

ATMOSFERİK NANOPARTİKÜLLERİN SAĞLIK VE ÇEVRE ETKİLERİ, MEVCUT ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

S. Sinan KESKİN (*)

Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kadıköy/İstanbul

ÖZET

Hava kirliliği, çeşitli gazlar ve birkaç nanometre ile yüzlerce mikrometre aralığında büyüklüklere sahip parçacıkların oluşturduğu bir karışım olarak düşünülebilir. Dünya Sağlık Teşkilatı'na (WHO) göre bu parçacıklar insan sağlığı ve çevresel etkileri bakımından günümüzün en önemli kirleticileri arasında kabul edilmektedirler. Bu parçacıklardan, eşdeğer çapları 100 nm'den küçük olanlar nanoparçacıklar olarak adlandırılmaktadırlar. Bu gruptaki parçacıklara maruziyet, artan endüstriyel faaliyetler sebebiyle çok büyük oranda artış göstermiştir. Özellikle nanoteknoloji alanındaki gelişmeler, önümüzdeki yıllarda özel maksatlı üretilmiş çok değişik yapıda nanoparçacıkların hava ortamında yer alacağına işaret etmektedir. Bu durum nanoparçacıkları, hem sağlık etkileri bakımından, hem de bu parçacıkların küresel iklimi etkileyen daha büyük parçacıklara zemin oluşturması bakımından önemle takip edilmesi gereken bir kategoriye getirmiştir. Aynı zamanda, bu parçacıkların kimyasal kompozisyonu ve reaktiviteleri daha büyük parçacıklardan farklı oldukları için, yeni kimyasal reaksiyon mekanizmalarına aracılık ederek atmosfer kimyasını etkileme olasılıkları da mevcuttur. Atmosferik nanoparçacıkların doğal kaynakları arasında atmosferik ikincil oluşum mekanizmaları, bitki kaynaklı emisyonlar, deniz spreyi, volkanik emisyonlar ve orman yangınları sayılabilir. İnsan kaynaklı emisyonlar motorlu taşıtlar, endüstriyel tesisler ve ticari ürünlerden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada, nanoparçacıkların kaynakları, kimyasal kompozisyonları, sağlık ve çevre ile ilişkili etkileri, regülasyon çalışmaları ve ölçüm metotları ilgili literatürün ışığı altında tartışılacaktır.

ABSTRACT

Air pollution can be considered as a mixture of gases and particulates with sizes from a few nanometers to hundreds of micrometers. According to World Health Organization (WHO), these ambient particulates are currently assumed among the most important pollutants for their health and environmental effects. Particulates with equivalent diameters below 100 nm are called as nanoparticles. Exposure to nanoparticles has shown great increase due to increasing industrial activities. Improvements in nanotechnology field points out that very different type of specially manufactured engineered nanoparticles will take place in ambient air in coming years. This situation brought nanoparticles into a category that should be followed carefully due to both their health effects and global climate effects through coagulation to form larger particulates. At the same time, since their chemical compositions and reactivities differ from larger particulates, there is possibility that they can affect atmospheric chemistry through catalyzing new chemical reactions. Among the natural sources of atmospheric nanoparticles, secondary atmospheric production mechanisms,

* sinankeskin@marmara.edu.tr

plant originated emissions, sea spray, volcanic emissions, and forest fires can be accounted. Anthropogenic emissions mainly originate from motor vehicles, industrial plants, and commercial goods. In this study, sources of nanoparticulates, their chemical compositions, effects related to health and environment, regulatory arrangements, and measurement methods will be discussed in light of related literature.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Nanoparçacıklar, Sağlık etkileri, Çevre etkileri, Regülasyonlar, Ölçüm teknikleri

1. GİRİŞ

Uluslararası Standartlar Kurumu (ISO) (2015) nanomalzemeleri, herhangi bir dış boyutu 1 nm ile 100 nm arasında olan malzemeler olarak tanımlamıştır. Bunlar tasarlanarak üretilebilecekleri gibi, hava, duman ve deniz spreyinde olduğu gibi doğal olarak ya da, yanma, öğütme, karıştırma gibi faaliyetlerin yan ürünü olarak da oluşabilirler. Nanomalzemelerin tasarlanarak sentezlenmesi ve farklı amaçlarla kullanımları 1980’lerde başlamıştır. Bugün farklı yapı, şekil ve büyüklüklerde tasarlanarak üretilmiş binlerce nanomalzeme, fiziksel, termal, optik ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak çok farklı ürün ve endüstriyel proseslerde kullanılmaktadırlar. Bu özellikler tasarlanmış nanomalzemelerin (TNM) kimyasal içeriğine, büyüklük veya şekline, kristal yapısına, çözünürlüğüne, yapışma özelliklerine veya yüzey kimyasına, yüküne veya alanına bağlı olarak belirlenebilmektedirler. Endüstri analistleri nanoteknolojinin ileriki yıllarda yenilenebilir enerji, bilgisayarlar, iletişim, kirlilik giderimi, tarım, tıp ve daha birçok sahada önemli atılımlara yol açacağını öngörmektedirler. Bugün dünyanın gelişmiş ülkelerinde giyim, güneş kremleri, kozmetik, spor ekipmanları, piller, gıda paketleme, gıda takviyeleri ve elektronik gibi birçok ürün kategorisinde nanoteknoloji içeren ürünler kullanımdadır. Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Bilim Vakfı’nın (NSF) hazırlattığı bir raporda (2014) 2013 yılında, sadece Amerika Birleşik Devletleri’nde nanoteknolojik ürünlerin ticaretinin 318 milyar dolar, dünya genelinde ise 1 trilyon dolar olduğu bildirilmiştir.

