

Atmosferik Nanoparçacıkların Sağlık ve Çevre Etkileri, Mevcut Ölçüm Teknikleri

S. Sinan Keskin
Çevre Mühendisliği Bölümü
Marmara Üniversitesi, İstanbul

HKK 2015

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu
Seferihisar, İzmir

OUTLINE

- Nanoparçacık kavramı,
- Nanoparçacıkların kaynak ve seviyeleri,
- Sağlık ve çevre etkileri,
- Regülasyonlar,
- Ölçüm teknikleri,

Nanoparçacık Kavramı

Uluslararası Standartlar Kurumu (ISO) herhangi bir boyutu 1 nm ile 100 nm arasında bulunan parçacıkları nanoparçacıklar olarak tanımlamıştır.

Bunlar doğal olarak salınabildikleri gibi tasarlanarak da üretilebilmektedirler.

ABD Ulusal Bilim Vakfı (NSF) 2014 yılı raporunda nanoteknolojik ürünlerin ticaretinin 2013 yılı itibarı ile ABD'de 318 milyar dolar, dünya genelinde ise 1 trilyon dolar olduğunu ifade etmiştir.

Nanomalzemelerin tasarlanarak sentezlenmesi ve farklı amaçlarla kullanımları 1980'lerde başlamıştır.

Günümüzde binlerce tür 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, yüzey kimyasına, yüküne, tutunma yeteneğine göre değişmektedirler.

Endüstri analistleri nanoteknolojinin ileriki yıllarda çok farklı alanlarda önemli atılımlara yol açacağını öngörmektedirler. Bunlar;

- Yenilenebilir enerji,
- Bilgisayarlar,
- İletişim,
- Kirlilik giderimi,
- Tarım,
- Tıp,
- Diğer,

Nanoparçacıkların Kaynak ve Seviyeleri

- Atmosferdeki oluşumlar,
 - Yarı uçucu organik aerosollerin yoğunlaşması,
 - Fotokimyasal etkili çekirdeklenme,
 - Gazdan parçacığa dönüşüm esaslı çekirdeklenme,
- Bitki emisyonları,
- Deniz spreysi,
- Orman yangınları,
- Volkanik patlamalar,
- Endüstriyel emisyonlar,

Atmosferik nanoparçacık sayı konsantrasyonları çevre koşullarına ve kaynak şiddetlerine bağlı olarak büyük değişkenlik gösterirler (100 – 10.000.000 parçacık/cm³)

Şehir alanlarında kırsal alanlara kıyasla 10 ile 100 kat daha yüksek gözlenirler,

Temiz arka plan ortalaması 2600 parçacık/cm³

Kırsal bölge ortalaması 4800 parçacık/cm³

Şehir alanları ortalaması 42100 parçacık/cm³

Cadde kanyonları ortalaması 48200
parçacık/cm³

Taşıt emisyonları şehir ortamında ciddi bir kaynaktır.

Şehir ortamında toplam parçacık sayı konsantrasyonunun %86 kadarının taşıt emisyonlarından kaynaklanabileceği öne sürülmüştür.

Dizel araçlardan salınan parçacıklar 20-130 nm

Benzinli araçlardan salınan parçacıklar 20-60 nm

Dizel araçların parçacık sayısı emisyon faktörleri benzinli araçlara göre 10 ile 100 kat fazladır.

Benzinli araçların parçacık sayısı emisyon faktörlerinin ivmelenme ve yüksek sürüş hızlarında (120 km/h) dizel araçlara benzer değerlere ulaştığı gözlenmiştir.

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 katkılardan ve motor aşınmasından kaynaklanan metalik küller ile yüzeye tutunmuş veya yoğunlaşmış hidrokarbon ve kükürt bileşiklerini de içerirler.

- İkincil parçacıklar:

Taşıt egzozlarından salınan sıcak gazların atmosferde soğuyarak yoğuşmaları ile oluşan çekirdek modu parçacıklarıdır. Bunlar tipik olarak 30 nm büyüklüğün altında olup, esas olarak hidrokarbonlar ve sulu sülfürik asit içerirler.

- Taşıtların lastikleri ile yol yüzeyi arasındaki etkileşimin de nanoparçacıklar üretebildiğini ortaya koyan çalışmalar vardır.

Atmosferik nanoparçacıkların endüstriyel kaynakları arasında enerji santralleri, çöp yakma tesisleri ile ergitme, kaynak, ısıtma gibi operasyonları içeren prosesler kullanan sektörler sayılabilir.

Ancak bunların katkılarının taşıt emisyonlarına kıyasla çok daha az olduğunu destekleyen çalışmalar vardır.

