

## الاعتبارات البيئية للجسيمات النانوية؛

### ظهورها، مآلها ومخاطمها في البيئة

#### Environmental Considerations of Nanoparticles: Occurrence, Fate and Characterization in the Environment

##### مقدمة

نظراً لزيادة معدلات استخدام المواد النانوية بالكثير من مجالات الحياة، فإن ذلك يؤدي إلى انسياب الجسيمات النانوية من موادها لتصل إلى المكونات البيئية المختلفة. بناءً على ذلك، فكان من الأمور الضرورية إجراء عمليات تقييم المخاطر التي قد تحدثها هذه الجسيمات خاصة إذا كانت لديها القدرة على الحركة والتفاعل مع المكونات البيئية المختلفة. ولناقشة علاقة المواد النانوية وجسيماتها بالتواحي البيئية، فكان يجب أولاً التعرف على أقسام هذه المواد والجسيمات ومصادر انبعاثها للبيئة وظهورها ومآلها (مصيرها) في البيئة. ليس هذا فحسب وإنما يجب التفريق بين المواد النانوية الطبيعية والأخرى المصنعة. أيضاً، يجب التعرف على ما وصلت إليه تقنيات الكشف وتحليل وقياس الجسيمات النانوية بالأنظمة البيئية ومن ثم معرفة ما هو المدى من التركيزات التي تكون عندها هذه الجسيمات ذات تأثير ضار حيث إن ذلك من الأمور التي يترتب عليها تحديد معدلات التعرض لهذه الجسيمات.

وفي السنوات الأخيرة، تزايد اهتمام العلماء بكل من المجال البيئي، صحة الإنسان والشئون الصحية والعلاقة بينهم وبين إنتاج، استخدام وانسياب الجسيمات النانوية وذلك كما أشارت إليه الجمعية الملكية والأكاديمية بالجلترا وغيرها من الهيئات المعنية بهذا الأمر (Royal Society and Royal Academy of Engineering, 2004; SCENIHR, 2007). وعلى الرغم من وجود أكثر من 100 دراسة قد تم إجراؤها حول سمية المواد والجسيمات النانوية على البكتيريا، خطوط الخلايا والحيوانات الثديية (Hansen et al., 2007) إلا أن القاعدة العلمية الخاصة بالسمية البيئية للمواد والجسيمات النانوية ما زالت في مراحلها الأولية (Nowack and Bucheli, 2007). وفي الحقيقة، فإن مجال إنتاج المواد والجسيمات النانوية ومنتجاتها وتسويقها على المستوى العالمي ومن ثم استهلاكها وتعرض كل من الإنسان والبيئة لها ما زال في تزايد مستمر (Roco et al., 2005).

بناءً على ذلك، فقد لوحظ أن هناك تزايداً ملحوظاً في أعداد المستهلكين للمنتجات النانوية على المواد والجسيمات النانوية وذلك مثل الملابس، مساحيق التجميل، المراهم والكريمات الواقية من أشعة الشمس وغيرهم الكثير (Maynard et al., 2006). وفي الحقيقة، فإن هذا التقدم الكبير في إنتاج مدى واسع من المنتجات النانوية اتضح أنه راجعاً إلى قدرة إجراء عمليات المعالجة للمواد النانوية على المستوى الذري وهذا مما يتيح وجود إمكانيات كبيرة لتحسين خصائص هذه المواد ومن ثم تحسين نوعيتها وكفاءتها. وبالنظر إلى التقنيات البيئية وما تشمله من صناعات، فقد يلاحظ أن المواد النانوية سيتم استغلالها بالعديد من الخطوات المهمة مثل خفض معدلات إنتاج النفايات، إستغلال المصادر الطبيعية بشكل اقتصادي، تنظيف الملوثات الصناعية ومن ثم زيادة معدلات إنتاج المياه الصالحة للشرب وتحسين كفاءة عمليات إنتاج الطاقة واستخداماتها.

وفي مجال الأبحاث الخاصة بسمية الجسيمات النانوية، فقد أمكن إثبات أن لهذه المواد تأثيرات سامة على المستوى الخلوي (Wiesner et al., 2006; Thill et al., 2006; Auffan et al., 2006)، كما أن لها تأثيرات سامة على الأعصاب (Long et al., 2006). أيضاً، أمكن إثبات أن للمواد النانوية وجسيماتها قدرة كبيرة على الدخول إلى الأنظمة البيولوجية وعناصر السلسلة الغذائية (Templeton et al., 2006). وفي حقيقة الأمر، فإنه بالعودة إلى أساسيات علم السموم البيئية، فيتضح أن المواد النانوية وجسيماتها لكي يكون لديها قدرة على إحداث نوع ما من المخاطرة على نظام بيولوجي ما، فيجب أولاً أن تتوفر سبب إحداث الضرر الناتج عن إمكانية وإحتمالية التعرض لهذه المواد والجسيمات. بناءً على أهمية ما سبق، فقد لجأ العلماء في هذا المجال إلى التفكير في مجموعة من الإختبارات التي تنطبق عليها صفة القياسية ليتمكن اتباعها في إجراء دراسات السمية على الكائنات المائية للتعبير عن سمية الجسيمات النانوية وإجراء تجربة لما هو مفيد والتركيز عليه واستبعاد ما هو مشكوك أو مبالغ في نتائجه أو غير مطابق في خطواته التجريبية والاحصائية للقواعد العلمية.

ومن الناحية الاقتصادية، فقد أمكن تقدير قيمة الاستثمارات في مجالات التقنية النانوية بحوالي تريليون دولار بحلول عام ٢٠١٢م وذلك طبقاً للدراسة التي قام بها العالم (Service, 2004). بناءً على ذلك، فقد كان من ضمن الإهتمامات القصوى لدى العلماء هو ذلك التزايد الكبير والهائل في إنتاج واستخدام المواد النانوية وهو من الأمور التي ينتج عنها انسياب للجسيمات النانوية إلى المكونات البيئية المختلفة وذلك سواءً بشكل متعمد أو بطريقة غير مقصودة، ومن ثم، تكون هناك احتمالية المخاطرة التي قد تحدثها هذه المواد على كل من الإنسان والأنظمة البيئية المختلفة. بناءً على حقيقة ذلك الأمر، فقد بدأت الهيئات الأمريكية وغيرها من منظمات الدول الأوروبية المتعلقة بتقنيات النانو بزيادة اهتمامها وتخصيص كميات ضخمة من المنح النقدية الموجهة للبحث في كافة تخصصات وتأثيرات الجسيمات النانوية.

## أولاً: أنواع المواد والجسيمات النانوية وتوزيعاتها في البيئة

## Types of Nanomaterials, Nanoparticles and Their Distribution in the Environment

وبالعودة إلى طبيعة وجود المواد والجسيمات النانوية، فإن الدراسات أثبتت أن الجسيمات طبيعية المنشأ تتواجد على الأرض منذ ملايين السنين وقد قام الإنسان باستخدامها منذ آلاف السنين. ومن أبسط الأمثلة على ذلك هو السخام (Soot) جزء من سلسلة الكربون الأسود والذي ينتج من عملية الاحتراق غير الكامل للحفريات المتحجرة والنباتات، ومن ثم، فإن الجسيمات الناتجة عن ذلك الاحتراق تبين أنها تتراوح في أحجامها من المقياس النانوي وحتى الميكروني. وفي العصر الحديث، فقد اتضح أن للجسيمات النانوية العديد من المزايا والتي من خلالها جلبت إقبال الكثير من العلماء الذين تمكنوا من استغلال هذه الجسيمات بالعديد من المجالات مثل صناعة الإلكترونيات، الأدوات المستخدمة في مجال الطب الحيوي، العقاقير، مستحضرات التجميل، إنتاج الطاقة، المحفزات وغيرهم الكثير. بناءً على ذلك، فقد أصبحت الصناعات المعتمدة على تقنيات استخدام الجسيمات النانوية من المجالات الجاذبة للكثير من الاستثمارات ومن ثم كان الاستثمار في بحوث وتطوير التقنيات النانوية من الأمور المهمة على المستوى الدولي (Guzman et al., 2006).

وحتى الآن، وبالتحديد نهاية العقد الأول من القرن الحادي والعشرين، فإن استخدام وإنتاج المواد النانوية مازال متزهماً وغير مكثف وغالباً ما يكون هناك نوع من التضارب. فعلى سبيل المثال، كانت إحدى الإحصائيات المتعلقة بمعدلات إنتاج المواد النانوية المصنعة قد بلغت ٢٠٠٠ طن في عام ٢٠٠٤م ومن المتوقع أن تزداد إلى ٥٨٠٠٠ طن في الفترة ما بين عام ٢٠١١م وحتى عام ٢٠٢٠م وذلك طبقاً لما أشار إليه العالم (Maynard, 2006). بناءً على هذه النوعية من الإحصائيات وغيرها، فمن الأمور المهمة المتوقعة تلك المتعلقة بتزايد تعرض كل من الإنسان والبيئة لهذه المواد. لذلك، فقد أصبحت المواد النانوية الآن مجال فحص وتدقيق من حيث احتمالات ما يمكن أن تحدثه من تأثيرات ضارة على صحة الإنسان والبيئة وما تشمله من مكونات وكائنات مختلفة. وعموماً، فإن ذلك المجال الآن أصبح من أولويات البحث العلمي بالعديد من حكومات الدول المتقدمة سواءً على مستوى القطاع الخاص أو القطاع الحكومي (Roco, 2005; Siogrist et al., 2007).

وفيما يتعلق بطبيعة التأثيرات السامة التي تحدثها المواد والجسيمات النانوية على الصحة العامة، فقد تم نشر العديد من الدراسات المتخصصة في ذلك المجال (Lam et al., 2006; Nel et al., 2006). وعلى الرغم من ذلك، فإن الدراسات التي تختص ببحث سلوك الجسيمات النانوية في البيئة، فقد تبين أنها دراسات أقل بكثير بل ويمكن القول بأنها من المجالات القليلة التي تم البحث فيها (Colvin, 2003; Biswas and Wu, 2005; Oberdörster et al., 2006a). أما عن المجالات التي لم يتم التعرف لها بحثياً بالشكل الكافي تلك المتعلقة بالوصف التنظيمي والتصنيفي للجسيمات النانوية سواءً كانت طبيعية أم من صنع الإنسان خاصة من حيث ظهورها، مآلها البيئي وتأثيراتها البيئية.

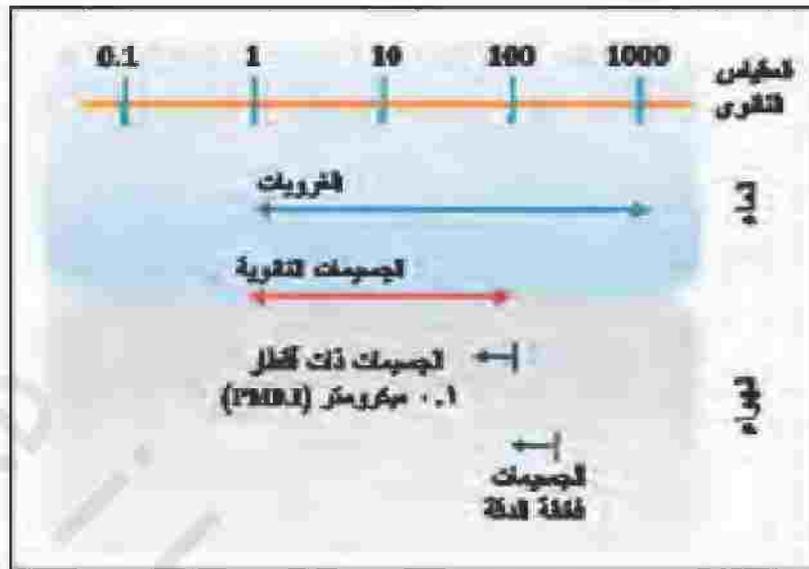
ووصفة عامة، يمكن القول بأن المواد التي تندرج تحت المقياس النانوي يمكن أن تأتي إما من مصادر طبيعية وإما من مصادر مصنعة. وفي الحقيقة، فإنه يجب معرفة مصدر وجود المواد النانوية المتواجدة بالمكونات البيئية وكيفية وصولها حتى يمكن التوصل إلى أفضل الوسائل التي يمكن التعامل بها مع هذه المواد بالبيئة.

#### أ) مصادر وأنواع المواد والجسيمات النانوية Sources and Types of Nanomaterials and Nanoparticles

تبعاً لتعريف التقنية النانوية الذي أقرته وكالة حماية البيئة عام ٢٠٠٧م (EPA, 2007)، فإن هذه التقنية عبارة عن الوسيلة التي تتحكم في المادة لتكون ذات قياسات وأبعاد في مدى يتراوح ما بين ١-١٠٠ نانومتر مما يجعلها فريدة في خصائصها الطبيعية وعليه يمكن استخدامها في مجالات تطبيقية جديدة. بناءً على ذلك، فإن الجسيم النانوي [Nanoparticle (NP)]، تم إقراره على أنه المادة التي حجمها أقل من ١٠٠ نانومتر سواءً في بُعد واحد (One dimension) أو أكثر من بُعد مثل الأجسام النانوية ذات البعد الثلاثي (Three Dimensions). بمعنى آخر، قد يكون الجسيم النانوي على شكل كروي (Spherical)، أنبوبي (Tubular)، غير منتظم (Irregular) وقد يكون على هيئة منصهرة، مندمجة، متجمعة أو متكتلة. وعلى هذا الأساس، فإنه في الشكل رقم (٥.١) يوجد نموذج تخطيطي يوضح كيف للجسيم النانوي أن يتلامم أو يتهايم أو يتوافق إلى أشكال أو أقسام مختلفة تعتمد على أحجام مختلفة قد أمكن استخدامها لعشرات السنين.

وفي هذا المجال، فمن أشهر التعريفات التي تم استخدامها تلك التي يُطلق عليها (مذابة Dissolved) والتي في معظم الحالات العملية كانت تنطبق على كل الجسيمات التي تستطيع أن تمر أو تعبر من خلال المرشحات (في معظم الحالات تكون تقويفها ٠.٤٥ ميكرومتر). أما الجزء الغروي (Colloidal fraction)، فقد تم تعريفه على أنه الجزء المحتوي على جسيمات أحجامها تتراوح ما بين ١ نانومتر وحتى ١ ميكرومتر وذلك تبعاً لما أشار إليه العالم (Buffle, 2006). ولهذا، فإنه غالباً ما يحدث تداخل بين تسمية الجسيمات النانوية ومن ثم يجب الفصل بين حالتها وأنواعها من حيث ما إذا كانت تابعة لقسم المذابة (Dissolved) أم كانت غروية (Colloidal) أو أنها مادة دقيقة (Particulate matter) وذلك بشكل خاص إذا ما تواجدت هذه الجسيمات في المياه الطبيعية وذلك بالطبع من الأمور التي يجب الانتباه إليها خاصة عندما تكون هناك تقنيات وطرق تحليل يجب الاستعانة بها أثناء الكشف عن أنواع هذه الجسيمات (Lead and Wilkinson, 2006).

وقبما يتعلق بالجسيمات المتواجدة بالغلاف الجوي، فقد أمكن تصنيفها تبعاً لحجمها والتي بدأت أساساً بتسميتها جسيمات دقيقة [Particulate matter (PM)] والتي تبعاً لأقطارها يكتب بجانبها رقم هذا القطر لتكتب (PM<sub>10</sub>) أو (PM<sub>2.5</sub>) وبعد ذلك تم تعريفها على أنها جسيمات نانوية.