2. NANOPARÇACIKLARIN KAYNAK VE SEVİYELERİ

Atmosferik nanoparçacıkların ana kaynakları atmosferdeki oluşumlar, bitki emisyonları ve deniz spreylidir. Bunun yanında, ara sıra gerçekleşmekle beraber, volkanik patlamalar ve orman yangınları da yüksek sayılarda nanoparçacıklar salarlar (Kumar vd., 2011; Oberdörster vd., 2005). Atmosferdeki parçacık oluşumları yarı uçucu organik aerosollerin yoğunlaşması, fotokimyasal etkili çekirdeklenme ve gazdan parçacığa dönüşüm esaslı çekirdeklenme mekanizmalarını içermektedir (Holmes, 2007).

Atmosferdeki nanoparçacık sayı konsantrasyonları çevre koşullarına ve kaynak şiddetlerine bağlı olarak büyük değişkenlik (10^2 ile 10^7 parçacık/cm³) göstermekle beraber, şehir alanlarında kırsal alanlara kıyasla 10 ile 100 kat daha yüksek olarak gözlenirler (Kumar vd., 2010). Yapılan değişik ölçüm çalışmalarının verilerinden hareketle, temiz arka plan ve kırsal bölge ortalamaları sırasıyla $2,6 \times 10^3$ ve $4,8 \times 10^3$ parçacık/cm³ olarak, şehir alanları ve cadde kanyonları ortalamaları ise sırasıyla $42,1 \times 10^3$ ve $48,2 \times 10^3$ parçacık/cm³ olarak bulunmuştur (Morawska vd., 2008). Şehir alanlarında motorlu taşıt emisyonları gibi kaynaklar nanoparçacık konsantrasyonlarına ciddi katkıda bulunmaktadır. Taşıt emisyonlarının şehir

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

havasındaki toplam parçacık sayı konsantrasyonlarının %86 kadarından sorumlu olabileceği öne sürülmüştür (Pey vd., 2009). Araç parçacık emisyonları içinde dizel yakıtlı olanların katkısı benzinli olanlara kıyasla genel anlamda çok daha fazladır. Tipik olarak dizel araçlardan salınan parçacıklar 20-130 nm (Kittelson, 1998; Harris ve Maricq, 2001), benzinli araçlardan salınanlar ise 20-60 nm büyüklük aralığında bulunmaktadır (Harris ve Maricq, 2001; Ristovski vd., 2006). Özellikle kamyon ve otobüs gibi büyük dizel araçların parçacık sayısı emisyon faktörleri tipik bir benzinli aracınkinden 10 ile 100 kat daha büyüktür (Ristovski vd., 2005, 2006). Bununla birlikte, benzinli araçların parçacık emisyonlarının ivmelenme sırasında ve yüksek sürüş hızlarında (~120 km/h) dizel araçlarınkine benzer değerlere ulaştığı gözlenmiştir (Graskow vd., 1998). Genel olarak taşıt egzoz emisyonlarından kaynaklanan parçacıklar iki ana gruba ayrılabilirler: Birincil parçacıklar, doğrudan egzozdan salınan katı fazdaki mikron altı (30-500 nm) topaklanmış yapıdaki karbon esaslı parçacıklar olup, motor yağında bulunan katılardan ve motor aşınmasından kaynaklanan metalik küller ile yüzeye tutunmuş veya yoğunlaşmış hidrokarbon ve kükürt bileşiklerini de içerirler (Morawska vd., 2008). İkincil parçacıklar, taşıt egzozlarından salınan sıcak gazların atmosferde soğuyarak yoğunlaşmaları ile oluşan çekirdek modu parçacıklarıdır. Bunlar tipik olarak 30 nm büyüklüğün altında olup, esas olarak hidrokarbonlar ve sulu sülfürik asit içerirler (Morawska vd., 2008). Taşıtların lastikleri ile yol yüzeyi arasındaki etkileşimin de nanoparçacıklar üretebildiğini ortaya koyan çalışmalar vardır (Gustafsson vd., 2008; Dahl vd., 2006).

