



T.C.

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

İŞ SAĞLIĞI ve GÜVENLİĞİ ANABİLİM DALI

**POLİMER TÜRÜ OYUNCAKLARDA FTALAT ANALİZİ VE İŞ
SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMELERİ**

Yüksek Lisans Tezi

Mehtap EVCİ

Çorum - 2022

**POLİMER TÜRÜ OYUNCAKLARDA FTALAT ANALİZİ VE İŞ SAĞLIĞI VE
GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMELERİ**

Mehtap EVCİ

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Sevil Özkınalı

Çorum 2022

Mehtap EVCİ tarafından hazırlanan “Polimer Türü Oyuncaklarda Ftalat Analizi ve İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından İncelenmeleri” adlı tez çalışması 30/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Mahmut GÜR

Doç. Dr. Sevil ÖZKINALI

Dr. Öğr. Üyesi Şenol YAVUZ

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve sayılı kararı ile Mehtap EVCİ’ nin İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

(İmza)

Unvanı Adı SOYADI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

* Jüri Başkanının adı yazılmalıdır.

** Tez danışmanının adı yazılmalıdır.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

(İmza)

Mehtap EVCİ



POLİMER TÜRÜ OYUNCAKLARDA FTALAT ANALİZİ VE İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMELERİ

Mehtap EVCİ

ORCID: 0000-0003-3451-6462

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Eylül 2022

ÖZET

Hayatımızı kolaylaştıran teknolojik ilerlemelerin sonucunda ortaya çıkan her yeni ürün, her yeni araç ve gereç aynı zamanda iş yeri güvenliği, çevre ve insan sağlığı açısından bir tehlike unsuru olarak değerlendirilebilir. Güvenli ve hızlı kalkınma ise büyük oranda sağlıklı çalışma ortamına bağlıdır. Üretim sürecinde meydana gelen iş kazaları ve meslek hastalıkları sebebi ile oluşacak iş gücü ve üretim kaybı sonucunda modern dünyanın gelişimini engelleyici problemlerin azaltılması iş sağlığı ve güvenliği eğitim ve uygulamalarına verilen önem ile mümkündür.

Türkiye ekonomisine en büyük katkıyı polimer teknolojisi sağlamaktadır. Plastik sektöründe meydana gelen bu hızlı büyümenin beraberinde malesef çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Tez kapsamında oyuncak imalat sektörü iş sağlığı ve güvenliği açısından incelenmiştir. Bu kapsamda incelenen oyuncak imalat sektörü sadece çalışanları ilgilendirmeyip, geleceğimizi emanet ettiğimiz çocuklarımızın sağlığını da çok yakından ilgilendirmesi açısından önem arz etmektedir. Oyuncaklarda kullanılan polimerlerden bahsedilerek, polimer teknolojisinde ortaya çıkan riskler fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörler olarak ele alınmış, polimerlerin imalatı veya kullanımı sırasında oluşan hastalıklar incelenmiştir. Bu hastalık ve risklerden korunma yöntemleri araştırılmıştır. Ayrıca Türkiye pazarında satışa sunulan 10 adet farklı nitelikteki oyuncak toplanarak ftalat analizi yapıp, sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar Kavramlar: Oyuncak imalat sektörü, iş sağlığı ve güvenliği, polimer

Bilim Kodu: 113512

PHTHALATE ANALYSIS AND INVESTIGATIONS IN POLYMER TYPE TOYS IN TERMS OF OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY

Mehtap EVCİ

ORCID: 0000-0003-3451-6462

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

September 2022

ABSTRACT

Every new product, every new tool and equipment that emerges as a result of technological advances that make our lives easier can also be considered as a hazard in terms of workplace safety, environment and human health. Safe and rapid development largely depends on a healthy working environment. Reducing the problems that prevent the development of the modern world as a result of loss of labor and production due to work accidents and occupational diseases that occur in the production process is possible with the importance given to occupational health and safety training and practices.

Polymer technology provides the biggest contribution to the Turkish economy. Unfortunately, various health problems arise along with this rapid growth in the plastics industry. Within the scope of the thesis, the toy manufacturing sector has been examined in terms of occupational health and safety. The toy manufacturing industry, which is examined in this context, is important in that it not only concerns the employees, but also closely concerns the health of our children, to whom we entrust our future. By mentioning the polymers used in toys, the risks that arise in polymer technology are discussed as physical, chemical and biological factors, and the diseases that occur during the manufacture or use of polymers are examined. Methods of protection from these diseases and risks have been researched. In addition, 10 different types of toys offered for sale in the Turkish market were collected and phthalate analysis was performed and the results were evaluated.

Key Terms: Toy manufacturing industry, occupational health and safety, polymer

Science Code: 113512

TEŞEKKÜR

“Polimer Türü Oyuncaklarda Ftalat Analizi ve İş Sağlığı ve Güvenliği Açısından İncelenmeleri” isimli tez çalışmam boyunca yönlendirmeleri, yardımları ve desteklerini hiç esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Sevil Özkınalı'ya, değerli görüşleri ve tecrübeleri ışığında tezimin şekillenmesine yön veren ve tez savunma jürimde yer alan Sayın Doç. Dr. Mahmut Gür ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şenol Yavuz Hocalarıma, ayrıca hiçbir konuda yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen İş Sağlığı ve Güvenliği programı anabilim başkanı Sayın Prof. Dr. Dursun Ali Köse Hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu yolculukta benimle yürüyen ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Mehtap EVCİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

POLİMERLER

1.1. Polimerler ve Türleri	3
1.2. Dünya ve Türkiye’de Polimer Kullanımı.....	5

2. BÖLÜM

POLİMER OYUNCAKLARA YÖNELİK ARAŞTIRMALAR

2.1. Oyuncak Üretiminde Kullanılan Polimerler ve Sağlık Açısından Etkileri	9
2.2. OYUNCAKLARDA Bulunan Polimerlere Yönelik Literatür Araştırması.....	14
2.3. Plastiklerden Gıdalara Geçen Uçucu ve Yarı Uçucu Maddeler	20
2.4. OYUNCAKLAR İÇİN Plastik İşleme Teknikleri	21
2.5. Oyuncak Kullanım Ömrü	25
2.6. Türkiye’de Oyuncak Üretim Sektörü.....	29
2.7. Türkiye’de Oyuncak Güvenliği ve İthalat Denetimleri.....	30

3. BÖLÜM

POLİMER OYUNCAKLARIN İŞ SAĞLIĞI ve GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ

3.1. İş Sağlığı ve Güvenliğine Genel Bakış	34
3.2. Oyuncak Üretim Sektöründe Meydana Gelen Meslek Hastalıkları ve İş Kazaları.....	35

	Sayfa
3.2.1. Makineler ve İş Ekipmanları	35
3.2.2. Fiziksel Tehlikeler	36
3.2.3. Kimyasal Tehlikeler	38
3.2.4. Vücutta Biriken Toksikler	43
3.3. Oyuncak Üretiminde Kullanılan Kimyasalların İşçi Sağlığı Üzerine Etkileri	44
3.4. Polimerlerde Dermal Maruz Kalmayla İlişkili Potansiyel Sağlık Etkileri	46
3.5. Mesleki Astıma Neden Olan Eski ve Yeni Polimerik Ajanlar	48

4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

4.1. Deney Metodu	51
4.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS/MS)	52
4.3. Numune Bilgileri ve Test Sonuçları	53

5. BÖLÜM

BULGULAR ve TARTIŞMA

SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKÇA	78

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 1. 1. Geleneksel olarak kullanılan malzemelerin yerini alan plastikler	6
Tablo 1. 2. Plastik mamul üretimi 6 aylık dönem kıyaslaması	7
Tablo 2. 1. Ftalat çeşitleri (Şekil 2. 7) ve kullanım alanları.....	13
Tablo 2. 2. PVC Oyuncaklar ve PVC Kontrolde kaynaklanan sızıntı sularındaki metal konsantrasyonları ($\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$).....	16
Tablo 2. 3. Gerçek plastik numunelerde çalışılan PAE konsantrasyonu (BQL: Gözlenebilir sınırının altında)	19
Tablo 2. 4. EU-CSTEE'ye (1998) göre yasaklanmış altı ftalat için tolere edilebilir günlük alım (TDI).....	19
Tablo 2. 5. Oyuncak endüstrisinde yaygın işleme teknikleri	22
Tablo 2. 6. Türkiye'de plastik oyuncak üreten tesis sayısı	29
Tablo 2. 7. Türkiye'de oyuncak ithalatı ve ihracatı yapan ülkeler ve % pay oranları.....	29
Tablo 3. 1. Isıya maruz kalan bazı plastiklerin ortaya çıkardıkları uçucu bileşikler.....	38
Tablo 3. 2. Hidrojenklorür için LD verileri (SAFETY DATA SHEET, 2019)	39
Tablo 3. 3. Astımı tetikleyen ajanlar ile meslek grupları.....	49
Tablo 4. 1. GC-MS/MS çalışma koşulları	53
Tablo 4. 2. Numune Kodları	54
Tablo 4. 3. Ftalat Test Sonuçları.....	55
Tablo 4. 4. Kalibrasyon verileri	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. Polimerleşme tepkimesinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1. 2. a) Poli(metil metakrilat), b) poli(p-fenilen tereftalamid) (PPTA) (Kevlar) polimerlerinin yapısı.....	3
Şekil 1. 3. Polimer zincir biçimleri.....	4
Şekil 1. 4. Dünya plastik mamul üretiminin bölgesel dağılımı (%)	7
Şekil 1. 5. Alt sektörler bazında plastik mamul üretimi – (1000 Ton) - 2021/6 Ay	7
Şekil 2. 1. Oyuncak üretiminde kullanılan bazı polimerler	10
Şekil 2. 2. Akrilonitril Bütadien Stiren'in (ABS) bileşenleri.....	10
Şekil 2. 3. Oyuncak üretiminde yaygın olarak kullanılan polimerlerin kimyasal yapıları	11
Şekil 2. 4. a) Bisfenol A ve b) polivinil klorürün kimyasal yapısı	12
Şekil 2. 5. Bromlu alev geciktiriler	14
Şekil 2. 6. Mavi, yeşil, turuncu oyuncakların ve PVC Kontrol mikroplastiklerine maruz bırakılan <i>P. lividus</i> embriyolarının mikroskopik fotoğrafları.....	16
Şekil 2. 7. <i>Paracentrotus lividus</i> görünümü.....	17
Şekil 2. 8. Avrupa Kimya Ajansı tarafından olumsuz etkileri tartışılmakta olan sekiz adet ftalatın kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2. 9. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler (BTEX) ve stirenin kimyasal yapısı	21
Şekil 2. 10. Enjeksiyon kalıplama makinesi bölümleri	23
Şekil 2. 11. Ekstrüzyon şişirme prosesi	23
Şekil 2. 12. Döndürerek kalıplama prosesi.....	24
Şekil 2. 13. (a) Vakumlu termoform, (b) basınçlı termoform prosesi.....	25
Şekil 2. 14. Üç yaşından küçük çocuklara yönelik oyuncakların kullanımı sırasında oluşan her bir risk türünün yüzde payı (Grynkiewicz-Bylina, 2012).....	27
Şekil 2. 15. PA6 poliamidin yaşlanma kinetiği diyagramı, Z -yorulma mukavemeti- yaşlanma zamanı (Grynkiewicz-Bylina, 2012)	27
Şekil 2. 16. Numunelerin alınıp laboratuvarlarda incelenmesi	32
Şekil 2. 17. a) "CE" işareti, b) Yaş uyarı sembolü	32

Şekil 3. 1. Dünyada mesleki ve işle ilgili hastalıkların oranları (https://www.ilo.org/legacy/english/osh/en/story_content/external_files/fs_st_1-ILO_5_en.pdf , 2021).....	35
Şekil 3. 2. Plastiklerin ortaya çıkardığı gaz halindeki uçucu bileşiklerin molekül şekilleri.....	39
Şekil 3. 3. Rahim içinde 25 BPA ve ergenlikten sonra N-nitroso-N-metilüre'nin (NMU) subkarsinojenik dozuna maruz bırakılan dişi farelerden alınan karın kasık meme bezi zincirlerinin (B, C) bütün bağları ve (A) histolojik bölümleri. Kısaltmalar: LN, lenf düğümleri; M, kas. Bütün bağlar (A) büyük lezyonlar gösterir (Durando, 2007)	45
Şekil 3. 4. Deri tabakasının basitçe gösterimi.....	47
Şekil 3. 5. Dermis yapısı.....	47
Şekil 3. 6. NRL'nin kimyasal yapısı.....	50
Şekil 4. 1. Deney akış diyagramı.....	51
Şekil 4. 2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS/MS).....	52
Şekil 4. 3. Analizi yapılan ftalatlarla ait kalibrasyon eğrileri.....	57
Şekil 4. 4. Analizi yapılan ftalatların molekül yapıları ve mol kütleleri.....	58
Şekil 4. 5. Standartlara ait genel GC-MS kromatogramı.....	59
Şekil 4. 6. Örnek 1 (Bebek)'e ait GC-MS kromatogramı.....	60
Şekil 4. 7. Örnek 2 (Turuncu havuç)'ye ait GC-MS kromatogramı.....	61
Şekil 4. 8. Örnek 3 (Mor fok balığı)'e ait GC-MS kromatogramı.....	62
Şekil 4. 9. Örnek 4 (Pembe-beyaz diş kaşiyıcı)'e ait GC-MS kromatogramı.....	63
Şekil 4. 10. Örnek 5 (Turuncu-mavi diş kaşiyıcı)'e ait GC-MS kromatogramı.....	64
Şekil 4. 11. Örnek 6 (Mor fincan)'ya ait GC-MS kromatogramı.....	65
Şekil 4. 12. Örnek 7 (Sarı lego parçası)'ye ait GC-MS kromatogramı.....	66
Şekil 4. 13. Örnek 8 (Kırmızı top)'e ait GC-MS kromatogramı.....	67
Şekil 4. 14. Örnek 9 (Multi renkli top)'a ait GC-MS kromatogramı.....	68
Şekil 4. 15. Örnek 10 (Plastik saç tokası)'a ait GC-MS kromatogramı.....	69
Şekil 5. 1. Bakteri güdümlü PAE bozunma yolu (Hu, 2021).....	72

Şekil 5. 2. Toluenin hippürik asite metabolize olması 74



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

BQL	Gözlenebilme sınırı
LPCL	Kalıcı organik kirletici konsantrasyon limitlerini
LD50	Öldürücü Doz
LC50	Öldürücü konsantrasyon
LOQ	Tayin Sınırı
OEL	Mesleki maruziyet limitlerinin
RfD	Referans doz
$\rho(u)$	Denklemlerle tanımlanan yoğunluk değeri
A ve B	Sabit sayılar
t_r	Ortalama yaşlanma süresi
σ	Rastgele bir değişkenin standart sapması
CO ₂	Karbondioksit
H ₂ O	Su

Kısaltmalar

AB	Avrupa Birliği
AN	Akrilonitril
EU-CSTEE	AB Toksikite, Ekotoksikite ve Çevre Komitesi'nin
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
BBP	Butil benzil ftalat
BPA	Bisfenol A
BADGE	Bisfenol-A diglisidil eter
DMEP	Bis(2-metoksietil) ftalat
BFR'ler	Bromlu alev geciktiricilerin

DBP	Dibutil ftalat
DCHP	Disikloheksil ftalat
DIDP	Di-izodesil ftalat
DEHP	Di(2-etilheksil)ftalat
DEP	Dietil Ftalat
DIBP	Diizobutil ftalat
DINP	Diizononil ftalat
DNOP	Di-n-oktil ftalat
DOP	Dioktil Ftalat
NRL	Doğal kauçuk lateks
LMW	Düşük moleküler ağırlıklı
EDC	Endokrin bozucu kimyasal maddeler
EVA	Etilen vinil asetat
PAE'ler	Ftalik asit esterleri
FA	Formaldehit
FDH	Formaldehit dehidrogenaz
GSMH	Gayri Safi Milli Hasıla
GC-MS	Gaz kromatografi-kütle spektrometrisi
FCM	Gıda ile temas eden malzeme
HBCDD	Heksabromosiklododekan
IgE	İmmünoglobulin E
REACH	Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, Yetkilendirilmesi ve Kısıtlanması
OSHA	Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi
PA	Poliamid
PBDE'ler	Polibromlu difenil eterler
PE	Polietilen

PET	Polietilen tereftalat
PC	Polikarbonat
PP	Polipropilen
PPTA (Kevlar)	Poli(p-fenilen tereftalamid)
PVC	Polivinil Klorür
POM	Poli oksimetilen
PMMA	Poli Metil Metakrilat
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
RF	Radyo frekansı
OHAT	Sağlık Değerlendirme ve Tercüme Bürosu (Office of Health Assessment and Translation)
CMR	Sertifikalı referans materyaller
SBR	Stiren-bütadien kauçuğu
SEBS	Stiren-etilen-bütadien-stiren blok kopolimer
SBS	Stiren-bütadien-stiren blok kopolimer
SGK	Sosyal Güvenlik Kurumu
TSD	Oyuncak Güvenliği Direktifi (Toy Safety Directive)
TDI	Tolere edilebilir günlük alım
TVOC	Toplam uçucu organik bileşik
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ILO	Uluslararası Çalışma Örgütü
NIOSH	Ulusal iş güvenliği ve Sağlık Enstitüsü
VOC	Uçucu organik bileşik
UV	Ultraviyole
SVOC	Yarı uçucu organik bileşik

NAFTA	Kuzey Amerika Serbest Ticaret Anlaşması (North American Free Trade Agreement)
BTEX	Ksilenler
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
XRF	X-ışını floresans spektrometresi



GİRİŞ

İnsanların rahat yaşamalarına katkıda bulunan teknolojik gelişmeler aynı zamanda insan hayatı ve çevre için önemli bir tehlike unsuru haline gelebilmektedir. Üretim sürecinde yer alan her yeni madde, her yeni makine, kullanılan araç ve gereçler insan sağlığı, iş yeri güvenliği ve çevre için bir tehdit olarak değerlendirilebilir. İş başarısı, güvenli ve hızlı kalkınma büyük oranda sağlıklı çalışma ortamına bağlıdır.

Türkiye ekonomisinin en önemli aktörlerinden birisi polimer teknolojisidir. Yapılan endüstri analizlerine göre bugün 10 milyon tona yaklaşan toplam üretimi, 33 milyar dolar civarındaki cirosu, 5 milyar dolara yaklaşan direkt ihracatı ve son 10 senede gayri safi milli hasıla (GSMH) büyümesini aşan yıllık büyüme ile plastik sektörünün ülke ekonomisine sağladığı katkı giderek artmaktadır (Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2021/6, 2021). Dolayısıyla sektör ulaştığı üretim kapasitesiyle Avrupa'da ikinciliğe, dünyada ise altıncılığa yükselmiştir. Plastik Sektörünün bu kadar hızlı büyümesi hem gurur verici hem de çeşitli sağlık sorunlarının ortaya çıkması açısından endişe vericidir. Kullanılan malzemenin yerinde ve doğru seçimi sağlanarak ve gerekli iş güvenliği önlemleri alınarak oluşan kaygılar minimize edilebilir. Doğru kişisel koruyucu malzeme kullanımı ve ortaya çıkabilecek meslek hastalığının erken teşhisi çalışanın fazla zarar görmeden çalışmasına daha güvenli bir ortamda devam etmesine imkân sağlamaktadır. Çalışılan kimyasal maddeyi tanımak ve ona göre güvenlik önlemleri almak yeni meslek hastalıklarının ortaya çıkmasına da engel olur. Almadığımız iş sağlığı ve güvenliği önlemleri sayesinde, üretimde kullanılan plastik katkı maddeleri ve monomerlerin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri kanser, hormonal bozukluk, solunum problemleri, dermatolojik rahatsızlıklar, doğum kusurları, nörolojik problemler olarak sıralanabilir. Bu tür problemlerin farkında olan birçok ülke bu maddelerden bazılarının kullanımını kısıtlayan veya bu maddelerin tamamıyla kullanımını yasaklayan önlemler almaktadır.

Oyuncak Güvenliği Direktifi üreticilerin bir oyuncakçı piyasaya sürmeden önce bir risk analizi yapmasını ve çocukların bu tür risklere olası maruziyetini değerlendirmesini gerektiren bir belgedir (Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü, t.y.). Bu Yönergeye göre, Avrupa pazarına sunulan oyuncaklar, ürünün Avrupa yasalarına uygun olduğunu belirten yasal olarak bağlayıcı bir taahhüt beyanına sahip olmalıdır. Üretici bir uygunluk beyanı yayınlamadan önce, ürünler bir uygunluk değerlendirme prosedüründen geçmeli ve uygun sertifikaları almalıdır. Ayrıca geri dönüştürülmüş polimerler, özellikle "hassas kullanım" alanlarında (oyuncaklar, gıda ambalajları, gıda kapları, mutfak ekipmanları, su depoları ve su boruları) yeniden kullanılabilmesi için tehlikeli bileşiklerin uygun şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. İthal edilen tüketim mallarının polibromlu difenil eterlerle (PBDE'ler) ilgili Avrupa gerekliliklerini her zaman karşılamadığına dair raporlar mevcuttur. Bu, özellikle çocuklar tarafından kullanılması amaçlanan veya çocuklarla doğrudan teması olan plastik malzemeler veya ürünler söz konusu olduğunda çok önemli bir konudur. Çünkü bu durumda çocukların PBDE'lere maruziyeti kaçınılmaz olmaktadır. Çocukların PBDE'lere maruz

kalmaktan en çok etkilenen sosyal grup olduğu ve olumsuz sağlık etkilerinin doğum öncesi ve özellikle küçük çocuklarda güçlü bir şekilde açığa çıktığı ispatlanmıştır (Vuong, 2018). PBDE'lerin endokrin bozucu olarak hareket ettiği, nörolojik bozukluklara, kalıcı öğrenme ve hafıza bozukluklarına, davranış değişikliklerine, işitme bozukluklarına, gecikmeli ergenliğin başlaması, sperm sayısında azalmaya sebep olduğu rapor edilmiştir.

Bu tezde, oyuncak sektöründe iş güvenliği ve meslek hastalıkları konuları incelenmiştir. Tez kapsamında incelenen oyuncak imalat sektörü sadece çalışanları ilgilendirmeyip, geleceğimizi emanet ettiğimiz çocuklarımızın sağlığını da çok yakından ilgilendirmesi açısından önem arz etmektedir. Oyuncaklarda kullanılan polimerlerden bahsedilerek, polimer teknolojisinde makineler ve iş ekipmanlarını kullanırken dikkat edilmesi gereken hususlar, çalışma ortamından doğabilecek fiziksel tehlikeler, kullanılan kimyasallara bağlı kimyasal tehlikeler ve bunların sonucunda vücutta biriken toksikler ile bunlardan korunma yöntemleri ayrı ayrı incelenmiştir. Ayrıca tez kapsamında Türkiye pazarında satışı sunulan 10 adet farklı nitelikteki oyuncak toplanarak GC-MS/MS ile ftalat analizi yapıp, sonuçlar değerlendirilmiştir.

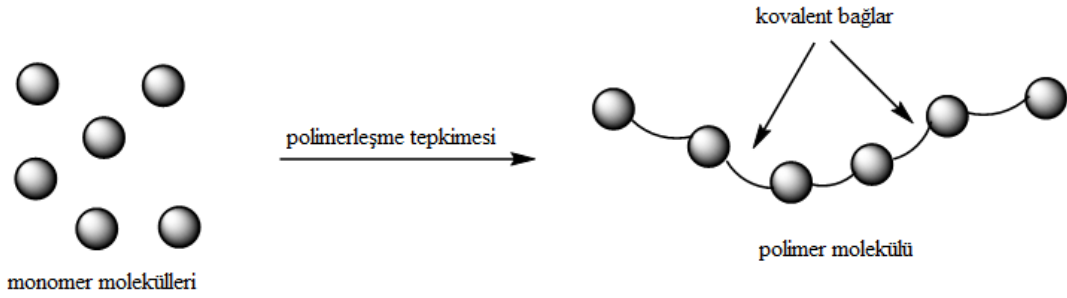
1. BÖLÜM

POLİMERLER

1.1. Polimerler ve Türleri

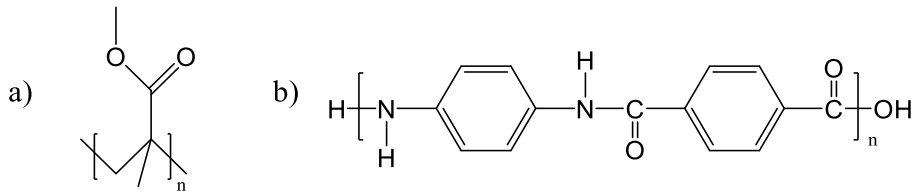
Polimerler; mekanik özellikleri yeterli, kolay şekillendirilebilen, hafif, ucuz, dekoratif, kimyasal açıdan inert, değişik amaçlarda kullanıma uygun ve korozyona karşı dirençli olmaları sebebiyle makine, kimya, endüstri, tekstil gibi alanların yanı sıra tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji gibi alanlarda da oldukça fazla uygulanma imkânı bulmuştur.

Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere *monomer* denir. *Polimer* ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküldür. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomer birimi bulunabilir.



Şekil 1. 1. Polimerleşme tepkimesinin şematik gösterimi

Polimer kimyasındaki gelişmelere paralel olarak elastomer, plastik, lif türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi insanlar tarafından yapılmış olan ürün çeşitliliğinde belirgin bir artışa sebep olmuştur. Temel yapıları polimer olan bu ürünler insanların yaşamlarını oldukça kolaylaştırmıştır. Örneğin yeterli ışık geçirgenliğine sahip levhalar optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat) polimerlerden, kurşun geçirmez yelekler ise Kevlar polimerlerinden (Mathur & Netravali, 1996) hazırlanabilmektedir.



Şekil 1. 2. a) Poli(metil metakrilat), b) poli(p-fenilen tereftalamid) (PPTA) (Kevlar) polimerlerinin yapısı

Polimer zincirlerinin fiziksel şekline bağlı olarak kendi içlerinde;

- Doğrusal polimerler
- Dallanmış polimerler
- Çapraz bağlı polimerler (az oranda, yoğun (ağ-yapı)

gruplarına ayrılırlar.

Doğrusal polimerler ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlerdir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı olmadığından uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek yeniden şekillendirilebilirler.

Dallanmış polimerler ise ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı, dal görüntüsüne sahip başka zincirlerden oluşur. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerlerinde başka dallarda bulunabilir. Bu tür polimerlerin özellikleri doğrusal polimerlere yakındır. Doğrusal ve dallanmış polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler, hidrojen bağları gibi ikincil etkileşimler bir arada tutar.

Ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlı ise çapraz bağlı polimerler oluşur. Yoğun çapraz bağın varlığında ağ-yapılı polimerler elde edilir. Ağ-yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde bir miktar şişebilirler. Şişme miktarı bağ yoğunluğuyla yakından ilgilidir. Yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez (Saçak M. , 2018).



Şekil 1. 3. Polimer zincir biçimleri

Fiziksel ve mekanik özelliklerine bağlı olarak endüstride kullanılan polimerik malzemeler üç ana sınıfta incelenirler:

1. Termoplastikler
2. Termosetler
3. Kauçuklar (Elastomerler)

Termoplastik zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmaz. Doğrusal veya dallanmış zincirli yapıya sahip olduklarından uygun çözücülerde çözünürler, ısıtıldıklarında erirler ve defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Polietilen (PE) bidon, poşet, plastik şişe yapımında, polipropilen (PP) lif, film, boru yapımında, polistiren ambalaj kapları, köpük yapımında sıklıkla kullanılan termoplastik karakterli polimerlerden bazılarıdır.

Termoset zincirleri arasındaki yoğun çapraz bağdan (ağ-yapı) dolayı hiçbir çözücüde çözünmezler, ısıtıldıklarında erimezler, yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise bozunurlar. Fiş, duş ve düğmeleri, tava ve tencere sapları termosetlerden üretilen ürünlere verilen birkaç örnektir.

Çekildiklerinde yüksek oranda uzayıp, çekme kuvveti kaldırıldığında kalıcı boyut değişimi gözlenmeden hızla ilk boyutlarına dönebilen, yüksek elastikiyet gösterebilen polimerlere kauçuk veya elastomer denir. Stiren ve bütadien monomerlerinden üretilen stiren-bütadien kopolimeri sentetik elastomerler içerisinde en yaygın kullanılanıdır. Dünya elastomer tüketiminin yaklaşık %40'ını stiren-bütadien kauçuğu (SBR) karşılar ve karbon siyahı ile desteklenerek araç lastiklerinin yapımında kullanılır. Kauçuklar ayrıca ambalaj malzemeleri, tıbbi malzemeler, ayakkabı tabanı, hortum gibi ürünlerin yapımında kullanılır (Saçak M. , 2012).

1.2. Dünya ve Türkiye’de Polimer Kullanımı

Hafif, uzun ömürlü, ucuz ve kolayca üretilebilen plastiklerin üretim hızı her yıl daha fazla artmaktadır ve maalesef bu artışın yakın bir zamanda düşüşe geçmesi beklenilmemektedir. Erişimde zorluk çekmediğimiz, günlük hayatımızı kolaylaştıran plastiklerin çoğu tek kullanımdan sonra atılmak için tasarlanmaktadır. Yeterince iyi yönetilmeyen plastik atıkların çevreye ve sağlığa verdiği zararın yanı sıra iklim değişikliğinin kötü sonuçlarının körüklenmesine sebep olmaktadır.

Tüketim arttıkça tek kullanımlık plastiklerin, ucuz ve hijyenik olan plastik poşetlerin sayısı da büyük oranda artmıştır. Birçok ülke plastik poşetlerinin vergilendirilmesi ve yasaklanması kararını bu durumla başa çıkabilmek için almıştır. Avrupa Birliği (AB), 2019 yılına kadar her yıl kişi başına tüketilen hafif plastik poşet sayısının 90'a, 2025 yılına kadar da 40'a düşürülmesini hedefleyerek 2015/720 sayılı Hafif Plastik Poşetlerin Tüketiminin Azaltılması Yönergesi'ni kabul etmiştir. AB Konseyi, denizlerde ve okyanuslarda en fazla bulunan tek kullanımlık plastiklerin 2021 yılından itibaren yasaklanmasını öngören yasayı 21 Mayıs 2019 tarihinde kabul ederek deniz ve okyanus sularının kirlenmesini önlemeyi hedeflemiştir. Ayrıca COVID-19 kurtarma paketi ve 2021- 2027 Çok Yıllı Mali Çerçeve kapsamında yer alan plastik ambalaj atıklarını vergilendirme kararı almıştır. Buna göre, geri dönüştürülmemiş plastik ambalajlara 1 Ocak 2021'den itibaren kilo başına 0,8 avro vergi getirilmiştir (Bostanoğlu, 2020). Diğer yandan Türkiye, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı yükümlülüğünde bulunan tüm

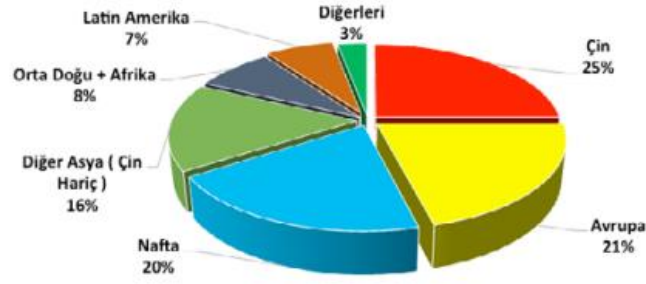
tarafarla birlikte gerekli tedbirleri alarak 2020 ve sonrasındaki yıllarda, plastik ambalaj atıklarına yönelik olarak en az %60 geri kazanım ve en az %55 geri dönüşüm hedefini ön planda tutarak hem çevre kirliliğini azaltmayı hem de ülke ekonomisine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

Plastikler, üretim aşamalarının kolaylığı ve maliyetin ucuzluğu sebebiyle paketlemeden inşaata, elektronik eşyalardan ulaşıma her türlü alanda kullanılmaya devam edilmektedir. Plastik maddelerin kaynağı, fosil yakıt ve biyo-temelli olabileceği gibi, bu günlerde birçok plastik malzeme doğal gaz, petrol veya kömür gibi fosil hammaddelerden elde edilmektedir.

Tablo 1. 1. Geleneksel olarak kullanılan malzemelerin yerini alan plastikler

Ürün	Daha önce kullanılan paketeleme malzemesi	Günümüzde kullanılan paketeleme malzemesi
Süt, sofraya yağı	Cam, metal 	3 veya 5 katlı film torba/kese 
Tuvalet malzemeleri (sabun, şampuan)	Kâğıt, cam 	Plastik torba veya filmler 
Çimento, gübre	Hint keneviri 	PP/HDPE ile dokunmuş çuval 
Diş macunu	Metal 	Plastik Lami tüp 

Geleneksel malzemelerden plastiklere geçişin en önemli nedenleri korozyona uğramaması, birçok alanda kullanılması ve düşük maliyetli olmasıdır. Aynı zamanda artan dünya nüfusu, değişen tüketim alışkanlıkları, insanları tek kullanımlık plastik tüketimine teşvik etmektedir.



Şekil 1. 4. Dünya plastik mamul üretiminin bölgesel dağılımı (%)

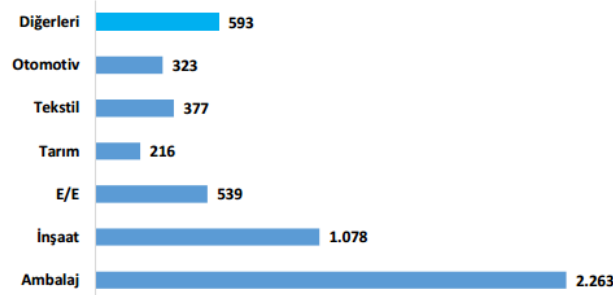
2015 yılında 324 milyon tona çıktığı tahmin edilen dünya toplam plastik üretiminin %25'i Çin, % 21'i tüm Avrupa, % 20'si Kuzey Amerika Serbest Ticaret Anlaşması (North American Free Trade Agreement-NAFTA) ülkeleri, % 16'sı da Çin dışındaki Asya ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Toplam üretimde Orta Doğu ve Afrika ülkelerinin payı %8, Latin Amerika'nın payı ise % 7 düzeyindedir.