الشكل رقم (٥، ١). نموذج تخطيطي يوضح الأقسام المختلفة للجسيمات النانوية تبعاً لأحجامها .

المصدر: (Novotek and Bachell, 2007).

من جهة أخرى، فقد أمكن تقسيم الجسيمات النانوية إلى جسيمات طبيعية (Natural) وأخرى من صنع الإنسان (Anthropogenic) وذلك كما يوضحه الجدول رقم (٥، ١). أيضاً، يمكن الفصل بين الجسيمات النانوية على أساس مكوناتها الكيميائية إلى جسيمات (عضوية) تحتوي على الكربون وجسيمات غير عضوية. بالنسبة للجسيمات الطبيعية المحتوية على الكربون، فتتقسم إلى جسيمات ذات نشأة حيوية بفعل الكائنات الحية (Biogenic) والأخرى ذات نشأة جيولوجية (Geogenic)، جوية (Atmospheric)، نازية (من الحمم البركانية المكونة للصحور البركانية) (Pyrogenic). ومن أمثلة الجسيمات النانوية الطبيعية هي القوليرينات وأنابيب الكربون النانوية ذات المنشأ الجيولوجي أو الحممي، الملاجيتيت (Magnetite) (أكسيد الحديد الأسود) ذو المنشأة الحيوية كذلك الأيروسولات الجوية (سواء أكانت عضوية مثل الأحماض العضوية أم غير عضوية مثل الملح البحري). وفيما يتعلق بالجسيمات النانوية التي تعتبر من صنع الإنسان، فهي تتكون إما من خلال كونها كنواتج ثانوية أثناء عمليات الاحتراق أم أن يتم إنتاجها بشكل متعمد اعتماداً على خصائصها وهذه الأخيرة هي التي يُطلق عليها الجسيمات النانوية المصنعة (Manufactured) أو المهندسة (Engineered). ومن أمثلة الجسيمات النانوية المهندسة هي القوليرينات، وأنابيب الكربون النانوية سواء كانت أصلية بحالتها النقية أم بعد تعيّلها؛ نتيجة احتوائها على معادن وأكاسيد معدنية مثل الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم وغيرها.

#### ١- المواد والجسيمات النانوية الطبيعية المنشأ Naturally occurring nanomaterials and nanoparticles

أشارت الدراسات المتخصصة إلى أنه يوجد عندنا لا حصر له من المواد النانوية طبيعية المنشأ والتي تتواجد في البيئة. فعلى سبيل المثال، وليس الحصر، نواتج عمليات الاحتراق الطبيعي (حرائق الغابات)، المستجبات البكتيرية

ونواتجها الإفرازية، الترسبات المعدنية المختلفة والإيروسولات وغيرها من المواد الطبيعية والتي تندرج في قياساتها إلى المواد النانوية. وفي الحقيقة، فإن جميع هذه المواد إما أن تكون ذات طبيعة كربونية وإما ذات طبيعة معدنية (Banfield and Zhang 2001) والتي تم إنتاجها نتيجة العديد من العمليات والتفاعلات المختلفة التي تحدث بشكل طبيعي ومن ثم تكون هناك مواد نانوية عديدة لا تعد ولا تحصى وتكون ذات خصائص وصفات متنوعة. علاوة على ذلك، فهناك بعض المواد النانوية المصنعة والتي إتضح بعد ذلك أنها ذات منشأ طبيعي وذلك مثل الفوليرين (Fullerene) (جسيم نانوي مكون من ٦٠ ذرة كربون) والذي تم الكشف عنه في الترسبات الجيولوجية والذي يُعتقد أنه ربما يكون ناتجاً من عمليات حرق طبيعية.

أيضاً، فإن الإيروسولات الموجودة بالغلاف الجوي والمعروفة بأنها فائقة الدقة أثبتت الدراسات أنها تكونت من أحماض الكبريتيك والنيتريك أو من الغازات العضوية. وهذه الجسيمات فائقة الدقة اتضح أن فترة حياتها قصيرة بالغلاف الجوي حيث إنها عادة ما تندمج معاً لتتكون جسيمات أكبر. أيضاً، فإن جسيمات نانوية أخرى مثل أكاسيد الحديد مثل الجوثيت (Goethite) والمعروفة باسم أكسيد الحديد المائي والهيماتيت (Hematite) والمعروف باسم حجر الدم (أحد خامات الحديد التي تعطي لون أحمر بعد تسخينها) وهي من الخامات الطبيعية المتواجدة في أنواع التربة المختلفة وكذلك في الأنواع المختلفة من الرسابة. هذه المكونات النانوية، اتضح أنه نظراً لزيادة مساحة سطحها وقدرتها الكبيرة على امتزاز (Sorption) المعادن الثقيلة والملوثات الأيونية، لذلك فإن هذه الخاصية جعلت من هذه المواد أهمية كبيرة في مآل ودورات ومسارات الكثير من الملوثات البيئية (Waychunas et al., 2005).

#### ● الغرويات العضوية Organic Colloids

إن المادة العضوية التي تتواجد في المياه الطبيعية تشتمل على جسيمات وجزيئات كبيرة وأخرى صغيرة والتي تتراوح أحجامها ما بين ١ نانومتر وحتى ١ ميكرومتر (Buffle, 2006) ومن ثم فهي تندرج إلى النطاق الذي تشمله الجسيمات النانوية. وبالفحص الدقيق للجزيئات العضوية الغروية الكبيرة اتضح أنها مكونة من عدة أجزاء متماثلة تشابه مع البوليمرات حيث تحتوي على عدة مجاميع فعالة كما أنها تتميز بقدرتها الكبيرة على التشتت والانتشار (Guo and Santschi, 1997). وبصفة عامة، فقد أمكن تقسيم الغرويات البيئية إلى ثلاثة أنواع رئيسة من التركيبات وهي غرويات غير عضوية، مواد دبالية (مواد حامض الهيوميك Humic substances) وبوليمرات حيوية كبيرة مثل السكريات العديدة وغيرها. وفيما يتعلق بالوظيفة الدقيقة للغرويات فما زالت تحتاج إلى الكثير من الدراسات.

#### ● السخام Soot

إن عمليات الاحتراق سواء أكانت طبيعية أم بفعل الإنسان والتي قد تكون ذات مصدر ثابت أو متحرك، فإنها تنبعث منها أنواع كثيرة ومتباينة من الجسيمات. من ضمن هذه الجسيمات تلك التي يُطلق عليها مجازاً

(جسيمات فائقة الدقة Ultrafine particles) وهي التي يقصد بها أحياناً الجسيمات النانوية. وفيما يتعلق بالدراسات المرجعية التي أجريت على مادة السخام الصادرة عن احتراق الكربون الأسود، فهي دراسات محدودة. والسخام في حد ذاته عبارة عن مركبات أو جسيمات ناتجة من إعادة تكثيف أثناء الاحتراق غير الكامل للوقود والتي تنبعث إلى طبقات الجو حيث تتوزع وتنتشر ثم تترسب على ما يحيط بها من أنواع التربة والمياه. والكربون الأسود تبين أنه يتم استخدامه بالكثير من الصناعات مثل استغلاله كمادة حشو للمركبات المطاطية وبشكل أساسي في صناعة إطارات السيارات. وعموماً، فإن حجم جسيمات الكربون الأسود قد تقع في نطاق النانومتر حيث تتراوح أبعادها ما بين ٢٠ إلى ٣٠٠ نانومتر (Blackford and Simons, 1987).

الجدول رقم (١، ٥). قائمة تصنيف الجسيمات النانوية.

| النوع  | التكوين   | العنصر                     | أمثلة  |
|--|---|----------------------------|--|
| طبيعية<br>Natural  | نشأة حيوية بفعل<br>الكائنات الحية   | غرويات عضوية<br>كائنات حية | أحماض هوميك وفولنيك<br>فيروسات   |
|  | نشأة جيولوجية   | سخام                       | فوليرينات  |
|  | نشأة جوية   | أيروسولات                  | أحماض عضوية  |
|  | حجم بركانية   | سخام                       | ألويب كربون نانوية، فوليرينات، كرات نانوية أجسام نانوية بصلية الشكل  |
| غير عضوية<br>Inorganic   | نشأة حيوية  | أكاسيد                     | ماجنتيت  |
|  | نشأة جيولوجية   | معادن<br>أكاسيد            | فضة، زئبق<br>أكاسيد حديد   |
|  | نشأة جوية   | طمي<br>أيروسولات           | ألوفان Allophane<br>ملح البحر  |
| من صنع الإنسان<br>Anthropogenic<br>(جسيمات مصنعة أو<br>مهندسة) | ناتج ثانوية<br>By-products<br>مهندسة/مصنعة<br>Engineered/<br>Manufactured | نواتج احتراق               | ألويب كربون نانوية، كرات نانوية<br>الكربون الأسود، فوليرينات،<br>ألويب كربون نانوية فعالة<br>بولي إيثيلين جليكول (PEG)<br>Polyethyleneglycol |
|  | ناتج ثانوية<br>By-products  | جسيمات نانوية مبردة        | جسيمات معدنية بلاستيكية  |
|  | مهندسة<br>Engineered  | أكاسيد                     | ثنائي أكسيد التيتانيوم<br>ثنائي أكسيد السيليكون  |
|  |   | معادن                      | فضة، حديد  |
|  |   | أملاح                      | معدن الفوسفات  |
|  |   | سيليكات ألومنيوم           | زئبق، الطمي، السيراميك   |

### ● الفوليرينات وأنابيب الكربون النانوية المنتجة طبيعياً بشكل غير مقصود

#### Natural and unintentional produced fullerenes and carbon nanotubes

على الرغم من أن كل من جسيمات الفوليرينات وأنابيب الكربون النانوية قد يتم إعتبارها على أنها من الجسيمات النانوية المهندسة إلا أنها تعتبر ذات مصدر طبيعي (خاصة الفوليرينات) أو أنها ذات علاقة وطيدة بالبيئة (خاصة أنابيب الكربون النانوية). وبالحديث الدقيق عن نشأة الفوليرينات، فقد تبين أن بعضها يكون منشأه من مصادر فضائية من بين النجوم (Interstellar) والتي وصلت إلى كوكب الأرض من خلال المذنبات (Comets) أو من خلال كويكبات (Asteroids) وذلك طبقاً لما أشار إليه العالم (Becker et al., 1996). أما معظم هذه الجسيمات، فمن المعتقد أنها من الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات [Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)] التي نتجت بدورها من مصادر محلية أو أثناء عمليات التحول للعديد من العناصر عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٣٠٠ إلى ٥٠٠م في وجود عنصر الكبريت (Heymann et al., 2003) أو أن يكون مصدرها ناتج من عمليات الاحتراق الطبيعية.

### ● الجسيمات النانوية غير العضوية المنتجة طبيعياً بشكل غير مقصود

#### Natural and unintentionally produced inorganic nanoparticles

إن الجسيمات النانوية غير العضوية الطبيعية قد يكون مصدرها من الغلاف الجوي، أو مصدر جيولوجي أو حيوي. بناءً على ذلك، فإن هذه الجسيمات تتواجد في أي مكان مثل أنظمة التربة والأنظمة الجيولوجية (Banfield and Zhang, 2001). أيضاً، فإن الجسيمات النانوية غير العضوية اتضح أنها موجودة في جميع مكونات إيروسولات الغلاف الجوي كما أنها تعتبر من مصادر تكوين الجسيمات الأكبر حجماً والتي تؤثر بشكل كبير على المناخ العالمي وكيمياء الغلاف الجوي ووضوح الرؤية وانتقال الملوثات فيما بين المناطق المختلفة بالعالم (Anastasio and Martin, 2001). ومن أمثلة هذه الجسيمات تلك التي تنبعث من السيارات خاصة من جزئية محولات التيار الكهربية حيث تحتوي الجسيمات النانوية على معدن البلاتين (Platinum) والروديوم (Rhodium) (Zereini et al., 2001).

#### ٢- المواد والجسيمات النانوية المصنعة Manufactured nanomaterials and nanoparticles

أفادت الخبرات والتقارير الواردة عن العديد من الهيئات العلمية إلى أن مستوى التحديات الناتجة عن وجود المواد النانوية المصنعة بالبيئة ما زالت غير معروفة. فعلى سبيل المثال، لوحظ أنه في بعض أنواع الجسيمات النانوية مثل النقاط الكمية [Quantum dots, (QD)] وما تحتويه من معادن ثقيلة قد يكون لها سلوك مختلف عن الجسيمات النانوية الأخرى. إضافة إلى ذلك، فقد تشابه مكونات المواد والجسيمات النانوية بينما طبيعة التركيب قد تكون مختلفة بشكل كبير وذلك كما هو الحال في مستوى الاختلاف بين أنابيب الكربون النانوية وبين الماس. علاوة على ذلك، فإن بعض أنواع أنشطة الإنسان قد تؤدي وبشكل غير مقصود إلى إنتاج مواد وجسيمات نانوية تنساب في

الهواء أو الماء. فعلى سبيل المثال، توجد بعض الأنشطة مثل عمليات الاحتراق الداخلي بمولدات الطاقة والمحركات، عمليات الطحن، عمليات لحام المعادن تعتبر من أشهر مصادر إنتاج الجسيمات النانوية بشكل غير مقصود والتي تنتقل بدورها إلى البيئة. بناءً على ذلك، فإن عمليات تقييم المخاطر الناتجة عن تأثيرات المواد النانوية التي يتم التعرض لها وما يتبعها من أضرار يجب أن تأخذ في اعتبارها التعبير عن هذه المخاطر بشكل كمي وليس وصفي خاصة فيما يتعلق بالعلاقة بين التعرض لأنواع المواد النانوية وبين ما يتبع ذلك من أضرار.

وفي هذا المجال، فقد لوحظ أن كل من عمليات إنتاج المواد النانوية، استخداماتها والتخلص من نفاياتها تكون من الأمور المؤدية (بشكل لا يمكن تجنبه) إلى وجود وظهور هذه المواد والجسيمات بالهواء، الماء والتربة وأيضاً، بالكائنات الحية المختلفة. إضافة إلى ذلك، فقد يتم إدخال المواد النانوية وجسيماتها المصنعة إلى البيئة بشكل متعمد من خلال وجود هذه المواد بالعديد من المنتجات التي يستهلكها الإنسان وذلك مثل جسيمات السيليكا النانوية التي يتم استخدامها في صناعة المواد التشحيمية الصلبة (Solid lubricants)، جزيئات الفوليرين التي تضاف لمستحضرات التجميل، الجسيمات النانوية المعدنية وأيضاً المكونة من أكاسيد المعادن التي يتم حقنها واستخدامها بهدف إجراء عمليات معالجة للماء الأرضي، المواد النانوية المحملة على بروتينات التي تدخل في صناعة الصابون، الشامبوهات و مواد التنظيف المختلفة. أيضاً، قد تستخدم المواد النانوية في منتجات أخرى مثل إطارات الكاوتشوك، العلاء والدهانات، بعض الأدوات الرياضية مثل مضارب التنس وكذلك في صناعة شرائط الفيديو. وفي الحقيقة، فإن عملية انسياب المواد النانوية من هذه المنتجات وكيفية حدوث هذا الانسياب مازالت غير واضحة ومن ثم فمازالت هناك الكثير من التساؤلات حول هذه الجزئية. فعلى سبيل المثال، هل سيتم انسياب هذه الجسيمات النانوية في صورة منفردة أم على هيئة تجمعات أو تكتلات؟ وغير ذلك الكثير من التساؤلات.

