



Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi

Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi Taraflar Konferansı

Altıncı toplantı

Cenevre, 28 Nisan–10 Mayıs 2013

Geçici gündem Madde 5 (i)**

**Sözleşme'nin uygulamasına ilişkin konular
: etkinlik değerlendirmesi**

Kalıcı Organik Kirleticiler için küresel izleme planına ilişkin kılavuz

Sekrataryanın notu

1. Etkililik değerlendirmesi için küresel izleme planına ilişkin UNEP/POPS/COP.6/28 sayılı belgede işaret edildiği gibi, Sekreteryaya, Sözleşmenin etkinliğinin değerlendirilmesi için küresel izleme planına ilişkin kılavuz belgenin gözden geçirilme ve güncelleme sürecini ve küresel izleme planı için bölgesel organizasyon grupları ve küresel koordinasyon grubu çalışmalarını desteklemeye devam etmiştir.
2. Cenevre'de 10-12 Ekim 2012 tarihindeki toplantılarında, küresel izleme planı küresel koordinasyon grubu ve bölgesel organizasyon grupları, örnek alma ve analiz yöntemleri, insan sütü ve serumda perfloroktan sulfonik asit için korelasyon çalışması ve çevresel örnek bankacılığı gibi yeni listelenen Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin ilave teknik bilgileri içermesi için kılavuz belgesini ayrıca güncellemiştir.¹ Kalıcı Organik Kirleticiler için küresel izleme planına ilişkin güncellenen kılavuz belge güncel notun ekinde ortaya konmuştur; formel olarak düzenlenmemiştir.
3. Ayrıca, Sekreteryaya, küresel koordinasyon grubu ile istişare ederek, Kalıcı Organik Kirleticiler küresel izleme planı (UNEP/POPS/COP.6/INF/31/Add.1) ve Kalıcı Organik Kirleticiler küresel izleme planında (UNEP/POPS/COP.6/INF/31/Add.2) önemsiz değişiklikler yapmıştır.

* UNEP/POPS/COP.6/1.

¹ Toplantının raporu UNEP/POPS/COP.6/INF/32 sayılı belgede gösterimiştir.

Ek



KALICI ORGANİK KIRLETICILER İÇİN GLOBAL İZLEME PLANINA İLİŞKİN KILAVUZ

Ocak 2013

TEŞEKKÜR

Aşağıda adı geçen uzmanlara bu kılavuz belgesine yaptıkları değerli katkılardan dolayı teşekkürlerimizi sunarız: Sn. Tom Harner (Kanada)** , Sn. Derek Muir (Kanada), Mr. Zongwei Cai (Çin), Sn. Minghui Zheng (Çin)*** , Sn. Ivan Holoubek (Çek Cumhuriyeti)** , Sn. Jana Klanova (Çek Cumhuriyeti), Sn. Yasuyuki Shibata (Japonya)* , Sn. Roland Kallenborn (Norveç), Sn. Torkjel Sandanger (Norveç), Sn. Ramon Guardans (İspanya)** , Sn. Bert van Bavel (İsveç), Sn. Britta Hedlund (İsveç) ve Sn. Heidelore Fiedler (UNEP/DTIE Kimyasallar Şubesi).

Ayrıca, revize kılavuz belge küresel izleme planı küresel koordinasyon grubu üyeleri tarafından gözden geçirilmiştir: Sn. Malverne P. Spencer (Antigua ve Barbuda), Sn. Anahit Aleksandryan (Ermenistan), Sn. Sara Broomhall (Avustralya), Sn. Lorenzo Caballero (Şili)**** , Sn. Trajce Stafilov (Makedonya Eski Yugoslav Cumhuriyeti), Sn. Sundar Ramanhathan (Hindistan), Sn. Vincent Odongo Madadi (Kenya), Sn. Halimatou Kone Esp Traore (Mali), Sn. Ana Patricia Martínez Bolívar (Meksika)***** ve Sn. Najib Belmekki (Fas).

Aşağıdaki uzmanlara kılavuz belgenin ilk sürümüne yaptıkları ilk katkılardan dolayı teşekkür ederiz : Sn. Juan Carlos Colombo (Arjantin); Sn. Lars-Otto Reiersen (AMAP); Sn. Tom Harner (Kanada); Mr. Oladele Osibanjo (Nigeria); Sn. Janneche Utne Skaare (Norveç); Sn. Hindrik Bouwman, (Güney Afrika); Sn. Anders Bignert (İsveç); Sn. Bo Jansson (İsveç); Sn. Bo Wahlström (İsveç); Sn. Heidelore Fiedler (UNEP/DTIE Kimyasallar Şubesi); Mr. Jørgen Schlundt (WHO).

Ayrıca başlangıçta Küresel İzleme Planı Geçici Özel Teknik Çalışma Grubu üyeleri de girdi sağlamışlardır: Sn. Peter Weiss (Avusturya), Sn. Therese Yarde (Barbados), Sn. Mansourou Moudachirou (Benin), Sn. Tsvetanka Dimcheva (Bulgaristan), Sn. Indrani Chandrasekharan (Hindistan), Sn. Demba Sidibe (Mali), Sn. Nee Sun Choong Kwet Yive (Mauritus), Sn. Anna Cumanova (Moldova) and Sn. Tor Johannessen (Norveç).

İlk taslağın hazırlanmasında Stockholm Sözleşmesi Sekreteryası teknik personeline desteği ve UNEP/DTIE Kimyasallar Şubesine katkılarından dolayı şükranlarımızı sunarız. Sn. David Stone, Sn. Frank Wania, Sn. Pierrette Blanchard, Sn. Len Barrie ve Sn. José Sericano bu katkılarda bulunanlar arasındadır.

SORUMLULUK REDDİ

Kullanılan tanımlar ve bu ciltteki sunular, Stockholm Sözleşmesinin etkinliği değerlendirmesi için karşılaştırılabilir KOK izleme verilerinin sağlanması amacıyla, uzman görüşüne dayalı, olası seçeneklerdir. UNEP veya katkıda bulunan kuruluşlar içerdiği bilginin yanlış kullanımından sorumlu tutulamaz.

* Kılavuz belgenin gözden geçirilmesine ilişkin uzman grubu, küresel izleme planı küresel koordinasyon grubu ve küresel izleme planı geçici özel teknik çalışma grubu üyeleri

** Kılavuz belgenin gözden geçirilmesine ilişkin uzman grubu ve küresel izleme planı küresel koordinasyon grubu üyeleri

*** Ayrıca küresel izleme planı geçici özel teknik çalışma grubu üyeleri

KISALTMALAR VE SÖZLÜKÇE TERİMLERİ

Kısaltmalar

AMAP	Arktik İzleme ve Değerlendirme Programı
ANCOVA	Eşdeğişkenlik Analizi
ANOVA	Değişkenlik Analizi
BCF	Biyokonsantrasyon Faktörü
CEEPOPsCTR	Orta ve Doğu Avrupa Kalıcı Organik Kirleticiler Merkezi
CEP	Hazar Çevre Programı
CITES	Tehlike Altındaki Türlerin Uluslararası Ticareti Konferansı
TK	(Sözleşmeye) Taraflar Konferansı
CRM	Sertifikalı Referans Malzeme
CTD	Mobil fazda mevcut olan bir maddenin (yarı ömür benzer) "yarı mesafe" olarak tanımlanan karakteristik seyahat mesafesi
CV	Değişme Katsayısı
DDD	DDT Metaboliti
DDE	DDT Metaboliti
ECD	Elektron tutma detektörü
ECEH	Avrupa Çevre ve Sağlık Merkezi
EMEP	Avrupa Uzun Menzilli Sınırlar Ötesi Hava Kirleticilerin İzlenmesi ve Değerlendirilmesi Uluslararası İşbirliği Programı
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GAPS	Küresel Atmosferik Pasif Örnekleme Araştırması
GAW	Küresel Atmosfer Gözlemi
GC	Gas kromatografisi
GEF	Küresel Çevre Fonu
GEMS	Küresel Çevre İzleme Sistemi
KİP	Küresel İzleme Planı
GPC.	Jel permeasyon kromatografisi
GPS.	Küresel konumlama sistemi
HELCOM	Helsinki Komisyonu / Baltık Deniz Çevre Koruma Komisyonu
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRGC	Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (kılcal kolon)
HRMS.	Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
I L	Enstrümantasyon seviyesi
IADN	Entegre Atmosferik Biriktirme Ağı
ICES	Uluslararası Deniz Keşif Konseyi
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü
INSPQ	Québec Toksikoloji Merkezi
IP/RP	Uluslararası/bölgesel programlar

IPCS	Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı
JECFA	FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi
LOD	Saptama limiti
LOQ	Nicelikleme Sınırı
LRM	Laboratuvar Referans Malzemesi
LRMS	Düşük çözünürlüklü kütle spektrometresi
LRTAP	Uzun Menzilli Sınır Aşan Hava Kirliliği Sözleşmesi (UNECE himayesinde)
L RTP	Uzun menzilli taşıma potansiyeli
MDL	Yöntem saptama sınırı
ML	mililitre
MONARPOP	Kalıcı Organik kirleticiler için Alpin Bölgesi İzleme Ağı
MS.	Kütle Seçici detektör
STK	Sivil toplum örgütü
OC	Organoklorin
OCP	Organoklorin pestisitler
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Örgütü
OSPAR.	Oslo Paris Komisyonları, Kuzey Doğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi
PCB	Poliklorlu bifeniller
PCDD	Poliklorlu dibenzo- <i>para</i> -dioksinler
PCDF	Poliklorlu dibenzofuranlar
KOK'lar	Kalıcı Organik Kirleticiler
PRTR	Kirletici salım ve taşınım kaydı
PTS	Kalıcı toksik maddeler
PUF	Poliüretan köpük
QA/QC	Kalite güvencesi ve kalite kontrol rejimleri
ROGs	Küresel İzleme Planı bölgesel organizasyon grupları
SMOC	Çevre İşbirliği Kuzey Amerika Anlaşması girişimi (NAAEC) kapsamında Kimyasalların Sağlam Yönetimi (SMOC)
SOP	Standart işletim prosedürü
TCDD.	Tetraklorodibenzo- <i>para</i> -dioksin
TEF	Toksik eşdeğerlik faktörü
TEQ	Toksisite eşdeğerleri
UNECE	UNECE Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
WMO.	Dünya Meteoroloji Örgütü
XAD	Stiren/divinil benzen-ko-polimer reçinesi

Sözlükçe

Faaliyet Stockholm Sözleşmesi'nin 16. maddesi uyarınca etkililik değerlendirmesine katkıda

	bulunabilen ortamda veya insanlardaki KOK düzeylerine ilişkin veri veya bilgi üreten herhangi bir program veya başka bir faaliyet veya proje
Temel matrisler	Bunlar Stockholm Sözleşmesi Taraflar Konferansı tarafından ikinci toplantısında ilk değerlendirme için temel olarak belirlenen matrislerdir: A = ortamdaki hava; M = (insan) anne sütü; B = insan kanı
CTD	Mobil fazda mevcut olan bir maddenin "yarı mesafe" olarak tanımlanan karakteristik seyahat mesafesi
I L-1	Enstrümantasyon seviyesi ² ultra-iz konsantrasyonlarda (bir kılcal sütun ile birlikte yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi) PCDD/PCDF ve dioksin benzeri PCB'yi analiz etme yeteneği
I L-2	Tüm KOK'ları (kılcal sütun ve bir kitle-seçici detektör) analiz etme yeteneği olan enstrümantasyon seviyesi
I L-3	PCDD/PCDF ve dioksin benzeri PCB içermeyen tüm KOK'ları (kılcal sütun ve bir elektron tutma detektörü) analiz etme yeteneği olan enstrümantasyon seviyesi
I L-4	Konjener özel PCB analizi yeteneği olmayan, (hiçbir kılcal sütun, hiçbir elektron tutma detektörü veya kütle seçici detektörü olmayan) enstrümantasyon seviyesi
Döngülü karşılaştırma	Halka testleri, laboratuvar performans testi programları gibi ulusal ve uluslararası interkalibrasyon faaliyetlerine katılım.
LOD	Saptama sınırı Tanım: bir bileşiğin tespit edilebildiği en düşük konsantrasyon; bu tür gürültünün üç katı bir sinyale karşılık gelen olarak tanımlanır
<LOD	Saptama sınırı altındaki sonuç
LOQ	Nicikleme Sınırı Tanım: Nicelik olarak tespit edilebilen en düşük konsantrasyon LOD'a göre üç kat daha fazladır.
<LOQ	Nicikleme Sınırı altındaki sonuç LOD ve LOQ arasındaki seviyelerde bulunan bileşikler mevcut olarak, ya da muhtemelen yaklaşık konsantrasyonda mevcut olduğu bildirilebilir, ancak bu ikinci durumda sonuç, net bir şekilde LOQ'nun altında olarak işaretlenmelidir
MDL	Yöntem saptama sınırı MDL örnekleme dahil tüm yöntemi örnek işlem ve enstrümantal analiz olarak düşünmektedir. Bu alan boşlukları arka plan tutarları tarafından belirlenir.
I. Aşama	Dördüncü toplantısında Taraflar Konferansı tarafından yürütülecek olan Madde 16 etkinlik değerlendirmesini destekleme faaliyetleri, 2000 ve 2007 yılları arasında toplanan bilgi (aynı zamanda ilk değerlendirme olarak adlandırılır)
II. Aşama	2009 sonrasında Madde 16 etkinlik değerlendirmesini destekleme faaliyetleri
Program	zaman içinde gerekli kaynağın sağlanması umudu dâhil olmak üzere, bazı kabul edilmiş tasarıma göre, tekrarlı olarak ölçümler yürütecek bazı kurumsal faaliyetler
Seçilen matrisler	B = insan kanı; A = ortam havası; BV = kabuklular; BE= Kuş yumurtaları; P 0 = balık; MM = deniz memelileri; W = su, S = toprak; SD = sedimanlar; F = gıda; ve V = bitki

2 Bu belgede **Enstrümantasyon seviyesi** terimi UNEP/POPS/COP.2/INF/10'da kullanılan **Kademeteriminin** yerini almaktadır

İÇİNDEKİLER

Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi	1
Teşekkür	3
Kısaltmalar ve sözlükçe terimleri	4
Kısaltmalar	4
Sözlükçe	5
1 Arka plan ve hedefler	13
1.1 KOK Küresel İzleme Planının hedefleri	13
1.2 Kılavuz belgenin amaçları	14
1.3 Genel İlkeler	15
1.4 Diğer bilgi kaynakları	16
1.5 Kaynakça	16
2 İzlenecek maddeler	18
2.1 Arka plan	18
2.2 Analiz edilmesi önerilen KOK'lar	20
2.3 Önerilen raporlama biçimi [.....	24
2.4 Kaynakça	24
3 İstatistiksel Hususlar	25
3.1 Sayısal hedefler	25
3.2 Temsilciler	25
3.3 Varyasyon kaynakları	26
3.4 Zaman serilerinin uzunluğu	27
3.5 İhtiyaç duyulan örnek sayısı	28
3.6 Beklenen eğilimler	28
3.7 Eğilimleri tespit etmek için beklenen duyarlılık	29
3.8 Zamansal eğilim çalışmaları için örnekleme frekansı	30
3.9 Sonuçların değerlendirilmesi	30
3.10 İstatistiksel işlem ve grafiksel sunum örnekleri	31
3.11 Kaynakça	33
4 ÖRNEK ALMA VE ÖRNEK ALMAYA HAZIRLIK YÖNTEMLERİ	36
4.1 Hava	36
4.1.1 Deneysel tasarım	38
Örnek alma sahaları	38
Konumlandırma hususları	39
Sahalara taşınma karakterizasyonu	40
4.1.2 Örnek matrisleri	44
4.1.3 Numune alma ve elleçleme	45
Yüksek hacimli örnekleme	45
Pasif örnekleme	46
4.1.4 KG/KK ve Verilerin İşlenmesi	49
4.1.5 Zaman eğilim analizi hususları	53
4.1.6 İklimin Etkileri	53
4.1.7 Entegrasyon	54
4.1.8 Kaynakça	55
4.2 Biyolojik göstergeler olarak insan sütü ve anne kanı	60
4.2.1 Giriş 60	
İnsan Sütü	60

	İnsan Kanı.....	60
	Örnek ortamının seçimi ile ilgili bazı genel metodolojik hususlar.....	61
	Örnekleme ortamı seçimi, çalışma grubu ve örneklerin sayısı ile ilgili genel düşünceler.....	61
	4.2.2 Yeni Listelenen KOK'larda analitik hususlar.....	64
	4.2.3 Örnek alma ve örnek hazırlama yöntemleri.....	66
	Örnek matrisleri.....	66
	Deneysel tasarım.....	67
	Anket ve bilgiye dayalı izin.....	68
	Örneklerin elleçlenmesi.....	68
	Etik	69
	HIV/AIDS.....	69
	Örneklerin taşınması.....	69
	Laboratuvarlar arası karşılaştırma ve işbirliği hususları.....	69
	4.2.4 Kaynakça.....	69
4.3	Su.....	72
	4.3.1 Giriş	72
	4.3.2 Deneysel tasarım.....	73
	Su izleme için seçilen kimyasallar.....	73
	Örnek alma sahaları.....	73
	4.3.3 Örnek Toplama.....	74
	4.3.4 Analitik hususlar.....	78
	4.3.5 Kaynakça.....	79
5	ANALİTİK YÖNTEM.....	83
	5.1 Örnekleme.....	83
	5.2 Ekstraksiyon ve temizleme.....	83
	5.3 KOK analizi.....	85
	5.4 Verilerin işlenmesi.....	90
	5.5 Kalite kontrol organizasyonu.....	90
	5.6 Kaynakça.....	91
6	VERİ İŞLEME.....	95
	6.1 Hedefler ve Öncelikler.....	95
	6.2 Veri politikası.....	95
	6.2.1 Terminoloji.....	95
	6.2.2 Veri politikası.....	95
	6.3 Rapor edilecek veriler.....	96
	6.3.1 Kirletici madde verileri.....	96
	6.3.2 Ortak faktörler ve yöntem bilgisi.....	97
	6.3.3 Saptama sınırı, ölçüm sınırı.....	97
	6.3.4 Türetilmiş parametreler.....	97
	6.4 Veri kalitesi.....	98
	6.5 Veri akış ve depolama imkanları.....	99
	6.5.1 Kapsam.....	99
	6.5.2 KİP verilerini depolama (derleme ve arşivleme).....	99
	6.5.3 KİP veri merkezlerinin seçimi.....	101
	6.5.4 Standart veri alışverişi ve raporlama sistemleri.....	101
	6.5.5 Bazı karmaşık faktörler.....	102
	6.6 Veri analizi.....	102
	6.7 Maliyet ve finansal sonuçları.....	102
	6.8 Değerlendirmeye dahil edilecek veri ve bilgilerin kabulü.....	103

6.9	Kaynakça	105
7	BÖLGESEL İZLEME RAPORLARI İÇİN STRATEJİ, SÜREÇ VE TASLAK YAPISI	106
7.1	Giriş	106
7.2	Etkililik değerlendirme faaliyetinin uygulanması.....	106
7.2.1	Etkililik değerlendirmeleri için asgari gereklilikler.....	106
7.2.2	Tanımlama ve Etkililik değerlendirme izleme raporu için temel ortam (medya) verilerinin potansiyel kaynaklarının belirlenmesi ve değerlendirilmesi	106
7.2.3	Standardizasyon rehberliği	107
7.2.4	İzleme raporları için temel medya verilerinin edinimi için stratejik düzenlemeler ve ortaklıkların geliştirilmesi	107
7.2.5	Bölgesel organizasyon grupları ve ağlar.....	107
7.2.6	Etkililik değerlendirmelerinde kullanılmak üzere bölgesel bazda verileri özetleme ve sunma.....	109
7.3	1.1 Bölgesel izleme raporlarının Taslak yapısı (uygun şekilde belirli bölgelerde kullanılmak üzere modifiye edilecek).....	111
	Yönetici Özeti	111
7.3.1	Giriş	111
7.3.2	Bölgenin tanımı.....	111
7.3.3	Organizasyon	111
	Mevcut programların bilgilerini kullanma stratejisi	111
7.3.4	Örnekleme, analiz ve veri kullanım metodolojisi.....	111
	Yeni bilgi toplama stratejisi.....	111
	Analitik prosedürler ile ilgili strateji.....	112
	Katılan laboratuvarlarla ilgili strateji.....	112
	Bölgesel izleme raporu için veri işleme ve hazırlama	112
7.3.5	İzleme raporlarının hazırlanması	112
7.3.6	Sonuçlar	112
	Bağlam içinde sonuçlar.....	112
	Bölgelerde düzeyleri ve eğilimlerin incelenesi.....	112
	Uzun menzilli taşınma ile ilgili bilgiler	113
7.3.7	Sonuç ve Öneriler.....	113
7.4	Kaynakça	113
8	Çevresel Örnek Bankacılığı	115
8.1	Giriş	115
8.2	Temel Kavram ve Koşullar.....	117
8.2.1	Çevresel Örnek Bankacılığı Temel kavramı.....	117
8.2.2	Saklanacak örnekler	117
8.2.3	Uzun süreli depolama yöntemi	118
8.2.4	Tesis gerekliliği	119
8.2.5	İdari sistem.....	120
8.2.6	Güvenlik uyarısı ve eğitim.....	120
8.2.7	Örnek erişimi/atılması politikası.....	121
8.2.8	Rehber, kılavuzlar ve Standart Çalışma Prosedürleri	121
8.3	Örnekleme ve Depolama	122
	Örnek saklama kapları için cam ve plastik tüpler kullanılmaktadır. Örnek konulmadan önce dikkatlice temizlenmelidirler. Cam kaplar organik olarak temizlenmesi daha kolay ve organik analiz için kullanılacak örnekler için tercih edilmesine rağmen,	

- donduğu zaman su (kanlar, süt) hacmi önemli ölçüde arttığı için kırılmaya karşı önlem alınmalıdır. Kan örnekleri saklandığında kırık cam yaralanma ve kazayla enfeksiyona neden olabilir. Kaplar sıkıca kapatılmış olmalıdır. Metal vidalı kapak veya başka bir gevşek kap -20 ° C veya daha altında, uzun süreli depolama sırasında donma ve biyolojik dokuların kurutulması öncesinde sıvı örneklerin dökülmesine neden olabilir. Cam tüp durumunda, PTFE ve diğer floropolimer ile kaplanmış bir iç elastomerlik plastik kapaklar ticari olarak mevcuttur. Floropolimer kimyasal olarak stabil ve dayanıklı olmakla birlikte, perflorlanmış kimyasallar, genellikle PFOA ya PFNA içerir ve bu tip kapak analizi için uygun değildir. İç elastomer olmadan sıkıca geçirmezlik kazandırılmış bir plastik kapak tercih edilmektedir. Seçenek olarak ince alüminyum folyo örnekler ve kapağın iç elastomeri arasında doğrudan teması engellemek amacıyla şişe ağzını kapatmak için kullanılmaktadır. Bu alüminyum folyonun organik kirleticilerden arı olmadığına dikkat edilmelidir; görünüme göre, yüzeyi bazı organik malzemelerle kaplıdır ve bazen, florlu kimyasallar da dahil olmak üzere, hedef kimyasalların düşük seviyeleri tespit edilmiştir. Cam kaplar ile birlikte pişirme folyoları kirlenme seviyelerini en aza indirmek için etkili olacaktır. Filtrelerden ekstraler (organik çözücüler) veya diğer adsorbanlar, azot ya da argon gibi bir etkisiz gaz ile sızdırmaz hale getirilmiş önceden temizlenmiş, amber cam ampul içinde tutulmalıdır. Filtreler veya diğer adsorbanlar alüminyum pişirme folyosu ile kaplı olacak, fermuarlı plastik torbaya (genellikle ince polietilen torba) konulacak ve gelecekteki organik analiz için tercihen bir dondurucuda arşivlenecektir. Depolama sırasında materyal içinde kontaminasyon oluşumunu kontrol etmek için örnekler ile birlikte boş (kullanılmayan) filtrelerin de arşivlenmesi tavsiye edilir. 123
- Homojenize edildiğinde kirleticilerin dağıtım / lokalizasyonu ile ilgili bilgiler veya örnek içinde etkileri silinecektir. Tortu ve mercan gibi yıllık halka veya katmanlı yapısı ya da organizma veya dokular gibi karmaşık yapıları olan bazı örnekler, tercihen bir bütün olarak depolanır veya homojenleştirme adımı, zamansal eğilimler gibi değerli bilgilerin kaybolmasına neden olabileceği için, hedef organ spesifik gen ifadesi kaydedilmiş olarak bölümlere ayrılabilir. 124
- 8.3.3 KG/KK ve güvenlik..... 124
- Çevre Örnek Bankasında iki farklı seviyede KG/KK prosedürü vardır; yani 1) örnek alma, örnek taşıma ve depolama da dahil olmak üzere SOP'lara göre tüm sürecin düzgün çalışmasını kontrol etmek, ve 2) saklanan örneklerin periyodik analizi ile örnek kalitesini (kimyasal bileşimi) kontrol etmek. Örnekler erişimin belirli personel ile sınırlı olduğu alanlarda saklanmalıdır. Personelin sadece normal çalışma için değil, aynı zamanda yangın veya diğer kaza durumları için düzenli eğitilmesi tavsiye edilir. 124
- İnsan örnekleri etik konular ve aynı zamanda kazayla enfeksiyon tehlikesi nedeniyle özel dikkat gerektirebilir. Kişisel bilgilerin

	(anketler, genetik bilgisi ve DNA'nın kendisi de dahil olmak üzere) güvenliğini sağlamak için özel dikkat göstermek gereklidir. Genellikle "anonimleştirme" prosedürü gereklidir, yani ., örneklere ait tüm kişisel bilgilerin silinmesi ya da her bir örnekten izole edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci durumda, ayrı bir yerde güvenli koşullarda saklanan kişisel bilgilere sadece sınırlı sayıda özel eğitilmiş ve izinli personel erişebilir ve belirli bir yetkiyle kurulan etik konularda özel bir komite izni altında kişisel bilgileri bireysel örneklerle (ve örnekten elde edilen verilere) bağlantılar oluşturabilir. İnsanlardan alınmış, havuzda toplanan örnekler, yani, bir grup insandan elde edilen örneklerin aynı miktardaki karışımı genel olarak "anonim" olarak kabul edilir. 124	124
8.4	Sonuçları Karar vericilere, Bilime ve Kamuya bildirme	124
8.5	1.3 Çevre Örnek Bankacılığına ilişkin Mevcut bilgiler	124
8.6	Kaynakça	125
Ek 1	127	
	Hava, insan kanı ve anne sütünde KOK'ların belirlenmesi için önemli parametrelerin açıklaması.....	127
Ek 2	136	
	<i>Çevresel uzun menzilli taşınma raporlarının olası yapısı</i>	136
	1 Çevresel taşınma yollarına ilginin nedeni	136
	2 Çevre taşınma yolları için Ek a, b ve c'de yer alan maddelerin karşılaştırılması	136
	3 Bölgelerdeki KOK'ların çevresel taşınma davranışının karşılaştırılması	136
	4 KOK'ların çevre akıbeti ve taşınması	136
	5 Belirsizlikler	136
	6 Özet	136
Ek 3	137	
	Anne kanı için örnekleme, depolama, taşıma ve analitik ayrıntılar (kaynak: Québec Toksikoloji Merkezi/INSPQ).	137
	Plazmada GC-MS (E-446) -yoğun versiyon- ile poliklorlu bifenil konjenerler, polibrominatlı konjenerler, toksafen konjenerler ve organo klorlu pestisitlerin belirlenmesi için analitik yöntem, -... 138	138
Ek 4	141	
	<i>UNEP İşbirliğiyle WHO-Koordinasyonunda Dördüncü İnsan Sütünde Kalıcı Organik Kirleticiler Anketi (yalnızca elektronik)</i>	141
Ek 5	142	
	<i>Hava izleme standart operasyon prosedürleri ve protokolleri (yalnızca elektronik)</i>	142
Ek 6	143	
	<i>KOK'ların suda çözünürlük, oktanol-su ve organik karbon bölümlenme katsayıları</i>	143
Ek 7	144	

UNEP PTS raporlarının bir anketine dayalı PTS hedefleyen Su İzleme Programları 144

NOT: Ek 3-5'te bulunan standart operasyon prosedürleri ve protokolleri yayınlandığı tarihte geçerli olmuştur. Okuyucuya KOK izleme faaliyetlerinin çeşitli yönleri ve ilgili KG/KK prosedürleri hakkında ayrıntılı ek bilgi sunmak amacıyla eklenmişlerdir. Gelecekte belgeleri kullanmadan önce olası güncellemeler için ilgili kurumların web sayfaları kontrol edilmelidir.

1 ARKA PLAN VE HEDEFLER

Kalıcı Organik Kirleticilere (KOKlar) ilişkin Stockholm Sözleşmesi (UNEP, 2001) 22 Mayıs 2001'de kabul edilmiş ve 17 Mayıs 2004'te yürürlüğe girmiştir. Aralık 2012 itibariyle Sözleşmenin 178 tarafı bulunuyordu.

KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi'nin amacı şöyle ifade edilebilir:

Çevreye salımlarını azaltarak veya ortadan kaldırarak insan sağlığını ve çevreyi kalıcı organik kirleticilerden korumak.

Taraflar bu amaca ulaşılıp ulaşılmadığını ölçmek için bir mekanizmaya ihtiyaçları olduğunu kabul etmişlerdir. Sözleşme'nin 16. Maddesine göre, Sözleşmenin yürürlüğe girdiği tarihten dört yıl sonra başlayarak ve sonra Taraflar Konferansı (TK) tarafından belirlenecek aralıklarla periyodik olarak etkililiği değerlendirilir. Her etkililik değerlendirmesi üç unsurdan oluşacaktır;

- Madde 16 2. Fıkrası uyarınca Raporlar ve diğer çevresel izleme bilgileri;
- Madde 15 uyarınca sunulan ulusal raporları (yani,, aldıkları önlemler ve bu önlemin etkinliği konusunda Tarafların raporları) ve
- Madde 17 uyarınca sunulan Uyumsuzluk bilgileri.

Bu kılavuz belge bu unsurlardan sadece ilki, yani, Sözleşmenin Ekleri A, B ve C'de listelenmiş kimyasalların varlığı ve yanı sıra bölgesel ve küresel çevresel taşınması hakkında karşılaştırılabilir izleme bilgisi sağlamak için düzenlemeler geliştirilmesi ve uygulanması ile ilgilidir

Küresel İzleme Planı için kılavuz belgenin ilk baskısı UNEP Kimyasallar Birimi tarafından, 2004 yılında hazırlandı ve yayımlandı. Stockholm Sözleşmesi Taraflar Konferansı'nın ikinci toplantısına istinaden, Küresel İzleme Planının uygulanmasında tüm yönleriyle kapsamlı teknik rehberlik sağlaması amacıyla, istatistik, örnekleme, numune hazırlama, analitik metodoloji ve veri yönetimi ilgili konular da dahil olmak üzere, orijinal kılavuz belgeyi revize etmesi için bir Teknik Çalışma Grubu (TÇG) yetkilendirildi (Karar SC-2/13). Üçüncü toplantısında Taraflar Konferansı KOK'lar için küresel izleme planı (KİP) Kılavuzunun Tarafların, kalıcı organik kirleticiler için küresel izleme planını uygulaması için uygun bir zemin sağladığını kabul etti (karar SC-3/19, 2007).

İlk KİP aşaması başarıyla hayata geçirildi ve beş BM bölgesinden ilk izleme raporları ve Küresel izleme raporu 2009 yılında Taraflar Konferansı'nın dördüncü toplantısında sunuldu. Bu toplantıda Konferans Stockholm Sözleşmesi Ekleri A, B ve C'ye dokuz yeni kimyasalı eklemeye karar verdi (kararlar SC-4 / 10-18). Konferans ayrıca, Sözleşmede yeni kimyasalların listelenmesinin etkisini ele alırken uzun menzilli taşınma ve örnek bankası ek bölümler ile küresel izleme planı için kılavuz belgeyi güncellemesi için küresel koordinasyon grubu ve Stockholm Sözleşmesi Sekreteriyasını yetkilendirdi (karar SC -4/31).³ Hekzabromosiklododekan (HBCD) ve kısa zincirli klorlu parafinler (SCCP) dahil başka kimyasallar da KOK İnceleme Komitesi tarafından inceleniyor.

Kılavuz belgenin revizyonu Stockholm Sözleşmesi Sekreterliği tarafından düzenlenen ve kolaylaştırılan orijinal belgeyi hazırlayan uzmanlar da dahil olmak üzere çeşitli belge bölümlerinde uzmanlaşmış bir grup uzman tarafından desteklenen küresel KİP koordinasyon grubu tarafından yapılmıştır. Uzman grubunda KOK izleme programlarından temsilciler, çeşitli medyada örnekleme ve analiz konusunda pratik deneyime sahip uzmanların yanı sıra KİP için bölgesel organizasyon gruplarının temsilcileri yer alıyor. Ayrıca AMAP, GAPS, RECETOX ve WHO (insan sütü araştırması için referans laboratuvar) gibi devam eden KOK izleme programlarının temsilcileri dahil olmak üzere hedeflenen girdileri sağlamak için uzmanlar davet edildi.

1.1 KOK Küresel İzleme Planının hedefleri

Sözleşme'nin 3. ve 5. Maddesinde talep edildiği gibi KOK düzeylerinin gerçekten azaltıldığı veya ortadan kaldırılıp kaldırılmadığını değerlendirmek. , Sözleşme eklerinde yer alan kimyasalların çevredeki seviyelerine ilişkin bilgi zamanla *eğilimlerin* algılanmasını mümkün kılmalıdır. Bu nedenle

ağırlık verilecek husus yerel kaynaklardan etkilenmeyen yerlerde KOK'ların arka plan seviyelerinin izlenmesidir. Eğilimlerin güvenilir bir şekilde saptanması, Küresel İzleme Planı'nın eğilimleri tespit edebilmek için yeterince güçlü olmasını sağlamak için, Küresel plana katkıda bulunan her bir ulusal izleme programının tasarımına ilişkin istatistiksel değerlendirme yapılmasını gerektirecektir.

Bu nedenle KOK'lara ilişkin Küresel İzleme Planının amacı şöyle tanımlanabilir:

Zamanla seviyelerdeki eğilimleri tespit etmek yanı sıra, bölgesel ve küresel çevresel taşıma hakkında bilgi vermek amacıyla, Sözleşmenin Ekleri A, B ve C'de listelenen KOK'ların varlığıyla ilgili karşılaştırılabilir izleme verilerinin toplanması için uyumlaştırılmış organizasyonel çerçeve sağlamak.

Bu faaliyetler hakkındaki raporlar, Taraflar Konferansı tarafından Sözleşme'nin periyodik etkinliği değerlendirmelerini sağlamak için küresel koordinasyon grubu ve Sekreteryaya tarafından derlenmiş bilgi bileşenlerinden birini oluşturmaktadır.

1.2 Kılavuz belgenin amaçları

Küresel İzleme Planının hedeflerini karşılamak için, (yani, çevre arka plan seviyelerine ilişkin karşılaştırılabilir bilgilerle ilgili bölgesel raporların hazırlanmasına destek sağlamak), izleme planı, örneğin, bilginin nasıl toplanacağı, nasıl analiz edileceği, istatistiksel olarak nasıl işleneceği ve raporlanacağı konusunda rehberlik sağlamalıdır. Bu kılavuz, ayrıca bazı durumlarda, mevcut programların kullanımını ve diğer durumlarda yeni faaliyetlerin oluşturulmasını da içermelidir. Ayrıca Taraflar Konferansı tarafından yapılacak periyodik etkililik değerlendirmelerini destekleyecek izleme raporlarının hazırlanması için bir uyumlaştırılmış rejimi tanımlaması gerekir.

Bu nedenle kılavuz belgenin amaçları:

Sözleşme'nin 16. maddesinin 2. fıkrası gereği Taraflar Konferansı için karşılaştırılabilir bilgi sağlamak amacıyla Stockholm Sözleşmesi'nin A, B, ve C eklerinde yer alan POP çevre arka plan seviyelerinin toplanması, değerlendirilmesi ve raporlanması ile ilgili tüm faaliyetler ve görevler için bir tekbiçim çerçeve sağlamak.

Bu çerçeve Madde 16 amaçlarına özel olarak başlatılan programlar ve Madde 16 izleme raporlarına katkıda bulunmak isteyebilecek mevcut programlara yardımcı olmayı amaçlamaktadır. Buna ek olarak, belge ilgili ihtiyaç değerlendirmesi ile birlikte bölgesel kapasitelerin kapsamlı envanteri ve Taraflar Konferansı'nın talebi üzerine Sekreteryaya tarafından hazırlanacak olan adım adım kapasite geliştirme planı için önemli bir bilgi kaynağıdır (SC-3/19). Aynı zamanda envanter oluşturma sürecinde belirlenen laboratuvarların kapasitelerini geliştirme ve hükümetlerinden ya da diğer donörlerden destek hedeflenen tekliflerini hazırlamalarına yardımcı olur. Taraflar Konferansı SC-4/31 sayılı kararıyla, ayrıca Sekreteryaya'dan eğitim ve kapasite geliştirme faaliyetlerine desteğini devam ettirmesini ve etkililik değerlendirmesi için KIP uygulanmasında ülkelere yardımcı olmasını ister.

Kılavuz belge, etkililik değerlendirmesini desteklemek için çevresel bilgi toplama ve metodolojileri raporlama konusunda okuyucuyu bilgilendiren gelişmekte olan belge kümesinin bir parçası olarak görülmelidir. Artan karmaşıklık açısından, bu belgeler şunlardan oluşur: Sözleşmenin 16. Maddesi; C-2/13, SC-3/19 ve SC-4/31 sayılı kararlar da dahil olmak üzere Taraflar Konferansı kararları; Küresel İzleme Planı ve ilk değerlendirme için uygulama planı; kılavuz belge ve medyaya özel metodoloji protokolleri.

Kılavuz belgenin ilk baskısı ilk etkililik değerlendirmesinin hazırlanması için gereksinimler üzerine odaklanmıştır. Bu ikinci baskısı Sözleşme'nin eklenen tüm bileşimler için yeterli örnekleme yöntemleri önererek Sözleşme kapsamında yeni POP listeleme etkisini ele almayı amaçlamaktadır. Bu nedenle kılavuzun yaşayan bir çerçeve olması, yani, Taraflar Konferansının daha fazla taleplerini, kazanılan deneyimleri ve ortaya çıkan özel ihtiyaçları yansıtmak için zamanla gelişebilecek ve geliştirilebilecek bir çerçeve olması amaçlanmıştır. . Mevcut baskı Küresel İzleme Planını ve dördüncü toplantısında Taraflar Konferansı'nca değiştirilen Teknik Çalışma Grubu tarafından hazırlanan ilk değerlendirme için uygulama planından (Karar SC-4/31) yararlanmıştır. Bu belgelerin en son sürümleri şu adreste mevcuttur: <http://www.pops.int>

1.3 Genel İlkeler

Küresel İzleme Planı Teknik Çalışma Grubu tarafından geliştirilen çerçeve SC-2/13, SC-3/19 ve SC-4/31 sayılı kararlarda Taraflar Konferansı tarafından verilen talimatları yakından izlemektedir. Bu kararlar Küresel İzleme Planının temelini teşkil etmesi gereken genel unsurları sağlamaktadır.

Küresel İzleme Planının aşağıdaki hususları yerine getirmesi gerekir:

- Sözleşmenin etkililiğinin değerlendirilmesi için uygun ve yeterli karşılaştırılabilir verilerin sağlanması amacıyla, stratejik ve maliyet etkin bir yaklaşım belirlemek ve bunun üzerine mümkün olduğu ölçüde, mevcut ve bilimsel ancak bunlarla sınırlı olmayan, insan sağlığı ve çevre izleme programları inşa etmek;
- Pratik, uygulanabilir ve sürdürülebilir olmak;
- Kapsayıcı olmak, küresel kapsama sağlamak ve tüm bölgelerinden en azından temel temsilci veriler içermek;
- İlk izleme raporunun ötesine gitme ve tüm bölgelerde uygun temsil gücü olan verilere ulaşmak için uzun vadeli ihtiyaçları karşılamak üzere tasarlanmış olmak;
- Bölgeler arasındaki farklılıklar ve bu bölgelerin izleme faaliyetlerini uygulama imkanları göz önünde bulundurularak, gerekli olan durumlarda bu düzenlemelere eklemeler yapabilmek; Bu tür ileriye yönelik geliştirme başlangıçta planlanmış olmalıdır;
- Karşılaştırılabilir veri üretmek için tarafların bölgesel düzenlemelere katılabilme yeteneklerinin aşamalı geliştirilmesini mümkün kılmak.

Stockholm Sözleşmesi'nin etkililik değerlendirilmesi amacıyla karşılaştırılabilir veri ve bilgiye katkıda bulunmak için mevcut izleme kapasitesinin bulunabilirliğinde önemli coğrafi farklılıklar vardır. Katılımı artırmak için ihtiyaçları ve fırsatları belirlemek üzere aşağıdaki bir dizi genel görev tanımlanmıştır:

- Ulusal Stockholm Sözleşmesi odak noktalarından katkılarıyla, Sekretarya tarafından kapasitelerin kapsamlı bir bölgesel envanteri geliştirilmeli ve devam ettirilmeli ve karşılık gelen bir ihtiyaç değerlendirmesi yürütülmelidir;
- Bölgesel bazda Taraflar için adım adım kapasite geliştirme planı vasıtasıyla Madde 16 uygulanması amacıyla kapasite geliştirmeye rehberlik edilmelidir;
- İlgili bölgesel merkezler koordinasyon çabalarında bir rol oynayabilir;
- İzleme bilgileri içeren bir veri tabanları ağı geliştirilmeli ve sürdürülmelidir.

Küresel izleme planına katılımı artırmak için kapasite geliştirme ihtiyaçları ve fırsatları SC-4/22 sayılı teknik yardım kararının uygulanması sırasında dikkate alınmalıdır.

Küresel İzleme Planının genel ilkelere ek olarak, bir maliyet etkin izleme çerçevesinin Madde 16 ihtiyaçlarına üzerine odaklanmış bir dizi niteliği, özellikle önem verilmesi gereken nitelikler olarak tespit edilmiştir. Burada yer verilmelerinin nedeni, plan operasyonel hale geldikçe bölgesel ve küresel bağlamda karar verme sürecine yardımcı olma potansiyeline sahip olmalarıdır:

- Plan basit olmaya çalışmalı ve, mümkün olduğu ölçüde, mevcut ve gelecekteki ihtiyaçları karşılamak için mevcut programlar üzerine inşa edilmelidir. Karşılaştırılabilirliği korurken Sözleşmenin ihtiyaçlarına cevap verebilmek için zamanla gelişme yeteneği anlamına gelen esnekliği teşvik etmelidir. Esneklik özgün tasarım sadeliği ile geliştirilmiştir.
- Örnekleme faaliyetleri; analitik performans standartları için beklentiler; ve KG/KK için düzenlemeleri açısından tasarımın sadeliği teşvik edilmelidir.
- Kendi içindeki ve bölgeler arasındaki kapasite farklılıkları, bölgesel eğilimleri tespit etmek için bir kapasite sağlamaya odaklanmış bölgesel kapasite geliştirme fırsatları sağlamaktadır. KİP'i

bölgesel gerçekliğe oturtmak için, kapasite geliştirme ve sürdürülebilirlik uygulamanın önemli bir yönü olacaktır. Sürdürülebilirliğin basitlik ve etkililikle güçlü bir bağı vardır.

- Sadece Sözleşmenin Ekleri A, B ve C'de yer alan maddeler Madde 16 kapsamında kabul edilir.
- KİP tasarımı, davranış ve raporlama sürecinde, yokluğu durumunda nihai raporlarda güven ve ilgi eksikliği riskinin olduğu her açıdan kapsayıcılık ve şeffaflığı sağlamak esastır.
- Etkililik değerlendirme için izleme (Madde 16, paragraf 2) şu hususları ele almayacaktır: uygunluk konuları; Sözleşmenin Eklerine girmesi için teklif edilebilecek maddeler için dosyaların hazırlanması; sıcak nokta tespiti ve değerlendirilmesi; veya bilimsel anlayışa ilişkin belirli konular.

1.4 Diğer bilgi kaynakları

Küresel İzleme Planının temelleri şunlardır: Sözleşme'nin 16. Maddesi, SC-2/13, SC-3/19 ve SC-4/31 sayılı kararlar ve Teknik Çalışma Grubu tarafından hazırlanan ilk değerlendirme için uygulama planı Son iki belge zamanla geliştirecektir ve okuyucu en son sürümlerine şu adresten erişebilir: <http://www.pops.int>

Dünya çapında KOK analizi için laboratuvar kapasitesine ilişkin genel bir fikir elde etmek için, UNEP Kimyasallar Birimi, KOK KİP için potansiyel ortakların tespit edilebilmesi amacıyla, her laboratuvarın teknik ve analitik yetenekleri hakkında bilgi sağlar ve KOK laboratuvarlarının bir envanterini tutar. Projenin başlığı Gelişmekte Olan Ülkelerde KOK Analizi için Mevcut Kapasitenin ve Kapasite Geliştirme İhtiyacının Değerlendirmesidir ve daha ayrıntılı bilgiler şu adreslerde mevcuttur: <http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx> ve: <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Değerlendirme sürecinde, değerlendirme ekipleri kalite standartlarından ödün vermemek kaydıyla, KİP dışı kaynaklardan elde edilen bilgileri kullanabilmelidir. Mevcut izleme programlarının kapasitesini değerlendirmek için, Stockholm Sözleşmesi Sekretaryası, Dünya Sağlık Örgütü gibi kuruluşlar ve diğer veri üreticileri ve sağlayıcıları ile bilgiye erişim konusunda görüşmeler yapmıştır. Uygun olduğu takdirde, bu tür kuruluşlarla mutabakat zaptı yapılabilir.

Sözleşmenin 11. Maddesi çevredeki KOK'ların kaynakları, hareketi, akıbeti, davranış ve toksisitesi gibi özelliklerinin temel anlayışını geliştirmeyi amaçlayan araştırma ve izlemenin yürütülmesi ile ilgilidir. Kuruluşun her seviyesinde (örneğin, bölgesel veya küresel) yapılabilen ve Sözleşmede belirtilen maddelerle sınırlı olmayan bu faaliyetler etkililik değerlendirilmesiyle resmen ilintili değildir. Ancak bu tür bir faaliyetten kaynaklanan bilginin Madde 16 çevresel raporlamanın hazırlanmasında yardımcı olması mümkündür.

Madde 16 taraf olmayanların bilgi katkısını özellikle dışlamaz. Taraf olmayanlarbu belgede açıklanan çerçeveye uygun bilgi ve çalışmalarıyla katkıda bulunmaya teşvik edilir, ancak karar verme sürecine katılmaları mümkün olmaz.

1.5 Kaynakça

GEF/UNEP 2000/3. Proje Karar Formu: Kalıcı Toksik Maddelerin Bölgesel Değerlendirmesi; Proje Yönetimi ve Bölge Raporları

UNEP, 2001. Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesi, Metin ve Ekleri, Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesi Geçici Sekreterliği, UNEP Kimyasallar Birimi, Cenevre, İsviçre

UNEP, 2002. "Dünyayı KOK'lardan Kurtarma", UNEP Kimyasallar Birimi, Cenevre, İsviçre

UNEP, 2003. Tutanaklar, Stockholm Sözleşmesi'nin Etkililiğinin Değerlendirilmesini Destek için Küresel KOK İzleme Programı Geliştirmek amacıyla UNEP Çalıştayı, 24-27 Mart 2003.

UNEP 2004 Kalıcı Organik Kirleticiler için Küresel İzleme Programı için Kılavuz, 1'inci Baskı

Web kaynakları

KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi <http://www.pops.int>

Dünyayı KOK'lardan kurtarma <http://www.pops.int/documents/guidance>

Gelişmekte olan ülkelerde KOK'ları analiz etmek için Mevcut Kapasiteyi ve Kapasite Geliştirme İhtiyaçlarının Değerlendirilmesi <http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx> ve: <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

KİP çalıştayı, 2003 http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

GEF/UNEP, 2000/3 http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global_Report.pdf

UNEP/POPS/INC.7/20 http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_20.pdf

UNEP/POPS/INC.7/INF/15 http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_15.pdf

UNEP/POPS/SC-2/13 http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPS/SC-2/9 http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPS/GMP-TWG <http://www.pops.int/documents/meetings/gmptwg/twg2/meetingdocs.htm>

2 İZLENECEK MADDELER

2.1 Arka plan

Stockholm Sözleşmesi'nin amacı, mümkünse ortadan kaldırma nihai hedefi ile insan sağlığını ve çevreyi KOK'lardan korumaktır. Sözleşmenin etkililiğini değerlendirmenin bariz yolu Sözleşme ekleri A, B, ve C'de yer alan KOK'ların konsantrasyonunu ilgili matrislerde (Bölüm 4) ölçmektir. 2009 Mayıs ayında Taraflar Konferansının dördüncü toplantısında (COP-4), ilk oniki KOK'a ek olarak dokuz yeni kalıcı organik kirletici listeye eklenmiştir ve 2011 Mayıs ayında taraflar konferansının beşinci toplantısında (COP-5), bir kalıcı organik kirletici daha bu listeye eklenmiştir. Şu anda Sözleşme aşağıda maddeler veya madde grupları dahil 22 KOK'u listeler:

1. Aldrin
2. Alfa-heksaklorosikloheksan (α -HCH) *
3. Beta-heksaklorosikloheksan (β -HCH) *
4. Klordan
5. Klordekon*
6. Diklordifeniltrikloretan (DDT)
7. Dieldrin
8. Endosülfan**
9. Endrin
10. Gama-heksaklorosikloheksan (γ -HCH) *
11. Heptaklor
12. Hekzabromobifenil (HBB)*
13. Hekzabromodifenil eter ve heptabromodifenil eter (PBDE)*
14. Hekzaklorobenzen (HCB)
15. Mireks
16. Pentaklorobenzen (PeCBz)*
17. Perflorooktan sülfonik asit (PFOS)*⁴
18. Poliklorlu bifeniller (PCB)
19. Poliklorlu dibenzo-*para*-dioksinler (PCDD)
20. Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF)
21. Tetrabromodifenil eter ve pentabromodifenil eter (PBDE)*
22. Toksafen

Bir yıldızla işaretli maddeler Taraflar Konferansı'nın 2009 Mayıs ayında yaptığı dördüncü toplantısında aldığı SC-4/10 - SC-4/18 arası kararlarıyla listeye eklenmiştir. İki yıldızla işaretli maddeler Taraflar Konferansı'nın 2009 Mayıs ayında yaptığı beşinci toplantısında aldığı SC-5/3 sayılı kararlarla listeye eklenmiştir.

Yukarıdaki liste 22 KOK (2011 durumu) ile sınırlıdır, ancak TK bu üç ekten herhangi birine yeni KOK'lar eklemeye karar verebilir ki bu durumda bu ilave KOK'lar küresel izleme programına dahil edilecek ve bu bölüm buna göre değişikliğe uğrayacaktır.

Tablo 2.1 KOK'ların kimliği, KOK adı bir karışımı temsil ediyorsa türdeşlerinin veya yapısal izomerlerinin sayısı konusunda fikir verir.

4 SC-4/17 sayılı kararda tanımlandığı gibi (öncüler de dahil edilmiştir)

Tablo 2.1: Kısaltmalar, türdeş sayısı veya yapısal izomerleri dahil KOK'ların kimyasal kimliği

KOK	Kısaltma	Ana bileşik ⁵
İlk 12 KOK		
Aldrin		Tek bileşik
Klordan		2 izomer
Diklordifeniltriokretan	DDT	2 izomer
Dieldrin		Tek bileşik
Endrin		Tek bileşik
Hekzaklorobenzen	HCB	Tek bileşik
Heptaklor		Tek bileşik
Mireks		Tek bileşik
Poliklorlu bifeniller	PCB	209 türdeş
Poliklorlu dibenzo- <i>p</i> -dioksinler	PCDD	75 türdeş
Poliklorlu dibenzofuranlar	PCDF	135 türdeş
Toksafen		Klorlu bornanlar ve klorlu kampenlerin (yaklaşık 16,000 türdeş veya izomer) teknik karışımları
TK-4'te listeye eklenen KOK'lar		
Klordekon		Tek bileşik
Alfa-hekzaklorosikloheksan	α -HCH	Tek bileşik; β -HCH ve γ -HCH izomeri
beta-hekzaklorosikloheksan	β -HCH	Tek bileşik; α -HCH ve γ -HCH izomeri
Lindan, gama-Hekzaklorosikloheksan	γ -HCH	Tek bileşik; isomer to α -HCH ve β -HCH izomeri
Hekzabromobifenil	HBB	Bir homolog grubunda 42 izomer
Pentaklorobenzen	PeCBz	Tek bileşik
Tetrabromodifenil eter ve pentabromodifenil eter (ticari pentabromodifenil eter)	c-penta BDE	İki homolog grup: 42 tetrabrominat izomeri 46 pentabrominat izomeri
Hekzaabromodifenil eter ve heptabromodifenil eter (ticari oktabromodifenil eter)	c-okta BDE	İki homolog grup: 42 hekzabrominat izomeri 24 heptabrominat izomeri
Perflorooktan sülfonik asit	PFOS	Bir ineer ve çok sayıda dallı izomerleri olan tek anyonik bileşik,
TK-5'te listeye eklenen KOK'lar		
Endosülfan		Tek bir bileşik; stereoizomerlerin karışımı

5 Bu kimyasal grubundaki türdeş veya yapısal izomerlerin teorik sayısı

Aşağıdaki maddeler KOK İnceleme Komitesi tarafından incelenmektedir (durum 2011):

İncelenmekte olan aday KOK'lar (durum 2011)		
	Kısaltma	Ana bileşik⁶
Hekzabromosiklododekan	HBCD	3 yapısal izomer
Kısa zincirli klorlu parafinler (C ₁₀ -C ₁₃) alkanlar	SCCP	Değişen klorlama derecelerinde dört homolog grup; ya C ₁₀ , C ₁₁ , C ₁₂ ya da C ₁₃ lineer ve dallı iskeletli izomerler; (Cl ₅ -Cl ₁₀ için 6000'den fazla izomer)

2.2 Analiz edilmesi önerilen KOK'lar

Cenevre'de Nisan ve Eylül 2010'da düzenlenen (UNEP 2010) KİP için Kılavuz belgenin 2. revizyonunu ele alan KİP Uzman Grubu'nun iki atölye çalışmasının tavsiyelerine göre ve yukarıdaki listede yer alan karışımların bireysel türdeşlerinin tümünün analizinin mümkün hatta gerekli olmayabileceği için, aşağıdaki maddelerin analiz edilmesi tavsiye edilir (Tablo 2.2). Tablo 2.2'de yer alan maddeler ana KOK'ları ama aynı zamanda Sözleşmenin kapsamında bazı önemli dönüşüm ürünlerini de içermektedir. PFOS durumunda, karar SC-17/04 havada uzun mesafeli taşımının anlaşılması açısından özellikle uygun olan ön-madde bileşikleri de kapsamaktadır.

Küresel izleme programlarında KOK analizi için önerilen KOK'lar temel ya da tavsiye edilen matrislere göre gruplandırılmıştır. KİP için, çeşitli matrislerdeki KOK konsantrasyonlarının belirlenmesi ve bu konsantrasyonlardaki değişikliklerin dokümanite edilmesi gerekmektedir.

Bu da küresel kapsam elde ederken bölgesel olarak üstlenilmelidir. Dolayısıyla, konsantrasyonlarda küçük değişiklikleri tespit etmek için analitik performans açısından en yüksek şartlar gereklidir.

Küresel İzleme Planı (KİP) için, önerilen matrislerdeki (bölüm 4) 22 KOK'un tamamı (yukarıdaki Tablo 2.2 de görüldüğü gibi ana bileşikleri, öncüleri ve dönüşüm bileşikleri) için veri toplanması tavsiye edilir.

6 Bu kimyasal grubundaki türdeş veya yapısal izomerlerin teorik sayısı

Tablo 2.2: Analiz için önerilen günlük analitler ve temel matris
(Temel matrisler hava, insan sütü ve insan kanıdır (tamamı kan olarak); su PFOS gibi daha fazla suda çözünür KOK'ları ele almak için tavsiye edilir)

	İzlenecek bileşikler			
	Hava	İnsan Sütü	İnsan Kanı	Su
İlk KOK'lar				
Aldrin	Aldrin	Aldrin	Aldrin	Su lipofilik ve polar olmayan ilk oniki KOK için temel matris olarak tavsiye edilmemiştir; bu nedenle, yüzey sularının analizi tavsiye edilmez
Klordan	<i>cis-</i> ve <i>trans</i> -klordan; ve <i>cis-</i> ve <i>trans</i> -nonaklor, oksiklordan	<i>cis-</i> ve <i>trans</i> -klordan; ve <i>cis-</i> ve <i>trans</i> -nonaklor, oksiklordan	<i>cis-</i> ve <i>trans</i> -klordan; ve <i>cis-</i> ve <i>trans</i> -nonaklor, oksiklordan	
DDT	4,4'-DDT, 2,4'-DDT ve 4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD	4,4'-DDT, 2,4'-DDT ve 4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD	4,4'-DDT, 2,4'-DDT ve 4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD	
Dieldrin	Dieldrin	Dieldrin	Dieldrin	
Endrin	Endrin	Endrin	Endrin	
HCB	HCB	HCB	HCB	
Heptaklor	Heptaklor ve heptaklor epoksit	Heptaklor ve heptaklor epoksit	Heptaklor ve heptaklor epoksit	
Mireks	Mireks	Mireks	Mireks	
PCB	Σ PCB ₆ (6 türdeş): 28, 52, 101, 138, 153, ve 180	Σ PCB ₆ (6 türdeş): 28, 52, 101, 138, 153, ve 180	Σ PCB ₆ (6 türdeş): 28, 52, 101, 138, 153, ve 180	
	TEF'lü* PCB (12 türdeş): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, ve 189	TEF'lü* PCB (12 türdeş): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, ve 189	TEF'lü* PCB (12 türdeş): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, ve 189	
PCDD/PCDF	2,3,7,8-süstitüye PCD/PCDF (17 türdeş)	2,3,7,8-süstitüye PCD/PCDF (17 türdeş)	2,3,7,8-süstitüye PCD/PCDF (17 türdeş)	
Toksafen	Türdeşleri P26, P50, P62	Türdeşleri P26, P50, P62	Türdeşleri P26, P50, P62	

*WHO tarafından 1998'de atanan TEF'lü (Toksik Eşdeğerlik Faktörleri) PCB

TK-4'te listeye eklenen KOK'lar				
	Hava	İnsan Sütü	İnsan Kanı	Su
Klordekon	Klordekon	Klordekon	Klordekon	
α -HCH	α -HCH	α -HCH	α -HCH	
β -HCH	β -HCH	β -HCH	β -HCH	
γ -HCH	γ -HCH	γ -HCH	γ -HCH	
Hekzabromobifenil	PBB 153	PBB 153	PBB 153	
Pentaklorobenzen	PeCBz	PeCBz	PeCBz	
c-penta BDE	BDE 47, 99, 153, 154,	BDE 47, 99, 153, 154,	BDE 47, 99, 153, 154,	
c-okta BDE	175/183 (eş-ayrılan) Opsiyonel: BDE 17, 28, 100	175/183 (eş-ayrılan) Opsiyonel: BDE 100	175/183 (eş-ayrılan) Opsiyonel: BDE 100	
Perflorluoktanosülfonatlar (PFOS) ⁷	PFOS, PFOSA, NMeFOSA, NEtFOSA, NMeFOSE, NEtFOSE	PFOS, PFOSA	PFOS, PFOSA	PFOS, PFOSA
TK-5'te listeye eklenen KOK'lar				
Endosülfan	α -, β -endosülfan; ve endosülfan sülfat	α -, β -endosülfan; ve endosülfan sülfat	α -, β -endosülfan; ve endosülfan sülfat	

Perflorooktan sülfonamid	PFOSA
N-metil perflorooktan sülfonamid	NMeFOSA
N-etil perflorooktan sülfonamid	NEtFOSA
N-metil perflorooktan sülfonamidoetanol	NMeFOSE
N-etil perflorooctan sülfonamidoetanol	NEtFOSE

⁷ Lineer ve dallanmış izomerleri ile PFOS anyonuna başvuru

İncelemesi devam eden maddelerden, aşağıdaki türdeşleri (kongenerleri) ve matrislerinin Küresel İzleme Planının hedeflerini karşılamak için analiz edilmesi tavsiye edilir.

İncelenmekte olan aday KOK'lar (durum 2011)				
	Hava	İnsan Sütü	İnsan Kanı	Su
HBCD	α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD	α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD	α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD	α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD
SCCP (C ₁₀ -C ₁₃) alkanlar	KV	KV	KV	KV

KV: karar verilecek. Hali hazırda, analizler tavsiye edilmeden önce, analitik yöntemlerin hala geliştirilmeye ihtiyacı vardır.

2.3 Önerilen raporlama biçimi [

Analitik verileri raporlamak için tablolar EXCEL® formatında bulunmaktadır. Bu tablolar Tablo 2.2 de gösterilen bireysel analitleri ve gruplar veya KOK karışımları için toplam parametreleri içerir. Konsantrasyonları rapor etmek için önerilerden bazıları şunlardır:

PCB için, izleme programına bağlı olarak altı veya yedi PCB'nin toplamalarını hesaplamaya izin vermesi için tek tek yedi türdeşin analiz ve rapor edilmesi tavsiye edilir.

Toksik eşdeğerin (TEQ) raporlanması için (PCDD, PCDF ve dl-PCB için) 29 türdeş konsantrasyonun raporlanması ve toplam TEQ yanı sıra PCDD, PCDF ve dl-PCB'den türetilen TEQ'i tek tek gösterilmesi tavsiye edilir. Stockholm Sözleşmesi (Ek C) metnine göre, WHO Uzman Grubu tarafından oluşturulan ve 1998'de yayımlanan (WHO₁₉₉₈-TEFs) toksisite eşdeğerlik faktörleri (TEF) kullanılmalıdır. Bundan başka, üst sınır (ND = LOQ) ve alt sınır (ND = 0) değerleri verilmelidir. KG/KK önlemleri olarak, bu ikisi arasındaki fark % 20'den daha az olmalıdır.

"Konsantrasyonların toplamını" raporlamak için, dönüştürme ya da ön-madde bileşikleri de dahil olmak üzere tüm analitlerin kütle konsantrasyonları ilave edilmelidir. Ancak, WHO ve ulusal gıda makamları insan dokusundaki KOK'ların toplam parametrelerini ana KOK'ların eşdeğerleri olarak raporladığından, bazı temel KOK'lar için düzeltme faktörlerinin uygulanması gerekmektedir. "KOK_{olarak adlandırılan bu toplam parametreler grup/karışım eşdeğerine}" adını vermektedir ve ulusal raporlama ve literatür verileri ile karşılaştırılmalı ve raporlanmalıdır. Matematiksel formüller de EXCEL çalışma sayfasında yer almaktadır.

KOK konsantrasyonlarının analiz ve raporlanması ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 5'te ve Ek 1'de yanı sıra hava, insan matrisleri ve su gibi matrisleri açıklayan bölümlerde bulunabilir.

2.4 Kaynakça

Web kaynakları

UNEP (2010): Kalıcı Organik Kirleticiler için Küresel İzleme Planı Kılavuzunu güncellemek amacıyla İlk Uzman Toplantısı Raporu. Cenevre, Nisan 2010,
<http://chm.pops.int/Programmes/GlobalMonitoringPlan/hrMeetings/GMP1stExpertMeeting2010/tabid/760/mctl/ViewDetails/EventModID/873/EventID/97/xmid/3258/language/en-US/Default.aspx>

UNEP (2010): Kalıcı Organik Kirleticiler için Küresel İzleme Planı Kılavuzunu güncellemek amacıyla İkinci Uzman Toplantısı Raporu. Cenevre, Eylül 2010

PCB numaralandırma ve adlandırma:

Ballschmitter K. ve Zell M. (1980): Kılcal Kolonlu Gaz Kromatografisi ile Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin Analizi . Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 20-31

K. Ballschmitter, R. Bacher, A. Mennel, R. Fischer, U. Riehle, ve M. Swerev (1992). GC-MS ile klorlanmış bifeniller, klorlanmış dibenzo vdioksinler ve klorlanmış dibenzofuranların belirlenmesi. J. High Resol. Chromatogr. 15:260-270.

Toksafen numaralandırma ve adlandırma

M. Coelhan ve H. Parlar (1996): Toksafenle ilgili klorlanmış bornanların kampenlerin adlandırılması. Chemosphere 32, 217-228

Toksik eşdeğerlik faktörleri:

WHO yeniden değerlendirmesi (2005): http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/index.html

3 İSTATİSTİKSEL HUSUSLAR

Bu bölümün amacı, bir izleme programının Bölüm 1'de belirtilen hedefleri karşılayacaksa istatistiksel koşulları gözden geçirmektir. Ancak bu düzeydeki hedefler: *Kaç örnek almamız gerekiyor? gibi soruları cevaplamaya yardımcı olmaz? Ne kadar bir süre için izlemeye devam etmemiz gerekiyor? Ne sıklıkta örnek almalıyız?* Ayrıca, tespit etmek zorunda olduğumuz değişiklikler veya farklılıkların büyüklüğünü belirtmemiz gerekmektedir. Yanlış sonuçlara ulaşma riski (*örn.* olmadığı halde bir eğilim olduğu sonucuna varma veya bir eğilimi kaçırma) de dikkate alınmalıdır. Bölüm 3 ve ilişkili vaka çalışması istatistiki değerlendirmeler için daha fazla ayrıntı sağlamaktadır.

3.1 Sayısal hedefler

Hedeflerin tanımlanması ve dikkatle planlanması izleme faaliyetlerinin planlanması ve düzenlenmesinde en önemli adımdır. Örneklem matrislerinin seçimini ve örneklem birimlerinin kesin tanımlarını ve zaman ve mekan içinde temsil ettikleri şeyin tanımını içerir. Bu tanım sonuçların uygun yorumlanması için bir ön koşuldur. Bununla birlikte, araştırma için gerekli olan örneğin, örneklem etkinliği başına örnek sayısı, zaman-serisi uzunluğu, örneklem sıklığı vb doğru tahmin etmek için sayısal hedefler tanımlanmalıdır. Sayısal hedefler, programın gerekli hassasiyetinin ifade edildiğini ima etmektedir, *yani.* zamansal çalışmalar için en küçük değişiklikler veya coğrafi alanlar arasındaki en küçük farklılık, böyle bir farkı belirli bir anlamlılık düzeyinde tespit için gerekli istatistiksel güç ile birlikte belirtilir.

Bu nedenle, zamansal çalışmalar için niceliksel amaç örneğin, aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

% 5 anlamlılık seviyesinde, % 80 oranında bir istatistiksel güç ile 10 yıllık bir süre içinde, % 50'lik bir düşüş tespit etmek için. (10 yıllık bir süre içinde % 50 azalma, yaklaşık bir yılda % 7'lik azalmaya karşılık gelir).

Ve mekansal çalışmalar için, örneğin, aşağıdaki gibi:

% 5 anlamlılık düzeyinde % 80'lik bir güce sahip 2 saha arasında bir faktörün farklılıklarını tespit etmek.

% 5'lik bir anlamlılık düzeyi, verilerimizden aslında olmadığı halde bir eğilim veya fark olduğu sonucunu çıkarmak için % 5'lik riski kabul etmeye hazır olduğumuz anlamına gelir. Benzer şekilde, % 80 güç, gerçekten bir eğilim veya fark olduğu zaman hiçbir eğilim ya da fark olmadığı sonucunu çıkarmak için % 20'lik bir riski kabul ettiğimiz anlamına gelir. Gücü tahmin etmek için İstatistiksel güç ve yöntemler Cohen'de (1988) ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Şunu da vurgulamak gerekir ki, istatistiksel olarak anlamlı eğilimler tespit edilen zamansal eğilimlerin konsantrasyon ve zaman arasındaki nedensel ilişkinin bir sonucu olduğunu garanti etmez. Örnekler önyargılıysa, zaman içinde karşılaştırılabilir değilse veya ilgili etki karışımı ortak varyantların nedeni açıklanamıyorsa, "sahte-eğilimler" pekala da oluşabilir.

Ayrıca, örneğin, örnek sayısı ve bu amaca ulaşmak için gerekli olan örneklem frekansını hesaplamak için, örnek varyans tahmini gereklidir. Beklenen varyans tahminleri, belki şu anda devam eden benzer izleme programlarından çıkarılabilir veya, daha da güvenilir olanı, aynı örneklem stratejisi, örneklem matrisleri vb. kullanarak şu an planlanan izleme programları gibi bir pilot projeden değerlendirilebilir. Programı bir maliyet-fayda bakış açısıyla optimize etmek için, tüm maliyetler, örneğin, örnek alma, örnek hazırlama ve kimyasal analiz belirtilmelidir.

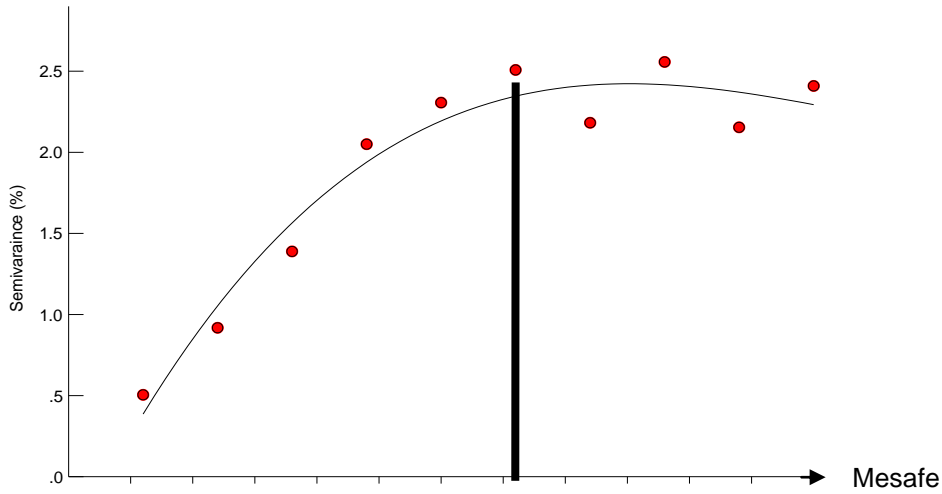
3.2 Temsilciler

Kirletici yük veya maruz kalma ile ilgili olarak neyi temsil ettikleri konusunda önerilen matrislerin etraflıca tanımlanması esastır. Bulunabilirlik, örnek alma maliyeti vb. faktörler dışında, örneğin, konsantrasyon faktörleri, biyolojik birikim oranları, metabolik kapasite ve boşaltım oranları hakkında bilgiler yararlı olacaktır. Aynı tür içinde çeşitli dokular yukarıda belirtilen faktörlere göre önemli ölçüde değişiklik gösterir *yani* tamamen farklı zaman aralıklarını temsil edebilir ve ortamdaki değişikliklere çok farklı tepkiler verebilir.

Bu sorular istatistiksel bakış açısından tamamen ilginç olmasa da çeşitli matrislerden kirletici yük ve maruz kalmaya entegre bir değerlendirme sağlamak için bir modelleme çerçevesinin inşasında değerli parçaları teşkil edecektir.

KOK'ların derecesini azaltmak için daha fazla veya daha az gelişmiş kapasiteli memeli veya türleri kullanmak sahte sonuçlara yol açabilir. Bir KOK'un artmış seviyeleri diğer KOK'ların derecesini azaltma için metabolik kapasiteyi tetikleyebilir ve artırabilir. Bu bir soruna neden olabilir, örneğin, insan sütünden KOK'a maruz kalmada mekansal farklılıkları değerlendirme (Weiss ve diğerleri, 2003).

Küresel ölçekte kirleticileri izleme kaçınılmaz olarak şunun gibi sorulara neden olur: *Bir bölgeyi gerektiği gibi temsil etmek için kaç örnekleme sahası gerekiyor?* İstatistiksel bakış açısından herhangi bir kesin tavsiye mekansal heterojenite konusunda tahmin gerektirmektedir. Mekansal çalışmalar için hedeflerin açıkça belirtilmesi (örneğin, mekansal eğilimler, bölgeler arasındaki farklar vb) ve nicel hale dönüştürülmesi gereklidir. Uzaysal korelasyon yapısını tanımlamak için Bir variogram (Şekil 3.1) kullanılabilir (Cressie, 1993; Davis, 1986). Bir örnekleme sahası diğer istasyonlarla korelasyonun söz konusu yarıçap dışında herhangi başka bir örnekleme sahasında daha iyi varolmasının sona erdiği ve böylece neredeyse bu yarıçap çevresi ile sınırlı bir alandan daha büyük bir alanı temsil etmediği bir yarıçap dışındaki bir noktayı temsil etmez.



Şekil 3.1: Komşu sahalarda arasındaki konsantrasyonlarda farklılıkların belli bir mesafeye kadar arttığı bir variogram örneğini göstermektedir. .

Zamansal bir eğilim açısından bakıldığında, izlenen nüfus / bölgenin iyi tanımlanmış katmanlarına bir odaklanma varyansı azaltacak ve zaman içindeki değişiklikleri tespit etme olasılığını artıracaktır.

Zaman serisi bir bölge içinde çeşitli sahalarda mevcut olduğunda, bölgede aynı yönde eğilimlerin varlığı veya yokluğu ile ilgili ifadeler ilginçtir. Eğilimlerin homojenliği çoğu standart istatistik ders kitabında tanımlanan yöntemler kullanılarak kontrol edilebilir (örn. Dixon ve Massey, 1969; Snedecor ve Cochran, 1968). Van Belle ve Hughes (1984) parametre dışı Mann-Kendall eğilim testinden türetilen eğilimler arasında homojenliği test etmek için bir yöntem önermiştir. Ayrıca, bölgeler içinde ve arasında çeşitli sahalardan eğilimleri yorumlarken hızlı büyüyen meta-analiz alanındaki yöntemler değerli olabilir (örneğin Hunter ve Smith, 1990).