Plastik mamul üretimi 2021 yılının ilk yarısında 2020 yılının eş dönemine kıyasla, kapasite kullanım oranlarındaki artış sonucu, miktar bazında %12,6 değer bazında da %24,2 artış göstermiştir (Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2021/6, 2021).

Tablo 1. 2. Plastik mamul üretimi 6 aylık dönem kıyaslaması

	2020/6	2020	2021/6	2021/T	% Değişim 2021/2020 (6 Ay)	% Değişim 2021/2020 (T)
Milyon Ton	4,8	9,8	5,4	10,8	12,6	10,0
Milyar \$	16,6	35,1	20,6	41,1	24,2	17,4

2021 yılının ilk yarısında 5,4 milyon tonluk toplam plastik mamul üretimi içinde yaklaşık 2,26 milyon ton ile plastik ambalaj malzemelerinin başı çektiği, plastik inşaat malzemeleri üretiminin ise 1,08 milyon ton ile üretimde ikinci sıraya oturduğu görülmektedir (Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2021/6, 2021).



Şekil 1. 5. Alt sektörler bazında plastik mamul üretimi – (1000 Ton) - 2021/6 Ay

Çin Halk Cumhuriyeti'nde 31 Aralık 2019'da ilk COVID-19 vakasının ortaya çıkmasıyla, hijyenin önemi tüm dünyada bir kez daha ortaya çıkmıştır. Tek kullanımlık plastiklerin yasaklanmasının tartışıldığı bir ortamdan, hijyen amacıyla daha da fazla tüketildiği günlere gelinmiştir. Yeniden kullanılabilir bardakların kullanımı çoğu ülke tarafından kısıtlanırken, restoranların paket servisi uygulamalarına ağırlık vermeleriyle beraber plastik atık üretimi ve tüketimi daha da artmıştır. Bulaş taşıyan medikal atıklarının artması sorun haline gelmiştir. Bu durumda COVID-19 sorunu, plastik sorununu fazlasıyla körüklemiştir.

Mevcut tüketim alışkanlıkları ve atık yönetim politikalarının bu şekilde devam etmesi halinde, 2050 yılında denizler ve okyanuslardaki plastik sayısının balık sayısından fazla olacağı tehlikesi maalesef kaçınılmaz bir sondur. Bu durumda plastikler sadece denizleri kirletmekle kalmayıp, insanların besin zincirlerine de girerek canlıların ve doğanın sağlığına zarar vermektedirler.



2. BÖLÜM

POLİMER OYUNCAKLARA YÖNELİK ARAŞTIRMALAR

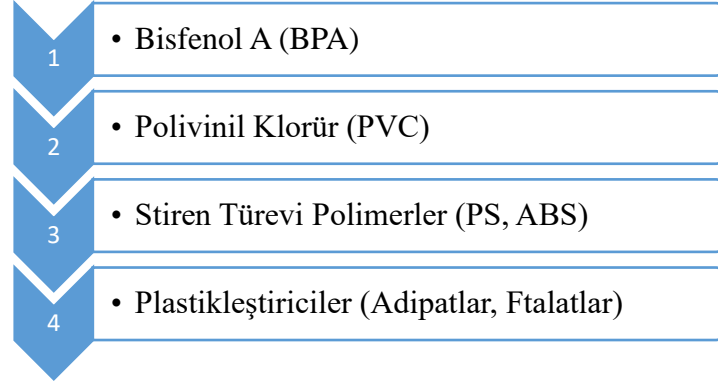
2.1. Oyuncak Üretiminde Kullanılan Polimerler ve Sağlık Açısından Etkileri

İnsanlık tarihi boyunca var olan oyun ve oyuncak kavramı sayesinde insan çevresindeki farklı malzemeleri kendine oyun aracı yaparak hayatı tanımaya başlamıştır. Yaşamla birlikte başlayan oyun, yaş almakla farklılaşmakta ve gelişerek devam etmektedir. Çocukların becerilerini geliştirici bir araç olan oyun onların doğdukları andan itibaren bıkmadan usanmadan yaptıkları etkinliklerdir. Oyun çocuğun öğrenme dili ve keşif alanıdır.

Çocuklar oyuncak sayesinde ilk deneyimlerini kazanırlar. Çocukların gelecek hayata hazırlanmasında önemli bir role sahip olan oyuncaklar, onların zihinsel, duygusal ve fiziksel gelişmelerine katkı sağlar. Çocuğun hayal dünyasını geliştiren, keşfetmesini sağlayan, onu eğiten ve eğlendiren oyuncaklar çeşitli malzemelerden yapılırlar. Önceleri taştan, kemikten, tahtadan yapılan oyuncakların yerini 18. yüzyılda başlayan sanayi devrimi ile ucuz ve işlenmesi daha kolay hammaddelere ilginin artmasıyla plastik tabanlı ürünler almıştır.

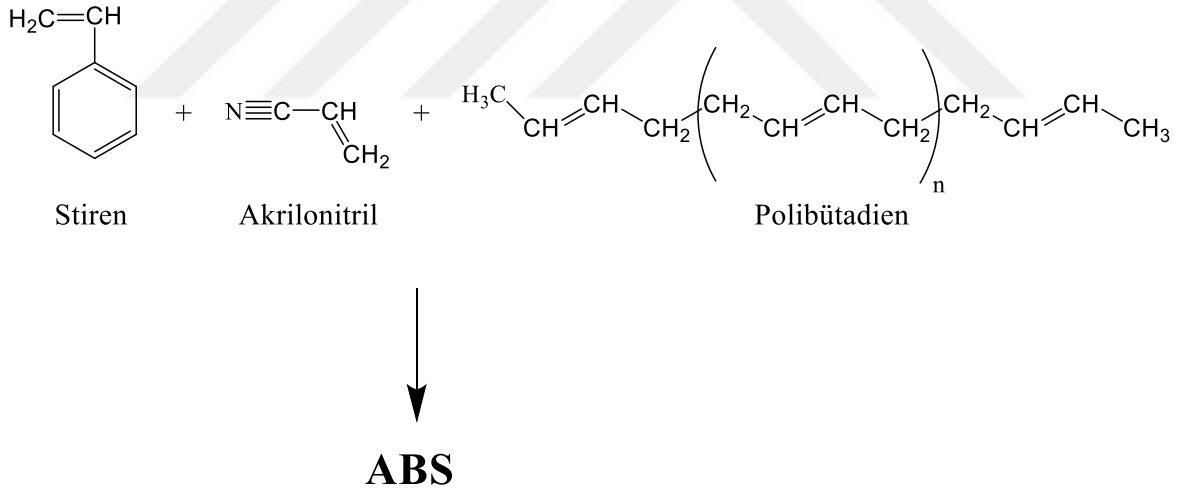
Ebeveynlerin çocuklarına çeşitli materyallerden yapılabilen oyuncakları seçerken çok dikkatli olmaları gerekmektedir. Satın alınacak oyuncağın çocuğun gelişimi ve sağlığı açısından uygunluğunun çok iyi araştırılması gerekmektedir. Ebeveynler tarafından seçilen oyuncak dayanıklı, çocuğun düzeyi ve fiziksel boyutlarına uygun, anlaşılır, ilgi çekici olmalı ve sağlık açısından tehdit oluşturmamalıdır. Boyası çıkan, sivri köşeli, metal parçalar içeren, cam veya plastikten yapılmış, kolay kırılabilen, çocuk tarafından güvenli şekilde kullanılamayacak oyuncak tercih edilmemelidir. Ayrıca kil, su, kum, plasterin, ahşap gibi doğal malzemelerden yapılmış oyuncaklar kullanılmalıdır.

Ucuz olması, üretim kolaylığı, gelişmiş makine kullanımına olanak sağlaması, özelliklerinin istenen yönde değiştirilebilmesi sebebiyle oyuncak yapımında plastik malzeme kullanımı diğer malzemelerin önüne geçmiştir.



Şekil 2. 1. Oyuncak üretiminde kullanılan bazı polimerler

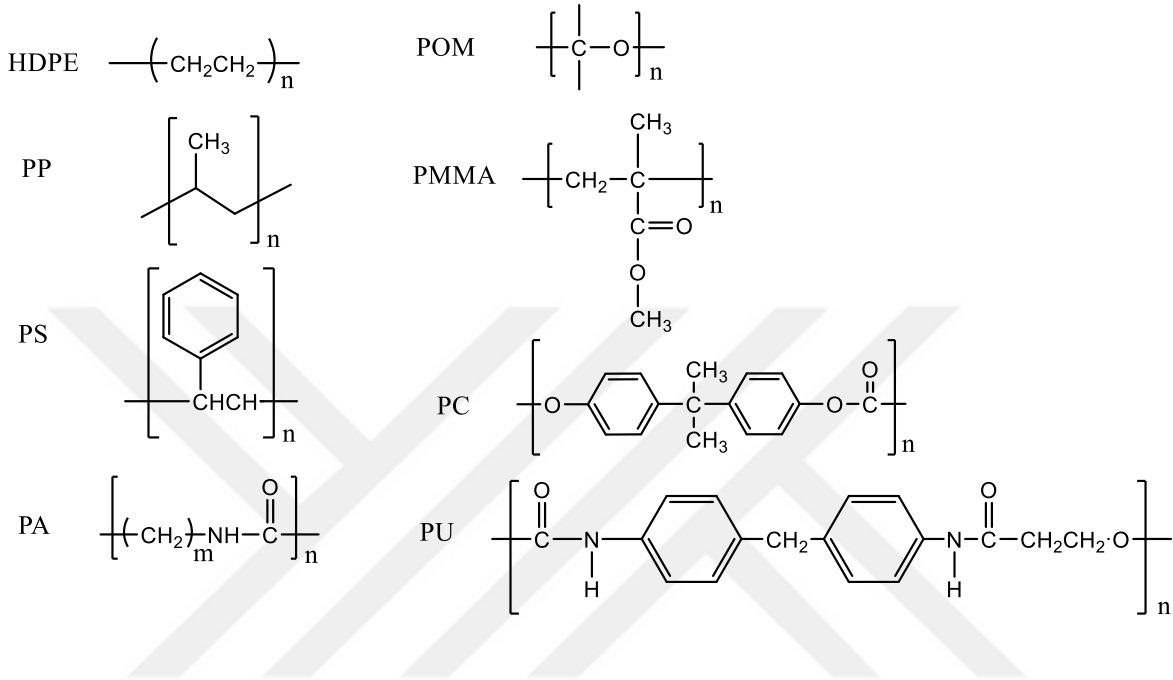
Oyuncak üretiminde plastik kullanımı dönemi, 1868'de John Wesley Hyatt'ın pahalı ve ekolojik olarak zarar veren fildişi bilardo toplarının yerini alan selüloz nitrati keşfetmesiyle başladı. Yüzyılın başında, oyuncak bebek üretiminde bitki bazlı plastikler yaygın olarak kullanıldı. 1950'lerden beri petrokimya bazlı plastikler oyuncak endüstrisinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Şu anda, yapılan tüm yeni oyuncakların %80'inden fazlasında plastik kullanılmaktadır (Tickner, 1999).



Şekil 2. 2. Akrilonitril Bütadien Stiren'in (ABS) bileşenleri

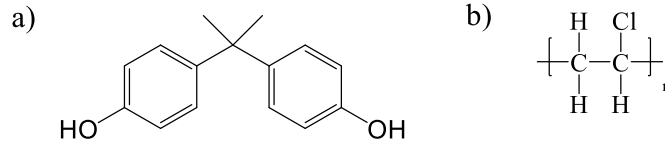
Plastik malzemeler birçok açıdan kil, metal, seramik ve ahşap gibi geleneksel oyuncak yapım malzemelerine göre daha ucuz, işlenmesi daha kolay ve daha fazla renk olanağına sahiptir. Oyuncaklarda petrol bazlı plastiklerin bu artan kullanımıyla birlikte, plastik katkı maddelerinin çocuk sağlığına etkileri ve plastik üretimi ve imhasıyla ilgili çevresel kaygılar konusunda endişeleri de ortaya çıkarmaktadır. Hem yumuşak hem de sert oyuncaklar yapmak için en yaygın olarak kullanılan plastikler, Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE), Polipropilen

(PP), Polistiren (PS) ve Polivinil Klorür (PVC; Şekil 2. 4.(b) gibi ticari reçinelerdir. Poliamid (PA) naylonlar, Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS; (Şekil 2. 2.)), Asetal reçineler (Poli oksimetilen, POM), Poli Metil Metakrilat (PMMA veya Akrilikler), Polikarbonat (PC), Poliüretan (PU) gibi diğer reçineler belirli bir oyuncak için gerekli olan özelliklere göre kullanılır (Şekil 2. 3.).



Şekil 2. 3. Oyuncak üretiminde yaygın olarak kullanılan polimerlerin kimyasal yapıları

Bisfenol A (BPA; Şekil 2.4.(a)) oyuncularda, biberonlarda, diş macunlarında uzun süre kullanıldı. BPA' yı obezite, depresyon ve meme kanseri ile ilişkilendiren çok sayıda çalışma mevcuttur. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, Avrupa Birliği (AB) ile paralel olarak kanserojen olabileceği şüphesi üzerine, biberon gibi bebek beslenmesinde kullanılan polikarbonat malzemelerin üretiminde BPA'nın kullanımını 2011 yılında yasakladı. Kimyasallar için gereklilikler Ticaret Bakanlığı tarafından, 24.12.2019 tarihli 30988 sayılı resmî gazetede yayımlanan yönetmelik ile uzun süredir beklenen değişiklik "Oyuncak Güvenliği Yönetmeliği'nde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik" ile gerçekleşmiştir. 24 Aralık 2020 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik ile beraber 36 aydan küçük çocuklar tarafından kullanıma yönelik veya ağza alınan oyuncularda Bisfenol A limiti 0,1 mg/L'den 0,04 mg/L'ye düşürülmüştür.



Şekil 2. 4. a) Bisfenol A ve b) polivinil klorürün kimyasal yapısı

Polivinil klorür (Şekil 2. 4.(b)) üretimi 1960'larda başlamıştır. Dünya'nın en önemli dioksin kaynaklarından biridir. Polivinil klorür; klor ve etilenden oluşan vinil klorürün polimerizasyonu ile elde edilir. İnşaat malzemeleri, kablolar, cam çerçeveleri, kapılar, paneller, duvar kâğıtları, oyuncaklar, ofis malzemeleri, ilaç ambalajları, araba endüstrisi gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Ancak PVC üretiminde kullanılan maddeler toksik, kanserojen ve insan sağlığı için tehlikeli olduğu bilinen bileşenleri içermektedir.

Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri (ABS; Şekil 2. 2.) araç oyuncaklarının gövdeleri, bebek diş kaşıyıcıların milleri, çingiraklar gibi oyuncakların yapımında sert malzeme olarak kullanılır. Öte yandan, stiren-bütadien-stiren blok kopolimer (SBS) gibi termoplastik elastomerler, stiren-etilen-bütadien-stiren blok kopolimer (SEBS) ve stiren-bütadien kauçuk (SBR) gibi kauçuklar, bebek diş kaşıyıcılarının veya çingirak gövdelerinin yumuşak malzemeleri olarak kullanılır. ABS, bazı maddelerle birlikte ana monomerler olarak 1,3-bütadien, stiren ve akrilonitrilden üretilir. Bu nedenle, 1,3-bütadien, stiren veya akrilonitril gibi reaksiyona girmemiş monomerler genellikle ABS ürünlerinde tespit edilir (Şekil 2. 2.). Ayrıca, çözücülerden kaynaklı toluen, etilbenzen, izopropilbenzen, propilbenzen ve 4-vinil-1-sikloheksen gibi diğer uçucu maddeler, safsızlıklar veya yan reaksiyonlar da tespit edilir. Bu uçucu maddelerden bazıları potansiyel olarak kanserojen veya toksik maddeler olarak tanımlanmıştır.

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) 1,3-bütadieni grup 1 kanserojen (insanlar için kanserojen); stiren, akrilonitril, etilbenzen ve 4-vinil-1-siklohekseni grup 2B kanserojen (insanlar için muhtemel kanserojen); tolueni ise grup 3 kanserojen (insanlar için kanserojen değil) olarak sınıflandırmaktadır. Bu arada, Avrupa Birliği (AB), 1, 3-bütadieni 1A kanserojen ve 1B mutajen kategorisinde sınıflandırırken, akrilonitrili 1B kanserojen kategorisinde sınıflandırmaktadır. Endişe verici olan ise bu maddelerin özellikle bebekler için çiğneme oyuncaklarından ağızdan alınabilmesidir. Bu nedenle, bu oyuncakların güvenliğini sağlamak için, bu kopolimer oyuncaklardaki uçucu maddelerin kalıntı seviyelerinin ve migrasyon davranışının (oyuncaktaki kimyasal maddenin çiğneme yoluyla vücuda alınması) araştırılması esastır ((Abe, 2013); (Guzzonato, 2017)).

Doğal hormonların sentezi, salgılanması, taşınması, metabolizması, eliminasyonu ve reseptöre bağlanmasını etkileyen bileşikler, endokrin bozucu kimyasal maddeler (EDC) olarak

adlandırılır. Maalesef çevremizde inhalasyon, oral veya dermal yollarda maruz kaldığımız birçok EDC vardır. PVC materyalini yumuşatmak için kullanılan plastikleştirici ftalatlar, 1,2-benzendikarboksilik asitin (ftalik asit) dialkil veya alkil/aril esterleri, EDC'lerden sadece biridir. Nüfusun büyük kısmı bu maddelere yüksek miktarda maruz kalmaktadır. Ftalatlar gelişimsel, üreme, hepatik, renal ve tiroit toksisitesi gösterir, özellikle de erkekler ftalatların toksik etkilerine karşı daha duyarlıdır. Ayrıca erken yaşta görülen (30-40 yaş arası) testis kanserlerinin en önemli nedenlerinden birinin ftalat maruziyeti olduğu öne sürülmektedir (Guo, 2011); (Yildiztekin, Plastikler Sağlık İçin Bir Tehdit mi? Ftalatlara Genel Bir Bakış, 2017)).

Tablo 2. 1. Ftalat çeşitleri (Şekil 2. 7) ve kullanım alanları

Ftalat	Kısaltma	Kullanımı
Dietil Ftalat	DEP	Kozmetiklerde (şampuan, parfüm, sabun, losyon), endüstriyel solvan olarak, ilaçlarda (tablet kaplama, kapsül üretimi)
Dibutil ftalat	DBP	Kozmetiklerde, endüstriyel solvent (çözücü) olarak, ilaçlarda (tablet kaplama, kapsül üretimi), yapıştırıcılarda
Diizobutil ftalat	DIBP	Kozmetiklerde, endüstriyel çözücü olarak, yapıştırıcılarda
Butil benzil ftalat	BBP	Vinil yer kaplamalarda, endüstride çözücü olarak, mühür üretiminde
Disikloheksil ftalat	DCHP	Kauçuk ve polimer üretiminde stabilizer olarak
Di(2-etilheksil)ftalat	DEHP	Yumuşak plastiklerde plastizer olarak (IV torbalar, oyuncaklar, ev ürünleri, gıda endüstrisinde gıda paketleme torbalarında), kağıt sanayinde, elektrik kapasitörlerinde, boyalar/pigmentlerde, reçinelerde, kauçuk sanayinde, tekstil ürünlerinde, kozmetiklerde
Dioktil Ftalat	DOP	Yumuşak plastiklerde
Diizononil ftalat	DINP	Yumuşak plastiklerde DEHP yerine kullanımda

Polimerle bağ yapmadığı için polimer ile karışabilen sentetik organik molekül olan bir diğer plastikleştirici ise adipatlardır. Avrupa Birliği direktiflerine göre gıdanın tüketilebilmesi için ambalajdan gıdaya geçen dietil heksil adipat miktarı maksimum 18 ppm olmalıdır. Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi tarafından dietil heksil adipat hormon engelleyici olarak tanımlanmaktadır. Plastik ambalajların yapısında bulunan hormon engelleyicilerin ise göğüs kanseri, doğum anomalileri, düşük sperm sayısı ve mental problemlere neden olduğu ileri sürülmüştür (Ormancı, 2007).

2.2. Oyuncaklarda Bulunan Polimerlere Yönelik Literatür Araştırması

Fatunsin ve arkadaşları X-ışını floresans spektrometresi (XRF) tarafından Br-pozitif olduğu gösterilmiş olan, Birleşik Krallık'tan temin edilen 20 yeni ve ikinci el çocuk oyuncağından alınan 23 plastik numunede bromlu alev geciktiricilerin (BFR'ler) konsantrasyonlarını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, BFR ile işlenmiş elektronik plastiklerin geri dönüştürülmesinin, alev geciktirici olması gerekmeyen eşyalarda kasıtsız BFR kontaminasyonuna yol açtığına dair mevcut kanıtları güçlendirmiştir (Fatunsin, 2020).



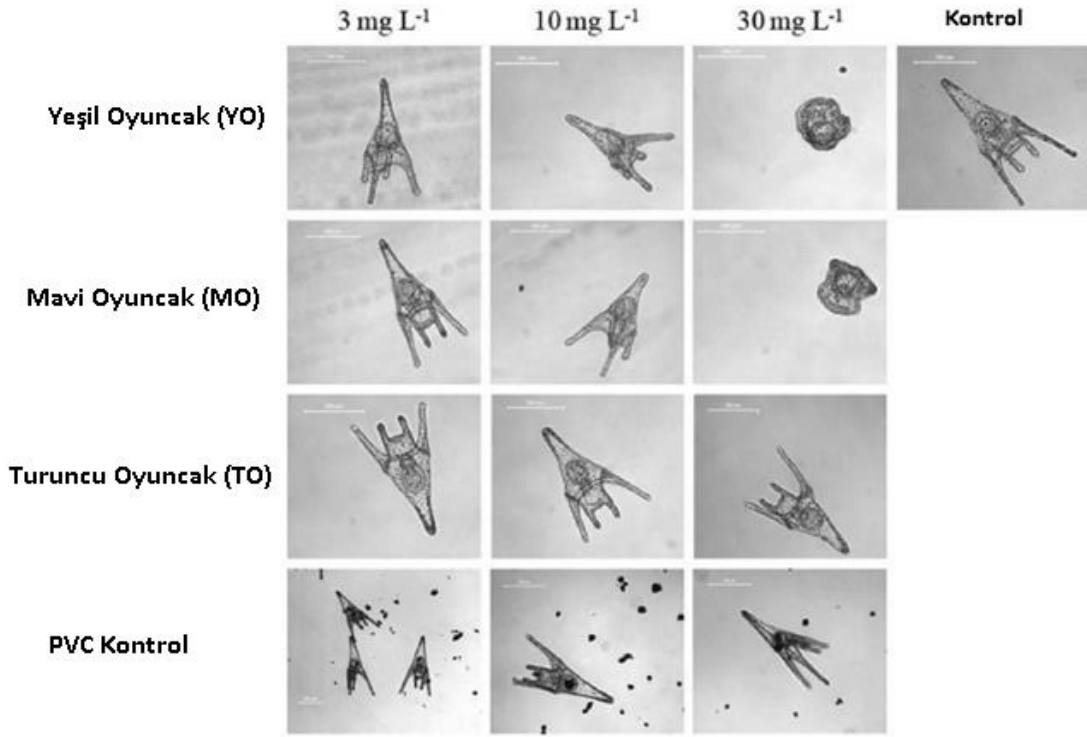
Şekil 2. 5. Bromlu alev geciktiriciler

Olumsuz sağlık etkilerine ilişkin kanıtlar nedeniyle, polibromlu difenil eterler (PBDE'ler) ve heksabromosiklododekan (HBCDD) (Şekil 2.5.) gibi bromlu alev geciktiriciler (BFR'ler) küresel yasaklara ve kısıtlamalara tabidir. Bu kimyasalları içeren geri dönüştürülmüş polimerlerin kullanımının sonucu olarak oyuncaklarda tespit edilen bromlu alev geciktiricilerin varlığı oldukça kaygı vericidir. Çocukların davranışsal eğilimleri yetişkinlerden farklı olduğundan, kirleticilerin sağlık üzerindeki olumsuz etkilerine karşı savunmasızdırlar ve bu daha yüksek maruziyet seviyelerine ulaşmalarına sebep olur. Çocukları oyuncaklardaki taşınabilir maddelerden korumak için, AB tarafından Oyuncak Güvenliği Direktifi (TSD) 2009/48/EC yürürlüğe girmiştir (Directive 2009/48/EC of the European parliament and of the council of 18 June 2009 on the safety of toys., 2009). Bu direktif kanserojen, mutajenik veya üreme için toksik olarak sınıflandırılan (kategori 1A, 1B veya 2 ve sertifikalı referans materyaller (CMR) olarak anılan) maddelerin oyuncaklarda veya bunların bileşenlerinde kullanılmamasını şart koşar. Brom ve bromlu alev geciktiriciler (BFR'ler) Oyuncak Güvenliği Direktifi kapsamında yer almasa da yeni plastik eşyaların BFR'ler ile kontaminasyonunu önlemek için AB düşük kalıcı organik kirletici konsantrasyon limitlerini (LPCL) uygulamaya koydu. 1000 mg/kg LPCL'yi aşan konsantrasyonlarda Penta- ve Octa- (ve 2019'dan beri, Deca-) bromlu difenil eter formülasyonlarında bulunan HBCDD veya PBDE'leri içeren, ömrünü tamamlamış elektronik

ekipmanların plastik muhafazaları gibi atık maddeler, PBDE ve HBCDD içeriği yok edilene kadar geri dönüştürülemez (Commission regulation (EU) no 1342/2014 of 17 December 2014 amending regulation (EC) no 850/2004 of the European parliament and of the council on persistent organic pollutants as regards annexes IV and V., 2017); (Commission regulation (EU) 2016/460 of 30 march 2016 amending annexes IV and V to regulation no 850/2004 of the European parliament and of the council on persistent organic pollutants., 2016).

Plastik üretimindeki hızlı artış ve ardından elden çıkarma, çevre sağlığı için gerçek bir endişeyi temsil etmektedir. Her yıl dünyada 380 milyon tondan daha fazla plastik malzeme üretilmektedir. Her yıl üretilen plastiğin %10'unun okyanusta biriktiği ve tüm deniz çöplerinin %60-80'ine katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir. Plastik ürünler, parçalar ve mikroplastikler, açık okyanusta, deniz yüzeyinde, çökeltelerde ve deniz organizmalarında bulunur. Genel olarak mikroplastikler, 1 mm veya 5 mm'den küçük olan herhangi bir plastik parça olarak tanımlanır. Ayrıca mikroplastikler, "büyük mikroplastikler" (1-5 mm) ve "küçük mikroplastikler" (20 µm-1 mm) olarak da ayrılabilir (Hanvey, 2017).

Oliviero ve arkadaşları deniz suyuna atıldıktan sonra etkilerini araştırmak için piyasaya arz edildikten hemen sonra ticari ürünlerin potansiyel toksisitesini araştırmışlardır (Oliviero, 2019). Bu amaçla, *Paracentrotus lividus*'u (Şekil 2.7.) model organizma olarak kullanarak, farklı renklerde mikronize plastik nesnelerin (çocuk oyuncakları) toksisitesini test etmişlerdir. *P. Lividus* deniz kestanesi, Avrupa sularında geniş bir coğrafi dağılıma sahiptir ve kıyı ekosisteminin korunmasında önemli bir rol oynar (Lawrence, 1975).



Şekil 2. 6. Mavi, yeşil, turuncu oyuncakların ve PVC Kontrol mikroplastiklerine maruz bırakılan *P. lividus* embriyolarının mikroskobik fotoğrafları

Yumuşak PVC oyuncaklardan mikronize partiküllere maruz bırakılan *P. lividus* embriyolarının mikroskobik fotoğraflarının (Şekil 2.6.) sonucunda, en yüksek dozda (30 mg L^{-1}) larva gelişiminde bir duraklamanın meydana geldiğini, daha düşük dozların ise larva boyunda bir azalmaya neden olduğunu gözlemlemişlerdir.

Tablo 2. 2. PVC Oyuncaklar ve PVC Kontrolden kaynaklanan sızıntı sularındaki metal konsantrasyonları ($\mu\text{g L}^{-1} \pm \text{SD}$)

	YO	MO	TO	PVC Kontrol
Zn	1225.2 ± 31.1	1446.1 ± 77.6	1351.8 ± 8.7	61.9 ± 1.9
Mn	28.4 ± 1.1	16.5 ± 1.7	5.6 ± 0.5	$<2^a$
V	37 ± 11.4	10 ± 3.3	15.3 ± 4.3	$<1^a$
Sc	7.5 ± 0.9	7.0 ± 2.2	7.4 ± 0.9	$<7^a$
Pb	1.3 ± 0.1	$<1^a$	$<1^a$	$<1^a$
Ti	$<7^a$	$<7^a$	$<7^a$	$<7^a$
Ni	$<5^a$	$<5^a$	$<5^a$	$<5^a$
Cu	$<5^a$	$<5^a$	$<5^a$	$<5^a$

^a LOQ (Tayin Sınırı)

Mikroplastiklerden sızan kimyasallarla ilgili olası toksisiteyi incelemek için hem mikronize plastik oyuncakların hem de mikroplastik sızıntı sularının deniz kestanesi embriyo gelişimi üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Ayrıca, renklendirici ajanlarla ilgili olarak da toksisiteyi daha iyi anlamak için sızıntı sularının metal analizini (Tablo 2.2.) de yapmışlardır. En yüksek Zn konsantrasyonu MO sızıntı suyunda kaydetmişlerdir ($1446.1 \pm 77.6 \mu\text{g L}^{-1}$). Diğer metaller göz önüne alındığında, sızıntı suyunda mangnezyum ve vanadyuma yüksek konsantrasyonlarda rastlamak mümkündür (Tablo 2.2.). PVC Kontrol sızıntı suyu için metal değerleri genellikle LOQ'dan daha düşüktür. Düşük metal konsantrasyonlarına maruz bırakılan *P. lividus* larvalarında morfolojik değişiklikler ve larva büyümesinde azalma gözlenirken, daha yüksek dozlarda ($>20 \mu\text{g L}^{-1}$) erken gelişme evrelerinde tutuklanmış embriyolar ve morfolojik olarak anormal larvalar gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bu çalışma hem deniz organizmaları tarafından yutulmaya uygun boyut aralığındaki partiküllerin potansiyel etkilerini hem de oyuncaktan deniz suyuna sızan kimyasalların etkilerini incelemesi açısından oldukça farklıdır. Sonuç olarak, bu çalışma, hem doğrudan etkileşimi (örneğin yutma/alım) hem de polimerik matristen tehlikeli bileşiklerin salınımını değerlendirerek deniz planktonik organizmaları üzerindeki mikroplastik etkileri değerlendirmek için uygun bir araç sağlar. Denizdeki seyreltme faktörlerinin laboratuvarında kullanılanların çok üzerinde olsa da, bu yöntemler tehlikeli plastik ürünleri tanımlamaya ve endüstrinin çevre dostu alternatifler geliştirmesine yardımcı olmaya uygundur.



Şekil 2. 7. *Paracentrotus lividus* görünümü

Plastik polimerlerin kullanıma hazır olması ve önce işlenebilir hale getirmek, diğer maddelerle karıştırılması da dahil olmak üzere, istenen bazı fizikokimyasal özellikleri geliştirmek ve diğer istenmeyen özellikleri ortadan kaldırmak için birçok işlemlerden geçmeleri gerekir. Plastik polimerlerle karıştırılan diğer maddeler, katkı maddeleri olarak bilinir. Bu katkı maddeleri, ana dolgu maddeleri, renklendiriciler, stabilizatörler, alev geciktiriciler ve plastikleştiriciler olabilir. Plastikleştiriciler, istenen düzeyde esneklik ve yumuşaklık kazandırmak için polimerlerle karıştırılan maddelerdir. Plastikleştiriciler, polimerlere kimyasal olarak bağlanmamış düşük moleküler ağırlığa sahip sıvılardır. Tek tek polimer zincirleri ile etkileşime

girmek için polimer zincirleri boyunca dağılırlar. Böylece zincirleri birbirinden ayırır ve nispeten daha güçlü inter polimer etkileşimlerinde önemli bir azalmaya neden olurlar. Bu da makromolekül hareketliliğinde genel olarak önemli bir artışa neden olur ve böylece malzeme daha esnek hale gelir (Chiellini, 2013). Ftalik asit esterleri (PAE'ler (Şekil 2.8.)) istenen özellikleri sergilemesi sebebiyle en yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden biridir. Aslında ftalatlar, küresel plastikleştirici üretiminin neredeyse %80'ini oluşturmaktadır. Plastiklerde, özellikle yıllık ftalat üretiminin en büyük payını tüketen PVC'de yaygın olarak kullanılır. Bu durum, ftalatlar polimerlere kimyasal olarak bağlanmadıklarından, polimer matrislerinden çevredeki ortama sızmalarını kolaylaştırdığı için, dikkate alınması gereken olası sağlık tehlikeleri nedeniyle ftalatlar hakkında büyüyen bir çevresel endişeye yol açmaktadır. Özellikle her yere yayılmış PVC bazlı polimerik malzemelerin bolluğundan kaynaklanan oyuncaklar ve çeşitli çocuk bakım ürünleri de dahil olmak üzere çocuklarla doğrudan ve sıklıkla temas halinde kalınan PAE'ler daha fazla endişe vericidir. Çocuklar ve yeni doğan bebekler oyuncaklarını ve diğer öğelerini çiğneme ve emme eğilimindedir, bu da PAE'lerin plastik matrislerden çıkarılmasına, yutulmasına ve böylece sağlıklarının son derece zararlı PAE'lere maruz kalarak tehlikeye düşmesine sebep olmaktadır (Ecotoxicity and the Environment (EU-CSTEE), Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and childcare articles, 27 November 1998). Literatürde PAE'ler ile ilgili bildirilen sağlık tehlikeleri arasında kanserojenlik, böbrek ve karaciğer hasarı, üreme toksisitesi ve endokrin bozulması yer alır (Huang L. L., 2011). Sonuç olarak ve Avrupa Birliği Düzenlemeleri REACH'e (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, Yetkilendirilmesi ve Kısıtlanması) göre, dibütil ftalat (DBP), bis (2- etilheksil) ftalat (DEHP), benzil butil ftalat (BBP), di-isononil ftalat (DINP), di-izodesil ftalat (DIDP) ve di-n-oktil ftalat (DNOP) isimli başlıca ftalatlardan altı tanesi yasaklanmıştır (OHAT nominations under consideration and evaluations, 2013). Bu altı PAE'ye ek olarak, Avrupa Kimyasal Ajansı'na göre bis(2-metoksietil) ftalat (DMEP) ve di-izobütil ftalat (DIBP) gibi bazı PAE'ler (Şekil 2.8.) ise insan sağlığı ve çevre üzerinde ciddi ve çoğu zaman geri döndürülemez etkilere sahip olarak etiketlenmeye aday olarak listelenmiştir.

