
Bilgi Gereklilikleri ve Kimyasal Güvenlik Değerlendirmesi Rehberi

Ek R.7.13-2: Metaller ve metal bileşikleri için çevresel risk değerlendirmesi



Nisan 2021

Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik'in uygulanmasına dair rehber

YASAL UYARI

İşbu belge, Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik sorumluluklarını ve bunların nasıl yerine getirilebileceğini açıklamak suretiyle Yönetmeliğe ilişkin hususlara rehberlik etmektedir. Bununla beraber, anılan Yönetmeliğin tek gerçek referans olduğu ve işbu belgede yer verilen bilgilerin yasal tavsiye niteliğinde olmadığı hatırlatılır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı işbu belgenin içeriğine ilişkin hiçbir yükümlülük kabul etmemektedir.

Bu rehber, Avrupa Kimyasallar Ajansı (European Chemicals Agency-ECHA) tarafından REACH Tüzüğü'nün uygulanmasına ilişkin hazırlanan "Guidance on information requirements and chemical safety assessment Appendix R.7.13-2: Environmental risk assessment for metals and metal compounds" adlı rehberden Türkçe'ye çevrilmiş ve Türkiye'deki mevzuata göre uyarlanmıştır. Rehberin İngilizce orijinal metnine ECHA'nın web sitesinden erişilebilir (<https://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-reach>).

ÖNSÖZ

Bu belge Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik kapsamında madde özellikleri, maruz kalma, kullanım ve risk yönetim önlemleri ve kimyasal güvenlik değerlendirmesine ilişkin bilgi gerekliliklerini açıklamaktadır. Tüm paydaşlara Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik kapsamında yükümlülüklerini yerine getirmek için yaptıkları hazırlıklarda yardım etmeyi amaçlayan bir dizi rehberden biridir. Bu rehberlerde temel Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik süreçlerinin yanı sıra sanayi ya da yetkili kurumlar tarafından Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik kapsamında kullanılması gereken belirli bazı bilimsel ve / veya teknik yöntemlere detaylı bir şekilde yer verilmektedir.

Rehberlere, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Kimyasallar Yardım Masası (<https://kimyasallar.csb.gov.tr>) internet sitesi üzerinden sağlanabilir. Yeni rehberler tamamlandıklarında veya güncellendiklerinde internet sitesinde yayınlanacaktır.

Bu belge, 23/06/2017 tarihli ve 30105(mükerrer) sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Kimyasalların Kaydı, Değerlendirmesi, İzni ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmeliğe ilişkindir.

KKDİK Yönetmeliğinden alıntı yapılması için kurallar

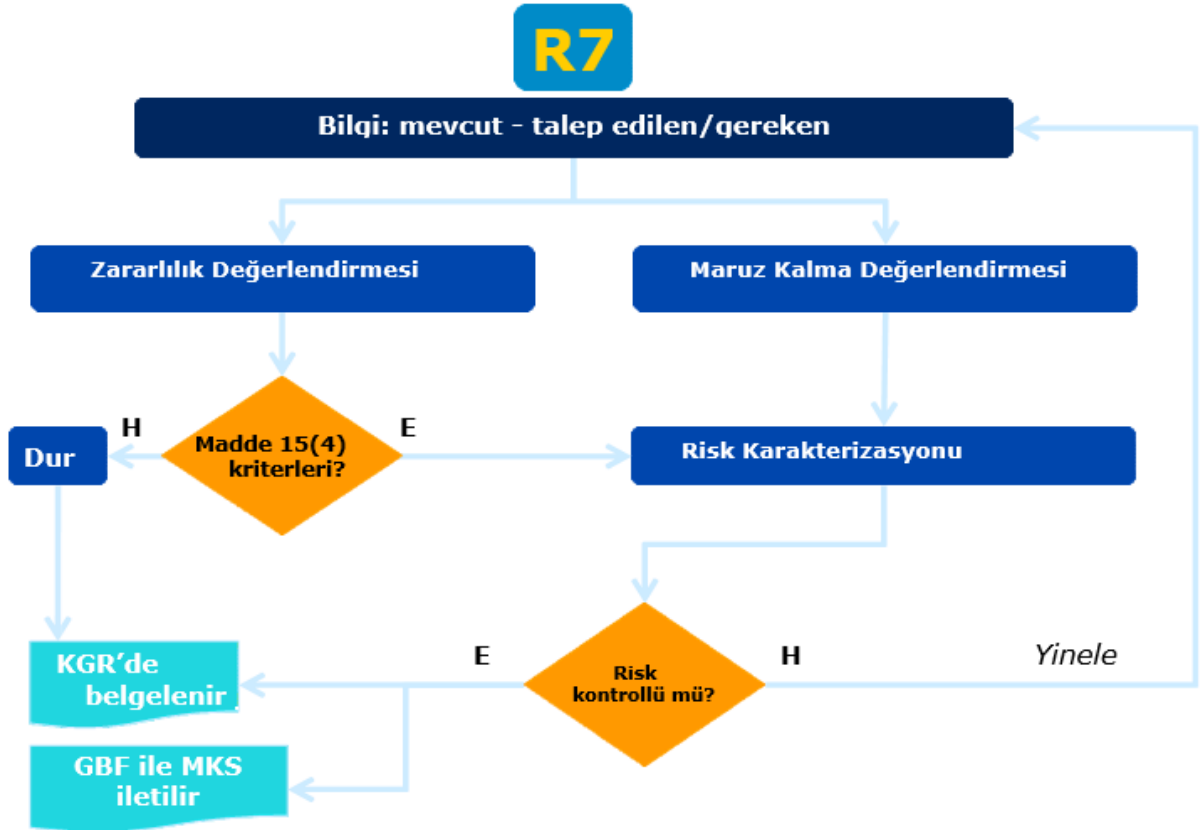
KKDİK yönetmeliğinden birebir olarak alıntı yapılması halinde, tırnak işareti içinde *italik* olarak belirtilir.

Terimler ve Kısaltmalar Tablosu

Bölüm R.20'ye bakınız.

Yol gösterici

Aşağıdaki şekil Bölüm R.7.13.2'nin Rehber Doküman içerisindeki yerini göstermektedir



İÇİNDEKİLER

1. GENEL GİRİŞ

1.1 Bu rehberin amacı.....	9
1.2 Genel terminoloji.....	10

2. MARUZ KALMA DEĞERLENDİRMESİ

2.1 Genel giriş.....	11
2.1.1 Yerel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik.....	12
2.1.2 Bölgesel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik.....	14
2.2 Maruz kalma modellemesinde metale özgü hususlar.....	15
2.2.1 Metaller için çoklu ortam davranış modellerinin ayarlanması.....	15
2.2.2 Yüzeze tutunma/yüzezden sıyrıлма süreçlerinin modellenmesi.....	17
2.3 Ölçülen verilerin seçilmesinde metale özgü hususlara ilişkin rehberlik.....	23
2.3.1 Giriş.....	23
2.3.2 Veri seçimi ve kullanımı.....	24
2.3.3 Doğal temelin ve geçmiş kirliliğın belirlenmesi.....	26
2.3.4 Doğal temel konsantrasyonların ve geçmiş kirliliğın nasıl ele alınacağına ilişkin rehberlik.....	29
2.4 Biyoyararlanımın maruz kalma değerlendirmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik.....	32
2.4.1 Giriş.....	32
2.4.2 "Ekolojik bölge odaklı yaklaşımının" kullanımına ilişkin rehberlik.....	35

3.ETKİ DEĞERLENDİRMESİ

3.1 Metallerde ve metal bileşiklerinde kullanılan toksisite verileri için bilgi gerekliliklerine ilişkin rehberlik.....	39
3.2 Çapraz okuma ve QSAR.....	41
3.3 Metaller ve metal bileşikleri için PNEC'nin oluşturulmasına ilişkin rehberlik.....	41
3.4 (Biyoyararlanımın sucul etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik.....	42
3.4.1 Çözünmüş konsantrasyonların kullanımı.....	42
3.4.2 Türleşme modellerinin kullanımı.....	43
3.4.3 Biyotik Ligand Modellerinin Kullanımı.....	44
3.5 (Biyoyararlanımın çökelti etkilerinin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik.....	46
3.5.1 Organik karbon normalizasyonu.....	46
3.5.2 SEM-AVS normalizasyonu.....	48
3.6 (Biyoyararlanımın karasal etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik.....	49
3.7 Metallerin ve metal bileşiklerinin biyobirikimine ilişkin rehberlik.....	50
3.8 İkincil zehirlenmeye ilişkin rehberlik.....	52
3.8.1 İlgili besin zincirlerinin tanımlanması.....	52
3.8.2 PNEC _{oral} değerlerinin türetilmesi.....	52
3.8.3 Besin yoluyla taşınan metalin biyoyararlanımı.....	53
3.8.4 Besin bileşimi.....	53

4.RİSK KARAKTERİZASYONU

4.1 Metaller için risk karakterizasyonunun (RK) gerçekleştirilebilmesi amacıyla gereken bilgi gerekliliklerine ilişkin genel rehberlik.....	55
4.2 Sucul ortam için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik.....	57
4.3 Çökelti ortamı için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik.....	66
4.4 Toprak ortamı için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik.....	68
4.5 İkincil zehirlenme için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik.....	73

Şekiller

Şekil 1: Yerel maruz kalma analizine ilişkin rehberlik.....	12
Şekil 2: Metaller ve metal bileşikleri için K_d seçimine ilişkin rehberliğe genel bakış.....	19
Şekil 3: Toplam ve ilave risk kavramının potansiyel uygulamasına ilişkin kademeli yaklaşım:.....	31
Şekil 4: Biyotik Ligand Modelleri kavramının özeti.....	45
Şekil 5: BCF/BAF ve metal konsantrasyonları arasındaki ters ilişki.....	51
Şekil 6: Risk karakterizasyonu için kademeli yaklaşım.....	56
Şekil 7: Sucul risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve.....	58
Şekil 8: suda çözülmüş metallerin/metal bileşiklerinin risklerinin değerlendirilmesine ilişkin çerçeve.....	59
Şekil 9: Serbest metal iyonu temelinde sudaki metallerin/metal bileşiklerinin risklerinin değerlendirilmesine ilişkin çerçeve.....	60
Şekil 10: Sudaki biyoyararlanım modellerinin dahil edilmesine ilişkin çerçeve.....	61
Şekil 11: Rotatorda gözlemlenen Ni toksisitesi.....	65
Şekil 12: çökelti risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve.....	66
Şekil 13: SEM/AVS kavramına veya karbon normalizasyonuna bağlı olarak çöktülerdeki risklerin değerlendirilmesine ilişkin çerçeve.....	68
Şekil 14: Toprak risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve.....	68
Şekil 15: sahaya özgü bir $PNEC_{\text{toprak}}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin çerçeve.....	72
Şekil 16: $PNEC_{\text{oral}}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin çerçeve.....	74

Tablolar

Tablo 1: Ni kaplama sektörü için sahaya özgü su ve atık salımı faktörlerine genel bakış.....	13
Tablo 2: metaller için çoklu ortam davranış modellerinin kullanımı.....	15
Tablo 3: Bölgesel ve kıtasal ortam için ilave edilen/toplam PEC değerleri.....	22
Tablo 4: Temel metal konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılan çeşitli yöntemlere genel bakış.....	28
Tablo 5: Metaller için biyoyararlanımı sağlayan bazı abiyotik faktörlerin ölçülmesine ilişkin genel öneriler.....	33
Tablo 6: Ni-KGD'deki tipik ekolojik bölgelerden seçilmiş örneklerin fiziko-kimyasal özelliklerinin özeti	37
Tablo 7: Ekolojik bölge senaryoları için pH, sertlik ve DOC ile ilgili bağlı açıklamalar ve abiyotik parametrelerin birleştirilmesinden kaynaklanan bağlı biyoyararlanım.....	
Tablo 8: Cu-KGD'deki tipik ekolojik bölgelerden çeşitli örneklerin fiziko-kimyasal özelliklerinin özeti	38
Tablo 9: Sertliğin bir fonksiyonu olarak Pb için dönüşüm faktörü.....	43
Tablo 10: % 9.8 OC'deki NOEC veya EC_{50} oranının, % 2.6 OC'deki NOEC veya EC_{50} 'ye oranının ortalamaları ve aralıkları (sonlanma noktaları arasında)	47

Tablo 11: Organik karbonla normalize edilmiş veriler için hesaplanan HC ₅₋₅₀ değeri (µmol/gOC).....	47
Tablo 12: Meuse Nehri'nin abiyotik koşullarına genel bakış.....	62
Tablo 13: Biyotik Ligand Modeli türleri için normalize edilmiş NOEC'ye genel bakış.....	62
Tablo 14: 3 Biyotik Ligand Modeli türü için referans NOEC değerlerinin özeti.....	62
Tablo 15: 3 Biyotik Ligand Modeli türü için hesaplanan BioF'nin özeti.....	62
Tablo 16: Meuse Nehri için PEC _{biyoyararlanım} değerine genel bakış.....	63
Tablo 17: Meuse Nehri için PNEC _{biyoyararlanım} değerine genel bakış.....	63
Tablo 18: Meuse Nehri için risk karakterizasyonu oranlarına (RKO) genel bakış.....	63
Tablo 19: Meuse Nehri için PEC _{biyoyararlanım} değerine genel bakış.....	64

EK 4 - EK 8 METALLER VE METAL BİLEŞİKLERİ İÇİN ÇEVRESEL RİSK DEĞERLENDİRMESİ VE RİSK KARAKTERİZASYONU

1. GENEL GİRİŞ

1.1 Bu rehberin amacı

Doğal süreçler (organizmalar dahil tüm çevresel ortamlardaki doğal bir temel metal konsantrasyonu ile sonuçlanan) nedeniyle çevredeki metallerin varlığını ve türleşmesini etkileyen kimyasal süreçler, hem çevresel maruz kalmaya hem de metallerin etki değerlendirmesine ilişkin sonuçlara sahiptir.

Aşağıdaki temel sorunların, metaller ve metal bileşikler için bir kimyasal güvenlik değerlendirmesi (KGD) gerçekleştirilirken özel olarak tanımlanması gerekir:

- Metaller, doğal kökenli bir kimyasallar sınıfıdır ve uzun süredir kullanılmaktadır. Doğal temeller ve geçmişteki salımlar bir KGD'de eş zamanlı olarak dikkate alınmalıdır.
- Metallere ilişkin veri setleri, veri açısından zengin olabilir ve kapsamlı veri işleme gerektirir (örneğin istatistiksel, olasılıklı araçlar);
- Türleşme çok önemlidir, metaller farklı değerlerde ortaya çıkabilir, farklı anyonlar veya kanyonlarla ve suda Çözünmüş Organik Madde (DOM) gibi emici maddelerle ilişkilendirilebilir veya çökelti ve topraktaki minerallere bağlanabilir. Türleşme büyük ölçüde çevre koşullarına ve çevre kimyasına bağlıdır;
- Bir metalin yüzeye tutunma (adsorpsiyon)/yüzeyden sıyrılma (desorpsiyon) davranışı büyük ölçüde baskın çevre koşullarına bağlıdır.
- (Biyo)yararlanımdaki farklılıklar

Bu rehberin amacı, KKDİK kayıt ettirenine, yukarıda listelenen hususları dikkate alarak, metaller ve metal bileşikler için kimyasal güvenlik değerlendirmesinin nasıl yapılacağı konusunda yardımcı olmaktır.

Bu nedenle sağlanan rehber, metallerin/metal bileşiklerinin sunduğu potansiyel risklerin yönetilmesine ilişkin bir risk karakterizasyonu stratejisinin genel yapı taşlarını sunar. Bu amaç doğrultusunda kademeli yaklaşımlar savunulmaktadır çünkü veri mevcudiyeti, geliştirilmesi gereken KGD'de metal/metal bileşikleri türlerine büyük ölçüde bağlı olacaktır.

Bu rehber belgede sunulan iyileştirme araçlarından bazıları yalnızca veri açısından zengin metaller için geçerlidir (örneğin Ni, Cu, Zn vb.). KKDİK sürecinden geçecek çoğu metale ve metal bileşiğine ilişkin verilerin sınırlı olabileceğinin tahmin edilebilmesi sebebiyle, sağlanan rehberlik hiçbir verinin bulunmadığı veya yalnızca sınırlı verilerin mevcut olduğu durumlarda başlar. Daha ayrıntılı bir KGD'nin gerçekleştirilmesine ve (biyo)yararlanabilirlik kavramlarının dahil edilmesine ilişkin ilave gereklilik, aslında hem tahmini çevresel maruz kalma hem de etki seviyeleriyle ilgilidir. Yeterli verinin mevcut olması halinde, belirleyici yaklaşım olasılıksal bir yaklaşıma dönüştürülebilir. Rehber, açıklamalar ve uygulamalı önerilerle desteklenmiştir, mümkün olduğunda örneklerle açıklanmıştır.

Organo-metalik bileşikler, bozunma ürünleri yoluyla önemli metal iyon kaynakları olarak hareket etmedikçe, bu ek kapsamına girmez. Bu organo-metalik bileşiklerin, bilgi gereklilikleri ve kimyasal güvenlik değerlendirmesi için rehberde belirtilen genel prosedürlere uygun olarak genellikle ayrı ayrı maddeler olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Alaşımlar, özellikle alaşımların çeşitli çevresel ortamlarda çözünür ve (biyo)yararlanabilir iyonik ve metal taşıyan diğer türleri üretebilme oranı ve derecesi ile ilişkili olarak, bu ek temelinde değerlendirilebilir.

1.2 Genel terminoloji

Bu ekte, bazı temel terimler için aşağıdaki terminoloji kullanılacaktır:

- **bir metalin toplam konsantrasyonu:** karasal ve çökelti sistemleri için, mineral ortamın giderilmesinden sonra belirlenen bir metal konsantrasyonu. Sucul sistemler için: taneciklere ve çözünmüş organik maddeye emilen oran ve mineral ortamdaki oran dahil olmak üzere mevcut toplam metal miktarı;
- **bir metalin çözünmüş konsantrasyonu:** çoğunlukla, ekotoksosite testlerindeki çözünmüş oran, 0.45 µm'lik bir filtreden geçen oranı ifade eder. Bununla birlikte, bu tanımın mutlaka çözeltideki metallere atıfta bulunamayabileceğine dikkat edilmelidir. Askıdaki metal iyonları içeren 0.01 - 0.45 µm kolloid inert tanecikler hala mevcut olabilir;
- **bir metalin mevcut oranı:** kimyasal (örneğin nötr tuz, su özütü) veya fiziksel yollarla (çalkalama, gözenek suyunun toplanması) substrattan özütlenebilen, genel olarak daha iyi bir tahmin olarak kabul edilen ve toplam konsantrasyondan daha iyi bir tahmin sağlayan potansiyel olarak mevcut olan toplam metal oranı
- **bir metalin biyoyararlanılabilir oranı:** biyoyararlanım, metal davranışını yöneten faktörlerin ve biyolojik reseptörün (alım yolu, maruz kalma süresi ve sıklığı gibi) bir kombinasyonudur. Bu nedenle biyoyararlanılabilir kısım, belirli çevresel koşullar altında baskın olan metal formları ile biyolojik reseptörlere bağlıdır ve alınabilen ve organizmanın özel metabolik mekanizmasıyla etkileşime girebilen metal oranı olarak tanımlanabilir. Biyoyararlanım organizmaya özgüdür - bir buğday bitkisi için biyoyararlanıma sahip olan şey, bir solucan için biyoyararlanılabilir olmayabilir;
- **toksikolojik olarak biyoyararlanılabilir oran:** bir organizma tarafından emilen ve/veya yüzeye tutunan, sistemik dolaşım tarafından dağıtılan ve en sonunda reseptörlere veya toksik etki bölgelerine sunulan konsantrasyon oranı;
- **doğal temel konsantrasyon:** herhangi bir insan aktivitesinin doğal dengeyi bozmasından önceki durumu yansıtan bir elementin ortamdaki doğal konsantrasyonu Yaygın kaynaklardan elde edilen geçmiş ve güncel antropojenik girdilerin bir sonucu olarak, Türkiye’de doğal temel konsantrasyonların doğrudan ölçülmesi güçtür;
- **ortamdaki temel konsantrasyon:** geçmişte veya günümüzde yaygın antropojenik girdiye sahip bir elementin doğal temelinin toplamı (yani nokta kaynakların etkisi dahil edilmemiştir);
- **taban temel konsantrasyon:** çok düşük antropojenik basınca karşılık gelen günümüzdeki veya geçmişteki bir elementin konsantrasyonu (yani, doğal temele yakın).

2. MARUZ KALMA DEĞERLENDİRMESİ

Bu bölümün amacı ve yapısı

Bilgi gerekliliklerine ilişkin rehberlik ve kimyasal güvenlik değerlendirme, MKS'nin (Maruz Kalma Senaryosu) geliştirilmesi için genel rehberlik sağlar. Bu bölümün amacı, bir KGD'nin maruz kalma değerlendirmesinde dikkate alınması gereken metale özgü çeşitli hususları açıklamaktır. İlk bölümde, metal salımlarının modellenmesine ilişkin rehberlik sağlanmıştır (Bölüm 2.1 ve 2.2). İkinci bölümde, ölçülen verilerin birçok metal için mevcut olması sebebiyle, metaller için izleme verilerinin kullanımı araştırılmıştır. Yeterli izleme verilerinin seçimi (Bölüm 2.3.2) ile doğal temel (Bölüm 2.3.4) ve geçmiş kirlilik (Bölüm 2.3.4) ile nasıl başa çıkılacağı üzerinde durulmaktadır. Son olarak, hangi abiyotik parametrelerin çeşitli çevresel ortamlar için metal biyoyararlanımını tetiklediğine dair rehberlik sağlanır (Bölüm 2.4) ve ekolojik bölge kavramı, risk değerlendirmesi sürecinde bu kavramın nasıl uygulanabileceğinin açıklamasıyla birlikte (Bölüm 2.4.2) tanıtılır. Bu bölümün genel ana hatları aşağıda verilmiştir:

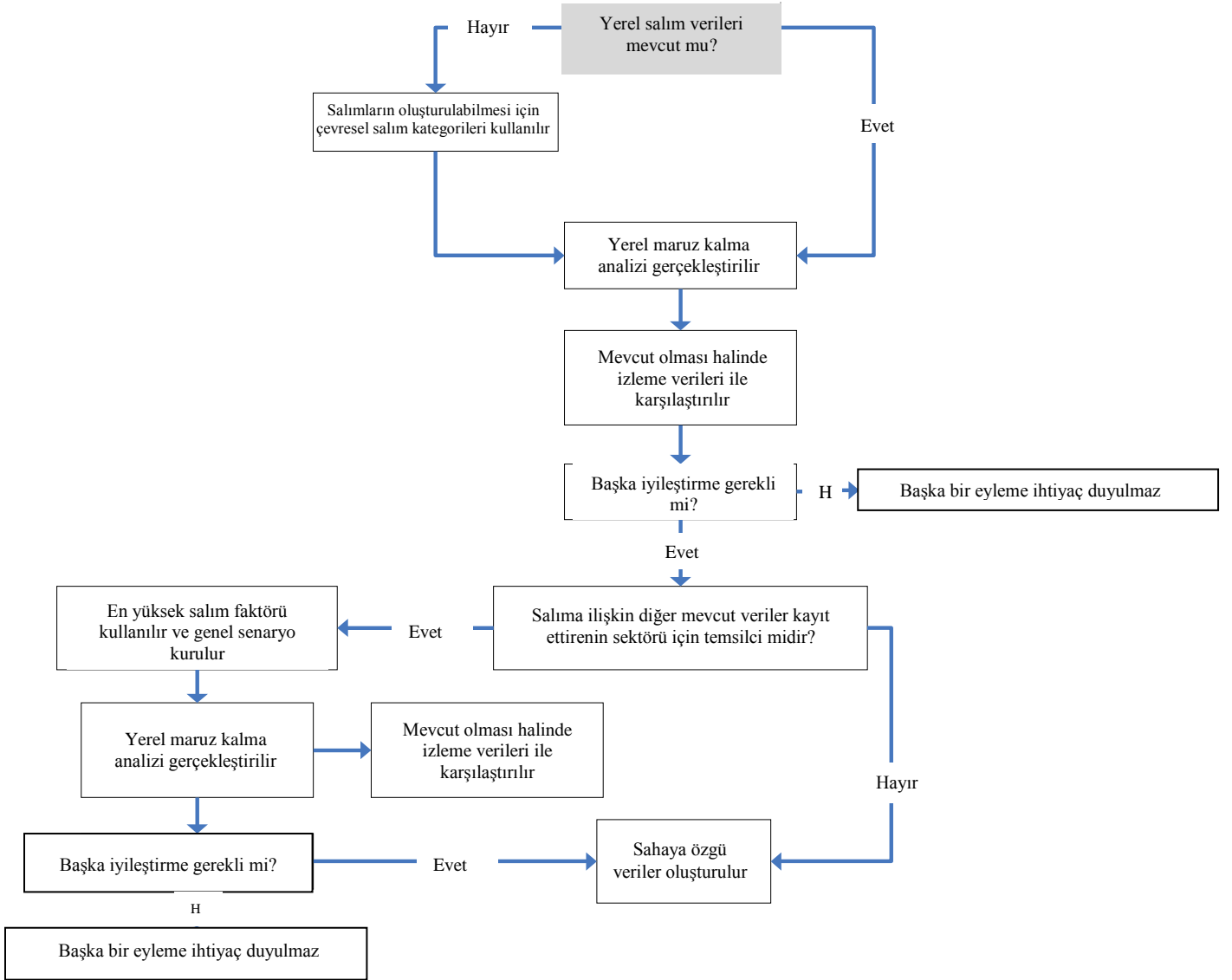
- **2.1 Genel giriş**
 - 2.1.1 Yerel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik*
 - 2.1.2 Bölgesel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik*
- **2.2 Maruz kalma modellemesinde metale özgü hususlara ilişkin rehberlik**
 - 2.2.1 Metaller için çoklu ortam davranış modellerinin ayarlanması*
 - 2.2.2 Yüzeye tutunma/yüzeyden sıyrılma süreçlerinin modellenmesi*
- **2.3 Ölçülen verilerin seçilmesinde metale özgü hususlara ilişkin rehberlik**
 - 2.3.1 Giriş*
 - 2.3.2 Veri seçimi ve kullanımı*
 - 2.3.3 Doğal temel konsantrasyonların ve geçmiş kirliliğin belirlenmesi*
 - 2.3.4 Doğal temel konsantrasyonlar ve geçmiş kirlilik ile nasıl başa çıkılır?*
- **2.4 Biyoyararlanımın maruz kalma değerlendirmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik**
 - 2.4.1 Giriş*
 - 2.4.2 Ekolojik bölge odaklı yaklaşımının kullanımına ilişkin rehberlik*

2.1 Genel giriş

Modelleme, sınırlı verilere sahip metaller için salımların ve PEC değerlerinin tahmin edilmesinin tek yoludur. Veri açısından zengin metaller için, modelleme ve izleme verilerinin birlikte kullanımı, genel olarak baskın bir şekilde planlanan veya planlanmayan kaynakların tanımlanabilmesi amacıyla uygun bir yoldur. İzleme verilerinin en büyük yararı, bütünleştirici olmalarıdır (doğal ve tüm antropojenik kaynaklar), ancak yerel noktasal kaynaklardan etkilenebilirler. Her iki yaklaşımın da kendi değeri vardır ve riskin yeterli bir şekilde kontrol edildiğine ilişkin sonuçların elde edilebilmesi amacıyla bir kanıt ağırlığı yaklaşımı kullanılmalıdır. Bu kanıt ağırlığı yaklaşımı şunlara dikkat etmelidir: kaynakların bağıl katkıları, doğal ile antropojenik ve yerel kaynak ile bölgesel temel. Uygulamada, izleme verileri farklı nitelikte olabilir, farklı tespit sınırlarına sahip farklı analitik teknikler kullanılarak farklı zamanlarda gerçekleştirilmiş olabilir, bu da farklı izleme verilerinin dikkatli yorumlanmasını gerektirir. Yerel ve bölgesel maruz kalma hesaplamalarının nasıl ele alınacağına ilişkin rehberlik aşağıdaki bölümlerde sağlanmaktadır.

2.1.1 Yerel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik

İmalat, formülasyon ve endüstriyel kullanımın yaşam döngüsü aşamaları için tek bir sahanın yerel salımlarının kayıt ettirenin kaydettiği miktar dikkate alınarak değerlendirilmesi gerekir. Herhangi bir salım verisinin mevcut olmaması halinde, uygun maruz kalma senaryosunun geliştirilmesi için koruyucu varsayılan salımların kullanıldığı bir modelleme yaklaşımı (örneğin, ERC (Çevresel Salım Sınıfları tabloları)) kullanılmalıdır. Çevresel salım kategorileri tablolarının kullanımının çok koruyucu olduğu ortaya çıktığında, kayıt ettirenin çalıştığı sektör için sahaya özgü diğer bilgi temsilcilerinden elde edilen güvenilir ve temsili emisyon faktörlerine bağlı genel bir senaryo geliştirilerek maruz kalma senaryosunun iyileştirilmesi yararlı olabilir² (Örnek 2.1)



Şekil 1: Yerel maruz kalma analizine ilişkin rehberlik

² Çevresel salım kategorilerinin çok koruyucu olduğu ortaya çıktığında, bir 2. kademe Maruz Kalma Senaryosu geliştirilebilir. Sektör tarafından sağlanan sektöre özgü bilgilerin yanında, düzenleyici sektör dokümanları da (örneğin, farklı endüstri sektörleri için IPPC (Bütünleşik Kirliliğin Önlenmesi ve Kontrolü) Referans Dokümanları, yani en iyi teknik referans dokümanları) salım faktörlerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir. Ayrıca bu belgeler, havaya ve suya salım potansiyelinin tahmin edilmesinde temel olarak hizmet edebilecek bir sektör için salımı azaltmaya yönelik tipik önlemlere ilişkin süreç bilgisi sağlar. Lütfen IPPC belgelerinde bildirilen bilgilerin temel olarak IPPC uyumlu şirketlerle (yani, BAT (Mevcut En İyi Teknikler) gerekliliklerini izleyen şirketler) ilgili olduğunu unutmayınız. Uyumsuz olmayan şirketler için, salım faktörlerinin tahmin edilebilmesi amacıyla endüstri bilgileri sağlanmalıdır. Ayrıca, Avrupa'daki salım verilerini de içeren Kirletici Salım ve Taşıma Kaydı (www.PRTR.net) üzerine OECD web sitesinde ilgili bilgiler bulunabilir.

Genel senaryo şunları kapsamalıdır:

- Kayıt ettirenin sektöründe tüketilen/üretilen temsili bir tonaj
- Sektör başına dahil edilen sahaların yeterli sayısı
- Sektörde yaygın olarak kullanılan üretim süreçleri
- Faaliyetlerin (ilgi alanlarda yayılmış) bölgesel dağılımı

Yerel izleme verilerinin mevcut olması halinde, bu veriler modellenmiş verilerle karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma, örneğin geçmiş kirliliğin tanımlanmasıyla sonuçlanabilir (Bölüm 2.3.3) veya bir gerçeklik kontrolü için kullanılabilir. Ölçülen veri yoksa, makul en kötü durum (RWC) varsayılan değerleri kullanılarak koruyucu bir modelleme yaklaşımı altında risk tanımlanmadıysa izleme verilerinin toplanmasına gerek yoktur. Modelleme yaklaşımı kullanılarak potansiyel risklerin belirlenmesi halinde, metal içeriğine ve biyoyararlanım parametrelerine ilişkin sahaya özgü izleme verilerinin toplanması belirsizlikleri daha da azaltabilir ve değerlendirmeyi iyileştirebilir.

Örnek 2-1: Nikel kaplama endüstrisi için genel maruz kalma senaryolarının geliştirilmesi (AB Ni RDR, 2007)

Bu örnek metallere özgü olmamakla birlikte, metal yüzeyi muamele sektörünün Avrupa'ya yaygın olarak dağılmış çok sayıda Küçük ve Orta Ölçekli İşletmenin (KOBİ) bulunduğu tipik bir sektör olduğunu göstermektedir. Bu sektörden kaynaklanan salımların yeterince tahmin edilebilmesi amacıyla aşağıdaki metodoloji geliştirilmiştir. Kplama endüstrisi süreçlerinde hem Ni metali hem de Ni bileşikleri (Ni sülfat, Ni klorür) kullanılır. Kullanılan toplam AB-15 Ni metali ve bileşiği miktarı 22.165 ton olarak tahmin edilmektedir (Ni olarak ifade edilir). AB'deki toplam Ni kaplama sahası sayısı 808 olarak tahmin edilmiştir (2000 yılı bilgisi). Maruz kalma verileri (örneğin su salım faktörleri, bkz. Tablo 1) Finlandiya, İsveç, Danimarka, Birleşik Krallık, Almanya, Fransa, İtalya, İspanya ve Hollanda'da bulunan 137 kaplama şirketinden elde edilmiştir.

Bu kaplama firmaları tarafından kullanılan toplam Ni metali ve Ni bileşiği miktarı 4.160 tondur (Ni olarak ifade edilir). AB'deki toplam kaplama sahası sayısına bağlı olarak, toplanan bilgiler bu tesislerin yalnızca % 17'sini temsil etmektedir (toplamda 137 saha). % 18.8'lik tonaj temelindeki kapsama, saha temelli kapsama sayısına karşılık gelir. Öte yandan, kapasitenin %80 - 85'ini temsil eden önemli kaplama ülkelerine (Fransa, Almanya, İtalya, İngiltere) ilişkin bilgiler oldukça iyi kapsamaktadır. Ni kaplama sektörü için, genel senaryolara ilişkin makul en kötü durum salım faktörünün (yani, çok sayıda veri noktası (> 10 dp) nedeniyle 90P salım faktörü) ayarlanabilmesi amacıyla kullanılacak temsili bir salım faktörü veri setinin oluşturulduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 1: Ni kaplama sektörü için sahaya özgü su ve atık salımı faktörlerine genel bakış

Endüstri sektörü	Saha sayısı (rapor/AB)	Veri noktalarının sayısı	SU		
			Ortalama	Min.	Maks.
Kaplama (tüm ülkeler) Galvanik	137/808 (131)	47	2.84×10^{-3}	1.21×10^{-6}	2.04×10^{-2} 90P: 7.47×10^{-3}
Kimyasal kaplama	(6)	2	3.29×10^{-3}	4.75×10^{-4}	6.10×10^{-3}
Ülkeye özgü:					
Birleşik Krallık	atık	9	5.48×10^{-3}	2.29×10^{-6}	2.04×10^{-2}
Almanya	atık	10	1.05×10^{-3}	2.16×10^{-5}	6.25×10^{-3}
İtalya	su	12	1.31×10^{-3}	1.01×10^{-4}	4.86×10^{-3}

Kapsama dışındaki Ni kaplama sahalarına ilişkin genel senaryolar

Kullanılan risk değerlendirmesinde iki senaryo geliştirilmiş ve ileri letilmiştir:

- o İlk genel maruz kalma senaryosunda, tesis başına kullanılan/üretilen 'ortalama kalan tonaj' Ni, AB'de kullanılan toplam kalan tonajdan ve o sektörde kalan şirketlerin sayısından hesaplanır. Sudaki salımlar, sektör için 90P temsili salım faktörleri (büyük veri seti > 10dp) uygulanarak tahmin edilmektedir. Maruz kalma hesaplamalarında varsayılan bir salım günü sayısı ve önceden tanımlanmış bir ortam varsayılmıştır (EUSES 2.0) (Bilgi gereklilikleri ve kimyasal güvenlik rehberine bakınız)

o İkinci genel maruz kalma senaryosunda, saha başına kullanılan/üretilen 'gerçekçi en kötü durum kalan tonaj' Ni, saha başına ortalama kalan tonaj ve bilinen sahaların varyansı (log normal dağılım varsayılarak) temelinde hesaplanır. Sudaki salımlar, sektör için 90P temsili salım faktörü uygulanarak hesaplanır. Maruz kalma hesaplamalarında varsayılan bir salım günü sayısı ve önceden tanımlanmış bir ortam varsayılmıştır (EUSES 2.0) (Bilgi gereklilikleri ve kimyasal güvenlik değerlendirme rehberine bakınız).

Toplanan maruz kalma bilgilerinden, AB'deki kaplama şirketlerinin çoğunun atık sularını bir kentsel AAT'ye boşalttığı ve burada % 40 oranında ilave Ni gideriminin gerçekleştiği sonucuna varılabilir. Bu, geliştirilen genel senaryolarda da dikkate alınmıştır.