من جهة أخرى، فإن عملية انسياب الجسيمات والمواد النانوية بشكل غير مقصود ومن ثم وصولها إلى البيئة قد تحدث من مصادر إنتاج هذه المواد مثل أماكن تصنيعها أو من المنتجات المحتوية عليها. بناءً على ذلك، فإنه بزيادة معدلات استخدام المنتجات المحتوية على المواد والجسيمات النانوية، فإن ذلك معناه تزايد معدلات وجود النفايات المحتوية على هذه الجسيمات. وبنفس الطريقة، فإن المواد النانوية المستخدمة في المجال الطبي (في مجال توصيل العقاقير إلى أماكنها المستهدفة بداخل جسم الإنسان)، سيتم التخلص منها بعد ذلك لتصل إلى مياه الصرف الصحي والتي تصل بدورها إلى مصانع معالجة هذه المياه والتي ستصبح آنذاك أحد مصادر انسياب المواد النانوية. لذلك، فإنه يجب الأخذ في الاعتبار أهمية وضرورة تقليل معدلات انسياب المواد النانوية وجسيماتها من هذه المصادر بشكل متحكم فيه بدرجة كافية وذلك على الرغم من استمرار وجود احتمالية حدوث الانسياب غير المقصود لهذه المواد والجسيمات.

إضافة إلى ما سبق ، فإنه مازالت هناك مصادر انسياب للمواد النانوية والتي من الصعوبة بمكان التحكم فيها. فعلى سبيل المثال ، عمليات الاحتكاك فيما بين المنتجات المحتوية على المواد والجسيمات النانوية ينتج عنها انسياب لهذه الجسيمات لتجد طريقها إلى البيئة. أيضاً، العواصف والأمطار الغزيرة التي تُهب على أماكن تصنيع المواد النانوية أو على طرق المدن تعتبر من الأماكن التي تتساقط منها المواد النانوية. ومن أشهر الأمثلة على ذلك ، استخدام الأنابيب النانوية في صناعة إطارات السيارات وتيل الفرامل ومن ثم ، فإن الاحتكاك الناتج من هذه المنتجات يعتبر من أحد أهم مصادر انسياب المواد النانوية وجسيماتها إلى البيئة.

#### ● الفوليرينات وأنابيب الكربون النانوية المهندسة Engineered fullerenes and carbon nanotubes

إن الفوليرينات كجسيمات نانوية عبارة عن عائلة كبيرة من أنواع الجسيمات وهي من أكثر المواد النانوية التي تم إجراء الدراسات البحثية عليها. وبالنسبة للفوليرينات المهندسة ، فقد تم تصميمها لتلبية العديد من الاحتياجات والتي منها أجهزة الضوء الإلكتروني إضافة إلى بعض التطبيقات البيولوجية (Prato, 1999; Bosi et al., 2003). ونظراً لانخفاض ذوبانية الفوليرينات في الماء ، فقد تم إجراء وتخصيص الكثير من الأبحاث عليها بهدف تفعيل وزيادة معدلات ذوبانها في الماء وتخليق أعداد كبيرة من مشتقاتها والتي تميزت جميعها بخصائص وصفات مميزة لها (Wudlo, 2002). وعلى هذا الأساس ، فقد أصبحت أنابيب الكربون النانوية من أكثر المواضيع جاذبة لعلماء الفيزياء. بمعنى آخر ، فإنه اعتماداً على طريقة التخليق المتبعة لهذه الأنابيب النانوية والتقنية المستخدمة في عملية فصلها من النواتج الثانوية وما يتبعها من عمليات تنقية وانتهاءً بإدخالها بمجاميع فعالة عليها ، فأصبح من السهولة الحصول على نواتج كثيرة مختلفة ومتباينة من هذه الجسيمات وكل نوع يكون له خصائصه المختلفة عن النوع الآخر (Dai, 2002 a & b; Giles, 2006). بناءً على ذلك ، فقد أصبحت الجسيمات النانوية سواءً فوليرينات أو أنابيب كربون نانوية من المواد ذات الاهتمام البيئي من حيث سلوكياتها ومآلها وتأثيراتها في البيئة.

#### ● بوليمرات الجسيمات النانوية المهندسة Engineered polymeric nanoparticles

إن الجسيمات النانوية التي تم تخليقها من بوليمرات عضوية قد تزايد الاهتمام بها خاصة في المجال الطبي على أساس إمكانية استخدامها كحوامل للعقاقير (Carriers for drugs). وفي الحقيقة ، فإن السبب من وراء ذلك هو إمكانية التحكم الكبير في كل من حجم وشحنة سطح وشكل ومكونات تركيب هذه البوليمرات بطريقة تجعلها مناسبة تماماً لاستخدامها في هذا المجال. وبالفعل ، فقد أشارت دراسات عديدة إلى أن هناك مدى واسع من أنواع الخلايا قادرة على امتصاص هذه النوعية من الجسيمات كما اتضح أنها كجسيمات نانوية قادرة على العبور والنفوذ من خلال الحاجز الدموي المخي (Blood Brain Barrier) (Koziana et al., 2003).

علاوة على ذلك، فقد تبين أن هناك عدد لا بأس به من أنواع الجسيمات النانوية المبلعمة قد أمكن تطويرها بهدف استخدامها في مجال معالجة تلوث كل من التربة والماء الأرضي. فعلى سبيل المثال، جسيمات بولي يوريثان ذات الخصائص المزدوجة (Amphiphilic polyurethane) لوحظ أنها تستخدم في مجال معالجة التربة + بسبب ما تحتويه من سطح خارجي محب للماء (Hydrophilic outer side) ومركز داخلي كاره للماء (Hydrophobic inner core) ومن ثم، فهي تعتبر من الجسيمات المناسبة لإزالة الملوثات الكارهة للماء مثل مواد فينانترين (Phenanthrene) من التربة (Kim et al., 2000; 2003a; 2004 a & b; Tungtittiplakorn et al., 2004 & 2005). كذلك، أمكن الحصول على مواد نانوية أخرى بوليميرية يُطلق عليها ديندرايمرات (Dendrimers) والتي أمكن توظيفها كمواد محلبة ذائبة في الماء (Xu and Zhao, 2005 & 2006).

#### ● الجسيمات النانوية غير العضوية المهندسة Engineered inorganic nanoparticles

إن الجسيمات النانوية غير العضوية المهندسة أصبحت تتداخل مع مدى واسع من المواد خاصة التي تشمل عناصر معدنية، الأكاسيد والأملاح المعدنية. فعلى سبيل المثال، الجسيمات النانوية المخلقة من عنصر الفضة أمكن استخدامها بالعديد من المنتجات التي تتميز بفعالها المضاد للبكتيريا (مطهرات أو كمستحضرات إيداعية للبكتيريا) (Morones et al., 2005). بينما الجسيمات النانوية المخلقة من عنصر الذهب فقد أمكن استخدامها بالكثير من التطبيقات حيث تم استغلال صفة نشاطها التحفيزي (Brust and Lelty, 2002). أيضاً، فإن استخدام الجسيمات النانوية لعنصر الحديد [Nanoscale Zerovalent Iron (nZVI)] في معالجة تلوث الماء الأرضي أصبح من المواضيع الأكثر اهتماماً في مجالات التطبيقات البيئية (Nowack, 2008). علاوة على ذلك، فقد تم إكتشاف أن الحديد المعدني ذو فعالية شديدة في هدم أنواع كثيرة ومتباينة من الملوثات الشائعة مثل مركبات الميثان الكلورة (Chlorinated methane)، مركبات الميثان المحتوية على البروم (Brominated methane)، ومركبات الميثان ثلاثية الهالوجين (Trihalomethanes)، ومركبات الإيثين الكلورة (Chlorinated ethenes)، ومركبات البنزين الكلورة (Chlorinated benzenes)، وبعض المركبات الهيدروكربونية عديدة الكلور (Polychlorinated Hydrocarbons)، ومبيدات الآفات (Pesticides) والصبغات (Dyes) (Zhang, 2003).

وفي هذا المجال، فقد أمكن الحصول على نتائج تشير إلى النجاح على المستوى التجارب الحقلية عندما تم استخدام جسيمات الحديد النانوية (nZVI) حيث تم حقن كمية يتراوح قدرها ما بين ١.٧ - ٤٠٠ كجم من هذه الجسيمات النانوية في الماء الأرضي (Eliot and Zhang 200١; Quinn et al., 2005). وحالياً، فقد تزايدت الطلبات على إجراء مشاريع بحثية متخصصة في معالجة المكونات البيئية الملوثة باستخدام جسيمات الحديد النانوية حتى وصلت عدد المشاريع إلى ٣٠ مشروع (Li et al., 2006a).

وفيما يتعلق بالجسيمات النانوية المكونة من أكاسيد معدنية، فقد تزايد استخدامها مؤخراً بشكل كبير بالعديد من المجالات (Aitken et al., 2006). وحديثاً، فقد دخلت الجسيمات النانوية المخلقة من أكاسيد المعادن مثل أكسيد الزنك في صناعة كرميات واقيات الشمس (Rittner, 2002). أما جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم، فقد تزايد استخدامها في الكثير من صناعات المحفزات الضوئية، الصبغات، وأيضاً كإضافات لمستحضرات التجميل (Aitken et al., 2006). علاوة على ذلك، فقد أمكن تصنيع جسيمات نانوية أخرى تحتوي على معادن مثل الكاديوم والزنك وذلك كما هو الحال في الجسيمات النانوية المعروفة باسم النقاط الكمية [Quantum dots (QDs)] التي تستخدم كأشباه موصلات (Semiconductors) في مجالات وصناعات تقنية المعلومات وأيضاً في المجالات البيولوجية الجزيئية والمجال الطبي (Gao et al., 2004).

### ٣- مآل (مصير) المواد النانوية وجسيماتها في البيئة

#### *Fate of nanomaterials and their nanoparticles in the environment*

بصفة عامة، لوحظ أن المخاطر الناتجة عن المواد والجسيمات النانوية التي تتساقط إلى البيئة تعتمد بشكل أساسي على سمية هذه المواد وعلى مستويات التعرض لها. لذلك، فقد كان من الأمور المهمة أن يتم فهم طبيعة مآل وانتقال الجسيمات النانوية في البيئة من أجل تقييم طرق التعرض ومن ثم استنباط التركيزات من هذه المواد التي من المحتمل أن يتم التعرض لها. بمعنى آخر، فإنه بمجرد انسياب المواد النانوية وجسيماتها إلى البيئة، فإن هذه الجسيمات تخضع للعديد من ميكانيكيات النقل والتغيرات الفيزيائية والكيميائية نتيجة الأحوال الجوية الموجودة بالبيئة وما يتبعها من إحداث تغيرات حيوية وكيميائية. بناءً على ذلك، فإن هذه التغيرات يمكنها أن تؤثر وبشكل كبير على درجة توزيع هذه الجسيمات في البيئة وكذلك على درجة ثباتها وأيضاً على قابليتها للإزالة بالمعالجات المائية التقليدية. إضافة إلى ذلك، فإن عمليات التجمع والتكثف لهذه المواد النانوية وعمليات التحولات الحيوية وغير الحيوية وادمصاصها على المواد العضوية المتواجدة بالمياه الطبيعية من الأمور التي تؤثر بشكل فعال على حركة المواد النانوية ومآلها في الأنظمة البيئية.

#### ٤- تحولات الجسيمات النانوية في البيئة *Transformations of nanoparticles in the environment*

إن كل من عمليات التجمع والتكثف والترسيب التي تحدث للجسيمات النانوية من المؤكد أنها تلعب دوراً هاماً في تحديد خطورة التعرض لها وثباتها في كل من الهواء والماء. وفي هذا المجال، فقد أمكن إجراء دراسات عديدة تختص ببحث انتقال الجسيمات النانوية سواءً بالنظم الغروية أو من خلال الإيروسولات. ومع ذلك، فممازالت هناك الكثير من الأمور غير المعروفة عن ما تتعرض له المواد النانوية وجسيماتها وما يحدث لها من تغيرات وتحولات بسبب الظروف البيئية المحيطة. فعلى سبيل المثال، التحولات الناتجة عن تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تتوسطها عوامل

حيوية تكون ذات تأثير في إحداث تغيرات في كيمياء هذه الجسيمات ومن ثم تتغير درجة سميتها على الكائنات الحية وكلها في الحقيقة من الأمور التي مازالت غير معروفة.

#### ● التجمع والترسيب Aggregation/sedimentation

لوحظ منذ بداية التحكم في عمليات تخليق وتصنيع المواد النانوية أنه على الرغم من أن معظمها يتم إنتاجه على هيئة جسيمات نانوية واضحة ومحددة المعالم وبأقطار تتراوح ما بين 1-100 نانومتر إلا أن الكثير من هذه الجسيمات لوحظ أنها تميل إلى أن تتجمع معاً على هيئة تجمعات فردية عند وجودها في الماء. فعلى سبيل المثال، جسيمات (anatase) التي تتراوح أقطارها حول 20 نانومتر، فإنها تتجمع معاً مكونة كتلات ثابتة يصل قطرها إلى 200 نانومتر. أيضاً، بعض الجسيمات النانوية مثل الفوليرول كربون 60 المحتوية على مجاميع هيدروكسيل [Hydroxylated C<sub>60</sub> (Fullerols)] تعمل على تكوين تجمعات تصل أقطارها حول 20 نانومتر عندما تتواجد في المياه النقية. وفي الحقيقة، فإن هذه التجمعات ربما تكون شديدة الثبات؛ نتيجة أنها تميل إلى إحداث التجمع مع بعضها على فترات زمنية قد تصل إلى عدة شهور أو أكثر وذلك كما أوضحه العالم (Brant et al., 2005 a & b).

وبالنسبة للأسس التي تحكم ثبات هذه التجمعات، فمازالت غير واضحة. وفي هذا السياق، فقد يتم التحكم في ظاهرة التجمع من خلال مقدار الطاقة الخاصة بالجسيمات النانوية. أيضاً، فقد تساهم ظاهرة كراهية الجسيمات للماء (Hydrophobicity) أو ظاهرة الترابط الكيميائي بين الجسيمات النانوية يمكن أيضاً أن تشجع على حدوث ظاهرة التجمع بين الجسيمات في الماء. هذه التأثيرات تبين أنها قد تتفاقم في وجود بعض العوامل المساعدة على حدوث الأدمصاص فيما بين الجسيمات أو فيما بين الجسيمات الأصغر حجماً وباللغة الدقة والتي تميل إلى امتلاك طاقات كبيرة على أسطحها. كذلك، لوحظ أن قوى التجاذب المغناطيسي (Magnetic attractive forces) فيما بين الجسيمات النانوية للحديد قد يتم استغلالها في معالجة تلوث الماء الأرضي (Phenrat et al., 2007).

