



**T.C.
ÇALIŞMA VE SOSYAL GÜVENLİK BAKANLIĞI
İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ**

MÜHENDİSLİK ÜRÜNÜ NANOMALZEMELERİN GÜVENLİ ÜRETİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Erdem BABAARSLAN

(İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi/Araştırma)

ANKARA-2014



**T.C.
ÇALIŞMA VE SOSYAL GÜVENLİK BAKANLIĞI
İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ**

MÜHENDİSLİK ÜRÜNÜ NANOMALZEMELERİN GÜVENLİ ÜRETİMİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Erdem BABAARSLAN

(İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi/Araştırma)

Tez Danışmanı
İlknur ÇAKAR

ANKARA-2014

T.C.
Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı
İş sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü

O N A Y

Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü İş Sağlığı ve Güvenliği Uzman Yardımcısı Erdem BABAARSLAN, İSG Uzmanı İlknur ÇAKAR danışmanlığında tez başlığı “Nanoteknoloji Ürünü Nanomalzemelerin Güvenli Üretimi, Kullanımı Ve Çalışan Maruziyetinin Belirlenmesi” olarak teslim edilen bu tezin tez savunma sınavı 11/06/2014 tarihinde yapılarak aşağıdaki jüri üyeleri tarafından “İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi” olarak kabul edilmiştir.

KOMİSYON BAŞKANI
Dr. Serhat AYRIM
Müsteşar Yrd.

ÜYE
Kasım ÖZER
Genel Müdür

ÜYE
Doç. Dr. Yasin Dursun SARI
Öğretim Üyesi

ÜYE
Dr. Havva Nurdan Rana GÜV
Genel Müdür Yrd.

ÜYE
İsmail GERİM
Genel Müdür Yrd.

Yukarıdaki imzaların adı geçen kişilere ait olduğunu onaylarım.

Kasım ÖZER
Genel Müdür

TEŞEKKÜR

Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü Müdürlüğü'nde uzman yardımcısı olarak, üç yıllık çalışma hayatımı tamamlamanın ardından “Uzmanlık Tez” imi hazırlamış bulunmaktayım.

Tez çalışmamın hazırlık sürecinde ve iş sağlığı güvenliği alanındaki çalışmalarımda değerli bilgi ve desteklerini esirgemeyen başta Genel Müdürüm Sayın Kasım ÖZER olmak üzere, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdür Yardımcıları Sayın İsmail GERİM, Sayın H. Nurdan Rana Güven ve Sayın Ahmet ÇETİN'e, Sayın İSGÜM Müdürü Halil Polat'a, daha önce İSGÜM Müdürü olarak görev yapmış Sayın Coşkun DEMİRCİ ve Sayın Çiğdem ÜNAL'a, Sayın İSGÜM Müdür Yardımcıları Kağan YÜCEL ve Cemil AGÂH' a ve Sayın tez danışmanım İlknur ÇAKAR'a içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca manevi desteklerinden dolayı, tüm çalışma arkadaşlarıma da ayrıca çok teşekkür ederim.

ÖZET

Erdem BABAARSLAN, Mühendislik Ürünü Nanomalzemelerin Güvenli Üretiminin Değerlendirilmesi, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, İş Sağlığı ve Güvenliği (İSG) Uzmanlık Tezi, Ankara, 2014

Küçük boyutlu parçacıklara maruziyet çalışan sağlığı açısından yüksek risk teşkil etmektedir. Küçülen parçacık boyutuyla paralel olarak malzemenin fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özelliklerinde büyük değişimler gözlenmektedir. Nanoteknolojinin gelişimiyle malzemeler nano boyutta üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Farklı iş kollarında uygulama alanına sahip bu teknolojiyle üretilen “nano” boyuttaki malzemelerin sayısı hızla artmaktadır. Bununla paralel olarak bu malzemelerle maruz kalan çalışan sayısı da artırmaktadır. Bu teknoloji kullanılarak yapılan araştırma ve üretim faaliyetleri sırasında çalışanların nanomalzemelere maruziyeti önemli bir sorundur. Çalışanların bu malzemelere maruziyetinin önlenmesi ve İSG açısından risklerinin değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

Maruziyet yolu, miktarı ve maruziyet etkileri nanomalzeme maruziyeti için önemli parametrelerdir. Nanomalzeme maruziyeti üç yolla gerçekleşir; solunum, deri ve yutma. Bu üçü arasında solunum ile maruziyet en olası maruziyet yoludur. Nano yapıların boyutları çok küçüktür, bununla paralel olarak kütleleri de oldukça hafiftir bu nedenle en küçük bir hava akımıyla havaya karışabilmektedirler. Yeterli lokal havalandırmanın olmadığı ve mühendislik önlemlerinin yetersiz kaldığı çalışma alanlarında nano boyuttaki malzemelere maruziyet kaçınılmazdır. Nanomalzeme maruziyetini kontrol etmeye, azaltmaya ve işyeri ortamında ölçümünü gerçekleştirmeye yönelik henüz standart bir metot geliştirilememiştir ve spesifik bir nanomalzemeye yönelik maruziyet sınır değeri de kesin olarak belirlenememiştir. Bu durumun nedeni söz konusu teknolojinin yeni bir teknoloji olması ve bu alanda yapılan toksikolojik çalışmaların da henüz tamamlanmamış olmasıdır. Dolayısıyla, nanomalzeme maruziyeti belirlenirken farklı ölçüm ve analiz metotlarının bir arada kullanılması gerekmektedir.

Bu tez kapsamında, çalışma ortamında nanomalzeme maruziyetini belirlemeye yönelik kullanılan yöntemler, cihazlar ve bunların etkinliği tartışılmıştır. Ayrıca, polimer nanolif üretiminde, çalışan maruziyetini önlemeye yönelik örnek bir sistem iyileştirme (mühendislik önlemi) çalışması gerçekleştirilmiştir. PAN nanolif üretiminde elektroegirme parametrelerinin lif çapına etkisi incelenmiştir. RSM metodu kullanılarak önerilen denklem ile hedef lif çapı 250 nm hesaplanmıştır, deneysel olarak bulunan ortalama lif çapı ise 256 nm’dir. Çalışan sağlığı açısından risk teşkil edebilecek, üretim hedefi dışında daha küçük boyuttaki liflerin üretiminin önlenebileceği vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nanomalzeme, Nanoparçacık maruziyeti, Ölçüm, Analiz, Güvenli nanoteknoloji, Polimer nanolif, İş Sağlığı ve Güvenliği

SUMMARY

Erdem BABAARSLAN, Safe Production of Engineered Nanomaterials, Turkish Ministry of Labor and Social Security, Directorate General of Occupational Health and Safety, Thesis for Occupational Health and Safety, Ankara, 2014.

Exposure to small particles causes high risk concerning worker health. Parallel with the decrease in the particle size, major changes in the physical, chemical and toxicological behavior of the material is been observed. With the development of nanotechnology, materials have been processed and used in the nano scale. Nano sized materials produced with this technology is rapidly increasing, which has several different applications in several different fields. Parallel to this, the number of workers exposed to these materials also increases. During research and production steps of this technology worker exposure is a major problem. The prevention of worker exposure to nanomaterials and the assessment of risks concerning occupational health and safety (OHS) is aimed.

Exposure route, amount and exposure effects are important parameters in nanomaterial exposure. Nanomaterial exposure occurs in three different route; inhalation, dermal and ingestion. Between these three inhalation exposure is the most common exposure route. Nanomaterial sizes are very small, parallel to this their mass is also very small and because of this they may become airborne in small air currents. Due to lack of sufficient local ventilation and engineering controls, exposure to nanomaterials is inevitable. Specific methods for exposure monitoring of nanomaterials has not yet been developed and exact exposure limit values are also missing. Because nanotechnology is a new technology and due to this toxicological investigations over nanomaterials has not yet been finished. For this reason when investigating nanomaterial exposure a combination of several different measurement and analysis methods has to be considered together.

Within this thesis, different methods and devices and their efficiency has been discussed when identifying nanomaterial exposure. Besides, a process improvement study (engineering control) has been conducted for worker exposure prevention during polymer nanofiber production. Elektrosinning parameters effect on PAN nanofiber production has been investigated. With RSM method the fiber diameter has been calculated as 250 nm, the experimental value has been found to be 256 nm. It is stated that with this optimization, it is possible to prevent lower diameter fiber production outside the desired fiber diameter, which may cause risk to worker health.

Key Words: Nanomaterial, Nanoparticle exposure, Measurement, Analysis, Safe nanotechnology, Polymer nanofiber, Occupational health and safety.

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ VE AMAÇ	1
GENEL BİLGİLER	3
NANOTEKNOLOJİ	3
GÜVENLİ NANOTEKNOLOJİ	4
1. Nanomalzeme ve İşlemin Tanımı	5
2. Nanoalzemenin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu	5
3. Nanoalzemenin Toksikolojik Karakterizasyonu	6
4. Olası Maruziyetin Belirlenmesi	8
5. Elde Edilen Verilerle Risklerin Değerlendirmesi	9
6. Kontrol Önlemlerinin Belirlenmesi ve Uygulanması	12
NANOTEKNOLOJİ VE İSG	13
NANOMALZEME MARUZİYETİ KONTROLÜ	14
1. Temel Prensipler	18
2. Örneklemme Stratejisi (Numune Alma)	21
3. Nanomalzeme Ölçüm ve Analizinde Kullanılan Metot ve Cihazlar	23
POLİMER NANOMALZEMELER	32
GEREÇ VE YÖNTEMLER	37
PAN POLİMER NANOLİF ÜRETİMİNDE SİSTEM İYİLEŞTİRME YÖNTEMİYLE MARUZİYET KONTROLÜ	37
Polimer Nanoliflerin Örneklenmesi ve Numune Hazırlanması	37
Polimer Nanoliflerin Boyut Karakterizasyonu ve Lif Çapı Optimizasyonu	39
BULGULAR VE TARTIŞMA	44
SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49

SİMGİ VE KISALTMALAR

İSG	İş Sağlığı ve Güvenliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
NIOSH	Amerikan Milli Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü
HSE	İngiltere İş Sağlığı ve Güvenliği Kuruluşu
EU-OSHA	Avrupa İş Sağlığı Ve Güvenliği Örgütü
IFA	Almanya İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü
ANSI	Amerikan Ulusal Standartlar Enstitüsü
RSM	Yüzey Yanıt Yöntemi
PAN	Poliakrilonitril
CNT	Karbon Nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DLS	Dinamik ışık saçılması
UV	Ultra Violet
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
eV	Elektronvolt
nm	Nano metre

GİRİŞ VE AMAÇ

Nanoteknoloji, malzemenin atomik boyuta yakın bir büyüklükte işlenerek yeni ürünler üretilmesini sağlayan ve birçok alanda uygulamaya sahip olan bir teknolojidir. Bu teknolojinin ürünü malzemelere ise nanomalzeme denilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri (ABD) bilim akademisi, 2020 yılı itibariyle nanoteknolojinin global ekonomi üzerinde 3 trilyon dolar etkiye sahip olacağını ve nanoteknoloji temelli ürünler üretiminde dünya genelinde 6 milyon çalışanın istihdam edileceğini öngörmektedir [1].

Nanomalzeme sayısının ve çeşidinin her geçen gün artmasıyla, ülkemizde de bu teknolojiye olan ilgi hızla artmaktadır. Özellikle üniversitelerde ve araştırma enstitülerinde bu teknoloji kullanılarak yapılan çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Sağladığı teknolojik avantajlar ve nanoteknoloji kullanılarak üretilen ürünlerin ekonomik getirileri çeşitli sanayi kollarında da bu teknolojinin hızla yaygınlaşmasını sağlamaktadır[2]. Bu durum ise nanomalzeme sayısını ve bu malzemelerle etkileşim içerisinde olan insan sayısını artırmaktadır. Bu teknoloji kullanılarak yapılan araştırma ve üretim faaliyetleri sırasında çalışanların nanomalzemelere maruziyeti söz konusudur. Çalışanların bu malzemelere maruziyetinin önlenmesi ve bu teknolojinin güvenli gelişiminin sağlanması hedeflenmektedir. Geçmişte Asbest örneğinde yaşanan acı tecrübelerin nanoteknoloji adına yaşanmaması, bilinçsiz ve aşırı kullanımı sonucu açığa çıkabilecek risklerin de önlenmesi temel hedeflerdir. Henüz riskleri tam olarak belirlenememiş nanomalzemelerin, güvenli kullanımı dünyada hızla ilgi toplayan bir konudur. Gelişmiş ülkelerdeki iş sağlığı ve güvenliği (İSG) enstitüleri bu

konuyla ilgili önemli araştırmalar yapmaktadır. Özellikle Amerikan (NIOSH) , İngiliz (HSE) ve Alman (IFA) İSG enstitüleri bu alanda lider konumdadır. Araştırmacılar, çeşitli platformlarda ve bilimsel araştırmalarda, nanoteknoloji kaynaklı riskleri önümüzdeki dönemde İSG açısından dikkat edilmesi gereken en önemli başlık olduğuna dikkat çekmektedirler.

Hazırlanan bu tez çalışması kapsamında nanoteknolojinin İSG’deki önemi, çalışanların maruz kaldığı nanomalzeme kaynaklı riskler ve bunların işyeri ortamında farklı metot ve cihazlarla ölçüm ve analizi tartışılmıştır. Ayrıca nanomalzemelerin boyut karakterizasyonunda kullanılan SEM mikroskobu yardımıyla, Poliakrilonitril (PAN) polimer nanolif üretiminde çalışanların maruz kaldığı riskleri kontrol edebilmek amacıyla örnek bir sistem iyileştirme çalışması gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışma İSG yönetim sisteminde yer alan, maruziyetin mühendislik önlemleriyle kontrol edilmesi basamağına faydalı bir örnek teşkil etmektedir. PAN nanolifler sentetik lif teknolojisinde en sık kullanılan lif çeşitlerindenidir. PAN polimeri, maliyetinin düşük olması ve elektroğıirme yöntemiyle nanolif üretime uygun olması nedeniyle birçok farklı sektörde kullanılmaktadır (Tekstil, otomotiv, enerji, vb.). PAN nanolifler kullanım amacına göre belirli boyutlarda üretilmektedir. Azalan lif çapının çalışan sağığı üzerine oluşturduğu risk göz önünde bulundurulduğunda; üretim bölgesinde, hedeflenen lif çapından daha küçük çaptaki liflerin oluşması maruziyetin olumsuz etkisini artırmaktadır. Bu nedenle, alınacak mühendislik önlemleri nanoliflerin istenilen boyut aralığında üretilmesini sağılayacaktır ve çalışanların daha küçük boyuttaki liflere maruz kalma olasılığını azaltacaktır.

GENEL BİLGİLER

NANOTEKNOLOJİ

Bu teknoloji kısaca; “küçük olanın bilimi” denilmektedir. Maddeler üzerinde 100 nanometre ölçeğinden küçük boyutlarda gerçekleştirilen işleme, ölçüm, modelleme, analiz ve düzenleme gibi çalışmalar nanoteknoloji çalışmaları olarak nitelendirilmektedir. 1 nanometre= 10^{-9} metre ise, en az bir boyutu 100 nanometre ve altında olan maddeler “nanomalzeme” olarak adlandırılmaktadır[3]. Bu boyutlarda karşımıza çıkan mühendislik ürünleri nanoteknoloji çalışmalarının ürünüdür. “Nanomalzeme” terimi birçok malzeme grubunu kapsamaktadır. Hemen her çeşit malzeme mühendislik yöntemleriyle işlenerek nano boyutta elde edilebilmektedir. Bu malzeme grupları arasında en çok bilinenler; karbon temelli nanoyapılar (karbon-nano-tüp, grafen, fulleren), metal temelli nanoyapılar (TiO_2 , nano gümüş vs.) ve polimer temelli nanoyapılardır.

Nanoteknoloji ürünlerinin çeşitli sanayi kollarında hammadde olarak kullanılmasıyla insanoğluna hizmet edecek daha kaliteli ve üstün özellikli ürünler elde edilebilmektedir. Nanoteknoloji mevcut teknolojilerin geliştirilmesinin yanında yeni uygulamaların da etkinliğini artırmaktadır. Yapılan bir araştırmada 2014 yılı itibarı ile nanoteknoloji uygulamaları sonucunda üretilen ürünlerin toplam dünya üretim miktarının %15’ine tekabül edeceği ve sayısal olarak bu rakamın da 2.6 trilyon dolara eşit olacağı öngörülmüştür [4]. Sağladığı üstün teknolojik özellikler sayesinde bu teknoloji birçok sektörde uygulamaya sahiptir (ilaç, enerji, malzeme, kozmetik, tekstil vs.). Bu nedenle nanoteknoloji’ye 21.

yüzyılın teknolojisi de denilmektedir. Bu kadar geniş bir çalışma alanı olan ve çok sayıda çalışana ilgilendiren bir konunun olası riskleri değerlendirilmelidir.

GÜVENLİ NANOTEKNOLOJİ

Yaşamımızdaki yerini giderek artıran nanoteknoloji birçok sektöre büyük yenilikler getirmektedir. Güçlü ve etki alanı geniş olan bu teknoloji beraberinde sorumlu ve güvenli kullanımını da gerektirmektedir. Bu konu ilk kez İngiliz bilimler akademisi “Royal Society” tarafından gündeme getirilmiştir. 2004 yılında kurumun yayınlamış olduğu “Nanoteknoloji: Fırsatlar ve belirsizlikler” adlı yayında, giderek artan nanoteknoloji uygulamalarına karşılık bu teknolojinin ürünü olan nanomalzemelerin insan sağlığı ve çevre üzerine olası olumsuz etkilerine dikkat çekilmiştir. 2009 yılında AB iş sağlığı ve güvenliği örgütü (EU-OSHA) tarafından, Avrupa’da uzmanlar arasında yapılan bir anket çalışması sonucunda ise nanoteknoloji kaynaklı risk ve tehlikeler, önümüzdeki dönemde dikkat edilmesi gereken “On temel kimyasal risk” listesinde birinci sırada gösterilmiştir[5].

Nanoteknoloji kaynaklı bu risklerin kontrol edilebilmesi ve bu teknolojinin güvenli kullanımı için nanomalzemelerin olası toksik etkileri belirlenmelidir. Toksikolojik verilerin yanında nanoteknolojik son ürünlerin, üretim aşamasından son tüketici ve atık aşamasına kadar olan süreci kapsayan kullanım döngüleri de iyi analiz edilmelidir. Bu malzemelerin kullanım döngülerinin hangi aşamasında, insan ve çevre ile nasıl bir etkileşim içerisinde olduğu önemlidir. Nanomalzemeler ne tam olarak güvenli ne de tam olarak tehlikelidir. Güvenlik çalışmaları sonucunda elde edeceğimiz veriler ve nanomalzemelerin kullanım döngüleri boyunca uygulayacağımız kontrol önlemleri bu ayrımı yapmamıza yardımcı olacaktır [5].