Atmosferik nanoparçacıkların endüstriyel kaynakları arasında enerji santralleri, çöp yakma tesisleri ile ergitme, kaynak, ısıtma gibi operasyonları içeren prosesler kullanan sektörler sayılabilir (Oberdörster vd., 2005). Ancak bunların katkılarının taşıt emisyonlarına kıyasla çok daha az olduğu düşünülmektedir. İspanya'nın Barselona şehrinde yapılan bir çalışmada, 13-800 nm büyüklük aralığındaki çekirdek ve birikim modu parçacıklarının kaynak katkı oranları belirlenmiştir (Pey vd., 2009). Yapılan ölçümler, toplam parçacık sayı konsantrasyonlarına (ortalama olarak 17×10^3 parçacık/cm³) en fazla katkının %65 ile taşıt emisyonlarından, %24 ile de şehir arka planından olduğunu göstermiştir. Endüstriyel emisyonların ise yalnızca %2 oranında katkısı bulunmuştur. Doğal proseslerden kaynaklananlar ise, %3 fotokimyasal kaynaklı çekirdeklenme, %2 deniz spreyi ve %1 toprak tozu olarak belirlenmiştir. Kaynağı belirlenemeyen %3 olarak kalmıştır.

Dünyanın değişik bölgelerinde ve değişik ortamlarda gerçekleştirilen çalışmaların incelendiği bir genel değerlendirme makalesinde (Chow ve Watson, 2007), çoğu ortamdaki atmosferik nanoparçacıkların en fazla oranda, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) dahil olmak üzere, organik maddeler içerdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, endüstriyel bölgelerdeki nanoparçacıkların potasyum, kalsiyum ve demir başta olmak üzere yüksek oranda element konsantrasyonlarına sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Potasyumun biokütle yakılmasından kaynaklandığı, kalsiyumun katkı olarak petrol esaslı yakıtlarda kullanıldığı, yoğunlaşmış demir buharlarının ise endüstriyel faaliyetlerde sıklıkla gözlemlendiği vurgulanmıştır. Önemli oranda organik madde içerdikleri sonucuna uygun olarak, nanoparçacıklarının çoğunun yarı uçuucu yapıda oldukları gözlenmiştir.

3. NANOPARÇACIKLARIN SAĞLIK VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

Son yıllarda sayıları artan nanoteknolojik ürünlerin bazılarında, içerdikleri nanoparçacıklar sebebiyle güvenlik endişeleri söz konusudur (Kessler, 2011). Bazı tasarlanmış

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

nanomalzemelerin sahip oldukları sıra dışı biyolojik ve fiziksel özelliklerin insan sağlığı, yaban hayatı ve çevre bakımından ne gibi etkilerinin olacağı araştırılması gereken konulardır. Daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldıklarında, nanoparçacıklar dokulara nüfuz edebilirler. Bazı fare deneylerinde gösterildiği gibi, nanoparçacıklar vücut içinde hareket ederek hücre içlerine ve hücre çekirdeklerine erişebilir, plasentayı geçebilir ve kan-beyin bariyerini aşabilirler (Trickler, 2010; Takeda vd., 2009). Henüz literatürde tasarlanmış nanomalzemeler ile ilişkili olarak insanlarda hastalık veya ölümle sonuçlanan ispatlanmış bir vaka yer almasa da, geçmişte asbest, poliklorinli bifeniller (PCB), böcek ilacı DDT örneklerindeki gibi, piyasaya girdiklerinde büyük ilgi çeken ancak uzun yıllar sonra büyük sağlık sorunlarına ve çevre problemlerine yol açan sonuçlarla karşılaşmamak için tedbirli olmak gerekmektedir (Kessler, 2011).

Yapılan toksikoloji çalışmalarında nanoparçacıkların toksik olabildikleri ile ilgili bulgular mevcut ise de, sağlık etkilerine yönelik epidemiyolojik çalışmalar çok sınırlıdır. Ayrıca bu parçacıklar için konsantrasyon-yanıt fonksiyonu çalışmaları da henüz literatürde yer almamaktadır (Hoek vd., 2010).

Akciğerler nanoparçacıkların birincil hedefi olmakla birlikte, kalp-damar sistemi ile ilgili kötü etkilerini ortaya koyan epidemiyolojik çalışmalar vardır (Kettunen vd., 2007; Rückerl vd., 2007). Bu kapsamda üç Avrupa ülkesi şehrinde yapılan bir çalışmada, mevcut kalp-damar rahatsızlığı bulunan hastalarda artan oranda nanoparçacıklara maruziyetin egzersiz sırasında miyokardiyal iskemi rahatsızlığı yaşama olasılığını ciddi oranda artırdığını göstermiştir (Pekkanen vd., 2002). Ayrıca, nanoparçacıklar da dahil olmak üzere havadaki parçacık kirliliğinin kan basıncında düşmeyle ilişkili olduğu gözlenmiştir (Ibald-Mulli vd., 2004).