وعلى العكس مما سبق، فإن الجسيمات النانوية اتضح أنها قد تكون ثابتة في الماء نتيجة قوى التنافر الإلكترونية-ستاتيكية بين الجسيمات. وهذه الجسيمات المتناثرة لوحظ أنه بإضافة كميات ضئيلة من الأملاح مثل الصوديوم أو المغنسيوم، فإنها تميل إلى تكوين تجمعات. وقد لوحظ أنه في معظم أنواع المياه الطبيعية سواءً أكانت مياه سطحية أم مياه أرضية، فإنها تحتوي على تركيزات تصل إلى مليمولار أو أكثر من ذلك من الكاتيونات سواءً كانت أحادية أم ثنائية التكافؤ وهي من المكونات التي تتيح من إحداث عملية تجمع الجسيمات النانوية في الماء.

وبناءً على حدوث ظاهرة التجمع والتكتل للجسيمات النانوية، فقد اتضح أن هذه الظاهرة قد تؤثر في مآل المواد النانوية في المياه الطبيعية. وفي هذا الإطار، فإن الجسيمات النانوية والتي تتجمع معاً في نظام غروي لتصل أحجامها إلى عدة ميكرونات والتي تتواجد على صورة منفردة، فقد لوحظ أنها لا ترسب من محاليلها. وقد اتضح

أن السبب من وراء ذلك هو أن الجسيمات صغيرة ودقيقة بالقدر الكافي وهو الأمر الذي يجعل قوة الجاذبية لهذه الجسيمات أقل من قوى الطفو وكذلك قوى السحب التي تعمل على الإبقاء على هذه الجسيمات في صورة معلقة علاوة على الانتشار الحراري للجسيمات والذي يساعد على بقائها بشكل مشتم ومنتشر. وعلى أية حال، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية يمكنها أن تتجمع وتتكتل في تجمعات أو تكتلات كبيرة يصل حجمها إلى النطاق الميكروني بشكل كبير نسبياً بالقدر الذي تتمكن معه قوى الجاذبية من السيطرة على القوى الأخرى ومن ثم يتم ترسيب هذه التجمعات من معلقاتها.

ومن وجهة النظر البيئية، فقد تبين أن ترسب تجمعات وتكتلات الجسيمات النانوية من الأمور المتوقعة لتصل إلى حالة من التراكم في التربة الرسوبية بالبحيرات أو الأنهار وذلك بالقطع في حالة عدم حدوث تدهور للجسيمات النانوية. وقد أشارت الكثير من المشاهدات إلى أن ميل الجسيمات النانوية إلى أن تتجمع يكون أكبر ومعدلات أعلى مع تزايد القوى الأيونية للمحلول الذي تتواجد فيه الجسيمات النانوية وكذلك مع ارتفاع تركيز الكاتيونات ثنائية التكافؤ مثل الكالسيوم ( $Ca^{2+}$ ) والمغنسيوم ( $Mg^{2+}$ ). لذلك، فإن الجسيمات النانوية سوف تميل للتجمع بصورة أكبر في مياه البحار (نتيجة زيادة القوى الأيونية) عنه في الماء العذب.

ومن الناحية العلمية، فإن ظاهرة تجمع الجسيمات النانوية اتضح أنها من المشاكل المحيرة للكثير من العلماء خاصة عندما يتعلق الأمر بتقييم سمية هذه الجسيمات حيث يضطر الكثير من العلماء إلى استخدام محاليل منظمة فسيولوجية (Physiological buffers) ذات قوى أيونية كبيرة وهذا من الأمور التي تساهم في حدوث التجمع وترسيب للجسيمات النانوية. بناءً على ذلك، فقد كان من الأمور الصعبة التي يواجهها الباحثون هو إجراء دراسات تقييم لسمية الجسيمات النانوية (في حالتها المنفردة) وذلك خارج الجسم الحي (*in vivo*) والتميز بين تأثيراتها عند وجودها في حالة منفردة مقابل وجودها في حالة تجمعات. ولذلك، فقد لوحظ أن المحاليل المنظمة الفسيولوجية تسبب سرعة حدوث التجمع للجسيمات النانوية ومن ثم ترسب هذه الجسيمات من محاليلها على الخلايا المنزرعة خارج الجسم الحي والتي تتواجد في قاع أطباق وأوعية الزراعة حتى عند المستويات المنخفضة من التركيزات التي قد تصل إلى ٥ ملجم/لتر وذلك كما أوضحه العالم (Long et al., 2006).

#### ● تحولات الأكسدة والاختزال Redox transformation

لوحظ أن تفاعلات الأكسدة والاختزال لها القدر الكبير من الأهمية في مختلف النظم والمكونات البيئية. بمعنى آخر، فإن هذه النوعية من التفاعلات لوحظ أنها تحدث سواءً في المكونات البيئية الحية وغير الحية كما أنها تعتبر من الأساسيات التي تحكم عمليات التحول للكثير من المركبات الكيميائية العضوية بالبيئة. أيضاً، فهذه التفاعلات تحكم أساسيات العديد من تفاعلات الترسيب والانحلال التي تؤثر بعد ذلك في احتجاز وحركة المعادن

غير العضوية. وفيما يتعلق بالجسيمات النانوية، فقد تبين أن تفاعلات الأكسدة والاختزال يمكنها أن تغير من كيمياء سطح هذه الجسيمات ومن ثم تكون هناك احتمالية لأن تؤثر على سمية هذه الجسيمات وحركتها ومآلها النهائي في البيئة.

وفيما يتعلق بالتحويلات غير الحيوية للجسيمات النانوية، فهي قد تشمل ارتباطها بالماء كما أشار إليه العالم (Zhang et al., 2003) حيث أوضح أن هناك تغيراً معنوياً في تركيب الجسيمات النانوية لكبريتات الزنك التي تصل أقطارها إلى ٣ نانومتر كما استطاعت من تغير طبيعة تفاعلات الأكسدة والاختزال لهذه الجسيمات. إضافة إلى ذلك، فمن أوضح الأمثلة على أهمية تفاعلات الأكسدة والاختزال هو ما يحدث من استخدام الجسيمات النانوية للحديد [Zerovalent iron nanoparticles ( $Fe^0$ )] في عمليات معالجة الماء الأرضي حيث تعمل هذه الجسيمات على إحداث تفاعلات أكسدة سريعة عندما تنساب إلى البيئة. وفي هذه الجزئية، فإن جسيمات الحديد النانوية تتأكسد إلى أكاسيد الحديد حيث يتم من خلال ذلك حدوث عملية اختزال للملوثات البيئية المستهدفة مثل ترواي كلوروإيثيلين (Trichloroethylene) وذلك طبقاً لما أوضحه العالم (Liu et al., 2005).

وبناءً على حدوث عملية الأكسدة، فإن خصائص سطح الجسيم سوف تتغير، وتتنخفض درجة الحموضة من ٦.٥ إلى ٤ وذلك عند نقطة التعادل الكهربائي، كما ستتنخفض مساحة سطح الجسيمات ويتغير التركيب الكيميائي للجسيمات لتتحول معظمها من صورة الحديد عديم التكافؤ إلى أكاسيد الحديد ماجنيتيت (magnetite) وماجيميت (maghemite). بناءً على ذلك، فإن التغيرات الحادثة في صفات وخصائص الجسيمات يمكن بالتالي أن تؤثر في احتمالية تجمعها وحركتها ومن ثم مآلها في البيئة وبالتالي ربما تتغير معها سميتها نتيجة التغيرات الحادثة في كل من حجم الجسيم، مساحة سطحه و شحنة سطحه (Long et al., 2006).

علاوة على ما سبق، فقد أشارت دراسة معملياً إلى إمكانية حدوث تفاعلات إدخال مجاميع هيدروكسيل (Hydroxylation) على الجسيمات النانوية للفوليرينات أثناء وجودها بالماء ولكن تحت درجة حرارة مرتفعة (٨٥-٩٠°م) أو تحت ظروف شديدة القلوية (محاليل مائية لهيدروكسيد الصوديوم). بناءً على هذه الدراسات، فمن غير الواضح إذا ما كانت هذه التفاعلات يمكن أن تحدث بالبيئة أم لا. وفي هذا السياق، فقد قام العالم (Brant et al., 2005 a & b) بإيضاح أن جسيمات الفوليرينات (شديدة الكراهية للماء) سوف تصبح قابلة للذوبان بعد عدة شهور في المحاليل المائية وهذا مما يستدل منه على حدوث تفاعلات إدخال مجاميع الهيدروكسيل والتي يمكن حدوثها ولكن بمعدلات بطيئة ولكنها تحدث تحت الظروف البيئية. من هذه الدراسات المحدودة يتضح مدى أهمية الاستمرار في إجراء دراسات بحثية تتعلق بتأثير العوامل الجوية والبيئية وما تشمله من درجة حموضة، حرارة، ملوحة وغير ذلك على الجسيمات النانوية المصنعة ومن ثم يمكن معرفة التحويلات البيئية لهذه الجسيمات.

وفيما يتعلق بتفاعلات الأكسدة والإختزال التي تتعرض لها الجسيمات النانوية بداخل النظم البيولوجية، فإن هذه التفاعلات من الممكن حدوثها تحت الظروف البيئية. فعلى سبيل المثال، أشارت إحدى الدراسات إلى حدوث أكسدة لجسيمات الفوليرينات بفعل أنظمة السيوكروم ب ٤٥٠ (Cytochrome P<sub>450</sub>) وقد نتج عن ذلك عدة نواتج مؤكسدة (Hamano et al., 1995).

#### ● ادمصاص المادة العضوية، الأيونات الأكسجينية والبروتينات

##### Adsorption of organic matter, oxanions and proteins

من الأمور التي تم الإتفاق عليها فيما بين المتخصصين في تقنيات الجسيمات النانوية هو أن كيمياء أسطح هذه الجسيمات تحدد في النهاية مآل هذه الجسيمات في البيئة ومن ثم سميتها وتأثيراتها في أي نظام بيولوجي. أيضاً، فإن المواد النانوية المهندسة تعتبر من المواد التي عرف عنها بزيادة نشاط أسطحها سواءً من خلال طبيعة البناء الهندسي لمكوناتها الكيميائية أو بسبب ارتفاع نسبة أسطحها إلى أحجامها ومن ثم تتميز هذه الجسيمات بارتفاع طاقة أسطحها. بناءً على هذه الخصائص الفريدة من نوعها، فإن للجسيمات النانوية قدرة كبيرة لأسطحها للدخول في التفاعلات ومن ثم يكون لديها قدرة كبيرة على ادمصاص أنواع عديدة من المواد الذائبة الموجودة بالمياه الطبيعية. ومن ضمن أنواع المواد العضوية الذائبة تلك التي تنتمي إلى المواد العضوية أو المعادن الثقيلة التي تحتوي على كاتيونات وأنيونات. ويشئ من التفصيل، فيلاحظ أن المادة العضوية الذائبة [Dissolved Organic Matter (DOM)] مثل المواد المائية لحمض الهيوميك الناتجة من الطحالب والنباتات الراقية انضح أنها كثيرة التواجد بالبيئة. هذه المواد العضوية الذائبة تبين أنها مكونة من جزيئات عضوية متجمعة مثل أحماض الهيوميك (Humic acid)، وأحماض الفولفيك (Fulvic)، والسكريات العديدة (Polysaccharides).

وفي الحقيقة، فإن جميع هذه المواد انضح أنها تحتوي على الكثير من المجموع الكيميائية الفعالة مثل مجاميع حامض الكربوكسيليك والمجاميع الفينولية وغيرها. أيضاً، فإن هذه المواد تبين أنها تكون ذات شحنات سالبة عند درجة الحموضة المتعادلة كما أنه من المحتمل احتواؤها على مجاميع يُطلق عليها (Chromophores) والتي تتميز بقدرتها على امتصاص ضوء الشمس، ونتيجة لهذه الخاصية، فقد تؤدي ظاهرة امتصاص ضوء الشمس إلى تكوين نواتج فعالة كيميائياً تحتوي على ذرات من الأكسجين الأحادي التي تزيد من سمية الجسيم النانوي أو أن تعمل على تحوله وذلك كما أوضحه العالم (Goldstone et al., 2004). وبناءً على ادمصاص المادة العضوية الذائبة على الجسيمات النانوية، فإن ذلك معناه حدوث تغيير في شحنة أسطح هذه الجسيمات ومن ثم تثبيط تجمعها وعليه تزداد حركتها في البيئة.

إضافة إلى ما سبق، فقد انضح أن الأيونات الأكسجينية (Oxoanions) مثل أيونات أكاسيد الزرنيخ (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) أو أكاسيد الكروميوم (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) يتم ادمصاصها على الجسيمات النانوية. وعلى هذا الأساس، تبين أنه

يمكن استخدام الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد أو الحديد عديم التكافؤ في إزالة أنيونات الزرنيخ من الماء (Kanel et al., 2005) وقد تبين ذلك بسبب ما تم ملاحظته من أن الأنيون الأكسجيني للزرنيخ يتم ادمصاصه بشدة على أسطح أكسيد الحديد ويتم إحتجازه. أما الكروميوم سداسي التكافؤ والمعروف بأنه من الملوثات البيئية الشائعة، فيتم اختزاله وادمصاصه على أسطح الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد (Cao and Zhang, 2006). بناءً على ذلك، فقد أصبح هناك اعتقاداً سائداً بأن احتجاز المعادن الثقيلة السامة مثل الزرنيخ الثلاثي والحماسي والكروميوم السداسي تبين أن للمواد النانوية القدرة على زيادة حركة وانتقال هذه الملوثات البيئية ومن ثم زيادة معدلات امتصاص هذه المعادن السامة بداخل الكائنات.

علاوة على ذلك، فقد أمكن إثبات أن البروتين يمكن ادمصاصه على أنابيب الكربون النانوية (Bradley et al., 2004) وأيضاً على الجسيمات النانوية للذهب (Chithrani et al., 2006)، كما أمكن إثبات الارتباط الشديد للبروتين على الأكاسيد المعدنية (Kenansis et al., 2000). بناءً على ذلك، فإنه نتيجة ادمصاص كل من الأنيونات الأكسجينية والبروتينات على الجسيمات النانوية، فمن المحتمل أن ذلك يؤثر بالتبعية على حركة ومآل هذه الجسيمات في البيئة ومن ثم تتأثر خصائصها وتأثيراتها السامة على النظم البيولوجية المختلفة.

#### ٥- حركة ومآل الجسيمات النانوية في البيئة

##### Mobility and fate of nanoparticles in the environment

إن الحركة الكبيرة للجسيمات النانوية في البيئة من الممكن أن تدل على أن هناك إمكانية لتزايد التعرض لها؛ نتيجة لتزايد انتشارها على مسافات كبيرة ومن ثم تكون هناك فرصة كبيرة لثباتها في البيئة بشكل مؤثر. ومن إحدى الظواهر التي من المحتمل أن تعمل على خفض التعرض للمادة النانوية هي ميلها للاتصاق بالأسطح (الترسيب) وهذا علاوة على أنها قد تلتصق ببعضها (تجمع). وفي الحقيقة، فإن حدوث كلا الظاهرتين سواءً الترسيب أو التجمع للجسيمات النانوية اتضح أنها مرتبطتان وتعتمدان في حدوثهما على التشابه في القياسات الجيوكيميائية. فعلى سبيل المثال، الجسيمات القابلة للذوبان في الماء وشديدة الحركة في الغلاف الجوي أو بالماء السطحي ربما تكون أقل حركة في البيئة المحتوية على الماء الأرضي بين الطبقات الصخرية وذلك في حالة ما إذا كانت هذه الجسيمات قابلة للاتصاق بالأسطح المعدنية (المتواجلة بالصخور). وكما تم التويه إليه سابقاً، فإن ظاهرة الالتصاق التي تتميز بها الجسيمات تعتمد أساساً على ارتفاع قيمة النشاط السطحي لها. وعلى أساس هذه الظاهرة، يتم استخدام العديد من أنظمة ترشيح معالجة مياه الشرب وأيضاً في الكمادات وأجهزة التنفس الصناعي الواقي من الغازات السامة وذلك اعتماداً على ظاهرة الالتصاق للجسيمات والتي تعمل على حجز واحتباس الجسيمات النانوية.