3.3 Varyasyon kaynakları

Çevreden alınan örneklerde ölçülen konsantrasyonu etkileyen, insan kökenli olanlar dışında, pek çok faktör vardır. Endüstriyel faaliyetlerin kirlenici tahlilyelerini veya pestisitler aracılığı ile kontrolü azaltmak için alınan önlemlerin etkilerini değerlendirmek için tasarlanmış programların izlenmesi için, bu faktörler etki karıştırıcı faktörler olarak kabul edilebilir. Etki karıştırıcılardan kaçınmak veya ayarlama yapmak izleme programlarında istatistiksel gücü artırabilir (Grimås ve diğerleri., 1985; Nicholson ve diğerleri., 1991b; Bignert, 2002).

Birkaç KOK için mevsimsel değişim (örneğin, PCB, PCDD/PCDF ve HCB) gösterilmiştir. Bunun nedenleri hem kaynaklardan deşarj deseninde bir mevsimsel değişimi ve hem de, örneğin, fizyolojik faktörler, olabilir. Temel amaç deşarjların mevsimsel desenini araştırmaktan ziyade kirlilik yükündeki ortalama değişimi izlemek ise, istatistiksel güç kazanmak için örneklemenin bir sezonla (asgari rastgele

varyasyon açısından en uygun mevsim) ile sınırlandırılması gerekmektedir. Hava gibi hızla değişen matrisler için bir günlük desen ayırt edilebilirse aynı argümanlar kullanılabilir.

Doğumdan sonraki ilk haftalarda insan sütü , içinde yağ içeriği ve kompozisyonu büyük oranda değişmektedir ve bu durum ayrıca analiz edilen KOK'larla değişikliğe yol açmaktadır(örn. Weiss ve diğerleri., 2003). Rastgele değişikliği azaltmak için, örnekleme tercihen doğumdan üç hafta sonra iyi tanımlanmış bir dönemde yapılmalıdır (Ayrıca yağ içeriği örneklemenin besleme işleminin başında veya sonunda gerçekleştirilmesine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir).

Örnekleme sırasında kontrol edilebilir olan diğer bilinen veya şüphelenilen etki karıştırıcı faktörler izleme kurallarında belirtilmelidir.

Dar örnekleme birimi tanımının kullanılması çalışılan nüfusun küçük bir kısmının temsil edildiği anlamına gelmektedir. Genellikle, bu örneğin, her iki cinsiyet için veya çeşitli yaş sınıfları için, benzer eğilimler gibi asılsız varsayımlara yol açmaktadır. Temsil edebilirliği artırmak için, ekonomi izin verirse, örnekleme biriminin daha geniş bir tanımına izin vermek yerine tabakalı örnekleme uygulanmalıdır. İzleme için de geçerli örnekleme dizaynının genel özellikleri, örneğin Underwood (1993, 1994, 1996) tarafından tartışılmıştır.

Kimyasal analizin hassasiyetinin genellikle örnek varyasyonunun laboratuvar hassasiyetine kıyasla çok daha büyük olmasının beklendiği çevresel verilerin izleme zaman serisinin toplam varyansın sadece küçük bir bölümünü teşkil ettiğine inanılmaktadır. Bütün bir seri boyunca aynı akredite laboratuvar kullanılıyorsa bu doğrudur. Ancak, analizi yıldan yıla farklı laboratuvarlar gerçekleştiriyorsa, bu, örneğin KOK'ların zaman-serisi değerlendirmek olasılığını ciddi biçimde azaltabilir ya da devre dışı bırakabilir. Aynı durum, aynı laboratuvar metodolojisini değiştirir ve örneğin, telafi için önlemler alınmadıkça, eş-elüsyonlar çözümlenir ve bu da tahmini konsantrasyonlarda bir azalmaya yol açarsa aynı durum geçerlidir. Saptama sınırları geliştirilmiş ise, yani analizler artık daha önce tespit edilmediği yerde bulunuyorsa, bu durum, miktar sınırı (LOQ) altındaki sonuçların nasıl ele alındığına bağlı olarak benzer sorunlara yol açabilir. Miktar sınırı altındaki konsantrasyonların daha başka etkileri Helsel (2006) tarafından ele alınmıştır.

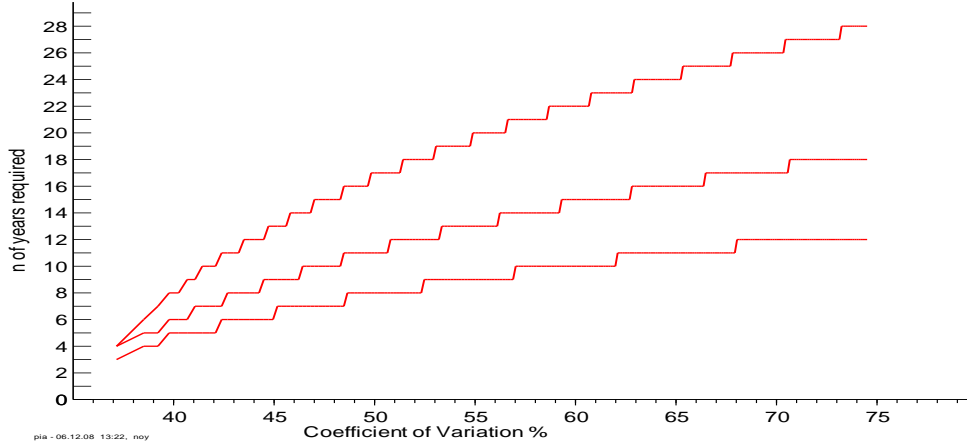
Tek tek örneklerin alınması ve kimyasal analizde ve uygun etki karıştırıcı değişkenlerin kaydedilmesi veya ölçülmesi koşuluyla, konsantrasyonlar, örneğin ANCOVA (Varyant Analizi) vasıtasıyla, ortak eşdeğişkenler için ayarlanabilir. Bu durum zaman içinde değişiklikleri veya sahalar arasındaki farklılıkları tespit etme gücünü önemli derecede artırabilir. Ayrıca, hatalı aşırı değerlerin tespiti ve olası ortadan kaldırılması dagücü belirgin olarak arttıracaktır (Barnett ve Lewis, 1994; Nicholson ve diğerleri., 1998; Bignert, 2002).

Zamansal eğilimler için, ara-yıl değişimi günlük ölçeğinde veya Varyasyon Katsayısı (CV,%) olarak regresyon hattından artıkların standart sapması olarak ifade edilebilir. İnsan sütü de dahil olmak üzere biyolojik numunelerde, kirleticilerin zaman serisinde bulunan Değişim Katsayısı, ara-yıldaki değişimi son derece düşük kabul edilebilse bile, çok yüksek ihtimalle % 35'in üzerinde olacaktır.

3.4 Zaman serilerinin uzunluğu

Birkaç köklü izleme programının, önemli zamansal değişimleri saptamak için şaşırtıcı derecede düşük güce sahip olduğu gösterilebilir; (Nicholson ve Fritöz, 1991; Bignert ve diğerleri., 2004). Değişiklikler çok büyük olmadıkça, beş yıllık bir örnekleme süresi içinde KOK izleme süresi serisinin, herhangi bir güvenli değişiklik ortaya çıkarmasını beklemek saflıktır. Daha büyük olasılıkla, orta büyüklükte (% 5/yıl) değişiklikleri saptamak için en az 10-15 yıllık bir süre beklenebilir. Çeşitli büyüklüklerin eğilimlerini tespit etmek için gerekli yıl sayısı ve % 80 talep edilen bir güçteki Değişim Katsayısı arasındaki ilişki Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Bir çalışmanın, yıllar içinde ve arasında varyasyon ve varyansın diğer bileşenlerinin güvenilir rastgele tahminleri vermesi için en az 4-5 yıllık izlemeye ihtiyacı vardır. Bu bilgiler devam eden izleme faaliyetinin geliştirilmesi ve ince ayarı için çok değerli olacaktır. Şunu da belirtmek gerekir ki, mekansal çalışmalar için bile birkaç yıllık örnekleme yeterli değildir ama sahte sonuçlara yol açabilir (Bignert ve diğerleri., 1994).



Şekil 3.2: Tek yıllık ortalama konsantrasyonlar olduğu (veya yılda bir havuza alınan örnek) varsayarak, Varyasyon Katsayısı (%) olarak ifade edilen, ara yıllar varyasyonunun çeşitli büyüklükleri için basit bir iki-taraflı regresyon analizi uygulanarak, % 5 anlamlılık düzeyinde % 80 bir güçte sırasıyla yılda %5 (solda/yukarıda) %10 ve % 20 değişim tespit etmek için gerekli olan yıl sayısı.

3.5 İhtiyaç duyulan örnek sayısı

Büyük örnekler ortalama konsantrasyonlar ve varyanslar için daha kesin ve güvenilir tahminler vermektedir. Ancak, ek örneklerinin katkıları çok yüksek derecede örnekleme stratejisine bağlıdır.

Belirli bir durum için gerekli örneklerin sayısını uygun bir şekilde tahmin etmek için, nicel hedefler tanımlanmalı ve beklenen varyans hakkında bilgi (yukarıya bakınız) mevcut olmalıdır. Gerekli örnek sayısını hesaplamak için standart formüller bağımsız gözlemleri varsaymaktadır. Birçok tipik izleme durumunda bu varsayım tamamen doğru değildir. Büyük bir ölçekte, bir örnek alma istasyonunda belirli bir yıldaki hava durumu ayrı ayrı tüm örnekleri aynı yönde etkileyebilir.

Zaman ve mekan içindeki küçük ölçekli varyasyon hafife alınmış bir varyansa ve artan ara-yıl varyasyonuna neden olan örnekleme planı kapsamına alınmayabilir. Örneğin, Bjerkeng (2000) örnekleme döneminde bir örnekleme yerine üç kez örnekleme yaparak ve aynı sayıda veya daha az örnek kullanarak, yıllık ortalama varyans tahmininin % 65 kadar azaltılabileceğini gösterdi. Ayrıca, tabakalı örnekleme ve bireysel ve toplanmış örnekler arasında seçim gerekli örnek sayısı tahminlerini etkileyecektir. Yukarıda belirtilen bilgi olmaksızın, gerekli örnek sayısına ilişkin hiçbir uygun rakam hesaplanamaz.

Çeşitli örneklerin birleştirildiği havuzu kullanmak, bir ya da bir kaç ayrı örneğe göre güvenilir ortalama konsantrasyonların tahmin edilmesi için gerekli kimyasal analiz sayısını azalacaktır çünkü toplam evrenin daha büyük bir oranı temsil edilmektedir. Havuza alınan numunelerin dezavantajı ayrı ayrı örneklerin uç değerleri açığa çıkmaksızın havuz konsantrasyonunu etkileyebilir ve karıştırıcı etkiye sahip değişkenler için düzeltme olasılığı veya biyolojik etkileriyle ilişkisi kaybolur. Bir yıl içinde ayrı ayrı varyansla ilgili bilgilerin de başlı başına bir değeri vardır. Artmış varyans genellikle yükselmiş konsantrasyonların ilk işaretidir. Özellikle de yeni bir örnekleme sahası oluşturmanın ilk aşamasında tek tek örnekler varyasyonun olası kaynaklarını ortaya çıkarmada yardımcı olabilir. Toplanmış örneklere karşı ayrı ayrı örneklerin avantajları ve dezavantajlarını daha ayrıntılı bir şekilde Bignert ve diğerleri tarafından ele alınmıştır. (1993).

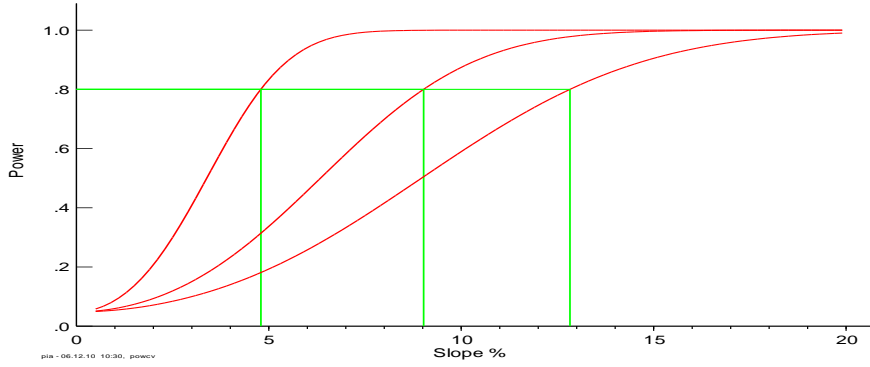
3.6 Beklenen eğilimler

Pestisitlerin konsantrasyonlarının şiddetinde, doğrudan yasaklanma veya deşarjların azaltmak için alınan diğer önlemler sonrasında çevre örneklerinde yılda genellikle yaklaşık % 10-20 büyüklüğünde olmak üzere nispeten hızlı azalma beklenebilir. Benzer eğilimler karasal, tatlı su ve deniz ortamlarında gelen biyotada ölçülmüştür (Bignert ve diğ., 1998 a, b, c). Yani, kaynağın ortadan kalkması durumunda tehlikeli kalıcı maddelerin biyo-kullanılabilir miktarı, tahmini yarılanma sürelerinden beklenebilecek olandan çok daha hızlı azalır. İstatistiksel açıdan bakıldığında, bu en azından kalıcı pestisitler için, tahliyelerini azaltmak için alınan önlemler nedeniyle değişiklikleri tespit etme olasılığını artıracaktır. Tekno alanda birçok farklı üründe bulunan PCB veya diğerleri gibi KOK'lar için düşüş muhtemelen daha düşük, yılda yaklaşık % 5-10 olacaktır. Bu makul bir güçle (%80) tespit edilmesi mümkün olan en

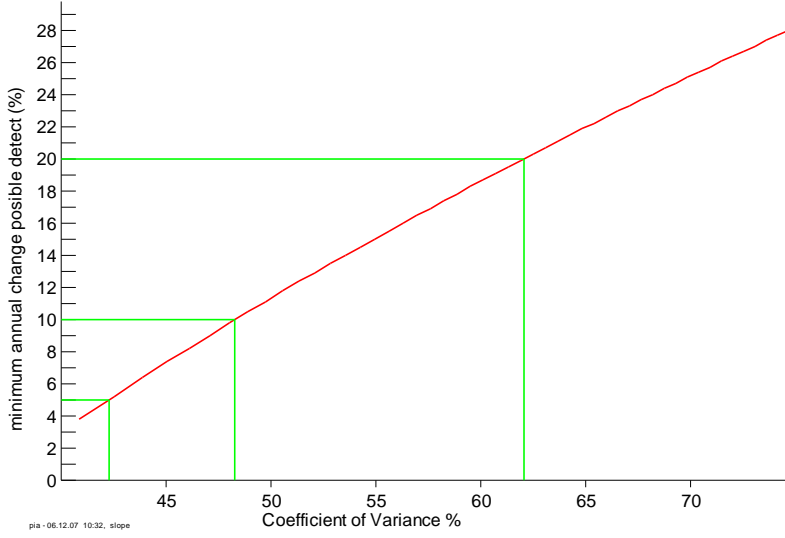
az eğilimin, %20'den daha küçük ve tercihen % 10'dan daha küçük olması gerektiği anlamına gelir. Uygun bir örnekleme tasarımı varsayarsak, on yıllık bir süre için yıllık örnekleme muhtemelen pestisit ve diğer KOK'lar için % 80 istatistiksel güçte yılda % 10 insan sütü/kanındaki eğilimleri tespit etmek için yeterli olacaktır. Hava örnekleri için zaman eğilim analizleri tercihen güç hesaplamasını etkileyecek diğer yöntemlerle (Bölüm 4.1) ele alınacaktır.

3.7 Eğilimleri tespit etmek için beklenen duyarlılık

Uygun bir duyarlılık tahmini için bir pilot çalışma yapılmalıdır. Bu durum örnekleme stratejisi, matris seçimi, örneklemenin kurallara ne kadar uygun yapıldığı, yıldan yıla analizleri aynı laboratuvarın üstlenip üstlenmediğine çok bağlıdır. Duyarlılık aynı zamanda çeşitli KOK'lar arasında da farklılık gösterir. İnsan sütü için duyarlılığın, birleştirilmiş (25 ayrı örnekten oluşan) nispeten büyük veya Bölüm 4.2'de kurallara uygun aynı sayıda ayrı ayrı örnek olduğunu varsayarak, yılda % 5 civarında olması beklenmektedir. Bir eğilim tespit etmek gerekli güç değişimin büyüklüğü yanı sıra bağlı elbette rastgele ara yıllık varyasyona bağlı olacaktır. Bu ilişkiler Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Değişim Katsayısının bir fonksiyonu olarak on yıllık bir örnekleme döneminde % 80 güç ile, tespit edilmesi mümkün asgari yıllık eğilim olarak ifade edilen duyarlılık Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Çeşitli büyüklüklerde ara yıllık değişim için basit iki-terafli regresyon analizi uygulanarak % 5 anlamlılık düzeyinde 12 yıllık bir örnekleme süresinden sonra, Değişim Katsayısı olarak ifade edilen, tespit edilmesi mümkün asgari yıllık değişimin bir fonksiyonu olarak güç soldan itibaren: tek yıllık ortalama konsantrasyonlar (ya da yıllık birleştirilmiş örnek) olduğunu varsayarak sırasıyla %20, %40 ve % 60.



Şekil 3.4: Çeşitli büyüklüklerde ara yıllık değişim için basit iki-taraflı regresyon analizi uygulanarak % 5 anlamlılık düzeyinde 10 yıllık bir örnekleme süresinden sonra, Değişim Katsayısı (%) olarak ifade edilen, tek yıllık ortalama konsantrasyonlar (ya da yıllık birleştirilmiş örnek) olduğunu varsayarak tespit edilmesi mümkün asgari yıllık değişim.

3.8 Zamansal eğilim çalışmaları için örnekleme frekansı

Uygun bir örnek alma frekansını belirlemek için, gerekli olan zamansal çözünürlük belirlenmelidir. Kısa bir zaman atlamalı belirli etkinlikleri veya olayları izlemek için, belli dönemlerde çok sık örnek alınması gerekebilir. Örneğin, biyolojik dokulardaki KOK'lar için yarılanma ömrü, analitik maliyet vb göz önüne alındığında, yılda bir kez veya en fazla iki kez örnek almak biyolojik örneklerde kirleticilerin izlenmesi için genellikle uygundur. Bununla birlikte, küçük ölçekli zamansal değişimi kapsamak için örnekleme döneminde çeşitli vesilelerle örnek alma, yukarıda işaret edildiği gibi, ortalama tahmini artıracaktır. Yukarıdaki örnekler yılda bir kez örnek almaya ilişkindir. Açıkçası bir eğilim testinin istatistiksel gücü düşük frekanslı örnekleme durumunda ciddi biçimde azalır.

Bir zaman-serisi uzunluğu sabitlenirse, belli bir ara yıllık değişimde çeşitli eğimler için güç tahmin edilebilir. Şekil 3.5 % 20-25 bir farklılaşma katsayısına tekabül eden bir log ölçeğinde 0.20 regresyon hattı boyunca standart sapmayla (ara-yıl değişimi) sırasıyla, her ikinci, üçüncü ve dördüncü yılda bir örneklemede tahmin edilen güç ve eğimi arasındaki ilişkiyi (örn biota örneklerinde ölçülen KOK zaman serilerindeki değişim) göstermektedir. İzleme programının istenen duyarlılığı 12 yıllık bir süre içinde her yıl için en az % 5'lik değişimi tespit edebilmesi için, her yıl örnekleme için güç bu standart sapmada neredeyse % 80'dir (Şekil 3.5). Her ikinci, üçüncü veya dördüncü yıl örnekleme için karşılık gelen güç, sırasıyla, sadece yaklaşık % 35, %17 ve % 10'dur.

3.9 Sonuçların değerlendirilmesi

Coğrafi bilgi sistemi (CBS) ve modelleme kaçınılmaz olarak mekansal dağılım ve pozlama vb için sonuçların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde büyük bir rol oynayacaktır. Bununla birlikte, bu tür bir değerlendirmenin güvenilirliğinin ortamdaki gerçek verilerle doğrulanmaya bağlı olduğunu ve örnek sayısının çok az olması durumunda zayıf olacağını vurgulamak gerekir. Zaman serisi analizleri için Nicholson ve diğ. (1995) tarafından önerilen sağlam bir yöntem son yıllarda OSPAR, HELCOM ve AMAP içindeki izleme verilerinin birkaç değerlendirmesinde kullanılmıştır. Parametrik olmayan bir eğilim testi ve etkili bir uç değer testi ile takviye edilmiş bu yöntem geçici eğilimleri değerlendirmek için temel bir paket oluşturabilir. Testlerin arkasındaki varsayımlar yerine getirildiği takdirde parametrik testler parametrik olmayanlara oranla daha güçlüdür. (örn. regresyon çizgisi etrafındaki artıklar normal dağılımlıdır) Ancak, durum böyle değilse (örn. uç değer varlığı artıkların normal dağılıma varsayımını ihlal ediyorsa) parametrik olmayan testler parametrik olanlara oranla daha güçlü hale gelir.

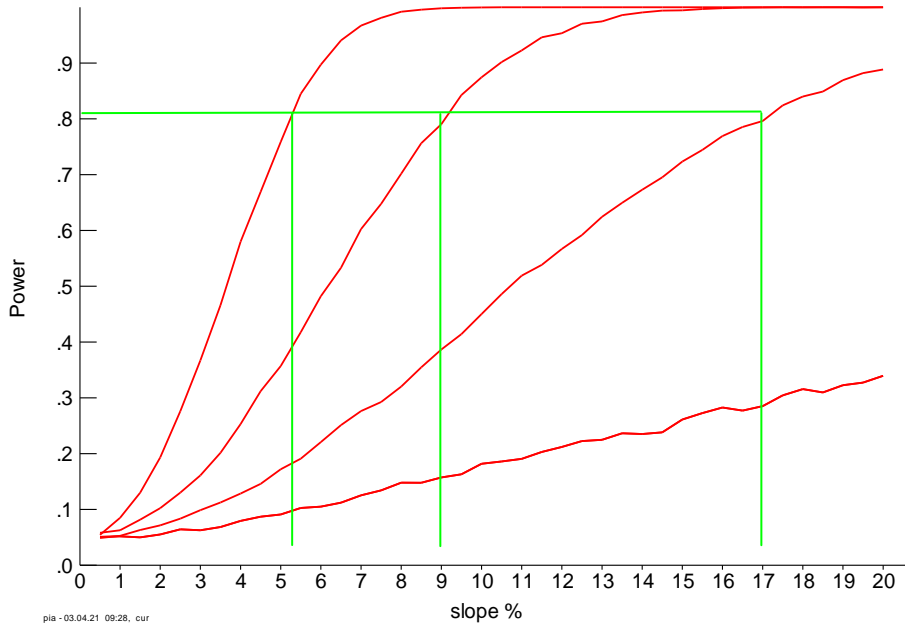


Figure 3.5: 0.20 log-ölçekte, normal dağılım olduğunu varsayarak, bir kalıntı standart sapmada 12 yıllık bir örnekleme dönemi için log-lineer regresyon analizinde (iki taraflı, $\alpha = 0.05$) bir eğim (% yıllık değişim) fonksiyonu olarak güç. Grafikler, soldan sağa, sırasıyla, her ikinci, üçüncü ve dördüncü yıl, örnekleme temsil etmekte ve 10.000 devrede Monte Carlo simülasyonlarına dayanmaktadır

3.10 İstatistiksel işlem ve grafiksel sunum örnekleri

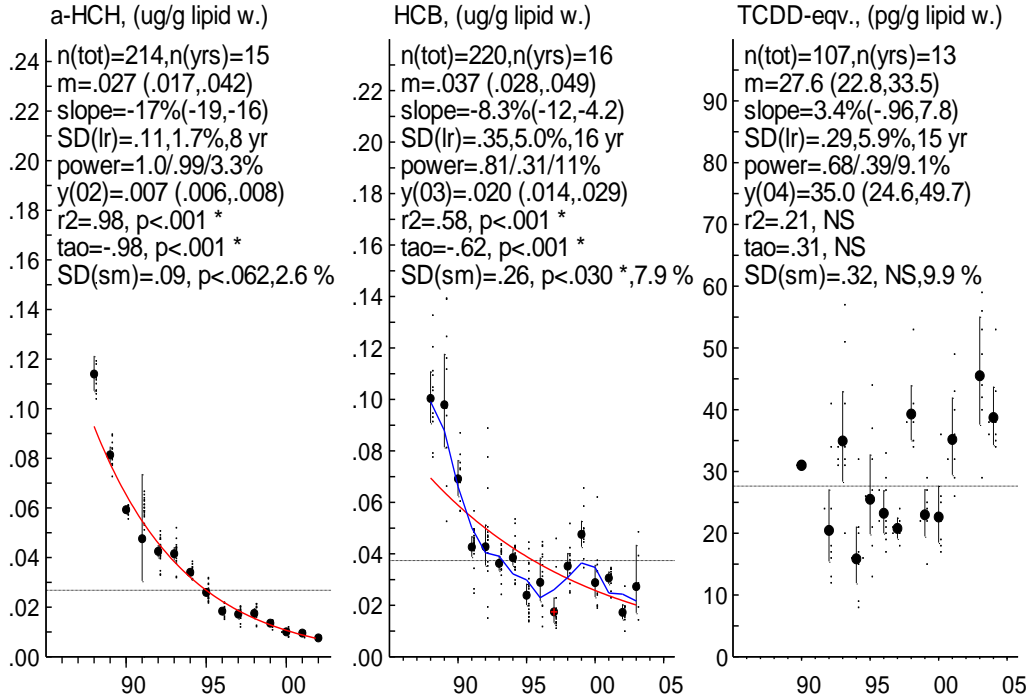
İzleme programının ana amaçlarından biri eğilimleri tespit etmektir. Eğilimleri tespit yöntemlerinin örnekleri basit log-lineer regresyon analizleri olabilir. Çizginin eğimi yüzde olarak yıllık değişimi anlatmaktadır. % 5'lik bir eğim konsantrasyonun 14 yıl içinde yarıldığını ima ederken, % 10 benzer bir azalma için 7 yıla, %2 ise 35 yıla karşılık gelmektedir.

Regresyon analizi, diğerlerinin yanı sıra, regresyon çizgisinin eğilimin iyi bir açıklamasını sağladığını varsayar. Çizginin sonundaki noktaların kaldiraç etkisi de iyi bilinen bir gerçektir. Bir çizginin sonundaki bir veya birkaç satırın 'tesadüfen' neden olduğu abartılı bir eğim, gerçekten bir eğilim olmadığı bir durumda bir yanlış anlamlı sonuç riskini artırır. Regresyon analizi için parametrik olmayan bir alternatif de Mann-Kendall eğilim testidir (Gilbert, 1987, Helsel ve Hirsch, 1995, Swertz, 1995). Bu test genellikle regresyon analizinden daha düşük güce sahiptir ve konsantrasyonlarda büyüklük farklılıklarını dikkate almaz; sadece önceki yıla kıyasla konsantrasyonların arttığı veya azaldığı ard arda gelen yılları sayar. Regresyon analizi önemli bir sonuç verir ama Mann-Kendall testi vermezse, bunun açıklaması ya ikinci testin daha düşük güce sahip olması veya zaman-serisindeki uç noktaların etkisinin eğimde savunulamaz derecede büyük hale gelmesi olabilir. Bu nedenle, sekizli çizgi Kendall 'tau' (bkz. Tablo 3.1) ve ilgili p-değerini bildirir. Kendall 'tau' geleneksel korelasyon katsayısı 'r' gibi 0 ve 1 arasındadır ancak genellikle daha düşük olacaktır. 'Güçlü' doğrusal 0,9 korelasyon veya üzeri yaklaşık 0.7 veya üzere tau-değerlerine tekabül eder (Helsel ve Hirsch, 1995). Bu testin, birçok eğilim testini karşılaştırarak yapılan bir değerlendirmede yıllık örneklerle su kalitesi izleme programlarında kullanılması tavsiye edilmiştir (Loftis *et al.*, 1989).

Doğrusal olmayan eğilim bileşenlerini zaman içinde gelişim içinde tanımlamak için bir tür düzlenmiş çizgi uygulanabilir. Örnekte (Şekil 3.6) kullanılan düzleştirici yıllık geometrik ortalama değerlere tutturulmuş bir basit 3-noktalı çalışan bir düzleştiricidir. Regresyon çizgisinin kötü oturtulduğu durumlarda düzlenmiş çizgi daha uygun bir açıklama sunabilir. Bu çizginin anlamlılığı, varyansın düzleştirici ile açıklandığı ve regresyon çizgisinin toplam varyans ile karşılaştırdığı bir ANOVA (Varyans Analizi) vasıtasıyla test edilir. Bu prosedür ICES'teki değerlendirmelerde kullanılır ve Nicholson *ve diğ.*, 1995, tarafından tanımlanır; bkz. örnekteki HCB-çiziminde (Şekil 3.6) düzeltilmiş çizgi.

Çizginin etrafındaki artık varyanstan beklenebilecek olanı dikkate alan regresyon çizgisinden çok uzak kalan gözlemler özel olarak ele alınır. Bu sapmalar, fiziksel ortamda bir atipik oluşum, örnekleme ya da analitik prosedür içinde değişmiş kirlilik yükü veya hatalardan kaynaklanabilir. Bu örnekte, şüpheli uç değerleri tespit etmek için yapılacak işlem Hoaglin ve Welsch (1978) tarafından tarif edilmiştir *Kaldıraç katsayılarını* ve *standart hale getirilmiş artıkları* kullanmaktadır. Standart hale getirilmiş artıklar $t_{.05, n-2}$ serbestlik derecesi ile .05 dağıtımına karşı test edilir. i 'inci standart kalıntıyı hesaplarırken mevcut gözlem dışarıda bırakılır. Bu, i 'inci gözlemin ne eğimi ne de regresyon çizgisi etrafındaki varyansı etkilediği anlamına gelir.

Some organic contaminant, herring muscle, s. Baltic Proper



pia - 06.12.10 17:07, unep

Şekil 3.6: Zaman serisi örnekleri; Güney Baltık alanından ringa balığı kasında alfa-HCH, HCB ve TCDD-eşdeğerleri (µg/g lipid ağırlığı). Şekil lejandı Tablo 3.1'de görülebilir.

Tablo 3.1: Şekil 3.6 lejandı

Çizimler, tek tek analizler (küçük noktalar) ve geometrik ortalamaların % 95 güven aralıkları ile birlikte her yılın geometrik ortalama konsantrasyonunu (daireler) göstermektedir. Zaman serisi için genel geometrik ortalama değer yatay, ince bir çizgi olarak tasvir edilmiştir. Eğilim, bir regresyon çizgisi ile temsil edilmiştir (p <0.05, iki taraflı regresyon analizi ile çizilmiştir). Geometrik ortalama konsantrasyonlar ile donatılmış log-lineer regresyon hatları düzgün üstel fonksiyonları izlemektedir. Doprusal olmayan eğilim bileşenlerinin test edilmesi için bir düzleştirici tatbik edilir p <0.05 ise düzleştirilmiş bir hat çizilir Her çizim başlığının altında çeşitli istatistiksel hesaplamaların sonuçları bildirilmiştir:

n(tot)= Yıl sayısı (**n(yrs)=**) ile birlikte yer verilen analizlerin toplam sayısı.

m= % 95 güven aralığı ile birlikte genel geometrik ortalama değeri (Not: serbestlik derecesi sayısı = n yıl - 1).

slope= Eğim, % 95 güven aralığı ile birlikte yıllık değişimin yüzdesi olarak ifade edilmiştir.

sd(lr)= % 80 güç, tek taraflı test, alfa = 0.05 ile mevcut zaman serisindeki saptanabilir en düşük değişiklikle birlikte ara yıllık değişim ölçüsü olarak, regresyon hattı etrafında kalan varyansın kare köküdür. Son rakam, 80% güç, tek taraflı test, alfa = 0.05 ile %5 yıllık değişimi tespit etmek için gerekli olan tahmini yıl sayısıdır.

güç= Zaman serisinde bir log-lineer eğilimi tespit etmek gereken güç (Nicholson ve Fryer, 1991). İlk rakam mevcut zaman serilerinde yıl sayısı ile yıllık %5 değişimi tespit gücünü ifade eder. İkinci rakam eğitim yılda % 5 ve yıl sayısı on imiş gibi tahmin edilen güçtür. Üçüncü rakam % 80 güçte mevcut ara yıl varyasyonu ile on yıl süreyle (yıllık yüzde olarak verilen) tespit edilebilen en düşük değişimdir.

r²= Determinasyon katsayısı (r²) iki taraflı test için p-değeri ile birlikte (H₀: eğim = 0), yani, regresyon analizi varsayımlarının yerine getirilmesi şartıyla, anlamlı bir değer gerçek bir değişim olarak yorumlanır .

y(02)= % 95 güven aralığı ile, örneğin y (02) = 0.007 (0.006, 0.008) ile geçen yıl için regresyon hattından tahmin edilen konsantrasyon, regresyon çizgisi etrafında kalan varyansın güven aralığını hesaplamak için kullanıldığı 2002 yılı tahmini konsantrasyonudur. Regresyon hattının eğilimi tanımlamakla alakalı olması kaydıyla, artık varyans bu kapsamda yıl içi varyanstan daha uygun olabilir.

tau= Parametrik olmayan Mann Kendal eğilim testinin sonucu, ve karşılık gelen p-değeri olarak Kendall 'tau'.

sd(sm)= Düzlenmiş çizgi etrafında kalan varyansın kare kökü . Bu hattın büyüklüğü bir değişim analizi vasıtasıyla test edilebilir. p-değeri, bu test için bildirilmektedir. Önemli bir sonuç lineer olmayan bir eğilim bileşenini gösterecektir.

3.11 Kaynakça

Barnett V., Lewis T., 1994. Outliers in Statistical Data (İstatistiksel Verilerde Aykırılık). Third ed. Wiley and Sons Ltd.

Bignert A., Göthberg A., Jensen S., Litzén K., Odsjö T., Olsson M., Reutergårdh L., 1993. The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: a retrospective study of twenty years pollution monitoring. (Ekotoksikolojik araştırmalarda yeterli biyolojik örnekleme ihtiyacı: yirmi yıllık kirliliği izleme konusunda retrospektif bir çalışma.) *The Science of the Total Environment (Toplam Çevre Bilimi)*, 128:121-139.

Bignert A., Olsson M., de Wit C., Litzen K., Rappe Ch., Reutergårdh L., 1994. Biological variation – an important factor to consider in ecotoxicological studies based on environmental samples. (*Biyolojik varyasyon - çevresel örneklere dayalı ekotoksikolojik çalışmalarda dikkate alınması gereken önemli bir faktör.*) *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348:76-85.

Bignert, A., Greyerz, E., Olsson, M., Roos, A., Asplund, L., Kärsrud, A.-S., 1998a. Similar Decreasing Rate of OCs in Both Eutrophic and Oligotrophic Environments – A Result of Atmospheric Degradation? (Ötrofik ve Oligotrofik Ortamlarda OC'nin Benzer Azaltılma Hızı - Atmosferik Degradasyonun Bir Sonucu mu?) Part II. *Organohalogen Compounds, (Organohalojen Bileşikler)*36:459-462.

Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Häggberg, L., 1998b. Fast Initial Decrease in Environmental Concentrations of OCs – A Result of Atmospheric Degradation? (OC'nin Çevre Konsantrasyonlarında Başlangıçta Hızlı Azalış - Atmosferik Degradasyonun Bir Sonucu mu?) Part I. *Organohalogen Compounds (Organohalojen Bileşikler)*, 36:373-376.

Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L., Alsberg, T., 1998c. Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. (Kuzey Avrupa'da organoklorlu bileşiklerde Zamansal eğilimler, 1967-1995) Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. (Küresel parçalanma ilişkisi, sedimanlardan kaçak ve uluslararası önlemler.) *Environmental Pollution (Çevre Kirliliği)*, 99:177-198.

Bignert, A., 2002. The power of ICES contaminant trend monitoring. (ICES kirlenici eğilimi izlemenin gücü) ICES Marine Science Symposia, 215: 195-201.

Bignert A., Riget F, Braune B., Outridge P., Wilson S., 2004. Recent temporal trend monitoring of mercury in Arctic biota – how powerful are the existing datasets? (Arktik biyotadaki cıvanın son zamansal eğilimini izleme - mevcut veri setleri ne kadar güçlü?) *J. Environ. Monit*, 6:351 - 355.

Bjerkeng, B., 2000. The Voluntary International Contaminant-monitoring (VIC) for temporal trends with the aim to test sampling strategies for a co-operative revision of guidelines by 1999. (1999'a kadar kılavuzların işbirliğiyle revizyonu için test örnekleme stratejileri amacıyla geçici eğilimler için Gönüllü Uluslararası Kirlenici-izleme (VIC).) SIME 00/4/11-E (L). Gilbert R.O., 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. (Çevre Kirliliği İzleme için İstatistiksel Yöntemler) Van Nostrand Reinhold, New York.

- Cohen, J. 1988. *Statistical Power Analysis for the Behavioural Sciences*. (Davranış Bilimleri için İstatistiksel Güç Analizi) Academic Press, New York.
- Cressie N.A.C. (1993). *Statistics for Spatial Data*. (Mekansal Veri İstatistiği) Wiley & Sons. 900 p.
- Davis J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. (İstatistik ve Jeolojide Veri Analizi) Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-08079-9
- Dixon, J.W., F.J. Massey. 1969. *Introduction to Statistical Analysis*. (İstatistiksel Analize Giriş) 3rd ed. McGraw-Hill, New York. 638p.
- Gilbert O.R., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. (Çevre Kirliliği İzleme için İstatistiksel Yöntemler) Van Nostrand Reinhold. New York.
- Grimås, U., Göthberg, A., Notter, M., Olsson, M., Reutergårdh, L., 1985. Fat Amount - A Factor to Consider in Monitoring Studies of Heavy Metals in Cod Liver. (Yağ Miktarı - Morina Balığı Karaciğerinde Ağır Metal İzleme Çalışmalarında Dikkate Alınması Gereken Bir Faktör.) *Ambio*, 14:175 – 178.
- HELCOM, 1988. *Guidelines for the Baltic Monitoring Programme for the Third Stage; Part C. Harmful Substances in Biota and Sediments*. (Üçüncü Adım için Baltık İzleme Programı Kuralları; Bölüm C. Biyota ve Sedimanlarda Zararlı Maddeler.) HELCOM, BSEP 27C.
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources*, Studies in Environmental Sciences 49. (Su Kaynaklarında İstatistiksel Yöntemler, Çevre Bilimleri Araştırmaları 49.) Elsevier, Amsterdam.
- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. (Veri imalatı: Tespit edilemeyenler için ikame değerler sonuçları nasıl mahvedebilir ve bu konuda ne yapılabilir.) *Chemosphere* 65 (2006) 2434–2439.
- Hoaglin, D.C., and Welsch, R.E., 1978. Regresyonda şapka matrisi ve ANOVA. *Amer. Stat.* 32:17-22.
- Hunter, J.E. and Schmidt, F. L. 1990. *Methods of meta-analysis*. (Veri analizi yöntemleri) Correcting error and bias in research findings. (Araştırma bulgularında hata ve önyargıları düzeltme) Newbury Park, CA: Sage.
- Loftis, J.C., Ward, R.C., Phillips, R.D., 1989. An Evaluation of Trend Detection Techniques for Use in Water Quality Monitoring Programs. (Su Kalitesi İzleme Programlarında Kullanılmak Üzere Eğilim Tespit Tekniklerinin Değerlendirmesi) EPA/600/3-89/037, p. 139.
- Nicholson, M.D., Fryer, R., 1991. The Power of the ICES Cooperative Monitoring Programme to Detect Linear Trends and Incidents. (ICES Lineer Eğilimler ve Olayları Tespit etme AMacıyla İşbirliğine Dayalı İzleme Programının Gücü) In: Anon. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. (Eğilim İzleme İstatistiksel Konuları hakkında Çalışma Grubu Raporu) ICES Doc CM 1991.
- Nicholson, M.D., Green N., Wilson S., 1991. Regression Models for Assessing Trends of Cadmium and PCB in Cod Livers from the Oslofjord. (Oslofjord'dan Morina Balığı karaciğerlerinde Kadmiyum Eğilimler ve PCB değerlendirilmesi için Regresyon Modelleri.) *Marine Pollution Bulletin*, 22:77-81.
- Nicholson, M.D., Fryer, R., Larsen, J.R. 1995. A Robust Method for Analysing Contaminant Trend Monitoring Data. (Kirlenici Eğilimi İzleme Verilerinin Analizi için Sağlam bir Yöntem) *Techniques in Marine Environmental Sciences*. (Deniz Çevre Bilimleri Teknikleri) ICES
- Nicholson, M. D., Fryer, R., Maxwell, D., 1998b. The influence of individual outlying observations on four methods of detecting trends. (Eğilim belirlemek için dört yöntem üzerine tek tek dışarıdan gözlemlerin etkisi) ICES CM 1998/E:8. Annex 8, pp.62-67.
- Snedecor, G.W., W.G. Cochran. 1968. *Statistical Methods*. (İstatistik Yöntemleri) Iowa 1969.
- Swertz, O., 1995. Trend assessment using the Mann-Kendall test. (Mann-Kendall testini kullanarak eğilim değerlendirilmesi) Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. (Eğilim İzleme İstatistiksel Konuları hakkında Çalışma Grubu Raporu) ICES CM 1995/D:2.
- Underwood, A.J., 1993. The mechanics of spatially replicated sampling programmes to detect environmental impacts in a variable world. (Değişken bir dünyada çevresel etkileri tespit etmek için mekansal olarak çoğaltılmış örnekleme programlarının mekaniği.) *Austr. J. Ecol.*, 18:99-116.
- Underwood, A.J., 1994. Beyond BACI: sampling designs that might reliably detect environmental disturbances. (BACI'nın ötesinde: çevresel bozulmaları güvenilir olarak tespit edebilecek örnekleme tasarımları.) *Ecol. Applic.*, 4:3-15.
- Underwood, A.J., 1996. *Environmental Design and Analysis in Marine Environmental Sampling*. (Deniz Çevre Örneklemede Çevre Tasarımı ve Analizi.) Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides No 34, UNESCO. (Hükümetlerarası Oşinografi Komisyonu Kılavuzları ve Rehberleri No 34, UNESCO)

- van Belle, G. And Hughes J.P. 1984. Nonparametric tests for trend in water quality. (Su kalitesinde eğilim için parametrik olmayan testler) *Water Resource Research* 20:127-136. (Su Kaynakları Araştırması 20:127-136)
- Weiss, J., Pöpke, O., Bignert, A., Greyerz, E., Agostoni, C., Riva, E., Giovannini, M., Zetterström, R., 2003. Concentrations of dioxins and other organochlorines (PCB, DDTs, HCHs) in human milk from Seveso, Milan and a Lombardian rural area in Italy: a study performed 25 years after the heavy dioxin exposure in Seveso. (İtalya Seveso, Milano ve bir Lombardiya kırsal alanında insan sütündeki dioksin ve diğer Organoklor (PCB, DDT, HCH) konsantrasyonları: Seveso'da ağır dioksin maruziyetinden 25 yıl sonra gerçekleştirilen bir çalışma.) *Acta Paediatrica*, 92: 467-472.

4 ÖRNEK ALMA VE ÖRNEK ALMAYA HAZIRLIK YÖNTEMLERİ

Stockholm Sözleşmesi etkililiğinin değerlendirmesini desteklemek için Küresel İzleme Planının odağında karşılaştırılabilirlik açısından potansiyeli yüksek medyada çevre arka plan konsantrasyonları bulunmaktadır. Taraflar Konferansı ilk değerlendirme için temel ortam olarak hava izleme anne sütü veya anne kanı yoluyla insan maruziyetin kullanılmasına karar verdi. İlerdeki değerlendirmeler için, Taraflar Konferansı ayrıca temel verilerin biyota, su, toprak ve sedimanlar gibi diğer medya verileri ile desteklenmesine karar verdi. Mevcut kılavuz, gelecekteki değerlendirmeler ve *örn.* örnek alma gibi özel hususlar için ek medya konuları dahil olmak üzere Sözleşme'nin ve gelecekteki değerlendirmelerinin desteklenmesi için revize edildi.

Tüm KİP matrisleriyle ilgili bazı genel hususlar aşağıda açıklanmıştır.

Tüm örnekleme bir bölgede herhangi bir program faaliyeti başlamadan önce mutabakat sağlanan metodolojik kuralları takip etmelidir. Mümkünse, tüm programlarda örnekler aynı şekilde numaralandırılmış olmalıdır. Örnekleme daima alan veya seyahat boşluklarını içermeli ve mümkün olduğu ölçüde, örnek paylaşımı amacıyla ve varyans analizi için örnekler çoğaltılmalıdır.

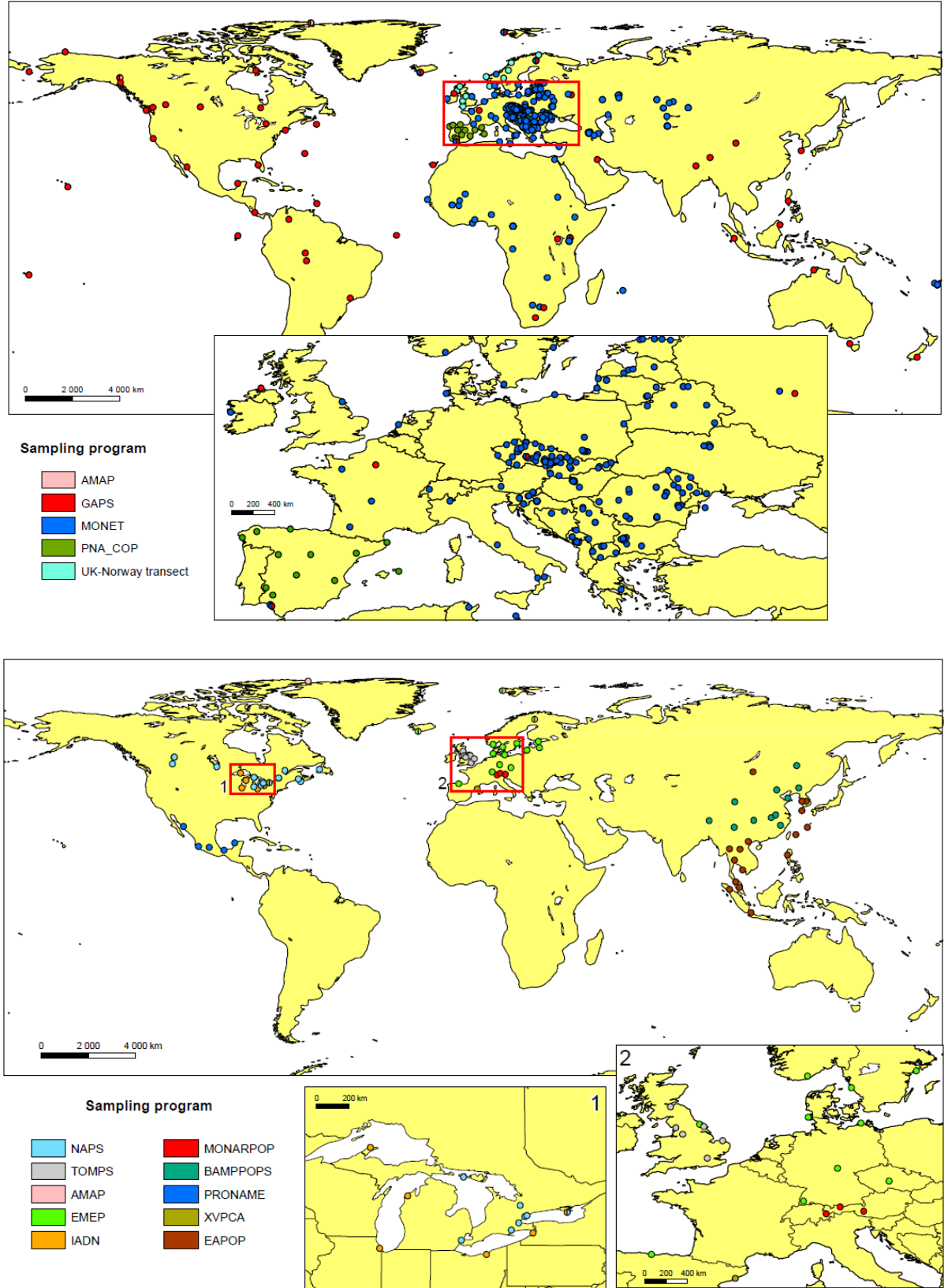
İlk başlangıçta için örnekleme penceresi 2003 artı veya eksi beş yıldır. Örnek sıklığı ve zamanlaması, mümkün olduğunca, matrisler arasında uyumlu hale getirilmelidir. Bir kural olarak örnekler en az yılda bir ve her yıl aynı dönemde alınmalıdır. Mevsimsel etkilerin daha az önemli olacağı bazı matrisler (*örn.* insan anne sütü) için, örnekleme sıklığı ve süresi farklı olabilir. . Seviyelerin istatistiksel analizi için birçok farklı yerden birkaç numune almaktan ziyade bir yerden sık sık birçok örnek almak tercih edilecektir. Seviyelerin istatistiksel analizi için birçok farklı yerden birkaç numune almaktan ziyade bir yerden sık sık birçok örnek almak tercih edilecektir. Numunelerin sayısı konusunda daha fazla rehberlik Bölüm 3'te verilmiştir.

Örnek bankası tüm örnekler için dikkate alınmalıdır. Örnek bankacılığı uzun bir süre için sürdürülebilir olması gereken pahalı ve yoğun kaynak isteyen bir faaliyettir. Ancak, düzgün yönetildiği takdirde, (*örn.* yeni listelenen KOK'larla ilgili olarak) zamanla maruziyetlere ilişkin önemli bilgiler verebilir ve aynı zamanda geriye dönük çalışmalar için kullanılabilir. Çevreyle ilgili örnek bankacılığı konusunda daha fazla rehberlik Bölüm 8'de verilmiştir.

4.1 Hava

KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi'nin ilk küresel izleme raporu Taraflar Konferansı tarafından Mayıs 2009'da kabul edilmiş ve KOK'lara ilişkin mevcut hava izleme programlarından bilgi özeti vermiştir. Bu bilgiler, gelecekteki eğilimlerin üzerine bina edilebileceği KOK başlangıç seviyelerini veya eğilimlerini oluşturmuştur. Hava izleme verilerinin derlenmesinin nihai hedefi, KOK'ların salımlarının kontrolü için uygulanan tedbirlerin havada azalan konsantrasyonlarla sonuçlanıp sonuçlanmadığını ve ne ölçüde sonuçlandığını, *yani* kontrol önlemlerinin etkililiğini belirlemektir. Hava KOK'lar için önemli bir alıcı ve daha geniş çevreye olan taşınımı için önemli bir ortamdır.

İlk küresel izleme raporu KOK'lara ilişkin çoğu hava verisinin nispeten az sayıda izleme programının katkısıyla gerçekleştirildiğini ve bu programların devamının gerekli olduğunu ortaya koymuştur (Şekil. 4.1.1). Rapor ayrıca, havadaki KOK seviyelerine ilişkin verilerin bazı bölgelerde eksik olduğunu ve kapasite güçlendirme çabaları ve sürdürülebilir ve koordineli hava izleme programlarının oluşturulması yoluyla ele alınması gerektiğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.1.1: KİP'e katkıda bulunan KOK'lar için mevcut hava izleme programları kapsamında faaliyet gösteren örnekleme sahaları. Üst panel - pasif örnekleme ağları; alt panel - yüksek hacimli hava örnekleme ağları

Birkaç önemli tavsiye ilk küresel izleme raporundan kaynaklanmaktadır ve etkililiğın değerlendirilmesi amacıyla havadaki KOK'ları değerlendirmek için yeni ve devam eden çabalar hakkında bilgi vermektedir. Bunlar aşağıda özetlenmiştir, *diğerlerinin yanı sıra şulardan oluşmaktadır:*

- i. Zamanla eğilimlerin değerlendirilebilmesi amacıyla programlar içindeki verilerin iç tutarlılığını sağlama ihtiyacı; aynı zamanda, bu veri setlerinin kombine edilebilmesi için, programlar arasında verilerin karşılaştırılabilmesi çabası.
- ii. Havadaki KOK'ların verilerini değerlendirirken KOK'lar üzerinde uzun menzilli taşıma ve iklim etkilerinin göz önünde bulundurulması.
- iii. Bazı yerlerde, hava konsantrasyonlarının kontrol tedbirlerine tepkisinin KOK'ların kalıcılığı nedeniyle bir zaman gecikmesine tabi olabileceğinin kabulü.
- iv. Yeterli temel bilgi oluşturulabilmesi için, listeye yeni giren havadaki KOK'ların en kısa sürede izlenmesi gerekmektedir.
- v. Havadaki KOK veri boşlukları ele almak için yeni ve sürdürülebilir programlar geliştirilmesinde mevcut programlar ile ortaklıklardan yararlanmak gerekir; mevcut analitik kapasite sorun ise, bir örnek bankacılığı (*yani*, hava örneklerinin toplanması ve daha sonraki analiz için arşivlenmesi) stratejisi de düşünülmelidir.

Hava ile ilgili bu kılavuz bölüm bu yeni zorlukları yansıtacak şekilde revize edilmiştir. İkinci küresel izleme raporu 2015 yılında Taraflar Konferansı'nın yedinci toplantısında sunulacaktır. Bu birkaç yıl veri eksikliklerinin giderilmesi ve havada zamansal eğilimleri değerlendirilmesinde mevcut verilerin yorumlanması için yeni hava izleme programlarının geliştirilmesine olanak verecektir.

Bazı hava izleme programları halihazırda yeni listeye giren havadaki dokuz KOK ve diğer KOK-benzeri kimyasalları araştırmaya ve raporlamaya başlamıştır (Muir ve de Wit, 2010; Genualdi ark, 2010; Martrat ve ark, 2012). Bu çalışmalar örnekleme ve analitik zorluklar konusunda ek yararlı bilgiler ve rehberlik sağlayabilir.

4.1.1 Deneysel tasarım

Örnek alma sahaları

Ortam havası örnekleme ağının amacı zaman ve mekanda KOK'ların mevcut durumunu ve değişiklikleri ve bölgesel ve küresel taşınmasını değerlendirmek için temsil gücü olan verileri elde etmektir. "Temsil edebilirliği" örnek alma sahalarının KOK eğilimleri hakkında genel sonuçlara varmak için yeterli sayıda olması ve o bölgenin heterojen temsilcisi olmaması olarak yorumluyoruz. Bölüm 3 (İstatistiksel değerlendirmeler) belirli bir bölge veya kıta için tam coğrafi kapsamanın ekonomik olarak mümkün olmadığını ve KOK hava konsantrasyonlarında bölgesel değişkenliği değerlendirmek için son derece yoğun örnekleme ağı ve önemli ön araştırma çalışmaları gerektireceğini göstermektedir.

Başlangıçta, KOK eğilimlerini ele almak için, KİP'in, her bölgede en az aşağıdaki yapıya sahip olması gerekir:

- Üç ile beş aktif yüksek hacimli örnekleme istasyonu;
- Coğrafi kapsamanın artırılması için yaklaşık $20^{\circ} \times 20^{\circ}$ aralığına sahip bir şebekede düzenlenmiş 10 ila 15 pasif örnekleme istasyonu ağı⁸. Pasif örnek alıcılar karşılaştırma amacıyla yüksek hacimli sahalarda birlikte yer almalıdır.

Bölgesel kaynakların zaman eğilimleri hakkında bilgi elde etmek için bu sahalarda merkezi konuma sahip olabilir. Bu sahaların çevresindeki geniş bir alanı (*örn.* 100 km) yansıtabilmesi ve sadece bir kaç yerel nokta kaynaktan emisyon yansıtmaması için, tek ve büyük KOK kaynaklarından kaçınması gerekir. Böyle bir saha için gereksinimler arasında meteoroloji gözlemleri ve örnekleme teknikleri konusunda eğitilebilecek istasyon personelinin mevcut olması da bulunmaktadır. Ayrıca saha seçimi konusunda bölgesel karar coğrafi hususları içerebilir ve GAW (Küresel Atmosfer İzleme programı kapsamında Dünya Meteoroloji Örgütü (WMO) üyeleri tarafından işletilenler gibi uygun saha seçimi kriterlerini karşılayan mevcut hava kalitesi izleme sahaları kullanılmalıdır.

Bu ağ, bölgeler arasındaki kıtalararası taşınmayı ele almak için bilgi vermek üzere adalarda ve kıta kenarlarında yer alan ek pasif örnekleme sahaları tarafından desteklenebilir.

Özetle, her bölgede KOK'ların tamamı için iki tür ölçüm öngörülmektedir:

8 Ayrıca karşılaştırılabilir veri sunan diğer teknikler/teknolojiler düşünülebilir

- **Toplu örnekleme** (haftada 1 ile 2 gün veya 1 - 2 haftalık dönemlerde sürekli) her bölgede birkaç sahada aktif yüksek hacimli örnekleme ($\sim 0.5-1 \text{ m}^3/\text{dakika}$ akış hızı). Bu örnekler, tanecikli ve gaz fraksiyonlu olarak ayrılacaktır ve
- **Sürekli, toplu pasif (difüz) örnekleme** 3 ayla 1 yıl arasında entegrasyon dönemleri için yüksek hacimli örnekleme sahaları da dahil olmak üzere çok sayıda sahada konuşlandırılmış pasif örnek alıcıları kullanma.

Protokoller, standart operasyon prosedürleri ve örnekleme konusunda detaylı rehberlik örnekleri Ek 5'te verilmiştir (sadece kılavuzun elektronik sürümüne eklenmiştir).

Konumlandırma hususları

Daha çok sayıda pasif örnekleme sahası tarafından desteklenen bir dizi uzun süreli örnekleme sahasının kombinasyonu çeşitli konuları ele alacak esnekliği olan maliyet-etkin bir program sunacaktır. Bölgede laboratuvarların bulunması ve kaynaklar ve hava taşımacılığı yollarının dikkate alınması ağır mekansal yapılandırmasını ve yoğunluğunu etkileyecektir.

En iyi sahaların seçildiğinden emin olmak ve gözlem uygulamalarının standart hale gelmesini sağlamak için ülkeler arasında ve bölgeler içinde işbirliğini teşvik etmek ve KOK modelleyicilerle işiştirme önemlidir. Diğer atmosferik kompozisyon ölçümlerinin yapıldığı mevcut tesisler mümkün olduğunca veya uygun olduğu ölçüde kullanılmalıdır.

Örnek alıcıların konumlandırılması ve montajı hava örnekleme programları için standart çalışma prosedürlerini izlemelidir. Seçilen tüm sahaların ayrıntılı bir tanımı sağlanmalıdır. Daha genel kriterler burada verilmiştir:

- Bölgesel temsil gücü: Örneği alınan havanın sahanın etrafındaki çok daha büyük bir bölgenin temsilcisi olduğu KOKlar ve diğer kirlilik kaynaklarının yerel etkilerinden uzak bir konum.
- Minimum meso-ölçekli meteorolojik sirkülasyon etkileri: topoğrafya tarafından dayatılan yerel dolaşımda güçlü sistematik gündüz varyasyonları (*örn.* (örneğin yokuş yukarıya doğru/yamaç aşağı dağ rüzgarları; kıyı arazi esinti/göl esintisi sirkülasyonu) içermez.
- Uzun vadeli istikrar: Altyapı, kurumsal bağlılık, çevredeki arazi geliştirme dahil olmak üzere birçok açıdan.
- Yardımcı ölçümler: Süper sahalar için, diğer atmosferik kompozisyon ölçümleri ve meteorolojik rüzgar hızı, sıcaklık ve nem ve sınır tabaka istikrar ölçüsü. Pasif sahalar için, meteorolojik rüzgar hızı, sıcaklık ve nem.
- Uygun altyapı ve kamusal hizmetler: (pompalanan numune için) elektrik, erişilebilirlik, binalar, platformlar, kuleler ve yollar.

Saha tanımı standart bir yaklaşım takip etmeli ve örnekleme yeri ve çevresindeki bölgenin dijital fotoğrafları ve (örnekleme sahasıyla göreceli olarak yaklaşık yerleri de dahil) şüpheli veya potansiyel nokta kaynaklar da dahi olmak üzere ilave bilgilerle belgelenmelidir. Aşağıdaki hususlarda bilgi sağlayan iki aşamalı saha karakterizasyonu prosedürü önerilir: 1) saha türü ve 2) sahadaki KOK'lar için potansiyel kaynak girişleri Tekrar vurgulamak gerekir ki, bu sahaların temsilcisi oldukları daha büyük bir bölgenin karakteristik özelliklerini taşıdığından emin olmak için, sadece birkaç yakın kaynaktan doğrudan etkilenmeyecek şekilde seçilmeleri gerekmektedir.

Saha türü:

- şehir
- banliyö
- kırsal
- uzak
- yüksek rakımlı
- kurup
- deniz/kıyı

Potansiyel Kaynak türü (birden fazla tür mümkündür):

- endüstriyel
- trafik
- yerleşim yeri
- tarım
- atık sektörü
- hiçbir, yani. kıta arka plan sahası

Not: nüfus yoğunluğu saha sınıflandırmasında aşağıdaki gibi yaklaşık bir rehber olarak kullanılabilir:

urban = >yarı çapı 10 km olan bir alan içinde 200 000 sakin.

banliyö = >yarı çapı 10 km olan bir alan içinde 20 000 - 200 000 arası sakin.

kırsal = >yarı çapı 10 km olan bir alan içinde 2000 - 20 000 arası sakin.

uzak = görece insan yaşamayan yer (yarı çapı 10 km olan bir alan içinde <2000 sakin)

Saha bilgileri ve sınıflandırma bir bölge içindeki ve bölgeler arasındaki verileri karşılaştırmak için önemlidir. Yeni örnekleme ağları büyük bir bölge ya da 'ayak izi'nin (*yani* kırsal alanlar), temsilcisi olan sahalarda odaklanması gerekse de, kentsel, endüstriyel ve tarımsal bölgelerde sahalanın kurulması karşılaştırma amacıyla 'içerik siteleri' olarak yararlı olabilir. Bazı KOK'lar açısından nispeten bozulmamış bölgeler için, içerik sahalalarına yer verilmesi, aynı zamanda KOK'ların tespiti ve raporlamasını artıracaktır. Yine, bu 'içerik sahalalarının' birkaç yakın nokta kaynaktan doğrudan veya ağır bir şekilde etkilenmemesini sağlamak için özen gösterilmelidir.

Yukarıda açıklanan yaklaşım örnekleme sahasının nitel bir tanımını vermektedir. Hava ile ilgili veri tabanlarının çoğu sahalaları benzer alanlarla tanımladığı ya da kategorilere ayırdığı için bu bilgiler veri depolama aşamasında yardımcı olacaktır. Bir sonraki bölümde ele alınan uzaklık endeksi kavramı, bir sahayı ve KOK'ların tarımsal ve endüstriyel kaynaklarından gelen potansiyel etkisini açıklayan bir nicel ölçü sağlar. Belirtilen sahalalar için potansiyel kaynak girişlerinin sayısının belirtilmesi veri yorumlama ve farklı sahalardan sonuçların karşılaştırılmasını kolaylaştırabilir. Endeks değerleri ayrıca çalışmanın başlangıcında saha seçimi konusunda bilgi verebilir.

Sahalara taşınma karakterizasyonu

Belirli bir yerdeki KOK konsantrasyonları ve eğilimleri bölgesel ve küresel ölçekte taşınma yollarının değerlendirilmesi ile daha iyi anlaşılabilir. Bunu yapmak için, sahaya yerel (mezo ölçekli) yanı sıra büyük (sinoptik) ölçekli hava taşınma yollarının anlaşılması gereklidir. Bu sahaya büyük ölçekli taşınma yolları yeniden Meso-ölçekli etkileri yanı sıra Lagrange veya Euler taşınım modellerinin kullanımını karakterize etmek üzere yerel meteorolojik ölçümler ile sağlanır. Suda çözünen KOK'lar için okyanus ve nehir yoluyla taşınma ve hava-su değişiminin de, özellikle kıyı şeridinde bulunan sahalalar için göz önünde bulundurulması da önemlidir.

İlk adım olarak, çeşitli POP'lar için uzun menzilli taşınma potansiyelinin (LRTP) dikkate alınması yararlı ve anlamlı olabilir. Mobil faz içinde mevcut olan bir madde için "yarı mesafe" (yarı ömür benzeri) olarak tanımlanan karakteristik hareket mesafesi (KHM) bu bağlamda yararlı bir parametredir. Kimyasalların fiziksel-kimyasal özelliklerine dayalı maruz kaldığı çeşitli bozulma ve taşınma yollarını dikkate alan OECD Aracı kullanılarak hesaplanmış olan hava ve sudaki KHM'ler (Wegman ve ark., 2009). Hava ve su içine tahliye edilen kimyasallar için KHM'ler Tablo 4.1.1'de listelenmiştir. Bu mesafelerin görece bir şekilde karşılaştırılması gerektiği ve model parametrelerine bağlı olduğunu belirtmek önemlidir (Stroebe ve diğ., 2004). Seçilen KOK'lar için transfer verimleri (TE,%) de havaya emisyonlar için hesaplanmıştır. Transfer verimi bir uzak bölgede toprak ve suya kirletici çökeltme hızının bir kaynak bölgesindeki emisyon hızına bölünmesiyle elde edilir. Bazı KOK'lar çevrede ömürleri boyunca birkaç birikme ve yeniden buharlaşma döngüsüne uğrarlar. Bu nedenle % 100'den daha büyük transfer verimliliği mümkündür. KOK'ların Uzun Menzilli Taşınımını (LRT) tanımlamak için metrik bir inceleme Scheringer (2009) tarafından sunulmuştur. .

Tablo 4.1.1: Seçilmiş KOK'lar için hava ve su yoluyla karakteristik hareket mesafeleri (KHM, km) ve taşınma verimleri (%). (KOK'lar havada KHM açısından en yüksekte en düşüğe göre sıralanmış ve hesaplamalar 25 °C'de yapılmıştır). Hesaplamalarda OECD Aracı* kullanılmıştır.

Kimyasal	KHM (hava)	KHM (su)	TE% (havaya emisyon)
Hekzaklorobenzen	230 000	700	2500
Pentaklorobenzen	120 000	200	50
Oktabromlu Difenil eterler	22 000	360	110
PCB-180 (hepta homolog)	17 000	340	91

α -HCH	7800	830	54
PCB-28 (tri homolog)	5100	190	2.2
γ -HCH	4200	220	19
BDE-99	3700	540	15
DDT	3600	490	10
β -HCH	3100	430	3.7
Hekzabromobifenil	3000	540	13
Toksafen	2800	1600	7.9
Kısa zincirli klorlu parafinler	1800	230	0.78
2378-TCDD	1600	130	0.58
Dieldrin	1100	580	0.89
klordanlar	1100	300	0.46
klordekon	710	1700	3.2
Aldrin	60	130	0.00018
PFOS**	10	63 000	0.049

TE – havaya emisyonlar için transfer verimi; HCH – heksaklorosikloheksan; PCB-poliklorlu bifenil; DDT – diklorodifeniltrikloreten; TCDD – tetraklorodibenzodioksin; PFOS – perfloroktan sülfonat;

*OECD Aracı kullanılarak yapılan hesaplamalar şu adreste özetlenmiştir: http://www.sust-chem.ethz.ch/docs/POP_Candidates_OECD_Tool.pdf

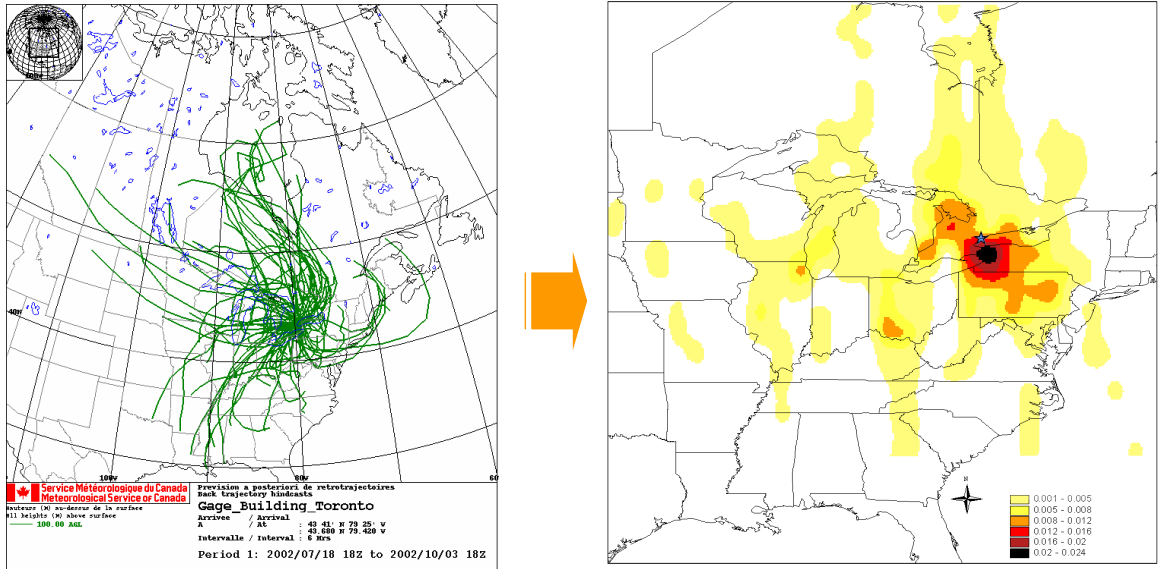
<http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexEsubmissions/All%20chemicals%20Switzerland.pdf>

**PFOS için hava yoluyla KHM hesaplaması havaya buharlaşma için hiçbir potansiyel varsayımında bulunmamıştır.

Elde edilen KHM'ler, PFOS ve aldrin hariç olmak üzere, listedeki KOK'ların çoğunun "uçucu" olduğunu ve atmosferik taşınma yolunun önemli olduğunu göstermektedir. Su ile taşınma yolunun önemli olduğu KOK'lar ("yüzücüler") şunlardır: PFOS, klordekon ve toksafen.

KOK hava konsantrasyonlarında eğilimleri tespit ve yorumlamayı kolaylaştırabilecek ortak taşınma yolu analiz aracı hava paketi arka yörünge analizine dayanmaktadır. Kullanıcı tanımlı yerler için hava paketi yörüngelerini üretim hizmetlerine artık çevrimiçi ve genellikle ücretsiz olarak (*örn.* [www.noaa – Hysplit](http://www.noaa-hysplit.com) model; [www.particle-transport](http://www.particle-transport.com) model) ulaşılabilir. Bu yaklaşımda, örnekleme sırasında bir sahaya hava taşınma yolu gözlenen rüzgar alanlarından yeniden oluşturulmaktadır. Yörünge sektör analizinden küme analizine değişen, eğilim tespitini geliştirmek için uygulanmış olan çeşitli yöntemler vardır. İkincisinde, sahaya olan temel yörünge yolları gruplarını belirlemek için ayırıcı analiz kullanılır (Moody ve ark., 1998). Bu aynı zamanda yörünge dağılımının çeşitli yüzdelik aralıklarına düşen örnekler için de yapılabilir. Kaynakları ve "tercihli taşınma yollarını" tanımlamak için yörüngeleri kullanan başka bir yaklaşım potansiyel kaynak katkısı fonksiyon analizidir (PSCF) ve Hsu ve ark (2003a ve b) KOK'larda öncülüğünü yapmıştır. Bu yaklaşımda, harita üzerine yerleştirilen bir ızgarada rüzgâra karşı alanlar düşük konsantrasyon yüzdelik yörüngelerine karşı yüksek konsantrasyon için 3-5 gün geri yörünge içinde en sık noktalarla işgal olduğu tespit edilmiştir. Rüzgâra karşı kaynaklardan ve yukarıdaki analizler elde edilen bu bölgelerden gelen taşınabilir hava eğilimlerden elde edilen anlayış politika sorularını gözlemlerin basit zaman serisi analizine göre ele almaktan çok daha etkilidir.

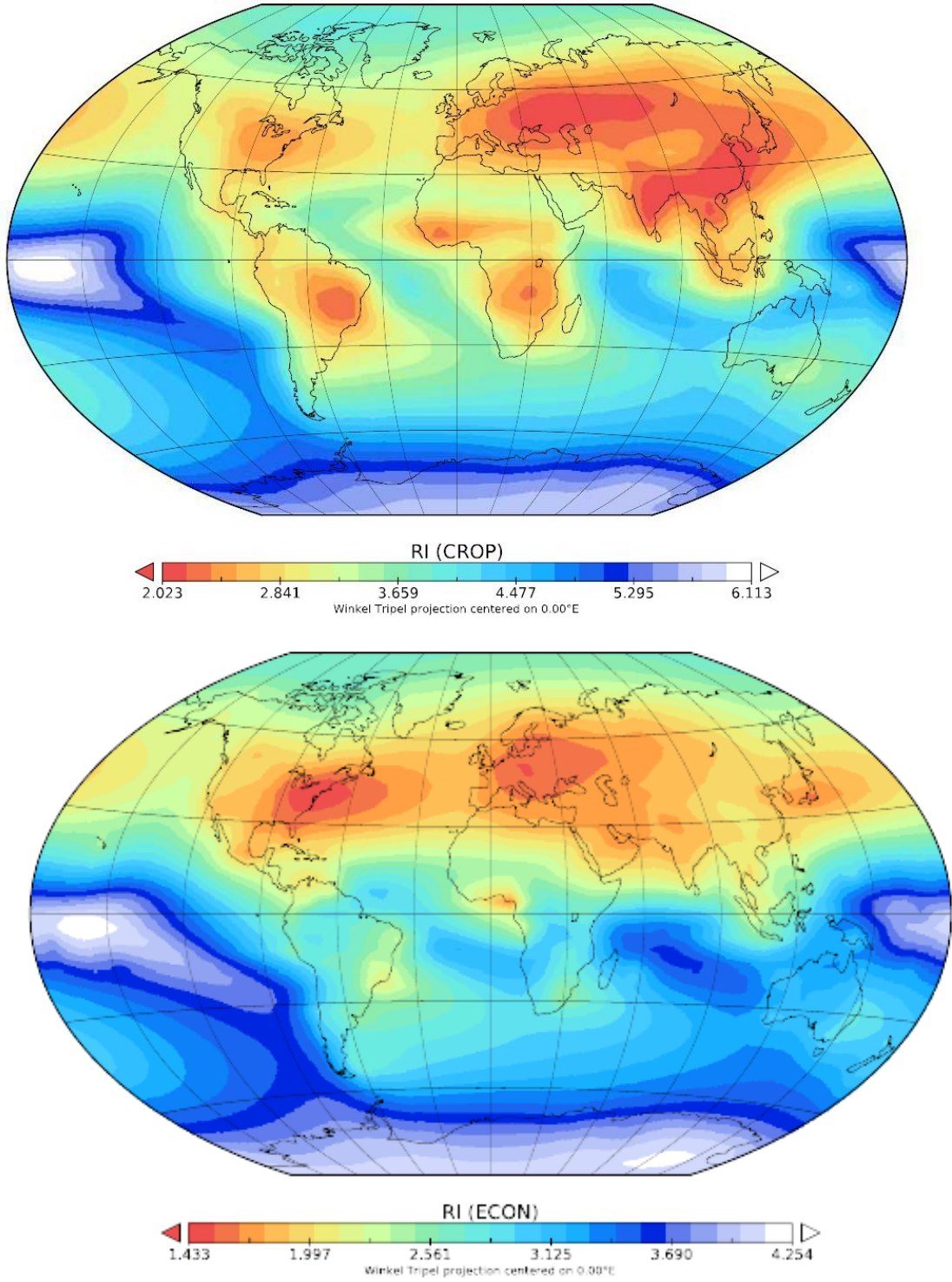
Gouin ve ark., (2005) yoğunluk haritalarının (PSCF yaklaşımının değişik bir şekli) belirli bir yere taşınan hava kütesinin geçmişi ile ilişkili bir uçak hangarını belirleyerek zamana entegre, pasif örnekleyiciden türetilmiş verileri (Şekil. 4.1.2) yorumlamak için nasıl kullanılabileceği gösterdi, .