2.1.2 Bölgesel maruz kalma değerlendirmesine ilişkin rehberlik

Bu bölümde sağlanan rehberlik her zaman sadece metallere ilgili değildir, ancak ortaya çıkan sorunlar metaller için oldukça sık gözlemlenmektedir. Bölgesel ölçekte (yani, dağılık ortam konsantrasyonlarının değerlendirilmesi için), verilerin mevcut olması halinde (veri açısından zengin metaller) hem ölçülen verilerin hem de modellenmiş verilerin kullanılması önerilir. Ölçülen veriler, tüm olası metal bileşiklerinin, süreçlerin ve kaynakların çevreye katkısının niceliğini sağlar. Modellenmiş verilerin istenmeyen kullanımlardan/kaynaklardan salınan eksik salımlara sahip olmasına veya düzenleyici hususlar (örneğin biyositler, madencilik tıbbi kullanımı) nedeniyle kaynakların hariç tutulmasına rağmen bu modellerin kullanımı ölçülen verilere paralel olarak katma değerli olabilir. Modellemenin sonucu, doğal temel konsantrasyon ve ortamda ölçülen izleme verileri ile birleştirilmiş geçmişteki ve günümüzdeki insan kaynaklı faaliyetler aracılığıyla ilave edilen konsantrasyonun arasında bir ayrımın yapılabilmesi amacıyla kullanılabilir. Sonunda, risk karakterizasyonunda ilerleyebilmek amacıyla en uygun maruz kalma tahmininin seçilmesi için modellenen ve ölçülen veriler arasında bir karşılaştırma yapılmalıdır.

Verilerin sınırlı olduğu metaller için izleme verileri eksik olabilir ve bu gibi durumlarda, bir izleme programının başlatılıp başlatılmayacağına veya maruz kalma değerlendirmesinin yürütülebilmesi için yalnızca modellemenin bir yol olarak kullanılıp kullanılmayacağına ilişkin bir seçim yapılmalıdır. Bir izleme programına başlayıp başlamama kararı, metalin kullanım şeklinin (dağıtıcı kullanıma karşı kapsamlı kullanım), içsel toksisitenin ve daha da önemlisi salım potansiyeli ile maruz kalma olasılığının ayrıntılı bir değerlendirmesine dayanmalıdır. Bu bağlamda, salım ve maruz kalma potansiyelinin sadece ürünün üretildiği hacimle belirlenmediğine dikkat edilmelidir. Kullanım modeli (örneğin içeriğe karşı geniş yayımlı kullanım) metalin salımını daha büyük ölçüde etkileyebilir. Kapsamlı bir izleme programına girilmeden önce, çeşitli kullanım/dağılım senaryolarının değerlendirildiği genişletilmiş bir model uygulaması yürütülebilir. Modelleme yaklaşımı kullanılarak potansiyel risklerin belirlenmesi halinde, metal içeriğine ve biyoyararlanım parametrelerine ilişkin bölgesel izleme verilerinin toplanması belirsizlikleri daha da azaltabilir ve değerlendirmeyi iyileştirebilir (Bölüm 2.4).

Örnek 2-2: Bölgesel seviyede metallerin ve metal bileşiklerinin kasıtlı olan ve olmayan salımlarının yayılmasının önemi

Bölgesel maruz kalma değerlendirmesi için, kasıtlı olmayan kullanımların salınması, maruz kalma modellemesinde kullanılan bölgesel temel konsantrasyona önemli bir katkıda bulunabileceğinden ihmal edilmemelidir. Kasıtlı olmayan kullanımdan kaynaklanan bir salım, gerçek kullanım için metalin varlığının gerekli olmadığı bir etkinlik sırasında bir metalin salınması olarak tanımlanır. Kasıtlı bir kullanımın salınması, bir kayıt ettirene ait metal ürününün yaşam döngüsü sırasında metalin/metal bileşiğinin fiili kullanımı sırasındaki salım olarak tanımlanabilir.

Planlanmayan kullanımın salımlarına ilişkin örnekler şunlardır:

- Fosil yakıtların yanması (Ni, Pb)

- Fosfatlı gübrelerdeki safsızlıklar (Ni, Pb)

Planlanan kullanımın salımlarına ilişkin

örnekler:

- Bina yapılarından kaynaklanan aşınma/akma (Cu, Ni, Pb)
- Fren balataları (Cu)
- Mühimmat (Pb)

Çeşitli metaller için kasıtlı olmayan kullanımın salımının önemi çok farklı olabilir. Örneğin nikel için, yanma işlemleri gibi kasıtlı olmayan kullanımlardan kaynaklanan salımlar ve fosfatlı gübrelerin kullanımı, bölgesel seviyede toplam nikel salımlarının yaklaşık % 50'sine neden oluyormuş gibi görünmektedir.

Bölgesel ölçekte kasıtlı olmayan kullanımların açığa çıkmasının göz önünde bulundurulabilmesi için metal salımlarına ilişkin bilgiler farklı Avrupa ülkelerinden Ulusal Salım Envanterlerinden ve Avrupa Kirletici Salım Kaydı'ndan (EPER) toplanmalıdır. Bu bilginin belirli bir metal için mevcut olmaması halinde, istenmeyen kullanımlardan kaynaklanan salımların toplam salımlara katkısı örneğin yakıtlardaki ve gübrelerdeki metal içeriği ile bu ürünlerin uygulanan tonajları ölçülerek tahmin edilmelidir.

2.2 Maruz kalma modellemesinde metale özgü hususlar

2.2.1 Metaller için çoklu ortam davranış modellerinin ayarlanması

Kimyasal güvenlik değerlendirmeleri amacıyla çoklu ortam modellerinin kullanımına ilişkin mevcut rehberlerin çoğu, esas olarak bireysel organik maddelerden elde edilen deneyimlerden geliştirilmiştir. Bu, kullanılan metodolojinin/yapılan varsayımların değişiklik yapılmadan metallere doğrudan uygulanamayacağı anlamına gelir.

Modellenmiş yerel ve bölgesel PEC konsantrasyonlarının oluşturulması için çeşitli modellerin nasıl çalıştırılacağına ilişkin özel rehberlik ve temel, konuyla ilgili belgelerde bulunabilir. Modelleme alıştırmaları yapılırken dikkate alınması gereken metale özgü ana dikkat noktaları Tablo 2'de ele alınmıştır.

Tablo 2: Metaller için çoklu ortam davranış modellerinin kullanımı

Parametre	Değer	Not
Suda çözünürlük		<ul style="list-style-type: none"> Çevresel konsantrasyonun tahmini, ilgili çözünür metal iyonuna/veya biyoyararlanılabilen veya dönüştürme işlemleriyle elde edilebilen diğer metal türlerine dayanmalıdır. Çözünür oranın belirlenebilmesi için türleşme modelleri kullanılabilir. Metaller çözünür değildir, ancak dönüştürülebilir ve daha sonra çözünür ve az çözünür metal bileşikleri salınabilir. Bazı durumlarda metal bileşiği, suda çözünür bir yapıya hızla dönüşmemek için yeterince kararlı olacaktır. Bu koşullar altında maddenin kendisi, belirli dağılım özellikleri dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Sucul ortam için, maddenin suda çözünürlük sınırına kadar çözüneceğine ve bu oranın biyoyararlanılabilen bir yapı olacağına ilişkin ilk tahmin olarak kabul edilebilir. Değerlendirmenin ayrıntılı bir hale getirilmesi, çözünme kinetiği dikkate alınarak yapılabilir.
Buhar basıncı	Buhar basıncı minimum değere ayarlanır (EUSES 1×10^{-06} Pa)	Cıva bileşikleri ve çeşitli organometalik bileşikler dışındaki çoğu metal çok düşük bir buhar basıncına sahiptir ve bu nedenle EUSES gibi modellerde buhar basıncının ayarlanması, modellenmiş havaya dağılımın ihmal edilebilir olmasını sağlayacaktır.
Henry katsayısı	Henry değeri minimum değere ayarlanır (EUSES 4×10^{-06} Pa.m ³ .mol ⁻¹)	<ul style="list-style-type: none"> Cıva bileşikleri ve çeşitli organometalik bileşikler dışındaki metaller için buharlaşma ihmal edilebilir. Sonuç olarak, Henry katsayısı çok düşük bir değere ayarlanmalıdır.
Aerosol taneciklerinde yüzeye tutunma		<ul style="list-style-type: none"> Atmosferde bulunan metalin çoğu aerosollere bağlanacaktır. Sonuç olarak, buhar basıncı için son derece düşük bir değer kullanılmalıdır (örneğin aerosollerle (F_{aer}) ilişkili metal oranının neredeyse bire eşit olmasını sağlamak için $10E^{-06}$). Geçerli bir ölçüm değeri mevcutsa, bu değer kullanılmalıdır.
Oktan-ol-su dağılım katsayısı	Modellenmiş/ölçülmüş dağılım katsayıları K_p su-toprak, su-çökelti ve su-askıda madde kullanılır.	<ul style="list-style-type: none"> Oktan-ol-su dağılım katsayısı metaller için uygun değildir; bunun yerine modellenmiş/ölçülmüş dağılım katsayıları K_p çevresel koşullar ve çevre kimyası dikkate alınarak kullanılmalıdır.
Biyotik ve abiyotik bozunma hızları	0	<ul style="list-style-type: none"> Metaller için biyotik ve abiyotik bozunma oranları sıfıra ayarlanmalıdır
AAT'de eliminasyon	Su-çamur için ölçülen/modellenen dağılım katsayısı kullanılır	<ul style="list-style-type: none"> Bu değerlerin metaller için bulunması zordur ve çoğu kez, çamur-su dağılım katsayılarından (bkz. örnek 2-3) gidermeye ilişkin verimlilik oranlarının (yüzde olarak ifade edilir) elde edilmesi daha açıktır.

EK R.7.13-2 – METALLER

Zaman ölçeği	20-100 yıl	<ul style="list-style-type: none"> Metaller için, kararlı duruma tipik olarak birkaç on yıl veya hatta binlerce yıl sonra ulaşılır. Kararlı durum konsantrasyonları, bu tür zaman ölçeklerinde belirsizdir ve zaman ölçeği artık risk değerlendirmeleri için geçerli değildir. Bu nedenle, araştırılabilir 100 yıllık bir sürenin sonundaki PEC değerleri ile kararlı durumdaki PEC değeri hesaplanmalıdır. PEC'in PNEC'e eşit olduğu süre de risk yönetimi amaçları için hesaplanmalıdır.
Yüzeye tutunma - yüzeyden sıyrılma	İlgili çevresel ortamlar için ölçülen dağılım katsayıları kullanılır	<ul style="list-style-type: none"> Metallerin sulu faz ile toprak/çökelti/askıda madde arasında taşınması, ölçülen toprak/su, çökelti/su ve askıda madde/su denge dağılım katsayıları (K_d; ayrıca dağılım katsayısı, K_p olarak da adlandırılır) temelinde tanımlanmalıdır (bkz. Bölüm 2.2.2).

Örnek 2-3: Hollanda'daki kentsel Atık Su Arıtma Tesislerinde (AAT'ler) metaller için giderme oranlarına genel bakış (%) (CBS, 2007)

Metel	2000	2004	2005
Arsenik (As)	52	54	54
Kadmiyum (Cd)	54	73	81
Krom (Cr)	78	83	80
Bakır (Cu)	89	92	92
Cıva (Hg)	72	74	77
Kurşun (Pb)	86	87	86
Nikel (Ni)	53	57	55
Çinko (Zn)	77	81	82

Hollanda'daki AAT'ler için metal giderme oranları, toplam metal girdisinin Atık Su Arıtma Tesislerine (AAT) karşı Hollanda'daki 100 kentsel atık su arıtma tesisinin toplam metal çıktısına oranı olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama giderme oranlarıdır. 90'lı yıllarda fosfatların ve nitratların giderilmesi için yeni tekniklerin uygulanması da metallerin daha iyi giderilmesine neden olmuştur. Daha uzun tutma süreleri ve düşük çamur yükleri, metallerin aktif çamur taneciklerinin yüzeye tutunmasında artışa neden olur ve bu nedenle daha yüksek giderme oranları gözlemlenir (CBS, 2007).

Ölçülen giderme oranlarının bulunmadığı durumlarda katyonik metaller için % 50'lik bir varsayılan giderme oranı uygun görülmektedir.

2.2.2 Yüzeye tutunma/yüzeyden sıyrılma süreçlerinin modellenmesi

Organik iyonik olmayan kimyasallar için, yüzeye tutunma/yüzeyden sıyrılma işlemleri genellikle oktanol-su dağılım katsayılarına (K_{ow}) ve tüm yüzeye tutunmanın organik maddeyle ilgili olduğu varsayımına dayanır (genel rehberlik için bkz. Bölüm 7.1.15 RIP 3.3). Bu yaklaşım, aşağıdaki nedenlerden ötürü çeşitli çevresel ortamlardaki metal bileşiklerinin dağılımlarının açıklanabilmesi amacıyla kullanılamaz:

- K_{ow} ve K_{oc} kavramları, inorganik bileşikler için geçerli değildir.
- Soğurma yalnızca organik madde tarafından değil, aynı zamanda kil mineralleri ve oksitler gibi diğer katı faz bileşenleri tarafından da kontrol edilir.
- Metallerin katı ve sıvı faz üzerindeki dağılımı yalnızca saf yüzeye tutunma/yüzeyden sıyrılma mekanizmalarıyla kontrol edilmez. Mineral oranında çöktürme veya kapsülleme gibi diğer işlemler de bir rol oynar.
- Çevresel koşullar (pH, indirgenme - yükseltgenme koşulları, sıcaklık, iyonik kuvvet) ve sıvı

ve katı fazın bileşimi, inorganik maddelerin K_d 'si üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Sonuç olarak, çok çeşitli K_d değerleri rapor edilmiştir.

Sonuç olarak metallerin sulu faz ile toprak/çökelti/askıda madde arasında dağılımı, tercihen ölçülen toprak/su, çökelti/su ve askıda madde/su denge dağılım katsayıları temelinde tanımlanmalıdır:

$$Kd = C_s / C_{aq} \quad (\text{Denklem 1})$$

C_s = katı fazdaki toplam test maddesi konsantrasyonu (mg.kg^{-1})

C_{aq} = sulu fazdaki test maddesinin konsantrasyonu (mg.L^{-1})

Metal ve metal bileşikler için K_d değerleri gerçek sabitler değildir ve metal yüklemesi, pH, iyonik güç, redoks koşulları veya sıvı fazın (Çözünmüş Organik karbon içeriği yani DOC, diğer kompleks oluşturuçu iyonların konsantrasyonu) ve katı fazın (organik madde, kil, oksitler, sülfidler (sadece çökelti için)) bileşimi gibi çevresel özelliklerin bir fonksiyonu olarak değişebilir. Sonuç olarak, K_d değerleri sahadan sahaya farklılık gösterebilir ve zamanla değişebilir. Bu, metaller için gözlemlenen geniş K_d değerleri aralığını açıklar (bkz. Örnek 2-4).

Tüm bu faktörlerin bağıl önemi metalden metale değişir ve çevresel koşullara bağlıdır. Bununla birlikte, pH genel olarak toprakta ve sucul sistemlerde en önemli faktör olarak kabul edilir. K_d değerlerinin seçimi, maruz kalma değerlendirmesinin sonucu için önemli sonuçlara sahiptir. Küçük K_d değerleri, suda daha büyük bir PEC ve daha yüksek bir risk öngörür ve büyük K_d değerleri, toprakta ve çökeltelerde büyük bir PEC'ye yol açar.

Örnek 2-4. Askıda madde, çökelti (tathı su ortamı) ve toprak (ortalama, 10P, 90P) (l/kg) (AB RDR) için metal dağılım katsavılarına genel bakış

Metal	K _p askıda madde (l/kg)				K _p çökelti (l/kg)			
	Veriler için N°	50P	10P	90P	Veriler için N°	50P	10P	90P
Kadmıyım (Cd)	6	130.000 Log K _p = 5.11	Min: 17.000 Log K _p = 4.23	Maks: 224.000 Log K _p = 5.35	-	Cfr. K _p askıda madde	Cfr. K _p askıda madde	Cfr. K _p askıda madde
Bakır (Cu)	24	30.246 Log K _p = 4.48	5.752 Log K _p = 3.76	194.228 Log K _p = 5.29	11	24.409 Log K _p = 4.39	8.934 Log K _p = 3.95	99.961 Log K _p = 5.0
Kurşun (Pb)	19	295.121 Log K _p = 5.47	50.119 Log K _p = 4.70	1.698.244 Log K _p = 6.23	5	154.882 Log K _p = 5.19	35.481 Log K _p = 4.55	707.946 Log K _p = 5.85
Nikel (Ni)	39	26.303 Log K _p = 4.42	5.754 Log K _p = 3.76	117.490 Log K _p = 5.07	17	7.079 Log K _p = 3.85	2.138 Log K _p = 3.33	16.982 Log K _p = 4.23
Çinko (Zn)	14	110.000 Log K _p = 5.04	Min: 64.000 Log K _p = 4.81	Maks: 176.000 Log K _p = 5.25	-	73.000 Log K _p = 4.86	42.667 Log K _p = 4.63	117.333 Log K _p = 5.07

* K_paskıda madde olarak elde edilen K_pçökelti / 1.5

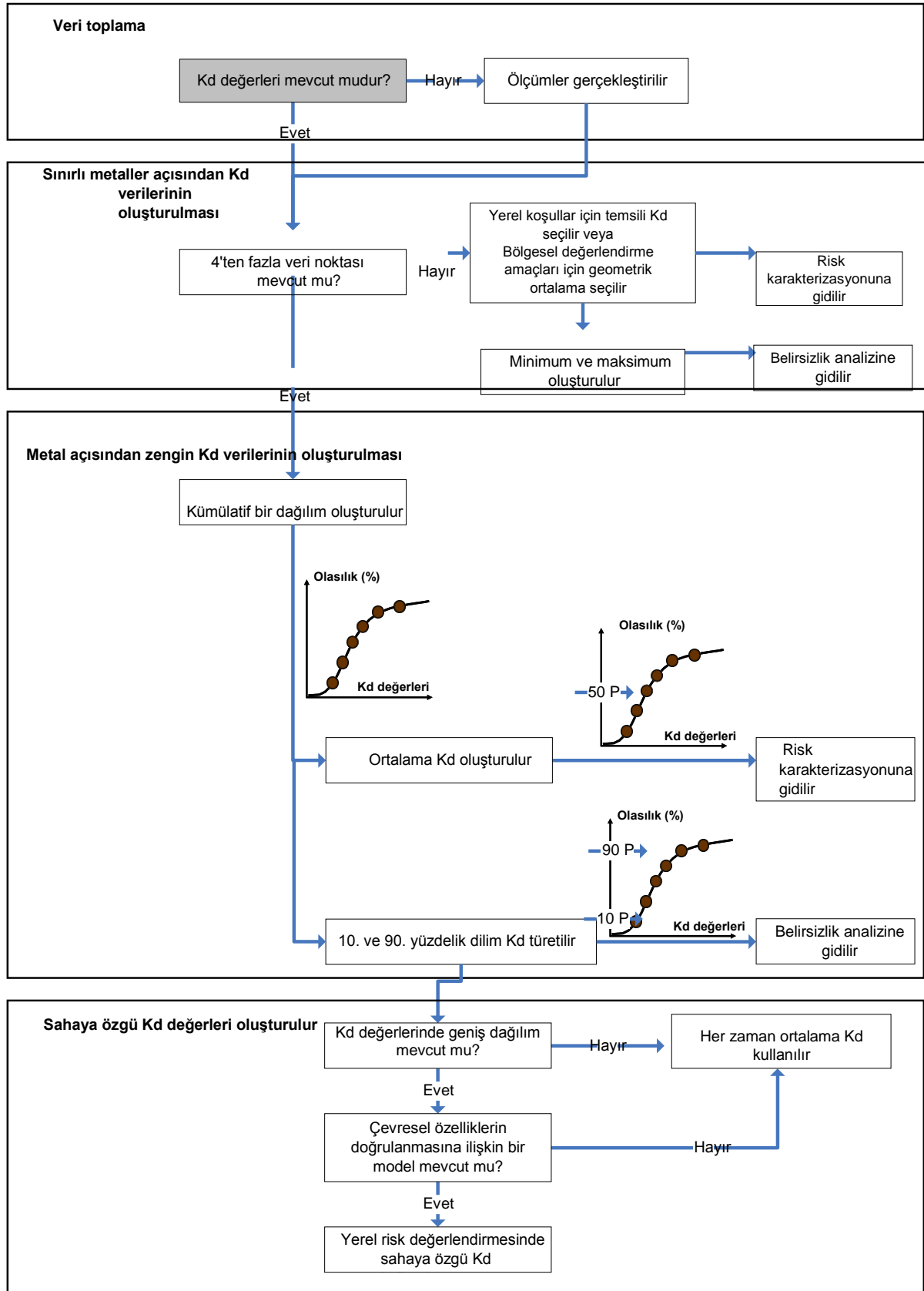
Metal	Verilere ilişkin N°	K _p toprak l/kg		
		50P	10P	90P
Kadmıyım (Cd)		280 Log K _p = 2.45	Belirtilmemiştir	Belirtilmemiştir
Bakır (Cu)	70 çalışma	2.120 Log K _p = 3.33	Min: 6.8 Log K _p = 0.83	Maks: 82.850 Log K _p = 4.92
Kurşun (Pb)	60	6.400 Log K _p = 3.81	600 Log K _p = 2.78	43.000 Log K _p = 4.63
Nikel (Ni)	46	631 Log K _p = 2.86	Min: 9 Log K _p = 0.95	Maks: 3.547 Log K _p = 3.55
Çinko (Zn)	11	158 Log K _p = 2.2	Belirtilmemiştir	Belirtilmemiştir

Yakın zamanda uygun K_d değerleri üzerine bir dizi inceleme de yayınlanmıştır. Örneğin, Sauvé ve ark. 2000 ve Degryse ve ark., 2006 çalışmaları bildirilen minimum, maksimum, ortalama ve medyan değerleri ile topraklardaki farklı metallere ilişkin K_d değerlerini içerir. Literatürdeki K_d ve toprak bileşenleri arasındaki regresyon denklemleri, ilgili topraklara benzer toprak türlerinden elde edilen verilere dayanılarak geliştirilmiş olmaları koşuluyla tahmin amaçlı da kullanılabilir³.

K_d seçimine ilişkin rehberlik

Şekil 2, KGD'de metaller ve metal bileşikleri için kullanılacak en uygun K_d değerinin seçilebilmesine ilişkin ayırt edilebilecek çeşitli aşamalara genel bir bakış sunar.

³ Bu denklemlerin öngörüsül geççerliliğinin genel olarak sınırlı bir toprak pedolojisi alanıyla test edildiği (ve sınırlı olduğu) unutulmamalıdır.

Şekil 2: Metaller ve metal bileşikleri için K_d seçimine ilişkin rehberliğe genel bakış

Farklı aşamalar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Aşama 1: Verilerin toplanması ve ilgi düzeylerinin kontrolü

Güvenilir K_d verilerinin mevcut olmaması halinde, K_d değerleri deneysel olarak ölçülmelidir. RIP 3.3-2'de, iyonlaşabilen maddeler için yüzeye tutunma/yüzeyden sıyrılma ölçümleri için kesikli denge yöntemi (OECD Test Rehberi 106) önerilir. Mevcut durumda, metallerin K_d tayinine ilişkin özel bir standart yöntem bulunmamaktadır. İlgili bölgede karşılaşılan çevresel koşulları temsil eden toprakların, çökeltilerin ve askıda katı maddenin özelliklerinin seçimine dikkat edilmelidir (Örnek 2-5).

Örnek 2-5: Bir toprak K_d 'sinin belirlenebilmesine ilişkin toprak özelliklerinin gösterge aralığı

Toprakta yüzeye tutunma ölçümüne ilişkin rehberlere göre (RIP 3.3-2), metaller gibi iyonlaşabilir maddeler için K_d değerleri, pH'de temsili bir aralığı kapsayan bir dizi gerçek toprakta ölçülmelidir. pH'nin yanı sıra kil, organik madde ve oksitler topraktaki metallerin katı/sıvı dağılımını etkiler ve bu özelliklerdeki temsili bir aralık tercihen test toprakları tarafından da kapsanır. Kapsanması gereken toprak özelliklerinin gösterge aralığı aşağıdaki gibidir:

pH (0.01 M $CaCl_2$):	4.5-7.5
Organik m.:	%2-20
Kil:	%5-30

Kalitenin ve kullanılabilirliğin değerlendirilebilmesi için aşağıdaki hususlarda daha fazla bilgi mevcut olmalıdır:

Analitik:

- katı fazın metal içeriğinin özütlenmesi (örneğin kral suyu (aqua regia) ile)
- çözelti fazından numune alma teknikleri (toprak ve çökelti için gözenek suyunun özütlenmesi, filtrasyon vb.)
- analitik teknikler

K_d değerini belirleyen temel faktörler:

- katı fazın bileşimi (organik madde, kil, AVS (çökeltiler))
- pH
- metallerin ilave edilmesinden sonraki dengeleme süresi

Katı ve çözelti fazında birleştirilmiş ölçülen verilere bağlı olarak her zaman K_d değerleri tercih edilmelidir (örneğin, su ve çökelti konsantrasyonlarının ölçümleri aynı numune alma işlemiyle ilgili olmalıdır). Karşılık gelen katı ve çözelti fazlarındaki metal konsantrasyonlarına ilişkin birleştirilmiş veri yoksa, dağılım katsayılarına ilişkin tarama yöntemi olarak alternatif bir yaklaşım önerilmektedir. Bu yaklaşım, bir yandan yüzey sularında/toprak gözenek suyunda ortam veya temel çözünmüş metal konsantrasyonları ile diğer yandan çökelti/Askıda Tanecikli Madde (SPM)/toprak metal konsantrasyonları için oluşturulmuş çevresel konsantrasyon dağılımlarına dayanmaktadır. Sırasıyla medyan temel veya ortam konsantrasyonlarına bağlı olarak, su-çökelti/askıda madde/toprak K_d değerleri türetilir. Alt uç ve üst uç değerlerinin kombinasyonu, K_d değerleri arasında gerçekçi bir değişkenlik aralığının tahmin edilebilmesi için kullanılabilir. Bu yaklaşımın dezavantajı, değerlerin birleştirilmemiş olmasıdır.

Son olarak, Kd değerlerinin aynı zamanda konsantrasyona bağlı olması sebebiyle, çevresel olarak ilgili metal yüklerinde ölçülmeleri gerekir.

Aşama 2: Verilerin sınırlı olduğu metaller için temsili bir Kd değerinin oluşturulması

Kd değerlerine ilişkin yalnızca sınırlı bir veri setinin mevcut olması halinde (4 veri noktasından az) uygun Kd değerinin seçimi, yerel senaryo için Kd değerinin temsil edilebilirliği dikkate alınarak uzman değerlendirmesine dayanmalıdır. Bölgesel değerlendirme söz konusu olduğunda geometrik ortalama kullanılır. Minimum ve maksimum değerler belirsizlik analizine aktarılır.

Aşama 3: Veri açısından zengin metaller için temsili bir Kd değerinin oluşturulması

Yeterli dağılım katsayılarının toplandığı durumlarda, veri noktaları aracılığıyla normal, log-normal veya diğer istatistiksel dağılımlara uyum sağlanması mümkündür. "Uyum iyiliği istatistikleri" kullanılarak, sonraki değerlendirmelere ilişkin girdi verilerine en iyi uyan dağılım(lar) seçilir. Birkaç dağıtım katsayısının mevcut olduğu durumlarda, yalnızca özet istatistikler (ortalama, medyan, minimum ve maksimum) hesaplanır. Medyan Kd değeri, KGD'nin maruz kalma değerlendirmesinde ve etki değerlendirmesinde kullanılmalıdır. Sahaya özgü Kd değerlerinin bulunmadığı durumlarda, bir dizi Kd değeriyle (10-90. yüzdeler dilim) ilave bir belirsizlik analizinin yapılması önerilmektedir.

Aşama 4: Sahaya özgü Kd değerlerinin oluşturulması

Yerel ölçekteki risk değerlendirmesine ilişkin Kd değerleri, Kd'yi etkileyen başlıca çevresel özellikleri dikkate alarak, mümkün olduğu kadar ilgili çevreyi temsil etmelidir. Topraklara ilişkin Kd değerleri, toprağın özellikleri (pH, organik madde içeriği, kil içeriği, metal yükü) göz önünde bulundurularak ilgili toprak türüne göre oluşturulabilir. Sucul ortama ilişkin Kd değerleri, ilgili bölgede geçerli olan parametrelere benzer su kalitesi parametreleri (pH, iyonik kuvvet, yüzeye tutunma fazı konsantrasyonu) göz önünde bulundurularak oluşturulmalıdır.

Çökeltilere ilişkin dağılım katsayıları redoksa bağlıdır. Bu, redoksa özgü farklı dağılım katsayıları kullanılarak dikkate alınabilir. Oksijen bakımından zengin ve anoksik (N₂ ortamı) çökeltelerde analiz edilen bu dağılım katsayıları ölçülebilir veya bazı durumlarda literatürde de bulunabilir. Temsili gerçekçi en kötü durum Kd'sinin seçimi duruma göre yapılmalıdır. Bazı metaller anoksik sistemlerde çözünmeyen sülfür kompleksleri oluşturur ve daha yüksek Kd değerleri verir. Diğer metaller, farklı soğurma kapasiteleri ile redoks durumunda (Cr⁶⁺:Cr³⁺) kayar.

Bilinen/belirlenen kinetik yüzeye tutunma-yüzeyden sıyrılma reaksiyonları, birkaç regresyon modeline uyarlanabilir:

- Birinci dereceden kinetik
- İkinci dereceden kinetik
- Difüzyon denklemi
- Değiştirilmiş Freundlich denklemi
- Elovich denklemi

Tesise özgü Kd değerlerinin ölçülmesinin yanı sıra, bu değerler sahada doğrulanmış modeller kullanılarak dolaylı olarak da tahmin edilebilir. Örneğin:

- *Modeller, ölçülen Kd değerleri ile toprak özellikleri arasındaki tanımlanmış bir deneysel ilişkiye dayanmaktadır.* Bu tür regresyon modelleri genel olarak log Kd ile toprak özellikleri arasındaki doğrusal bir ilişkinin veya bir Freundlich denkleminin şeklini alır. Bu modeller, karışık toprak sisteminin basit hale getirilmeleridir ve başlangıçta geliştirildikleri toprak özellikleri aralığının ötesinde tahmin edilmemelidir. Regresyon modelleri, toprak özelliklerine ilişkin geniş bir yelpazeyi kapsayan yüksek kaliteye sahip veri setlerine dayanmalıdır. Pratik bir bakış açısına göre, modele yalnızca rutin olarak ölçülen toprak özelliklerinin (örneğin pH, % organik madde) dahil edilmesi tercih edilir. Regresyon modellerinin bir avantajı, bu modellerin çok sayıda gerçek toprak üzerinde kalibre edilebilmesidir.
- *Sahada doğrulanmış yüzey kompleksleştirme modelleri.* WHAM/SCAMP (Tipping, 1994, Lofts ve Tipping, 1998) gibi yüzey kompleksleştirme modelleri, toprağı veya çökeltiyi bir dizi bağımsız reaktif yüzey olarak ele alır ve (katı ve çözünmüş) organik maddedeki, oksitlerdeki, ve kildeki soğurmanın tanımlanabilmesi için birkaç modeli birleştirir. Bu modeller, deneysel regresyonlara kıyasla kavramsal olarak daha çekicidir. Bununla birlikte, kapsamlı girdi bilgisine ihtiyaç vardır ve yüzeylerin bağıl reaktivitesine ilişkin model bileşenlerine (örneğin % aktif organik madde) kıyasla varsayımlar gereklidir. Bu modellerin laboratuvar koşullarında saf model bileşenleri için oluşturulmaları sebebiyle uygulamalarının önemli bir koşulu, gerçek toprak/çökelti sistemleri için geçerli kılınmalarıdır. Bu nedenle, modellenmiş Kd değerlerinin kullanımı mevcut durumda yalnızca tahmin amacıyla kullanılabilir. Bununla birlikte, bu alandaki daha fazla araştırma, gelecekteki KGD'ler için modellenmiş Kd değerlerinin uygun kullanımına izin verebilir.

Belirsizlik analizi

Metaller için Kd değeri tek bir değer değildir ve sıklıkla geniş bir Kd değerleri aralığı gözlemlenir. KGD'de bir dizi Kd değerinin kullanılması, yüzeye tutunma katsayısının maddenin çevresel davranışı için önemli bir faktör olup olmadığının vurgulanmasına ve yüzeye tutunma katsayısının KGD'nin sonucunu büyük ölçüde etkileyip etkilemeyeceğinin değerlendirilmesine yardımcı olacaktır. Tipik olarak, özel bir değerlendirme için belirli bir değer kullanımına ilişkin belirsizlik, değeri bir tür hassasiyet analizinde yüksek ve düşük uçlar arasında değiştirilerek araştırılır. Bir Kd dağılımının mevcut olduğu durumlarda, hassasiyet analizi için bir alt uç değer (örneğin 10. yüzdalık dilim) ve üst uç değer (örneğin 90. yüzdalık dilim) seçilir. Sınırlı bir veri setinin mevcut olması halinde en kötü durum senaryoları açısından minimumun ve maksimumun alt ve üst sınırlar olarak kullanılması gerekir. Değerlendirmeye tabi tutulan sahalarda için mevcut verilerin temsil edilebilirliği de tartışılmalıdır. Belirsizlik analizinin sonuçları, risk değerlendirmesinin sağlamlığının kontrol edilebilmesi amacıyla kullanılabilir ve gerektiğinde daha fazla iyileştirmeyi tetikleyebilir.

Örnek 2-6: hassasiyet analizi PEC_{bölgesel} değerinin oluşturulması (Pb KGD, 2008).

Tablo 3: Bölgesel ve kıtasal ortam için ilave edilen/toplam PEC değerleri

PEC değerleri	PEC _{ek} kıtasal	PEC _{toplam} kıtasal	PEC _{ek} bölgesel	PEC _{toplam} bölgesel
K_p çökelti/askıda madde = 295.121 l/kg (ortalama)				
PEC yüzey suyu (çözünmüş oran) $\mu\text{g/l}$	0.031	0.12	0.12	0.22
PEC çökelti $\text{mg/kg}_{\text{kat}}$	4.8	18.8	19.2	33.2
K_p askıda madde = 50.119 l/kg (10P) K_p çökelti = 35.481 l/kg (10P)				
PEC yüzey suyu (çözünmüş oran) $\mu\text{g/l}$	0.17	0.26	0.62	0.71
PEC çökelti $\text{mg/kg}_{\text{kat}}$	5.6	8.5	20.0	23.1
K_p askıda madde = 1.698.244 l/kg (90P) K_p çökelti = 707.946 l/kg (90P)				
PEC yüzey suyu (çözünmüş oran) $\mu\text{g/l}$	0.0055	0.099	0.022	0.12
PEC çökelti $\text{mg/kg}_{\text{kat}}$	3.9	65.8	15.7	81.6

Askıda maddenin ve çökeltinin K_p değerini 5.75 kat artırarak 295.121 l/kg'dan 1.698.244 l/kg'a çıkarmak, yüzey suyunda eklenen tahmini bölgesel Pb konsantrasyonunu 0.12 $\mu\text{g/l}$ 'den 0.02 $\mu\text{g/L}$ 'ye 6.0 kat düşürür. Yüzey suyundaki doğal temel değer dikkate alınarak, PEC_{toplam, bölgesel} değeri 0.22 $\mu\text{g/l}$ 'den 0.12 $\mu\text{g/l}$ 'ye düşürülür. Daha düşük K_p'de (50.119 l/kg), çözültü içinde daha fazla Pb kalır (çözünmüş oranda daha yüksek Pb PEC_{bölgesel} konsantrasyonu: 0.62 $\mu\text{g/l}$) ve tanecikler üzerinde daha az Pb emilir (çökelti/askıda maddede daha düşük Pb konsantrasyonu: 20 mg/kg kuru ağırlık).