#### ● الترسيب Deposition

إن كل من ظاهرتي ترسيب الجسيمات النانوية وتجمعها تعتبر من الظواهر قريبة الصلة ببعضهما بل وتعتبر من العوامل التي تكون في صالح إزالة الجسيمات النانوية من خلال الترسيب ومن ثم يتم تجميع هذه الجسيمات

الترسية. من هنا يتضح أن هناك خطوتان إحداهما هي الترسيب والأخرى هي التجمع وهما اللذان يتحكمان في انتقال الجسيمات بعد الالتصاقهم ببعض. فعلى سبيل المثال، ترسيب الجسيم في أحد الصخور المائية يمكن وصفه على أنه عملية تابعة لتقل الجسيم إلى سطح غير متحرك (مادة الصخر) والتي يُطلق عليها المُجمِّع (Collector) يتبع ذلك التصاق الجسيم بالمُجمِّع وذلك كما وصفه العالم (Omelia, 1980). وقد أشارت الدراسات النظرية السابقة إلى أن الجسيمات التي انتقلت إلى سطح المُجمِّع حينما ينساب السائل الذي يحمل هذه الجسيمات تبعاً لنموذج العالم هابل (Happel model) (Happel, 1958)، فإن الجسيمات تمر بدرجة كافية وتصبح قريبة من سطح المُجمِّع وتكون ملاصقة به بفعل الجاذبية أو بفعل الانتشار البراوني (Brownian diffusion) وذلك كما تمت الإشارة إليه بواسطة العالمان (Tufenkji and Elimelech, 2004) وهي أيضاً من الأمور التي يتم التعبير عنها رياضياً بما يعرف بمصطلح الكفاءة النظرية للمُجمِّع ( $\eta_0$ ) وتُنطق (eta zero). وعموماً، فقد أمكن التعبير عن ترسيب الجسيمات النانوية من الناحية النظرية باستخدام العديد من النماذج الرياضية التي تعبر عن انتقال الجسيم في غياب طاقة التناثر وذلك طبقاً لما أشار إليه العديد من العلماء ( Yao et al., 1971; Adamczyk, 1989; Elimelech and Omelia, 1990 a & b; Veerapaneni and Weisner, 1993; Elimelech, 1994). وعلى أية حال، فقد اتضح أنه حينما يكون التصاق الجسيم من الأمور غير الملوكة، فإن جزءاً فقط من الجسيمات التي تصادم مع سطح المُجمِّع هي التي يتج عنها عملية الترسيب وذلك كما أشار إليه العالم (Lowry and Weisner, 2007).

إضافة إلى ما سبق، فقد أوضحت العديد من الدراسات النظرية إلى أن هناك العديد من القوى التي يكون لها تأثير على عملية انجذاب الجسيمات وذلك مثل قوى التجاذب التي يُطلق عليها فان دير فالز (van der Waals) وقوة التناثر الكهربائي والتي يُطلق عليها قوى (DLVO) (وهذه الأحرف عبارة عن مختصرات لأسماء العلماء الذين استطاعوا التعبير عن هذه القوى (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeck)؛ وذلك طبقاً لما قاموا بنشره من أبحاث (Derjaguin and Landau, 1941) ، (Verwey and Overbeck, 1948).

ومن الناحية الرياضية، فإن النسبة بين معدل ترسيب الجسيم على المُجمِّع إلى معدل تصادم الجسيم مع المُجمِّع أمكن التعبير عنه بمصطلح معامل كفاءة الالتصاق (Attachment Efficiency Factor,  $\alpha$ ) وهكذا أمكن التعبير عن كفاءة الالتصاق وغيره من العوامل من خلال النماذج الرياضية والتي قام العالمان (Lowry and Weisner, 2007) بالإشارة إليها.

#### ● أغلفة لتقليل الترسيب Coatings to minimize deposition

بصفة عامة، اجتمعت آراء العلماء المتخصصون على أن خصائص أسطح الجسيمات النانوية هي التي تحدد إلى حد كبير مدى قابليتها للتجمع أو الترسيب. وقد تبين أن الجسيمات النانوية التي تتميز بقلّة تجمعها وانخفاض

معدلات ترسيبها على أسطح المواد التي تتواجد حولها، فإن هذه الجسيمات تكون بذلك أكثر حركة في البيئة مقارنة بالجسيمات القابلة للتجمع والترسيب. وعلى هذا الأساس، فقد كانت هذه الصفات من الأمور التي جعلت هناك تباطؤ في عملية تصميم الجسيمات والمواد النانوية حتى أنه قد أمكن التوصل إلى نوعية من الجسيمات النانوية التي ليس لديها القدرة على الانتشار سواءً في البيئة المائية أو حتى في المذيبات العضوية ولكن أتضح أنها سريعاً ما تتجمع وتصبح في صورة معلق. بناءً على ذلك، فإنه من أجل التحكم وتحسين هذا السلوك من الجسيمات النانوية في محاليلها ومن أجل تحسين وظيفتها، فقد كان ولا بد من التفكير في معاملة أسطح هذه الجسيمات النانوية بمواد لها القدرة على تحسين سلوكها وهذا بالتحديد ما تم التوصل إليه من حيث تحسين معدل وصول العديد من العقاقير إلى مستقبلاتها المستهدفة بشكل متخصص (Chen and Dormidontova, 2005) أو أن تكون للجسيمات النانوية المعدلة في أسطحها القدرة على تكوين معلقات غروية ثابتة سواءً في المذيبات العضوية أو المائية (Duan et al., 2005).

وفي هذا المجال، فقد أمكن استخدام العديد من المواد القادرة على تغليف أو طلاء أسطح الجسيمات النانوية وذلك مثل ما تم اللجوء إليه من حيث استخدام الببتيدات (Peptides) في تغليف الجسيمات النانوية المصممة على هيئة نقاط كمية (Quantum dots) وذلك من أجل تصوير الأورام الخبيثة (Cui et al., 2006). أيضاً، أمكن استخدام مواد تغليفية عبارة عن مواد ذات نشاط سطحي ذات وزن جزيئي منخفض أو استخدام مواد عديدة البوليمرات مرتفعة الوزن الجزيئي بهدف حماية الجسيمات النانوية من حدوث التلبد السريع (Rapid flocculation) (Salch et al., 2005). كذلك، فإن كل من مادة (Sodium dodecyl benzene sulfonate) أو مادة (Alkyl polyglucosides) من المواد ذات النشاط السطحي شائعة الاستخدام في تغليف وطلاء الجسيمات النانوية. أيضاً، فقد تستخدم مواد مثبتة (Stabilizer) للجسيمات النانوية وذلك مثل البوليمرات غير المشحونة مثل (Polyethylene glycol) أو (Carboxymethyl cellulose) أو قد تستخدم المواد عنيدة الإلكتروليتات المشحونة مثل (Polystyrene sulfonate) أو (Poly aspartic acid). وهذه المواد المثبتة أتضح أنها تعمل على إحداث تنافر فيما بين الجسيمات النانوية وبعضها.

بناءً على ما سبق، فقد أتضح أن تغليف الجسيمات النانوية قد يؤثر على سميتها سواءً من خلال تثبيط مستوى التلامس بين الجسيمات النانوية وبين الكائنات الحية أو من خلال تغيير كيمياء أسطحها. وهذا في حد ذاته أتضح أنه من الأمور التي تستحق بالفعل الكثير والمزيد من الدراسات التي تستهدف استخدام مواد طلائية أو مواد مغلقة للجسيمات النانوية بالقدر الذي يقلل من سمية هذه الجسيمات. وفي هذا السياق، فقد أتضح أن الجسيمات النانوية للذهب عندما تكون مغلقة بسلسلة جانبية موجبة الشحنة، فإنه تكون سامة لبكتيريا (*Escherichia coli*) بينما إذا كانت الجسيمات مغلقة بمواد سالبة الشحنة فلا تكون لها أية تأثيرات سامة (Goodman et al., 2004). وفي

هذه الجزئية. فإن ميكانيكية تقليل سمية الجسيمات النانوية ومآل المواد المغلفة لها ما زالت من الأمور غير المعروفة على وجه الدقة.

#### ٦- الحيز البيئي Environmental compartment

إن معرفة أنواع المكونات البيئية وأقسامها ومصادرها المتنوعة وكذلك عمليات التحولات المختلفة التي تحدث للجسيمات النانوية من الممكن أن يساعد على تحديد أهم الأماكن التي تتواجد بها الجسيمات النانوية بعد أن تنساب إلى البيئة. وفي الحقيقة، فإن معرفة هذه المعلومات اتضح أنها تساعد إلى حد كبير ويشكل مباشر في معرفة التركيزات من الجسيمات النانوية والتي يتعرض لها الإنسان وغيره من الكائنات ومن ثم قد يساعد ذلك على التوصل إلى جسيمات نانوية غير ضارة بالبيئة كما تساعد على التوصل إلى سياسات وقواعد منظمة مبنية على معرفة علمية في إدارة الأمور والشئون البيئية.

ومما لا شك فيه، فإن البيئة عبارة عن نظام شديد التعقيد وأهم ما يميزه هو الديناميكية والحركة ومن ثم، فمن الصعوبة إن لم يكن من المستحيل اتخاذ النظام البيئي كنموذج ثابت. وبناءً على ذلك، فإنه بالنماذج التقليدية التي يتم تمثيلها للنظام البيئي وهو عبارة عن ذلك الصندوق البسيط الذي يشتمل على نماذج التوزيع لأي مادة بين الماء والهواء والتربة، فإنه اعتماداً على حقيقة هذه المكونات الأساسية للنظام البيئي، فإن توزيع المواد فيما بينها قد أمكن التعبير عنه بنماذج رياضية ناتجة من حركات المواد المختلفة فيما بين هذه المكونات وهي النماذج الحركية التي تصف عملية إتران وجود المواد بين المكونات البيئية سالفة الذكر. وبناءً على ما هو متاح من معلومات علمية وتقنية عن الجسيمات النانوية وما يحدث لها من انتقال وتحولات في البيئة وتفاعلاتها مع النظام الحيوي، فمن الممكن الاستدلال أو التخمين بأن معظم الجسيمات النانوية تكون قليلة الحركة بالبيئة المسامية علاوة على ما يحدث لهذه الجسيمات من تجمعات وتكتلات تجعلها تترسب من محاليلها وعليه من السهولة أن تتواجد في الأنواع المختلفة من التربة بصورة أكبر عن ما يمكن الكشف عنه في صورة معلقة بالغلاف الجوي. بناءً على ذلك، فإن التركيزات الكبيرة من المواد النانوية في البيئة من المفترض أن تتواجد بشكل أساسي في أو بالقرب من مصادر انسيابها في ماء التربة.

وفيما يتعلق باحتمالية حدوث تحولات حيوية للجسيمات النانوية فقد اتضح أن تلك الجزئية من المواضيع قد تم دراستها بشكل غير كافي إلا أن القليل من هذه الدراسات أشار إلى احتمالية حدوث تفاعلات بين أنابيب الكربون النانوية وبين القشريات الصغيرة ذات الأرجل المجدافية المتواجدة بقاع البحار وهذا تبعاً لما أشار إليه العالم (Templeton et al., 2006). لذلك، فإن درجة ثبات المواد النانوية في البيئة سيعتمد بدرجة كبيرة على قابليتها للتحول الحيوي والذي قد يكون من المحتمل أن يكون من الميكانيكيات الهدمية للمواد النانوية. وعلى هذا الأساس، فإنه بالنسبة للمواد النانوية الكارهة للماء مثل أنابيب الكربون النانوية أو الفوليرينات والتي تكون غير قابلة للتلتهور

الحيوي، فإن مآل هذه المواد سيكون معتمداً على مدى معدلات انسيابها إلى البيئة والتي قد يتهي بها الأمر؛ لأن تكون مشابهاً للمركبات عديدة الكلور ثنائية الفينيل [Polychlorinated biphenyls (PCBs)] وأنواع أخرى من الملوثات العضوية الثابتة [Persistent Organic Pollutants (POPs)] والأخيرة معروف عنها ثباتها الشديد وميولها لتكون مرافقة للعديد من الجسيمات في البيئة. بمعنى آخر وبصورة مختصرة ومركزة، فإن العالم ما زال بحاجة شديدة للمزيد من الدراسات البحثية التي تهتم بتقدير المآل النهائي للمواد النانوية في البيئة.

#### ٧- تقنيات معالجة الجسيمات النانوية Treatment technologies for nanoparticles

بافتراض أن الجسيمات النانوية المتواجدة بالبيئة (أو بأحد مكوناتها مثل الماء) ذات تأثيرات سلبية (تأثيرات سامة على سبيل المثال)، لذلك، فمن الضروري التفكير وبجدية في عمل واتخاذ الإجراءات العملية اللازمة لإزالة هذه المواد وبحث مدى كفاءة العمليات التقليدية المتبعة في تنقية مياه الأنهار ومياه الشرب مثل أنظمة الترسيب والتجميع أو المرشحات الرملية والمرشحات الغشائية والتي يجب التأكد من كفاءتها في إزالة والتخلص من المواد النانوية وهذا ما سوف يتم الإشارة إليه بالنقاط التالية.

#### ● التليد والترسيب Flocculation/sedimentation

إن كل من الماء السطحي والماء الأرضي اللذان يستخدمان كمصادر لمياه الشرب، اتضح أنهم يحتويان على العديد من الجسيمات الدقيقة مثل الطمي، والسيلت، والمواد العضوية الطبيعية، وأكاسيد الحديد والمنجنيز علاوة على الكائنات الدقيقة. وعموماً، فإن عملية التليد (Flocculation) عبارة عن إحدى طرق معالجة المياه التي تهدف إلى تجميع هذه الجسيمات الصغيرة لتكون بعدها جسيمات كبيرة يمكنها أن تترسب من الماء في جهاز التنقية (Clarifier) ومن ثم يمكن إزالتها. ومن المواد المستخدمة في هذه العملية هو حجر الشَّب (Alum) وأملاح الحديد أو البوليمرات العضوية المخلفة سواء أكانت هذه المواد على حدى أم على هيئة خلاط مع بعض الأملاح المعدنية. ومن الناحية العلمية، فقد اتضح أن كل من حجر الشَّب والحديد، فإن كل منهما يعمل على تزايد القوة الأيونية ومن ثم تسبب ترسيب التركيزات المرتفعة من جسيمات كل من  $[Al(OH)_3]$  أو  $[Fe(OH)_3]$  التي تتكامل مع الجسيمات الأخرى مثل جسيمات الطمي أو الجسيمات النانوية المهتصة التي تترسب بعد ذلك من الماء.