Şekil 4.1.2: Bir zamana entegre hava örneği için günde 3-günlük hava paketi geri yörüngelerinden oluşturulan olasılık yoğunluk haritası (sağ panel) örneği. Sağ panelde koyu gölgeler, hava kütlelerinin örnekleme sahasına gelmeden önce zamanın büyük bir oranında geçtiği bölgeleri göstermektedir. Bu haritalardaki gölgeli alan, örnekleme/alıcı saha için hava hangarlarının benzerdir.

Atmosfer dahil, ortamda bölgesel ve küresel ölçekte KOK'ların taşınmasının çeşitli modelleri mevcuttur (RBA/PTS Küresel Raporu, UNEP, 2003 Bölüm 4). Atmosfere doğrudan emisyon, rüzgarlarla taşınma ve dağılma, atmosferde kimyasal dönüşüm ve hava-yüzey değişimi süreçleri dahil olmak üzere KOK bileşiminin büyük ölçekli mekansal ve zamansal dağılımını simüle etmektedirler. Bu modeller, ya kaba çözünürlüklü kutu modelleri (Breivik ve Wania, 2002, MacLeod ve ark., 2001, Wania, ve ark. 1999) ya da yüksek mekansal ve zamansal çözünürlüğe sahip meteoroloji-tabanlı modellerdir (örn. Koziol ve Pudykiewicz, 2001, Semeena ve Lammel, 2003, Hansen ve ark., 2004). Her iki durumda modeli etki boyutu, bölgeselden küresel doğru değişmektedir. Bu modeller ağ tasarımı kullanışlı olabilir ve KOK gözlemleri kullanılarak değerlendirilebilir. Modelleri ile birlikte veriler Stockholm Sözleşmesi'ni yerine getirmek için alınan önlemlerin etkililiğinin değerlendirilmesini desteklemek için kullanılabilir. Bu büyük olasılıkla model tahminleri ve ölçümler arasındaki farkların tespit edildiği ve model tasarımı ve ölçüm stratejisini geliştirmek için kullanılan bir yinelenmeli süreç olacaktır. Kendi doğasından gelen karmaşıklığı nedeniyle, yukarıda tarif edilen yaklaşımdaki taşınma modelinin doğrudan kullanımının bu uzmanlığa erişimi olan gruplar/programlar ile sınırlı olabileceği öngörülmektedir.

Sahalara taşınmanın özelliklerinin belirlenmesi için basit bir alternatif de, yukarıda açıklanan kavramları/teknikleri çoğunu entegre eden 'uzaklık endeksi'dir (Waldow ve ark., 2010). Uzaklık endeksi, bölgesel ve küresel kaynaklardan potansiyel girdilere dayalı örnekleme sahalarının coğrafi konumu ile ilgili bilgiye dayalı kararlar almak için kullanılabilir. Aynı zamanda izleme verilerini mekansal ve zamansal açıdan yorumlamak için kullanılabilir. Uzaklık endeksi yaklaşımı, etkinin coğrafi kapsamını tahmin etmek için, çeşitli kimyasal sınıflar için emisyon senaryoları kullanır ve bir küresel taşınma modeli çerçevesinde gerçek meteoroloji bilgisi uygular. Uzaklık endeksi haritaları endüstriyel veya tarımsal kimyasallar için emisyon senaryolarına dayalı oluşturulmuştur. Uzaklık endeksi küresel dağılımları Şekil 4.1.3'de gösterilmektedir. Uzaklık endeksinin detaylı, bölgesel haritaları da von Waldow ve diğ.'nin (2010) çalışmasında bulunabilir.



Şekil 4.1.3: CROP (üstte) ve ECON (alt) senaryoları için uzaklık endeksi küresel dağılımı. CROP pestisit emisyonlarını ve ECON teknik emisyonu anlatmaktadır (Waldow ve diğ., 2010).

Kuzey Yarımküre'de KOK'ların uzun menzilli taşınma kapsamını ölçmek için modelleme yaklaşımlarının kapsamlı bir yorum ve değerlendirmesi yakın zamanda Hava Kirliliğinin Yarımkürede Taşınmasına ilişkin Görev Gücü (TF on HTAP) tarafından tamamlanmıştır (UNECE, 2010). Bu Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu altında Uzun Menzilli Sınırlar Ötesi Hava Kirliliği Sözleşmesinin (UNECE LRTAP Sözleşmesi) bir çalışma grubudur. Görev gücü en çok çalışılan KOK'lar için modelleme çalışmalarının atmosferdeki konsantrasyonların mevcut ölçümleri ile makul bir mutabakat içinde olduğunu bulmuştur. Birçok durumda, atmosferdeki KOK'ların modellenmiş ve gözlenen konsantrasyonları üç-dört veya daha iyi bir faktör dahilinde mutabakat sağlamaktadır, ancak, bazı durumlarda farklılıklar, modelleme yaklaşımlarında, ya da her ikisinde, emisyon envanterlerinde

büyük belirsizliklerin var olabileceğini gösteren derecede önemli olabilmektedir. KOK'ların küresel ölçekli modellenmesi göstermektedir ki Kuzey Yarımküre içinde günbatısı rüzgarları ile kıtalar arası taşınma ve ılıman bölgelerden Kuzey Kutbu'na taşınma gerçekleşmektedir. Örneğin, modeller şu anda Kuzey Amerika'nın Büyük Göller bölgesine biriken PCB'lerin % 50'den fazlasının uzak emisyon kaynaklarına atfedilebileceğini göstermektedir.

PFOS'a Özel Hususlar

PFOS'un oluşumu ve/veya uzak bölgelere uzun menzilli taşınmasını araştıran herhangi bir hava izleme stratejisi PFOS türevleri ve öncü bileşiklerini içermelidir. PFOS'un gaz halinde taşınması sınırlıdır çünkü suda kuvvetli ayrılan ve atmosferde aerosollere ayrılan iyonize olabilen bir kimyasaldır (Tablo 4.1.1) . Arka planda ve uzak sahalarda PFOS oluşumu sonunda PFOS'a ayrılan daha uçucu öncül kimyasalların uzun menzilli taşınmasına aracılık eden bir atmosfer yolu aracılığıyla gerçekleşir. Bu nedenle, arka bölgelerde PFOS oluşumunu anlamak amacıyla, bu türevlerin /öncüllerin havada izlenmesi gereklidir.

Bu strateji, Sözleşmenin Ekleri A ve B'de Perfloroktan sülfonik asit, tuzları ve Perfloroktan sülfonil florürü listeye dahil eden 4-17 sayılı COP4 Kararı ile tutarlıdır. Karar, Kalıcı Organik Kirleticiler Gözden Geçirme Komitesi'nin (POPRC) düzenleyici amaçlarla Avrupa Birliği (AB) PFOS tanımını benimseyen taslak risk yönetimi değerlendirme raporuna atıfta bulunmaktadır [UNEP/POPRC.2/17/Add.5, UNEP/POPRC.3/20/Add.5 ve UNEP/POPRC.4/15/Add.6.] Bu tanım altında PFOS, aşağıdaki moleküler formüle sahip olan bütün molekülleri ihtiva eder: C₈F₁₇SO₂Y, burada Y = OH, metal ya da başka bir tuzu, halid, amid ve polimerleri de dahil olmak üzere daha başka türevleridir (Avrupa Birliği, 2006). Havada izlenmesi hedeflenen bileşikler Bölüm 2, Tablo 2.2'de listelenmiştir.

Son zamanlarda, Ahrens ve diğ. (2011, 2012), PFOS ve öncül bileşiklerin hava örnekleme yaklaşımlarını ve partikül-gaz ayrılmasını değerlendirmiştir. Bu çalışmalar, konvansiyonel yüksek hacimli örnekleyiciler veya pasif örnekleme yaklaşımları kullanarak bu bileşiklerden havada örnek alınırken dikkate alınması gerekli olan özel hususları vurgulamaktadır. PFOS ve ilgili kimyasalların hava örneklerinin alınması aşağıdaki kısımda ve 4.1.3'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

4.1.2 Örnek matrisleri

Ortam havası önemli bir matristir çünkü atmosferik emisyonlardaki değişikliklere çok kısa bir sürede tepki verir ve nispeten iyi karışmış bir çevre ortamıdır. Aynı zamanda gıda zincirlerine giriş noktasıdır ve küresel bir taşınma ortamıdır. KOK'ların atmosferik taşınma modellerini doğrulamak için hava verileri gereklidir. Daha önce de belirtildiği gibi, (aktif ve pasif) bazı mevcut örnekleme ağırları ilk küresel izleme raporuna temel verilerle katkıda bulunmuş ve Şekil 4.1.1.'de özetlenmiştir.

Havadaki Partiküller ile İlişkili KOK'lar

Birçok KOK hem hava içinde serbest çözülmüş hem de partiküllere bağlı durumda olan, yarı-uçucu kimyasal maddelerdir. Kimyasalın uçuculuğundaki azalma nedeniyle partiküller üzerindeki oranı düşük sıcaklıklarda artar. Partiküllerin üzerine ayrılma derecesi kimyasalın kaderini ve ortamındaki taşınmasını etkileyecektir. Partiküllerle ilişkili kimyasallar genellikle kaynaklarına yakın birikir ve daha az atmosferik taşınmaya tabidir. Ancak, partikül-ilişkisi aynı zamanda bazı KOK sınıflarını saklayabilir ve onları atmosferik ayrışma reaksiyonlarından koruyabilir. Partikül ilişkili kimyasalların atmosferik kaderi daha fazla çalışma gerektiren bir alandır.

KOK hava konsantrasyonlarını rapor ederken, gaz evresi sonuçlarına karşı partikül evresi sonuçlarını birbirinden ayırmak ve/veya bu iki evrenin toplamının ölçüldüğü zamanı belirtmek önemlidir. Partikül evresi analizi PCDD/F'ler ve Sözleşme'de yeni listelenen ve partiküllere kayda değer biçimde ayrılan KOKlar (örn. PBDEs, PFOS) için özellikle önemlidir. Örneğin, polifluorlaşmış kimyasalların partiküllere bölünmesinin geleneksel POP'lara kıyasla farklı olduğu ve bu bileşik sınıfı için yeni bölünme ilişkilerinin geliştirilmesi gerektiği kaydedilmiştir (Shoeb ve diğ., 2005; Goss ve diğ., 2006). Ayrıca, çalışmalar, gaz evresi bileşiklerinin partikül-evresi bileşenlerini değerlendirmek için kullanılan cam elyafı filtresine emilimi nedeniyle PFOS ve ilgili maddeler için büyük örnek eşyaların mevcut olabileceğini göstermiştir (ARP ve Goss, 2008). Ahrens ve diğ. son analizi (2011, 2012), PFOS ve havada ilgili bileşiklerin hava örnekleme için ek rehberlik sağlamaktadır. PFOS'un

iyonlaşabilirliğini dikkate alan yeni bir PFOS bölümlenme modeli tarfi edilmiştir (Ahrens ve diğ., 2012).

Aktif hava örnekleyiciler genellikle partikülleri yakalamak için bir ön-filtre içermektedir. Bu filtre daha sonra çıkarılabilmekte ve ayrıca analiz edilebilmektedir. Ancak, doğru partikül-evresi bileşenini ölçme yeteneği uçurma ve emilim maddeleriyle karışmaktadır (Bidleman ve Harner, 2000). Önce gaz evresinin ardından partikül evresinin toplandığı Denuder örnekleri, bu sınırlamalar ve maddelerin üstesinden gelmek için alternatif bir yöntemdir (Lane, 1999). Ancak, Denuderler şu anda geleneksel yüksek hacimli örnekleyicilerin yüksek akış hızlarına sahip değildir. Bu yüzden, genellikle hava kirleticilerin iz düzeylerini tespit etmek için daha uzun örnekleme süreleri gereklidir.

Pasif örnekleyicilerin partikül evresi bileşenleri yakalama kabiliyeti devam eden araştırmanın bir alanıdır (Klanova ve diğ., 2008; Tao ve diğ., 2007).. PUF diskinin aktif örnekleyicilerle 3 yıllık bir değerlendirmesi PUF disklerin partikül evresi örnekleyicilerinin gaz evresi oranına nazaran daha düşük olduğunu düşündürmektedir (Klanova ve ark., 2008). Ancak, daha yeni çalışmalar (Harner ve diğ. haz. aşaması.; Ahrens ve diğ., haz. aşaması.) GAPS Ağı kapsamında kullanılan PUF diski örnek alma odacığının gaz ve partikül evresi bileşikleri arasındaki ayrım yapmadığını *yani*. toplam hava konsantrasyonunun her iki evrede benzer ~ 4 m³/gün bir numune alma oranında elde edildiğini göstermektedir. Bu devam eden bir çalışma alanıdır.

4.1.3 Numune alma ve elleçleme

Hava örnekleme aşağıdaki imkanları gerektirir: (1) Aktif ve pasif hava örnekleyiciler, (2) yüksek hacimli örnek çalışmak ve korumak için eğitilmiş istasyon personeli, (3) ekstraksiyon prosedürleri ve kimyasal analiz yapan laboratuvarlarda temiz örnekleme ortamının titizlikle hazırlanması. Mümkün olduğunca, KOK'lar için mevcut hava izleme programlarındaki örnekleme yöntemleri ve KG/KK prosedürleri benimsenmelidir, ancak örnekleme sahalarındaki özel koşullar, konsantrasyon seviyeleri ve sıcaklığa adapte edilmeleri ve doğrulanmaları gerekir. Yüksek hacimli ve pasif örnekleme yaklaşımları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ulusal ve bölgesel raporlama için karşılaştırılabilir veriler üretebilen diğer örnekleme stratejileri de düşünülmelidir. Bitki örtüsü ve birikimi örnekleme gibi bazı dolaylı yaklaşımlar çevresel yükleri değerlendirmek için değerli parametreler olmasına rağmen, bunlar nicelik olarak hava konsantrasyonlarını ölçmek için kullanılmamalıdır.

Örnek kontaminasyonunu önleme ve en aza indirme için çabaları yeni listelenen bazı KOK'lar için özellikle önemlidir. Birçok yeni KOK (*örn.* PBDE'ler), örneklerin işlendiği ve depolandığı laboratuvarlar dahil olmak üzere, kapalı ortamlarda yüksek konsantrasyonlarda mevcuttur. Listeye yeni giren KOK'lar da kirlenme düzeyine katkıda bulunabilen ticari ürünlerde ve saklama kaplarının içinde mevcut olabilir. Listeye yeni giren KOK'lar için özel KG/KK hususları Bölüm 5 kısım 4.1.4'de özetlenmiştir.

Yüksek hacimli örnekleme

Atmosferdeki KOK'ları ölçmek için yüksek hacimli hava örnekleyicilere yer veren ağlar Şekil 4.1.1.'de özetlenmiştir. Hemen hemen tüm durumlarda, bu ağlar toplamak için, bazı kesme boyutu eşliğinin altında, genellikle 10 mikrometre çapından daha küçük parçacıkların toplanması için boyut seçici girişleri olan örnekleme kafaları kullanılmaktadır. Örnekleme ılıman bölgelerde rutin uzun vadeli izleme ağları tarafından uygulanan teknikler kullanılarak (*örn.* Fellin ve diğ. 1996; Çevre Kanada, 1994) ve alt-tropikal ve tropik bölgelerde (*örn.* Japonya Çevre Bakanlığı ve Çevre Araştırmaları Ulusal Enstitüsü) gerçekleştirilmelidir. Bu gruplar iki gaz emicili seri cam elyaf filtre kombinasyonu kullanarak gazlardan partiküllerin ayrılması tekniği tavsiye etmektedir. Kullanılan emici çeşidinin niteliği bölgesel izleme programı ve hedef analitlerin ihtiyaçlarına uygun olmalıdır. Uzun süreli ölçümler için tercih edilen birçok olasılık mevcuttur ve bölgesel çalışma planlama deneyimi olan uzmanlar tarafından seçilmelidir:

Partikül evresi için,

- tipik olarak cam veya kuvars elyaf filtre kullanılır. PFOS ve ilgili bileşikler ile kirlenme sorunları nedeniyle Teflon filtreler tavsiye edilmez.

Gaz evresi için,

- Bazı uçucu kimyasalların (*örn.* klorobenzenler) verimli olarak tutulamayacağını kabul ederek iki PUF tapa. Bu durumda, örnek sürelerini kısa tutun (*örn.* özellikle hava sıcaksa);

- Genellikle ekstraksiyon ve her iki ortamı birlikte analiz ederken PUF/XAD kombinasyonu;
- PUF ardından aktif karbon fiber keçe diskleri.

Kayıpları periyodik olarak kontrol etmek ve özellikle tropikal bölgelerde, bazı nispeten uçucu bileşikler (örn. HCB) için ciddi kayıpları önlemek için iki emici gereklidir. XAD gibi daha yüksek kapasiteli emiciler ve yukarıda tarif edildiği gibi aktif karbonun eklenmesi daha uçucu ve/veya polar bileşiklerin yakalanma verimini artırmaya yardımcı olur. Bununla birlikte, daha yüksek kapasiteli emicilerin aynı zamanda daha yüksek fireye yol açabileceği ve tam bir şekilde ekstraksiyonu/temizlenmesinin daha zor olabileceği unutulmamalıdır. Düşük fire ihtiyacının örnekleme matrisinin emme kapasitesi ihtiyacına karşı dengelenmesi gerekmektedir.

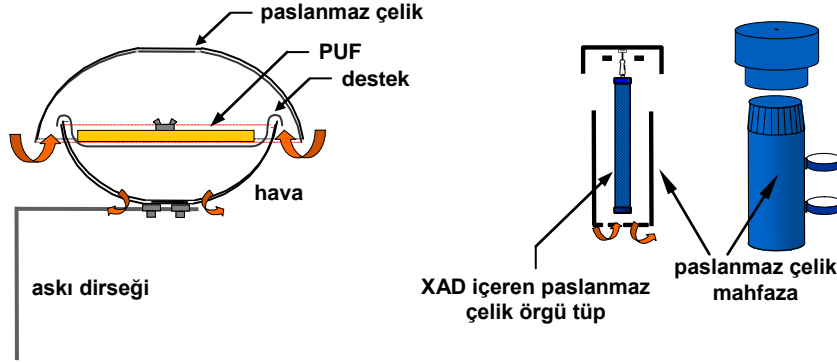
Örnekleme takvimi de kısmen mevcut bütçeye bağlı önemli bir tasarım konusudur. Örnekler aralıklı olarak (örn, yaklaşık her hafta ya da 2 haftada bir) veya analit kaybını en aza indirmek için gösterilen dikkatle sürekli olarak (haftalık entegre) alınabilir. Kayıp daha yüksek kapasiteli emici veya azaltılmış hava debisi (örnek hacmi) kullanılarak en aza edilebilir. Soğuk ortam hava sıcaklığında örnekleme matrisinin emme kapasitesi arttığında kayıplar da en aza iner. Her birkaç örnekte bir saha boşlukları alınmalıdır. İçine hiçbir hava çekilmemesi dışında, saha boşlukları, örnekleme evine yerleştirme dahil örneklerle aynı şekilde muamele edilir. Bazı durumlarda, ancak sadece çok kısa bir süre için (örn. saniye- dakika), hava saha boşluğuna çekilir. Yöntem saptama sınırı (MDL) genellikle, analitik aletin duyarlılığından ziyade boşluklardaki hedef analitlerin düzeylerine dayandırılır (bkz. kısım 4.1.4).

Emiciler Fellin ve diğ. (1996) tarif ettiği gibi, örnekleme öncesinde ön işlemden geçirilir. Bazen filtreler de yüksek ısılarla fırınlanarak ön-ışleme tabi tutulur. Örneklerin, kirlenme ve buharlaşma kayıplarından etkilenmeden ortam vetaşına uygulamaları kullanarak, örnekleme kafasına konulması gerekir. Birçok KOK yarı-uçucudur ve kayda değer ortam sıcaklıkları üzerinde ısıtılırsa örnekleme medyasından buharlaşabilir. Örnek alma sonrasında, örnekler ve saha boşlukları uygun çözücüde (örn. heksan ve diklorometan yaygındır) 450 ml bir Soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirilerek ekstre edildikten sonra hacmi yaklaşık olarak 20 ml'ye kadar düşürülür, (örn. bkz Fellin ve diğ., 1996). Hedef bileşiklere bağlı olarak, hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ve sonikasyon gibi diğer ekstraksiyon teknikleri de kullanılır. Bu ekstratlar daha sonra ikiye bölünür, önceden tartılmış ve temizlenmiş şişelere yerleştirilir ve kapatılır. Bir yarısı laboratuvara sevk edilir ve diğer yarısı arşivlenir. Bu arşiv, nakliye ve laboratuvar analizleri sırasında kazara örnek kaybını telafi için son derece önemlidir. Ayrıca, analitik tekniklerin geliştirilmiş olabileceği ve yeni bilgilerin (örneğin, yeni KOK'lara ilişkin) elde edilebileceği sonraki yıllarda örneklerin tekrar analiz edilmesini sağlar. Örnek bankacılığı Bölüm 8'de daha ayrıntılı ele alınmaktadır.

Pasif örnekleme

Atmosferdeki KOK'ları ölçmek için pasif hava örnekleycileri kullanan ağlar Şekil 4.1.1.'de özetlenmiştir. KOK'ların pasif hava örnekleme son on yılda önemli teknolojik gelişmelere tanık olmuştur. İlk çalışmalar (Ockenden ve diğ., 1998.) ve bazı devam eden çabalar (örn.. İngiltere-Norveç transekt çalışması; Schuster ve diğ., 2011) büyük mekansal ölçekler üzerinde KOK'ları araştırmak için yarı geçirgen zar cihazları (SPMD'ler) kullanmışlardır/kullanılmaktadırlar. Şimdi poliüretan köpük (PUF) disklerinden (Shoeib ve Harner, 2002) ve XAD-bazlı reçine disklerden (Wania diğ., 2003) yapılan örnekleyciler geliştirilmiş ve yaygın kabul görmüştür (Şekil 4.1.4). Bu örnekleyciler bölgesel çalışmalarda KOK'ların konumsal değişkenliğini eşlemek için (örn. Motelay-Massei ve diğ., 2005; Gouin ve diğ., 2005, Daly ve diğ., 2007; Kökler ve diğ. ; 2010; Stafilov ve diğ. , 2011; Aliyeva ve diğ., 2012;. Adu-Kumi ve diğ., 2012;. Shunthirasingham ve diğ., 2011;. Meires ve diğ., 2011) ve Kuzey Amerika'da (Shen ve diğ., 2004, 2005 , 2006) ve Avrupa'da (Jaward ve diğ., 2004, a, b) ve Afrika'da (Klanova diğ.; 2008;.. Lammel ve diğ., 2009) bir kıta ölçeğinde kullanılmıştır. Küresel Atmosferik Pasif Örnekleme (GAPS) çalışmasının ilk sonuçları dünyada 60'dan fazla sahada küresel mekansal haritalama için bu örnekleycilerin kullanılabilirliğini göstermiştir (Pozo ve diğ, 2006; 2009; Shunthirasingham ve diğ., 2010). GAPS ağını Masaryk Üniversitesi tarafından işletilen Avrupa ve Afrika'da kıta İzleme Ağı (MONET) (Klanova ve diğ., 2009a, b) ve Lancaster Üniversitesi tarafından koordine edilen Avrupa, Doğu ve Batı Asya'da (Jaward ve diğ., 2004a, 2004b, 2005) izleme çabaları tamamlamaktadır. GAPS ve MONET programlarının önemli bir özelliği de - özellikle havada KOK ölçümleri olmayan bölgelerde - teknoloji transferi ve kapasite geliştirmedir. 2010/2011 döneminde, UNEP'in koordine ettiği bir pasif hava örnekleme ağı Pasifik Adaları bölgesinde 31 ülkede, Afrika ve Latin Amerika/Karayipler'de sonuçlar üretmiştir (UNEP, 2012, Bogdal ve diğ., 2012).

Yukarıda ele alınan pasif örnekleyici tasarımları için, emici matrisi tipik olarak, bir kubbe (Shoeib ve Harner, 2002) ya da bir silindir şeklinde (Wania ve diğ., 2003) olabilen koruyucu odalar içinde yer almaktadır. Bu tür barınaklar emiciyi büyük partiküllerin doğrudan birikmesine, güneş ışığı ve yağışa karşı korumakta ve örnekleme hızında rüzgar hızı etkisini azaltmaya yardımcı olmaktadır.



Şekil 4.1.4: PUF-disk (solda) ve XAD-tabanlı pasif hava örnekleyici şema ve fotoğrafları.
 PUF disk örnekleyiciler için

Şekil 4.1.4: PUF-disk (solda) ve XAD-tabanlı pasif hava örnekleyici şema ve fotoğrafları.

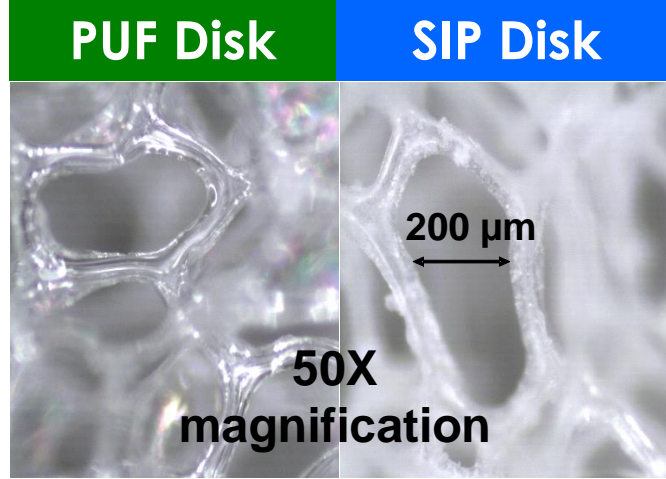
PUF disk örnekleyiciler için örnekleme oranları tipik olarak ~ 4 m³/gündür (Pozo ve diğ., 2006, 2009) ve bu nedenle 3 aylık dağıtım, çoğu KOK'un tespit edilmesi için yeterli olan yaklaşık 360 m³ eşdeğer bir örnek hava hacmi sağlamaktadır. 1 aylık daha kısa entegrasyon süreleri de başarılı bir şekilde dahil edilmiştir. Kubbeli oda tasarımı için örnekleme oranı üzerindeki rüzgar etkisi kontrollü koşullar altında (Tuduri ve diğ., 2006) saha çalışması sonuçları, (Pozo ve diğ., 2006; Klanovave diğ., 2006) ve akış simülasyon modelleri (Thomas ve diğ., 2006) kullanılarak değerlendirilmiştir. Oda, genellikle, içindeki hava akışını ~ 1 m/s'den daha az bir seviyede tutarak örnekleme oranı üzerinde rüzgar etkisini azaltma özelliğine sahiptir. Ancak, rüzgarlı, kıyı ve dağ bölgelerinde daha yüksek örnekleme oranları gözlenmiştir (Pozo ve diğ., 2004, 2006, 2009).

Örnek olarak alınmış hava hacminin daha kesin bir ölçüsü temizleme bileşiklerine maruz bırakmadan önce emicinin çivilenmesi sureti ile elde edilebilir. Bunlar atmosferde var olmayan ve geniş bir yelpazede uçuculuğu olan izotopik olarak etiketlenmiş kimyasallar veya yerel bileşiklerdir (kendi buhar basınçları ve/veya oktanol-hava ayrılma katsayısına, Koa, dayalı olarak değerlendirilirler). Örnekleme dönemi boyunca depurasyon bileşiklerinin kaybı etkili hava örneği hacmini hesaplamak için kullanılır (Pozo ve diğ., 2004, 2006, 2009). Hava konsantrasyonu, bu hava hacmi ve örnekleme dönemi boyunca toplanan kimyasal miktarına göre hesaplanır. Depurasyon bileşikler kullanıldığında, PUF disk örnekleyici için, 2'nin bir faktörü dahilinde beklenen bir doğrulukla yarı nicel konsantrasyonların görülebilmesi mümkündür (Gouin ve diğ., 2005). Pasif örnekleyici ile ilişkili hava konsantrasyonu değerindeki daha fazla belirsizlik dezavantajı bir zaman ağırlıklı ortalama hava konsantrasyonu sağlama avantajı ile dengelenmektedir. Havada yüksek zamansal değişkenlik gösteren bileşikler için, zaman ağırlıklı bir örnek, yüksek ya da düşük hava konsantrasyonu ile yanlı olabilecek kısa süreli örneğe (örn. aktif örnek) göre daha fazla temsil edilebilir (Dreyer et al., 2010).

Daha uçucu KOK'lar (örn. HCB) için dengeleme yaklaşımını hesaba katmak gerekir (Harner ve diğ., 2004; Gouin ve diğ., 2005; Pozo ve diğ., 2006). Bu özellikle, XAD-tabanlı örnekleyicilere kıyasla daha düşük kapasitelere sahip PUF Disk örnekleyiciler için önemli bir husustur. Etki dengenin atmosfer gazı evresine kaydığı yüksek sıcaklıklarda daha büyüktür ve örnekleyici emicilerinin kapasitesi büyük oranda düşer. Bu PUF diskin bu sınırlı kapasitesinin (KOK'lara benzer uçuculuğu olan) depurasyon

bileşiklerinin sahaya özgü örnekleme oranlarını oluşturmak için kullanılmasına izin verdiğini belirtmek önemlidir.

Daha uçucu ve polar KOK'lar için hava izleme ile ilgili zorluklara göğüs germek için, PUF disk örnekleycilerin emme kapasitesi XAD tozu ile emprenye edilerek artırılmıştır (Shoeib ve diğ., 2008). Bu yeni SIP (emici emprenye PUF) disk örnekleyciler (Şekil 4.1.5) bir GAPS Pilot çalışması sırasında geleneksel PUF Disk örnekleycilerle birlikte test edilmiş ve PCB'ler (Genualdi ve diğ., 2010) ve OCP'ler (Koblizkova ve diğ., 2012) için karşılaştırılabilir sonuçlar ürettikleri gösterilmiştir. SIP Disk örnekleyciler PFOS öncülleri (örn. MeFOSE, EtFOSE, bkz Bölüm 2, Tablo 2.2), fluorotelomer alkoller (Genualdi ve diğ., 2010), uçucu metil siloksanlar (Genualdi ve diğ., 2011) ve penta- ve heksaklorobenzen (Koblizkova ve diğ., 2012) gibi daha uçucu bileşikleri de yakalayabilmişlerdir. Field calibration of SIP disks has also demonstrated their potential application in longer time-integrated sampling of legacy POPs (*i.e.* longer than the conventional 3-month sampling used for PUF disks) (Schuster et al., 2012).



Şekil: 4.1.5: Poliüretan köpük ve zemin XAD tozu kaplamanın gözenekli yapısını gösteren PUF disk ve SIP disklerin büyütülmüş hali.

XAD tabanlı örnekleycilerin örnekleme oranları ~ 0.5 m³/gün'de PUF diskler ve SIP diskler ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Wania ve diğ., 2003). Bu örnekleyciler yaklaşık 180 m³ eşdeğer bir örnek hava hacmi ile tüm yıl boyunca entegre olacak şekilde tasarlanmıştır. 5 ila 15 m/s rüzgar hızı aralığında alım oranını ölçen rüzgar tüneli deneylerigöstermiştir ki, XAD-tabanlı pasif örnekleycide kullanılan sığınak, moleküler difüzyonun alım hızını kontrol etmesini sağlamaya yetecek kadar emiciye yakın hava hareketini azaltmıştır (Wania ve diğ., 2003). Dengeye yaklaşım XAD-tabanlı örnekleyciler için bir endişe değildir çünkü XAD (PUF'lara göre) nispeten yüksek kapasitelidir (Shen ve diğ., 2002). XAD örnekleycininin yüksek emme kapasitesi nedeniyle, sahaya-özü örnekleme oranları değerlendirmek için depurasyon bileşiklerinin kullanılması mümkün değildir.

Nispeten kısa örnekleme süresinde daha büyük hava hacmi gerekli olduğunda ancak aktif örneklemenin ekipman sınırlamaları veya elektrik kısıtlamaları nedeniyle mümkün olmadığı durumlarda, örnekleyci üzerinden akış (FTS) amaca uygun olabilecek yeni bir örnekleyci türüdür. FTS kendisini rüzgar yönünde hizalar ve bir dizi yüksek gözenekli PUF disk üzerinden analitleri toplar ve böylece konvansiyonel pasif örnekleycilere kıyasla çok daha yüksek oranlarda örnekleme yapar (Xiao ve diğ., 2007). FTS hava hacimleri harici veya dahili anemometrelere karşı kalibrasyon ile belirlenir.

Kullanmadan önce, PUF diskler ve XAD-esaslı reçine gibi emiciler, polar ve polar olmayan çözücülerin bir kombinasyonu kullanılarak (örn. aseton: aseton: hekzan ve/veyaseton ardından hekzan ve toluen tipik dioksin analizi için kullanılır) sıralı ekstraksiyon (Soxhlet ya da hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu) ile önceden temizlenir. Örnekler dağıtımdan önce ve sonra çözücü ile durulanmış ve gaz geçirmez bir cam kavanoz veya metal ya da tetrafloretillen kaplarda depolanır. Potansiyel kontaminasyonu değerlendirmek için her sahada bir saha kör örnekleme konuşlandırılır. Bunlar genellikle örnek odasına sokulur, hemen kaldırılır ve daha sonra saklanır ve bir örnek olarak ele alınır. Örnekler, yukarıda tarif edilen aktif hava örnekleri ile aynı teknikler kullanılarak ekstre edilmiştir. Similarly, analysis of extracts proceeds following procedures outlined in Chapter 5.

4.1.4 KG/KK ve Verilerin İşlenmesi

Herhangi bir hava izleme programı için kritik özellik bir kalite güvence ve kalite kontrol (KG/KK) programını uygulamak ve belgelemektir. Bu verilerin güvenilirliğini sağlanması ve uzun vadeli eğilimlerin oluşturulması için kullanılabilirliği ve diğer programlar ve örnekleme yaklaşımları sonuçlarının karşılaştırılabilirliği açısından değerlendirilebilmesi için kilit önemdedir (bkz. bir sonraki bölümde karşılaştırılabilirlik konusu).

Genellikle farklı izleme programları farklı KG/KK protokolleri kullanmaktadır. Bu nedenle, gerektiğinde, veri setlerinin aynı bazda uyumlaştırılabilirliği ve karşılaştırılabilirliği amacıyla, verilerin işlenmesi de rapor ve yayınlarda iyi belgelenmesi önemlidir.

Entegre Atmosferik Biriktirme Ağı (IADN) kapsamında kalite güvence faaliyetlerinin geniş bir yorum ve değerlendirmesi Wu ve diğ. (2009) çalışmasında mevcuttur. Uluslararası AMAP hava programı kapsamında kullanılan KG/KK ve veri işleme prosedürleri Fellin ve diğ. , (1996) çalışmasında sunulmaktadır. Birçok uluslararası hava izleme programları için KG/KK protokolleri Ek 5'de yer almaktadır.

KG/KK uygulamalarının etkinliğini değerlendirmek ve laboratuvarlar arası karşılaştırılabilirlik ölçüsü sağlamak için genellikle birkaç katılımcı laboratuvar arasında laboratuvarlar arası tatbikat düzenlenmektedir. Bu, genellikle iki veya daha fazla konsantrasyon seviyesinde, genellikle ortak bir standart ya da referans örneğin sirkülasyon ve analizini içerir. KOK'lar için hava odaklı, son uluslararası laboratuvarlar arası çalışmalar AMAP/EMEP/ NCP (Schlabach ve diğ., 2012), UNEP (2012, Abalos ve diğ., 2012, van Leeuwen ve diğ. 2013), ve Uluslararası Kutup Yılı projesi, INCATPA (Su ve Hung, 2011) üzerinden yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar farklı KOK sınıfları için laboratuvarlar arası değişkenliği değerlendirmek için yararlıdır. Verilerin karşılaştırılabilirliği sorunu aşağıda daha ayrıntılı ele alınmıştır.

KG/KK hususları

Uluslararası hava izleme programları için KG/KK prosedürünü tanımlayan yukarıdaki referanslara ek olarak, birkaç kilit özellik aşağıda kısaca açıklanmıştır. Bu sorunlardan bazıları özellikle listeye yeni giren KOK'lar için geçerlidir.

Kör:

Yöntem veya laboratuvar kör örnekleri - – Bu genellikle temiz matris ve/ya da çözücü kullanılarak ve bunları bir örnek olarak kabul ederek kirlenmeyi değerlendirmek üzere tüm metodolojiden geçirmek suretiyle yapılır. Metodolojinin bütünlüğünü sağlamak için bir çalışmaya başlamadan önce yöntem kör testlerini çalıştırmak için yararlıdır. Yöntem kör testleri, listeye yeni giren, laboratuvar ortamında yükseltilebilen bazı KOK'lar (PBDE'ler, PFOS ve ilgili bileşikler) için özellikle önemlidir. Kirlenme sorunu varsa, kontaminasyon kaynağını belirlemek ve izole etmek amacıyla metodolojinin farklı aşamalarında kör test gerçekleştirilebilir. Yöntem kör testleri gerçek örneklerin işlenmesi sırasında, en azından her 10 örnekte en az bir kör test olacak şekilde (*yani*. 10%) rutin olarak yürütülmelidir.

Sahadan kör örnekler - Bunlar örnekleyiciye yüklenen ve hemen çıkarılan ve daha sonra saklanan ve örnek olarak ele alınan örnek ortamlarıdır (*yani*. PUF disk GFF, vb). Sahadan kör örnekler, örnek işleme, taşıma ve depolamadan kaynaklanabilecek ilave kontaminasyon kaynaklarını oluşturmaktadır. Ayrıca, örnekleyicinin kendisi ya da yakın kaynaklardan doğabilecek kontaminasyonun diğer potansiyel kaynaklarını önlemek için dikkat edilmelidir. Örneğin alev geciktiriciler veya diğer maddeler (*yani*, klorlu parafin ve kirlilikler (Takasuga ve diğ., 2012) elektrikli ekipman ve inşaat malzemelerinde kullanılanlar (*örn*. sızdırmazlık malzemelerindeki PCB'ler)

Örnekleme Verimliliği / Örnekleme oranları:

Kaçak geçiş kontrolü – Yüksek hacimli numune durumunda, ikinci bir emme matrisi (*örn*. PUF tıkaç, PUF/XAD kartuş) gaz evresi analitlerin ilk matristen kaçak geçişini ölçmek için ilk matristen sonra seriye yerleştirilir . Kaçak daha uçucu olan bileşikler için özellikle önemlidir. PeCBz, HCB, ve a-HCH gibi listeye yeni eklenen bazı KOK'ların, uçuculukları nedeniyle, PUF üzerinde önemli kaçak geçişler gösterdikleri bilinmektedir. Uçuculuk ve kaçak geçiş sıcak havalarda artış göstermektedir.

Tutunma maddesi - – Yüksek hacimli örnekleyiciler durumunda, bazı gaz evresi bileşikleri, tanecik evresi bileşiklerini yakalaması amaçlanan cam- veya kuvars elyaf filtrelerle tutunabilir. Gaz ve partikül-evrelerini ayrı ayrı ele alan analiz prosedürleri için, bu durum partikül evresi bölümünün abartılmasına neden olacaktır. Bu madde seride birinci filtreden sonra ikinci filtreyi kullanarak ve iki filtreyi ayrı ayrı analiz ederek ölçülebilir. PFOS gibi iyonik bileşiklerin önemli bir tutunma maddesine (adsorption artifact) sahip olduğu gösterilmiştir (Arp ve Goss, 2008). PFOS ve ilgili kimyasallar hedeflendiğinde Teflon filtrelerden kaçınılması gerektiğini unutmayın.

Kazanımlar ve suretlerin kullanımı:

Örnekleme kazanımları – örneklemeden kaynaklanan kayıplarını ölçmek için etiketli suretler bir örnek toplanmadan önce örnekleme matrisine eklenir (*örn.* yüksek hacim örnekleyicideki PUF'a). Bu yaklaşım, genellikle kayıpları abartır.

Analitik / Yöntem kazanımı – Kazanım iki şekilde gerçekleşir: i.) dış geri kazanım ekstraksiyon öncesinde ekstraksiyon çözeltisi ya da hedef bileşiklerin bir karışımı ile temiz bir örnekleme matrisi ekleyerek ve ardından metodolojiden geçirerek gerçekleştirilir. Bu şekilde yapılan geri kazanımlar yöntemi doğrulamak için kullanılır, ancak tek tek numuneleri düzeltmek için kullanılmamalıdır. ii) içten, ekstraksiyondan hemen önce ekstraksiyon ve geliştirme yöntemleri sırasındaki kayıpları ölçmek için etiketli suretler örnekleme matrisine eklenir. Etiketli suretlerin kullanımı matris etkileri ile devreye giren analitik önyargıları hesaba katmaya yardımcı olur. Matris etkileri PFOS ve ilgili kimyasallar için bir güçlük olarak bilinir. Bu nedenle iç suretlerin kullanılması tavsiye edilir. İç kazanımlar örnek sonuçlarını düzeltmek için kabul edilebilir.

İdeal anlamda örnekleme ve yöntem geri kazanımları yaklaşık %70-130 arasında olmalıdır. % 50'nin altında kazanılan bileşikler dikkatle rapor edilmelidir. Düşük kazanımlar genellikle uçucu bileşikler (*örn.* PeCBz ve HCB) için örnek konsantrasyonu aşamasında blöf (buharlaştırma) kayıpları nedeniyle genel bir sorundur. Bu kayıplar hafif bir blöf prosedürüyle ve nihai örnek hacmini ~ 1 ml veya daha büyük tutarak en aza indirilebilir. Ekstraksiyon ve tutucu çözücülerin seçimi de blöf kayıplarını etkileyecektir.

Tespit:

Yöntem Saptama Sınırı (MDL) ve MDL altına düşen verilerin ele alınması - Yöntem saptama sınırı genellikle ortalama kör + 3SD olarak tanımlanır. Sahadan kör değerler mevcut ise, genellikle bunlar kullanılır ve tercih edilir. MDL kör örnekler için bir uç değer testine benzer. MDL değerinin üzerinde tespit edilen bileşikler gerçek kabul edilebilir ve kör değişkenlikten olması çok olası kabul edilmez. Bu anlamda, MDL değeri verileri 'nitelendirmek' için kullanılır. MDL üzerinde kalan veriler gerçek ya da doğru olarak kabul edilir. MDL altında kalan veriler genellikle BDL, <LOD veya <MDL olarak rapor edilir.

Not: Körlerde analitlerin tespit edilmediği durumlarda, MDL enstrüman saptama sınırına d (IDL) dayanmaktadır.

Enstrüman Saptama Sınırı (IDL) ve IDL altındaki verilerin ele alınması – Enstrüman saptama sınırı, analitik cihaz üzerinde sinyal:gürültü veya 3:1 üretecek analit miktarından tespit edilir. Bu en düşük konsantrasyon standardı için sonucun ekstrapolasyonu ile tahmin edilebilir. IDL değeri bileşiğe özgüdür ve enstrüman performansı ve hassasiyetine göre günden güne değişir.

Nicelik Sınırı (LOQ) - - LOQ kuralı, dioksin ve furan analizi dışında iz hava analizinde nadiren kullanılır. LOQ tipik olarak IDL'nin 3 katı ya da sinyal:gürültünün 10 katı olarak tanımlanır. Bu iki kural benzer sayılarda sonuç verir.

Veri işleme - Verileri, kör ve kazanım düzeltmelerini nitelendirme:

Daha önce de belirtildiği gibi MDL değerini aşarsa, kör veriler gerçek olarak nitelendirilir. Bu veriler daha sonra kör düzeltmeye (ortalama kör değer çıkarılarak) tabi tutulabilir. Kör düzeltme ortalama boş değer çıkarılmasından oluşur. Sadece örneğe özgü iç suretler, *yani*, hedef analitlerin izotopik olarak etiketlenmiş suretleri, kullanıldığında kazanım düzeltmeleri kör düzeltme verilerine uygulanmalıdır.

Raporlama amacıyla ve veri işleme araçları/yaklaşımlarını kolaylaştırmak için, tercih edilen yaklaşım verileri aşağıdaki biçimlerde sunmaktır:

1. Nitelikli ham veriler ve kör düzeltilmiş veriler (*yani*, MDL'yi aşan ve sonra kör düzeltilmiş ham veriler). Ortalama kör değerler ve her bir analit için MDL'ler belirtilmelidir.
2. Kazanım düzeltilmiş veriler sadece iç suretler her numune için kullanıldığı zaman rapor edilmelidir. Aksi takdirde, sonuçlar kazanım düzeltilmeli olmamalıdır ve dış kazanım değerleri metodoloji verisi (veri kalitesi) değerlendirmesine eşlik etmelidir.

Verilerin bildirim için hangi yaklaşım kullanılırsa kullanılsın (*yani*, kör düzeltme veya kör düzeltme olmayan; kazanım düzeltilmeli veya düzeltme olmayan), verilerin daha sonra gerektiği gibi manipüle edilebilmesi için bunun açıkça belgelenmiş olması önemlidir.

MDL altına düşen (*yani*, 'nitelik' dışı) ama ortalama kör değer üzerinde olan ham verilerle ilgili olarak; bu verilerin rapor edilmesini, ama bir şekilde değerlerin daha büyük belirsizlik içerdiğini belirtmek için işaretlenmelerini öneriyoruz.

Karşılaştırılabilirlik

Veri Karşılaştırılabilirliği konusu çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır.

i.) iç (dahili) - zaman içinde hava konsantrasyonlarını karşılaştırmak amacıyla –*yani*, zamansal eğilimleri belirlemek için - program veri karşılaştırılabilirliği

ii.) ara - mekansal olarak hava konsantrasyonlarını karşılaştırma ve modelleme amaçlı program veri karşılaştırılabilirliği.

iii.) farklı yaklaşımlar veya stratejiler *örn.* pasif örneklemeye karşı aktif örnekleme kullanılarak elde edilen verileri karşılaştırarak

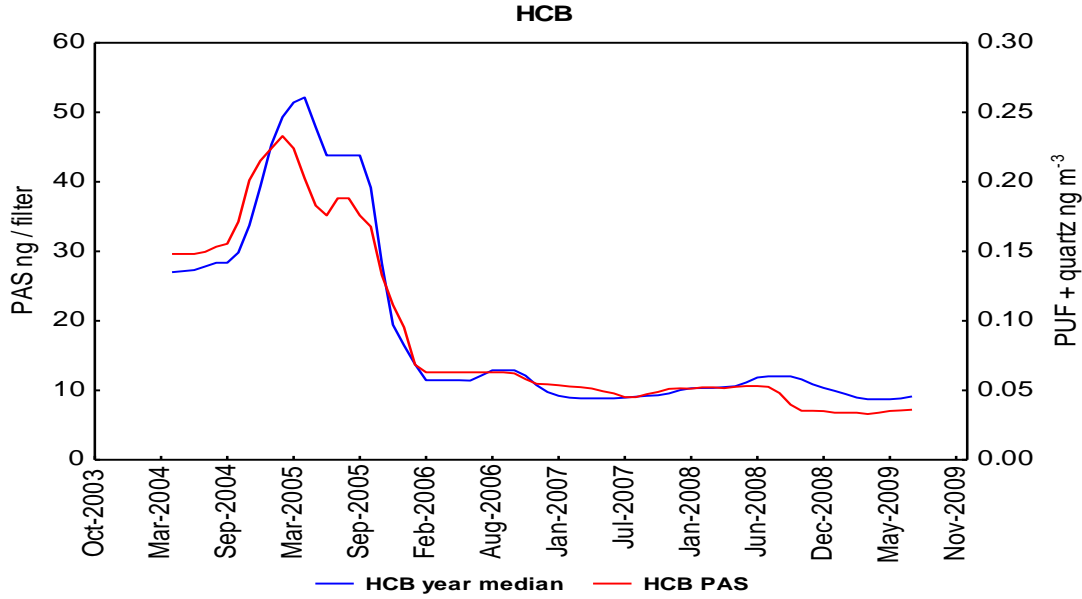
KOK'ların kontrol önlemlerinin etkililiğini değerlendirmek için havadaki KOK'ların zamansal eğilimlerinin türetilmesi çok önemlidir. Bu, belirli bir program için bir veri kümesinin kendi içinde tutarlı olmasını gerektirir. İç tutarlılık, yukarıda ele alındığı gibi, verilerin hava konsantrasyonlarında gerçek değişiklikler dışındaki faktörlerden etkilenmemesini sağlamak için sıkı örnekleme protokolleri ve laboratuvar KG/KK uygulamalarını kabul ederek elde edilebilir. Şu anda 'eski moda' olmuş orijinal analitik teknikleri kullanmaya devam etmek için, çağdaş verilerin on hatta yirmi yıl önce analiz edilen örneklerle tutarlı olmasını sağlamak amacıyla, genellikle bazı uzun vadeli izleme programları gereklidir. Sapmayı değerlendirmek ve ölçmek ve düzeltmek için, metodolojide yapılan tüm önemli değişikliklere bir karşılaştırma stratejisi eşlik etmelidir.

Etkililiği değerlendirme için daha az kritik olsa da, programlar arası karşılaştırılabilirlik KOK'ların bölgesel ve küresel taşınma araştırmaları açısından ve model uygulama ve değerlendirme bağlamında faydalıdır. Programlar arası karşılaştırılabilirlik kalibrasyonlar arası tatbikatlar yoluyla ölçülebilir. Ancak, bunu yapmak için, yakın zamana kadar, hava örneklerindeki KOK'Lar açısından sadece sınırlı girişimler yapılmıştır. Su ve Hung (2010) son zamanlarda 7 ülkeden 21 katılımcı laboratuvarın dahil olduğu geniş bir yelpazede KOK'lar için kapsamlı ve uluslararası kalibrasyonlar arası tatbikat gerçekleştirmiştir. Bulguları, genel olarak 2 faktöre kadar, laboratuvarlar arası farklılıkların beklenebileceğini ama bu laboratuvarlar arası hassasiyetin genellikle tipik bağıl standart sapma <% 10 ile iyi olduğunu göstermektedir. Bu belgenin yazımı sırasında (Kasım 2012) hava için ortak bir NCP/EMEP/AMAP egzersizi ve 22 KOK'un tamamının analizi için bir hava ekstresi içerecek olan UNEP tarafından ikinci Bienal Küresel Laboratuvarlar Arası Değerlendirme kapsamında benzer interkalibrasyon egzersizleri gerçekleştirilmiş ve rapor edilmiştir (Schlabach ve diğ., 2012; UNEP, 2012b).

Programlar arası karşılaştırılabilirliği ele alacak bir gelecek hedefi iki veya daha fazla örnekleme programı arasında örtüşme içeren ana istasyonlar oluşturmaktır. In this way, sources of variability beyond just laboratory variability can be assessed. İzleme ağı sahalarından bazıları zaten örtüşmektedir ve bu sorunu değerlendirmek için bunlardan yararlanılabilir.

Farklı örnekleme yaklaşımlarından verileri (*örn.* pasife karşı aktif; gaz evresi, partikül evresi veya toplam konsantrasyonlar) ve stratejileri (*örn.* zamana entegre örnekleme veya 10 günde 1 gün gibi aralıklı örnekleme) bildirirken verilerin daha geniş anlamda karşılaştırılabilirliği de devreye girmektedir. Dreyer ve diğ. tarafından bir yıllık alan interkalibrasyon çalışması (2010), yüksek hacim ve poliflorlanmış bileşikler için SIP disk örnekleyciler arasında iyi karşılaştırılabilirlik göstermiştir

(Dreyer ve diğ., 2010). Çek Cumhuriyeti Košetice sahasında birkaç KOK sınıfı için, PUF disklerin ve yüksek hacimli hava örnekleyicilerin daha uzun süreli karşılaştırmaları bile tesis edilmiştir. Şekil 4.1.6 eş konumlu aktif ve pasif hava örnekleyiciler arasında iyi zamansal ve mevsimsel karşılaştırılabilirlik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1.6: Košetice, Çek Cumhuriyeti'nde Hekzaklorobenzen (HCB) için uzun vadeli aktif ve pasif (PUF diski) hava izleme verilerinin karşılaştırılması.

Ayrıca, daha önce (bölüm 4.1.1) belirtildiği gibi, örneğin toplandığı ülke/devletten daha ziyade, gözlenen hava konsantrasyonlarının belirli saha kategorisine atıfta bulunması gerektiğini anlamak da önemlidir. KOK'ların hava konsantrasyonları nispeten küçük ülkelerin içinde bile büyüklük sırasıyla değişiklik gösterebilmektedir. Bu yüzden, sadece 1 veya 2 sahadan bir hava konsantrasyonu sonucunun tüm ülkeyi temsil ettiğini iddia etmek uygunsuzdur.

Özetlemek gerekirse, özellikle programlar arasında, yorumlama ve verilerin karşılaştırılması için büyük miktarda ilave bilgi gereklidir. Birincil veriler bu belgede verilen rehberliğe uygun olarak bildirilirse, bu verileri işlemek ve özetlemek için çabalar büyük ölçüde kolaylaşacaktır. Çoğu durumda, hava konsantrasyonları, konsantrasyon birimiyle (tipik olarak pg/m³) rapor edilmeli ve örneğin nasıl alındığı, örneğin neyi temsil ettiği (partikül evresi - gaz evresi) konusunda ayrıntıları ve yerinin (saha kategorisi) bir tarifini içermelidir (bkz. bölüm 4.1.1). Bazı durumlarda, aşırı basınç ve sıcaklıklarda *örn.* örnekleyicilerin otomatik olarak uyum sağlamak üzere tasarlanmadığı ve kalibre edilmediği yüksek rakımlı veya aşırı soğuk sahalarda için örneklerdeki değişkenliği düzeltmek için, örnek konsantrasyonlarını standart bir sıcaklık ve basınca getirerek normalleştirmek gerekebilir (Fellin ve diğ., 1996). Bazı pasif örnekleme çalışmaları, geçerli hava örnek hacmindeki belirsizlik nedeniyle örnek başına kütle birimi cinsinden sonuç bildirmişlerdir. Bu durumda bildirilen verilerin karşılaştırılabilirlik özelliğini iyileştirmek için verilerin örneğin süresine normalleştirilmesi (*yani*, hangisi uygunsa, gün, ay veya yıl bazında) önemlidir.

Raporlama toplu ve toplu olmayan verinin raporlanması

KİP veri işleme aracı kapsamında veri işleme amaçları için, örnekleme frekansına göre, (*örn.* haftalık, aylık, mevsimlik-3 ayda bir, yıllık), havadaki konsantrasyon birimleri cinsinden veri gönderilmesi tavsiye edilir. Gelecekteki raporlama için daha sonra bu veriler gerektiği gibi toplulaştırılabilir (*örn.* yıllık olarak). Örneğin, zamanla konsantrasyon değişikliklerini araştırmak üzere karşılaştırılabilir zaman serisi analizi yapmak için veri setlerinin toplanması gerekebilir.

Toplulaştırılmamış verilerin raporlanması mümkün değilse, o zaman en azından, veriler pg/m³ cinsinden, verilen örnekleme sahaları için yıllık ortalama (aritmetik ortalama) hava konsantrasyonları

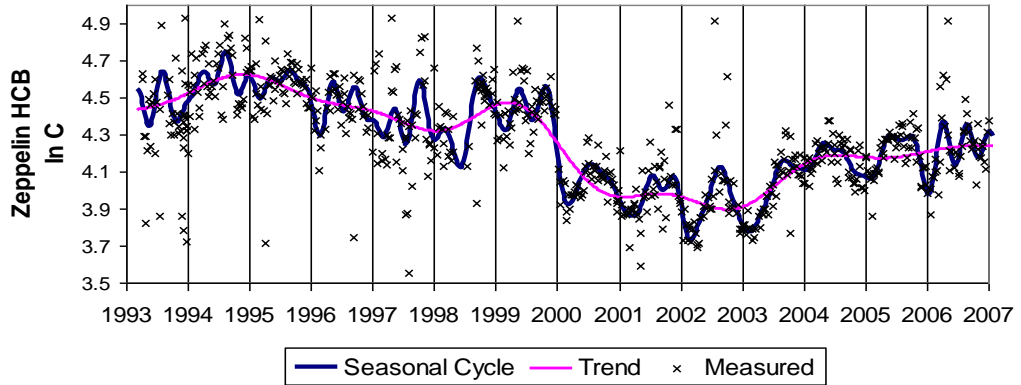
toplanmış olarak rapor edilmelidir.. Toplu verilerin işlenmesi konusu Bölüm 3’de daha ayrıntılı ele alınacaktır.

4.1.5 Zaman eğilim analizi hususları

Bölüm 3 (İstatistiksel Hususlar) hava verilerinin özel olarak ele alındığı bir bölüm de dahil olmak üzere çevresel verilerde eğilim analizi yapılmasında önemli hususları özetlemektedir. Örnekleme sıklığı ve (4.1.1’de ele alındığı gibi sahalarda emisyon kaynakları dahil) yer seçimi de verilerin istatistiksel olarak işlenmesinde bir faktördür. Modeller ve emisyon bilgisiyle ölçümlerin entegrasyonu konusu bölüm 4.1.7 ‘de daha ayrıntılı ele alınmıştır.

Bazı uzun süreli izleme programlarından yüksek çözünürlüklü veri setlerinin de gösterdiği gibi, yüksek hacimli (aktif örnekleme) hava verileri için eğilim analizinin ek karmaşıklığı vardır. Bu yüksek hacimli hava örnekleri için göreceli olarak kısa örnekleme süreleri (tipik olarak gün) ile birlikte havanın tepkisel yapısından (hava KOK’lar için nispeten düşük bir kapasiteye sahiptir) kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, hava zaman serisi verileri genellikle mevsimsel ya da daha kısa zaman aralıklarında oluşabilecek periyodiklik göstermektedir (Venier ve Hites, 2010). Ayrıca, bu 'harmonikler' bileşiklerdir- ve sahaya özgüdür. Dijital Filtreleme (DF) (Hung ve diğ., 2002) ve Dinamik Harmonik Gerileme (DHR) (Becker ve diğ., 2006) zaman eğilimlerini değerlendirmek için başarıyla kullanılmakta olan iki tekniktir. Kullanılan zaman serisi modeline bağlı olarak zamansal eğilim verilerinin farklı yorumları mümkündür (Venier ark., 2012).

Şekil 4.1.7 AMAP programı kapsamında işletilen Zeppelin Dağ sahsından HCB için uzun süreli hava izleme verilerini göstermektedir (Hung ve diğ., 2010). Uzun süreli eğilimler ve mevsimsel döngüleri belirgindir. 2003 yılından bu yana HCB konsantrasyonlarında artış şaşırtıcıdır ve HCB içeren pestisit artan ve sürekli kullanımına bağlı olabilir. Bu artışın, aynı zamanda, bölgede azalmış buz örtüsü ile sonuçlanan, daha önce biriken kimyasalın artan buharlaşması sonucunu doğuran iklim etkilerine bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1.7: Zeppelin Dağı sahsında, havadaki Hekzaklorobenzenin (HCB) zamansal eğilimi, 1993-2007.

Pasif örnekleme verileri dahil olmak üzere, KOK'larla ilgili yeni hava izleme programlarında, veriler düşük sıklıkla veya zaman entegre pasif örnekleme kullanılarak toplanırsa, yukarıda ele alınan konular daha az ilgili olabilir. Bu durumlarda, (bölüm 4.1.4 ‘de belirtildiği gibi) birincil veriler veri işleme için ortak bir temel sağlamak üzere KİP’e rapor edilmelidir.

4.1.6 İklimin Etkileri

İklim değişikliği ve kirlenici yollar üzerindeki etkisi konusu zamansal eğilim veri analizi için daha da fazla karmaşıklık sunmaktadır (Macdonald ve diğ., 2005; Ma ve diğ., 2011). KOK'ların hava konsantrasyonları ve düşük frekanslı iklim değişimleri arasındaki korelasyon *örn.* Kuzey Atlantik Salınımı - NAO, El Nino-Güney Salınımı (ENSO) ve Pasifik, Kuzey Amerika (PNA) deseni) zaten gösterilmiştir (Ma ve diğ., 2004). Bu, beklenen sıcaklık artışları ve ilgili jeofizik döngülerin azami düzeye çıktığı Kuzey Kutbu gibi bölgelerde özellikle kaygı vericidir (Macdonald ve diğ., 2005). Sıcaklık artışlarına ek olarak, iklim değişikliği ile ilişkili diğer meteorolojik aksaklıklar (*örn.* artan taşkımlar, kuraklık) KOK'ların hareketliliğini ve hava konsantrasyonları eğilimlerini etkileyebilir.

Trendleri yorumlarken bu konuların tamamı dikkate alınmalıdır. Bu süreçlerin sahaya özgü yapısı nedeniyle, eğilimlerin, belirli sayıda sahanın bulunduğu bölgesel kapsamda değil, bir saha bazında ele alınması önemlidir. Bu strateji aynı zamanda verilerin karşılaştırılabilirliğini sağlamaya yardımcı olur.

İklim değişikliğinin KOK'lara etkisi sorunu, son zamanlarda, ortamda ve insanlarda ölçülen KOK düzeylerinde iklim etkilerini ve bu etkilerin Stockholm Sözleşmesi önlemlerinin etkinliğinin mevcut ve gelecekteki değerlendirmelerine nasıl müdahale edebileceğini değerlendirmek için Küresel Koordinasyon Grubu'na (COP4'te) verilen görevi yerine getirmek üzere AMAP / UNEP uzman grubu tarafından ele alınmıştır. (UNEP, 2011).

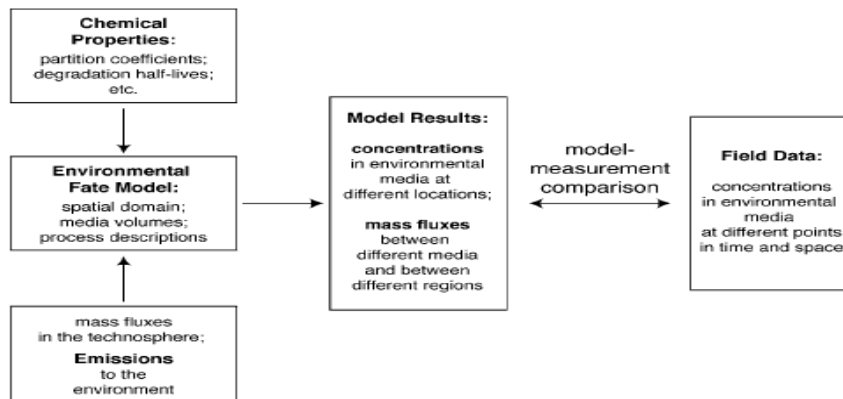
İklimin havadaki KOK'lara etkileri ile ilgili raporun önemli mesajları şunlardır:

- İklim değişikliği malzemelerden veya stoklardan hareket hızını ya da kullanım desenlerini değiştirerek KOK'ların havaya birincil emisyonlarını etkileyebilir. Yarı-uçucu KOK'ların birincil emisyonları üzerine sıcaklığın etkisi muhtemelen KOK'ların çevre döngüsü iklim değişikliğinin en önemli ve birçok etkilerinden daha güçlü etkisidir. Birincil emisyondaki bu artış KOK emisyonlarını azaltmak için Stockholm Sözleşmesi çabalarını olumsuz etkileyecektir. Yüksek sıcaklıklar da, hava ve toprak, hava ve su arasındaki denge bölümlenmesini kaydırarak havaya ikincil KOK emisyonlarını artıracaktır. Toprak, su ve buz gibi çevresel rezervuarlardan salımlar da bu yüksek sıcaklıklar nedeniyle artacaktır. İklim değişikliği ile ilişkili sıtma gibi vektör kaynaklı hastalığın görülme sıklığında beklenen artış, bazı bölgelerde DDT'ye talebin ve salımın artmasına neden olabilir.
- Uzun menzilli taşınması da dahil olmak üzere, KOK'ların çevresel kaderini etkileyecek iklim değişikliği ile doğrudan ilişkili birkaç ana faktör vardır: (i) ikincil yeniden uçuculaşma kaynaklarının gücü; (ii) rüzgar alanları ve rüzgar hızı; (iii) yağış oranları; (iv) okyanus akıntıları; (v) kutup buz örtüleri ve dağ buzullarının erimesi; (vi) aşırı olayların yüksek sıklığı; (vii) bozulma ve dönüşüm; (viii) bölümlenme ve (ix) biyotik taşınma.

4.1.7 Entegrasyon

KOK'ların bölgesel ve küresel taşınması ile ilgili kontrol önlemlerinin veya soruların etkililiği hakkında sorulara tatmin edici cevap vermek için KOK'lara ilişkin hava izleme verilerinin yorumlanması karmaşıktır ve birçok etkileşimli ve çakışan sorunları içerir. Gözlenen zamansal eğilimler düzenleme çabalarından kaynaklanabilir ama önceki bölümlerde gösterildiği gibi, bunlar iklim etkileri gibi diğer faktörlerin sonucu da olabilir. Bunun yanı sıra, bazı kimyasallarda, düzenleme kapsamına alınmalarından itibaren kalıcılıklarında çevre konsantrasyonlarında düşme görülmesi arasında birkaç yıla varan zaman gecikmesi söz konusudur (Gouin ve diğ., 2010).

KOK'ların akıbeti ve davranışına ilişkin bilgiye dayalı kararlar kimyasal özellikler, emisyonlar, modeller, sonuçları ve izleme verileri ile ilgili bilgilerde entegrasyonu gerektirir (Şekil. 4.1.8). Bu entegre yaklaşım, aynı zamanda bir tür bilginin diğerini bilgilendirdiği ve yeniden değerlendirmeye yol açabilen tekrarlanan bir süreçtir. Örneğin, mekansal olarak çözümlenmiş izleme verileri yeni tür modellerin uygulanmasına izin verebilir. Model sonuçları ve ölçümler arasındaki farklılıklar tahmin edilen emisyon senaryolarının gözden geçirilmesine yol açabilir.



Şekil 4.1.8: Kimyasalın ortamdaki akıbeti konusunda bilgiye dayalı kararlar alabilmek için gerekli entegre bilgi. (Scheringer, 2009)

4.1.8 Kaynakça

- Abalos, M., Abad, E., van Leeuwen, S.P.J., Lindström, G., Fiedler, H., De Boer, J., van Bavel, B. 2012. Results for PCDDs/PCDFs and dl-PCBs in the First Round of the Biennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*; DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.003>
- Adu-Kumi, S., Kareš, R., Literák, J., Borůvková, J., Yeboah, O., Carboo, D., Akoto, O., Darko, G., Osa, S., Klánová, J.: Levels and Seasonal Variability of Organochlorine Pesticides in Rural and Urban Background Air of Southern Ghana. *Environmental Science and Pollution Research* (2012) 19:1963–1970.
- Aliyeva, G., Aghayeva, R., Kurkova, R., Hovorkova, I., Klanova, J., Halsall, C.: An assessment of air-soil exchange of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Azerbaijan: passive air sampling. *Environmental Science and Pollution Research* (2012) 19:1953–1962-
- Arp, H.P.H., Goss, K-U. 2008. Irreversible sorption of trace concentrations of perfluorocarboxylic acids to fiber filters used for air sampling. *Atmos. Environ.* 42, 6869-6872.
- Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Hung, H. H., Attewell, S., Blanchard, P., Li, H., Fellin, P., Stern, G., Billeck, B., Friesen, S. 2006. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3217-3222.
- Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Su, Y., Hung, H. H., Kallenborn, R. Trend analysis of α - and γ -HCH air concentrations in the Norwegian Arctic. Unpublished results.
- Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., Wenster, E. 2000. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 699-703.
- Bidleman, T., Harner, T. 2000. Sorption to aerosols, Ch. 10 pp. 233-261, In: Handbook of property estimation methods for chemicals. Eds. Boethling, R. S., Mackay, D. Lewis.
- Bogdal, C., Abad, E., Abalos, M., van Bavel, B., Hagberg, J., Scheringer, M., Fiedler, H. 2012. Worldwide distribution of Persistent Organic Pollutants in air - results of air monitoring by passive air sampling in five continents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (in press); doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.05.011>
- Brevik, K., Wania, F., 2002. Evaluating a model of the historical behaviour of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment. *Environ. Sci. Technol.*, 36:1014-1023.
- Daly, G. L., Y. D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, L. E. Castillo, L.M.M. Jantunen, F. Wania, 2007. Organochlorine pesticides in soils and atmosphere of Costa Rica. *Environ. Sci. Technol.* , in press.
- Dreyer, A., Shoeib, M., Fiedler, S., Barber, J., Harner, T., Schramm, K-W., Jones, K.C., Ebinhaus, R. 2010. Field intercomparison on the determination of volatile and semivolatile polyfluorinated compounds in air. *Environ. Chem.* 7, 350-358.
- Environment Canada, 1994. Great Lakes Water Quality Agreement Annex 15, Integrated Atmospheric Deposition Network Sampling Protocol Manual, Report #ARD 94-003.
- Fellin, P., Barrie, L. A., Dougherty, D., Toom, D., Muir, D., Grift, N., Lockhart, L. and Billeck, B., 1996. Air monitoring in the Arctic; results for selected persistent organic pollutants for 1992. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 253-261.
- Genualdi, S., Lee, S. C., Shoeib, M., Gawor, A., Ahrens, L., Harner, T. 2010. Global pilot study of legacy and emerging persistent organic pollutants using sorbent-impregnated polyurethane foam disk passive air samplers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5534-5539.
- Genualdi, S., Harner, T., Cheng, Y., MacLeod, M., Hansen, K., Shoeib, M., Lee, S. C. 2011. Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3349-3354.
- Goss, K-U., Bronner, G., Harner, T., Hertel, M., Schmidt, T. C. 2006. The partition behavior of fluorotelomer alcohols and olefins. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3572-3577.
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D. 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9115-9122.
- Gouin, T. 2010. The precautionary principle and environmental persistence: prioritizing the decision-making process. *Environ.Sci.Policy.*, 13, 175-184.
- Hansen, K. M., Christensen, J. H., Brandt, J., Frohn, L. M., Geels, C., 2004. Modelling atmospheric transport of persistent organic pollutants in the Northern Hemisphere with a 3-D dynamical model: DEHM-POP. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4:1339-1370.

- Harner, T., Shoeb, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants (POPs): 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). *Environ. Sci. Technol.* 38, 4474-4483.
- Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., CHArland, J-P., Narayan, J. Tracking polycyclic aromatic compounds (PACs) in the Alberta oil sands using PUF disk samplers. (submitted).
- Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003a. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmos. Environ.*, 37:545-562.
- Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003b. Locating and quantifying PCB sources in Chicago: Receptor modelling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 37:681-690.
- Hung, H., Halsall, C. J., Blanchard, P., Li, H. H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36, 862-868.
- Hung, H. et al., 2010. Atmospheric monitoring of organic pollutants in the arctic under the arctic monitoring and assessment programme (AMAP): 1993-2006.
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004a. Passive air sampling of PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 38:34-41.
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004b. Passive air sampling of PAHs and PCNs across Europe. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23. 1355-1364.
- Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. 2005. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8638-8645.
- Klanova, J., Kohoutek, J., Hamplova, L., Urbanova, P., Holoubek, I. 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations, *Environmental Pollution* 144, 393-405.
- Klanova, J., Eupr, P., Kohoutek, J., Harner, T. 2008. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environ. Sci. Technol.* 42, 550-555.
- Klánová, J., Čupr, P., Holoubek, I., Borůvková, J., Kareš, R., Tomšej, T., Ocelka, T.: Monitoring of persistent organic pollutants in Africa. Part 1: Passive air sampling across the continent in 2008. *Journal of Environmental Monitoring* 2009a, 11, 1952-1963.
- Klánová, J., Čupr, P., Holoubek, I., Borůvková, J., Příbylová, P., Kareš, R., Kohoutek, J., Dvorská, A., Komprda, J.: 2009b. Toward the Global Monitoring of POPs. Contribution of the MONET network. Masaryk University, Brno, Czech Republic. ISBN 978-80-210-4853-9.
- Koblizkova, M., Genualdi, S., Lee, S.C., Harner, T. 2012. Application of sorbent impregnated polyurethane foam (SIP) disk passive air samplers for investigating organochlorine pesticides and Polybrominated Diphenyl ethers at the global scale. *Environ. Sci. Technol.* 46, 391-396.
- Koziol, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 45:1181-1200.
- Lammel, G.; Dobrovolny, P.; Dvorska, A.; Chroma, K; Brazdil, R; Holoubek, I; Hosek, J: Monitoring of persistent organic pollutants in Africa. Part 2: Design of a network to monitor the continental and intercontinental background. *Journal of Environmental Monitoring* 2009, 11, 1964-1972
- Lane, D. A. Ed. 1999. Gas and particle phase measurements of atmospheric organic compounds. Gordon and Breach Science Publishers.
- Ma, J., Hung, H., Blanchard, P. 2004. How do climate fluctuations affect persistent organic pollutant distribution in North America? Evidence from a decade of air monitoring data. 2004. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2538-2543.
- Ma, J., Hung, H., Tian, C., Kallenborn, R. 2011. Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change. *Nature Climate Change.* 1, 255-260.
- Macdonald, R., Harner, T., Fyfe, J. 2005. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Sci. Total Environ.* 342, 5-86.
- MacLeod, M., Woodfine, D. G., Mackay, D., McKone, T. E., Bennett, D.H., Maddalena, R., 2001. BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 8:156-163.