Güvenli nanoteknoloji çalışmaları yürütülürken izlenecek altı temel adım vardır. Bunlar; malzeme ve işlemin tanımı, malzemenin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu, malzemenin toksikolojik karakterizasyonu, olası etkilenmenin belirlenmesi, elde edilen verilerle risklerin değerlendirilmesi ve güvenli kullanım için önlemlerin belirlenmesi adımlarıdır. [4,5].

Nanomalzemelerin güvenli kullanımını sağlamak için izlenecek bu çalışma adımları aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

1. Nanomalzemenin ve İşlemin Tanımı

Malzemelerin karakteristik özellikleri, yapısına ve kullanıldığı prosese göre değişkenlik göstermektedir. Gün geçtikçe artan nanomalzeme sayısı ve bu malzemelerin kullanıldığı proseslerin çeşitliliği nanomalzemelerin belirli kurallara göre sınıflandırılmasını gerektirmektedir. Güvenli nanoteknoloji çalışmaları yürütülürken bu nanoyapıların kimyasal içeriklerine göre sınıflandırılması faydalı olacaktır [4]. Bunlar;

Karbon temelli nanoyapılar: Temel yapıtaşı karbon olan ve C-C bağlarıyla oluşturulan nanoyapılardır. Karbon atomlarının bağlanma şekillerine göre farklı yapılarda elde edilmektedirler (CNT, Fulleren, Grafen, Karbon siyahı).

Metalik temelli nano yapılar: Bu kategoride parçacıklar yığın haldeki metal bileşiklerinin nano yapıdaki eşdeğeridir. Nano demir(Fe) ve nano gümüşü(Ag) örnek olarak verebiliriz. Metalik nanoparçacıklar oksitleri şeklinde de nanoteknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır. (Titanyum dioksit (TiO_2) ve çinko oksidi(ZnO) gibi).

Kil temelli nanoyapılar: Kil minerali doğada nano yapıda bulunmaktadır. Yalnız yığın halindeki kil mineralini nanoteknolojik uygulamalarda kullanabilmek için birkaç ön işlemten geçirmemiz gerekmektedir (Bentonit bazlı nanoparçacıklar, SiO_2 , Al_2O_3).

Organik nanoyapılar: Nano polimerler ve Dendrimerler bu kategoriye girmektedir. Bu yapılar klasik polimerlerin nano boyuttaki eşdeğerleridir. Nanolif ve nano parçacık olarak elde edilmektedirler.

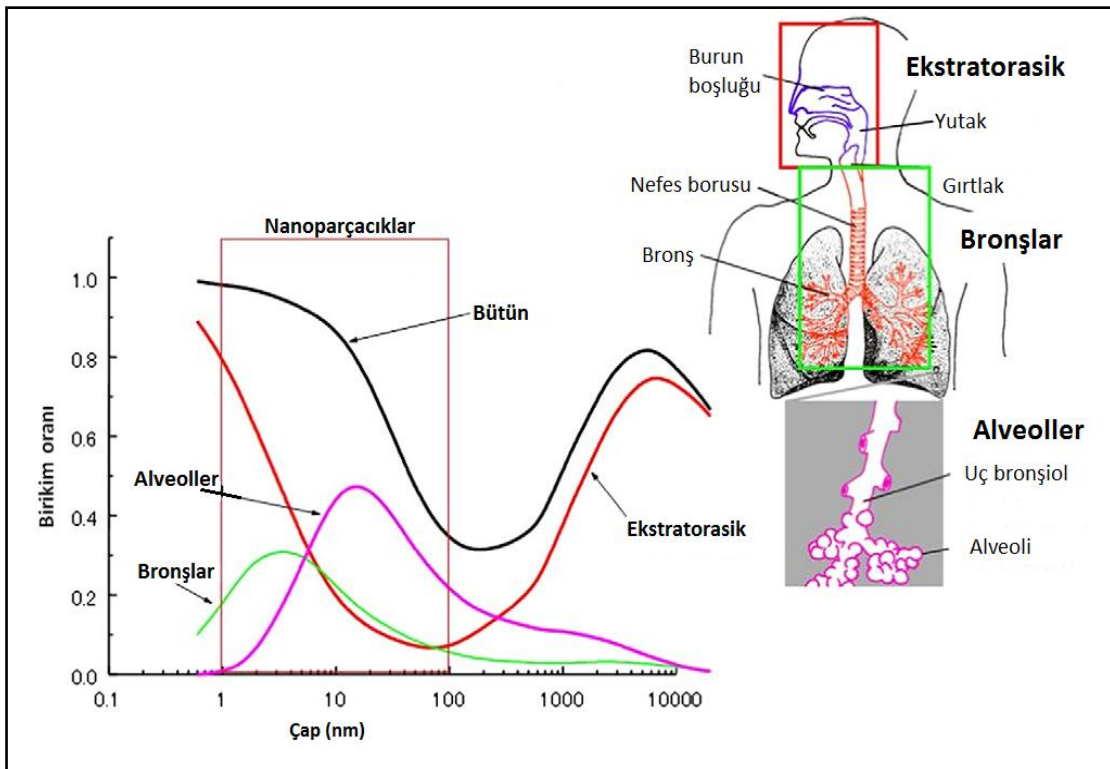
Güvenlik çalışmaları için seçilecek nanomalzeme ile kullanılacağı işlemin de belirlenmesi önemlidir çünkü malzemenin karakteristik özellikleri ortam şartlarına göre değişkenlik gösterebilmektedir. İlk basamakta belirlenen bu kıstaslar güvenlik çalışmasının malzeme ve işlem odaklı yürütülmesini sağlayacaktır, böylece nanomalzemenin kullanıldığı ortamdaki olası riskler belirlenebilecektir [5].

2. Nanomalzemenin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu

Nano boyutta malzemeler, yığın halinde gösterdikleri özelliklerden çok farklı özellikler gösterebilmektedir. Nanomalzemeler’le çalışılırken fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyi

belirlenmiş olması amaca uygun doğrultuda ilerlenmesini sağlayacaktır. Parçacık boyutu, yüzey alanı ve yüzey reaktivitesi ve çözünürlük güvelik çalışmaları için önemli başlıklardan birkaçıdır. Bu özellikler çeşitli analiz yöntemleri ile belirlenmektedir (Taramalı elektron mikroskobu (scanning electron microscope SEM), Geçirmeli elektron mikroskobu (Transmission electron microscope TEM), DLS, UV, NMR, FTIR).

Nanoparçacıklar büyüklüklerine göre insan vücudunda farklı etkilere sahip olabilirler. Şekil 1’de solunum yolu ile insan vücuduna giren nanoparçacıkların, boyutlarına göre insan solunum sisteminde birikim noktaları gösterilmektedir [6].



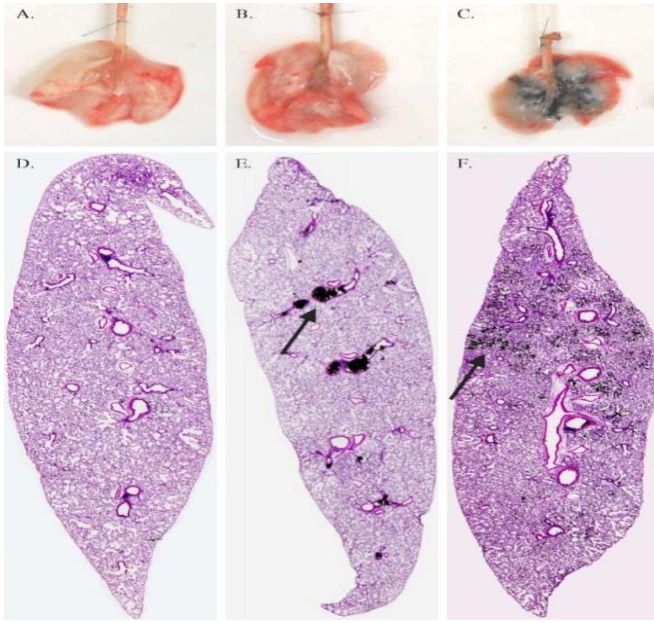
Şekil 1. İnsan solunum sisteminde parçacık boyutuna göre birikim noktaları

3. Nanomalzemenin Toksikolojik Karakterizasyonu

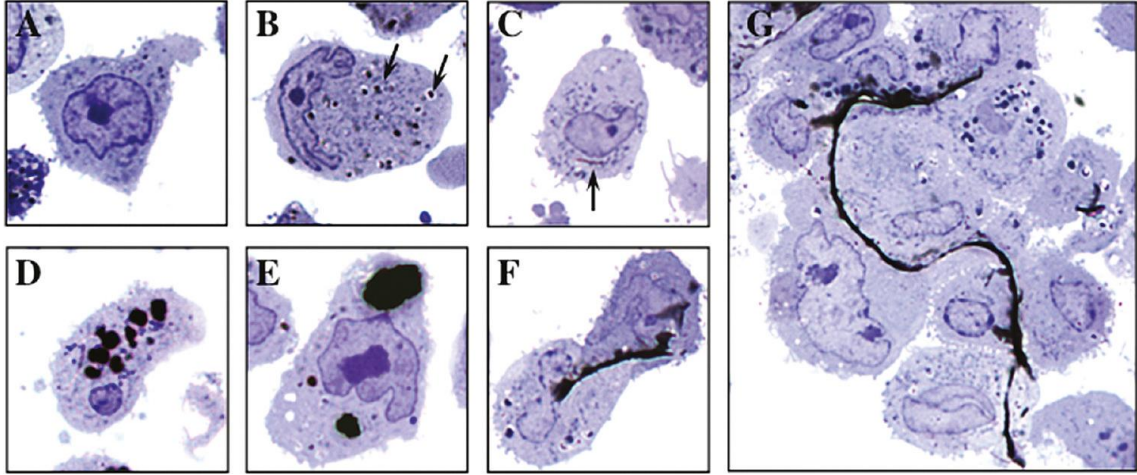
Malzeme boyutuyla değişen özellikler parçacığın zehirlilik (Toksite) miktarını da değiştirmektedir. Bu aşamada nanomalzemelerin çeşitli test ve deneylerle canlı hücrelere, dokulara ve çevreye olan toksik etkileri incelenmektedir. En basit olarak uygulanan In-vitro yöntemi ile malzemenin çeşitli canlı hücreler üzerindeki etkileri incelenmektedir. In-vitro testlerinin yetersiz kaldığı aşamalarda ise, organizmalar ve canlı sistemlerin kullanıldığı

pahalı ve daha kompleks in-vivo testleri gerçekleştirilmektedir. Parçacığın toksikolojik karakterizasyonundaki nihai amaç çalışılan malzemenin canlı ortamlardaki zehirliliğini (toksitesini) belirlemek ve parçacık için bir maruziyet sınır değeri oluşturulması için kaynak üretmektir. Maruziyet sınır değerleri parçacığın insan ve çevre ile etkileşim içerisinde olduğu aşamalarda toksik etkisini azaltmaya yönelik çalışmalarda referans oluşturacaktır [7].

Şekil 2.2, farklı miktarlarda Karbon nanotüp (CNT) etkilenmesi sonucu fare akciğerinde meydana gelen tahribatı göstermektedir. Çözünürlüğü düşük olan nanoparçacıklar etkilenme sonucu girdiği canlı vücudunda belirli hedef organda birikim gerçekleştirmektedir. Bu durum ise organda fonksiyon kaybına veya organın tamamen işlevini kaybetmesine neden olmaktadır [7].



Şekil 2. Fare akciğerinin karbon nanotüp (CNT) etkilenmesi sonucu görünümü, A. Etkilenmemiş akciğer, B. 5 g CNT, C. 10g CNT [7].



Şekil 3. İnsan makrofaj hücreleri, A)etkilenmemiş hücre B)karbon siyahı, C)CNT D)Grafen E)Fulleren F)MWCNT [8].

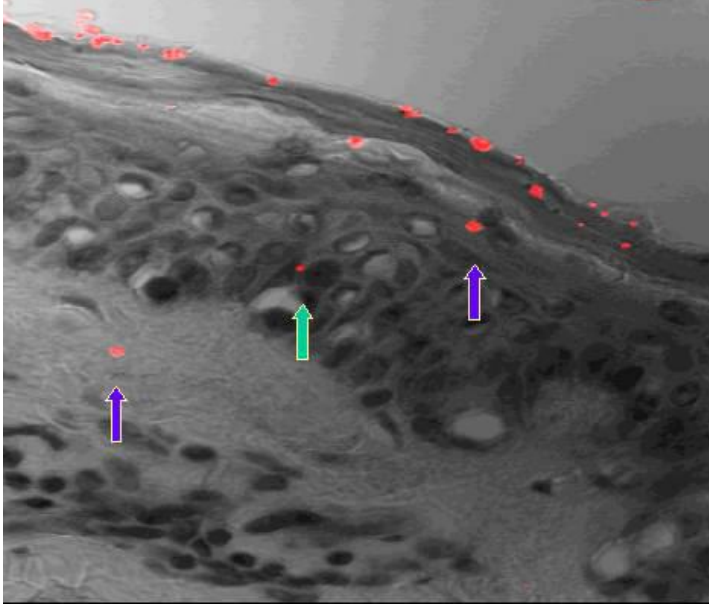
Şekil 3, In-vitro testleri sonucunda, karbon temelli farklı nanoyapıların insan makrofaj hücrelerinde birikimi sonucunda meydana getirdiği tahribatı göstermektedir [8].

4. Olası Maruziyetin Belirlenmesi

Geniş bir kullanım alanına sahip mühendislik ürünü nanomalzemeler üretim aşamasından son tüketiciye ulaşana dek insan ve çevre ile etkileşim içerisinde. Bu aşamaların tamamı parçacığın kullanım döngüsünü oluşturmaktadır. Parçacığın, kullanım döngüsünün hangi evresinde insanla etkileşim içerisinde olduğu ve vücuda hangi yolla girdiği önemlidir. Güvenli nanoteknoloji çalışmalarında da etkilenme miktarının belirlenmesi temel hedeftir. Bu amaca yönelik nano boyutta ortam ölçümü yapabilecek cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazlar, ortamda bulunan ve insanın etkilendiği parçacık miktarını ve parçacıkların boyut dağılımlarını belirlemektedir. Ayrıca gerçekleştirilen klasik ortam ölçüm tekniklerine kıyasla daha karmaşık sistemler ve cihazlar da kullanılmaktadır. Bu ölçümlere ek olarak ortam verilerinden faydalanarak bilgisayar ortamında modeller ve simülasyonlar eşliğinde etkilenme senaryoları gerçekleştirip gerçeğe uygun veriler de elde edilebilir [4].

Etkilenme miktarı kadar etkilenme yolu da çok önemlidir. Nanomalzemeler üç yolla insan vücuduna girmektedir, bunlar; solunum, deri ve yutmadır.

Nanoyapılar çok küçük boyutlarından dolayı, dolaşım sistemi ile taşınarak veya penetrasyonla vücuda girdiği noktadan farklı bir noktada da birikim gerçekleştirebilir. Şekil 2.4, TiO₂ nanoparçacıklarının deri üzerinde etkilediği noktadan penetrasyonla deri içersine ilerleyişini göstermektedir [9].



Şekil 4. TiO₂ nanoparçacıklarının derideki ilerlemesi [9].

Nanomalzeme maruziyeti ile detaylı değerlendirmeler ilerleyen bölümlerde verilmektedir.

5. Elde Edilen Verilerle Risklerin Değerlendirilmesi

Bu aşamada, malzeme karakterizasyonu sonucunda elde ettiğimiz verilerle, sistematik yöntemler kullanarak, nanomalzemelere olası maruziyet riski ve tehlike seviyesi belirlenmektedir. Nanomalzemelerin riskleri değerlendirilirken karşılaşılan en büyük sorun, bu malzemeler hakkındaki bilgi eksikliğidir. Kullanımı artan parçacık miktarıyla paralel olarak karakterizasyon ve tanımlama çalışmaları da gerçekleştirilmelidir. Çünkü bu çalışmalardan elde edilen veriler risk değerlendirmesi sırasında kaynak oluşturmaktadır. Veri sayısının sınırlı olduğu durumlarda nanomalzemelerin riskleri belirlenirken “Kontrol Katmanları” (Control Banding) risk değerlendirme yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemin en büyük avantajı; etkisi belirsiz tehlikeler karşısında güvenlik katmanlarının oluşturulmasıdır.

Ve her bir aşamada tehlikeye özel kontrol önlemleri uygulanmaktadır. Bu önlemler parçacığın veya prosesin her bir aşamada güvenli kullanımını sağlamaktadır.

Bu yöntem kalitatif bir yöntemdir. Belirlenen tehlike parametrelerine (yüzey kimyası, parçacık boyutu, çözünürlük, toksite) belirli katsayılar atanmaktadır (Çizelge 1). Bu tehlike parametrelerine karşılık olasılık (nanomalzeme miktarı, çalışan sayısı, işin süresi) parametreleri de belirlenmekte ve aynı şekilde bu parametrelere de belirli katsayılar atanmaktadır (Çizelge 1). Bu iki başlık (şiddet, olasılık) altındaki parametrelerin katsayıları toplanır ve (ŞiddetXOlasılık) risk matrisi oluşturulur (Çizelge 3). Matristen şiddet değerine karşılık bir sıklık (olasılık) değeri okunarak nanomalzeme veya prosesin risk seviyesi belirlenir [10].