2.3 Ölçülen verilerin seçilmesinde metale özgü hususlara ilişkin rehberlik

2.3.1 Giriş

İzleme verileri kullanılırken, yalnızca yeterli KG/KC prosedürlerine göre yürütülen verilerin seçilmesine özen gösterilmelidir (Bölüm 2.3.2). Ayrıca, değerlendirmenin amacına bağlı olarak, metaller üzerindeki belirli izleme verilerinin uygunluğu dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir (Bölüm 2.3.2). Örneğin, tanımlanmış bir nokta kaynağının yakınındaki yüksek metal konsantrasyonları yerel senaryonun açıklanabilmesi için kullanılabilir, ancak dağılmış ortamın metal konsantrasyonlarının oluşturulmasında daha az temsildir (bölgesel senaryo).

Ölçülen veri setleri, üç farklı oranın toplamını temsil eder:

- doğal (temel) konsantrasyon,
- insan faaliyetlerinden kaynaklanan dağıtıcı antropojenik girdi (geçmiş ve güncel)
- insan faaliyetlerinden kaynaklanan sahaya özgü antropojenik girdi (geçmiş ve güncel)

Bir çevresel ortamdaki doğal temel konsantrasyonları ve taban konsantrasyonları, birkaç büyüklük sırasına göre önemli ölçüde değişebilir. Doğal süreçlerin neden olduğu ortamdaki yüksek metal konsantrasyonları (örneğin, jeolojik olarak aktif alan numunelerindeki yüksek temel konsantrasyonları, metal açısından zengin alanlardan akan nehirler) veri setinden çıkarılmamalı, ancak genel maruz kalma veri setinden ayrılmalı ve genel risk değerlendirmesi için kullanılmamalıdır.

Gerçek doğal temel konsantrasyonların uzak olan ve yüksek nüfusa sahip olmayan birkaç alanın dışında geçmiş salımların ve mevcut dağıtıcı antropojenik girdilerin bir sonucu olarak sucul ve karasal ortamda bulunması zordur. Sonuç olarak, "temel konsantrasyon" terimi genel olarak çok düşük antropojenik basınca karşılık gelen konsantrasyonun (yani geçmiş ve mevcut antropojenik etkilerin düşük kabul edildiği alanlarda) ifade edilebilmesi için kullanılır. Ancak, örneğin (eski) sanayileşmiş veya madencilik alanları, son birkaç on yıl veya hatta yüzyıl boyunca insan tarafından çevreye dahil edilen (veya çevreye salınan) metal konsantrasyonu önemli olabilir. Eklenen bu oran genel olarak "geçmiş kirlenme" olarak adlandırılır. Çoğu durumda bu geçmiş kirlenme, doğal temel konsantrasyondan ayırt edilemez. Geçmişte kirlenmiş alanlarda bulunan metal konsantrasyonları, yüzey sularının kalitesi üzerinde hala önemli bir etkiye sahiptir ve ayrıca akış yönündeki çökeltilerde gözlenen metal seviyelerini önemli ölçüde etkileyecektir (Bölüm 2.3.3).

Son olarak, çeşitli biyotik ve abiyotik parametrelere bağlı olarak biyolojik alım için ortamda bulunan metalin yalnızca bir kısmı mevcut olabilir. Sonuç olarak, metallere ilişkin risk değerlendirmesi amaçları için, temel ve ortama özgü/yaygın metal konsantrasyonlarının yanı sıra, (biyo)yararlanım modellerinin kullanımının uygun kabul edildiği durumlarda metal (biyo)yararlanımını belirleyen parametrelerin dağılımının da açıklanması ve maruz kalma değerlendirmesi (Bölüm 2.4) ile birleştirilmesi önerilir.

Yukarıdaki nedenlerden dolayı, ortamdaki metal konsantrasyonlarına ilişkin izleme verilerinin dikkatli bir şekilde yorumlanması ve kullanılması gerekir. Özellikle, nokta kaynaklardan gelen etkinin uzaysal ölçeği, yerel jeolojinin etkileri (doğal temel, Bölüm 2.3.3), geçmiş kirlenmenin etkileri (Bölüm 2.3.3) ve biyoyararlanım (Bölüm 2.4) KGD ve diğer maruz kalma senaryolarında uygun bir şekilde ele alınmalıdır. Böyle bir ayırım, RIP 3.2'de açıklandığı üzere konsantrasyon dağılımı eğrisinin yüksek ucunda yer alan alanların bilgisinden aykırı değer analizi ve/veya uzman değerlendirmesi ile yapılabilir.

2.3.2 Verilerin seçimi ve kullanımı

Kimyasal güvenlik raporunun hazırlanması amacıyla yalnızca en ilgili ve güvenilir izleme verileri dahil edilmelidir. Aşağıdaki genel ve metale özgü hususlar özel dikkat gerektirir:

Analitik hususlar

Rapor edilen metal konsantrasyonlarının numune uygulaması ve analizi, uluslararası kabul görmüş Standart Rehberlere (ISO, ASTM Standartları, AB Su Çerçevesi Direktifi kapsamında geliştirilen KG rehberleri, vb.) uygun olmalıdır. Kirlilik nedeniyle tehlikeye atılmış hiçbir verinin kullanılmamasına dikkat edilmelidir. Sonuç olarak, mevcut metal seviyesine bağlı olarak numune alma ve analiz için "temiz" ve "çok temiz" tekniklerinin kullanılması, doğru verilerin elde edilebilmesi hususunda kritik olabilir (ABD Çevre Koruma Ajansı , 1994). Örneğin, filtreleme işlemi sırasında numunenin kirlenmesi, toplam konsantrasyondan daha yüksek çözülmüş konsantrasyona neden olabilir. Bu tür bir kirliliğin açık olduğu durumlarda, veriler kullanılmamalıdır.

- Sucul ortam için ölçülen çözülmüş metal konsantrasyonları tercih edilir⁴. Çözülmüş metal konsantrasyonu belirlenirken, sulu numunelerin analizden önce filtre edilmesi gerekir (0.45 µm)⁵. Numunelerin işlenmesi, çözülmüş metal kısmını hiçbir şekilde etkilememelidir; numune alma ve filtrasyon sırasında gerçekleşebilecek kirlilik ultra saf ekipmanların kullanımı ile önlenmelidir. Yüzeye tutunan tüm metallerin giderilebilmesi için cam, plastik, vb. gibi tüm laboratuvar ekipmanları kullanılmadan önce seyreltilmiş bir asit çözeltisi (örneğin, % 1 HNO₃ çözeltisi) ve demineralize su ile durulanmalıdır. Filtrasyondan sonra asidifikasyon yapılmalıdır. Uygun kalite güvence önlemleri (örneğin, prosedürle ilgili boşluklar, ortam etkisinin değerlendirilmesi) tavsiye edilir.

³ Çözülmüş verinin mevcut olmadığı durumlarda, bu oranın bir tahmini toplam metal konsantrasyonları, su numunesindeki tanecikli malzeme miktarı ve Kd gibi ilgili fizikokimyasal parametreler kullanılarak yapılabilir. Bu parametreler özel olarak tanımlanmadıkça, çözülmüş kısmın dolaylı tahmini, bu parametrelerle ilgili varsayımlar nedeniyle ek belirsizliğe sahiptir.

⁵ Çözülmüş oran için farklı tanımlar mevcuttur. Çözülmüş oran, çoğunlukla 0.45 µm'lik bir filtreden geçen oranı ifade eder. Bununla birlikte, bu tanımın mutlaka çözeltideki metallere atıfta bulunamayabileceğine dikkat edilmelidir. 0.01-0.45 µm aralığında askıda kalmış kolloid inert tanecikler mevcut olabilir ve bu tanecikler "çözülmüş" 0.45 µm'lik oranın %50'sini veya daha fazlasını oluşturabilir.

- Toprak ve çökelti ortamı ile ilgili olarak, numunelerin parçalanma prosedürü raporlanacak ve uygun veriler seçilecektir. Kral suyunda (*aqua regia*) parçalamadan sonra açığa çıkan metal oranının maruz kalma değerlendirmesinde kullanılması tavsiye edilir. Kral suyunda (HCl + HNO₃) parçalama yöntemi, toprağın kristal yapısına yerleştirilen oran dışındaki tüm metal oranlarını salar. Son oran, diğer yöntemler (HF, X-Işınları Florışması) kullanılarak belirlenebilir. Doğada normal olarak karşılaşılan koşullar altında mineral oranının makul bir süre boyunca salınması beklenmemektedir. NaOAc veya NH₂OH.HCl gibi diğer asitler kral suyundan daha az güçlüdür ve ilgili tüm metal oranları salmaz. İkinci olarak, kral suyunda parçalama yöntemi Uluslararası Standart (EN-ISO 11466 (1995)) olarak uyumlaştırılmıştır ve çoğu AB ülkesinde uygulanmaktadır. Bazı ülkeler çökelti için nitrik aside veya topraklar için 6 N HCl'ye bağlı standart yöntemler kullanmıştır ve bu nedenle bu yöntemle çok sayıda metal verisi de mevcuttur. Bu veriler duruma göre değerlendirilebilir. Kral suyunda parçalamanın sonuçlarından olası sapmalar belgelenmelidir. Çoğu metal için bu bir fark yaratmayacaktır. Bazı durumlarda, örneğin sucul ortam için (EN-ISO 15587-2) Cr, V ve Mg için EN-ISO 15587-1'de belirtilen kral suyunda parçalama yöntemine kıyasla olası daha düşük bir geri kazanım gözlenmiştir.
- Metal izleme verilerinin doğru analizi, metal konsantrasyonlarının birden fazla tespit sınırıyla tespit edilemediği yerlerde verilerin mevcut olması nedeniyle sıklıkla engellenir. Örneğin, metaller için analitik tekniklerin hassasiyeti son birkaç yılda önemli ölçüde artmıştır. Sonuç olarak, eski izleme verileri tipik olarak daha yüksek tespit sınırlarına sahiptir. Karışık veri setleri için, güncel veriler tercih edilmeli ve tespit sınırları raporlanmalıdır.

Veri işleme

Tespit sınırlarıyla nasıl başa çıkılır

Tespit sınırının altındaki konsantrasyonların metale özgü olmamasına rağmen, bu konsantrasyonların da dahil olduğu metallere ilişkin birçok izleme verisi mevcuttur. Tespit sınırının altındaki konsantrasyonlar maruz kalma analizine dahil edilebilir. Homojen veri setlerinde tespit sınırının altındaki konsantrasyonlar için, tespit sınırı değerinin yarısının alınması uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu değer, sıfır ile tespit sınırı arasında tek tip bir dağılımın olduğunun varsayıldığı durumlarda tespit sınırının altındaki tüm değerlerin ortalamasını temsil eder.

2.3.3 Doğal temel konsantrasyonların ve geçmiş kirliliğin belirlenmesi

Metal temel konsantrasyonlarının tanımları

Doğal metal temel konsantrasyonları, ortamda ölçülen toplam metal konsantrasyonuna önemli bir şekilde katkıda bulunabilir. Gözlemlenen uzaysal ve zamansal değişkenlik nedeniyle, tekli değerlerin belirli bir ortam içindeki özel metallerin doğal temel konsantrasyonlarına atfetmek neredeyse imkansızdır. Belirli bölgelerde, yerel jeolojik koşullar (mineralizasyon) nedeniyle açıkça yükselmiş doğal temel konsantrasyonlarla karşılaşılabılır.

Ayrıca, yaygın kaynaklardan elde edilen geçmiş ve güncel antropojenik girdilerin bir sonucu olarak, Avrupa'da doğal temel konsantrasyonların doğrudan ölçülmesi güçtür ve çoğu zaman Avrupa izleme veritabanlarında rapor edilen taban konsantrasyonlarının ve ortamın temel konsantrasyonlarının doğal temel olarak korunabileceği duruma göre değerlendirilmelidir. Bu bağlamda aşağıdaki tanımlar kullanılır:

- **doğal temel konsantrasyon:** herhangi bir insan aktivitesinin doğal dengeyi bozmasından önceki durumu yansıtan bir elementin ortamdaki doğal konsantrasyonu. Yaygın kaynaklardan elde edilen geçmiş ve güncel antropojenik girdilerin bir sonucu olarak, Avrupa'da doğal temel konsantrasyonların doğrudan ölçülmesi güçtür;
- **ortamdaki temel konsantrasyon:** geçmişte veya günümüzde yaygın antropojenik girdiye sahip bir elementin doğal temelini toplamı (yani nokta kaynakların etkisi dahil edilmemiştir);
- **taban temel konsantrasyon:** çok düşük antropojenik basınca karşılık gelen günümüzdeki veya geçmişteki bir elementin konsantrasyonu (yani, doğal temele yakın).

Doğal temel konsantrasyonların belirlenmesine ilişkin yöntemler

Doğal/tabana temel konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılabilen yöntemlere ilişkin genel bir bakış Tablo 4'te verilmiştir. El değmemiş (kirlenmemiş) alanlardan toplanan uyumlaştırılmış izleme verileri, temel konsantrasyonun değerlendirilmesinde tercih edilen verilerdir. Örneğin, FOREGS Geochemical Baseline Program (FGBP) veritabanı (Salminen *ve ark.*, 2005) (<http://www.gsf.fi/foregs/geochem/>), çeşitli çevresel ortamlara ilişkin güncel, temel konsantrasyonları (1. derece dere suyu, dere çökeltisi, taşkın yatağı çökeltisi, toprak ve humus) içerir. FOREGS, esasen “kirlenmemiş” alanlarda metal konsantrasyonlarının elde edilebilmesi amacıyla bir standardizasyon aracı olarak tasarlanmıştır ve bu nedenle farklı çevresel ortamlardaki temel konsantrasyonları oluşturmaktadır. Konsantrasyonlar, bu konsantrasyonların varsayılan olarak çok düşük antropojenik basınca karşılık gelen mevcut durumdaki veya geçmişteki bir elementin konsantrasyonunu temsil etmeleri sebebiyle, gerçek doğal temel konsantrasyonları temsil etmemektedir:

- Sucul ortam için, FOREGS veri tabanı, belirli bir bölgenin yüksek doğal temele sahip olup olmadığının belirlenebilmesi amacıyla kullanılabilir. Yukarı akış alanlarındaki yüzey sularında ölçülen başlangıç seviyeleri (FOREGS ile ölçüldüğü üzere), doğal temel için bir tahmin olarak muhafaza edilebilir⁶. Bu nedenle, bölgesel temel aralıklar olarak taban konsantrasyonlarının (örneğin FOREGS akarsu sularından) 10-90. yüzdelerlik dilimlerinin raporlanması/kullanılması yaygın bir uygulamadır.

⁶ Yalnızca insanlar tarafından atmosfere önemli miktarlarda salınmamış ve uzun menzilli taşımacılığı yapılmış metaller için geçerlidir.

- Topraklar için, organik katman giderilir ve yalnızca toprağın altından numune alınır, bu da muhtemelen metalin taban konsantrasyonlarının ve organik madde içeriğinin eksik hesaplanmasına yol açar. Bu belirsizlik nedeniyle FOREGS toprak verileri, üst toprak ortamı için doğal temelin temsili bir değeri olarak muhafaza edilecek iyi kalitedeki temel veriler olarak kabul edilemez.

Metalin doğal temel konsantrasyonlarının belirlenmesine ilişkin daha fazla çalışma devam etmektedir ve bu veriler mevcut olduğunda kullanılabilir.

Tablo 4: Temel metal konsantrasyonlarının belirlenebilmesinde kullanılacak çeşitli yöntemlere genel bakış. Sunulan tüm yöntemlerin avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle, bir yöntemin nihai seçimi, KGD'de açık bir şekilde doğrulanmalıdır. Mümkün olması halinde, kirlenmemiş (bozulmamış) alanlarda doğrudan ölçümler tercih edilmelidir.

Su	Toprak	Çökelti
Bozulmamış alanlarda doğrudan ölçüm	Bozulmamış alanlarda doğrudan ölçüm	Bozulmamış alanlarda doğrudan ölçüm
Jeokimyasal modelleme: ayrışma süreçlerinin (erozyon) katkısına dayalı tahmin yöntemleri. Bu yöntemin sucül sistemlerde (nehirler) doğal temel konsantrasyonun değerlendirilmesi hususunda çok uygun olduğu gösterilmiştir.	Topraktaki metalin temel konsantrasyonu, toprak bileşimine (kumlu toprak, killi topraklar) ve toprağın jeokimyasal kökenine bağlıdır ⁷ . Birkaç ülke (Belçika, Hollanda, Danimarka), toprak dokusunun bir fonksiyonu olarak metal konsantrasyonlarını öngören regresyon çizgileri bildirmiştir: çoğunlukla kil içeriği ve organik madde içeriği, farklı toprak parametrelerinin doğal bağlanma kapasitesini belirler. Regresyonlar ölçülen verilere dayandığından, bildirilen metal konsantrasyonları antropojenik faaliyetlerden (örneğin, atmosferik birikim) etkilenebilir ve bu nedenle, doğal temel konsantrasyondan daha çok taban konsantrasyonun temsilcisi olabilir. Ayrıca, regresyon çizgilerinin genel olarak geliştirildikleri alana adanmış oldukları ve bu nedenle diğer toprakları temsil etmeyebilecekleri de not edilmelidir. Bu tür regresyon modellerinin diğer alanlara uygulanabilirliği, ekotoksiste veri setinden elde edilen temel veriler kullanılarak doğrulanabilir.	Antropojenik katkılar ve metallerin bu daha derin katmanlara doğru dikey dağılımları göz önünde bulundurularak, daha derin çökelti katmanlarındaki metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesi.
Çökeltideki doğal temel konsantrasyona ve denge dağılım katsayısına bağlı hesaplama. Metal, diyajenez ile çökelti kolonunda önemli ölçüde yeniden dağılmışsa bu geçerli olmayabilir.	Atmosferik birikimden daha az etkilenen toprağın daha derin katmanlarından (örneğin C katmanı) elde edilen bilgiler, bozulmamış topraklardaki temel metal konsantrasyonlarının tahmin edilebilmesi amacıyla da kullanılabilir.	Yüzey suyundaki doğal temel konsantrasyona ve denge katsayısına bağlı hesaplama
Kaynak yer altı suyuna sahip yüzey suyu için: daha derin yeraltı suyundaki metal konsantrasyonlarının değerlendirilmesi. Kuyu suyu veya yeraltı suyu numunelerinin güncel veya geçmiş kirlilikten arınmış olduğu doğrulanmalıdır. Ayrıca, daha derin mineral kayalarla temaslarından dolayı, bu sularındaki metal temel konsantrasyonları, yağmur suyu ile ilave bir seyreltmenin olduğu yüzey sularındaki konsantrasyonlara göre daha yüksek olabilir.		

⁷ Birkaç metale ilişkin sözde "referans çizgileri", Hollanda'daki bir dizi uzak kırsal alanda ölçülen ortam konsantrasyonlarının (toprak ortamındaki toplam konsantrasyonlar) lutum yüzdesi (% L) ve bu toprakların organik madde içeriği (% H) ile ilişkilendirilmesi sonucunda elde edilmiştir (Ministry of VROM, 1994). Aynı yaklaşım Belçika'nın Flanders kentinde de izlenmiştir (Ontwerp uitvoeringsbesluit (Taslak Uygulama Kararnamesi), 1995). Bu amaçla, ortamın ölçülen temel konsantrasyonlarının 90. yüzdelik dilimleri kullanılmıştır. Regresyon denklemlerinin metale özgü parametreleri, çeşitli metallerin farklı kil ve humus içerikli topraklara bağlanma gücünü temsil eder. Referans çizgileri sadece belirli sahalardaki ortamın temel konsantrasyonlarının hesaplanabilmesi için değil, aynı zamanda laboratuvar toksiste verilerinin standart toprak koşullarına uyarlanmasını sağlayabilmek amacıyla da kullanılır. Hollanda'da oluşturulmuş bazı tipik referans çizgilerine ilişkin örnekler ([] = mg/kg toprakta ortamın temel konsantrasyonu, L = % lutum, H = % organik madde): [Cu] = 15 + 0.6. (L + H) ; [Zn] = 50 + 1.5. (2L + H) veya [Ni] = 10 + L.

Geçmiş kirliliğin belirlenmesi

Artan konsantrasyonların yanında, geçmiş kirliliğin varlığı ölçülen toplam metal konsantrasyonuna önemli ölçüde katkıda bulunabilir. Geçmiş kirliliğin yüzey sularında ölçülen taban konsantrasyonuna katkısı, geçmişte kirlenmiş alanlarda (aşağı akış) ve düşük devir hızına sahip daha kapalı su kütlelerinde (örneğin göller, rezervuarlar) önemli olabilir. Bu nedenle kapalı su kütleleri, geçmişte metal seviyelerinin antropojenik katkılardan etkilendiğine dair herhangi bir gösterge olmadığında, yalnızca temel seviyelerin belirlenmesi için kullanılmalıdır. Geçmiş kirliliğin en büyük etkisinin, metaller ve metal bileşikleri için doğal atık su ortamlarından toprakta ve çökeltide meydana gelmesi beklenmektedir.

Geçmiş kirlilikten kaynaklanan etki, genel olarak çeşitli etkilerin bir karışımı olduğu için kolay bir şekilde tanımlanamaz. Etki şu şekilde tanınabilir:

- 1) Geçmiş kayıtların kullanımı sahalarındaki eski faaliyetlere, hatta toprağın yerel kirlilik seviyelerine ve atık gömme sahalarına ilişkin bilgiler sağlayabilir.
- 2) Yerel su konsantrasyonu profillerine ilişkin ayrıntılı bilgilerin toplanması: geçmişteki bir sahadan kirlenmenin beklendiği durumlarda, etki alanının yukarı ve aşağı yönündeki analizleri yerel etkinin önemine ilişkin bir fikir sağlayabilir.
- 3) Yerel jeolojiye ilişkin bilgilerin değerlendirilmesi: küçük ölçekli antik metal aktivitesi genel olarak yerel metal jeolojisi ile ilişkilendirilmiştir (doğal mineralizasyon yerel olarak su kalitesini de etkileyebilir)
- 4) Tanımlanan kaynaklarla açıklanamayan yüksek metal seviyelerinin varlığının değerlendirilmesi: bunlar, geçmiş kirlilikten etkilenmeyi önerebilir.
- 5) Kurşunun kararlı izotoplarının oranlarının kullanımı ⁸.

2.3.4 Doğal temel konsantrasyonların ve geçmiş kirliliğin nasıl ele alınacağına ilişkin rehberlik

Geçmişteki kirlilik, gözlenen metal maruz kalma seviyelerine büyük ölçüde katkıda bulunabilir. Geçmiş kirliliğin geçmiş kullanımlardan kaynaklandığı durumlarda bu, KKDİK kapsamındaki değerlendirmeye dahil edilmemeli, ancak gerektiğinde diğer düzenleyici çerçeveler altında değerlendirilmelidir. Geçmiş kirliliğin mevcut bir kullanımdan kaynaklandığı durumlarda bu, yine de değerlendirme sürecinin bir parçası olmalıdır.

Bununla birlikte, geçmiş kullanımlar için bile geçmiş kirliliğin etkisine ilişkin bilgiler, risk yönetimi önlemlerinin uygulanması veya risk azaltma stratejilerinin geliştirilmesi hususunda hala önemli olabilir. Bu nedenle katkıda bulunan çeşitli kaynakların karşılaştırılması; gerektiğinde yerel risklere karşı bölgesel risklerin, geçmişteki salımlara karşı bugünkü ve gelecekteki salımların ve bu salımların neden olduğu risklerin bağıl öneminin daha iyi anlaşılabilmesi için ek risk yaklaşımı gibi yaklaşımların kullanılması önemlidir. Yüksek doğal temel değerlerinden veya geçmiş kirlilikten etkilenen alanlarda, tipik olarak, ortamın modellenen ve ölçülen metal konsantrasyonları arasında farklılıklar oluşabilir. Bu tür alanlar ayrı bir senaryoda değerlendirilmelidir.

⁸ Antropojenik etkinin tanımlanabilmesine ilişkin iyi olasılıkların mevcut olduğu özel bir durum kurşundur. Kararlı izotopların (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) farklı kaynağa sahip kurşunda farklı oranlar göstermesi gerçeği, kurşunun geçmişteki ve günümüzdeki kirliliğinin etkisinin göl çökelti profillerindeki, turbadaki, topraktaki, dişlerdeki ve kemik dokularındaki doğal bileşenlerdeki etkisinden ayrılması hususunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu durumlarda çoğunlukla kullanılan oran ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb'dir (örneğin Renberg ve ark., 1994, Brännvall ve ark., 2001). İzotoplar, kurşunun kompleks sülfid cevherlerinin ortak bir özelliği olması sebebiyle gümüş, bakır ve çinko gibi metallerin işlenmesine odaklanan geçmişteki madencilik faaliyetlerinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Weiss ve ark. (2008) bir dizi inorganik element için kararlı izotopların potansiyel kullanımına genel bir bakış sunmaktadır.

Toplam riske karşı ilave risk yaklaşımının kullanımına ilişkin rehberlik

Doğal bir temelin varlığıyla başa çıkabilmek için, *İlave Risk yaklaşımı*⁹ (*İlave RY*) ve *Toplam Risk yaklaşımı* (*Toplam RY*) gibi çeşitli kavramlar geliştirilmiştir. Özünde, ilave risk yaklaşımı, türlerin doğal temel konsantrasyonuna tam olarak adapte olduğunu¹⁰ ve bu nedenle sadece antropojenik eklenmiş oranın düzenlenmesi veya kontrol edilmesi gerektiğini varsayar¹¹. Toplam risk yaklaşımı, “maruz kalmanın” ve “etkilerin” doğal temel ve eklenmiş antropojenik konsantrasyonların kombinasyonu üzerinde karşılaştırılması gerektiğini varsayar.

Her iki yaklaşım da bir risk değerlendirmesi bağlamında kullanılabilir. Bunlardan birinin kullanılmasının ana nedeni, temel seviyenin toplam risk yaklaşımı kullanılarak oluşturulan ilk aşamadaki PNEC değeri ile nasıl ilişkili olduğudur. Temelin PNEC ile karşılaştırılmasının önemli olmasının beklenebildiği durumlarda, ilave risk yaklaşımı pragmatik bir çözüm olarak kullanılabilir. PNEC'in temele yakın olması, ancak ilave risk yaklaşımının kullanımının düzenleyici amaçlar için seçilmesi durumunda (örneğin, Çevresel Kalite Standardı düzenlemesi), bu dikkatle yapılmalıdır. Temel seviyelerin yüksek olduğu bölgelerde, çevresel topluluklar metalden etkilenmiş olabilir ve metalin ilave katkısı zararlı olabilir.

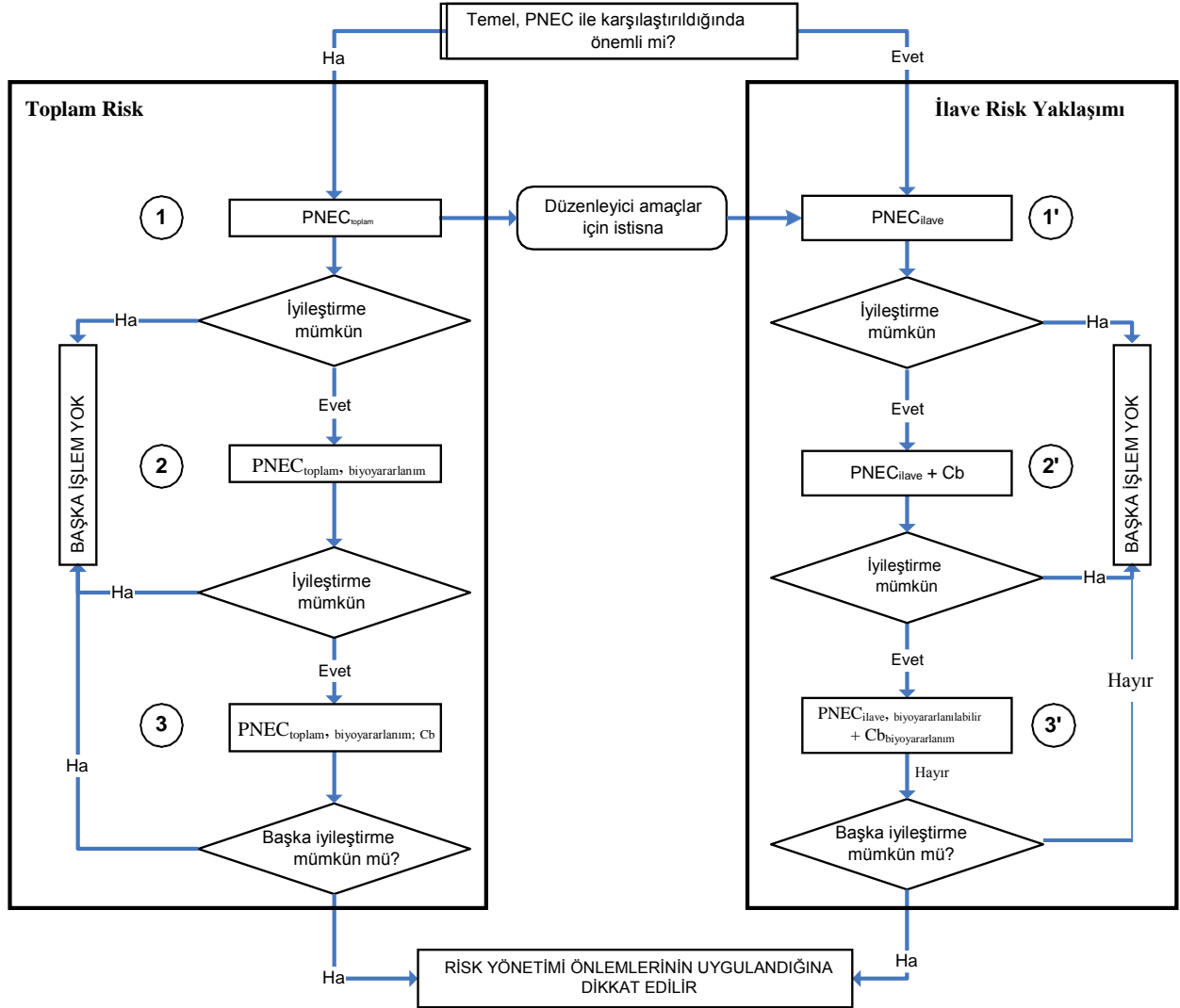
Ayrıca (özellikle temel metaller için) toksisite çalışmalarındaki ortamın bir temel konsantrasyonu içereceği de belirtilmelidir. Bu seviye, doğal temel konsantrasyon ile karşılaştırılabilir olduğunda, ilave risk yaklaşımının ve toplam risk yaklaşımının sonucu o kadar fazla sapmamalıdır. Test ortamındaki temelin dikkate değer ölçüde daha düşük olduğu durumlarda, daha çok Toplam RY tercih edilmelidir.

Toplam risk yaklaşımının ve ilave risk yaklaşımının kullanımına ilişkin özel rehberlik Şekil 3'te daha ayrıntılı olarak özetlenmiştir. Karar sürecinin arkasındaki genel fikir, gerçek seçimin ya PNEC ile karşılaştırıldığında temelin önemli olup olmadığı sorusu ya da düzenleyici bir bağlamda ortaya konan gereklilikler tarafından yönlendirilip yönlendirilemeyeceğidir. Yaklaşım, Kademe 1 ve 1' gibi daha az kaynak ve çaba gerektiren yaklaşımlarla başlar. Her durumda, etki verileri temel konsantrasyonun önemli ölçüde üzerindeyse, ilave risk yaklaşımının veya toplam risk yaklaşımının kullanımı arasındaki fark ihmal edilebilir.

⁹ Kavram, T. Crommentuijn ve ark. 1997 tarafından geliştirilmiştir ve yayınlanmıştır: Temel konsantrasyonların göz önünde bulundurulduğu metaller için izin verilen maksimum konsantrasyonlar ve ihmal edilebilir konsantrasyonlar, *Kamu Sağlığı ve Çevre Enstitüsü*, RIVM, Bilthoven, RIVM raporu N° 601501001

¹⁰ Gerekli (esansiyel) metaller için bu oldukça uygun görünmektedir. Gerekli (esansiyel) olmayan metaller için bu varsayım aslında daha az açıktır.

¹¹ İlave risk yaklaşımının temel konsantrasyonun biyolojik olarak kullanılabilir oranının ekosistemdeki bazı organizmaların üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceğini veya organizmaların çevre politikası bakış açısından buna alışmış/adapte olmuş olabileceğini kabul etmesine rağmen, bu tür etkilerin teoride ekosistem farklılaşmasında veya biyoçeşitlilikte bir artışa yol açabilmesi sebebiyle, ihmal edilebilir ve hatta istenilen bir durum olarak görülebilir (Crommentuijn ve ark., 1997).



Şekil 3: Toplam ve ilave risk kavramının potansiyel uygulamasına ilişkin kademeli yaklaşım

Açıklamalar:

Toplam Risk Yaklaşımı

1. PNEC ile karşılaştırıldığında temel önemli olmamasının beklenebileceği durumlarda, toplam risk yaklaşımı kullanılabilir. Düzenleyici amaçlarla temeldeki farklılıkların dikkate alınmasının gerektiği durumlarda, ilave risk yaklaşımı seçilebilir (bkz. 1').

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre ayrıca karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{toplam}} / PNEC_{\text{toplam}}$$

2. $RKO > 1$ ise, biyoyararlanımın göz önünde bulundurulabilmesi amacıyla modellerin mevcut olduğu durumlarda daha fazla geliştirme mümkündür. Hem NOEC hem de temel değerler biyoyararlanım için düzeltilmelidir.

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre ayrıca karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{toplam, biyoyararlanılabilir}} / PNEC_{\text{toplam, biyoyararlanılabilir}}$$

3. En doğru ve ekolojik olarak ilgili yaklaşım, hem biyoyararlanımın hem de alıştırmının/adaptasyonun (~C_b) PNEC_{toplam, biyoyararlanılabilir} + C_b ile sonuçlanan etki/maruz kalma verileri üzerindeki etkilerinin göz önünde bulundurulması olacaktır.

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{toplam, biyoyarlanım}} / PNEC_{\text{toplam, biyoyarlanım, Cb}}$$

İlave Risk Yaklaşımı

1'. Düzenleme amaçlarına ihtiyaç duyulması durumunda (örneğin Su Çerçevesi Direktifi) veya doğal temel PNEC ile karşılaştırıldığında önemliyse, ilave risk yaklaşımı kullanılabilir. İlave risk yaklaşımı kullanılırken düzenleyici bir bağlamda uyum kontrolündeki ilk kademe, PEC_{toplam} 'ı $PNEC_{\text{ilave}}$ ile karşılaştırmak olabilir. PEC_{toplam} değeri $PNEC_{\text{ilave}}$ değerinin altındaysa, temelin dikkate alınması (2'de olduğu gibi) yalnızca bu farkı büyütecektir. Bu basit ilk aşama, yalnızca ilgili sahaların çeşitli kademelerden alınmasını sağlayacaktır.

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{toplam}} / PNEC_{\text{ilave}}$$

Burada $PNEC_{\text{ilave}}$, $NOEC_{\text{toplam}} - Cb_{\text{kültür ortamı}}$ 'ndan hesaplanmıştır.

Çoğu zaman $Cb_{\text{kültür ortamı}}$, $Cb_{\text{test ortamı}}$ 'na benzer

2'. İkinci kademede PEC_{toplam} , temel değer için düzeltilir.

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{ilave}} / PNEC_{\text{ilave}}$$

Burada $PEC_{\text{ilave}} = PEC_{\text{toplam}} - Cb_{\text{saha/bölge}}$ ve $PNEC_{\text{ilave}} = PNEC_{\text{toplam}} - Cb_{\text{kültür ortamı}}$

3'. Biyoyarlanım, ilave risk yaklaşımının kullanıldığı ve potansiyel risklerin bulunduğu durumlarda ve NOEC'in ve temel değerlerin biyoyarlanım için düzeltilmesi gereken şekilde dikkate alınmalıdır. Bununla birlikte, temele ilişkin düzeltmenin nasıl yapıldığına dikkat edilmelidir (aşağıya bakınız).