- Martrat, M.G., Parera J, Adrados M. A, Abalos M, Fiedler H, Abad E, 2012. Analysis of PBDEs in Passive Air Samples to Support the Global Monitoring Plan under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *Organohalogen Compd.* 74, 1308-1311.
- Meire, R.O., Lee, S.C., Yao, Y., Targino, A.C., Torres, J.P., Harner, T. Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. *Atmospheric Environment* 2012, 59, 108-116.
- Moody, J. L., Munger, J. W., Goldstein, A. H., Jacob, D. J., Wofsy, S. C., 1998. Harvard Forest regional-scale air mass composition by Patterns in Atmospheric Transport History (PATH), *J. Geophys. Res.*, 103(D11), 13181-13194, 10.1029/98JD00526.
- Motelay-Massei, A., Harner T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2005. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5763-5773.
- Muir, D., de Wit, Cynthia., Eds. 2010. Levels and trends of legacy and new persistent organic pollutants in the Arctic: an AMAP assessment. *Sci. Total Environ.* 408, 15.
- Ockenden, W. A., Prest, H. F., Thomas, G. O., Sweetman, A., Jones, K. C. 1998. Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1538-1543.
- Palmes, E. D., Gunnison, A. F., 1973. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34,78-81.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. 2004. Passive sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6529-6537.
- Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C., Barrie, L. A. 2006. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4867-4873.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S.C., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C. 2009. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 796-803.
- Roots, O., Roose, A., Kull, A., Holoubek, I., Čupr, P., Klánová, J.: Distribution pattern of PCBs, HCB and PeCB using passive air and soil sampling in Estonia. *Environmental Science and Pollution Research* 2010, 17 (3), 740-749
- Scheringer, M. 2009. Long-range transport of organic chemicals in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28:677-690.
- Schlabach, M.; Farag-Clement, R., Hung, H., Kallenborn, R., Su, Y., Aas, W., AMAP.EMEP.NCP inter-laboratory study for POP analysis 2010. EMEP/CCC-Report 7/2011.
- Schuster, J.; Gioia, R.; Harner, T.; Lee, S.C.; Breivik, K.; Jones, K.C. Assessment of sorbent impregnated PUF disks (SIPs) for long-term sampling of legacy POPs. *J. Environ. Monitor.* 2012, 14, 71-78.
- Schuster, J.K., R. Gioia, Breivik, K., Steinnes, E., Scheringer, M., Jones, K.C. Trends in European Background Air Reflect Reductions in Primary Emissions of PCBs and PBDEs. *Environmental Science & Technology* 2010 44, 6760-6766
- Semeena, S., Lammel, G., 2003. Effects of various scenarios of entry of DDT and γ -HCH on the global environmental fate as predicted by a multicompartment chemistry-transport model. *Fresenius Environ. Bull.*, 12:925-939, Special Issue.
- Shen, L., Lei, Y. D., Wania, F., 2002. Sorption of chlorobenzene vapors on styrene-divinylbenzene polymer. *J. Chem. Eng. Data*, 47:944-949.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2004. Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 38:965-975.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.* 39: 409-420.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Xiao, H. 2006. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. *Environ. Pollut.*, 144, 434-444.
- Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36:4142-4151.

- Shoeib, M., Harner, T., Wilford, B.H., Jones, K.C., Zhu, J. 2005. Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: occurrence, partitioning, and human exposure. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6599-6606.
- Shoeib, M., Harner, T., Lee, S.C., Lane, D., Zhu, J. 2008. Sorbent-impregnated polyurethane foam disk for passive air sampling of volatile fluorinated chemicals. *Anal. Chem.* 80, 675-682.
- Shunthirasingham, C., Barra, R., Mendoza, G., Montory, M., Oyiliagu, C.E., Lei, Y. D., Wania, F. Spatial variability of atmospheric semivolatile organic compounds in Chile. *Atmospheric Environment* 2011, 45, 303-309.
- Shunthirasingham, C., Oyiliagu, C.E., Cao, X., Gouin, T., Wania, F., Lee, S.C., Pozo, K., Harner, T., Muir, D.C.G. Spatial and temporal patterns of pesticides in the global atmosphere. *J. Environ. Mon.* 2010, 12, 1650-1657.
- Stafilov, T., Skrbic, B., Klánová, J., Cupr, P., Holoubek, I., Kocov, M., Durisic-Mladenovic, N.: Chemometric assessment of the semivolatile organic contaminants content in the atmosphere of the selected sites in the Republic of Macedonia. *Journal of Chemometrics* 2011, 25, 5, 262-274.
- Stroebe, M., Scheringer, M., Held, H., Hungerbuhler, K. 2004. Inter-comparison of multimedia modeling approaches: modes of transport, measures of long-range transport potential and the spatial remote state. *Sci. Total Environ.*, 321, 1-20.
- Su, Y., Hung, H. Interlaboratory comparison study on measuring semi-volatile organic chemicals in standards and air samples. *Environ. Pollut.* (in press)
- Takasuga, T., Nakano, T., Shibata, Y. Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products. 2012. *Organohalogen Compds.*
- Tao, S., Liu, Y., Xi, W., Lang, C., Liu, S., Dou, H., Liu, W. 2007. Calibration of a passive sampler for both gaseous and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 41, 568-573.
- Tuduri, L., Harner, T., Hung, H. 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates, *Environmental Pollution* 144, 377-383.
- Thomas, J., Holsen, T. M., Dhaniyala, S. 2006. Computational fluid dynamic modeling of two passive samplers, *Environmental Pollution* 144, 384-392.
- UNECE Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution 2010 POPs Assessment Report. www.htap.org
- UNEP, 2003. Chapter 4 Assessment of Major Transport Pathways. In: Global Report of the Regional Based Assessment of Persistent Toxic Substances (RBA/PTS) of the Global Environmental Facility (GEF), United Nations Environmental Programme (UNEP) Chemicals, Geneva, Switzerland, pp. 137-159.
- UNEP, February 2011. Climate change and POPs: predicting the future. Report of the UNEP/AMAP expert group. <http://chm.pops.int>
- UNEP, 2012. Report on Passive Air Sampling under the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants - GMP Projects 2010-2011 <http://www.chem.unep.ch/Pops/GMP/Report%20UNEP%20PAS%20Air%20Monitoring%202010-2011.pdf>
- UNEP. 2012b. Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants – First Round 2010-2011, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland; <http://www.chem.unep.ch/Pops/GMP/Global/Bi-ennial%20Global%20Interlaboratory%20Assessment%20on%20POPs-Round%201.pdf>
- van Leeuwen, S., van Bavel, B., Abad, E., Leslie, H., Fiedler, H., de Boer, J. 2013. POPs analysis in the developing world - bringing laboratories in developing countries to a higher quality level. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (submitted)
- Venier, M. Hites, R.A. 2010. Time Trend Analysis of Atmospheric POPs Concentrations in the Great Lakes Region Since 1990. *Environ. Sci. Technol.*, 2010. 44, 8050-8055.
- Venier, M. Hung, H., Tych, W., Hites, R. A. 2012. Temporal trends of persistent organic pollutants: a comparison of different time series models. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 3928-2934.
- von Waldow, H. Macleod, M., Scheringer, M., Hungerbuhler, K. 2010. Quantifying remoteness from emission sources of persistent organic pollutants on a global scale. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2791-2796.
- Wania, F., Mackay, D., Li, Y.F., Bidleman, T. F., Strand, A., 1999. Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18:1390-1399.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 37:1352-1359.

Wegmann F, Cavin L, MacLeod M, Scheringer M, Hungerbühler K. 2009. The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential. *Environmental Modeling & Software* 24:228–237.

Xiao, H., Hung, H., Harner, T., Lei, Y.D., Wania, F. 2007. A flow-through sampler for semivolatile organic compounds in air. *Environ. Sci. Technol.*, 41:250-256.

Web references

AMAP	http://www.amap.no
East Asian POPs Network	http://www.env.go.jp/en/chemi/pops.html
EMEP	http://www.emep.int.html
GAPS	http://www.ec.gc.ca/rs-mn/default.asp?lang=En&n=22D58893-1
GURME	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html
IADN	http://www.msc-smc.ec.gc.ca/iadn/index_e.html
Lancaster Environment Centre	http://www.lec.lancs.ac.uk/
MONET / RECETOX / GENASIS database	http://www.recetox.muni.cz; http://www.genasis.cz
University of Toronto (Wania Group)	http://www.utoronto.ca/~wania/main.html
WMO/GAW	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html

4.2 Biyolojik göstergeler olarak insan sütü ve anne kanı

4.2.1 Giriş

KİP içinde insan izlemenin amacı insanlarda KOK düzeylerinde zamansal ve uygunsa, mekansal eğilimleri tanımlamaktır. Program ayrıca, insanlarda bölgesel KOK eğilimlerini tespit etmek için teknik/analitik yeterliği destekleyerek gelişmekte olan ülkelerde bölgesel kapasite geliştirmeye yardımcı olmaktadır.

İnsan sütü ve insan anne kanı birkaç on yıldır insanların çok sayıda KOK'a maruz kalma göstergesi olarak kullanılmıştır. Çevresel maruziyet yanı sıra farklı tüketim alışkanlıkları ile ilgili diyet maruziyetini entegre ettiği için bu örnek ortamının her ikisi de belirli bir popülasyonda benzer zamansal eğilimler göstermektedir. Ayrıca, bebeklere KOK'ların taşınması ve potansiyel sağlık etkileri ile ilgili bilgi sağlamaktadırlar.

Bu programların temel amacı yenidoğanlarda vücuttaki kirlenme yükünü değerlendirmek olmuştur. Buna ek olarak, yüksek bir besin zinciri basamağında entegre kirlenme, bu kirlenmenin büyüklüğü ve farklı beslenme alışkanlıklarını yansıtmaktadır. Ayrıca, bu tür çalışmalar genel biyolojik izleme araçları olarak da kullanılmaktadır. Bu yüzde, insan sütü ve insan anne kanı izleme programları, ülke sınırları içinde ve dışında farklı alanlarda tehlikeli maddelerin çevre kirliliği düzeylerini değerlendirmek için tasarlanmıştır. Maruziyet düzeylerinde eğilimler ve düzenlemelerin etkililiği bu değerlendirmeleri önceki araştırmalarla karşılaştırarak değerlendirilmiştir.

İnsan Sütü

WHO tarafından organize insan sütü izleme programları uygulamaya konulmuştur. Birkaç ülke tutarlı örnekleme yöntemleri kullanarak zaman içinde önemli sayıda kadını test ettiği sistematik insan sütü izleme programı bulunmaktadır. WHO, 1987-1988, 1992-1993, 2000-2001, 2005-2007 ve 2008-2010 yıllarında, insan sütündeki belirli KOK'ların düzeylerine ilişkin beş tur maruziyet çalışması organize etmiştir (WHO 1989, 1996, van Leeuwen ve Malisch 2002, Malisch ve van Leeuwen 2003, Malisch ve diğ. 2010).

Bu çalışmaların ana hedefleri şunlardı: 1), bebeklerde sağlık riskdeğerlendirmesinin daha da iyileştirilmesi için insan sütünde bulunan PCB, PCDD ve PCDF konsantrasyonlarına ilişkin daha güvenilir ve karşılaştırılabilir veri üretmek, 2) çeşitli ülke ve coğrafi bölgedemaruziyet seviyelerine ilişkin genel bilgi sağlamak, 3) maruziyet seviyelerinde eğilimleri belirlemek.

Toplam 47 bölgede toplanan süt örneklerinde PCB, PCDD/PCDF konsantrasyonlarının tespit edildiği ikinci tura ondokuz Avrupa ülkesinin yanı sıra dünya genelinde diğer ülkeler de katılmıştır. WHO'nun koordine ettiği maruziyet çalışmalarının üçüncü turu 2000 yılında başlatılmıştır. Ayrıca Avrupa bölgesinin ötesinde, daha fazla ülkede veri toplamak amacıyla, çalışma Uluslararası Kimyasal Güvenlik Programı (IPCS) ve WHO Küresel Çevre İzleme Sistemi / Gıda Kirlilik İzleme ve Değerlendirme (GEMS/Gıda) işbirliği ile organize edildi. Bu çalışmaya 18 ülke katılmış ve 62 farklı bölgeden süt örnekleri analiz edilmiştir. Bazı ülkeler için, bir havuzda biriktirilen insan sütü örneklerinin kullanıldığı, PCB ve PCDD'ler/PCDF'ler dışındaki KOK konsantrasyonlarının bir pilot çalışması da dahil edilmiştir. Maruziyet çalışmalarının dördüncü turu oniki KOK'un tamamını içerecek şekilde, 2005 yılında WHO GEMS/Gıda tarafından organize edilmiştir. Beşinci tur dünyada 24 ülkede WHO ve UNEP tarafından ortaklaşa organize edilmiştir. Sonuçlara ulaşılabilir ve bu tür araştırmanın pratik uygulanabilir ve sürdürülebilir olduğunu göstermektedir.

İnsan Kanı

⁹ Kuzey Kutbu İzleme ve Değerlendirme Programı (AMAP) 1990'ların başından beri Kuzey Kutbu'nda örnek toplama ve analiz için standart protokoller ile kapsamlı insan anne kanı plazması izleme faaliyeti düzenlemiştir. Bazı insan sütü verileri ile desteklenmiş olan anne kanı plazması, PCB'ler, organoklor pestisitler ve insan sağlığının değerlendirilmesinde kullanılmıştır (AMAP 1998, 2004). Son değerlendirmede, PBDE'ler ve perflorlu bileşikler de izleme verilerine dahil edilmiştir (AMAP, 2009).

⁹ Anne kanı örneği alındıktan hemen sonra kandaki plazma ayrılır ve analiz edilmek üzere depolanır/havuzda biriktirilir.

Bu program sayesinde, referans malzemelerin sistematik halka testleri ve bilinmeyen plazmanın katılan tüm laboratuvarlara yılda üç kez sevk edilmesi, yeni laboratuvarların insan anne plazması yanı sıra kordon kanı (CTQ, Quebec, Kanada) konusunda güvenilir veriler üretmesine izin veren bir uluslararası KG/KK programı geliştirilmiştir. AMAP değerlendirme raporları için veri üreten tüm laboratuvarların bu uluslararası interkalibrasyon çalışmasında performanslarını kanıtlamaları gerekir. AMAP raporları yanı sıra AMAP raporu veren laboratuvarların KG/KK performansı, kan araştırmasının, pratik, uygulanabilir ve sürdürülebilir olduğunu göstermektedir.

Çeşitli AMAP ortakları Doğu Avrupa'da ve yanı sıra Vietnam, Güney Afrika ve Brezilya gibi gelişmekte olan birçok ülkede, laboratuvar kapasitesinin gelişmesine yardımcı olmaktadır. Personelin eğitim ve yeni teknolojinin uygulanması konusunda sürekli bir ihtiyaç vardır. Mevcut uluslararası KG/KK programlarının, personeli için bir eğitim programına ve düzenli halka testlerine katılmaya istekli yeni laboratuvarlara genişletilmesi yoluyla mevcut ve karşılaştırılabilir uluslararası veri miktarını artırmak için bu bir fırsattır. Kuzey Amerika Çevre İşbirliği Komisyonu (CEC) Meksika, Kanada ve ABD'de üç ulusal anne kanı izleme programı yürütmektedir. CEC programı AMAP tarafından geliştirilen yaklaşım ve protokolleri kullanır. CEC programının önemli bir bileşeni de Meksika'da insan çevresel izleme için laboratuvar kapasitesini inşa etmektir. Bu bileşen Meksikalı teknisyenlerin Kanada'da laboratuvar eğitimi, bilinen ve bilinmeyen referans malzemelerin paylaşımı ve AMAP KG/KK halka testine katılımı içermektedir.

Tüm Kuzey Kutbu ülkeleri AMAP değerlendirmelerinin ilk turuna katılmıştır ve ülkelerin çoğunluğu kaynaklarının daha iyi tanımlanması için her ülkede farklı coğrafi bölgelerden veriye sahiptir. Kutup ülkelerine ek olarak, karşılaştırma amacıyla, güneyde birçok gelişmekte olan ülkeden gelen veriler de değerlendirilmiştir. Son turda, insandaki PFC'lerin düzeyine ilgili Kuzey Kutbu genelinde bilgi sağlayan önemli miktarda yeni veri sunulmuştur. Diğer uluslararası çalışmaların çoğunluğunun da kan konusunda olduğu düşünüldüğünde, dünyanın diğer bölgeleriyle karşılaştırmalar mümkün hale gelmiştir.

Örnek ortamının seçimi ile ilgili bazı genel metodolojik hususlar

Çocuğun maruz kaldığı KOK seviyelerini değerlendirmek için normalde ölçülen üç ana doku vardır: anne kanı, kordon kanı ve anne sütü. Several studies have shown correlation between the levels of contaminants in these compartments (Jarrell et al. 2005, Muckle *et al.* 2001). Anne sütü, anne kanı ve kordon kanındaki KOK düzeyleri arasındaki ilişki konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bazı genel sonuçların bir özeti aşağıda verilmiştir:

Anne kanındaki KOK'ların düzeyleri bir lipid ağırlık bazında insan sütündeki düzeyleri ile iyi bir korelasyon göstermektedir (ve ark. 2007 Anda). Bu nedenle, süt ve anne kanı eşit bir temelde biyoizleme ve KOK izlenmesi için kullanılabilir.

Anne kanını kirleticiler cenin dolaşımı için maruziyet endeksi sağlamaktadır; anne kanında kirlilik seviyeleri büyük olasılıkla, KOK'ların insan sütündeki konsantrasyonlarının ve bu yüzden bebeğin maruziyetinin genel itici gücüdür. Anne sütü doğum sonrası gelişim açısından bebek için en hassas maruziyet ortamlarından biridir.

Birçok ülke nüfus genelinde KOK'lara maruziyeti ölçen bir örnekleme stratejisinin takip edilmesine izin veren uzun vadeli izleme programları oluşturmuştur. Bu değerli çalışmaların Küresel İzleme Planına katkıları kabul edilecektir.

Analitik prosedürler kan ve anne sütü için daha duyarlı ve daha az pahalı hale gelmektedir.

Örnekleme ortamı seçimi, çalışma grubu ve örneklerin sayısı ile ilgili genel düşünceler

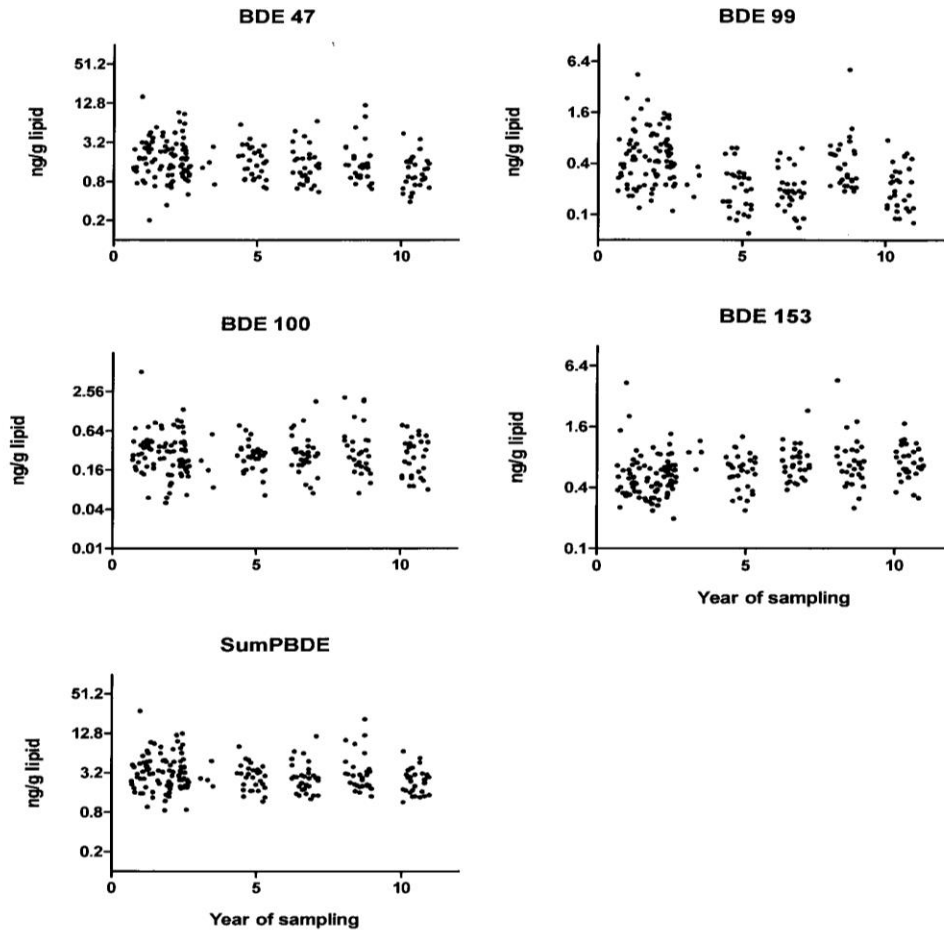
İnsan sütü ve insan kanı insanlarda KOK'lara maruziyeti değerlendirmek için uygun örnek ortamlarıdır. Ayrıca, bu iki otam (medya) muhtemel zamansal eğilimleri ve seviyelerde bölgesel varyasyonları göstermek için kullanılabilir ve bu yüzden KOK'ların kullanılmalarıyla ilgili düzenlemelerin etkililiğini göstermek için kullanılabilirler. Bununla birlikte, PFOS için seviyeler kanda çok daha yüksektir ve bu tercih edilen bir matristir

- İnsan sütü örnekleme non-invazivdir ve süt genellikle emziren annelerden makul miktarlarda elde edilebilir. Ancak bazı toplumlarda insan sütü örnekleri elde etmek zor olabilir.

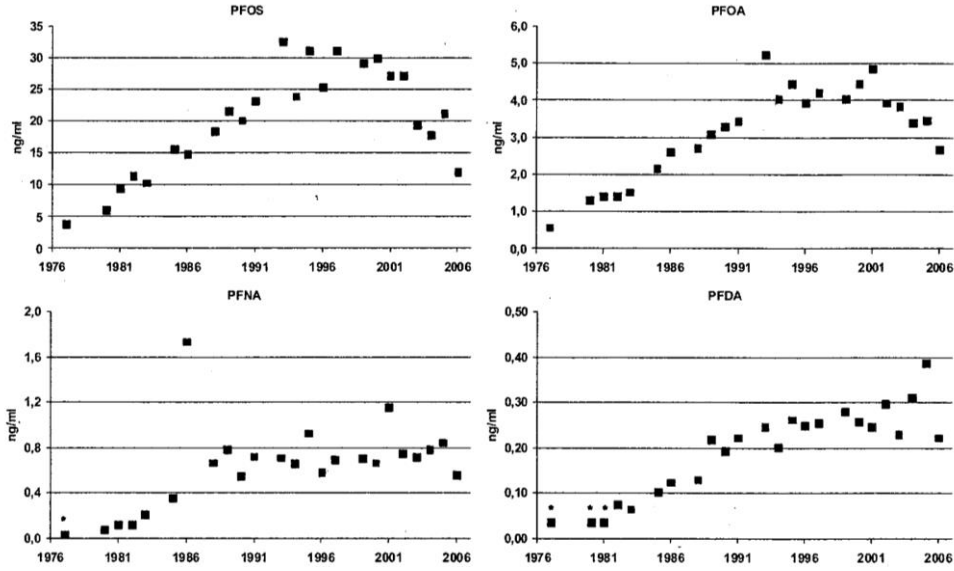
- Kan örnekleme invazivdir ama herhangi bir cinsiyet ya da yaş grubunu dışlamaz ve doğum öncesinde annelerden örnek almak sorun oluşturmaz. Bununla birlikte, kan örneği alınması bazı kültürlerde kabul edilmeyebilir.
 - Kan ve süt gibi, insan kaynaklı biyolojik örnekler, her zaman potansiyel biyolojik tehlike olarak dikkate alınmalıdır. Sadece örneğin, HIV pozitif seroloji ve hepatit gibi sorun beklenen durumlarda değil, *örn.* her zaman hem örnek alma hem de örneklerin kullanımı sırasında gerekli önlemler uygulanmalıdır .
 - KOK'ları tespit sınırı genel olarak kana göre sütte daha düşük olacaktır. Bunun nedeni, kısmen, ortamlar arasındaki lipid farkı ve kan ile karşılaştırıldığında sütün normal olarak daha fazla miktarlarda elde edilebilir olmasıdır.
 - PFOS için sütte sadece küçük bir (% 1) ve değişken oranda bulunduğu için, tespit sınırı kanda önemli ölçüde daha düşük olacaktır. Tespit sınırına yaklaştıkça analitik hassasiyet azalacaktır.
 - Anne sütünden cinsiyet ve yaşla ilgili olarak nüfusun belirli bir kısmından bilgi elde edeceğimiz gerçeğinden hareketle, biyolojik göstergeler olarak insan sütü ve anne kanı seçimi önemli bir husustur. Bir popülasyonda, *örn.* erkek (belirtilen yaş grupları), önceki bölümde ele alındığı gibi her iki cinsten gençlik grupları, okul çocukları ve bebekler gibi, alternatif temsi gruplarını keşfetmek üzere kan örnekleme tasarlanabilir.
 - Bireysel örneklerin analizlerine dayalı bir popülasyon çalışması; insan sütü veya insan kanı. Analiz edilmesi pahalı olan ve daha büyük örnek hacimlerine ihtiyaç duyulan dioksin gibi bazı kirleticiler için örnek havuzu düşünülebilir. Havuzun bir dezavantajı bireysel varyasyon hakkında bilginin kaybolmasıdır.
 - Örnek varyansını azaltmak ve karşılaştırılabilirliği kolaylaştırmak amacıyla bir tabakalı örnekleme tasarımı benimsenmelidir. Bu özel anketlerde toplanan demografik bilgiye, *yani*, yaş, ikamet, iş geçmişi, sigara içme alışkanlıkları, mevcut ve önceki diyeteye dayalı olmalıdır
 - Çalışma gruplarının seçimi küresel veya yerel olarak bilinen maruz kalma desenlerine dayandırılmalıdır. Yüksek maruziyet düzeyleri bilinen gruplar ortamdaki değişikliklere daha duyarlıdır ve eğilim analizlerinde daha iyi göstergeler sağlayacaktır. Çok sınırlı arka plan bilgileri olan ülkelerde bile, kırsal - kentsel; pestisitlere yüksek maruziyeti olan kırsal tarım nüfusu – balık yiyen popülasyonlar; sıtma profilaksisi vb için yeniden DDT kullanılan bölgelerde yaşayan popülasyonlar vb. gibi ilgili nüfus gruplarını seçmek mümkün olabilir.
 - Süt veya kan seçimi büyük oranda bölgesel veya yerel olarak pratik uygulamaların yanı sıra analiz edilecek bileşiklere de bağlıdır. İki örnek:
 - Kuzey Kutup bölgesinde birçok yerli kadın bebeklerini doğurur ve süt üretimi başlamadan önce tundraya evine gider. Kolostrumu almak doğumdan 2-3 hafta sonra tam gelişmiş anne sütünden çok farklı bir ortam sağlar. Doğru zamanda emzirme sütünü almak için kadınları izlemek mümkün değildir. Bir kan örneği bu sorunu çözecektir.
 - Bazı bölgelerde anne kanından örnek almak sorun oluşturabilir. Bu durumlarda anne sütü en iyi matristir. Bundan sonra her iki ortam (medya) için karşılaştırılabilir bilgiler elde edilebilir.
 - Örnekleme ve analitik aşamada eğitilmiş personel çok önemlidir. Standart hale getirilmiş protokoller, ekipman ve laboratuvar personelinin yanı sıra saha personelinin eğitimi gerçekleştirilmelidir.
- Bir çalışma istatistiksel gücü açısından örnek sayısı büyük öneme sahiptir. Güç hesaplamaları (Bölüm 3: İstatistiksel Hususlar) dikkatli yapılmalıdır. Uzun menzilli taşınma ve yerel kaynaklar olmak üzere bilinen kirletici kaynaklara dayanarak, daha iyi bir karşılaştırma yapılabilmesi ve değişkenliği azaltmak için bir yol olarak, örnekleme için nüfus tabakalaşma kriterleri uygulanmalıdır. Bir nüfus için yeterli olması için, kırsal, kentsel ve ya da kirlenmenin maruz diğer türlerine maruz kalan nüfus da dahil olmak üzere daha ayrıntılı bir çalışmanın konusu olabilecek daha ciddi maruz kalan kalan (mesleki maruziyet değil) popülasyonları dikkate almak gerekir. Kuzey kutbu ve Afrikanın yerli popülasyonlarının farklı kirletici sorunları olduğu gösterilmiştir.

- Çalışma örneklem büyüklüğü koşullara bağlı olacaktır ve gerekli örnek sayısını tahmin etmek için, temsil edebilirlik amacıyla bir dizi faktörün dikkate alınması gereklidir (Bölüm 3: İstatistiksel Hususlar). WHO nüfus büyüklüğüne bağlı olarak örnek sayısı kriterleri geliştirmiştir (ref WHO). Ancak, yeni teknolojiler ve yeni, onaylı laboratuvarlar daha büyük bir ölçekte bireysel sonuçları olan epidemiyolojik çalışmalara başlamak için fırsat sağlayacaktır.

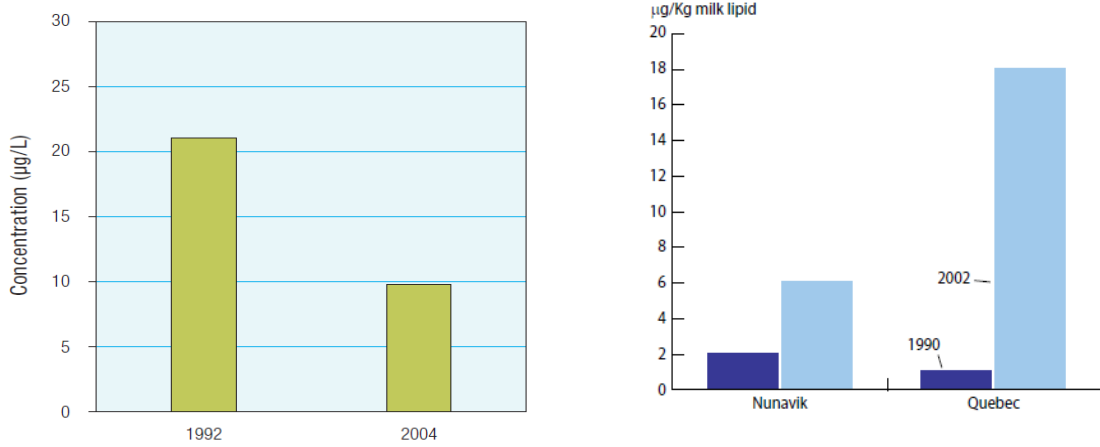
İnsanlardaki KOK'ların zamansal eğilimlerini değerlendirmek önemlidir ve bu birkaç yolla elde edilebilir. Şekil 4.1.1 bireysel anne sütü örneklerinin bir örneğini vermektedir ve şekil 4.1.2 arşivlenmiş toplu kan örneklerini kullanmanın bir örneğini vermektedir. Her ikisi de, insandaki KOK konsantrasyonlarında zaman içinde meydana gelen değişiklikler hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Her iki şekil için ortak olan husus, çalışılan zaman periyodu boyunca örnekleme noktalarının çok sayıda olmasıdır ve bu da daha küçük varyasyonların ve eğilimin yönünün daha kesin olarak saptanmasını sağlamaktadır. Şekil 4.2.1'de verilerin istatistiksel değerlendirmesi, 1996 yılından itibaren 2006'ya kadar BDE 47 ve BDE 99 seviyelerinde küçük ama anlamlı bir düşüş göstermiştir ama aynı dönemde BDE 153 konsantrasyonlarında önemli bir artış gözlenmiştir. Ancak eğilimin belirsizlik eklendiğinde, zaman aralığı nispeten kısadır. Şekil 4.2.2 de, PFOS ve PFOA seviyeleri yaklaşık 2001 yılından beri önemli ölçüde azalmıştır. PFNA ve PFDA için aynı süre içinde sürekli bir artış olmuştur. Sadece iki zaman noktasından oluşan bir zaman eğilimine sahip olmak da bu iki yıl arasındaki değişikliklerle ilgili değerli bilgilere katkıda bulunabilir (Şekil 4.2.3). Ancak, iki zaman noktası arasındaki değişimin hızını tahmin etmek ve son zaman noktasından sonraki yıllar için tahminler yapmak mümkün değildir. PFOS açısından maksimum konsantrasyon büyük olasılıkla ilk zaman noktasından önce değil iki zaman noktası arasında oluşmuştur. Aksi takdirde, mevcut eğilim hakkında sonuç çıkarmak imkansız olurdu.



Şekil 4.2.1: Tek tek anne sütü örneklerinde PBDE'lerin zaman eğilimleri. (Lignell et al 2008)



Şekil 4.2.2: Tek tek anne sütü örneklerinde PBDE'lerin ve havuzda biriktirilmiş serum örneklerinde PFC'lerin zaman eğilimleri. (Haug et al. 2009)



Şekil 4.2.3: Anne plazmasında PFOS ve anne sütü örneklerinde PBDE'lerin iki noktalı zaman eğilimleri. (Pereg ve diğ. 2003, Pereg ve diğ. 2007-2008.)

4.2.2 Yeni Listelenen KOK'larda analitik hususlar

Listeye yeni Listelenen KOK'ları analiz ederken göz önüne alınması gereken bazı özel hususlar vardır. Bu sorunlar, aşağıda bileşikler veya bileşik grupları için ele alınmaktadır.

Klordekon

Klordekonun analitik tespiti geleneksel KOK'lar için olan yöntemle benzer, ama silika/florisil kolonuna güçlü bir şekilde bağlıdır ve temizleme sırasında kaybetmemek için özen gösterilmelidir.

Hekzabromobifenil

Hekzabromobifenilin analitik tespiti geleneksel KOK'ların tespiti ile aynıdır. PBDE 154'ün 30 m DB 5 kolonunda PBB153 ile birlikte yıkanmasına özel dikkat sarf edilmesi gerekmektedir.

Lindane (γ -hekzaklorosikloheksan)

Bu bileşikte de geleneksel KOK analitik metodolojisi izlenmektedir. Bu bileşiğin uçuculuğu çözücülerin buharlaşması sırasında bazı önlemler gerektirmektedir.

Alfa heksaklorosikloheksan ve beta heksaklorosikloheksan

Bu bileşiklerde de geleneksel KOK analitik metodolojisi izlenmektedir. Bu bileşiklerin uçuculuğu çözücülerin buharlaşması sırasında bazı önlemler gerektirmektedir.

Tetrabromobifenil eter ve pentabromodifenil eter

Bu bileşik gruplarının analitik tespiti geleneksel KOK'ların tespiti ile aynıdır.

Hekzabromodifenil eter ve heptabromodifenil eter

Analitik tespiti geleneksel KOK'ların tespiti ile aynıdır.

Pentaklorobenzen (PeCB).

Bu bileşikte de geleneksel KOK analitik metodolojisi izlenmektedir. Bu bileşiğin uçuculuğu çözücülerin buharlaşması sırasında bazı önlemler gerektirmektedir.

Perflorooktan sülfonik asit, tuzları ve perflorooktan sülfonil florür (PFOS-F)

2009 yılında Sözleşme kapsamında listelenen dokuz yeni KOK arasında, Perflorooktan sülfonik asit (PFOS) ve tuzları "klasik" yağ dokusu içine bölünme desenini takip etmemekte, ama bunun yerine, tercihen örneğin albümin ve gama-lipoprotein gibi plazmadaki ve karaciğer yağ asidi bağlayıcı proteini (ref) gibi karaciğerdeki proteinlere bağlanmaktadır. Bu durum kan ve karaciğeri PFOS için öncelikli ortam yapmaktadır. PFOS'un belirlenmesi sırasındaki genel analitik konular analitik bölümde (Bölüm 5) ele alınmıştır.

Diğer KOK analizinde aksine, PFOS da dahil olmak üzere 'yeni' florlu KOK'ların analizi ancak insanlarda ve çevredeki PFOS'a ilişkin ilk yayınların yapıldığı 2000 yılı başından beri gerçekleşmektedir. (Hansen ve diğ., 2001, Giesy an Kannan 2001) Verilerin analizi ve karşılaştırılabilirliği ile ilgili sorunlar büyüktü ve Hamburg'da bir çalıştayda ve sonraki bir makalede ele alınmıştı (Martin ve diğ. 2004) Standart çözeltilerin saflığı, dallı standartlar ve doğrusal izomerin ölçümü, laboratuvar kontaminasyonu riski, hiçbir yöntemde doğrulamanın mevcut olmaması, (sertifikalı) referans malzemesinin, standart çözeltilerin ve etiketli iç standartların olmaması da dahil olmak üzere birkaç sorunun altı çizilmiştir. Bu konulardan bazılarını ele almak üzere, insan kanı ve plazması da dahil olmak üzere uluslararası bir KG/KK çalışması organize edilmiştir. Bu çalışmanın sonucu 'insan ve çevre örneklerinde PFC'lerin belirlenmesinde kalite mücadelesi olduğunu' (van Leeuwen ve diğ. 2006) ve davet edilen uzman laboratuvarlar arasında bildirilen verilerin % 30'dan fazlasında varyasyon görüldüğünü (plazma ve kan için RSD sırasıyla %32 ve % 56) doğruladı. Ancak sonraki yıllarda daha iyi ekstraksiyon ve temizleme teknikleri ve 20'den fazla uzman laboratuvar arasında sadece % 12-16 RSDS elde eden 13C etiketli iç standartların devreye girmesiyle güçlü gelişmeler yaşanmıştır (van Leeuwen 2009, Lindstrom 2009). Anyon bazında miktar raporlama ve ng/ml cinsinden toplam PFOS rapor etmek için dallı PFOS izomerleri dahil olmak üzere bazı sorun alanları çözüldü.

Yüksek albümin içeriği nedeniyle, kan, florlu bileşikleri belirlemek için tercih ve tavsiye edilen ortam olarak kabul edilmekle birlikte süt örneklerindeki PFOS analizi de günümüz teknolojisini kullanan uygun bir seçenektir. Ancak eldeki anne sütü verisi sınırlıdır. PFOS'un kan ve süt konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki bildirilmiştir (Kärman ve diğ., 2007)

ng/ml cinsinden raporlama yaparken insan sütündeki düzeyler genellikle 20-100 çok daha düşüktü (Kärman ve diğ., 2007, 2009, Tao ve diğ., 2008, von Ehrenstein, Calafat ve diğ., 2009, Sundström 2010) ki bu insan sütünün PFOS için birincil hedef olmadığını gösteriyordu. Bu durum analizi daha da zorlu hale getirmektedir ve 20 uzman laboratuvar arasındaki varyasyon iki süt havuzu için % 35'ten fazla (% 38 ve % 49) olduğu insan sütündeki PFOS dahil PFC'lere ilişkin dördüncü bir KG/KK çalışmasının sonuçlarına yansımıştır.

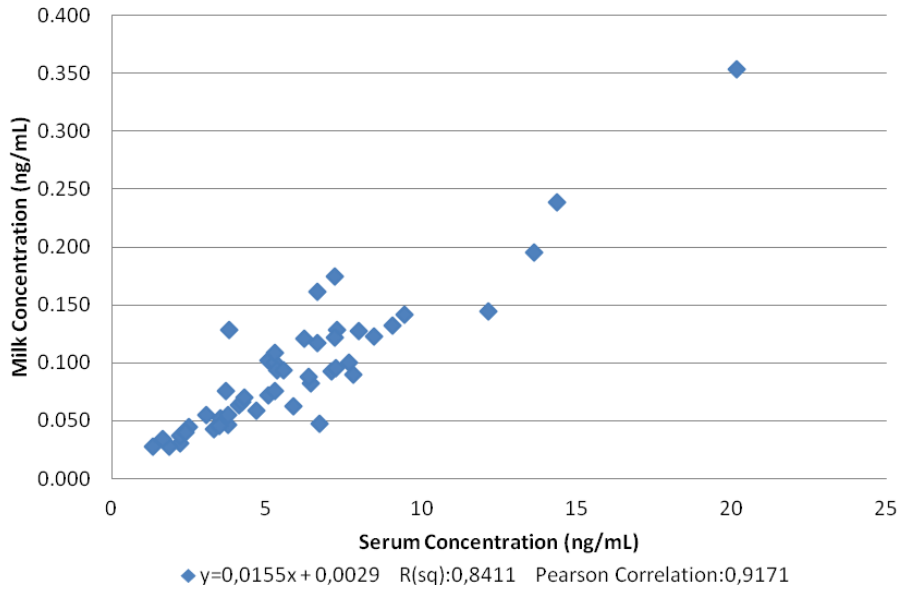
Kärman ve Davies (2013) 2004, 2007, 2009, ve 2011 yılında, İsveç'ta Uppsala *primipara* kadınlarından süt ve serum örnekleri toplamıştır. 48 Serum örneği ve 48 süt örneği toplanmış ve elektrosprey iyonizasyon modunda çalışan bir MS/MS sistemi üzerinde analiz edilmiştir. PFOS (lineer izomer) düzeyleri iç doğrulama yöntemleri ve kalite kontrol protokolleri kullanılarak belirlenmiştir. Mükemmel kazanım, tekrarlanabilirlik ve doğruluk saptandı: tekrarlanabilirlik ve doğruluğu değerlendirmek için her partide kalite kontrol numuneleri alındı; daha fazla kalite kontrol, süt

konusunda 2009/2010 yıllarında laboratuvarlararası çalışmaların başarılı katılımıyla gerçekleşti (Kärman ve Lindstrom 2013) ve serum (Lindstrom ve diğ., 2009)

PFOS (lineer izomer) tüm örneklerde ölçüldü ve konsantrasyonlar, serumda 1.3 ila 20 ng/mL arasında ve sütte 0.028 ila 0.354 ng/mL arasında değişmiştir. Saptama sınırı serum için 0.05 ng/mL ve süt için 0.012 ng/mL olarak gerçekleşmiştir. Bulunan konsantrasyonları serum ve sütteki PFOS'a ilişkin gerçekleştirilen diğer çalışmaların aralığında olmuştur.

PFOS serum düzeyleri aynı anne insan sütündeki PFOS seviyeleri karşılaştırılmıştır. Regresyon analizi (Şekil 4.2.4) süt ve serum içinde ölçülen PFOS seviyelerinin, 0.9171'lik bir Pearson korelasyon katsayısı ile, yüksek korelasyona sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada süt seviyeleri karşılık gelen serum seviyelerinin ortalama olarak % 1.55'i düzeyindedir. Bu değer, benzer serum-süt korelasyonu için %1.09 (Kim ve diğ., 2011), %1 (Kärman ve diğ., 2007), ve %1.4 (Thomsen ve diğ., 2010) değerlerini rapor eden önceki çalışmalarla uyum içindedir

Ayrıca, çalışma aynı zamanda mükemmel geri kazanımları, tekrarlanabilirlik ve doğruluk göstermiştir. İki kalite kontrol (KK) süt ve serum örneği diğer örnekler ile analiz edilmiştir. Süt ve serum örneklerinde PFOS geri kazanımları (ortalama ve aralık) sırasıyla,%78 (%51-90) ve %101 (%81-110) olmuştur.



Şekil 4.2.4: İsveç'ten 2004-2011'de gelen serum ve süt örneklerinde PFOS konsantrasyonları (ng/ml). R^2 dahil, hattın lineer denklemi Pearson'un korelasyon katsayısıyla birlikte verilmiştir.

4.2.3 Örnek alma ve örnek hazırlama yöntemleri

Küresel İzleme Planı biyolojik izleme için iki eşit muhtemel matris olarak insan sütü ve anne kanını kullanmaktadır. WHO protokolünün 2007 baskısı annelerin seçim kriterlerini sıralamaktadır ve bu kriterler mümkün olduğunca yakından takip edilmelidir.

Örnek matrisleri

İnsan Sütü

İnsan sütünde bulunan KOK'ların konsantrasyonlarındaki varyasyonu açıklayan birçok faktör vardır (Harris ve diğ. 2001; Loveday ve diğ. 2002) ve anneler için çalışmaya dahil edilecek seçim kriterlerini tanımlamak önemlidir (bkz. aşağıdaki seçim kriterleri).

Havuzda toplanmış insan sütü örneklerinin analizleri ülkeler arasında ve içinde KOK seviyelerini karşılaştırmak ve zaman eğilimlerini açıklamak için maliyet etkin bir yöntemi temsil etmektedir WHO Ulusal Protokol Hazırlama Rehberinde (WHO, 2007), bir (veya belki iki) havuz örneğine ek olarak seçilen KOK'lar (insektisit KOK'lar ve PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), için analiz edilecek tek tek örnekler açısından tüm analitler için analiz edileceği şeklinde hüküm vardır.

Anne kanı

Anne kanı (plazma ve serum) AMAP tarafından insan maruziyetini belirlemek için birincil matris olarak, kullanılmaktadır (AMAP, 2002). KOK ve endişe verici diğer bileşiklerin insandaki seviyelerine ilişkin literatürün büyük bir kısmı, insan kanındaki konsantrasyonlarını rapor etmiştir. Bir invaziv yöntem olmasına rağmen, bazı durumlarda yerel altyapı, gelenekler ve mevcut faaliyetlere dayalı olarak, seçilen matris olabilir. İnsan sütünde olduğu gibi, havuzda toplanmış örnekler ülkeler arasında ve içinde KOK seviyelerini karşılaştırmak ve zaman eğilimlerini açıklamak için maliyet etkin bir yöntem olarak kullanılabilir. Örneğin PFOS gibi proteinlilik KOK'ları izlemeyi hedefleyen faaliyetlerin, tercih edilen örnek ortamı olarak kanı kullanması eşit ölçüde muhtemeldir. Tehlikeli bileşikler büyüyen bir oranda daha fazla polar olması genel bir eğilim gibi görünmektedir ve proteinlere bağlanarak gelecekte kanı tercih edilen ortam yapabilir.

Deneyisel tasarım

İnsan Sütü

WHO kapsamında, Kalıcı Organik Kirleticilerin maruziyet çalışmaları için örnekleme ve örnek hazırlama metodolojisi için bir protokol geliştirilmiştir (Malish & Moy, 2006; WHO, 2007) Bu protokol, KIP'nın insan sütü bileşeni için temel oluşturmaktadır. Protokolün bir online versiyonu WHO Gıda Güvenliği'nde (kaynakçaya bakınız) mevcuttur ve ek 4 olarak bu belgeye eklidir.

Gıda Kimya ve Veteriner Analizi Devlet Enstitüsü (Almanya) PCDD, PCDF, dioksin benzeri PCB, işaretleyici PCB ve insan sütünde yağ analizleri için tüm kriterleri karşılamış ve WHO maruziyet çalışmaları için bir referans laboratuvarı seçilmiştir (WHO 2000, Malisch ve van Leeuwen 2002).

Revize WHO protokolü (WHO 2007) örnek sayıları / örnekleme yerleri ve donörlerin seçimi konusunda rehberlik sağlamaktadır. Ayrıca anket, taşıma, depolama, numune hazırlama ve analiz hakkında bilgi içermektedir. Anketli ekleri, bir örnek için özet bilgi, bilgiye dayalı izin şablonu, anneler için rehberlik ve tahmini zaman çizelgesi ve bütçe içermektedir. WHO Araştırma Etik İnceleme Komitesi projeyi onaylamıştır, ancak her ülkenin de kendi iç prosedürlerini takip etmesi gerekmektedir. Ülkenin, bireysel örnekleri analiz etmek niyetinde değilse, anne başına toplanacak hacim seviyesini ayarlaması gerekebileceğine dikkat edilmelidir.

Anne kanı

AMAP, Quebec Toksikoloji Merkezi ile işbirliği içinde KOK'lara ilişkin maruziyet çalışmaları için örnek alma ve örnek hazırlama metodolojisi için bir protokol geliştirmiştir. Geliştirilen protokol AMAP'ta tüm kan örnekleme prosedürleri için standarttır. Örnek alma, depolama, taşıma ve analitik detayların ayrıntılı bir açıklaması ek 3'te sunulmuştur ve protokol ayrıca www.amap.no adresinde online olarak mevcuttur. Bir dizi laboratuvar AMAP İnsan Sağlığı Uzman Grubu tarafından belirlenen şartları yerine getirmiş ve böylece AMAP ağı içinde annelerdeki KOK düzeyleri için veri sağlamaktadır. AMAP ağı içinde standart anketler gibi ek bilgiler mevcuttur.

Örneklerin kullanımı için ek planlar varsa, elbette anne kanından örnek alma için kuralların tek tek ülkeler tarafından belirlenmesi gerekmektedir.

Örnek sayısı/örnek alma yeri

WHO Rehberi (WHO, 2007) 50 kişiden örnek alınmasını gerektirmektedir. Ancak, mevcut deneyim göstermektedir ki, bazı ülkelerde bu kadar insanın görevlendirilmesi mümkün olmayabilir ve dolayısıyla 50 örnek toplamak için öngörülen örnek toplama döneminin uzatılması gerekebilir. Ayrıca doğum sonrası kliniklerden de örnek toplanabilir.

Protokol aynı zamanda her ülkenin varsayılan maruziyet profilini temsil edecek şekilde katılımcıların katmanlandırılması hükmünü koymaktadır. Tipik olarak burada dikkat edilmesi gereken unsurlar arasında diyet, tarım, mesleki maruziyet, kırsal ve kentsel konut ve potansiyel KOK salan sanayi tesisleri ya da faaliyetlere (örneğin atık sahaları) yakınlıktır. Değişikliklerin/eğilimlerin takip edilebilmesi için bu katmanlaşmanın sonraki turlar için de aynı olması gereklidir. Ancak, çoğu gelişmekte olan ülkede maruziyet profilleri iyi tanımlanmadığı için, varsayımlar yapılması gerekmektedir, ancak bunların belgelenmiş olması ve bilgi paketinin bir parçasını oluşturması gerekir. Protokol ayrıca ülkelerin iki havuz örneği göndermek için yeterli kaynakları ayırmasına hükmeder. Protokol ülkeleri hedef alsa da, tabakalaşma ve hatta örnek toplama bölgesel düzeyde de mümkün

olabilir. Ancak, iyi bir temel oluşturmak için, mümkün olduğunca çok sayıda ülke ve bölgenin katılımını sağlamak üzere çaba gösterilmelidir.

Anket ve bilgiye dayalı izin

Süt ve kan örnekleme için aynı anket ve yaklaşım uygulanmalıdır. Prosedürün invaziv niteliği hakkında bilgiye yer verilmelidir. Ayrıca her ülke veya bölgede bilgiye dayalı izin şablonunun dikkate alınması, yerel uygulama, gelenek ve deneyime göre benimsenmesi ve uyumlaştırılması gerekmektedir.

WHO Ulusal Protokol Geliştirilmesi için Rehberinde geliştirilen anketlerin takip edilmesi kuvvetle tavsiye edilir, ancak maruziyet profillerinin daha iyi tanımlanması gerekiyorsa ek sorular eklenebilir. Anketlerin yerel dillere çevrilmesi ve doğum öncesi kliniklerde ya da toplumda yetkili sağlık veya bilim uzmanları tarafından uygulanması gerekmektedir. Bu, özellikle bazı soruların, yerel bilgi ve geleneklerle uyumlu hale getirilmesi gereken gelişmekte olan ülkeler için gereklidir.

Anketin ilk bölümü gebelik sırasında annelerin taranmasını amaçlamaktadır. Annelerin bazıları o zaman seçilecek ve haberdar edilecektir. Ancak, birçok gelişmekte olan ülkede, iletişim araçları böyle bir yaklaşımı desteklemiyor olabilir ve dolayısıyla, seçim ve alımların, hangisi uygun olursa, klinikler veya diğer merkezlerde yapılması gerekebilir.

Örneklerin elleçlenmesi

Protokolde belirtildiği şekilde örneklerin elleçlenmesi ile ilgili kurallara kesinlikle uyulmalıdır. Örnek alma için kalifiye personel mevcut olmalıdır ve eğitim gerekebilir. Örnekler biyo-bankalarda saklanacak ise örnek alma ve örneklerin elleçlenmesi açısından özel önlemlerin alınması gereklidir ve bu konu örnek bankacılığı bölümünde ele alınmıştır.

İnsan Sütü

50 donör, her birisinden 10 ml'nin havuz numunesi, 25 ml'nin temel KOK'lar açısından bireysel analiz için ve 15 ml'nin yedekleme ve gerektiğinde ek analiz için saklanacağı 50 ml süt ile katkıda bulunacaktır. Bir anneden insan sütü örneği alınması sırasında örnek 4°C'de, 72 saat süreyle muhafaza edilebilir. Sıcaklık kontrolünün mümkün olmadığı ülkelerde, süt örnekleri, bir potasyum dikromat tableti ilave edilmiş olan şişelerle alınmalıdır. Bu şekilde süt örneğini koruma yöntemi, bazı ülkeler tarafından WHO'nun koordine ettiği maruziyet çalışmalarının üçüncü turunda başarıyla uygulanmıştır (Van Leeuwen ve Malisch, 2002, Schechter ve diğ., 2003).

Bir dizi anneden örnek havuzuna örnek alırken her bir örnek, 38°C'ye kadar ısıtılmalı ve krem tabakasının karışması için birkaç kez ters-düz edilmelidir. Daha sonra her bir örnekten önceden belirlenmiş temsili miktar alınır. Havuza alınan örnek de benzer şekilde işleme tabi tutulur ve temsili miktarlar analiz sırasında donma-erime döngüsünü en aza indirmek için ayrı şişelere ayrılır. Örnekler, belirsiz zaman süresince -70 ° C 'de muhafaza edilebilir. Örnek analiz için hazır olduğunda, çözülmeli ve 38°C'ye kadar ısıtılmalıdır. Daha sonra, hafif bir invazyon ile karıştırılabilir ve tüm örnek ekstre edilir. Kap çözücü ile durulanmalıdır. Örnekler depolanırken, analiz laboratuvarına taşınırken ve analizi yapan tarafından işlem yapılırken kimyasallarla çapraz kontaminasyon ve insanlar arasında hastalığın transferi hususu dikkate alınarak örnek işleme prosedürleri geliştirilmelidir.

İnsan Kanı

Örneklerin elleçlenmesi, analiz için homojen insan kanı örnekleri (plazma veya serum) elde etmek ve örnek bütünlüğünü sağlamak için özellikle önemlidir. Bu nedenle, protokolde belirtildiği şekilde örneklerin elleçlenmesi ile ilgili kurallara kesinlikle uyulmalıdır. Örnek alma için kalifiye personel mevcut olmalıdır ve eğitim gerekebilir.

Örnek alındıktan sonra örnek elleçleme koşulları: mevcut protokol plazma örneklerinin oda sıcaklığında 5 gün süreyle muhafaza edilebileceğini belirtmektedir. Yüksek ortam sıcaklıklarında (*yani*. örnekler dondurulmadan önce 1 günden daha uzun muhafaza edilmemelidir ve güneş ışığından uzak tutulmalıdır).

Havuzda toplamak gerekliyse, toplam 250 ml için her bir plazma örneğinden 5 ml ilave edilir. Havuzda toplanan örnekler analize kadar -70°C'de saklanabilir. Daha sonra, oda sıcaklığına kadar çözdürülebilir, hafif bir şekilde ters-düz edilir ve tüm örneğin ekstresi alınabilir. Kap çözücü ile durulanmalıdır.

Örnekler depolanırken, analiz laboratuvarına taşınırken ve analizi yapan tarafından işlem yapılırken kimyasallar ve enfeksiyonla çapraz kontaminasyondan korunma hususu dikkate alınmalıdır.

Kan ve anne sütü kirletici verilerinin Lipid ayarı

İnsan sütü bileşimini etkileyebilecek birçok faktör olduğundan (Harris *ve diğ.*, 2001; Harris *ve diğ.*, 2002; Lovelady *ve diğ.*, 2002), Dördüncü WHO-Koordineli Araştırma rehberliği dikkate alınmalıdır (WHO, 2006).

Anne sütündeki lipid seviyeleri kandaki lipid seviyelerinden yaklaşık olarak on kat daha yüksektir. Lipidin normalleştirilmesi (lipidlerin eşit konsantrasyonları) anne kanı ve anne sütündeki KOK'lar gibi lipitte çözünür bileşiklerin konsantrasyonların daha kolay karşılaştırılmasına olanak tanır.

Kandaki lipid seviyeleri öğünlerle değişir, fakat öğünlerin KOKlar gibi lipide çözünebilir kirliliklerin etkisi ayarlamak için lipid ayarı gösterilmiştir (Philips *ve diğ.*, 1989). Lipidler hakkında daha fazla bilgi için, Philips *ve diğ.* (1989) başvurunuz. Anne kanındaki lipid düzeylerinin gebelik sırasında artış gösterdiği, doğumdan hemen önce maksimum seviyeye yükseldiği ve doğumdan kısa bir süre sonra temel değerlere düştüğü gösterilmiştir (Longnecker *ve diğ.*, 1999). Hansen *ve diğ.*, 2010, göstermiştir ki gebelik sırasında değişen düzeyler için lipid ayarlaması verilerin en iyi normalleşmesini sağlamıştır. Kan plazması için, lipidlerin enzimatik olarak belirlenmesi ve uygun bir toplama formülü kullanımigereklidir.

Etik

Her ülke kendi protokollerinin ilgili, etik komiteleri tarafından onaylanmasını sağlayacaktır. Böyle bir onayın kanıtı bilgi paketine eklenmelidir.

Revize WHO protokolü (Maliish *ve Moy*, 2006; WHO, 2007) WHO Araştırma Etik Değerlendirme Komitesi tarafından kabul edilmiştir. Yerel etik mülahalalara dayalı olarak protokolden herhangi farklılaşma, not edilmeli ve bu örneklerle eşlik eden bilgi paketine dahil edilmelidir. Böyle bir onayın kanıtı bilgi paketine eklenmelidir.

HIV/AIDS

Personele bulaşma olasılığını azaltmak amacıyla bütün insan biyolojik örnekleri sanki enfekte olmuş gibi muamele edilecektir.

Örneklerin taşınması

Süt ve kan örneklerinin seçilen analitik laboratuvarlara sevkıyatı ilgili protokoller ve sorumlu alıcı tarafından verilen talimatlara uygun olarak yapılmalıdır. HIV ve hepatit gibi diğer enfeksiyon hastalıklarının genel prevalansı göz önüne alındığında, insan sütü ve kan örnekleri ihtiyati prosedür olarak, etiketlenmeli ve uygun şekilde muamele edilmelidir.

Laboratuvarlar arası karşılaştırma ve işbirliği hususları

Kalıcı organik kirleticiler için AMAP halka testi Québec Toksikoloji Merkezi / INSPQ aracılığıyla organize edilmektedir. Ayrıntılar için, web sitesine (<http://www.ctq.qc.ca>) ve Dış Kalite Değerlendirme Programına (G-EQUAS), Almanya bakınız. Katılmaya istekli tüm laboratuvarlara metodolojik konular, referans malzemeleri, örneklerin çapraz kontrolü, verilerin vb. işlenmesinde sıkı güvenlik kuralları çerçevesine uyulması ile ilgili olarak işbirliği sunulacaktır.

Güvenilirliği sağlamak ve karşılaştırılabilirliği geliştirmek için WHO, POP'lara ilişkin laboratuvarlar arası analitik kalite güvence çalışmalarını rutin olarak yürütmüştür. WHO ayrıca, insan sütündeki KOK'lar (insektisit KOK'lar ve PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) için yeterlilik çalışmaları yürütmüştür.

4.2.4 Kaynakça

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo Norway, pp. xii+859.

AMAP Assessment 2002: Human health in the Arctic ; Priority contaminants, « New » toxic substances, and analytical issues. Chapter 4, Burkow I.C.; Weber J.P.AMAP, 2004.

AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, pp. 309.

- Anda, E.E., Nieboer, E., Sandanger, T., Doudarev, A., Odland, J.O. 2007. Intra- and intercompartmental associations between levels of organochlorines in maternal plasma, cord plasma and breast milk, and lead and cadmium in whole blood, for indigenous peoples of Chukotka, Russia. *Environ. Monit.*, 9: 8: 884-893.-
- Becher, G., Haug, L.S., Nicolaysen, T., Polder, A., Skaare, J.U., 2002. Temporal and spatial trends of PCDD/Fs and PCBs in Norwegian breast milk – results from three rounds of WHO co-ordinated studies. *Organohalogen Compounds*, 56: 325 – 328.
- Giesy JP, Kannan K. 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol* 35:1339–1342.
- Hansen KJ, Clemen LA, Ellefson ME, Johnson HO. 2001. Compound-specific, quantitative characterization of organic: fluorochemicals in biological matrices. *Environ Sci Technol.* 35:766–70.
- Hansen, S., Nieboer, E., Odland, J.Ø., Wilsgaard, T., Veyhe, AS., Sandanger, T.M. 2010. Levels of organochlorines and lipids across pregnancy, delivery and postpartum periods in women from Northern Norway. *J. Environ. Monit.*, Advance Article DOI: 10.1039/C0EM00346H
- Harris, C.A., Woolridge, M.W., Hay, A.W., 2001. Factors affecting the transfer of organochlorine pesticide residues to breastmilk. *Chemosphere*, 43:243-56.
- Haug LS, Thomsen C, Bechert G. 2009. Time Trends and the Influence of Age and Gender on Serum Concentrations of Perfluorinated Compounds in Archived Human Samples. *Environ Sci Technol* 43: 2131-2136.
- Iliif, P.J., Piwoz, E.G., Tavengwa, N.V., Zunguza, C.D., Marinda, E.T., Nathoo, K.J., Moulton, L.H., Ward, B.J., Zvitambi Study Group, Humphrey, J.H. 2005. Early exclusive breastfeeding reduces the risk of postnatal HIV-1 transmission and increases HIV- free survival. *AIDS*. 19:699-708.
- Kärman A, Ericson I, van Bavel B, Darnerud PO, Aune M, Glynn A, Lignell S, Lindström G. 2007. Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996–2004, in Sweden. *Environ Health Perspect.* 115:226–30.
- Kärman A, Domingo JL, Llebaria X, Nadal M, Bigas E, van Bavel B. 2009. Biomonitoring perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: concentrations and trends in human liver and milk samples. *Environ Sci Pollut Res Int* 17:750–8.
- Kärman A, Davies, J. 2013. PFOS in matched milk and serum from primipara women. Interim Report prepared by Anna Kärman and Jenna Davies for UNEP Secretariat of the Stockholm Convention. 9 January 2013.
- Lignell, S, Aune, M, Darnerud, PO and Glynn, A (2008) Report to the Swedish Environmental Protection Agency, Contract **215 0616** from the National Monitoring Programme.
- Longnecker M.P., Klebanoff M.A., Gladen B.C., Berendes HW. Serial levels of serum organochlorines during pregnancy and postpartum. *Arch Environ Health* 1999;54(2):110 –114.
- Lovelady, C.A., Dewey, K.G., Picciano, M.F., Dermer, A., 2002. Guidelines for collection of human milk samples for monitoring and research of environmental chemicals. *J Toxicol Environ Health*, 65:1881-91
- Newell, M-L. 2005. Mechanics of timing of mother-to-child transmission of HIV-1. *AIDS*. 12:831-837-
- NIOSH. Criteria for a recommended étalon. Occupational exposure to polychlorinated Biophenyl (PCBs) U.S. DHEW, PHS, CDC, Rockville, Md. Publ. 1997, No. 77-225.
- Malish, R., Moy, G. 2006. Fourth round of WHO-coordinated exposure studies on levels of persistent organic pollutants in human milk. *Organohalogen compounds*. (Vol 68 - in press)
- Malisch, R., Van Leeuwen, F.X.R., 2002. Third round of WHO-coordinated exposure study: Analysis of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56:317-320.
- Malisch, R., Van Leeuwen, FXR., 2003. Results of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 64:140-143.
- Martin J.W, K. Kannan, U. Berger, P. de Voogt, J. Field, J. Franklin, J. P. Geisy, T. Harner, D.C.G. Muir, B. Scott, M. Kaiser, U. Järnberg, K.C. Jones, S. C. Mabury, H. Schroeder, M. Simcik, C. Sottani, B. van Bavel, A. Kärman, G. Lindström, S. van Leeuwen 2004. Analytical Challenges Hamper Perfluoralkyl Research. Researchers need better tools to get to the bottom of the contamination mystery. *Environ. Science and Technol.* 249A- 255A.
- Patterson D.G. 1991. Method 6 : Determination of specific polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in blood and adipose tissue by isotope dilution-high-resolution mass spectrometry, IARC SCI. PUBL., 108, 299-342.

- Pereg, D., J.J. Ryan, P. Ayotte, G. Muckle, B. Patry and E. Dewailly, 2003. Temporal and spatial changes of brominated diphenyl ethers (BDEs) and other POPs in human milk from Nunavik (Arctic) and southern Quebec. *Organohalogen Compounds*, 61:127-130.
- Pereg, D., E. Dewailly, P. Ayotte and G. Muckle, 2008. Monitoring temporal trends of environmental pollutants in maternal blood in Nunavik. In: *Synopsis of Research Conducted under the 2007-2008 Northern Contaminants Program*. Department of Indian Affairs and Northern Development, Ottawa, Ontario, Canada.
- Phillips D.L., Pirkle J.L., Burse V.W., Bernert J.T., Henderson O., Needham L.L 1989. Chlorinated hydrocarbon levels in human serum: effects of fasting and feeding. *Arch Environ Contam Toxicol* 18:495–500.
- Radecki, S., Abbot, A., Eloi, I. 2000. Occupational human immunodeficiency virus exposure among residents and medical students; an analysis of 5-year follow-up data. *Arch. Internal Medic.* 160:3107-3111.
- Schechter, A., Pavuk, M., Pöpke, O., Malisch, R., 2003. Potassium dichromate and ethyl alcohol as blood preservation for analysis of chlorinated organics. *Organohalogen Compounds*, 60:154-157.
- Tao L, Kannan K, Wong CM, Arcaro KF, Butenhoff JL. 2008. Perfluorinated compounds in human milk from Massachusetts. *USA Environ Sci Technol* 42:3096–101.
- Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316-
- WHO. 1989. Environmental Health Series No. 34 (1989): Levels of PCBs, PCDDs, and PCDFs in breast milk, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO. 1996. Environmental Health in Europe No. 3 (1996): Levels of PCDDs, PCDFs and PCBs in human milk: Second Round of WHO-coordinated exposure study), WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO. 2000. Inter-laboratory quality assessment of levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk and blood plasma – third round of WHO-coordinated study (2000), WHO Report EUR/00/5020352, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- WHO. 2007. Fourth WHO-coordinated survey of human milk for Persistent Organic pollutants; A protocol for collection, handling and analysis of samples at the country level.

Web kaynakları

Proceedings of the GMP workshop: http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

Centre de Toxicologie du Quebec: <http://www.ctq.qc.ca>

WHO Food safety: <http://www.who.int/foodsafety/chem>

4.3 Su

4.3.1 Giriş

Büyük göller, kıyı denizlerde ve açık okyanuslarda KOK su konsantrasyonları, nehirler ve atmosferik birikim yanı sıra sedimanlardan yeniden salımlar ve buharlaşma ve çökeltme gibi giderme yolları vasıtasıyla girdilerin dinamik bir dengesini yansıtmaktadır (Jurado ve diğ. 2007; Stemmler ve Lammel 2009). Bu sayede, sudaki KOK'lara ilişkin uzun süreli veriler emisyonları azaltmak için alınan önlemlerin etkililiğini değerlendirmek için kullanılabilir önemli bilgiler sağlar. Yüzeysel suya KOK konsantrasyonları doğrudan gıda zincirindeki biyolojik birikimle bağlantılıdır (Thomann ve diğ. 1992; Borga ve diğ. 2005.); dolayısıyla suda çözünmüş konsantrasyonları bilmek biyolojik birikim faktörleri veya lipid-su bölümlenme ve besin ağı biyolojik çoğalma modelleri kullanılarak sucul türlerde konsantrasyonların tahmin edilmesini sağlamaktadır (Gobas ve diğ. 2009).

Stockholm Sözleşmesi'ne PFOS ve HCH izomerleri gibi suda çözünür KOK'ların eklenmesi ve endosülfan gibi diğerlerinin olası ilavesiyle, KOK'lar için Küresel İzleme Planında önerilen matris olarak suyun da yer alması konusunun düşünülmesi gerekmektedir. Küresel ve kıyı okyanus suları ve büyük göl suları, PFOS ve HCH ve diğer KOK'lar için bir dereceye kadar büyük bir tekne gibidir. Bu sistemler, aynı zamanda, azalan hava konsantrasyonları ve iklim değişikliğinin, örn. azalan buz örtüsü ve artan su sıcaklıklarının, bir sonucu olarak atmosfere KOK emisyonlarının kaynağını temsil edebilir (Hung ve diğ. 2010; Nizetto ve diğ. 2010).

Kalıcı kimyasallar, özellikle daha çözünür maddelerin polar ve diğer uzak bölgelere taşınmasında okyanus akıntılarının önemli bir taşınma yolu olabileceği konusunda farkındalık artmaktadır (Gouin ve Wania 2007; Armitage ve ark 2009).. Ulaşım karakterizasyonuna ilişkin Bölüm 4.1.1'de tartışıldığı gibi, suya ve havaya tahliye edilen KOK'lar için KHM'ler hesaplanmıştır. Su KHM'leri, yarı-uçucu bileşikler için bozulma ve buharlaşma oranının yavaş olması nedeniyle havaya kıyasla çok daha kısa olma eğilimindedir. Daha önce de belirtildiği gibi, bu mesafeler sadece görelî bir şekilde karşılaştırılmalıdır ve model parametrisasyonlarına bağlıdır. PFOS yanı sıra HCH izomerleri gibi hidrofilik OCP'ler, çökeltme yoluyla uzaklaştırma eksikliği, aynı zamanda sınırlı bir uçucu hale gelme ve yavaş degradasyon nedeniyle PCB'ler veya PCDD/F'lere kıyasla daha uzun KHM'lere sahiptir. Aslında, PFOS ve PFOA okyanus sularının küresel dolaşımının kimyasal izleyici elementleri olarak önerilmiştir (Yamashita ve diğ. 2008).

Su, örneklerinin toplanması ve izleme düzeylerinin belirlenmesi ile ilgili zorluklara rağmen, KOK'ların, özellikle de klorlu pestisitlerin izlenmesi için yaygın olarak kullanılan çevresel matris haline gelmiştir. Sudaki konsantrasyonlar olarak ifade edilen çevresel kalite standartlarının kullanılabilirliği, (EQG'ler; (Avrupa Komisyonu 2006)) kılavuzlar (Çevre Kanada 2002)); ortam su kalitesi kriterleri (ABD EPA 2009) ve sucul yaşam üzerindeki etkiler için eşiklerle ilgili literatürün bağımsız gözden geçirilmesi (*örn.* Gözlemlenemeyen etki konsantrasyonu (NOEC'ler); en düşük gözlemlenebilir olumsuz etkiler) risk/maruziyet değerlendirmelerinin bir parçası olarak bu ölçümlerin devamına olan devamlı ilginin önemli bir itici gücüdür (Lepom ve diğ. 2009). ESQ'ler, EQG'ler, AWQC'ler ve NOEC'ler, KOK listesindeki kimyasalların çoğu için mevcuttur. Genellikle ana kimyasallar için geçerli olmasına rağmen degradasyon ürünleri için geçerli değildir.

Yüzeysel sularında PBDE'ler ve PCDD/F'ler gibi bazı KOK konsantrasyonları ile ilgili veriler çok sınırlıdır. PCB'ler ve DDT gibi organik klorlu pestisitler (OCP) uzun yıllardır yüzeysel suyu izleme programlarına dahil edilmiştir. Bununla birlikte, 22 KOK arasında, diğer klorlu ve bromlu KOK'lara (Ek 6) kıyasla nispeten suda çözünür olan HCH izomerleri ve PFOS daha yaygın olarak belirlenmiştir. Atlantik Okyanusu'nda α -HCH konsantrasyonları 5-700 pg/L aralığında (Lakaschus ve diğ. 2002) ve PFOS<10-590 pg/L aralığında (Ahrens ve diğ. 2009) değişmekteydi. Buna karşılık PCB konsantrasyonları (toplam 7 kongener) 0,07-1,7 mg/L aralığında (Gioia ve diğ. 2008) ifade edilmiştir. Kuzey yarımkürede ağırlıklı olarak özellikle deniz ortamına odaklı bölgesel çevre programlarının uygulandığı gelişmiş bölgelerde (OSPAR, HELCOM, Akdeniz., Hazar, Karadeniz) (Ek 7) uzun süreli su izleme programları oluşturulmuştur. Ayrıca Afrika gölleri (Kasozi ve diğ. 2006) ve Hindistan'daki nehirler (Sankararamkrishnan ve diğ. 2005; Malik ve diğ. 2009) gibi birçok diğer bölge için yeni raporlar vardır. Ek 7, örnekleme programları ve UNEP kalıcı toksik maddeler (PTS) raporlarında rapor edilen sudaki seçilmiş KOK'lar için bireysel araştırmaların (UNEP 2003) listesini içermektedir.

4.3.2 Deneysel tasarım

Su izleme için seçilen kimyasallar

Suda kendisini belirlemek için yeteneği kanıtlanmış çok sayıda araştırmacı ve standart yöntemlerin kullanılabilirliğine dayalı olarak KİP kapsamında suyun izlenmesi için PFOS (anyon) tavsiye edilir. Havada PFOS anyonunun belirlenmesinin zorlukları göz önüne alındığında (bkz. bölüm 4.1.1) su PFOS'u izlemek için en iyi çevre matrisini temsil eder. HCH izomerleri de birçok araştırmacı tarafından nispeten kolayca tespit edilebilir, ancak, onlar için önemli veri havada bulunur ve Sözleşmenin etkililiğini değerlendirmek için başka bir matris gerekli değildir. Laboratuvardan ve gemi havasından kirlenme gibi büyük kalite kontrol sorunları ile birleştiğinde büyüklüğü düşük konsantrasyonların sırası ve yöntem tespit limitlerinin üzerinde ki seviyelere ulaşma ihtiyacı nedeniyle, sudaki diğer KOK'ların, özellikle PBDE'ler ve PCB'lerin, belirlenmesi genellikle çok daha zordur. Yine de çalışma dizaynı tartışması suda PFOS ile birlikte bir dizi nötr KOK'un analiz edilebileceğini varsayar.