Natseh ve arkadaşları gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kullanarak plastikleştirilmiş oyuncaklarda ve çocuk bakım ürünlerinde sekiz ftalat türevinin eşzamanlı tespiti için bir yöntem geliştirmişlerdir (Al-Natsheh, 2015). Bu ftalatlar, altı kısıtlanmış ftalatı (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP ve DIDP) ve ayrıca sağlık açısından endişe verici olarak kabul edilen diğer iki ftalatı (DIBP ve DMEP) içerir. Ürdün pazarından toplanan oyuncak ve çocuk bakım ürünlerindeki toplam ve göç eden ftalatlar olarak sonuçları yorumlamışlardır (Tablo 2.3.). Tablo 2.3.'de gösterildiği gibi, tüm PVC numunelerinin izin verilen %0,1'i (w/w) aşan konsantrasyonlarda PAE'ler içerdiğini bulmuşlardır. Ancak taşınan değerlerin tümü, AB Toksikite, Ekotoksikite ve Çevre Komitesi'nin (EU-CSTEE) bilimsel raporunda belirtilen tolere edilebilir günlük alımın (TDI; Tablo 2.4.) altındadır.

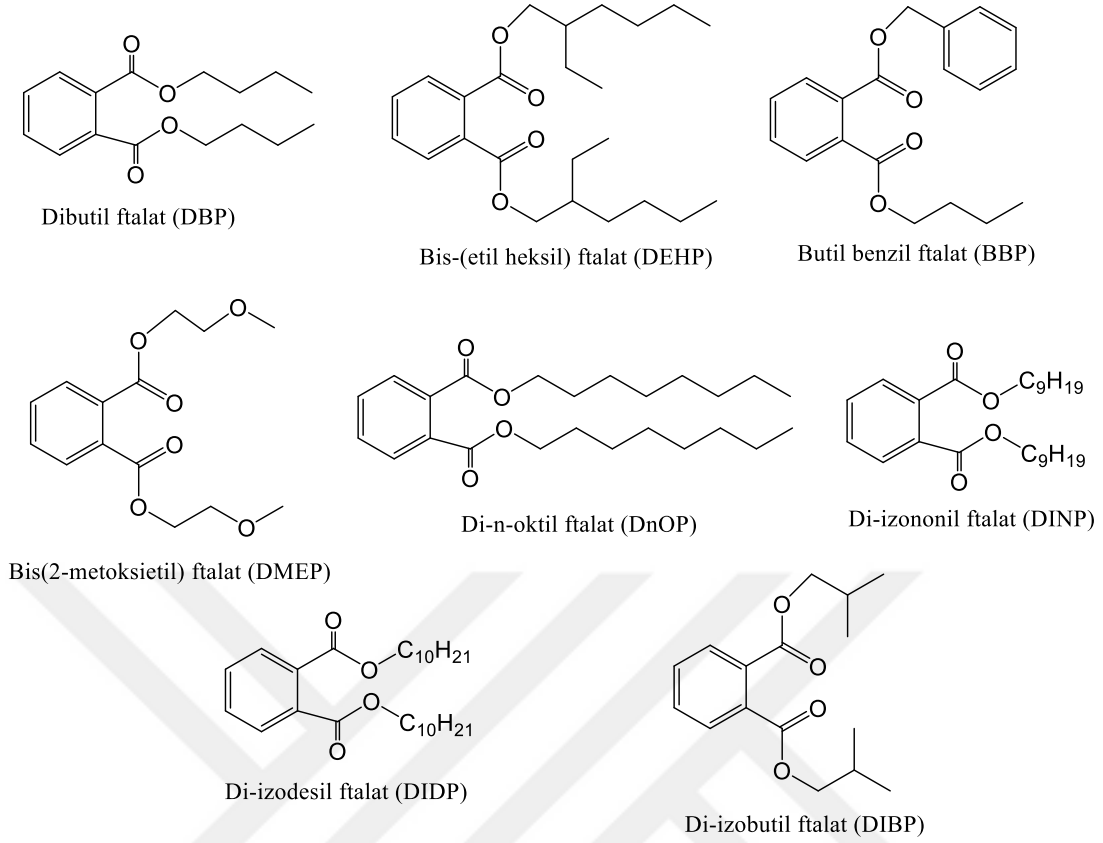
Tablo 2. 3. Gerçek plastik numunelerde çalışılan PAE konsantrasyonu (BQL: Gözlenebilir sınırının altında)

Örnek Sayısı	Polimer Türü	Gözlenen PAE	Toplam Konsantrasyon		Göç Eden Miktar	
			(w/w) %	CV	(µg/min)	CV
			Ortalama Konsantrasyon		Ortalama Konsantrasyon	
1	PVC	DnOP	15.40 ± 0.40	2.61	0.22 ± 0.01	4.40
2	PVC	DEHP	24.80 ± 0.56	2.26	0.26 ± 0.02	6.79
3	PVC	DEHP	3.77 ± 0.22	5.78	BQL	-
4	PVC	DEHP	29.30 ± 1.50	5.07	0.42 ± 0.06	15.20
5	PVC	DIBP	0.32 ± 0.03	9.88	0.12 ± 0.00	3.10
		DBP	0.04 ± 0.00	9.62	0.05 ± 0.00	2.140
		DEHP	27.30 ± 1.20	4.54	0.20 ± 0.01	3.14
6	PVC	DEHP	27.20 ± 1.50	5.45	0.15 ± 0.01	5.54
7	PVC	DIBP	0.07 ± 0.00	9.65	0.03 ± 0.00	3.06
		DEHP	29.60 ± 0.50	1.61	0.18 ± 0.01	5.39
8	PVC	DEHP	19.20 ± 0.40	2.11	0.10 ± 0.01	7.62
		DIBP	2.42 ± 0.13	5.30	1.23 ± 0.04	3.32
		DBP	0.17 ± 0.02	10.70	0.10 ± 0.03	3.04
9	PVC	DIBP	21.20 ± 0.50	2.15	8.59 ± 0.15	1.70
		DBP	0.19 ± 0.02	11.00	0.12 ± 0.01	8.15
10	PVC	DIBP	8.48 ± 0.66	7.82	4.35 ± 0.17	3.96
		DEHP	9.11 ± 0.56	6.17	0.06 ± 0.01	20.40
12	PVC	DIBP	0.05 ± 0.00	9.00	BQL	-
		DnOP	12.50 ± 0.35	2.84	BQL	-
13	PVC	DIBP	0.18 ± 0.05	29.00	BQL	-
		DEHP	15.30 ± 0.20	1.45	0.26 ± 0.01	3.65
		DnOP	0.28 ± 0.04	13.00	BQL	-

Sonuç olarak PAE'nin konsantrasyonu arttıkça, taşınan miktarın arttığı bulunmuştur. Buna karşılık, PAE'lerin molekül ağırlığındaki artışla birlikte taşınan değerler azalmıştır. En yüksek migrasyon değerinin DIBP'ye ait olduğu bulunmuştur.

Tablo 2. 4. EU-CSTEE'ye (1998) göre yasaklanmış altı ftalat için tolere edilebilir günlük alım (TDI)

PAE	DINP	DnOP	DEHP	DIDp	BBP	DBP
TDI(µg/dak/10cm ²)	6,67	16,67	1,67	11,11	8,89	4,44

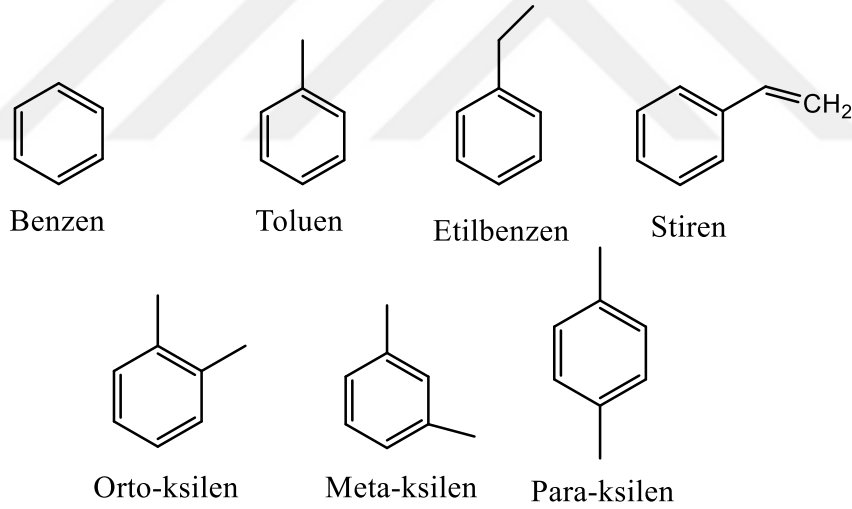


Şekil 2. 8. Avrupa Kimya Ajansı tarafından olumsuz etkileri tartışılmakta olan sekiz adet ftalatın kimyasal yapısı

2.3. Plastiklerden Gıdalara Geçen Uçucu ve Yarı Uçucu Maddeler

Plastik malzemeler, çevreye uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin (sırasıyla VOC'ler ve SVOC'ler) emisyonunun ana kaynaklarından bazıları olarak kabul edilirler. Bu kimyasalların emisyonu, özellikle sentetik polimerik malzemeler ve gıda ürünleriyle (gıda ile temas eden malzemeler, FCM'ler) doğrudan temas eden ürünler söz konusu olduğunda, kimyasalların bu plastik malzemelerden gıda ürünlerine doğrudan geçme olasılığı nedeniyle çok önemli bir olgudur. Bu yüzden, gıda ile temas etmesi amaçlanan polimerler için yasal gereklilikler vardır. Polimerik malzemelerde VOC'lerin ve SVOC'lerin mevcudiyeti esas olarak aşağıdaki yollarla meydana gelir: (i) polimer sentez sürecinden kalanlar (polimerizasyon kalıntıları veya burada kullanılan başlatıcıların, katalizörlerin veya çözücülerin izleri); ve (ii) plastik malzemelerin üretim sürecinde ortaya çıkan maddeler (antioksidanlar, plastikleştiriciler, UV stabilizatörleri ve ayrıca alev geciktiriciler) (Kozai, 2018). Ayrıca, yüksek sıcaklıklara ve/veya UV ışığına maruz kaldıktan sonra polimerik malzemenin yapısal bozulması nedeniyle çeşitli bileşikler oluşturulabilir ve salınabilir. VOC'ler, imalat prosesleri sırasında çeşitli tipte solventler, reaktifler ve polimer monomerlerin uygulanmasının bir sonucu olarak, polimerik malzemelerden yapılmış iç mekân malzemelerinin yüzeyinden salınır. Literatür verilerini

takiben, salınan VOC'lerin türü ve miktarının yanı sıra emisyon profili, tanımlanan plastik malzemenin bileşimi ve morfolojik özellikleri ile ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, monoaromatik hidrokarbonlar gibi VOC temsilcileri için emisyon tayini, potansiyel çözücüler ve içlerindeki reaksiyona girmemiş monomer kalıntıları ile ilişkili polimerik malzemelerin tipi ve kalitesine ilişkin bir ön değerlendirme olarak düşünülebilir. Polimer güvenliği açısından monoaromatik hidrokarbonların önemli temsilcileri benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler (BTEX) ve stiren (Şekil 2.9.) uçucu organik bileşikler sınıfında değerlendirilir. Bu bileşiklerin kansere veya diğer ciddi sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir (Mitchell, 2014). Diğer bir önemli parametre ise toplam uçucu organik bileşik (TVOC) emisyonudur. Bu kapsamda Śmiełowska ve arkadaşları oyuncakların yerleştirildiği 3 tip ticari olarak satılan çocuklara özel çikolatalı gıda ürünlerinin (yani, polimerik bir paket içerisinde polimerik bir oyuncak içeren çikolatalı yumurtalar) farklı bölümlerindeki BTEX, stiren, TVOC'ler ve 8 temsili PBDE içeriğini değerlendirmişlerdir (Śmiełowska, 2021). Yapılan bu araştırmaya göre PBDE'ler, ürünlerin türüne (menşei) ve fiyatına bağlı olarak, ticari olarak satılan çocuklara özel çikolatalı gıda ürünlerinin farklı bölümlerinde tespit edilmiştir. Bu, Polonya pazarında mevcut olan bu tür ürünlerin güvenliği konusunda tüketici bilgisinin genişletilmesi ihtiyacını doğurmuştur.



Şekil 2. 9. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler (BTEX) ve stirenin kimyasal yapısı

2.4. Oyuncaklar İçin Plastik İşleme Teknikleri

Plastik oyuncak üretiminde geleneksel olarak çok çeşitli işleme teknikleri kullanılmıştır. Tablo 2.5., bu işlemlerden bazılarını, kullanılan malzemeleri ve oyuncak endüstrisindeki tipik kullanımları sunmaktadır. Oyuncak üretiminde PVC kullanımı çok sınırlı olmakla birlikte, belirli teknikler kullanılarak işlenebilirliği ve katkı maddelerini kabul etme kabiliyeti nedeniyle, belirli türdeki esnek ürünlerin (özellikle şişme oyuncaklar ve oyuncak bebek

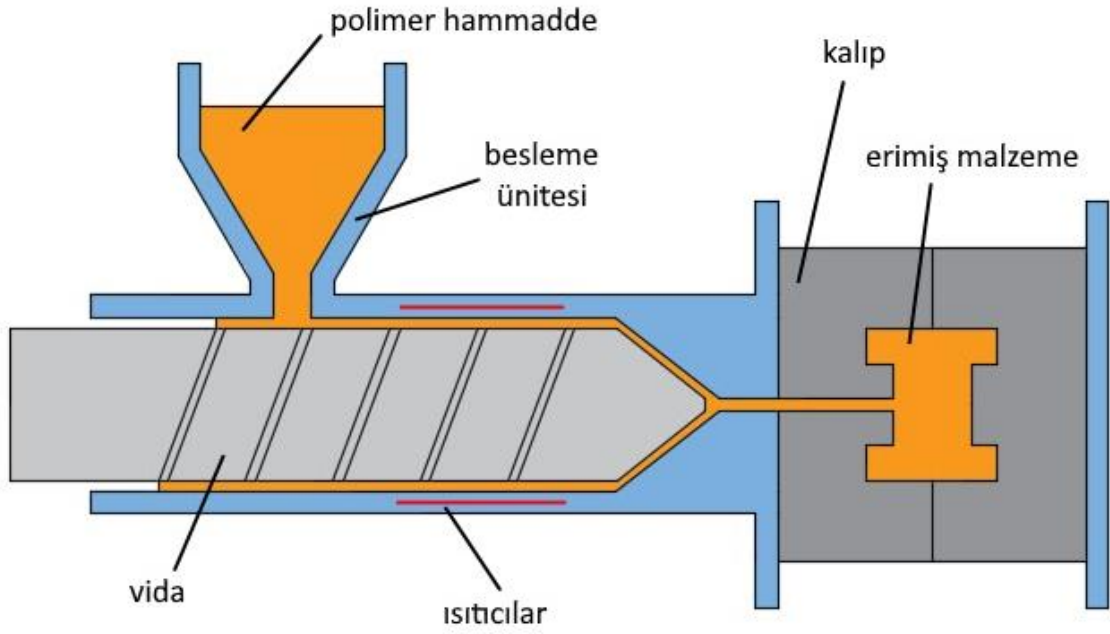
kafaları) üretiminde istenen niteliklere ulaşmak için kullanımı baskın olmuştur. Örnek olarak plaj topları, yüzme havuzları, botlar gibi şişirilebilir oyuncaklar sıklıkla plastikleştirilmiş PVC levha kesilerek ve yapıştırılarak elde edilir. Etilen vinil asetat (EVA) ve radyo frekansı (RF) kaynağı gibi basit birleştirme tekniklerine izin veren yeni metalosen katalizör bazlı polietilenler gibi malzemeler, plastikleştirilmiş PVC levhalar için faydalı ikameleri temsil eder.

Tablo 2. 5. Oyuncak endüstrisinde yaygın işleme teknikleri

Teknik	Plastik Türü	Uygulama Alanı
Enjeksiyon Kalıplama	Polistiren (PS), Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS), PVC ve her türlü termoplastikler	Bloklar, katı parçalar, model kitleri
Şişirme	Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE), PVC	Tekerlekler, içi boş parçalar, figürler
Döndürerek kalıplama	Emülsiyon PVC, HDPE	Bebek parçaları, sıkmalı oyuncaklar
Termoform	PS, Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polietilen Tereftalat (PET), Etilen vinil asetat	Oyun tahtaları, oyun kağıtları
Levha ekstrüzyon	PS, PVC	Termoform ve şişme oyuncaklar için levha
Daldırma	PVC, lateks	Tutma kulpları, balonlar
Sulu kalıplama	Emülsiyon PVC, polietilen	Bebekler, çizmeler ve diğer giysiler

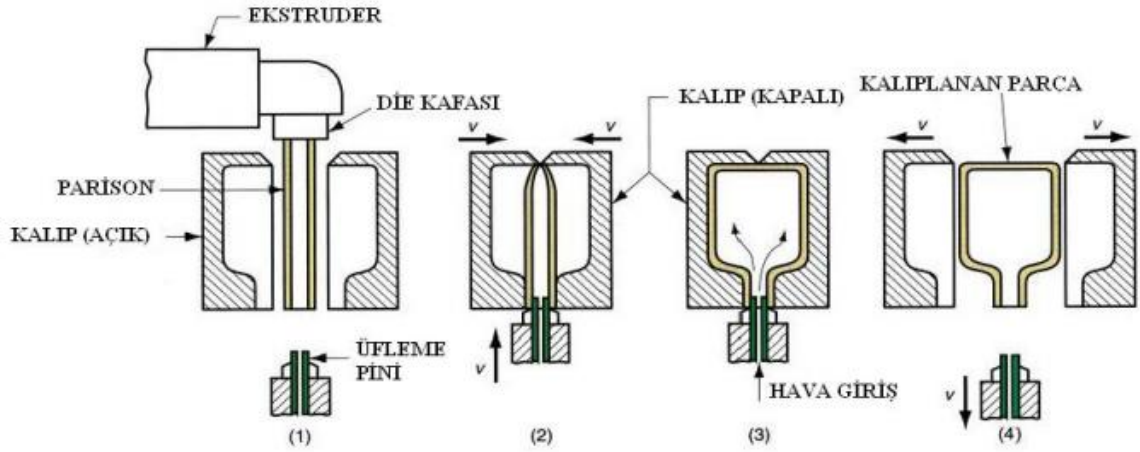
Oyuncak üretimi için en önemlileri enjeksiyon kalıplama (içi boş/dolgulu nesnelere) ve ekstrüzyon olan farklı işleme tekniklerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır:

Enjeksiyon kalıplama: Plastik malzeme, ısı ve kesme enerjisi kullanılarak eritilir ve gerekli şekli elde etmek için bir kalıba basınç altında enjekte edilir. Bu teknik kullanılarak yapı taşları, heykelcikler, sert/esnek dış kaşıyıcıları ve diğer oyuncak türleri üretilir.



Şekil 2. 10. Enjeksiyon kalıplama makinesi bölümleri

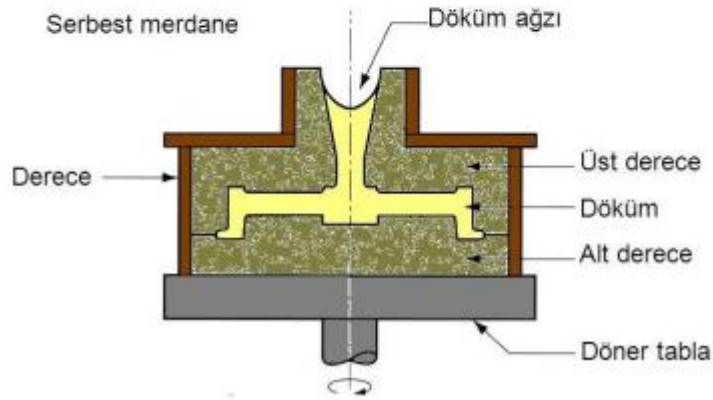
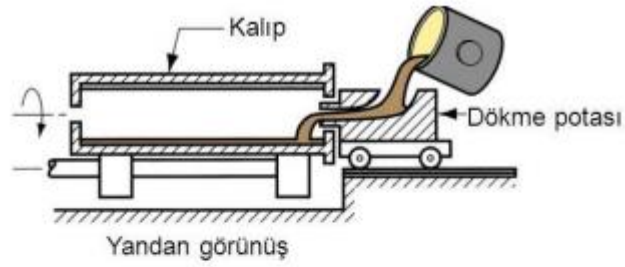
Şişirerek kalıplama: Bir plastik malzeme tüpü, ısı ve basınç kullanılarak ekstrüde edilir. 'Parison' adı verilen tüp, daha sonra kapalı bir kalıp içinde bir şekil elde etmek için basınçlı hava ile üflenir. Bebeklerin, yumuşak topların ve içi boş oyuncakların çoğu bu teknik kullanılarak yapılır.



Şekil 2. 11. Ekstrüzyon şişirme prosesi

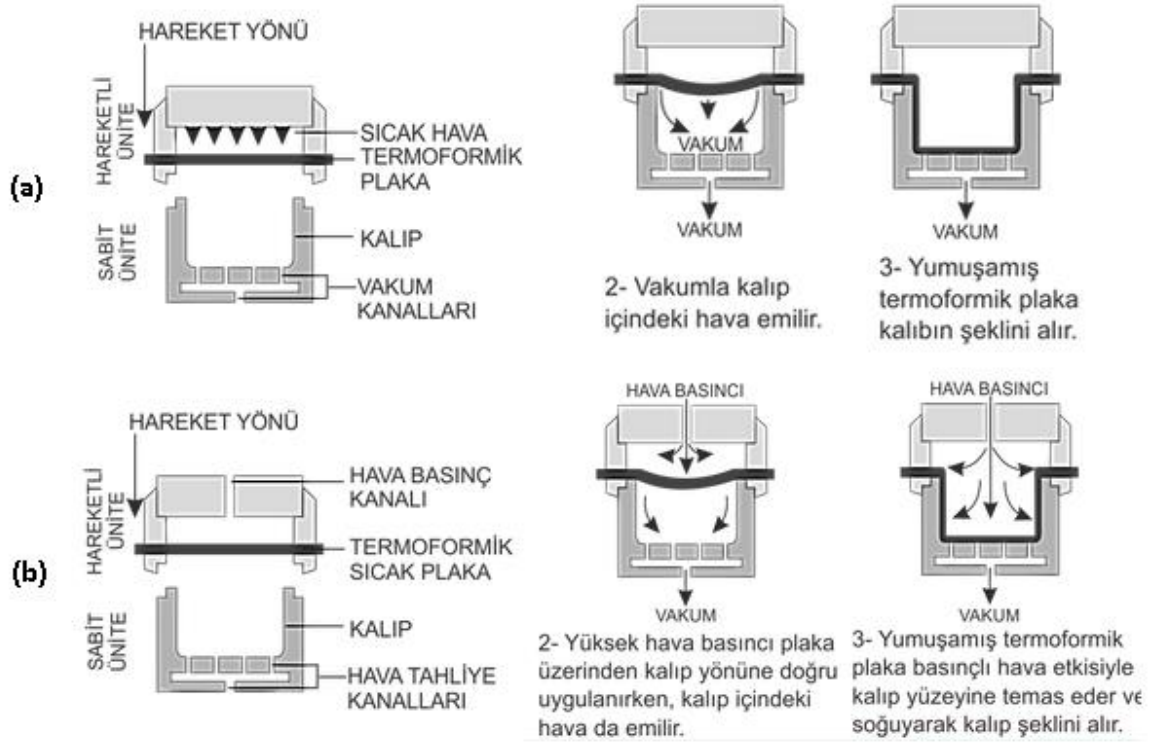
Döndürerek kalıplama: Plastik malzeme, partiküller birleşinceye kadar ısıtılır ve bu füzyon gerçekleşirken kapalı kalıp, muntazam bir duvar kalınlığı elde etmek için küçük ve büyük

eksenlerde döndürülür. Bu teknik kullanılarak plastik botlar, figür büstleri, bebek kafaları ve büyük içi boş oyuncaklar gibi oyuncaklar yapılır.



Şekil 2. 12. Döndürerek kalıplama prosesi

Termoform: Plastik levha, yumuşama sıcaklığının hemen altında ısıtılır ve ardından bir şekil elde etmek için erkek ve/veya dişi kalıpla üzerine basınç uygulanır. Maksimum duvar kalınlığı, homojenlik ve mukavemet elde etmek için basınç ve vakum kullanılabilir. Plastik malzemeler de bu teknik kullanılarak kauçuksu halde işlenir. Bu teknik oyuncak tepsileri, bardaklar, maskeler ve tahtalar yapmak için kullanılır.



Şekil 2. 13. (a) Vakumlu termoform, (b) basınçlı termoform prosesi

Levha Ekstrüzyonu: Erimiş plastik malzemeler, levhalar oluşturmak için bir kalıptan sürekli olarak ekstrüde edilir. Genellikle bu yöntem, ısıyla şekillendirmede kullanılan sert levhaların yapımında kullanılır. Filmler ve tüpler ayrıca ekstrüzyon yoluyla da yapılabilir.

Daldırma: Bu, kalıbı plastik bir çözeltiliye daldırmak ve ürünü yapmak için kaplamayı eritmek amacıyla kullanılan basit bir tekniktir. Bu teknik kullanılarak balonlar, kulplar ve esnek örtüler gibi yumuşak esnek oyuncaklar yapılabilir. Genellikle lateks işlemede kullanılır.

Sulu kalıplama: İçi boş bir kalıbın bir plastik malzeme çözeltisiyle doldurulmasını, fazla sıvı ile malzemeyi kaynaştırmak için kalıbı ısıtarak bir iç tabakanın veya malzeme duvarını kalıpta jelleştirilmesiyle, kalıbı ters çevirmeyi içeren içi boş nesnelere üretmek için kullanılan bir tekniktir. Daha sonra kalıp soğutulur ve ürün çıkarılır.

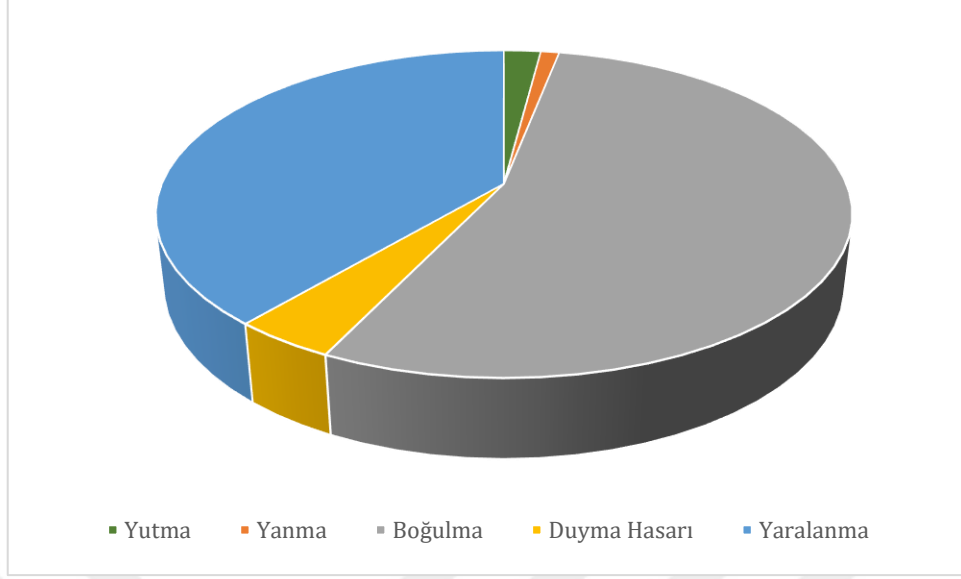
2.5. Oyuncak Kullanım Ömrü

Oyuncaklar çoğunlukla yenilenemeyen malzemelerden üretilir. Çünkü çoğu durumda hasarlı bileşenlerin onarılması veya değiştirilmesi yoluyla teknik uygunluğa getirilmesi ekonomik olarak üreticileri ve kullanıcıları zorlar. Çocuklar tarafından kullanıldığında, oyuncakın herhangi bir arıza olmadan tahmini kullanım süresinin belirlenmesi, çocuğun güvenliği

açısından önemlidir. Oyuncak arızası, çocuk sağlığı ve hayatına zarar verebilecek (yaralanmalara) farklı türde tehlikelere neden olabilir.

İstenmeyen olayların etkileri, herhangi bir tehlikeye karşı en savunmasız nüfus olan çocukları ilgilendirdiğinden oldukça önemlidir. Çocukların oyuncak kullanımı sonucu ortaya çıkan ölümlü olanlar da dahil olmak üzere yaralanma ve kaza sayısı hakkındaki veriler bu gerçeği doğrulamaktadır (Yongling, 2009). Oyuncakların kullanımıyla ilgili tehlikeleri ortadan kaldırmak için, oyuncakların Avrupa Birliği Resmî Gazetesinde yayınlanan uyumlaştırılmış standartlar olan 2009/48/EC (TSD) sayılı Oyuncak Güvenliği Direktifinde yer alan ayrıntılı güvenlik gereksinimlerine göre tasarlanmalı ve üretilmelidir. Ancak burada belirtilen gereklilikler, kullanım ve depolama sırasında malzemenin aşınması ve eskimesi sonucu oyuncak mukavemetinin değişmesi gibi oyuncakların kullanımı sırasındaki tüm tehlike nedenlerini kapsamaz. İşlem, özellikle kolay işlenebilmeleri ve düşük maliyetleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan polimerlerden yapılmış oyuncaklar söz konusu olduğunda önemlidir. Literatürde, UV ışınması, sıcaklık, nem gibi çevresel faktörlere maruz kaldığında yoğunlaşan eskime sürecinden kaynaklanan plastik özelliklerinin bozulmasına dair bilgiler mevcuttur.

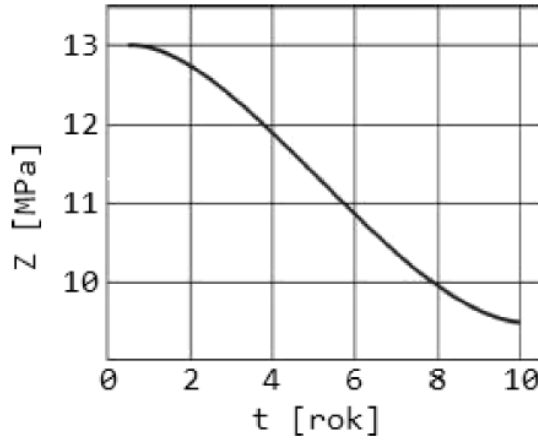
Polimerlerden yapılmış oyuncakların dayanım parametrelerinin yaşlanma süreci sonucunda bozulması, güvenli kullanım süreleri açısından belirleyicidir. Oyuncakların güvenlik gereksinimlerine uygunluğunun değerlendirilmesi için bir araç olan uyumlaştırılmış standartlarda, üretimlerinde kullanılan malzemelerin yaşlanması ile ilişkili çevresel koşulların oyuncak parametreleri üzerindeki etkisinin test edilmesi için herhangi bir yöntem bulunmamaktadır. Ülkelerin milli standartları arasındaki farklılıkların giderilmesi amacıyla, Avrupa Standardizasyon Kuruluşları tarafından kabul edilen, AB Komisyonu ve Avrupa Standardizasyon Kuruluşlarının üzerinde uzlaştıkları Rehber İlgelere uygun olarak AB üyesi ülkelerin görüşleri doğrultusunda, AB Komisyonu tarafından yapılan görevlendirmeyi takiben hazırlanan Avrupa Standartları haline gelmiş olan ve genellikle Avrupa Normları (European Norm / EN) adı verilen normlara uyumlaştırılmış standartlar adı verilir (Telsiz ve telekomünikasyon terminal ekipmanları yönetmeliği kapsamında yer alan uyumlaştırılmış standartların uygulanmasına dair rehber, 2008). Güvenlik gereklilikleri üreticileri, kendileri tarafından yapılan oyuncakların beklenen ömrü hakkında bilgi vermeye mecbur etmez. Bu nedenle üreticiler, yalnızca satışa sunulan oyuncakların özelliklerini analiz etmekte ve farklı çevresel faktörlere maruz kalma sonucu oyuncak parametrelerinin değişmesini ve kullanım şeklini dikkate almamaktadır.



Şekil 2. 14. Üç yaşından küçük çocuklara yönelik oyuncakların kullanımı sırasında oluşan her bir risk türünün yüzde payı (Grynkiewicz-Bylina, 2012)

Oyuncakların kullanımı sırasında ortaya çıkabilecek kimyasal tehlikeler de sağlık etkilerinin geri dönüşü olmayan hasarlarla sonuçlanabilmesi sebebiyle oldukça önemlidir (Şekil 2.14.). Bu tip tehlikeler, özellikle zararlı maddelerin emilmesine ve tutulmasına daha duyarlı olan bebekler ve küçük çocuklar için önem arz etmektedir.

