalkalama) metodu uygulandı.

A.Sorpsiyon Süresinin Belirlenmesi: Analit iyonlarının sorbent yüzeyine tutunması için en uygun temas süresinin belirlenmesi amacıyla, n-heksan içinde hazırlanmış analit standart çözeltileri kullanılmıştır. Standart çözeltiler ve Al-DNFH sorbenti, çeşitli temas sürelerinde (10-30-50-60-90-120 s) vortex kullanılarak karıştırıldı ve sorpsiyon yüzdelilerinin değişimi izlendi.

B.Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi: Analit iyonlarını sorbe edildikleri Al-DNFH sorbenti yüzeyinden, çeşitli asit çözeltileri veya karışımlar (HCl, HCl+tiyoüre, EDTA, CH_3COOH , HNO_3) kullanılarak sıyırılması sağlandı. İşlem sonunda süzünüte geçen analit derişimi ICP-OES ile belirlendi. En yüksek elüsyon veriminin elde edildiği çözelti belirlenerek, elüsyon çözeltilisi olarak daha sonraki denemelerde kullanıldı.

C. Elüsyon Çözeltilisinin Derişiminin Belirlenmesi: Elüsyon işlemi sırasında kullanılacak olan elüent çözeltilisinin derişimi, analitlerin sorbent yüzeyinden etkili bir şekilde sıyırılmasına imkan verebilecek en küçük derişim olmalıdır. Bu nedenle, sorbent yüzeyinden analitlerin sıyırılmasında artan derişimlerde (0,1- 0,2-0,3-0,4-0,5 M) elüent çözeltileri kullanıldı ve en yüksek elüsyon veriminin elde edildiği derişim belirlendi.