Potansiyel çevresel riskler (RKO), aşağıdaki bölüme göre karakterize edilir:

$$RKO = PEC_{\text{ilave, biyoyarlanım}} / PNEC_{\text{ilave, biyoyarlanım}}$$

Burada $PEC_{\text{ilave, biyoyarlanım}} = (PEC_{\text{toplam}} - Cb_{\text{saha/bölge}})_{\text{biyoyarlanım}}$ ve $PNEC_{\text{ilave, biyoyarlanım}} = (PNEC_{\text{toplam}} - Cb_{\text{kültür ortamı}})_{\text{biyoyarlanım}}$

2.4. Biyoyarlanımın maruz kalma değerlendirmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik

2.4.1 Giriş

Metallere ve metal bileşiklere maruz kalma nedeniyle metallerin ve metal bileşiklerinin potansiyel risklerini kontrol eden önemli bir örnek biyoyarlanımdır. Mevcut durumda, çözülmüş serbest iyonik metal türlerinin, çoğu kompleks metal türünden çok daha fazla biyoyarlanıma sahip olduğu açıktır. Su, çökelti ve topraktaki metal türleşmesini birçok jeokimyasal faktörün etkilediği de iyi bilinmektedir. Bu jeokimyasal faktörler ile metal biyoyarlanımı ve toksisitesi arasındaki ilişkileri açıklayan örnekler 3. bölümde açıklanmaktadır. Bu kavramların uygulanabilmesine ilişkin bilgi gereklilikleri oldukça kapsamlıdır. Metal biyoyarlanımını değiştiren fizikokimyasal parametrelerin konsantrasyonlarının seçimi, ilgili ortamı temsil etmelidir.

Çeşitli ortamlar için biyoyarlanımı sağlayan ana abiyotik faktörlerin ölçümüne/seçimine ilişkin rehberlik Tablo 5'te sağlanmıştır. Nihai risk karakterizasyonu için hem maruz kalma hem de etki konsantrasyonlarının aynı (biyo)yarlanım seviyesinde ifade edilmesi gerektiği vurgulanmaktadır.

Tablo 5: Metaller için biyoyararlanımı sağlayan bazı abiyotik faktörlerin ölçülmesine ilişkin genel öneriler

Parametre	İlgi seviyesi	Ölçüme ilişkin öneriler
Sucul ortam		
<ul style="list-style-type: none"> Temel katyonlar (Ca, Mg, Na K,...), 	Ca ve Mg gibi katyonların varlığı, metal katyonları ile rekabet edebilir ve bu nedenle metal iyonları ile rekabete bağlı olarak toksik etki alan(lar)ına bağlanmak için metal toksisitesini azaltabilir.	Ayrı ayrı çözülmüş katyon konsantrasyonları filtrelenmiş (0.45 µm) su numunelerinde ölçülmelidir.
<ul style="list-style-type: none"> pH alkalinite 	<p>pH, metal türleşmesini ve dolayısıyla biyoyararlanılabilir (ve toksik) bir formda bulunan bir metalin oranını belirler. Örneğin, serbest metal iyonu oranı artan pH ile genellikle azalacaktır. pH ayrıca toksik etki sahasına/bölgelerine bağlanmak için metal iyonlarıyla rekabet edebilecek proton miktarını da belirler.</p> <p>Alkalinite, suyun daha asidik hale gelmesine neden olacak pH değişikliklerine direnme kapasitesidir, yani suyun asidi nötralize etme kapasitesinin bir ölçüsüdür. Birçok doğal su kütleindeki tamponlama sistemi karbonat-bikarbonattır (H₂CO₃, HCO₃ ve CO₃). Bu bileşikler çözülmüş metal iyonları ile birleşebilir ve bu nedenle bunların varlığı metal türleşmesini ve biyoyararlanımı etkileyebilir.</p>	pH ve alkalinite tayini, su kütesinin kendisinde veya toplandıktan hemen sonra numunede gerçekleştirilmelidir: Kapalı bir su numunesinin pH değeri hızla değişebilir ve numune alınan su kütesi için her zaman geçerli değildir.
<ul style="list-style-type: none"> DOC 	Metal iyonlarının çözülmüş organik karbon ile birleşmesi, metal biyoyararlanımını (ve toksisiteyi) etkileyebilir.	Çözülmüş organik karbon oranı, filtrelenmiş (0.45 µm) su numunelerinde belirlenmelidir. Toplam ve çözülmüş organik karbon arasında net bir ilişkinin bulunmaması sebebiyle, toplam karbon içeriğinin belirlenmesi, çözülmüş organik karbon oranı için kabul edilebilir bir alternatif değildir.
Çökelti ortamı		
<ul style="list-style-type: none"> AVS 	Sülfidler, katyonik metallere çözünmeyen metal sülfid kompleksleri oluşturarak metalleri kullanılamaz hale getirir.	Numune alınırken mekansal ve zamansal değişkenlik hesaba katılmalıdır. AVS (Asit Uçucu Sülfid) seviyelerinin yüksek olmasının beklendiği yaz aylarında numune alınmaması önerilir. Numune alma derinliği 0-5 cm olmalıdır.
<ul style="list-style-type: none"> OC 	Organik madde içeriğinin artması, hem katyonlar hem de anyonlar için biyoyararlanımın azalmasına neden olabilir.	Organik madde = organik karbon*1.72 veya doğrudan tutuşma kaybı ile belirlenir (sadece organik madde > %5 ise)

EK R.7.13-2 – METALLER

• pH	Artan pH, katyonik metaller için Kd değerinin artmasına ve anyonik metal iyonları için Kd değerlerinin düşmesine neden olur. Bununla birlikte, çökelti sistemleri topraktan daha iyi tamponlanır.	0.01 M CaCl ₂ 'de ölçülmüştür
• Eh	İndirgenmiş koşullar metal toksisitesini azaltır (sülfidlerin varlığı ve redoks durumundaki metallerde değişiklik, örneğin Cr ³⁺ ve Cr ⁶⁺)	Redoks potansiyeli tercihen yerinde ölçülmelidir
Toprak ortamı		
		Topraktan numune alınmasına ilişkin genel yorum: üstteki ölü örtü tabaka (yapraklar, dallar vb. olarak tanımlanabilen organik madde) giderildikten sonra gübreli katman ile birlikte 10 cm (otlak) ile 20 cm (tarıma elverişli arazi) üstten temsili numune alınmalıdır.
• pH	Artan pH, katyonik metaller için Kd değerinin artmasına ve anyonik metal iyonları için Kd değerlerinin düşmesine neden olur.	0.01 M CaCl ₂ 'de ölçülmüştür
• OC	Organik madde içeriğinin artması, hem katyonlar hem de anyonlar için biyoyararlanımın azalmasına neden olabilir.	Organik madde = organik karbon*1.72 veya doğrudan tutuşma kaybı ile belirlenir (sadece organik madde > %5 ise)
• eCEC	Artan eCEC (etkili Katyon Değişim Kapasitesi) topraktaki katyonik metallerin biyoyararlanımının azalmasına neden olabilir.	Yerinde toprak pH'ında ölçülmüştür (yani tamponlu bir pH'ta ölçülmemiştir)
• Kil içeriği	Artan kil içeriği (oksitler dahil) hem katyonlar hem de anyonlar için biyoyararlanımın azalmasına neden olabilir.	2 µm'den küçük toprak oranı

Biyoyararlanımı etkileyen fiziko-kimyasal parametrelere ilişkin çok sayıda izleme verisinin mevcut olduğu durumlarda, bu parametreler için ülkeye özgü veya bölgeye özgü dağılımlar ayrıntılı bir hale getirilmelidir. Bölgesel ölçekteki *makul en kötü durum koşulları*, daha sonra kullanılan biyoyararlanım modellerine bağlı olarak biyoyararlanımı değiştiren faktörlerin elde edilen dağılımının düşük (örneğin % 10) veya daha yüksek (örneğin % 90) değerleri olarak tanımlanabilir. *Tipik koşullar* genel olarak bu parametrelerin ortalama değerlerini ifade eder. Düşük/yüksek değerlerin basit bir kombinasyonu, etkileyen parametrelerin birlikte değiştiği durumlarda her zaman gerçekçi bir senaryo ile sonuçlanmayabilir. Sonuç olarak referans senaryo, farklı fiziko-kimyasal parametrelerin metalin biyoyararlanılabilir oranını etkilediği durumlarda mümkün olduğunca ilgili parametrelerin gerçekçi bir kombinasyonu olmalıdır. Yerel risk değerlendirmesi senaryolarında, sahaya özgü çevresel veriler de kullanılabilir.

2.4.2 "Ekolojik bölge odaklı yaklaşımının" kullanımına ilişkin rehberlik¹²

Abiyotik faktörlere ilişkin sahaya/bölgeye özgü ölçümlerin olmadığı durumlarda, yukarıda açıklanan (biyo)yararlanım kavramı, belirli coğrafi özellikleri temsil eden bir dizi varsayılan senaryo kullanılarak yine de uygulanabilir. Bu yaklaşım genel olarak "ekolojik bölge yaklaşımı" olarak adlandırılır. Ekolojik bölge kavramı başlangıçta ekolojik olarak benzer alanları "ekolojik bölgeler" olarak sınıflandırmak için geliştirilmiştir; bu, ekosistemlerin büyük uzaysal ölçekler arasında farklılık gösterdiği kabul edilerek ekolojik olarak farklı alanların çevresel stres faktörlerine (örneğin metaller gibi doğal olarak oluşan elementlerin yüksek seviyeleri gibi) farklı şekilde yanıt vermesine neden olur (ICMM, 2002). Temel kavram, her bir bölgedeki metalin yüksek temel seviyelerine alıştırmış bölgesel açıdan ilgili organizmalarla yapılan testlere bağlı olarak bölgeye özgü PNEC değerlerinin oluşturulma ihtiyacı etrafında kurulmuştur. Bununla birlikte mevcut anlayış, henüz alıştırmaya ve uyum sorunlarının gerektiği gibi göz önünde bulundurulmasına izin vermemektedir. Bu rehber belgede tanımlanan ekolojik bölgeler, ekolojik bölgelerin orijinal tanımıyla muhtemelen yakın olmayacaktır. Bu rehber dokümandaki ekolojik bölge kavramı, yalnızca potansiyel olarak (biyo)yararlanımı etkileyen abiyotik parametrelerdeki (farklı ekolojik bölgelerde bulunan) farklılıkların düzeltilmesine izin verecek şekilde kullanılmıştır. Bu nedenle, bu ekolojik bölgeler, (biyo)yararlanım modelinin çalıştırılması için gereken kritik parametrelerin kolay bir şekilde elde edilebildiği belirli AB koşullarının temsili tipik örnekleri olarak düşünülmelidir. Bu, sahaya/bölgeye özgü abiyotik faktörlere ilişkin kapsamlı bir veritabanının toplanma çabası olmadan (biyo)yararlanım modellerinin parametre haline getirilmesine izin verir. Bu yaklaşım özünde, KKDİK kayıt ettireninin çeşitli abiyotik faktörlerle temsil edilen bir dizi varsayılan örnek senaryo için bölgeye özgü PNEC değerlerini belirlemesine izin verecektir.

Belirli bir nehirdeki/göldeki/topraktaki metalin varlığıyla ilişkili potansiyel çevresel riskler, abiyotik faktörlerin benzer tipik bir senaryodaki abiyotik faktörlerle karşılaştırılması sonucunda değerlendirilebilir. Yani metalin toksisitesini azaltan ana abiyotik faktörlerin karşılaştırılabilir olmasının beklenilebildiği durumlarda belirli bir nehre/göle ilişkin potansiyel riskler, bu belirli nehirdeki/göldeki ($PEC_{\text{nehir/göl}}$) metal konsantrasyonlarının, abiyotik faktörlerin karşılaştırılabilir değerleri ve tipik bir senaryonun normalize edilmiş PNEC değeri ile karşılaştırılması sonucunda değerlendirilebilir. PNEC için $1 \rightarrow x$ 'nin aşılmadığı durumda daha fazla işlem/iyileştirme gerekli değildir.

Potansiyel risklerin tanımlanması durumunda veya metal toksisitesini kontrol eden bazı abiyotik faktörlerin değerlerinin önemli ölçüde farklı olması durumunda (özellikle metalin daha yüksek biyoyararlanımının beklendiği ve önemli ölçüde daha düşük DOC konsantrasyonlarının mevcut olduğu durumlarda), belirli bir nehir/göl için normalize edilmiş PNEC değerinin hesaplanması önerilir. Özel bir durumda, ilgili göl/nehir/toprak için sahaya özgü abiyotik faktörlere ilişkin daha fazla bilgi derlenmeli ve PEC, ilgili nehir/göl/toprak için normalize edilmiş PNEC ile karşılaştırılmalıdır.

¹² Nikel ile ilgili AB Risk Değerlendirmesi Raporunda da daha özel bilgiler yer almaktadır.

Bu kavram, Örnek 2-7'de sucul ve karasal ortamlar için daha ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

Örnek 2-7: Tipik AB ekolojik bölgelerinin (Metal-KGD) seçilmiş örneklerine ilişkin senaryoların geliştirilmesi

Sucul ortam

Ni-KGD'de, sucul toksisite verileri, tipik bölgeye özgü AB yüzey sularında meydana gelen tipik fiziko-kimyasal koşullara göre normalize edilmiştir. Bunun gerçekleştirilebilmesi için kronik Ni toksisitesini azaltan abiyotik faktörler AB'nin farklı bölgelerindeki göllerden ve nehirlerden toplanmıştır. AB sularının yüzeyinde meydana gelen çok çeşitli fiziko-kimyasal koşulları (pH 6.67 ile 8.2 arasında; sertlik 27.8 ile 260 mg/l CaCO₃ arasında, DOC 2.5 ile 27.5 mg/l arasında) kapsayan tipik koşulların örneklerini sağlamak için farklı senaryolar seçilmiştir. Lütfen diğer metaller için başka parametrelerin de önemli olabileceğini unutmayınız. Ele alınan çeşitli senaryolar Tablo 6'da özetlenmiştir. Bu uygulamada küçük ($\pm 1.000 \text{ m}^3/\text{gün}$), orta ($\pm 200.000 \text{ m}^3/\text{gün}$) ve büyük ($\pm 1.000.000 \text{ m}^3/\text{gün}$) alüvyal (ötrofik) nehirler dikkate alınmıştır. İlave olarak, tipik bir Akdeniz nehri örneği de bu rapora dahil edilmiştir. Göller için odak noktası, hassas sistemlere (yani oligotrofik ve nötr asidik göller) ilişkin fiziko-kimyasal verilerin toplanmasıdır.

Tablo 6: Ni-KGD'deki tipik ekolojik bölgelerden seçilmiş örneklerin fiziko-kimyasal özelliklerinin özeti

	Su türü	Adı	pH	H (mg/l CaCO ₃)	DOC (mg/l)
Nehirler	Küçük (akış hızı $\pm 1.000 \text{ m}^3/\text{gün}$ olan kanallar)	/	6.9	260	12.0
	Orta (akış hızı $\pm 200.000 \text{ m}^3/\text{gün}$ olan nehirler)	Otter Nehri	8.1	165	3.2
		Teme Nehri	7.6	159	8.0
	Büyük (akış hızı $\pm 1.000.000 \text{ m}^3/\text{gün}$ olan nehirler)	Ren Nehri	7.8	217	2.8
	Akdeniz nehri	Ebro Nehri	8.2	273	3.7
Göller	Oligotrofik sistemler	Monate Gölü	7.7	48.3	2.5
	Nötr - asidik sistem	/	6.7	27.8	3.8
Sınırlar	FOREGS veritabanı		6.4-8.3	/	0.9-17.0
	SWAD veritabanı		6.6-8.1	16.4-253	2.6-12.4
	Biyotik Ligand Modelleri (BLM)		5.5-8.5	6.3-480	0-18.4

Seçilen tüm senaryoların abiyotik faktörlerinin Ni için kronik biyotik ligand modellerinin sınırları içinde olduğu vurgulanmaktadır.

Tablo 7, ekolojik bölge senaryoları için pH, sertlik ve DOC'nin bağlı açıklamasının ve abiyotik parametrelerin kombinasyonundan kaynaklanan nikelin bağlı biyoyararlanımının daha kavramsal bir taslağını sağlar.

Tablo 7: Ekolojik bölge senaryoları için pH, sertlik ve DOC ile ilgili bağlı açıklamalar ve abiyotik parametrelerin birleştirilmesinden kaynaklanan bağlı biyoyararlanım

Senaryo			Referans nehir(ler)/göl(ler)	Bağlı (biyo)yararlanım*
pH	Sertlik	DOC		
Düşük	Yüksek	Yüksek	Kanallar	Düşük
Yüksek	Orta	Düşük	Otter Nehri	Yüksek
Orta	Orta	Yüksek	Teme Nehri	Orta
Yüksek	Yüksek	Düşük	Ren Nehri	Orta
Yüksek	Yüksek	Orta	Ebro Nehri	Orta/Yüksek
Orta	Düşük	Düşük	Monate Gölü	Yüksek
Düşük	Düşük	Orta	Asitli göl	Orta

* bağlı (biyo)yararlanım metale özgüdür. Burada nikel için bağlı biyoyararlanım verilmektedir. D = düşük, O = orta, Y = yüksek

Bu mevcut nehir/göl türlerinin abiyotik parametrelerinde gözlemlenen değişkenlik, nikelin biyoyararlanımında büyük farklılıklara neden olur. Bu nedenle, bölgesel PNEC'in "havza türü" temelinde tanımlanması önemlidir. Bu, Avrupa'daki tüm yüzey suları için ortak bir koruma hedefi sağladığından, Su Çerçevesi Direktifi için biyoyararlanımın uygulanması amacıyla havzaya özgü önerilen yaklaşımla tutarlıdır.

Karasal ortam

eCEC, pH, OM ve kil içeriği, bakırın topraktaki toksisitesini etkileyen fiziko-kimyasal parametreler olarak Cu KGD'de tanımlanmıştır. Farklı arazi kullanımlarını ve AB'deki toprak organizmalarında Cu biyoyararlanımını ve toksisitesini etkileyebilecek çok çeşitli fiziko-kimyasal koşulları kapsayan örneklerin sağlanabilmesi amacıyla farklı senaryolar (pH 3.0 ile 7.5 arasında; CEC 2.4 ile 36 cmol/kg arasında, kil %7 ile %46 arasında) seçilmiştir.

Tablo 8: Cu-KGD'deki tipik ekolojik bölgelerden çeşitli örneklerin fiziko-kimyasal özelliklerinin özeti

	Toprak tipi	Toprak kullanımı	Ülke	pH	%OM	%Kil	CEC cmol/kg
Tarım	1. Asitli kumlu toprak	Tarıma elverişli arazi	İsveç	4.8	2.8	7	2.4
	2. Tınlı toprak	Tarıma elverişli arazi	Hollanda	7.5	2.2	26	20
	3. Turbalı toprak	Çayır	Hollanda	4.7	40	24	35
Doğa	4. Asitli kumlu toprak	Orman	Almanya	3.0	9	7	6
	5. Killi toprak	Ağaçlık	Yunanistan	7.4	4.5	46	36
Tarım + doğa	6. Tınlı toprak	Tarıma elverişli arazi + orman	İspanya	6.2	2.7	17	12.8

3. ETKİ DEĞERLENDİRMESİ

Bu bölümün amacı ve yapısı

Bu bölümün amacı, KGD'nin bir parçası olan etki değerlendirmesinde dikkate alınması gereken metale özgü çeşitli hususları açıklamaktır. Toksikite verilerinin seçilmesine ve çeşitli çevresel ortamlar için bir PNEC'nin oluşturulmasına ilişkin genel rehberlik, KKDİK için bilgi gereklilikleri ile ilgili rehber dokümanlarda ele alınmıştır. Ancak, maruz kalma değerlendirmesine benzer şekilde, metallere ve metal bileşiklerine ilişkin zararlılık değerlendirmesi amacıyla etki verileri seçilirken metale özgü hususlar dikkate alınmalıdır. İlk bölümde, PNEC'nin oluşturulması için toksisite verileri seçilirken dikkate alınması gereken metale özgü noktaların kısa bir özeti sağlanmıştır. Bununla birlikte rehberin büyük bir kısmı sucul ve karasal ortamlar ile çökelti ortamındaki (biyo)yararlanımın nasıl göz önünde bulundurulacağına odaklanmıştır. Bu bölümün genel ana hatları aşağıda verilmiştir:

- **3.1 Metallerde ve metal bileşiklerinde kullanılan toksisite verileri için bilgi gerekliliklerine ilişkin rehberlik**
- **3.2 Çapraz okuma ve QSAR**
- **3.3 Metaller ve metal bileşikleri için PNEC'nin oluşturulmasına ilişkin rehberlik**
- **3.4 (Biyo)yararlanımın sucul etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik**
 - 3.4.1 Çözünmüş konsantrasyonların kullanımı
 - 3.4.2 Türleşme modellerinin kullanımı
 - 3.4.3 Biyotik Ligand Modellerinin kullanımı
- **3.4 (Biyo)yararlanımın çökelti etkilerinin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik**
 - 3.5.1 Organik karbon normalizasyonu
 - 3.5.2 SEM-AVS normalizasyonu
- **3.6 (Biyo)yararlanımın karasal etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik**
- **3.7 Metallerin ve metal bileşiklerinin biyobirikimine ilişkin rehberlik**
- **3.8 İkincil zehirlenmeye ilişkin rehberlik**
 - 3.8.1 İlgili besin zincirlerinin tanımlanması
 - 3.8.2 PNEC_{oral} değerlerinin oluşturulması
 - 3.8.3 Besin yoluyla taşınan metalin biyoyararlanımı
 - 3.8.4 Besin bileşimi

3.1 Metallerde ve metal bileşiklerinde kullanılan toksisite verileri için bilgi gerekliliklerine ilişkin rehberlik

Metal ve metal bileşikleri için PNEC'nin türetilmesi amacıyla seçilen veriler, KKDİK için bilgi gerekliliklerine ilişkin genel rehber dokümanlarda sunulan bilgi gerekliliklerine uygun olmalıdır. Bu rehber doküman, metale özgü dikkat noktalarını içermektedir. Kısaca, ekotoksikite verilerinin metal risk değerlendirmeleri için uygunluğunun değerlendirilmesinde aşağıda verilen metale özgü hususların ilgili olduğu düşünülmüştür:

- Bu parametrelerin bilindiği durumlarda türleşmeyi (yani yararlanabilirliği), biyoyararlanımı ve toksisiteyi etkileyen fiziko-kimyasal test koşullarının¹³ uygun bir açıklaması.
- Doğal temel, analitik hatalar ve bazı metallerin ve inorganik metal bileşiklerinin sınırlı çözünürlüğü ile ilgili potansiyel sorunlar nedeniyle test ortamında metal konsantrasyonlarının ölçülen verilerinin kullanılmasına ilişkin güçlü bir tercih. Etki seviyelerine kıyasla metal temel konsantrasyonunun genel olarak çok düşük olduğu yapay ortamda nominal konsantrasyonlar, test ortamında bilinen çözünür metal tuzlarının konsantrasyonlarına ve temel konsantrasyonlara bağlı olduğu takdirde testlerde kullanılabilir¹⁴. Yapay test ortamı yerine doğal suların, çökeltilerin veya toprağın kullanıldığı durumlarda türetilmiş NOEC/EC₁₀ değerlerinin kullanılan doğal suyun, çökeltinin veya toprağın rapor edilen temel değerlerine yakın olması halinde nominal değerlerin kullanımına ilişkin bir endişe olabilir çünkü bu konsantrasyonlar potansiyel olarak gözlemlenen toksisiteye önemli ölçüde katkıda bulunabilir ve sonuç olarak, nominal değerlerin kullanılması toksisitenin olduğundan fazla tahmin edilmesine yol açabilir.
- Az çözünür metaller için, güvenilir toksisite testi verilerinin elde edilebilmesi amacıyla her zaman çözünmüş orana ilişkin ölçülen veriler gereklidir.
- Temel metallerin ve metal bileşenlerinin test edilmesi durumunda, kültür ortamına eklenen veya mevcut olan temel metallerin ve inorganik metal bileşiklerinin seviyesiyle ilgili kültür koşullarının uygun bir açıklaması alıştırma gibi konularda değerli bilgiler sağlayabilir.
- Test edilen en düşük konsantrasyonun yanı sıra hesaplanan EC₁₀ değerleri değerlendirilirken, temel besinler için gözlemlenen bir hormez etkisinin olasılığı¹⁵ dikkate alınmalıdır. Bu gibi durumlarda, EC_x oluşturulurken pozitif etkilerin dikkate alınmaması gerektiğinden, toksisite verilerine uymak için geleneksel log-lojistik doz-cevap modelinden başka modeller kullanılmalıdır. Örneğin, Brain ve Cousens'in (1989) doğrusal-lojistik modeli, hormez durumunda EC₅₀ ve EC₁₀ hesaplamalarına (Van Ewijk ve Hoekstra, 1993; Schabenberger ve ark., 1999, Cedergreen ve ark., 2005) izin verecek şekilde genişletilmiştir.
- Şelatör içeren test ortamı (örneğin EDTA) PNEC türetilirken çıkarılmalıdır.
- Çalışmalarda kullanılan yapay çökeltiler karakterize edilmelidir (örneğin tanecik boyutu, organik madde (OM), kation değişim kapasitesi (CEC)/anyon değişim kapasitesi (AEC)). Testte doğal çökeltinin kullanılması halinde bu çökeltinin tercihen kaynak, pH ve gözenek suyunun amonyum içeriği, toplam organik karbon içeriği ve nitrojen içeriği, tanecik boyutu dağılımı ve yüzde su içeriği ile karakterize edilmesi gerekir. Ayrıca SEM (= Eşzamanlı Özütlenebilir Metaller) ve AVS (= Asit Uçucu Sülfidler), konsantrasyonları tercihen FeO ile birlikte ölçülmelidir.
- Sucul test ortamındaki Me-DOC bağlanma kinetiği, tam Me-DOC bağlanmasına izin verebilmek amacıyla organizmaların maruz kalmasından önce metal ve test ortamı arasında bir dengeleme süresine duyulan ihtiyacı göstermiştir. 12 saatlik bir ön dengeleme süresi önerilir.

¹³ (örneğin, su: çözünmüş organik karbon konsantrasyonu, su sertliği, pH, alkalinite, hümik asit ve EDTA gibi kompleks oluşturucu maddelerin varlığı; toprak: pH, CEC, organik karbon, metal temel; çökeltiler: organik karbon, Asit Uçucu Sülfidler, Fe-Mn oksidoksidler vb.; diğer katyonlar (örneğin Cu verileri) ve anyonlar vb.)

¹⁴ Eser besinler için (Fe, Zn, Cu...), temel konsantrasyonlarının test ortamına ilave edilmesi önemli olabilir ve bu konsantrasyonların dikkate alınması gerekebilir.

¹⁵ Hormez hem metaller için hem de organik maddeler için gözlemlenmiştir ve indüklenen stresin düşük seviyelerindeki (= daha düşük test konsantrasyonlarında) performans artışı ile ilişkilendirilmiştir.

Bu, aralıklı salımlarda akut etkiler değerlendirilirken ilgili olmayabilir.

- Su-çökelti denge süresi: test maddesinin su-çökelti sistemine ilave edilmesinden sonra, maddenin su fazı ile katı faz arasında maddeye özgü dağılım özelliğine göre dağılmasını sağlayabilmek amacıyla bir denge süresi gereklidir. Metaller ve inorganik metal bileşikleri için, yarı statik ve statik çökelti toksisitesi testlerini kapsayan sudaki test maddelerinin konsantrasyonunun ölçülmesi ve testin yalnızca üstteki suyun konsantrasyonunun kararlı konsantrasyonlara ulaştığı durumlarda (bu, metaller için 2 aydan fazla bir süredir) başlatılması önerilir.
- Yükseltgenme basamağı. Birçok metalin birden fazla yükseltgenme sayısı vardır ve bu da ilave birkaç komplikasyona neden olur. İlk olarak, kimyasal özellikler ve dolayısıyla toksisite, farklı yükseltgenme basamakları arasında önemli ölçüde değişebilir. Sonuç olarak, belirli bir maddedeki eser element(ler)in yükseltgenme basamağı bilinmelidir. Bazı malzemelerin karışık yükseltgenme basamaklarını içerebileceğinin düşünülmesi sebebiyle, bu önemi olmayan bir problem değildir. İkinci olarak, bazı yükseltgenme basamakları, özel veya tüm çevresel ortamlarda kararsız olabilir; bu, kısa süreli bir toksisite deneyi sırasında bile biyoyararlanımda farklı değişikliklerin meydana gelebileceği anlamına gelir (örneğin, Cr (III)/Cr (VI)).

3.2 Çapraz okuma ve QSAR

Ekotoksisite verilerinin belirli bir metal veya metal bileşiği için eksik olması durumunda, aynı metalin diğer inorganik bileşiklerinden elde edilen ekotoksisite verileri dikkate alınabilir. Bu yaklaşımı kullanan temel varsayım, etkilere neden olan biyoyararlanılabilir metal oranıdır (örneğin, serbest metal iyonu veya diğer özel metal türü kompleksleri (örneğin CuOH^+)). Az çözünür metal tuzlarının ekotoksisite verileri, dikkate alınan metal tuzları (örneğin CuSO_4 , CuCl_2) için gözlemlenen etkilere metal iyonunun sorumlu olması koşuluyla birleştirilebilir. Bu tür çözünebilir metal tuzu için ölçülen uygun standart ekotoksisite etki verileri (akut, kronik), etki verilerinin (NOEC değerleri ve PNEC) çözünmüş (biyoyararlanılabilir) metal iyonu konsantrasyonu ($\mu\text{g Me/L}$) olarak ifade edilmesiyle birleştirilir.

Metaller ve inorganik metal bileşikleri için QSAR yöntemlerinin geliştirilmesi, organik maddeler kadar aktif bir şekilde araştırılmamıştır. Bununla birlikte, bazı inorganik maddeler için toksisitenin kimyasal özelliklerden tahmin edilmesi uygun olabilir. Bu bağlamda, son zamanlarda Nicel İyon Karakteri-Aktivite İlişkileri (QICAR) ve Nicel Katyonik Karakter-Aktivite İlişkileri (QCAR) geliştirilmiştir (Ownby ve Newman 2003, Walker ve ark. 2003). Bununla birlikte, uygun modellerin geliştirilmesine ve doğrulanmasına ilişkin bu alanda daha fazla araştırma çabasına ihtiyaç vardır.

3.3 Metaller ve metal bileşikleri için PNEC'in türetilmesine ilişkin rehberlik

Metaller ve metal bileşikleri için mevcut toksisite verilerinin sayısı, hiç veya çok az veri ($n < 3$, verilerin sınırlı olduğu metaller) ile 50 veya 100'den fazla değer (veri açısından zengin metaller için) arasında büyük ölçüde değişebilir. Bir PNEC'nin oluşturulmasına yönelik genel kurallar, bilgi gereklilikleri ve kimyasal güvenlik değerlendirmeleri hakkındaki rehber dokümanda verilmiştir. Veri mevcudiyetine bağlı olarak, PNEC değerleri, değerlendirme faktörlerinin uygulanması yoluyla veya istatistiksel uyarlamaya bağlı olarak oluşturulabilir. İstatistiksel uyarlama teknikleri kullanılarak bir $\text{PNEC}_{\text{su/toprak/çökelti}}$ değerlerinin hesaplanması, yeterli verinin

mevcut olduğu durumlarda düşünülebilir (minimum gerekliliklere ilişkin R.10.3.1.3 bölümüne bakınız).

Aynı sonlanma noktası ve türler hakkında karşılaştırılabilir veriler için, tür hassasiyeti dağılımının hesaplanmasında varsayılan girdi değeri olarak geometrik ortalama kullanılmalıdır. Farklı toprak ve çökelti türleri ile sucul türlerin kullanıldığı testlerden sonuçların elde edildiği ve türlerin özelliklerinin sonuçları etkilemesinin olası olduğu durumlarda, etki verileri daha fazla işlem den önce normalize edilmelidir. Bu mümkün değilse, sonlanma noktası ve tür başına en düşük NOEC kullanılmalıdır.

Ekotoksiste verilerinin analizini takiben "(biyo)yararlanılabilirliğin" ayrıntılı bir hale getirilebilmesi mümkün değilse, genel bir PNEC, yani herhangi bir "(biyo)yararlanılabilirlik" için düzeltilmemiş PNEC oluşturulmalıdır. Fiziko-kimyasal modellemenin ve/veya biyoyararlanım modellerinin uygulanabileceği durumlarda, bu genel PNEC şu şekilde değiştirilebilir:

- 1) özel yerel veya bölgesel koşullara normalize edilmiş özel bir PNEC (yani, $PNEC_{yerel}$, biyoyararlanım veya $PNEC_{bölgesel}$, biyoyararlanım). Bu özel koşullar, genel olarak biyoyararlanımı değiştiren faktörler için tipik değerlerin kullanılmasıyla duruma göre tanımlanabilir;
- 2) veya gerçekçi en kötü durum koşullarına normalize edilmiş bir referans PNEC, yani $PNEC_{referans}$, biyoyararlanım.
- 3) veya özel bir standart bölgenin bir PNEC temsilci (ekolojik bölge yaklaşımı)

Çeşitli çevresel ortamlar için metaller ve metal bileşiklerine ilişkin bir PNEC'nin oluşturulma yöntemi ve biyo(yararlanılabilirliğin)'in nasıl göz önünde bulundurulabileceği sonraki bölümlerde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bölüm 4'te, risk karakterizasyonu aşamasında bu kavramların pratik uygulamasına ilişkin rehberlik sağlanmaktadır.

3.4 (Biyo)yararlanımın sucul etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik

3.4.1 Çözünmüş konsantrasyonların kullanımı

(Biyo)yararlanımın göz önünde bulundurulabilmesinin temel bir yolu, çözünmüş konsantrasyonun kullanılmasıdır. Çözünmüş konsantrasyonlar verilmemişse, ekotoksiste ortamında toplam ve çözünmüş metal konsantrasyonları arasındaki ilişki kontrol edilmelidir. Bazı metallere (örneğin Cu/Zn) ilişkin veriler, bu toksisite verileri için çözünmüş bir orana ilave bir dönüşümün uygulanmasının gerekli olmadığını göstermiştir (yani, toplam konsantrasyon, çözünmüş konsantrasyona¹⁶ eşit olarak ayarlanabilir). Bununla birlikte, diğer metaller için (örneğin kurşun), metalin tamamının çözünmediğini gösteren kanıtlar mevcut olabilir. Bu koşullar altında, çözünmüş orana ek bir dönüşüm uygulanmalıdır (Örnek 3-1). Toplam konsantrasyonlar, doğal suların kullanıldığı durumlarda dağılım katsayıları kullanılarak çözünmüş konsantrasyonlardan yeniden hesaplanabilir.

Örnek 3-1 Çözünmüş Pb konsantrasyonu için düzeltme

Pb için, toksisite testlerinde toplam ve çözünmüş metal konsantrasyonları arasında farklar meydana gelebilir ve sertlik, test ortamında çözünmüş % Pb'yi etkileyen ana hafifletici faktördür. Bu mantığı takiben, ABD EPA (1996), aşağıdaki denkleme bağlı olarak toplam geri kazanılabilir Pb'nin çözünmüş Pb'ye dönüştürülebilmesi için sertliğe bağlı bir dönüşüm faktörü (CF) önermiştir (Tablo 9): $CF=1.46203 - (\ln(\text{sertlik}))(0.145712)$. Toplam geri kazanılabilir Pb olarak ifade edilen toksisite verileri bu nedenle aşağıdaki gibi çözünmüş konsantrasyona dönüştürülebilir:

$$EC_{10, \text{çözünmüş}} = EC_{10, \text{toplam}} * CF.$$

Tablo 9: Sertliğin bir fonksiyonu olarak Pb için dönüşüm faktörü.

Sertlik (mg/l CaCO ₃)	Dönüşüm faktörü (CF)
25	0.99
50	0.89
75	0.83
100	0.79
125	0.76
150	0.73
175	0.71
200	0.69
225	0.67
250	0.66
275	0.64
300	0.63
325	0.62
350	0.61
375	0.60
400	0.59

Durum 1:

Oncorhynchus mykiss için sertliği 353 mg/l olan bir kuyu suyunda gerçekleştirilen kronik toksisite analizi, $EC_{10, \text{toplam}} = 144 \mu\text{g toplam Pb l}^{-1}$ ile sonuçlanmıştır.

353 mg/l'lik bir sertlikte 0.61'lik bir dönüşüm faktörü hesaplanmıştır. Bu nedenle, hesaplanan çözünmüş $EC_{10, \text{çözünmüş}}$:
 $EC_{10, \text{çözünmüş}} = EC_{10, \text{toplam}} \times CF = 144 \mu\text{g toplam Pb l}^{-1} \times 0.61 = 87.4 \mu\text{g çözünmüş Pb l}^{-1}$

Durum 2:

Lepomis macrochirus için sertliği 44 mg/l olan bir kuyu suyunda gerçekleştirilen kronik toksisite analizi, $EC_{10, \text{toplam}} = 70 \mu\text{g toplam Pb l}^{-1}$ ile sonuçlanmıştır.