#### ● الترشيح Filtration

إن عملية الترشيح (في معالجة الماء)، يقصد بها إمرار الماء من خلال مرشحات ذات ثقوب غاية في الدقة بهدف إزالة الجسيمات التي لم تترسب أو لم تتجمع. ومن أشهر أنواع المرشحات المستخدمة في هذا الغرض تلك المحتوية على عجيبات فحم الأنتراسيت (Anthracite coal) الذي يتم وضعه تحت طبقة من الرمل. وقد أشارت بعض الدراسات إلى كفاءة هذه الوسيلة في إزالة العديد من المواد النانوية مثل (أنابيب الكربون النانوية، وجسيمات ثاني

أكسيد التيتانيوم، والجسيمات النانوية من الحديد وأكاسيد الحديد) والتي لها خاصية التجمع والترسيب (Brant et al., 2007; Phenrat et al., 2007; Saleh et al., 2007 a & b). بناءً على ذلك، فإنه حتى الوقت الراهن، فلا توجد أية دلائل تشير إلى أن الوسائل المتبعة الحالية غير كافية لإزالة المواد النانوية من الماء المعالج.

#### ٨- وصف وكشف الجسيمات النانوية في البيئة

##### Characterizing and detecting nanoparticles in the environment

من الأمور الطبيعية والمتوقعة هو أنه نتيجة التزايد وانتشار استخدام المواد النانوية وجسيماتها المهندسة في مختلف المجالات الصناعية والطبية والزراعية وغيرها، فإن ذلك سيتهي به الأمر إلى ظهور هذه الجسيمات النانوية في التربة، التربة الرسوبية (الرسابة Sediment) وكذلك بالممرات المائية. بناءً على تلك الحقيقة، المتوقعة، فإنه للأسف مازالت الطرق القادرة على كشف وكذلك وصف الجسيمات النانوية المتواجدة في المكونات البيئية مثل التربة أو الرسابة مازالت طرق محدودة. وبإلقاء نظرة واقعية على الوضع الراهن، فنجد أنه من الصعوبة الوصول إلى مرحلة الوصف الكامل للتركيب الكيميائي والشكل الخارجي للجسيمات النانوية المتواجدة بصورة نقية نسبياً في محاليلها تحت الظروف المعملية. بمعنى آخر يمكن أن تتخيل مدى صعوبة الكشف عن الجسيمات النانوية المتواجدة في مكونات بيئة تحتوي على الكثير من التراكيب والحلات المعقدة التي تشمل على المواد النانوية والمواد الطبيعية. وللتذكير بأهم الخصائص والصفات التي يجب الكشف عنها للجسيمات النانوية تلك التي تشمل كل من حجم الجسيم، توزيع الجسيم، والشكل، والتركيب، والمكونات الكيميائية، وشحنة السطح، ومساحة السطح، وجود أو غياب المواد المغلفة (الطلائية) للجسيم والتي تتميز بنشاطها السطحي. وعلى هذا الأساس، فقد أمكن التوصل إلى عدة تقنيات يمكنها الكشف والتقدير لهذه القياسات ولكن في نفس الوقت فهي لا تشمل تقنية واحدة وإنما هناك عدة تقنيات مختلفة يجب اللجوء إليها (Burtson et al., 2004). بمعنى آخر، فإن الأدوات شائعة الاستخدام التي يمكن استعمالها في تقدير هذه القياسات أمكن إدراجها في الجدول رقم (٥.٢) شاملة بذلك كل من مميزات وعيوب كل طريقة وطبيعة الصعوبات التي تواجه القائم في استخدامها للكشف عن المواد النانوية المتواجدة بالبيئة.

#### ٩- تحديات وصف الجسيمات النانوية بالأنظمة الطبيعية

##### Challenges in characterizing nanoparticles in natural systems

كما سبق اثنويه إليه سابقاً، فإن وصف المواد النانوية في محاليلها النقية تحت الظروف المعملية باستخدام الأدوات والطرق والتقنيات المشار إليها في الجدول رقم (٥.٢)، اتضح أنها من الأمور الشائعة فيما بين الكثير من المعامل. وفي الحقيقة، فإن هذه التقنيات وما تشمله من أجهزة معقدة اتضح أنها مكلفة إقتصادياً بشكل كبير. فعلى سبيل المثال، الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ (TEM) تتراوح تكلفته ما بين رُبع مليون دولار وحتى عدة ملايين من الدولارات. ليس هذا فحسب وإنما اتضح أن هناك عدة تحديات تواجه عملية التعرف و وصف المواد النانوية المتواجدة بالبيئة. ومن أوائل هذه التحديات تلك المتعلقة بحقيقة أن تركيز الجسيمات النانوية المهندسة في البيئة من

الممكن أن يكون منخفض. بناءً على ذلك، فقد يجب اللجوء إلى إجراء عملية فصل بين الجسيمات النانوية المهتسة وبين المواد النانوية الطبيعية ومن ثم، فمازالت الطرق المتاحة للفصل بين كلا النوعين تيبين أنها غير موثوق بها بالدرجة الكافية. كذلك، فمن الصعوبات الكبيرة هو فصل وعزل المواد النانوية وجسيماتها من عينات التربة أو الرسابة وهذا في حد ذاته مازال في حاجة شديدة إلى المزيد من الدراسات التي تستطيع التوصل إلى طرق متخصصة في عزل المواد والجسيمات النانوية من عينات المكونات البيئية.

إضافة إلى ذلك، فإن العديد من طرق الوصف والتعريف للجسيمات النانوية يتطلب أن تكون العينات في ظروف جافة ويتم تحليلها تحت تفريغ وهذا في حد ذاته قد يغير من طبيعة العينة. علاوة على ذلك، فهناك احتمالية حدوث ظاهرة التجمع للجسيمات النانوية نتيجة ما تعرضت إليه من ظروف جفاف ومن ثم فإن البيانات التي سيتم الحصول عليها من حجم الجسيمات وتوزيعها ومساحة أسطحها ستكون غير صادقة ولا تعكس الوضع الحقيقي للجسيمات التي تكون بالفعل قد تجمعت معاً بالعينة البيئية. أيضاً، فإن طبيعة أخذ العينات من البيئة قد تكون طريقة لا تعكس التجانس بالدرجة الكافية.

الجدول رقم (١٠). قائمة بالطرق والتقنيات المتاحة في الكشف عن الجسيمات النانوية بالعينات البيئية ومميزات وعيوب كل طريقة (تقلاً عن: Lowery and Wiesner, 2007).

| العيوب   | المميزات   | الطريقة (التقنية)   |
|--|--|---|
|  | Particle size and distribution   | حجم وتوزيع الجسيم   |
| صعوبة تفسير النتائج نتيجة تعدد طرق التوزيع والتشتت للجسيمات في العينة. لا يمكنها التمييز بين أنواع الجسيمات ولا معرفة شكل الجسيمات، قياسات الحجم قد تعتمد على التركيز والوقت. لا يمكن الحصول على أية معلومات كيميائية. | يمكنها قياس حجم وتوزيع الجسيم في نفس مكان العينة. ويمكن تطبيق الطريقة على الجسيمات ذات أحجام تتراوح من ٠.١ ميكرومتر وحتى ٦ ميكرومتر. | المعبر الضوئي الديناميكي للضوء<br>Dynamic Light Scattering (DLS)        |
| لا يمكن من خلاله الحصول على معلومات كيميائية. الجسيمات لابد لها من أن تكون ملتصقة على سطح ما.  | يمكن من خلاله قياس حجم الجسيم وشكله.   | ميكروسكوب القوة الذرية (AFM)  |
| لا بد من إعداد العينات بعد تحللها وهذا ما يسبب تجميع العينات.  | تصوير مباشر لحجم الجسيم وشكله. يمكن الحصول على معلومات كيميائية من الجسيمات بشرط استخدام بعض أجهزة الكشف المتخصصة.                   | الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ<br>Transmission Electron Microscopy (TEM) |
| يتطلب أن تكون تراكيز الجسيمات منخفضة (أقل من ١٠ <sup>٦</sup> جسيم/م <sup>٣</sup> ). لا يمكنه الحصول على أية معلومات كيميائية أو تركيبية.   | له القدرة على قياس الجسيمات في الطور الغازي، بسيط وغير مكلف.   | محلل الحركة الأيونية<br>Differential Mobility Analyzer                  |
| يتطلب تحفيز العينة وهذا يتسبب في تجميع العينات.  | صورة مباشرة عن شكل الجسيم.   | الشكل Shape<br>الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ<br>(TEM)                   |
|  | صورة مباشرة عن شكل الجسيم.   | ميكروسكوب القوة الذرية (AFM)  |

تابع الجدول رقم (٥,٣).

| الطريقة (التقنية)   | المميزات  | العيوب  |
|---|---|---|
| المكونات الكيميائية<br>Chemical Composition<br>الميكروسكوب الإلكتروني شفاف (TEM) مع الكشف عن الطاقة المشتتة لأشعة إكس<br>(Energy Dispersive X-Ray Detection, EDS)                                     | تقدم معلومات كيميائية عن أماكن محددة على الجسم.                     | غالباً ما تكون المعلومات المتحصل عليها شبه كمية<br>Semi-quantitative  |
| ICP-MS<br>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy.<br>أو قياس طيف الإنبعاث المرئي<br>Atomic Emission Spectrometry (AES)<br>الطيف الإلكتروني لأشعة إكس (XPS)<br>X-Ray Photo Electron Spectroscopy | تقدم معلومات عن المكونات الكيميائية للجسيم.                         | تتطلب حالة تجفيف وغالباً ما تكون شبه كمية ولا تقدم معلومات عن الشكل أو الحجم.<br>حساسيتها منخفضة والنحبات الناتجة قد تكون متداخلة في حالة العينات اللطيفة مما يصعب من حالة التعرف على الجسيمات النانوية الموجودة بالعينة. |
| تحليل أشعة إكس<br>(XRD)<br>X-Ray Diffraction  | تقدير الأطوار البلورية. ويمكنها قياس الحجم البللوري بشكل غير مباشر. | تتطلب حالة تجفيف وغالباً ما تكون شبه كمية ولا تقدم معلومات عن الشكل أو الحجم.<br>حساسيتها منخفضة والنحبات الناتجة قد تكون متداخلة في حالة العينات اللطيفة مما يصعب من حالة التعرف على الجسيمات النانوية الموجودة بالعينة. |
| شحنة السطح<br>Surface Charge<br>حركة الهجرة الكهربية<br>Electrophoretic Mobility  | نتيح من إجراء حسابات الجهد للوجود على سطح الجسيم.                   | لا يمكن الحصول على أية معلومات كيميائية أو عن شكل أو حجم الجسيم.  |
| مساحة السطح المتحصنة<br>Specific Surface Area<br>N <sub>2</sub> -BET  | سهولة التماس والحصول على معلومات عن مساحة السطح المتخصص.            | لا يمكن الحصول على أية معلومات متعلقة بشكل أو حجم الجسيم. تتطلب تجفيف العينة وهذا قد لا يمثل مساحة سطح الجسيم أثناء وجوده في الماء أو بالأنظمة البيولوجية.  |

## ١- أمثلة عملية لتحليل الجسيمات النانوية Practical examples of nanoparticles analysis

## ● الغرويات العضوية Organic colloids

إن طرق الكشف والتقدير الكمي عن الغرويات العضوية في البيئة المائية كوسيلة للكشف عن الجسيمات النانوية تعتبر من الطرق المحدودة إلى حد ما (Lead and Wilkinson, 2006). ومن هذه الطرق تلك المعروفة بالطرق الميكروسكوبية سواء أكانت تشمل الميكروسكوب الإلكتروني أم ميكروسكوب القوة الذرية، هناك أيضاً طريقة تجزيء الحجم (Size fractionation) مثل طريقة الترشيح الفائق (Ultrafiltration)، تجزئة المجال المتدفق (Field-Flow Fractionation, FFF) أو ما يُعرف مجازاً بالطرد المركزي (Centrifugation)، الفصل الكروماتوجرافي سواء أكان هذا الفصل عن طريق الحجم [Size Exclusion Chromatography (SEC)] أم النفاذية عن طريق الجيل [Gel permeation Chromatography (GPC)]. أيضاً، اتباع طريقة يُطلق عليها كشف نواتج الهدم بالليزر [Laser induced Breakdown

Detection (LIBD)). وهذه التقنيات بتنوعها تبين أنه يمكن استخدامها في الكشف والتقدير الكمي للجسيمات النانوية العضوية المتواجدة في البيئات الطبيعية مثل مياه الشرب والبحيرات (Wagner et al., 2003 & 2004).

#### ● الكربون الأسود/السخام Black carbon/soot

توجد الكثير من طرق تقدير كميات الكربون الأسود في كل من الأنواع المختلفة من التربة وكذلك الرسابة والتي قام بوصفها العالم (Cornelissen et al., 2005). وبصورة شديدة الإختصار، فإن هذه الطرق يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أقسام، طرق بصرية (Optical)، طرق حرارية (Thermal) وطرق كيميائية (Chemical). القسم الأول من الطرق (طرق بصرية)، تعتمد على استخدام الميكروسكوبات الضوئية ويقتصر استخدامها على الجسيمات التي تتراوح أحجامها ما بين ٥-١٠ ميكرومتر. أما الطرق الأخرى، فإن معظمها يعتمد على إزالة المادة العضوية المحتوية على الكربون الأسود كخطوة أولية من خلال إحداث تفاعلات أكسدة اختيارية (Selective Oxidation) بواسطة تفاعلات حرارية أو كيميائية. أما ما تبقى من جسيمات كربونية فتلك التي يُطلق عليها الكربون الأسود والتي يتم تقدير كميتها باتباع العديد من الطرق مثل طريقة إجراء عد الجسيمات بالميكروسكوب أو من خلال المعايرة (Titration) أو عن طريق استخدام جهاز الرنين المغناطيسي (NMR) أو طريقة تحليل الدليل الجزيئي (Molecular Marker Analysis) أو عن طريق التحليل العنصري (Elemental Analysis).

وفي جميع هذه الطرق، فمن أهم الأخطاء التي من الصعوبة تجنبها هي تداخل المادة العضوية (وهذا ينتج عنه زيادة الكمية المقدرة وهو ما يُطلق عليه Overestimation) أو أن يتم فقدان لكمية الكربون الأسود أثناء عمليات التناول أو نتيجة تزايد معدلات تفاعلات الأكسدة عن الحد المطلوب وهذا ما يؤدي إلى انخفاض الكمية المقدرة (Under estimation). وحالياً، فمن أكثر الطرق اتباعاً تلك المعتمدة على إحداث تفاعلات الأكسدة الكيموحرارية (Chemo-thermal Oxidation (CTO)) عند درجة حرارة قدرها ٣٧٥م (Gustafsson et al., 2001; Elmquist et al., 2004).