Yaşlanma kinetiğinin diyagramları olarak adlandırılan malzemelerin mukavemet parametrelerinin zaman içindeki değişimleri oyuncağın ömrünü, güvenli kullanım zamanını belirlemek için kullanılabilir (Şekil 2.15.).



Şekil 2. 15. PA6 poliamidin yaşlanma kinetiği diyagramı, Z -yorulma mukavemeti- yaşlanma zamanı (Grynkiewicz-Bylina, 2012)

Karakteristik eğriler, farklı polimer türleri ve polimerlerden yapılmış ürünler için yaşlandırma testi sonuçlarına dayanarak geliştirilir. Bu tür testler, başta boru hatları, kablolar ve diğer yapısal bileşenlerin imalatı olmak üzere sanayide kullanılan plastikler için yapılmaktadır. Literatürde yer alan bilgiler, oyuncak üretiminde yaygın olarak kullanılan polietilenin yanı sıra poliamit de dahil olmak üzere farklı tipteki polimer malzemeler için yaşlanma kinetiği diyagramlarının şeklinin yakın benzerliğini göstermektedir (Jachowicz, 2006).

Güvenli kullanım için kritik bir zaman olan t_0 zamanını ve oyuncak üreticisi tarafından belirtilen minimum mukavemet Z_0 yani oyuncanın geometrik parametrelerinin yanı sıra planlı kullanım şekli, malzeme yaşlanmasının kinetik diyagramına dayandırılarak güvenlik kriterlerini belirlemek mümkündür. Doğal yaşlanma koşullarından farklı yapay koşullarda gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma testlerinin sonuçlarına dayanarak polimer malzemelerin yaşlanma özelliklerinin belirlenmesi yönteminin hatası, belirlenen t_0 süresinin oyuncak kullanımı için tavsiye edilen süre olarak kabul edilmesi, kullanım sırasında oyuncakların zarar görme riskinin yüksek olmasıyla ilişkilendirilecektir (Grynkiewicz-Bylina, 2012). Bu amaçla oyuncanın kullanım sırasında zarar görme olasılığı kavramı getirildi. Güvenlik kriterlerini karşılayan oyuncanın kullanıma verildiği anda hasar olasılığının 0'a eşit olduğuna dikkat edilmelidir. t_0 süresinin aşılmasından sonra, hasar olasılığı 1'e eşittir.

Oyuncağın kullanım sırasında zarar görme olasılığının belirlenmesi amaçlanarak, öncelikle polimer malzemenin zaman içindeki yaşlanma özellikleri analitik olarak belirlenmelidir. Şekil 3.8'te gösterilen, t zamanındaki yorulma mukavemeti Z eğrisinin şekli, denklem (1) ile tanımlanabilir (Jachowicz, 2006):

$$Z(t) = A + B\phi(u) \quad (1)$$

A ve B sabit sayıları, $\phi(u)$ denklemlerle tanımlanan yoğunluk değerlerini ifade etmektedir.

$$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) \quad (2)$$

$$u = \frac{t - t_r}{\sigma} \quad (3)$$

u standartlaştırılmış rastgele değişken, t_r ortalama yaşlanma süresi, σ rastgele bir değişkenin standart sapması, A sonsuzluğa yaklaşan zamanda malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili en düşük yorulma mukavemet değeri, B en küçük kareler yöntemiyle veya en az hata yöntemiyle belirlenen yaşlanma yoğunluğu olarak tanımlanmaktadır.

Oyuncağın tasarım ve imalatının yanı sıra gerekliliklere uygunluğunun doğrulanması için kılavuz olan güvenlik standartları, oyuncak parametrelerinin zaman içinde değişiminin değerlendirilmesini sağlayan test yöntemlerini belirtir. Yaşlanma kinetiği diyagramlarına dayanan oyuncak kullanımının güvenli süresinin belirlenmesi yöntemi, oyuncak malzemesinin seçiminde analitik bir araç olabilir.

2.6. Türkiye’de Oyuncak Üretim Sektörü

Türkiye’de plastik oyuncak imal eden 67 firma vardır. Bu firmaların %90’ı İstanbul’da faaliyet göstermektedir.

Tablo 2. 6. Türkiye’de plastik oyuncak üreten tesis sayısı

	Sayı	% Dağılım
İstanbul	60	89,6
Ankara	2	3,0
Samsun	2	3,0
Bursa	1	3,0
Gaziantep	1	1,5
Yozgat	1	1,5
Toplam	67	100

Türkiye’de toplam oyuncak üretiminin en az %70’ini plastik oyuncak üretimi oluşturmaktadır. Oyuncak üretimi Türkiye’de 2017 yılında yaklaşık 21.000 ton ve 173 milyon dolar olarak gerçekleşmiş ve son 5 yıl içinde yılda ortalama miktar bazında %6 artarken değer bazında %3,1 gerilemiştir.

Türkiye’de oyuncak ithalatı ise 2017 yılında yaklaşık 29.000 ton ve 392 milyon dolar olarak gerçekleşmiş ve son 5 yıl içinde yılda ortalama miktar bazında %0,6 değer bazında %0,5 artmıştır. Türkiye’de toplam oyuncak ithalatının en az %70’ini plastik oyuncaklar oluşturmaktadır.

Türkiye’de oyuncak ihracatı 2017 yılında yaklaşık 6.000 ton ve 34 milyon dolar olarak gerçekleşmiş ve son 5 yıl içinde yılda ortalama miktar bazında %4,4 değer bazında %0,9 artmıştır (Türkiye Oyuncak Sektör İzleme Raporu, 2017).

Tablo 2. 7. Türkiye’de oyuncak ithalatı ve ihracatı yapan ülkeler ve % pay oranları

İthalat Yapılan Ülkeler	İthalat % Pay	İhracat Yapılan Ülkeler	İhracat % Pay
Çin	82,5	Fransa	9,4
İtalya	2,8	Çin	8,0
ABD	1,6	Irak	7,6
Vietnam	1,4	Polonya	5,4
Tayvan	1,3	Yunanistan	4,1
Almanya	1,3	Rusya Federasyonu	4,0
Endonezya	1,0	İngiltere	3,8

Oyuncak endüstrisi, plastik sektörü içerisinde hâlihazırda çok küçük bir pay almasına rağmen hem iç pazarda hem de ihracat açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyelin iyi değerlendirilemezse Türkiye'deki oyuncak ihtiyacı büyük ölçüde ithalatla karşılanmaya devam edecektir. Bu ithalatın önemli bir bölümünü ise Çin menşeli oyuncaklar oluşturmaktadır. Çin, bugün dünyaya 40 milyar doların üzerinde oyuncak ihracatı yapan ve Türk oyuncak sektörünün gelişiminin önündeki en önemli tehdidi oluşturan bir ülke konumundadır (Türkiye Oyuncak Sektör İzleme Raporu, 2017). Maalesef Çin'den gelen oyuncakların ne kadar sağlıklı olduğu konusu ebeveynleri kaygılandıran en büyük sorunlardan biridir. Geleceğimizi emanet ettiğimiz çocuklarımızın sağlığı söz konusu olduğu için oyuncaklara çok daha fazla dikkat edilmesi gerçeği ortaya çıkmaktadır. Çin'den gelen oyuncakların tamamı zararlı diyerek sınıflandırmak yanlış olmakla birlikte kriterlere uygunluğu ve kalitenin çok iyi denetlenmesi gerekmektedir. Çünkü Çin'de yapılan üretimde her kaliteden ürüne ulaşmak mümkündür. Özellikle tüketicilerin oyuncakların güvenilirliği için ilk dikkat etmesi gereken noktalar arasında; "CE" işareti taşıması, oyuncakın çocuğun yaşına uygun olarak seçilmesi, kullanma talimatlarının çocuklara net olarak anlatılması ve ambalajların üretici/ithalatçı bilgilerini gösteren etikete sahip olmaları sayılabilmektedir.

2.7. Türkiye'de Oyuncak Güvenliği ve İthalat Denetimleri

İthal edilen oyuncaklarla ilgili Ticaret Bakanlığı tarafından 2011/53 sayılı Dış Ticarete Risk Esaslı Kontrol Sistemi (TAREKS) tebliği yürürlüğe girmiş ve ithal edilen oyuncaklar için bazı risk kriterleri belirlenmiştir. Yurtdışından gelen ithal ürünlerin veya ihraç edilen oyuncakların denetimi bu risk kriterlerine göre yapılmaktadır. Ayrıca her sene gözden geçirilerek yenilenen "10" sayılı Oyuncakların İthalat Denetimi tebliğinde (2021/10) Oyuncak Güvenliği Yönetmeliğine uygunluğunun denetimine ilişkin usul ve esaslar düzenlenir. AB sınırları içerisinde oyuncakların serbest dolaşımına izin veren ve güvenliğine ilişkin kuralları belirleyen Oyuncak Güvenliği Direktifi, 1988 yılında yayınlanan 88/378/EEC sayılı direktifin değiştirilmesiyle 20/07/2011 tarihinde yürürlüğe giren 2009/48/EC tarafından düzenlenir.

Ülkemizde Ticaret Bakanlığı tarafından yayımlanan 4/10/2016 tarihinde güncellenen Oyuncak Güvenliği Yönetmeliği geçerlidir. Bu yönetmelik çerçevesinde oyuncakların ithalat aşamasındaki denetimleri ve piyasa gözetimi denetimi Ticaret Bakanlığınca yapılmaktadır. Ürün Güvenliği ve Denetimi Genel Müdürlüğüne ithalat aşamasındaki denetimler, Tüketicinin Korunması ve Piyasa Denetimi Genel Müdürlüğü tarafından ise piyasadaki denetimleri yapılmaktadır. Ticaret Denetmenleri, Ürün Güvenliği ve Denetimi Genel Müdürlüğü'nün sorumluluğunda olan ithalat denetimlerini gerçekleştirmektedir. Denetimler esnasında oyuncakların fiziksel ve mekanik özellikleri, alevlenebilirlik, kimyasal, elektriksel, hijyen, radyoaktivite gibi güncel Avrupa Birliği standartları testlerini gibi özel güvenlik gerekliliklerine uygunluğunu sağlayan oyuncakların ithaline izin verilmektedir. İstenen bu testler ise akredite laboratuvarlar tarafından gerçekleştirilmektedir. İthal edilmek istenen

ürünler ithalatçı firmalar tarafından TAREKS'e 2021/10 sayılı tebliğ çerçevesince gerekli belgelerle başvuru yapılır. İthal edilmek istenen parti TAREKS tarafından risk analizine göre denetlemeye ve teste gönderilmek üzere yönlendirilebilir. Oyuncakların bütün test raporları denetlemeye yönlendirilen başvurularda detaylı bir şekilde incelenir. Ayrıca gerek duyulursa ürünler gümrüklü sahada da incelenebilir. Raporlarda herhangi bir eksik tespit edilmesi halinde Ticaret Denetmenleri tarafından gümrüklü sahada ürünlerden numune alınarak, analiz edilmesi için akredite laboratuvarlara gönderilir. Ayrıca denetime yönlendirilen başvurularda ürünlerden gümrüklü sahada numune alınıp bütün test ve analizlerinin yapılması için akredite laboratuvara sevk edilir (KOSKUNOĞLU, 2021).

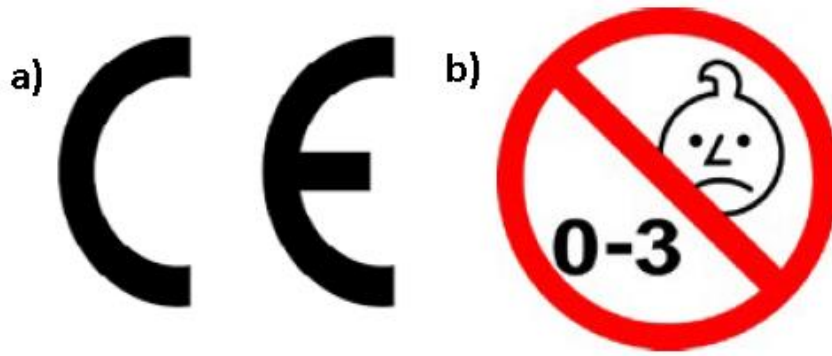
Yapılan kimyasal testler aşağıdaki gibi detaylandırılabilir:

- EN71-3 Bazı Elementlerin Göçü: Bu standart kapsamında alüminyum, antimonyum, arsenik, baryum, bor, kadmiyum, krom 3, krom 6, kobalt, bakır, kurşun, mangnezyum, civa, nikel, selenyum, stronyum, kalay, çinko içeriklerine bakılmaktadır. Plastik içeren oyuncaklarda fitalat ve PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) testi, tekstil ve deri içeren oyuncaklarda ise azo boya testleri aranmaktadır.
- EN71-9 ve Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Yönetmeliği: Kapsamında 36 aydan küçük çocuklar için tasarlanan oyuncaklarda çocukların oyuncakları ağızına götürme durumu göz önünde bulundurularak Fenol, Bisfenol A, TCEPTCP- TDCP7, Benzen, Formamid testleri aranmaktadır.
- EN71-12: Standartı kapsamında nitrozamin8 testleri uygulanmaktadır.
- EN71-7: Standartı kapsamında özellikle parmak boyalarında çeşitli kimyasal madde, koruyucu ve toksik materyal içerip içermediği araştırılır.
- EN71-1 Fiziksel ve Mekanik Özellikler: Standartı kapsamında oyuncakların kullanımı esnasında maruz kaldıkları zorlamalara karşı kırılmaksızın dayanıklı olmalarının sağlanmasına yönelik testlerdir. Özellikle 36 aydan küçük çocuklar için tasarlanan oyuncaklar tork-germe-düşme-çarpma-sıkıştırma deneylerine tabi tutulur.
- EN71-2 Alevlenebilirlik: Standartı kapsamında oyuncak çocuğun yanında yanabilir tehlikeli bir durum oluşturmamalıdır.
- EN62115: Standartı kapsamında oyuncakların işaretleme ve uyarıları, elektriksel yapısı, pil haznelerinin mekanik dayanımı, pillere ulaşım, vida ve bağlantıların sağlamlığı test edilmektedir. Oyuncaklar maksimum 24V doğru akım voltajı ile çalıştırılabilir.



Şekil 2. 16. Numunelerin alınıp laboratuvarlarda incelenmesi

Yapılan bu analizlerin yanı sıra "CE" işareti bulunmayan oyuncakın ithalatına kesinlikle izin verilmemektedir. Ayrıca 36 aydan küçük çocuklar için tehlike oluşturabilecek oyuncaklarda "36 aydan küçük çocuklar için uygundur" uyarısı yer almalıdır.



Şekil 2. 17. a) "CE" işareti, b) Yaş uyarı sembolü

Ticaret Bakanlığı'nın 31 Ocak 2019'da yayınladığı verilere göre 2018 yılında makinelerden, elektrikli cihazlara, oyuncaktan cep telefonuna, tıbbi cihazlardan ampüllere, inşaat demirinden ayakkabıya kadar 5.5 milyar adet üründen 1.6 milyar ürün risk analizi kapsamında ithalatta ürün güvenliği denetimine alınmış, denetim sonunda yaklaşık 18 milyon ürün güvensiz

bulunarak ithaline izin verilmemiştir (ticaret.gov.tr, 2019). Uygunsuz bulunan belli başlı ürünler aşağıda sıralanmıştır:

- 3,6 Milyon oyuncak
- 3,4 Milyon ampul
- 2,3 Milyon iş eldiveni
- 1,2 Milyon şırınga,
- 1 Milyon 350 Bin adaptör/güç kaynağı/şarj cihazı
- 800 Bin duy, (779 Bin)
- 360 Bin aydınlatma cihazı (armatür, led, avize, abajür...)
- 350 Bin serum seti (356 bin)
- 230 bin çift ayakkabı
- 200 Bin fiş ve priz, (193 Bin)
- 220 Bin (218 Bin) solunum maskesi
- 160 Bin Saç kesme ve traş makinesi
- 160 Bin el feneri (159 Bin)
- 140 Bin şırınga iğnesi
- 72 Bin hava veya yağ filtresi
- 56 Bin rulman
- 46 Bin set cerrahi dikiş ipliği
- 2 Bin ton inşaat demiri

Ticaret Bakanlığı tüketici ve halk sağlığını korumak adına denetimleri sıkılaştırarak oyuncakta ihtisas gümrüğü uygulamasına geçmiştir. Ancak esas denetim görevi ebeveynlerindir. Pazardan-tezgâhtan, üreticisi-ithalatçısı veya markası belli olmayan, üzerinde “CE” işareti bulunmayan oyuncaklar alınmamalıdır.

3. BÖLÜM

POLİMER OYUNCAKLARIN İŞ SAĞLIĞI ve GÜVENLİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ

3.1. İş Sağlığı ve Güvenliğine Genel Bakış

İnsanların refah seviyesi teknolojik gelişmelerle artarken, üretim sürecine giren her yeni kimyasal madde, her yeni araç gereç insan ve çevre sağlığı, iş yeri güvenliği için tehdit oluşturmaktadır. Sanayileşmenin üst düzeyde tutulduğu 20. Yüzyıl meslek hastalıkları ve iş kazalarının yoğunlaştığı bir yüzyıl olarak anılacaktır. Gelişmişliğin bedeli insanlığın sahip olduğu iş kazaları, meslek hastalıkları, çevre kirlenmesi ve orman yangınları ile ödenmektedir.

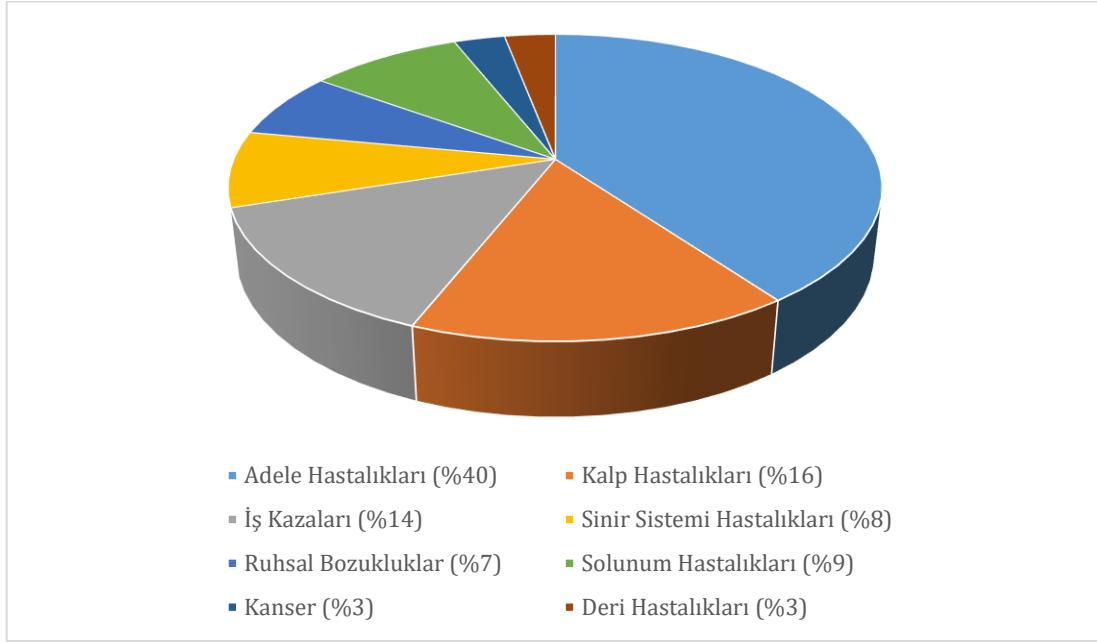
İş sağlığı ve güvenliğine gereken önemin verilmesi iş kazaları ve meslek hastalıklarını en alt seviyeye indirerek, maddi kayıpların önlenmesini, kalitenin ve verimliliğin artırılmasını sağlar. Hızla gelişen teknoloji ve sanayileşme iş yerlerindeki kötü çalışma koşulları ile birleşince işçi sağlığı ve güvenliği, dolayısıyla toplum sağlığı büyük bir tehdit altına girmiştir. İş başarısı sağlıklı çalışma ortamı ile doğrudan ilgilidir. İş kazaları ve meslek hastalıkları çalışanın hayatını ve sağlığını tehdit etmesinin yanı sıra işyerinde karlılığı düşüren önemli bir gider kalemidir. İş kazaları ve meslek hastalıklarının artması işçiden topluma uzanan bir huzursuzluk hali yaratacaktır (Kayhan, 2015).

Uluslararası Çalışma Örgütü (ILO)'nun değerlendirmesine göre dünyada her yıl 2,78 milyondan fazla insan iş kazası veya iş ile ilgili hastalıklar nedeniyle ölüyor. Ayrıca her yıl 374 milyon çalışanda iş ile ilgili yaralanma meydana gelmekte ve bu da 4 günden fazla işe devamsızlıkla sonuçlanmaktadır. Bu günlük sıkıntının insani maliyeti oldukça fazladır. Zayıf iş sağlığı ve güvenliği uygulamalarının ekonomik yükünün her yıl küresel Gayri Safi Yurtiçi Hasıla'nın %3,94'ü olduğu tahmin edilmektedir (Hämäläinen, 2009).

Sosyal Güvenlik Kurumu (SGK) 2014 yılı verilerine göre iş kazası geçiren kişi sayısı 337108'i erkek, 85355'i kadın olmak üzere 422463'tür; meslek hastalığına tutulan kişi sayısı 997'si erkek, 91'i kadın olmak üzere toplam 1088'dir; iş kazası sonucunda ölen kişi sayısı ise 1126'sı erkek, 21'i kadın olmak üzere toplam 1147'dir (2019 Yıllık Bölüm 3 İş Kazası ve Meslek Hastalıkları İstatistikleri, 2021). Bu rakamların yanı sıra sigortasız çalışan ve SGK istatistiklerine yansımayan iş kazaları ve meslek hastalıkları sonucu kayıplar da göz ardı edilmemelidir. Bu verilerin ışığında güvenli ve sürekli bir çalışmanın sağlanması ve çalışanların sağlığının en üst seviyede korunması açısından, ülkelerin çözmek zorunda oldukları sorunların başında, iş sağlığı ve güvenliğinin geldiğinin söyleyebiliriz.

3.2. Oyuncak Üretim Sektöründe Meydana Gelen Meslek Hastalıkları ve İş Kazaları

Bir işin yapılması esnasında mesleki etkenlerin oluşturduğu, bu etkenlerin devam etmesi halinde gelişen ve belirli mesleklerde ve çalışma alanlarında daha sık görülen hastalıklar meslek hastalığı olarak tanımlanır.



Şekil 3. 1. Dünyada mesleki ve işle ilgili hastalıkların oranları

(https://www.ilo.org/legacy/english/osh/en/story_content/external_files/fs_st_1-ILO_5_en.pdf, 2021)

Oyuncak imalathanelerinde iş sağlığı ve güvenliği anlamında çalışma ortamında ve çevresinde meydana gelecek öncelikli tehlikeler diğer imalathanelerde olduğu gibi makineler ve iş ekipmanları, kimyasal ve fiziksel olarak incelemek mümkündür.

3.2.1. Makineler ve İş Ekipmanları

Çalışanları makinelerden doğabilecek tehlikelere karşı koruyabilmek ve makine kaynaklı iş kazalarını önlemek için öncelikle çalışan kullandığı makine ile ilgili uygulamalı eğitime tabii tutulmalıdır. Ayrıca kullanılan makine ve iş ekipmanının tehlikeli noktaları önceden tespit edilmelidir. Polimer oyuncak sektöründe makine kaynaklı sık karşılaşılan iş kazaları şu şekilde sıralanabilir:

- Çalışır durumdaki makinelere dokunma,

- Makineden sıçrayan malzemelerin çarpması,
- Makinelerin döner aksamlarına el, kol...vb sıkışması,
- Makinenin hareket halindeki kısımlarına çarpma.

Polimer sektöründe yaygın olarak kullanılan ekstrüzyon, thermoform makineleri, kırma istasyonları, fırın bölgesi ve şişirme makinelerindeki tehlikeler ve iş güvenliği önlemlerini genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Ekstrüzyon makinelerindeki besleme boruları, plastik eriyiği besleme blokuna taşırlar. Besleme borusu her malzeme akışından sonra malzeme soğuyup katılaşmadan uygun kişisel koruyucu donanım (KKD) kullanılarak temizlenmelidir.
- Thermoform makinelerinde kalıp istasyonundaki kalıp parçaları genelde tavan vinçleri yardımıyla sökülüp takılmalıdır. Malzeme taşıma ekipmanı kapasitesi aşılmamalıdır. Ayrıca havada asılı yükler altında asla çalışılmamalıdır.
- Kullanılan ekipmanların uygun şekil ve zamanda bakım ve onarımları yapılmalıdır.
- Hareketli mekanizmalara yakın bölgelerde çalışırken elbise, takı ve saçlarımızın sarkmadığından emin olmalıyız.
- Kalıp istasyonlarında yanıklara yol açan sıcak yüzeyler, ayrışan plastikten yayılan gazlar, açıkta duran elektrik kabloları gibi potansiyel tehlikelere karşı dikkatli olmalıyız.
- Kırma istasyonlarında uzuvlar makine çalışırken bıçakların altına girerse kesikler, ampütasyonlar meydana gelebilir. Servis, temizlik ve diğer bakım işlerinde kilitleme talimatlarına uyulmalı, uygun alet ve KKD kullanılmalıdır.
- Fırınlarda ise yanma durumunda ortaya çıkabilecek tehlikeli duman ve tahriş edici gazları uzaklaştırmak için davlumbazlar kullanılmalıdır.
- Şişirme makinelerinde ise kalıp bölgesindeki tehlikeli hareketli parçalar hidrolik veya elektrikli aksamla kilitlenmelidir ve etrafını tam kapatacak sabit bir koruma paneli olmalıdır.

3.2.2. Fiziksel Tehlikeler

Spesifik olarak ortaya çıkan fiziksel tehlikeler şu şekilde sıralanabilir;

- Gürültü
- Sıcaklık
- Ortam Nemliliği
- Hava Hareketleri

- Aydınlatma
- Titreşim

Plastik kırma makinesi (granül) üretim sırasında meydana gelen hatalı ürünleri ve hurda plastikleri kırarak tekrar kullanılır hammadde haline getiren makinelerdir. Maliyet tasarrufu ve çevre koruma açısından plastiklerin geri dönüşümü oldukça önemlidir. Bu sebeple üretim sırasında meydana gelen hatalı, hurda plastikler kırma makinelerinde kırılarak üretim zincirine tekrar katılır. Plastik kırma makineleri oldukça gürültülü çalışırlar. Bazen bu makinelerle çalışanlarda geçici veya sürekli işitme kayıpları oluşmaktadır. Uzun süre gürültüye maruziyet sonucunda ortaya çıkan ve belli bir süre dinlenmeyle iyileşebilen işitme kayıpları geçici işitme kayıplarıdır. Ancak gürültü düzeyi arttıkça, oluşan işitme kaybının büyüklüğü de iyileşme süresi de artar (Kurt, 2012).

Gürültünün sebep olduğu işitme kayıplarının meslek hastalığı sayılabilmesi için gürültülü işte en az iki yıl, gürültü şiddeti sürekli olarak 85 dB'nin üstünde olan işlerde en az bir ay çalışmış olmalıdır. Gürültü kaynaklı işitme kayıplarında yükümlülük süresi altı aydır.

İşyerlerinde 80 dB ve üzerinde gürültü mevcut ise çalışanlara riski en aza indirecek uygun işitme koruyucusu verilmelidir. Ayrıca bu koruyucuların çalışanlar tarafından kullanımı sağlanmalıdır. İmkân var ise vardiyeli çalışma ile gürültüye maruz kalma süreleri düşürülmelidir. Gürültülü cihazların mümkün ise ikamesi, değil ise birbirine uzak mesafede yerleştirilmesi çalışanların gürültü maruziyetini azaltacaktır.

Çalışma ortamı çok kuru ve aşırı nemli olmamalıdır. Çok kuru havada çalışanların burun içi, ağız boşluğu ve soluk yolları kurur, aşırı nemde ise kapalı yerde çalışanların burun ve boğazlarında dolgunluk duygusu oluşur. İdeal hava akımı ise 150 mm/saniye civarındadır. 100 mm/saniye altında hava akımı olan iş yerleri ise "havasız olarak" nitelendirilir (Erkan, 2003). Yapılan işin niteliğine göre iş yeri ortam koşulları (sıcaklık, nem...gibi) belirlenmelidir. Ekipman sayısı azaltılarak ya da çalışma alanı genişletilerek ısı kaynaklarının çalışma ortamına etkisi minimize edilmelidir. Çalışma alanı mevsimsel etkiler göz önünde bulundurularak termal konfor ölçümleri ile düzenli olarak izlenmelidir. Ayrıca çalışan kıyafetleri ortam sıcaklığına uygun ve rahatça hareket edebilmeyi sağlayacak yeterlilikte olmalıdır.

İşyerinde aydınlatma güvenli çalışma ortamının sağlanması, uygun bir görüş alanının oluşturulması ve iş veriminin de artırılması açısından önemli bir unsurdur. İş sağlığı ve güvenliği açısından ise hata oranlarının azaltılması ve iş kazalarının önlenmesinde büyük bir etkiye sahiptir. Çalışma ortamında uygun aydınlatma koşullarının sağlanması için öncelikle gün ışığından faydalanılmalı, mümkün olmadığı durumlarda ise yapay aydınlatma sistemleri kurulmalıdır. Aydınlatma devresi de dahil bütün elektrik tesisatının periyodik bakımları düzenli olarak yapılmalıdır.

Titreşim maruziyeti plastik oyuncak sektöründe kırma makinesi gibi büyük makinelerinde platformlarında, forklift kullanan çalışanlarda görülmektedir. Bu bölümlerde çalışanların işe girişte ve periyodik muayenelerinde kas iskelet ve sistemi ve kalp-damar sistemi takibi özellikle istenmelidir. Çalışanlar titreşimi sönmülendiren koruyucu eldivenler kullanmalıdır. Alet seçiminde daha az titreşimli olanlar tercih edilmeli ve ergonomik düzenlemelere önem verilmelidir.

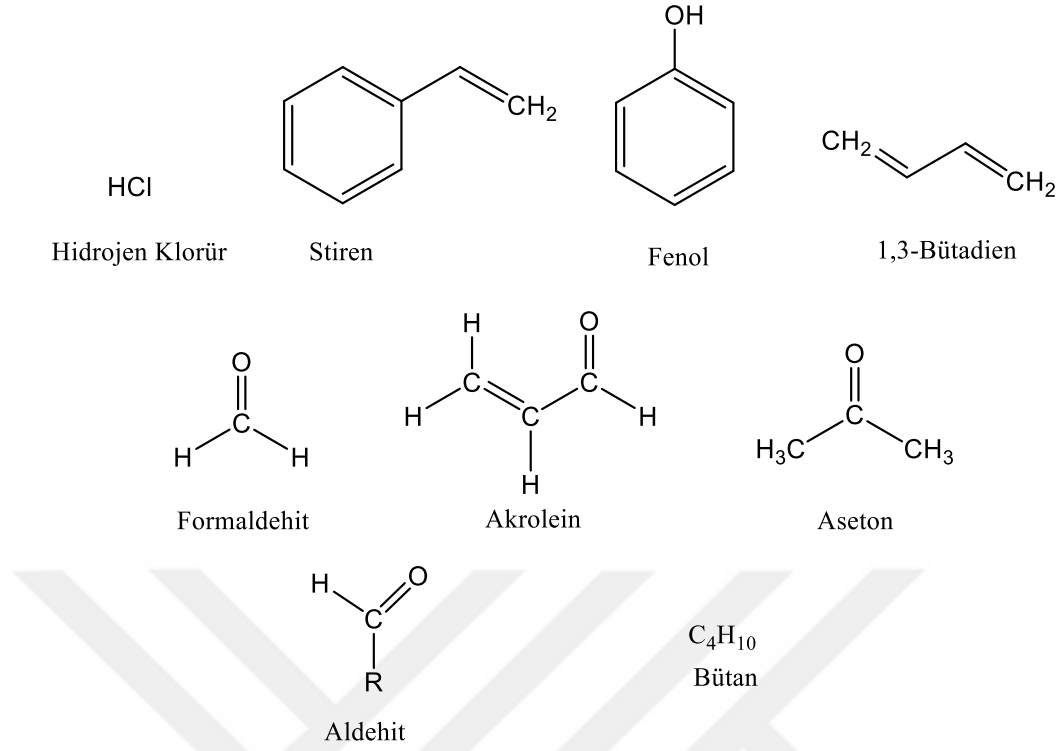
3.2.3. Kimyasal Tehlikeler

- Toz
- Uçucu Kimyasal Gazlar
- Çözücüler (Solventler)

Plastik enjeksiyon makinelerinde kullanılan plastik hammaddenin ısınması ve ortamdaki oksijen ile reaksiyona girerek ortaya çıkan uçucu kimyasal gazlar (Tablo 3.1.) insan sağlığı için çok tehlikeli olup, ölümcül akciğer rahatsızlıklarına sebebiyet verebilmektedir.

Tablo 3. 1. Isıya maruz kalan bazı plastiklerin ortaya çıkardıkları uçucu bileşikler

Plastik	Ortama Yayılan Uçucu Bileşik
PVC	Hidrojen Klorür
ABS (akrilonitril-bütadien-stiren)	Stiren, fenol, bütadien
Polipropilen	Formaldehit, akrolein, aseton
Asetaller	Formaldehit
Polietilen (düşük yoğunluklu)	Bütan, diğer alkenler
Polistiren	Stiren, aldehitler



Şekil 3. 2. Plastiklerin ortaya çıkardığı gaz halindeki uçucu bileşiklerin molekül şekilleri

10-20 ppm'lik formaldehite maruz kalmak başta öksürük, göğüste sıkışma olmak üzere kalp çarpıntısına neden olmaktadır. 50-100 ppm'in üzerindeki etkilenmeler akciğerde ödem ve iltihaplanma gibi ciddi sorunlara hatta ölüme sebep olabilmektedir (Vural, 2004).