Tablo 1. Şiddet ve olasılık değerleri için belirlenen katsayılar [10]

Şiddet Değeri	Maksimum skor (Pilot)	Maksimum skor (Revize edilmiş)	Maksimum şiddet değeri
Yüzey kimyası	10	10	76/100
Parçacık şekli	10	10	
Parçacık çapı	10	10	
Çözünürlük	10	10	
Kanserojen	7.5	6	
Üreme toksitesi	7.5	6	
Mutajen	7.5	6	
Dermal toksite	7.5	6	
Astım	N/A	6	
Toksite	7	6	
Olasılık Değeri	Maksimum skor (Pilot)	Maksimum skor (Revize edilmiş)	Maksimum olasılık değeri
Nanomalzeme miktarı	25	25	100/100
Tozluuk/sis	30	30	
Etkilenen çalışan sayısı	15	15	
İşlemin sıklığı	15	15	
İşlemin süresi	15	15	

Tablo 2. Şiddet parametreleri için belirlenen katsayılar [10]

Şiddet Katsayıları	
Yüksek	10
Orta	5
Düşük	0
Bilinmiyor	7.5

Tablo 3. Risk matrisi [10]

		Olasılık Değeri			
		Çok Düşük Olasılık (0-25)	Düşük Olasılık (26-50)	Olası (51-75)	Yüksek Olasılık (76-100)
Şiddet Değeri	Çok Yüksek (76-100)	RL 3	RL 3	RL 4	RL 4
	Yüksek (51-75)	RL 2	RL 2	RL 3	RL 4
	Orta (26-50)	RL 1	RL 1	RL 2	RL 3
	Düşük (0-25)	RL 1	RL 1	RL 1	RL 2

Tablo 4. Risk seviyeleri [10]

Risk seviyeleri	
RL 1	Düşük
RL 2	Orta
RL 3	Yüksek
RL 4	Çok Yüksek

6. Kontrol Önlemlerinin Belirlenmesi Ve Uygulanması

Bu basamak, nanomalzemelerin güvenli kullanımı için karar alma uygulama basamağıdır. Belirlenen risk seviyesi kullanılan nanomalzemenin veya prosesin tehlike sınıfını ifade etmektedir. Bu tehlike sınıfına göre, uygulanacak kontrol önlemi belirlenmektedir. Nanomalzeme özellikleri ve proses şartlarına göre değişkenlik gösterebilecek bu önlemler beş adımda sıralanmaktadır [11].

Prosesin veya malzemenin uygulamadan kaldırılması: Çok yüksek riske sahip malzemeler ve prosesler mümkünse uygulamadan kaldırılmalıdır. Nanomalzemenin beraberinde getirdiği risk sağladığı faydanın önüne geçmemelidir [11].

Tehlikeli kimyasalın, aynı görevi gören daha düşük tehlikeli veya tehlikesiz eşdeğer bir kimyasal ile değiştirilmesi (ikame): Risk seviyesi çok yüksek olan malzemeler daha az tehlikeli ve aynı görevi görebilecek bir başka malzemeyle değiştirilmelidir. Böylece tehlikeli olduğu belirlenen nanomalzemeler elimine edilerek daha güvenli ortamlar ve ürünler geliştirilecektir [11].

Proses iyileştirme: Orta seviyedeki riskler çeşitli mühendislik önlemleri ile kontrol edilmelidir. Nanomalzemelerin kullanıldığı proseslerde; havalandırma, kapalı sistem, temiz oda gibi uygulamalar riskin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır [11].

Yönetimsel iyileştirme: Nanomalzeme ile doğrudan etkileşim içerisinde olan üretici veya tüketiciler çeşitli yönetimsel uygulamalarla malzeme ve prosesin riskleri hakkında bilinçlendirilmelidir (eğitim, denetim). Bu alanda görev yapan çalışanlar için düzenli olarak sağlık taramaları gerçekleştirilebilir [11].

Kişisel koruyucu donanım kullanımı: Son olarak, nanoteknoloji alanında çalışan araştırmacı ve işçilerin, nanomalzemelerin vücuda girişini engellemek için; eldiven, maske, koruyucu giysi gibi kişisel koruyucu donanım kullanmaları önerilmektedir [11].

NANOTEKNOLOJİ VE İSG

Her yeni teknoloji büyük avantajlarla beraber dikkat etmemiz, değerlendirmemiz gereken yeni tehlike ve riskler getirmektedir. 2009 yılında Avrupa’da uzmanlar arasında yapılan bir araştırma sonucunda nanomalzeme kaynaklı risk ve tehlikeler, önümüzdeki dönemde İSG açısından önem arz edecek on temel kimyasal risk listesinde birinci sırada gösterildiğinden bahsetmiştik. Uzmanlar gelişen bu teknoloji ile üretilen nanoparçacıklar için ‘yeni asbest mi?’ sorusunu da gündeme getirmektedir. Zira Asbestte yaşadığımız acı tecrübeleri tekrar yaşamamak ve müdahalede geç kalmamak için gelişen bu teknoloji ile paralel olarak güvenlik önlemleri üzerinde de çalışılmalıdır. Güvenli nanoteknoloji dediğimiz zaman karşımıza çıkan en büyük sorun bu alandaki belirsizlikler ve bilgi eksiklikleridir, riskler değerlendirilirken malzemelerin toksikolojik özellikleri, fiziksel-kimyasal özellikleri, maruziyet değerleri ve sağlık etkileri bizler için önemli veri kaynaklarıdır. Nanoteknolojinin güvenli kullanımı sağlamak ve çalışanların nanomalzeme maruziyetini kontrol edebilmek amacıyla alınacak teknik önlemlere paralel olarak yasal düzenlemelerde gerçekleştirilmelidir. Artan teknolojik uygulamalara paralel bu uygulamalardaki risklerin değerlendirilmesi de gerekmektedir [12].

Nanoteknolojinin İSG ile ilişkisi nanomalzeme maruziyetinden ileri gelmektedir. Maruziyet yolu, miktarı ve maruziyet etkileri nanomalzeme maruziyeti için önemli parametrelerdir. Nanomalzeme maruziyeti üç yolla gerçekleşir; solunum, deri ve yutma. Bu üçü arasında solunum ile maruziyet en olası maruziyet yoludur. Nano yapıların boyutları çok küçüktür, bununla paralel olarak kütleleri de oldukça hafiftir bu nedenle en küçük bir hava akımıyla havaya karışabilmektedirler. Yeterli lokal havalandırmanın olmadığı ve mühendislik önlemlerinin yetersiz kaldığı çalışma alanlarında nano boyuttaki malzemelere maruziyet kaçınılmazdır. Nanomalzemeleri çok küçük boyutta bulunan toz olarak ta nitelendirebiliriz. Toz maruziyetindeki tecrübelerimizi çalışanların maruz kaldığı nanomalzeme kaynaklı riskler için de kullanabiliriz. Nanomalzeme maruziyetinde dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli konu ise bu malzemelerin maruziyet noktasından farklı bir noktada da olumsuz etki gösteriyor olabilmesidir. Solunum yolu ile maruz kalınan nanomalzemeler küçük boyutları nedeniyle akciğerlerden difüzyonla kana karışabilmektedir ve dolaşım sistemiyle taşınarak vücudun farklı bir noktasında da birikim göstererek olumsuz etkiye sebep olabilmektedir [12].

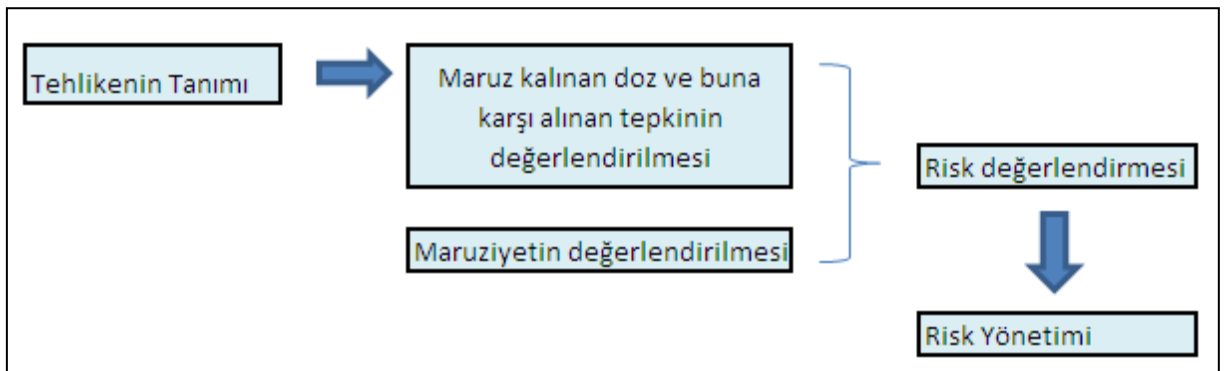
Küçük boyutlu parçacıklara maruziyetin solunum yolu rahatsızlıklarına neden olduğunu biliyoruz. Özellikle çözünürlüğü düşük parçacıklara yüksek miktarlarda maruziyet çok ciddi

solunum yolu rahatsızlıklarına neden olmaktadır. Birçok çalışma göstermiştir ki; çözünmeyen parçacıkların toksitesi parçacık boyutuyla ters orantılı olarak artmaktadır. Bu duruma sebep olarak azalan parçacık boyutuyla malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimleri gösterebiliriz. Azalan parçacık boyutu malzemenin yüzey alanını muazzam bir şekilde arttırmaktadır, bu durumda nanoparçacık maruziyeti incelenirken “miktar (mass concentration)” ile beraber “parçacık yüzey alanı” ve “parçacık sayısı (number concentration)” da etkili bir parametre olabilir.

Nanomalzeme maruziyetini kontrol etmeye, azaltmaya ve işyeri ortamında ölçümünü gerçekleştirmeye yönelik henüz standart bir metot geliştirilememiştir ve spesifik bir nanomalzemeye yönelik maruziyet sınır değeri de kesin olarak belirlenememiştir. Bu durumun nedeni söz konusu teknolojinin yeni bir teknoloji olması ve bu alanda yapılan toksikolojik çalışmaların da henüz tamamlanmamış olmasıdır. Bu malzemelerle çalışılırken İSG yönetim sisteminde yer alan önleyici hiyerarşik yaklaşım unutulmamalıdır. Bunlar sırasıyla; tehlikeli malzemenin eliminasyonu, tehlikeli malzemenin daha az tehlikeli bir malzemeyle ikamesi, malzemenin kullanıldığı sistemde mühendislik önlemlerinin alınması, yönetsel önlemler ve son olarak ta kişisel koruyucu donanım kullanımıdır.

NANOMALZEME MARUZİYET KONTROLÜ

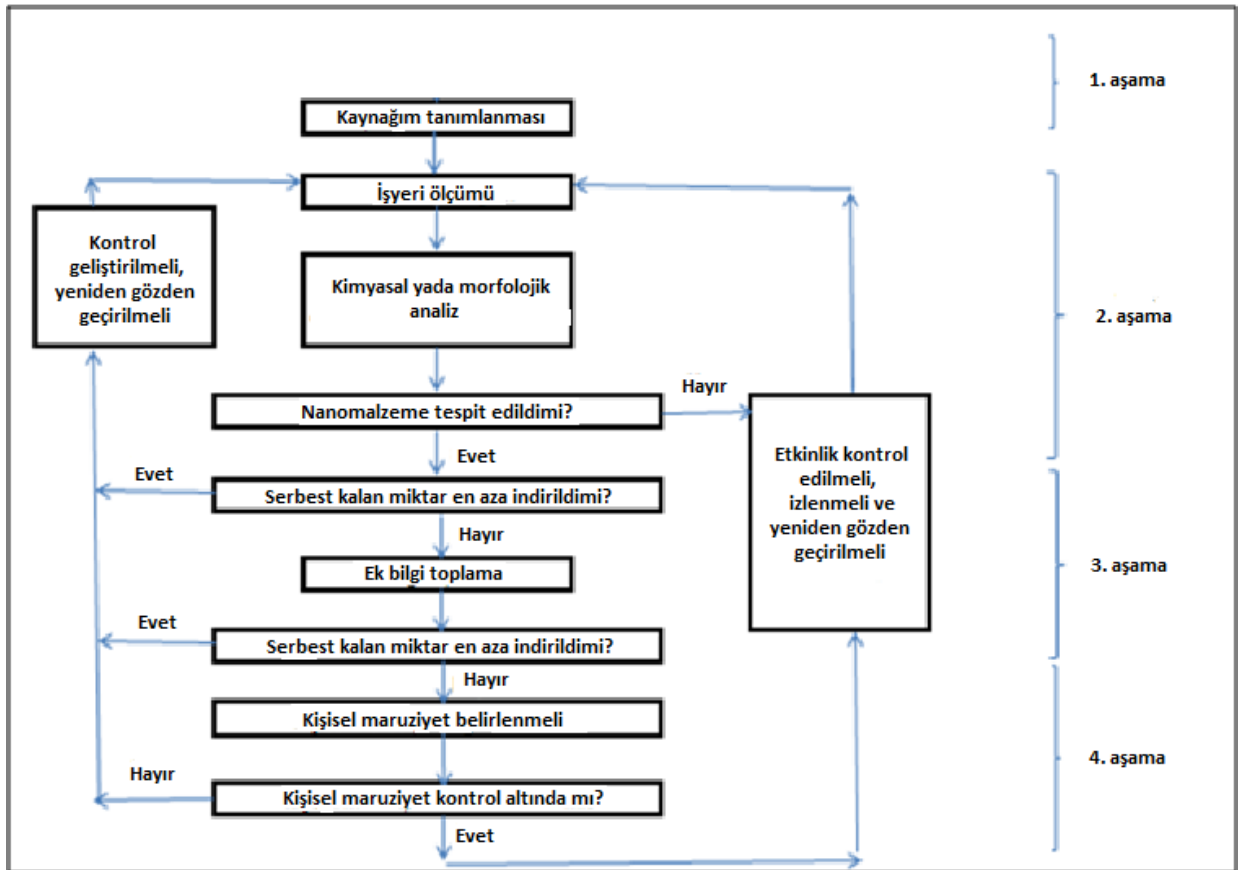
Kimyasal risk faktörlerinin, değişik şekillerde insan vücuduna yerleşmeleri yada birikmeleri sonucunda insan sağlığını, bireysel veya toplu olarak risk altında bırakan olaylar maruziyeti oluşturur. İş sağlığı ve güvenliği alanında, maruziyet koşulları, maruziyet dozu, çalışan sayısı, aktivite sayısı ve maruziyetin çalışana etkileri konularında birçok çalışma yürütülmektedir. İSG koşullarını iyileştirerek çalışanların maruz kaldığı risk faktörlerini kontrol edebilmek amacıyla gelişen teknolojiyle paralel ortaya çıkan her yeni risk faktörü için de bu çalışmaların yürütülmesi kaçınılmazdır. Nanoteknoloji alanında da İSG açısından birçok çalışma yürütülmektedir. Fakat nanoteknolojinin sürekli gelişen bir sektör olması, bu alanda üretimin ve yapılan işlerin istatistiksel olarak takip edilememesi, üretilen bu mühendislik ürünü nanomalzemelerin maruziyetinin belirlenmesi zorlaşmaktadır. Nanomalzeme maruziyetini belirlemeye yönelik ölçüm ve analiz stratejilerinin standart bir metot ve parametreye oturtulması ve bu alandaki mevzuat eksikliğinin giderilmesi gerekmektedir. Nanomalzeme maruziyetinin belirlenmesinde diğer bir eksik ise; henüz nanomalzemeler için belirlenmiş maruziyet sınır değerlerinin bulunmamasıdır ve sadece yapılan çalışmalar doğrultusunda genel referans sınır değerlerin önerilebilmesidir. Bu belirsizlikler nedeni ile nanomalzemelerle çalışma yapılan ortamlarda ideal durum; ortamda maruziyet potansiyeli düşük olsa dahi güvenlik önlemlerinin yüksek seviyede tutulması ve potansiyel maruziyetin en aza indirilmesidir. Potansiyel maruziyet miktarının azaltılması için en temel felsefe önlem almaktır (önleyici yaklaşım). Bu aşamada da; çalışma ortamında gerçekleştirilecek risk değerlendirmesi maruziyetin tespiti, kontrolü ve maruziyet kaynağına karşı önlem alınması için büyük önem taşımaktadır [13]. Şekil 5'te Tehlike, risk ve maruziyetin değerlendirilmesi basamakları görülmektedir.



Şekil 5. Tehlike, risk ve maruziyetin değerlendirilmesi [13]

Maruziyetin değeriendirilmesi konusunda uluslararası araştırmalar incelendiğinde, temel bir yaklaşımın esas alındığı gözlemlenmiştir. Bu temel yaklaşım 5 aşamadan oluşmaktadır [14];

1. Aşama : Yayılım kaynağının tanımlanması
2. Aşama : Temel değeriendirme ve kaynağında ölçümler
3. Aşama : Detaylı değeriendirme
4. Aşama : Kişisel örnekleme
5. Aşama : Verilerin analizi.



Şekil 6. Maruziyetin değeriendirilmesi [14]

Maruziyetin değeriendirilmesinde her aşama ayrı önem taşımaktadır, dikkatli düşünölüp karar verilerek diğeri aşamalara geçilmelidir. İlk aşama olan, yayılım kaynağının tanımlanmasında, iş ortamındaki tüm faktörler değeriendirilmeli ve tüm senaryolar gözden

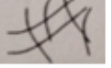
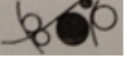
geçirilmelidir. Ölçüm alınırken, proses ve görev esnasında kaynağa en yakın olma durumuna dikkat edilmelidir. Diğer aşamada detaylı değerlendirmeler yapılırken, alternatif cihazlar kullanılarak ek bilgiler sağlanabilir, sonuçlar arası karşılaştırmalar yapılabilir. Bu aşamadan sonra da nanomalzemeler kontrol altına alınamadıysa, kişinin solunum bölgesinden filtre yardımı ile kişisel örnekleme ve analiz yapılarak, tüm veriler değerlendirilmektedir.

Nanomalzemelere maruz kalmış çalışanlar sağlık açısından incelendiğinde, çok küçük olan bu parçacıkların havayolu ile taşınması sonucu çalışanların solunum yollarına, sindirim sistemlerine, baş bölgelerine ve derilerine nüfuz ettiği belirlenmiştir. Maruziyetin ölçülebilmesi için, solunabilir bu parçacıkların toz örneklemelerinde olduğu gibi hava yoluyla taşındığı göz önünde bulundurularak, filtreler yardımı ile toplanması üzerine birçok çalışma yürütülmekte ve yeni yöntem çalışmaları yapılmaktadır. Havadan alınan numunelerde, nanoparçacık boyutuna uygun filtrelerin, cihazların seçimi önemlidir. Alınan numunelerin uygun analiz cihazlarında uygun parametrelerde değerlendirilmesinin ve bu değerlendirmelerin karşılaştırılabilirliğinin kısıtlılığı bu alanda yapılan çalışmaları zorlaştırmaktadır. Çalışmalar sonucu, maruziyet ölçümü ve değerlendirilmesinin aşağıdaki konularda yardım sağlaması amaçlanmaktadır [15].