Uzmanlar, tüketicilerin nanomalzemelere en fazla maruziyetinin besin takviyeleri ve gıda gibi sindirim sistemine alınan veya kişisel bakım ürünleri gibi vücut ile doğrudan temas eden ürünlerden kaynaklandığını belirtmektedirler. Kişisel bakım ürünleri kategorisinde, bakır nanoparçacıkları kullanarak saç çıkmasını desteklediğini iddia eden şampuan, anti bakteriyel gümüş nanoparçacıkları içeren diş macunu, enerji verdiği ve detoks gerçekleştirdiği iddia edilen altın nanoparçacıkları içeren lüks kategori deri kremi sayılabilir (Kessler, 2011). Ancak araştırmacıların özellikle ilgisini çeken bir ürün güneş kremleridir. Bunların çoğu etkin ultraviyole (UV) ışın engelleyici özelliklerinden dolayı titanyum dioksit veya çinko oksit nanoparçacıklar içermektedirler. Sorun, bu nanoparçacıkların deriden vücuda girip dokuları etkileyip etkilemediklerinin ortaya konmasıdır. Yapılan çalışmalar bu nanoparçacıkların çok azının sağlıklı ve açık yaralara sahip olmayan bir deriden geçebildiğini göstermiştir (Gulson vd., 2010). Buradan kaynaklanan riskin, UV ışınlarına maruziyetin yarattığı riskten çok daha az olduğu ifade edilmiştir (EWG, 2015). Ancak göz önüne alınması gereken başka faktörler de vardır. Örneğin vücuttan gerek yüzme aktiviteleri ile gerekse duş aktiviteleri ile sucul ortamlara karışan nanoparçacıkların yosun (Wang, 2008; Aruoja, 2009), su pireleri (Zhu vd., 2010; Heinlaan vd., 2008) ve kurbağalar (Nations vd., 2011) için zararlı olabileceği konusunda bulgular mevcuttur. 2009 yılında yapılan bir çalışmada, beş gün boyunca içme sularına titanyum dioksit katılan farelerin DNA ve kromozomlarında hasar tespit edilmiştir (Trouiller vd., 2009). Yapılan bazı laboratuvar çalışmalarında bazı titanyum dioksit ve çinko oksit nanoparçacık türlerinin insan beyni ve akciğeri hücrelerinde toksik etki yaptıklarını ortaya koymuşlardır (Lai vd., 2008; Gurr vd., 2005; Kim vd., 2010). Bu sebeplerle, önümüzdeki yıllarda nanotoksikolojinin ilgilenmesi gereken faktörler öncelikli olarak

araştırılması gereken nanomalzemelerin belirlenmesi, bunların fizikokimyasal karakterizasyonu ve bioetkileşimler olacaktır (Maynard vd., 2011).

4. REGÜLASYONLAR VE ÖLÇÜM TEKNİKLERİ

4.1. Regülasyonlar

Henüz nanoparçacıklar için PM_{10} ve $PM_{2,5}$ parçacıklarınıninkine benzer sınır değerler mevcut değildir. Burada temel güçlük, kütlenin bu parçacıkların dağılımlarında temel parametre olarak alınamamasıdır. Çünkü 100 nm büyüklüğün altındaki parçacıklar kütsel olarak çok küçük bir orana sahip olmakla birlikte, sayıca çok büyük bir orana sahiptirler. Bu parçacıkların sağlık etkilerinin kimyasal kompozisyonlarına, büyüklüklerine, geometrilerine ve yüzey alanlarına bağlı olarak değişim göstermeleri de, tek başına sayı konsantrasyonlarının kullanılmasında güçlük yaratmaktadır (Slezakova vd., 2013).

Karbon nanotüpler gibi birkaç kategori dışında, üreticilerin ürün içeriklerinde kullandıkları nanomalzemeleri beyan zorunlulukları olmaması tüketiciler açısından sorunludur. Bunun yanında, gönüllülük esasına göre içeriklerinde nanomalzeme beyanında bulunan firmalar da, oluşan endişeler karşısında beyanlarını nano kelimesini içermeyecek şekilde kimyasal isim veya ‘mikronize edilmiş’ şeklinde ibareler kullanarak vermeye yönelmişlerdir (Kessler, 2011). Bunun yanında, bugün dünya ölçeğinde bir nanomalzeme içeren ürün listesi mevcut değildir.

4.2. Ölçüm teknikleri

Nanoparçacıkların algılanması, ölçülmesi ve karakterize edilmesi için değişik teknikler mevcuttur. Bunlar arasında en iyi olarak değerlendirilebilecek belirgin bir metot söz konusu olmayıp, örneğin tipine, istenen bilgiye, zaman kısıtına ve analizin fiyatına bağlı olarak optimize edilmesi gereken bir husustur. Bazı teknikler yalnızca nanoparçacıkların varlığını algılamakta kullanılırken, diğerleri miktar, büyüklük dağılımı veya yüzey alanı gibi parametreleri belirlemede kullanılmaktadırlar. Bu ölçüm teknikleri, nanoparçacıkların kimyasal içeriklerini, yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonları veya mevcut diğer kimyasal maddelerle etkileşimlerini belirlemede kullanılan karakterizasyon tekniklerinden farklılık gösterirler. Ayrıca, nanoparçacıkların miktarını ölçmek amaçlı tekniklerle, numunenin içindeki bireysel nanoparçacıkları incelemek için kullanılan teknikler de farklıdırlar. Bazen bir numuneden daha bilgi edinebilmek için ölçüm teknikleri kombine edilebilir. Bazı teknikler numunenin aerosol formunda olmasını isterken, bazıları ise süspansiyon veya sıvı formda olmasını isterler. Belirli bir teknikle yapılan analizlerde uyulması gereken numune toplama protokolleri olabilmektedir. Bazı teknikler yerinde ölçüm yapabilirken, bazıları analizden önce numunenin işleme tabi tutulmasını gerektirebilmektedirler. En yaygın teknikler aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır (Nanocap, 2007).