44 mg/l'lik bir sertlikte 0.91'lik bir dönüşüm faktörü hesaplanmıştır. Bu nedenle, hesaplanan çözünmüş $EC_{10, \text{çözünmüş}}$:
 $EC_{10, \text{çözünmüş}} = EC_{10, \text{toplam}} \times CF = 70 \mu\text{g toplam Pb l}^{-1} \times 0.91 = 63.7 \mu\text{g çözünmüş Pb l}^{-1}$

¹⁶ Test boyunca test sistemlerinde görülen organik taneciklerin (örneğin dışkı ve besinlerden) testteki çözünmüş metal konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilemediği kanıtlanmalıdır.

3.4.2 Türleşme modellerinin kullanımı

Uygun olduğu durumlarda (harici olarak doğrulanmış), türleşme modellerinin (örneğin WHAM, MINTEQA2, CHESS, vb. (Kutu 3.1'e bakınız)) ve ilgili girdi verilerinin (yani pH, DOC gibi bir metalin yararlanabilirliğini sağlayan ana fiziko-kimyasal parametreler)) mevcut olması halinde, NOEC ve/veya EC10 değerlerinin belirsizliği azaltmak için söz konusu metal türleri¹⁷ temelinde ifade edilmesi gerekir. İlgili fiziko-kimyasal parametrelere ilişkin özel bilgilerin mevcut olmadığı durumlarda, bu parametrelerin bazıları için varsayılan değerlerin kullanılması olasılığı kanıtlanmadığı sürece türleşme modelleri kullanılmamalıdır. Araştırılan metalin kolloidlere güçlü bir şekilde bağlandığına dair bir endişe varsa, bu, çözünmüş metalin türleşmesi hesaplanırken dikkate alınmalıdır çünkü kolloidler filtrelerden geçebilir ve bu durum göz ardı edilirse türleşme çalışmasının sonucu üzerinde bir etkisi olabilir. Bununla birlikte, mevcut durumda kolloidlere ilişkin anlayışımız sınırlıdır ve bu alanda daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Kutu 3.1: Kimyasal türleşme modelleri ve doğal organik maddenin (NOM) önemi

Mevcut durumda, inorganik ligandları ve iyi karakterize edilmiş organik ligandları içeren bir çözelti içinde metal kimyasal türlerin iyi bir karakterizasyonunu sağlayan bir dizi kimyasal türleşme modeli veya eşdeğer modeller mevcuttur. Metallerin organik maddeye bağlanması genel olarak doğal sudaki en baskın süreçlerden biri olması sebebiyle, bu tür türleşme modellerinin, Doğal Organik Maddenin (NOM) eser metaller ile reaksiyonlarının doğru bir tanımını içermesi önemlidir. NOM homojen ve iyi tanımlanmış bir madde değildir ve farklı kaynaklardan izole edilen doğal organik maddenin yapısında ve özelliklerinde önemli ölçüde değişkenlik gözlemlenebilir. Verilen doğal organik maddenin karmaşıklığı ve değişkenliği, metal biyoyararlanımının anlaşılmasındaki önemi ve türleşme modelleri ile BLM'de (3.4.3) kritik bir girdi parametresi olarak doğal organik maddenin metalin biyoyararlanımı üzerindeki etkileri değerlendirilirken bu maddedeki değişkenliğin ele alınmasının gerekip gerekmediği sorusu ortaya çıkabilir. Karşılaştırılmalı çalışmalar, farklı kaynaklardan elde edilen doğal organik maddenin metale bağlanma özellikleri açısından çok benzer davranışa sahip olduğunu göstermiştir. Bazı ilave açıklama gücünün doğal organik maddenin kalitesindeki değişikliğe atfedilebilmesine rağmen, genel etki özellikle doğal organik maddenin miktarının ve kimyasının birincil etkilerine göre küçüktür. Bu ana etkiler, Windermere Humic Aqueous Model (WHAM, Model VI) ile NICA-Donnan (Tipping, 1994/1998, Benedetti ve ark., 1995; Kinniburgh ve ark., 1996) gibi türleşme modelleri tarafından iyi bir şekilde tanımlanmıştır ve bu nedenle karışımlar, doğal organik maddenin etkilerinin tahmin edilebilmesi amacıyla kullanılabilir. Kimyasal türleşme ölçümlerinde gözlemlenen kalan farklılıklar basit bir ölçeklendirme parametresi kullanılarak düzeltiler.

¹⁷ Çoğu zaman bu serbest metal iyonudur ancak serbest iyon, tüm metaller ve gözlemlenen toksisiteye katkısı olabilecek nötr türler (yani AgCl, HgS) ile anyonik türler (yani SeO²⁻, AsO²⁻) gibi diğer metal türleri için her zaman en iyi öngörücü değerdir (Campbell, 1995).

3.4.3 Biyotik Ligand Modellerinin (BLM) Kullanımı

Ortamda çözülmüş metal konsantrasyonlarının rapor edildiği ve kronik biyotik ligand modellerinin¹⁸ geliştirildiği ve ilgili metal/metal bileşikleri için onaylandığı durumlarda, NOEC ve/veya EC₁₀ değerleri tercihen "biyoyararlanım" kapsamında ifade edilmelidir. Genel olarak belirli bir biyotik ligand modeli, hem bir metal iyonunun ortam ile her model için ortak olması gereken etkileşimlerini hem de metalin mevcut formlarının organizma ile arasındaki etkileşimini organizmaya göre veya türe özgü bir şekilde açıklayacaktır. Bunun nedeni, toksisite bölgesinde serbest metal iyonu ile diğer katyonlar ve protonlar arasındaki alım rekabetinin biyolojik faktörlerden etkilenmesidir, örneğin alım bölgesindeki bir katyonun veya protonun bir metal iyonuna ilişkin bağıl afinitesi organizmalar arasında değişebilir (bkz. Kutu 3.2). Besin yoluyla maruz kalmanın biyotik ligand modeline doğası gereği dahil edilmemesi sebebiyle, bu maruz kalma yolunun bağıl önemi duruma göre değerlendirilmelidir.

Kutu 3.2 Biyotik Ligand Modeli kavramı

Son yıllarda, Biyotik Ligand Modeli (BLM), su kimyasının sucul sistemlerdeki metallerin türleşmesini ve biyoyararlanımını etkileme şeklinin nicel olarak değerlendirilebilmesi için bir araç olarak önerilmiştir. BLM yaklaşımı, su kalitesi kriterlerinin geliştirilmesindeki ve metallere ilişkin sucul risk değerlendirmesindeki kullanım potansiyeli nedeniyle bilimsel, düzenlenmiş ve düzenleyici topluluklar arasında yaygın bir ilgi görmüştür.

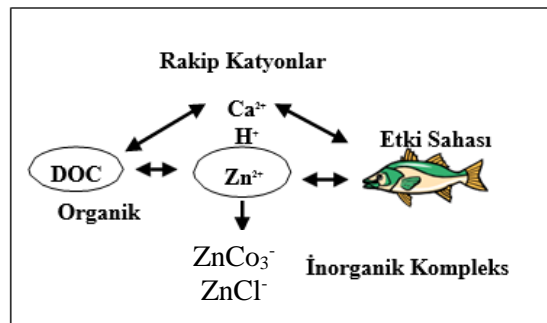
Biyotik Ligand Modelinin kavramsal kısmı üç ayrı bileşen olarak düşünülebilir. İlk bileşen, toksik metal türlerinin konsantrasyonunun tahmin edilmesini sağlayan yığın sudaki çözelti kimyasını içerir. Bu kimyasal türleşme hesaplamaları standarttır ve var olan çeşitli türleşme modellerinden herhangi biriyle gerçekleştirilebilir. İkinci bir bileşen, toksik metal türlerinin biyotik liganda bağlanmasını içerir. Son bileşen, metalin biyotik liganda bağlanması ile toksik cevap arasındaki ilişkidir.

Şekil 4, çinko için Biyotik Ligand Modelleri kapsamını göstermektedir. Serbest çinko iyonları (Zn^{2+}), organizmaların taşıma bölgeleri ve/veya toksik etki bölgeleri olabilen biyotik ligandına bağlanır. Biyotik liganda bağlanan Zn konsantrasyonu, toksik etki ile doğru orantılıdır ve test ortamının fizikokimyasal özelliklerinden bağımsızdır.

Bununla birlikte, Zn^{2+} 'nin kimyasal aktivitesi, biyoyararlanımı ve dolayısıyla toksisiteyi azaltan organik (çözülmüş organik karbon, DOC) ve inorganik ligandlara bağlanarak azaltılır. İnorganik ligandlar arasında OH^- ve CO_2 bulunur.

Bu ligandların konsantrasyonları, sırasıyla test ortamının artan pH değeri ve alkalinitesi ile artar.

Çözelti içindeki katyonlar, biyotik ligand için çinko ile rekabet edebilir, bu da biyotik ligand için biyoyararlanımı azaltır ve böylece toksisiteyi azaltır. Zn^{2+} 'nin spesifikasyonu, Biyotik Ligand Modeli yazılımının ayrılmaz bir parçası olan WHAM V modeli (Tipping, 1994) ile hesaplanır.



Şekil 4: Biyotik Ligand Modelleri kavramının özeti

¹⁸ Biyotik Ligand Modeli (BLM), türleşmenin ve organizma üzerindeki reseptör bölgeler (biyotik ligand) ile etkileşimin tahmin edilebilmesi için eser metalin çözelti fazı ligandları ile etkileşimini matematiksel olarak birleştirir (ICMM bilgi formu N° 7).

Kronik Biyotik Ligand Modelleri çoğunlukla çeşitli trofik seviyeleri (algler, balıklar, omurgasızlar) temsil eden sınırlı sayıda türler için mevcuttur. Bu türler için farklı abiyotik koşullar altında elde edilen toksisite verileri, bu abiyotik parametreler modelin jeokimyasal sınırları (örneğin pH aralığı, sertlik, DOC) içinde olduğu sürece ortak bir abiyotik koşullar kümesine (örneğin, ekolojik bölge) normalize edilebilir. Organizmaya/türe özgü modellerin kullanımı mümkün olduğunca bu amaçla kullanılmalıdır. Bir Biyotik Ligand Modeli'nin nasıl geliştirileceğine ilişkin rehberlik, Örnek 3-2'de sağlanmıştır.

Örnek 3-2: Biyotik Ligand Modellerinin geliştirilmesine ilişkin genel rehberlik

Biyotik ligand modeli, bir türleşme modülü ile bir rekabet modülünün birleşimidir ve belirli bir metal için tam olarak işlevsel bir Biyotik Ligand Modeli'nin elde edilebilmesi için her iki kısmın da geliştirilmesi gerekir. Biyotik ligand modeline ve biyotik ligand modelinin geliştirilmesine ilişkin ilkeler ile ilgili temel bilgiler, "Karşılaştırmalı Biyokimya ve Fizyoloji, Cilt 133C (2002); Özel Sayı: Metaller için Biyotik Ligand Modeli - Mevcut Araştırma, Gelecek Yönergeler, Düzenleyici Etkiler"de bulunabilir.

1. Metal türleşmesi modülü

Serbest metal iyonunun aktivitesinin (veya genel toksisiteye katkıda bulunabilecek diğer türleşme oranları) biyotik ligand modellerine ilişkin tahminlerin ve normalizasyonun temelini oluşturması sebebiyle, doğal sularda metal türleşmesinin yeterli ve güvenilir bir tahmini bir biyotik ligand modelinin geliştirilmesi için gereklidir. Bu nedenle, incelenen metale ilişkin türleşme hesaplamalarının yapılabilmesini sağlayabilmek amacıyla mevcut metal türleşmesi modellerinin (örneğin, WHAM 6.0) genişletilmesi gerekli olabilir. Bu amaç için gerekli olan kimyasal sabitler açık literatürde bulunabilir.

2. Rekabet modülünün geliştirilmesi

Aşama 1: Veri gerekliliklerinin tanımlanması

İlk aşamada, literatürdeki ilgili mevcut bilgiler üzerine bir veri boşluğu analizi yapılmalıdır. Aşağıdaki konularda bilgi toplanmalıdır:

1) Toksik etkileri azaltan fizikokimyasal parametrelerin tanımlanması

- Literatür verileri
- Azaltılmış test tasarımı: düşük/yüksek konsantrasyonda bir ana katyonun metal toksisitesi üzerindeki etkisinin araştırılması ve diğer tüm potansiyel hafifletici bileşik konsantrasyonlarının test ortamında düşük ve sabit tutulması¹⁹

2) İncelenmekte olan metalin (ve hafifletici bileşiklerin) biyolojik zarlara (örneğin solungaçlar) ve çözülmüş organik —karbona (fulvik asitler, humik asitler) bağlanma sabitlerinin toplanması.

Aşama 2: BLM sabitlerinin oluşturulması

İlgili serbest metal oran(lar)ı için bağlanma sabitlerinin ve biyotik ligand ile rekabet eden iyonların oluşturulması. Bu sabitler şunlara göre belirlenebilir:

- Diğer tüm hafifletici faktörler olabildiğince sabit ve düşük tutulurken bir abiyotik faktörün değiştirilmesiyle oluşturulan etki verileri (tek değişkenli test tasarımları (bkz. Metodoloji, De Schampelaere ve Janssen, 2002))

veya

- Literatürdeki mevcut bağlanma sabitlerinin başlangıç noktası olarak kullanılmasıyla, bir modelin güvenilir mevcut etki verilerine (varsa) tekrarlı uydurulması

3. Modelin geçerliliği

Doğal yüzey suyu numuneleri toplanmalı ve tam bir fizikokimyasal karakterizasyona tabi tutulmalıdır. Bu bilgi, su numunesindeki metalin toksisitesini tahmin eden biyotik ligand modeli için girdi parametresi (yani, türüne ve doğal yüzey suyu numunelerinde meydana gelen rekabet süreçlerine bağlı olarak) olarak kullanılır. Öngörülen etkiler daha sonra metal ilave edilmiş doğal su numunesinde gerçekleştirilen toksisite testlerinde oluşturulan gözlemlenen etki seviyeleri ile karşılaştırılır. Model performansı, gözlemlenen ve tahmin edilen etki seviyelerinin 1:1 bir grafikte karşılaştırılması sonucunda değerlendirilir ve her iki parametre arasındaki değişiklik 2'ye eşit veya 2'den küçük olmalıdır; normal koşullar altında ekosistemlerde karşılaşılan toksik cevaptaki doğal çeşitlilik nedeniyle iki faktör uygun bir değer olarak kabul edilir.

¹⁹ Çevrede yalnızca anyonik formda bulunan metallerle ilişkin literatür verileri (örneğin molibdat, vanadat, arsenat), katyonlar yerine temel anyonların etkisi araştırılmalıdır. Şimdiye kadar bu tip metallerle ilişkin Biyotik Ligand Modelleri geliştirilmemiştir.

3.5 (Biyoyararlanımın çökelti etkilerinin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik

Ekotoksikolojik testlerde kullanılan doğal çökelti, organik madde, kil içeriği ve sülfür içerikleri gibi özellikler bakımından farklılık gösterir. Test bileşiminin (biyoyararlanımı ve dolayısıyla gözlenen toksisite, bu çökelti özelliklerinden etkilenir. Hiçbir verinin mevcut olmadığı durumlarda toksisitenin makul bir en kötü durum senaryosunda, yani test edilen metal maddesinin yüksek biyoyararlanıma sahip olduğu bir çökeltide test edilmesi gerekir. Bu, çökelti için sonuçların koruyucu olmasını sağlar. Hiçbir SEM-AVS ölçümünün mevcut olmadığı durumlarda, önemli miktardaki AVS varlığı nedeniyle biyoyararlanımı sınırlı olan çökelti, PNEC'nin oluşturulmasında hariç tutulmalıdır. PNEC_{makul en kötü durum} değerinin oluşturulabilmesi için yalnızca düşük AVS seviyelerine sahip olması beklenen aerobik çökelti kaynaklı toksisite değerleri (örneğin, düşük organik karbon ve yüksek kum oranına sahip yapay çökelti veya doğal çökelti) kullanılmalıdır.

3.5.1 Organik karbon normalizasyonu

Organik karbona bağlanma hususunda yüksek afiniteye sahip metallerle ilişkin, gözlenen toksisite seviyeleri ile organik karbon varlığı arasında doğrusal bir ilişkinin kurulup kurulamayacağı araştırmaya değerdir. Bir ilişkinin ayırt edilebilmesi halinde, farklı organik karbon konsantrasyonlarında üretilen toksisite değerlerinin varlığı ile ortaya çıkan değişkenlik, aşağıdaki formül kullanılarak her bir NOEC/EC₁₀ değerinin normalize edilmesi sonucunda yakalanabilir:

$$\frac{NOEC}{EC10_{OC, normalize edilmiş}} = \frac{NOEC}{EC10_{toplamlar}} \cdot \frac{1}{fOC} \quad (\text{Denklem 2})$$

$NOEC/EC10_{toplamlar}$ (mg Me/kg kuru ağırlık)

fOC = organik karbon oranı

$NOEC/EC10_{OC, normalize edilmiş}$ (mg/g OC)

PNEC_{çökelti}, varsayılan OC değerinin alan/bölge için varsayıldığı durumlarda mg/kg kuru ağırlık olarak geri çevrilebilir. AB'de, standart bir çökeltinin varsayılan OC değeri % 5'tir (örnek 3-3). Benzer bir şekilde normalizasyon, gözlenen toksisite ile ligand arasında bir ilişkinin olduğu gösterildiği durumlarda Fe/Mn oksit hidroksitler gibi diğer çökelti ligandları ile gerçekleştirilebilir.

Örnek 3-3: organik karbon normalizasyonu (Cu)

Organik karbonun bakırın toksisitesi üzerindeki etkisi tüm çökelti türleri için gözlemlenmiştir, ancak bu etki *Tubifex*, *Hyalella* ve *Chironomus* türleri için yüksek (% 9.8 OC) ve düşük (% 2.6 OC) organik karbon konsantrasyonlarına sahip OECD çökeltileri (AVS içermeyen) ile gerçekleştirilen testlerin sonucunda açıkça kanıtlanmıştır (Tablo 10).

Tablo 10: % 9.8 OC'deki NOEC veya EC₅₀ oranının, % 2.6 OC'deki NOEC veya EC₅₀'ye oranının ortalamaları ve aralıkları (sonlanma noktaları arasında)

	Toplam Cu (mg/kg kuru ağırlık)				OC ile normalize edilmiş Cu (μmol/g OC)			
	NOEC oranı		EC ₅₀ oranı		NOEC oranı		EC ₅₀ oranı	
	ortalama	aralık	ortalama	aralık	ortalama	aralık	ortalama	aralık
<i>Tubifex</i>	6.3	4.2-7.3	2.4	2.2-2.8	1.7	1.1-2.0	1.7	1.3-2.1
<i>Hyalella</i>	10	-	3.3	-	2.7	-	1.1	-
<i>Chironomus</i>	5.2	4.9-5.7	6.2	4.7-7.7	1.4	1.3-1.5	1.7	1.3-2.0
Genel	7.2	4.2-10	4.0	2.2-7.7	1.8	1.1-2.7	1.5	1.1-2.1

Genel olarak Tablo 9'daki sonuçlar, organik karbon içeriğindeki farklılığa bağlı olarak toksisitedeki belirsizliğin ortalama 4.0-7.2 kattan (türler arası) ortalama 1.5-1.8 kata kadar (türler arası) düştüğünü açıkça göstermektedir. Bu nedenle, bir OC normalizasyonu, organik karbon konsantrasyonundaki farklılıklarla ilişkili belirsizliği azaltabilir. Toksikitekteki 4.0-7.2 azalma, incelenen % OC'deki 3.7 kat artıştan biraz daha yüksektir. Ancak, EC₅₀ değerlerinin NOEC değerlerinden daha az belirsizlik taşıması sebebiyle, EC₅₀ değerlerinin temelinde yapılan bir analiz istatistiksel olarak daha sağlamdır. Bu nedenle, EC₅₀ değerlerine göre toksisitede gözlemlenen 4 kat azalma, OC içeriğindeki 3.7 kat artışa çok yakındır. Bu nedenle bu bulgu, verilerin, eğimin 1 olduğu bir log-log ölçeğinde doğrusal bir soğurma izotermiyle aşağı yukarı aynı hizada olduğunu (yani K_{OC} kavramı (Mahony, 1996), K_{Cu-OC} = C_{uT} / C_{uOC}) olduğunu göstermektedir. Bu durum da, toksisitenin bakır içeren gözenek suyundan veya çökeltideki organik karbon içeriği ile dengede bulunan bakır içerikli yüzey suyundan kaynaklandığını belirtir.

Yukarıdaki kanıtlara dayanarak, bakır için HC₅'in hesaplanması organik karbonla normalize edilmiş verilere dayanmaktadır. Log normal fonksiyonu için tahmini HC₅ değerinin bir özeti (% 90 güven sınırları ile) Tablo 11'de verilmiştir:

Tablo 11: Organik karbonla normalize edilmiş veriler için hesaplanan HC₅₋₅₀ değeri (μmol/gOC) (%90 güven sınırları ile)

% 50'de (% 90 güven sınırları ile) μmol/gOC olarak ifade edilen HC ₅	Uyum modeli türü	Parametreler
27.4 (17.5-32.6) % 50'de (% 90 güven sınırları ile) μg/gOC olarak ifade edilen HC ₅ 1.741 (1.112-2.071)	log normal	(1.71;0.199)

Tablo 11'den, HC₅₋₅₀ deneyinin (bentik SSD) = 27.4 μmol/gOC = 1.741 μg Cu/gOC olduğu çıkarılabilir. TRD'ye (TRD, 1996) ve EUSES el kitabına göre, AB'de standart bir çökelti 0.05 organik karbon (kg OC/kg katı) ağırlık oranı içerir. Bu nedenle, HC₅₋₅₀çökelti (bentik SSD) bu organik içerik için düzeltilmelidir.

HC₅₋₅₀normalize, %5 oc = HC₅₋₅₀OC normalize x 0.05 = 1.741 μg Cu/gOC x 0.05 = 87.1 mg Cu/kg kuru ağırlık.

3.5.2 SEM-AVS normalizasyonu

Çökeltideki sülfütlere bağlanabilen ve dolayısıyla çökelti içerisinde tutulabilen metallerin oranı, SEM-AVS kavramı kullanılarak tahmin edilebilir. SEM-AVS yaklaşımının arkasındaki temel kavram, çökeltilerdeki çoğu iki değerlikli metallerin (örneğin Hg, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd,...) aktivitesinin, çökelti içerisinde mevcut olan asit-uçucu sülfid (AVS) miktarı tarafından kontrol edilmesidir. SEM ve AVS, işlevsel olarak tanımlanmış parametrelerdir. AVS (Asit Uçucu Sülfidler), çökeltilerin soğuk özütü (1 M HCl) ile özütlenen sülfidlerdir. SEM (Eşzamanlı Özütlenilebilir Metaller), AVS analizi (ICMM bilgi formu N° 10) koşulları altında serbest bırakılan metaller için kullanılan terimdir. AVS modelinin dahil edilmesi, çökelti toksisitesi değerlendirmelerinde bir iyileştirme, ancak yaklaşımın bazı sınırlamaları vardır ve daha çok bir tür ağırlık yaklaşımında kullanılacak mevcut araçlardan biri olarak düşünülmelidir. Örneğin, AVS konsantrasyonları, çökelti türüne ve hidrolojik koşullara bağlı olarak zamansal ve mekansal (yatay ve dikey) farklılıklar göstermiştir. Ayrıca, kronik maruz kalma sırasında önemli hale gelebilecek metallere besin yoluyla maruz kalma (Griscom ve ark., 2000, 2002) dahil olmak üzere diğer alım yollarının açık bir şekilde engellenmesinin mevcut durumda mümkün olmadığı anlaşılmalıdır (örneğin, AVS'ye bağlanan metallerin oranı, sadece gözenek suyundan beslenmek yerine çökelti taneciklerini sindiren organizmalar için hala mevcut olabilir). Modelin bir başka olası sınırlaması, bazı çökelti organizmalarının biyotürbasyon yoluyla mikro-oksik bir ortam oluşturmasıdır.

SEM-AVS farkı, sülfütlere bağlanmamış (artan SEM_{Me}) ve dolayısıyla potansiyel olarak mevcut²⁰ özel bir metal Me için SEM_{Me} miktarını verir (Denklem 3).

$$SEM_{Me, (biyo)yararlanım} = SEM_{Me} - \Delta AVS_{Me}$$

(Denklem 3)

Özel bir metal için SEM-AVS modelinin uygulandığı durumlarda, metallerin AVS'ye bağlanırken rekabetçi bir şekilde hareket ettiği dikkate alınmalıdır. Rekabetçi yer değiştirme kinetiğinin varlığı kabul edilerek, SEM-AVS modeli metale özgü uyarlanabilir. Kullanılan prosedür, çözünürlük ürünlerinin sırasına göre AVS havuzunun metallere atanmasıdır. Örneğin, çözünürlük en düşükten en yükseğe doğru sıralandığında, bu altı metal için aşağıdaki sıra gözlemlenir: SEM_{Hg} , SEM_{Cu} , SEM_{Pb} , SEM_{Cd} , SEM_{Zn} and SEM_{Ni} . Bu, bakırın AVS için en yüksek afiniteye sahip olduğu ve AVS tüketilene kadar bu durumu kurşun, kadmiyum vb. metallerin izlediği anlamına gelir. Artan SEM, AVS'yi aşan miktardır.

SEM-AVS değerlerinin bir çökelti toksisitesi testinde ölçüldüğü durumlarda, NOEC/EC₁₀ değerleri ideal olarak $SEM_{Me, (biyo)yararlanım}$ olarak ifade edilmeli ve normalize edilmiş PNEC, AVS'nin hesaplanabilmesi için kullanılmalıdır. SEM-AVS farkı negatif bir değer veriyorsa (yani artan $SEM_{Me, (biyo)yararlanım}$ yok), LOEC değerlerinin kullanılması (pozitif SEM-AVS değerleri ile sonuçlanan) NOEC değerlerinin türetilmesi hususunda başlangıç noktası olarak düşünülebilir.

Örnek 3-4: SEM-AVS ile normalize edilmiş PNEC (Cd) değerinin hesaplanması

Cd'nin risk değerlendirmesinde biyoyararlanılabilir bir PNEC hesaplanmıştır, yani formüller formda "yararlanılabilir AVS"nin üzerindeki kalan Cd: toplam Cd eksi yararlanılabilir AVS (her iki değer de $\mu\text{mol/g}$ cinsinden ifade edilir).

²⁰ Organik karbon ve çökeltideki Fe/Mn oksitler gibi diğer önemli ligandların, pH'nin, DOC'un ve gözenek suyundaki sertlik koşullarının biyoyararlanımı azaltabileceğinin kabul edilmesine rağmen, bu bölümün geri kalanı çökeltilerdeki metal/metal bileşiklerinin toksisiteye ne ölçüde neden olabileceğinin tahmin edilebilmesi amacıyla artan SEM_{Me} 'nin "yararlanılabilir" olarak adlandırılmasını kullanır.

"Yararlanılabilir" AVS, Cu ve Pb'nin çöktürülebilmesi amacıyla kullanılan miktar için düzeltilmiş toplam AVS'dir, çünkü bu metal sülfidler Cd'den daha az çözündür (aşağıya bakınız). Bu "yararlanılabilir Cd" konsantrasyonu, benzer şekilde "yararlanılabilir Cd" veya formüller bir formda ifade edilen $PEC_{\text{çökelti}}$ ile karşılaştırılmalıdır:

$$\text{Risk} = \frac{PEC_{\text{çökelti, biyoyararlanım}}}{PNEC_{\text{çökelti, biyoyararlanım}}} = \frac{(PEC_{\text{çökelti}} - \text{yararlanılabilir AVS})}{PNEC_{\text{çökelti, biyoyararlanım}}}$$

$PNEC_{\text{çökelti, biyoyararlanım}}$ 2.3 mg Cd kg⁻¹ kuru ağırlık değerine sahip genel PNEC'den farklıdır çünkü bu PNEC, çökelti içeren ancak biyoyararlanılabilir bir oran içermeyen AVS'ye bağlıdır.

Veri setinde kronik testler olarak kabul edilebilecek sadece 2 çökelti toksisitesi testi mevcuttur (diğer testlerin test süresi 4-10 gündür ve mortalite sonlanma noktası olarak kullanılmıştır). Bu nedenle, istatistiksel uyarılma tekniği NOEC verileri üzerinde kullanılmayacaktır. Bu nedenle, $PNEC_{\text{çökelti, biyoyararlanım}}$, "yararlanılabilir Cd" olarak ifade edilen (yani toplam Cd - yararlanılabilir AVS (her ikisi de molar birimlerle ifade edilir))en düşük NOEC değeri üzerinde bir değerlendirme faktörü (AF) yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur.

Bir NOEC, 115 mg/kg kuru ağırlık veya 1.02 µmol/g kuru ağırlık'tır ve bu çalışmanın çökeltilerindeki 'yararlanılabilir' AVS 0.37 µmol/g kuru ağırlık'tır (AVS = 0.5 µmol/g kuru ağırlık ve Pb + Cu = 0.13 µmol/g kuru ağırlık). Dolayısıyla, 'yararlanılabilir' NOEC $1.02 - 0.37 = 0.67$ µmol/g'dir. Başka bir NOEC 180 mg/kg kuru ağırlık veya 1.60 µmol/g kuru ağırlık'tır ve bu çalışmanın çökeltideki 'yararlanılabilir' AVS'nin yaklaşık 0.87 µmol/g kuru ağırlık olduğu tahmin edilmektedir (AVS = 1.05 µmol/g kuru ağırlık, kontrolde $\Sigma SEM = 1.07$ µmol/ kuru ağırlık ve $SEM_{Zn} = 0.89$ µmol/g kuru ağırlık; Ni'nin küçük bir katkısı varsayıldığında, $SEM_{Cu + Pb}$ 'nin $1.07 - 0.89 = 0.18$ olduğu tahmin edilmektedir; 'yararlanılabilir' AVS bu nedenle $1.05 - 0.18 = 0.87$ µmol/g kuru ağırlık'tır). 'Yararlanılabilir' NOEC ise $1.60 - 0.87 = 0.73$ µmol/g kuru ağırlık'tır.

"Mevcut Cd" olarak ifade edilen en düşük NOEC, bu nedenle 0.67 µmol/g'dır. Bu değer, 50 AF'ye bölünür. AF'nin 100 yerine 50 olarak seçilmesi, türler arasında hiçbir farklılık göstermeyen akut toksisite verilerinin sayısı ile gerekçelendirilir. Bu durum aşağıdaki şekilde sonuçlanır:

$$PNEC_{\text{çökelti, yararlanım}} = \frac{0.67}{50} = 0.013 \text{ µmol Cd/g}_{\text{kuru ağırlık}} (= 1.5 \text{ mg Cd/kg}_{\text{kuru ağırlık}}).$$

3.6 (Biyoyararlanımın karasal etkilerin değerlendirilmesine dahil edilmesine ilişkin rehberlik

Ekotoksikolojik testlerde kullanılan doğal topraklar, organik madde ve kil içeriği, toprağın pH'ı, ve toprağın nem içeriği gibi özellikler bakımından farklılık gösterir. Test bileşiğinin biyoyararlanımı ve dolayısıyla gözlenen toksisite, bu toprak özelliklerinden etkilenir. Hiçbir verinin mevcut olmadığı durumlarda toksisitenin makul bir en kötü durum senaryosunda, yani test edilen metal maddesinin yüksek biyoyararlanıma sahip olduğu bir toprakta test edilmesi gerekir. Bu, toprakların çoğu için sonuçların koruyucu olmasını sağlar. Toprak seçimine ilişkin rehberler örnek 3-5'te sunulmuştur.

Örnek 3-5: Toprak toksisitenin test edilebilmesi için makul en kötü durumun seçimine ilişkin rehberlik:

Genel

Toksisite testi için kullanılacak topraklar, bitki büyümesi için gerekli unsurlarda eksik olmamalı ve normal bitki büyümesi için gerekli olan konsantrasyonlardan daha yüksek temel element konsantrasyonlarına sahip olmamalıdır. Doğal olarak yüksek metal konsantrasyonları içeren topraklardan kaçınılmalıdır. Toksisite testleri için seçilen topraklarda yakın zamanda biyosidal uygulaması olmamalıdır (Fairbrother ve ark., 2001).

Katyonlar (örneğin Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺)

Topraktaki katyonik metallerin biyoyararlanımı ve toksisitesi genel olarak toprağın artan etkili katyon değişim kapasitesi (eCEC) ile azalır. Sonuç olarak, herhangi bir veri yoksa, düşük eCEC'ye sahip ve metallerin yüksek biyoyararlanımına karşılık gelen toprak seçilmelidir, bu da toprakların çoğu için koruyucu olan toksisite eşiklerine neden olur. eCEC'nin büyük ölçüde pH, organik madde ve bir toprağın kil içeriği tarafından belirlenmesi sebebiyle, eCEC'ye ilişkin hiçbir bilginin bulunmadığı durumlarda bu özellikler için eşik değerler de sunulur.

eCEC	>5 ve <15 cmol _c kg ⁻¹
pH (0.01 M CaCl ₂ cinsinden)	>4.5 ve <5 (pH H ₂ O >5 and <5.5'e karşılık gelir)
Organik madde	>%1 ve <%3
Kil	>%5 ve <%10

Kontrol topraklarında yaşayabilir mikroorganizma, bitki ve omurgasız popülasyonlarının sağlanabilmesi için minimum sınırlar tanımlanmıştır.

Anyonlar (örneğin Sb(OH)₆⁻, MoO₄²⁻)

Bazı metaller, ilgili çevresel koşullar altında negatif yüklü kompleksler veya oksianyonlar oluşturur. Anyonların soğurma kapasitesi artan pH, azalan organik madde ve azalan oksit miktarı ile azalır. Standart toprak özellikleri (pH, organik madde ve kil içeriği) için aşağıdaki eşik değerleri, anyonların test edilebilmesi amacıyla toprağa ilişkin makul bir en kötü durum senaryosunun seçimi için önerilmiştir.

pH (0.01 M CaCl₂'de ölçüldüğü gibi) > 7 ve <8 (pH H₂O > 7.5'e karşılık gelir)

Organik madde	>%1 ve <%3
Kil	>%5 ve <%10

Topraklar için dikkate alınması gereken bir başka husus, toksisite testlerinin tipik olarak çözünür metal tuzları ile yeni kontamine olmuş topraklara dayanması ve aynı toplam metal seviyesinde kontamine olmuş topraklarda olduğundan fazla tahmin edilen toksisite etkileri ile sonuçlanmasıdır. Taze olarak eklemekten sonra toksisite testlerinin ekolojik önemi şüphelidir çünkü metalin eklenmesi, metallerin kademeli olarak eklendiği ve birkaç yıl boyunca dengelenebileceği bir alanı temsil etmeyen ani bir dağılıma neden olur. Çözünebilir metal tuzları ile toprağa ekleme yapılması bir toprağın sadece metal içeriğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda toprak çözeltisinin iyonik gücünü artırır ve değişim kompleksindeki protonların metal katyonlarla yer değiştirmesini sağlayarak toprağın pH'ını düşürür. pH'deki ve iyonik kuvvetteki bu değişiklikler, metal biyoyararlanımı üzerindeki etkileri nedeniyle biyolojik cevabı doğrudan veya dolaylı olarak etkileyebilir. Toprakların metal eklendikten hemen sonra test edilmesi, yavaş yaşlanma reaksiyonlarının (doğal elementlerin toprak minerallerinin kristal kafeslerine dahil edilmesi, çözünmeyen çökeltilerin oluşumu, metallerin mikro gözeneklere yayılması, vb.) metal biyoyararlanımı üzerindeki etkisini de göz ardı eder. Mümkün olması halinde bu olayların KGD'de dikkate alınması gerekir (bkz. Bölüm 4 risk karakterizasyonu)

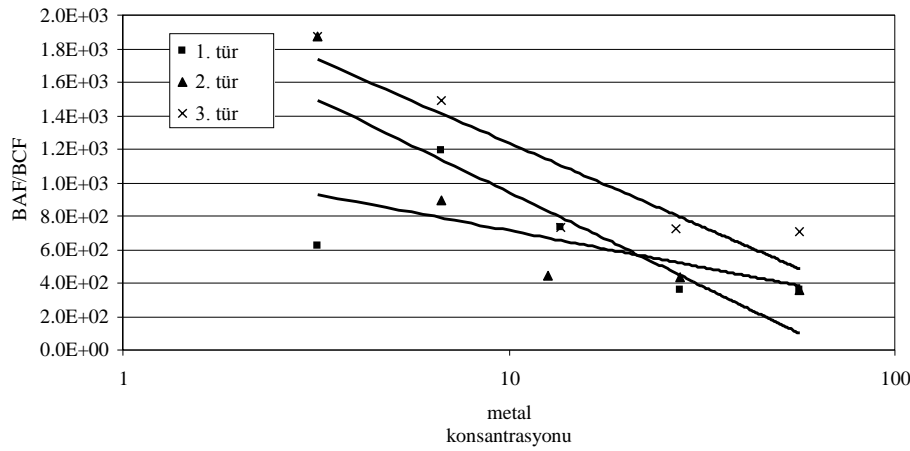
3.7 Metallerin ve metal bileşiklerinin biyobirikimine ilişkin rehberlik

Maddelerin biyobirikim/biyomagnifikasyon potansiyelinin değerlendirilmesine yönelik çoğu kavram ve araç, başlangıçta nötr lipofilik organik madde üzerinde oldukça sınırlı sayıda gerçekleştirilmiş gözlemlerin temelinde geliştirilmiştir ve bunların biyobirikim ve/veya biyomagnifikasyon potansiyellerinin maddenin doğal özellikleriyle doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, metaller gibi doğal olarak oluşan maddeler için biyobirikim kavramı daha karmaşıktır ve hem birikimin hem de potansiyel toksik etkinin değişikliğe uğratılması için birçok işlem mevcuttur. Örneğin birçok biyota, (1) aktif düzenleme, (2) depolama veya (3) çok çeşitli çevresel maruz kalma koşullarında aktif düzenleme ve depolamanın bir kombinasyonu yoluyla metallerin dahili konsantrasyonlarını düzenleme eğilimindedir. Bu homeostatik kontrol mekanizmalarının büyük ölçüde gerekli (esansiyel) metaller için geliştirilmiş olmasına rağmen, gerekli olmayan (esansiyel olmayan) metallerin de

sıklıkla değişen derecelerde düzenlendiği unutulmamalıdır, çünkü bu kontrol mekanizmalarının gerekli (esansiyel) metalleri düzenleme mekanizmaları tamamen metale özgü değildir. Bazı türler (çoğunlukla bitkiler) ayrıca zenginleştirilmiş doğal bir ortama alıştıırılabilir ve bu nedenle yüksek seviyede metal biriktirebilir. Çoğu zaman bu olay çok yereldir ve ikincil zehirlenme ile biyomagnifikasyon için genel bir endişe değildir.