- Maruziyet sınır değerlerinin belirlenmesi ve maruziyet standartlarına uyumluluğun sağlanması için çalışan maruziyetinin değerlendirilmesi,
- Epidemiyolojik çalışmalardaki potansiyel olumsuz sağlık etkileri için kişi maruziyetinin değerlendirilmesi,
- Yayılım kaynaklarının tanımlanması,
- Kişisel koruyucu donanımların ve kontrol ölçümlerinin etkinliğinin değerlendirilmesi.

Son yıllarda yapılan maruziyet ölçüm çalışmaları, farklı cihazlarda sayı, kütle ve kütle konsantrasyonuna bağlı yüzey alanı parametreleri çerçevesinde yapılmaktadır. Bu konsantrasyon parametreleri ile ilgili çalışmalarda parçacık boyutları önem taşımaktadır. Her parçacığın boyutunun, birbirleri ile zincirlenerek topaklanması (aglomerasyon potansiyeli) durumunda tespit edilememesi çalışmaları zorlaştırmaktadır. Örneğin, 20 nm boyutundaki parçacıklar gözlemlenip, analiz edilebilirken; aglomera olmuş hali 100 nm olarak ölçülebilmektedir. Bu da maruziyetin değerlendirilmesinde, özellikle insan vücudunda etkileşimi ve yerleşimi konusundaki değerlendirmelerde net verilere ulaşmayı

zorlaştırmaktadır. Ortam havasında farklı boyut fraksiyonlarında birçok parçacık bulunmaktadır. Bu parçacıkların birçoğu ise “nano” boyuttadır. Bu nedenle, maruziyet ölçüm değerlendirmesinde ortamda bulunan doğal ve üretim sonucu ortaya çıkmamış diğer nanoparçacıkların durumu mühendislik ürünü nanomalzemelerinin tespitini etkilemektedir. Bu nedenle, maruziyetin tespit edilmesinde bu durum “Background” olarak değerlendirilmekte ve yapılan çalışmalardan net sonuçlar alınabilmesi için bu durumun bertaraf edilmesi amacıyla kapalı sistemler kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, tam bir çerçevenin oluşturulabilmesi amacı taşıdığından, mühendislik nanomalzemelerinin üretim aşamalarının, herhangi kaza, dökülme gibi beklenmeyen durumlarının ayrı değerlendirilebilmesini gerektirmektedir. Bunu yapabilmek için de maruziyet senaryoları tasarlanıp, gerekli tüm değerlendirmeler göz önünde tutularak çalışmalar yapılmaktadır [13-15].

	Küresel İçerik olarak homojen, tek ölçü (monodisperse), ayırık
	Basit küresel olmayan parçacıklar Yüksek en/boy oranlı nanomalzemeler (high aspect ratio nanomaterials - HARN) İçerik olarak homojen, tek ölçü (monodisperse), ayırık
	Homojen agglomera İçerik olarak homojen agglomera yada aggregate, tek ölçü (monodisperse)
	Homojen agglomera Yüksek en/boy oranlı nanomalzemeler (high aspect ratio nanomaterials - HARN) İçerik olarak homojen agglomera yada aggregate, tek ölçü (monodisperse)
	Heterojen agglomera İçerik olarak farklı tip ve boyutlardaki agglomera yada aggregate
	Heterojen agglomera Yüksek en/boy oranlı nanomalzemeler (high aspect ratio nanomaterials - HARN) İçerik olarak farklı tip ve boyutlardaki agglomera yada aggregate

Şekil 7. Nanomalzemelerin şekilleri [15]

1. Temel Prensipler

Sayı Konsantrasyonu: Nanomalzemelerle yapılan çalışmalarda sayı konsantrasyonu ölçümü parçacık sayıcı cihazlar yardımı ile yapılır. Genellikle, maruziyet ortamında taşınabilir, çalışan üzerine yerleştirilebilir cihazlar ile havadan numune alınarak ölçüm yapılmaktadır. Ölçüm aralığı genellikle en düşük 3-20 nm arasında, en yüksek de 1000nm’dir.

Bu aralık, kullanılan cihaza ve ölçümün yapıldığı ortama bağlı olarak ayarlanabilir. Sayı konsantrasyonu temel alınarak yapılan çalışmalarda ortamda normalde bulunan nanoparçacıkların maruziyet değerlerini etkilememesi için daha önce bahsedilen “Background” faktörü önemlidir. Bu nedenle maruziyet değeri belirlenirken “background” faktörünü elimine edecek maruziyet ölçüm prosedürleri geliştirilmelidir [15].

Sayı konsantrasyonun incelenmesi ile, 1-100nm arasında nanomalzeme olarak kabul edilen parçacıkların boyutları, birikimleri ve şekilleri konusunda değerlendirmeler yapılabilmektedir. Şekilleri farklı olan nanoparçacıkların toksikolojik davranışlarının da farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu yönde çalışmalar daha çok fiziksel anlamda değerlendirilmekte, kimyasal anlamda değerlendirilememektedir. 20-30 nm’nin altındaki parçacıkların, büyük parçacıklara göre daha kararlı ve kristal yapılarının daha farklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bulundukları ortamda etkileşimleri de farklı olmaktadır ve boyutlarının küçük olması nedeni ile etkileşimlerinin incelenmesi ve değerlendirilmesi zor olmaktadır. Bu etkileşimlerin değerlendirilmesi ile, parçacıkların toksikolojik davranışları üzerine daha fazla bilgi elde edilebilmesi için çalışmalar yürütülmektedir [16].

Sayı konsantrasyonu ölçümü için; Yoğunlaşan Parçacık Sayacı (Condensation Particle Counter – CPC), Hareketli Parçacık Boyut Tarayıcısı (Scanning Mobility Particle Sizer – SMPS), Elektriksel Düşük Basınç Ayırıştırıcısı (Electrical Low Pressure Impactor – ELPI), Optik Parçacık Sayacı (Optical Particle Counter – OPC) ve Elektron Mikroskobu kullanılmaktadır [16].

Kütle Konsantrasyonu: Nanoparçacıkların kütle konsantrasyonunun ölçülmesi, sayı konsantrasyonu gibi havadan numune alınarak yapılmaktadır. Ortamda, çalışanın solunum bölgesine filtreler yerleştirilerek gravimetrik yöntemle numune alınmakta ve farklı cihazlarda analiz yapılabilmektedir. Analiz sonuçları kimyasal anlamda değerlendirilebilmektedir. İşyeri ortamında bulunan nanomalzemenin kimyasal yapısını belirlemede kütle konsantrasyonu metodu ve analitik analiz yöntemleri oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar ile ilgili örnek verilecek olunursa; karbon nanotüplerin (CNT), krizotil asbeste benzer şekilde ve özellikte nüfuz ettiği gözlemlenmiştir. Bu nano yapı örnekleneyeceği zaman uygun filtre seçimi önemlidir. Ortamda bulunan daha büyük parçaların filtrede birikmesi sonuçları olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ayrıca, bu durum kimyasal analizlerde de zorluk çıkarmaktadır.

Kütle konsantrasyonu ile yapılan değerlendirmeler, mühendislik nanomalzemelerin üretim miktarının az olması ve buna bağlı örnekleme miktarı yetersizliği nedeni ile yavaş yürümektedir ve çalışmaların tekrarlanabilirliği düşüktür. Fakat bu parametre ile yapılan çalışmalar kimyasal anlamda değerlendirme imkanı sağladığından, nanomalzemelerin tehlikeli olup olmadıkları konusunda büyük önem taşımaktadır [17].

Kütle konsantrasyonu ölçümü için, numune alımında boyut seçimine uygun filtre ve pompalar, boyutlara ayırabilmek için elek yöntemi gibi çalışma sistemine sahip kademeli ayırıştırıcı (Cascade Impactor), konik titreşim elemanı ile kütle konsantrasyonu ölçüm cihazı (Tapered Element Oscillating Microbalance – TEOM), Etkileşik Çiftlenmiş Plazma Kütle Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – ICP MS), Hareketli Parçacık Boyut Tarayıcısı (Scanning Mobility Particle Sizer – SMPS) ve Elektriksel Düşük Basınç Ayırıştırıcısı (Electrical Low Pressure Impactor – ELPI) kullanılmaktadır [17].

Kütle konsantrasyonunun yanı sıra yüzey alanı konsantrasyonu da nanomalzemelerin maruziyetinin ölçümünde dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Parametre olarak yüzey alanı/kütle değerlendirilmektedir. Parçacığın boyutu küçüldükçe bu parametre yükselmekte ve büyük parçacıklara göre küçük parçacıkların yüzey alanları büyük ölçüde artmaktadır ve bu duruma paralel olarak küçük boyutlu yapılarda yüzey etkileşimi daha fazla olmaktadır. Bu etkileşimin değerlendirilmesi toksikolojik çalışmalar açısından önemlidir. Yüzey alanı konsantrasyonu ölçümü için, Difüzyon Şarj Cihazı (Diffusion Charger – DC), Hareketli Parçacık Boyut Tarayıcısı (Scanning Mobility Particle Sizer – SMPS), Elektriksel Düşük Basınç Ayırıştırıcısı (Electrical Low Pressure Impactor – ELPI) ve Elektron Mikroskopu kullanılmaktadır [17].

Nanomalzemelerin maruziyetinin değerlendirilebilmesi için; sayı, kütle ve kütleye bağlı yüzey alanı konsantrasyon parametreleri ile yapılan bu çalışmalar karşılaştırıldığında, sayı konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan çalışmaların daha çok tercih edildiği görülmüştür. Çünkü sayı konsantrasyonuna bağlı çalışmalar, cihazların taşınabilir olması, kullanılan cihazlar arası verilerin karşılaştırılabilmesi ve numune alımında miktar yetersizliği probleminin olmaması nedeni ile diğerlerine göre daha kolay ve sistemli bir şekilde yürütülebilmektedir. Kütle konsantrasyonu temel alan çalışmalar değerlendirildiğinde ise, kullanılan cihazların taşınabilir olmadığı, örnekleme miktarının yetersizliği ve alınan verilerin sayı konsantrasyonuna göre daha az karşılaştırılabilir olduğu gözlenmiştir, bu durum bu

parametre ile yapılan çalışmaları daha az tercih edilir hale getirmiştir. Kütle konsantrasyonu ile parçacıkların kimyasal değerlendirilmesi, sayı konsantrasyonu ile de parçacıkların fiziksel değerlendirilmesi yapılabilmektedir. Kimyasal değerlendirmeler ile parçacıkların toksikolojik davranışları konusunda daha kullanılabilir veriler elde edildiğinden, kütle konsantrasyonu toksikoloji alanında sayı konsantrasyonuna göre daha tercih edilebilir olmaktadır. Son olarak, parametrelerin karşılaştırılmasında yüzey alanı konsantrasyonu ele alınırsa, maruziyet ölçümü çalışmalarında çok tercih edilmediği görülmektedir. Çünkü bu parametre doğrudan toksikoloji alanında çalışmalara hitap etmektedir ve sayı konsantrasyonu ile birim olarak kıyaslanamamakta ve cihazların verdiği sonuçlar bakımından karşılaştırmalı bir değerlendirme imkanı sunmamaktadır. Sayı konsantrasyonuna göre kütle konsantrasyonu ise, yüzey alanı ile karşılaştırılabilir ve değerlendirmeler yapılabilir [18].

Sonuç olarak, tüm bu bilgiler ışığında nanomalzeme maruziyet ölçümü ve analizleri değerlendirildiğinde dikkat edilmesi gereken konu ortamda bulunan nanoparçacıkların miktarı (konsantrasyonu) belirlenirken kullanılacak yöntemdir. Ulaşılmak istenen sonuca odaklanarak, parametreler belirlenmeli, bu parametrelerin ölçüm ve analizi için uygun cihazlar seçilmeli ve yöntemler oluşturulmalıdır.

2. Örneklememe Stratejisi

Nanoparçacıkların örneklenmesi ve ölçümü maruziyet ve risklerin anlaşılması için çok yardımcı bir unsurdur.

Amerikan İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü (NIOSH) örneklememe yöntemiyle ilgili aşağıdaki öneriyi sunmaktadır [14].

“Nanomalzemelere maruziyetin karakterize edilebilmesi için kullanılacak tek bir örneklememe yönteminin bulunmadığını belirtmiştir. Kullanılan örneklememe yöntemi işyeri maruziyetinin analizi için daha sonra anlamlı sonuçlar oluşturabilecek yaklaşıma sahip olmalıdır [14].

Bunları sağlamak için yapılacak ilk adım nanoparçacık emisyonunun kaynağını belirlemektir. CPC bu amaç için uygundur. Ortamda daha önceden bulunan ve kaynak kapalıyken de ortamda oluşmuş parçacıkların (background) saptanması önemli bir konudur. Bu gerçekleşen işlem öncesi ve sırasında numune sayımı yapılarak gerçekleştirilir. Eğer

yüzey özellikleri görüntülenmek istenen bir nanoparçacık varsa elektron mikroskop yöntemiyle analizi yapılabilecek şekilde örnekleme yöntemi kullanılması gerekmektedir.

Emisyon kaynağı saptandıktan sonra parçacığın boyut dağılımının belirlenmesi için SMPS veya ELPI gibi cihazlar kullanılmalıdır. Bu cihazların ölçüm sırasındaki konumu önemlidir. Çalışana yakın bir konumda bırakılmalıdır.

Son olarak örnekleme filtreler veya gridler (gözenekli plaka) üzerine alınmalıdır. Bu örnekler yüzey analizi veya kimyasal analiz için kullanılmalıdır. İstenmeyen boyuttaki parçacıkların elimine edilebilmesi için çalışana takılabilen “Cascade Impactor” cihazları da kullanılabilir.

Tüm bu stratejiler bir araya getirilerek çalışanın nanomalzemelere maruziyeti değerlendirilebilir.

İşyeri ortamından nanoparçacık örneklerinin alınması birçok sebepten dolayı zorlayıcı bir durumdur. İlk olarak, örnekleme stratejisi gerçek maruziyet ortamını temsil eden bir yerden alınmalı ve metod da bunu sağlamalıdır. İkinci sebep, çok düşük kütlelere sahip oldukları için nanoparçacıkların diğer daha büyük parçacıklardan ayrılması gerekmektedir. Bu durum sadece basıncın birden çok düşürüldüğü ortamda sağlanabilir. Tipik bir atmosferik ortamda nanoparçacıkların konsantrasyonu 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ den daha azdır. Bu parçacıkların toplanması veya filtrelenmesi için yüksek hacimli örnekleme tekniği gereklidir. Ayrıca, önceden var olan parçacıklarla (background) mühendislik ürünü nanoparçacıkların birbirinden ayrılması konusu da önemlidir [17].

Büyük parçacıkların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmesi için örnek hazırlanması küçük parçacıklardan daha kolaydır. SEM veya TEM’de analiz edilecek olan nanoparçacıklar kirlilik içermeyen ince bir elektron-geçirgen gird üzerinde cihaza sunulmalı.

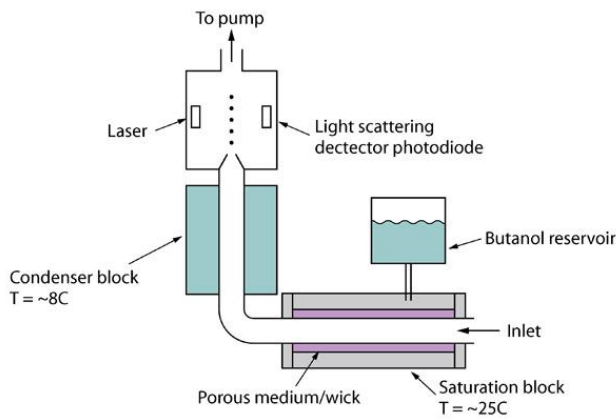
Alınacak olan örneğin impactor’lerde toplanması 50nm kadar küçük parçacıkların bile toplanmasına olanak sağlar. İç birikim yönteminde parçacıkların momentumu artırılarak hızlandırılır fakat toplama gücü o kadar yüksektir ki parçacıklar zarar görebilir. Parçacıkların alındığı filtrenin yüzey alanı da dar olduğu için nanoparçacıkların üst üste gelme olasılığı da artmaktadır. Bu da eş olmayan bir dağılım (aglomerasyon) göstererek analiz sonuçlarını etkilemektedir. Elektrostatik örnekleme parçacıklara daha az zarar verirken sadece almak

istediğimiz örneğin yüklü hale getirilmesi durumu olayı zorlaştırmaktadır. Fakat yine de en etkili yöntem budur. Difüzyon veya fotoelektrik örnekleme sadece 10-20 nm arasındaki parçacıkların toplanmasını sağlamaktadır. Parçacıkların sıcaklık farkı sebebiyle hareket ederek bir yüzeye toplandığı yöntemdir. Fakat bu yöntem de çok zaman alan bir yöntemdir. Genel olarak bu yöntemler doğrudan okuma için uygun değildir. Alınan örneklerin daha sonra analizini gerektirmektedir. Yukarıda belirtilen her bir görev farklı cihaz ve sistem gerektirir. Cihazların seçimi sayı, kütle veya yüzey alanı konsantrasyonu gibi farklı parametrelerle çalışılırken farklı olmalıdır. Kütle konsantrasyonunu, parçacık sayısı konsantrasyonu ve boyut dağılımının ölçümünün yapılabilmesi için birçok yöntem ve cihaz bulunmaktadır. Fakat hepsi için cihazların uygulanabilirliği ve veri yorumlaması farklı sınırlamalar getirmektedir [17].

3. Nanomalzeme Maruziyet Kontrolünde Kullanılan Metot ve Cihazlar

Yoğunlaştırıcı Parçacık Sayıcı (Condensation Particle Counter) CPC

Parçacık sayısı konsantrasyonu tayini “Condensation Particle Counter” (CPC) cihazının çalışma prensibi parçacık sayımına dayanmaktadır. Genel olarak elde taşınan cihazlarda olduğu gibi, CPC içerisindeki alkol buharının yoğunlaşarak parçacıkları çevrelemesiyle oluşan damlacıkların optik detektörün görebileceği boyuta ulaşmasıyla sayım işlemi gerçekleşir.



Şekil 8. CPC cihazının şeması



Şekil 9. CPC Cihazı

Cihazın tayin aralığı, alt limiti 3 nm ile 20 nm arasında değişirken üst limiti 1000 nm olarak belirlenmiştir. Fakat bu limitler aynı cihaz için cihazın dengede olması ve tekrarlanabilirliği gibi sebeplerden dolayı değişkenlik gösterebilir.

Optik Parçacık Sayıcı (Optical Particle Counter) OPC

OPC cihazı parçacık sayısı konsantrasyonu ölçmek için kullanılan diğer bir cihazdır. Bu cihaz daha çok 300 nm ile 10 um boyutundaki aglomere/agrege yapıların sayımı için kullanılmaktadır.