Foton Korelasyon Spektroskopisi (PCS). Bu teknik, ışık numune ortamından geçerken oluşan saçılmaları ölçer. Bu saçılma deseni, Stokes-Einstein eşitliğinde verilen ilişkiye göre, numune içinde Brownian hareketi sebebiyle oluşan difüzyon hesaplamaları ile birleştirilerek parçacığın yarıçapına ulaşılır. Buradan da ortalama parçacık büyüklüğü ve dağılımı ile ilgili bilgilere ulaşılır. Numune sıvı, çözelti veya süspansiyon formunda olmalıdır. Aynı zamanda oldukça seyreltik formda olup, ışık saçılmalarının algılanmasına müsaade etmelidir. Teknik impüritelere de hassas olup, numunenin viskozitesinin de bilinmesini gerektirmektedir. Bu teknikte 1 nm ile 10 μ m büyüklük aralığındaki parçacıkların ölçümü

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

gerçekleştirilebilmektedir. Bu tekniğin daha yüksek konsantrasyonlar veya emülsiyonlar gibi opak numuneler için modifiye edilmiş hali Foton Çapraz Korelasyon Spektroskopisi (PCCS) olarak adlandırılır.

Nanoparçacık Yüzey Alan Monitörü (NSAM). Bu teknik insanlar tarafından nanoparçacıkların solunması uygulamalarına yönelik olarak tasarlanmıştır. Dolayısıyla sağlık etkileri çalışmaları, mesleki maruziyetin izlenmesi ve aerosollerin solunmasının toksikolojisini araştıran çalışmalar için uygundur. Burada nanoparçacıkların yüzey alanına bakılmasındaki temel argüman, muhtemel toksiklik maruziyetinin insan dokularıyla temas halindeki yabancı parçacıkların kütlesine değil, yüzey alanına bağlılığıdır. NSAM tekniği bir difüzyon yükleme odacığından geçen aerosol numunesinin yükünün bir elektrometre yardımıyla ölçülmesi prensibini kullanır ve doğruluk oranı $\pm\%20$ olarak verilir. Bu verilerden yola çıkılarak, insan akciğerinin farklı bölgelerinde tutulan parçacıkların yüzey alanının hesaplanması gerçekleştirilmektedir. Aynı prensibi kullanan fakat insan akciğerlerinde tutulan parçacık alanını baz almayan teknikler olarak Elektriksel Hareketlilik Analizörü, Elektriksel Aerosol Detektörü, Diferansiyel Elektriksel Hareketlilik Analizörü sayılabilir.

Yoğuşma Parçacığı Sayacı (CPC). Bu teknik, nanoparçacıklar gibi küçük parçacıkların yoğuşma mekanizması yoluyla, optik bir detektörde algılanabilecek kadar büyütülmesi prensibini kullanır. Bu şekilde, bir numunedeki parçacık konsantrasyonu hesaplanabilir. Bu tekniği kullanan portatif cihazlar mevcut olup, aerosol numunelerinin ölçümü için uygundur. Yoğuşma ünitesi içinde kullanılacak solventin, parçacıkları çözmeyeceğinin garanti edilmesi gerekir. Bu teknik, egzoz emisyonları gibi 200 °C ye kadar yüksek sıcaklık numunelerinin ölçümleri için uygundur.

Diferansiyel Hareketlilik Analizörü (DMA). Bu teknikte, bir elektrik alanı içinde hareket eden yüklü parçacıklar, hareketlilik derecelerine bağlı olarak sınıflandırılırlar. Bir aerosol numunesi yüklenerek bir hava akışı ile elektrik alan uygulanan bir odacığa gönderilir. Parçacıkların odacığın diğer ucuna transfer hızı onların elektriksel hareketliliğine bağlı olacaktır. Aynı elektriksel hareketliliğe sahip parçacıklar aynı büyüklüğe sahip olacaklardır. Bu şekilde, parçacıklar farklı büyüklüklere ayrılarak büyüklük dağılımları elde edilir. Büyüklüklerine göre gruplanmış parçacıklar, bir yoğuşma parçacığı sayacına (CPC) gönderilerek her bir büyüklük sınıfının konsantrasyonu belirlenebilir. Bu iki tekniğin kombinasyonuna diferansiyel hareketlilik parçacık sınıflayıcı (DMPS) adı verilir. Son yıllarda kaydedilen gelişmelerle DMA tekniği ile 1-13 nm aralığındaki ölçümlerin hassasiyeti artırılmıştır. Ayrıca DMA tekniğinin 90 l/dk gibi yüksek debilerde kullanımına yönelik çabalar devam etmektedir. Bu sayede DMA tekniği nano malzemelerin kullanıldığı endüstriyel tesislerde de kullanılabilecektir.

Taramalı Hareketlilik Parçacık Sınıflayıcı (SMPS). Bu teknik, bir yoğuşma parçacığı sayacı (CPC) kullanarak, bir aerosol numunesindeki parçacık büyüklük dağılımını elde eder. CPC ile kombine edilen bir elektrostatik sınıflayıcı, parçacıkları büyüklüklerine göre ayırarak, numuneyi tek bir büyüklük, şekil ve kütle aralığına sahip aerosollardan oluşan forma dönüştürür.