Yukarıdakilerden, klasik kavramların (örneğin biyokonsantrasyon faktörleri (BCF) ile biyomagnifikasyon faktörlerinin (BMF) kullanımı) organik maddelere uygulandıkları gibi metallere uygulanmasının uygun olmadığı açıktır.

Bu süreçlerin bir sonucu olarak - ve daha özel olarak aktif düzenleme nedeniyle - organizmalar, düşük metal konsantrasyonlarında metabolik gereksinimlerini karşılayabilmek için gerekli (esansiyel) metalleri (ve genellikle aynı alım mekanizmaları yoluyla gerekli olmayan (esansiyel olmayan) metalleri) daha yüksek metal konsantrasyonlarına maruz kaldıklarına kıyasla daha aktif bir şekilde biriktirir. Sonuç olarak, çeşitli maruz kalma konsantrasyonlarına bağlı dokudaki metal konsantrasyonları oldukça benzer olabilir, ancak BCF değerleri, metal konsantrasyonları ve karşılık gelen BCF arasındaki ters bir ilişkiyi (yani, daha düşük maruz kalma konsantrasyonlarında daha yüksek BCF değerleri ve daha yüksek maruz kalma konsantrasyonlarında daha düşük BCF değerleri) yansıtarak oldukça değişken olacaktır. BCF değerlerinin konsantrasyona bağlı olduklarının gösterilebildiği durumlarda, özel bir toprak/su metal maruz kalma konsantrasyonu ile karakterize edilmiş inceleme altındaki bölge/saha için en uygun BCF değerinin oluşturulabilmesi amacıyla gözlemlenen ters ilişkiye (Şekil 5) bağlı olarak regresyon modellerinin kullanımı önerilir (Brix ve ark. 2001).



Şekil 5: BCF/BAF ve metal konsantrasyonları arasındaki ters ilişki

3.8 İkincil zehirlenmeye ilişkin rehberlik

Suda yaşayan organizmalardaki metallerin biyomagnifikasyonu nadiren gözlemlenir ve meydana gelmesi halinde sıklıkla organik metal türlerini (örneğin, metil cıva) içerir (Brix ve ark., 2000)). Bununla birlikte, inorganik metal yapıları için bile, belirli gıda zincirlerinde ikincil zehirlenmeye neden olma veya biyomagnifikasyon potansiyellerinin incelenmesi önerilir. Bu bağlamda, organik metal türlerinin bazı ortamlarda (bu rehberin kapsamı dışında) oluşması veya homeostazın meydana geldiği aralığın nispeten küçük olması (örneğin, selenyum) özellikle önemlidir.

3.8.1 İlgili besin zincirlerinin tanımlanması

Uygun gıda zincirlerinin seçimi, maruz kalma yolları ve Avrupa ortamlarındaki türler ile bu maruz kalma tahminlerindeki makul koruyuculuğa bağlı olarak tanımlanmalıdır (yani, bu değerlendirme için daha yüksek metal konsantrasyonlarını biyobiriktirebilme eğiliminde olan gıda organizmalarına bağlı gıda zincirlerine öncelik verilmelidir).

3.8.2 PNEC_{oral} değerlerinin oluşturulması

PNEC_{oral} değerleri, beslenmeye bağlı olarak tahmin edilen etki gözlemlenmeyen konsantrasyonları temsil eder; bu değerlerin altındaki gıda konsantrasyonlarının kuşlar veya memeliler için bir risk oluşturması beklenmez. PNEC_{oral} değerlerinin iki kademe hesaplanması önerilir. Kademe 1'de PNEC_{oral} değerleri oluşturulur. En düşük NOEC_{oral}, varsayılan bir değerlendirme faktörüne bölünür ve gıda alım oranları ile vücut ağırlıklarındaki türe özgü herhangi bir farklılık göz önünde bulundurulmaz. İhtiyaç duyulması halinde kademe 2'de PNEC_{oral} değerleri, değerlendirmeyle daha ilgili olduğu düşünülen kuşlar ve memeliler için türe özgü gıda alım hızı-vücut ağırlığı oranlarına bağlı olarak oluşturulabilir (örnek 3-6).

Örnek 3-6: PNEC_{oral} değerinin oluşturulması - Ni KGD, 2008

- Kademe 1: 800 mg kg⁻¹ veya daha yüksek bir Ni konsantrasyonu ile beslenen ördek yavrularıyla gerçekleştirilen toksisite çalışmalarında titreme gözlenmiştir. 200 mg kg⁻¹ diyet Ni konsantrasyonunda tüm ördek yavruları sağ kalmıştır ve hiçbirinde titreme gelişmemiştir. Bu nedenle, genel olarak 200 mg kg⁻¹, ikincil zehirlenme analizi için uygun bir NOEC gibi görünmektedir. Bu ölçülen diyet konsantrasyonunda veya daha düşük bir konsantrasyonda tavukların veya yaban ördeklerinin büyümesi, sağkalımı veya üremesi üzerinde hiçbir etki gözlenmemiştir.

Kademe 1'de kuşlara ilişkin genel bir PNEC_{oral} değeri, hassasiyetteki ve laboratuvaradan alana yapılan uyarlamadaki türler arası değişkenliğin göz önünde bulundurulabilmesi için NOEC değerinin 30'luk bir değerlendirme faktörüne (AF) bölünmesiyle hesaplanır. Bu durum da, Kademe 1 için kuşlara ilişkin PNEC_{oral} = 200 mg kg⁻¹ / 30 = 6.7 mg kg⁻¹ ile sonuçlanır.

Kademe 2'de yaban ördeklerinin çalışmada dikkate alınan diğer türlerden (örneğin deniz saksaganı veya Avrupa sığırcığı) farklı sindirim oranları ile farklı vücut ağırlığı oranlarına sahip olduğu varsayılmaktadır, yaban ördeğinin beslenmesine ilişkin NOEC değeri, (bkz. Kademe 1) deniz saksaganına ve sığırcığa ilişkin sindirim oranları ile vücut ağırlığı oranları kullanılarak bu iki türe ait NOEC değerlerinin tahmin edilebilmesi amacıyla kullanılabilir. Deniz saksaganları veya sığırcıklar nikel ile ilişkin ikincil zehirlenmenin değerlendirilmesiyle daha ilgilidir çünkü yumuşakçalar daha fazla nikel biriktirir, bu nedenle büyük ölçüde yumuşakça temelli beslenmeye sahip bir kuş daha fazla risk altında ve dolayısıyla daha ilgili olur.

İlk adım olarak, yaban ördeği yavrularının vücut ağırlıklarının ve gıda alma oranlarının tahmin edilebilmesi için allometrik bir denklem kullanılarak doza bağlı bir olumsuz etki gözlemlenmeyen seviye (NOAEL) tahmin edilebilir. Erkek yaban ördeklerinin 28 günlük vücut ağırlıkları, ilgili vücut ağırlığının (erkeklerin ve dişilerin ortalamasına göre 457 g/yaş ağırlık) belirlenebilmesi amacıyla kullanılmıştır. Literatürde açıklanan şekilde kuşlar için allometrik denklemin kullanılması, kuru ağırlık bazında 34.9 g gün⁻¹ tahmini gıda alım oranıyla sonuçlanır (% 80 su içeriği varsayılarak yaş ağırlık bazında 175 g gün⁻¹). Bu nedenle, yaban ördeği yavrusu için günlük gıda alımına (dfi) karşılık tahmini vücut ağırlığı (va) 2.6 (457 g vücut ağırlığı bölü 175 g gün⁻¹ yaş ağırlık) olarak tahmin edilmektedir.

Yaban ördeği yavruları için elde edilen tahmini NOAEL 77 mg/kg.gün'dür. Deniz saksaganı için 0.555 kg ortalama vücut ağırlığına ve 0.338 kg/gün yaş ağırlık gıda tüketme oranına bağlı olarak, bu 1.6 va/gün'lük gıda alımı ile sonuçlanır. Ördek yavrusu için elde edilen 77 mg/kg.gün NOAEL'in 1.6 va/günlük gıda alımı ile çarpılması, deniz saksaganı için 123 mg/kg'lik tahmini bir diyet NOEC ile sonuçlanır. Kademe 2'de PNEC_{oral} değerinin hesaplanması çok daha yüksek bir güvenle yapılabilir ve bu nedenle değerlendirme faktörünün 10'a düşürülmesi mümkündür. Bu durum, Kademe 2'de deniz saksaganı için PNEC_{oral} değerinin 123 mg kg⁻¹/10 = 12.3 mg kg⁻¹ değerinin elde edilmesiyle sonuçlanır.

3.8.3 Besin yoluyla taşınan metalin biyoyararlanımı

Bu bölümde sağlanan rehberlik her zaman sadece metallerle ilgili değildir, ancak ortaya çıkan sorunlar metaller için oldukça sık gözlemlenmektedir. Mevcut durumda, pestisitlerin risk değerlendirmesi için bu hususları göz önünde bulunduran ilave bir rehber geliştirme aşamasındadır.

Genel olarak oral PNEC değerlerinin oluşturulması amacıyla memelilerin/kuşların kullanıldığı toksisite çalışmaları, hayvanların yüksek oranda çözünür bir metal bileşiğine (örneğin, metal tuzları) maruz kaldığı çalışmalara dayanır. Böyle bir durumda oral PNEC değerlerinin, doğal besinlere biyolojik olarak dahil edilmiş metalin biyoyararlanımının olduğundan fazla tahmin edilmesine yol açması beklenir. İlave olarak, karasal yol göz önünde bulundurulduğunda solucan bağırsağındaki toprağın yüzeyine tutunmuş metalin biyoyararlanımının azalması beklenmektedir. Bu nedenle, ikincil zehirlenme analizinin iyileştirilebilmesi için bağlı bir emilim faktörünün [RAF] oluşturulmasına ihtiyaç vardır. Bağlı emilim faktörleri (RAF) toprağın (toprak RAF) ve toprak dışı besin maddelerinin sindirilmesi (besin RAF) için belirlenebilir. Bağlı emilim faktörleri ilgili tüketici organizmaya özel olacaktır ve besin maddelerine bağlı olarak değişebilir.

Örnek 3-7: Metal tuzlarının (besin RAF) uygulanmasından biyoyararlanımın dahil edilmesi - Ni KGD, 2007

Ni için biyoyararlanım verilerinin sınırlı olmasına rağmen, bir çalışmada insanlardan oluşan bir gönüllü grubuna birinci deneyde nikel sülfat içeren su ve ikinci deneyde nikel sülfat içeren gıda sağlanmıştır. Gastrointestinal sistemden emilen Ni dozunun kütle oranı, içme suyu için % 27 (±% 17) ve gıda için % 0.7'dir (±% 0.4). Örneğin, 2 nesilli bir sıçan çalışmasında NOAEL, 1.1 mg Ni kg⁻¹ gün⁻¹ (gavaj, su içinde Ni dozlaması) doza dayanır. Literatür verilerine dayanan % 27'lik bir su temelli emilim faktörü kullanılarak, 2 nesilli sıçan çalışmasının NOAEL'i, 0.297 mg Ni kg⁻¹ gün⁻¹ emilmiş Ni dozuyla ilişkilendirilmiştir (1.1 mg Ni kg⁻¹ gün⁻¹ x 0.27). Bu nedenle, eğer bir memeli besin Ni tüketiyorsa, 0.297 mg Ni kg kg⁻¹ gün⁻¹ emilen Ni dozuna (yani, 0.297 mg Ni kg⁻¹ gün⁻¹ / 0.007 = 42.4 mg Ni kg⁻¹ gün⁻¹) ulaşılabilmesi için toplam besin dozunun 42.4 mg Ni kg kg⁻¹ gün⁻¹ olması gerekir.

3.8.4 Besin bileşimi

Bu bölümde sağlanan rehberlik her zaman sadece metallerle ilgili değildir, ancak ortaya çıkan sorunlar metaller için oldukça sık gözlemlenmektedir.

Geleneksel yaklaşım, farklı besin türlerinin oranının tamamen tek bir gerçekçi besin türünden oluştuğunu varsaymıştır (örneğin, karasal besin zincirinde solucan ve sucul besin zincirinde balık). Endişe duyulması halinde, riskin daha gerçekçi bir göstergesinin sağlanabilmesi için bu çok basit varsayımın iyileştirilmesi mümkün olabilir. Bunun iyileştirilebilmesi için, kuşların ve memelilerin gıda tüketimine ilişkin veriler gereklidir. Ancak bunlar nadiren mevcuttur, bu nedenle tüketimin uygun bir şekilde modellenebilmesi için kuşların ve/veya memelilerin beslenme davranışına ilişkin temel ekolojik bilgilerin kullanımı düşünülmelidir. Mide içeriği, dışkı analizi ve pelet analizinden elde edilen veriler olası gıda tüketiminin belirlenebilmesi için kullanılabilir.

Böylece, gerçekçi bir karışık besin BAF değeri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

$$BAF_{\text{karışık diyet}} = \sum_{i=1}^n f_i \times BAF_i$$

BAF_i ile bireysel bir av türü için temsili biyobirikim faktörü i ; n : yırtıcı hayvanın karışık beslenmesinde dikkate alınan av türlerinin sayısı; f_i : karışık besindeki farklı gıda türlerinin oranı (0 ile 1 arasında bir değer).

İnsanın çevre yoluyla dolaylı olarak maruz kalması [Bilgi Gereklilikleri ve Kimyasal Güvenlik Değerlendirmesi Rehberi Bölüm R.16](#)'da ele alınmıştır.

4. RİSK KARAKTERİZASYONU

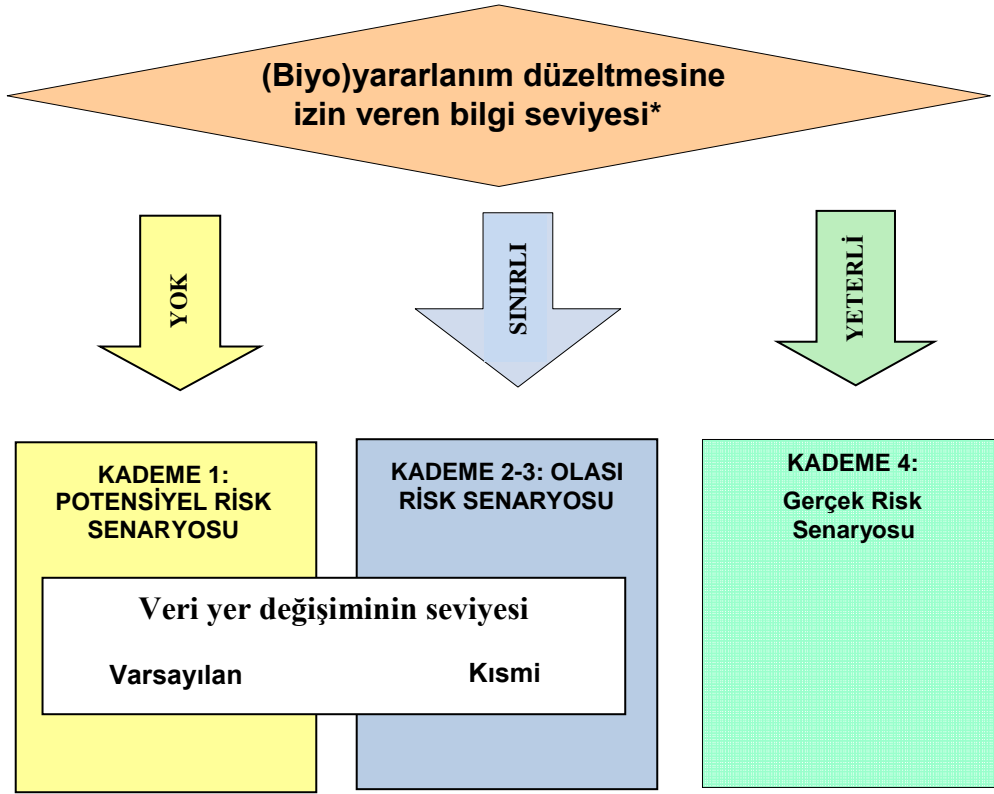
Bu bölümün amacı ve yapısı

Bu bölümün amacı, önceki bölümlerde belirtilen metale özgü ilkelerin bir risk değerlendirme bağlamına nasıl uygulanabileceğini açıklamaktır. Belirtildiği gibi, hem PEC'nin hem de PNEC'nin benzer (biyo)yararlanım seviyelerine dayandırılması metaller ve metal bileşikleri için zorunludur. Bu bölümün genel ana hatları aşağıda verilmiştir:

- **4.1 Metaller ve metal bileşikleri için risk karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi amacıyla gereken bilgi gerekliliklerine ilişkin genel rehberlik**
- **4.2 Sucul ortam için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik**
- **4.3 Çökelti ortamı için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik**
- **4.4 Toprak ortamı için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik**
- **4.5 İkincil zehirlenme için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik**

4.1 Metaller ve metal bileşikleri için risk karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi amacıyla gereken bilgi gerekliliklerine ilişkin genel rehberlik

Metaller ve metal bileşikleri için risk karakterizasyonunun gerçekliği, büyük ölçüde (biyo)yararlanım sürecine nasıl dahil edilebileceğine bağlı olacaktır. Abiyotik faktörlere ilişkin verilerin mevcudiyetine bağlı olarak, kademeli bir değerlendirme yaklaşımı savunulmaktadır (Şekil 6).



* (biyoyararlanımın birleştirilmesi PEC'ye ve PNEC'ye paralel olarak uygulanmalıdır

Şekil 6: Risk karakterizasyonu için Kademeli Yaklaşım (Kademe 1, Kademe 2, Kademe 3 ve Kademe 4).

Kademe 1, makul en kötü durumun varsayılan senaryosudur. Kademeli yaklaşımın en düşük iyileştirme derecesini temsil eder. Abiyotik parametrelerle ilgili hiçbir veri bulunmadığında, gerçekçi bir en kötü durum varsayılan PNEC değeri ihtiyati bir ilkeye göre oluşturulur. PNEC'nin oluşturulması, AB ile ilgili koşulları yansıtan abiyotik parametrelerin koruyucu bir kombinasyonuna dayanmaktadır. Bu kademe, olası bir risk sonucu sağlar. Risk karakterizasyonu, gerçekçi en kötü durum koşullarına (yani, $PNEC_{referans, biyoyararlanım}$) normalize edilmiş referans PNEC'nin sahaya özgü PEC_{yerel} veya belirli bir bölgeye özgü $PEC_{bölgesel}$ ile karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilir.

Kademe 2 ve 3, kısmi bir iyileştirme derecesine izin veren ikame senaryolardır. Kademe 2, sahaların (yerel değerlendirme için) veya nehirlerin/toprakların (bölgesel değerlendirme için) fiziko-kimyasal koşullarını çevreleyen ikame ekolojik bölge türünün ihtiyatlı dağılımına dayanırken, Kademe 3, ilgili abiyotik parametrelerden (örneğin pH, sertlik, sucul ortam için DOC veya karasal ortam için CEC, pH, organik madde ve/veya kil içeriği) birinin ihtiyatlı tahminine dayanır.

Bu nedenle Kademe 3, diğer ana abiyotik faktörlere ilişkin verilerin mevcut olduğunu önermektedir. Bu kademeler, tesise özgü seviyede olası bir risk sonucu sağlar.

Kademe 4, risk karakterizasyonu için en yüksek seviyede iyileştirmeye izin verir. Aslında, bölgeye özgü ilgili tüm abiyotik parametreler mevcuttur ve bu nedenle gerçek riskler, sahaya özgü PEC_{yerel} veya bölgeye özgü $PEC_{bölgesel}$ ile $PNEC_{yerel, biyoyararlanım}$ veya $PNEC_{bölgesel, biyoyararlanım}$ arasındaki karşılaştırmadan tahmin edilebilir.

Metal toksisitesini kontrol eden abiyotik faktörlerin birkaç değerinin, belirli bir bölge veya bölge içindeki farklı numune alma sahaları için mevcut olması durumunda risk karakterizasyonunun daha da iyileştirilmesi sağlanabilir.

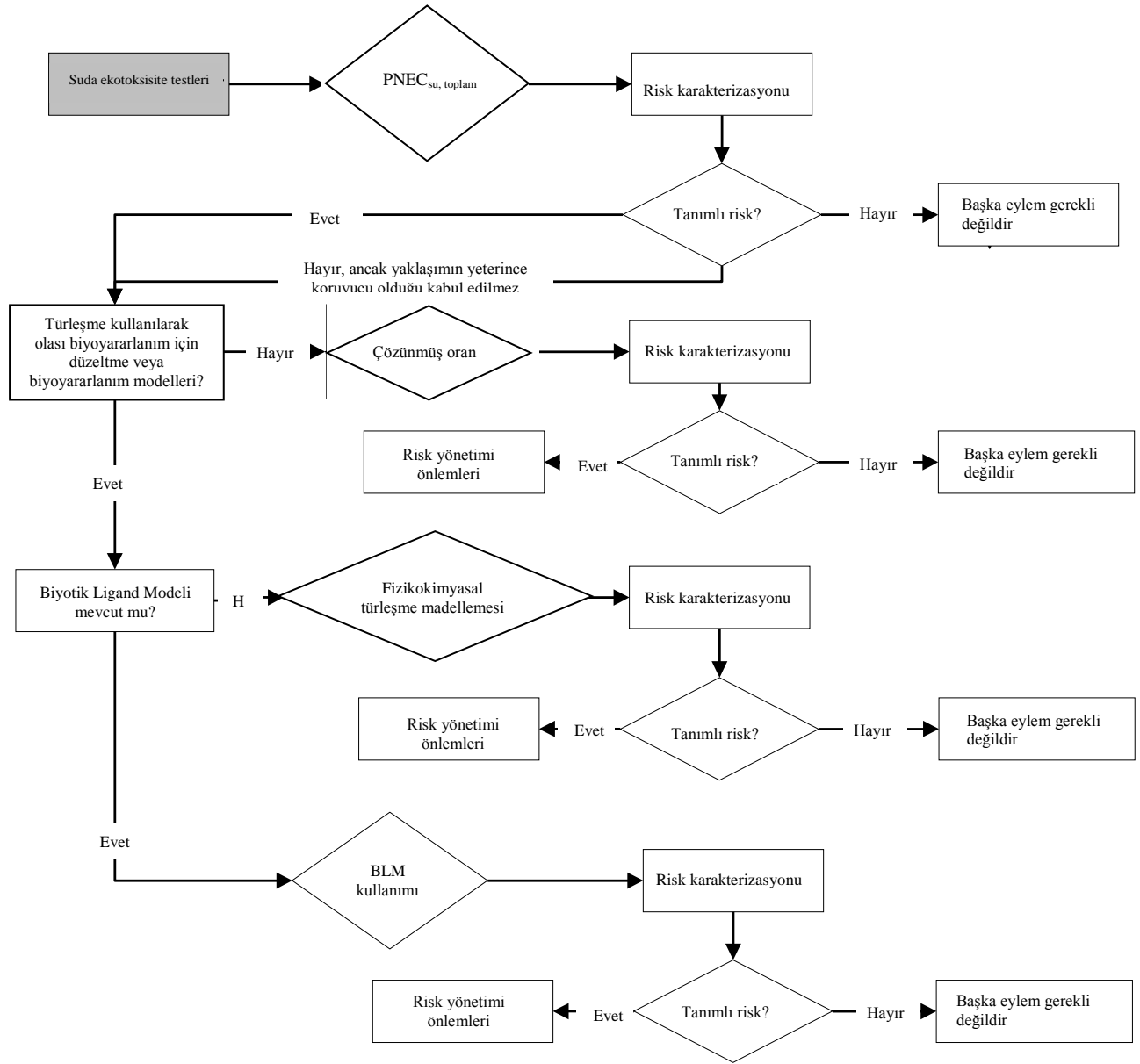
Bu durumda, ilgili belirli saha veya bölge için normalize edilmiş $PNEC_{yerel, biyoyararlanım}$ veya $PNEC_{bölgesel, biyoyararlanım}$ değerlerinin dağılımı hesaplanabilir ve aynı saha veya bölgenin maruz kalma konsantrasyonları ile karşılaştırılabilir. Her numune alma noktası için, RKO , $PEC_{yerel} / PEC_{bölgesel}$ ile $PNEC_{yerel, biyoyararlanım}$ veya $PNEC_{bölgesel, biyoyararlanım}$ arasındaki oran olarak hesaplanacaktır, bu nedenle de RKO değerlerinin dağılımıyla sonuçlanacaktır. RKO 'nun 1 değerinin aşılması, belirli saha veya bölge için potansiyel riskleri gösterir.

Farklı çevresel ortamlar (su, çökelti ve toprak) için bir risk değerlendirmesi çerçevesinde (biyo)yararlanım düzeltmelerinin nasıl yapılacağına ve uygulanacağına dair özel rehberlik aşağıda daha ayrıntılı olarak özetlenmiştir. Nihai risk karakterizasyonu için hem maruz kalma hem de etki konsantrasyonlarının aynı (biyo)yararlanım seviyesinde ifade edilmesi gerektiği tekrar vurgulanmaktadır.

4.2 Sucul ortam için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik

Şekil 7'de aşamalı bir yaklaşım önerilmektedir. Bir $PNEC_{sucul}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin çeşitli durumlar, artan bir iyileştirme seviyesi ile tanımlanmıştır:

- 1) Genel bir $PNEC_{sucul}$ değerinin oluşturulması
- 2) Biyoyararlanımdaki farklılıklar için düzeltme:
 - Çözünmüş konsantrasyonların kullanımı
 - Fiziko-kimyasal türleşme modellerinin kullanımı
 - Biyotik Ligand Modellerinin Kullanımı



Şekil 7: Sucul risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve

Aşama 1: Genel bir PNEC_{sucul} değerinin oluşturulması

Sucul ortamdaki üç trofik seviyeye ilişkin ekotoksosite verilerine dayanarak genel bir PNEC_{su} elde edilebilir:

- birincil üreticiler (algler)
- tüketiciler (omurgasızlar)
- balık

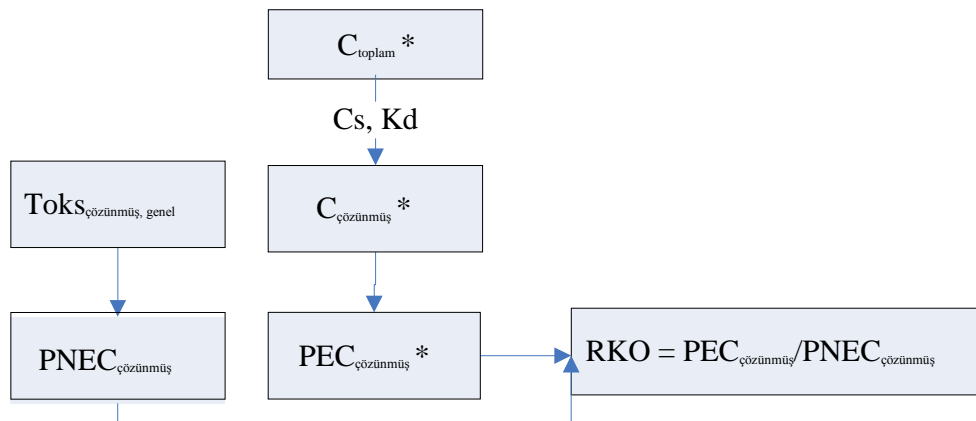
Sucul toksisite testlerinden elde edilen sonuçlar genellikle toplam konsantrasyonlar olarak ifade edilir. Yapay sularda (düşük DOC, askıda katı maddeler) yürütülen çoğu sucul toksisite testi, biyoyararlanımı artırma eğilimindedir ve bu gibi durumlarda toplam konsantrasyonlar çözülmüş konsantrasyona eşit olarak kabul edilebilir. Doğal sular kullanılıyorsa, abiyotik faktörlerin toksisite testi sonuçları üzerindeki potansiyel etkisi değerlendirilmelidir. Toksisite verileri, toksisiteyi azaltabilecek abiyotik faktörlerin bir kombinasyonundan elde edilmişse, yaklaşımın yeterince koruyucu olduğu kabul edilmez ve bir (biyo)yararlanım düzeltmesi yapılmalıdır (aşama 2).

Aşama 2: (Biyo)yararlanabilirlik düzeltmesi

Sucul ortamdaki metal biyoyararlanımı ve toksisitesi yalnızca toplam metal dozuna değil, aynı zamanda suyun fiziko kimyasal özelliklerine ve biyolojik özelliklerine de bağlıdır. Mümkün olması halinde, metallerin (biyo)yararlanımındaki farklılıklara ilişkin bir düzeltme risk değerlendirmesini daha da iyileştirecek ve sahaya daha ilgili ve sahaya özgü PNEC değerlerinin oluşturulmasına izin verecektir. Bu daha fazla iyileştirme zorunlu değildir, ancak hassas sularda elde edilen toksisite verilerine bağlı olarak hassas olmayan bazı sulardaki riskin tanımlanmasını önleyebilir.

Çözülmüş konsantrasyonların kullanımı

Risk karakterizasyonu, ortamdaki toplam metal konsantrasyonlarının bildirilmesi ve uygun biyoyararlanım modellerinin ve/veya ilgili girdi verilerinin (yani fiziko-kimyasal parametrelerin) mevcut olmaması durumunda, Şekil 8'de belirtildiği gibi çözülmüş temelde gerçekleştirilebilir.



Şekil 8: Çözülmüş temelde sudaki metallerin/metal bileşiklerinin risklerinin değerlendirilmesine ilişkin çerçeve (Toks. = ekotoks. değeri = birden fazla değer olması durumunda geometrik ortalama), C = çevresel konsantrasyon; *= sıra hem yerel hem de bölgesel ortam için geçerlidir)

Ortamdaki toplam metal konsantrasyonlarının çözülmüş metal formuna dönüştürülmesi Denklem 4 kullanılarak gerçekleştirilir:

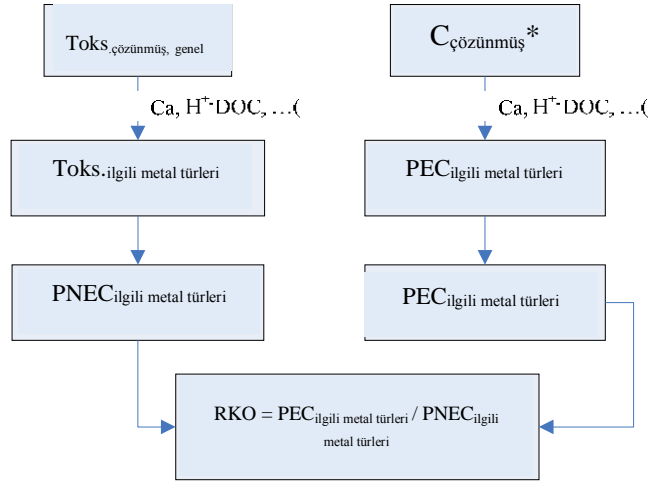
$$C_{\text{çözünmüş}} = \frac{C_{\text{toplam}}}{(1 + K_d \times C_s \times 10^{-6})} \quad (\text{Denklem 4})$$

K_d = Dağılım katsayısı (L/kg)

C_s = Askıda katı madde konsantrasyonu (mg/L)

Fiziko-kimyasal türleşme modellerinin kullanımı

Ortamdaki toplam metal konsantrasyonlarının rapor edilmesi ve uygun türleşme modellerinin ve ilgili girdi verilerinin (yani fiziko-kimyasal parametrelerin) mevcut olması durumunda, belirsizliğin azaltılabilmesi için Şekil 9'da özetlendiği gibi ilgili metal türlerinin²¹ temelinde risk karakterizasyonu gerçekleştirilmelidir. Fiziko-kimyasal parametrelerin seçimine ilişkin rehberlik için ayrıca bölüm 2.4'e bakınız.



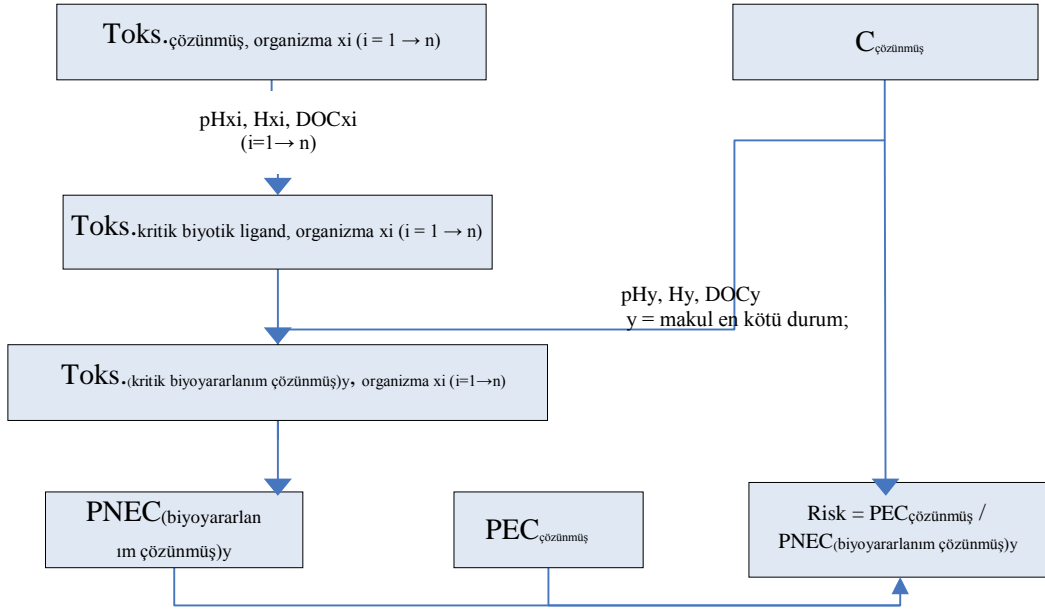
Şekil 9: Sudaki metallerin/metal bileşiklerinin risklerinin serbest metal iyonu temelinde değerlendirilebilmesine ilişkin çerçeve (Toks. = ekotoks. değeri = birden fazla değer olması durumunda geometrik ortalama, C = çevresel konsantrasyon; * = sıra hem yerel hem de bölgesel ortam için geçerlidir)

Biyotik Ligand Modeli kullanılarak biyoyararlanım düzeltmesine ilişkin rehberlik

Biyotik ligand modeli gibi toksisite ile ilgili bir biyoyararlanım modelinin kullanımının ilk adımı, deneysel olarak oluşturulan ve çözülmüş konsantrasyon olarak ifade edilen organizmaya özgü toksisite değerlerinden (Toks.çözünmüş, organizma xi) hesaplanmış kritik biyotik ligand birikiminin (Toks.kritik biyotik ligand, organizma xi) belirlenmesinden oluşur. Yaklaşımın ikinci adımında, her organizmaya özgü kritik biyotik ligand birikimi (Toks.kritik biyotik ligand, organizma xi), belirli bir su kalitesi koşulları seti aracılığıyla karakterize edilen (pHy, Hy, DOCy) inceleme altındaki belirli bir alan için kritik biyoyararlanılabilir çözülmüş konsantrasyonlara (Toks.(kritik biyoyararlanılabilir çözülmüş)y, organizma xi) dönüştürülür. Son olarak, bu kritik biyoyararlanılabilir çözülmüş konsantrasyonlar (Toks.(kritik biyoyararlanılabilir, çözülmüş)y, organizma xi) veya PNEC(biyoyararlanılabilir, çözülmüş)y), inceleme altındaki alanı temsil eden metallerin/metal bileşiklerinin çözülmüş çevresel konsantrasyonları ile karşılaştırılır.