Örnek alma sahaları

Önerilen su örnekleme ağının amacı, seçilen arkaplan sahalarda zaman eğilimlerini ölçmek için temsil edebilir veriler elde etmektir. Veriler ayrıca sucul besin ağlarının maruziyetini ve bölgesel denizlerde ve Okyanuslarda KOK taşınmasını ölçmek için de kullanılacaktır. Hava izlemedekine benzer şekilde, 'temsili' kavramını KOK'ların mekansal ve zamansal eğilimleri hakkında genel sonuçlara varmak için yeterli sayıda örnekleme sahası olması ve belirli bir bölgenin heterojen temsilcisi olması olarak yorumluyoruz. Yeraltı sularında veya içme suyunda KOK'ların belirlenmesi de burada öngörülmemiştir. Ancak, yüzey sularında KOK'ların arka plan düzeyleri hakkında veri üreten bir dizi saha tatlı su ve deniz ortamlarında daha yoğun ulusal veya bölgesel örnekleme ağlarını tamamlayıcı olabilir.

Başlangıçta, sudaki KOK eğilimlerini ele almak için, KİP her bir bölgede:

- uygun su kütleleri seçmelidir *örn.* büyük göller (> 10 km²) veya denizler ve uygulanabilirse, açık okyanus sahaları (*örn.* normal oşinografik yolculukları parçası); her UNEP bölgesinde 3 ile 5 istasyon.
- reçine veya poliüretan köpükten ekstraksiyon kolonları kullanarak büyük hacimli örnekler toplamalıdır;
- pasif su örnekleme teknolojileri kullanmayı düşünün; pasif su örnekleme istasyonlarını büyük hacimli toplama istasyonları ile yan yana yerleştirmelidir
- KOK'ların hava-su değişimini tahmin etmek için (*örn.* GAPS ile) hava örnekleme istasyonlarının yakınına mümkünse su örnekleme istasyonu konumlandırılmalıdır

Konumlandırma hususları

Hava örnekleme konusunda ele alındığı gibi, örnekleme sahalarının, saha çevresinde geniş bir alandaki tipik konsantrasyonları yansıtacak şekilde, kent merkezlerinden, limanlar ve endüstriyel atık su girişleri ve diğer KOK kaynaklarından yeterince uzak olması gerekir.

Su örnekleme sahaları için gereklilikler şunlardır:

- su örnekleme ekipmanı konumlandırma kapasitesi olan göl veya okyanus tekneleri için erişim kolaylığı
- su kimyası verileri olan mevcut rutin örnekleme programının varlığı
- fiziksel ölçümlerin (sıcaklık, pH, iletkenlik), akışın (*örn.* bir gölden çıkış) mevcut olması
- meteorolojik gözlemler
- örnekleme teknikleri konusunda eğitim verilebilecek personel.
- Medya örnekleme ve medya hazırlamaya ve daha sonra örnekleri ekstraksiyon ve analiz etmeye uygun laboratuvar imkanları

Yer seçimiyle ilgili bölgesel kararlar mutlaka mevcut programları dikkate alacaktır. KOK'ları ve ilgili PTS'leri hedefleyen Su İzleme Programları Ek 7'de yer almaktadır. Sudaki KOK'lar için hiçbir küresel

program şu anda mevcut değildir. UNEP Küresel Çevre İzleme Sistemi GEMS (<http://www.gemswater.org/>) su için veri izleme derlemesi üzerinde çalışmaktadır. GEMS veritabanı su kalitesi hakkında 106 üye ülkeden gelen bilgiyi içermektedir.

Mevcut programların bir parçası oldukları için yerleşim alanlarındaki göllerin kullanılması durumunda, nehir veya atık su girişlerinden mümkün olduğunca uzaktaki açık göl sularından örnek alınması tavsiye edilir. Sınırlı ya da hiçbir insan faaliyeti olmayan, örn. dağ gölleri gibi izole göllerden örnek alınması gerçek arka plan kirlenme hakkında bilgi sağlayacaktır. Akıştaki değişim, askıdaki katı madde düzeyleri, eski kaynaklara yakınlık vb. nedenlerle nehir sularından örnek alınması tavsiye edilmez. Kıyı ülkeleri için, açıktaki (kıyıdan uzak) okyanus suları tavsiye edilir. Okyanus yolculukları ve güverteden su örnekleme kapasitesi olan ulusal programlar için, mümkünse, okyanus ortası yerler dahil olmak üzere, standart seyir hattı boyunca (yüzeğe yakın) standart derinliklerde örnek alma. Okyanus seferleri okyanusta taşınma ve küresel akıbet hakkında bilgi sağlarken, kıyı sularında ve büyük göllerde yıllık sabit örnekleme sahaları ağı zamansal eğilim verileri sağlayacaktır.

Örnek alma sıklığı

Ne sıklıkta örnek alınacağı konusu düşünülmelidir. Fitoplankton ve partikül organik maddenin mevsimselliği ve yağış, akış vb. gibi girdileri etkileyen diğer faktörler sebebiyle, sudaki KOK konsantrasyonları mevsimsel olarak değişiklik gösterebilir. Kanada Takımadaları okyanus sularında KOK'ların sudaki konsantrasyonlarında mevsimsel döngüler bulunmuştur (Hargrave ve diğ. 1997; 2000). Genel olarak örnek alma sıklığı muhtemelen su kütlesi ve yüklemeler zaman bağımlılığının özelliklerine bağlı gerçekleşecektir.

4.3.3 Örnek Toplama

1. Giriş

KOK'ların analizi için örnek almak üzere, 1 litrelik şişelerin elle daldırılmasından toplama *yerinde* yüzlerce litre alan dalgıç örnekleyicilere kadar, geniş bir yelpazede su toplama metodolojisi kullanılmıştır. Bölüm 5'te belirtildiği gibi, önemli ölçüde çalışma hedefleri ve yerel kapasiteye bağlı olacakları için genel tavsiye vermek zordur. Saha seçimi, temizlik ekipmanları ve kirlenmenin önlemek için standart çalışma prosedürleri, *örn.* "temiz eller/kirli eller" protokollerin kullanımı ile nehirler ve akarsular üzerinde odaklı USGS'den (2006) temin edilebilir. Avrupa Komisyonu (2007) ve ISO (2006) tatlısulara kirleticilerin örneğinin alınması için pratik rehberlik sağlamaktadır. HELCOM (2006a; 2006b) deniz suyu toplama dahil deniz örnekleme tasarımı konusunda yararlı tavsiyeler sunmaktadır.

1 ila 10 m arasında değişen örnekleme derinliği tavsiye edilir. Bu aralık, güverte pompalama sistemlerine ve gemi içine alımların kullanımına dayalı bir pratik derinlik aralığıdır. Daha derinde ve derinlik profillerinde Niskin veya Glo-flo tipi örnekleyiciler kullanılabilir, ancak, özellikle küçük hacimlerde duvar etkileri (kontaminasyon, emme) potansiyeli vardır (Wells 1994; Petrick ve diğ. 1996). Adsorpsiyon kayıpları, örnek kaplarına ya da yüzeğe getirildiğinde Oşinografi şişelerine eklenen yüklü suretler kullanılarak değerlendirilebilir. Gerçek derinlikler su kütlesinin özelliklerine bağlı olacaktır. Partikül, lipid ve hidrokarbon varlığı nedeniyle yüksek düzeyde kirlenme olabileceği için yüzey mikro katmanından örnek almaktan kaçınma konusunda dikkat edilmelidir (Wurl ve diğ. 2006).

Arka plan sahalardan su için örnek almanın KİP için ana hedef olduğunu varsayarsak, körlerin üzerinde yeterli sınırlara ulaşmak için uygulanabilir gerçekçi örnekleme tekniklerine sayısı sınırlıdır. Mevcut teknikler ya (1) katı evre ortamının (C 18 diskleri veya kolonları, XAD reçinesi veya poliüretan köpük ya da (2) SPMD ile pasif örnekleme, (yarı geçirgen membran cihazı), silikon kauçuk ya da polietilen bir plastik örtüdür. PFOS için örnek alma durumunda önemli bir istisna bulunmaktadır (aşağıda ele alınmıştır).

2. Aktif sistemler, katı evre ortamı ve filtrasyon

Uzak göl ve okyanus sularında HCH izomerleri dahil KOK çalışmalarında katı evre ortamını tutan bir kolona bir filtre aracılığıyla doğrudan pompalama yöntemine yaygın olarak başvurulmuştur (Lakaschus ve diğ. 2002). Su altında açılıp kapanmak üzere programlanan *yerinde* örnekleyicilerin ve gemilerde temiz odalara doğrudan deniz suyunu getiren hat sistemlerinin kullanımı da dahil olmak üzere, bu yöntemin birçok varyasyonu vardır. Yüzey sularından hidrofobik organikleri ayıklamak için çeşitli katı evre ortamın performansı konusunda birçok yeni araştırma olmuştur. Avrupa Komisyonu Ortak

Araştırma Merkezi (ECJRC) liderliğindeki bir çoklu araştırmacı çalışma doğal sudaki PBDE'ler ve PAH'ların geniş bir yelpazede örnekleme ve analitik yöntemlerle yeterince tespit edilebileceğini göstermiştir. ECJRC çalışmasında belirlenen önemli bir konu da su kütlesinin içinde asılı parçacıklar arasındaki bölünme olmuştur. Bu son çalışmanın ve Avrupa rehberliğinin önerisi (Avrupa Komisyonu 2007), operasyonel kirletici olarak tanımlanan, 0.7-1 µm cam elyaf filtreden (GFF) geçen bir "sözde" çözünmüş evreyi uygun filtrasyon kullanarak asılı partiküler maddeyi (SPM) sudan ayırmak ve ayrı ayrı analiz etmek olmuştur.

OCP analizi için nispeten küçük miktarlar (1-5 L) elde etmek için katı evre ekstraksiyonu (SPE) kartuşları yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca basit taşınabilir pompalama ekipmanı (Zuagg ve diğ. 1995) ile sahada gerçekleştirilmiş olma avantajına sahiptir ve divinilbenzen katı evre diskleri gibi diğer ortamlar filtrelenmiş suyun OCP ve PCB ekstraksiyonları için XAD reçinelerinden daha iyi performans göstermiştir (Usenko ve diğ., 2005).

3. PFOS Örneği alma

PFOS ve ilgili perfluoroalkil bileşikler (PFC) suda çözünür ve KOK listesindeki (Ek 6) nötr halojenlenmiş bileşikler ile karşılaştırıldığında nispeten düşük sediman-organik karbon bölüm katsayılarına sahiptir. Bu nedenle PFC'ler tercihen yüzey ve yeraltı sularında çözünmüş evrede bulunur. PFOS ve diğer PFC'ler tüm yüzey sularında pg/L ng/L olarak kolayca tespit edilir. Halihazırda bütün büyük dünya okyanuslarındaki ölçümlerin yanı sıra nehirlerde PFOS ve diğer PFC'lerle ilgili çok sayıda araştırma olmuştur (Yamashita ve diğ. 2008; Ahrens ve diğ. 2009a.) olmuştur. Deniz suyu örnekleri gemi içine alım sistemleri (Ahrens ve diğ. 2009a) ve Niskin şişeleri yoluyla (Yamashita ve diğ. 2004) plastik veya cam şişeler içine toplanmıştır. Göller ve nehirlerde, doğrudan örnek alma şişelerine pompalama yoluyla (Furdui ve diğ. 2008) ve Niskin tipi örnekleyicilerden (Scott ve diğ. 2009; Scott ve diğ. 2010) ve gemiye alımlardan (Ahrens ve diğ. 2009b) örnek alınmıştır. PFOS analizi için örnekler genellikle ekstre etmeden önce süzülmemiştir. Elbe Nehri'nde (Almanya) ve Kuzey Denizi'ndeki sulara ilişkin yeni bir çalışma PFOS'un ortalama % 14'ünün partiküler evrede (Ahrens ve ark. 2009b) olduğunu göstermiştir. Okyanus sularında PFOS partikülatlar üzerinde tespit edilememiştir (Ahrens ve diğ. 2009a). Bunun nedeni büyük olasılıkla düşük SPM'dir ve bu yüzden bir hat içi sistemi ile ya da bir temiz odada yapılmıyorsa filtrasyon önerilmez (Ahrens ve diğ. 2009b) çünkü bulaşmaya neden olabilir. Kirlenme, aynı zamanda, PTFE üretimi için bir proses yardımcısı olarak perfluorooctanoate (PFOA) kullanımı nedeniyle politetrafloroetilen (PTFE) malzemelerinden de kaynaklanır. Ortak kaynaklar PTFE tüpü, o-halkalar ve diğer contalardır. PTFE şişeleri veya florlu iç kaplamalı şişelerden kaçınılmalıdır.

4. Pasif örnekleme

Stuer-Lauridsen (2005), Vrana ve diğ. (2005) ve Booij (2009) sucul ortamda KOK izleme tarihi ve pasif örnekleme kullanımı etraflıca incelemiştir. Pasif örnekleme suda hidrofobik KOK'ların yaygın izlenmesi için bir alternatif sunmaktadır. Çoğu KOK'ta $\log K_{ow}$ ve $\log K_{oc}$ $10^4 - >10^6$ derecesinde bulunmaktadır (Ek 6) ve dolayısıyla tercihen organik yüzeylere bölünmektedirler. Triolein ile doldurulmuş, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) borudan oluşan yarı-geçirgen zar cihazı (SPMD'ler), ilk olarak su içinde biyolojik olarak mevcut KOK konsantrasyonlarını belirlemek için geliştirilmiştir (Huckins ve diğ. 1990; Lu ve diğ. 2002) ve hidrofobik organikler için yaygın olarak kullanımdadırlar. LDPE şeritler gibi tek fazlı polimerik malzemeler, (Adams ve diğ., 2007), polioksimetilen (POM) (Jonker ve Koelmans 2001) ve silikon (Mayer ve diğ. 2000; Booij ve diğ., 2002; Rusina ve diğ., 2007) artan bir biçimde kullanılmaktadır. Pasif örnekleme kirletici maddelerin kimyasal aktivitesini, çözünmüş evrede konsantrasyonunu ölçer ve örnek alınan bölüm daha toksikolojik olmasına rağmen (Allan ve diğ. 2009), bütünsel su konsantrasyonlarına dayanan EQS'ler, WQG'ler ve AWQC'lerle doğrudan karşılaştırılmaz.

Pasif örnekleme, analit moleküllerinin örneklenmiş çevresel ortamdan (su) örnekleme cihazında bir alıcı evreye difüzyonu temelindedir. Analit moleküllerinin sistemde denge sağlanıncaya kadar ya da örnekleme durduruluncaya kadar, diğer bir ortama net akışı devam eder. Analit moleküllerinin sistemde denge sağlanıncaya kadar ya da örnekleme durduruluncaya kadar, diğer bir ortama net akışı devam eder. Belirli bir maruziyet süresini takiben örnekleme emdirilen kimyasalın kütlesi başlangıçta örnekleme cihazının (bütünleştirici örnekleme cihazları) maruz kaldığı çevre ortamında ortalama zaman ağırlıklı (TWA) konsantrasyonu ve bunu takiben denge elde edildiğinde cihazın termodinamik dengede olduğu (denge örnekleme cihazları) çevre ortamındaki konsantrasyon ile orantılıdır.

Kinetik veya bütünleştirici örneklemenin temel avantajı yaygın nokta örnekleme ile tespit edilmeyen epizodik olaylardan bile kirleticilerin örnekleme tarafından toplanıyor olmasıdır. Bu örnekleme, bir tek örnek (pasif örnekleme özü) kullanılarak uzatılmış süreler boyunca TWA kirletici konsantrasyonlarının ölçümüne izin verir. Bu, bir noktadan seyrek su örneklerinin kullanılması ile elde edilen kirletici seviyelerinden daha iyi temsil eden bir görüntü sağlar.

Birkaç haftadan başlayarak aylar süresince yerleştirildiklerinde pasif örnekleme cihazları etkin olarak büyük su hacimlerini (birkaç bin litreye kadar) örnekleme yapabilir (Lohmann ve Muir 2010) ve bu nedenle "aktif" sistemler tarafından toplanan örneklerin aksine zaman entegre ederler. Allan ve diğ. (2009) (LDPE, silikon ve SPMD'ler dahil) birçok pasif cihaz ve p, p'-DDE ve PAH, PCB'ler ve heksaklorobenzen için sıvı-sıvı ekstraksiyonu karşılaştırmış ve şu sonuçlara ulaşmıştır:

1. pasif örnekleme cihazları "bütün su" örneklemeyle kıyasla daha az değişken veri sağlamaktadır, çünkü ikincisi asılı partikül madde seviyelerinden güçlü bir şekilde etkilenebilmektedir.
2. Yüksek örnekleme oranları ve örnekleme / su bölünme katsayıları nedeniyle tespit limitleri pasif örnekleme cihazları ile çok daha iyidir.
3. Tüm pasif cihazlar iyi performans gösterirken LDPE örnekleme cihazları en tekrarlanabilir bulunmuştur.
4. Bir aya kadar maruziyet sırasında hidrofobik kirleticiler için daha fazla doğrusal alımı gözlemlenmiştir.
5. Farklı hesaplama modlarına rağmen, farklı örnekleme cihazları için nispeten tutarlı TWA ortalama konsantrasyonları elde edilmektedir.
6. Bio-kirlenme TWA konsantrasyonlarının tahminlerinde sadece küçük değişikliklere neden olmaktadır.

Konumlandırma zaman süresi pasif örnekleme cihazları için önemli bir husustur. Alanda biyolojik kirliliği sınırlandırmak veya KOK alımını arttırmak için daha uzun konumlandırma süreleri arasında bir seçim yapmak gerekmektedir. Kullanıldıkları sırada denge sağlanıncaya kadar pasif örnekleme cihazları, zaman içinde çözünmüş konsantrasyonu entegre eder. Farklı örnekleme cihazları için dengeleme zamanı kimyasala özeldir ve örnekleme / su bölünme katsayısı değerlerine, yani belirli kimyasalların emme kapasitelerine bağlıdır. Pasif örnekleme cihazları ya denge örnekleme cihazları olarak veya doğrusal alım evresinde konumlandırılabilir. Çeşitli KOK'lar için, dengeye ulaşma zamanı örneğin, HCH'ler ve DDT'ler arasında, çok büyük değişiklikler göstermektedir. DDT gibi çok hidrofobik bileşikler ($\log K_{ow} > 6$) için hala yeterli olan uzun konumlandırma süreleri daha az hidrofobik bileşiklerin denge örnekleme ile sonuçlanacaktır. Bu, uzatılmış sürelerle maruz kaldığında, örnekleme cihazının daha az hidrofobik KOK'ların TWA konsantrasyonlarını yansıtmayabileceği anlamına gelir.

Pasif örnekleme cihazlarıyla örnekleme hızı ve su konsantrasyonlarının hesaplanması: Doğrusal veya bütünleştirici modda çalışan cihazlar için (Şekil 4.3.1), örnekleme oranı genel analit kütle transfer katsayısı ürünü ve örnekleme cihazının aktif yüzey alanı ile verilir ($R_s = k_o A$). Örnekleme hızı, cihaz ile maruziyet zaman birimi başına analitten temizlenmiş su hacmi (örn.. $L day^{-1}$) olarak yorumlanabilir ve örnekleme yapılmış ortamdaki analit konsantrasyonundan bağımsızdır. Ortamdaki analit yayılmasının ve difüzyon yolu (su sınır tabakası ve polimerler) boyunca bölünme özelliklerinden etkilenebilir ve modüle olabilir ve laboratuvar kalibrasyon çalışmalarında belirlenir.

Genellikle kütle transferinin ana engeli örnekleme cihazının dış yüzeyinde bulunan su sınır tabakasıdır (WBL). Böyle bir durumda örnekleme oranı su sıcaklığı, türbülans ve biyolojik kirlenme gibi çevresel değişkenler tarafından önemli ölçüde etkilenir. Laboratuvar kalibrasyon verileri TWA konsantrasyonlarının hesaplanması için kullanılacaksa, bu değişkenlerin etkisi ya kontrol edilmeli ya da miktarı ölçülmelidir. Örnekleme cihazının dengeye ve sıcaklık, türbülans ve biyolojik kirlenme gibi çevresel değişkenler örnekleme kinetiklerinin etkileme derecesine yaklaşım yaklaşmadığını anlamaya yardımcı olmak için performans referans bileşikleri (PRC) eklenmelidir (Huckins ve diğ. 2002). PRC dağılımı ölçümü, su ve örnekleme cihazı arasındaki kirletici değişim kinetiği hakkında bilgi sağlar. Bir dizi $\log K_{ow}$ olan birden fazla PRC'nin kullanılması örnekleme cihazı içine alım kinetiğinin, ne zaman zar- ya da sınır tabaka kontrollü olduğunu tespit etmeyi mümkün kılar. Örnekleme cihazı tarafından emilen analitlerin miktarları denge açısından birinci dereceden bir yaklaşımı takip eder.

$$N = K_{SW} \cdot V \cdot C_{TWA} \cdot [1 - \exp(-k_e \cdot t)]$$

N absorbe analit miktarı (ng), K_{SW} = örnekleyici-su bölünme katsayısı ($L L^{-1}$), V = örnekleyicinin hacmi (L), k_e = değişim oranı sabiti (h^{-1}), t = maruziyet zamanı (h), ve C_{TWA} = zaman ağırlıklı ortalama konsantrasyonlar $ng L^{-1}$. PRC yitimi de birinci-sıra kinetiği izler:

$$N_{PRC} = N_{0,PRC} \cdot \exp(-k_e \cdot t)$$

$N_{0,PRC}$ ve N_{PRC} sırasıyla maruziyet öncesi ve sonrası örnekleyicideki PRC kütleleri iken, ve k_e aşağıdaki formülle verildiğinde:

$$k_e = R_s / K_{SW} \cdot V$$

V örnekleyici hacmi (L) ve R_s analit alım oranlarıdır ($L d^{-1}$).

Denge örneklemesine (Şekil 4.3.1) kirlenmiş sedimanlar ve iskelelerde sıkça kullanıldığı gibi, KOK'ların yüksek yaygınlık gösterdiği ince zarlar kullanılarak ulaşılabilir. Sahada denge elde edildikten sonra, çözülmüş konsantrasyonlar, pasif örnekleyicideki KOK konsantrasyonlarının pasif örnekleyici-su bölünme katsayısına bölünmesiyle kolayca elde edilebilir.

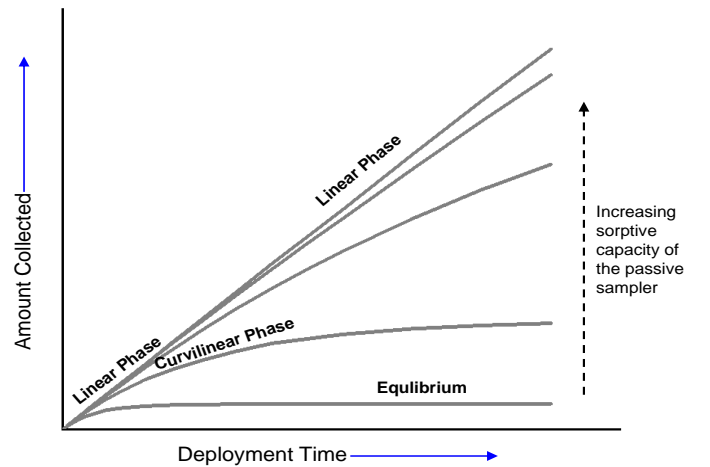
$$C_{TWA} = C_{PS} / K_{SW}$$

C_{PS} pasif örnekleyicideki konsantrasyondur ($ng L^{-1}$ veya $ng g^{-1}$).

Açık göl veya deniz suyunda KOK'ların alan ölçümü için pasif örnekleyicilerin kullanılmasına, çekici özelliklerine rağmen pek rastlanmamaktadır (2005 Stuer-Lauridsen). Cornelissen ve diğ. (2008) 154-192 gün açık Baltık Denizinde çözülmüş PCDD/F'ler ve PCB'leri belirlemek için polioksimetilen (POM) örnekleyicileri kullanmışlardır. Bu dağıtım zamanı suda pg/m^3 konsantrasyonlarında PCDD/Fs tespit edilmesini sağlamıştır. Roach ve diğ. (2009) de bazı liman dışında yerler de dahil olmak üzere Sidney limanında PCDD/F'ler için SPMD'lerin alt pg/L tespitini göstermiştir ve Morgan ve Lohmann (2008) LDPE örnekleri kullanarak Narragansett Körfezi dışında (RI) çözülmüş PCB'ler belirlemiştir. Bu örnekleme matrisler arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları anlamak amacıyla ve Booij ve diğ. (2006) son on yılda Scheldt-Kuzey Denizi bölgesinde SPMD'ler, silikon yaprak ve midye ile elde edilen KOK izleme verilerini özetlemiş ve analiz etmiştir. Ancak, çoğu pasif örnekleme cihazları, özellikle SPMD'ler, genellikle nehirler ve limanlarda çok daha yaygın olarak ve sedimanlarda gözenek suyu konsantrasyonlarını tahmin etmek için yerleştirilmiştir (Stuer-Lauridsen 2005).

Pasif örnekleyiciler su kolonunda kendi konumlarını korumak amacıyla genellikle şamandıraya bağlı paslanmaz çelik kafeslerde veya çerçevelerde yerleştirilmektedir. Su için KİP açısından öngörüldüğü gibi, kalıcı şamandıralara ihtiyaç olduğundan arka plan sahalarda yerleştirme zordur. Lohman ve Moir (2010) Büyük Göller ve diğer önemli göller ve denizler gibi önemli yerlerde ve yanı sıra dış kıyı alanlarda mevcut izleme şamandıralarından yararlanılmasını önermişlerdir. Belirli bir saha için en önemli gereklilik büyük bir nokta kaynaktan uzak olmasıdır ve sıcaklık (ve uygunsuz tuzluluk) verilerinin yerleştirme dönemi için ulaşılabilir olması gerekir.

Şekil 4.3.1: Pasif örnekleyici tarafından sudan KOK alımı. Örnekleyiciler doğrusal evrede genellikle daha kısa yerleşme zamanlarında ve film kalınlığına ve kimyasal su geçirmezliğe bağlı çalışabilir. Daha düşük kapasiteye sahip ince filmlerle, örnekleyiciler bazı kimyasallar için denge elde edebilir.



4.3.4 Analitik hususlar

1. Arka Plan kirlenme

Hava örnekleme ortamı için söylendiği gibi, XAD reçine ve PUF'lar gibi emiciler, ekstraksiyon koonunda kullanılmadan önce, sıralı Soxhlet ekstre ile polar ve polar olmayan (örn. aseton, hekzan ve/veya aseton, ardından hekzan) çözücülerin bir kombinasyonu kullanılarak temizlenir. C18 gibi önceden paketlenmiş diskler ve katı evre kartuşları kullanım öncesi (şartlar uygunsa) analitik laboratuvarda ya da sahada bir polar ve polar olmayan çözücü kombinasyonu ile yıkanarak şartlandırılır (Jantunen ve diğ. 2004; Usenko ve diğ. 2005). Cam elyaf filtreler de kullanımdan önce pişirilmeli (350 °C) ve sızdırmaz bir kap içinde korunmalıdır.

Katı evre örnekleme sistemleri için ek önlemler şunlardır: (1) örnek alma süresi boyunca pompa sistemine geçici olarak bağlı olan aynı ortamı içeren saha kör numuneleri (2) saha körleri ile aynı anda hazırlanan ve laboratuvarda tutulan işlem körleri. Saha ve işlem körlerinin karşılaştırılması örnekleme sırasında kirlenmenin değerlendirilmesine izin verir (Castro-Jiménez ve diğ. 2010). Aynı yaklaşım pasif örnekleme için de kullanılır. Saha körleri yerleştirilen örnekleme cihazları ile aynı süre boyunca havaya maruz bırakılır ki bu da laboratuvarda tutulan işlem körleri ile karşılaştırma yapmayı sağlar (Adams ve diğ. 2007; Roach ve diğ. 2009)

2. Ekstraksiyon işlemleri

Pasif örnekleme dahil olmak üzere katı evre örnekleme ortamından KOK'ların çıkarılması ile ilgili detaylar burada verilmektedir. Ekstraksiyon işleminin ardından örnekler, Bölüm 5'te tanımlanan yöntemlerle nicel olarak analiz edilebilir. Çoğu durumda, GC-MS analizi öncesinde HCH izomerlerinin analizi için uçucu olmayan ko-ekstraktif çıkarmak amacıyla silika ya da Florisil (Kısım 5.2) ile özlerin parçalanması gereklidir.

Ters-faz veya XAD reçinesi su örnekleme kartuşlarının yıkanması işlemi genelde, suyu gidermek için ilk önce su ile karışabilen bir çözücünün (genellikle metanol veya aseton), ardından DCM, metil t-butyl eter ya da etil asetat gibi ara polariteye sahip bir çözücünün kullanımını kapsamaktadır. Kombine ekstraktörler daha sonra hekzana bölünür (Smith ve McLachlan 2006; Castro-Jiménez ve diğ. 2010). Diğer araştırmacılar, kalıntı suyu gidermeden ortamı doğrudan çıkarmışlar (Sobek ve diğ. 2003) ve suyu bir Dean Stark cihazı veya pipet ile ayırmışlardır (Jantunen ve diğ., 2004).

Speedisks ve SPE kartuşu gibi katı-evre ortamı, DCM gibi orta polarite çözücüler ile üreticinin tavsiyeleri doğrultusunda yıkanır (Jantunen ve diğ., 2004; Usenko ve diğ. 2005). Yıkantıdaki kalıntı su pipet ile ayrılır ve ekstraktörler 400 ° C 'de pişirilmiş olan, sodyum sülfat ile daha da kurutulur.

XAD veya PUF üzerindeki hedef analitlerin kaçığı genellikle ikincil kolonlar kullanılarak izlenmiştir (Castro-Jiménez ve diğ. 2010). Geri kazanılan suretler (genellikle kütle olarak etiketlenmiş standartlar) ekstraksiyon aşamasından önce ilave edilir. Ayrıca bazı araştırmacılar yerleştirmeden önce reçine kolonuna standartları eklemektedir (Ueno ve diğ. 2007; Zarnadze ve Rodenburg 2008).

Son çalışmaların bazıları OCP'lerin suyunun sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanmıştır (Lafrenière ve diğ. 2006; Wurl ve diğ. 2006; Malik ve diğ., 2009). Ancak diğer çalışmalar, laboratuvar havasından kirlenme potansiyeli, parçacık ve çözünmüş evreyi ayırma zorluğu, katı evre yöntemlerine kıyasla zayıf performans nedeniyle arka plan sahalarda sıvı-sıvı ekstraksiyona karşı çıkmışlardır (Zuagg ve diğ. 1995; Petrick ve diğ., 1996; Hanke ve diğ. 2007). HCH'nin özellikle ana ilgi konusu olan KOK olduğu sıvı-sıvı ekstraksiyonu bazı durumlarda uygun olabilir (Wurl ve diğ. 2006). Diğer büyük hacimli bir uygulama, büyük örneklerin ekstre edilmesini sağlayan bir sürekli akış yaklaşımında sıvı:sıvı ekstraksiyonunu kullanır (Neilson ve diğ. 1988; Lafrenière ve diğ. 2006).

PFOS ve diğer PFC'ler sudan zayıf anyon değiştirme (WAX) katı evre kartuşları ile ekstre edilir (ISO 2008; Taniyasu ve diğ. 2008). Kartuşlar metanolde % 0.1 NH₄OH ile ve ardından metanol ve (önceden temizlenmiş) su ile ön şartlandırılır. Örnek kartuşları 25 mM amonyum asetat tampon (pH 4) ile yıkanır ve daha sonra hedef analitler metanol içinde % 0.1 NH₄OH ile yıkanır (ISO 2008; Taniyasu ve diğ. 2008). PFOS'un pg/L ölçümleri için 0.5-1L su hacimleri yeterlidir. Genel olarak PFOS için ekstraktörlerin başka temizlenmesi gerekmez ve örnekler LC- tandem MS analizine sunulabilir (bkz. Bölüm 5).)

LDPE, POM ve silikon şeritler gibi tek evreli pasif örnekleme cihazları biyofilmi gidermek için nemli bir kağıt mendil ile silinir ve daha sonra pentan (Allan ve diğ. 2009), hekzan (Cornelissen ve diğ. 2008)

veya DCM (Morgan ve Lohmann 2008) ile ekstre edilir. Her ne kadar özellikle PCDD/F'ler için ek temizleme gerekli olabilirse de, bu aşamada örnek özleri GC analizi için uygun olabilir (Cornelissen ve diğ. 2008). SPMD'ler gibi iki evreli pasifler heksan içinde diyalize tabi tutulur (Huckins ve diğ. 1990). Kalıntı triolein, mobil faz olarak DCM olan boyut dışlama kromatografisi kolonu vasıtasıyla özden çıkarılır (Allan ve diğ. 2009; Roach ve diğ. 2009).

4.3.5 Kaynakça

- Achman, D. R., Hornbuckle, K. C., Eisenreich, S. J. 1993. Volatilization of polychlorinated biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **27**: 75-87.
- Adams, R. G., Lohmann, R., Fernandez, L. A., MacFarlane, J. K., Gschwend, P. M. 2007. Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* **41**: 1317-1323.
- Ahrens, L., Barber, J. L., Xie, Z., Ebinghaus, R. 2009a. Longitudinal and latitudinal distribution of perfluoroalkyl compounds in the surface water of the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* **43**: 3122-3127.
- Ahrens, L., Plassmann, M., Xie, Z., Ebinghaus, R. 2009b. Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ. Sci. Eng. China* **3**: 152-170.
- Allan, I. J., Booij, K., Paschke, A., Vrana, B., Mills, G. A., Greenwood, R. 2009. Field Performance of Seven Passive Sampling Devices for Monitoring of Hydrophobic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **43**: 5383-5390.
- Armitage, J., MacLeod, M., Cousins, I. T. 2009. Modeling the Global Fate and Transport of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanoate (PFO) Emitted from Direct Sources Using a Multispecies Mass Balance Model. *Environ. Sci. Technol.* **43**: 1134-1140.
- ATSDR (2000). Toxicological Profile for Endosulfan U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry Atlanta, GA, 323 pp.
- Baker, J. E., Eisenreich, S. J. 1989. PCBs and PAHs as Tracers of Particulate Dynamics in Large Lakes. *J. Great Lakes Res.* **15**: 84-103.
- Bidleman, T. F., Kylin, H., Jantunen, L. M., Helm, P. A., Macdonald, R. W. 2007. Hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the Canadian Archipelago. 1. Spatial distribution and pathways of α -, β - and γ -HCHs in surface water. *Environ. Sci. Technol.* **41**: 2688-2695.
- Booij, K. (2009). Performance of passive samplers for monitoring priority substances. Report for ICES Marine Chemistry Working Group. <http://www.ices.dk/reports/MHC/2009/MCWG09.pdf>. International Council for Exploration of the Sea. **Annex 16, 130-139**. Copenhagen, DK.
- Booij, K., Smedes, F., van Weerlee, E. M. 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* **46**: 1157-1161.
- Booij, K., Smedes, F., Van Weerlee, E. M., Honkoop, P. J. C. 2006. Environmental monitoring of hydrophobic organic contaminants: The case of mussels versus semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 3893-3900.
- Borgå, K., Fisk, A. T., Hargrave, B., Hoekstra, P. F., Swackhamer, D., Muir, D. C. G. 2005. Bioaccumulation factors for PCBs revisited. *Environ. Sci. Technol.* **39**: 4523-4532.
- Braekevelt, E., Tittlemier, S. A., Tomy, G. T. 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. *Chemosphere* **51**: 563-567.
- Castro-Jiménez, J., Eisenreich, S. J., Ghiani, M., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast, J., Zaldivar, J. M., Berrojalbiz, N., Reuter, H. I., Dachs, J. 2010. Atmospheric Occurrence and Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in the Open Mediterranean Sea. *Environ. Sci. Technol.*
- Cornelissen, G., Wiberg, K., Broman, D. A. G., Arp, H. P. H., Persson, Y., Sundqvist, K., Jonsson, P. 2008. Freely dissolved concentrations and sediment-water activity ratios of PCDD/Fs and PCBs in the open Baltic sea. *Environ. Sci. Technol.* **42**: 8733-8739.
- Environment Canada (2002). Canadian Environmental Quality Guidelines. Summary of Existing Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada, National Guidelines and Standards Office Ottawa, ON, Canada, 12 pp.
- European Commission (2001). Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromo derivative (Pentabromodiphenyl Ether). Joint Research Centre Ispra, Italy, 293 pp.

European Commission (2006). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council of 17 June, 2006 on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. COM(2006)397 final., European Commission Brussels, BE, .

European Commission (2007). Guidance On Surface Water Chemical Monitoring Under The Water Framework Directive. Ver. 8 (interim version), 124 pp.

Furdui, V. I., Crozier, P. W., Reiner, E. J., Mabury, S. A. 2008. Trace level determination of perfluorinated compounds in water by direct injection. Chemosphere **73**.

Gioia, R., Lohmann, R., Dachs, J., Temme, C., Lakaschus, S., Schulz-Bull, D., Hand, I., Jones, K. C. 2008. Polychlorinated biphenyls in air and water of the North Atlantic and Arctic Ocean. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres **113**.

Gobas, F., de Wolf, W., Burkhard, L., Verbruggen, E., Plotzke, K. 2009. Revisiting Bioaccumulation Criteria For POPs and PBT Assessments. Integ. Environ. Assess. Manag. **5**: 624-637.

Gouin, T., Wania, F. 2007. Time Trends of Arctic Contamination in Relation to Emission History and Chemical Persistence and Partitioning Properties. Environ. Sci. Technol. **41**: 5986-5992.

Hanke, G., Wollgast, J., Loos, R., Castro Jiménez, J., Umlauf, G., Mariani, G., Müller, A., Huber, T., Christoph, E. H., Locoro, G., Zaldivar, J. M., Bidoglio, G. (2007). Comparison of Monitoring Approaches for Selected Priority Pollutants in Surface Water. European Commission Joint Research Centre Ispra, It, 75 pp.

Hargrave, B. T., Barrie, L. A., Bidleman, T. F., Welch, H. E. 1997. Seasonality in Exchange of Organochlorines between Arctic Air and Seawater. Environ. Sci. Technol. **31**: 3258-3266.

Hargrave, B. T., Phillips, G. A., Vass, W. P., Bruecker, P., Welch, H. E., Siferd, T. D. 2000. Seasonality in Bioaccumulation of Organochlorines in Lower Trophic Level Arctic Marine Biota. Environ. Sci. Technol. **34**: 980-987.

HELCOM (2006a). Part B. General guidelines on quality assurance for monitoring in the Baltic Sea Helsinki Commission Helsinki, Finland.

HELCOM (2006b). Part D. Programme for monitoring of contaminants and their effects Helsinki Commission Helsinki, Finland.

Higgins, C. P., Luthy, R. G. 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. Environ. Sci. Technol. **40**: 7251-7256.

Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Cranor, L. W., Clark, R. C., Mogensen, B. B. 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. Environ. Sci. Technol. **36**: 85-91.

Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K. 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. Chemosphere **20**: 533-552.

ISO (2006). ISO 5667-1:2006. Water quality -- Sampling -- Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. International Organization for Standardization Geneva, CH.

ISO (2008). Determination of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) - Method for Unfiltered Samples Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. ISO/DIS25101 (ISO/TC147/SC2/WG56) International Organization for Standardization Geneva, CH.

Jantunen, L. M., Helm, P. A., Ridal, J. J., Bidleman, T. F. 2008. Air-water gas exchange of chiral and achiral organochlorine pesticides in the Great Lakes. Atmos. Environ. **42**: 8533-8542.

Jantunen, L. M., Kylin, H., Bidleman, T. F. 2004. Air-water gas exchange of α -hexachlorocyclohexane enantiomers in the South Atlantic Ocean and Antarctica. Deep-Sea Research Part II **51**: 2661-2672.

Jonker, M. T. O., Koelmans, A. A. 2001. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. Environ. Sci. Technol. **35**: 3742-3748.

Jurado, E., Dachs, J., Marinov, D., Zaldivar, J. M. 2007. Fate of persistent organic pollutants in the water column: does turbulent mixing matter? Mar. Poll. Bull. **54**: 441-451.

Kasozi, G. N., Kiremire, B. T., Bugenyi, F. W. B., Kirsch, N. H., Nkedi-Kizza, P. 2006. Organochlorine residues in fish and water samples from Lake Victoria, Uganda. J. Environ. Qual. **35**: 584-589.

Lafrenière, M. J., Blais, J. M., Sharp, M. J., Schindler, D. W. 2006. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl concentrations in snow, snowmelt, and runoff at Bow Lake, Alberta. Environ. Sci. Technol. **40**: 4909-4915.

- Landers, D. H., Simonich, S. L., Jaffe, D. A., Geiser, L. H., Campbell, D. H., Schwindt, A. R., Schreck, C. B., Kent, M. L., Hafner, W. D., Taylor, H. E., Hageman, K. J., Usenko, S., Ackerman, L. K., Schrlau, J. E., Rose, N. L., Blett, T. F., Erway, M. M. (2008). The Fate, Transport, and Ecological Impacts of Airborne Contaminants in Western National Parks (USA). EPA/600/R-07/138. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, NHEERL, Western Ecology Division, Corvallis, OR.
- Lepom, P., Brown, B., Hanke, G., Loos, R., Quevauviller, P., Wollgast, J. 2009. Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *J. Chromatog. A* **1216**: 302-315.
- Lohmann, R., Jaward, F. M., Durham, L., Barber, J. L., Ockenden, W., Jones, K. C., Bruhn, R., Lakaschus, S., Dachs, J., Booi, K. 2004. Potential Contamination of Shipboard Air Samples by Diffusive Emissions of PCBs and Other Organic Pollutants: Implications and Solutions *Environ. Sci. Technol.* **38**: 3965-3970.
- Lohmann, R., Muir, D. 2010. Global aquatic passive sampling (AQUA-GAPS): Using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world. *Environ. Sci. Technol.* **44**: 860-864.
- Lu, Y. B., Wang, Z. J., Huckins, J. 2002. Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study. *Aquat. Toxicol.* **60**: 139-153.
- Mackay, D., Shui, W. Y., Ma, K. C., Lee, S. C. 2006. Physical-Chemical Properties and Environmental Handbook, 2nd Edition (CD ROM version), CRC Press Boca Raton, FL, 1566706874
- Malik, A., Ojha, P., Singh, K. P. 2009. Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India) - A tributary of the Ganges River. *Environ. Monit. Assess.* **148**: 421-435.
- Mayer, P., Vaes, W. H. J., Hermens, J. L. M. 2000. Adsorption of hydrophobic compounds into the poly(dimethylsiloxane) coating of solid-phase microextraction fibers: High partition coefficients and fluorescence microscopy images. *Anal. Chem.* **72**: 459-464.
- Morgan, E. J., Lohmann, R. 2008. Detecting air-water and surface-deep water gradients of PCBs using polyethylene passive samplers. *Environ. Sci. Technol.* **42**: 7248-7253.
- Muir, D. C. G., Swackhamer, D. L., Bidleman, T. F., Jantunen, L. M. (2006). Toxaphene in the Great Lakes. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution.* **5 N**, 201-265.
- Neilson, M. A., Stevens, R. J. J., Biberhofer, J., Goulden, P. D., Anthony, D. H. J. (1988). A Large-Sample Extractor for Determining Organic Contaminants in the Great Lakes. Technical Bulletin No. 157. Environment Canada Burlington, ON, Canada.
- Petrick, G., Schultz-Bull, D. E., Martens, V., Scholz, K., Duinker, J. C. 1996. An in situ filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water. *Marine Chem.* **54**: 97-105.
- Roach, A. C., Muller, R., Komarova, T., Symons, R., Stevenson, G. J., Mueller, J. F. 2009. Using SPMDs to monitor water column concentrations of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in Port Jackson (Sydney Harbour), Australia. *Chemosphere* **75**: 1243-1251.
- Rusina, T. P., Smedes, F., Klanova, J., Booi, K., Holoubek, I. 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* **68**: 1344-1351.
- Sankararamkrishnan, N., Kumar Sharma, A., Sanghi, R. 2005. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. *Environ. Intern.* **31**: 113-120.
- Schulz-Bull, D. E., Petrick, G., Bruhn, R., Duinker, J. C. 1998. Chlorobiphenyls (PCB) and PAHs in water masses of the northern North Atlantic. *Mar. Chem.* **61**: 101-114.
- Scott, B. F., Spencer, C., Lopez, E., De Silva, A. O., Backus, S. M., Muir, D. C. G. 2010. Perfluoroalkyl Acids in Lake Superior. *J. Great Lakes Res.* **36**: 277-284.
- Scott, B. F., Spencer, C., Lopez, E., Muir, D. C. G. 2009. Perfluoroalkylacid Concentrations in Canadian Rivers and Creeks. *Water Qual. Res. J. Can.* **44**: 263-277.
- Seth, R., Mackay, D., Muncke, J. 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 2390-2394.
- Smith, K. E. C., McLachlan, M. S. 2006. Concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls in the surface waters of the southern Baltic Sea - Seasonal effects. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**: 2569-2575.

- Sobek, A., Gustafsson, Ö. 2004. Latitudinal Fractionation of Polychlorinated Biphenyls in Surface Seawater along a 62° N - 89° N Transect from the Southern Norwegian Sea to the North Pole Area. Environ. Sci. Technol. **38**: 2846-2751.
- Stemmler, I., Lammel, G. 2009. Cycling of DDT in the global environment 1950-2002: World ocean returns the pollutant. Geophys. Res. Lett. **36**.
- Stuer-Lauridsen, F. 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. Environ. Poll. **136**: 503-524.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Yeung, L. W. Y., Kwok, K. Y., Lam, P. K. S., Yamashita, N. 2008. Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18). Anal. Chim. Acta **619**: 221-230.
- Thomann, R. V., Connolly, J. P., Parkerton, T. F. 1992. An equilibrium-model of organic-chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction. Environmental Toxicology and Chemistry **11**: 615-629.
- Ueno, D., Darling, C., Alaei, M., Campbell, L., Pacepavicius, G., Teixeira, C., Muir, D. 2007. Detection of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (OH-PCBs) in the Abiotic Environment: Surface Water and Precipitation from Ontario, Canada. Environ. Sci. Technol. **41**: 1841-1848.
- UNEP (2003). Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. United Nations Environment Programme (UNEP) Chemicals Geneva, CH, 211 pp.
- UNEP (2006). Risk profile on perfluorooctane sulfonate UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. P. O. P. R. Committee. United Nations Environment Programme Geneva, CH, 34.
- US EPA (2008). Exposure Assessment Tools and Models, Estimation Program Interface (EPI) Suite Ver 4.0. US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics Washington, DC.
- US EPA (2009). National Recommended Water Quality Criteria. US Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology Washington DC, 22 pp.
- Usenko, S., Hageman, K. J., Schmedding, D. W., Wilson, G. R., Simonich, S. L. 2005. Trace analysis of semivolatile organic compounds in large volume samples of snow, lake water, and groundwater. Environ. Sci. Technol. **39**: 6006-6015.
- USGS (2006). National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data. Chapter A4. Collection of Water Samples. Handbooks for Water-Resources Investigations. Techniques of Water-Resources Investigations. Book 9. U.S. Geological Survey Reston, VA, 231 pp.
- Vilanova, R., Fernandez, P., Martinez, C., Grimalt, J. O. 2001. Organochlorine Pollutants in Remote Mountain Lake Waters. J. Environ. Qual. **30**: 1286-1295.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G. 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. Trend. Anal. Chem. **24**: 845-868.
- Wells, D. E. 1994. Sampling persistent organic contaminants in sea water. Trends Anal. Chem. **13**: 339-343.
- Wurl, O., Obbard, J. P., Lam, P. K. S. 2006. Distribution of organochlorines in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer and seawater in Hong Kong, China. Mar. Poll. Bull. **52**: 768-777.
- Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T. 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Environ. Sci. Technol. **38**: 5522-5528.
- Yamashita, N., Taniyasu, S., Petrick, G., Wei, S., Gamo, T., Lam, P. K. S., Kannan, K. 2008. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. Chemosphere **70**: 1247-1255.
- Zarnadze, A., Rodenburg, L. A. 2008. Water-column concentrations and partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the New York/New Jersey Harbor, USA. Environ. Toxicol. Chem. **27**: 1636-1642.
- Zhang, L., Lohmann, R. 2010. Cycling of PCBs and HCB in the surface ocean-lower atmosphere of the open Pacific. Environ. Sci. Technol. **44**: 3832-3838.
- Zuagg, S. D., Sandstrom, M. W., Smith, S. G., Fehlberg, K. M. (1995). Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory- -Determination of pesticides in water by C-18 solid-phase extraction and capillary-column gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring. Open-File Report 95-181. U.S. Geological Survey Denver, CO.

5 ANALİTİK YÖNTEM

5.1 Örneklemeye

Herhangi bir örnek alma faaliyetinin amacı çalışmanın amacına hizmet edebilen bir örnek elde etmektir. Bu faaliyette tüm örneklemeye sürecinde örneğin temsil edebilirliğini ve bütünlüğünü sağlamak vazgeçilmez olarak kabul edilir. Ayrıca, ekipman, ulaşım, standardizasyon ve izlenebilirlik açısından kalite gereksinimleri vazgeçilmezdir. Tüm örneklemeye prosedürleri üzerinde mutabık kalınması ve bir örneklemeye kampanyası başlamadan önce belgelenmiş olması önemlidir.

Analit, matris, örnek alma sahası, zamanı veya sıklığı ve koşulları örneklemeye amacına bağlı olarak belirlenmelidir. Hava, insan sütü/kanı ve su örneklemeye ilişkin detaylı rehberlik sırasıyla Kısım 4.1.1, 4.2.3 ve 4.3.2'de verilmiştir. İnsanlardan alınan örnekler durumda da uygun bir görüşme formu kullanmak ve örneklemeye öncesi ilgili kurumlardan etik izin almak gerekli olabilir.

Örneklemeye için tam akreditasyon almak çok pahalı olabilir de, örneklemeye için Kalite Güvencesi ve Kalite Kontrolü (KG/KK) prosedürlerinin yerine getirilmesi gerekir.

5.2 Ekstraksiyon ve temizleme

Uygun şekilde hazırlanmış bir örnek, bir çok teknikten biri ile elde edilebilir. Dikkat edilecek temel noktalar örnek matrisi içindeki çözücü sistemin maruziyeti için yeterli zaman tanımak ve örnek işleme adımlarını sınırlamak, yani, Soxhlet ya da yarı-otomatik sistemler (örn., basınçlı sıvı presi, EPA yöntemi 3545A) kullanarak filtreleme adımlarından kaçınmaktır. Ultrasonikasyon kullanmak suretiyle ekstraksiyon da hızlandırılabilir. Bu aşamada diğer örneklerde yüksek düzeylerdeki KOK'ların artıklarından çapraz bulaşma bir endişe kaynağıdır ve ekipmanın her partiden önce tamamen temizlenmesi ve kontrol edilmesi gerekir.

Ekstraksiyon çözücülerin saflığı da önemli bir husustur. Sadece yüksek saflıkta camda damıtılmış solvenler kullanılmalıdır. İç standartlar süreçte mümkün olduğu kadar erken aşamada örneğe ilave edilmelidir.

Sonuçlar, bir lipid ağırlık olarak rapor edilirse, örnekteki lipid içeriğinin belirlenmesi çok önemlidir. Bu açıdan çözücülerin seçimi çok önemlidir ve literatürde ele alınmıştır (Jensen ve diğ., 2003). Ekstraksiyon için örneğin tamamı kullanılmayacaksa, kalan kısım dondurulabilir ve gelecek kontrol analizleri, ya da diğer maddelerin analizi için saklanabilir. Aynı şekilde analizde kullanılmayan ekstraktlar tercih cam ampullerde, -20 ° C 'de saklanabilir.

İzolasyon adımları hava gibi düşük lipid örnekleri için nispeten basit olabilir. Genellikle küçük silika jel veya Florisil kolonları (laboratuvarda hazırlanmış veya önceden satın alınmış) yeterli olacaktır. Bu adımın amacı ko-ekstratif müdahaleleri gidermek ve daha polar KOK'lardan (HCH, çoğu khlordanlar, dieldrin/endrin) polar olmayan PCB'yi (artı HCB ve 4,4'-DDE) ayırmaktır. Bunu yapmanın yolu polar-olmayan çözücünden küçük bir hacim içinde özü uygulama ve heksan ya da iso-oktan ile elüte edilerek bölümlenme ve ardından artan polaritede bir ya da iki elüsyon daha yapmaktır. Bazı KOK'ların, örn., 4, 4'-DDT, olası dehidroklorinasyonu nedeniyle alümina tavsiye edilmez.

İnsanlardan alınan örnekler için, bir lipid ayırma aşaması dahil edilmelidir. Bu yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) kolonları kullanan otomatik sistemlerde veya yerçekimi akışlı kolonlarla, boyutdışlama ya da jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile elde edilebilir. GPC'nin avantajı tahrip edici olmaması iken dezavantajı büyük hacimli çözücülere (alçak basınç veya yerçekimi sistemleri) veya pahalı kolonlara (HPLC) ihtiyaç duymasıdır. Sülfürik asit yıkama ya da sülfürik asit silika kolonları kullanarak lipid giderme de etkilidir, fakat bu yöntem dieldrin gibi analitlerin kaybına neden olur. Uygun, basit bir seçenek (temel) alümina kolonları kullanmak ve bunları pentanla elüte etmektir. Yağ giderilmesi için yüksek (silika veya Florisilden daha yüksek) bir kapasiteye sahiptir. Bu adımdan veya fraksiyonasyondan sonra konsantre edilmiş sülfürik asit ile muamele, yani çalkalama, ekstreyi çok temiz hale getirmeye yardımcı olur. Ne yazık ki, dieldrin ve endrin böyle bir muameleye karşı dayanıklı değildir ve ekstre sülfürik asit ile muamele edilmeden önce buna karar verilmelidir.

Silika veya Florisilde fraksiyonasyonun ardından özler analiz için (şırınga standart) küçük gaz kromatografisi (GC) şişelerine aktarılır. Solvent hacmini kontrol etmek için bir geri kazanım standardı

eklenmesi bu aşamada tavsiye edilir. Bu aşamada dikkatli buharlaştırma gereklidir ve sadece yüksek saflıkta sıkıştırılmış gaz (genellikle azot) kullanılmalıdır.

PCDD/PCDF ve dioksin benzeri PCB için analitik metodoloji rutin gösterge-PCB ve OCP için kullanılanlardan farklıdır. Bunun nedeni çok daha düşük tespit limitleri (genellikle 10-100 kat daha düşük) gerektirmesidir. Çünkü, çok düşük konsantrasyonlarda meydana gelir ve yiyeceklerde ve yemlerde kılavuz sınırları düşük pg/g veya ng/kg veya örnek başına aralıktadır; Geçici Tolere Edilebilir Aylık Emme 70 pg/kg vücut ağırlığıdır (Gıda Katkı Maddelerine ilişkin FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi (JEFCA), 2001). Düzlemsel bileşikler izole etmek amacıyla, karbon üzerinde zenginleştirme PCDD/PCDF izotop seyreltme MS (tüm PCDD/PCDF homolog grupları için (¹³C-suretlerinin kullanımı) için bu düşük konsantrasyonları uygulamak ve kontrol etmek üzere GC -HRMS miktarı açısından çok küçük hacimlerde (10 µL-50 µL) for GC-HRMS kullanılır. ABD EPA tarafından geliştirilen (yöntem 1613), dioksin benzeri PCB'yi içecek şekilde modifiye edilen PCDD/PCDF için metodoloji, iyi oluşturulmuştur ve çok sayıda laboratuvarlar arası karşılaştırmalarla onaylanmıştır. Bu metodolojinin küresel izleme programında kullanılması tavsiye edilecektir. PCDD/PCDF'nin ekstraksiyonu, izolasyonu ve ölçümü için bu çok özel rehberlik devam eden programlarla uyum ve son on yıldır bu yöntemler ile elde edilen sonuçlara uygun olması için tavsiye edilir.

İnsan kanı, hava ve suda PFOS'un belirlenmesi için yöntem, perfluorürlü kimyasalların (PFC'ler) eşsiz özellikleri ve diğer KOK'lar için kullanılanlardan farklıdır. Ahrens ve diğ.nin Uluslararası Deniz Keşif Konseyi (ICES) "Teknikler" makalesi (2010), suda PFOS ve ilgili anyonik bileşiklerin yanı sıra, bir PFOS öncülü ve perfluoroktansülfonamid (PFOSA) belirlenmesi için ayrıntılı rehberlik içerir. Van Leeuwen ve DeBoer (2007) sudan ve kandan PFOS ve PFOSA ekstraksiyonu ve tecrit edilmesi için ayrıntılı bir inceleme sunmakta ve havada uçucu öncülerin (perfluoroktan sülfonamid alkoller ve PFOSE) örnekleme ve analizini ele almaktadır.

Kanda, PFOS ve onun büyük öncüsü, PFOSA, genellikle zayıf anyon değişimi (WAX) katı evre kartuşları kullanılarak ayıklanır. SPE kolonunun tıkanmasını önlemek için kırmızı kan hücreleri asetonitril ya da formik asit ile çökeltir (Taniyasu ve diğ. 2005; Kuklenyik ve diğ. 2004; 2005). Bu aşamada PFOS'la ilgili bileşikler için çeşitli yalıtım yaklaşımları kullanılmıştır ve şu an kabul edilen herhangi bir standart yöntem mevcut değildir. Taniyasu ve diğ. (2005), çökelmiş proteinleri uzaklaştırmak için santrifüj kullandılar ve metanol içinde 0.01 N KOH ile süpernatanı birleştirdiler ve ardından 16 saat boyunca çalkaladılar. Bu çözelti, su ile seyreltilir ve PFC'leri izole etmek için bir WAX kolonundan geçirilir. Metanol ile elüsyon, PFOSA dahil anyonik olmayan PFOS'la ilgili bileşikler geri kazanmakta, öte yandan PFOS metanol içinde % 0.1 amonyak ile yıkanmaktadır. Yaygın olarak kullanılan iyon-eşleme ekstraksiyon metoduna göre verimi artırmak için zayıf alkalın sindirimi gösterilmiştir (Hansen ve diğ. 2001). Kuklenyik ve diğ. (2004; 2005), kan serumundan iyi bir PFOS, PFOSA ve perfluoroamid alkollerin bir aralığı ve bunların metabolitlerinin geri kazanımını (2- (N-metilperfluoroktansülfonamid) asetik asit) ve ardından bir "hidrofilik-lipofilik denge "(HLB) SPE kolonu kullanılarak formik asit ile protein tortulaşmasını bildirmiştir.

Çeşitli yaklaşımlar kullanılmış olsa da insanlardan alınan örneklerde PFOS ve ilgili bileşiklere ilişkin ilk uluslararası laboratuvarlar arası çalışmanın sonuçları katılımcılar tarafından uygulanan farklı yöntemler açısından iyi bir karşılaştırılabilirlik göstermiş ve katılımcıların %61-73'ü PFOS ve kan ve plazmadaki PFOS için tatmin edici z-skorumları elde etmiştir (Van Leeuwen ve diğ., 2006).

Sudan PFOS ve ilgili PFC'lerin ekstraksiyonu için rehberlik Kısım 4.2.2'de ve Ahrens ve diğ. sağlanmıştır. (2010). Su için, PFOS ve PFC'nin zayıf anyon değiştirme (WAX) katı evre kartuşları ile sudan ekstre edildiği bir ISO yöntemi (ISO 2008) geliştirilmiştir. Ancak, bu yöntem sadece 10 ng L-1 miktarının ile sınırlıdır. Oysa, deniz suyu gibi ortam örnekleri genellikle pg L-1 seviyelerinde konsantrasyonları ihtiva etmektedir. Kan serumu için tarif edildiği gibi, ardından PFC'ler iki fraksiyon halinde kartuşlardan yıkanır. Birinci fraksiyon metanoldür ve PFOSA ve diğer nötr PFC'leri içerirken ikinci fraksiyon, metanol içindeki 4 mL % 0.1'lik amonyum hidroksit ile elde edilir ve PFOS içerir. Genel olarak PFOS için ekstrelerin ayrıca temizlenmesi gerekli değildir ve örnekler aşağıda anlatıldığı gibi LC- tandem MS analizi için sunulabilir. Kromatografiye müdahale eden veya kütle spektrometrede iyonizasyonu bastıran birlikte-ekstre malzemeler nedeniyle sulu ekstrelerinin temizlenmesi gerektiğinde, Ahrens ve diğ., (2010) ENV CARB kartuşları ile bir karbon kolon temizlemesinin kullanılmasını tavsiye etmektedir. Lipofilik ve pigmentli birlikte-ekstreler genellikle tutulurken, PFC'ler genellikle karbon tarafından absorbe edilmez.

LC-MS/MS kullanan PFC'ler için bütün yöntemlerin kritik bir özelliği, ekstraksiyon kademesinden elde edilen 13C- ve/veya 18O2- etiketli PFOS ve PFOSA maddelerin kullanılmasıdır. İlgili analitlerle kimyasal özdeş olan izotop etiketli dahili standartları kullanan izotop-seyreltme tekniği, ekstraksiyon işlemi sırasında ve iyonizasyon uzantısında analitlerin kazanımı üzerindeki matris etkilerini düzeltir ve böylece daha fazla doğruluk ve hassasiyet sonucu verir.

Hava için hedef PFOS ilişkili analitler perflorosulfamid alkoller, akrilatlar ve PFOSA'dır (van Leeuwen ve Boer 2007; Jahnke ve diğ. (2007)). Bu bileşikler, doğal, yarı-uçucu ve bu nedenle geleneksel KOK'lara daha fazla benzerdir. Çalışmaların çoğunda bu maddeler, poliüretan (PUF) tıkaçlar arasında sandviçlenmiş bir XAD reçine ihtiva eden bir kartuş içinden hava geçirilerek ekstre edilmiştir. PFOS ve ilgili anyonik PFC'ler ve yanı sıra perflorsulfamid alkoller de hava partikülleri üzerinde olabilir ve PUF-XAD sandviç önüne yerleştirilen bir filtrenin edilmesi ile belirlenebilir. Bu nötr PFC'ler PUF/XAD'den metanol, petrol eteri ve etil asetat gibi orta polar organik çözücülerin bir kombinasyonu ile elüte edilmektedir (Van Leeuwen ve de Boer 2007). Filtre, katı örnekler için kullanılan diğer yöntemler, örneğin, metanol ile ekstre yöntemi kullanılarak PFOS için analiz edilebilir (Shoeib ve diğ., 2005).

5.3 KOK analizi

1960'lardan bu yana, lipofilik KOK'lar (genellikle klorlu ve daha yakın zamanda polibromlu maddeler) başlangıçta dolu kolonları kullanarak, elektron yakalama tespit (AKD) gaz kromatografisi (GC) teknikleri kullanılarak tespit edilmiştir. Bugün ayırma kılcal kolon kullanımı ve seçicilik ve seçicilik kütle spektrometrik dedektörler (MS) kullanımı ile iyileştirilmiştir. Bu teknikler aynı zamanda Stockholm Sözleşmesi Ek B PFOS ilişkili bileşiklerin listesinde bulunan uçucu perflorsulfamid bileşiklerine uygulanabilir. Bununla birlikte, PFOS ve ilgili anyonik PFC analizinde, bu bileşikler, genel olarak, sıvı kromatografik ayırma ve kütle seçici tespit ve nicelendirme (LC/MS) işleminin kullanımını gerektirir. Bu nedenle, her iki teknik için aynı KG/KK kriterleri geçerli olsa da, GC ve LC yöntemleri arasında genel bir ayırım yapılması gerekir.

KOK belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan araçların temin edilebilirliğine bağlı olarak, Tablo 5.1 'de tarif edildiği gibi, lipofilik yarı uçucu KOK'lar için üç tip laboratuvar (1, 2a, 3) ve PFOS ve anyonik PFC'ler için bir tip laboratuvar (2b) tespit edilebilir.

Tablo 5.1: KOK'lar ve PFOS ilişkili bileşiklerin enstrümantasyon seviyesi için gereklilikler.

Laboratuvar enstrümantasyon seviyesi	Ekipman	Altyapı ihtiyacı	Kimyasal Maddeler
5	Örnek ekstraksiyon ve temizleme sistemleri (manüel veya otomatik), LC-MS/MS)	Azot /hava koşullandırma/tutarlı güç/yüksek işletme maliyetleri/karmaşık aletleri çalıştırmak ve sorun gidermek için özel eğitilmiş personel	PFOS ve diğer anyonik PFC'ler, PFOSA
3	Tmel örnek ekstraksiyon ve temizleme ekipmanı, kılcal GC-ECD	Azot /hava koşullandırma/güç/ekipmanı çalıştırmak ve sorun gidermek için özel eğitilmiş personel	PBB, çoğu PCB ve toksafen hariç tüm OCP'ler
2a	Örnek ekstraksiyon ve temizleme ekipmanı, kılcal GC-LRMS - elektron iyonlaştırma modu	Helyum/hava koşullandırma/tutarlı güç/ekipmanı çalıştırmak ve sorun gidermek için özel eğitilmiş personel	PBB, çoğu PCB and tüm OCP'ler; Ayrıca pozitif kimyasal iyonlaşma modunda perflor-sülfamid alkolleri
2b	Örnek ekstraksiyon ve temizleme ekipmanı, kılcal GC-LRMS - negatif kimyasal iyonlaşma modu	Metanol veya diğer moderatör gaz/hava koşullandırma/tutarlı güç/ekipmanı çalıştırmak ve sorun gidermek için özel eğitilmiş personel	PBDE ve PBB, yanı sıra toksafen ve diğer yüksek klorürlü (≥ 4 Cl) OCP'ler
1	Örnek ekstraksiyon ve temizleme ekipmanı, kılcal GC-HRMS	Helyum/hava koşullandırma/tutarlı güç/yüksek işletme maliyeti/karmaşık aletleri çalıştırmak ve sorun gidermek için özel eğitilmiş personel	PCDD/PCDF, tüm PCB, tüm OCP'ler, PBB, tüm PBDE

GC-ECD – gaz kromatografisi/elektron yakalama tespit

GC-LRMS – Gaz kromatografisi / düşük çözünürlüklü kütle spektrometresi

GC-HRMS – gaz kromatografisi/yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi

LC-MS/MS – yüksek performanslı sıvı kromatografisi / tandem kütle spektrometresi

PY – Kişi-yıl

Enstrümantasyon düzeyine göre işletme maliyetlerini tahmin etmek çok zor olsa da, aşağıdaki tablo, uzmanların en iyi bilgisine göre ve ortalama laboratuvarın rutin çalışması varsayarak yatırım maliyetleri yanı sıra sarf malzemeleri konusunda bazı yönlendirmeler sağlamaktadır:

		ABD Doları
Enstrümanlar - Analitik laboratuvarı		
Otomatik örnekleyicili GC-ECD	Yatırım	40,000
Otomatik örnekleyicili GC-LRMS	Yatırım	140,000
Otomatik örnekleyicili GC-HRMS	Yatırım	700,000
Otomatik örnekleyicili LC-MS/MS	Yatırım	200,000
Hava örnekleyiciler		
Düşük hacimli örnekleyici	parça başına	10,000
pasif hava örnekleyici	parça başına	150
Sarf malzemesi		
Kuartz filtre artı PUF tıkaçlar	set başına	
Önceden temizlenmiş PUF tıkaçları/diskleri	disk başına	20
Üçüncü taraflara analiz (örnek başına maliyet)		
	Tercih edilen yöntem	ABD Doları
PCDD/PCDF	HRGC-HRMS	900
dl-PCB (PCDD/F'lere ek olarak)	HRGC-HRMS	350
TEQ (toplam)	HRGC-HRMS	1,150
KOK'lar pestisitler + gösterge PCB	HRGC-HRMS, HRGC-LRMS, HRGC-ECD	550
PBDE	HRGC-LRMS	300
HBCD	HRGC-LRMS	100
HBCD izomerleri (LC)	LC-MS/MS	200
PFOS	LC-MS/MS	220
Malzeme ve sarf malzemeleri		
		ABD Doları
HRGC kolonları (60 m)	parça başına	880
Yerli pestisitler standart karışım	ünite başına	200
Etiketli LRMS pestisitler standart karışım (kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	5,200
Etiketli gösterge PCB standart karışım (kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	1,500
Etiketli LRMS PCDD/PCDF standart karışım (EPA 8280, kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	4,200
Etiketli HRMS PCDD/PCDF standart karışım (EPA 1613, kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	2,820
Etiketli gösterge HRMS dl-PCB standart karışım (WHO-TEF karışımı, kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	2,100
Etiketli MS PBDE standart karışım (kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	
Etiketli MS PFOS standart karışım (kalibrasyon, temizleme, şırınga)	set başına	

Daha detaylı bilgi birçok laboratuvarın üçüncü şahıslara analizi için maliyet bilgileri sağladığı UNEP KOK Laboratuvarı Veri Bankasından alınabilir

İlk bölgesel ve küresel raporlara yolu açan Küresel İzleme Planının ilk aşamasında, yukarıda gösterildiği gibi tavsiye edilen yöntemler ve enstrümanlar uygulanmış ve yararlı olduğu gösterilmiştir. Aynı şekilde, listeye yeni eklenen dokuz KOK'lar konusunda analitik yöntemlerin geliştirileceği ve mutabakat sağlanacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca, Küresel İzleme Planının ömrü boyunca ortaya çıkabilecek geliştirilmiş yöntemler rehberlik belgesine eklenebilir ve kabul edilebilir

Kalite kontrol ve kalite güvencesi örnek alma ve analizde önemli faktörlerdir Genel bir kural olarak, tüm çabaların yaklaşık %20'sinin KG/KK için harcanması tavsiye edilir.

Küresel İzleme Planı KOK analizi için herhangi bir özel bir yöntem öngörmez ve performansa dayalı yaklaşım sergilerken, herhangi bir yöntemin performansı, optimum çalışma aralıklarının tanımlandığı kontrol tabloları ve sertifikalı referans malzemelerin periyodik analizi, kendi laboratuvar referans malzemeleri ve kör ya da bölünmüş örneklerle doğrulanmalıdır. Bu adımlar rutin KG/KK içine dahil edilmelidir. Laboratuvarların sonuçların kalitesini geliştirmek veya korumak ve sonuçların güven oluşturması için kalibrasyonlar arası alıştırmalar kalite güvencesinin önemli bir bileşenidir. Bir öneri de, en az yılda bir kez böyle bir kalibrasyonlar arası çalışmanın ilgili her matris ve Bölge ile ilgili kalıcı organik kirletici grubu için gerçekleştirilmesi olabilir.

Çok sayıda analitik yaklaşım, gaz kromatografisi ile PCB ve OCP'lerin ve yanı sıra PCDD / PCDF'in ölçülmesi için kullanılabilir. Ekstraksiyon/ayırma aşamaları açısından, orto-ikame PCB ve OCP'ler için sadece genel rehberlik gereklidir. Orto-ikame edilmiş PCB ve OCP'lerin gaz kromatografisi analizi uygulanmasına ilişkin bazı genel bilgiler Tablo 5.2 'de verilmiştir. PCDD / PCDF ve dioksin benzeri PCB için, yalnızca izotop seyreltme HRMS ile ölçüm tavsiye edilir ve detaylar standart operasyon prosedürlerinde (SOP) bulunabilir (örn, EPA yöntemi 8290A, EPA yöntemleri 1613 ve 1668).

(Açıktır ki, HRMS, konjener spesifik orto olmayan ve mono-orto ikame PCB dahil olmak üzere (örneğin, EPA metodu 1668) tüm PCB'nin ve aynı zamanda OCP'lerin belirlenmesi için kullanılabilir ve gerçekten de GC-ECD ile karşılaştırıldığında çok yüksek seviyede güven veren sonuçlar sağlayacaktır. Ancak, geniş kullanılabilirliği, nispeten düşük maliyeti ve düşük ng/g düzeyinde veya daha yüksek çevre matrislerdeki *di-orto* PCB analizi için bu teknolojinin kullanılması konusunda var olan önemli bilgi tabanı nedeniyle GC-ECD kullanımı gösterge PCB'ler için tavsiye edilir. OCP'ler genellikle GC-ECD ile analiz edilmektedir, ancak çok daha iyi bir GC/MS ve etiketlenmiş standartların kullanımı ile daha kesin sonuçlarla analiz edilebilir. Başka bir son gelişme ise Time-of-Flight MS araçlarıdır (ToF-MS). Bu tezgah üstü MS aletleri günümüzde geleneksel HRMS araçlarınıninkini bile aşan çözünürlük sunmaktadır. Yakın gelecekte bu araçların PCCD/F'ler ve non-orto PCB analizi için de, geleneksel HRMS sektörü araçların yerini alması beklenmektedir.

Aşağıdaki bilgiler, KOK analizi yapan laboratuvarlar ve örnekleme ekibini analitik yöntemlerin duyarlılığı yanı sıra gerekli numune miktarı konusunda kılavuzluk etmek için derlenmiştir

Bir matris olarak su için aşağıdaki yönelim yardımcı olabilir:

	Ünite	HRMS	LRMS	ECD
PCDD/PCDF				
dl-PCB				
TEQ (toplam)				
KOK Pestisitleri/HCH	pg L ⁻¹	1	1	1
gösterge PCB				
PBDE				
PFOS	pg L ⁻¹		5-10	

Kırmızı alan ilgili matrisle kombinasyon halindeki bu enstrümanların KIP için önerilmediğini gösterir.