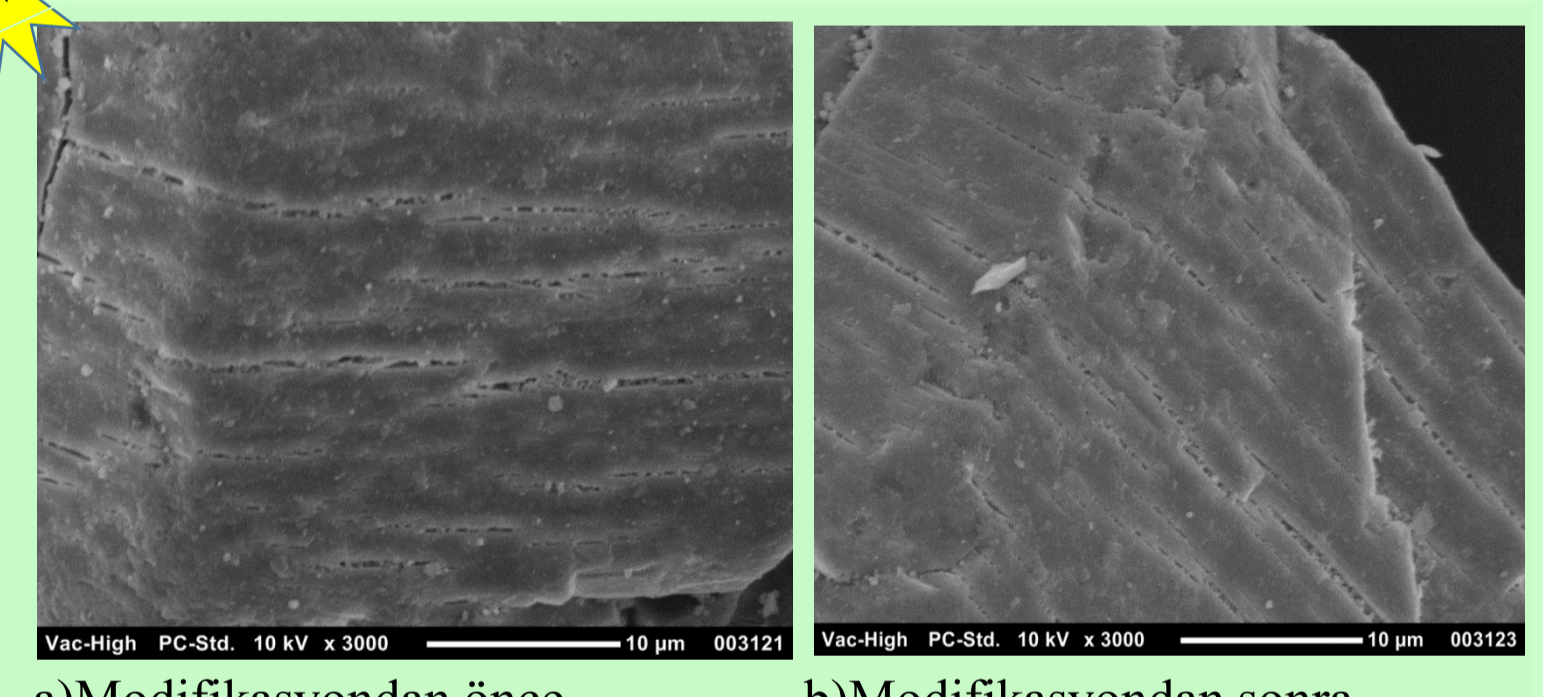


3.BULGULAR

Al_2O_3 'ün modifiye edilmesi ile hazırlanan Al-DNFH sorbentinin karakterize edilmesi için FT-IR spektrumu alınmış ve SEM görüntülemesi yapılmıştır.

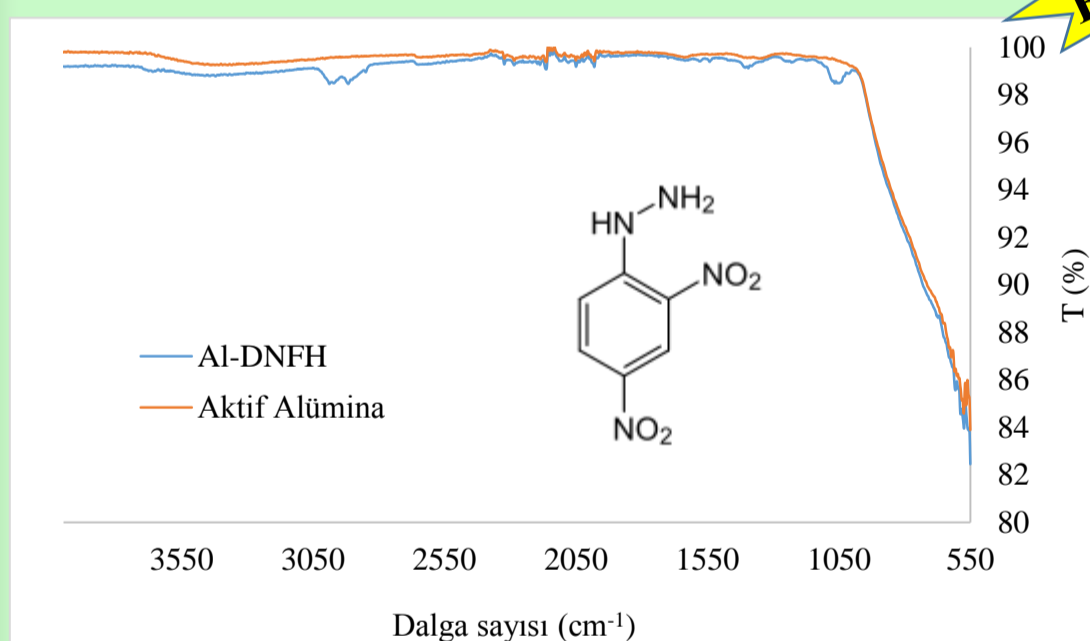
FT-IR spektrumunda 3007 ve 2949 cm^{-1} dalga sayılarında görülen aromatik C-H, 3653 cm^{-1} N-H gerilimlerine ait titreşimleri göstermektedir. Bu yeni pikler, modifikasyonu desteklemektedir. Ayrıca 1427 ve 1088 cm^{-1} dalga sayılarında ise sırasıyla doymamış C'a bağlı C-H ve C-N bağ titreşimlerini göstermektedir.