Şekil 10. OPC Cihazı

Mini Disk

MiniDiSC nanoparçacık sayımı için geliştirilen yeni bir cihazdır. Kullanımı kolay, hiçbir sıvı veya başka bir kaynakla çalışmayan, kişisel maruziyeti ölçmek için uygun bir cihazdır. CPC ile karşılaştırıldığında, sadece nanoparçacık sayı konsantrasyonunu değil, ortalama parçacık çapı ve yüzey alanı ölçümü de yapmaktadır. Cihazın ölçebildiği sayı konsantrasyonu aralığı 1000 ile 1000,000 ile arasındadır.



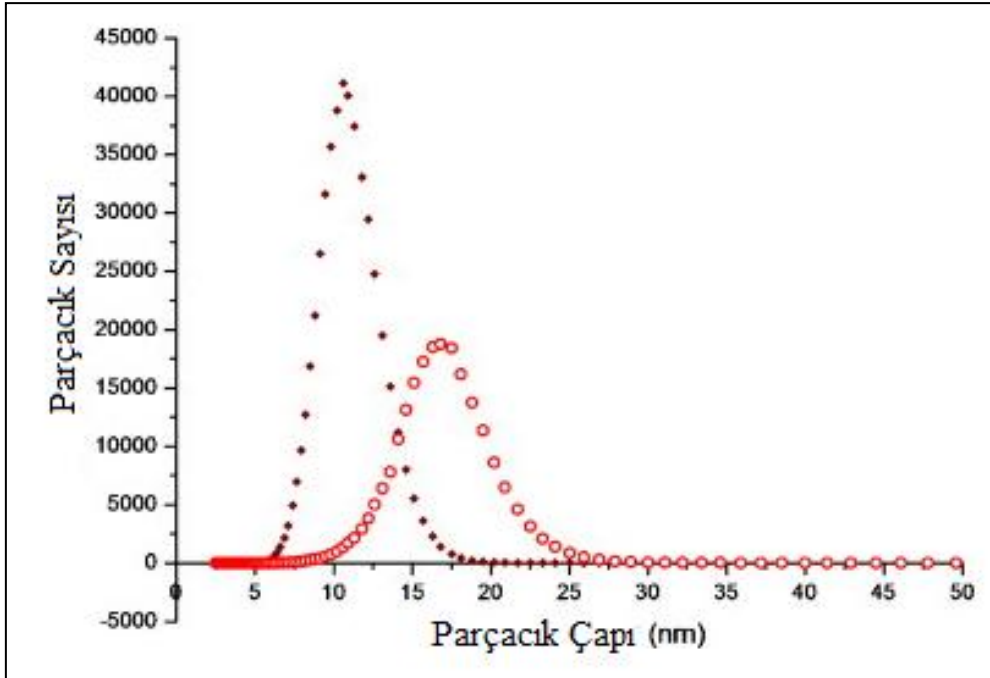
Şekil 11. miniDisc

Taramalı hareketli parçacık boyutlandırıcı (Scanning Mobility Particle Sizer) SMPS

Parçacıkların boyut dağılımını belirlemek için kullanılan birçok cihaz bulunmaktadır. Bu cihazlar genel olarak sadece sayı konsantrasyonunu ölçen cihazlara göre daha büyük, daha karmaşık ve daha pahalıdır. Bu amaç için kullanılan en yaygın cihaz SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) cihazıdır. Bu cihazlar 3nm'den 800 nm'ye kadar olan boyut dağılımını ölçebilmektedir. Bu cihazın çalışma prensibi genel olarak, parçacıklar radyoaktif bir kaynağın oluşturduğu iyon bulutu arasından geçirilerek yükle yüklenir. Daha sonra yüklenmiş olan parçacıklar elektrostatik alandan geçirilir. Elektrostatik alan elektrotlar arasında parçacıkların hareketini sağlar. Voltaj değişimi farklı boyuttaki parçacıkların geçmesine olanak sağlar. Böylece elektrostatik alandan geçen her bir parçacık SMPS bünyesinde bulunan CPC yardımı ile sayılır. SMPS'in bir dezavantajı yavaş olması ve her bir farklı boyut için farklı tarama yapması gerekmesidir. Örneğin, aşağıda TiO₂ nanoparçacıklarının SMPS sonuçları verilmiştir. Burada farklı sıcaklıklarda 2 hafta ve 3 hafta bekletilen nanoparçacıkların boyut dağılımındaki değişim gözlemlenmiştir. SMPS cihazının gösterdiği grafik parçacık boyutuna karşılık parçacık sayısını vermektedir. Bu deneyde TiO₂ nanoparçacıkları örneğinin zamanla ve sıcaklıkla boyutunun değiştiği gözlemlenmiştir. Tabi ki ortamdan alınan örnekler bu örnekte olduğu kadar basit bir dağılım göstermeyecektir. Bunu sebebi ortamda birçok çeşit nanoparçacık bulunması ve zamanla değişim göstermesidir.



Şekil 12. SMPS Cihazı



Şekil 13. TiO2 nanoparçacıkları için SMPS sonuçları[20]

Kütle Konsantrasyon Ölçümleri

Aerosol; gaz içerisinde dağılmış 10 mikrondan küçük parçacıkların oluşturduğu sistemi ifade etmektedir [20]. Aerosol kütle konsantrasyonu ölçümü ise işyeri ve çevre ölçümlerinde standart bir prosedürdür. Bu ölçümlerde en basit yaklaşım kişisel örnekleyici filtreleri kullanmak ve daha sonra bu örnekleri gravimetrik ve kimyasal teknikler kullanarak analiz etmektir. İşyeri örneklemelerinde kullanılan çoğu filtreler nanomalzemeler için de kullanılabilir. Havadaki parçacıkların ölçümünde karşılaşılan en önemli sorun nanoparçacıkları diğer daha büyük parçacıklardan ayırmaktır. Bu durumda yapılması gereken nanoparçacıkları boyutlarına göre ayıran cihazlar kullanmak ve 100nm den büyük parçacıkları elemektir. Fakat bu amaç için kullanılabilecek cihaz henüz bulunmamaktadır. Çünkü nanoparçacıkların kütle konsantrasyonları çoğu zaman gravimetrik olarak ölçülemeyecek kadar düşüktür. Filtrelere toplanan nanoparçacıkların analitik analiz yöntemleri ile analizleri gerçekleştirilerek kimyasal yapıları belirlenebilmektedir. Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), İndüktif eşleşmiş plazma (ICP), Fourier Taşınım infrared spektroskopisi (FTIR) cihazlarını, nanoparçacıkların kimyasal içeriğini belirlemede kullanılabilecek temel cihazlar olarak sıralayabiliriz [21].

Bunun yanında, aerosol kütle konsantrasyonunu parçacık boyutuna göre ayırarak yapan cihazlar da bulunmaktadır. Cascade Impactor cihazları birçok katmandan oluşan (genel olarak en fazla 10 katman) ve her bir katmanın birbirine olan uzaklığının değişebildiği, derinlere indikçe de katmanların gözenek boyutunun küçüldüğü bir yapıya sahiptir. Filtre görevini gören bu katmanlar istenilen boyutta örnek alımını kolaylaştırmaktadır [21].



Şekil 14. Cascade Impactor

Bir diğ er cihaz ise ortamd an alınan  rneğ in daha sonra yüzey analizi için kullanılması nı sağlayan örneklemeyi gridler üzerine alan “Nanometer Aerosol Sampler” cihazıdır [21].



Şekil 15. Nanometer Aerosol Sampler

Aynı zamanda çeşitli ortam testlerinin yapılabilceği “Aerosol Generator” cihazları da mevcuttur. Bu cihazlar istenilen maddeyi nano boyutta üreterek solunabilir olarak havaya salınımını sağlamaktadır. Böylece üzerinde birçok maruziyet ve tekrarlanabilirlik testlerinin yapılabilceği ortam sağlanmış olur [21].



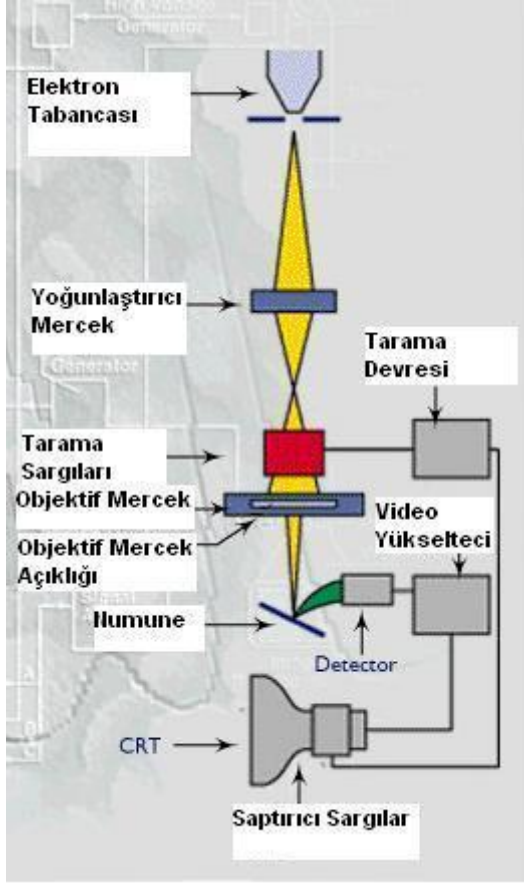
Şekil 16. Aerosol Generator

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) SEM

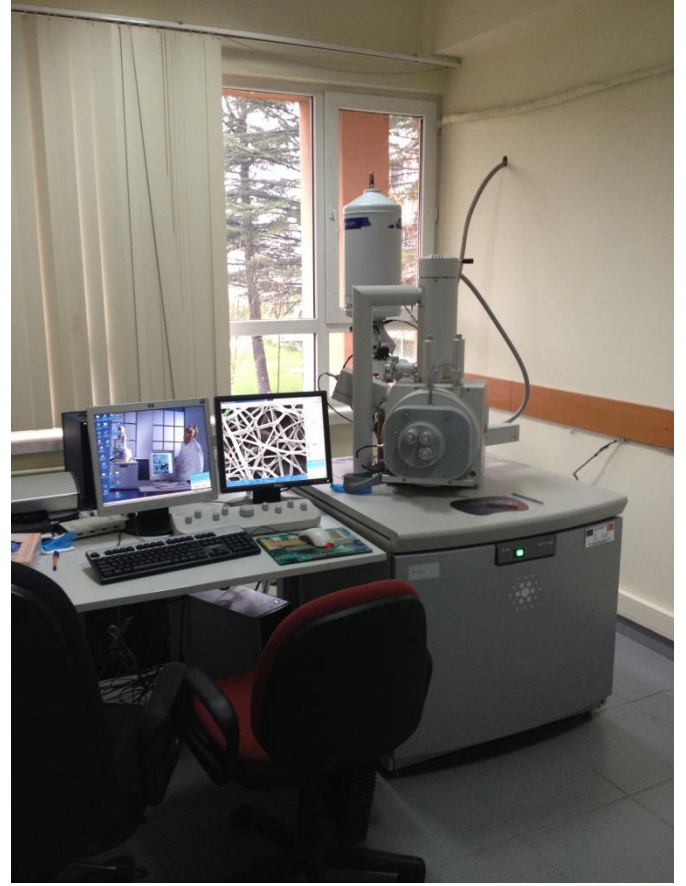
Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, bir elektron kaynağından ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercek (condenser lense) toplanan, objektif mercek ile odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik sapıtıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır [22].

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir [22].

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 1800 açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto detektörlerle (yani katı hal detektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür detektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kimyasal içeriği hakkında bilgi verir [22].



Şekil 17. SEM mikroskobu çalışmaprensibi[22]



Şekil 18. İSGÜM bünyesinde bulunan SEM

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm² çapındaki bir Si (Li) detektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM’de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur (EDX) [22].

SEM mikroskobunun görüntüleme gücüne bağlı olarak numunelerden 1 nm çözünürlüğe kadar görüntü almak mümkün olmaktadır. İşyeri ortamından alınan numunelerin yüzey özellikleri, büyüklükleri ve kimyasal içerikleri gibi bir çok konuda SEM mikroskobu

yardımla bilgi edinilebilir. İşyeri ortamında birçok farklı nano boyutta parçacık olabileceğinden bahsetmiştik. Bu noktada SEM mikroskobunun sağladığı bir diğer avantaj ise incelenen numunelerde farklı kaynaklardan veya ortamda doğal olarak bulunan (background) nano boyuttaki yapıların hedef nanomalzemedan EDX yöntemi ile ayrılabilmesidir.

POLİMER NANOMALZEMELER

Polimerler, tekrar eden kimyasal yapıtaşların (“mer”) birbiri ile bağ yaparak (polimerizasyon) oluşturdukları kimyasal yapılardır. Doğada polimer yapıda bulunan kimyasal bileşiklerin yanı sıra yapay olarak üretilen ve kullanım amacına göre çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle modifiye edilen polimerler de mevcuttur. Bu polimerlere plastik polimerler denilmektedir. Plastik polimerlerin üretim aşamasında birçok kimyasal gerekmektedir ve bunların birçoğu ham petrolden elde edilmektedir. Bu kimyasallardan bazıları insan sağlığı ve çevre için tehlikelidir ve polimerlerin; üretim kullanım ve atık evrelerinde ortama salınabilmektedir [25].

Polimerler, “nano” boyutta, tekstil, ilaç salımı, gıda, medikal ve kompozit teknolojisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Sağladığı üstün teknik özellikler (ter tutmaz, kendiliğinden temizlenme, termal konfor) nedeniyle özellikle, tekstil sektöründe yapay (sentetik) iplik üretiminde ve bu yapay ipliklerden üretilen kumaşlarda polimerler sıklıkla kullanılmaktadır. Yığın halinde toksik özellikleri bilinen bu polimerlerin uygulama alanlarına göre “nano” boyuttaki olası toksik etkileri belirlenmelidir ve güvenli kullanımlarına yönelik önlemler alınmalıdır [26].

Polimerler “nano” boyutta lif ve parçacık yapıda çalışılmaktadır. Farklı tekniklerle, lif ve parçacık yapısında elde edilen polimerler yığın halindeki yapılarından farklı fizikokimyasal ve toksikolojik özellikler göstermektedir [26].



Şekil 19. polimer nanoliflerden üretilmiş bir eşofman

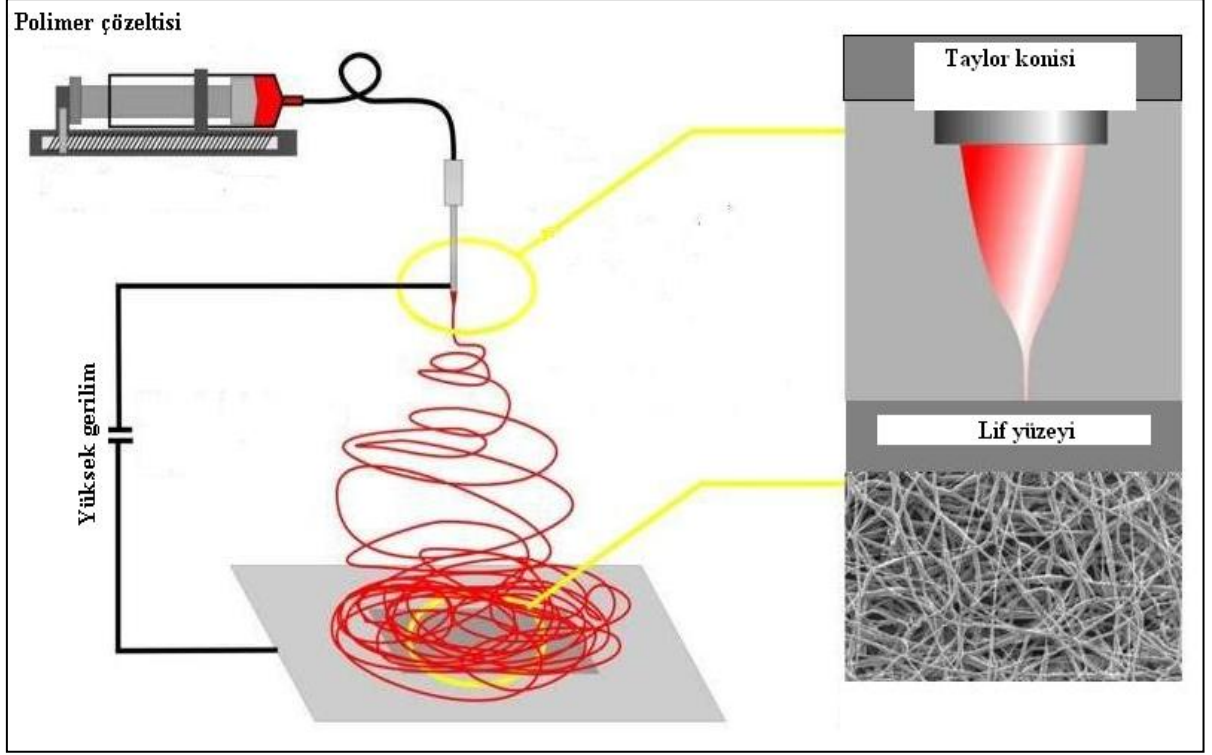
Nanolif kavramı, özellikle son yıllarda başta A.B.D, Güney Kore ve Çin olmak üzere yoğun olarak çalışılan, çapı nano boyuttaki lifleri ifade eder. Son 10 yıl boyunca mikro lif endüstrisi ipek, yün, pamuk gibi doğal lif özelliğine sahip ürünler geliştirilmiş ve endüstriyel olarak üretilmiştir. Kompozit çekim yöntemi ile ultra-ince lif eldesi (mikron mertebesinde) mümkün olmuştur ancak yine de nanolif teknolojisi mikro lif üretiminden çok farklıdır [27]. Nanolifler, fibrilasyon, eriyik üfleme, çekme, faz ayrımı, bikomponent, kalıp sentezi ve elektroğirme (elektrospinning) gibi çok farklı yöntemlerle üretilebilmektedirler. Bu yöntemler arasında, proses parametrelerinin kontrol kolaylığı ve pratik olması sebebi ile elektroğirme yöntemi ön plana çıkmaktadır.