#### ● الجسيمات النانوية المهندسة المحتوية على الكربون

##### Engineered carbon-containing nanoparticles

إن التقدير الكمي لجسيمات الكربون النانوية خاصة جسيمات الكربون ٦٠ (C<sub>60</sub>) أو ما يُطلق عليها الفوليرينات عادة ما تتم باستخدام قياسات الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي (UV-Vis) ولكن ذلك عندما تكون تلك الجسيمات بتركيزات مرتفعة. وقد اتضح أن مجالات امتصاص جسيمات الكربون ٦٠ للضوء تقع في مجال من الأطوال الموجية ٣٣٦، ٤٠٧، ٥٤٠ و ٥٩٥ نانومتر ولكن هذه الطرق اتضح أنه يتم إتباعها فقط تحت الظروف المعملية. أما في حالة التركيزات المنخفضة من جسيمات الكربون ٦٠، فيتم الكشف عنها باستخدام أنظمة الفصل الكروماتوجرافي السائل عالي الأداء [High Performance Liquid Chromatography (HPLC)] وذلك كما أشار إليه العالم (Fortner et al., 2005) ولكن في الوقت نفسه، فقد أمكن تطوير وسيلة أخرى تعتمد على قياس

طيف الكتلة (Mass-Spectrometry) وذلك كما أوضحه العالم (Kozlovski et al., 2004). وفيما يتعلق بالكشف عن جسيمات الفوليرينات في العينات الطبيعية مثل الصخور والمعادن، فقد تم اتباع طرق الفصل الكروماتوجرافي عالي الأداء، وذلك كما قام بتقديرها العالم (Heymann et al., 1995).

وفيما يتعلق بتقدير كميات أنابيب الكربون النانوية في البيئة الطبيعية، فقد تتواجد بعض الطرق التي تعتمد على استخدام الميكروسكوب الإلكتروني الذي أمكن من خلاله التعرف على أنابيب الكربون النانوية في بعض أنواع التلوج ولكن كان التقدير وصفيًا فقط وليس كميًا (Mitt et al., 2004 a & b). أما عن تقدير أنابيب الكربون النانوية تحت الظروف المعملية فهناك العديد من الطرق مثل استخدام طريقة الامتصاص الضوئي سواءً أكان الضوء المرئي أم الأشعة فوق البنفسجية خاصة في حالة التركيزات المرتفعة (Sano et al., 2001). وفي هذا الصدد، فقد أشار الكثير من العلماء بأن أنابيب الكربون النانوية قد أظهرت امتصاصاً شديداً للضوء عند منطقة الأطوال الموجية للضوء فوق البنفسجي والضوء المرئي حيث كانت أعلى قيمة امتصاص عند الطول الموجي ٢٥٣ نانومتر (Jiang et al., 2003)، ٢٦٦ نانومتر (Liu et al., 2006a)، ٢٥٠ نانومتر (Sano et al., 2001) وامتصاص قوي للضوء عند أطوال موجية وصلت إلى ١٢٠٠ نانومتر (Karajamagi et al., 2006).

وفي بعض التطبيقات الطبية، فقد يتم تغطية أنابيب الكربون النانوية بمواد بوليميرية ذات ضوء فلوريسينسي (Didenko et al., 2005) أو بمركبات عديدة النيوكليوتيدات مثل تلك الموجودة بالحامض النووي (DNA) (Heller et al., 2005). وهذه التغطية تبين أنها تتيح من الكشف عنها عند استخدامها بالمحاليل الطبية المختلفة. أيضاً، فقد أمكن فصل لأنابيب الكربون النانوية بعيداً عن الشوائب والجسيمات الكربونية الأخرى غير منتظمة الشكل باستخدام الفصل الكروماتوجرافي المعتمد على العزل الحجمي [Size Exclusion Chromatography (SEC)] المزود بكاشف أشعة فوق بنفسجية (UV-detector) حيث كان الطور المتحرك عبارة عن مذيبات عضوية ومحاليل مائية وذلك كما أشار إليه العديد من العلماء (Duesberg et al., 1998 a & b; 1999; Miyagi et al., 2001).

#### ● الجسيمات النانوية غير العضوية الطبيعية والمهندمة Natural and engineered inorganic nanoparticles

توجد العديد من الطرق والتقنيات المستخدمة في تعريف و وصف الجسيمات النانوية غير العضوية الطبيعية والتي قام باستعراضها العالم (Burleson et al., 2004). من أكثر هذه التقنيات اتباعاً تلك المعتمدة على استخدام الميكروسكوب الإلكتروني النفاذ [Transmission Electron Microscopy (TEM)] والميكروسكوب ذو المجس المسح [Scanning Probe Microscopy] حيث يمكن من خلال تلك التقنيات الحصول على صور للجسيمات النانوية وهي بحالة منفردة. وفي الحقيقة، فإن هذه التقنيات يعيبها أنها مكلفة اقتصادياً علاوة على أنها تعمل على مقدار ضئيل جداً من العينة بالقدر الذي يصعب معه أن تكون العينة المفحوصة تكون ممثلة بالقدر الكافي للمنطقة البيئية المراد

فحص محتواها من هذه الجسيمات النانوية. علاوة على ذلك، فإن طريقة تحضير العينات وظروف القياس غالباً ما تؤدي إلى تغيير الشكل والصفة التركيبية للجسيمات النانوية. وعموماً، فقد تم استخدام تلك الطرق في الكشف عن الجسيمات النانوية التي أنتجتها البكتيريا بعد عزلها من التربة والرسابة والماء (Burlison et al., 2004). وفيما يتعلق بطرق تحليل الجسيمات النانوية غير العضوية المهندسة، فلم تظهر أية تقارير متخصصة حتى وقت قريب ولكن ربما تتواجد بعض الطرق التي قد تظهر أثناء أو بعد إصدار هذا الكتاب. وفي هذا الشأن، فقد ظهرت دراسات قليلة حول وصف الجسيمات النانوية المسماة (النقاط الكمية Quantum dots, QDs) المحتوية على الكاديوميوم حيث تم استخدام تقنية الفصل الكروماتوجرافي ذو العزل الحجمي (SEC) (Krauger et al., 2005). كذلك، فقد أمكن استخدام تقنية تجزئة المجال المتدفق [Field Flow Fractionation (FFF)] وذلك للكشف عن ثبات جسيمات أكسيد الزنك في معلق التربة (Gimbert et al., 2007).

### ثانياً: ظهور سلوك وتأثيرات الجسيمات النانوية في البيئة

#### Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment

#### (أ) تكوين، انبعاث، ظهور ومآل الجسيمات النانوية في البيئة

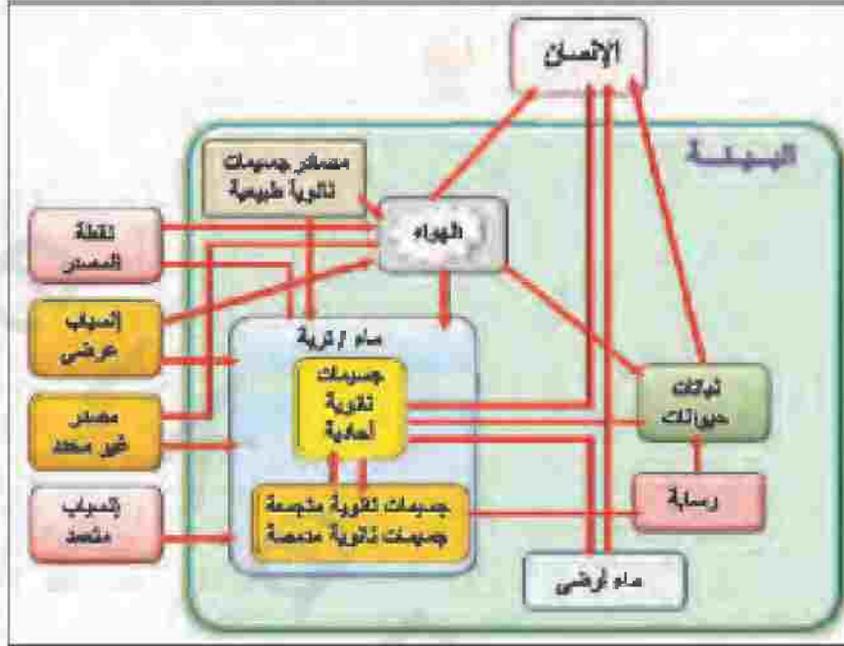
#### Formation, Emission, Occurrence and Fate of Nanoparticles in the Environment

#### ١ - نظرة عامة Overview

في البداية، يجب التذكير بأن عملية تقييم المخاطر الناتجة عن استخدام المواد النانوية وما تحتويه من جسيمات تتواجد بالمنتجات التجارية والتطبيقات البيئية يتطلب في المقام الأول الفهم الكامل عن حركة الجسيمات النانوية، إنتاجها الحيوية وسميتها. وفي الحقيقة، فإنه يجب الاعتراف بأن الجسيمات النانوية لكي يمكن اعتبارها مصدراً للخطر، فيجب أولاً التأكد من وجود احتمالية التعرض لها وأن ذلك التعرض ينتج عنه ضرر. وبشكل مبسط يمكن استيعابه، فإن كل من مراحل ومسالك الجسيمات النانوية التي تحدث لها في البيئة أمكن التعبير عنها في الشكل رقم (٥.٢).

ومن خلال هذا الشكل، يتضح أن انسياب الجسيمات النانوية قد تأتي من مصادر انبعاثها وذلك مثل أماكن إنتاجها أو مصانع معالجة النفايات المائية أو قد تكون مصادر غير منتجة لهذه الجسيمات مثل الملابس المصنعة من مواد نانوية. أيضاً، فهناك احتمالات لوجود هذه الجسيمات بالبيئة؛ نتيجة انسياب غير متعمد نتيجة حادثة ما أثناء عمليات الإنتاج أو النقل للمواد المحتوية عليها. كذلك، قد يحدث نوع من الانسياب لهذه الجسيمات بشكل متعمد كما هو الحال عند استخدام الجسيمات النانوية المصنعة من عنصر الحديد عديم التكافؤ والتي يتم حقنها بشكل مباشر بالماء الأرضي الملوث بالمذيبات الكلورينية. ولقد لوحظ أنه عندما يتم انسياب الجسيمات النانوية بشكل مباشر

إلى داخل لثة أو التربة أو الغلاف الجوي، فإن هذه الجسيمات ينتهي بها المطاف في التربة أو الماء سواءً بشكل مباشر أو غير مباشر وذلك كما هو الحال عند معالجة مياه الصرف الصحي وتداول النفايات والترسيب الهوائي.



الشكل رقم (٥،٧). رسم تخطيطي يوضح مسالك الجسيمات الثانوية من الغلاف الجوي إلى البيئة وكذلك تفاعلاتها في البيئة وعرض الإنسان لهذه الجسيمات (مقتلاً عن: Nowack and Bucheli, 2007).

وتحت الظروف البيئية، فإن تكوين تجمعات وتكتلات الجسيمات الثانوية يؤدي إلى تكوين جسيمات أكبر والتي يمكن إصطيادها أو إزالتها من خلال عمليات الترسيب ومن ثم، فإن ذلك يؤثر على مستوى تركيز الجسيمات الثانوية المتواجدة. بناءً على ذلك، فإن الإنسان قد يتأثر بشكل مباشر بالجسيمات الثانوية من خلال تعرضه للهواء أو التربة أو الماء المحتوي أي منهم على هذه الجسيمات أو بشكل غير مباشر من خلال استهلاكه لنباتات أو الحيوانات التي استطاعت أن تراكم هذه الجسيمات الثانوية. وعموماً، فقد لوحظ أن الجسيمات الثانوية المتكتلة أو المدمجة ستكون أقل قدرة على الحركة إلا أنه من الممكن أن يتم امتصاصها بواسطة الحيوانات التي تعيش بالتربة الرسوبية أو من خلال الكائنات الآكلة الترشيفية (Filter feeders) بالسلسلة الغذائية كما تم الإشارة إليه بواسطة وكالة حماية البيئة (EPA, 2007) إلا أنه ما زالت البيانات التي تؤكد ذلك غير متوافرة بالقدر الكافي.

#### ● الغرويات العضوية Organic colloids

بصفة عامة، أشارت الدراسات إلى أن مواد الغرويات العضوية عادة ما تتواجد بكثرة ووفرة بمقدار عشرة أضعاف الجسيمات الدقيقة للمواد العضوية مثل تلك التي تصل أحجامها إلى ٠.٧ ميكرومتر والتي تتواجد بأسطح

مياه البحر (Sharp, 1973; Benner et al., 1992). وقد اتضح أن تجمع الجسيمات الغروية في المياه ومن ثم ترسيبها يؤدي إلى إزالة المركبات من الماء والتربة وهذا يؤدي بدوره إلى تكوين تراكيب دقيقة لتربة تتميز بالمسامية والتي تعتبر من الأماكن المفضلة وبشكل أساسي لنمو الكائنات الدقيقة وكذلك كأماكن للإتاحة الحيوية للمواد المغذية لهذه الكائنات. والجسيمات الغروية اتضح أن لها عدة تأثيرات معنوية على الملوثات، المغذيات، الأمراض وانتقالها ومدى إتاحتها الحيوية (Lead and Wilkinson, 2006). والجسيمات الغروية في حد ذاتها تبين أنها مسامية التكوين وعليها شحنات سواءً من الخارج أو الداخل. والشحنة الإجمالية التي تتواجد بهذه الغرويات اتضح أنها راجعة لفعال درجة الحموضة والقوة الأيونية ومن ثم؛ فإن أسطح هذه الغرويات قد يكون مرتبطاً بالماء بدرجات متفاوتة حيث تتواجد عليها مناطق محبة للماء (Hydrophilic) وأخرى كارهة للماء (Hydrophobic).

#### ● السخام Soot

كما سبق التنويه إليه سابقاً، فإن الاحتراق غير الكامل للوقود يؤدي إلى حدوث تفاعلات إعادة تكثيف بالطور الغازي وهي التي ينتج عنها تراكيب أروماتية كروية الشكل ولكن بشكل متجمع يُطلق عليه السخام (Goldberg, 1985). وبالإضافة إلى السخام، فإن الاحتراق غير الكامل للشكولات الحيوية ينتج عنه كذلك تراكيب دقيقة، متبقية ومخلفات كربونية من المادة الأصلية (الفحم). وعلى هذا الأساس، فإن خصائص الكربون الأسود الناتج عن عمليات الاحتراق تتباين بشكل كبير من حيث أحجام جسيماتها وشكلها وتركيبها وذلك لتكون في مدى واسع خاصة في أحجامها التي تتراوح ما بين المقياس النانومتري وحتى المقياس الميكرومتري (Middelburg et al., 1999).

ونظراً لأهمية ذلك، فقد قام العالمان (Kuhlbusch and Crutzen, 1995) بحساب واستنتاج الكميات المنتجة من الكربون الأسود الناتج من عمليات الاحتراق للمواد الحيوية واتضح أنها تتراوح ما بين ٠.٠٥ إلى ٠.٢٧ طن/عام على المستوى العالمي. أما عن كمية السخام الناتج من الكربون الأسود والتي تترسب في النهاية بالتربة والرطوبة، فهي في الحقيقة من البيانات والمعلومات التي من الصعوبة معرفتها نتيجة التفاوت الكبير وعدم اليقين في عمليات تقديرها على الوجه المقبول علمياً.