Nanoparçacık İzleme Analizi (NTA). Bu teknik parçacık büyüklüğü, büyüklük dağılımı ve numunedeki nanoparçacıkların gerçek zamanlı durumunu elde etmede kullanılır. Numune farklı çözücülerin kullanılabildiği bir süspansiyon formunda olmalıdır. Bu süspansiyon optik

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

olarak opak bir arka plan üzerine yerleştirilerek, gönderilen lazer ışığı sayesinde nanoparçacıklar direkt olarak bir optik mikroskop ile gözlenebilirler. Gözlenen parçacıkları kaydetmek üzere bir dijital kamera kullanılır. Bu veriler bir yazılım sayesinde büyüklük dağılım frekansı grafiğine dönüştürülür. NTA tekniği foton korelasyon spektroskopisi (PCS) gibi tekniklerle kombine edilerek, numuneden elde edilebilecek bilginin maksimizasyonu sağlanabilir.

Aerosol uçuş zamanı kütle spektroskopisi (ATFMS veya TOF-AMS). Bu teknikte, aerosol numunesi çok dar olarak elde edilmiş bir ışık huzmesine yönlendirilir. Parçacıkların ışık huzmesi içindeki hızlarından yola çıkılarak, büyüklükleri hesaplanabilir. Bu huzme ısıtılmış bir tungsten yüzeye çarptırılarak, numunedeki refrakter özellik taşımayan bileşenler buharlaştırılır. Ardından bu buharlar, elektron iyonizasyon kütle spektroskopisi ile kimyasal bileşimleri bakımından analiz edilirler. Parçacık büyüklük bilgisinin doğruluğu, ilk önce bir elektrostatik sınıflayıcı aracılığı ile farklı büyüklükteki parçacıkların ayrıştırılması ile artırılabilir.

Aerosol Parçacık Kütle Analizörü (APM). Bu teknik nanoparçacıkların kütlesi üzerine yoğunlaşır. Parçacıkların büyüklük, şekil, yönelim veya parçacıkları sarmalayan gazın özelliklerinden bağımsız bir tekniktir. Parçacıkları kütle-yük oranlarına bağlı olarak sınıflar. Analizör ortak bir eksen etrafında dönen iki silindirik elektrot kullanır. Aerosol parçacıkları yüklenerken, bu iki silindirik elektrot arasına gönderilirler ve aynı hızda döndürülmeye devam edilirler. İçerideki elektrotta voltaj uygulandığında, parçacıklar zıt santrifüj ve elektrostatik kuvvetlere maruz kalırlar. Bu kuvvetlerin dengesinden parçacık kütlesi hesaplanabilir.

Mikroskopi metotları. Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) numune ile etkileşim yapacak bir elektron demeti kullanarak, bir fotoğraf tabakasında veya hassas bir kamerada görüntü oluşturur. Dolayısıyla numunenin, elektron demetine ve yerleştirildiği yüksek vakum ortamına dayanabilmesi gerekir. Bir taşıyıcı örgü üzerinde ince bir numune oluşturulması gerektiğinden, hazırlık aşaması zaman alıcı ve güç olabilir. Yüksek duyarlılıklı TEM (HRTEM) elektron demetinin klasik TEM analizinde olduğu gibi numunedeki absorpsiyonuna değil, numune ile girişimine bakar. Bu ise, özellikle nanoparçacıklar için daha yüksek bir ayırma gücü sağlar. Ancak, bu teknikte yorumlama zor olabilmektedir. Taramalı elektron mikroskopisinde (SEM) bir yüksek enerjili elektron demeti yüzeyi tarayarak, geri saçılma yapan elektronların kullanımı ile görüntü oluşturulur. Numune yine vakum ortamında bulunur ve yüzeyin elektriksel olarak iletken olması gerekir. Taramalı transmisyon elektron mikroskopisi (STEM) numunenin hem yüzeyine, hem de içine bir elektron demeti ile bakma fikrini kullanır. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) bir mekanik prob kullanarak numunenin yüzeyini algılar. Nano ölçekte proba sahip bir konsol yüzey üzerinde hareket ettirilerek, probun ucu ve numune arasındaki kuvvetler konsolun sapmasından belirlenir. Bu sapma, bir foto diyotlar grubunun üzerine yansıtılacak şekilde bir lazer noktasını harekete geçirir. Bu ise üç boyutlu bir görselleştirme sağlar. Hava ve sıvı numuneleri incelenebilir. TEM ve SEM tekniklerine göre daha az zaman gerektirir ve daha ekonomiktir. Ancak, numunenin bir altlık üzerine homojen ve katı formda tutunması gerekir. Bu altlığın pürüzlülük düzeyinin incelenecek nanoparçacıkların büyüklüğünden daha az olması gerekir.