Hidrojen klorür dumanının solunması durumunda öksürük, nefes kesilmesi ve üst solunum yollarında yanma meydana gelir. Bu da akciğerde ödem ve sonucunda kan dolaşım sisteminin çökmesi ve ölüme kadar gidebilecek ciddi sağlık sorunlarını oluşturabilir. Hidrojen klorürün deri ile teması ise kızarıklık, ağrı ve ciddi yanıklara sebep olabilir.

Tablo 3. 2. Hidrojenklorür için LD verileri (SAFETY DATA SHEET, 2019)

%50 Öldürücü Doz (LD)-Oral	LD50-Dermal	LC50 Soluma
700 mg/kg (Fare)	>5010 mg/kg (Tavşan)	3124 ppm (1 saat - Fare), 1562 ppm (4 saat - Fare)

%50 öldürücü konsantrasyon LC50: 24 g/m³/4 saat 200 ppm'in üzerindeki stiren konsantrasyonuna maruz kalma, üst solunum yollarının tahrişine neden olmaktadır. Daha ileri belirtileri; narkoz durumu, kas büzülmesi ve solunum yetersizliğinden dolayı ölümdür.

“Ağız yolu ile vücut ağırlığı başına 0,3 mg dozda fenol yaşam boyu alındığında (70 kg’lık bir insan için günde 21 mg)” insanda kanser dışındaki olumsuz etkilerin gözlenmeyeceği doz (Referans doz- RfD) olarak tanımlanır (Kurt, 2012). Gaz halindeki aseton buharı ise solunma veya yutma yolu ile maruz kalındığı zaman genel olarak düşük seviyede zarar verici ve kronik zehirleyici bir gaz olarak tanımlanır.

Dematteo ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmaya göre kadınların plastik endüstrisinde yaptıkları iş türleri ve özel biyolojik kırılabilirlikleri nedeniyle orantısız risk altında olduklarını göstermişlerdir (DeMatteo, 2013). Kadınların toplumdaki genel konumunu yansıtan kadınlar, sanayide daha fazla emek veren yoğun işlerde çalışan erkeklere göre daha çok denetleyici rolü üstleniyorlar. En büyük endişe, plastik endüstrisinde kullanılan kimyasallara mesleki maruziyetin meme kanseri ve üreme sorunlarının gelişimine katkıda bulunabilmesidir, çünkü bunlar ya meme kanserojenleri gibi davranırlar ya da vücudun endokrin sisteminin normal işleyişini bozarlar. Yakın tarihli bir araştırma, çoğu plastik ürünün östrojenik kimyasallar saldıgını bulmuştur (Yang, 2011). Ftalatlar, bromlu alev geciktiriciler ve BPA gibi endokrin bozucu kimyasallar (EDC'ler) plastik çalışma ortamında her yerde bulunur. Daha da önemlisi, endokrin düzeyi o kadar önemlidir ki, yan etkiler, geleneksel toksikoloji tarafından belirlenen, muhtemelen güvenli seviyelerden binlerce kat daha düşük konsantrasyonlarda üretilebilir. Örneğin, insan popülasyonları için referans dozdan (50 µg/kg/gün) 2.000 kat daha düşük (0.025 µg/kg/gün) bir BPA dozu, anneleri buna maruz kalmış hayvan yavrularında meme bezi gelişimini uyarabilir (Welshons, 2006). Sorunu daha da karmaşık hale getirmek için, plastik işçileri, bir plastik işçisi tarafından “kimyasal çorba” olarak tanımlanan çok çeşitli kimyasalların ve yanma yan ürünlerinin karmaşık karışımlarına maruz kalırlar ve bunların birleşik etkileri, sağlık üzerindeki bireysel etkilerinin toplamından daha büyük olabilir.

İşçilerin maruziyetlerinin kapsamı, iş görevlerine ve çalıştıkları tesislerdeki maruziyet kontrollerinin kalitesine ve varlığına göre belirlenir. Plastik üretim sürecinin her aşamasında, reçinelerin ve katkı maddelerinin taşınması, karıştırılması, yüksek ısı ve basınç altında işlenmesi sonucunda kirletici maddeler açığa çıkar. Artık monomerler içeren gazlar, buharlar ve ayrıca ftalatlar, ağır metaller, alev geciktiriciler, çeşitli hidrokarbonlar gibi katkı maddeleri havalandırma ve normal işleme sırasında açığa çıkar. Çeşitli monomerler, katkı maddeleri, solvent ve boya dumanları içeren bitirme işlemleri sırasında ek toz ve buharlar meydana gelir. Aynı zamanda, makine arızaları ve temizleme işlemleri sırasında plastiklerin aşırı ısınması, termal ayrışmaya ve kimyasal yan ürünlerin salınmasına neden olur. Tipik olarak malzeme kullanımını minimumda tutan kapalı döngülü muhafaza sistemleri kullanan monomer ve reçine üretiminin aksine, kalıplama ve imalat, kirleticilerin çalışma ortamına salınmasına izin veren nispeten açık işlemlerdir.

İşçilerin plastik üretiminde maruz kalmalarına ilişkin ayrıntılı açıklamalar sınırlıdır. Yayınlanmış araştırmalar, nadiren, çalışanların kendilerinin deneyimlediği tipik, günlük

koşulları tanımlayan verileri içerir (Watterson, 1999). Brophy ve ark. tarafından yürütülen mesleki maruziyetler ve meme kanseri vaka kontrol çalışmasında Güneybatı Ontario, Kanada'da, plastik parça üretimini içeren tarım, sağlık ve otomotiv imalatı başta olmak üzere çeşitli mesleki ortamlar için maruziyet değerlendirmesi ve kodlama sürecini ortaya koymak amacıyla nitel verilere ihtiyaç duyuldu (Brophy, 2012). Gerekli bilgileri toplamak için eş zamanlı olarak nitel bir çalışma yapılmıştır. Çalışma ve yöntemleri, ev sahibi kurum olan Windsor Üniversitesi'ndeki araştırma etik kurulu (REB) tarafından onaylanmıştır. 2008-2010 yılları arasında bireysel ve grup görüşmeleri yoluyla deneyimsel veriler toplanmıştır. Plastik işçilerini temsil eden yerel sendikalar ve Kanada Otomobil İşçileri sendikası ulusal ofisi, Windsor, Ontario'daki 13 yerel plastik fabrikasından toplam 40 kişinin çalışma ve ek görüşmeler için işe alınmasına yardımcı olmuştur. Açık uçlu soruları içeren tartışma katılımcıların çalışma koşulları, iş görevleri, fabrika yerleşimi, kullanılan kimyasallar, koruyucu kontroller, zaman içinde meydana gelen değişiklikler, gerekli iyileştirmeler ve iyileştirmeleri elde etmenin önündeki engelleri kapsar. Kullanılan veri toplama tekniklerinden biri tehlike haritalamasıdır. Bu yaklaşım diğer iş sağlığı çalışmalarında doğrulanmıştır (Keith, 2004). Bu tür görsel temsiller, katılımcıların hatırlamalarını geliştirir ve geçmiş çalışma ortamını ayrıntılı açıklamalarıyla sonuçlanabilir. Ses kaydına alınıp, yazıya dökülen görüşmelerden biri, rutin bir kalıplama makinesi arızası sırasındaki deneyimini şu şekilde anlatmış (DeMatteo, 2013): “Kalıbın arkasına baktım ve büyük bir duman bulutu görebildim ve sonra bir yangın çıktı ve... duman temizleniyor ve işte çalışanlarımızdan biri bunun ortasında duruyor. Onu göremiyordun bile ve sadece plastik yanıyordu.”

Keith ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, plastik işçileri sendikası sağlık ve güvenlik komitesi üyeleri tarafından sağlanan küçük bir topluluk ve şirket hijyen danışmanı raporlarının incelemesini içermektedir. Bu raporlar, çalışma katılımcıları tarafından temsil edilen birçok işyerinde gerçekleştirilen çeşitli teftişlerle ilgiliydi. Çalışma katılımcıları tarafından dile getirilen ortak bir endişe havalandırma olmamasıydı. Hijyenistler ve müfettişler, denetledikleri makinelerin havaya kimyasal saldıgını ve yerel egzoz havalandırmasının nadir olduğunu bildirmişlerdir. ABS enjeksiyon kalıplama makinelerinden gelen işçi şikayetlerini araştıran 1995 Ontario Çalışma Bakanlığı raporu akrilonitril (Şekil 2.2.), stiren, benzen, asetaldehit, ksilen ve toluen (Şekil 2.9.) salınımlarını belgelemişlerdir (DeMatteo, 2013). Yetersiz egzoz havalandırması olan bir tesiste çalışan bir kadın çalışma ortamını şu şekilde tanımlamıştır: “Dumandan mı yoksa sisden mi bilmiyorum. Kokluyorsun dumanları, ağzınızda tadıyorsunuz ve sonra- sersemlik, baş dönmesi gibi...”

Çalışan güvenliği ve sağlığının korunması açısından aşağıdaki tedbirlerin alınması oldukça önemlidir.

➤ Kimyasallar ile çalışırken en etkili korunma şekli kanserojen maddenin kullanılmamasıdır. Onun yerine işçi sağlığını tehlikeye sokmayacak bir ikamesi tercih edilmelidir.

- İkamesi mümkün değil ise çalışanların bu maddeler ile temasını önleyecek kapalı sistemler tercih edilmelidir. Ayrıca tehlikeli kimyasallara maruziyet ve etkilenen kişi sayısı en aza indirilmelidir. Bu maddeler ile çalışanlara özel bölümler ayrılarak özel koruma yöntemleri ile korunmalıdırlar.
- Tehlikeli maddeler ile çalışanlarda çalışma süresi kısaltılmalı ve çalışanlar dönüşümlü olarak çalıştırılmalıdır.
- Havalandırma sistemi etkin bir şekilde çalıştırılmalı, düzenli bakım ve temizliği yapılmalıdır.
- Solunum yoluyla etkilenmeyi önleyici maske, yüzü ve gözleri korumak için işin niteliğine göre uygun büyüklükte gözlük, bunların dışında koruyucu giysi, özel eldiven ve maskenin çalışanlar tarafından kullanılması sağlanmalıdır.

Paketleme ve nakliye öncesinde kalıplanmış plastikler kesilir, delinir ve zımparalanır; bazılarının da monte edilmesi, boyanması ve dekore edilmesi gerekir. Bu görevleri yapan işçiler, zımparalama ve taşlama işlemlerinden kaynaklanan polimer tozuna ve ayrıca boya ve çözücü buharlarına maruz kalabilirler. Plastik malzemelerin aşırı ısınması, yalnızca işleme sırasında değil, özellikle temizleme ve bakım işlemleri sırasında başka bir polimer dumanı ve gaz kaynağıdır. Kalıplama makineleri temizlendiğinde reçineler ve temizleme maddeleri çok yüksek sıcaklıklarda plastik preslerden geçirilir.

Muayene raporları ve işçi gözlemleri, toz ve dumanların sürekli problemler olduğunu ve havalandırmanın yetersiz olduğunu gösterse de, hijyen örneklemeleri genellikle mesleki maruziyet limitlerinin (OEL'ler) üzerinde seviyeler bulamadı. Bu ortamda çalışan bir kadının olayı "Bakanlık gelip test yapıyor ve asla maruz kalma sınırını aşmıyor. ABS'yi çalıştırdık ve semptomlardan muzdarip insanlar vardı ve test sonuçları her zaman izin verilenin altında geldi" şeklinde ifade etmiştir (DeMatteo, 2013). Nadir durumlarda, hava örnekleme kirleticilerin kabul edilebilir seviyeleri aştığını göstermiştir.

Plastik üretimi yapılan işletmelerde toz, gaz, buhar maruziyetine karşı alınacak önlemler şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük maruziyet için toz katkı maddesi ve boya kullanımında kaçınılmalıdır.
- Gaz, buhar veya toz çıkarma potansiyeline sahip kimyasallar ile çalışanlar iş ekipmanlarında mümkün oldukça kapalı sistemler kullanılmalı ve toplu koruma önlemlerine öncelik vermelidir.
- Ortamdaki tozun miktarını azaltmak için temiz hava besleme ve kuru toz tutma sistemlerine önem verilmelidir. Ayrıca kullanılan hava filtresi ve sistemlerin periyodik kontrol ve bakımlarının zamanında yapılması gereklidir.

- Duvarlar ve tavanlar sık sık temizlenmeli, gerektiğinde badana ve boyalar yenilenmelidir. Temizlik yapılırken toz kaldırılmaması için emiş sistemleri veya ıslak bezler kullanılmalıdır.
- Çalışılan iş yeri ortamına göre (nemli, tozlu, kirli veya tehlikeli ... gibi) iş elbiseleri ile normal kıyafetlerin ayrı ayrı saklanabilmesi için iki ayrı elbise dolabı verilmelidir.
- Çalışanlara gerekli eğitimler verilmeli ve bu eğitimler dışında yaptıkları iş ile ilgili yazılı talimatlar kolay ulaşılabilir, görülebilir yerlere asılmalıdır.
- Çalışma ortamı düzenli kişisel toz ölçümleri ile izlenmelidir.
- Çalışanlara uygun solunum koruyucu donanımlar verilmeli, çalışanlar ayrıca bu donanımları nasıl kullanacakları ve saklayacakları konusunda bilgilendirilmelidirler.

3.2.4. Vücutta Biriken Toksikler

Dematteo ve arkadaşları tarafından 2012 yılında işçiler üzerinde yapılan çalışmalarda bulunan EDC'lerin vücut yüklerini genel popülasyon çalışmalarında bulunanlarla karşılaştıran literatürü gözden geçirmişlerdir. Endokrinologların deneysel çalışmaları, genel popülasyonda bulunan seviyelerde olumsuz etkiler gösterdiğinden, bu karşılaştırmalar mesleki riskin değerlendirilmesine yardımcı olmak için kullanılmıştır (DeMatteo, 2013). Biyoizleme çalışmalarıyla ilgili incelemelerinde, plastik işlemede yer alan işçilerin kimyasal vücut yüklerinin "maruz kalmayan" referans gruplarında veya genel popülasyonda bulunanlardan önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ölçülen kimyasallar arasında akrilonitril, stiren, ftalatlar ve BPA yer almıştır. Hollanda'da plastik işçileri üzerinde yapılan bir biyoizleme çalışması, işyerinde maruz kalan işçiler için hava konsantrasyonları (0,13 ppm) Hollanda ve ABD tarafından belirlenen ve kabul edilen 2 ppm sınırın altında olmasına rağmen maruz kalan işçilerin idrarda ortalama akrilonitril (AN; Şekil 2.2.) konsantrasyonlarının, sigara içmeyen/maruz kalmayan işçilerde bulunan ortalama konsantrasyondan 11 kat daha yüksek (AN/U 22,1 µg/g) olduğunu bulmuştur. Bu konsantrasyonların izin günlerinde de devam etmesi AN'nin biyolojik olarak biriktiğini gösteriyordu. Benzer şekilde, plastik işçilerinde stiren yüksek seviyelerde bulunmuştur. Kan stiren düzeylerini karşılaştıran bir İtalyan çalışmasında, maruz kalan işçilerde (1211 µg/L) konsantrasyonların, "normal" bir popülasyon olarak tanımlanan (221 µg/L) düzeylerden 5,5 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur (Brugnone, 1993). Bir başka İtalyan izleme çalışması görevlilerin, idrardaki stiren düzeylerinin malzemelerin elle kullanım düzeyiyle doğru orantılı olmasıyla, stirene maruz kalmanın en önemli belirleyicisi olduğunu bulmuştur (Galassi, 1993).

Ftalat çalışmaları, vücutta biriken toksiklere başka bir örnek sağlar. Liss ve arkadaşları tarafından di-(2-etilheksil) ftalata (DEHP; Şekil 2.8.) maruz kalan işçilere yönelik bir araştırma yürütmüşlerdir (Liss, 1985). Araştırmacılar, hava örnekleme onları tespit edemese de yüksek

idrar ftalat konsantrasyonları bulmuşlardır. Hava örnekleme ile birleştirilen metabolit çalışmalarında, hava örnekleme maruziyet standartlarının çok altında ve eser miktarlarda olmasına rağmen idrar ftalat seviyeleri genel popülasyonda bulunan seviyelerin önemli ölçüde üzerinde sonuçlar gözlemlenmiştir. Birkaç mesleki çalışma yayınlanmış olmasına rağmen, bisfenol-A diglisidil eter (BADGE) içeren epoksi reçineleri uygulayan Japon işçilerin idrarında BPA ölçülmüş ve maruz kalan 42 işçide (1.06 µmol/mol) maruz kalmayan 42 birey (0.52 µmol/mol) ile karşılaştırıldığında anlamlı derecede yüksek sonuçlar bulunmuştur (Hanaoka, 2002).

3.3. Oyuncak Üretiminde Kullanılan Kimyasalların İşçi Sağlığı Üzerine Etkileri

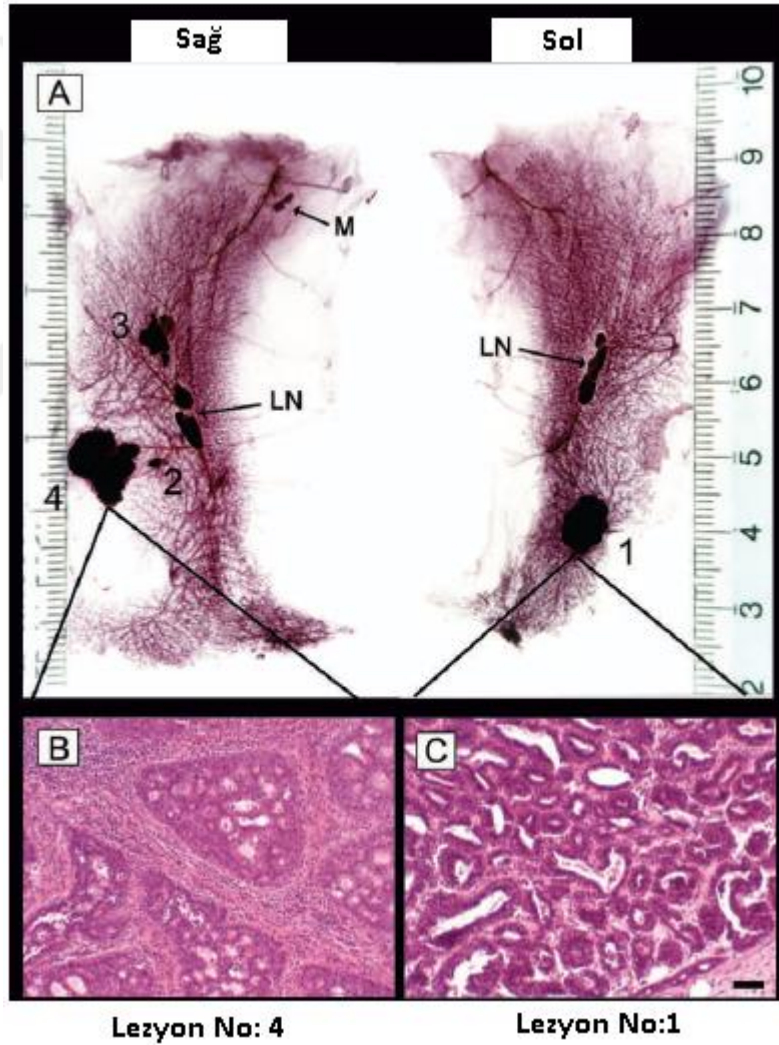
Plastik işleme çalışma ortamının plastikleştiriciler, stabilizatörler, pigmentler/renglendiriciler, alev geciktiriciler, aktivatörler, yağlayıcılar ve dolgu maddeleri, artık monomerler ve polimerler gibi çeşitli katkı maddeleri tarafından potansiyel olarak kontamine olduğu kabul edilmektedir. Bu maddelerin bazıları mutajeniktir ve insanlarda kansere neden olduğu bilinmektedir, bazılarının kansere neden olduğundan şüphelenilmektedir, bazılarının ise kanseri teşvik edebilen endokrin bozucu kimyasallar olduğu tespit edilmiştir.

Monomerler genellikle polimerizasyon sırasında tüketilse de vinil klorür, stiren, akrilonitril, BPA, formaldehit, bütadien, etilen ve üretan gibi artık monomerler reçinelerin üretimi veya ısıl işlem sırasında hala serbest bırakılabilir. İsveçli bilim adamları tarafından yürütülen çeşitli plastik maddelerin toksisitesinin yakın tarihli bir değerlendirmesi, birçok monomerin yüksek derecede toksisitesini göstermektedir (Lithner, 2011). Çalışmalarında monomer tehlike sınıflandırmalarına dayalı olarak, plastik üretiminde kullanılan 55 polimeri toksisite derecesine ve sağlık etkilerinin ciddiyetine göre sıralamışlardır. En önemli polimerler, mutajenler veya olası kanserojenler olarak sınıflandırılan monomerler içerir. 55 polimerden otuz biri, özellikle polivinil klorür, stiren-akrilonitril ve akrilonitril-bütadien-stiren en yüksek iki tehlike seviyesine ait monomerleri içermektedir.

Vinil klorür ve formaldehit gibi monomerlerin kansere neden olduğu bilinmektedir ve Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından insan kanserojenleri olarak sınıflandırılmaktadır. 2001 yılında yapılan çalışmada polivinil klorür yapan işçilerde vinil klorür ile testis kanseri ve erkek meme kanseri arasında olası bir ilişkinin olduğu bulunmuştur (Ewertz, 2001).

Birçok monomerin meme kanserine sebep olduğu bilinmektedir. Massachusetts'teki Silent Spring Enstitüsü'ndeki bilim adamları, hayvanlarda meme bezi tümörlerine neden olduğu gösterilen maddelerin kapsamlı veri tabanlarında, plastik üretiminde kullanılan üç monomeri listeledi: vinil klorür, akrilonitril ve stiren. Stiren en çok kullanılan ikinci monomerdir. Akrilonitrile maruz kalan annelerden doğan çocuklarda genital anormalliklerle

ilişkilendirilmiştir ve endokrin bozucu etkileri olabilmektedir. Stiren de olası bir kanserojen olmasının yanı sıra, bir endokrin bozucu olarak tanımlanır (Li, 2021). 1,3-bütadien monomerinin farelerde meme bezi tümörlerini indüklediği gösterilmiştir ve IARC tarafından Grup 2A kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Yaygın olarak kullanılan monomerler arasında en iyi bilinen endokrin bozucu BPA'dır. BPA ile ilgili çalışmalar, insan popülasyonları için referans seviyelerinin çok altındaki dozlarda olumsuz etkiler bulmuştur. Bazı etkiler arasında, 0.025 µg/kg/gün'lük maternal dozda yavrularda meme bezi stimülasyonu, 2.5-30 µg/kg/gün dozlarında bağışıklık fonksiyonunda değişiklikler, 2.4 ve 500 µg/kg/gün arasındaki maternal dozdan sonra cinsel olgunlaşmanın erken başlangıcı, 0.2 ve 20 µg/kg/gün arasındaki maternal dozlarda erkeklerde sperm üretimi ve doğurganlığın azalması yer almaktadır (Durando, 2007).



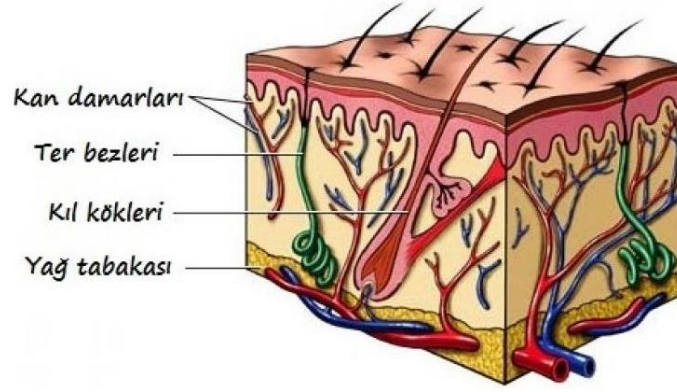
Şekil 3. 3. Rahim içinde 25 BPA ve ergenlikten sonra N-nitroso-N-metilüre'nin (NMU) subkarsinojenik dozuna maruz bırakılan dişi farelerden alınan karın kasık meme bezi zincirlerinin (B, C) bütün bağları ve (A) histolojik bölümleri. Kısaltmalar: LN, lenf düğümleri; M, kas. Bütün bağlar (A) büyük lezyonlar gösterir (Durando, 2007)

PVC imalatında kullanılan ftalat, bu sektörde çalışan hem erkek hem de kadınlarda meme ve testis kanseri gelişiminde rol oynamıştır, ayrıca üreme sorunlarına sebep olmuştur. Kuzey Meksika'da ftalata maruz kalan bir popülasyon üzerinde yapılan bir araştırmada, kadınlarda meme kanseri riskinin arttığını ileri sürmüştür (López-Carrillo, 2010). Tayvan'daki erkek PVC işçileri üzerinde yapılan başka bir araştırmada ise, en yüksek DEHP konsantrasyonlarına sahip erkekler arasında sperm kalitesi üzerinde olumsuz bir etki gözlenmiştir (Huang L. P., 2011).

3.4. Polimerlerde Dermal Maruz Kalmayla İlişkili Potansiyel Sağlık Etkileri

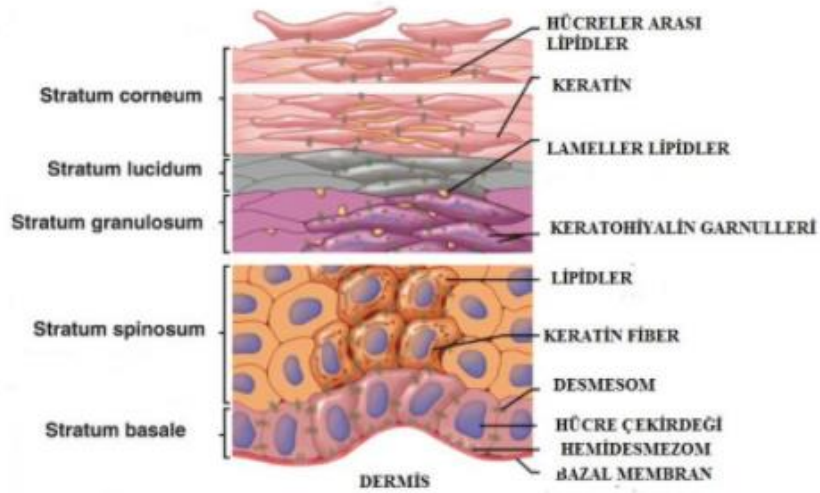
Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezleri (The Centers for Disease Control and Prevention (CDC)), Amerika Birleşik Devletleri'nde çeşitli mesleki endüstrileri ve sektörleri kapsayan 13 milyondan fazla işçinin potansiyel olarak deri yoluyla emilebilen kimyasallara maruz kaldığını tahmin etmektedir. Yaklaşık 82.000 kimyasal endüstriyel kullanımdadır ve tahmini olarak yılda 700 yeni kimyasal eklenerek kimyasallara deri yoluyla maruz kalma için yüksek bir potansiyel ortaya çıkmaktadır. Sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl mesleki deri maruziyetleri, bir bireyin sağlığını ve işyerinde çalışma kapasitesini olumsuz yönde etkileyebilen, üretkenliğin azalması, tıbbi harcamalar ve hastalık nedeniyle iş kaybı dahil olmak üzere önemli ekonomik kayıplarla sonuçlanan çok sayıda hastalığa neden olabilir ve buna bağlı maliyetlerin 1 milyar doları aştığı tahmin edilmektedir. 2012 yılında Çalışma İstatistikleri Bürosu (BLS) tarafından bildirildiği üzere, yalnızca cilt hastalıkları 10.000 çalışan başına 3,4 oranında 34.400 vakayı oluşturmuş ve mesleki solunum hastalıklarını (10.000 çalışan başına 1,9 oranında 19,300 vaka) aşmıştır (Anderson, 2014).

Deri, toplam vücut kütlelerinin %10'undan fazlasını oluşturan vücudun en büyük organıdır. Dış çevre için bir bariyer olmanın çok ötesinde işlevleri olan bir dış epidermis ve iç dermisten oluşan çok karmaşık ve dinamik bir organdır (Şekil 3.4.). Cilt fonksiyonları sadece bariyer koruma, su koruma ve dokunma hissi ile sınırlı değildir; termal düzenleme, endokrin aktivite ve D vitamini sentezi, immünolojik efektör, ksenobiyotisin biyotransformasyonu da cilt fonksiyonları arasında yer alır (Monteiro-Riviere, 2010).



Şekil 3. 4. Deri tabakasının basitçe gösterimi

Hem suda hem de yağda iyi çözünürlüğe sahip düşük moleküler ağırlıklı (LMW) kimyasallar (moleküler ağırlık < 500 Da) cilde büyük, yüksek hidrofilitik veya yüksek lipofilitik bileşiklerden daha kolay nüfuz eder. Bununla birlikte kanıtlar, fiziksel veya kimyasal hasar gibi faktörler yoluyla cildin bütünlüğünün veya bariyer işlev bozukluğunun azalmasını, proteinler, inorganik metal bileşikleri veya nanopartiküller gibi daha büyük moleküllerin girişine yol açan kimyasalların dermal emilimini artırabileceğini göstermektedir. Örneğin, solventlere dermal maruziyetin, stratum corneum'un lipid ve protein yapılarını değiştirerek cildin bariyer fonksiyonunu azalttığı ve böylece solventin kendisinin veya diğer kimyasalların sistemik alımını teşvik ettiği gösterilmiştir (Şekil 3.5.).



Şekil 3. 5. Dermis yapısı

İşyerinde, kimyasallara deri yoluyla maruz kalma, kontamine yüzeylerle doğrudan temas, aerosollerin birikmesi, daldırma veya sıçrama yoluyla meydana gelebilir ve genellikle işçi tarafından fark edilmeden meydana gelir. Bu, özellikle çalışma yüzeylerinde uzun süre kalan uçucu olmayan kimyasallar için geçerlidir. Uzun süreli maruz kalmalar, giysilerin kontaminasyonundan veya kimyasalların eldivenlerden geçmesinden kaynaklanabilir, bu da potansiyel olarak tıkanmaya bağlı olarak artan emilim ile sonuçlanabilir. Bu nedenle, çalışanların deri yoluyla kimyasala maruz kalmalarının önemini ve önlemlerini anlamaları çok önemlidir.

Aromatik bir hidrokarbon olan benzen, polimerlerin, deterjanların, pestisitlerin, boyaların, plastiklerin ve reçinelerin üretiminde hammadde olarak ve mumlar, yağlar, doğal kauçuk ve diğer bileşikler için bir çözücü olarak yıllar boyunca yaygın olarak kullanılmaktadır. Baş ağrısı, baş dönmesi, mide bulantısı ve kusma, benzene aşırı maruz kalmanın belirtileridir. Yüksek konsantrasyonda benzene maruz kalmak görme bulanıklığına, bilinç kaybına, kasılmalara, ventriküler düzensizliklere ve solunum yetmezliğine neden olabilir. Aşırı yüksek konsantrasyonda benzene maruz kalmanın bir sonucu olarak ölüm, solunum yetmezliği veya kardiyak aritmiler nedeniyle meydana gelebilir (Dahlstrom, 2008). Benzen, OSHA ve NIOSH tarafından mesleki bir kanserojen olarak kabul edilir ve cilt tarafından kolayca emilir. Akrilatlar, tırnak teknisyenleri tarafından yapay tırnaklar için yaygın olarak kullanılan akrilik veya metakrilikten türetilen monomerlerin polimerizasyonu ile oluşturulan plastik malzemelerdir. Akrilatların neden olduğu dermatit için değerlendirilen 2263 hastayla yapılan yedi yıllık bir çalışmada, yapay tırnaklarla çalışan güzellik uzmanları tüm mesleki dermatit vakalarının %80'i olarak tanımlandı (Ramos, 2014).

Cilde maruz kalma, yalnızca bir kimyasalın toplam vücut yüküne katkıda bulunma potansiyeline sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda cilt, kimyasal metabolizmaya ve potansiyel olarak diğer organ sistemlerinde olumsuz sonuçlara yol açan bir dizi immünojenik olay başlatma yeteneğine sahip biyolojik olarak aktif bir organdır. İşçiler, yalnızca çevrelerindeki kimyasallarla ilişkili tehlikelerin değil, aynı zamanda bu kimyasalların sistemik absorpsiyonunu artırması muhtemel koşulların da farkında olmalıdır. Aşırı el yıkama, el dezenfektanı kullanımı, yüksek sıklıkta ıslak çalışma, kimyasal karışımlara maruz kalma veya kapatıcı eldiven giyme gibi faktörler cildin bütünlüğünü veya işlevini değiştirebilir ve ilave biyolojik etkileri sayesinde kimyasal sızmayı veya duyarlılığı artırmada rol oynayabilir.