Nanolif üretim yöntemleri arasında elektrostatik yöntemle elde edilen lifler istenilen tüm özellikleri sağlayabilmektedirler, lif inceliği kontrol altında tutulabilmektedir. Bu yöntemde, polimer çözeltisi veya lif eriyiğinden lif eldesi için elektrostatik kuvvet kullanılmaktadır [27]. Elektroğirme adı verilen bu yöntem son 20 yıldır üzerine yoğunlukla çalışılan bir konu olmasına rağmen yöntemin tarihi çok eskidir. 1934 yılında Formhals tarafından, elektrostatik kuvvetler kullanılmak suretiyle polimerlerden filament lif üretilmesi işleminin patenti alınmış ve kullanılan bu yöntem “elektrospinning” olarak tanımlanmıştır. Son dönemlerde, bu yöntem ile elde edilen polimer liflerin çaplarının mikrometre altında uzunluklarda olmaları ve bu ölçülerin filtreleme, kompozitleri güçlendirme ve biyomedikal cihazlar gibi önemli ölçüde geniş uygulama alanları için elverişli olmalarından dolayı bu yönteme olan ilgi hızla artmaktadır [27].

Elektroğirme, uzun zincirli polimerlerin eriyik ya da çözelti olarak akışkan hale getirilip, elektrik alan uygulanmasıdır. Uygulanan voltaj ile viskoelastik akışkan karşıdaki topraklanmış yüzeye incelererek geçmektedir. Şırınga ucunda iken hemen hemen şırında ucuyla aynı çapa sahip olan jet üzerinde yüksek derecede incelme olmakta ve karşıya nanometrik çapta lifler olarak düzensiz bir şekilde toplanmaktadır [27]. Şekil 20’de elektroğirme düzeneği görülmektedir.

Elde edilen lif çapına birçok ortam (sıcaklık, basınç) parametresi ve proses (polimer molekül ağırlığı, çözelti çeşidi, çözelti derişimi, uygulanan voltaj, toplayıcı plaka mesafesi) parametresi etki etmektedir. Bu parametrelerin kontrolü ile istenilen çapa sahip lifler elde edilmektedir.

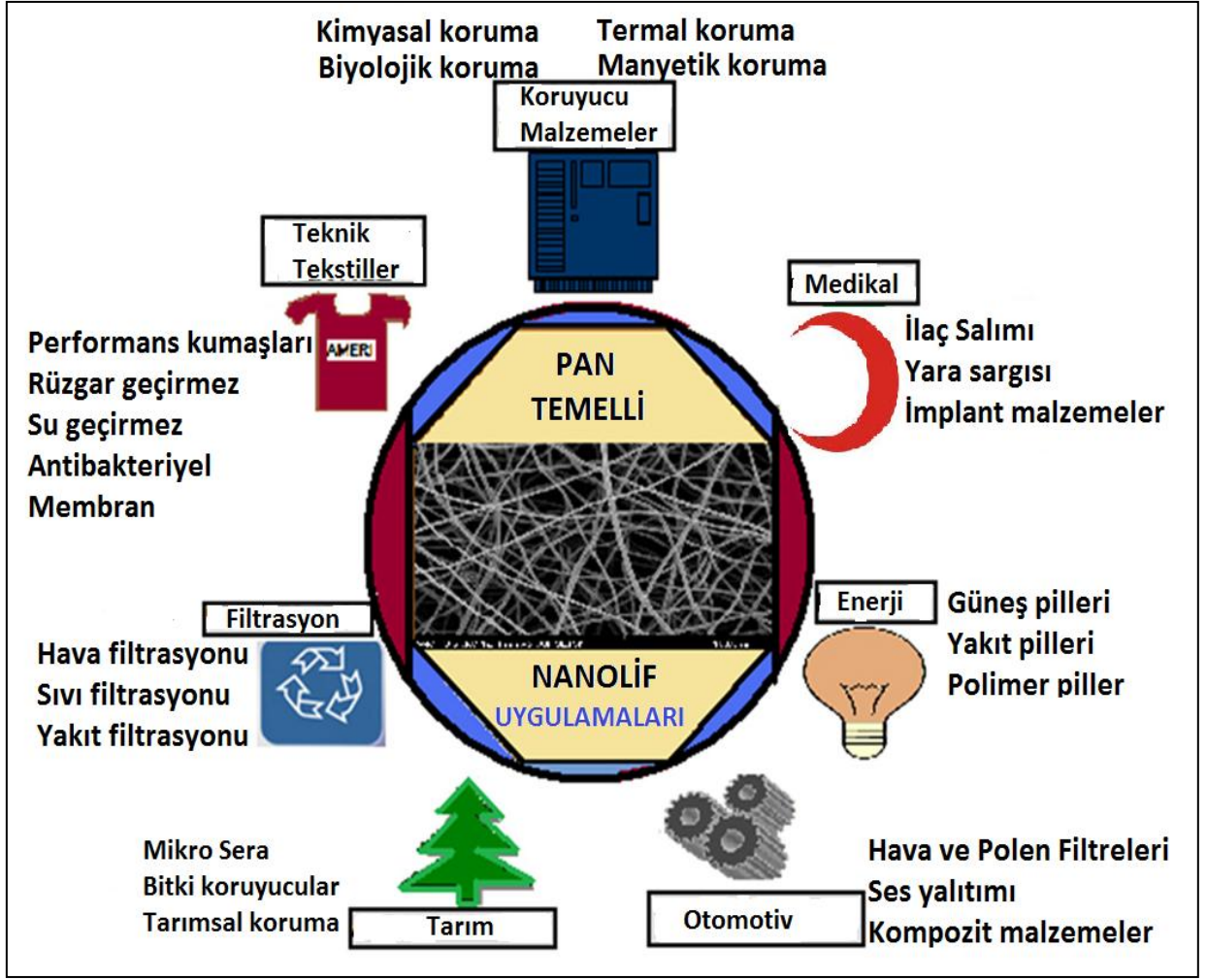
Üretilen bu liflerin çalışma ortamında maruziyet olasılığı dikkate alınarak riskleri değerlendirilmelidir. Nano boyuttaki malzemelerin çalışan sağlığı üzerine riskleri değerlendirilirken bu malzemelerin boyutları önemli veri kaynağıdır.



Şekil 20. Elektroğirme düzeneği [27]

Elektroğirme yöntemiyle birçok farklı polimer kullanılarak, üretilecek ürünün kullanım amacına göre nano boyutta lifler üretilmektedir. Bu çalışmada, üstün teknik özellikleri ve geniş uygulama alanı olan poliakrilonitril (PAN) polimeri incelenmiştir.

PAN, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle lif üretim sektöründe tercih edilen bir polimerdir. 1934 yılında elektroğirme yönteminin geliştirilmesiyle bu polimer nano boyutta işlenmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. PAN nanolifler son yıllarda birçok farklı sektörde kullanılmaktadır. PAN polimerinin kullanım alanları şekil 21’de verilmiştir.



Şekil 21. Farklı alanlarda PAN temelli nanoliflerin uygulamaları [28]

PAN temelli lifler, filtrasyon, tekstil, yalıtım, medikal, enerji ve depolama cihazları ve benzeri birçok sektörün de dahil olduğu geniş uygulama alanına sahip yeni bir malzeme çeşididir. Üstün özellikleri, bu liflere birçok farklı disiplinde uygulama alanı oluşturmaktadır. PAN nanolif üretim teknolojisindeki hızlı gelişmeler, bu lifleri küçük boyuttaki üretimleri oluşturan laboratuvar araştırmalarından yüksek kapasiteli sanayi uygulamalarına geçişi sağlamıştır. Gelecekte yeni birçok farklı disiplinde, PAN temelli nanoliflerinin farklı uygulamalarına şahit olacağımız öngörülmektedir [28].

Nanoteknolojinin gelişimiyle beraber yeni birçok üretim yöntemi ve malzeme çeşidi ortaya çıkmaktadır. Laboratuvar ortamında küçük çaptaki araştırmalar zamanla büyük ölçekte sanayi üretimlerine dönüşmektedir. Hızla gelişen bu uygulamalar nanomalzemelerle etkileşim

içerisinde olan çalışan sayısını da artırmaktadır. Üretim aşamasından son tüketiciye ulaşana kadar çalışanlar nanomalzemelere maruz kalabilmektedir. Bu nedenle, nanomalzemelerin üretim aşamalarından itibaren alınacak mühendislik önlemleri ve uygulanacak koruyucu tedbirler çalışanların nanomalzemelere maruziyetini minimum seviyeye indirecektir. Dolayısıyla, 21. Yüzyılın teknolojisi olarak görülen nanoteknolojinin güvenli gelişimi sağlanacak ve gelecekte karşımıza çıkabilecek nanomalzeme kaynaklı meslek hastalıkları önlenilebilecektir.

GEREÇ VE YÖNTEMLER

PAN POLİMER NANOLİF ÜRETİMİNDE SİSTEM İYİLEŞTİRME YÖNTEMİYLE MARUZİYET KONTROLÜ

Bu tez araştırması kapsamında, kullanım alanı ve miktarı hızla artan PAN polimer nanoliflerinin üretim aşamasında lif çaplarının kontrolü ile çalışanların nano boyuttaki liflere maruziyetini önlemeye yönelik proses iyileştirme çalışması gerçekleştirilmiştir.

Ankara Üniversitesi, kimya mühendisliği, nanoteknoloji laboratuvarında üretilen polimer nanoliflerin, İSGÜM bünyesinde bulunan SEM mikroskobu ile boyut karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Çalışanlar ve araştırmacılar, polimer nanolif üretimi ve kullanımı sırasında nano boyuttaki bu malzemelere maruz kalabilmektedir. Nanomalzeme maruziyetinde “boyut” faktörünün en önemli parametrelerden birisi olduğundan bahsetmiştik. Bu çalışmada temel amaç laboratuvar ortamında üretilen ve maruziyetin olası olduğu polimer nanoliflerin boyut dağılımını belirlemektir. Ve polimer nanoliflerin lif çapını etkileyen proses parametrelerinin incelenmesidir. Bu sayede üretilen nanoliflerin istenilen boyut aralığında kalması sağlanacak ve çalışanların daha küçük boyuttaki PAN nanolifler’e maruziyeti önlenmiş olacaktır.

Polimer Nanoliflerin Örneklenmesi ve Numune Hazırlanması

PAN polimeri Dimetilformamid çözücüsünde (DMF) çözünerek kütlece %8 lik polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti şırıngaya çekilerek elektroegirme düzeneğine monte edilmiştir. Farklı proses parametrelerinde gerçekleştirilen eğirme işlemleri sonucunda oluşan polimer nanolifler, düzenek üzerinde yer alan toplayıcı plaka üzerinde toplanmıştır. Elektro eğirme sisteminde üretilen liflerin çaplarını etkileyen temel parametreler; uygulanan voltaj, toplayıcı mesafe uzaklığı ve şırıngadan polimer çözeltisinin sisteme beslenme hızıdır. Bu proses koşulları değiştirilerek 20 farklı deney gerçekleştirilmiştir. Her deney sonrasında toplayıcı plaka üzerinden neşter yardımıyla lif numuneleri alınmış ve SEM mikroskobu numune görüntüleme başlıklarına (Stab) monte edilmiştir. SEM mikroskobu görüntüleri, numune üzerine gönderilen ve oradan yansıyan

elektronlar sayesinde elde edildiğinden; incelenen numune iletken olmalıdır. PAN polimeri iletken olmadığından, görüntüleme işleminden önce numune yüzeyini iletken hale getirmek için numunelere altın kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.



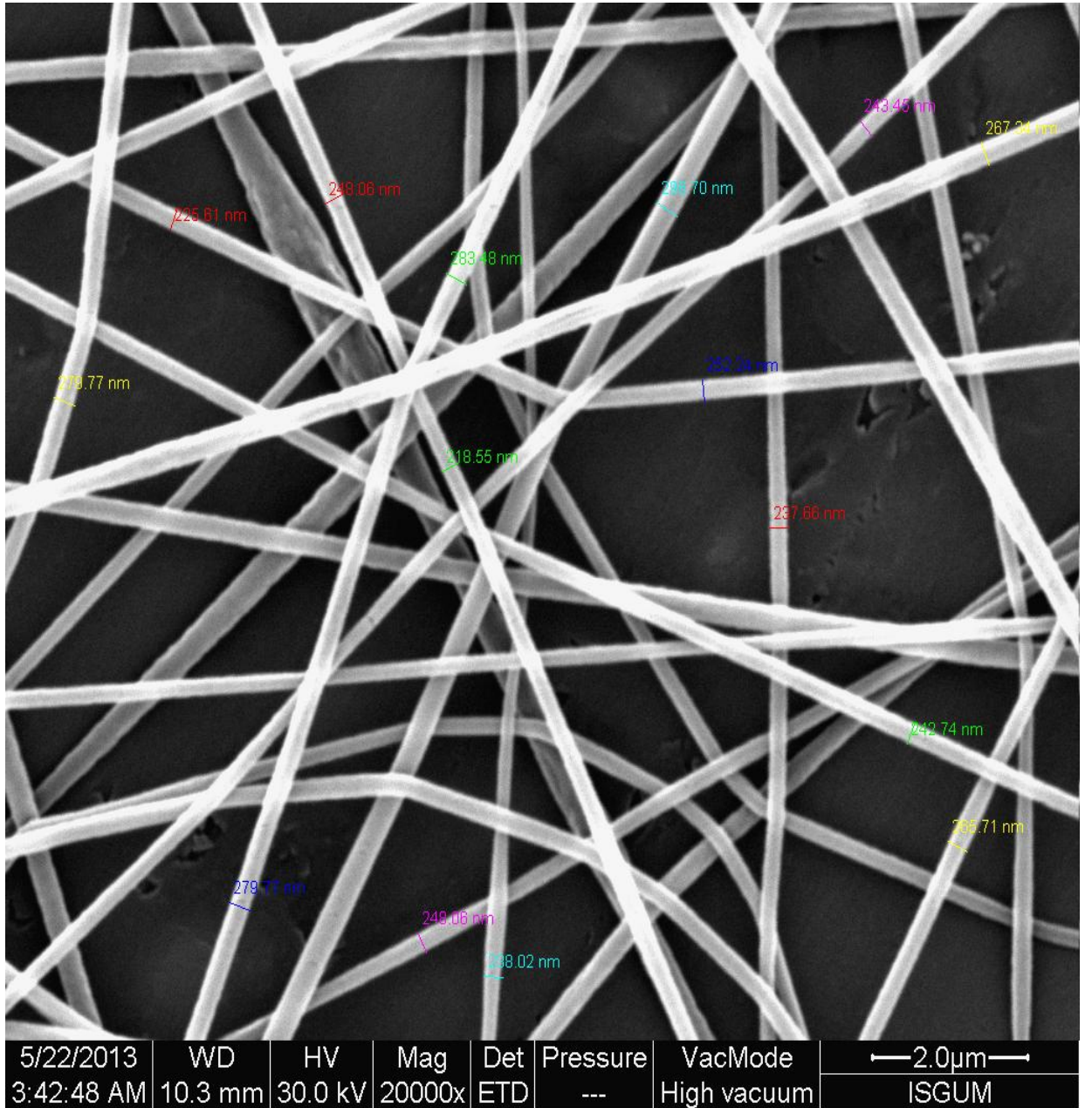
Şekil 22. Yüzey kaplama cihazı



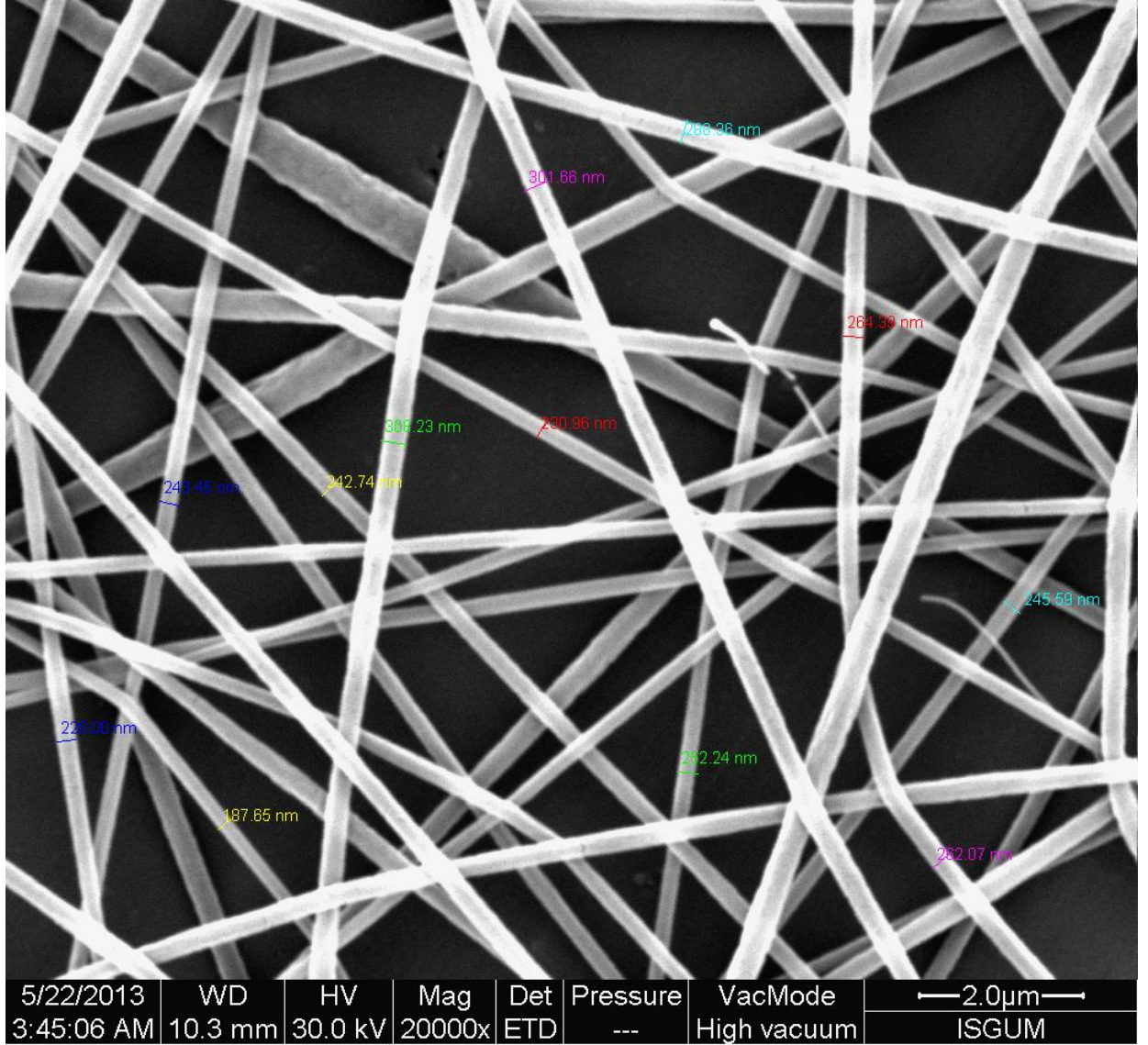
Şekil 23. Yüzey altın kaplanmış PAN numuneleri

Polimer Nanoliflerin Boyut Karakterizasyonu ve Lif Çapı Optimizasyonu

Altın kaplanarak iletkenleştirilen numuneler İSGÜM bünyesinde bulunan SEM (FEI QUANTA 400) mikroskobuyla görüntülenmiştir. Her bir numuneden 20.000 büyütmede üç farklı görüntü alınmıştır. Görüntü analiz yazılımıyla görüntüler üzerinde 30 farklı lif çapı ölçülerek her bir numune için ortalama lif çapı hesaplanmıştır. Şekil 24'te PAN numunelerinin SEM mikroskobunda çekilmiş görüntüleri görülmektedir.