Madde grubu/ Matris-enstrümanlar	Anne sütü/İnsan kanı				Ortam havası				Enstrümantasyon/yöntem tespit sınırı				İyonlaşma modu
	Ünite	HRMS	LRMS	ECD	Ünite	HRMS	LRMS	ECD	Ünite	HRMS	LRMS	ECD	
PCDD/PCDF	pg TEQ g ⁻¹ yağ	1			pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹	0.05			
dl-PCB	pg TEQ g ⁻¹ yağ	1			pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹	0.1			
TEQ (toplam)	pg TEQ g ⁻¹ yağ	1			pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹	0.1			
OC Pestisitleri (<6 Cl)	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³		1-5		pg □L ⁻¹	0.5	0.5	0.5	EI-MS
OC Pestisitleri (>=6 Cl)	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹		0.1	0.1	ECNI-MS ¹
gösterge PCB	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³		1-5		pg □L ⁻¹	0.5	0.5	0.5	EI-MS
PBDE	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³		1-5		pg □L ⁻¹	0.5	0.1		ECNI-MS
HBCD	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹	0.5	0.1		ECNI-MS
HBCD (LC)	ng g ⁻¹ yağ				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹		0.5		LC-MS/MS APCI ²
PFOS	pg mL ⁻¹				pg PUF ⁻¹ veya fg m ⁻³				pg □L ⁻¹		1		LC-MS/MS negatif ESI

Not:

Kırmızı alan ilgili matrisle kombinasyon halindeki bu enstrümanların KİP için önerilmediğini gösterir.

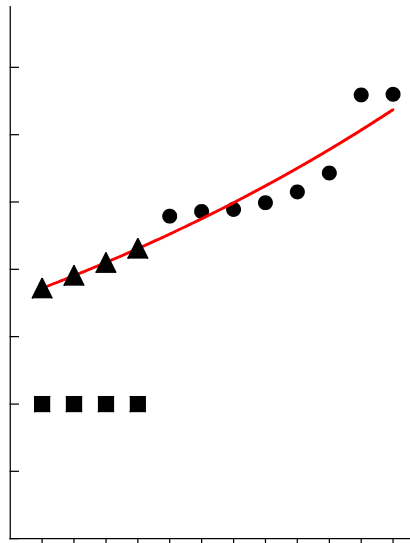
- 1: Elektron yakalama negatif iyonu MS PBDE için ve aynı zamanda endosülfan, klordan, toksafen dahil yüksek klorürlü OC'ler için tecih edilen moddur.
- 2: HBCD izomerleri pozitif kimyasal iyonlaşma modunda LC-MS/MS ile veya PBDE ile olduğu gibi GC-MS ile ECNIMS ile analiz edilir.

5.4 Verilerin işlenmesi

Analitik sonuçlar ile birlikte bildirilmesi gereken bir dizi parametre vardır. Bunlar arasında ekstraksiyon ve temizleme verimliliği ve kör değerleri bulunmaktadır, ancak sonuçlar, bu parametreler ile telafi edilmemelidir. Sonuçların belirsizliği de, tercihen laboratuvarlar arası veya laboratuvar içi karşılaştırmaları kullanarak, en azından tahmin edilmeli, ama tercihen belirlenmelidir.

Bir bileşiğin tespit edilebildiği en düşük konsantrasyon (saptama sınırı, LOD) ile gürültünün üç katına eşit bir sinyale karşılık gelen olarak tanımlanır. Nicel olarak tanımlanabilen (nicel ölçüm sınırı LOQ) en düşük konsantrasyon LOD'den 3.3 kat daha yüksektir. LOD ve LOQ arasındaki seviyelerde bulunan bileşikler mevcut olarak, ya da muhtemelen yaklaşık konsantrasyonda mevcut olduğu bildirilebilir, ancak bu ikinci durumda sonuç, net bir şekilde LOQ'nun altında olarak işaretlenmelidir. Saptama sınırının altındaki sonuçlar LOD için gerçekçi bir rakam ile <"LOD" olarak rapor edilmelidir.

Bununla birlikte, gerçek saptama sınırı bilindiği zaman, örneğin, LOD'un altında bildirilen küçük sayılardan etkilenmeyen medyan gibi sağlam bir istatistik kullanılarak, sansürlü verilerin ele alınması için birkaç istatistik tekniği vardır.



Şekil 5.2: Sıralamada LOD'un üstündeki aynı yıllık örnekten konsantrasyonların regresyon yoluyla kestiriminden elde edilen, LOD'dan daha az olarak bildirilen ikame konsantrasyonlara örnek. LOD üstü verilere uydurulan Log-lineer regresyon. Noktalar – LOD üstü konsantrasyonlar, Üçgenler = LOD'un altında bildirilen konsantrasyonlarda ikame değerler, Kareler = LOD/2 - değerler.

Başka bir yöntem ampirik beklenen sıralama istatistiğine dayalı her bilinmeyen konsantrasyonun bir tahminini kullanmaktadır (Helsel ve Hirsch, 1995). Bu yöntem, sıralamada tespit edilen sıralı konsantrasyonların log-lineer regresyonuna uyar ve sonra bu ilişkiyi, saptama sınırının altında olduğu bildirilen bu konsantrasyonların değerini tahmin etmek için kullanır (Şekil 5.2).

Sonuçlar aynı zamanda, alt sınırın ölçülebilir olmayan sifıra ayarlanan zirveler ve LOQ altındaki sonuçların LOQ'ya eşit olarak ayarlandığı üst sınıra dayalı bir değer arasındaki aralık olarak rapor edilebilir.

PCB gibi karmaşık karışımların analizinde, her zaman gaz kromatogramlarında birlikte yıkama zirveleri için bir risk vardır ve bilinen müdahaleler rapor edilmelidir.

5.5 Kalite kontrol organizasyonu

Bölgeler arasında ve bölgeler içinde birden çok kaynaktan gelen verilerin karşılaştırılmasını sağlamak için örnek almadan, analize ve veri raporlamaya kadar tüm adımlarda kalite güvencesi (KG) esastır.

Kalitesi yetersiz veriler en iyi durumda kaynak israfıdır ve en kötüsü ise etkililik değerlendirme sonuçlarını zayıflatma potansiyeline sahiptir.

Verilerin karşılaştırılabilirlik düzeyi için gereklilikler değişebilir. Örneğin, coğrafi ya da mekansal eğilimler ilgili coğrafi alan boyunca yeterli derecede karşılaştırılabilirlik gerektirir. Bununla birlikte, bir coğrafi bağlamında 'karşılaştırılmaz' olan belirli bir kaynaktan gelen veriler, 'yanlılığı' tutarlı olduğu sürece zamansal eğilimlerin saptanması için uygun olabilir.

Örneklerin laboratuvar analizlerini ilgilendiren kalite güvencesi bileşenleri açısından, KİP için veri üretimine katılan tüm laboratuvarların uygun 'kurum içi' KG/KK rejimi yürütmeleri esastır. Bu rejim, örneğin, iç referans malzemelerin düzenli analizine ve mevcutsa uygun sertifikalı referans malzemelerin periyodik analizine dayalı kontrol grafiklerinin sürdürülmesini içermelidir. Erişimi olmayan laboratuvarlara mevcut referans malzemelerini kullanırma, analitik kapasite geliştirilmenin önemli bir bileşeni olabilir.

İyi KG uygulamalarının çoğu tarafından uygulanan KG rejiminin bir başka bileşeni de, ulusal, bölgesel ya da küresel karşılaştırma çalışmalarına (laboratuvarlar arası kalibrasyon alıştırmaları, halka testler, laboratuvar performans testi düzenleri vs.) düzenli ve rutin katılımıdır. Bazı koordineli izleme programları bu tür alıştırmalara katılımı gerektirir. Uluslararası laboratuvarlar arası karşılaştırmalar katılan laboratuvarlar arasında karşılaştırılabilirlik değerlendirilmesi için yararlı bir vasıtayı temsil eder, ama her zaman 'o günün' performansını yansıtır. Laboratuvar performans testi düzenleri genellikle laboratuvar yeteneğinin daha sürekli bir değerlendirmesini sağlamak üzere tasarlanmıştır.

Kalite güvencesi/kalite kontrol organizasyonu (KG/KK) KİP kapsamında özel ilgiyi garanti eder. KG/KK ile ilgili öneriler bu belgenin çeşitli bölümlerinde bulunmaktadır. KİP tarafından üretilen verilerin yeterli kalitede olmasını temin etmek için, aşağıdakiler gibi kapsamlı faaliyetlere ihtiyaç olacaktır:

- Uygun analitik standartlar ve referans malzemelerin dağıtımı;
- Laboratuvarların uygun (*örneğin*, uluslararası kabul gören) laboratuvarlar arası kalibrasyon ve laboratuvar performans test programlarına katılımı (gerektirme);
- Gerektiğinde, yeni laboratuvarlar arası kalibrasyon veya laboratuvar performans testi programlarının organizasyonu;
- Gerektiğinde, (yeni/gerekli) referans malzemelerinin üretimi.

5.6 Kaynakça

EC (2002): Commission Directive 2002/69/EC of 26 July 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, L 209/5-L 209/14 (dated 6.8.2002)

OECD, various years. OECD Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring (various volumes). OECD Principles on Good Laboratory Practice (as revised 1997–1999), OECD. Available at www.oecd.org/ehs/

Analytical methods for PFOS

Ahrens, L., K. Vorkamp, P. Lepom, P. Bersuder, N. Theobald, R. Ebinghaus, R. Bossi, J. L. Barber and E. McGovern (2010). Determination of perfluoroalkyl compounds in water, sediment, and biota. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences No. 48, International Council for Exploration of the Sea. Copenhagen, DK: 16 pp.

Hansen, K. J., L. A. Clemen, M. E. Ellefson and H. A. Johnson (2001). "Compounds-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices." Environ. Sci. Technol. **35**(4): 766-770.

ISO (2008). Determination of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) - Method for Unfiltered Samples Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. ISO/DIS25101 (ISO/TC147/SC2/WG56) International Organization for Standardization Geneva, CH.

Jahnke, A., L. Ahrens, R. Ebinghaus, U. Berger, J. L. Barber and C. Temme (2007). "An improved method for the analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in environmental air samples." Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**(3): 965-975.

Kuklenyik, Z., L. L. Needham and A. M. Calafat (2005). "Measurement of 18 Perfluorinated Organic Acids and Amides in Human Serum Using On-Line Solid-Phase Extraction." Anal. Chem. **77**: 6085-6091.

Kuklenyik, Z., J. A. Reich, J. S. Tully, L. L. Needham and A. M. Calafat (2004). "Automated solid-phase extraction and measurements of perfluorinated organic acids and amines in human serum and milk." Environ. Sci. Technol. **38**(13): 3698-3704.

Shoeib, M., T. Harner, B. H. Wilford, K. C. Jones and J. Zhu (2005). "Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: occurrence, partitioning, and human exposure." Environ. Sci. Technol. **39**: 6599-6006.

Taniyasu, S., K. Kannan, K. S. Man, A. Gulkowska, E. Sinclair, T. Okazawa and N. Yamashita (2005). "Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota." Journal of Chromatography A **1093**(1-2): 89-97.

van Leeuwen, S. P. J. and J. de Boer (2007). "Extraction and clean-up strategies for the analysis of poly- and perfluoroalkyl substances in environmental and human matrices." Journal of Chromatography A **1153**(1-2): 172-185.

Van Leeuwen, S. P. J., A. Karrman, B. Van Bavel, J. De Boer and G. Lindstrom (2006). "Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples." Environmental Science and Technology **40**(24): 7854-7860

Examples: Analytical Methods for POPs Pesticides

AOAC Official Method 970.52 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. General Multiresidue Method. 2005 AOAC International

AOAC Official Method 955.22 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. 2005 AOAC International

EPA Method 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

EPA Method 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

Examples: Analytical Methods for PCB

DIN 38414-20 (1996): German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) (P 20)

EN 12766-1 (2000): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 1: Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)

EN 12766-2 (2001): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content

EN 61619 (2004): Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography

EPA Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS, United States Office of Water, EPA No. EPA 821-R-00-002, Environmental Protection Agency (4303), December 1999

EPA Method 8080: Organochlorine Pesticides and PCBs

EPA Method 8082: Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography (www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8082.pdf)

EPA Method 8275A: Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS), EPA analytical chemistry guidance SW-846

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction-

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

JIS K 0093 (2002): Testing method for polychlorobiphenyl in industrial water and wastewater

Examples: Analytical Methods for PCDD/PCDF and dl-PCB [FORMAT: move to next page?]

- EPA Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, October 1994, (www.epa.gov/waterscience/methods/1613.pdf)
- EPA Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS), revision 1 January 1998
- EPA Method T09: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in ambient air using high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)
- EPA Method 8280A: The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)
- EPA Method 8290: Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)
- ISO 18073 (2004): Water quality –Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS
- Helsel, D.R. and Hirsch, R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources*. Studies in Environmental Sciences 49. Elsevier, Amsterdam.
- Jensen, S., Häggberg, L., Jörundsdottir, H., Odham, G., 2003. A quantitative lipid extraction method for the residue analysis of fish involving nonhalogenated solvents. *J. Agric. Food Chem.* 51:5607-5611.
- de Boer, J., van der Meer, J., Brinkman, U.A.Th., 1996. Determination of chlorobiphenyls in seal blubber, marine sediment and fish: Interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 79: 83-96.
- Nicholson, M., 1989. Analytical results: how accurate are they? How accurate should they be? *Marine Pollution Bulletin*, 20:33-40.
- de Boer, J., Duinker, J.C., Calder, J.A., van der Meer, J., 1992. Inter-laboratory study on the analysis of chlorobiphenyl congeners. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75:1054-1062.
- de Boer, J., van der Meer, J., Reutergårdh, L., Calder, J.A., 1994. Inter-laboratory study on the determination of chlorobiphenyls in cleaned-up seal blubber and marine sediment extracts. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 77:1411-1422.
- de Boer, J., Oehme, M., Smith, K., Wells, D.E., 2000. Results of the QUASIMEME toxaphene inter-laboratory studies. *Chemosphere*, 41:493-497.
- JEFCA, 2001. Summary and conclusions from the Joint FAO/WHO expert Committee on Food Additives, Fifty-seventh meeting, Rome, 5-14 June, 2001.
- IUPAC, 2002. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 74:835-855.
- Thompson, M., Wood, R., 1993a. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Pure and Applied Chemistry*, 65:2123-2144.
- Thompson, M., Wood, R., 1993b. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 76:926-940.
- Wallace, J. C., Brzuzy, L.P., Simonich, S. L., Visscher, S. M., Hites, R.A., 1996. Case Study of Organochlorine Pesticides in the Indoor Air of a Home. *Environ Sci Technol* 30:2730-2734.
- Wells, D.E., Aminot, A., de Boer, J., Cofino, W.P., Kirkwood, D., Pedersen, B., 1997. *Marine Pollution Bulletin* 35:3-17.
- Weigert, P., Gilbert, J., Patey, A.L., Key, P.E., Wood, R., Barylko-Pikielna, N., 1997. Analytical quality assurance for the WHO GEMS/Food EURO programme-results of 1993/94 laboratory proficiency testing. *Food Additives and Contaminants*, 14:399-410.
- Wilson, A.L., 1979. Approach for achieving comparable analytical results from a number of laboratories. *The Analyst*, 104:273-289.

Web kaynakları

- UNEP/GEF POPs laboratory capacity building project <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>
- STAP/GEF workshop report <http://www.unep.org/stapgef/documents/popsJapan2003.htm>

WHO GEMS/Food <http://www.who.int/foodsafety/chem/gems/en/>

UNEP Regional Seas Program <http://www.unep.org/water/regseas/regseas.htm>

National monitoring activities http://www.chem.unep.ch/gmn/02_natpro.htm.

Global assessment of PTSs <http://www.chem.unep.ch/pts/default.htm>

US EPA <http://www.nemi.gov>

Japan Environment Agency <http://www.env.go.jp/en/topic/pops/index.html>

ICES <http://www.ices.dk/env>

OSPAR <http://www.ospar.org>

HELCOM <http://www.helcom.fi/Monas/CombineManual2/CombineHome.htm>

International organization for Standardization <http://www.iso.org>

Association of Official Analytical Chemists International <http://www.aoac.org>

Gosstandard http://www.kanexkrohne.com/english/Downloadarea/gosstandard_russia.shtml

EPA method 3545A <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3545a.pdf>

EPA methodology for PCDD/F <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>

<http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>

EPA method 8290A <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>

EPA method 1668 <http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>

EU legislation on QA

http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_221/l_22120020817en00080036.pdf

http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_209/l_20920020806en00150021.pdf

Quality charts <http://www.eurachem.ul.pt/guides/EEE-RM-062rev3.pdf>

JEFCA, 2001 <http://www.who.int/pcs/jecfa/Summary57-corr.pdf>

6 VERİ İŞLEME

6.1 Hedefler ve Öncelikler

Küresel İzleme Planı sonuçları Stockholm Sözleşmesi'nin etkililiğinin değerlendirmesini desteklemek için KOK'ların küresel olarak izlenmesinden elde edilen eğilimleri belirlemek için kullanılacaktır. Bu nedenler birincil hedef çeşitli bölgeler emisyon ve/veya söz konusu kirleticilere maruziyette zaman içindeki eğilimleri ortaya çıkarabilecek olan (karşılaştırılabilir) verileri elde etmektir.

Bu hedefe ulaşmak için sözleşme taraflarınca gerekli verilerin ve bilginin etkili paylaşımı ve teslimi esastır. Sağlanan verilerin şu özelliklerde olması gerekir:

- Stockholm Sözleşmesi etkililiğini değerlendirme amaçlarına uygun olmak;
- Yeterli kalite ve detay seviyesine sahip olmak;
- Zaman içinde tutarlı ve karşılaştırılabilir olmak;
- Şeffaf ve mümkün olduğu derecede kamuoyuna açık ve sınırlanmamış olmak.

6.2 Veri politikası

6.2.1 Terminoloji

Karışıklığı önlemek için, tüm taraflarca aynı anlaşılmalarını sağlamak amacıyla bu belgede kullanılan bazı temel terimler ve kavramları tanımlamak önemlidir:

- **Birincil KİP verileri:** KİP hedefleri ile uyumlu, KİP ya da diğer programların himayesinde toplanan örnekler üzerinde yapılan ölçümlerin sonuçlarıdır. Yeri ve örnekleme zamanlaması da dahil olmak üzere anlamlı bir şekilde KOK verileri yorumlamak için gerekli olan belirli örneklerde KOK'ların ölçümlerini ve bu örnekler ile ilgili diğer değişkenlerin (*örn.* biyolojik eş değişkenler) ölçümlerini içerir.
- **KİP meta-verileri:** bir şekilde *birincil KİP verilerini* açıklayan herhangi bir başka veri veya bilgidir. Bunlar arasında KİP'e katkıda bulunan belirli bir küme analizin ya da programların tasarlanması ve uygulanması için kullanılan metodolojiler (*örn.*, örnekleme ve analiz için) ve sorumlu laboratuvarlar hakkında bilgiler olabilir.
- **Ek veriler:** Stockholm Sözleşmesi değerlendirme sürecinde kullanılmak üzere kabul edilebilir herhangi bir başka veri veya bilgidir. Bunlar, ilgili bilgi ve/veya yayınlanmış kaynaklardan gelen verileri (*örn.* bilimsel olarak değerlendirilmiş bilimsel literatür, mevcut değerlendirme, vb), veri yorumlama ve değerlendirmesiyle ilgili olabilecek modelleme faaliyetlerinin sonuçları veya *birincil KİP verilerinin* geçerli ve anlamlı bir şekilde (*örn.* proses araştırmaları, besin-ağı çalışmaları vb).yorumlanmasına yardımcı olabilecek araştırma faaliyetlerinin sonuçlarını içerebilir. Bu tür veriler, özellikle gerekli veri yönetimi altyapısı bazı bölgelerde hala geliştirme aşamasında olduğu ilk dönemde, Stockholm Sözleşmesi değerlendirme sürecine önemli bir katkı oluşturacaktır.

Birincil KİP verileri (ve bu ilgili gözlemin *örn.* yayınlanan kaynaklardan çıkan ek veriler) şu alt-bölgelere ayrılabilir:

- **Toplulaştırılmamış veriler:** bireysel örnek ölçüm değerleri (*örn.* x yeri ve y zamanında örnek alınmış özel tek bir balığın karaciğer dokusunda PCB153 konsantrasyonu).
- **Aggregated data:** (istatistiksel olarak) özet veriler, *örn.* bir dizi bireysel örnekte ölçümleri özetleyen ortalama değerler.

6.2.2 Veri politikası

KİP veri işleme faaliyetleri, hem verilerin kendisini hem de nasıl ele alındıkları ve analiz edildikleri açısından sürecin şeffaflığını teşvik etmelidir. KİP veri politikası da mevcut en uygun ve güncel bilgiye erişim sağlanmasını (Stockholm Sözleşmesi değerlendirmeleri amaçlı) hedeflemelidir. Bazı ülkeler kendi ülkeleri için KİP verilerinin onaylanmasını isteyebilir.

Verilere potansiyel kamu erişimi göz önüne alındığında, genellikle toplulaştırılmamış veriler, toplu veriler ve üst düzey meta-veriler arasında bir ayırım yapılmaktadır. Genellikle verilerin kamuya açıklanması ile ilgili duyarlılık şu sıralamada azalmaktadır: toplulaştırılmamış veriler > toplu veriler > yüksek düzeyde meta-veriler. Üst düzey meta-veriler herhangi bir kısıtlamaya tabi değildir.

KİP kapsamında oluşturulan verilerin bir kısmı üretildikten kısa süre sonra kamu erişimine açıldığı için zaten kamuya mal olmaktadır. Bununla birlikte, diğer veriler sınırlandırılabilir; örneğin, verilerden sorumlu bilim insanlarının veriler kamuoyuna açıklanmadan önce sonuçlarını yayınlamasına izin vermenin bir ertelemeye tabi olması.

Stockholm Sözleşmesi değerlendirmeleri açısından verilerin kullanılması veri sahiplerinin haklarına zarar vermemelidir. Bu yüzden, mutabakat içinde olmalarını sağlamak amacıyla, veri sahiplerine kendi verilerinin nasıl kullanılacağı ve veri veya sonuçların hangi kısımlarının ve ne zaman kamuya açıklanacağı konusunda bilgi verilmelidir. Ayrıca, veri kaynaklarının tam ve uygun bildiri veri politikasının önemli bir parçası olmalıdır.

KİP'ten teslim edilen tüm veriler için, yukarı belirtilenleri kolaylaştırmak için:

- Veri sahipleri tespit edilmelidir (not: bu her zaman veri sağlayıcısı ile aynı değildir);
- Verilerin kamunun erişimine açılması konusundaki kısıtlamalara ilişkin her türlü şart (veri sahipleri tarafından) düzgün bir şekilde tarif edilmelidir;
- Verilere ilişkin gerekli kaynak gösterme/tanıma (veri sahipleri tarafından) sağlanmalıdır.

6.3 Rapor edilecek veriler

Veri setleri içinde ve bölgeler arasındaki veri setleri arasında zaman içinde tutarlılığı sağlamak için asgari raporlama şartları gereklidir.

İdeal olarak, toplulaştırılmamış veriler (bireysel örnek ölçüm değerleri) rapor edilmelidir. Veriler istatistiksel toplu veriler (ortalamalar) olarak rapor edildiğinde:

- İlgili istatistiki ortalamasının türü (*örn.* ortalama, geometrik ortalama, medyan) açıkça belirtilmelidir ve
- Veriler aynı zamanda değişkenlik tahminini (standart sapma, standart hata, güven aralığı vb.) içermelidir.

Hava (yerel kirlenmeden etkilenmeyen sahalarda izlenmiş olan) ve insan dokuları (anne sütü veya kan) KİP kapsamındaki temel izleme matrisleri olarak belirlenmiştir. Ancak, veri işleme rutinleri de KİP kapsamında tanımlanan çevresel örneğin diğer türlerin (kabuklular, dokular, organlar ve diğer biyota vb) izlenmesinden elde edilen sonuçları da içermelidir. Belirlenen KİP matrislerine ilişkin temel veya ek veriler mevcut değilse, örn. gıdada KOK düzeyleri, vb diğer ilgili verilerin kullanımına izin vermek için bir miktar esneklik muhafaza edilecektir

6.3.1 Kirletici madde verileri

Söz konusu kirletici maddeler Stockholm Sözleşmesi KİP kapsamında tanımlananlardır (bkz. Bölüm 2). Mümkün olduğu ölçüde, bireysel bileşikler veya konjenerleri ya da izomerleri için veriler rapor edilmelidir.

Kirletici konsantrasyonlarına ilişkin veriler birimleri ve belirleme temeli (yaş ağırlık, lipit ağırlık vb.) açıkça belirtilerek rapor edilmelidir. KİP öncelik matrisleri için tavsiye edilen birimler ve belirleme temeli aşağıdaki gibidir:

	Hava	İnsan sütü ve kanı	Diğer biyota dokuları ve organları
PCDD/PCDF hariç tüm KOK'lar	pg/m ³	ng/g lipid	ng/g lipid
PCDD/PCDF	fg/m ³	pg/g lipid	pg/g lipid

pg/g = gram başına piko-gram = 10⁻¹² = nano-g/kg

fg/g = gram başına femto-gram = 10⁻¹⁵ = piko-g/kg

6.3.2 Ortak faktörler ve yöntem bilgisi

Çeşitli ortamlarda kirletici madde konsantrasyonlarının verilerin raporlanmasına ek olarak, KİP'in hedefleri örneğin zaman serisi veri setlerinin geçerli yorumuna izin verecek yeterli ek veriler ve bilgilerin de rapor edilmesini gerektirir. Bu, herhangi bir bireysel veri kümesi için şunların raporlanmasını içerir:

- İlgili örnek alma yeri (yerleri) (saha tanımları dahil);
- Örnek alma zamanı (veya veri kümesinin temsil ettiği süre);
- Zamansal eğilimleri yorumlanması ile ilgili olabilecek diğer faktörler ile ilgili veriler (örneğin, örnek alınan hayvanların yaşı/büyüklüğü, örnek alınan hava hacimleri, örnek alınmış insan topluluklarının sigara veya beslenme alışkanlıkları, kullanılan yöntemler hakkında bilgi);
- Raporlama bazında dönüşümü sağlamak için parametrelere ilişkin veriler (*örn.* % lipid ve lipid tayini için kullanılan yöntemler);
- Örnekleme ve analiz, KG/KK rutinleri için kullanılan yöntemlere ilişkin bilgiler;
- (Uluslararası) laboratuvarlar arası kalibrasyon alıştırmalarında laboratuvar performans sonuçlarına ve laboratuvar performans testi programlarına ilişkin bilgiler.

Özellikle bölgesel izleme planları daha detaylı belirtildiğinde raporlama şartlarının diğer ayrıntılarının tespit edilmesi gerekir.

6.3.3 Saptama sınırı, ölçüm sınırı

Saptama sınırı (LOD) ve ölçüm sınırı (LOQ) bu belgede, Bölüm 5.4 de tanımlanmıştır.

Algılanmayanlar normalde, rapor edilmesi gereken değer olan, 'LOD'dan daha az' şeklinde rapor edilmelidir; *yani* saptama sınırı 0.5 ng/g lipid ise, saptanmayan değer <0.5 ng/g lipid olarak rapor edilmelidir.

6.3.4 Türetilmiş parametreler

Normalleştirilmiş veya düzeltilmiş değerler olarak türetilmiş miktarlar veya TEQ veya konjenerlerin toplamları olarak parametreler, normalde, bireysel konjenerler vb için rapor edilen verilere dayanarak, verilerin değerlendirilmesinden sorumlu olanlar tarafından üretilmelidir.

Türetilmiş değerlerin rapor edilebileceği kabul edilirse; o zaman saptama sınırının altındaki değerlerin nasıl kapsama alınacağı, uygulanacak TEF'in açıklaması da dahil olmak üzere, uygulanacak yöntemlerin ayrıntılı tanımı verilmelidir.

PCDD/PCDF analizi durumunda TEQ hesaplaması için, üst sınır ve alt sınır değerlerinin JECFA (Gıda Katkı Maddelerine ilişkin FAO/WHO Ortak Uzmanlar Komitesi) tavsiyeleri doğrultusunda rapor edilmesi kuvvetle tavsiye edilir.

6.4 Veri kalitesi

Stockholm Sözleşmesi sürecinde kullanılmak üzere kabul edilmeden önce, verilerin 'uygun kaliteye' sahip olduğunun, bağımsız bir değerlendirmede kabul edilmesi tavsiye edilir.

Veri kalite gereklilikleri tüm bölgeler için aynı olacaktır; gerektiğinde, amaç, en düşük ortak payda gerekliliklerini azaltmak değil, kapasite geliştirmek olacaktır.

Veri kalite değerlendirmesi farklı aşamalarında çeşitli bileşenleri içerir:

- Veriler, rapor edilmeden önce, kaynağında uygun kalitede olduğu değerlendirilmelidir. Bu, örnekleme sırasında ve laboratuvar içinde uygun yöntemlerin ve KG/KK rutinlerinin uygulanmasını içerir. Veriler, üreten laboratuvar tarafından ve ardından, diğer şeylerin yanı sıra, verilerin doğru düzenlendiğini ve derlendiğini ve raporlama şartlarına göre eksiksiz olup olmadığını kontrol etmesi gereken verilerin kaynağı olan programın koordinatörü tarafından mercek altına alınmalıdır. Veri sağlayıcı veriler rapor edilmeden önce bunun yapılmış olduğundan emin olmalıdır.
- İhtimal olduğunda, raporlama sonrasında, veriler örneğin, teslim edilen verilerin tamlığını kontrol etmek ve bileşenler arası karşılaştırmalar (*örn.* farklı parametrelerin/konjenerlerin görece konsantrasyonları) ve farklı kaynaklardan gelen verilerin çapraz karşılaştırmaları da dahil olmak üzere temel kontrollerin yapılması için rutinlerin mevcut olması gereken veri merkezlerinde veri kalitesi kontrolüne tabi tutulmalıdır. Veri merkezleri, veri kaynaklarına veri kalitesi geri bildirimini sağlamalıdır.
- ¹⁰ Son olarak, veriler, güven aralıkları ve KG'ye ilişkin tüm destekleyici bilgiler, örnekleme ve analitik yöntemler vb. Stockholm Sözleşmesi etkililik değerlendirmelerinde kullanılmak üzere verileri kabulden sorumlu bölgesel veri kalitesi inceleme heyeti tarafından değerlendirilmelidir.
- *Örn.*, uygun KG/KK'den yoksun olan, tüm kalite kriterlerini karşılamayan veya LOD ve LOQ arasında olan ancak Stockholm Sözleşmesinin bazı amaçları için hala kabul edilebilir olan veriler için bir işaretleme sisteminin geliştirilmesi gerekebilir.

Sonuçların doğruluğuna ilişkin KG/KK hususlarının yanı sıra, veri alışverişi sırasında kalitenin korunmasını sağlamak için KG/KK rutinlerinin uygulanması gerekmektedir. Veri derleme ve veri raporlama hata yapmak için (önemli) bir potansiyelin var olduğu bazı adımları içermektedir: veri girişi, veri dönüşümünde kullanılan algoritmaların uygulanması, veri iletişimi vb. Bu durum, özellikle veriler, bunları çok iyi tanıyan ve bu nedenle bariz farklılıkları saptamak için görevlendirilenler, *yani* veri toplama/üretmekten sorumlu olan kişilerin 'anlayışları' ötesinde aktarıldığında böyledir. Bu nedenle şunlar önerilir:

- Verileri ilk oluşturanlardan veri kalite inceleme heyetine kadar uygun bir gözetim zinciri oluşturulmalıdır. Bu zincir mümkün olduğunca kısa olmalıdır.
- Zincirdeki her bir transfer noktasında, verileri teslim edenler ve alanlar verilerin doğru ve düzgün aktarıldığını onaylamalıdır. Uygulamada, bu şu adımları içerir: (a) kendilerine verilerin teslim edildiğini onaylayan alıcılar gerekli teslim şartları ve özelliklerine uygundur, (b) aktarma sırasında gerçekleşen veri hataları ya da uyumsuzluklarının tespit edilmesini sağlayacak özet veri ürünlerini (haritalar, özet istatistikleri vb.) hazırlayan veri alıcıları (c) bu ürünleri inceleyen ve verilerin doğru aktarılmış görüldüğünü teyit eden verileri teslim eden kişiler. Sonuçta, herhangi bir KİP veri değerlendirmesi/ürünü yorum/onay için veri kaynaklarına geri dönmelidir.

¹⁰ Veri kalite incelemesi ve değerlendirme heyetleri bölgesel organizasyon grupları içinden tespit edilebilir (ayrıntılar için bkz Bölüm 7)

6.5 Veri akış ve depolama imkanları

6.5.1 Kapsam

Küresel İzleme Planı veri stratejisinin ana hedefi toplulaştırılmamış birincil KİP verilerinin derlemektir. Toplulaştırılmamış olması verilerin kabul edilen değerlendirme yöntemlerine göre şeffaf ve tutarlı bir şekilde ele alınmasına izin vermektedir. Gelecekte bir noktada bu yöntemler değiştirilir veya geliştirilirse, toplulaştırılmamış - birincil KİP verileri yeniden hesaplama veya önceki veri işleminin tekrarı için en iyi olanakları sunmaktadır. Toplulaştırılmış veriler yeniden analiz için veya farklı kaynaklardan gelen verileri birleştirmek için çok daha sınırlı potansiyel sağlamaktadır. (Veri merkezlerinden toplulaştırılmamış veriler / arşiv olarak erişilebilir olmadığı sürece) ek bilgilerden elde edilen çoğu veri toplulaştırılmış olacaktır.

Ayrıntı metodolojilerinin birincil KİP verilerinin toplanması ve üretiminde kullandığı meta verilerin bu kısmı ve yanı sıra laboratuvar kalibrasyonlar arası / test düzeni sonuçları, birincil KİP verilerini izlemelidir ve veri merkezlerine raporlanmalı ve yanı sıra uygun bir biçimde veri değerlendirme gruplarının kullanımına sunulmalıdır. Bu alıştırmaları organize edenlerden elde edilebilen interkalibrasyon / performans test sonuçları genellikle (açıklanmayan) laboratuvar kod sistemine atıfta bulunğundan, bu sonuçların ölçüm verileri ile birlikte, laboratuvarlar tarafından rapor edilmesi gerekir.

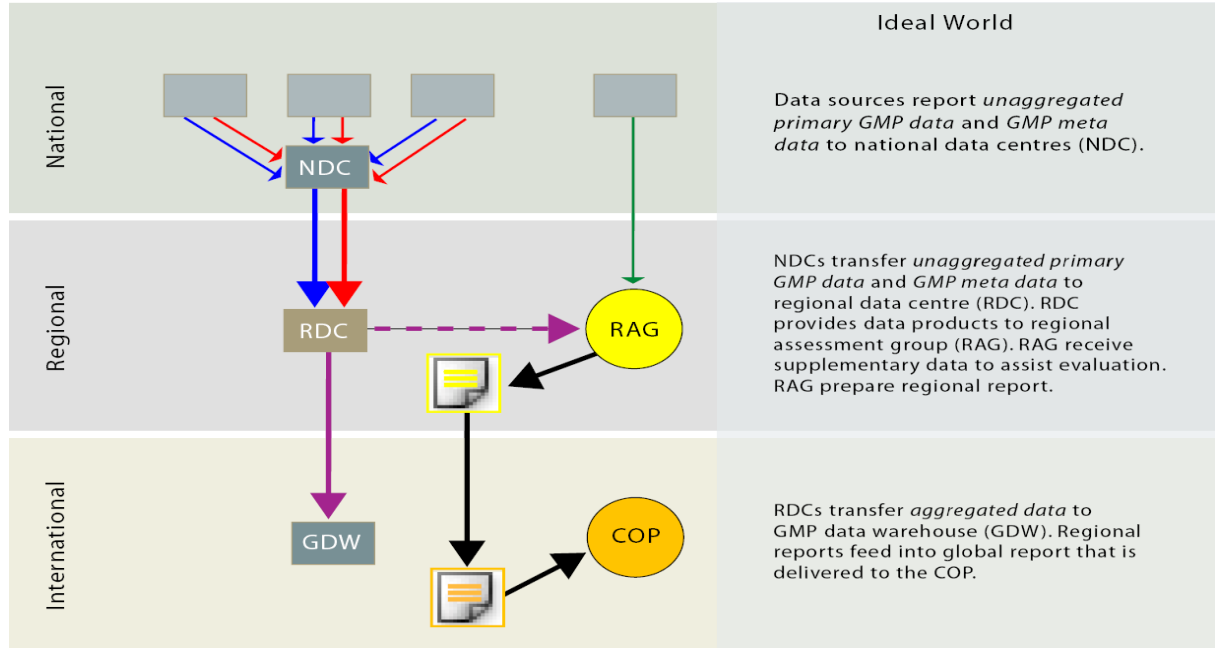
Burada özetlenen KİP veri akışı uluslararası düzeyde veri raporlama ve derleme üzerine odaklanmaktadır. Ulusal düzeyde veri derleme ve raporlama organizasyonu katılımcı ülkelerin sorumluluğu olarak kabul edilir. Ancak, bu konuda kapasite geliştirmek için yardım gerektiren katılımcı ülkeler, Sözleşmeye Taraf ülkeler, Taraflar ve ülkeler arasında deneyim alışverişi de dahil olmak üzere, bu tür yardımlar için KİP'e bakabilir.

6.5.2 KİP verilerini depolama (derleme ve arşivleme)

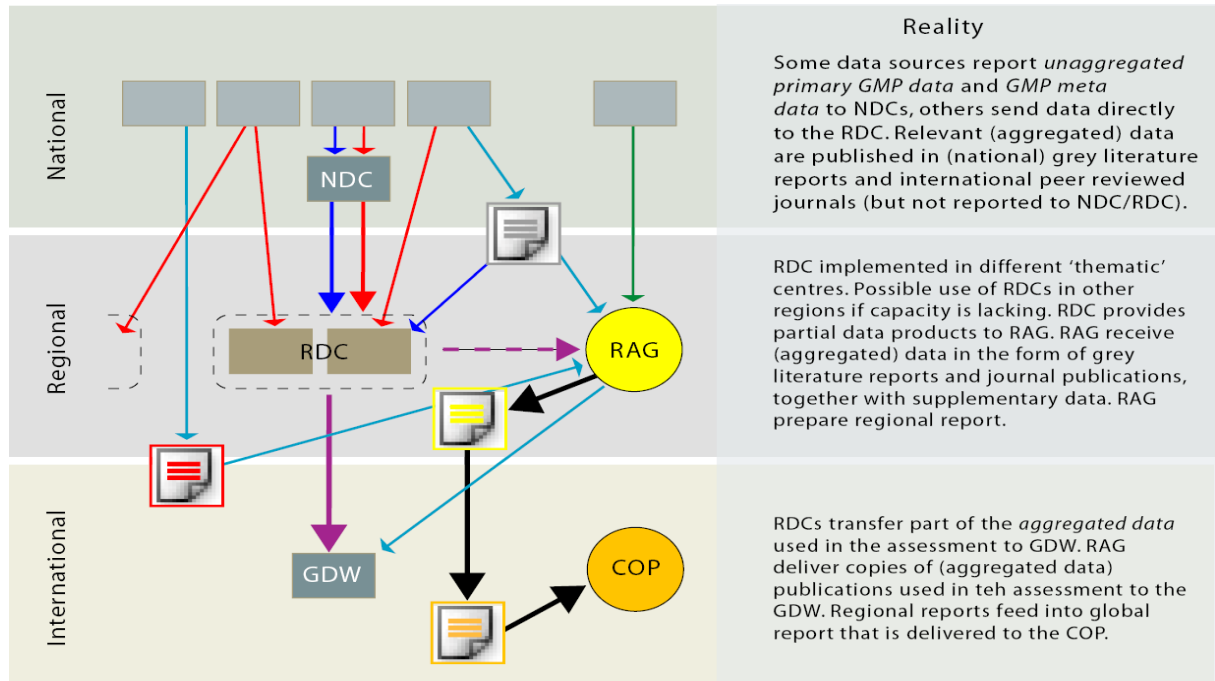
Tavsiye edilen veri raporlama modeli 6 coğrafi bölgenin her birinde bir 'bölgesel veri deposu' kapsamında birincil KİP verisi derleme ve arşivleme işlemi içermektedir.

Bölgesel veri merkezlerinin yanı sıra, Stockholm Sözleşmesi değerlendirmelerinde kullanılan ek veriler de dahil olmak üzere toplulaştırılmış verileri, veri ürünleri ve sonuçlarını derlemek ve arşivlemek üzere tek bir KİP 'veri ambarı' kurulacaktır. KİP veri ambarının birincil amacı sürece şeffaflık sağlamak ve değerlendirmelerle ilgili herhangi bir sonucun (yeterliliği ve etkinliği) temeli olan veri ve sonuçlara erişimi kolaylaştırmak olacaktır. KİP veri ambarı aynı zamanda, çeşitli bölgelerinde KİP uygulanması ile ilgili meta-veriler ve örneğin, laboratuvar performansı hakkında bilgi gibi kalite değerlendirmeleri ile ilgili değerlendirme grupları tarafından istenebilecek bilgi ve belgeler dahil olmak üzere meta-veri veritabanını sürdürme işlevini de yerine getirebilir.

Belirli bir bölge için bu ideal çözüm, aşağıdaki akış şemasında (1) gösterilmiştir..



Gerçekte ise, bu ideal bir çözümün elde edilmesi mümkün değildir. Aşağıdaki akış şeması (2) en azından bir süre için bazı bölgelerde daha muhtemel durumu göstermektedir.



İlgili verilerin anlaşılması amacıyla verilerin merkezlerde uygun uzmanlıkla işlenmesinin arzu edilmesi nedeniyle, mevcut gelişmiş veri merkezleri olan bölgelerde de, tek bir fiziksel konum yerine, ilgili verileri kapsayacak olabildiğince az sayıda ve çok-disiplinli veri setleri (kan/süt vb) için bölgesel merkez olarak hizmet edebilen merkezler tercih edilmek suretiyle sınırlı sayıda tematik uzman merkez vasıtasıyla bölgesel veri depolama uygun olabilir.

Bir veya birden fazla bölgede uygun veri merkezi tespit edilemiyorsa, bölgede gerekli kapasite oluşturulurken veri kullanımını kolaylaştırmak için geçici bir çözüm belirlenmelidir; komşu bölgelerde bulunabilecek imkanları kullanmak olası bir seçenektir.

KİP veri yönetimi faaliyetleri için kapasite geliştirme çeşitli bölgelerde önemli olacaktır. Bunu etkili uygulamanın bir yolu da, bazı bölgelerde model çözümler oluşturmak ve daha sonra, diğer bölgelerde

veri merkezlerini hayata geçirmek için teknoloji transferi ve personel eğitimi olanaklarını düşünmektir (örn. bu model merkezler mevcut veritabanlarını - fikri mülkiyet haklarını ihlal önlemek için bazı uygun lisans anlaşmaları çerçevesinde - diğer merkezlerin erişimine açabilir). Ayrıca, veri kaynaklarını KİP ihtiyaçları ve şartları konusunda eğitmek ve veri iletimini gerçekleştirmek için, veri merkezlerinde veri yönetimi yeteneğinin artırılması için çaba harcanması gerekir. Bu da sadece gelişmekte olan alanlar için bir sorun değil, aynı zamanda mevcut programlar ve veri akışı olan alanlarda da veri akışı önünde önemli bir engeldir. Basit pilot projelerden en ileri ülkelerde ulusal faaliyetlere kadar - veri raporlama her düzeyde KİK (izleme) uygulamasının ayrılmaz bir parçası olması ve veri yönetiminin bir 'ekleni' alıştırma olmaması çok önemlidir. Veri yönetiminin izleme programının mali kaynaklarının % 5-10 kadarını tüketebileceği kabul edilmelidir; ancak, bu yatırım yapılmaksızın harcamaların diğer % 90'ı boşa yapılmış olacaktır.

6.5.3 KİP veri merkezlerinin seçimi

KİP veri merkezlerinin seçiminde aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır:

- Veriler uzun dönem (en azından on yıl) devam eden varlıklarını ve istikrarı sağlayacak temel üzerinde kurulan merkezlerde derlenmiş olmalıdır; güvenli, uzun vadeli fonlama açısından yoksun merkezler dikkate alınmamalıdır.
- Veriler, veri yönetimi ve işlenen veri türlerinin anlaşılması açısından uygun uzmanlığa sahip kurum personeline sahip merkezlerde derlenmelidir.
- Veriler (saha ve saha dışı yedekleme dahil) iletişim ve veri transferi, güvenli veri depolama, veri ürünlerinin hazırlanması vb de dahil olmak üzere veri işleme için gerekli teknik kaynaklar ve ekipmana sahip merkezlerde derlenmiş olmalıdır.

KİP uzun vadeli bir faaliyet olarak öngörülmektedir. Bazı durumlarda, eğilimlerin güvenilir bir yorumunu elde edilmek için birkaç yıllık veri gerekli olacaktır. Veri depolama olanaklarının (yeri veya faaliyetleri) sık sık değişiklikleri nedeniyle veri yönetimi sürecinin kesintiye uğramasından kaçınılmalıdır.

Günümüzde, bir bölge içinde aday KİP veri depolama tesisleri olarak ya da ortak veya diğer bölgelerde depolama tesislerinin kapasite geliştirmesine ortak olabilen veya kolaylaştırabilen merkezler olarak düşünülebilir çok sayıda veri merkezi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları Tablo 6.1'de sunulmaktadır.

6.5.4 Standart veri alışverişi ve raporlama sistemleri

Verilerin teknik olarak mümkün ve ilgili tüm taraflar için oldukça uygun bir şekilde raporlanması, olası hataları en aza indirir ve tüm raporlama gereksinimi karşılanmasını önemli bir sorun olmaktan çıkarır.

KİP veri alışverişi muhtemelen geniş bir yelpazede çeşitli biçimlerin kullanımını içerecektir. Bu nedenle, veri raporlama sistemleri, standardizasyonu mümkün olan maksimum derecede teşvik etmeye çalışırken, aynı anda mümkün olduğunca esnek olmayı hedeflemelidir. Rapor edilen verilerin içerik ve detay seviyesi ile ilgili asgari şartları karşılamasını sağlamak için bazı kısıtlamalar konulması gerekir.

Modelleme faaliyetleri ile bağlantılı olarak örneğin bölgeler arasında çevresel taşınmanın anlaşılması için kullanılacaksa kabul edilen standartlara göre veri derlenmesi de ayrıca önemlidir. Düzgün bir şekilde uygulandığı takdirde, KİP veri ambarı, model doğrulama vs için kullanılacak bir potansiyel veri kaynağını oluşturur. Ancak, bu konu bu rehber dokümanda daha fazla ele alınmamıştır.

Veri ambarının hedeflenen amaca hizmet edebilmesi için bölgesel depolama tesisleri ve KİP veri ambarı arasındaki veri alışverişinde kullanılmak üzere standart bir format tanımı muhtemelen gerekli olacaktır.

Yeni veri alışverişi sistemlerinin ve veritabanları raporlama biçimlerinin geliştirilmesi ve veritabanlarını yeni sistemlere adapte etme ile ilgili sorunlar ve maliyetler göz ardı edilmemelidir. Merkezlerin büyük veri hacimlerini işlemesi istendiğinde, mevcut veritabanlarının sürdürülmesi de, kendi içinde ek kaynak gerektirecek maliyet konusudur. Bu nedenle, mevcut gelişmeler/merkezlerden en iyi şekilde faydalanmak için ve 'tekerleği yeniden icat etmeden' kaçınmak için tüm çaba

harcanmalıdır. Kurulu programlarla işbirliği yapma ve mevcut işletmelerden veri işleme hizmeti 'satın alma' muhtemelen birçok bölgede sıfırdan yeni sistemler kurmaktan daha maliyet etkin olacak ve tekerrürden ve bu iş ile ilişkili tüm taraflar için olası olumsuz sonuçlardan kaçınmak anlamına gelecektir. Aynı zamanda, bu bağlamda bölge yeteneklerindeki çeşitliliği kabul etmek gerekir. Bazı bölgelerde, yeni işleme kapasitesinin geliştirilmesi gerekebilir. Yine, diğer bölgelerde mevcut iyi işleyen sistemler ile işbirliği (*örneğin*, ortaklıklar) mali ve kapasite geliştirmek için gerekli zaman açısından avantajlara sahip olabilir.

6.5.5 Bazı karmaşık faktörler

Veri yönetimi ile ve daha geniş bir bağlamda KİP içinde ele alınması gereken bir dizi konu vardır. Dil bunlardan sadece biridir. Ortak bir dilin (*örn.* İngilizce, ya da bir bölgede en yaygın kullanılan dil) kullanımında ısrarcı olmak pratik olmayabilir. Ancak, veri kaynağından veri ambarına giden yolun belli bir noktasında, dil engellerinin aşılması gerekecektir. Veri raporlama tek yönlü bir süreç değildir. Veri derleme ve arşivleme ya da verilerin değerlendirilmesi ve ölçülmesinden sorumlu olanlar geride veri kaynaklarındaki sorunları, eksik bileşenleri, açıklama isteklerini vb. dile getireceklerdir. Bu aynı zamanda *örneğin* PCB bir kişi için poliklorlu bifenil anlamına gelebilirken bir başkası için, pentaklorobenzen anlamına gelebildiği gibi, verilerin teknik yönlerini için de geçerlidir. Bu yüzden, veri raporlamada kullanım için standart kodlamanın kabul edilmesi ve benimsenmesi öncelik meselesi olmalıdır.

İlgili veriler potansiyel olarak hem resmi (*örneğin* de diğer (*örneğin* üniversiteler, hakemli literatür) birçok kaynaktan elde edilebilir. Stockholm Sözleşmesi değerlendirmelerinin muhtemelen tamamı veri dosyaları şeklinde olmayan çeşitli kaynaklardan gelen verilerden faydalanması gerekecektir. KİP veri ambarının, verileri en azından elektronik veya basılı kopya biçimlerinde belgeler de dahil olmak üzere çeşitli biçimlerde barındırmasının mümkün olması gerekir.

Mülkiyet nedeniyle veri sahipleri tarafından verilere konabilecek kısıtlamalara ek olarak, bazı bilgi türleri hassastır ve veri gizliliği ile ilgili ulusal mevzuata tabidir. İnsanlara ilişkin veriler böyle bir durumdur. Genellikle verilerin herhangi belirli bir kişi ile özdeşleşmesini engelleyen veri kısıtlamaları söz konusu olacaktır ve bu yüzden uluslararası değişime açılan veriler detaylı bilgi isteği ile çakışabilen yüksek düzeyde toplulaştırılma özelliğinde olma eğilimindedir. Tersine, bazı ülkelerin verileri kamuoyuna açıklanmasını gerektiren mevzuatı var. Bu durumların ikisinin de KİP veri strateji geliştirirken dikkate alınması gerekir.

6.6 Veri analizi

Bölgeler arasında karşılaştırılabilirliği teşvik etmek için uyumlaştırılmış değerlendirme araçları (*örneğin* zaman eğilim değerlendirmeleri için istatistiksel yöntemler gibi) ürünler konusunda anlaşmaya varılmalıdır. Bu da yine izleme planının daha detaylandırılması ve ilgili değerlendirme metodolojisi ile birlikte belirlenmesini gerektirir. Bazı uluslararası programlar (*örn.*, OSPAR, AMAP, EMEP) zaten KİP tarafından benimsenmesi düşünülebilir standart bir yöntem uygulamaktadır.

Eğilimlerin güvenilir tespiti, söz konusu eğilimleri tespit için yeterince güçlü olmasını sağlamak için, KİP'e katkıda bulunan her ulusal eğilim izleme programının tasarımında istatistiksel değerlendirme yapılmasını gerektirecektir. Bu da, analizin hedef doğruluğunun tesis edilmesini içerecektir.

Birkaç laboratuvarında elde edilen veriler bir araya getirildiğinde istatistiksel gücün azalmış olacağı ihtimali akılda tutulmalıdır. Laboratuvarlar arası çalışmaların sonuçlarına göre beklenen değişkenlik göz önüne alındığında, tek tek laboratuvar sonuçlarına göre KOK konsantrasyonlarında sahaya özgü eğilimlerin kaydedilmesi tavsiye edilir.

6.7 Maliyet ve finansal sonuçları

Ülkelerin tek tek KİP bölgesel veri merkezlerine veri toplamak ve rapor etmesini sağlamak için ülkelerin kendi içinde gerekli sistemlerin kurulması maliyetlerini tahmin etmek neredeyse imkansızdır. Maliyetler ilgili verilerin hacimleri ve ilgili ülke içindeki mevcut kapasiteye bağlıdır. İlgili kurumların organize ve finanse edildiği resmi yapılar ve yollar ek faktörlerdir. Bunlar ülkeden ülkeye büyük farklılıklar gösterir. Kapasite eksikliği söz konusuysa, gerekli altyapıların tesisi için kapasite geliştirme mekanizmaları uygulanmalıdır.

KİP bölgesel veri merkezlerinin çalışması ile ilgili olarak, bu, benzer bir şekilde, bölgeden bölgeye ve özellikle bölgesel merkez olarak hizmet veren (veya bir bölgesel merkez ağı içinde tematik bir bileşen olarak hizmet verebilen) mevcut veri merkezlerinin mevcudiyetine bağlı olarak farklılık gösterecektir. Ancak, bu düzeyde bölgesel veri merkezinin (merkezlerinin) işletme maliyetleri diğer programlar içinde benzer faaliyetlere dayalı olarak tahmin etmek mümkün olmalıdır. Maliyetler esasen iki bileşeni içerir:

- **Kuruluş maliyetleri:** KİP gerekliliklerini karşılamak için, bir veri merkezini donatmak (geliştirmek veya uyumlaştırmak) üzere gerekli teknoloji ile veritabanları ve veri işleme rutinlerini uygulamak için gerekli ilk yatırım.
- **İşletme maliyetleri :** bir rutin olarak KİP verilerini işlemek, veri almak, KG/KK prosedürlerini uygulamak, veri bankalarında verileri arşivlemek ve (değerlendirme faaliyetleri desteklemek amacıyla) gerekli veri ürünlerini üretme maliyetleri. Bunlar öncelikle KİP veri setlerini işleyen personel istihdam olmak üzere yinelenen maliyetlerdir. Bu maliyetler kısmen veri hacminin (ve karmaşıklığının) bir fonksiyonudur.

Mevcut veri merkezlerinin kullanımı kuruluş giderleri ihtiyacını önemli ölçüde düşürebilir (veya tamamen ortadan kaldıracaktır). İşletme maliyetleri ayrıca diğer (uluslar arası) programlar tarafından kullanılan veri merkezleri kullanılarak da önemli ölçüde azaltılabilir. böylece birkaç amaç/programa hizmet eden verilerin raporlarının çoğaltılmasından kaçınılmış olur ve bu da ilgili ülkeler üzerindeki yükü azaltır. Benzer şekilde, veri yönetimi prosedürleri, veri analizleri ve veri ürünlerinin uyumlaştırılması hep birlikte maliyet-etkin veri işleme çözümlerine götürür.

Bazı bölgelerde, bölgesel veri merkezlerinin çalışmasını bu bölge ülkeleri arasında maliyet paylaşımı anlaşması temelinde yürütmek mümkün olabilir. Diğer durumlarda ve ayrıca muhtemelen KİP 'veri ambarı' için, bunun, biraz merkezi fon gerektiren bir temel faaliyet olarak tespit edilmesi gerekebilir.

Çeşitli uluslararası programları (AMAP, OSPAR, vb) ve kendi veri merkezlerinin (bkz. Tablo 6.1) veri (bölgesel) merkezlerinin kurulma ve işletme maliyetlerini tahmin etmek için bir temel olarak kullanılabilen veri faaliyetlerinin finansmanına ilişkin bilgi verebilmeleri gerekir.

Yukarıda yer almayan husus ise veri değerlendirme faaliyetlerinin ek maliyetleridir; örneğin KİP verilerinin değerlendirilmesi ve ölçülmesi için uzman gruplarının bir araya getirilmesi.

6.8 Değerlendirmeye dahil edilecek veri ve bilgilerin kabulü

Etkililik değerlendirmesi, uygun kalitede oldukları kabul edildiği ve etkililik ve yeterlilik değerlendirme amaçlarına uygun görüldüğü sürece, çeşitli kaynaklardan gelen verileri ve bilgileri dikkate alacaktır.

Uygulamada, KİP kapsamında derlenen verilerin çoğu muhtemelen hükümet izleme faaliyetleri, kurum ve kuruluşlardan kaynaklanacaktır. Ancak, özellikle tüm bölgelerde kapasite tam olarak oluşturuluncaya kadar, değerlendirmenin aynı zamanda hakemli bilimsel literatür veya uluslararası programlar çerçevesinde derlenen veriler gibi diğer ilgili kaynaklardan veri ve bilgileri içermesi gerekir.

Uygulama sürecinde erken aşamada, KİP, bölgesel organizasyon gruplarının (BOG'lar), ilgili bilgileri içerebilen program ve belgeler/yayınlar da dahil olmak üzere, kendi bölgelerindeki değerlendirmelerle alakalı olabilecek veri kaynaklarının envanterini derlemeleri gerekir. Sürecin şeffaflığını sağlamak için, bu envanter kamu incelemesine açık olmalıdır. Bu paydaşların eksik kaynaklarını belirlemesini sağlar ve aynı zamanda ülkelerin ulusal durumlarına ilişkin olabilecek önerilen veri kaynaklarını gözden geçirmelerine izin verir.

Bir ülke, belirli bir kaynaktan gelen verilere veya bilgilere yer verilmesine itiraz etmek istiyorsa, bu dışlanma için bir gerekçe ve argüman sağlanmalıdır. Prensipte olarak, veri ve bilgiler raporlama aşamasında kabul edilmelidir. Ancak, ülkeler bölgesel raporların inceleme ve onaylanması sırasında veri ve bilgilerin yansıtıldığı değerlendirme yöntemini eleştirel olarak değerlendirme fırsatına sahip olmalıdır.

Tablo 6.1: Mevcut veri depolama tesislerinden örnekler

Kurum	Uzmanlık Alanı	Üstünlüğü	Dezavantajı
Hava verileri			
Norveç Hava Araştırma Kurumu (NILU)	Hava izleme verileri	30 yıldan daha uzun süredir faaliyet gösteriyor ve izleme veritabanları geliştiriyor; yaklaşık 40 ülkeden (Avrupa ve Rusya) veri derliyor; veri merkezi diğer bazı uluslararası programlara da (AMAP, EMEP, OSPAR, HELCOM) hizmet veriyor. Asya'daki (EANET, Kore) veri kuruluşlarıyla işbirliği.	
Uzun Menzilli Sınırlar Ötesi Hava Kirliliği Sözleşmesi kapsamında Avrupa'da Hava Kirlenmelerin Uzun Menzilli İletimi İzleme ve Değerlendirme İşbirliği Programı (EMEP) (bkz. NILU)	(bölgesel) KOK verilerinin sentezi	Avrasya odak; tüm Avrupa ülkeleri artı Rusya Yarı küre taşınım ve modelleme faaliyetleri	
İnsan sütü/kanı verileri			
AMAP insan sağlığı grubu / Institut National de Santé Publique du Québec	İnsan dokusu izleme (kan ve anne sütü)	AMAP İnsan Sağlığı alt-program verileri (Arktik odak); CHUQ insan kanı izlemesine katılan laboratuvarlar için KG/KK karşılaştırma programını koordine etmektedir (yaklaşık 20 ülke, Arktik, Avrupa, Kuzey ve Güney Amerika)	Halihazırda sadece AMAP değerlendirme gereksinimlerini hedefleyen veri yönetimi faaliyetleri
GEMS/Gıda	İnsan dokusu izleme (anne sütü)		WHO anne sütü araştırmalarını destekleme amacıyla veri yönetimi faaliyetleri

Kurum	Uzmanlık Alanı	Üstünlüğü	Dezavantajı
Diğer KİP ortamları – deniz (biota, sedimanlar)			
Uluslararası Deniz Keşif Konseyi (ICES)	Deniz izleme verileri (abiotik/biotik)	30 yıldan fazla süredir izleme veritabanlarını işletiyor ve geliştiriyor; yaklaşık 20 ülkeden veri derliyor (Kuzey Doğu Atlantik bölgesine odaklanıyor); veri merkezi diğer bazı uluslararası programlara (AMAP, OSPAR, HELCOM) hizmet veriyor. Raporlama sistemi uluslararası benimsenen kodlama sistemleri ve metodolojik ve KG/KK bilgilerinin raporlanmasını kapsıyor.	Raporlama formatları ayrıntılandırılmıştır. Raporlama formatlarının karmaşıklığı bazı ülkelerin ve potansiyel veri kaynağının raporlama faaliyetinden caymalarına neden oldu.
Diğer KİP ortamları - tatlı su, besin maddeleri			
Ulusal Su Araştırma Kurumu, Burlington, Kanada	Tatlı su	UNEP GEMS/Su Veri merkezi (Küresel Çevre İzleme Sistemi/Tatlısu Kalite Programı, küresel (yaklaşık 70 ülke)	Tatlısu ortamı KİP öncelikli değildir; büyük nehirler için ağırlıklı olarak fiziksel/su kalite parametreleri
GEMS/Gıda			
Alaska Üniversitesi-Fairbanks (SYNCON)	Veri yönetimi	AMAP Karasal/Tatlısu veri merkezi (Arktik odaklı); Esnek veri raporlama sistemleri; çevrimiçi veri tabanı	Çalışmaların mevcut durumu?

6.9 Kaynakça

USDA Pesticide Data Program <http://www.ams.usda.gov/science/pdp/Qc10.pdf>

JECFA recommendations <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm#3.2.3>

ICES Environment data centre <http://www.ices.dk/env/index.htm>

ICES Reporting format <http://www.ices.dk/env/repfor/index.htm>

AMAP data collection <http://www.amap.no/>

UNEP GEMS/Water <http://www.cciw.ca/gems/gems.html>

Canada NPRI http://www.ec.gc.ca/pdb/npri/npri_home_e.cfm

7 BÖLGESEL İZLEME RAPORLARI İÇİN STRATEJİ, SÜREÇ VE TASLAK YAPISI

7.1 Giriş

Bu bölümün amacı, etkililik değerlendirmesi için küresel izleme planının uygulanmasına ilişkin tamamlanması gereken ana görevlerin ana hatlarını vermektir. Etkililik değerlendirmesi için asgari gerekliliklerin yerine getirilmesine odaklanmıştır ve işin tamamlanması için eylemleri, yöntemleri ve sorumlulukları ortaya koymaktadır. Küresel izleme planının ihtiyaçlarını karşılamak için gelişecek olan yaşayan bir belge olması amaçlanmıştır. Etkililik değerlendirmesi için küresel izleme planının uygulanması gerekli mali kaynakların mevcudiyetine bağlıdır.

7.2 Etkililik değerlendirme faaliyetinin uygulanması

7.2.1 Etkililik değerlendirmeleri için asgari gereklilikler

Taraflar Konferansı etkililik değerlendirmesi için asgari gereklilikler olarak şunları tespit etmiştir:

- İlk izleme raporu daha sonraki değerlendirmeler için temel oluşturur;
- Hava izleme ve insan anne sütü veya insan kanı yoluyla insan maruziyeti temel veri olarak kullanılacaktır;
- Su PFOS'un izlenmesi için temel çevresel matristir;
- Böyle karşılaştırılabilir ve temsil gücü olan temel veriler beş bölgenin tamamından da elde edilmelidir;
- Standardizasyon konusunda rehberlik ihtiyaç duyulduğunda güncelleştirilmelidir;
- İlk değerlendirmede oluşturulan stratejik düzenlemeler ve ortaklıklar muhafaza edilmeli ve uygun şekilde genişletilmelidir;

Verileri özetleyen ve Taraflar Konferansı tarafından belirlenen aralıklarla bölgesel bazda veri sunan raporlar Taraflar Konferansı için hazırlanır.

7.2.2 Tanımlama ve Etkililik değerlendirme izleme raporu için temel ortam (medya) verilerinin potansiyel kaynaklarının belirlenmesi ve değerlendirilmesi

Hava izleme ve anne sütü veya insan kanı ile insan maruziyeti temel ortam verisi olarak kullanılmaya devam edecektir ve karşılaştırılabilir ve temsil gücü olan temel veriler tüm bölgelerden elde edilmelidir. Veriler şu kaynaklardan elde edilecektir:

- Mevcut uluslararası ve bölgesel programlar ve faaliyetler;
- Mevcut uluslararası programlar ve faaliyetler;
- Bölgesel veri boşluklarını gidermek için kapasite geliştirme fonksiyonu olarak zenginleştirilen veya başlatılan ulusal ve bölgesel düzenlemeler ve faaliyetler.

Aşağıdaki bölümlerde bu üç potansiyel kaynaktan bilgi elde etmek için düzenlemelerin nasıl yapıldığını açıklamaktadır.

Tüm bölgelerde temel medya ile ilgili mevcut programlar, bilgi veya veri ve kapasiteleri inceleme

İlk değerlendirme için belirlenen programlar (bkz belge UNEP/POPS/COP.3/INF/15) sonraki değerlendirmeler için kullanılabilir olmalarını sağlamak için sürekli gözden geçirilmelidir.

2. Temel medya verileri ile ilgili tüm bölgelerdeki programları ve kapasitelerini değerlendirme kriterleri.

İlk değerlendirme için kullanılan kriterler kullanılmaya devam edilmeli ve uygun şekilde gözden geçirilmelidir.

3. Etkililik değerlendirme için veri üretimine katkıda bulunmak üzere potansiyel izleme programları ve kapasitelerinin devamlı tespiti

Programları ve faaliyetleri aşağıdaki gruplarda kategorize etmek için ilk değerlendirme için kullanılan kriterler daha önce olduğu gibi uygulanmalıdır:

- 1. Grup: Etkililik değerlendirme için hazırlanacak izleme raporları için hemen bilgi verebilecek programlar;
- 2. Grup: Tanımlanmış kapasite geliştirme sayesinde, aksi takdirde izleme raporlarında yetersiz temsil edilecek alanlarda bilgi kapsamı sağlayabilen programlar;
- 3. Grup: Gelecekteki değerlendirmeler için kapasite geliştirme ile zenginleştirilebilecek programları;
- 4. Grup: Sınıflandırma öncesinde daha fazla bilgi gerekecek programlar.

Bu sınıflandırma, mevcut programlarla bilgi sağlamak için düzenlemelerin yapılabileceği ve kapasite artışının tanımlanmış seviyelerinin bilgilerin coğrafi kapsamını artırabileceği alanların belirlenmesine yardımcı olur. Sınıflandırma, kriterlerin uygulanması yoluyla bölgesel düzeyde sürekli geliştirilecek ve güncellenecek ve etkililik değerlendirmeyi desteklemek üzere veri toplama faaliyetleri ile ilgili kararların temelini oluşturacaktır.

7.2.3 Standardizasyon rehberliği

Yöntemler: Kalıcı organik kirleticiler için küresel izleme planı rehberliği uygun şekilde uygulanmalı ve gözden geçirilmeli ve güncellenmelidir.

7.2.4 İzleme raporları için temel medya verilerinin edinimi için stratejik düzenlemeler ve ortaklıkların geliştirilmesi

İlk değerlendirmede oluşturulan stratejik düzenleme ve ortaklıklar muhafaza edilmeli ve mümkünse güçlendirilmelidir.

7.2.5 Bölgesel organizasyon grupları ve ağlar

Bölgelerde geliştirilen stratejik düzenlemeler sürdürülmeli ve gerekli güncelleştirmeler yapılmalıdır.

Küresel izleme planının uygulanması için bölgesel ağlar muhafaza edilmeli ve veri üretimini kolaylaştırmak için uygun bir şekilde genişletilmelidir.

Taraflar beş Birleşmiş Milletler bölgesi üzerinden esnek raporlamaya devam edecektir. Birden fazla Birleşmiş Milletler bölgesini kapsayan programların izlenmesi için sonuçlar Birleşmiş Milletler bölgelerinden biri aracılığıyla rapor edilecek ve diğer ilgili Birleşmiş Milletler bölgelerine bilgi verilecektir. Arktik ve Antarktika'dan gelen bilgiler bölgeler arasında örtüşmeyi önlemek için özen gösterilerek uygun bölgelere dahil edilecektir.

Ağların bakımı, aynı zamanda etkililik değerlendirmesi amacıyla Taraflar Konferansı tarafından istenen karşılaştırılabilir çevresel izleme bilgilerini sağlamak için yöntemleri kabul eden ve denetleyen bölgesel organizasyon grubunun görevi olacaktır. İlk değerlendirmede dikkate alınan unsurlar uygun bir şekilde uygulanmalıdır.

1. Unsur: Bölgesel organizasyon grupları ve ağların kurulması

Yöntemler: İlk değerlendirme için kullanılan bölgesel organizasyon grupları muhafaza edilmelidir. Grupların üyeleri küresel koordinasyon grubuna hizmet edecek üç üye, artı en fazla üç ilave üye ve yanı sıra ilgili alanlarda davet edilen uzmanlardan oluşacaktır. Sekretarya ile işbirliği içinde gruplar, yukarıda açıklandığı gibi bölgelerde organizasyon gruplarının ve ağların kurulması veya bakım için her bölgede mevcut kapasiteleri göz önüne alarak uygun düzenlemelere gidecektir. Gruplar, bölgesel izleme raporlarının üretimi için kendi ağlarını korumak için, mümkün olduğunca elektronik araçlar da dahil olmak üzere, uygun çalışma düzenlemeleri kullanacaktır. Küresel koordinasyon grubuna aday üye göstereceklerdir. Bir üyenin istifası gerekiyorsa, söz konusu bölgeden Taraflar, SC-3/19 no.lu

Karar paragraf 4'te belirtilen prosedüre göre yeni üye aday göstermeye davet edilmelidir. Bölgesel organizasyon gruplarının üyeleri ve küresel koordinasyon grupları için görev süreleri en az bir değerlendirmeye başladıktan sonra bu değerlendirmenin bitirilmesine ve TK'ya rapor edilmesine kadar geçen süre uzunluğunda olmalıdır.

2. Unsur: Belirtilen kapasite geliştirme ile etkililik değerlendirilmesine katkıda bulunabilecek mevcut ulusal ve uluslararası programlar veya faaliyetlerin bölgesel olarak belirlenmesi

Yöntemler: Bölgesel organizasyon grupları, her bölgeden katkıda bulunacak ek olası programları tespit etmek için Sekreteryanın da yardımıyla, önceki değerlendirme gruplarının çalışmalarını ayrıntılı olarak ele alacaktır. Bu unsurlar sürekli revizyona tabi olabilir. Bölgesel organizasyon grupları bölgesel bazda Taraflar için kapasite geliştirme çalışmalarını planlamak ve adım adım uygulamaya devam etmelidir;

3. Unsur: İzleme raporları ve etkililik değerlendirmesi amacıyla her bir bölge için veri ve bilgiyle katkıda bulunmak için uyarlanması gereken bu programların ve faaliyetlerin seçimi

Yöntemler: Bölgesel organizasyon grupları, Sekreterya'nın da yardımıyla, Ek I'de belirtilen seçim kriterlerini kullanarak olası katkı programlarının güncelleyecektir. Bölgesel grupların kolektif üretimi herhangi bir geliştirme olmadan gerekli veri ve bilgileri sunabilecek mevcut programlar ve faaliyetler ile ve belirli bir düzeyde kapasite artırarak katkıda bulunabilecek olanların bir karışımı olacaktır. Bölgesel organizasyon grupları bu programları bölgesel yaygınlık derecesi açısından gözden geçirecek ve izleme raporu için gerekli bölgesel kapasite geliştirme konusunda karar verecektir. Bir önceki değerlendirme için kullanılan yöntemleri gözden geçirilecek ve güncel bölgesel koşulları yansıtmak üzere bölgesel organizasyon grupları tarafından belirlendiği şekilde uygulanacaktır.

4. Unsur: Verilerin karşılaştırılabilirliği için gerekli seviyelerini (bkz. yukarıda kısım C) elde etmek üzere metodolojik rehberlikle birlikte muhtemel bölgesel programların uygunluğunun doğrulanması

Küresel izleme planına ilişkin rehberlik belgesi daha önce olduğu gibi uygulanacaktır. Küresel izleme planı çerçevesinde elde edilen verilerin zaman içinde kalıcı organik kirleticilerin seviyelerinde gerçek değişiklikleri temsil eden değişkenlik ve örnekleme ve analitik prosedürlerden türetilmiş varyansı yansıtan farklılıklar arasında yapılacak bir ayrımı mümkün kılması gerekir.

Yöntemler: İzleme raporları için veri karşılaştırılabilirlik için rehber belge gerekliliklerini karşılayan veri ve bilgilerin kullanılmasını sağlamak için bölgesel organizasyon grupları tarafından bir önceki değerlendirme planı üzerine inşa edilen bir bölgesel uygulama planı hazırlanacaktır. Bölgesel organizasyon grupları ayrıca, temel verileri, toplum temelli katılımcı araştırma verileri de dahil olmak üzere biyota, su, toprak ve sedimanlar gibi diğer ortamlardan verilerle için çaba göstermelidir.

5. Unsur: Bölgesel veri ambarı geliştirme olasılığı da dahil olmak üzere veri ve bilgilerin nasıl saklanabileceğinin belirlenmesi

Yöntemler: Rehber belgede belirtilen bazı önemli unsurlar aşağıda belirtilmiştir:

- Mevcut tematik veri merkezlerini kullanma ve bunları birden fazla bölgeye hizmet verecek şekilde kullanma imkanı araştırılacaktır;
- Teknik kapasitenin bölgesel dağılımını özetlemek için üretilen tablolar veri işleme ve bölgesel koordinasyon gibi unsurlar için olası tematik veri merkezleri ve stratejik ortakları belirlemek amacıyla modifiye edilebilir. Bu bilgiler, bölgesel uzmanlara yardımcı olabilir. Veri depolamayı barındırma potansiyeli olabilen kurumların mevcudiyetini daha etkili belirlemek için ilerideki kapasite anketlerine sorular eklenebilir.