²¹ Çoğu zaman bu serbest metal iyonudur ancak serbest iyon, tüm metaller ve gözlemlenen toksisiteye katkısı olabilecek nötr türler (yani AgCl, HgS) ile anyonik türler (yani SeO²⁻, AsO²⁻) gibi diğer metal türleri için her zaman en iyi öngörücü değildir (Campbell, 1995).

Biyoyararlanım için doğrulanmış Toks. ve PNEC değerlerinin ayrı ayrı tümü çözülmüş konsantrasyonlar cinsinden ifade edilir ve bu nedenle çevresel konsantrasyonlar olarak aynı biyoyararlanım seviyesindedirler. Bu yaklaşımın genel hatları Şekil 10'da özetlenmiştir.



Şekil 10: Sudaki biyoyararlanım modellerinin dahil edilmesine ilişkin çerçeve

Mümkün olduğunca organizmaya özgü biyoyararlanım modelleri kullanılmalıdır. Mevcut biyotik ligand modellerinin sayısına bağlı olarak, biyoyararlanımın düzeltilebilmesi için iki seçenek mevcuttur:

- *Temel biyoyararlanım düzeltmesi*, gerçek bir kronik biyotik ligand modelinin geliştirildiği türlerle sınırlıdır.
- Özgün biyoyararlanım modelinin geliştirilmediği aynı trofik seviyedeki türler (örneğin böcekler, amfibiler, yumuşakçalar) için orijinal olarak geliştirilmiş kronik biyotik ligand modelinin kullanımına ilişkin gerekçelerin olduğu durumlarda *temel biyoyararlanım düzeltmesi*.

Temel biyoyararlanım düzeltmesi

Temel biyoyararlanım düzeltmesi yalnızca algler, balıklar ve omurgasızlar için bir biyotik ligand modelinin mevcut olduğu durumlarda gerçekleştirilebilir. Bu düzeltme, yalnızca biyotik ligand modelinin geliştirildiği türler için gerçekleştirilir. Biyotik ligand modellerinin türler arasında uygulanmasına ilişkin hiçbir gerekçenin bulunmadığı türler için, özel bir biyotik ligand modelinin geliştirilmediği diğer etki verilerinin normalize edilebilmesi amacıyla koruyucu bir biyoyararlanım düzeltmesi uygulanabilir (Örnek 3-8).

Örnek 3-8: Temel biyoyararlanım düzeltmesi (Zn)

Zn AB RDR'de, biyotik ligand modellerinin tüm tür hassasiyeti dağılımının diğer türlerine uyarlanabilmesine ilişkin yeterli bir bilimsel kanıtın mevcut olmadığı düşünülmüştür. Sonuç olarak, önerilen yol, biyotik ligand modellerinin geliştirildiği ve onaylandığı organizmalar için en koruyucu BioF değerinin hesaplanmasıdır.

Aşama 1: Belirli bir saha/bölge için abiyotik faktörlerin toplanması

İlk olarak alglere, omurgasızlara ve balıklara ilişkin kronik Zn-NOEC değerleri (3 biyotik ligand modeli türü), belirli bir saha veya bölge için sahaya veya bölgeye özgü koşullara veya su kimyasına göre üç sucul türe ait biyotik ligand modelleri kullanılarak normalize edilmiştir. Meuse Nehri için abiyotik koşullara ilişkin genel bir bakış Tablo 12'de özetlenmiştir.

Tablo 12: Meuse Nehri'nin abiyotik koşullarına genel bakış

Nehir	DOC (mg/l)		pH			Sertlik (CaCO ₃ mg/l)		
	%10	%50	%10	%50	%90	%10	%50	%90
Meuse Nehri	1.9	2.6	7.4	7.6	7.9	143	205	244

Aşama 2: NOEC, 3 Biyotik Ligand Modeli türü için bölgeye özgü/bölgeye özgü ortalama ve makul en kötü durum koşullarına göre normalize edilir

Zn AB RDR'ye göre, 3 biyotik ligand modeli türü için NOEC değerlerinin normalize edilebilmesi amacıyla hem ortalama (= 3 BLM türü için pH, sertlik ve DOC'nin %50'si) hem de makul en kötü durum koşulları (RWC) (= balıklar ve omurgasızlar için pH'nin, sertliğin ve DOC'nin %10'u, algler için sertliğin ve DOC'nin %10'u, pH'nin %90'ı) kullanılmıştır. Bu, Tablo 13'te gösterildiği üzere 3 BLM türü için nehirdeki koşullara göre normalize edilmiş farklı NOEC_x değerleri ile sonuçlanacaktır.

Tablo 13: Biyotik Ligand Modelleri türleri için normalize edilmiş NOEC'ye (µg/l) genel bakış

Nehir	NOEC (µg/l) - Makul En Kötü Durum koşulları			NOEC (µg/l) - Ortalama koşullar		
	Algler	Balık	Omurgasızlar	Algler	Balık	Omurgasızlar
Meuse Nehri	21	263	108	26	368	132

Aşama 3: NOEC, 3 Biyotik Ligand Modeli türü için AB referans su kimyası koşullarına göre normalize edilir

Referans su kimyası koşulları (ref) AB kapsamındaki bir veritabanından alınmış ve 3 farklı biyotik ligand modeli organizması için referans NOEC değerlerinin hesaplanabilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu tüm biyotik ligand modellerine ilişkin organizmalar için gerçekleştirilmiştir, veriler makul en kötü durum koşullarına göre normalize edilmiştir, yani AB'nin geniş veritabanından DOC'nin % 10'u seçilmiştir. *D. magna* ve *O. mykiss* için referans NOEC değerinin tahmin edilebilmesi amacıyla sertliğin ve pH'nin % 10'luk dilimi, *P. subcapitata* için pH'nin %90'lık ve sertliğin %10'luk dilimleri kullanılır (alg için, diğer iki biyotik ligand modeli türüne karşı daha yüksek pH değerinde daha yüksek Zn toksisitesini gözlemlenmiştir). 3 Biyotik Ligand Modeli türü için hesaplanan referans NOEC değerlerine ilişkin genel bir bakış Tablo 14'te verilmiştir.

Tablo 14: 3 Biyotik Ligand Modeli türü için µg/l cinsinden referans NOEC (NOEC_{ref}) değerlerinin özeti

Türler	NOEC _{ref} (µg/l)
<i>O. mykiss</i>	184
<i>D. magna</i>	86
<i>P. subcapitata</i>	21

Aşama 4: BioF biyoyararlanım faktörlerinin hesaplanması

Biyoyararlanım faktörleri (BioF) daha sonra 3 Biyotik Ligand Modeli türünün her biri için aşağıdaki gibi oluşturulmuştur:

$$BioF_{su,x} = \frac{NOEC_{ref}}{NOEC_x}$$

Makul en kötü durum için 3 Biyotik Ligand Modeli türüne ilişkin BioF'ye genel bir bakış ve Meuse Nehri'ndeki ortalama koşullar Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15: 3 Biyotik Ligand Modeli türü için hesaplanan BioF'nin özeti

Nehir	BioF - Makul En Kötü Durum koşulları			BioF- Ortalama koşullar		
	Algler	Balık	Omurgasızlar	Algler	Balık	Omurgasızlar
Meuse Nehri	1.0	0.7	0.8	0.8	0.5	0.6

Üç türe ilişkin BioF değerlerinden en yüksek değer, koruyucu bir yaklaşımın ve biyoyararlanım faktörünün (BioF), yani biyoyararlanım için en küçük düzeltmenin alındığından emin olabilmek amacıyla seçilir. Meuse Nehri'ndeki makul en kötü durum için en koruyucu BioF ve ortalama koşullar 1.0 ve 0.8'dir.

Aşama 5: Biyoyararlanılabilir PEC konsantrasyonunun hesaplanması

1) Meuse Nehri'ndeki Zn konsantrasyonu için biyoyararlanılabilir PEC değeri şu şekilde hesaplanmıştır:

$$PEC_{biyoyararlanim} = PEC \times BioF_x$$

Meuse Nehri için izleme verileri mevcut veri tabanlarından derlenmiştir ve Meuse Nehri için 12.1 µg çözünmüş Zn/l PEC değeri ile sonuçlanmıştır.

Çinkonun çapraz okumasında ilave risk yaklaşımı uygulanır, bu nedenle PEC_{ilave} , PEC_{toplam} değerine eşit olan PEC_{izleme} değerinden hesaplanır. Meuse Nehri için 2-4 µg/l'lik bir temel çinko konsantrasyonu ile PEC_{ilave} , 10.1-8,. µg Zn/l olur.

Makul en kötü duruma ve ortalama koşullara bağlı olarak $PEC_{biyoyararlanim}$ konsantrasyonuna genel bir bakış Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16: Meuse Nehri'nin $PEC_{biyoyararlanim}$ konsantrasyonlarına genel bakış

Nehir	$PEC_{biyoyararlanim}$ (µg Zn/l)	
	En Kötü Durum	Ortalama
Meuse Nehri	10.1 8.1	8.1 6.5

2) Benzer şekilde, BioF değerleri, aşağıdaki denklem kullanılarak Meuse Nehri için nehre özgü koruyucu ve biyoyararlanılabilir PNEC değerlerinin türetilmesi için de kullanılabilir:

$$PNEC_{biyoyararlanim} = PNEC/BioF_x$$

Zn AB RDR, tatlı su ortamı için 7.8 µg çözünmüş Zn/l PNEC değerini bildirmektedir.

Tablo 17: Meuse Nehri'nin $PEC_{biyoyararlanim}$ konsantrasyonlarına genel bakış

Nehir	$PNEC_{biyoyararlanim}$ (µg Zn/l)	
	Makul En Kötü Durum	Ortalama
Meuse Nehri	7.8	9.8

Aşama 6: Potansiyel risklerin karakterizasyonu

1) Zn AB RDR'deki $PEC_{biyoyarlanım}$ değerine (yani, RKO için 10.1-8.1 $\mu\text{g Zn/l}$; ortalama koşullar için 8.1-6.5 $\mu\text{g Zn/l}$) ve 7.8 μg çözünmüş Zn/l PNEC değerine bağlı olarak RKO şu şekilde de hesaplanabilir:

$$RKO = PEC_{biyoyarlanım} / PNEC$$

Meuse Nehri'ne ilişkin RKO değerleri, makul en kötü durum ve ortalama koşullar için sırasıyla 1.3-1.0 ve 1.0-0.8'dir.

Tablo 18: Meuse Nehri için risk karakterizasyonu oranlarına (RKO) genel bakış

Nehir	RKO	
	Makul En Kötü Durum	Ortalama
Meuse Nehri	1.3	1.0
	1.0	0.8

2) Zn AB RDR'deki $PNEC_{biyoyarlanım}$ değerine (yani, RKO için 7.8 $\mu\text{g Zn/l}$; ortalama koşullar için 9.8 $\mu\text{g Zn/l}$) ve 10.1-8.1 μg çözünmüş Zn/l PEC değerine bağlı olarak RKO şu şekilde hesaplanabilir:

$$RKO = PEC / PNEC_{biyoyarlanım}$$

Meuse Nehri için benzer RKO değerleri makul en kötü durum ve ortalama koşullar için sırasıyla 1.6 ve 1.2 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 19: Meuse Nehri için risk karakterizasyonu oranlarına (RKO) genel bakış

Nehir	RKO	
	Makul En Kötü Durum	Ortalama
Meuse Nehri	1.3	1.0
	1.0	0.8

Tam biyoyararlanım düzeltilmesi

Bir biyotik ligand modelleri türleri arasındaki uygulama (tam normalizasyon), benzer etki mekanizmalarını varsayar (örneğin, katyonlar (Ca, Mg, H) ve biyotik ligandlar arasındaki benzer kararlılık sabitleri, benzer etki bölgesi) ve bu nedenle türler arasında uygulanabilirlik, duruma göre incelenmelidir. Bu tür bir analiz, doğrulamanın gerçekleştirilmediği türler için biyotik ligand modellerinin "nokta kontrolünden" oluşmalıdır. Kontrol seviyesi, örneğin biyotik ligand modelinin uygulanabilirliğinin doğrulanabilmesi için ek taksonlar ve uyarlamalardaki belirsizlik seviyesi test edilerek ve belirsizliğin azaltılması için gerekli olan kapsam dikkate alınarak duruma göre belirlenecektir. Ayrıca, belirli temel türlerin veya önemli organizma/trofik seviye gruplarının eksik olup olmadığının da dikkate alınması gerekir. Bu tür tahminlerin doğruluğu, kabul edilebilir bir aralıkta olmalıdır, ancak test edilen sonlanma noktasının kapsamına bağlı olarak değiştirilebilir. En önemlisi, çeşitliliğin önemli ölçüde azaltılması gerektirir. Yukarıdaki bilgilerin mevcut olmadığı durumlarda, diğer türler için gerçekleştirilen mevcut biyotik ligand modellerinin çapraz okuması ile ilgili kanıtlar kullanılabilir. Biyoyararlanımın iyileştirilmesine ilişkin bu kriterlerin her birinin tam biyotik ligand modeli normalizasyonu için kullanıldığı durumlarda bazı doğal belirsizlikler meydana gelebilir:

- Türler arasındaki benzer bir etki şekli, çapraz okuma için niteliksel bir unsurdur. Prensipte olarak, belirli bir tür için bir metal iyonunun "etki şeklinin" bilinmesi çok zordur ve kesinlikle yalnızca sınırlı verilerin mevcut olduğu yerlerde geçerlidir. İdeal olarak, aynı "etki şekli", türlere özgü yeni bir biyotik ligand modelinin geliştirilmesiyle gösterilebilir. Aynı 'etki şeklinin' olası olduğu durumlarda bile, metal iyonunun yararlanımındaki değişikliklere verilen fizyolojik cevaptaki nicel değişikliklerin türler arasında aynı olup olmayacağına ilişkin belirsizlik devam etmektedir.
- Türlerin benzerliği, belirli bir biyotik ligand modelinin gerekçesi olarak kullanılabilir; bu makuldür ve bu tür bir tahmin, uygulamaya ilişkin nedenlerle çevresel risk değerlendirmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür bir uyarlamada belirsizlikler mevcuttur ve sonuçlar elde edilirken bu belirsizliklerin dikkate alınması gerekir. Açıkçası, uyarlamanın geçerliliğinin doğrulanmasına ihtiyaç duyulmadan önce böyle bir uyarlamanın ne kadar gerçekleştirilebileceğine ilişkin bir sınır vardır.

Bununla birlikte, 3 biyotik ligand modeli türü için en az 3 türe ihtiyaç vardır. Akut biyotik ligand modellerinin mevcut olması halinde, akut testler "nokta kontrolü" uygulamasında da kullanılabilir. Belirsizlikteki azalma, tahminlerin doğruluğunun ölçüsü olarak kullanılmalıdır. Kabul edilebilir doğruluk, test edilen sonlanma noktasına ve uyarlamadaki doğal belirsizlik seviyesine bağlı olacaktır.

Belirli bir taksonomik gruba ilişkin bir modelin, farklı bir taksonomik gruba ait organizmalar için daha uygun olduğunun gösterildiği durumlarda (örneğin alg verileri için, omurgasızlara ilişkin bir model geliştirilmiş alg modelinden daha uygundur), daha sonra başka bir iyileştirmeye ihtiyaç duyulabilir. Ancak, her iki modelin de iyileştirmeden sonra geçerli kabul edilmesi halinde modelin ekolojik uygunluğu, belirsizlik kriterindeki azalmadan daha önemli olmalıdır.

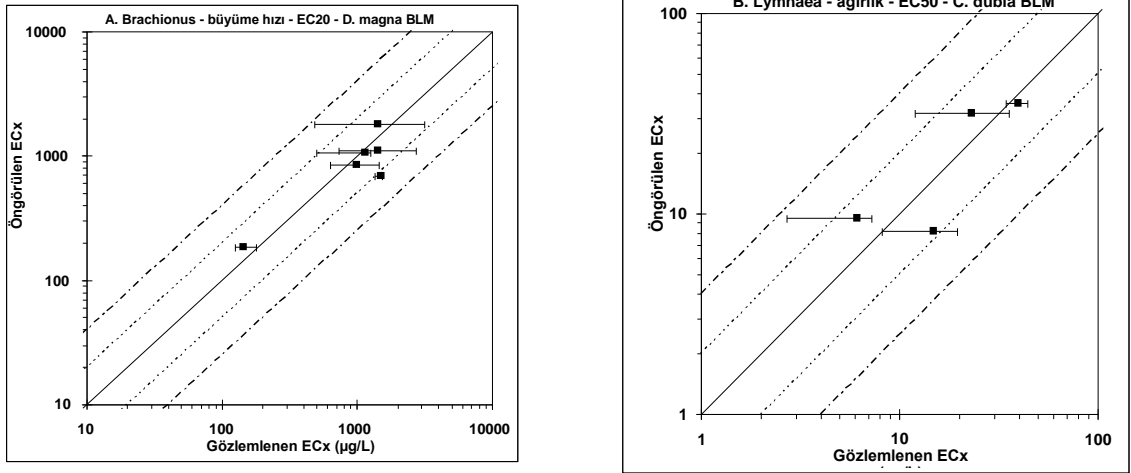
Tam biyoyararlanım düzeltmesine ilişkin bir örnek Örnek 3-9'da verilmiştir.

Örnek 3-9: Tam biyoyararlanım düzeltmesi (nikel)

Ni sucul toksisite veri tabanının, kronik biyotik ligand modellerinin bulunmadığı birkaç organizmayı içermesi sebebiyle, biyotik ligand modellerinin geliştirilmiş/doğrulanmış olduğu türlerden daha taksonomik olan farklı gruplara ait organizmalar için veri tabanında seçilen organizmalara ilişkin nokta kontrollü doğrulama testi önerilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı, Avrupa'nın başlıca ekolojik bölgelerinde bulunan ve tipik olanları temsil eden beş doğal suda (seçilen sular, biyotik ligand modellerini yürüten abiyotik faktörlerle ilgili olarak AB içinde çok çeşitli ortamların yüzey sularında yaşayan türlerinin temsilcisi olarak seçilmiştir) bir salyangoz (*Lymnaea stagnalis*), bir böcek (*Chironomus tentans*), damarlı bir bitki (*Lemna minor*) ve bir rotator (*Brachionus calyciflorus*) ile toksisite testlerinin gerçekleştirilmesidir.

Brachionus calyciflorus türüne ilişkin sonuçlar, *D. magna* biyotik ligand modeli ile *B. calyciflorus* için iyi tahminlerin elde edildiğini göstermektedir. Tüm sulara ilişkin tahminler, 2.2 kat farklılık gösteren bir sahaya ilişkin tahminin dışında iki faktör içinde doğru olmuştur. Benzer şekilde, *Chironomus tentans* böceği ve Lemna minör damarlı bitkisi için *D. magna* biyotik ligand modeli ile iyi tahminler (< faktör 2) elde edilmiştir.

Salyangoz *Lymnaea stagnalis* türüne ilişkin sonuçlar, *C. dubia* biyotik ligand modeli ile *L. stagnalis* için iyi tahminlerin elde edildiğini göstermektedir (Şekil 11). Tüm sular *C. dubia* biyotik ligand modeli kullanılarak 2 faktör dahilinde tahmin edilmiştir.



Şekil 11: Rotator *Brachionus calyciflorus* için gözlemlenen nikel toksisitesi (EC_{20} , $\mu\text{g Ni/L}$), *Daphnia magna* ve salyangoz *Lymnaea stagnalis* için geliştirilmiş biyotik ligand modeli kullanılarak öngörülen toksisite ve *Ceriodaphnia dubia* için geliştirilmiş biyotik ligand modeli kullanılarak öngörülen toksisite ile karşılaştırılmıştır.

Nokta kontrol çalışmasının sonuçlarına dayanılarak Ni'nin PNEC değerinin oluşturulabilmesi amacıyla aşağıdaki tam normalize etme yaklaşımı izlenmiştir:

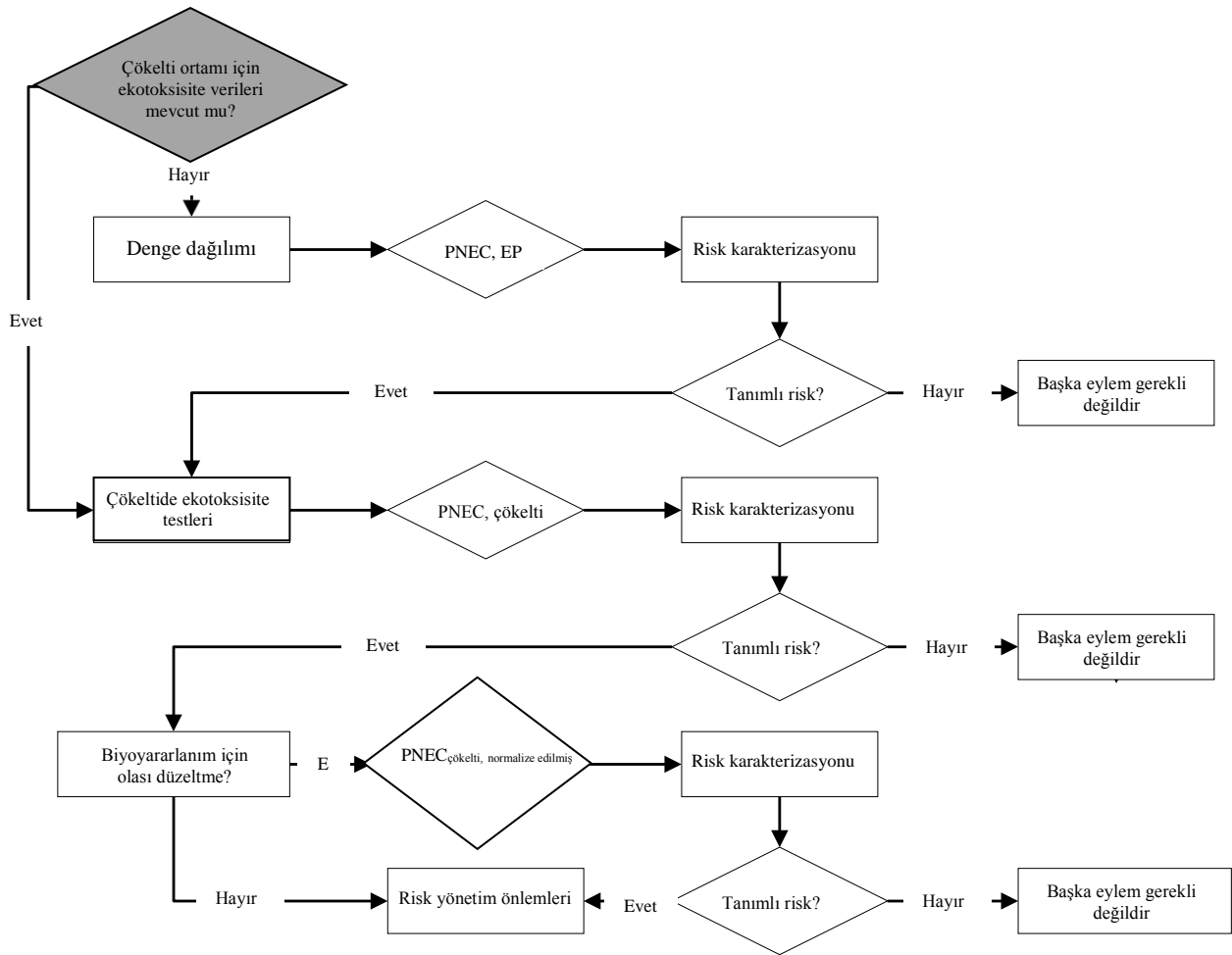
- algler için *Pseudokirchneriella subcapitata* biyotik ligand modeli kullanılmıştır;
- daha yüksek sucul bitkiler için, *D. magna* (en uygun biyotik ligand modeli) biyotik ligand modelleri kullanılmıştır;
- cladocerans, böcekler ve amfipodlar için *D. magna* ve *C. dubia* biyotik ligand modellerinden en sağlam olan biyotik ligand modeli kullanılır;
- rotatorlar için *D. magna* biyotik ligand modeli kullanılmıştır;
- yumuşakçalar ve hidralar için *Ceriodaphnia dubia* (en uygun biyotik ligand modeli) biyotik ligand modelleri kullanılmıştır;
- balıklar ve amfibiler için *Oncorhynchus mykiss* biyotik ligand modeli kullanılmıştır.

Biyoyararlanım modelleri (yani biyotik ligand modelleri) kullanılarak elde edilen ekotoksosite verilerinin normalizasyonuna ilişkin temel ilkeler ve yukarıda sunulan hiçbir biyoyararlanım modelinin mevcut olmadığı diğer türlere yapılan çapraz okuma, toprak ortamı için de geçerlidir. Sucul ortama ilişkin biyoyararlanım modelleri bu biyoyararlanım modellerine benzer şekilde bazı durumlarda mevcuttur ve benzer şekilde kullanılmalıdır (örneğin, nokta kontrolü kavramı, çapraz okuma vb.)

4.3 Çökelti için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik

Şekil 12'de aşamalı bir yaklaşım önerilmektedir. Bir $PNEC_{\text{çökelti}}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin üç farklı durum, artan iyileştirme seviyesi ile tanımlanmıştır:

- 1) Denge dağılımı (ayrıca bkz. ana rehber dokümandaki çökeltilere ilişkin bütünleşik test stratejisi)
- 2) Genel $PNEC_{\text{çökelti}}$ değerinin oluşturulması
- 3) sahaya özgü bir $PNEC_{\text{çökelti}}$ değerinin oluşturulmasına izin verilerek biyoyararlanımdaki farklılıklara ilişkin düzeltme



Şekil 12: Çökelti risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve

Aşama 1: Denge dağılımı

Çökelti ortamı için güvenilir toksisite verilerinin bulunmadığı durumlarda, bir $PNEC_{\text{çökelti}}$ değeri, $PNEC_{\text{su}}$ değerine ve makul en kötü durum çökelti:su dağılım katsayısına (Kd) bağlı denge dağılımı kavramına göre hesaplanabilir:

$$PNEC_{\text{çökelti}} (mg\ kg^{-1}) = PNEC_{\text{tatlı su}} (mg\ l^{-1}) * Kd (l\ kg^{-1}) \text{ (Denklem 5)}$$

Ancak bu yöntem, çökelti organizmaları için toksisite verilerinin yerini alamaz ve yalnızca daha fazla test gerektiren maddelerin tanımlanabilmesi için bir temel olarak düşünülmelidir. Makul bir en kötü durum olarak, çökelti için Kd değerlerinin 10. yüzdellik dilimi kullanılır (Kd değerlerine ilişkin herhangi bir bilgi yoksa Bölüm 2.2.2'ye bakınız). Yüzeye tutunmanın ilgili olması halinde²², sindirim yoluyla maruz kalmanın göz önünde bulundurulabilmesi için RKO'ya 10'luk ek bir değerlendirme faktörü ilave edilmelidir.

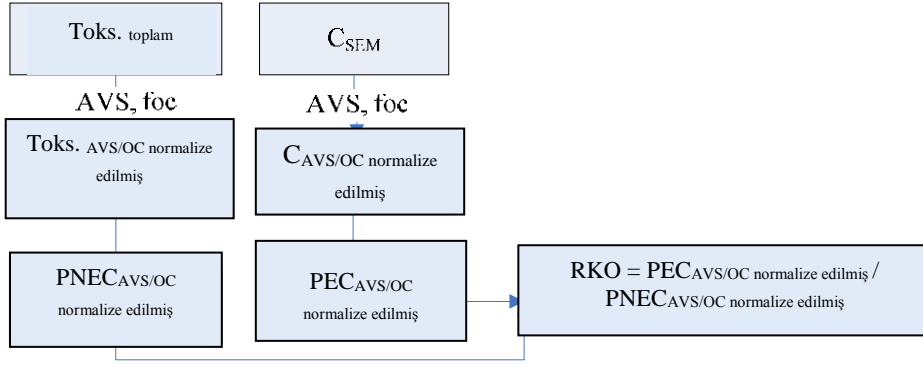
Aşama 2: genel $PNEC_{\text{çökelti}}$ değerinin oluşturulması

Denge dağılımı yönteminin sonucu 1'den büyük $PEC_{\text{çökelti}}/PNEC_{\text{çökelti}}$ oranına neden olursa, çökelti organizmalarıyla yapılan toksisite testleri, geliştirilmiş zararlılık değerlendirmesi için temel bir gereklilik olarak düşünülmelidir. KKDİK için bilgi gerekliliklerine ilişkin genel rehber dokümana bakınız.

Aşama 3: (biyo)yararlanabilirlik düzeltmesi

Sucul ortama ilişkin zararlılık değerlendirmesine benzer şekilde, çökeltideki metallerin/metal bileşiklerinin metal (biyo)yararlanımlarının göz önünde bulundurulmasına ihtiyaç duyulur. Mevcut durumda çökeltilere ilişkin biyotik ligand modelleri henüz geliştirilmemiştir ve yalnızca kimyasal yararlanım için bir düzeltme yapılabilir. Çökeltilerdeki metallerin yararlanımı, çeşitli ligandlar/süreçler (örneğin, organik karbon, sülfidler, demir ve manganez oksit hidroksit ve redoks potansiyeli) tarafından yönetilir ve bu bağlanma fazlarının bağıl önemi, metalin bağlanma kapasitesine ve genel davranışa bağlı olarak farklılık gösterebilir. (Biyo)yararlanımın göz önünde bulundurulabilmesi için çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir (bkz. Bölüm 3). Fe-Mn (oksi)hidroksitlere dağılımın kullanımı, türleşme hesaplamaları (anoksik koşullar altında indirgenmiş yapılar) ve organik karbon normalizasyonu, bu faktörlerin metal toksisitesini azalttığına dair kanıtların mevcut olması halinde kullanılabilir. Sülfidlerle veya organik karbonla bağlanmaya duyarlı olan metal/metal bileşikleri için, SEM-AVS ve/veya organik karbon normalizasyonunun kullanılması uygun olabilir (Şekil 13).

²² Organik maddeler için bu, $\log K_{ow} > 5$ olan maddeler için dikkate alınmalıdır. Metallere ilişkin belirli bir Kd eşliği mevcut değildir.

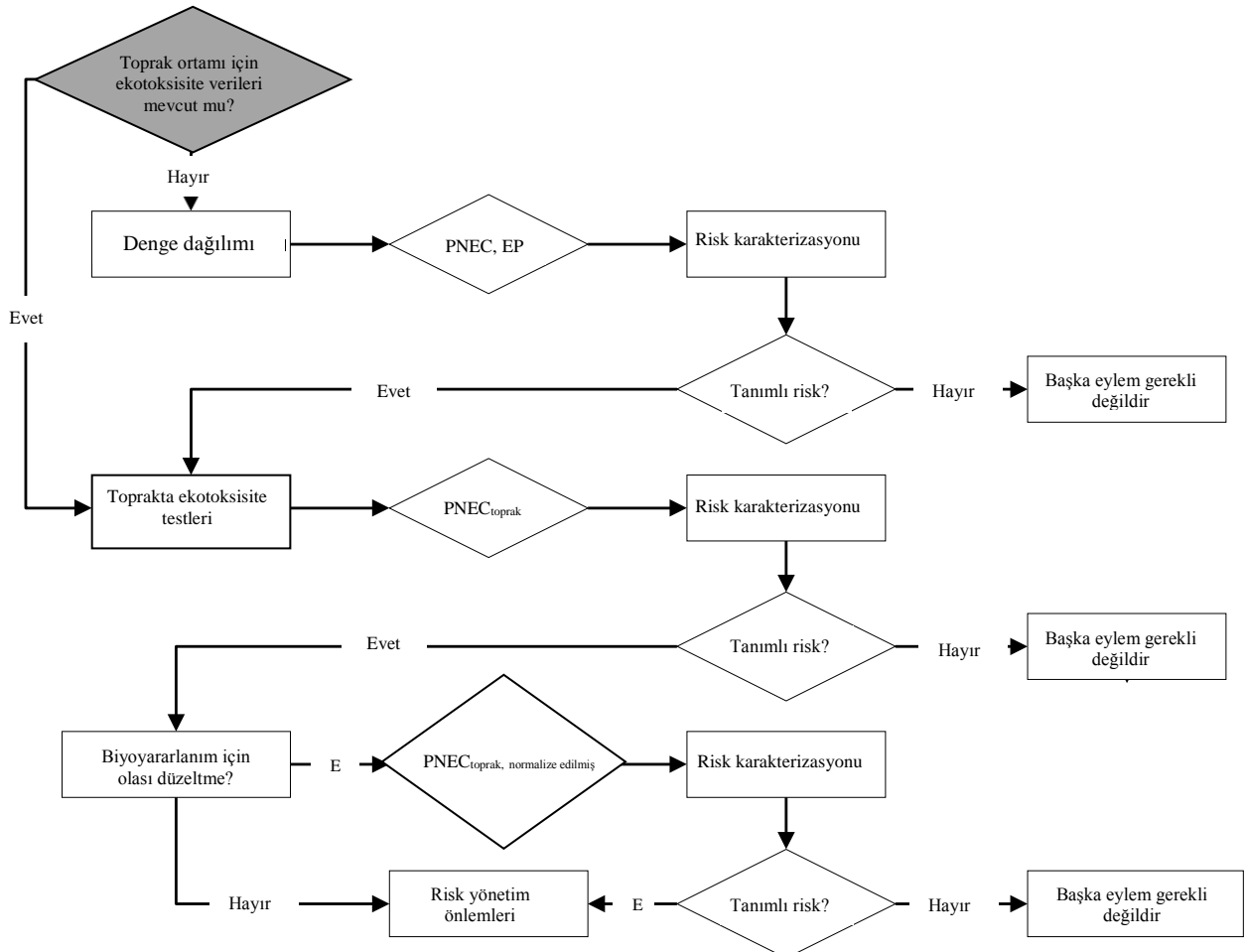


Şekil 13: SEM-AVS kavramına bağlı veya organik karbon normalizasyonunu kullanan çökeltilerdeki metallerin/metal bileşiklerinin risklerinin değerlendirilmesine ilişkin çerçeve

4.4 Karasal ortam için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik

Şekil 14'te aşamalı bir yaklaşım önerilmektedir. Bir $PNEC_{\text{toprak}}$ değerinin hesaplanmasına ilişkin üç farklı durum, artan iyileştirme seviyesi ile tanımlanmıştır:

- 1) denge dağılımı (ayrıca bkz. ana rehber dokümandaki topraklara ilişkin bütünlük test stratejisi)
- 2) genel bir $PNEC_{\text{toprak}}$ değerinin oluşturulması
- 3) sahaya özgü bir $PNEC_{\text{toprak}}$ değerinin oluşturulmasına izin verilerek biyoyararlanımdaki farklılıklara ilişkin düzeltme



Şekil 14: Toplam ve eklenmiş risk yaklaşımına uygulanabilir toprak risk karakterizasyonuna ilişkin genel çerçeve

Aşama 1: Denge dağılımı

Karasal ortam için güvenilir toksisite verilerinin bulunmadığı veya tonaj bandına bağlı olarak karasal verinin gerekli olmadığı durumlarda, bir $PNEC_{toprak}$ değeri $PNEC_{su}$ değerine ve makul en kötü durum toprak:su dağılım katsayısına (Kd) bağlı denge dağılımı kavramına göre hesaplanabilir:

$$PNEC_{toprak} (mg\ kg^{-1}) = PNEC_{tatlı\ su} (mg\ l^{-1}) * Kd (l\ kg^{-1}) \quad (\text{Denklem 6})$$

Makul bir en kötü durum olarak, toprak için Kd değerlerinin 10. yüzdellik dilimi kullanılır (Kd değerlerine ilişkin herhangi bir bilgi yoksa Bölüm 2.2.2'ye bakınız). Yüzeje tutunmanın yüksek olmasının beklendiği durumlarda, sindirim yoluyla maruz kalmanın göz önünde bulundurulabilmesi için RKO'ya 10'luk ek bir değerlendirme faktörü ilave edilmelidir.