İspanya'nın Barcelona şehrinde yapılan bir çalışmada, 13-800 nm büyüklük aralığında katkı oranları:

- %65 taşıt emisyonlarından,
- %24 şehir arka planından,
- %2 endüstriyel emisyonlardan,
- Doğal proseslerden;
 - %3 fotokimyasal kaynaklı çekirdeklenme,
 - %2 deniz spreyi,
 - %1 toprak tozu
- %3 kaynağı belirlenemeyen,

- Literatürdeki çalışmalar çoğu ortamdaki atmosferik nanoparçacıkların en fazla oranda, polisi klik aromatik hidrokarbonlar (PAH) dahil olmak üzere, organik maddeler içerdiğine işaret etmektedirler.
- Endüstriyel bölgelerdeki nanoparçacıkların potasyum (biokütle kaynaklı), kalsiyum (petrol yakıt katkısı) ve demir (endüstriyel buhar yoğunlaşması) başta olmak üzere yüksek oranda element konsantrasyonları içerdikleri sonucuna varılmıştır.
- Önemli oranda organik madde içerdikleri sonucuna uygun olarak, nanoparçacıklarının çoğunun yarı uçucu yapıda oldukları gözlenmiştir.

Nanoparçacıkların Sağlık ve Çevresel Etkileri

Bazı tasarlanmış nanomalzemelerin (TNM) sahip oldukları sıra dışı biyolojik ve fiziksel özelliklerin insan sağlığı, yaban hayatı ve çevre bakımından ne gibi etkilerinin olacağı araştırılması gereken konulardır.

Bazı fare deneylerinde, nanoparçacıkların vücut içinde hareket ederek hücre içlerine ve hücre çekirdeklerine erişebildikleri, plasentayı geçebildikleri ve kan-beyin bariyerini aşabildikleri gösterilmiştir.

Henüz literatürde TNM ile ilişkili olarak insanlarda hastalık veya ölüme sonuçlanan ispatlanmış bir vaka yer almasa da, geçmişte asbest, poliklorinli bifeniller (PCB), böcek ilacı DDT örneklerindeki gibi durumlara karşılaşmamak için tedbirli olmak gerekmektedir.

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 yetersizdir.

Tüketicilerin en fazla maruziyetinin besin takviyeleri ve gıda gibi sindirim sistemine alınan veya kişisel bakım ürünleri gibi vücut ile doğrudan temas eden ürünlerden kaynaklandığı belirtilmektedir.

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.

Güneş kremlerinin çoğu etkin ultraviyole (UV) ışın engelleyici özelliklerinden dolayı titanyum dioksit veya çinko oksit nanoparçacıklar içermektedirler.

Yapılan çalışmalar bu nanoparçacıkların çok azının sağlıklı ve açık yaralara sahip olmayan bir deriden geçebildiğini göstermiştir.

Ancak göz önüne alınması gereken başka faktörler de vardır. Örneğin vücuttan gerek yüzme aktiviteleri ile gerekse duş aktiviteleri ile sucul ortamlara karışan nanoparçacıkların yosun, su pireleri ve kurbağalar 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.

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 kütleli 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 da güçlük yaratmaktadır.

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.
- Bunun yanında, bugün dünya ölçeğinde bir nanomalzeme içeren ürün listesi mevcut değildir.

Ölçüm Teknikleri

Nanoparçacıkların algılanması, ölçülmesi ve karakterize edilmesi için değişik teknikler mevcuttur. Seçilecek metot 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 farklıdır.

Bazı durumlarda 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.

- Foton Korelasyon Spektroskopisi (PCS).
 - Foton Çapraz Korelasyon Spektroskopisi (PCCS).
- Nanoparçacık Yüzey Alan Monitörü (NSAM).
 - Elektriksel Hareketlilik Analizörü,
 - Elektriksel Aerosol Detektörü,
 - Diferansiyel Elektriksel Hareketlilik Analizörü,
- Yoğuşma Parçacığı Sayacı (CPC).
- Diferansiyel Hareketlilik Analizörü (DMA).
- Taramalı Hareketlilik Parçacık Sınıflayıcı (SMPS).

- Nanoparçacık İzleme Analizi (NTA).
- Aerosol Uçuş Zamanı Kütle Spektroskopisi (ATFMS veya TOF-AMS).
- Aerosol Uçuş Zamanı Kütle Spektroskopisi (ATFMS veya TOF-AMS).
- Aerosol Parçacık Kütle Analizörü (APM).
- Mikroskopi metotları.
 - Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM)
 - Yüksek duyarlıklı TEM (HRTEM)
 - Taramalı elektron mikroskopisinde (SEM)
 - Taramalı transmisyon elektron mikroskopisi (STEM)
 - Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

İlginize teşekkür ederim.