Şekil 24. PAN liflerinin SEM görüntülerine iki örnek



Şekil 24 Devamı. PAN liflerinin SEM görüntülerine iki örnek

Analiz sonuçları ve hesaplanan ortalama lif çapları Ekler bölümünde verilmiştir. Temel hedef proses parametrelerinin lif çapına olan etkisini incelemektir. Her bir numune için belirlenen lif çapları yüzey yanıt yöntemiyle (RSM) analiz edilmiş olup, proses parametrelerinin (uygulanan voltaj, toplayıcı mesafesi, çözelti besleme hızı) lif çapına olan etkisini veren bir matematiksel model önerilmiştir. Design Expert-6 yazılımıyla yapılan tasarımda lif çaplarının yanıt değişkenleri oluşturulmuştur. Elde edilen yanıt ile birlikte kullanılan kodlanmış ve gerçek değerler tablo 5'te verilmiştir. Deney programının uygulamaya sokulup çözülmesinde 2. derece (quadratic) model uygulanmıştır. RSM modelinin kullanılan sistem için uygun olduğu kabul edilir. En büyük ve en küçük yanıt

değerleri (lif çapı) arasındaki oran 1.34'tür. Modelde bu oran 10'dan küçük olduğundan yanıt değerleri üzerinde bir matematiksel bir dönüşüm yapılması gerekmemektedir.

Tablo 5. Deney Proses parametreleri ve elde edilen yanıt değerleri

Deney Numarası	Faktör-1 A: Voltaj (kV)	Faktör-2 B: Toplayıcı mesafesi (cm)	Faktör-3 C: Besleme hızı (ml/saat)	Yanıt Lif Çapı (nm)
1	12	15	1	245,6035
2	10	10	1,2	301,336
3	12	15	1	280,9187
4	8,64	15	1	277,8882
5	10	20	1,2	280,784
6	12	15	1	259,2971
7	12	15	0,66	241,697
8	14	20	1,2	277,2331
9	12	15	1,34	270,5054
10	12	15	1	271,4243
11	12	6,59	1	282,803
12	10	10	0,8	296,9097
13	10	20	0,8	273,3863
14	14	20	0,8	232,029
15	12	15	1	248,7631
16	12	23,41	1	260,3294
17	12	15	1	254,2546
18	15,36	15	1	224,982
19	14	10	0,8	232,841
20	14	10	1,2	256,5986

Yanıt yüzey yönteminin doğruluğunun test edilmesi için modelin varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiştir. Yanıt değeri için elde edilmiş modelin varyans analiz sonuçlarından önemli olanlar çizelge... ile verilmiştir. Modelde F testi değeri $F = 6.11$ olduğu saptanmıştır, bu değer kullanılan modelin önemli olduğunu belirtmektedir. $Prob > F$ değerinin 0.05'ten küçük olması ilgili model parametrelerinin yanıt değeri üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre voltaj ve besleme hızının lif çapına etkileyen önemli parametreler olduğu saptanmıştır.

Çizelg 6. Lif çapının belirlenmesinde kullanılan modelin ANOVA testi sonuçları

	F	Prob>F
Model	6,11	0.0046
A	32,16	0.0002
B	2,10	0.1777
C	9,12	0.0129
A2	0,13	0.7259
B2	3,89	0.0768
C2	0,03	0.8606
AB	3,81	0.0796
AC	3,04	0.1117
BC	0,55	0.4731
Standart Sapma		11.58
R ²		0.8462
Adj R ²		0.7077

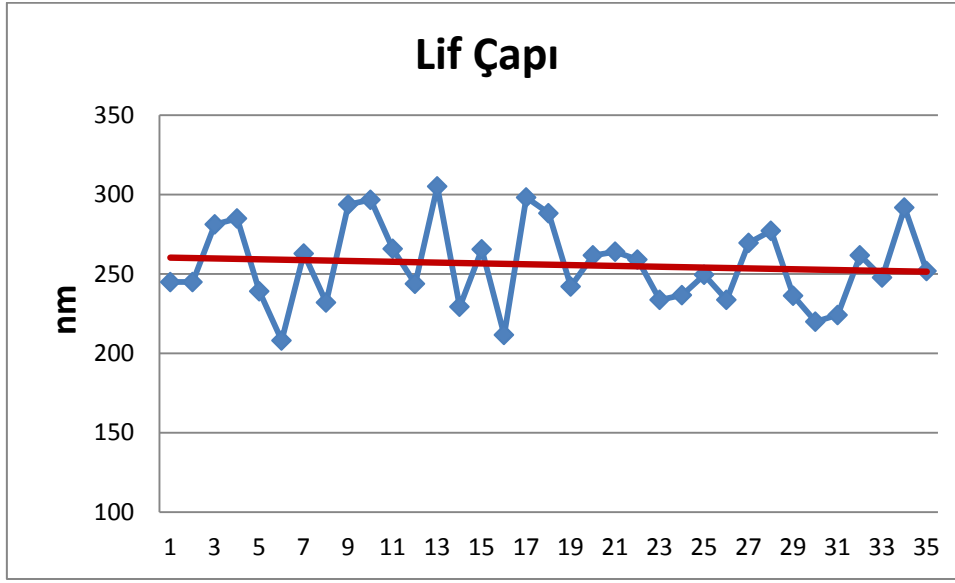
Bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin model tarafından ne şekilde ifade edildiği regresyon katsayısı olan R² değeri ile anlaşılmaktadır. Modelde R² değerinin 0.8462, R²_{adj} (ayarlanmış regresyon katsayısı) değerinin ise 0.7077 olduğu görülmüştür. Modelde doğru kesinlik (adequate precision) değeri yanıtın hataya oranını ölçmektedir ve bu değer 4'ten büyük olması istenmektedir. Modeldeki doğru kesinlik değeri 8.488'dir.

Sonuç olarak lif çapının belirlenmesinde önerilen denklem eşitlik 1 ile kodlanmış değişkenler cinsinden verilmiştir.

$$\text{Lif Çapı} = +259.75 - 17.77*A - 4.54*B + 9.46*C - 1.10*A^2 + 6.02*B^2 + 0.55*C^2 + 7.9*A*B + 7.14*A*C + 3.05*B*C \dots \dots \dots (1)$$

Denklem katsayılarına bakıldığında voltaj (A) ve toplayıcı mesafesinin (B) lif çapını azaltma yönünde, besleme hızının (C) ise lif çapını artırma yönünde etkisi olduğu görülmektedir.

Design Expert yazılımı ile hedef olarak belirlenen 250 nm lif çapını elde etmek amacı ile en uygun parametreler belirlenmiştir. Bağımsız değişkenler voltaj, toplayıcı mesafesi ve besleme hızı için sırasıyla 13 kV, 18 cm ve 1 ml/saat değerleri kullanılmıştır. Deney tasarımıyla belirlenmiş olan yanıt değeri 250 nm dir. Deneysel yanıt değeri ise 256 nm olarak bulunmuştur. Lif çaplarının büyüklükleri 209-305 nm aralığındadır ve standart sapmaları 25.8 nm'dir. Lif çaplarının boyut dağılımı Grafik 1'de görülmektedir.



Grafik 1. PAN nanolif çapları boyut dağılımı

BULGULAR VE TARTIŞMA

Gelişen her yeni teknolojide,beraberinde yeni belirsizlikler ve riskler getirmektedir. Bu risklere ise öncelikli olarak çalışanlar maruz kalmaktadır. 21. Yüzyılın teknoloji olarak adlandırılan nanoteknoloji de beraberinde yeni bir çok risk getirmektedir. Hemen her sektörde uygulama alanı olan nanoteknoloji ülkemizde de hızla gelişmektedir. Teknolojik ve ticari getirileri yüksek olan bu teknolojinin riskleri henüz tam olarak anlaşılamamış durumdadır. Gelişen bu teknolojinin olası riskleri erken fark edilip, teknolojik gelişimiyle paralel olarak bu riskler kontrol edilebilirse bu teknolojinin güvenli gelişimi sağlanabilecektir. İnsan ve çevreye zararlı bir teknolojinin gelişimi mümkün değildir. Dolayısıyla, bu teknolojinin ürünü nanomalzeme üretimi yapan veya kullanan işyerlerindeki çalışanlar birincil risk grubundadır.

Son on yılda dünya genelinde nanomalzeme kaynaklı riskler araştırmacılar arasında popülerliği hızla artan bir konudur. Nanomalzemelerin olası zararlarının ve maruziyet sınır değerlerinin belirlenmesinde toksikolojik çalışmalar önemli bir yer teşkil etmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi çeşitli uluslararası kuruluşlar/enstitüler sık kullanılan nanomalzemeler için maruziyet referans sınır değerleri önermiştir. Toksikolojik verilerin yetersiz kaldığı ve maruziyet sınır değerlerinin tam olarak belirlenemediği durumlarda ise önleyici yaklaşımı benimsemek ve nanomalzemelerin kullanıldığı prosesleri yüksek riskli olarak değerlendirip kontrol önlemleri o doğrultuda alındığında çalışanların nanomalzeme kaynaklı risklere maruziyeti kontrol edilebilir.

Nanomalzemelerin çalışanlar açısından oluşturduğu riskleri değerlendirebilmek için çalışma ortamı maruziyet değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel İSG maruziyet değerlendirmesi yöntemlerinde olduğu gibi nanomalzemeler için de bu ihtiyaç ölçüm ve analizle karşılanmaktadır. Dünya genelinde farklı çalışmaların yapıldığı bu alanda da henüz standartlaşmış bir ölçüm analiz metodolojisi yoktur. Nanomalzemelerin boyutlarının çok küçük olması bu malzemelerin işyeri ortamında belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Önceki bölümlerde anlatıldığı üzere, geleneksel İSG ölçüm ve analiz yöntemlerinden farklı olarak bu malzemelerin ölçüm ve analizi için birkaç farklı metot ve cihazın kombinasyonu gerekmektedir. Çalışma ortamında bulunan nanomalzemenin çeşidine göre seçilecek uygun ekipman ve metotla nanomalzemelerin işyeri ortamındaki maruziyet değerleri belirlenebilmektedir.

Hazırlanan bu tez kapsamında nanomalzemelerin çalışanlar açısından oluşturduğu olası riskler tartışılmış ve bu risklerin değerlendirilebilmesi amacıyla çalışanların nanomalzeme maruziyetini belirlemeye yönelik kullanılan metot ve cihazlar açıklanmıştır.

Ayrıca, bu çalışmada, Tekstil ve Medikal sektöründe sıklıkla kullanılan Poliakrilonitril (PAN) polimer nanolifleri elektroğirme yöntemiyle nano boyutta lif yapıda üretilmiştir. PAN nanolifler üretilirken, daha önce bahsettiğimiz üzere çeşitli ortam (sıcaklık, basınç) ve proses (polimer molekül ağırlığı, çözelti çeşidi, çözelti derişimi, uygulanan voltaj, toplayıcı plaka mesafesi) parametresi lif çapına etki etmektedir. Üretilen bu lifler SEM mikroskopunda görüntülenmiş ve çapları ölçülmüştür. Ölçülen lif çapları yanıt yüzey yöntemiyle (RSM) matematiksel olarak modellenmiş ve proses parametrelerinin lif çapına olan etkisini veren bir denklem önerilmiştir. Elde edilen bu denklem ticari üretim kaygıları dikkate alınarak, üretilen polimer nanoliflerin boyutlarını kontrol edebilmeyi amaçlamaktadır. Bu sayede çok küçük boyutta polimer liflerin çalışma ortamına salınmasını engellemek hedeflenmektedir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde lif çapını etkileyen en önemli parametrelerin voltaj ve besleme hızı olduğu görülmüştür. 250 nm çapa sahip lifler üretmek için uygun proses parametrelerinin 13kV voltaj, 18 cm toplayıcı mesafesi ve 1 ml/sa besleme hızı olduğu program yardımıyla belirlenmiştir.

Yördem ve ark., Yapmış oldukları benzer bir çalışmada proses değişkeni olarak polimer çözelti derişimini de incelemişlerdir. Çözelti derişiminin lif çapını etkileyen önemli parametrelerden birisi olduğunu ortaya koymuşlardır. Çalışmada üretilen liflerin çapları

0.083-1.771 μm aralığında değişmektedir. Teknolojik uygulamanın amacına göre hedeflenen çap büyüklüğünde liflerin RSM yöntemi kullanılarak üretilmesinin matematiksel model yardımıyla mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır. Matematiksel modelin R^2 değeri 0.97 olarak bulunmuştur. Bu sonucu sağlayan önemli faktörlerden birisinin, denklem içerisinde çözelti derişiminin de değişken olarak kullanılmasıdır.

Gerçekleştirilen farklı çalışmalarda (Yu ve ark., İsmail ve ark., Lai ve ark.) elektroğirme yöntemiyle üretilen PAN nanoliflerin mekanik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Üretilen PAN nanoliflerine elektroğirme yönteminin ve üretim ortam koşullarının etkileri incelenmiştir.

Genel olarak literatüre bakıldığında karşılaşılan yayınlar, PAN üretiminde liflerin teknik üstünlükleri ön plana çıkarmaktadır. Bu tez çalışmasında PAN nanolif üretiminde teknik üstünlüklerin yanında azalan lif çapının çalışan sağlığı olumsuz etkileyebileceği ve lif üretiminde boyut kontrolünün İSG açısından da önem arz ettiği vurgulanmaktadır.

Bu çalışma, çalışan maruziyetini önlemeye yönelik İSG yönetim sisteminde yer alan “proses iyileştirme” basamağına faydalı bir örnektir. Küçülen lif çapları çalışan sağlığına olumsuz etki yapabilmektedir. Proses iyileştirme ile çalışma ortamına salınabilecek nanoliflerin boyutlarını kontrol etmek çalışan sağlığı açısından önemli bir yaklaşımdır. Fakat burada PAN nanoliflerin asıl üretim amacı olan ticari kaygılar göz ardı edilmemelidir. Maksimum ürün verimi sağlanırken çalışanların da nano boyuttaki bu polimer liflere maruziyeti minimum seviyeye indirilmelidir.

SONUÇLAR

- Hızla gelişen nanoteknoloji uygulamaları ve bu uygulamaların ürünü nanomalzemeler güvenli kullanılmalıdır. Ancak bu sayede nanoteknolojiden sürdürülebilir ve güvenli bir şekilde faydalanabiliriz.
- Güvenli nanoteknoloji çalışmaları sonucunda elde edilen veriler çalışılan nanomalzemenin güvenli üretimi ve kullanımı için referans olacaktır. Bu sayede nanomalzemenin insan ve çevre için olası zararlı etkileri en düşük seviyeye indirilecektir ve malzemenin güvenli kullanımı sağlanacaktır.
- Nanomalzemelerin zararlı etkileri belirlenerek çalışanların ilk basamakta yer aldığı kullanım döngüleri boyunca güvenlik önlemleri alınmalıdır.
- Nanomalzemeler için kişisel maruziyet sınır değerleri oluşturulmalıdır. Bu sayede nanomalzemelerin üretim aşamasında, çalışanların sınır değer üzerinde maruziyet yaşamaması için önlemler alınabilir.
- Türkiye’de, nanomalzeme üreten veya kendi üretiminde kullanan firmalarda çalışanların maruz kaldığı riskleri değerlendirebilmek amacıyla İSGÜM bünyesinde nanoteknoloji ölçüm, test ve analiz laboratuvarı kurulmalıdır.
- Nanomalzemelere yönelik özel sağlık ve güvenlik önlemleri içeren yasal mevzuat hazırlanmalıdır.
- Dünyada büyük önem arz eden ve hızla gelişen güvenli nanoteknoloji konusu ülkemizde de gündeme getirilmeli ve işyerlerinin bu konuda bilinçlendirilmesi sağlanmalıdır.