X-Işınları kırınımı (XRD). Bu teknik tek veya çoklu kristal yapıları sahip malzemelerin incelenmesinde kullanılır. Bir x-ışını demeti numune üzerine gönderilir ve demetin numune

kristal düzlemlerinde bulunan atomlarca saçılmaları ve bunların belirli açılarda birbirlerini kuvvetlendirici yöndeki girişimleri incelenerek, malzemenin yapısı ile ilgili bilgilere ulaşılır.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Nanoparçacıkların muhtemel sağlık ve çevre etkileri ile ilgili çalışmalar görece yenidir. Nanoteknolojinin günümüzde hızla devreye girmesi ve çok büyük bir ticari pazar oluşturma potansiyeli taşıması, tasarlanmış nanoparçacıkların gittikçe artan oranlarda atmosferik hava ortamında yer alacaklarına işaret etmekte olup, bu parçacıkların daha yakından izlenmesi gerekeceğini de göstermektedir. Bu sebeple, gerek sağlık etkilerinin ve gerekse çevresel etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmaların hız kazanacağını öngörmek mümkündür. Bu çalışmaların sonuçlarına göre gerekli regülasyonların oluşturulması gerekecektir. Bu regülasyonlar, hem halkın ve çevrenin korunması, hem de üretim sektörlerinde çalışanların mesleki maruziyetlerinin azaltılması bakımından büyük önem kazanacaktır. Ancak bu noktada temel sorun, bu parçacıkların standartlaştırılmış metotlarla algılanması, ölçülmesi, yapısal ve kimyasal analizlerinin gerçekleştirilmesi yönündeki bilgi ve tecrübe birikimi eksikliğidir. Bu yöndeki çalışmalar bu teknolojiyi resmi olarak destekleyen ve kullanan ülkelerde hız kazanmıştır. Ülkemizin gündemine de belirli oranlarda girmiş olan ve gelecekte çok daha yoğun olarak gireceği öngörülebilecek nanoteknolojik üretimin, hem insan sağlığı, hem de çevre güvenliği bakımından sağlıklı bir şekilde yönetilebilmesi, bahsedilen izleme ve denetleme yeteneklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyacaktır. Bu sebeple, kamu kurumları tarafından çağrılı olarak desteklenen projeler arasında, bu amaçlara hizmet edecek projelerin finansmanının da desteklenmesi faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

Aruoja, V., Henri-Charles Dubourguier, H-C, Kasemets, K., Kahru, A., 2009. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Science of the Total Environment* 407(4), 1461-1468.

Chow, J.C. ve Watson, J.G., 2007. Review of measurement methods and Compositions for ultrafine particles. *Aerosol and Air Quality Research*, 7(2), 121-173.

Çevre Çalışma Grubu (EWG), 2015. Nanoparticles in Sunscreens. <http://www.ewg.org/2015sunscreens/report/nanoparticles-in-sunscreens/>

Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement-tire interface. *Atmospheric Environment*, 40(7), 1314-1323.

Graskow, B.R., Kittelson, D.B., Abdul-Khaleek, I.S., Ahmadi, M.R., Morris, J.E., 1998. Characterization of exhaust particulate emissions from a spark ignition engine. *SAE Special Publications*, 1326, 155-165.

Gulson, B., McCall, M., Korsch, M., Gomez, L., Casey, P., Oytam, Y., Taylor, A., McCulloch, M., Trotter, J., Kinsley, L., Greenoak, G., 2010. Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin. *Toxicological Science*, 118(1), 140-149.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Gurr, J.R., Wang, A.S., Chen, C.H., Jan, K.Y., 2005. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*, 213(1-2), 66-73.

Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J., Ljungman, A., 2008. Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Science of The Total Environment*, 393(2-3), 226-240.

Hansen, S.F., Larsen, B.H., Olsen, S.I., Baun, A., 2007. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology* 1(3), 243-250.

Harris, S.J. ve Maricq, M.M., 2001. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, 32(6), 749-764.

Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova I., Dubourguier, H-C., Kahru, A., 2008. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere* 71(7), 1308-1316.

Hoek, G., Boogaard, H., Knol, A., de Hartog, J., Slottje, P., Ayres, J.G., Borm, P., Brunekreef, B., Donaldson, K., Forastiere, F., Holgate, S., Kreyling, W.G., Nemery, B., Pekkanen, J., Stone, V., Wichmann, H.E., van der Sluijs, J., 2010. Concentration response functions for ultrafine particles and all-cause mortality and hospital admissions: results of a European expert panel elicitation. *Environmental Science and Technology*, 44(1), 476-482.

Holmes, N.S., 2007. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. *Atmospheric Environment*, 41(10), 2183-2201.

Ibald-Mulli, A., Timonen, K.L., Peters, A., Heinrich, J., Wölke, G., Lanki, T., Buzorius, G., Kreyling, W.G., de Hartog, J., Hoek, G., ten Brink, H.M., Pekkanen, J., 2004. Effects of particulate air pollution on blood pressure and heart rate in subjects with cardiovascular disease: A multicenter approach. *Environmental Health Perspectives*, 112(3), 369-377.

International Organization for Standardization (ISO), 2015. Nanotechnologies -Vocabulary - Part 2: Nano-objects, ISO/TS 80004-2:2015,
<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-2:ed-1:v1:en>

Kessler, R., 2011. Engineered Nanoparticles in Consumer Products. *Environmental Health Perspectives*, 119(3), A120-A125.