Aktif alümina ve Al-DNFH için elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, (b) görüntüsünde sorbent yüzeyinde, modifikasyona bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. Bu durum, modifikasyonun aktif alümina yüzey alanını artırdığını kanıtlamaktadır



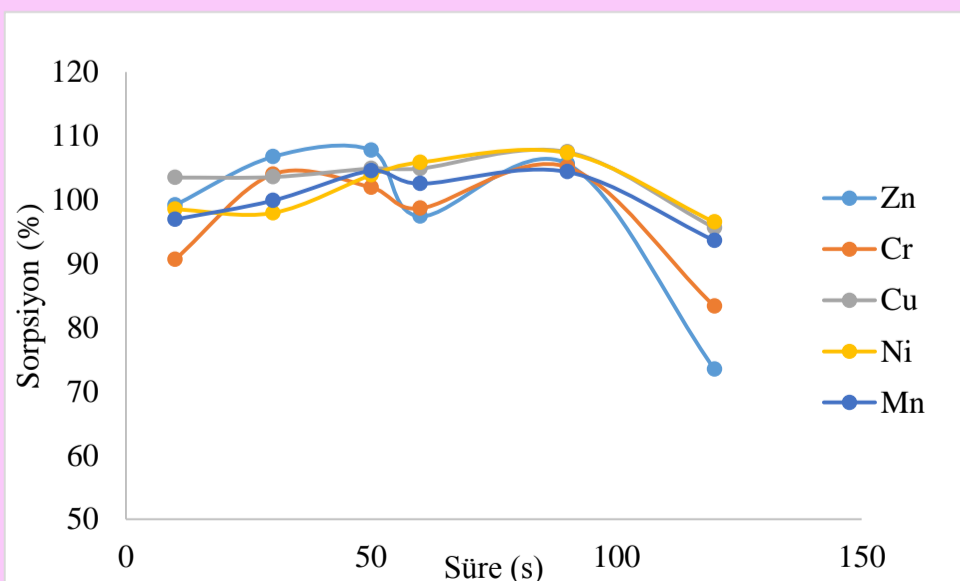
a)Modifikasyondan önce

b)Modifikasyondan sonra



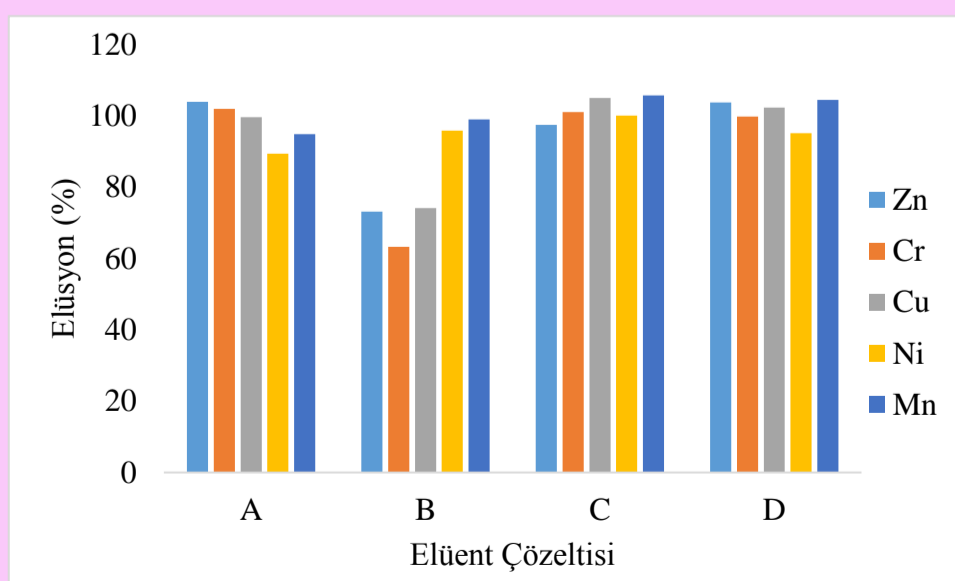
A.Sorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Analit iyonlarının sorbent yüzeyine tutunma veriminin en yüksek olduğu temas süresinin belirlenmesi amacıyla, 10-30-50-60-90-120 s sorpsiyon sürelerinde çalışılmıştır. Süre-% sorpsiyon ilişkisini gösteren grafik aşağıda verilmektedir. Grafikten de görülebildiği gibi, bütün elementler için 20 s temas süresi kantitatif olarak sorpsiyon için yeterlidir. Daha sonraki çalışmaların tamamında 20 s sorpsiyon süresi kullanılmaktadır.