6. Unsur: izleme raporu verilerin ve bilgilerin sağlanması ve uygun düzenlemelerin yapılması

Yöntemler: Bölgesel organizasyon grupları ve Sekreterya aşağıdakilerden biri veya her ikisi vasıtasıyla, temel verilerinin toplanması için bölgesel izleme ağı düzenlemelerini sürdürerek ve geliştirerek bölgelerden temel karşılaştırılabilir temsili veri kümesini geliştirmek için çalışacaktır:

- Bu yaklaşımı takip etmek isteyen Taraflar için Uluslararası işbirliği programları;
- Şimdiye kadar yapılan çalışmaları dikkate alarak, kapasiteleri ve bölgesel veri boşluklarının belirlenmesi için ulusal seviyede katkıda bulunmak isteyen Taraflar;

- Ayrıca, bölgesel organizasyon grupları, uygun olduğunda, mevcut izleme faaliyeti ve kapasitedeki bölgesel boşlukları gidermek için mevcut temel verileri desteklemek üzere bölgesel bir süreç oluşturacaktır.
- Uluslararası sağlık sektörü de dahil olmak üzere ve diğer ülkelerle veya uluslararası izleme kuruluşları ile işbirliği eşleştirme düzenlemeleri geliştirerek, stratejik düzenlemeler ve ortaklıkları sürdürmek ve genişletmek amacıyla mümkünse fırsatlar değerlendirilecektir. Belirli yöntemler şunlardır:

Kapasite ve temel medya konusunda karşılaştırılabilir izleme verileri sağlama yeteneğine sahip olan Taraflar ve Taraf olmayanlarla düzenlemeler;

Etkililik değerlendirmesiyle ilgili temel medya konusunda karşılaştırılabilir izleme verileri sağlayabilen (bölgesel ve küresel) mevcut uluslararası programlarla düzenlemeler. Bu çalışma, bu programlara katılma kapasitesi olmayan Taraflar veya bölgelere yardımla ilgili olması dışında kapasite geliştirme desteğine tabi olmaz;

Taraflar Konferansı tarafından öngörülen küresel izleme planına katkıda bulunmak için gerekli kapasite olmaksızın bölgelerde düzenlemelerde bulunma. Bu çalışmanın kapasite oluşturma desteği gerektirmesi beklenir.

7. Unsur: Kabul edilen düzenlemeleri uygulamak için gerekli olabilecek bölgesel kapasite geliştirme planlama ve uygulaması

Yöntemler: Bölgesel kapasite geliştirme açısından yürütülen planlama ve uygulama faaliyetlerinin bazıları aşağıda belirtilmiştir:

- Önceki değerlendirme için ilgili bölgesel organizasyon grupları tarafından gerçekleştirilen kapsamlı bölgesel envanter ve kapasite analizi spesifik bölgesel koşullar, bilgi ve bilgiyi dikkate alarak, gözden geçirilmeli ve gerektiğinde güncelleştirilmelidir.
- Sözleşme'nin 16. Maddesinin uygulanması amacıyla, ilk değerlendirmede kullanılan, Taraflar için adım-adım kapasite geliştirmeyi amaçlayan genel plan gözden geçirilmeli ve gerektiğinde güncellenmelidir. Taraflar Konferansının teknik yardıma ilişkin SC-2/9 sayılı kararının uygulanması sırasında küresel izleme planına katılımı artırmak için kapasite geliştirme ihtiyaçları ve fırsatları dikkate alınmalıdır.
- Yukarıda anlatılan çalışmaları tamamlarken ve devam olarak, Sekretarya bölgesel bazda Taraflar için adım-adım kapasitesi geliştirmeyi planlamak ve uygulamaya devam etmek için bölgesel organizasyon grupları ve diğer ilgili yapılarla uygun ve gerekli istişarede bulunacaktır.

8. Unsur: Bölge raporlar ve bunların hazırlanması amacıyla bilgi toplama mekanizmaları

Her bölgede, bölgesel izleme raporu üretimi için veri ve bilgi farklı kaynaklardan (küresel ve bölgesel izleme programları ve yanı sıra tek tek Taraflar ve Taraf olmayanlar da dahil olmak üzere) elde edilecektir. Her bölgenin, Taraflar Konferansı'na raporlama amacıyla bu kaynaklardan bilgiye nasıl erişilebileceği konusunda mutabakat sağlaması gerekir.

İlk değerlendirme için kullanılan prosedür sürdürülmeli ve gerektiğinde güncellenmelidir.

7.2.6 Etkililik değerlendirmelerinde kullanılmak üzere bölgesel bazda verileri özetleme ve sunma

Madde 16 Paragraf 2, Taraflar Konferansının, Sözleşme'nin eklerinde belirtilen maddelere ve yanı sıra bölgesel ve küresel çevresel taşınmalarına ilişkin karşılaştırılabilir izleme verileri sağlamak için düzenlemeler yapacağını belirtmektedir. Bu nedenle, düzenlemelerin iki hedefi vardır: birincisi, öncelikli medyada kalıcı organik kirleticilerin çevresel düzeyleri ve diğeri çevresel taşınmaları ile ilgilidir.

1. Temel medya seviyelerinde raporlama [FORMAT: bir sonraki sayfaya geçin]

Madde 16, izleme raporlarının, çevre medyasındaki seviyelerin önemi üzerinde herhangi bir yorum veya değerlendirme içereceğini söylememektedir. SC-2/13 sayılı kararında, Taraflar Konferansı

"verilerin bölgesel bazda özetlenmesi ve sunulmasına" atıfta bulunmaktadır. Bu anlayışla, birkaç yıl boyunca sağlanan ardışık veri raporları veriler yeterli kalite ve hassasiyette olmak kaydıyla, Taraflar Konferansı'nın zaman içindeki değişiklikleri görmesini sağlayacaktır.

Yöntemler: Bölgesel organizasyon grupları, Sekreteryaya ile istişare ederek, her biri uzman bir taslak ekibi kurarak bölgesel raporların hazırlanması sorumluluğunu almalıdır. Bu faaliyet, örneğin, uluslararası programlar veya bireysel danışmanlar ile yapılabilir. Raporlar ilk değerlendirme için bölgesel organizasyon grupları tarafından kararlaştırılan tekbiçim taslağa uygun olacaktır.

Bölgesel organizasyon grupları etkililik değerlendirmesi için izleme raporunu hazırlarken aşağıdaki hususları dikkate almayı yararlı bulabilir:

- Önerilen örnekleme penceresi 200X +/- 5 yıl olabilir. 200X önceki değerlendirme için örnek alma süresi olarak seçilecektir;
- Söz konusu değerlendirme öncesinde eğilim verileri gibi Taraflar Konferansı kararı kapsamında zorunlu olmayan ek bilgiler sağlamak için seçenekler olabilir;
- Bazı veriler için mülkiyet sorunları (Hükümetler - kurumlar - bilim adamları) olabilir. Bu tür durumlar ortaya çıktığında veri politikası anlaşmaları dikkate alınmalıdır.

2. Bölgesel ve küresel taşınma konusunda raporlama

Taraflar Konferansı ilk aşama için bölgesel ve küresel çevresel taşınma raporlaması konusunda beklentilerini belirtmemiştir. Listede yer alan kimyasalların çevresel davranışlarını (taşınma ve akıbet) anlayabilmek için, aşağıdakiler de dahil bir dizi ihtimal düşünülebilir:

- Ağırlıklı olarak hava yoluyla taşınan kalıcı organik kirleticiler ("uçucular") için küresel izleme planı verileri, atmosferik taşınma potansiyeli (Kılavuz belgenin değişik ilk versiyonunda özetlendiği gibi, örneğin, karakteristik hareket mesafeleri ve hava akımları hakkında bilgi) kullanarak ölçülebilir.
- Su ile taşınmanın da önemli olduğu bazı kimyasallar ("yüzücüler") için, küresel izleme planı verileri okyanus akıntıları, potansiyel akarsu girdileri ve büyük su kütleleri üzerinde hava-su değişimi hakkında bilgiler kullanılarak ölçülebilir. Bu özellikle kıyı alanlarda elde edilen küresel izleme planı verileri için geçerlidir. Bu maddelerin birincil çevre hareketinin atmosferde olduğu göz önüne alındığında Ek A, B ve C'deki kalıcı organik kirleticilerin orijinal listesi için bu durum önemli bir konu, olmayabilir. Ancak, gelecekte Sözleşmeye eklenebilecek bazı maddeler için, bu durum söz konusu olmayabilir.
- Küresel izleme planı sahaları için adveksiyon girişlerde zamansal değişiklikler açısından eğilim verilerinin yorumlanması için geliştirilmiş olasılık yoğunluk haritaları oluşturmak amacıyla arka yörünge analizi (veri ve altyapı desteği açısından nispeten basit) genişletilebilir. İlk değerlendirme için kullanılan standart yaklaşımlar uygulanmalıdır.
- Bölgesel ve küresel ölçekli modellerin kullanımı (bir dizi model mevcut olmasına rağmen, giriş verileri açısından daha karmaşık ve zorlu). Küresel izleme planı verileri modelleri başlatmak ve bölgesel ve bölge-ötesi (kıta-ötesi) alanlarda taşınma yollarını değerlendirmek için kullanılabilir.
- Koordinasyon grubu, yayınlanmış literatüre ve küresel izleme planının hava izleme bileşeninden elde edilen verilere dayalı rapor hazırlamak için uzmanlardan oluşan küçük bir ekip aday gösterebilir. Bu yaklaşımla, (örneğin modelleme ve arka yörünge analizi gibi) yoruma dayalı teknikler uzmanlar tarafından incelenen raporların parçası olacak ve doğrudan küresel izleme planının bir parçası olmayacaktır.
- Kalıcı organik kirleticilerin küresel taşınması üzerine araştırma yapan Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu çerçevesinde Avrupa Uzun Menzilli Sınırlar Ötesi Hava Kirliliği Sözleşmesi Hava Kirliliğinin Yarı Kürede Taşınmasına İlişkin Görev Gücü, AMAP veya başka bir kurumun halihazırdaki uluslararası çabalara katılımı ve işbirliği bölgesel ve küresel çevresel taşınma ve ilgili iklim etkilerine ilişkin verileri değerlendirmek için koordinasyon grubuna yardımcı olacaktır.

7.3 1.1 Bölgesel izleme raporlarının Taslak yapısı (uygun şekilde belirli bölgelerde kullanılmak üzere modifiye edilecek)

Yönetici Özeti

7.3.1 Giriş

Sözleşmenin 16. Maddesi ve KİP'in amaçlarını kapsamaktadır. Önceki KİP aşamalarına atıf yapılmalıdır.

7.3.2 Bölgenin tanımı

- Bölgenin genel kompozisyonu, siyasi, coğrafi, KOK'larla bağlantılar, endüstriyel faaliyetler, tarım vb
- Bölgeler - sınırları ve seçilme nedenleri ve
- Alt-bölge düzenlemeleri (*örn.* oluşturulmuş olabilecek herhangi bir alt-bölge için tanımlama ve gerekçe).

7.3.3 Organizasyon

KİP ve bölgesel izleme raporunun hazırlanması için genel organizasyon stratejisi aşağıdaki gibidir:

- Muhtemelen Sekreteryaya ve/veya diğer donörler tarafından desteklenen hazırlık çalışmaları ve internet tabanlı istişareler ve iletişim;
- Bölgesel organizasyon gruplarının kuruluş ve sorumlulukları;
- Karşılaştırılabilir bilgi sağlamak için temel bir çerçeve üzerinde anlaşma;
- Bölgesel, Küresel çerçevede bölgesel olarak geliştirilen ve yürütülen uygulama planları.
- Bilgi toplama stratejisi
- Örnekleme matris oluşumu üzerine odaklanarak, (bu bilgilerin önceden mevcut kaynakları olsun veya olmasın) sürecin ve hangi bilgilerin gerekli olacağına karar vermek üzere alınan kararların kısa açıklaması.

Mevcut programların bilgilerini kullanma stratejisi

Veri ve/veya bilgi kaynağı olarak kullanılan diğer programlara bağlantılar ve düzenlemelere ilişkin özet bilgi.

7.3.4 Örnekleme, analiz ve veri kullanım metodolojisi

Yeni bilgi toplama stratejisi

Örnek bütünlüğünü (*örn.* kalite güvencesi ve kontrol, taşıma, depolama ve örnek bankacılığı) korumak için medya, yer seçimi, örnekleme frekansı ve kabul edilen protokoller ile ilgili örnekleme matrisi bağlamında açıklama. Boşlukların ve onları doldurmak için gerekli kapasite geliştirme ihtiyacının belirlenmesi.

- Hava;
- İnsan dokusu (anne sütü ve/veya kan);
- Su;
- Other information relevant for the regional monitoring report (*e.g.* information from other matrices or historical trend data).

Analitik prosedürler ile ilgili strateji

Bu verilerin kalitesini ve karşılaştırılabilirliğini sağlamak için kullanılan analitik prosedürlerin kısa bir açıklamasını içerir.

- Analitik teknikler ve karşılaştırılabilirlik açısından alınan kararlar (laboratuvarlar arası değişim dahil);
- Ekstraksiyon, temizleme, analiz, saptama sınırları ve kalite kontrolüne ilişkin protokoller.

Katılan laboratuvarlarla ilgili strateji

- Enstrümantasyon düzeyine göre laboratuvarların sınıflandırılmasına ilişkin yaklaşımın genel tanımı;
- Bölgede kullanılıyorsa laboratuvarları sınıflandırma kriterleri ve ilgili laboratuvarların tanımlanması.

Bölgesel izleme raporu için veri işleme ve hazırlama

- Veri edinme, depolama, değerlendirme ve erişim için kabul edilen protokoller;
- İstatistiksel Hususlar;
- Bilgi ambarı;
- Mevcut programlardan veriler.

7.3.5 İzleme raporlarının hazırlanması

- Bölge için önemli bölgesel izleme raporunun üretimini denetleyecek bölgesel organizasyon grubu tarafından devreye sokulacak düzenlemelerin tanımı;
- Söz konusu bölge için rapor hazırlamak üzere bölgesel organizasyon grubu tarafından seçilen taslak hazırlama uzmanlar ekibinin rolleri ve sorumluluklarının belirlenmesi.

7.3.6 Sonuçlar

Stockholm Sözleşmesi'ne Ek A, B ve C'deki maddelerin her biri için kısa bir açıklama:

- Tarihsel ve güncel kaynaklar;
- Bölgesel hususlar;
- Diğer bilgiler (*örn.*, başka bir yerde rapor edilen çevresel seviyelerdeki eğilimler).

Yukarıdakiler hem metin hem de tablo biçiminde yararlı olacaktır. Metin ortak bir sırayla organize edilebilir (*örn.*, siklodien insektisit, DDT, toksafen, Hekzaklorobenzen, PCB, PCDD ve PCDF).

Bağlam içinde sonuçlar

İlk bölgesel izleme raporları (zaman dilimi içinde, 2003 artı veya eksi beş yıl) Ek A, B ve C'deki kimyasalların çevredeki düzeyleri ve insan matrisleri üzerinde mevcut bilgilerin ilk setleri olarak etkililik değerlendirmesi için temel veriler sağlamaktadır. Referans süre için ilk bölgesel izleme raporlarında bölgesel veri boşlukları tespit edilmesi durumunda, kullanılabilir ilgili ilk bölgesel bilgiler temel olarak kullanılacaktır. Sonraki izleme raporları için, eğilim tespiti, ilgili temel bilgilere ve sonraki izleme sonuçlarına dayanmalıdır. Daha fazla bilgi boşluklarının belirlenmesi (*örn.* analitik, işleme, depolama kapasitesi) ve bu boşlukları doldurmak gerekli kapasite geliştirme ihtiyaçlarına yer verilmelidir.

Bölgelerde düzeyleri ve eğilimlerin incelenesi

Bölgesel izleme raporu için, Ek A, B ve C 'deki maddelerinin düzeylerindeki her bir ortamda sonuçlanan değişikliklerin bir sunumu tercih edilecektir. Bu bilgiler etkililiği değerlendirme için eğilimlerin değerlendirilmesini destekleyecektir. Sonuçlar, aşağıdaki genel sırada (siklodien insektisitler) verilebilir; DDT; toksafen; Hekzaklorobenzen; PCB; PCDD ve PCDF). PCDD / PCDF

ve dioksin benzeri PCB'ler için seviyeler de toksik eşdeğer (TEQ) olarak ifade edilebilir. Her madde veya madde grubu için KOK düzeylerindeki değişiklik sonuçları aşağıdaki sırayla sunulacaktır:

- Hava;
- İnsan dokusu (anne sütü ve/veya kan);
- Rehberliğe eklenmişse su ve diğer matrisler
- İzleme raporu için uygun diğer bilgi (*örn.* diğer matrisler ya da tarihsel eğilim verilerinden bilgiler).

Uzun menzilli taşınma ile ilgili bilgiler

Bu rehber dokümanda kısım 7.2.6'daki seçeneklere bakınız.

7.3.7 Sonuç ve Öneriler

Amaç konuyla ilgili bilimsel bilgi *örn.*, seviyelerdeki değişiklikler, aynı zamanda bölgesel veri boşlukları ve kapasite ihtiyaçlarına ilişkin kısa bir açıklama da dahil olmak üzere, Madde 16 etkililik değerlendirmesini ele aldığında Taraflar Konferansı'nın kullanması için KOK'ların Küresel İzleme Planı sonuçlarının net ve özlü bir özetini sunmak olacaktır.

7.4 Kaynakça

- AMAP, 2002-4. AMAP Assessment Reports: Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.
- CEC, 2002. North American Action Plan on Environmental Monitoring and Assessment. North American Commission for Environmental Cooperation, Montreal, pp. 36.
- EEA, 1998. Europe's Environment: The Second Assessment. Office for Official Publications of the European Commission of the European Communities, Luxembourg, and Elsevier Science, Oxford, United Kingdom.
- Farrington, J.W., Tripp, B.W. (Editors), 1995. International Mussel Watch Project. Initial Implementation Phase. Final Report. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 95 Silver Springs, MD.
- GEMS/FOOD, 1997. GEMS/FOOD-Working together for safe food., Global Monitoring System / Food Contamination Monitoring and Assessment Programme, (WHO/FST/FOS/97.9), World Health Organization, Geneva.
- GEMS/FOOD, 1998. Infant Exposure to Certain Organochlorine Contaminants from Breast Milk - A Risk Assessment. International Dietary Survey Food and Safety Unit, Programme of Food and Safety. WHO/FSF/FOS/1998.4, World Health Organization, Geneva.
- GESAMP, IMO, FAO, UNESCO-IOC, WMO, WHO, IAEA, UNEP 2001. A sea of Troubles. GESAMP, Reports and Studies, No 79, pp. 40 GRID Arendal, UNEP.
- GIWA, 2000. GIWA in Brief. Global International Waters Assessment, Kalmar, Sweden.
- HELCOM, 1996. Third Periodic Assessment of the State of the Marine Environment of the Baltic Sea, 1989- 93; Baltic Sea Environment Proceedings, No.64B, Helsinki.
- Kozioł, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. Chemosphere, 45:1181-1200.
- O'Connor, T.P., 1998. Mussel Watch results from 1986-1996. Marine Pollution Bulletin, 37:14-19.
- OSPAR, 2000. Quality Status Report 2000 for the North-East Atlantic. OSPAR, Commission for Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic, London.
- Tanabe, S. (Editor), 2000. Mussel Watch: Marine Pollution Monitoring in Asian Waters. Centre for Marine Studies (CMES) Ehime University, Japan.
- UNECE, 1998. Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants, United Nations, New York and Geneva.
- UNECE, 2005. First sufficiency review of the LRTAP POPs protocol. (SSC to check the correct reference)
- UNEP, 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. (SSC to check the correct reference)
- UNEP, 200X. Third Global Environmental Outlook. (SSC to check the correct reference)

Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316

Web kaynakları

GIWA, 2000 <http://www.giwa.net>

GEF/UNEP, 2000/3 <http://irptc.unep.ch/pts/>

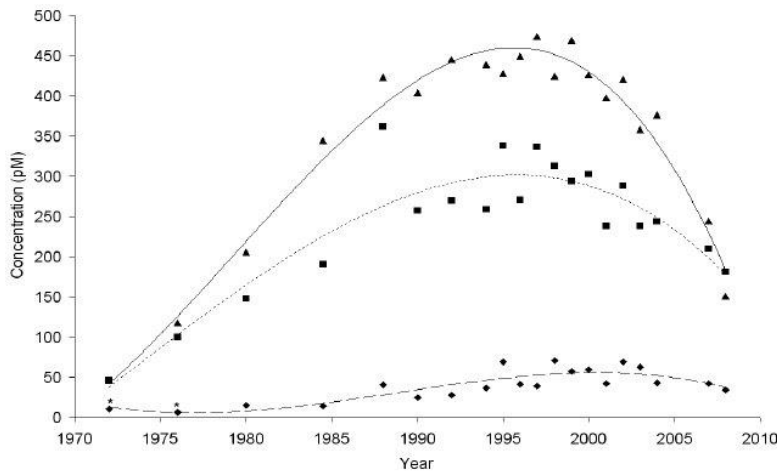
POPs GMP, 2004, <http://www.chem.unep.ch/gmn/default.htm>

8 ÇEVRESEL ÖRNEK BANKACILIĞI

8.1 Giriş

Çevresel Örnek Bankacılığı, örneklerinde biriken kirleticilerin çeşit ve kimyasal kompozisyonlarında değişiklik olmadan, uzun süreli, genellikle birkaç on yıl için "temsil özelliği" olan çevre ve insan örneklerini toplama ve saklama faaliyetidir. (Becker ve diğ., 2006). "Temsil özelliği", gelecekte arşivlenen örneklerde kirleticilerin analizi ile zamansal ve/veya mekansal eğilimlerin ortaya çıkması amacıyla ortamda yaygın olarak bulunan mevcut iyi tanımlanmış çevresel örnekler anlamına gelir. Çevresel örneklerin seçimi ve toplanması, arşivlenmiş örneklerin asgari kümesi bize kirleticilerin çevresel seviyeleri hakkında genel, tarafsız fikir sağlayacak şekilde özenle tasarlanmış olmalıdır. Bu işlem, temelde tasarım ve çevresel izlemeyi yürütmek için benzer bir işlemdir (bkz. Bölüm 3 İstatistiksel Hususlar ve Bölüm 4 Örneklem ve Örnek Hazırlama Metodolojisi). Çevresel Örnek Bankacılığı, daha sonra açıklanacağı gibi, Sözleşme kapsamında mevcut şu ankive aynı zamanda gelecekteki faaliyetleri desteklemeyi amaçlamaktadır, ancak, bankacılık faaliyetinin mevcut KİP kapsamında daha geniş bir kapsamı olması beklenmektedir.

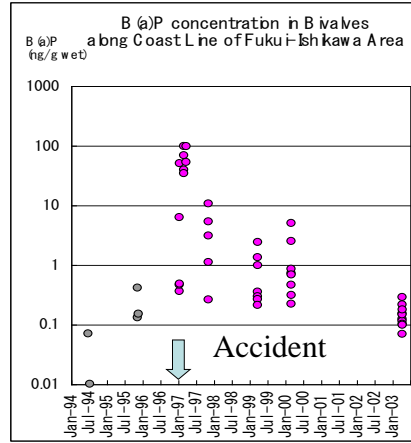
Çevresel Örnek Bankacılığı İsveç (Odsjo, 2006), Kanada (Wakeford ve Kasserra, 1997), ABD (Becker ve Wise, 2006), Almanya (Federal Çevre Bakanlığı, Doğa Koruma Nükleer Güvenlik, 2008) ve Japonya (Morita ve diğ., 1997;.. Shibata vd, 2007; Tanabe, 2006), gibi birçok ülkede çevresel izleme faaliyetlerini desteklemek için yıllardır hayati bir rol oynamıştır. Aralarında insanların bazı kimyasal maddelere maruziyetinin izlenmesi amacıyla işletilenlerin de bulunduğu, insan örneklerini de içeren birçok çevresel örnek bankası vardır (Gunter 1997; Becker ve diğ., 2006; Wiesmüller ve diğ., 2007; Koizumi ve diğ., 2009). Çevresel Örnek Bankacılığının Stockholm Sözleşmesi KİP (UNEP/POPS/COP.4/31) kapsamında KOK'ların izlenmesini desteklemek için önemli bir rol oynaması beklenmektedir. İzleme amaçlı toplanan çevresel örneklerin bir kısmının sistematik depolanmasıyla, her bir Taraf, daha önce "tespit edilmemiş" veya gözetimsiz bileşikler için önceki nicel verileri almak, daha önceki analitik verilerin kalitesini değerlendirmek, listeye yeni eklenen KOK'lar için temel veri almak, KOK'lar/listeye yeni eklenen KOK'lar/KOK adaylarının zamansal ve/veya mekansal eğilimlerini ortaya çıkarmak ve yeni/ortaya çıkan kirleticileri tespit etmek için, ileride örnekleri daha gelişmiş analitik yöntemlerle analiz edebilecektir. Örnek vermek gerekirse, Şekil 8.1 İsveç Tabiat Tarihi Müzesi'ndeki bir örnek bankasının arşivlenen Stockholm, İsveç'teki anne sütlerinde PFOS ve diğer perflorür yüzey aktif seviyelerinin zamansal eğilimlerini göstermektedir. Zamansal/mekansal eğilim verileri, Sözleşmenin eklerine girmesi önerilen kimyasalların gözden geçirilmesi sürecinde ve aynı zamanda etkililik değerlendirme sürecinde çok yardımcı olacaktır. Ayrıca, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, analizi ilgili kapasite geliştirme işlemi tamamlandıktan sonra yapılacak olan örneklerin toplanma ve depolamasını daha önceden gerçekleştirerek, Sözleşme'nin uygulanmasını desteklemesi beklenmektedir.



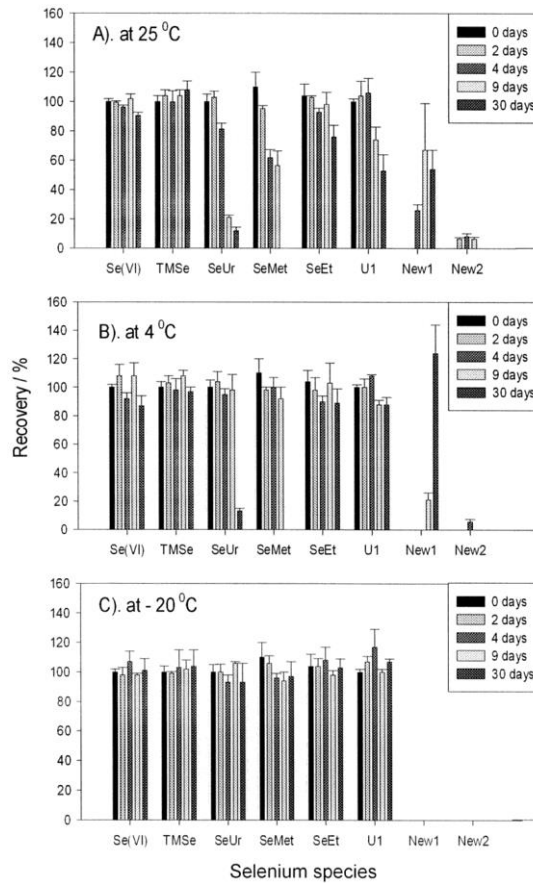
Şekil 8.1: Anne sütünde PFOS, PFOA ve PFHxS Konsantrasyonu (pmole/ml) Stockholm 1972-2008 (Sundstrom ve diğ., 2010).

Sözleşmeyi desteklemek için yukarıdaki rollerin yanı sıra, Çevresel Örnek Bankacılığının çevre olayları ve felaketleri ortaya çıktığında, *i.e.*, felaketin etkisini nicel olarak ölçmek ve arşivlenmiş

örneklerin analizi ile afet öncesi etkilenmemiş durumu göstermek için, vazgeçilmez roller oynaması beklenmektedir. Şekil 8.2 tanker kazası (Shibata, Y., 1998) sonrasında etkilenen kıyı şeridinde çiftkabuklularda benzo(a)pirin seviyelerinin zamansal eğilimlerini göstermektedir. Gri noktalar kazadan önce sahadan toplanan arşivlenmiş örneklerdeki B(a)P seviyelerini göstermekte ve kaza sonrasında büyüklüğü 2-3 kademe artış göstermesine rağmen çift kabuklulardaki B(a)P seviyelerinin birkaç yıl sonra orijinal seviyesine geri döndüğüne işaret etmektedir. Banka ayrıca, gecikmiş toksisiteye sahip olan kanserojen veya endokrin bozucu kimyasallar gibi kirliticilerin yan etkilerinin ortaya çıkmasından kuşku duyulduğunda, geçmiş kirlilik durumu ile ilgili önemli bilgileri bize sağlayacaktır.



Şekil 8.2: Japon kıyı şeridinde tanker kazasından önce ve sonra toplanan çift kabuklu örneklerinde Benzo(a)piren düzeyleri (Ocak 1997) (Shibata, 1998)



Şekil 8.3: Farklı sıcaklıklarda insan idrarına eklenen organoselenyum bileşiklerinin stabilitesi. Selenourea'nın incelenen Se-bileşikleri arasında en az kararlılığa sahip olduğu, ancak -20 °C'de, 30 gün boyunca dokunulmadan saklanabileceği bulunmuştur (Zheng ve arkadaşları, 2002).

Çevresel Örnek Bankacılık faaliyetlerinin çoğu büyük miktarda kimyasal bileşim bakımından homojen malzemeleri üretmenin yanı sıra kirliticileri analiz etme yüksek kapasite ve yeteneğine sahiptir ve bazen de çevresel analizin KG/KK için referans malzemelerin üretimi buna eşlik eder (Standartlar ve

Teknoloji Ulusal Enstitüsü, ABD, Çevre Araştırmaları Ulusal Enstitüsü, Japonya, vb.). Bu nedenle Çevresel Örnek Bankacılığının sadece izleme örneklerini arşivleyerek değil, aynı zamanda analitik kapasite geliştirerek/arttırarak Stockholm Sözleşmesi KİP'i desteklemesi beklenmektedir.

8.2 Temel Kavram ve Koşullar

8.2.1 Çevresel Örnek Bankacılığı Temel kavramı

Çevresel Örnek Bankacılığı örneklerin karşılaştırılabilirliğini ve kimyasal özelliklerini/bütünlüklerini güvence altına almak amacıyla, temel prosedürleri değiştirmeden, temelde uzun süre devam edecek, yüksek derecede korunmuş bir işlemdir. Bu nedenle, örneklerin tipi, örnek alma yerleri, depolanan örneklerin miktarı, taşıma prosedürleri, örnek homojenizasyon prosedürü ve homojenlik kontrolü, alt-örneklere ayırma ve depolama yöntemi ve depolama tesisi bakımı vb. dahil olmak üzere tüm prosedür özenle tasarlanmalı, işletilmeli ve kaydedilmelidir. Bankacılığın düzgün çalışması için her bir prosedürün ayrıntılı açıklaması, prosedür için kılavuzlar veya SOP ve bu kılavuzların periyodik güncellenmesi gereklidir. Ayrıca örnekleme prosedürleri ve örnek alma dahil örneklenmiş organizmalar ve/veya bireyler, örneklerin kendisi hakkında ayrıntılı bilgiler çok önemli olacaktır ve dikkatli bir şekilde kayıt altına alınmalıdır (Tablo 8.1). Diğer bir deyişle, depolanan numuneler daha sonra istatistiksel analiz ve sonuçların doğru yorumlanması yanı sıra "izlenebilirlik" sağlamak için yeterli ek bilgiye sahip olmalıdır; *yani.*, birlikte gelen verilerin niteliği ve miktarı örneğin değerini değiştirecektir.

Tablo 8.1: Saklanan örneklerle bağlantı olarak saklanabilecek ilave bilgiler.

<p><İnsan Örnekleri> Yaş, cinsiyet Ağırlık, boy Yaşanılan yer, meslek, diğer anket verilerine ilişkin bilgiler Alma tarihi, yeri Örnek Cinsi, Hacmi Örnekleme prosedürü, taşıma, örnek işleme kayıtları Yağ içeriği, diğer klinik muayene sonuçları KOK analizi sonuçları <Atmosferik örnekler> Alma tarihi, yeri Hava hacmi, örnekleme periyodu İklim verileri Örnekleme prosedürü Ön temizleme, taşıma, diğer işleme kayıtları Sorumlu kişi, ek bilgi kaynağı</p>
--

8.2.2 Saklanacak örnekler

Stockholm Sözleşmesi kapsamında, depolanacak örneklerin öncelikli hedefi, hava (filtreler veya emiciler) ve insan örneklerinde, *yani.*, anne sütü ve/veya kanlar dahil Sözleşme kapsamında öncelikli izleme ortamı olarak seçilmiş olanlardır. İlave bir ortam (medya), su (filtreler, pasif örnekleme emicileri), PFOS ve HCH'nin izlenmesi için düşünülmektedir (bkz. Bölüm 4.3). Bununla birlikte, bankacılık Sözleşme kapsamında gelecekteki faaliyetleri destekleyeceği için, mevcut KİP'ten daha geniş bir kapsama sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle Çevresel Örnek Bankacılığının bazı genel özellikleri bu bölümde yer alacaktır

Çevresel izleme birkaç farklı kavram içerebilir; *yani.*, ; farklı çevre bölümlerinde kirleticilerin konsantrasyonu bilmek (kirleticilerin kaynaklarını, seviyelerini ve kimyasal dinamiklerini bilmek, ya da çevresel kriterler/standartların boşluk durumunu kontrol etmek), maruziyet durumunu ortaya çıkarmak (risk değerlendirmesi ve kontrolü için maruziyeti izleme) ve kirleticilerin yaban hayatı/insanlara olumsuz etkilerini değerlendirmek (etki izleme) (çevresel izleme Besin ağı üzerinden KOK gibi kimyasalların yüksek konsantrasyonlarda birikmesine eğiliminde oldukları için biyolojik örnekler bankacılık için tercih edilmektedir ve ayrıca vücudun içinde uzun yarılanma ömrü olması nedeniyle seviyeleri zamana entegredir. Böylece, örneğin yılda bir kez toplanan biyolojik örneklerin küçük bir miktarı, bir bölgede temsil özelliği olan KOK düzeylerini (kirlilik seviyeleri ya da maruziyet

durumu) bize verebilir. Bunun yerine su veya hava örnekleri toplanması durumunda, çevresel düzeyleri ve zamansal eğilimlerin güvenilir karşılaştırılabilir bir görünümünü elde etmek için kısa aralıklarla sık sık toplanan örneklerin çok daha büyük bir miktarları gerekli olacaktır. Buna ek olarak, biyolojik örnekler bize potansiyel olarak kirlenmelerin yaban hayatı/insan üzerine etkileri, yani, etki izleme için uygun bilgi verecektir.

Bankacılık için biyolojik örnekler aşağıdaki üç grupta sınıflandırılabilir; 1) detaylı zamansal/mekansal eğilimleri ortaya çıkarma analizi için uygun, alt beslenme basamağındaki balıklar (özellikle küçük, planktonlardan beslenenler) ve iki kabuklular gibi yaygın, kısa ömürlü organizmalar, 2) uzun ömürlü, daha üst beslenme basamağındaki organizmalar, genellikle balık (ya da yumurta) yiyen kuşlar gibi tipik üst-yırtıcılar ve alt beslenme basamağındaki diğer türlere göre daha yüksek oranda biriktirerek KOK'lara bekçilik yapan türler olan deniz memelileri ve 3) insan örnekleri. Grup 1) zamansal eğilimlerini bilmek için kirlilik durumunun süreli (yıllık) izlenmesi için yararlı olabilirken Grup 2) seçilen bir ekosistemde/çevrede KOK kirliliği riskinin değerlendirilmesi için kullanılabilir. İnsan verileri öncelikle kimyasalların insanlar için riskini değerlendirmek ve düzenlemenin önceliğinin belirlenmesi için kullanılacaktır. Bankacılık açısından diğer örnek türleri arasında sediman temelleri ve/veya yıllık halka/tabaka yapısı olan toprak, bitki örtüsü ve diğer çevresel örnekler (Becker ve diğ., 2006, ve bunlardaki referanslar) ve geçmiş ortamın bir zaman kapsülü olarak ağaçların kabuk cebi bulunmaktadır (Satake ve diğ., 1996). Pasif hava örnekleyici gibi zamana entegre hava veya su örneği bu amaçlar alternatif olarak toplanabilir ve saklanabilir (Tablo 8.2).

Tablo 8.2: Bankacılık için uygun örnekler.

Alt beslenme basamağındaki organizmalar	Yerel kirlenme durumunun periyodik izlenmesi için yararlı
Üst beslenme basamağındaki organizmalar	Bir ekosistemdeki KOK kirlenmesinin riskinin ölçülmesi için yararlı
İnsan örnekleri	İnsan riskinin ve düzenlemenin önceliğinin ölçülmesi için yararlı
Toprak, sedimanlar ve bitki örtüsü gibi diğer ortamlar	Yerel kirlenme durumları, bu kirlenmenin eğilimlerinin periyodik izlenmesi ve kimyasalların kimyasal dinamiklerinin anlaşılması için yararlı
Filtreler, emiciler ve bunların hava ve su ekstratları	Kimyasalların uzun menzilli sınır aşan taşınmalarının arka plan izlenmesi ve anlaşılması için yararlı

KOK analizi için uygun insan örnekleri anne sütü ve kandır (bkz. Bölüm 4.2). Çevreyi izlemek için kullanılan diğer ortamlar (medya) arasında idrar, saç, tükürük, göbek kordonu vb. bulunur. KOK metabolitleri veya diğer ilgili kimyasalların analizi için idrar örnekleri geniş olarak kullanılmaktadır.

8.2.3 Uzun süreli depolama yöntemi

Elektrik dondurucular, soğuk odalar ve sıvı azot dondurucular dahil dondurarak koruma teknikleri, çeşitli çevresel örneklerin uzun süreli depolanması için kullanılmaktadır. Havada kurutulmuş toprak ve tortular, ahşap ve tohumlar, kemik, tüy, saç ve tırnak gibi bazı örnek türleri oda sıcaklığında muhafaza edilebilir. Bununla birlikte, biyolojik kökenli ıslak numuneler uzun süreli depolama için dondurularak saklanmalıdır. Dondurarak kurutma işlemi nispeten uçucu kimyasallar ve yağ buharı ile kirlenme kaybına neden olabilirse de dondurularak kurutulmuş numuneler uzun bir dönem için daha yüksek bir sıcaklıkta (örneğin, 4 °C) muhafaza edilebilir. Uzun bir süre ortam sıcaklığında saklanan insan göbek kordonu dahil hava ile kurutulmuş numuneler, başarılı bir gebelik sırasında biriken KOK veya ağır metaller maruziyetin değerlendirilmesi için kullanılmıştır (örneğin, Nagayama ve diğ., 2011).

Farklı amaçlarla tarihi olarak birkaç farklı sıcaklık seçilmiş olsa da, banka için depolama sıcaklıkları görünüşe göre hiçbir genel kriter yoktur (Tablo 8.3). Genel olarak numuneler, daha düşük sıcaklıklarda daha iyi muhafaza edilecektir (Zheng ve diğ., 2002). Sıvı azot (nitrojen) sıcaklığında (-

196 °C), ya da (-160 ° C -150 civarında), sıvı nitrojen buharı evresi depolama tesisinde biyolojik örnekler kararlı ve onyıllar boyunca kimyasal olarak değişmemiş kalacaktır. Oysa -20 °C'de muhafaza edilenler bir on ya da yirmi yılda bir ölçüde bozulacaktır çünkü kuruma ve metabolik bozulma gözardı edilemeyecek düzeyde olacaktır. Sıcaklığı başlangıçta kuru buz depolamak için -80 veya -85 °C'ye ayarlanan derin dondurucu çok değişik bankalarda ve diğer amaçlar için kullanılmış ve birçok örnek türünde uzun süreli koruma için yararlı olduğu kanıtlanmıştır. Yaklaşık -60 °C olan başka bir sıcaklık, genellikle balıklar ve etlerde büyük ölçekli depolama için ticari olarak kullanılmaktadır ve biyolojik numunelerin depolanması için de yararlı olduğu kanıtlanmıştır. -60 °C altında büyük frigorifik depoların yapım ve bakım teknikleri oluşturulmuştur ve artık bu tür büyük bir depolama kapasitesi balıkçı limanları/hava limanları/dünyadaki diğer taşıma merkezlerinde kullanılmaktadır.

Tablo 8.3: Örnek bankacılığı için kullanılan sıcaklıklar.

Oda Sıcaklığı		-20 santigrad derece
-20 santigrad derece		Ağır metaller, KOK analizi için (uzun süreli uygun olmayan) biyolojik örnekler, sedimanlar vb.
-80/-90 santigrad derece		Uzun süreli depolama için biyolojik örnekler, sedimanlar; biyokimyasal analiz için de kullanışlıdır
-160/-196 santigrad derece		Biyolojik numuneler; kimyasal açıdan uzun süreli depolama için en uygun olanlar

Ancak, elektrikli dondurucuların mekanik soğutma parçalarının pahalı düzenli bakımlar gerektirdiğini de dikkate almak gerekir (Owen ve Woods, 2008). Bundan başka, -130 ° C üzerindeki bir sıcaklıkta su içinde ölçülebilir yeniden kristalleştirme işlemleri oluşabilir (Eisenberg ve Kauzmann 2005). Bu nedenle, oksijen içermeyen koşullar altında daha düşük bir ısı (genel olarak yaklaşık -150 ile -160 °C) nedeniyle mevcut en uygun yöntem, örnekleri sıvı nitrojenin buhar evresi altında tutmaktır. Though such a system tends to cause high investment costs, it may be cost-effective in the long run, depending on the amount of stored samples and availability of liquid nitrogen and its cost. Buna ek olarak, sıvı nitrojenle soğutma sistemi, afet zamanında örnekleri elektrikli dondurucular/soğuk odalardan daha sağlam/ daha güvenli olarak düşük sıcaklıkta tutacaktır. Mart 2011'de Büyük Doğu Japonya Depremi sırasında, üç gün boyunca elektrik kaybı Japonya Çevre Çalışmaları Ulusal Enstitüsü Çevresel Örnek Bankasında arşivlenmiş örnekleri tehdit etmiştir (Tanaka ve diğ., 2012). Üç gün boyunca -60 ° C'de çalıştırılan büyük soğuk oda sıcaklığı yavaş yavaş -47 °C'ye yükselirken tüm sıvı azot dondurucu sıcaklıkları tankların tabanında kalan sıvı azot sayesinde -160 °C'de tutulabilmiştir. Diğer taraftan, -80 °C olan dondurucu sıcaklıkları sadece bir gün sonra yaklaşık sıfır °C'ye yükselmiş, örneklerin bozulmaması için elektriğin olmadığı sürede dondurucuların içine her gün kuru buz blokları koymak gerekmiştir. Bu tür nadir ama afet olaylarına karşı örnekleri korumak için acil operasyonel prosedürler oluşturmak önemlidir.

Bu bölümde sözü edilen kimyasal analiz için örnek saklamanın, örneğin kimyasal bütünlüğünün korunmasının düşünülmediği biyomedikal uygulama için hücre/genlerin depolanmasında farklı olduğu unutulmamalıdır.

8.2.4 Tesis gerekliliği

Çevresel Örnek Bankaları düşük sıcaklıkta depolama tesisi, örnek işleme odası, örnek analiz odası ve veri depolama ve analiz tesisinden oluşabilir. Değerli örneklerin uzun süreli, güvenli depolanmasını temin etmek için, kullanılan dondurucuların kazayla sorun çıkarması durumunda gerekli ekstra depolama tesisi gibi bazı yedekleme sistemlerinin ve kısa süreli elektrik kesintisine karşı yedek jeneratör ya da CO₂/sıvı nitrojen besleme hattının düzenlenmesi hayati öneme sahiptir. Depolama tesisinin boyutu ve sıcaklığı (tek bir dondurucudan birkaç büyük soğuk odaya veya bir dizi sıvı azot dondurucuya kadar) depolamak için toplanan örneklerin türü ve miktarı ve/veya mevcut kaynaklara göre oldukça değişkendir. Unutulmamalıdır ki, sınırlı miktarda anne sütü veya kan gibi değerli insan örneklerinin toplandığı durumlarda, özellikle insan biyo-izleme için iyi tasarlanmış çevre izleme

faaliyeti ile birlikte bir iki dondurucu bile çok yararlı olabilir ve önemli bir rol oynayacaktır. Tekrarlanan çözülme yeniden dondurma sürecinin örneğe zarar vereceğini ve kimyasal kompozisyonunu değiştireceğini belirtmek gerekir. Bu nedenle, ileride daha gelişmiş teknolojiler kullanarak geriye dönük çeşitli analiz fırsatı sağlanabilmesi için, kısımlara ayrılmış örneklerin mümkün olduğunca küçük miktarlarda saklanması tavsiye edilir. Ayrıca, kimyasal analiz için gerekli biyolojik maddenin miktarının, gelecekte daha da azalacağı varsayılabilir.

Düzenli olarak numunelerin homojenliğini, tesisin "temizliğini" kontrol etmek ve örnek toplama, taşıma, işleme ve arşivleme sırasında "kirlenme" olmamasını sağlamak için, depolama ve işleme tesisi ile birlikte örnek analiz yeteneğinin olması tavsiye edilir. Homojenlik genellikle bazı kimyasal analizler ile kontrol edilir. Genel olarak küçük ve eser miktarlar da dahil olmak üzere birçok elementin analizini yaparak, iki şekilde, *yani.*, tüp içinde ve tüpler arasında kontrol edilir. Örnek taşıma sırasında kirlenme kontrolüne gelince, birçok farklı kimyasal analiz edilebilir ve tesisin düzgün çalışması için bir dizi analitik cihaz gereklidir. .

Çevresel/insan izleme için söz konusu kimyasallar bir çok ticari ürün üretiminde yaygın olarak kullanılan (PFOS dahil) yüzey aktif maddeler, alev geciktiriciler (bromlu alev geciktirici dahil) gibi birçok endüstriyel kimyasalları ve diğer plastik katkı maddelerini içerebilir. Nihai olarak uzun süreli depolama öncesinde, örnek alma, taşıma ve işleme sırasında bu kimyasallar tarafından çok sayıda kirlenme fırsatı olduğu ve tüm sürecin dikkatli ve düzenli izlenmesinin gelecekte anlamlı retrospektif (geriye dönük) analiz için çok yararlı olduğunu belirtmek gerekir. Kirlenmenin bazı örnekleri şunlardır; cam kaplardan elementler (alkali metaller, bor, arsenik vs.), floropolimer ürünler, malzemelerden perfluoralkil karboksilik asitler (örneğin, bisfenol A), veya katkı maddeleri (ftalat esterler, alkilfenol etoksilatlar gibi), veya plastik ürünleri, mobilya ve bina inşaat malzemelerinden alev geciktiriciler (polibromodifenileterler, polibromobifeniller, klorlu parafinler, organofosforlu bileşikler, antimon, vs.). Gelecekte retrospektif analizde bulunan kimyasalların bir örneğin taşınması sırasında ilave edilmediği veya üretilmediğini, aksine en başından örneğin içinde yer aldığından emin olmak için, örnekleme, taşıma ve işleme sırasında tüm kirlenmeyi kontrol etmek amacıyla, örneğin saflaştırılmış su gibi bazı "kör" örneklerin çevresel örneklerle birlikte analiz edilmesi ve depolanması önerilir. (Shibata ve diğ., 2007).

8.2.5 İdari sistem

Bankanın düzgün işletilmesi için farklı görevleri olan bir grup insan gerekli olacaktır. Görevler arasında örnek toplama/alma, örnek işleme, homojenliği/örneklerin diğer özelliklerini kontrol, örnek saklama ekipmanlarının (ve analitik laboratuvarının) yönetimi ve bakımı, veri yönetimi ve veri tabanı bakımı ve tüm operasyonun yöneticileri (denetçiler ve yönetmen) olabilir. Birkaç farklı mesleki geçmişi olan kişilerin işbirliğine ihtiyaç vardır. Sıklıkla, banka sistematik uzun vadeli çevresel izleme ile birlikte işletilir; böyle durumlarda profesyonel analitik kimyagerler, atmosferik kimyagerler, biyologlar ve / veya tıp doktorları gibi çeşitli ilgili alanlardan bilim adamları/teknisyenlerin desteği ve rehberliği beklenir ve bankanın verimli çalışması için değerlidir.

Örnek izleme ve veri yönetimi sistemlerinin kurulması da gerekmektedir. Bir havuzda toplanmış insanlardan alınan örnekler için tek bir dondurucuya sahip örnek bankası durumunda manuel kayıt yeterli olabilirken, birçok uzun süreli çevresel izleme örneğini arşivleyen büyük bir tesis durumunda örnekleri tanımlama, izleme ve saklama için PC tabanlı yazılım ile birlikte barkod sistemine dayalı daha karmaşık sistemler faydalı olabilir. Sistemin basitliği/karmaşıklığı, her bankanın büyüklüğünü/ölçeği yansıtabilir, ancak şeffaflık, güvenlik ve sağlık programının sürdürülebilirliğini sağlamak için önemli hususlar arasında yer almaktadır.

8.2.6 Güvenlik uyarısı ve eğitim

Homojenizasyon işlemi, genellikle işlem sırasında kazara yaralanmalara neden olabilecek bir mekanik sistem kullanır. Doğrudan deriye ya da insan vücudunun diğer bölgelerine dokunulduğunda örneklerin dondurulması için kuru buz veya sıvı nitrojen kullanılması veya dondurarak homojenizasyon işlemi "donmalara" neden olabilir. Kapalı, havalandırması kötü odada uzun süre kullanılmamalı veya saklanmamalıdır çünkü her ikisi de "boğulma" kazasına neden olabilen CO₂ veya N₂ üretirler. Soğuk bir odada asla kuru buz saklamayın! Büyük miktarda CO₂ veya N₂ emisyonu beklenen örnek işleme odası gibi bir soğuk oda veya diğer yerlerde iyi havalandırmaya ek olarak oksijen sensörü - alarm kombinasyonu tavsiye edilir. Çıplak el/derinin diğer kısmı ile dondurulmuş örneklere/kaplarına /duvarlara/raflara asla doğrudan dokunmayın. Eğer ıslak elle onlara dokunduğunuzda, elinizdeki nem

anında donar ve elinizi soğuk yüzeye yapıştırır ve bu nedenle cildinizi ciddi zarar görür. Aynı zamanda, kuvvetli asitler, metanol ve toksisite veya yanıcılık özelliği olan diğer bir organik çözücü gibi bazı tehlikeli kimyasal maddeler çalışma esnasında düzenli olarak kullanılabilir. Kazaları önlemek ve programın sürdürülebilirliğini sağlamak için, atık yönetimi de dahil olmak üzere, her laboratuvarında bu kimyasalların bir program dahilinde kullanılması ve teknik personelin önceden ve düzenli eğitimden ve uygun sürelerle sağlık kontrolünden geçirilmesi gerekmektedir.

İşleme sırasında örneklerden yanlışlıkla bulaşma olmasını önlemek için özen gösterilmelidir. Örneklerin taşınması sırasında bulaşmayı en aza indirmek (ve emniyet) için genellikle temiz eldiven ve giysi giyilir. Bu eşyaların kendisinin, yıkama ürünleri için kullanılan polivinil klorür ürünleri ve misk veya deterjan yüzey aktif maddesinde bulunan plastikleştiriciler gibi belirli kimyasallarla kirlenmeye neden olabileceği hususu kaydedilmelidir.

Kan, serum, plazma, anne sütü ve idrar gibi insan örnekleri insan hastalıklarına yol açabilen virüs ya da bakteri gibi patojenik mikroplar da içerebilir ve kazayla enfeksiyonu önlemek amacıyla dikkatli bir şekilde ele alınmalıdır. İnsandan alınan örnekler ve hatta yaban hayatı ve sedimanlar gibi diğer çevresel ortamların depolanmasının potansiyel olarak insan veya yaban hayatının patojenlerini koruma süreci olabileceği ve maruziyetini en aza indirecek şekilde toplama, örnek taşıma ve işleme ve bankacılık sırasında biyolojik tehlike protokollerinin geliştirilmesi gerektiği her zaman akılda tutulmalıdır. Dondurarak homojenizasyon ve depolama işlemi mikropların çoğalmasını durdurabilir ama onları yok etmez. Çevreyi temiz tutmak için UV ışığı ve mikrop öldürücü gibi dezenfektanların kullanımı yararlı olabilir ancak örneklerin kimyasal bileşimi/bütünlüğünü değiştirebilir. Sulu etanol dezenfeksiyon için alternatif bir seçenek olabilir. İnsanlardan alınan örnekleri arşivleyen bazı biyo bankalar için ulusal biyogüvenlik mevzuatına göre önlemler alınması gerekli olabilir. Diğer taraftan, yukarıdaki uyarı, uygun şekilde tasarlanmış ve işletilmişse bankaya konulan örneklerin sadece kirlilik geçmişini değil, aynı zamanda insan ya da yaban hayatı topluluğundaki hastalıkların yayılması dahil olmak üzere diğer sorunları da ortaya çıkarmak için yararlı olacağı anlamına gelir.

8.2.7 Örnek erişimi/atılması politikası

Bankanın işletilmesinde bir başka önemli konu örnekler erişim ilkesi ve örneklerin tutulacağı süre sınırını; diğer bir deyişle, örneklerin atılması ilkesini belirlemektir. Örnek miktarı sınırlı olduğundan, örnekler dikkatli bir şekilde kullanılmalıdır. Diğer yandan, sınırlı depolama kapasitesi ve uzun süreli depolamanın yüksek maliyeti nedeniyle, depolanan örnek miktarını en az seviyede tutmak gereklidir. Bu nedenle, depolanan örneklerin önceliklendirilmesi gereklidir. Dikkat edilmesi gereken konular arasında depolama amacı, örneklerin miktarı, depolama süresi, eşlik eden bilgilerin kalitesi ve miktarı ve örneklerin kendisinin kalitesi olabilir. Bankaların çoğu, kirleticilerin birçok farklı türde analizi için banka dışındaki araştırmacıların başvurusunda örnek erişim ilkesi ve açık kapı belirlemişlerdir. Analitik veriler depolanan örnekler daha fazla değer katacaktır. İnsan örneklerine erişim/atma sırasında etik konular da dikkate alınmalıdır. .

8.2.8 Rehber, kılavuzlar ve Standart Çalışma Prosedürleri

Çevre Örnek Bankası tesislerinin çoğu örnekleme ve/veya depolama işlemleri için standart Operasyonel Prosedür (SOP) oluşturmuş ve bazı web siteleri ya da diğer yollarla kullanıma sunmuştur. Uluslararası Biyolojik ve Çevre Depoları Derneği (ISBER) biyolojik ve çevresel örneklerle ilişkili depolara ilişkin teknik, hukuki, idari ve etik konuları ele alan uluslararası bir forum sağlar. Üyelerin de katkılarıyla, ISBER 2012 Depolar için En İyi Uygulamalar: Araştırma için Biyolojik Materyallerin Toplanması, Depolanması, Alınması ve Dağıtımı belgesini geliştirmiş ve yayınlamıştır (Campbell ve diğ., 2012). Bu En İyi Uygulamalar belgesinin üçüncü baskısı arşiv profesyonellerinden örnek koleksiyonları ve depo tesislerinin yönetimi için pratik bir rehber ve en iyi uygulama önerileri vermektedir. Belge 13 bölüme ayrılmıştır ve ayrıca aşağıdaki hususlar hakkında detaylı bilgi verilen 3 ek içermektedir:

- A: Depoların Planlama Hususları
- B: Tesisler
- C: Depolama Ekipmanları ve Ortamları
- D: Kalite Yönetimi
- E: Güvenlik

F: Eğitim

G: Belge Yönetimi

H: Maliyet Yönetimi

I: Biyolojik Malzeme Yönetimi

J: Paketleme ve Kargo

K: Örnek Toplama, İşleme ve Alma

L: Biyo Örnekler için Yasal ve Etik Sorunlar

M: Örnek Erişim, Kullanımı ve İmhası

Kaynakça

Ek A: İnternet Kaynakları

Ek B: Sözlükçe

Ek C: Kısaltmalar

8.3 Örnekleme ve Depolama

Örnekleme süreci Stockholm Sözleşmesi kapsamındaki KİP rehberlik belgesini takip etmelidir (bkz. Bölüm 4). Burada örnek alma, işleme ve depolama için kullanılan kaplar ve cihazlara ilişkin bir uyarı özetlenmiştir.

8.3.1 Örnek alma cihazları

Örnek alma zamanında gelecekte detaylı epidemiyolojik çalışmalar için bilgiye dayalı izin alınmışsa ve uzun süreli arşivleme için yeterli alan mevcutsa, Stockholm Sözleşmesi öncelik ortamları arasında yer alan insan örnekleri, *i.e.*, anne sütü ve kanlar, tercihen havuzda toplanmak yerine tek tek saklanacaktır. Öte yandan, havuzda toplanmış örneklerin arşivlenmesi az yer ve maliyet gerektirecek ve izleme faaliyetini desteklemek için hala çok etkili olacaktır. Örneğin, bir hastanedeki tek bir dondurucu havuzda biriktirilmiş insan anne sütü örneklerini yıllarca saklamak için yeterli olacaktır. Örnek ağırlığı, örnekleme tarihi ve yeri, örnekleme sistemi vb. gibi ek bilgiler kayıt altına alınmalı ve örnekler ile birlikte saklanmalıdır.

Çevre Örnek Bankası faaliyetinde, örnekler düzenlemenin mevcut hedefine ek olarak yeni ortaya çıkan kimyasalların gelecekte analizi için de saklanmaktadır. Bu ideal olarak, örneklemeden depolamaya tüm sürecin, şu anda endişe konusu olmayan herhangi bir kimyasal/elementten bulaşmayı önlemek /en aza indirmek için tasarlanması gerektiği anlamına gelir. Ayrıca, söz konusu cihazlar tarafından potansiyel kirlenme ya da diğer etkiler üretilebileceği için, örnek alma/işleme/depolama cihazlarının detaylı bir kaydını tutmak önemlidir. Örneğin, kan toplama tüpü, şırınga ve iğnesi, detaylı kimyasal bileşimi patentlerle korunan, genellikle açık olmayan silikon yağı ve polimer yüzey aktif maddeler dahil olmak üzere, çeşitli kimyasallar ile kaplanmış (Shibata ve diğ., 2011). Bazı kimyasallar (örneğin, polivinil klorür (PVC) ya da başka plastiklerdeki plastikleştiriciler, alev geciktiriciler ve başka katkı maddeleri gibi) orijinal malzemeden türetilmiştir. Bazıları malzemelerin üretimi sırasında bulaşık hale gelir (örneğin, plastik ürünleri / elastomerlerin kalıp işleminde reaktif ayırıcı olarak kullanılan perfluorinatlı kimyasallar) ve bazıları maksatlı olarak eklenir (örneğin, pıhtılaşmış kırmızı kan hücrelerinin yapışmasını önlemek için vakumlu toplama tüpünün polietilen teleftalat (PET) yüzeyi üzerindeki kaplama polimeri). Şırınga tıkaçları için kullanılan bazı elastomerler çinko gibi metaller içerirler. Santrifüj ile kan hücrelerinden serumu (veya plazmayı) ayırmak için kullanılan serum ayırıcılar hidrofobik kimyasal maddeler içerir ve hidrofobik ilaçları absorbe ettiği bildirilmiştir (Bowen ve diğ., 2005). KOK'lar da ayırıcılar tarafından adsorbe edilebilir. Örnek alma için kullanılan cihazların tipi ve üreticisinin kaydının tutulması ve gelecekte analitik verileri gereği gibi değerlendirmek için örnekler ile birlikte kullanılmayan boş tüpler / şırıngaların da saklanması tavsiye edilir.

Hava ve su örnekleri, iz kirlenici analizleri için büyük hacimlerin gerekmesi ve yanı sıra uzun süreli depolama sırasında kap duvarı vb adsorpsiyonla kaybolmuş olabilen kimyasalların şüpheli kararsızlığı yüzünden genellikle banka için uygun değildir. Bu matrislerin bazı arşivleme faaliyetleri, majör, minör, iz gazların yanı sıra kararlı UOB analizi için hava örneklerinin şişelerde muhafaza

edildiği özel durumlarda, örneğin Cape Grim Hava Arşivi'nde görülmüştür (O'Doherty ark, 2009). Bununla birlikte genellikle, filtreler, adsorbanlar veya ekstreler, kimyasalların gelecekteki retrospektif analizi için daha uygun olabilir. Bunu açıklayıcı bir örnek Tokyo'nun merkezinde kuvars elyaf filtre üzerinde toplanan havadaki partikül maddelerin aylık toplanması ve arşivlemesidir; arşivlenen filtreler dioksinin (Matsumura ve diğ., 2002, 2003) ve polisiklik aromatik hidrokarbonların 1980'den itibaren yirmi yıllık zamansal eğilimlerini ortaya çıkarmak için kullanılmıştır (Ezoe ve diğ., 2004). Bir pasif hava örnekleme programında (GAPS) ise, adsorbanlardan gelen ekstreler ikiye ayrılmış ve bir kısmı gelecekteki retrospektif analiz için kapalı cam ampullerde saklanmıştır. Pasif hava örnekleme tarafından çoğaltılan örnekleme ve adsorbanların bir kümesinin arşivlenmesi alternatif bir seçenek olabilir. Örnek alma tarihleri, kullanılan depolama aygıtları, malzemeler, vb ile ilgili kayıtlar örneklerle birlikte saklanmalıdır. Filtreler ve emicilerin örnekleme SOP'larına göre önceden temizlenmesi gerekir. Şunu da belirtmek gerekir ki, yüksek hacimli hava örnekleme gibi bir cihaz örnekleme cihazı bile, cihazın yapımında kullanılan malzemelerden dolayı beklenmedik kontaminasyona neden olabilir; bunun tipik örnekleri, floropolimer ürünler/kaplamalardaki perflorokimyasallar ve plastik/elastomer ürünler için kullanılan alev geciktiriciler ve kirliliklerdir (Takasuga ve diğ., 2012).

8.3.2 Örnek işleme ve arşivleme

Anne sütü ya da kan örnekleri durumunda, bir örneğin birden fazla kısmı hafif karıştırma işleminden sonra, depolama tüplerinde saklanacaktır. Örnek büyüklüğü duruma bağlıdır, ancak bazı özel kimyasallar/elementlerin bir defalık analizi için yeterli olacaktır. Dondurma işleminin, kısımlara ayırma zamanında örneğin homojenliğini etkileyebilecek yağlar veya hemoliz dahil olmak üzere bazı malzemelerin çökmesine neden olabileceğine dikkat edilmelidir. Bazı durumlarda, banka için örnek işleme, eser elementlerin analizi için tüm kan gibi bütün örneklerden, organik kirletici maddeler analizi için plazma veya serum gibi örnek bileşenlerinin ayrılmasını içerebilir. Bu gibi durumlarda, sadece örneğin homojenliğini sağlamak için değil, aynı zamanda (8.3.1 bakınız) işlem sırasında hedef kimyasalların kirlenmesini önlemek /en aza indirmek için de özen gösterilmelidir. Havuzda toplanmış insan örnekleri bir bölgedeki nüfusun kirlilik durumunu temsil ettiği düşünülmektedir ve analitik maliyetler ve banka tesisi açısından çok verimlidir. 1'inci etkililik değerlendirme prosedüründe (ortak WHO / Stockholm Sözleşmesi programı) toplanmış ve analiz edilmiş insan anne sütünün havuzda toplanan örneklerinin temsili parçaları bir dondurucuda tutulmuştur ve şimdi listeye yeni giren ek KOK'ların analizi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, havuzda toplanan örneklerin, tek tek örneklerle kıyasla dezavantajları vardır (bkz. Bölüm 3.5).

Biyolojik ve toprak/sediman örneklerinin durumunda, homojenlik, örneğin küçük bir kısmının gelecekteki analizininin dönemin kirlilik durumuna ilişkin "temsil özelliği olan" bilgileri bize vermesini sağlamak için arşivlenmiş örneklerin önemli bir özelliğidir. Çırpıcı, karıştırıcı, kıyıcı, kırıcı, bilyalı değirmen, çubuklu değirmen ve dondurarak homojenizasyon dahil Çevre Örnek Bankası faaliyetlerinde çeşitli homojenleştirici teknikler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Genellikle kırma/homojenleştirme işlemleri için metal, seramik gibi sert bir malzeme kullanılır. Bazı durumlarda, floropolimerler gibi plastik malzemeler değirmenler için bir kapak ya da kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Ancak, bu homojenizasyon adımının kendisi örneklerin homojenizasyon malzemeleriyle kirlenmesine neden olabilir. Paslanmaz çelik veya titanyum gibi sert bir metal bile, çizik olabilir ve mekanik homojenizasyon aşamasında homojenize örneklerle bulaşabilir. Floropolimerlerin kendileri perfluoroktonoik asit (PFOA) ve/veya perfloronanoik asit (PFNA) gibi bazı organik maddeler tarafından kontaminasyona neden olmasına rağmen, floropolimerler, homojenizasyon sırasında metaller ile kirlenmeyi önlemek için seçilmiştir.

Örnek saklama kapları için cam ve plastik tüpler kullanılmaktadır. Örnek konulmadan önce dikkatlice temizlenmelidirler. Cam kaplar organik olarak temizlenmesi daha kolay ve organik analiz için kullanılacak örnekler için tercih edilmesine rağmen, donduğu zaman su (kanlar, süt) hacmi önemli ölçüde arttığı için kırılmaya karşı önlem alınmalıdır. Kan örnekleri saklandığında kırık cam yaralanma ve kazayla enfeksiyona neden olabilir. Kaplar sıkıca kapatılmış olmalıdır. Metal vidalı kapak veya başka bir gevşek kap -20 ° C veya daha altında, uzun süreli depolama sırasında donma ve biyolojik dokuların kurutulması öncesinde sıvı örneklerin dökülmesine neden olabilir. Cam tüp durumunda, PTFE ve diğer floropolimer ile kaplanmış bir iç elastomerlik plastik kapaklar ticari olarak mevcuttur. Floropolimer kimyasal olarak stabil ve dayanıklı olmakla birlikte, perfloranmış kimyasallar, genellikle PFOA ya PFNA içerir ve bu tip kapak analizi için uygun değildir. İç elastomer olmadan sıkıca geçirmezlik kazandırılmış bir plastik kapak tercih edilmektedir. Seçenek olarak ince

alüminyum folyo örnekler ve kapağın iç elastomeri arasında doğrudan teması engellemek amacıyla şişe ağzını kapatmak için kullanılmaktadır. Bu alüminyum folyonun organik kirleticilerden arı olmadığına dikkat edilmelidir; görünüşe göre, yüzeyi bazı organik malzemelerle kaplıdır ve bazen, florlu kimyasallar da dahil olmak üzere, hedef kimyasalların düşük seviyeleri tespit edilmiştir. Cam kaplar ile birlikte pişirme folyoları kirlenme seviyelerini en aza indirmek için etkili olacaktır. Filtrelerden ekstraler (organik çözücüler) veya diğer adsorbanlar, azot ya da argon gibi bir etkisiz gaz ile sızdırmaz hale getirilmiş önceden temizlenmiş, amber cam ampul içinde tutulmalıdır. Filtreler veya diğer adsorbanlar alüminyum pişirme folyosu ile kaplı olacak, fermuarlı plastik torbaya (genellikle ince polietilen torba) konulacak ve gelecekteki organik analiz için tercihen bir dondurucuda arşivlenecektir. Depolama sırasında materyal içinde kontaminasyon oluşumunu kontrol etmek için örnekler ile birlikte boş (kullanılmayan) filtrelerin de arşivlenmesi tavsiye edilir.

Homojenize edildiğinde kirleticilerin dağıtım / lokalizasyonu ile ilgili bilgiler veya örnek içinde etkileri silinecektir. Tortu ve mercan gibi yıllık halka veya katmanlı yapısı ya da organizma veya dokular gibi karmaşık yapıları olan bazı örnekler, tercihen bir bütün olarak depolanır veya homojenleştirme adımı, zamansal eğilimler gibi değerli bilgilerin kaybolmasına neden olabileceği için, hedef organ spesifik gen ifadesi kaydedilmiş olarak bölümlere ayrılabilir.

8.3.3 KG/KK ve güvenlik

Çevre Örnek Bankasında iki farklı seviyede KG/KK prosedürü vardır; yani 1) örnek alma, örnek taşıma ve depolama da dahil olmak üzere SOP'lara göre tüm sürecin düzgün çalışmasını kontrol etmek, ve 2) saklanan örneklerin periyodik analizi ile örnek kalitesini (kimyasal bileşimi) kontrol etmek. Örnekler erişimin belirli personel ile sınırlı olduğu alanlarda saklanmalıdır. Personelin sadece normal çalışma için değil, aynı zamanda yangın veya diğer kaza durumları için düzenli eğitilmesi tavsiye edilir.

İnsan örnekleri etik konular ve aynı zamanda kazayla enfeksiyon tehlikesi nedeniyle özel dikkat gerektirebilir. Kişisel bilgilerin (anketler, genetik bilgisi ve DNA'nın kendisi de dahil olmak üzere) güvenliğini sağlamak için özel dikkat göstermek gereklidir. Genellikle "anonimleştirme" prosedürü gereklidir, yani, örneklere ait tüm kişisel bilgilerin silinmesi ya da her bir örnekten izole edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci durumda, ayrı bir yerde güvenli koşullarda saklanan kişisel bilgilere sadece sınırlı sayıda özel eğitilmiş ve izni personeli erişebilir ve belirli bir yetkiyle kurulan etik konularda özel bir komite izni altında kişisel bilgileri bireysel örneklerle (ve örnekten elde edilen verilere) bağlantılar oluşturabilir. İnsanlardan alınmış, havuzda toplanan örnekler, yani, bir grup insandan elde edilen örneklerin aynı miktardaki karışımı genel olarak "anonim" olarak kabul edilir.

8.4 Sonuçları Karar vericilere, Bilime ve Kamuya bildirme

Çevre Örnek Bankasının karar vericiler ve bilim için yüksek değerli arka planına karşı, faaliyetlerin sonuçlarını zamanında ve uygun bir şekilde sağlamak önemlidir. Bu nedenle bankacılık kavramını politika arenasına getirmeye ve bilimsel topluluk ve ilgi duyan kamuoyunu amaçları, konuları ve özellikle de rutin bir operasyon ve kirlilik eğilimlerinin retrospektif analizinin sonuçları hakkında bilgilendirmeyi sağlayan bir bilgi sistemi oluşturulması tavsiye edilir. Bir örnek olarak, Alman Çevre Örnek Bankası, çevre ve insan örneklerinde ve geriye dönük analizlerin rutin çalışmasından kaynaklanan tam veri kümesinin ESB Bilgi Sistemi üzerinden derlenmesini, düzenlenmesini, idare edilmesini ve yayımlanmasını sağlamaktadır (www.umweltprobenbank.de).

8.5 1.3 Çevre Örnek Bankacılığına ilişkin Mevcut bilgiler

Dünyadaki aktif olarak örnek toplayan birkaç büyük Çevre Örnek Bankası tesisi bulunmaktadır. Birçoğu gelişmiş/endüstrileşmiş ülkelerde faaliyet göstermektedir, ancak son zamanlarda gelişmekte olan ülkelerde de bankaya olan ilgi artmaktadır (Becker ve diğ., 2006; Becker and Wise 2010; Isobe ve diğ., 2010).

Her banka kendi amacına ve belirli bir karaktere sahiptir ve farklı bir büyüklük ve geçmişi vardır. Onların deneyimlerinin çeşitliliği Çevre Örnek Bankası ile ilgili hiçbir faaliyetin olmadığı bir ülke/bölgede yeni bir banka kurmak için faydalı olacaktır. Bankaların faaliyetleri hakkında bilgiler bilimsel literatürlerde (örneğin bakınız, Becker ve diğ., 2006, tarafından verilen çevresel örnek bankacılığı konusunda önceki bilimsel toplantılardaki yayınları kapsayan referanslar) ve ayrıca kendi web sitelerinde mevcuttur. Alman Federal Çevre Ajansı tarafından Çevre Örnek Bankasına ilişkin bilgi alışverişi ve araştırma iletişimi için bir web sitesi açılmıştır ve sürdürülmektedir. Alman ve ABD

bankalarının SOP'leri ve dünyanın en büyük çevre Örnek Bankalarının web sayfalarının listesine aşağıdaki sayfadan ulaşabilirsiniz.

Uluslararası Çevre Örnek Bankası Grubu Web Sitesi:

<http://www.inter-esb.org/>

Yaşam bilimleri / tıbbi / hayvancılık alanında tıbbi/ilacı/ıslah amaçlı insan veya diğer biyolojik örnekleri korumak için artık çok daha büyük etkinlik mevcuttur ve "biobank" terimi sık sık bu amaçla bir depo olarak kullanılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, ISBER (Uluslararası Biyolojik ve Çevre Arşivleri Derneği) biyolojik ve çevresel örneklerin depoları ile ilgili teknik, hukuki, etik ve yönetsel konularda çalışan uluslararası bir topluluktur. ISBER, işbirliğini teşvik etmekte, eğitim ve öğretim fırsatlar yaratmakta ve küresel ölçekte son teknoloji ürünü politikalar, süreçler ve araştırma bulguları ve yenilikçi teknolojiler, ürün ve hizmetler için uluslararası bir vitrin sağlar. Buna ek olarak, ISBER bir bölgesel bölüme, ESBB (Avrupa, Ortadoğu ve Afrika Biyokoruma ve Biobanka Derneği) ve bu bölgelerdeki üyelerin yanı sıra Asya'da bir Yan Ortaklığa, Asya Araştırma Kaynak Merkezleri Ağı (ANRRC) sahiptir.

ISBER: <http://www.isber.org/>

ESBB: <http://www.esbb.org/index.html>

Bu faaliyetlerde deponun inşası ve işletilmesi yanı sıra mevcut aday bankaların Sözleşme için işletilmesine ilişkin bilgiler bulunabilir. Buna ek olarak, dünyada birçok büyük hastanede genellikle acil durum güç jeneratörleri ve dondurucular vardır. İnsanlardan alınan örnekler ile ilgili olarak, böyle büyük bir hastanede veya acil güç kaynağı olan mevcut biyobank tesisinde bir iki dondurucu tesis etme Sözleşme kapsamında bankacılığı başlatmak için bir maliyet-etkin ve uygulanabilir bir yöntem olacaktır. Çevresel örneklerde olduğu gibi, büyük ölçekli ticari soğutucu depoların kullanımı alternatif bir seçim olacaktır. Bununla birlikte, yukarıda açıklandığı gibi, Çevre Örnek Bankasının uzun vadeli çalışması kimyasal analiz konusunda özel bilgi ve teknikleri gerektirir. Çevre Örnek Bankası'nın çalışması ve uzun vadeli izleme programı veya Stockholm Sözleşmesi KİP kapsamında KG/KK faaliyeti arasında yakın bir bağlantı kurmak vazgeçilmezdir.

8.6 Kaynakça

Becker, P.R., Gunter, E.W., Schlueter, C., Shibata, Y., Wise, S.A. 2006, Environmental Specimen Banking, J. Environ. Monit., 8, 776-778.