3.5. Mesleki Astıma Neden Olan Eski ve Yeni Polimerik Ajanlar

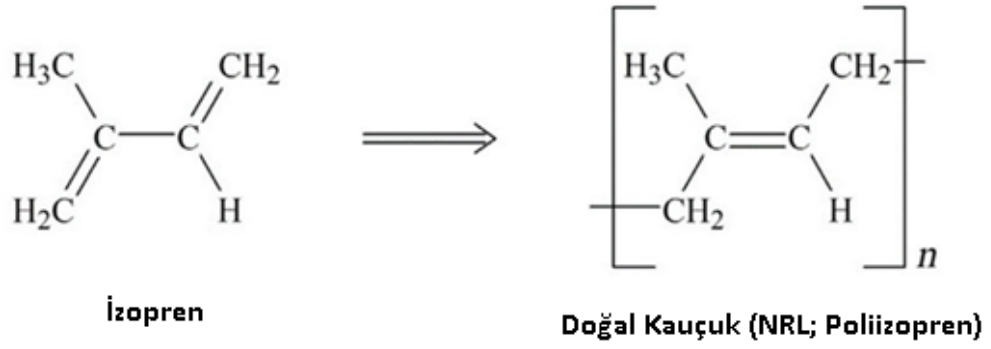
Astım, çalışma çağındaki yetişkinler arasında yaygındır ve dünya çapında nüfusun %5-10'unu etkiler. Mesleki astım, endüstrileşmiş dünyada sıklıkla karşılaşılan bir işle ilgili solunum bozukluğudur. Bugüne kadar mesleki astıma neden olabilen 250'den fazla ajan bildirilmiştir. Mesleki astımı indükleyen maddeler, ya yüksek moleküler ağırlıklı alerjenler (>5 kDa) -

genellikle protein kaynaklı alerjenler- ya da düşük moleküler ağırlıklı bileşikler olarak sınıflandırılır. Düşük moleküler ağırlıklı kimyasalların hapten gibi davranabileceği ve tam bir antijen oluşturmak için bir vücut proteini ile birleşebileceği varsayılmıştır (Chan-Yeung, 1999). 1998'de bildirilen vakalarda astıma neden olan en yaygın tespit edilen ajanlar enzimler (%14), izosiyanatlar (%13), laboratuvar hayvanları ve böcekler (%12), un (%7) ve glutaraldehit (%5). 1997 yılında, ağaç ürünleri, tekstil ve gıda (özellikle tahıl ürünleri ve kabuklular), değerli ve demir dışı metaller, kauçuk ürünler, deterjan, parfüm imalatında ve madencilikte çalışan işçiler arasında mesleki astım insidansı en yüksek seviyede idi (Ross, 1998).

Tablo 3. 3. Astımı tetikleyen ajanlar ile meslek grupları

Meslek	Ajan
Sprey Boyacılar	İzosiyanatlar, akrilatlar, aminler, alkid reçineleri, kromatlar, çok işlevli aziridin çapraz bağlayıcı (PFA)
Sağlık Çalışanları	Lateks, akrilatlar
Fırıncılar	Un, tahıllar, böcek ve enzim ürünleri, bitkiler
Gıda Çalışanları	Bitkiler, baharatlar, enzimler, yumurta proteinleri
Çiftçiler	Hayvan kaynaklı alerjenler, küfler, bitkiler, mantar öldürücüler
Kuaförler	Persülfatlar, kına, azo boyalar

Doğal kauçuk lateks (NRL) alerjisi 1979'dan beri tanınmaktadır, ancak sadece son on yılda mesleki ve mesleki olmayan ortamlarda İmmüoglobulin E (IgE) aracılı alerjinin ana nedeni olarak tanımlanmıştır. Lateksin neden olduğu mesleki astım artışının nedenleri arasında 1980'lerin ikinci yarısında viral enfeksiyonlara karşı koruyucu bir bariyer olarak NRL cihazlarının kullanımının artması, kauçuk ağacının üretim süreçlerinde ve yetiştirme yöntemlerindeki değişiklikler, doktorlar ve maruz kalan kişiler tarafından NRL'nin artan tanınması yer almaktadır. NRL, tıbbi cihazların (eldivenler, kateterler, anestezi maskeleri, tüpler, turnikeler) imalatında ve ayrıca genel eşyaların (ev eldivenleri, bebek emzikleri, oyuncaklar, balonlar, elastik kayışlar, şilteler, lastikler, yapıştırıcılar, spor malzemeleri) üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 3. 6. NRL'nin kimyasal yapısı

Akrilatların hem evsel hem de endüstriyel kullanımları (reçineler, yapıştırıcılar, sızdırmazlık ürünleri, yapıştırıcılar) geniştir ve kullanımları sırasında buharların solunması astıma neden olabilir. Akrilat duyarlılığını önlemek için yeterli işyeri havalandırması gereklidir. Akrilatlar, mesleki mesleki astıma sebep olan düşük molekül ağırlıklı bileşenler olarak kabul edilebilirler (Weytjens, 1999).

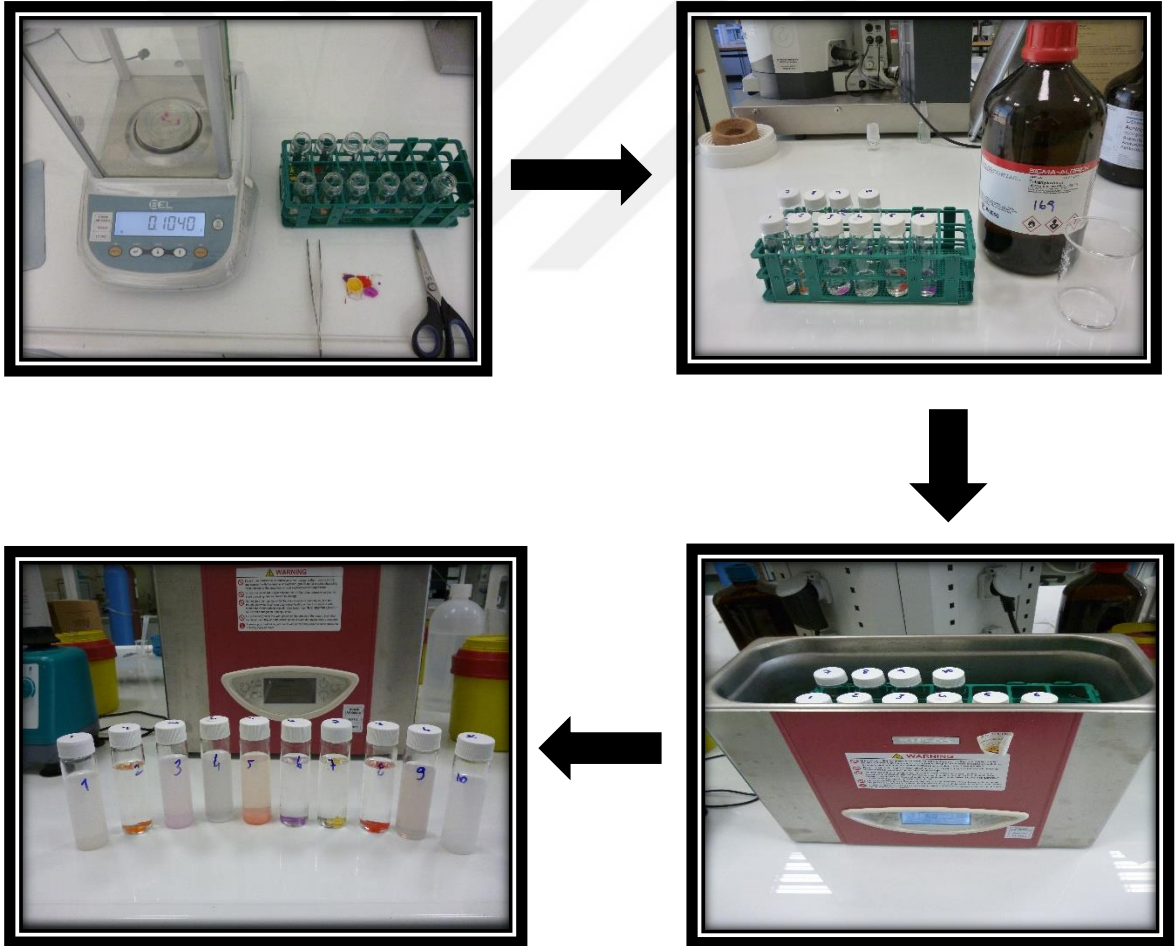
4. BÖLÜM

DENEYSEL KISIM

4.1. Deney Metodu

Ftalatların testi; CPSC-CH-C1001-09.4 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates 2018 standartlarına göre Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTUAM)'da gerçekleştirilmiştir.

Bu metoda göre 0,1 g tartılan örneklerin üzerine 10 mL tetrahidrofuran (THF) eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Daha sonra polimerik malzemeleri çöktürmek amacıyla üzerine 20 mL hekzan ilave edilerek kuvvetlice karıştırılmıştır. Polimerik malzemeler çöktükten sonra üst fazdan alınarak 0,45 µm'lik şırınga filtresi ile süzülmüştür. İç standart olarak benzilbenzoat kullanılmıştır.



4.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS/MS)

GC-MS: çok bileşenli karışımlardaki elementlerin belirlenmesinde, gaz fazında bulunan ya da gazlaştırılabilen numunelerin kütle kromatografik yöntemle ayrımı ve spektrumlarının alınması aracılığıyla ileri seviye moleküler yapı tayinlerinde, kalitatif ve kantitatif çalışmalar için kullanılan yüksek performanslı ve yüksek hızlı bir gaz kromatografisi kütle spektrometresi sistemidir. GC-MS'de gaz kromatografisinin kolonunun çıkışı bir aktarım hattı ile kütle spektrometresine bağlanmaktadır. Yani bir karışım gaz kromatografisi kolonunda ayrıldıktan sonra kolon çıkışından direk olarak bir ara aktarım hattı ile ayrılan bileşikler kütle spektrometresine girmektedir. Gaz kromatografiden kütle spektrometresine maddelerin geçtiği aktarım hattı yoğunlaşmayı önlemek için sürekli maddelerin kaynama noktalarının üstünde bir sıcaklıkta tutulmalıdır.

Kütle spektrometresi ise hızlandırılmış iyonları kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayıran bir cihazdır. Burada m yüklü bir taneciğin kütlesi, z de yüküdür. Gaz fazında analiz edilen iyonların, m/z oranlarına göre ayrılması esasına dayanan bir karakterizasyon yöntemi olarak geliştirilmiştir (Gündüz, 2004).



Şekil 4. 2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS/MS)

Gaz kromatografisi, uçucu faza geçen tüm bileşiklerin analizinde kullanılabilir. Günümüzde hava, toprak ve su analizlerinden (fenol, aldehit tayinleri), tarım ve gıda güvenliği ile ilgili düzenlemelere (herbisit, pestisit, hidrokarbon tayinleri), ilaç geliştirme ve üretim süreçlerinden, polimer ve petrokimyasal analizlere (doymuş ve doymamış hidrokarbon tayinleri) hatta gezegenlerin atmosfer bileşenlerinin tanımlanması amacı ile astrokimya gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

GC-MS/MS sistemi geleneksel tekli kuadropol MS ile elde edilebilenden daha düşük LOQ değerlerine ulaşarak daha üstün bir yöntem güvenilirliği ve laboratuvar verimliliği sağlar.






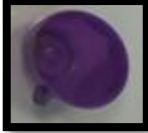
Tablo 4. 1. GC-MS/MS çalışma koşulları

Ürün Adı	Oyuncaklar	
Ürün Malzemesi	Sıvı	
Akış Hızı (Flow Rate)	1 mL/dk - He(Helyum)	
Kolon Özellikleri	TG-5MS Kolon	
Enjeksiyon Bloğu Sıcaklığı	270 °C	
Analiz Süresi	13,0 dk	
Sıcaklık Programı		
Artış Hızı (°C/dk)	Sıcaklık (°C)	Bekleme Süresi (dk)
	150	1,00
3	280	0,00
15	310	5,67

4.3. Numune Bilgileri ve Test Sonuçları

Türkiye pazarında satılan çeşitli marka ve modele sahip 10 adet farklı oyuncak toplanarak aşağıdaki gibi kodlanıp, ftalat analizi yapılmıştır.

Tablo 4. 2. Numune Kodları

Kodu	Örnek İsmi	Örnek Şekilleri
1	Bebek	
2	Turuncu Havuç	
3	Mor Fok Balığı	
4	Pembe-Beyaz Diş Kaşığı	
5	Turuncu-Mavi Diş Kaşığı	
6	Mor Fincan	

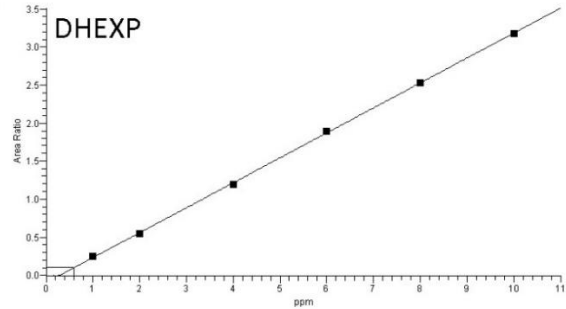
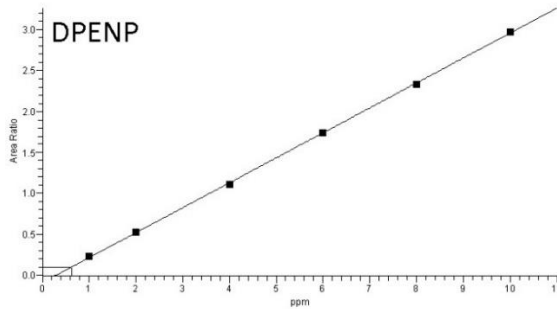
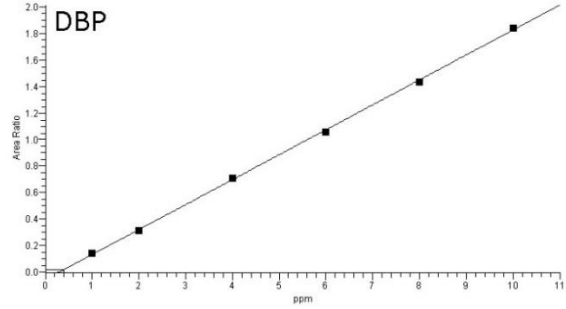
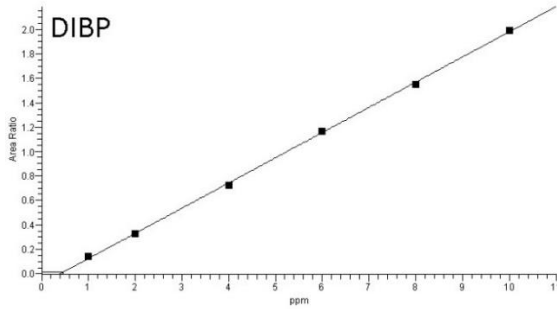
7	Sarı Lego Parçası	
8	Kırmızı Top	
9	Multi Renkli Top	
10	Plastik Saç Tokası	

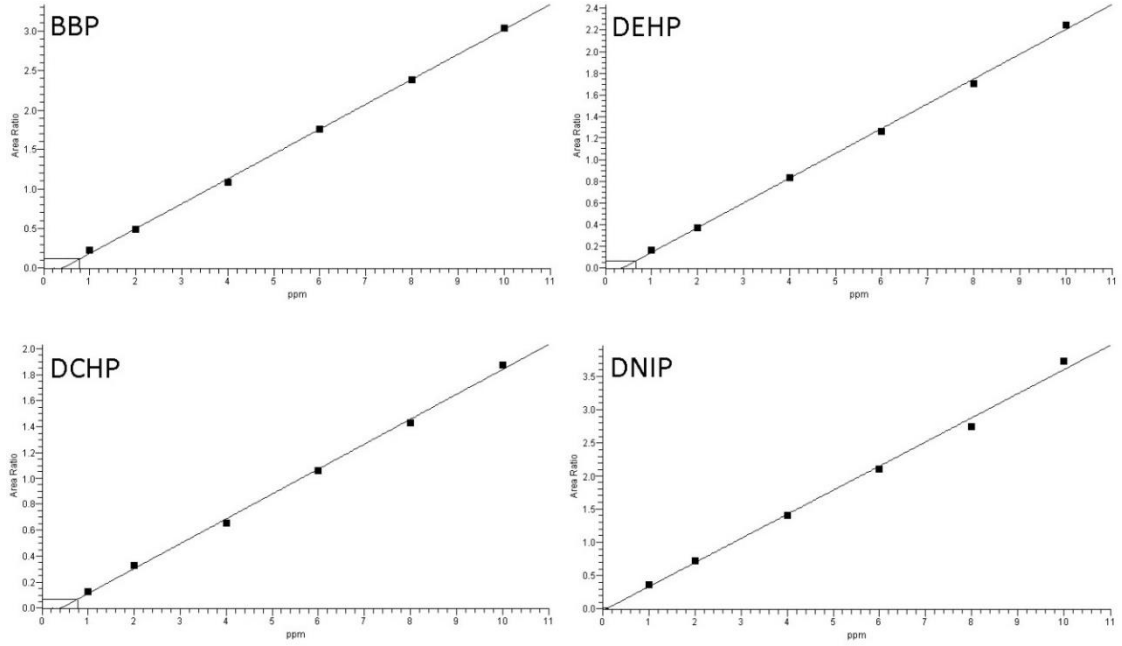
Tablo 4. 3. Ftalat Test Sonuçları

Ftalat	Cas No	Örnek 1 Bebek	Örnek 2 Turuncu Havuç	Örnek 3 Mor Fok Balığı	Örnek 4 Pembe- Beyaz Diş Kaşığı	Örnek 5 Turuncu- Mavi Diş Kaşığı
DIBP (Di-izobutil ftalat)	84-69-5	%0,07	ND	ND	ND	ND
DBP (Di-butil ftalat)	84-74-2	ND	ND	ND	ND	ND
DPENP (Di-n-pentil ftalat)	131-18-0	ND	ND	ND	ND	ND
DHEXP (Di-n-heksil ftalat)	84-75-3	ND	ND	ND	ND	ND
BBP (Benzil butil ftalat)	85-67-7	ND	ND	ND	ND	ND
DEHP (Di-(2-etilheksil) ftalat)	117-81-7	ND	ND	ND	ND	ND
DCHP (Di-sikloheksil ftalat)	84-61-7	ND	ND	ND	ND	ND
DINP (Di-izononil ftalat)	28553-12-0	ND	ND	ND	ND	ND
Toplam Ftalat		%0,07	ND	ND	ND	ND
Limit		0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)

Ftalat	Cas No	Örnek 6 Mor Fincan	Örnek 7 Sarı Lego Parçası	Örnek 8 Kırmızı Top	Örnek 9 Multi Renkli Top	Örnek 10 Plastik Saç Tokası
DIBP (Di-izobutil ftalat)	84-69-5	ND	ND	ND	%0,03	ND
DBP (Di-butil ftalat)	84-74-2	ND	ND	ND	ND	ND
DPENP (Di-n-pentil ftalat)	131-18-0	ND	ND	ND	ND	ND
DHEXP (Di-n-heksil ftalat)	84-75-3	ND	ND	ND	ND	ND
BBP (Benzil butil ftalat)	85-67-7	ND	ND	ND	ND	ND
DEHP (Di-(2-etilheksil) ftalat)	117-81-7	ND	ND	ND	ND	%0,05
DCHP (Di-sikloheksil ftalat)	84-61-7	ND	ND	ND	ND	ND
DINP (Di-izononil ftalat)	28553-12-0	ND	ND	ND	ND	ND
Toplam Ftalat		ND	ND	ND	%0,03	%0,05
Limit		0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)	0,1% (1000ppm)

Raporlama Sınırı: 50 ppm Limit Değeri: 1000 ppm (%0,1)
Not Detected (ND): Tespit edilemedi

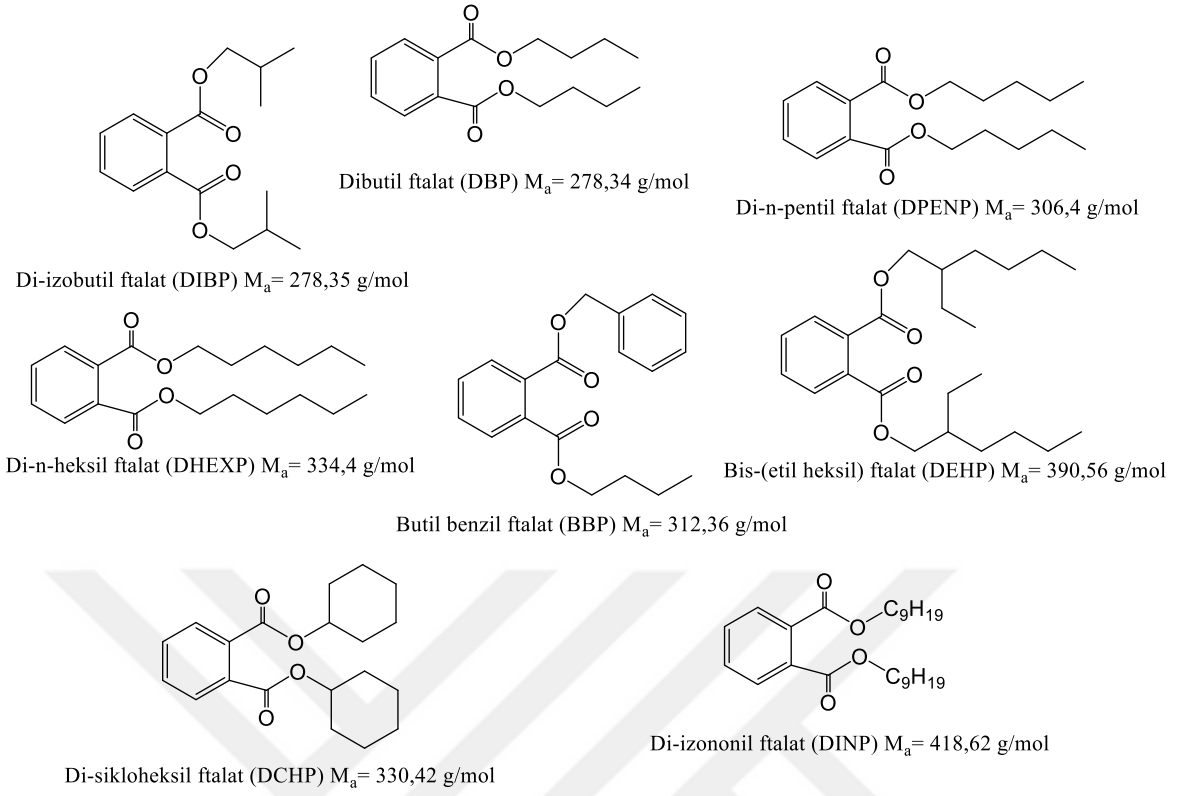




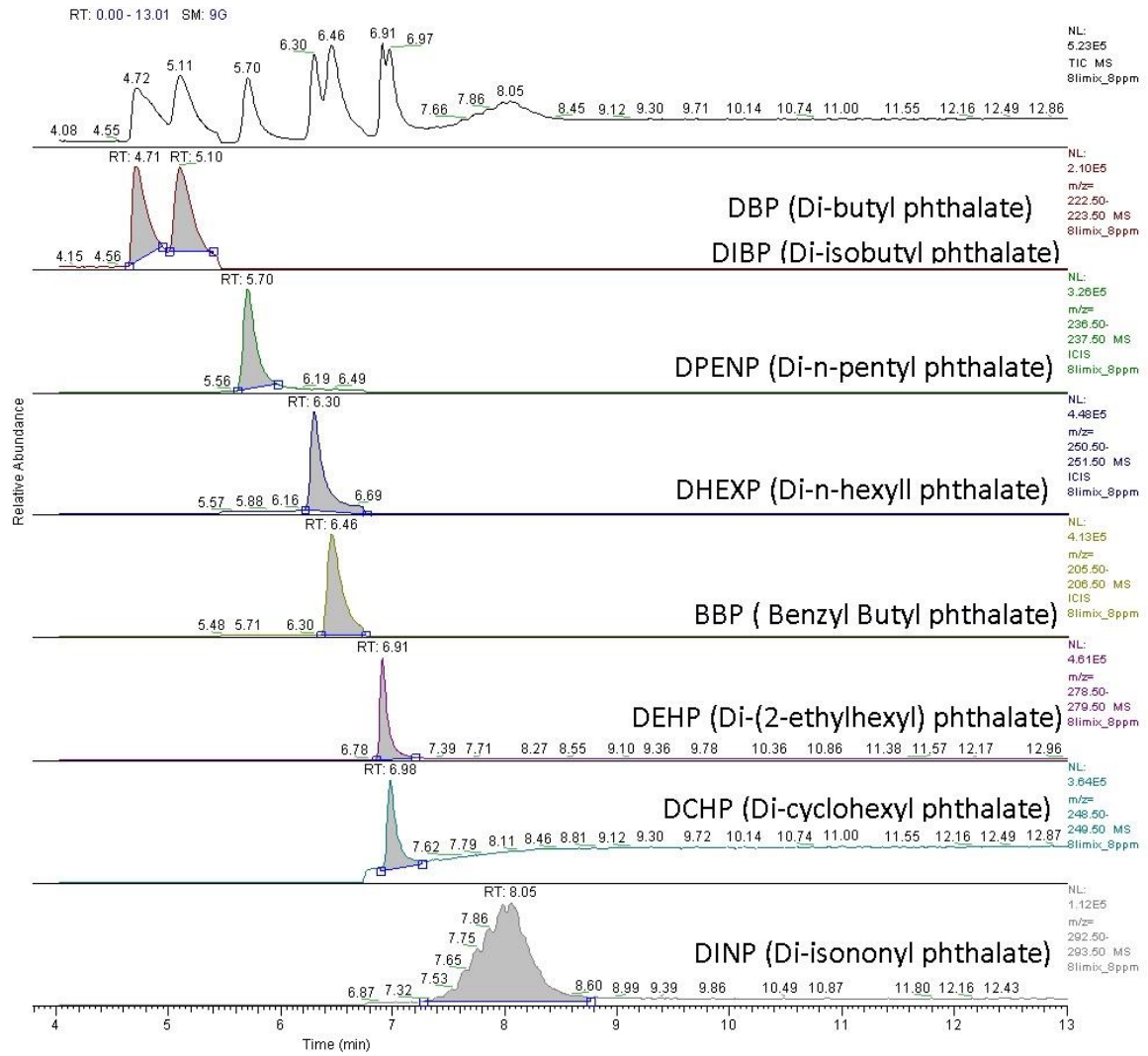
Şekil 4. 3. Analizi yapılan ftalatlara ait kalibrasyon eğrileri

Tablo 4. 4. Kalibrasyon verileri

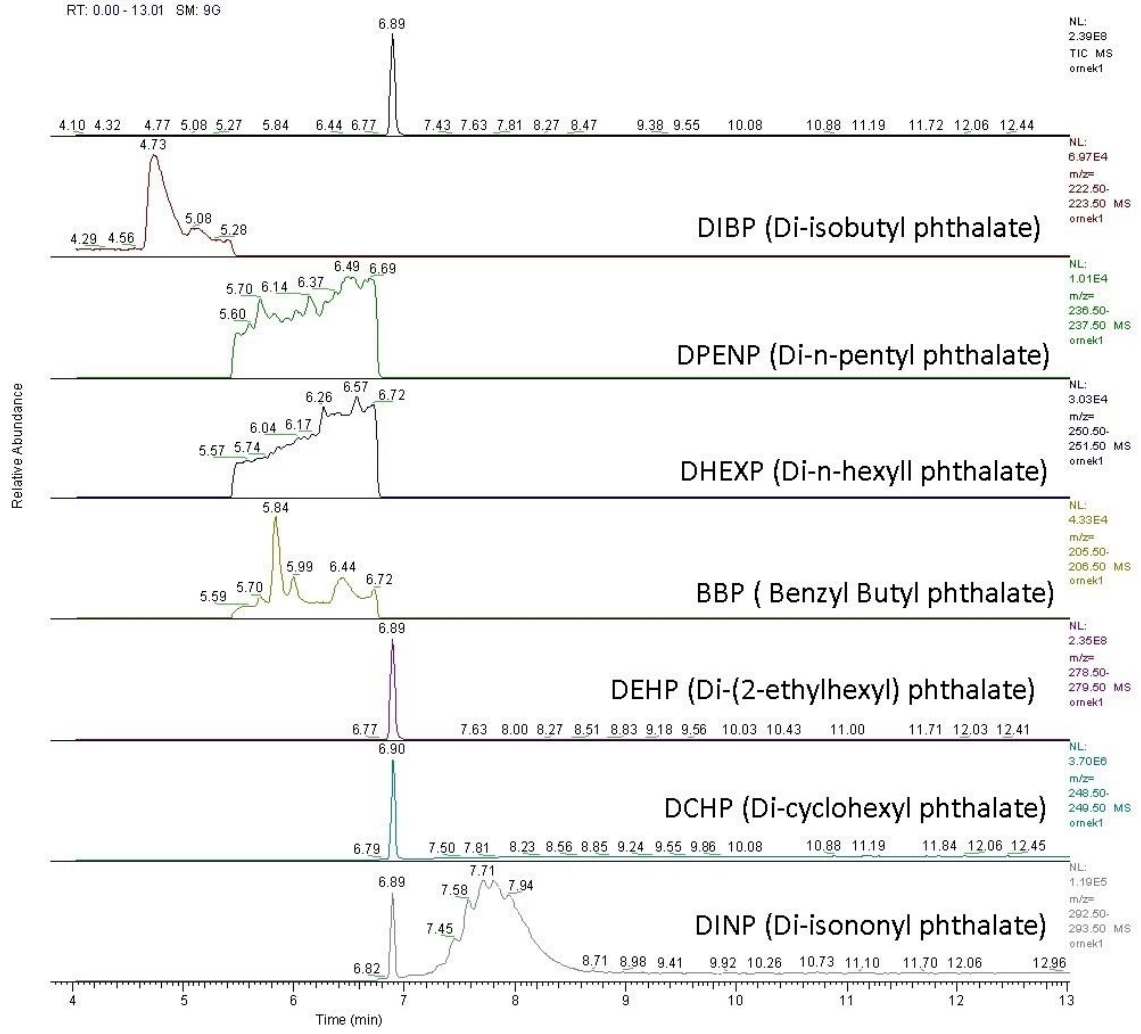
	Denklem	R ²
DIBP (Di-isobutyl phthalate)	$Y = -0.0793042 + 0.205917 * X$	0.9994
DBP (Di-butyl phthalate)	$Y = -0.0527271 + 0.187907 * X$	0.9996
DPENP (Di-n-pentyl phthalate)	$Y = -0.0850672 + 0.30413 * X$	0.9998
DHEXP (Di-n-hexyll phthalate)	$Y = -0.0924868 + 0.327574 * X$	0.9998
BBP (Benzyl Butyl phthalate)	$Y = -0.128263 + 0.314628 * X$	0.9992
DEHP (Di-(2-ethylhexyl) phthalate)	$Y = -0.082855 + 0.228724 * X$	0.9987
DCHP (Di-cyclohexyl phthalate)	$Y = -0.0777661 + 0.191843 * X$	0.9985
DINP (Di-isononyl phthalate)	$Y = -0.0287416 + 0.363205 * X$	0.9951



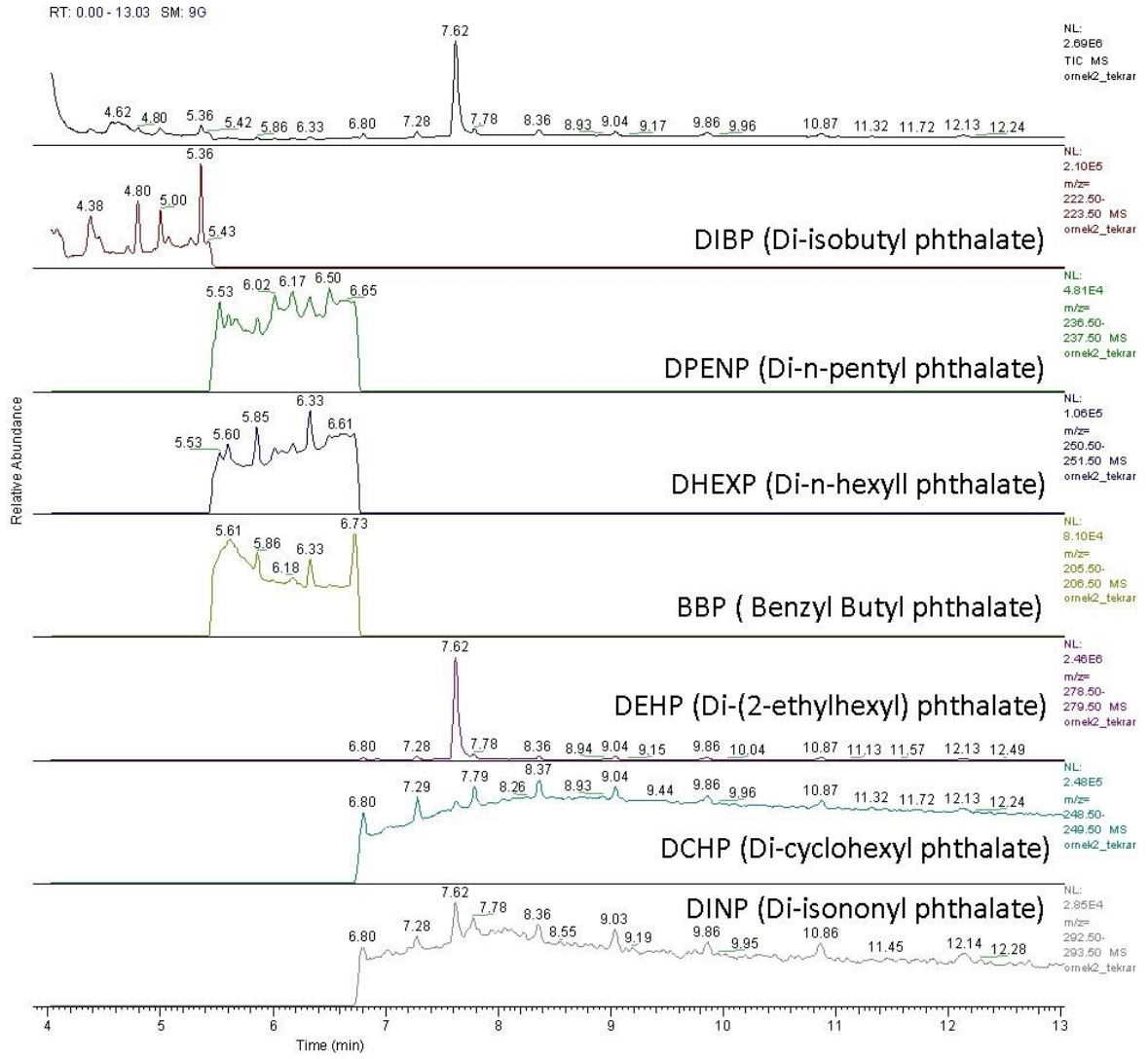
Şekil 4. 4. Analizi yapılan ftalatların molekül yapıları ve mol kütleleri