B.Elüsyon Çözeltilisinin Seçimi

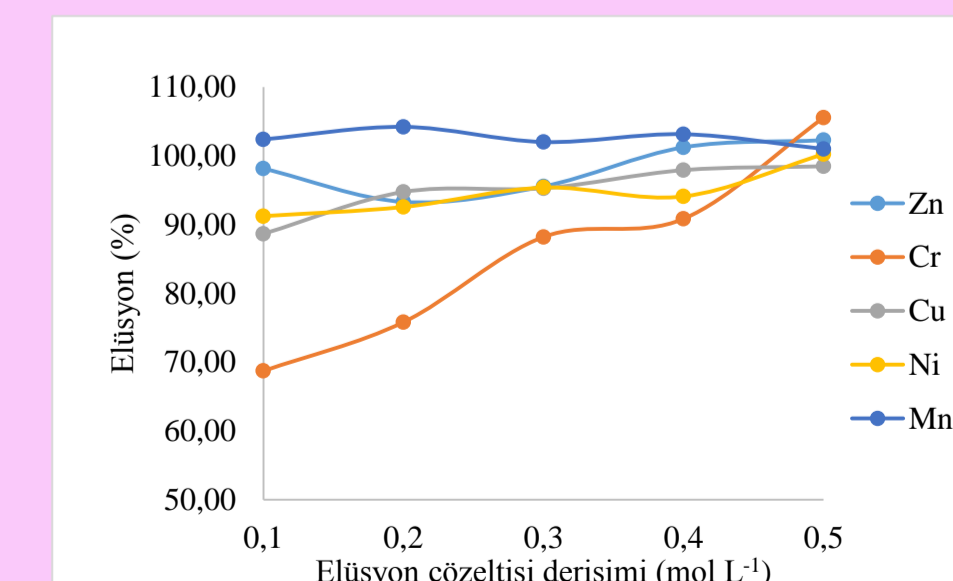
Analit iyonlarının sorbent yüzeyinden, sıyırılması için HCl, HCl+tiyoüre, EDTA, CH_3COOH ve HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Bu çalışmada en uygun elüent belirlenmesi, yan, elüent cinsinin tespit edilmesi amaçlanmaktadır. Elüent cinsine bağlı olarak elüsyon veriminin değişimi grafiği aşağıda verilmektedir. En yüksek elüsyon verimi HCl çözeltisi ile elde edilmiş ve bu çözeltinin bundan sonraki denemelerde elüent olarak kullanılmasına karar verilmiştir.



A : 0,5 M HNO_3 C : 0,5 M HCl
B : 0,5 M CH_3COOH D : 0,5 M HCl+tiyoüre

C. Elüent Derişiminin Belirlenmesi

Elüentin belirlenmesini takiben, en yüksek elüsyon veriminin elde edilmesi ve bunun minimum asit derişiminde sağlanması gerekmektedir. Analitlerin topluca sorbent yüzeyinden etkili bir şekilde sıyırılmasına imkan verebilecek en küçük HCl derişimi, aşağıdaki grafikten de görülebildiği gibi 0,5 M HCl olarak belirlenmiştir. olmalıdır. Daha yüksek elüent derişimleri sorbentin muhtemel tekrar kullanımını kısıtlayabilmekte, yüksek maliyet ve çevre kirliliğine de sebep olabilmektedir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada alüminanın modifiye edilmesi ile yeni bir sorbent (Al-DNFH) hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu sorbent kozmetik numunelerden eser düzeydeki Zn, Cr, Cu, Ni ve Mn elementlerinin sorpsiyonla önderiştirilmesi ve ardından da ICP-OES ile tayininde yeni bir analitik metot geliştirilmesinde kullanılmıştır. Yöntem 20 s sorpsiyon süresi ve 0,5 M HCl elüenti kullanılarak kantitatif bir şekilde bahsedilen elementlerin önderiştirilmesinde basit, hızlı, ucuz, yüksek doğruluk ve kesinlikle kullanılabilir. Yöntemin analitik validasyonu için çalışma sürdürülmektedir.

5.KAYNAKÇA

- [1] Borowska, S. ve Brzoska, M.M. 2015. "Metals in cosmetics: implications for human health", Journal of Applied Toxicology, 35, 551-572.
- [2] Volpe, M.G. ve Nazzaro, M. ve Coppola, R. ve Rapuano, F. ve Aquino, R.P. 2012. "Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA", Microchemical Journal, 101, 65-69.
- [3] Al-Dayel, O. ve Hefne, J. ve Alajyan, T. 2011. "Human Exposure to Heavy Metals from Cosmetics", Oriental Journal of Chemistry, 27, 0.1-11.
- [4] Ababneh, F.A. ve Al-Momani, I.F. 2018. "Assessments of toxic heavy metals contamination in cosmetic products", Environmental Forensics, 19, 2, 134-142.