Kettunen, J., Lanki, T., Tiittanen, P., Aalto, P.P., Koskentalo, T., Kulmala, M., Salomaa, V., Pekkanen, J., 2007. Associations of fine and ultrafine particulate air pollution with stroke mortality in an area of low air pollution levels. *Stroke*, 38(3), 918-922.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

- Kim, I-S., Baek, M., Choi, S-J, 2010. Comparative cytotoxicity of Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ and ZnO nanoparticles to human lung cells. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(5), 3453–3458.
- Kittelson, B.D., 1998. Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6) 575-588.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, A., Paul Quincey, P., 2011. Technical challenges in tackling regulatory concerns for urban atmospheric nanoparticles. *Particuology*, 9(6), 566-571.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R., 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls mode particles in an urban street canyon. *Atmospheric Environment*, 44(1), 5035-5052.
- Lai, J.C.K., Lai, M.B, Jandhyam, S., Dukhande, V.V., Bhushan, A., Daniels, C.K., Leung, S.W., 2008. Exposure to titanium dioxide and other metallic oxide nanoparticles induces cytotoxicity on human neural cells and fibroblasts. *International Journal of Nanomedicine*, 3(4), 533–545.
- Maynard, A.D., Warheit, D.B., Philbert, M.A., 2011. The New Toxicology of Sophisticated Materials: Nanotoxicology and Beyond. *Toxicological Sciences*, 120(S1), S109–S129.
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Keogh, D.U., Ling, X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8113-8138.
- Nanocap, 2007. Measurement Techniques For Nanoparticles, University of Essex for Nanocap, <http://www.nanocap.eu/Flex/Site/Downloadf860.pdf>
- Nations, S., Long, M., Wages, M., Canas, J., Maul, J.D., Theodorakis, C., Cobb, G.P., 2011. Effects of ZnO nanomaterials on *Xenopus laevis* growth and development. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(2), 203-210.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 823-839.
- Pekkanen, J., Peters, A., Hoek, G., Tiittanen, P., Brunekreef, B., De Hartog, J., Heinrich, J., Ibal-Mulli, A., Kreyling, W.G., Lanki, T., Timonen, K.L., Vanninen, E., 2002. Particulate air pollution and risk of ST-segment depression during repeated submaximal exercise tests among subjects with coronary heart disease: The exposure and risk assessment for fine and ultrafine particles in ambient air (ULTRA) study. *Circulation*, 106(8), 933-938.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Putaud, J.P., Van Dingenen, R., 2009. Source apportionment of urban fine and ultrafine particle number concentration in a Western Mediterranean City. *Atmospheric Environment*, 43(29), 4407-4415.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Lim, M., Ayoko, G.A., Morawska, L., 2006. Influence of diesel fuel sulphur on the nanoparticle emissions from city buses. *Environmental Science and Technology*, 40(4), 1314-1320.

Ristovski, Z.D., Jayaratne, E.R., Morawska, L., Ayoko, G.A., Lim, M., 2005. Particle and carbon dioxide emissions from passenger vehicles operating on unleaded petrol and LPG fuel. *Science of The Total Environment*, 345(1-3), 93-98.

Rückerl, R., Phipps, R.P., Schneider, A., Frampton, M., Cyrys, J., Oberdörster, G., Wichmann, H.E., Peters, A., 2007. Ultrafine particles and platelet activation in patients with coronary heart disease--results from a prospective panel study. *Particle and Fibre Toxicology*, 4, 1-14.

Slezakova, K., Morais, S., Pereira, M.C., 2013. Atmospheric Nanoparticles and Their Impacts on Public Health, In: Current Topics in Public Health, InTech, Edited by Alfonso J. Rodriguez-Morales, 503-529.

Takeda, K., Suzuki, K., Ishihara, A., Kubo-Irie, M., Fujimoto, R., Tabata, M., Oshio, S., Nihei, Y., Ihara, T., Sugamata, M., 2009. Nanoparticles transferred from pregnant mice to their offspring can damage the genital and cranial nerve systems. *Journal of Health Science* 55(1), 95-102.

The NanoTecNexus Learning Group, San Diego, CA, 2015. <http://nanotecnexus.org/>

Trickler, W.J., 2010. Silver nanoparticle induced blood-brain barrier inflammation and increased permeability in primary rat brain microvessel endothelial cells. *Toxicological Sciences*, 118(1), 160-170.

Trouiller, B., Reliene, R., Westbrook, A., Solaimani, P., Schiestl, R.H., 2009. Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. *Cancer Research*, 69(22), 8784-8789.

US National Science Foundation (NSF), 2014. Market Report on Emerging Nanotechnology, http://www.nsf.gov/news/news_summ.jsp?cntn_id=130586

Wang, J., Zhang, X., Chen, Y., Sommerfeld, M., Hu, Q., 2008. Toxicity assessment of manufactured nanomaterials using the unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Chemosphere*, 73(7), 1121-1128.

Zhu, X., Chang, Y., Chen, Y., 2010. Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*. *Chemosphere* 78(3), 209-215.