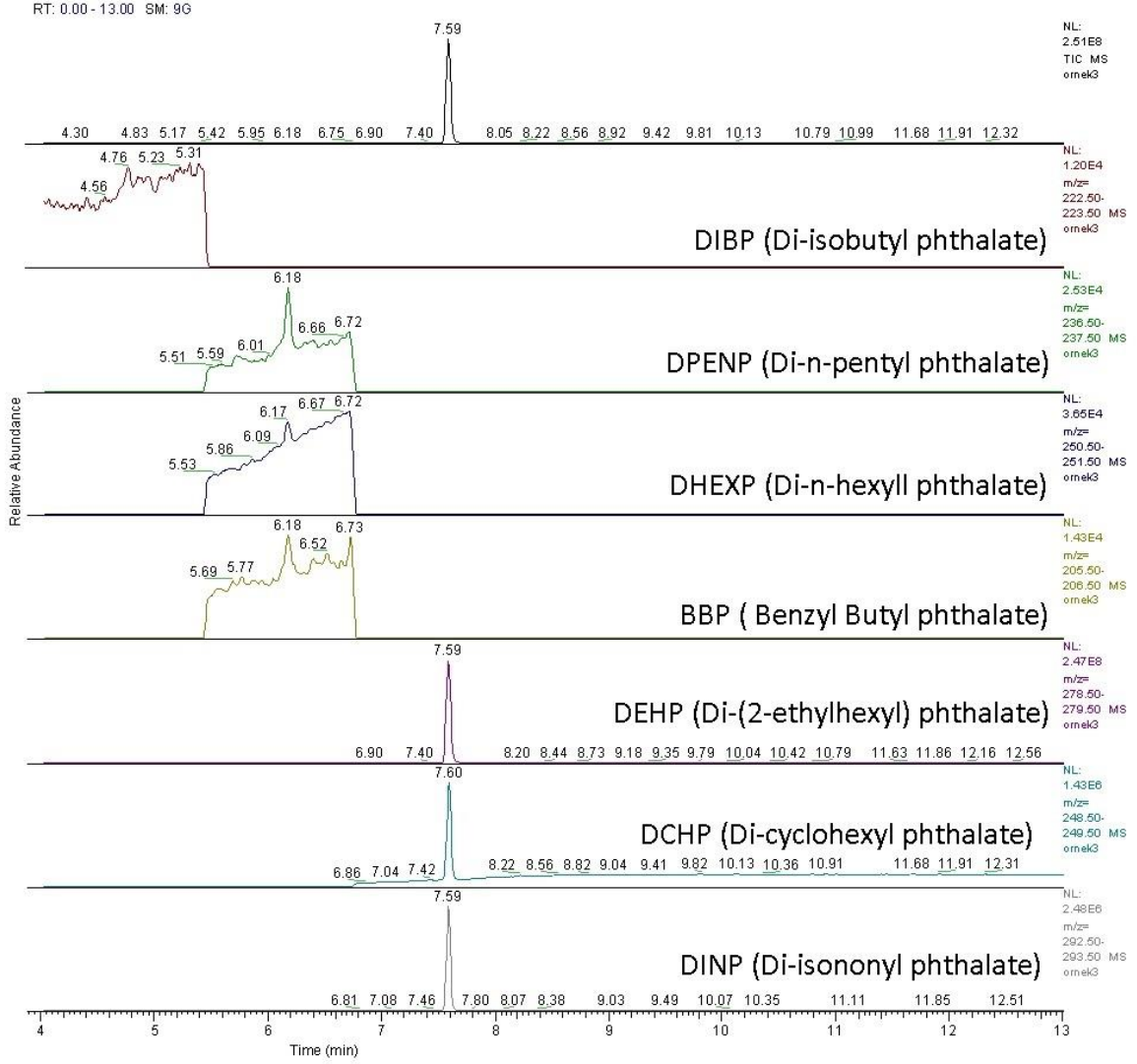
Şekil 4. 5. Standartlara ait genel GC-MS kromatogramı



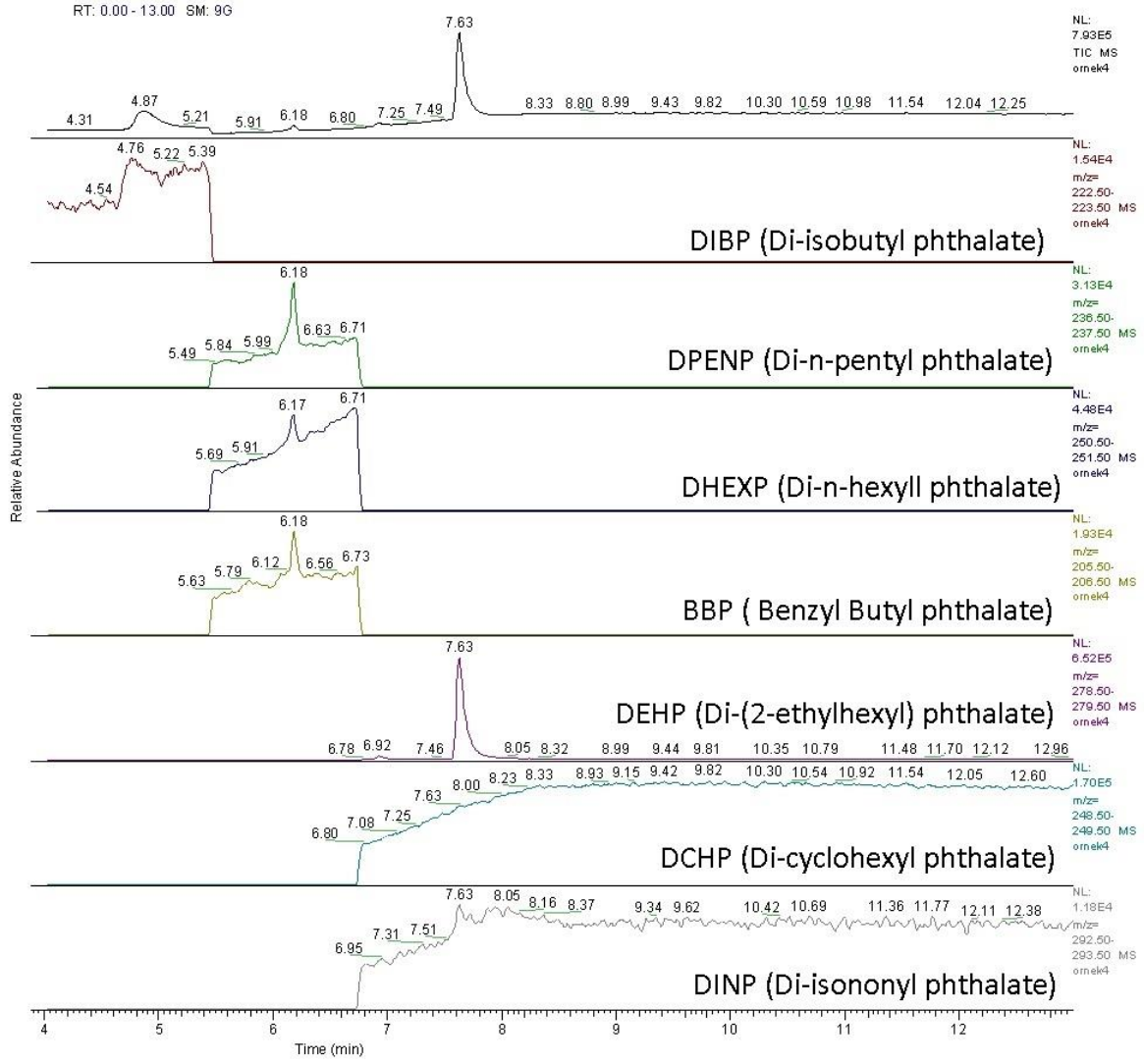
Şekil 4. 6. Örnek 1 (Bebek)'e ait GC-MS kromotogramı



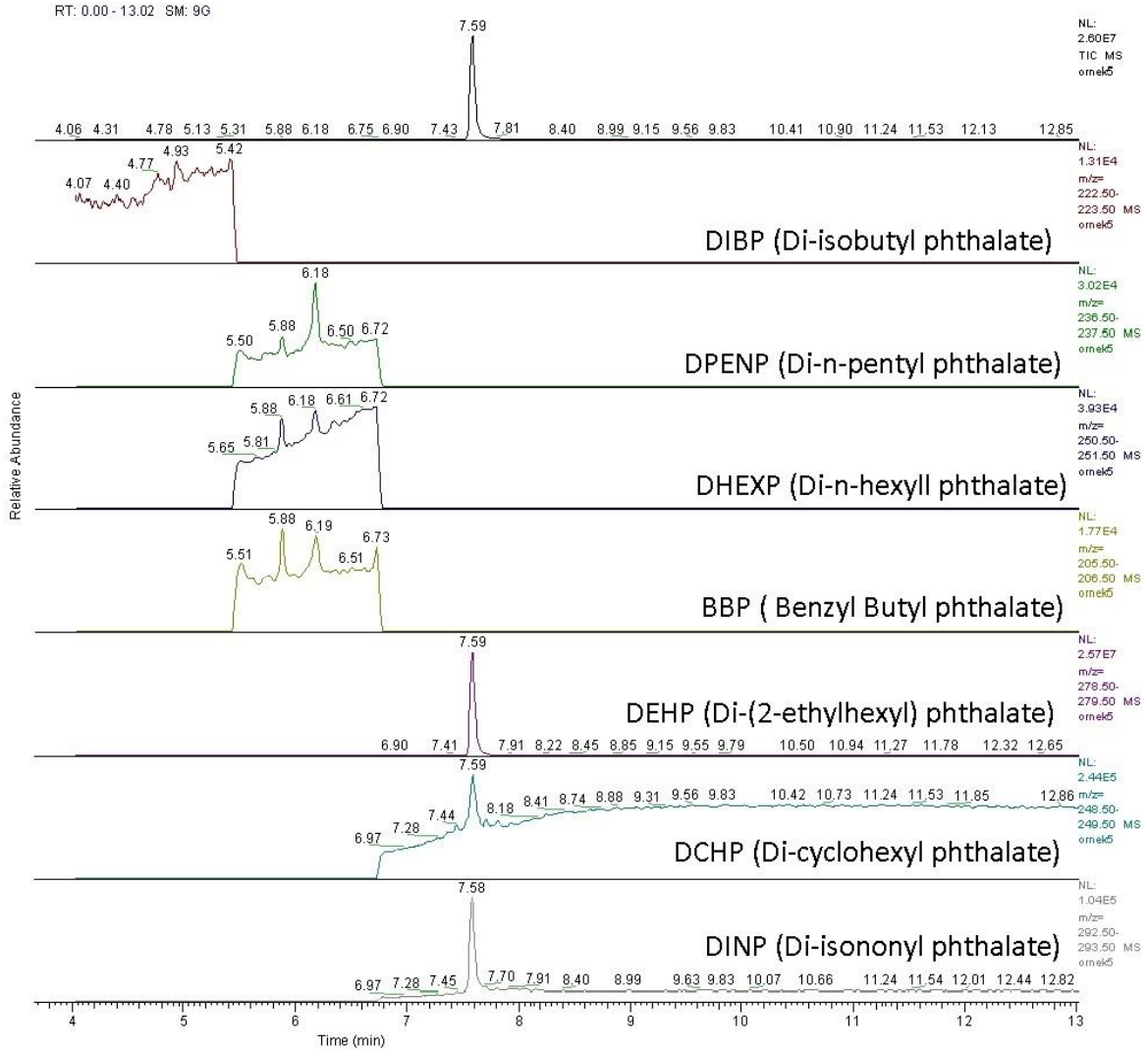
Şekil 4. 7. Örnek 2 (Turuncu havuç)'ye ait GC-MS kromotogramı



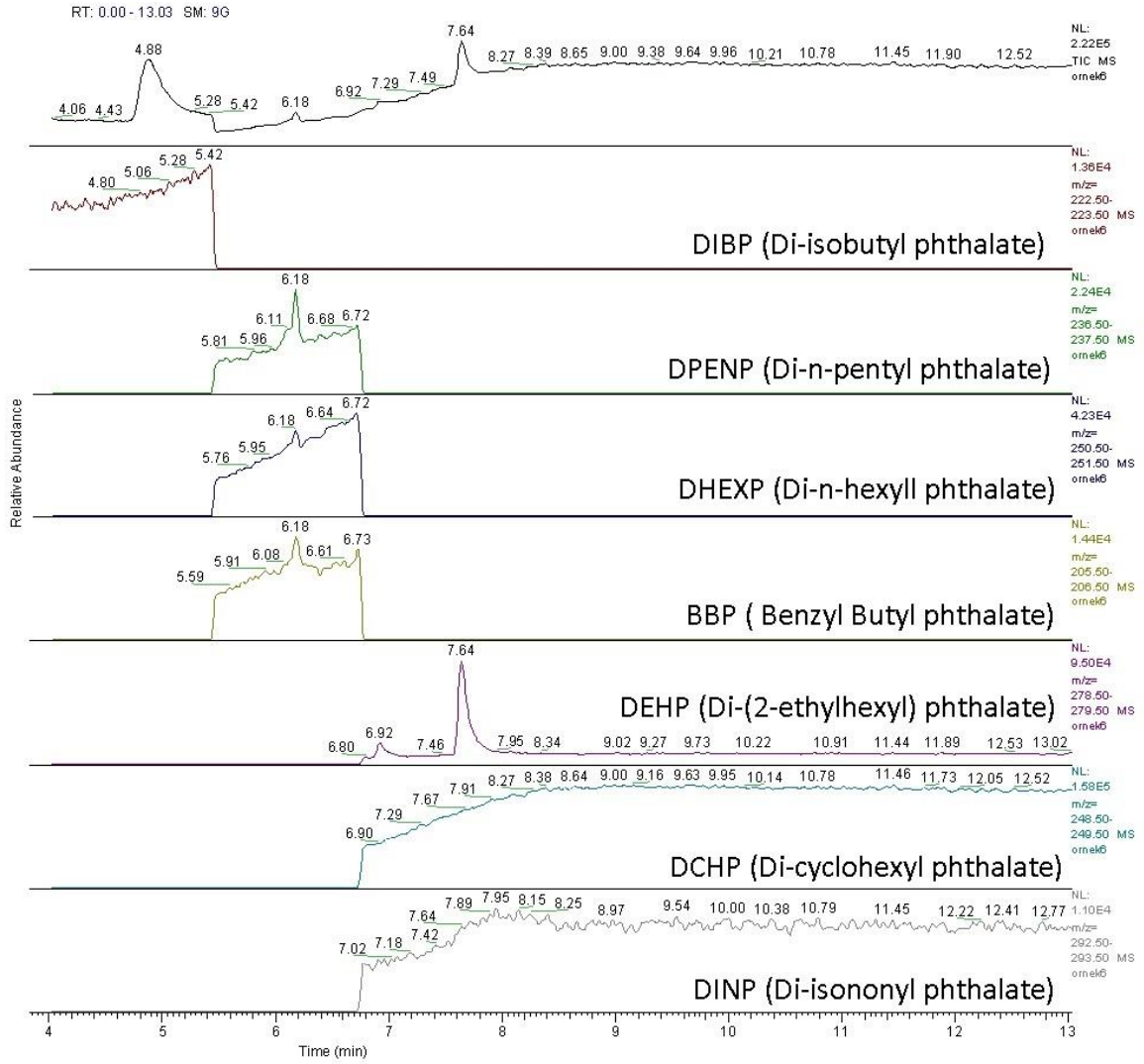
Şekil 4. 8. Örnek 3 (Mor fok balığı)'e ait GC-MS kromotogramı



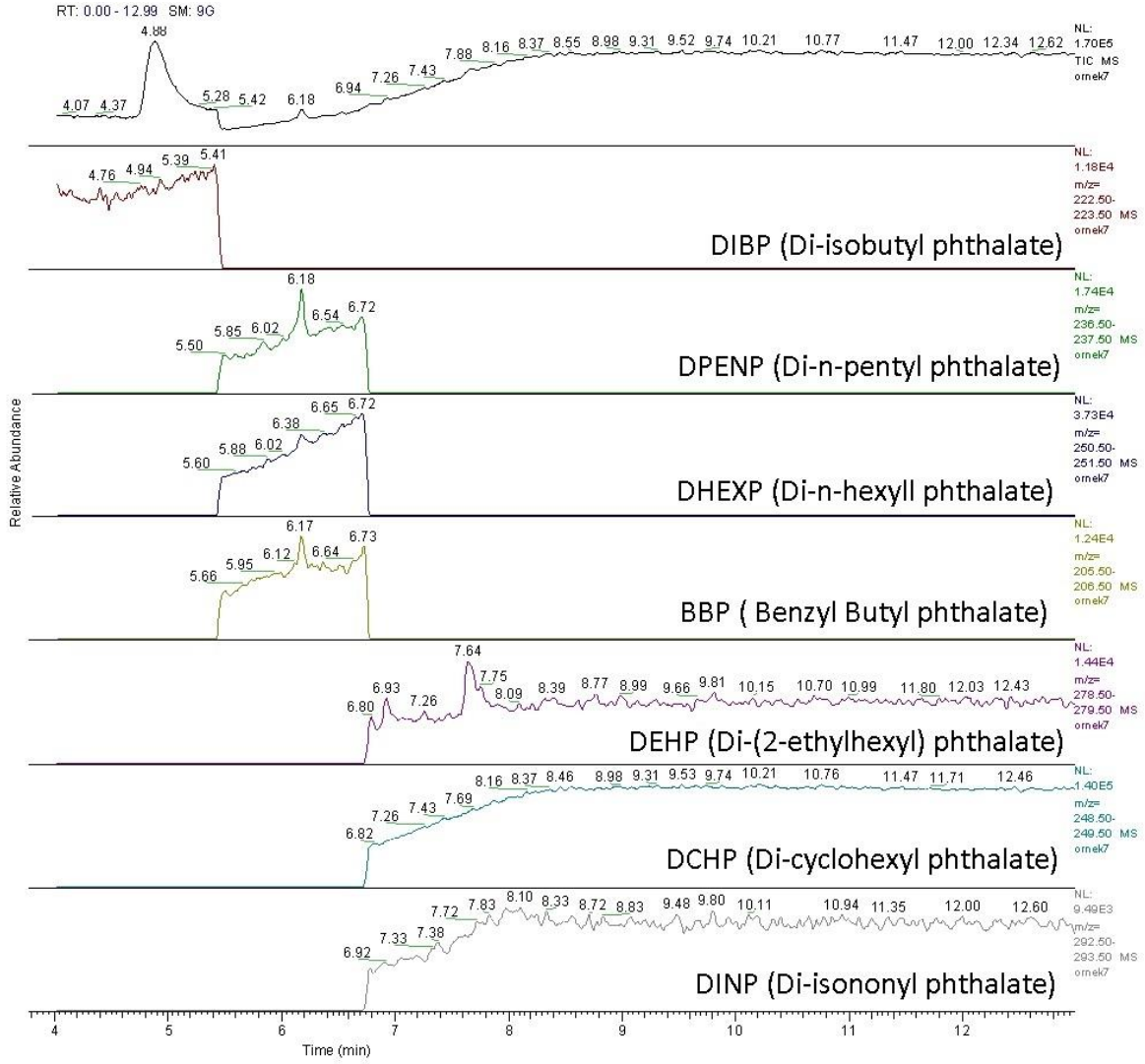
Şekil 4. 9. Örnek 4 (Pembe-beyaz diş kaşığı)'e ait GC-MS kromotogramı



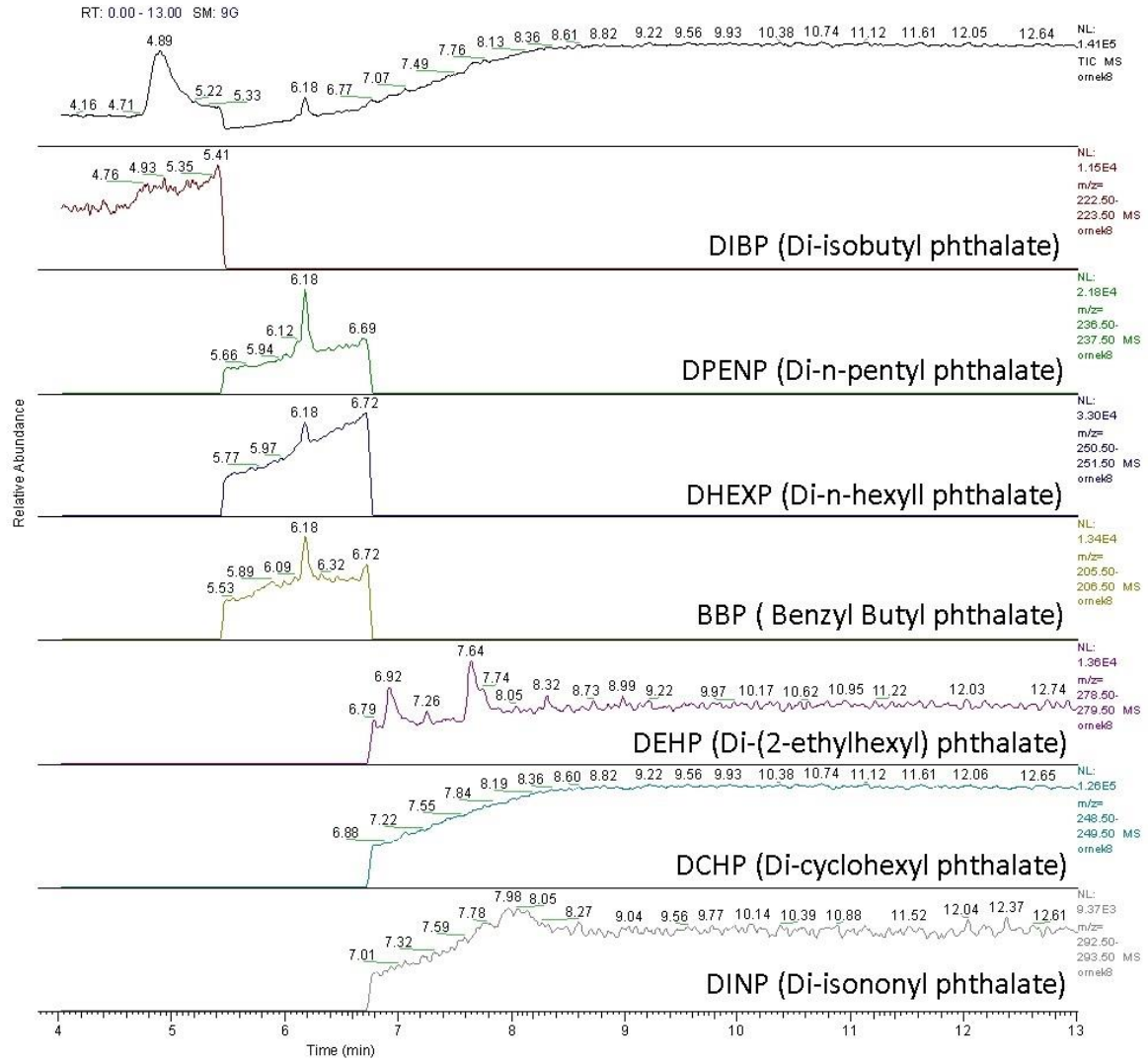
Şekil 4. 10. Örnek 5 (Turuncu-mavi dış kaşığıcı)'e ait GC-MS kromotogramı



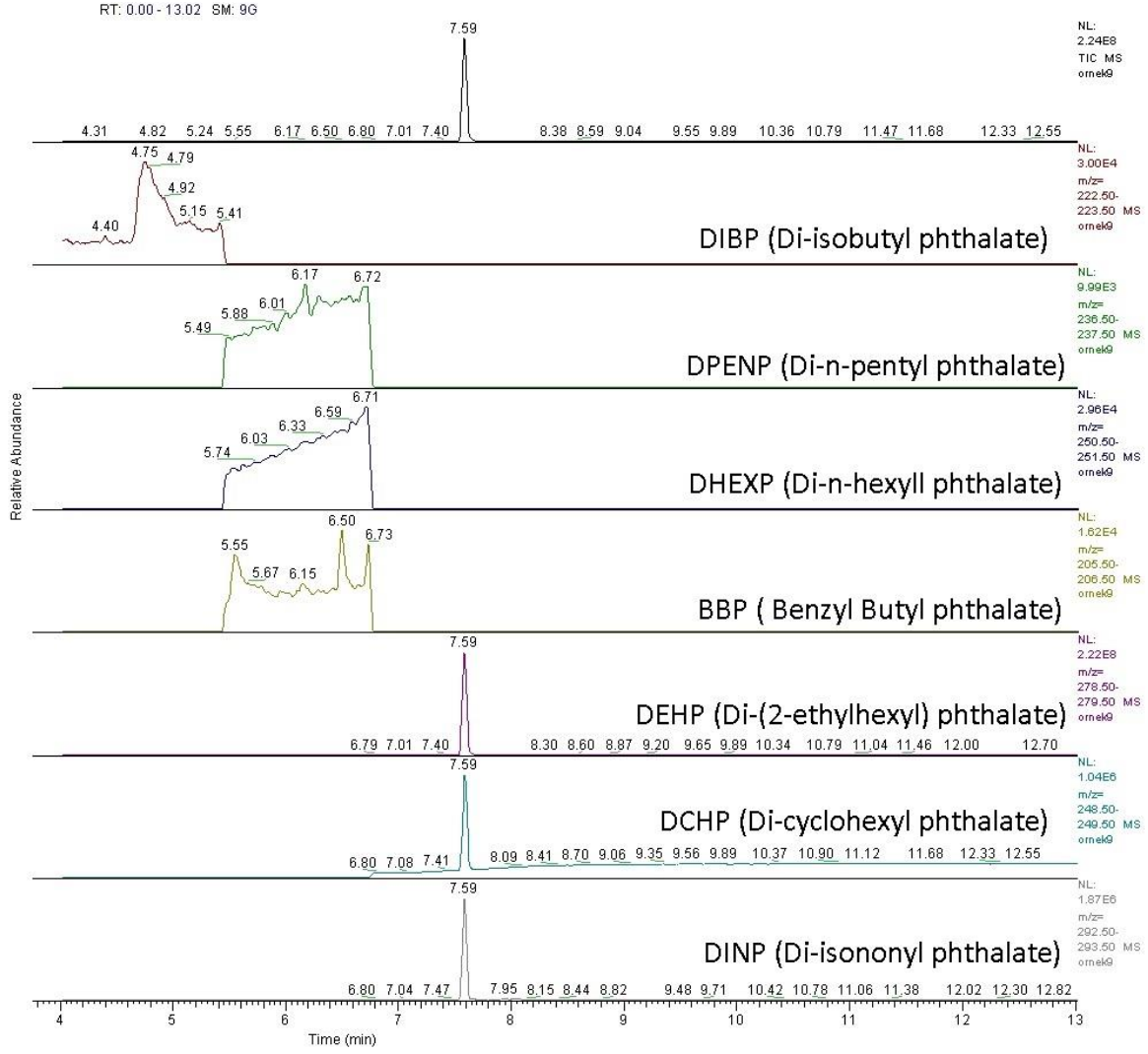
Şekil 4. 11. Örnek 6 (Mor fincan)'ya ait GC-MS kromotogramı



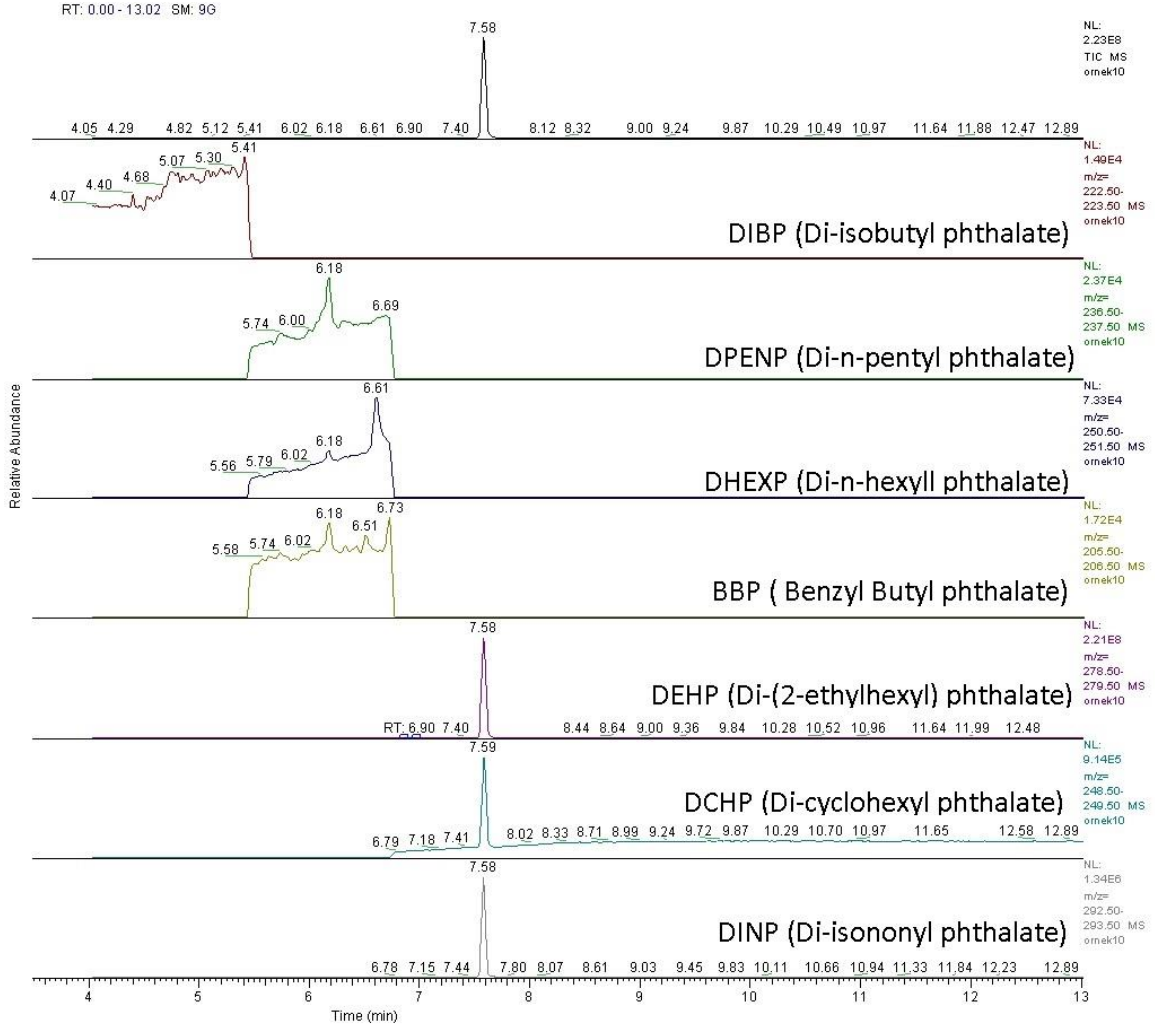
Şekil 4. 12. Örnek 7 (Sarı lego parçası)'ye ait GC-MS kromotogramı



Şekil 4. 13. Örnek 8 (Kırmızı top)'e ait GC-MS kromotogramı



Şekil 4. 14. Örnek 9 (Multi renkli top)'a ait GC-MS kromotogramı



Şekil 4. 15. Örnek 10 (Plastik saç tokası)'a ait GC-MS kromotogramı

Türkiye pazarından toplanan 10 adet farklı nitelikteki oyuncakta 8 farklı ftalat türü aranmıştır. Yapılan analiz sonucunda 1, 9 ve 10 numaralı örneklerde yani bebek, top ve saç tokasında yasal sınırlar altında sırasıyla 700 ppm di-izobutil ftalat, 300 ppm di-izobutil ftalat, 500 ppm di-(2-etilheksil) ftalat saptanmıştır. Avrupa Birliği; oyuncaqlarda ve bebek bakım ürünlerinde di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP), Di-butil ftalat (DBP) ve benzil butil ftalat (BBP) isimli 3 tip ftalat kullanımını yasaklamıştır. Ancak REACH (Registration (Kayıt), Evaluation (Değerlendirme), Authorisation/ Restriction (İzin/ Kısıtlama), Chemicals (Kimyasal maddeler), H) tüzüğünde (2007), Avrupa Birliği tarafından kullanımı tamamen yasaklanan bu ftalatların oyuncaqlarda ve çocuk bakım eşyalarında bulunma miktarı ağırlıkça %0,1 olarak belirlenmiştir. Ülkemizde ise, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın REACH tüzüğünü esas alan "Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmeliği (RG-20/3/2011-27880)"nde DEHP, DBP ve BBP için "Oyuncaqlarda ve çocuk bakım eşyalarında, ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda madde ya da

karışım bileşeni olarak piyasaya arz edilemez veya kullanılamaz. Plastik içinde ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda bu ftalatlari içeren oyuncaklar ve çocuk bakım eşyaları piyasaya arz edilemez" ifadeleri bulunmaktadır (Yildiztekin, Plastikler Sağlık İçin Bir Tehdit mi? Ftalatlara Genel Bir Bakış, 2017).