Becker, P.R., Wise, S.A. 2006, The U.S. National Biomonitoring Specimen Bank and the Marine Environmental Specimen Bank, J. Environ. Monit., 8, 795-799.

Becker, P.R. and Wise, S.A. 2010, Thirty Years of Progress in Environmental Specimen Banking. In, Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry Vol 4: Environmental Specimen Bank: Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries. Eds., Tomohiko Isobe, Kei Nomiya, Annamalai Subramanian and Shinsuke Tanabe. TerraPub, Tokyo, Japan, pp 7-14.

Bowen, R.A.R., Chan, Y., Cohen, J., Rehak, N.N., Hortin, G.L., Csako, G., Remaley, A.T. (2007) Effect of Blood Collection Tubes on Total Triiodothyronine and Other Laboratory Assays, Clinical Chem. 51, 424-433

Campbell, L.D., Betsou, F., Garcia, D.L., Giri, J.G., Pitt, K.E., Pugh, R.S., Sexton, K.C., Skubitz, A.P.N., and Somiari, S.B. 2012, Best Practices for Repositories: Collection, Storage, Retrieval, and Distribution of Biological Materials for Research, Third Edition, Biopreservation and Biobanking, 10:2, 79-161.

Eisenberg, D., Kauzmann, W. 2005, The Structure and Properties of Water, pp.308, Oxford Univ. Press.

Ezoe, Y., Goto, S., Tanabe, K., Endo, O., Koyano, M., Tanabe, I., Matsushita, H. 2004, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations of Airborne Particles in Urban Air over the Past Twenty Years, Polycyclic Aromatic Comp., 24, 635-646.

Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, German Environmental Specimen Bank—Concept, Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt), Berlin, Germany, 2008. <http://umweltprobenbank.uba.de/en/documents/11426>.

Gunter, E.W. 1997, Biological and Environmental Specimen Banking at the Centers for Disease Control and Prevention, Chemosphere 34: 1945-53.

Isobe, T., Nomiya, K., Subramanian, A., Tanabe S. eds. 2010, "Environmental Specimen Bank: Exploring Possibility of Setting-up ESBs in Developing Countries", International Studies on Environmental Chemistry Vol.4, Terrapub Tokyo.

- Koizumi, A., Harada, K.H., Inoue, K., Hitomi, T., Yang, H-R., Moon, C-S., Wang, P., Hung, N.N., Watanabe, T., Shimbo, S., Ikeda, M. 2009, Past, Present and Future of Environmental Specimen Banks, *Environ. Health Prev Med*, 14:307-318.
- Matsumura, T., Goto, S., Sasai, S., Shamoto, H., Endo, O., Watanabe, I., Tanabe, K., Matsushita, H. 2002, Concentration of Dioxins in Ambient Air over the Past 20 years, *Organohalogen Comp.*, 57, 45-48.
- Matsumura, T., Goto, S., Sasai, S., Hijiya, M., Shamoto, H., Endo, O., Watanabe, I., Tanabe, K., Matsushita, H. 2003, Concentration of Dioxins in Ambient Air Over the Past 20 Years (II), *Organohalogen Comp.* 61, 502-505.
- Morita, M., Yoshinaga, J., Mukai, H., Ambe, Y., Tanaka, A., Shibata, Y. 1997, Specimen Banking at National Institute for Environmental Studies, Japan, *Chemosphere* 34: 1907-19.
- Nagayama, J., Todaka, T., Hirakawa, H., Hori, T., Kajiwarra, J., Yoshimura, T., Furue, M. 2010, Polychlorinated dibenzofurans as a causal agent of fetal Yusho, *Chemosphere* 80, 513-518.
- O'Doherty, S., Cunnold, D.M., Miller, B.R., Muehle, J., McCulloch, A., Simmonds, P.G., Manning, A.J., Vollmer, M.K., Grealley, B.R., Prinn, R.G., Fraser, P.J., Steele, L.P., Krummel, P.B., Dunse, B.L., Porter, L.W., Lunder, C.R., Schmidbauer, N., Hermansen, O., Salameh, P.K., Harth, C.M., Wang, R.H.J., Weiss, R.F. 2009, Global and Regional Emissions of HFC-125 (CHF₂CF₃) from in situ and Air Archive Atmospheric Observations at AGAGE and SOGE Observatories, *J. Geophys. Res.*, 114, D23304, doi: 10.1029/2009JD012184.
- Odsjo, T. 2006, The Environmental Specimen Bank, Swedish Museum of Natural History—A Base for Contaminant Monitoring and Environmental Research, *J. Environ. Monit.*, 8, 791-794.
- Owen, J.M., Woods, P. 2008, Designing and Implementing a Large-scale Automated -80 C Archive, *Int. J. Epidemiol.*, 37, i56-i61.
- Rüdel, H., Schröder, W., von der Trenck, K.T., Wiesmüller, G.A. 2009, Substance-related environmental monitoring: Work group 'Environmental Monitoring'-Position paper, *Environ Sci Pollut Res Int.* 16:486-98.
- Satake K., Tanaka, A., Kimura, K. 1996, Accumulation of lead in Tree Trunk Bark Pockets as Pollution Time Capsules, *Sci. Total Environ.*, 181: 25-30.
- Shibata, Y., ed., 1998, "Report of Oil Pollution Accident in Japan Sea", Data Report F-111-'98/NIES, National Institute for Environmental Studies, pp.87 (in Japanese)
- Shibata, Y., Tanaka, A., Horiguchi, T., Hashimoto, S., Takazawa, Y., Mukai, H., Yoshikane, M., Hirota, M., Kanda, Y., Komori, S., Kobayashi, M., Uehiro, T. 2007, Environmental Specimen Bank at the National Institute for Environmental Studies, Japan: ESB as an Effective Tool to Supplement Environmental Monitoring and Assessment, *Organohalogen Comd.*, 69, 1725-1728.
- Shibata, Y., Yoshikane, M., Takagi, M., Tanabe, K., Hashimoto, S., Sasaki, Y., Ito, H., Nitta, H., Satoh, H. (2011) Blood-Sampling Method for POPs and Other Chemicals Analysis in Japanese Birth Cohort Study, *Japan Environment and Childrens Study, Organohalogen Comp.*, 73, 1464-1467.
- Sundström, M., Ehresman, D.J., Bignert, A., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., Chang, S.C., Bergman, A. 2011, A temporal trend study (1972-2008) of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in pooled human milk samples from Stockholm, Sweden, *Environ. Int.*, 37, 178-183.
- Takasuga, T., Nakano, T., Shibata Y. 2012, Unintentional POPs (PCBs, PCBz, PCNs) contamination in articles containing chlorinated paraffins and related impacted chlorinated paraffin products, *Organohalogen Comp.*, 2012, G6.104.
- Tanabe, S. 2006, Environmental Specimen Bank in Ehime University (es-BANK), Japan for global monitoring, *J. Environ. Monit.*, 8, 782-790.
- Tanaka, A., Takeuchi, A., Takazawa, Y., Karube, Z., Takagi, M., Yoshikane, M., Seyama, H., Shibata, Y. 2012, Natural disaster and the environmental specimen banking – Report from "Environmental Time Capsule Program" at the National Institute for Environmental Studies, Japan -, *Organohaologen Comp.*, A4.105.
- Wakeford, B.J., Kasserra, M.T. 1997, The Relationship between the Canadian Wildlife Service Specimen Bank and the Wildlife Toxicology Program: the Effect on Specimen Collection, *Chemosphere* 34, 1933-38.
- Wiesmüller, G.A., Eckard, R., Dobler, L., Günzel, A., Oganowski, M., Schröter-Kermani, C., Schlüter, C., Gies, A., Kemper, F.H. 2007, The Environmental Specimen Bank for Human Tissues as part of the German Environmental Specimen Bank, *Int J Hyg Environ Health.* 210:299-305
- Zheng, J., Shibata, Y., Tanaka, A.. 2002, Study of the Stability of Selenium Compounds in Human Urine and Determination by Mixed Ion-pair Reversed-phase Chromatography with ICP-MS Detection, *Anal. Bioanal. Chem.* 374:348-355

EK 1

Hava, insan kanı ve anne sütünde KOK'ların belirlenmesi için önemli parametrelerin açıklaması

Aşağıdaki bölüm UNEP / GEF projesi "Gelişmekte Olan Ülkelerde KOK'ların Analizi İçin Mevcut Kapasite ve Kapasite Artırımı İhtiyaçları Değerlendirmesi" kapsamında geliştirilen KOK'ların analizi için önerilerden alınmıştır.

Herhangi bir KOK analizine başlamadan önce, örnekleme ve sonraki analizlerin çalışmanın amaçlarını karşılayabilmesini sağlamak için yeterli bir araştırma tasarımı oluşturulmalıdır. Tüm faaliyetler, eğitilmiş profesyoneller tarafından, iyi tasarlanmış bir plana göre ve uluslararası ya da ulusal onaylanmış yöntemleri kullanarak, programının zaman dilimi boyunca her zaman aynı yöntemi kullanılarak yürütülmelidir. Örnekleme ve analiz yanı sıra raporlama veya verilerin depolanmasındaki hatalar veya standart operasyonel prosedürlerden herhangi bir sapmanın anlamsız veya hatta programa zarar veren verilerle sonuçlanabileceği anlaşılmalıdır. Başlamadan önce, çalışma tasarımı, veri kullanıcıları da dahil olmak üzere tüm ilgili aktörler tarafından ele alınmalı ve onaylanmalıdır.

Laboratuvarlar, örnek ekstraksiyonu, temizleme ve analiz için yayınlanan yöntemleri benimseyebilir ve laboratuvar içinde onları doğrulaması gerekebilir. En temel gereklilikler şunlardır:

- Laboratuvar belirli analizleri yapmak için altyapı, araç gereç ve iyi eğitilmiş personel yeterliliğini kanıtlayabilmelidir;
- Kurum içi yöntemler de dahil analitik yöntemlerin validasyonu;
- Tüm laboratuvar ekipmanları ve sarf malzemeleri dahil valide yöntemler için Standart operasyon prosedürleri (SOP);
- SOP'da tanımlanan Kalite güvence ve kalite kontrol (KG/KK), *örn.*, kör numunelerin analizi, referans malzemelerin kullanımı, analitik sistemin sinyal / gürültü oranı ve hassasiyeti için kalite kriterleri.

Örnekleme

Herhangi bir örnek alma faaliyetinin amacı çalışmanın amacına hizmet edebilen bir örnek elde etmektir. Bu faaliyette tüm örnekleme sürecinde örneğin temsil edebilirliğini ve bütünlüğünü sağlamak vazgeçilmez olarak kabul edilir. Ayrıca, ekipman, ulaşım, standardizasyon ve izlenebilirlik açısından kalite gereksinimleri vazgeçilmezdir. Tüm örnekleme prosedürleri üzerinde mutabık kalınması ve bir örnekleme kampanyası başlamadan önce belgelenmiş olması önemlidir.

Örnekleme için tam akreditasyon almak çok pahalı olabilirse de, örnekleme için Kalite Güvencesi ve Kalite Kontrolü (KG/KK) prosedürlerinin yerine getirilmesi gerekir.

Genel örnekleme prosedürleri

Genel örnekleme prosedürleri şunlardır:

- Örnekleme ekipmanının hazırlanması, nihayetinde örneklerin sevkiyatı;
- Laboratuvarda örneklerin kabulü için kriterlerin oluşturulması;
- Örnekleme için standart operasyon prosedürlerinin oluşturulması;
- Kalite güvence prosedürleri, *örn.*, saha körleri, delil zinciri belirlenmesi;
- Saha körü prosedürlerin oluşturulması.

Altyapı ve düzen

Örnekleme ile ilgili vazgeçilmez gereksinimler şunlardır:

- Ekipman: Matris ve KOK türüne göre yeterli örnekleme cihazı;

- Malzemeler: Gereçler, kaplar vb (paslanmaz çelik-cam, asla plastik değil) dahil analit uyumlu örnek alma araçları;
- Kişisel korunma: Örnek almadan sorumlu olanlar, çalışacakları örneklerin türüne bağlı olarak yeterli koruyucu kıyafetler giymelidir;
- Örnek körleri: Bunlar potansiyel kirlenmenin değerlendirilmesini sağlar;
- Saklama: Örnekler ve örnek körleri matris ve KOK türünün gereksinimlerine göre korunur;
- Taşıma: Analizden sorumlu laboratuvara ulaşıncaya kadar örneğin bütünlüğünü ve korunmasını sağlamak, örneğin kirlenme olasılığını en aza indirmeye uygun taşıma;
- "Yerinde" izleme ekipmanlarının mevcut olması: Her ortama göre ilgili çevresel parametrelerin ölçülmesi için. Çevre koşulları kayda geçirilmelidir;
- Coğrafi referans ve fotografik kayıtlar: Örnekleme sahalarının yerini hassasiyetle belirlemek ve sahanın gelecekteki konumundan emin olmak için GPS'in mevcut olması;
- Standartlaştırılmış protokol: Köklü örnekleme prosedürleri uygulanmalıdır. Bu tür örnekleme protokolleri ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu), EC (Avrupa Komisyonu) ABD-EPA (Çevre Koruma Ajansı), GEMS (Küresel Çevre İzleme Sistemi), ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) gibi kurum veya kuruluşlar tarafından geliştirilmiştir;
- Etiketleme: Belirsizlik içermeyen etiketlere ihtiyaç vardır;
- Görüşme protokolü: İnsanlardan alınan örnekler için gerekli olabilir;
- Bir etik kuruldan onay: İnsanlardan alınan örnekleri için gerekli olabilir;
- Örnekleme personeli ve analitik laboratuvar arasındaki arayüz: Proje planlamacıları, örnek alanlar, analiz laboratuvarı ve veri kullanıcıları arasında yakın işbirliği önemlidir;
- Personelin Eğitimi: Personel örnekleme teknikleri konusunda yeterince eğitimli ve bu tekniklere aşina olmalıdır;
- Depolama kapasitesi: Laboratuvar, numunelerinin bütünlüğünü sağlamak için, yeterince düşük ve istikrarlı sıcaklıklarda yeterli depolama kapasitesine, yani., buzdolabı ya da dondurucuya sahip olmalıdır. Bu sıcaklıklar sürekli izlenmeli ve belgelendirilmelidir;
- Atık Arıtma: örnekleme sırasında üretilen atıkların uygun arıtma/taşıma işlemi dikkate alınmalıdır.

Standart operasyon prosedürü (SOP)

Her bir matrisin türü için bir standart işletim prosedürü (SOP) oluşturulmalıdır. Bu SOP'larda aşağıdaki gereklilikler ele alınmalıdır:

- Örnekleme protokolleri ve teknik özellikleri de içeren örnekleme uygulamasının amacı;
- Çalışmada verildiği şekliyle düzenlemeler veya diğer hedefleri karşılamak amacıyla analitik ihtiyaçlara ve sınırlamalara uygun örnek büyüklüğü;
- Örnekleme sahalarının tanımı ve tercihen GPS koordinatları ile coğrafi konumu;
- Temsil özelliği olan örnekler için rehber;
- Bileşik örnekleri için kriterler, *örn.*, alt-örnek sayısı, homojenizasyon;
- Saha kör prosedürlerinin açıklaması;
- Örnek alma tarihi, zamanı;

- Örnekleme sırasındaki koşullar;
- Örnekleme uygulamaları arasındaki zaman aralıkları;
- İşletme, bakım ve temizlik prosedürleri (cam kaplar gece boyunca 300 °C'ye kadar ısıtılarak temizlenebilir) dahil örnekleme ekipmanları için özellikler;
- Örneği alan kişinin (kişilerin) kimliği;
- Örnek özelliklerinin tam tanımı;
- Etiketleme (örnek numaraları protokolde atanmış olmalı ve hazırlanan etiketler sahaya götürülmelidir);
- Örnekleri (sahada) etiketleme ve ileride takip için örnek kaydı;
- Örnekte beklenen KOK konsantrasyon seviyesinin göstergesi;
- Sonuçların yorumlanmasında yardımcı olabilecek herhangi bir ek gözlem;
- Çapraz bulaşmayı önlemek için kalite güvence prosedürleri.

SOP da giyilmesi gereken kişisel koruma ekipmanı ve diğer uygun güvenlik hususlarını sıralayan ilgili detaylara sahip bir bölüm içermelidir.

Bir örnekleme laboratuvarı ile taşıeron sözleşmesi yapma

Örneklemeyi kimin yapması gerektiğine ilişkin genel tavsiye verilemez. Belirli matrisler, *örn.*, insan kanı, için bir uzman, *örn.* tıp doktoru veya hemşire örnek almalıdır. Örnek alma için bir laboratuvar uzmanıyla taşıeronluk sözleşmesi yapmanın artıları ve eksileri vardır. Örnek alma işini taşıerona vermek gerekli personel ve ekipmanı olmayan laboratuvarlar için bir avantaj olabilir, ancak laboratuvar örneğin kabul edilen kalite güvence ve kalite kontrol (KG/KK) koşullarında alındığından emin olmalıdır.

Bir laboratuvarın örnek almak üzere taşıeronluk yapması durumunda, analiz laboratuvarının örnekleme protokolü oluşturması ve vermesi önerilir. Örnekleme sürecinden sorumlu olanlar güvenlik mühürleri uygulamalı, yanı sıra nakliye sırasında örneğin bütünlüğünü garanti etmek için koruma kriterlerine uymalıdır.

Taşıma ve depolama

SOP aynı zamanda taşıma ve depolama gerekliliklerini içerir. Daha özel olarak, bunlar:

- Sağlanacak yeterli tesis ve altyapı, *örn.*, dondurucular, dahil olmak üzere her örnek matrisi için taşıma ve saklama koşulları;
- Taşıma sırasında örneklerin bütünlüğünün korunması (sıcaklık, ışık, vb);
- Aşağıdakiler de dahil olmak üzere yeterli depolama şartları:
 - Buzdolabı ve dondurucuların performansı, *örn.*, sıcaklık kaydı ve kontrolü;
 - Elektrik kesilmelerinde otomatik enerji kaynağı ekipmanı durumu;
 - Depolama süreleri, sıcaklık ve diğer koşullarda sınırlar olabilir;
- Yeniden analiz edilmek üzere (karşı-örnek) ayrı ayrı örneklerin korunması;
- Örneğin analiz öncesi işlemi : temsil özelliği olan alt örnekleri ve kompozit örnekleri (havuzları) elde etmek için istatistiksel kriterler; katı maddeler ve dokunun homojen hale getirilmesi.

Not: Dikkat edilecek ve uyulacak sevkiyat şartları olabilir. Özellikle uluslararası sevkiyat durumunda, kısıtlamalar olabileceği için, taşıma ve gümrük izni için dikkat edilmesi gereken hususlar dikkate alınmalıdır.

Analiz

Dikkate alınması gereken önemli adımlar şunlardır:

- Laboratuvarda örneğin taşınma ve hazırlanması için usuller ve kabul kriterleri;
- Laboratuvar standart KG/KK prosedürlerini izlemelidir;
- Uluslararası interkalibrasyon çalışmalarına katılım ve onaylı veya laboratuvar referans malzemelerin analizi esastır.

Düzen ve altyapı [FORMAT: Bir sonraki sayfaya gidin]

Örneklerin korunması, potansiyel çapraz kontaminasyonun kontrolü, teknik, kalibrasyon ve araçların iyi bakımını güvence altına almak için aşağıda belirtilen şartlar vazgeçilmez olarak kabul edilir. Genel olarak, laboratuvar, temiz ve güvenli, iyi düzenlenmiş ve analizleri yapmak için yeterince eğitilmiş personele sahip olmalıdır. Yukarıda belirtilen önlemlerin uygulanması akreditasyon için imkan sağlayabilir. Gereklilikler şunlardır:

- Genel laboratuvar çevre koşulları analizin her adımı için yeterli laboratuvar alanı sağlamalı ve bireysel örnekler arasındaki karışmayı önlemelidir. Bu koşullar şunları içerir:
 - Standartların ve örneklerin fiziksel olarak ayrılması;
 - Beklenen KOK konsantrasyonu (çok kirli örnekleri az kirli örneklerden ayırarak çapraz bulaşmayı en aza indirmek);
 - Sıcaklık kontrolü ve iklimlendirme sağlanması;
 - Aspiratörlü davlumbazların mevcut olması;
 - Yanıcı ürünlerin işlem göreceği alan;
 - Laboratuvar atıklarının bertarafı.
- Örneğin delil zincirini sağlayın ve belgeleyin: sıcaklık, kaplar, etiketler, kayıt, her aşamada sorumlu olanlar, kabul kriterlerinin belirlenmesi (analit ve matris'e göre malzemenin durumu yanı sıra miktarı) bakımından örneklerin bütünlüğünü ve korunmasını (bakım) doğrulayın;
- Alikotların Ayrılması: Örneği dondurmadan önce tamamlayıcı analiz durumunda (örneğin, yağ saptamaları);
- Analitik metodun seçimi ve doğrulama: Analit ve matris türüne göre yöntem doğrulama protokolünü kullanın (seçicilik, tekrarlanabilirlik, yeniden üretilme yeteneği, ekstraksiyon verimliliği, geri kazanma, saptama sınırı, ölçme sınırı, doğruluk). Solventler ve reaktiflerin (körler) kalitesi. Temiz cam malzeme (çapraz bulaşmayı önleyin). Bakım ve yardımcı ekipmanın (soba, terazi, test tüpleri, pipet, cam) kalibrasyonu. Protokoller ve prosedürler açıkça tanımlanmış ve belgelenmiş olmalıdır.

Ekstraksiyon

Soxhlet, katı evre, sıvı-sıvı ve basınçlı ekstraksiyon dahil olmak üzere ekstraksiyon için çeşitli yöntemler vardır. Ekstraksiyon işleminden sonra, ekstre konsantre edilecektir. Bunu yapmak için, teknik aşırı analit kaybını önlemek için optimize edilmelidir. Genel olarak bu adım şunları içerir: vakum altında ya da nitrojen ile buharlaşma (Not: sıcaklık, nitrojen akışı ve vakum kontrolü esastır) Ekstrenin tamamen kurumamasından kaçınılmalıdır; bir "koruyucu" olarak yüksek kaynama noktasına sahip bir bileşiğin eklenmesi olasılığı düşünülebilir.

- Ekstraksiyon öncesi veya ekstraksiyon sırasında, su, yağlar, proteinler, ve kükürtün bertaraf edilmesi gerekir. Bu şu şekilde yapılabilir:
 - Örneğin sodyum sülfat ya da eşdeğeri ile kurutulması yoluyla suyun giderilmesi kabul gören bir kurutma işlemi olduğunu göstermiştir;

- Sülfürik asitle veya ekstraksiyon sonrası jel permeasyonu ile lipidlerin giderilmesi;
- Oksalat ile proteinlerin doğal yapısının bozulması (denatürasyon);
- Aktif bakır veya ekstraksiyon sonrası jel permeasyonu ile kükürtün giderilmesi.
- Ekstraksiyon çözücülerin saflığı da önemli bir husustur. Sadece yüksek saflıkta camda damıtılmış solvenler kullanılmalıdır.
- Ekstraksiyon, ekstraksiyon süreleri, solvent türü ve yardımcı ekipman performansı açısından standardize edilmelidir;
- Ekstraksiyon işleminden önce, ekstraksiyonun etkililiğini kontrol etmek için iç standartların eklenmesi gerekir;
- Ekstraksiyon standartlarının geri kazanımları analiz edilecek KOK ve matris ile farklılık gösterir. (Uluslararası kalibrasyon çalışmalarından) mevcut deneyimlere dayanarak, genel bir kural olarak:
- PCB ve pestisit için: % 80 -% 120 (tetra ve penta-klorlu PCB kazanımlarında %60 kadar aşağı kabul edilebilir);
- PCDD/PCDF için: % 50 -% 130 (hepta- ve okta-klorlu PCDD/PCDF % 40 - % 150 olarak kabul edilebilir).

Analizde kullanılmayan ekstreler tercihen cam ampullerde, -20 ° C 'de saklanabilir.

Temizleme

Temizleme, kesin sonuçlar elde etmek için analitten karışan maddeler/malzemeleri gidermek için yapılır. Kromatografik tutmanın matristen etkilenmemesi amacıyla (özellikle etiketi olmayan iç standartlar kullanıldığında veya kitle spesifik detektör mevcut değilse) arıtma yeterince verimli olmalıdır.

Temizleme, seçicilik, şartlandırma ve kolon akışına bağlı olarak adsorbanlar ve çözücülerin çeşitli kombinasyonları ile gerçekleştirilir. Saflaştırma esnasında aşağıdaki konular kontrol edilmeli veya sürdürülmelidir:

- Bir iç standart, yeterli yanıt faktörleri elde etmek amacıyla, bir örnekten diğerine, iç standartların sabit konsantrasyonları ile, en az 20/1 bir sinyal/gürültü oranı veren bir konsantrasyonda ilave edilir;
- Kontrol fraksiyon kesiti.

Ayırma

KOK'ları ayırma işlemi elektronik yakalama detektörü (AKD), kütle seçici detektör (MS dedektör) ya da varsa, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) ile gaz kromatografisi kullanılarak yapılır. Örneğin, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi diğer ayırma teknikleri uygun bulunmamıştır.

- Genel olarak, doğru ölçüm için uygun bir durağan evrenin seçilmesi ve yeterli tepe ayrımı elde edilmesi gerekmektedir (genel sayısal kriterler verilemez, fakat 0.15- 30-60 m uzunlukta, 0.15-0.25 mm iç çapı, 0.1-0.3 µm film kalınlığı olan kılcal kolonlar ve taşıyıcı gaz olarak helyum veya kullanımı yeterli bir çözünürlük sağlamalıdır) (not: hidrojen MS tespiti ile birlikte kullanılamaz);
- Bileşiklerin kritik çiftlerinin ayrımının doğrulanması gerekir, *örn.*, PCB 28 ve 31, 118 ve 149 çiftleri; dioksin analizinde PCDD/PCDF'nin poliklorlu difenil eterlerden (PCDE) ayrılması kontrol edilmelidir;
- Helyum, Nitrojen ile kıyaslandığında, tarım ilacı KOK ve PCB'lerin istenen ayrımını elde etmek için daha iyi bir seçenek sunuyor. Gerekli ayrımı elde etmek için en iyi taşıyıcı gaz

hidrojendir ama bazı güvenlik riskleri vardır. Tüm önlemler ve güvenlik prosedürleri yerine getirilmişse bir hidrojen jeneratörü düşünülebilir;

- Detektörün kirlenmesini önlemek için örnek temizleme prosedürleri etkili olmalıdır;
- PCB analizi ve ECD tayini için, en az iki - biri başlangıçta elüte ve biri de kromatogram sonunda - dahili standart kullanılmalıdır. Ayrıca kromatogramın ortasında elüte edilen bir PCB konjenleri kullanılması tavsiye edilir. Böylece, aşağıdaki üç konjenler tavsiye edilir: PCB # 112 # 155 ve # 198. Bu üç konjenleri oldukça kararlıdır ve genel olarak ticari PCB karışımlarında bulunmaz. Not: dekalorbifenil (PCB # 209) tavsiye edilmez, çünkü standart çözeltilerde kolayca çökme eğilimindedir ve uzun tutma süreleri nedeniyle, pikler geniş ve kuyruklanma eğilimindedir. PCB # 209 çevresel örneklerde de tespit edilmiştir ve bu konjenler bir iç standart olarak seçilirse ölçülemez;
- Tüm standartlara ve referans malzemelerine uygun taşıma ve saklama;

Enjeksiyon:

- Enjektörün temiz olmasını sağlayın (devreden çıkarılmış cam eki, örneğin, DDE/DDT < % 20 için bir kabul kriteri ile etkinliği değerlendirin);
- Bölünmüş/bölünmemiş ilişkisini, akışları ve septum durumunu doğrulayın;
- Tekrarlanabilirlik (örneğin, kriter < % 5) sağlanmalıdır ve
- Kromatografik koşulların doğrulanması şunları içermektedir:
 - Çözünürlük, simetrik tepe şekli;
 - Tutma zamanlarının tekrarlanabilirliği;
 - Gazların Saflığı;
 - Farklı polariteli ikinci kolonu onay kolonu olarak kullanma;
 - Cihazın lineer aralığının doğrulanması.
 - Kayıt ve hizmetlerin izlenebilirliği ve ekipmanın performansı.

Tanımlama

Gaz kromatografi kolonundan elüte bileşiklerin belirlenmesi için kullanılabilir bilgi kullanılan detektörün türüne bağlıdır. Genellikle aşağıdaki kriterler kullanılabilir:

- Tutma zamanı örnek ve iç standart arasında aynı olmalıdır;
- Tepelerin teyidi, farklı polariteye sahip bir ikinci kolon üzerinde gerçekleştirilebilir;
- Matris yükleri (veya ko-enjeksiyonu) bileşenleri doğrulamak ve ölçmeyi kontrol etmek için tavsiye edilir;

HRGC-ECD kombinasyonlar için, aşağıdaki özel tavsiyeler verilir:

- Tutma süresi ± 0.2 dakika;

HRGC-MS tayini kombinasyonlar için, aşağıdaki özel tavsiyeler verilir:

- Teorik değer % 20'si içindeki izotopik oranlarda pozitif tanımlama yapılmalıdır;
- MS tespiti ile pozitif tanımlama için, ana bileşiğe etiketli dahili standartın tutma süresi 3 saniye içinde olmalıdır;
- (Tam tarama durumunda), MS kütüphanelerinin kullanılması yararlıdır.

Miktar ölçümü

Genel olarak, analit ölçümü iç standart metodolojisine göre yapılmalıdır. PCDD/PCDF ve dioksin benzeri PCB için genel ek gerekliliklere ihtiyaç vardır. Aşağıdaki gereklilikler vazgeçilmez olarak kabul edilir:

- Analiz edilen KOK analit grubu için en az bir standart temsilci miktarının normal seviye miktarında ilave edilmelidir;
- Ölçüm için bu bileşiklerin konsantrasyonunun detektörün önceden belirlenmiş lineer aralığında olduğundan emin olmalıdır (Not: çoklu-seviye kalibrasyon gerçekleştirildiğinde gerekli değildir);
- Entegrasyon: örnek tipine göre mevcut durum seviyesini ve entegrasyonun yeterli sinyal gürültü ilişkisini seçin, kromatogramın genel formunu, tepelerin formunu doğrulayın ve entegrasyonu manuel olarak doğrulayın;
- Körlerin konsantrasyonunun örneklerinkinden önemli ölçüde daha düşük olduğunu doğrulayın; öneri: $\leq 10\%$;
- Gürültü ilgili tepeye mümkün olduğunca yakın olarak tanımlanmalıdır;
- Ölçüm için bir tepe boyunca en az 10 veri noktasından örnek alınmalıdır (Not: Bazı araçlar bunu otomatik olarak yapar);

Kalibrasyon:

- Etiketli iç standartlar bir katma değerdir;
- Çok noktalı kalibrasyonlar yapılmalıdır;
- Bir dizi örneğin analizi ile bağlantılı olarak günlük kalibrasyon kontrolleri yapılmalıdır (büyük gruplar için çalışma sırasında kalibrasyon kaymaları kontrol edilmelidir);
- Performansı doğrulamak için uygun laboratuvar referans malzemesi kullanılmalıdır.

Raporlama

Veri depolama ile birlikte veri derleme ve raporlama analizdeki son adımlardır. Rapor formu şunları içermelidir:

- Örnek tarihi, adı ve tanımı, kullanılan yöntem, analizi yürüten personelin adı ve KOK laboratuvar sorumlusunun imzası;
- Sadece SI birimleri (Uluslararası Sistem) kullanılmalı ve raporu açıklamadan önce kontrol edilmelidir;
- Konsantrasyonun temeli için açık referanslar verilmesi gerekir, *örn.*, taze ağırlık, yağ ağırlığı veya hacim;
- LOQ altındaki ama LOD üstündeki veriler "LOD-LOQ", LOD altındaki veri "<math>< LOD</math>" olarak rapor edilmelidir;
- Geri kazanım verimliliği rapor edilmelidir;
- Sonuçlardaki belirsizliğe ilişkin ölçülen veya tahmini bilgiler sağlanmalıdır;
- Geri kazanım yüzdesi için raporlama değerleri düzeltilmemelidir;
- Körün raporlanan değerden 10 kat daha düşük olduğu gösterilmelidir. Raporlama değerleri laboratuvar körleri tarafından düzeltilmemelidir (Not: laboratuvarların körleri, *örn.*, PCB 118 için yüksek dalgalanmalar olabilir). Tüm körlerin yazılı olarak belgelenmesi gereklidir; yüksek laboratuvar körleri olması durumunda; bu gibi durumlarda gerekçe açıkça SOP'de belirtilmelidir;

Tanımlar

Tayin sınırı ve ölçüm sınırı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

- LOD, gürültünün 3 katı olmalıdır;
- LOQ, LOD'un 3 katı olmalıdır.

Bir veya birkaç münferit bileşik <LOQ olması durumunda, toplam parametreleri için sonuçlar 0'a ayarlanmış <LOQ ile hesaplanan alt bağ sınırı olan aralıklar ve LOQ'ye eşit olarak ayarlanan üst bağ sınırı olarak rapor edilmelidir.

Belirsizlik hakkında bilgi vermek için kullanılabilen iki yöntem vardır:

- Her adım için belirsizlik miktarının ölçülmesi;
- Laboratuvar içi ve laboratuvarlar arası sonuçlardan türetilmiş genel belirsizlik.

Dikkate alınacak diğer önemli hususlar:

Ekipmanın bakımı

Analitik ekipmanların bakımı POP analizinde en önemli noktalardan biri olarak kabul edilir. Tüm bakım işleri için bakım sözleşmeleri yapmak çok pahalıdır ve bu nedenle KG/KK sonuçları kabul edilemez olduğunda temel bakımı yapmak için laboratuvar personelinin eğitilmesi önemlidir.

Laboratuvarların yeni ekipman kurulduğunda temel bakım da dahil olmak üzere uygun eğitim düzenlemeleri gerekir.

Laboratuvar personelinin eğitimi

İnsan kaynakları herhangi bir analitik çalışma için çok önemlidir. Aşağıdaki belirli sorunların ele alınması ve çözülmesi gerekir:

Eğitim ihtiyaçları. İki eğitimin seviyesi vardır:

İnsanların analitik prosedürleri takip etmek ve sonuçlarını rapor etmek üzere eğitilmesi; İki eğitimin seviyesi vardır:

- İnsanların analitik prosedürleri takip etmek ve sonuçlarını rapor etmek üzere eğitilmesi;
- İnsanların KG/KK kriterleri başarısız olduğunda, sorunu gidermek ve gerekli bakımı gerçekleştirmek için eğitilmesi;
- Deneyimli personele sahip ülkeler laboratuvar personel eğitimi konusunda diğer ülkelere yardımcı olmalıdır;
- Bölgede eğitim kurslarına ve teknoloji bilgisinin aktarılması için yıllık eğitim çalıştaylarına ihtiyaç vardır.

Barınak

KOK analitik laboratuvarlarında barınakla ilgili bazı gereklilikler vardır. Bu gereklilikler şunları içerir:

- Aletli analiz için ve aynı zamanda örnek hazırlama için uygun çevre koşulları (nem en kritik faktördür);
- Titreşimin en aza indirilmesi (HRMS araçları için en önemli husustur);
- ECD ile kullanılan helyum taşıyıcı gaz için sıcaklık kontrolü;
- Belli lokasyonlarda gelen hava temizlenmelidir. İdeal olarak HEPA (HEPA Corporation'ın) ve karbon filtreleri aracılığıyla önceden süzölmüş bir havası olan iyi havalandırılmış bir laboratuvar demektir. Kör örneklerin analizi arka plan karışmaları ortaya çıkaracak ve laboratuvar ortamından etkisini belirlemek için, birkaç gün için açık bir Petri kabında bırakılan az miktarda bir çözücü atmosferdeki bileşikleri yakalayacaktır;
- İş Sağlığı Güvenliği için havalandırma;

- Laboratuvar atıklarının ve son derece kirlenmiş örneklerin çevre için sağlıklı/güvenli bir şekilde imhası garanti edilmelidir.

Kaynakça

UNEP/GEF POPs Laboratory Project: <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Rehberin tam metni şu adresten indirilebilir:

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/documents.htm>

EK 2

Çevresel uzun menzilli taşınma raporlarının olası yapısı

Kalıcı Toksik Maddeler Bölgesel Bazlı Değerlendirme Küresel Raporu (GEF/UNEP 2000/3) bu maddelerin uzun menzilli taşınma bilgisinin bir değerlendirmesin içerdiği belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan yapının işlevini iyi yaptığı kabul edilir ve Madde 16 uyarınca gerekli olan bölgesel ve küresel taşınma unsurlarına hizmet etmek için tek bir taşıma raporu için bir ilk taslak yapı sağlayabileceği önerilmektedir. Bu yapı, burada bir değişiklik yapmadan planlama ve bir rapor yapısının hazırlanmasına yardımcı olmak için verilmiştir.

- 1 **Çevresel taşınma yollarına ilginin nedeni**
- 2 **Çevre taşınma yolları için Ek a, b ve c’de yer alan maddelerin karşılaştırılması**
- 3 **Bölgelerdeki KOK’ların çevresel taşınma davranışının karşılaştırılması**
 - 3.1 **Kalıcı organik kirleticilerin atmosferde taşınmasında bölgeye özel etkiler**
 - 3.1.1 **Kalıcı organik kirleticilerin atmosferik taşınmasında hava akımı desenlerinin etkisi**
 - 3.1.2 **Kalıcı organik kirleticilerin atmosferik taşınmasında hava yüzey değişimi ve bozulmasının etkisi**
 - Atmosferik bozulma
 - Atmosferik birikim
 - Düşük enlemler
 - Orta enlemler
 - Yüksek enlemler
 - 3.2 **Bölgeye özgü çevresel taşınma**
 - okyanus taşınmasında akımların etkisi
 - okyanus taşınmasında parçacık çökme ve bozulma etkisi
 - 3.3 **Nehir taşımacılığında bölgeye özgü etkiler**
 - 3.4 **Göçmen hayvanlarla taşınmada bölgeye özgü etkiler**
- 4 **KOK’ların çevre akıbeti ve taşınması**
 - 4.1 **Uzun menzilli çevresel taşınma potansiyelini değerlendirmeye yönelik genel yaklaşımlar**
 - 4.2 **Uzun menzilli çevresel taşınma potansiyelini değerlendirmeye yönelik bölgesel yaklaşımlar**
 - Mekansal olarak çözünmemiş bölgesel kutu modelleri
 - Mekansal olarak çözünmüş bölgesel kutu modelleri
 - Yüksek oranda çözünmüş meteoroloji tabanlı bölgesel taşınma modelleri
 - 4.3 **Uzun menzilli çevresel taşınma potansiyelini değerlendirmeye yönelik küresel yaklaşımlar**
 - Mekansal olarak çözünmüş küresel kutu modelleri
 - Yüksek oranda çözünmüş meteoroloji tabanlı küresel taşınma modelleri
- 5 **Belirsizlikler**
- 6 **Özet**

EK 3

Anne kanı için örnekleme, depolama, taşıma ve analitik ayrıntılar (kaynak: Québec Toksikoloji Merkezi/INSPQ).

Kandaki Organik klorürlü pestisitler, PCB'ler ve PBDE'lerin belirlenmesi için örnek alma protokolü

Malzeme

Antikoagülan olarak EDTA'da (lavanta üst) kan tüpü (2 x 6 ml veya 1 x 10 mL).

Örnekleme

- Her hasta için, bir lavanta-üst Boşaylı tüpe (EDTA, Becton-Dickinson) 10 ml örnek çekin.
- Antikoagülanı karıştırmak için tüpü derhal 7 ila 8 kez ters çevirin.
- 4 °C'ye kadar yavaş yavaş soğutun (örneğin hemolize olmasını önlemek için doğrudan buz üzerine koymayın)
- Plazmayı kırmızı kan hücrelerinden ayırmak için 10 dakika santrifüj uygulayın.
- Bir polietilen pipeti (Baxter No. P5214-10) kullanarak plazmayı Teflon disk (Supelco No. 2-7341) ile sızdırmaz hale gelmiş bir 7ml vidalı kapaklı önceden temizlenmiş cam şişe içine aktarın. (Supelco # 2-7341).

Depolama

Örnekler 5 gün içinde laboratuvara gönderilirse:

Gönderilinceye kadar 4 °C'de.

Örnekler günden daha uzun tutulursa:

Gönderilinceye kadar – 20 °C'de tutun.

Plazma örneği, oda sıcaklığında en az beş gün süreyle bozulmayacaktır. Bu nedenle, örnekler taşıma sırasında oda sıcaklığına ulaşsa bile, herhangi bir bozulma meydana gelmemesi gerekir.

Sevkiyat

Tüpler ayrı ayrı sarılmış olarak bir darbeye dayanıklı kaba konulmalıdır. Örnek bütünlüğünü etkileyebilecek ulaşım gecikmelerini önlemek amacıyla, hızlı teslimat için kurye hizmetleri (örneğin FedEx) kullanılması tavsiye edilir. Lütfen bize kurye takip numarasını e-posta ile (ctqlab@inspq.qc.ca) gönderin

Örnekleri hafta başında aşağıdaki adrese gönderin:

Laboratoire de la toxicologie

Centre de toxicologie / INSPQ

945 avenue Wolfe

4ème étage

Québec, QC

G1V 5B3

Tel. : (418) 650-5115 / 5100

Plazmada GC-MS (E-446) -yoğun versiyon- ile poliklorlü bifenil konjenerler, polibrominatl konjenerler, toksafen konjenerler ve organo klorlu pestisitlerin belirlenmesi için analitik yöntem,

-

Yöntem türü

Katı evre ekstraksiyonu ardından toplu tayin için bağlanmış gaz kromatografisi

Uygulama aralığı

Analit(ler)	Aralık (µg/L)
Aldrin	0,024 - 10
Aroclor 1260	0,127 - 100
PCB 28	0,074 - 10
PCB 52	0,928 - 10
PCB 99	0,089 - 10
PCB 101	0,024 - 10
PCB 105	0,0050 - 10
PCB 118	0,012 - 10
PCB 128	0,0050 - 10
PCB 138	0,016 - 10
PCB 153	0,011 - 10
PCB 156	0,0050 - 10
PCB 163	0,0090 - 10
PCB 170	0,0060 - 10
PCB 180	0,0070 - 10
PCB 183	0,0050 - 10
PCB 187	0,0040 - 10
α-klordan	0,0050 - 10
γ-klordan	0,0030 - 10
β-HCH	0,018 - 10
cis-nonaklor	0,0050 - 10
p,p'-DDE	0,294 - 50
p,p'-DDT	0,035 - 10
Hekzaklorobenzen	0,018 - 10

Mireks	0,025 - 10
Oksiklordan	0,007 - 10
PBB 153	0,030 - 10
PBDE 47	0,095 - 10
PBDE 99	0,042 - 10
PBDE 100	0,052 - 10
PBDE 153	0,030 - 10
Parlar 26	0,0060 - 2,0
Parlar 50	0,0040 - 2,0
Trans-nonaklor	0,0080 - 10

Aletler

Kromatograf # 6890 (Agilent) ECD detektörü (Agilent G2397A) ve kütle detektörü (Agilent 5973 Network) ile

Tanım

Plazma örnekleri iç standart ile zenginleştirilir ve formik asit ile denatüre edilir. Organo halojenli bileşikler katı faz ayırma kullanılarak otomatik olarak sulu matrinden elde edilir. Özler GC-MS ile analiz edilmek üzere florisil kolonlar üzerinde temizlenir. Oluşturulan iyonlar negatif kimyasal iyonizasyon sonrasında ölçülür. Analit konsantrasyonları etiketli iç standartların % geri kazanımı dikkate alınarak değerlendirilir. ECD detektörü PCB kongenerleri 28 ve 52 için saptama sınırlarını doğrulamak için hizmet vermektedir.

Saptama sınırı ve kesinlik

Analit(ler)	Saptama sınırı (µg/L)	Tekrarlanabilirlik (%)
Aldrin	0,0070	Mevcut değil
Aroclor 1260	0,038	7,3
PCB 28	0,022	13,3
PCB 52	0,279	11,0
PCB 99	0,027	8,0
PCB 101	0,0070	9,7
PCB 105	0,0020	7,4
PCB 118	0,0040	7,7
PCB 128	0,0020	Mevcut değil
PCB 138	0,0050	8,6
PCB 153	0,0030	7,5
PCB 156	0,0010	9,7
PCB 163	0,0030	8,0
PCB 170	0,0020	10,4
PCB 180	0,0020	8,4

PCB 183	0,0020	,3
PCB 187	0,0010	8,4
α -klordan	0,0020	Mevcut değil
α -klordan	0,0010	Mevcut değil
β -HCH	0,0050	11,4
cis-nonaklor	0,0010	11,4
p,p'-DDE	0,088	12,7
p,p'-DDT	0,010	16,9
Hekzaklorobenzen	0,0050	8.9
Mireks	0,0080	12,2
Oksiklordan	0,002	14,7
PBB 153	0,0090	25,2
PBDE 47	0,028	20,6
PBDE 99	0.013	23.3
PBDE 100	0,015	18,0
PBDE 153	0,0090	35,9
Parlar 26	0,0020	6,9
Parlar 50	0,0010	6,2
Trans-nonaklor	0,0030	11.2

EK 4

UNEP İşbirliğiyle WHO-Koordinasyonunda Dördüncü İnsan Sütünde Kalıcı Organik Kirlenmeler Anketi (yalnızca elektronik)

(metin ayrı bir belgede verilmiştir ve basılı nüshaya dahil edilecektir)

EK 5

Hava izleme standart operasyon prosedürleri ve protokolleri (yalnızca elektronik)

(metin ayrı bir belgede verilmiştir ve basılı nüshaya dahil edilecektir)

EK 6**KOK'ların suda çözünürlük, oktanol-su ve organik karbon bölümlenme katsayıları**

Listeledeki Kimyasal	Sudaki Temsilci Analit	Suda çözünürlük ¹ (mg/L) 25°C	Log Kow	Log Koc ²	Ref ³
Aldrin	Aldrin	0,02	3.0	2.6	1
Klordan	<i>cis</i> -(□)klordan	0.056	6.0	5.5	1
Klordekon	Klordekon	2.7	4.5	3.4	2
DDT	4,4'-DDT	0.0055	6.2	5.4	1
	4,4'-DDE	0.04	5.7	5.0	1
Dieldrin	Dieldrin	0.17	5.2	4.1	1
Endrin	Endrin	0.23	5.2	4.0	1
Endosülfan	<i>a</i> -Endosülfan	0.5	4.9	3.6	2,3
	Endosülfan sülfat	0,22	3.6	3.2	2,3
HCB	HCB	0.005	5.5	5.0	1
Pentaklorobenzen	PeCBz	0.65	5.0	4.5	1
Heptaklor	Heptaklor epoksit	0.35	5.0	4.0	1
Hekzabromobifenil	HBB	0.011	6.4	5.9	4
Hekzaklorosikloheksanlar	□-HCH	1.0	3.8	3.8	1
	□-HCH	7.3	3.7	3.0	1
Mireks	Mireks	6.5x10 ⁻⁵	6.9	6.0	1
Perflorooktan sülfonat (PFOS)	PFOS	680	-	2.6	5.6
Poliklorlu bifeniller (PCB)	PCB 28	0.16	5.8	5.3	1
	PCB 52	0,03	6.1	5.6	1
	PCB 101	0.01	6.4	5.9	1
	PCB 153	0.001	6.9	6.4	1
Poliklorlu dibenzo- <i>para</i> -dioksinler (PCDD)	TCDD	1.93x10 ⁻⁵	6.8	6.3	1
Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF)	TCDF	4.19x10 ⁻⁴	6.5	6.0	1
Toksafen	P26	-	5.5	5.0	7
	P50	-	5.8	5.3	7
Pentabromo difenil eterler	BDE-47	0.011	6.8	6.3	8.9
	BDE-99	0.0024	7.3	6.8	8.9
Pentabromo difenil eterler	BDE 183	-	8.3	7.8	9

¹Katının suda çözünürlüğü e mg/L cinsinden bildirilen

²Seth ve diğ. (1999) tahmin edilen Koc

³ Kısım 4.2.1.'de verilen referanslar: 1. Mackay ve diğ. (2006); 2 ATSDR (2000); 3. Weber ve diğ. (1997); 4 USEPA (2008); 5 UNEP (2006); 6 Higgins ve Luthy (2006); 7 Muir ve diğ. (2006); 8 Avrupa Komisyonu (2001); 9 Braekevelt ve diğ. (2003). Kısım 4.2.1.'de verilen tüm referanslar

EK 7**UNEP PTS raporlarının bir anketine dayalı PTS hedefleyen Su İzleme Programları****BÖLGESEL VE ULUSAL İZLEME PROGRAMLARI****ANTARKTİKA*****Japonya'nın çalışması***

1975-1985 arasında Batı Pasifik, Doğu Hint ve Antarktika Okyanuslarından aşağıdaki tabloda gösterilen yüzey suyu örnekleri toplanmıştır. Sonuçlar Tatsukawa ve diğ. (1990), Orta ve Kuzey Doğu Asya Kalıcı Toksik Maddeler Raporu'nda ve diğer raporlarda bildirilmiştir (Tablo A1).

Tablo A1. Tablo A1. 1975 ve 1985 yılları arasında araştırma seferleri sırasında toplanan örneklerin detayları

Seyahat no.	Tarih	Referans
1	Mayıs 1975	Tanabe ve diğ. 1982a
2	Tem-Ağu 1976	Tanabe ve diğ. 1982a
3	Ekim 1976 – Ocak 1977	Tanabe ve diğ. 1982a
4	Oca-Şub 1978	Tanabe ve diğ. 1982a
5	Haz-Tem 1979	Tanabe ve diğ. 1982a
6	Temmuz 1979	Tanabe ve diğ. 1982a
7	Kas 1980 – Mar 1981	Tanabe ve diğ. 1982b
8	Temmuz 1982	Yayımlanmadı (Tanabe, Ehime University)
9	Ara 1982	Yayımlanmadı (Tanabe, Ehime University)
10	Kas 1983 – Oca 1984	Kwano ve diğ. 1985
11	Eyl – Eki 1985	Yayımlanmadı (Tanabe, Ehime University)

Bölgesel ölçekte Ulusal Antarktik Programlarının Yöneticileri Konseyi (COMNAP) Antarktika'da uyumlaştırılmış izleme sağlamak için Antarktika Çevre Görevlileri Ağı'nı (AEON) oluşturmuştur. 15 ülkenin mevcut izleme faaliyetlerinin bir özeti Mayıs 1998'de COMNAP tarafından yayımlanmıştır.

ARKTİK (AMAP raporu 2002)***Nehirler***

1990-1996 döneminde Rus nehirlerinde KOK'ların örneklenmesi ve analizleri ROSHYDROMET (Rusya Federal Hidrometeoroloji ve Çevre Servisi) bölge laboratuvarları tarafından yürütülmüştür. Örnekleme Arktik Okyanusuna dökülen büyük Rus nehirleri boyunca konumlanan istasyonlarda gerçekleştirilmiştir. En fazla dikkatin yoğunlaştığı istasyonlar Arktik Okyanusu'na yüklerini tahmin etmek için her büyük nehrin daha aşağıda bulunan istasyonları olmuştur.

Daha yakın zamanlarda, 2001-2002 yıllarında Rusya'da Yenisey ve Peçora nehirlerindeki kirleticileri incelemek için bir proje yapılmıştır (Raipon/AMAP/GEF Projesi, 2001). 2000- 2001 yılında KOK'ların analizi için Rus Kuzey Buz Denizinin dört bölgesinde göller ve nehirlerde tatlı su (15-45 L) örnekleri toplanmıştır: Kola Yarımadası (Lovozero Gölü); Nelmin Nos'da Peçora nehri ağızı; Taymir Yarımadası (Dudinka'da Yenisey Nehri ve Katanga'da Katanga Nehri) ve Çukotka'da Kañçalan Nehri üzerinde Kañçalan. Lovozero Gölü'nden örnekler çeşitli derinliklerde (0 -30 m) toplanmıştır. Burada derinlerde Organoklorür (OC) konsantrasyonları eğilimleri görünmemiş ve bu nedenle, bu veriler kombine edilmiştir. Diğer tüm sahalardaki örnekler nehirlerde yüzeye yakın bölgelerden toplanmıştır.

RAIPON/AMAP/GEF Projesi (2001). Kalıcı Toksik Maddeler (PTS), Gıda Güvenliği ve Kuzey Rusya'nın Yerli Halkları. V. Kimstach. Arktik İzleme ve Değerlendirme Programı Oslo, Norveç.

Deniz suyu

Çok sayıda Organoklorür pestisitleri ve PCB'lerin ölçümleri ağırlıklı olarak 1996-2001 döneminde kutup çevresindeki ülkeler tarafından düzenlenen bilimsel seyahatler sonucunda Arktik Okyanusu sularında yapılmıştır. Ölçümler çoğunlukla, bir dizi seyahatte oşinografik araştırma tekneleriyle yapılmıştır. 1996 yılında İsveç Oden seyahati kuzey Barents Denizi'nde Kuzey Kutbu'nun buz kenarından örnekler almıştır. 1997 yılında, Yüzeysel Arktik Isı Bütçesi (SHEBA) araştırması (Perovich ve ark., 1999) için bir Kanada redarik gezisi (JOIS) Eylül ayında Batı Kanada Arktik Takımadalarından deniz suyu örnekleri elde etmek için kullanılmıştır. Mayıs-Haziran 1998'de, Kuzey Baffin Körfezi'nde Northwater Polyna araştırması (NOW '98) örnekleme için başka bir platform oluşturmuştur. 1997-1998 yılında SHEBA çalışması Beaufort/Chukchi Denizlerinden deniz suyunun sürekli örnekleme için izin vermiştir. İsveç Tundra Kuzeybatı çalışması (TNW '99) Temmuz/Ağustos 1999 döneminde Kanada Arktik Archipelago'yu baştan başa geçmiştir. RV Polarstern tarafından Arktik - Antarktika seyahati 2000 yılında Doğu Grönland Denizi'nden deniz suyu örnekleri sağlamıştır. Svalbard'un kuzeyinde Barents Denizi'nde Marjinal Buz Bölgesinde (Olsson, 2002) ve Laptev Denizi'nde (Utschakowski, 1998) başka çalışmalar da yapılmıştır.

Bazı araştırmacılar parçacıkları gidermek için filtrasyon veya sürekli santrifüj kullanmıştır; HCH analizleri için alınan örnekler genellikle filtreden geçirilmemiştir. HCH izomerleri Arktik Okyanusu ve komşu denizlerde en sık ölçülen kimyasallar olmuştur. Bu bileşikler ng/L konsantrasyonlarda bulunurlar ve gemilerde veya laboratuvarlarda kirlenme ile ilgili çok az sorun vardır. PCB'ler sonraki en önemli kirlenme ajanlarıdır; ancak, çok daha az ölçüm yapılmıştır. Deniz suyunda PCB ölçümleri düşük seviyeler ve gemi güvertesi yanı sıra laboratuvarın kirlenme potansiyeli nedeniyle zordur. Kuzey Kutbu'nda ve kuzey ılıman deniz sularında PCB'lerle ilgili farklı çalışmalar arasında ve önceki çalışmalarla yapılan karşılaştırmalar (Iwata ve diğ., 1993; Schultz-Bull ve diğ., 1998; Sobek ve Gustafsson, 2004) kirlenme ve farklı örnekleme tekniklerinin etkileri ile ilgili soruların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bunlar arasında filtre dilen örneklerle bütün (filtresiz) su örnekleri ve gemiye dalgıç pompa ile alınan örnekler ile uzak yerleştirilen örnekleme cihazlarının kullanılmasıyla yerinde toplama arasındaki olası farklar bulunmaktadır.

ASYA

Genel olarak, özellikle daha gelişmiş ülkelerde, izleme faaliyetleri sistematik olarak gerçekleştirilmektedir. Japonya Çevre Bakanlığı, kıyı su alanları dahil olmak üzere farklı Çevre bölümlerinde, bazı KOK'ların çevresel seviyelerini izlemek için yaklaşık üç yıldır araştırmalar yürütmektedir.

Kıyı çevresini (kıyı suları yanı sıra kıyıya yakın bölgelerdeki nehirler ve tatlı su kütleleri dahil) izlemek için Birleşmiş Milletler Üniversitesi (UNU) tarafından koordine edilen girişim gibi bazı bölgesel girişimler de geliştirilmiştir. Asya Çevre Yönetişimi İzleme ve Değerlendirme Ağı (MANAGE) (<http://www.unu.edu/esd/manage/index.html>), UNU 1996 yılından beri çevresel kirlenme ajanlarının kimyasal analizi kapasite geliştirme projesini uygulamaktadır (Asya Kıyı Hidrosferinde Çevresel İzleme ve Yönetişim). Bu bölgedeki farklı ülkelerde sekiz laboratuvar bilinen bir dizi KOK'a odaklanarak, düzenli izleme faaliyetlerini üstlenmektedir. Katılan laboratuvarlar Çin, Endonezya, Kore, Malezya, Filipinler, Singapur, Tayland ve Vietnam'da yer almaktadır. Çevre kirliliği ile ilgili bölgesel bir veri tabanı oluşturmak için bu ülkelerde izleme çalışmalarının sonuçları UNU tarafından toplanmıştır (KJIST- UNU Proceedings - UNESCO Doğu Asya Kıyı Hidrosfer Bölgesi Çevre Kalitesi Uluslararası Çalıştayı, <http://landbase.hq.unu.edu/Publication/KwangjuProceedings.pdf>).

AVUSTRALYA VE YENİ ZELANDA

Bölgede devam eden izleme programları Ulusal Dioksinler Programı (Avustralya) ve Yeni Zelanda'daki Organoklorürler Programıdır. Avustralya'da sucül ortamlardaki dioksinlere ilişkin son teknik rapor <http://www.environment.gov.au/settlements/publications/chemicals/dioxins/report-6/index.html> adresinde bulunabilir. Yeni Zelanda'nın Organoklorürler Programı kapsamında, halicler ve nehirler dahil olmak üzere çeşitli ortamlarda organoklorürlerin düzeyleri hakkında bir dizi araştırma gerçekleştirilmiştir (<http://www.mfe.govt.nz/issues/hazardous/contaminated/organochlorines.html>).

GÜNEY AMERİKA, AFRİKA

Bölge için hiçbir bölgesel izleme programı listelenmemiştir.

ORTA AMERİKA VE KARAYİPLER

Tablo 2 Orta Amerika ve Karayipler’de örnekleme kampanyaları ve sonuçlarına ilişkin bir fikir sunmaktadır (UNEP 2002b).

Tablo A2. Deniz ortamından su örneklerinde organoklorüt pestisitler ve PCB'lerin seviyeleri.

Ülke/ yıl	Bölge	Sonuçlar	Gözlemler	Referans
Kolombiya 1996	Kıyı ekosistemleri Ciénaga de la Virgen, Cartagena eski pirinç tarlaları	DDT 2.5 – 53.4 ng/g DDE <0.001- 0.5 ng/g DDD <0.001- 3.6 ng/g PCBs 0.1-173 ng/g		Castro, 1997
Honduras 1995-97	Pasifik Okyanusu Golfo de Fonseca 3 haliç	Maksimum konsantrasyonlar: β -endosülfan 0.03 mg/L Lindane 0.02 mg/L p,p'-DDT 0.012 mg/L Heptaklor epoksit 0.01 mg/L Endrin 0.011 mg/L	Sonuçlar kıyı sularında geniş çaplı kirlenmeyi göstermektedir. Çoğu konsantrasyon düşüktür.	Meyer, 1999
Jamaika	Kingston Harbour	Ortalama seviyeler: α -endosülfan 2.2 μ g/L β -endosülfan 7.86 μ g/L Endosülfan sülfat 0.003 μ g/L p,p'-DDT 7.02 μ g/L Dieldrin 1.88 μ g/L Endrin 0.26 μ g/L Lindan nd	Rıhtımdan alınan sediman örneklerinde de pestisitler bulunmuştur. Kirlenmenin sebebi, diğerlerinin yanı sıra, kahve plantasyonlarında yılda 3-3 kez endosülfan kullanan Rio Cobre'den yapılan deşarjıdır.	Mansingh et al., 2000
Jamaika 1990-91	Portland, kuzey doğu kıyı suları	Ortalama seviyeler α - endosülfan 0.42-7.12 μ g/L β - endosülfan & p,p'-DDE 0.8 μ g/L	Kahve üretim bölgesi. Sediman ve biyota da pestisitler bulunmuştur.	Robinson & Mansingh, 1999
St Lucia 1986-89	Kıyı sahaları	Bulunan maksimum konsantrasyonlar Lindane 5-40 ng/L Dieldrin 4 ng/L DDT 4-20 ng/L		Magloire, 2002

AKDENİZ

Barselona Sözleşmesi tarafından yayınlanan deniz ortamı için MEDPOL Programı (<http://195.97.36.231/medpol/index.asp?doc=general.htm>), şunları amaçlar:

- sıcak noktalar ve kıyı bölgelerinde çevrenin durumunun mevcut periyodik değerlendirmeleri (karar vericiler için, antropojenik baskılar altında olan alanların temel çevre statüsüyle ilgili bilgi sağlamak için gerekli);
- eylem ve politika tedbirlerinin etkililiğini değerlendirmek amacıyla seçilmiş bazı kirleticilerin zamansal eğilimlerini belirlemek ve
- ulusal/uluslararası düzenleyici sınırlara uyum yoluyla kirliliğin kontrolünü arttırmak.

Yüklerin eğilimlerinin izlenmesi nokta kaynaklar (nehirler, evsel ve endüstriyel atık sular) üzerinden kıyı deniz ortamına Kara Kökenli-Kaynaklar Protokolünde yer alan kirleticiler, tehlikeli maddeler ve besinlerin bazı önemli gruplarının girdilerine ilişkin tahminleri sağlamayı amaçlamaktadır.

Katılımcı ülkeler şunlardır: Arnavutluk, Cezayir, Hırvatistan, Kıbrıs, Yunanistan, İsrail, Fas, Slovenya, Suriye, Tunus ve Türkiye. Deniz suyu izleme faaliyetleri 1996 yılında başlamış ve şu anda, klorlu bifenil konjenerler, klorlu pestisitler ve organik-fosforik pestisit düzeyleri de dahil olmak üzere, 2006 yılına kadar olan veriler mevcuttur.

AVRUPA

Kapsamlı deniz suyu izleme programları (OSPAR, HELCOM) mevcuttur; bazıları (Hazar Denizi, Karadeniz) daha yenidir. Nehirler olarak izleme ağırlıklı ulusal düzeyde gerçekleştirilmektedir, ancak hali hazırda çok uluslu veya bölgesel faaliyet de (Ren, Tuna) mevcuttur. Elbe, Ren ve Tuna gibi büyük bölge nehirleri ve bu nehirlerin ana kolları sık sık ve düzenli olarak izlenmektedir.

Kuzey-Doğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi (OSPAR Sözleşmesi) 1992 yılında imzalanmıştır. 1994 yılında OSPAR Komisyonları Oslo ve Paris Sözleşmeleri deniz alanı için yeni bir ortak izleme programı geliştirmek ve Oslo ve Paris Komisyonları Ortak İzleme Programı ve Kuzey Denizi Görev Gücü İzleme Master Planını güncellemek üzere anlaşmışlardır. Bu ortak izleme programı Ortak Değerlendirme ve İzleme Programı (JAMP) olarak adlandırılır. İzleme programı kapsamında bölge Kuzey-Doğu Atlantik olup sırasıyla Kuzey Kutup Suları (I. Bölge), Büyük Kuzey Denizi, (II. Bölge),

Kelt Denizleri (III. Bölge), Biscay Körfezi ve İber Kıyısı (IV. Bölge IV) ve Büyük Atlantik (V. Bölge) olmak üzere beş bölgeye ayrılmıştır.

Şu anda JAMP kapsamında deniz ortamındaki temel deniz çevre izleme faaliyeti OSPAR Koordineli Çevresel İzleme Programıdır (CEMP; http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=00900301400000_000000_000000), ve aşağıdaki seçilmiş kirleticiler ve besinlerin konsantrasyonları ve etkilerinin izlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır:

- sediman ve biyota içindeki metaller (kadmium, cıva ve kurşun)
- biota ve sediman içindeki PAH'lar
- biota ve sediman içindeki PCB'ler
- biota ve sediman içindeki bromlu alev geciktiriciler
- sedimanlardaki tribütin ve gastropodlardaki etkileri
- deniz suyundaki besinler
- ötrofikasyon etkileri

HELCOM, Baltık Denizi Bölgesindeki Deniz Çevresinin Korunması Sözleşmesi yönetim organıdır. Komisyon, Baltık Denizi deniz ortamını, Danimarka, Estonya, Avrupa Topluluğu, Finlandiya, Almanya, Letonya, Litvanya, Polonya, Rusya ve İsveç arasında hükümetlerarası işbirliği yoluyla kirlilik tüm kaynaklarından korumak için çalışmaktadır. HELCOM Baltık izleme programları, seçilen ağır metaller ve bazı organik kirleticilerin seviyeleri ve eğilimlerine ilişkin düzenli bilgi sağlamaktadır. Baltık Denizi yüzen kirlilik yükünün derlemesi için kılavuz bilgi şu adreste bulunabilir http://www.helcom.fi/groups/monas/en_GB/plcwaterguide/

HELCOM izleme girişimlerinin bir parçası olarak 2008-2009 döneminde IVL ve NILU Baltık Denizi Eylem Planı kapsamında tehlikeli olarak tanımlanan sekiz madde/madde grubunun ortaya çıkmasına ilişkin doğu Baltık Denizi ortamında bir tarama çalışması gerçekleştirmiştir. Çalışmaya dahil sekiz maddeden altısı LOQ üzerinde bulunmuştur: organik kalay bileşikleri, PBDE'ler, PFAS, nonilfenol, klorlu parafinler ve endosülfan PFAS (PFOS ve PFOA), oktifenol ve nonilfenol sırasıyla bir, bir ve altı su örneğinde bulunmuştur (<http://www3.ivl.se/rapporter/pdf/B1874.pdf>).

Hazar Çevre Programı (CEP; <http://www.caspianenvironment.org/newsite/index.htm>) Hazar'a Kıyısı olan beş Devlet Azerbaycan, İran, Kazakistan, Rusya ve Türkmenistan tarafından geliştirilen bölgesel bir programdır. Hazar Denizi Bölgesel Çevre İzleme Programı (REMP) deniz fiziksel ve kimyasal izleme bileşenini (su ve sediman analizi) içermektedir. Temel göstergeler şunlardır:

- Rafineriler, limanlar ve rıhtımlar ve nakliyeden kaynaklanan hidrokarbon kontaminasyonu
- Kanalizasyon deşarjları, gübre üretimi ve tarımsal akıntılardan kaynaklanan besin zenginleşmesi
- Dökülme, büyük ölçekli haşere kontrol programları ve tarımsal akıntılardan kaynaklanan pestisit kirliliği

Benzer şekilde, Karadeniz Çevre Programı (BSEP) bu alanda kapasite oluşturma ile birlikte sucul kirliliği izleme bileşeni içermektedir (http://www.iwlearn.net/iw-projects/Fsp_11279946709/project_doc/black-sea-environment-programme-project-final-summary-report-76p-776k.pdf).

HİNT OKYANUSU

Bu bölge için hiçbir sistematik izleme belirtilmemiştir.

KUZEY AMERİKA

ABD EPA Great Lakes Ulusal Program Ofisi Great Lakes ekosisteminin sağlığını ölçmek amacıyla, su, sucul yaşam, sediman ve havadan örnek alan izleme programları yürütmektedir (<http://www.epa.gov/glnpo/monitor.html>).

Kanada Yüzey Suyu İzleme ve Değerlendirme Programı üç genel bileşenden oluşur: Nehir Sistemleri İzleme ve Değerlendirme, Great Lakes Yakın-kıyı İzleme ve Değerlendirme ve İç Göl İzleme (<http://www.ene.gov.on.ca/envision/techdocs/3933-1.htm>).

PASİFİK ADALARI

Bölgede sınırlı bir izleme kapasitesi bulunmaktadır. Mevcut ulusal tesisler yalnızca bazı büyük ülkelerde bulunmaktadır ve bazıları bölgesel kuruluşlara aittir. Fiji, Samoa, Tonga, Yeni Kaledonya, Fransız Polinezyası, ve Guam'da test yeteneği olan laboratuvarlar bulunmaktadır.

Solomon Adaları'ndan altı su örneğini analiz eden Japonya'nın büyük ölçekli Asya ve Okyanusya çalışmasından (1992) veriler elde edilebilir.

KÜRESEL DÜZEYDE İZLEME FAALİYETLERİ

UNEP Küresel Çevre İzleme Sistemi GEMS

UNEP GEMS/Su (Küresel Çevre İzleme Sistemi/Tatlısu Kalite Programı; <http://www.gemswater.org/>) su için izleme verilerinin derlenmesi üzerinde çalışmaktadır. GEMS/Su programı dünya çapında tatlı su kalitesi sorunlarını anlamaya yönelik çok yönlü bir su bilimi programıdır. Başlıca faaliyetler izleme, değerlendirme ve kapasite geliştirmeden oluşmaktadır. GEMS/Su programının uygulanmasında su sektöründe faaliyet gösteren birkaç Birleşmiş Milletler kurumunun yanı sıra dünya genelinde bir dizi organizasyon da yer almaktadır.

Fiziksel/kimyasal kirlilik parametreleri, majör ve minör iyonlar ve KOK'lar da dahil olmak üzere organik kirleticiler için veri izleme 106 katılımcı ülke tarafından rapor edilmektedir.

Tablo A3. UNEP GEMS içinde İstasyon ve Parametre Sınıflandırması

Bölge	İstasyon Sayısı	Veri Noktası Sayısı	Organik Kirleticiler	Veri Aralığı
Afrika	138	206907	1732	1977 - 2007
Amerikal ar	662	417994	594344	1965 - 2006
Asya	332	641940	8646	1971 - 2007

Avrupa	318	823323	23985	1978 - 2005
Okyanus a	94	206650	1438	1979 - 2006
Toplam	1544	2296814	630145	1965 - 2007

Ek 7'de referans verilen dergi makaleleri ve raporlar

- Castro, L. A. (1997). Estudio de la contaminación por pesticidas, en ecosistemas costeros en el área de Cartagena, Ciénaga de la Virgen y zona agrícola adyacente (CIOH-IAEA). Boletín Científico CIOH No. 18, pags 15-22, Diciembre 1997.
- Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Tatsukawa, R. 1993. Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of Ocean on Their Global Transport and Fate. Environ. Sci. Technol. 27: 1080-1098.
- Kawano M, Tanabe S, Inoue T, Tatsukawa R., 1985 Chlordane compounds found in the marine atmosphere from the southern hemisphere. Transactions of the Tokyo University of Fisheries, 59-66
- Magloire, W. L. (2002). St. Lucia Country Report on Persistent Toxic Substances. Region X. IRET/CSUCA, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances (GF/XG/4030-00-20), GEF/United Nations Environment Programme.
- Mansingh, A., Robinson, D. E., Henry, C., Lawrence, V. 2000. Pesticide Contamination of Jamaican Environment. II. Insecticide residues in the rivers and shrimps of Rio Cobre basin, 1982-1996. Environ. Monit. Assess. 63: 459-480.
- Meyer, D. E. (1999). Presence of pesticide residues in water, sediment and biological samples taken from aquatic environments in Honduras. In: IAEA. Use of nuclear and related techniques in studies of agroecological effects, resulting from the use of persistent pesticides in Central America, September 1999, IAEA-TECDOC-1116. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, p 23-28.
- Olsson, K. (2002). Unpublished data on PCBs in seawater from the marginal ice zone of the Barents Sea. Akvaplan-niva Tromsø, Norway.
- Perovich, D.K., E.L. Andreas, J.A. Curry, H. Eicken, C.W. Fairall, T.C. Grenfell, P.S. Guest, J. Intrieri, D. Kadko, R.W. Unsay, M.G. McPhee, J. Morison, R.E. Moritz, C.A. Paulson, W.S. Pegau, P.O.G. Persson, R. Pinkel, J.A. Richter-Menge, T. Stanton, H. Stern, M. Sturm, W.B. Tucker and T. Ottal, 1999. Year on ice gives climate insights. Eos, Transactions of the American Geophysics Union, 80:481,485-6.
- Robinson, D. E., Mansingh, A. 1999. Insecticide contamination of Jamaican environment. IV. Transport of the residues coffee plantations in the Blue Mountains to coastal waters in eastern Jamaica. Environ. Monit. Assess. 54: 125-142.
- Schultz, D. E., Petrick, G., Duinker, J. C. 1988. Chlorinated Biphenyls in North Atlantic Surface And Deep Water. Mar. Pollut. Bull. 19: 526-531.
- Sobek, A., Gustafsson, Ö. 2004. Latitudinal Fractionation of Polychlorinated Biphenyls in Surface Seawater along a 62° N - 89° N Transect from the Southern Norwegian Sea to the North Pole Area. Environ. Sci. Technol. 38: 2846-2751.
- Tanabe, S., Kawano, M, Tatsukawa, R., 1982. Chlorinated hydrocarbons in the Antarctic, Western Pacific and Eastern Indian Oceans. Transactions of the Tokyo University of Fisheries, 5, 97-109.
- Tanabe, S, Tatsukawa, R, Kawano, M, Hidaka, H., 1982b. Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCH (BHC) isomers and DDT compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Antarctic Oceans. Journal of the Oceanographic Society of Japan, 38, 137-148
- Tatsukawa R, Yamaguchi Y, Kawano M, Kannan N, Tanabe S 1990 Global monitoring of organochlorine insecticides: an eleven-year case study (1975-83) of HCHs and DDTs in the open ocean atmosphere and hydrosphere. In Long-range transport of pesticides (DA Kurtz ed, Lewis Publ, Michigan. Pp 127-141.).

- UNEP 2002a. Regionally based assessment of persistent toxic substances. Central and North East Asia Regional Report. United Nations Environment Programme, UNEP Chemicals Geneva, Switzerland, 125 pp.
- UNEP (2002b). Regionally based assessment of persistent toxic substances. Central America and the Caribbean Regional Report. United Nations Environment Programme, UNEP Chemicals Geneva, Switzerland, 145 pp.
- Utschakowski, S. 1998. Anthropogenic organic trace compounds in the Arctic Ocean. Berichte zur polarforschung, 292:58-119. Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, Germany