Aşama 2: genel $PNEC_{toprak}$ değerinin oluşturulması

Denge dağılımı yönteminin sonucu 1'den büyük $PEC_{toprak}/PNEC_{toprak}$ oranına neden olursa, toprak organizmalarıyla yapılan toksisite testleri, geliştirilmiş zararlılık değerlendirmesi için temel bir gereklilik olarak düşünülmelidir. Ana TRD'nin 4.7.1 bölümüne göre, ideal olarak topraktaki üç trofik seviyeye (bitkiler, omurgasızlar ve mikro organizmalar) ilgili verilerin elde edilebilmesi için bir dizi toprak testi tasarlanmalıdır:

Aşama 3: (Biyoyararlanabilirlik düzeltmesi

Topraktaki metal biyoyararlanımı ve toksisitesi yalnızca toplam metal dozuna değil, aynı zamanda toprak özelliklerine ve kirlenmeden sonraki süreye de bağlıdır. Metallerin (biyoyararlanımındaki farklılıklara ilişkin bir düzeltme risk değerlendirmesini daha da iyileştirecek ve sahaya daha ilgili ve sahaya özgü $PNEC$ değerlerinin oluşturulmasına izin verecektir. Bu daha fazla iyileştirme zorunlu değildir, ancak hassas topraklarda elde edilen toksisite verilerine bağlı olarak hassas olmayan bazı topraklardaki riskin tanımlanmasını önleyebilir.

Sızıntı ve yaşlanma için düzeltme: sızıntı-yaşlanma (L/A) faktörü

Yeni ekleme yapılmış ve sahada kirlenmiş topraklar arasındaki bu farklılığın düzeltilebilmesi için, bir sızıntı-yaşlanma (L/A) faktörü²³ dahil edilmelidir. Bu L/A faktörü, belirli bir toprakta aynı toksisite etkisinin oluşturulabilmesi için laboratuvarda ekleme yapılmış veya sahada kirlenmiş toprak arasında gerekli olan metal dozuna ilişkin farklarla ilgilidir.

$$\text{Sızıntı - yaşlanma (L/A) faktörü} = \frac{EC_x/NOEC_{\text{saha/yaş, ilave}}}{EC_x/NOEC_{\text{taze eklenmiş, ilave}}} \quad (\text{Denklem 7})$$

L/A hesaplamasına ilişkin rehberlik:

- L/A faktörleri, i) sahada veya laboratuvarda özütlenmiş ve yaşlandırılmış topraklardan ve ii) yeni ekleme yapılmış topraklardan elde edilen toksisite verileri arasındaki oran olarak hesaplanmalıdır.

²³ Sızıntı - yaşlanma faktörü: Bu faktör, laboratuvarda ekleme yapılmış topraklar üzerinde gerçekleştirilen testler ile tek tür veya mikroorganizma fonksiyonel testleri kullanılarak iyonik kuvvet ve metallerin toprakta yaşlanmasındaki farklılıklar nedeniyle laboratuvarda ekleme yapılmış topraklar üzerinde gerçekleştirilen testler ile sahada kirlenmiş topraklar üzerinde gerçekleştirilen testler arasındaki toksisite farklılıklarını ele alır. Bu faktör, tek tür laboratuvar testi ve çoklu tür testleri (tür etkileşimleri) arasındaki etkilere ilişkin farklılıkları ele almaz. İkincisinin etkisi, mikroközma/mezoközma veya saha çalışmalarının, tek tür/fonksiyonel laboratuvar testlerine bağlı $PNEC$ ile karşılaştırılması ile ele alınır.

- Eklemekten sonra minimum yaşlanma süresi metale özgü olabilir. Zn, Pb, Cu ve Ni deneyimi, toprakta yavaş yaşlanma/dönüşüm reaksiyonları için gerçekçi bir süreye izin verirken, 3 - 9 aylık uygulamaya ilişkin hususlar arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir. Daha uzun yaşlanma süreleri yine de daha büyük bir L/A faktörüne neden olabilir.
- Topraklar, fazla tuzların giderilebilmesi için ya yaşlanmadan önce yapay olarak süzülmesi ya da süzülen yağmur suyunun serbest boşaltımına izin verilmelidir.
- Metalin doğal temel konsantrasyonlarının "yaşlandırılmış" olması sebebiyle, L/A faktörlerinin oluşturulması ilave edilen konsantrasyonlara dayandırılmalıdır.
- L/A faktörleri, ideal olarak toprak özelliklerindeki ilgili aralığı kapsayan ve üç trofik seviyeyi temsil eden birkaç türe ilişkin bir dizi toprak için oluşturulmalıdır.
- L/A faktörleri EC₅₀ veya EC₁₀/NOEC değerlerine bağlı olabilir. Uygun bir test tasarımının bulunduğu durumlarda, sağlam EC₁₀ (veya EC₂₀) değerleri düşük değişkenlikle tahmin edilebilir ve bu değerler tercihen kullanılmalıdır²⁴.

En uygun L/A faktörünün seçimi kolay değildir ve pragmatik, koruyucu ancak gerçekçi bir şekilde, örneğin spektrumun alt ucunda yer alan bir genel değer seçilerek yapılmalıdır. Toprağın özellikleri ile L/A faktörü arasında önemli bir ilişkinin olduğu durumlarda, toprağa özgü L/A faktörlerinin oluşturulması tercih edilir. L/A faktörünün, kirlenmiş sahada veya ekleme yapılmış ve yaşlandırılmış topraklardan elde edilen ekotoksosite verilerine uygulanmaması gerektiği vurgulanmalıdır.

Toprak özelliklerindeki değişiklik için düzeltme:

Topraktaki metallerin ve metal bileşiklerinin biyoyararlanımı büyük ölçüde toprak özellikleriyle (pH, Eh, organik madde, kil içeriği, demir ve manganez oksit içeriği, ana malzemenin mineralojisi) kontrol edilir. Topraklar arasında bu özelliklerdeki çeşitliliğin düzeltilmesi ve toprağa özgü özelliklere normalize etme, toprağın fiziko-kimyası ile metal toksisitesi arasındaki ilişkinin mikrobiyal fonksiyonun, bitkilerin ve omurgasızların üzerindeki etkisinin anlaşılmasını gerektirir. Bu normalize etmenin, türleşmenin veya biyoyararlanım modellerinin gerçekleştirilebilmesi için, toprak özelliklerine (örneğin eCEC, pH, temel metal, vb.) bağlı olarak ekleme yapılmış topraklardaki metal toksisitesini tahmin eden mekanik temelli biyoyararlanım modelleri veya deneysel temelli regresyon modelleri mevcut olmalı veya geliştirilmelidir. Bu modeller/gözlemlenen ilişkiler, laboratuvar eklemesinde toprağa özgü metal toksisitesinin tahmin edilmesine izin verir. Doğrulanmış modeller güçlü bir şekilde tercih edilmelidir.

Bu normalizasyon prosedürü aşağıdaki adımları kullanır:

- Düzeltmeler, üç trofik seviyenin tümünden en az bir türe ve AB'deki toprak özelliklerindeki doğal değişimi kapsayan bir dizi toprağa ilişkin toksisite verilerine dayanmalıdır.
- Kronik ekotoksosite veri tabanının NOEC/EC₁₀/EC₅₀ değerleri (toplam metal konsantrasyonları olarak), testin yapıldığı toprakların özellikleri (CEC, pH ve OM) ile ilişkilendirilir.

Regresyon yaklaşımı kullanıldığında, NOEC/EC₁₀/EC₅₀, ilgili organizmaya özgü eğimler (regresyon analizinden) kullanılarak 'referans' toprağın özelliklerine veya özel yerel/bölgesel koşullara, yani biyoyararlanım düzeltmelerinin gerçekleştirildiği tetikleyici abiyotik faktörlere göre normalize edilmelidir. Regresyonlar tercihen bir log-log temeline dayanır:

$$\log(ECx/NOEC) = \text{kesişim} + \text{eğim} * \log(\text{abiyotik faktör}) \quad (\text{Denklem 8})$$

²⁴ EC₁₀/EC₂₀ değerleri, daha büyük bağıl farklılıklar nedeniyle genel olarak daha büyük L/A faktörleriyle sonuçlanır. Sadece hiçbir ECx değerinin mevcut olmadığı durumlarda NOEC değerlerinin kullanılması kabul edilebilir.

Bu durumda, normalize etme denklemi:

$$(Denklem 9) NOEC_{referans} = NOEC_{test} + \left[\frac{abiyotik\ faktör_{referans}}{abiyotik\ faktör_{test}} \right] eğim$$

referans = PNEC'nin oluşturulması için gereken senaryo

test = NOEC değerinin oluşturulduğu toprağın abiyotik faktörleri

- Biyoyararlanım modelinin (örneğin, karasal biyotik ligand modeli yaklaşımının kullanıldığı durumlarda, NOEC/EC₁₀, ilgili organizmaya özgü T-BLM kullanılarak normalize edilmelidir. Tüm bireysel kronik toksisite verilerinin normalize edilmesinden sonra, türlerin veya süreçlerin geometrik ortalama değerleri hesaplanmalı ve normalize edilmiş bir PNEC'nin oluşturulması için kullanılmalıdır.

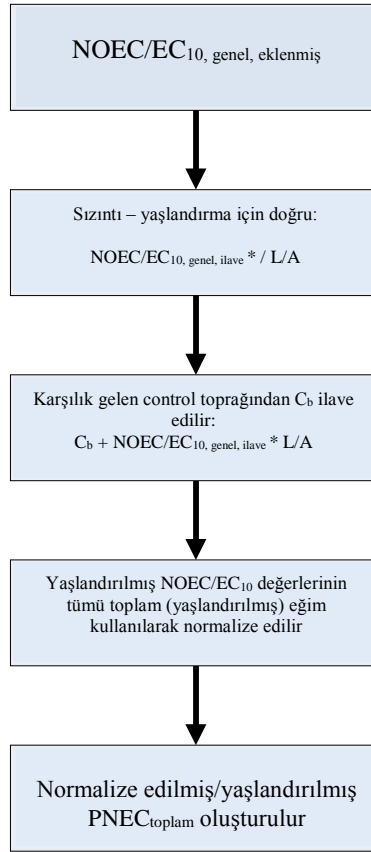
Biyoyararlanım modellerinin mevcut olduğu yerlerde, bu modeller çoğunlukla farklı trofik seviyeleri temsil eden sınırlı sayıdaki türler için mevcuttur. Bu türler için farklı abiyotik koşullar altında elde edilen toksisite verileri, bu abiyotik parametreler biyoyararlanım modelinin jeokimyasal sınırları (örneğin eCEC aralığı, organik madde, pH) içinde olduğu sürece ortak bir abiyotik koşullar kümesine (örneğin, ekolojik bölge) normalize edilebilir. Özel bir biyoyararlanım modelinin geliştirilmediği türler için, aynı trofik seviyedeki başka bir türün biyoyararlanım modelinin uygulanıp uygulanamayacağı duruma göre doğrulanmalıdır. Bu konuya ilişkin rehberlik için okuyucuya sucül ortamının zararlılık değerlendirmesi bölümünde sağlanan rehberliğe başvurması önerilir.

Biyoyararlanım düzeltmesinin uygulanması

Hem yeni ekleme yapılmış toprakların metal toksisitesi ile sahada kirlenmiş toprakların metal toksisitesi arasındaki farklılıklar hem de yeni ekleme yapılmış toprakların metal toksisitesi arasındaki farklılıklar için düzeltme aşağıdaki gibi yapılabilir (Şekil 15):

- Oluşturulmuş (organizmalar/toprağa özgü) sızıntı-yaşlanma faktörü (L/A faktörü) ile genel eklenmiş NOEC/EC₁₀ değerlerinin her biri düzeltilir. Bu aşama, yaşlandırılmış genel toplam NOEC/EC₁₀ (L/A-F * NOEC/EC_{10, genel, eklenmiş}) değerlerini oluşturur.
- Toprak test ortamından (C_b) bireysel temel konsantrasyonlara karşılık gelen L/A düzeltilmiş genel eklenmiş NOEC/EC₁₀ değerleri ilave edilir (C_b + L/A * (NOEC/EC_{10, genel, eklenmiş})). Bu aşama, yaşlandırılmış genel toplam NOEC/EC₁₀ değerlerini oluşturur.
- Organizmaya özgü regresyon modellerinden veya ilgili türleşme/biyoyararlanım modellerinden elde edilen toplam eğimlere bağlı denklem 8 kullanılarak toplam yaşlandırılmış NOEC/EC₁₀ değerleri toprağa özgü yaşlandırılmış NOEC/EC₁₀ değerlerine normalize edilir. L/A faktörünün toprak özelliklerine bağlı olduğu durumlarda, bu faktörün uygulanması aynı zamanda toksisite eşikleri ile toprak özellikleri arasındaki regresyonları da etkileyecektir ve toplam yaşlandırılmış NOEC/EC₁₀ değerleri üzerindeki regresyonlardan elde edilen eğim kullanılmalıdır. L/A faktörünün tüm topraklar için sabit olması halinde, regresyonlar yeni eklenmiş toplam NOEC/EC₁₀ değerlerine bağlı olabilir.

Değerlendirme faktörüne veya Tür Hassasiyeti Dağılımı (SSD) yaklaşımına göre toprağa özgü yaşlandırılmış PNEC_{toplam} değeri hesaplanır



Şekil 15: Sahaya özgü bir PNEC_{toprak} değerinin hesaplanmasına ilişkin çerçeve.

Örnek 3-10 Topraktaki nikel biyoyararlanımına ilişkin düzeltme

eCEC, topraklardaki biyoyararlanım düzeltmesinin itici gücüdür.

Referans durum: 15 cmol_c kg⁻¹ eCEC'li toprak

Durum 1:

Kumlu killi balçıkta *Lycopersicon esculentum*'un sürgün verimine ilişkin kronik toksisite analizi (pH 6.7, % 1.9 organik madde, % 9.6 kil, eCEC: 7.8 cmol_c kg⁻¹, C_b: 11 mg Ni kg⁻¹)

testin başlangıcından önceki dengeleme süresi: 7 gün

L/A faktörü pH'ye bağlıdır: (L/A=1 + exp(1.4*(pH-7.0)))

Toprak özellikleri için düzeltme: log EC50_{toplam, yaş} = 1.06 + 1.27*log eCEC (*Lycopersicon esculentum* için türetilmiş denklem).

$$EC10_{\text{eklenmiş, genel}} = 118 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

$$EC10_{\text{eklenmiş, yaş, genel}} = 196 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

$$EC10_{\text{toplam, yaş, genel}} = 207 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

$$EC10_{\text{toplam, yaş, düzeltilmiş}} = 474 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

Durum 2:

Kumlu bir balçıkta *Lolium perenne* verimi için kronik toksisite analizi (pH 6.0, % 2.9 organik madde, eCEC: 31 cmol_c kg⁻¹, C_b: 19 mg Ni kg⁻¹). Testin başlamasından önceki dengeleme süresi: < 120 gün

L/A faktörü pH'ye bağlıdır: (L/A=1 + exp(1.4*(pH-7.0)))

Toprak özellikleri için düzeltme: log EC50_{toplam, yaş} = 1.57 + 1.12*log eCEC (yani en düşük eğime sahip bitkiler için biyoyararlanıma ilişkin düzeltme denklemi (*Hordeum vulgare*'den oluşturulmuştur), çünkü *Lolium perenne* için özel bir denklem mevcut değildir)

$$EC10_{\text{eklenmiş, genel}} = 110 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

$$EC10_{\text{eklenmiş, yaş, genel}} = 137 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

$$EC10_{\text{toplam, yaş, genel}} = 156 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

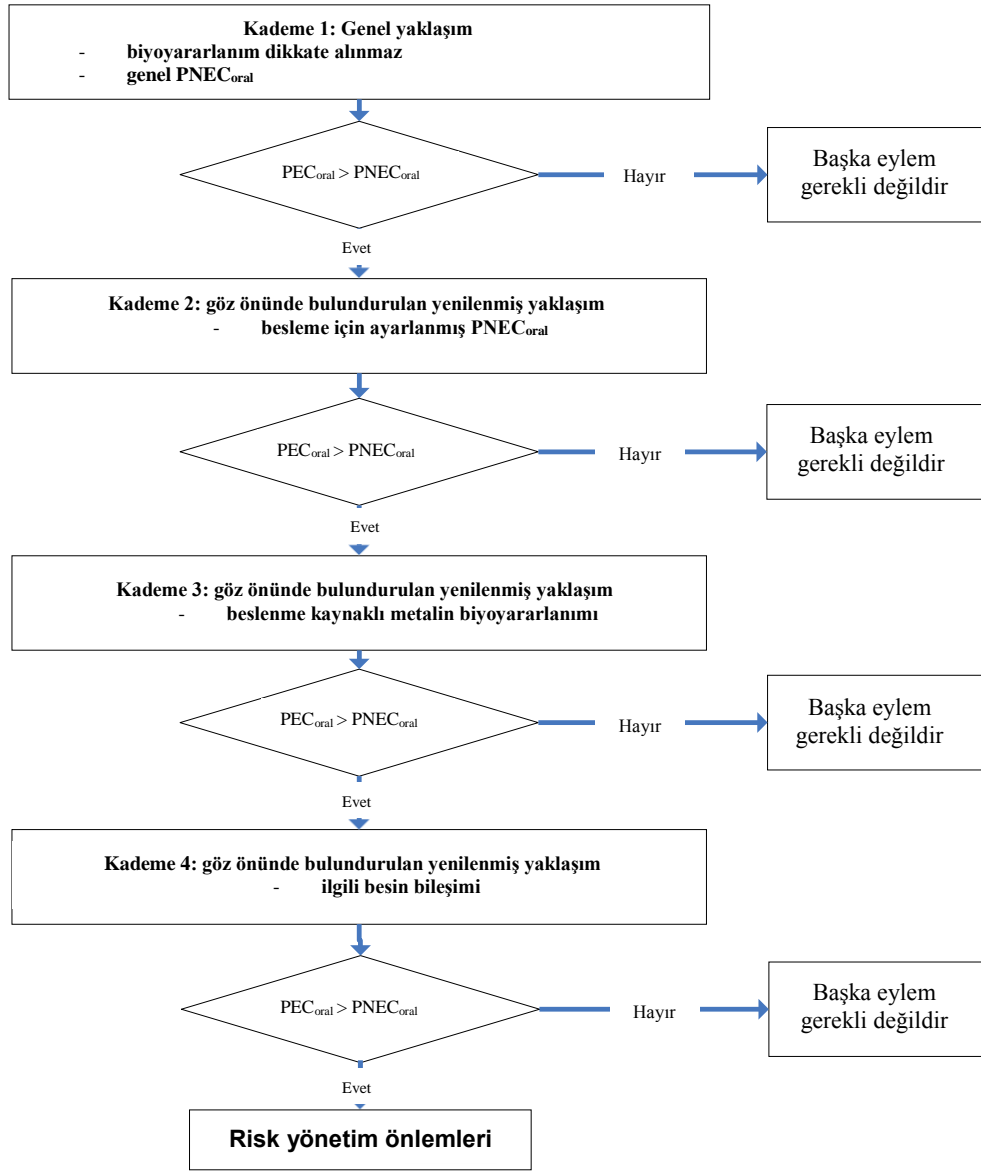
$$EC10_{\text{toplam, yaş, düzeltilmiş}} = 69 \text{ mg Ni kg}^{-1}$$

4.5 İkincil zehirlenme için risk karakterizasyonuna ilişkin rehberlik

Bu bölümde sağlanan rehberlik her zaman sadece metallerle ilgili değildir, ancak ortaya çıkan sorunlar metaller için oldukça sık gözlemlenmektedir.

Bu ikincil zehirlenmeye ilişkin değerlendirmenin risk karakterizasyonu bileşeni Şekil 16'da gösterilmektedir. Risk analizi, en basit hale getirilmiş birinci kademeye ve artan karmaşık seviyeleri ile birlikte sonraki kademelere bağlı olacak şekilde gerçekleştirilir. Her kademe için PEC_{oral}-PNEC_{oral} oranı, denklem 10'a göre hesaplanmalıdır:

$$PEC_{\text{oral}} \text{ değerinin } PNEC_{\text{oral}} \text{ değerine oranı} = (PEC_{\text{oral}} \times \text{RAF}) / PNEC_{\text{oral}} \quad (\text{Denklem 10})$$



Şekil 16: PNEC_{oral} değerinin hesaplanmasına ilişkin çerçeve

REFERANSLAR

- Benedetti MF, Milne CJ, Kinniburgh DG, Van Riemsdijk WH, Koopal LK, 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model (Hümik maddelere metal iyon bağlanması: ideal olmayan rekabetçi yüzeye tutunma modelinin uygulanması), *Environ. Sci. Technol.* 29, 446-457
- Brain P ve Cousens R 1989. An equation to describe dose responses where there is a stimulation of growth at low doses (Düşük dozlarda bir büyüme uyarımının olduğu doz cevaplarını açıklayan denklem). *Weed Research* 29: 93-96.
- Brännvall ML, Kurkkio H, Bindler R, Emteryd O, Renberg I. 2001. The role of pollution versus natural geological sources for lead enrichment in recent lake sediments and surface soils (Göl çökeltilerinde ve yüzey topraklarında kurşun zenginleşmesine ilişkin kirliliğin doğal jeolojik kaynaklardaki rolü). *Environ. Geol.*, 40.
- Brix V ve DeForest DK. 2000. Metallerin ve metal bileşiklerinin zararlılık sınıflandırması için biyokonsantrasyon faktörlerinin kullanımının eleştirel incelemesi, *ILZRO, ICA ve NiPERA için hazırlanan rapor*,
- Campbell PGC. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the free-ion activity model (Eser metaller ve sucul organizmalar arasındaki etkileşimler: Serbest iyon aktivitesi modelinin bir eleştirisi). Tessier A, Turner DR. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems (Sucul Sistemlerde Metal Türleşmesi ve Biyoyararlanım)* 1. baskı, New York: John Wiley ; 1995; s. 45-97.
- CBS (K. Baas), 2007. *Industriële en communale bronnen (Endüstriyel ve Toplumsal Kaynaklar. Atık Su Arıtma Tesisleri)*. Ağustos 2007
- Cedergreen N., Ritz C ve Streibig JC. 2005. Improved empirical models describing hormesis (Hormezi tanımlayan geliştirilmiş deneysel modeller). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (12), 3166-3172.
- Cleven RFMJ, Janus JA, Annema JA ve Slooff W (editörler). 1993. Çinko için Bütünleşik Kriterler Dokümanı. *RIVM Rapor no.: 710401028*.
- Crommentuijn T, Polder M. ve Van de Plassche, E 1997. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account (Temel konsantrasyonların göz önünde bulundurulduğu metaller için izin verilen maksimum konsantrasyonlar ve ihmal edilebilir konsantrasyonlar). *RIVM, Rapor 601501001*.
- Degryse F., Smolders E. ve Parker D ,2006. White paper: The solid-liquid distribution coefficient (Kd) of metals in soils (Beyaz Kitap: Topraktaki metallerin katı-sıvı dağılım katsayısı (Kd)). *ETAP SPONSORLARINDAN DI, ICA, ICDA, ICMM, ILZRO, IMO, NiPERA, US Borax'a Nihai Rapor*.
- EN-ISO, 1995. Toprak kalitesi - Kral suyunda çözünebilir eser elementlerin özütlenmesi
- EN-ISO, 2002. Su kalitesi - Sudaki seçilmiş elementlerin belirlenebilmesi için sindirim - Kısım 1: Kral suyu. Uluslararası Standartlar Organizasyonu, ISO-15587-1
- EN-ISO, 2002. Su kalitesi - Sudaki seçilmiş elementlerin belirlenebilmesi için sindirim - Kısım 2: Nitrik asit sindirimi. Uluslararası Standartlar Organizasyonu, ISO-15587-2

- Fairbrother A, Glazebrook P., van Straalen N ve Tarazona J. 2002. Test Methods to Determine Hazards of Sparingly Soluble Metal Compounds in Soils (Toprakta Az Çözünen Metal Bileşiklerinin Zararlılıklarının Belirlenmesine İlişkin Test Yöntemleri), *Çevresel Toksikoloji ve Kimya Derneği (SETAC)*.
- Griscom SB, Fisher NS ve Luoma SN. 2000. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels (İstiridye ve midyelerde çökeltilere bağlı metallerin asimilasyonuna jeokimyasal etkiler). *Environ. Sci. Technol.*, 91-99.
- Griscom SB., Fisher NS, Aller RC ve Lee BG. 2002. Effects of gut chemistry in marine bivalves on the assimilation of metals from ingested sediment particles (Denizdeki çift kabuklu yumuşakçaların bağırsak kimyasının sindirilen çökelti taneciklerinden metallerin asimilasyonu üzerine etkileri).
- Hare L, Carignan R, ve Huerta-Diaz MA. 1994. A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulphide (AVS) model (Bentik omurgasızlar aracılığıyla metal toksisitesi ve birikimi üzerine bir saha çalışması; asit uçucu sülfid (AVS) modeline ilişkin çıkarımlar). *Limnology and Oceanography*, 39:1653-1668.
- Hiemstra T ve van Riemsdijk WH. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model (İyonun yüzeye tutunmasına ilişkin yüzeysel ve yapısal bir yaklaşım: Yük dağılımı modeli (CD)) *Journal of Colloid and Interface Science* , 179 (2), 488-508.
- Hiemstra T ve van Riemsdijk WH. 1999. Surface structural ion adsorption modelling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides (Oksiyanyonların metal (hidr)oksitlerle rekabetçi bağlanmasının yüzeysel ve yapısal iyon adsorpsiyonu modellenmesi). *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 182-193
- ICMM bilgi formu N°7, 2002. The biotic ligand model addresses effects of water chemistry on metal toxicity (Su kimyasının metal toksisitesi üzerindeki etkilerini ele alan biyotik ligand modeli). ICMM, Uluslararası Madencilik ve Metaller Konseyi, Çevresel Risk Değerlendirmesine İlişkin Bilgi Formu, No. 10, Ocak 2002.
- ICMM bilgi formu N°10, 2002. Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments (Çökeltilerdeki metal toksisitesinin tahmin edilmesinde SEM ve AVS yaklaşımının kullanılması). ICMM, Uluslararası Madencilik ve Metaller Konseyi, Çevresel Risk Değerlendirmesine İlişkin Bilgi Formu, No. 10, Ocak 2002.
- ICMM bilgi formu N°12, 2002. Metalloregions. ICMM, Uluslararası Madencilik ve Metaller Konseyi, Çevresel Risk Değerlendirmesine İlişkin Bilgi Formu, No. 12, Ocak 2002.
- ICMM, 2007. MERAG: Metallerin Çevresel Risk Değerlendirmesine İlişkin Rehberlik. ISBN: 978-0-9553591-2-5
- Kinniburgh DG, Milne CJ, Benedetti MF, Pinheiro JP, Filius J, Koopal LK, Van Riemsdijk WH, 1996. Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan model (Hümik asit ile metal iyon bağlanması: NICA-Donnan modelinin uygulaması). *Environ. Sci. Technol.* 30, 1687-1698.
- Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH, Koopal LK, Borkovec M., Benedetti MF ve Avena MJ., 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency (Doğal organik maddeye iyon bağlanması: rekabet, heterojenlik, stokiyometri ve termodinamik tutarlılık). *Kolloidler ve yüzeyler A: Fizikokimyasal ve Mühendislik Hususları* 151 (1-2), 147-166.
- Lexmond Th.M, Edelman Th., ve van Driel W. 1986. Voorlopige referentiewaarden en huidige

achtergrondgehalten voor een aantal zware metalen as de bovengrond van natuurterreinen en landbouwgronden (Doğal alanların ve tarım arazilerinin üst topraklarındaki bir dizi ağır metale ve arseniğe ilişkin geçici referans değerleri ve mevcut temel seviyeleri), s. 1-59. Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding (Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü), Wageningen.

- Lofts S. ve Tipping E. 1998. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter (Doğal tanecikli madde ile katyon bağlanmasına ilişkin birbirleştirme modeli). *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (15), 2609-2625.
- Luoma SN, 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review (Eser metallerin suda yaşayan organizmalar için biyoyararlanımı - bir inceleme). *The Science of the Total Environment* 28, 1-22.
- Mahony JD, Di Toro DM Gonzalez AM Curto M Dilg M De Rosa LD Sparrow LA. 1996. Partitioning of metals to sediment organic carbon (Metallerin çökelti organik karbonunda dağılımı). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 15(12):2187-2197
- Mc Geer JC, Brix KV, Skeaff JM ve DeForest DK. 2002. The use of bioaccumulation criteria for hazard identification of metals (Metallerin zararlılığının belirlenmesi için biyobirikim kriterlerinin kullanımı). Çevresel risk değerlendirmesine ilişkin bilgi formu. Uluslararası Madencilik ve Metaller Konseyi (ICMM) tarafından yayınlanmıştır
- Ministry of VROM, 1994. Environmental Quality Objectives in the Netherlands, Den Haag, Hollanda.
- Ontwerp-uitvoeringsbesluit bij het vlaamse bodemsaneringsdecreet (24-01-1995) houdende achtergrondwaarden en bodemsaneringsnormen (document on background concentrations in Flanders, Belgium) (Temel değerlere ve toprak iyileştirmesine ilişkin standartları içeren Flaman toprak iyileştirme kararname (24-01-1995) için taslak uygulama emri (Flanders, Belçika'daki temel konsantrasyonlara ilişkin doküman)).
- Ownby DR, Newman MC. 2003. Advances in Quantitative Ion Character-Activity Relationships (QICARs) using metal-ligand binding characteristic to predict metal toxicity (Metal toksisitesinin öngörülmesi için metal ligand bağlanma karakteristiğini kullanan Nicel İyon Karakteri-Aktivite İlişkilerinde (QICAR) gelişmeler). *QSAR & Combinatorial Science* 22 (2): 241-246
- Parametrix Inc. (taslak Şubat 1995). Az Çözünen Metallerin ve Metal Bileşiklerinin Sucul Ekotoksosite Testi. Kanada Madencilik Derneği, Washington için hazırlanmıştır.
- Renberg I, Wik-Persson M, Emteryd O. 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments (İsveç gölleri çökeltelerinde tespit edilmiş endüstri öncesi atmosferik kurşun kirliliği). *Nature* 368, 323-326
- Salminen R (Chief-editor), Batista MJ, Bidovec M, Demetriades A, De Vivo B, De Vos W, Duris M, Gilucis A, Gregorauskiene V, Halamic J, Heitzmann P, Lima A, Jordan G, Klaver G, Klein P, Lis J, Locutura J, Marsina K, Mazreku A, O'Connor P, Olsson SA, Ottesen R-T, Petersell V, Plant JA, Reeder S, Salpeteur I, Sandström H, Siewers U, Steenfelt A, Tarvainen T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Kısım 1: Temel Bilgiler, Metodoloji ve Haritalar*. Espoo, Finlandiya Jeolojik Araştırması, 526 sayfa, 36 şekil, 362 harita.
- Sauvé S, Hendershot W ve Allen HE. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter (Kirlenmiş topraklardaki metallerin katı çözelti dağılımı: pH, toplam metal yükü ve organik maddeye bağlılık). *Environmental Science and Technology* 34 (7), 1125-1131.

- Schabenberger O, Tharp BE, Kells JJ ve Penner, D, 1999. Statistical tests for hormesis and effective dosages in herbicide dose response (Herbisit doz cevabında hormon ve etkili dozajlar için istatistiksel testler). *Agronomy Journal* 91: 713-721.
- Struijs J, Van de Meent D, Peijnenburg W, Van den Hoop M ve Crommentuijn T. 1997. Added risk approach to derive maximum permissible concentration for heavy metals: how to take into account the natural background levels? (Ağır metaller için izin verilen maksimum konsantrasyonun elde edilebilmesi için ilave risk yaklaşımı: doğal temel seviyeler nasıl göz önünde bulundurulur?) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37: 112-118.
- Tipping E. 1994. WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances (Hüyük maddeler ile iyon bağlayıcının ayrı bir saha/elektrostatik modelini içeren sular, çökelti ve topraklar için kimyasal bir denge modeli ve bilgisayar kodu). *Computers & Geosciences*, 20 (N° 6), 973-1023.
- Tipping E. 1998. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances (Hüyük iyonun bağlanma modeli VI: Protonların ve metal iyonlarının hüyük maddelerle etkileşimlerinin geliştirilmiş bir açıklaması). *Aquatic Geochemistry*, 4, 3-48.
- Tjell JC, ve Hovmand MF, 1978. Metal concentrations in Danish arable soils (Danimarka'nın tarım elverişli topraklarındaki metal konsantrasyonları). *Acta Agric. Scand.* 28:81-89
- Ure AM, Davidson CM (editörler). 1995. Chemical Speciation in the Environment (Çevrede Kimyasal Türleşme). *Blackie Academic & Professional*, Glasgow.
- ABD Çevre Koruma Ajansı, 1994. Su Kalitesi Standartlar El Kitabı: İkinci baskı. Kısım 3: Su Kalitesi Kriterleri. ABD Çevre Koruma Ajansı, EPA-823-B-94-005
- ABD Çevre Koruma Ajansı (1996). Metal dönüştürücü: çözülmüş bir kriterden toplam geri kazanılabilir izin sınırının hesaplanmasına ilişkin rehberlik. Çevre Koruması Ajansı 823-B-96-007
- Van der Kooij LA, van de Meent D, van Leeuwen CJ, Bruggeman WA, 1991. Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity test and product standards: application of the equilibrium partitioning method (Sul toksisite testi ve ürün standartlarının sonuçlarından su ve çökelti için kalite kriterlerinin oluşturulması: denge dağılım yönteminin uygulanması). *Wat. Res.* 25, 697-705.
- Van Ewijk PH ve Hoekstra JA.1993. Calculation of the EC50 and its confidence interval (EC50'nin ve güven aralığının hesaplanması). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25: 25-32.
- Van Tilborg WJM ve van Assche F. 1995. Çinko için Bütünleşik Kriterler Dokümanı: Sektör Eki. Projectgroep Zink BMRO-VNO, Roosendaal.
- Van Wensem J, Vegter JJ, van Straalen NM, 1994. Soil quality derived from critical body concentrations of metals in soil invertebrates (Toprak omurgasızlarındaki kritik vücut metal konsantrasyonlarından elde edilen toprak kalitesi). *Appl. Soil Ecol.*, 1, 185-191.
- VLAREBO. Vlaams Reglement Bodemsanering (Flam Toprak İyileştirme Yönetmelikleri) (Belçika)
- VROM. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke ordening en Milieubeheer (Hollanda)

- Walker ve ark., 2003. Quantitative Cationic-Activity relationships for predicting toxicity of metals (Metallerin toksisitesinin öngörülmesi için Nicel Katyonik Aktivite ilişkileri). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (8): 1916-1935
- Weiss DJ, Rehkamper M, Scjoenberg R, McLaughlin M, Campbell PGC, Arnold T, Chapman J, Peel K, Gioia S. 2008. Application of non-traditional stable isotopes systems to the study of source and fate of metals in the environment (Geleneksel olmayan kararlı izotop sistemlerinin ortamdaki metallerin kaynağının ve davranışının incelenmesine uygulanması). *Environmental Science and Technology*. Cilt 40, N°3
- Wood JM. 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment (Çevrede bulunan toksik elementler için biyolojik döngüler). *Science* 188, 1049-1052.