5. BÖLÜM

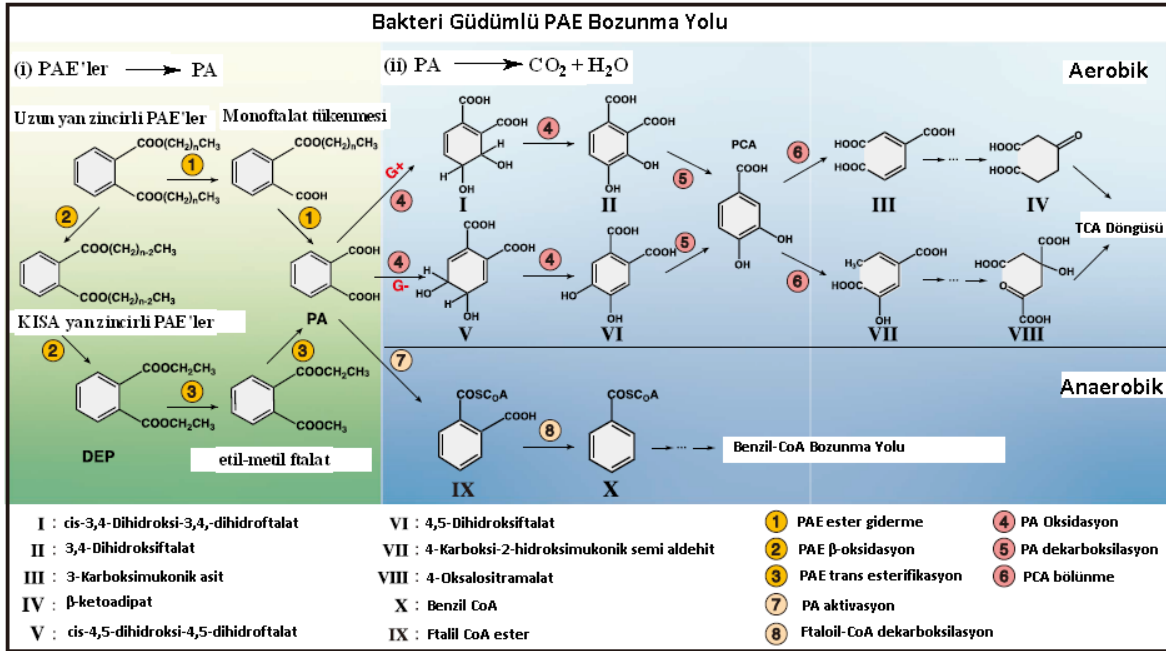
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın içeriğini oyuncak üretimi yapan yerlerin sağlık ve güvenlik koşulları dikkate alınarak ürün imalatında kullanılan maddeler ve bunların sebep olduğu meslek hastalıkları ve de alınması gerekli güvenlik önlemleri oluşturmaktadır. Polimer ailesinin çok geniş olması ve polimer işleme tekniklerinin giderek çeşitlenmesi bu sektörde çalışan sayısını da hızla artırmıştır. Sentetik yolla elde edilen ve farklı birçok kimyasal içinde barındıran polimerler, şekillendirme esnasında ısı işleme tabi tutularak ortama farklı gazların ve buharların salınımını gerçekleştirirler. Ayrıca yanıklar, kesikler, uzvun kopması ya da sıkışması, göze eriyik sıçraması, işitme kaybı ve tekrarlı hareketler sonucu kas rahatsızlıkları bu iş kolunda sık karşılaşılan kazalardan bazılarıdır.

Polimer sentezinde ftalik asit esterleri (PAE'ler (Şekil 2.8.)) istenen özellikleri sergilemesi sebebiyle en yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden biridir. Ftalatlar, küresel plastikleştirici üretiminin neredeyse %80'ini oluşturmaktadır. Plastiklerde, özellikle yıllık ftalat üretiminin en büyük payını tüketen PVC'de yaygın olarak kullanılır. Bu durum, ftalatlar polimerlere kimyasal olarak bağlanmadıklarından, polimer matrislerinden çevredeki ortama sızmalarını kolaylaştırdığı için, dikkate alınması gereken olası sağlık tehlikeleri nedeniyle ftalatlar hakkında büyüyen bir çevresel endişeye yol açmaktadır.

PAE'ler, anti-androjenik özelliklere sahip endokrin bozucu kimyasallar olarak kabul edilir. Antiandrojenler, antagonistlerin ve dihidrotestosteron gibi androjenlerin vücuttaki biyolojik etkilerine aracılık etmesini önleyen bir ilaç sınıfıdır. PAE'ler plastiklerdeki moleküllerin daha düzgün dağılmasını sağlayabilir ve malzemenin sünekliğini, yumuşaklığını, plastisitesini artırabilirler. Bu nedenle PAE'ler kişisel bakım ürünleri, gıda ambalajları, deterjanlar ve boyalar gibi birçok ticari üründe kullanılmaktadır. DEHP karaciğer toksisitesinin mekanizması üzerine yapılan bir araştırma, maruz kalmanın oksidatif stresin neden olduğu reaktif oksijen türlerinin (ROS) miktarını arttırdığını ve bunun da iç oksidasyon ve antioksidan aktivite arasındaki dengeyi bozduğunu, bunun sonucunda karaciğer hasarına neden olan lipid peroksidasyonu ortaya çıktığını ortaya koydu (Wang, 2012). Plastikleştiricilerin üreme ve gelişimsel toksisitesi, karaciğer toksisitesi, nörotoksitesisi ve immünotoksitesisine ek olarak, plastikleştiriciler ayrıca nefrotoksitesiteye sahiptir ve obeziteye neden olabilecek vücutta lipid metabolizmasını etkileyebilirler. PAE'ler ambalajdaki polimer matrise kimyasal olarak bağlı değildir ve doğrudan veya dolaylı olarak gıdaya ve çevreye salınabilirler. Bebeklerin herşeyi öncelikle ağızlarına götürerek keşfettiği gerçeğini göz önünde bulundurursak, bebekler oyuncakları, diş kaşıyıcıları ve sulukları ile sürekli temas halindedir ve bu da plastiklerdeki PAE'lerin bebeklerin küçük bedenlerine göç etmesine neden olabilir. PAE'ler insan sağlığı için önemli tehditler oluşturduğundan, bunları ortadan kaldırmak için etkili stratejiler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bakteri güdümlü PAE biyolojik bozunması, kontamine ortamları eski haline getirmek için ucuz ve etkili bir strateji olarak kabul edilmiştir. Sentetik mikrobiyal

ekoloji teorileri ve yaklaşımlarının, bakteri güdümlü PAE biyolojik bozunma çalışmalarında devrim yaratacağı ve etkili çözümler geliştirmek için yeni bilgiler sağlayacağı tahmin edilmektedir (Hu, 2021).



Şekil 5. 1. Bakteri güdümlü PAE bozunma yolu (Hu, 2021)

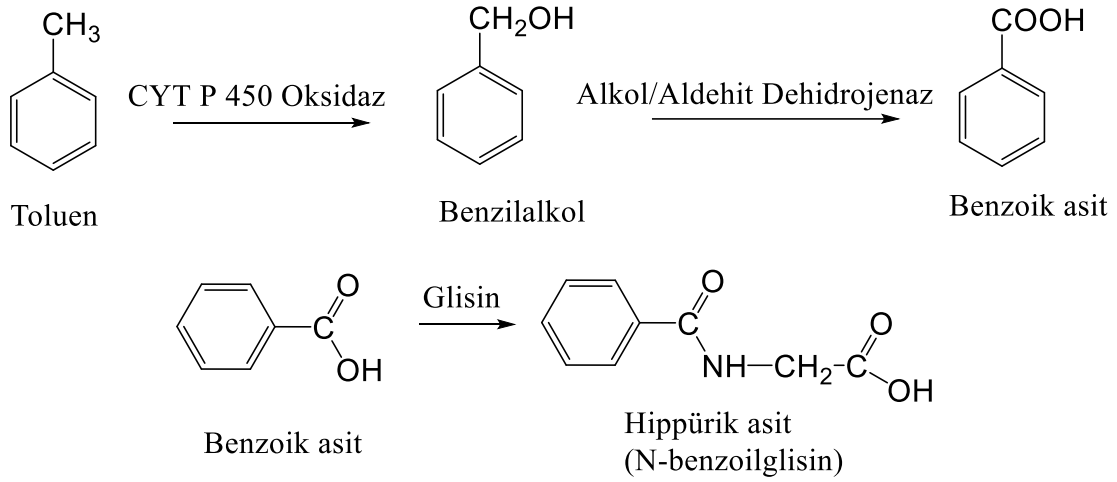
Bakteriler PAE'leri metabolize etmeden önce, PAE'nin bakteri hücrelerine taşınması önemli bir süreçtir. Bu işlem, bir ABC taşıyıcı tipi PAE taşıma sistemi veya bir permeaz tipi PAE taşıyıcı tarafından yürütülür. PAE bakteri hücrelerine girdikten sonra, PAE biyolojik bozunması aktive edilir ve sırasıyla şu ii adım gerçekleşir (Şekil 5.1): (i) PAE'lerin ara ftalik aside (PA) dönüşümü ve (ii) PA'nın karbon dioksit ve suya (CO₂ ve H₂O) indirgenmesi. PAE'leri PA'ya biyolojik olarak parçalamanın ilk adımı, PAE'yi parçalayan bakterilerin çoğu tarafından gerçekleştirilebilen β-oksidasyon, transesterifikasyon ve yan zincirlerin de-esterifikasyonu içerir. Oksijen mevcudiyetinin etkisiyle, PA metabolizmasının ikinci aşaması aerobik bozunma ve anaerobik bozunma olmak üzere iki kısma ayrılır. Aerobik koşullar altında, PA bozunması (i) PA'nın PCA'ya dönüştürülmesini ve (ii) PCA'nın halka bölünmesini içerir. PA'nın PCA'ya dönüşümü, Gram pozitif (G⁺) bakteriler ve Gram negatif (G⁻) bakteriler arasında değişen iki yol mevcuttur. Aerobik bozunmanın aksine, anaerobik PAE bozundurucu bakteriler önce PA'yı ftalil-CoA'ya dönüştürür ve ardından dekarboksilasyonu gerçekleştirerek benzoil-CoA'yı oluşturur ve sonunda benzoil-CoA bozunma yoluna girerler.

Polikarbonatlı plastiklerin yapımında bisfenol-A (BFA) sıklıkla kullanılır. Verniklenmiş tüm ürünlerde mevcuttur. BFA'nın biberon, yiyecek saklama kapları, su şişesi, tıbbi malzeme

yapımında kullanıldığı, ısıya maruz bırakıldığında BFA salınım hızının arttığı, BFA maruziyetinin oral ve solunum yolu ile olabileceği bilinmektedir. Normal koşullarda BFA salınırken, bu plastikler sığağa maruz kaldığında salınım hızı artar. İnsanların kan ve idrar örneklerinde maruziyet durumuna bağılı olarak belirli düzeylerde BFA bulunabilir. BFA toksik, mutajenik ve kanserojenik etkiye sahiptir. Endokrin sistemini olumsuz yönde etkileyen Bisfenol-A, endojen östrojenlerin aktivitesinde ve androjen sistem üzerinde de etkilidir.

Polivinil Klorür (PVC) dünyada en sık kullanılan plastik materyaldir. PVC; klor ve etilenden oluşan vinil klorürün polimerizasyonu ile elde edilir. Endokrin bozucu olarak bilinen DEHP'ye PVC ürünlerde sıklıkla rastlanmaktadır. İnsanların DEHP ile buluşması ise özellikle besinler yoluylaadır. Besinler üretimi, paketlenmesi ve saklanması sırasında plastik madde ile kontamine olmaktadır. Ayrıca ısıtılmış PVC'den kaynaklanan zehirli gazlara maruz kalan yetişkinlerde astımın baş gösterebileceği bildirilmiştir.

Gerek günlük yaşantımızda evlerde ve gerekse de endüstride pekçok sanayi kolunda organik çözücüler yaygın olarak kullanılan sıvı maddelerdir. Karaciğer ve kemik iliğine toksik etkileri nedeniyle muadili olan toluene birçok organik madde için iyi bir çözücü olarak tercih edilmektedir. Toluen, benzen ile kıyaslandığında daha fazla yağda çözünen ve daha az uçucu olan bir moleküldür. Kanserojen olmaması nedeniyle günümüz sanayisinde yaygın şekilde kullanılan, renksiz ve karakteristik kokusu olan bir maddedir. Çoğunluka toluen buharının solunması ile maruziyet oluşsa da oral, mukozal veya deri yoluyla da maruziyetler gerçekleşebilmektedir. Ayrıca tüm dünyada erişkinlerde toluenin uyuşturucu madde olarak kötüye kullanımı artan bir toğlum sağılığı sorunu haline gelmiştir. Toluen maruziyetinin solunum sistemi, santral sinir sistemi, asit-baz ve elektrolit dengesi ve üriner sistem üzerine zararlı etkiler oluşturduğu bilinmektedir. Maruziyet sonrası yağdan zengin olan sinir sistemi, cilt altı yağ dokusu gibi dokularda toluene yağda çözünür olduğundan yüksek konsantrasyonlara ulaşır. İnhale edilen toluen miktarının ancak %50'si vücuda absorbe edilir. Absorbe olan miktarın %18'i akciğerlerden, %2'lik kısmı ise safra yoluyla atılır. Vücuttan uzaklaştırılmayan toluenin %80'i sitokrom P-450 oksidaz (CYP P-450 oksidaz) enzimi ile benzil alkole dönüştürülür. Alkol ve aldehit dehidrojenazlarla benzoik asite yükseltgenmesini müteakip glisin ile konjugasyonu sonucunda hippürik asite dönüşerek üriner sistem aracılığıyla vücuttan atılır (Şekil 5.2). Geri kalan kısmın %15-20'lik miktarı toluenin glukronik asite maruz kalarak benzilglukronide dönüşümüyle elimine olur. Bu yol yüksek düzeyde toluene maruz kalındığında daha çok kullanılmaktadır. %1-4'lük kısmı ise aromatik halka oksidasyonu ile orto-, para-, meta-kresollere oksitlenerek üriner sistemden atılır (Arslan, 2015). Toluen konsantrasyonu ile hippürik asit düzeyleri arasındaki korelasyon toluene maruz kalan çalışanlarda toluen miktarının tespiti için oldukça önemli bir adımdır.



Şekil 5. 2. Toluenin hippürük asite metabolize olması

Gıda ambalaj malzemelerinde organik çözelti kalıntıları gıda güvenliği açısından taşıdığı riskler nedeniyle son derece önemli bir konudur. Bu kapsamda çocuklarımızın sıklıkla tükettiği çikolata kaplı içinden oyuncak çıkan yumurtalarda GC sistemi kullanılarak gerçekleştirilen uçucu organik çözelti (VOC) analizleri daha fazla dikkat çekmektedir.

Tablo 5. 1. Bazı uçucu organik bileşikler için toksisite değerleri (EPA, 1998)

Kimyasal	Referans Doz (mg/kg/gün)	Kanser Faktörü (mg/kg/gün)	US EPA Kanser Sınıflandırması
Benzen	$8,57 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-2}$	A (Kanserojen)
Toluen	$1,14 \times 10^{-1}$	-	-
Etil benzen	$2,86 \times 10^{-1}$	-	-
Ksilen	$2,86 \times 10^{-2}$	-	-
Stiren	$2,86 \times 10^{-1}$	-	-
Karbon tetraklorür	7×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-1}$	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Vinil klorür	9×10^{-3}	0,6	C (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Metil klorür	6×10^{-2}	$7,5 \times 10^{-3}$	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)
Etil dibromür	-	85	B2 (Kanserojen olma olasılığı yüksek)

Düşük dozlardaki VOC'ler, astıma ve diğer bazı solunum yolu hastalıklarına neden olmaktadır.

Formaldehit (FA) keskin kokulu, renksiz, suda çok iyi çözünebilen iritan bir gazdır. FA enzimatik olmayan yollarla protein, nükleik asit, doymamış yağ asitleri ile güçlü bir şekilde birleşme eğilimindedir. Bu birleşme proteinlerde denatürasyon oluşturarak sitotoksisite, alerji ve mutojenik etkinin görülmesine neden olmaktadır. Ayrıca kuvvetli bir elektrofilik özelliğe sahip olan FA oda sıcaklığında rahatlıkla gaz haline geçebilir. Organizmaya dışarıdan alınan formaldehit, formaldehit dehidrogenaz enzimi (FDH) katalizörlüğünde karaciğerde ve eritrositlerde formik asite metabolize olur. Kofaktör olarak glutatyon varlığında FDH enzimi bu reaksiyonu gerçekleştirir. Formaldehit vücut içerisinde depo edilmeden, formik asite dönüşerek idrar ve gaita yoluyla ya da karbondioksit okside olarak solunum yoluyla atılır. Akut olarak meydana gelen formaldehit maruziyetinde; baş ağrısı, baş dönmesi, keyifsizlik, uykusuzluk ve iştahsızlık gibi semptomlar sıklıkla gözlenirken, uzun süreli maruz kalmalarda; davranış bozuklukları ve epilepsi gibi kalıcı nörotoksisite belirtileri ortaya çıkabilmektedir. Yüksek konsantrasyonlardaki formaldehit maruziyeti ise ölümle sonuçlanabilmektedir. Formaldehitin nörotoksik etkilerini ortaya koymak için çalışılmış deneysel veriler mevcuttur. Formaldehite maruz kalan sıçanlarda davranış bozuklukları, ruhsal dengesizlik ve öğrenme ile ilgili testlerde bozuklukların olduğu tespit edilmiştir (İlter, 2007).

SONUÇ VE ÖNERİLER

Günlük hayatta kullandığımız araç gereçler, tüketim alışkanlıklarımız ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak sürekli gelişim ve değişim halindedir. Tarihsel süreçte insanlar önceleri yiyecek ve içeceklerini koymak için toprak, tahta ve metalden yapılan kapları kullanırken, bugün artık bunların yerini polimer malzemeler almıştır. Polimer kapların toprak, ahşap, metal kaplara göre üretilmesi ve taşınması daha kolay ve ucuzdur. Bu özelliklerinden dolayı 20. yüzyıldan itibaren tıptan eğitime, sanayiden ev gereçlerine kadar sosyal hayatın hemen her alanında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Polimersiz bir dünya hayal edemezken, bu malzemelerin üretiminden tüketimine kadar her bir adımında bilinçli bireyler yetiştirmesek toplum olarak hasta olmaya mahkumuz. Sadece üreticilerin üretim esnasında kişisel koruyucu donanımlarını kullanmaları yeterli olmaz. Bizler de tüketici olarak kullanım talimatlarına uymalıyız.

Meslek hastalıklarından korunmak için bazı tıbbi yaklaşımlardan yararlanılır. Tıbbi uygulamaların amacı eğitim ve muayenelerle kişilerin riskle karşılaşmaları ihtimalini minimize etmektir. Ancak bütün çabalara rağmen meslek hastalığının oluşması engellenemiyorsa, muayenelerle erken dönemde yakalanabilir ve iyileşme olasılığı artırılabilir.

İşçi işe göre seçilmelidir. Özellikle tozlu işyerlerinde işçi tam bir akciğer muayenesinden geçirilmeli, akciğerleri tozları vücuttan atmaya elverişli olanlar bu tarz işyerlerine kabul edilmelidir. Kansorejen maddeye maruz kalacak işçilerin 40 yaşının üzerinde olmasına dikkat edilmelidir. Daha önce kansere yakalanarak, tedavi görmüş kimseler bu iş için uygun değildir. Yapılan işin durumuna göre işçiler altı ayı geçmemek üzere tıbbi muayenelerden geçirilmelidirler. Bu periyodik muayenelerle çoğu meslek hastalığı, hastalık belirtileri meydana gelmeden daha başlangıcında yakalanabilir. Her işçinin maruz kaldığı riskin çeşidine göre laboratuvar analizlerine tabi tutulmaları gerekir. Örneğin toza maruz kalan işçilerin akciğer radyografisi üzerinde durulurken, aromatik aminlere maruz kalan işçilerde sistoskopi ve idrar sedimentinde neoplastik hücre aranır.

İş yerinde kullanılan zararlı maddeler zararsız veya daha az zararlı maddeler ile ikame edilmelidir. Kullanılan zararlı maddenin yerine kullanılacak herhangi bir ikamesi yok ise üretimin işçiyle direkt temas halinde olmadan kapalı kaplar ve odalar içinde yapılması sağlanmalıdır. Kapalı sistemler yardımıyla çalışanların bu maddeler ile teması önlenmelidir. Genel havalandırma ile birlikte uygun aspirasyon sistemi kurulmalıdır.

İş yerlerinde meslek hastalığı oluşturabilecek maddelerin kaynakları izole edilmeli ve bu maddelerle çalışılan yerler diğer bölümlerden ayrı tutulmalıdır. Bu tip yerlerde kullanılan kıyafetlerin iş yerinden çıkarken çıkarılması gerekir.

Çalışanların zararlı madde ile temasının kesilmesi havalandırma sisteminin, solunum seviyesinin daha altındaki bir düzeyden havayı emip ortamdan uzaklaştırması mümkün olur. Bu tür havalandırmaya "boşaltıcı havalandırma" denilir.

İşyerlerinde kullanılan maddelerin zararları işçilere anlatılmalı, hangi şartlarda zararlı olduğu ve alınması gereken tedbirler konusunda eğitimler verilmelidir. Bu eğitimlerde tehlikeli maddeler tanıtılmalı, sağlık etkileri, etkilenim yolları ve koruyucu uygulamaları açıklanmalıdır.

Tez kapsamında oyuncak malzeme üretiminde kullanılan polimerlerden bahsedilmiştir. Polimer teknolojisinde ortaya çıkan riskler fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörler olarak ele alınmış, polimerlerin imalatı veya kullanımı sırasında oluşan hastalıklar incelenmiştir. Bu hastalık ve risklerden korunma yöntemleri kısa şu şekilde özetlenebilir:

- Plastik teknolojisi alanında; enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirme, vakum vb. kalıplama alanında çalışan personele anket çalışmaları yaparak beklentileri, rahatsızlıkları, ortaya çıkabilecek riskleri ortaya koyacak kapsamlı çalışma yapılabilir.
- Polimer sektöründe iş güvenliği kuralları alanında uluslararası standartlar incelenerek ülkemizdeki eksikliklerin tespiti ve giderilme yolları araştırılabilir.
- Çalışanlar sürekli iş sağlığı ve güvenliği alanında eğitimlere tabi tutularak bana birşey olmaz zihniyetinden uzaklaştırılabilir.
- Çalışanların sağlık problemlerinin azaltılması için polimer sektöründe çalışma ortamına yönelik aydınlatma, iklimlendirme, konfor gibi ergonomik kriterler araştırılabilir ve gerekli önlemler alınabilir.
- Hijyen ve antibakteriyel özellik kazandırılması yönünde çalışanlar ile iş birliği yapılabilir.
- Kullanılan plastik malzemelerin yerinde ve doğru seçimi sağlanabilir.

KAYNAKÇA

- 2019 Yıllık Bölüm 3 İş Kazası ve Meslek Hastalıkları İstatistikleri. (2021, Ağustos). Retrieved from www.sgk.gov.tr
- Abe, Y. Y. (2013). Volatile Substances in Polymer Toys Made from. *American Journal of Analytical Chemistry*, 229-237.
- Al-Natsheh, M. A. (2015). Simultaneous GC–MS determination of eight phthalates in total and migrated portions of plasticized polymeric toys and childcare articles. *Journal of Chromatography B*, 985, 103-109.
- Anderson, S. E. (2014). Potential health effects associated with dermal exposure to occupational chemicals. *Environmental health insights*, 8, EHI-S15258.
- Arslan, Ş. (2015). Kronik tolüen maruziyetinin kalp ritm üzerine etkilerinin araştırılması.
- Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü. (t.y.). Geliş tarihi 04 Temmuz 2022, gönderen <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2016/10/20161004-24.htm>
- Bostanoğlu, N. M. (2020, Kasım). *İKV Değerlendirme Notu*. Retrieved from [ikv: https://www.ikv.org.tr/images/files/AB_VE_TURKIYEDE_PLASTIKLERIN_GELECEGI_1012.pdf](https://www.ikv.org.tr/images/files/AB_VE_TURKIYEDE_PLASTIKLERIN_GELECEGI_1012.pdf)
- Brophy, J. T.-T. (2012). Breast cancer risk in relation to occupations with exposure to carcinogens and endocrine disruptors: a Canadian case–control study. *Environmental Health*, 11(1), 1-17.
- Brugnone, F. P. (1993). Blood styrene concentrations in a “normal” population and in exposed workers 16 hours after the end of the workshift. *International archives of occupational and environmental health*, 65(2), 125-130.
- Chan-Yeung, M. &. (1999). Tables of major inducers of occupational asthma. In M. Dekker, *Asthma in the workplace*. (pp. 683-720). New York.
- Chiellini, F. F. (2013). Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly (vinyl chloride) in medical devices applications. *Progress in polymer science*, 38(7), 1067-1088.
- Commission regulation (EU) 2016/460 of 30 march 2016 amending annexes IV and V to regulation no 850/2004 of the European parliament and of the council on persistent organic pollutants. (2016, March 30). European Commission.
- Commission regulation (EU) no 1342/2014 of 17 December 2014 amending regulation (EC) no 850/2004 of the European parliament and of the council on persistent organic pollutants as regards annexes IV and V. (2017, December 17). European Commission.
- Dahlstrom, D. B. (2008). Solvents and Industrial Hygiene. In A. W. Hayes, *Principals and methods of Toxicology* (pp. 693–727). New York: Informa Healthcare.
- DeMatteo, R. K. (2013). Chemical exposures of women workers in the plastics industry with particular reference to breast cancer and reproductive hazards. *New Solutions: A Journal of Environmental and Occupational Health Policy*, 22(4), 427-448.
- Directive 2009/48/EC of the European parliament and of the council of 18 June 2009 on the safety of toys. (2009, June 18). European Commission.

- Durando, M. K.-d.-T. (2007). Prenatal bisphenol A exposure induces preneoplastic lesions in the mammary gland in Wistar rats. *Environmental health perspectives*, 115(1), 80-86.
- Ecotoxicity and the Environment (EU-CSTEE), Opinion on phthalate migration from soft PVC toys and childcare articles. (27 November 1998). *European Commission-Scientific Committee on Toxicity*. Brussels.
- EPA, U. (1998). Integrated Risk Information System.
- Erkan, N. (2003). Verimlilik, Sağlık ve Güvenlik İçin İnsan Faktörü Mühendisliği Ergonomi. Ankara: MPM Yayınları.
- Ewertz, M. H. (2001). Risk Factors for male breast cancer? A case-control study from Scandinavia. *Acta Oncologica*, 40(4), 467-471.
- Fatunsin, O. T. (2020). Children's exposure to hazardous brominated flame retardants in plastic toys. *Science of The Total Environment*, 720, 137623.
- Galassi, C. K. (1993). Biological monitoring of styrene in the reinforced plastics industry in Emilia Romagna, Italy. *International archives of occupational and environmental health*, 65(2), 89-95.
- Gryniewicz-Bylina, B. (2012). Life as the factor of toys safety. *Management and Production Engineering Review*, 3, 18-27.
- Guo, Y. W. (2011). Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures. *Environment international*, 37(5), 893-898.
- Guzzonato, A. P. (2017). Evidence of bad recycling practices: BFRs in children's toys and food-contact articles. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(7), 956-963.
- Gündüz, T. (2004). *İnstrümental Analiz*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Hämäläinen, P. S. (2009). Global trend according to estimated number of occupational accidents and fatal work-related diseases at region and country level. *Journal of safety research*, 40(2), 125-139.
- Hanaoka, T. K. (2002). Urinary bisphenol A and plasma hormone concentrations in male workers exposed to bisphenol A diglycidyl ether and mixed organic solvents. *Occupational and environmental medicine*, 59(9), 625-628.
- Hanvey, J. S. (2017). A review of analytical techniques for quantifying microplastics in sediments. *Analytical Methods*, 9(9), 1369-1383.
- https://www.ilo.org/legacy/english/osh/en/story_content/external_files/fs_st_1-ILO_5_en.pdf. (2021, Ağustos). Retrieved from https://www.ilo.org/legacy/english/osh/en/story_content/external_files/fs_st_1-ILO_5_en.pdf
- Hu, R. Z. (2021). Bacteria-driven phthalic acid ester biodegradation: Current status and emerging opportunities. *Environment International*, 154, 106560.
- Huang, L. L. (2011). Determination of the banned phthalates in PVC plastic of toys by the Soxhlet extraction-gas chromatography/mass spectrometry method. *International Journal of Chemistry*, 3(2), 169-172.

- Huang, L. P. (2011). The association between semen quality in workers and the concentration of di (2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride pellet plant air. *Fertility and sterility*, 96(1), 90-94.
- İlter, K. U. (2007). Formaldehit Nörotoksitesine Bağlı Hipokampusta Gelişen Oksidatif Hasar ve Melatonin Hormonunun Koruyucu Etkisi: Deneysel Bir Çalışma. *Fırat Tıp Dergisi*, 12(4), 256-260.
- Jachowicz, T. &. (2006). METHODS OF FORECASTING OF THE CHANGES OF POLYMERIC PRODUCTS PROPERTIES. *Polimery*, 51(3).
- Kayhan, E. (2015). Kayhan, E. (2015). Otomotiv sektörüne ait polimer işleme teknolojisinde ortaya çıkan meslek hastalıkları ve iş güvenliği.
- Keith, M. M. (2004). Participatory mapping of occupational hazards and disease among asbestos-exposed workers from a foundry and insulation complex in Canada. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 10(2), 144-153.
- KOSKUROĞLU, E. (2021). Türkiyede Oyuncak Güvenliği ve İthalat Denetimleri Üzerine Yapılan Bir İnceleme. *Gümrük ve Ticaret Dergisi*, 8(23), 34-43.
- Kozai, T. K. (2018). Identification of antioxidants in polymeric insulating materials by terahertz absorption spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 284-290.
- Kurt, B. (2012). Plastik ürün imalatı yapan KOBİ'lerde İSG uygulamaları ve plastik enjeksiyon makinelerinde oluşan tehlikelerin tanımlanması ve önlenmesi. Ankara, Türkiye: Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü.
- Lawrence, J. (1975). On the relationship between marine plants and sea urchins. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.*, 13, 213-286.
- Li, A. J. (2021). A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*.
- Liss, G. M. (1985). Urine phthalate determinations as an index of occupational exposure to phthalic anhydride and di (2-ethylhexyl) phthalate. *Scandinavian journal of work, environment & health*, 381-387.
- Lithner, D. L. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the total environment*, 409(18), 3309-3324.
- López-Carrillo, L. H.-R.-S.-P. (2010). Exposure to phthalates and breast cancer risk in northern Mexico. *Environmental health perspectives*, 118(4), 539-544.
- Mathur, A., & Netravali, A. N. (1996). Modification of mechanical properties of Kevlar fibre by polymer infiltration. *Journal of materials science*, 1265-1274.
- Mitchell, G. H. (2014). Emissions from polymeric materials: Characterised by thermal desorption-gas chromatography. *Polymer degradation and stability*, 107, 328-340.
- Monteiro-Riviere, N. (2010). Structure and function of skin. In J. A. A. Wallace Hayes. New York: Informa Healthcare.

- OHAT nominations under consideration and evaluations.* (2013, May 16). Retrieved from National Toxicology Program: <http://ntp.niehs.nih.gov/go/evals>
- Oliviero, M. T. (2019). Leachates of micronized plastic toys provoke embryotoxic effects upon sea urchin *Paracentrotus lividus*. *Environmental Pollution*, 247, 706-715.
- Ormancı, F. S. (2007). Süt ürünlerinin ambalajlanmasında PVC malzemenin kullanımı ve migrasyon. *Gıda*, 32(4), 187-193.
- Ramos, L. C. (2014). Allergic contact dermatitis caused by acrylates and methacrylates—a 7-year study. *Contact Dermatitis*, 71(2), 102-107.
- Ross, D. J. (1998). SWORD'97: surveillance of work-related and occupational respiratory disease in the UK. *Occupational medicine*, 48(8), 481-485.
- Saçak, M. (2012). *Polimer Teknolojisi*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Saçak, M. (2018). *Polimer Kimyası*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- SAFETY DATA SHEET.* (2019). Retrieved from <http://www.coopernatural.com/wp-content/uploads/2019/02/Hydrochloric-Acid-ESG-01012019.pdf>
- Śmiełowska, M. M. (2021). Small Polymeric Toys Placed in Child-Dedicated Chocolate Food Products—Do They Contain Harmful Chemicals? Examination of Quality by Example of Selected VOCs and SVOCs. *Exposure and Health*, 1-14.
- Telsiz ve telekomünikasyon terminal ekipmanları yönetmeliği kapsamında yer alan uyumlaştırılmış standartların uygulanmasına dair rehber.* (2008). Retrieved from BTK: <https://www.btk.gov.tr/uploads/pages/tterehber.pdf>
- ticaret.gov.tr.* (2019, Ocak 31). Retrieved from <https://ticaret.gov.tr/duyurular/ithalatta-2018-yili-urun-guvenligi-denetimleri-sonuclari>
- Tickner, J. (1999). A review of the availability of plastic substitutes for soft PVC in toys. *Technical briefing commissioned by Greenpeace International*. Lowell, MA: University of Massachusetts.
- Türkiye Oyuncak Sektör İzleme Raporu. (2017). PAGEV.
- Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2021/6. (2021).
- Vuong, A. M. (2018). Childhood polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposure and executive function in children in the HOME Study. *International journal of hygiene and environmental health*, 221(1), 87-94.
- Vural, M. (2004). Yapı içi hava niteliği risk süreci modeli belirlenmesi.
- Wang, W. C. (2012). Di (2-ethylhexyl) phthalate inhibits growth of mouse ovarian antral follicles through an oxidative stress pathway. *Toxicology and applied pharmacology*, 258(2), 288-295.
- Watterson, A. (1999). Why we still have 'old' epidemics and 'endemics' in occupational health: Policy and practice failures and some possible solutions. In *In Health and Work* (pp. 107-126). London: Palgrave.

Welshons, W. V. (2006). Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure. *Endocrinology*, 147(6), 56-69.

Weytjens, K. C. (1999). Occupational asthma to diacrylate. *Allergy (Copenhagen)*, 54(3), 289-290.

Yang, C. Z. (2011). Most plastic products release estrogenic chemicals: a potential health problem that can be solved. *Environmental health perspectives*, 119(7), 989-996.

Yildiztekin, K. G.-G. (2017). Plastikler Sağlık İçin Bir Tehdit mi? Ftalatlara Genel Bir Bakış. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42(2), 111.

Yongling, T. (2009). *Toy-Related Deaths and Injuries Calendar Year 2009, Division of Hazard Analysis*. U.S.: Consumer Product Safety Commission.