- Güvenli nanoteknoloji; toksikoloji, mühendislik ve iş hijyenini kapsayan disiplinler arası bir konudur. Üniversiteler, enstitüler ve diğer paydaşlarla kurulacak ulusal ve uluslararası işbirlikleri bu konunun ülkemizde anlaşılması ve bu konuda bilimsel araştırmaların teşvik edilmesi adına önemlidir.
- Ülkemizde İSG alanında henüz yeni olan ve İSG açısından önemi henüz tam olarak anlaşılamayan nanoteknoloji kaynaklı risklerin araştırılması ve değerlendirilmesi gelecekte karşımıza çıkabilecek olası daha büyük İSG sorunlarının önlenmesi adına önemlidir. Asbest örneğinde olduğu gibi.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim, “Protecting The Nanotechnology Workforce, NIOSH Nanotechnology Research and Guidance Strategic Plan”, National Institute of Occupational Health and Safety (NIOSH), 2013-Aralık
- [2] Anonim, “Ulusal Bilim ve Teknoloji Politikaları, 2003-2023 StratejiBelgesi”, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), 2004-Kasım
- [3] Milunovich, S., Roy, J.M.A., "The Next Small Thing: An Introduction To Nanotechnology", Merrill Lynch & Co., 2001, 6
- [4] Anonim, “Types and uses of nanomaterials, including safety aspects” , COM(2012) 572 final, Avrupa komisyonu, Brüksel, 2012
- [5] Anonim, Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties, The Royal Society, Londra, 2004
- [6] Myojo, T., Ogami, A., Oyabu, T., Morimoto, Y., Hirohashi, M., Murakami, M., Nishi, K., Kadoya, C., Tanaka, I., 2010 “Risk assessment of airborne fine particles and nanoparticles”, Advanced Powder Technology, 21, 507–512
- [7] Mullera, J., Huauxa, F.O., Moreaub, N., Missona, P., Heiliera, J-F, O., Delosc, M., Arrasa, M., Fonsecab, A., Nagy, J.B., Lison, D., 2005, “Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes”, Toxicology and Applied Pharmacology, 207, 221– 231
- [8] Sanchez, V.C., Jachak, A., Hurt, R.H., Kane A.B., 2011 “Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials: An Interdisciplinary Review”, Chemical Research in Toxicology
- [9] Zhu, M-T., Wang, B., Wang, Y., Yuan, L., Wang, H-J., Wang, M., Ouyang, H., Chai, Z-F., Feng, W-Y., Zhao, Y-L., 2011 “Endothelial dysfunction and inflammation induced by iron oxide nanoparticle exposure: Risk factors for early atherosclerosis”, Toxicology Letters, 203, 162–171
- [10] Zalk, D.M., Paik, S.Y., Swuste, P., 2010, “Evaluating the Control Banding Nanotool: a qualitative risk assessment method for controlling nanoparticle exposures”, J Nanopart Res, 11, 1685–1704
- [11] Anonim, Nano Risk Framework, Environmental Defense—DuPont Nano Partnership, 2007, Haziran
- [12] Anonim, “Review of literature on toxicological and health-effects relating to six nanomaterials”, Australian Centre for Human Health Risk Assessment, Australia, 2009

- [13] Anonim, “Nanotechnologies part-3: Guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials”, British Standards Institution (BSI), 2010, Kasım, PD 6699-3
- [14] Anonim, Approaches to Safe Nanotechnology, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2009, Mart
- [15] Anonim, Impact of Engineered Nanomaterials on Health: Considerations for Benefit-Risk Assessment, European Commission, Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection (IHCP), 2011, Haziran
- [16] Broouwer, D., Berges, M., Abbas, M., Fransman, W., Bello, D., Hodson, L., Gabriel, S., Tieleman, E., 2011, “Harmonization of Measurement Strategies for Exposure to Manufactured Nano-Objects; Report Of Workshop”, Annals of Occupational Hygiene, 10.1093, 1-9
- [17] Asbach, C., Kaminski, H., Barany, D.V., Kuhlbusch, T.A.J, Monz, C., Dziurawicz, N., Perlzer, J., Vossen, K., Kiesling, H.J., Schierl, R., Dahmann, D., 2012, “Comparability of portable Nanoparticle Exposure Monitors”, Annals of Occupational Hygiene, 56,5, 606-621
- [18] Schulte, P.A., Geraci, C.L., Murashov, V., Kuempel, E.D., Zumwalde, R.D., Castranova, V., Hoover, M.D., Hodson, L., Martinez, K.F., 2013, “Occupational Safety and Health Criteria for Responsible Development of Nanotechnology”, J Nanopart Res, 16, 2153
- [19] Anonim, , NATIONAL ACTIVITIES ON LIFE CYCLE ASSESSMENT OF NANOMATERIALS, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 2011
- [20] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Aerosol>, erişim tarihi: 25.02.2014
- [21] Babaarslan, E., Karabulut, M., Algan, S., Karadoğan, E.T., Ertekin, İ., “Nanoteknoloji Çalışma Grubu Almanya İş Sağlığı Ve Güvenliği Enstitüsü (İFA) Çalışma Ziyareti Raporu”, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı/ İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitü Müdürlüğü, 2013, Aralık
- [22] <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>, erişim tarihi: 27.02.2014
- [23] Rao, J.P., Geckeler, K.E., 2011, “Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters”, Progress in Polymer Science, 36, 887-913
- [24] Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B., 2011, “Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings”, Environment International, 37, 1131–1142
- [25] Lithner, D., Larsson, A., Dave, G., 2011, “Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition”, Science of the Total Environment, 409, 3309–3324

- [26] Musyanovych, A., Dausend, J., Dass, M., Walther, P., Mailander, V., Landfester, K., 2011, "Criteria impacting the cellular uptake of nanoparticles: A study emphasizing polymer type and surfactant effects", *Acta Biomaterialia*, 7, 4160-4168
- [27] Olgunsoy, S., IŞIK K. Z., Erol M. E., 2009. Bitki ve meyve kaplama amaçlı nanolif ağ (nanoweb) oluşturma sisteminin tasarlanması, uygulaması ve etkilerinin incelenmesi. Lisans bitirme projesi. İstanbul teknik Üniversitesi, Tekstil teknolojileri ve tasarımı fakültesi, İstanbul.
- [28] Nataraj, S.K., Yang, K.S., Aminabhavi, T.M., 2012, "Polyacrylonitrile based Nanofibers-A State of the art review", *Progress in Polymer Science*, 37, 487-513
- [29] Alexandra, K., Mike, P., Daniela, H., Jürgen, S., 2009, "Current in-vitro methods in nanoparticle risk assessment: Limitations and challenges", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 72, 370-377
- [30] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006a. Lotus Etkili Yüzeyler. *Tekstil Ve Konfeksiyon Dergisi*, 16(1):287-290, 2006b. Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil Ve Konfeksiyon*, 16(3):159-163.
- [31] Yördem, O.S., Papila, M., Menceloğlu, Y.Z., 2008, "Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology", *Materials and Design*, 29, 34-44
- [32] Yu, D.G., Williams, G.T., Gao, L.D., Bligh, S.W.A., Yang, J.H., Wang, X., 2012, "Coaxial electrospinning with sodium dodecylbenzene sulfonate solution for high quality polyacrylonitrile nanofibers", *Colloids and Surfaces*, 396, 161– 168
- [33] Ismai, A.F., Rahman, M.A., Mustafa, A., Matsuura, T., 2008, "The effect of processing conditions on a polyacrylonitrile fiber produced using a solvent-free free coagulation process", *Materials Science and Engineering*, 485, 251–257
- [34] Lai, C., Zhong, G., Yue, Z., Chen, G., Zhang, L., Vakili, A., Wang, Y., Zhu, L., Liu, J., Fong, H., 2011, "Investigation of post-spinning stretching process on morphological, structural, and mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer nanofibers", *Polymer*, 52, 519-528

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. İnsan solunum sisteminde parçacık boyutuna göre birikim noktaları	6
Şekil 2. Fare akciğerinin karbon nanotüp (CNT) etkilenmesi sonucu görünümü, A. Etkilenmemiş akciğer, B. 5 g CNT, C. 10g CNT [7].	7
Şekil 3. İnsan makrofaj hücreleri, A)etkilenmemiş hücre B)karbon siyahı, C)CNT D)Grafen E)Fulleren F)MWCNT [8].	8
Şekil 4. TiO ₂ nanoparçacıklarının derideki ilerlemesi [9].	9
Şekil 5. Tehlike, risk ve maruziyetin değerlendirilmesi [13]	15
Şekil 6. Maruziyetin değerlendirilmesi [14]	16
Şekil 7. Nanomalzemelerin şekilleri [15]	18
Şekil 8. CPC cihazının şeması	23
Şekil 9. CPC Cihazı	23
Şekil 10. OPC Cihazı	24
Şekil 11. miniDisc	24
Şekil 12. SMPS Cihazı	26
Şekil 13. TiO ₂ nanoparçacıkları için SMPS sonuçları [20]	26
Şekil 14. Cascade Impactor	27
Şekil 15. Nanometer Aerosol Sampler	28
Şekil 16. Aerosol Generator	28
Şekil 17. SEM mikroskobu çalışmaprensibi [22]	30
Şekil 18. İSGÜM bünyesinde bulunan SEM	30
Şekil 19. polimer nanoliflerden üretilmiş bir eşofman	33

Şekil 20. Elektroğırme düzeneği [27].....	35
Şekil 21. Farklı alanlarda PAN temelli nanoliflerin uygulamaları [28].....	36
Şekil 22. Yüzey kaplama cihazı.....	37
Şekil 23. Yüzey altın kaplanmış PAN numuneleri.....	37
Şekil 24. PAN liflerinin SEM görüntülerine iki örnek.....	38

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Şiddet ve olasılık değerleri için belirlenen katsayılar [10]	10
Tablo 2. Şiddet parametreleri için belirlenen katsayılar [10]	11
Tablo 3. Risk matrisi [10]	11
Tablo 4. Risk seviyeleri [10]	11
Tablo 5. Deney Proses parametreleri ve elde edilen yanıt değerleri	40
Çizelg 6. Lif çapının belirlenmesinde kullanılan modelin ANOVA testi sonuçları	41

GRAFİKLER LİSTESİ

Grafik 1. PAN nanolif çapları boyut dağılımı	44
---	-----------

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı-Soyadı: Erdem BABAARSLAN

Uyruğu: Türkiye

Doğum Tarihi: 15/03/1987

Medeni Hal: Evli

İletişim Bilgileri

Adres: Şehit Cengiz Karaca Mah. 1046 sokak 11/12 Öveçler/Çankaya/Ankara

İş Tel: 0312 257 16 90/1306

Cep Tel: +90506 983 89 98

e-mail: ebabaarslan@csgb.gov.tr

Eğitim

2014 (Mayıs)

Yüksek Lisans Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
(Ankara / Türkiye)

Y. Lisans Tezi: Synthesis, characterization and toxicological investigation of polyurethane(PU) & polyacrylonitrile(PAN) nano polymers

2010

Lisans Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
(Ankara / Türkiye)

Lisans Tezi: Poly(lactic acid)/CNT polymer nanocomposite production and characterization for food packaging

İş Deneyimi

2011- Devam

T.C. Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği
Enstitü Müdürlüğü (İSGÜM)
İSG Uzman Yrd.

Sunumlar ve Bildiriler

***Babaarslan, E.**, Karabulut, M., Algan, S., Ertekin, İ., Karadogan, E.T., “The regulation of nanomaterials under OSH legislation: Turkish case study”, 20. World Congress on Safety and Health at Work, Frankfurt, Germany, August 24-27, 2014

***Babaarslan, E.**, Karabulut, M., Algan, S., Ertekin, İ., Karadogan, E.T., “Workplace exposure assessment to nanomaterials” 7. International occupational health and safety conference, Istanbul, Turkey, May 5-7, 2014

Babaarslan, E. “Safe nanotechnology”, 2’nd National Chemical Engineering Student Congress (UKMOK), Ankara, Turkey, May 4-6, 2013

Babaarslan, E., Ozmen, M., Ozmen, M., Cakar, İ. “Nanotechnology: a review to risks and safety implementation”, 19. World Congress on Safety and Health at Work, Istanbul, Turkey, September 11-15, 2011.

*Değerlendirme Aşamasında

Burslar

Araştırma Bursu; QualityNano Araştırma Ortaklığı, Uluslararası Erişim (TA), “UCD-TAF-178: Synthesis and characterization of Polyurethane (PU) and polyacrylonitrile (PAN) polymer nanoparticles”, Dublin Üniversitesi, Bio-nano etkileşim merkezi, Dublin, İrlanda, Kasım 4-15, 2013 (AB 7. Çerçeve programı kapsamında desteklenmiştir.)

Bilgisayar Bilgisi

MS Office
MATLAB (Temel)
SPSS (Temel)
Response Surface Methodology (RSM)

Dil Bilgisi

Türkçe (Anadil)
İngilizce (Çok İyi)

EKLER

EK-1: 20 farklı PAN nanolif numunesi için SEM mikroskobunda her bir numune için 30 defa görüntülenene ve ölçülen lif çapları

Görüntüleme No	PAN-1 nm	PAN-2 nm	PAN-3 nm	PAN-4 nm	PAN-5 nm	PAN-6 nm	PAN-7 nm	PAN-8 nm
1	340,24	242,74	267,02	271,87	252,24	303,67	275,69	292,26
2	186,72	221,32	298,75	285,63	272,19	233,96	326,09	243,45
3	224,48	277,27	301,37	297,88	237,66	293,16	289,57	317,42
4	281,05	238,02	254,99	238,02	224,84	246,65	282,25	225,61
5	224,48	323,68	245,59	275,69	208,76	277,58	278,52	254,99
6	248,11	249,12	324,75	238,02	227,92	308,23	303,96	307,95
7	245,35	245,59	242,74	327,96	225,61	211,25	301,08	196,28
8	214,55	238,02	260,41	252,24	213,3	285,63	251,21	282,56
9	280,57	313,83	189,04	237,66	227,15	240,93	363,27	242,74
10	266,63	230,96	212,89	296,7	245,59	289,57	293,16	345,56
11	233,4	283,48	297,88	284,4	296,7	214,93	327,96	272,19
12	234,56	213,3	289,57	297,88	204,97	233,59	326,89	201,1
13	247,56	285,63	303,96	301,66	204,97	238,02	291,67	280,08
14	249,75	214,93	230,58	301,66	246,65	240,93	253,62	306,24
15	251,38	275,69	267,34	251,21	224,06	259,4	260,41	348,82
16	320,45	280,08	333,23	283,48	221,32	260,41	227,15	336,61
17	247,56	211,25	263,07	289,57	256,36	321,52	388,31	259,4
18	266,12	295,23	297,88	292,26	265,71	256,36	275,69	270,9
19	273,19	251,21	270,9	289,57	248,06	309,36	267,02	290,47
20	204,14	253,62	309,08	245,59	235,07	224,84	249,12	340,73
21	288,7	192,24	296,7	272,19	183,42	264,06	311,6	283,48
22	193,17	263,07	256,36	252,24	198,05	265,71	240,93	336,61
23	260,95	263,07	306,24	346,57	262,07	218,55	290,77	291,67
24	245,35	290,77	227,92	342,52	238,02	225,61	278,52	242,74
25	214,55	289,57	332,45	246,65	259,4	242,38	370,63	230,96
26	198,73	248,06	348,82	224,45	227,15	212,89	289,57	319,07
27	238,02	272,19	304,82	246,65	289,87	280,7	278,52	267,02
28	222,04	296,7	246,65	233,96	310,76	308,23	371,8	253,62
29	217,07	277,58	323,68	267,34	252,24	272,19	334,28	270,9
30	252,46	285,02	296,7	303,96	208,76	225,61	354,77	245,59
ORTALAMA	245,604	258,3364	280,9187	277,8882	240,7841	259,2971	295,6966	277,2331
S.SAPMA	33,9095	32,19151	38,14171	34,26814	29,82079	31,87245	39,9802	40,01992

Görüntüleme No	PAN-9 nm	PAN-10 nm	PAN-11 nm	PAN-12 nm	PAN-13 nm	PAN-14 nm
1	295,23	384,93	237,66	265,38	267,34	289,57
2	272,19	227,15	242,74	274,74	280,08	280,7
3	256,36	290,47	265,71	283,48	288,36	308,23
4	252,24	189,04	279,77	367,8	278,52	267,34
5	249,12	238,02	248,06	322,33	289,57	227,92
6	301,08	327,96	238,02	309,36	233,59	277,58
7	322,33	290,77	248,06	246,65	267,34	290,77
8	317,97	293,16	283,48	265,71	259,4	264,06
9	313,83	240,93	279,77	242,38	272,19	256,36
10	248,06	242,74	252,24	296,7	314,94	304,82
11	263,07	299,33	243,45	252,24	265,71	177,14
12	214,93	326,63	296,7	519,64	321,52	235,07
13	243,45	277,27	225,61	290,47	282,25	248,06
14	256,36	313	218,55	403,07	290,47	272,19
15	279,77	392,56	267,34	279,77	267,02	201,54
16	267,02	384,93	301,08	267,34	249,12	243,45
17	309,36	289,57	272,19	259,4	303,96	260,41
18	264,39	265,71	282,56	227,15	282,25	256,36
19	308,23	289,57	260,41	272,19	242,38	198,05
20	224,45	253,97	256,36	272,19	285,63	201,1
21	243,45	289,57	280,08	259,4	277,27	168,05
22	253,62	214,93	261,41	238,02	290,77	250,86
23	227,15	263,07	250,51	309,08	334,01	216,55
24	238,02	233,96	243,45	240,93	252,24	317,42
25	267,34	225,61	256,36	330,08	282,25	230,96
26	310,76	249,12	270,9	509,48	238,02	289,57
27	249,12	227,15	267,34	327,96	242,38	252,24
28	306,24	242,38	314,94	309,08	274,74	218,55
29	304,82	250,51	221,32	297,88	224,84	285,02
30	227,15	267,34	214,93	240,93	295,23	280,08
Ortalama	270,5054	271,4243	257,8035	296,9097	273,3863	247,0289
S. Sapma	39,17004	47,46513	26,84118	63,36852	26,10002	37,9504

Görüntüleme No	PAN-15 nm	PAN-16 nm	PAN-17 nm	PAN-18 nm	PAN-19 nm	PAN-20 nm
1	317,42	252,24	243,45	284,4	290,77	278,52
2	272,19	306,24	243,45	278,52	256,36	224,45
3	199,8	297,88	279,77	239,12	224,84	267,02
4	306,24	243,45	283,48	285,02	264,06	256,36
5	252,24	218,55	237,66	227,15	262,07	206,66
6	260,07	243,45	206,66	271,87	284,4	242,38
7	235,07	296,7	261,41	267,34	334,01	249,12
8	261,41	243,45	230,58	239,12	235,07	264,06
9	206,24	240,93	292,26	274,74	295,23	267,34
10	230,96	227,15	295,23	243,45	240,93	280,08
11	278,52	198,05	264,39	242,74	253,97	248,06
12	265,71	283,48	242,38	280,08	192,24	260,41
13	248,06	238,02	303,67	230,58	345,56	256,36
14	240,93	296,7	227,92	212,89	208,76	264,06
15	240,93	283,48	264,06	224,84	213,3	270,9
16	264,06	307,95	179,58	243,45	285,63	224,84
17	236,18	245,59	296,7	238,02	208,76	290,77
18	265,71	204,97	289,57	242,74	259,4	224,45
19	239,12	211,66	243,45	242,38	323,68	256,36
20	246,65	301,37	263,07	290,77	267,34	293,16
21	224,45	284,4	265,38	342,52	304,82	267,34
22	218,55	292,26	260,41	264,06	230,58	224,45
23	201,97	260,41	235,07	190,42	274,74	218,55
24	250,86	260,41	238,02	238,02	275,69	237,66
25	238,02	263,07	250,86	212,89	248,06	245,59
26	290,77	249,12	235,07	250,86	242,74	249,12
27	285,02	238,02	270,9	213,3	238,02	279,77
28	224,84	264,06	278,52	233,59	243,45	242,74
29	313,83	260,07	237,66	219,74	284,4	238,02
30	269,29	245,59	221,32	267,34	260,41	289,87
Ortalama	248,7631	260,3294	254,2546	249,9816	263,8412	256,5986
S. Sapma	30,20207	30,02204	28,78168	33,2022	34,7359	24,51134