#### ● الفوليرينات وأنابيب الكربون النانوية Fullerenes and carbon nanotubes

إن من الأمور التي فوجئ بها العلماء هي ما تم إكتشافه من وجود الفوليرينات (كجسيمات نانوية) وذلك في المواد الجيولوجية والحفريات القديمة التي تعود إلى ما يقرب من ٢ بليون عام (Becker et al., 1994). ومن أكثر المواد البيئية التي تحتوي على الفوليرينات، هي الطمي المتبقي من العصر التلثي الطباشيري (Cretaceous/Tertiary) والعصر الترياسي (عصر بداية ظهور الثدييات) حيث كان الاعتقاد بأن هذه الجسيمات النانوية قد تكونت نتيجة الحرائق

الهائلة نتيجة إصطدام الشهاب والنيازك بسطح الأرض (Chijiwa et al., 1999). أيضاً، أمكن الكشف عن الفوليرينات في بعض الصخور الزجاجية التي تكونت عندما كان الرعد يرتطم بالأرض (Heymann et al., 2003). كذلك، فقد أمكن العثور على كل من الفوليرينات وأنايب الكربون النانوية بالمركز وألب الثلجي المتكون منذ كانت الأرض مغطاة بكساء أخضر كثيف (Esquivel and Murr, 2004) وهذا ما يستدل منه على أن هذه الجسيمات قد تواجدت بالهواء قبل استخدام الإنسان للثيران. أيضاً، فقد أمكن الكشف عن أنايب الكربون النانوية الطبيعية في خليط الفحم النباتي المختلط بالبتروول الذي تم استخراجه من آبار الزيوت البترولية (Velasco-Santos et al., 2003). من هذه الشواهد والاكتشافات يتضح أن الحرارة المرتفعة ليست شرطاً مسبقاً في تخليق أنايب الكربون النانوية إلا أنه يمكن إنتاجها تحت الظروف الطبيعية والجيولوجية وما بها من ضغط مرتفع وحرارة عالية. أيضاً، فقد لوحظ أن أنايب الكربون النانوية قد تكونت من احتراق الوقود الغازي (Bang et al., 2004) وكذلك يمكن تكوين هذه الأنايب النانوية أثناء إنتاج السبائك المعدنية والصلب (Chernozatonskii et al., 1997). إضافة إلى ذلك، فقد تبين أن الفوليرينات قد ظهرت في الانبعاثات الصادرة من المصانع التي تستمد طاقتها من احتراق الفحم (Utsunomyiya et al., 2002)، وفي البترول والديزل (Murr and Soto, 2005; Lee et al., 2002). أيضاً، فقد أمكن الكشف عن وجود الفوليرينات بتركيزات مرتفعة (٣ ملجم/كجم وحتى ١ جرام/كجم) في قضبان وأعواد الحبر الصيني المصنعة من السخام الذي تم الحصول عليه من الاحتراق البطيء للزيوت (Heymann et al., 2003).

#### ● الجسيمات النانوية غير العضوية الطبيعية Natural inorganic nanoparticles

في العقد الأول من القرن الحادي والعشرين، تبين أن عملية تكوين أنوية الجسيمات النانوية المتواجدة بالغلاف الجوي ينتج عنها تكوين إيروسولات متناهية الدقة والتي يزداد حجمها تدريجياً لتصبح ذات أحجام نانوية (Biswas and Wu, 2005). ومن أهم أنواع الجسيمات أو الجزيئات البادئة لتكوين الإيروسولات بالغلاف الجوي كجسيمات نانوية هو حامض الكبريتيك، حامض النيتريك والغازات العضوية. ومن بعد ذلك، فإن طبيعة نمو وزيادة حجم الجسيمات النانوية تعتبر هي العملية الرئيسة التي تؤثر في الفترة الزمنية لحياة هذه الجسيمات بالغلاف الجوي ويليها بعد ذلك عوامل أخرى مثل طبيعة تفاعلات التكثيف للغازات منخفضة البخر وارتباطها مع غيرها من جسيمات نانوية مع حدوث تفاعلات مع أسطحها مما يزيد من كتلة الجسيمات (Annastasio and Martin, 2001). وفي هذا الشأن، فقد اتضح أن معدلات الانبعاثات للجسيمات الدقيقة إلى الغلاف الجوي قد تضاعفت وتبين أن من أهم مكوناتها هي نواتج الاحتراق والإيروسولات الناتجة من أكسدة أنواع عديدة من المركبات الغازية مثل ثاني أكسيد الكبريت وغيره من المركبات (Kittelson, 1998). إضافة إلى ما سبق، فقد تبين أن عمليات التجوية الكيميائية (تأثير العوامل الجوية في الشكل والتركيب الكيميائي للأشياء) لكل من السيليكات، الأكاسيد والمعادن الأخرى

عادة ما ينتج عنها جسيمات نانوية مثل السيليكا غير محددة الشكل، مركبات ألومينوسيليكات مائية مثل الألووفان (Allophane)، جسيمات من الطمي مثل الهالوسيت (Halloysite) وأكاسيد مثل ماجنيت (Magnetite) وهيماتيت (Hematite).

من جهة أخرى، فإن الكائنات الدقيقة اتضح أنه يمكنها توليد جسيمات نانوية من خلال توليد طاقة أيضا عن طريق أيونات غير عضوية تشارك في تفاعلات الأكسدة والاختزال. فعلى سبيل المثال، أكسدة الحديد الثنائي ينتج عنه تكوين أكسيد الحديد كذلك تبين أن هناك عدة أنواع من الجسيمات النانوية من أكاسيد النجنيز والتي يتم تكوينها سواءً بخارج أو داخل الخلية (Matsunaga and Sakaguchi, 2000). كذلك، فقد لوحظ أن الكبريتيدات (Sulfides) يمكن إنتاجها بفعل البكتيريا القادرة على إحداث تفاعل اختزال للكبريتات (Sulfate reducing bacteria) وتكون النتيجة تكوين جسيمات نانوية مثل كبريتيد الزنك الذي أمكن الكشف عنه على أسطح البكتيريا (Gilbert and Banfield, 2005).

ومما لا شك فيه أن الخصائص الفيزيائية مثل نقطة الإنصهار (Melting point)، درجة التوصيل الكهربائي (Electrical conductivity) والقدرة التفاعلية مثل النشاط التحفيزي (Catalytical activity) والسعة الإمتزازية (Sorption capacity) للجسيمات النانوية المتكونة اتضح أنها جميعاً من الخصائص التي تتغير بشكل كبير تبعاً لحجم الجسيمات والذي يتفاوت ويختلف بقدر كبير عن المادة الأصلية المكونة للجسيم؛ وذلك طبقاً لما أشار إليه العالمان (Madden and Hochella, 2005).

(ب) بعض العمليات الخاصة التي تحدث للجسيمات النانوية في البيئة

#### Some Specific Processes of Nanoparticles in the Environment

##### ١- تجمع الغرويات العضوية والجسيمات النانوية في الماء

##### Aggregation of organic colloids and nanoparticles in water

لاحظ الكثير من العلماء بأن الجسيمات الغروية الطبيعية أو حتى الجسيمات النانوية في البيئة قد تتفاعل فيما بينها وكذلك مع جسيمات نانوية طبيعية أخرى وكذلك مع جسيمات أكبر قد تكون غير نانوية. وفي الأنظمة الطبيعية، فإن تكوين التجمعات يمكن أن يتم بين هذه الجسيمات وذلك من حيث كونها من العمليات الطبيعية حيث تتم التجمعات تبعاً لبعض القوانين مثل قانون الانتشار البريوني (Brownian diffusion) وحركة السائل والجاذبية وغيرهم من القوانين التي تحكم حركة الجسيمات في الطبيعة. علاوة على ذلك، فإن ظاهرة التجمع عبارة عن ظاهرة تحدث اعتماداً على حجم الجسم وينتج عنها حدوث إزالة للجسيمات الصغيرة وذلك كما أشار إليه العالم (Omelia, 1980). ومن أجل التعبير بشكل كمي عن ثبات الجسيمات النانوية في البيئة، فقد أمكن التنبؤ بثبات هذه الجسيمات في معلقاتها وميولها للتجمع لتتفاعل مع غيرها من الجسيمات (Mackay et al., 2006). فعلى سبيل

المثال ، لاحظ العالم (Phenrat et al., 2007) بأن جسيمات الحديد النانوية التي قدرت أحجامها بحوالي ٢٠ نانومتر قد تجمعت في خلال ١٠ دقائق بتكون مجاميع عنقودية تصل أحجامها عدة ميكرومترات.

إضافة إلى ما سبق، فقد تبين أن طبيعة الجسيمات النانوية قد يتم تعديلها من خلال عملية الإدمصاص (Fukushi and Sato, 2005) وكذلك بفعل شحنة سطح الجسيمات التي تلعب دور رئيسي في عملية الإدمصاص (Kallay and Zalac, 2001 & 2002). وفي هذا الشأن، فقد لاحظ العالم (Sano et al., 2001) بأن الكاثيونات كانت لها القدرة على إحداث تجلط لأنابيب الكربون النانوية التي سبق معالجتها بتركيزات من الصوديوم (٣٧ مليمولار)، الكالسيوم (٠.٢ مليمولار) ومعادن ثلاثية التكافؤ (٠.٠٥ مليمولار).

وقد اتضح أنه ليس بالضرورة أن الجسيمات النانوية يتم إنسيابها على صورة أو هيئة منفردة وذلك حيث لوحظ أنه بالعديد من التطبيقات للجسيمات النانوية التي كانت مغمورة بداخل مواد أخرى، فإن هذه الجسيمات تناسب على هيئة مرتبطة بالمادة التي كانت مغمورة بها (Koehler et al., 2007). وتحت الظروف البيئية، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية المنسابة تتأثر بالعديد من العوامل البيئية مثل الضوء، المواد المؤكسدة أو حتى الكائنات الدقيقة. وفي هذه الحالة، فإن المحصلة تكون على هيئة حدوث تغيرات كيميائية أو بيولوجية أو حدوث تدهور وتكسير للمجاميع الفعالة المتواجدة على أسطح الجسيمات أو حدوث انهيار للمادة التي كانت مغمورة بها الجسيمات النانوية ومن ثم تتحرر الجسيمات النانوية بصورة حرة.

إضافة إلى ذلك، فإن الجسيمات النانوية الأصلية (التي لا تحمل أية تعديلات على أسطحها) اتضح أنها قد تخضع لحدوث تغيرات بفعل بعض العوامل البيئية مثل تغطيتها بالمادة العضوية. وفي هذا الإطار، فقد أشار العالم (Hyung et al., 2007) إلى أن أحماض الهيوميك والفوليك قد استطاعت تسيط حدوث التجمع لأنابيب الكربون النانوية. أيضاً، فقد تمكن العالم (Giasudden et al., 2007) من إثبات أن أحماض الهيوميك تمكنت من تغطية جسيمات الحديد النانوية. أيضاً، فقد أشار العالم (Gimbert et al., 2007) إلى أن الجسيمات الدقيقة من أكسيد الزنك التي تم تغطيتها بالمادة ذات النشاط السطحي كبريتات دوديسيل الصوديوم (Sodium dodecyl sulfato) قد تمكنت من الثبات في محلول التربة لفترة ١٤ يوم بدون حدوث تغير في مستوى توزيع حجم الجسيم.

#### ٢- سلوك الجسيمات النانوية في البيئة المسامية Behavior of nanoparticles in porous media

إن عملية انتقال الجسيمات الغروية في البيئة المسامية ومن ثم عملية تسهيل انتقال الغرويات للملوثات قد جلبت انتباه الكثير من العلماء (McGechan and Lewis, 2002). وفي هذا الشأن، فإن حركة الجسيمات الغروية وكذلك الجسيمات النانوية في البيئة المسامية اتضح أنه يتم إعاقه هذه الحركة من خلال عمليتين، إما من خلال الترشيح الفيزيائي حيث يكون الجسم أكبر من سعة المسام (الثقوب) ومن ثم يتم احتجاز الجسيمات أو أن يتم

ارتشاح حقيقي للجسيم حيث يتم إزالة الجسيم من المحلول من خلال الانتشار أو الترسيب. وعموماً، فإنه بهذه الحالة، فإن الجسيمات التي تم إزالتها قد تكون قابلة لإعادة التعلق مرة أخرى ولكن ذلك يكون تبعاً لحدوث بعض التغيرات في الظروف الطبيعية أو الكيميائية (مثل التغير في درجة الحموضة، الضغط الأيوني أو معدل السران) وذلك كما أشار إليه العالمان (Sen and Khilar, 2006).

وفيما يتعلق بطبيعة انتقال الجسيمات النانوية المهندسة من خلال البيئة للمسامية، فقد قام الكثير من الباحثين بدراسة تلك الجزئية منهم على سبيل المثال العالم (Lecommet et al., 2004). ونظراً لكثرة النتائج المتحصل عليها وتباينها، فقد لاحظ البعض أن انتقال هذه الجسيمات النانوية يعتمد على الكثير من العوامل مثل حجم الجسيمات، طبيعة البيئة المحيطة، وجود مجاميع فعالة على أسطح هذه الجسيمات، شحنة السطح، درجة الحموضة، ميل الجسيمات النانوية للتجمع ودرجة كراهية أو حب الجسيمات للذويان في الماء أو الدهون.

### ٣- الجسيمات النانوية كمواد ماصة Nanoparticles as adsorbents

إن طبيعة التركيب الفريدة والخصائص الإلكترونية التي تتميز بها بعض الجسيمات النانوية قد تجعل لهذه الجسيمات قدرات خاصة وكبيرة لتعمل كمواد ماصة. وعلى هذا الأساس، فقد لوحظ أن بعض أنواع الكربون العضوي الذائب وكذلك الغرويات العضوية الذائبة عندما تكون في مدى من الأحجام تقل عن النطاق الميكروني، فإنه بذلك تعمل على تكوين طور عضوي لامائي بشكل يسهل تمييزه حيث تنجذب إليه الملوثات العضوية (Burkhard, 2000) ومن ثم تكون النتيجة خفض معدلات إتاحتها الجيرية. وفي هذا الشأن، فقد أمكن الحصول على قدر كبير من البيانات الخاصة بقيعة معامل التجزئ [Partition coefficient ( $K_{poc}$ )] للكربون العضوي الذائب وذلك بالنسبة للمركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH). من جهة أخرى، فيلاحظ أن توزيع الملوثات العضوية لتوجه إلى الكربون العضوي الغروي لا يقتصر فقط على الملوثات العضوية الكارهة للماء مثل المركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) وإنما أيضاً قد تشمل على مركبات أخرى أكثر قطبية مثل الهرمونات الإسترويدية (Zhou et al., 2007a) أو المركبات الحديثة من مبيدات الحشائش.

إضافة لما سبق، فقد لوحظ أن السخام يعتبر مادة ماصة قوية للمركبات العضوية. وفي هذا الشأن، فقد لاحظ العالم (Cornelissen et al., 2005) بأن إدمصاص المركبات العضوية على جسيمات الكربون الأسود يأخذ شكل العلاقة غير الخطية (Nonlinear adsorption) ومع ذلك، فقد يكون هذا الإدمصاص بشكل كامل خاصة عندما تنخفض تراكيز المواد العضوية في البيئة المائية بكل من التربة والرسابة. وعلى هذا الأساس، فإن كفاءة إدمصاص الكربون الأسود يكون لها الأثر الكبير لخفض وكمية ومنع التأثير السام الشديد للمركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH)، المركبات ثنائية الفينيل عديدة الكلور (PCBs)، الديوكسينات (Dioxins)، الإيثيرات ثنائية

الفينيل عديدة البروم [Polybrominated diphenyl ethers, (PBDE)] والمبيدات على التربة والرسابة وكذلك تبعاً لما أشار إليه العالم (Koelmans et al., 2006). وفي هذا الخصوص، فقد تمكن العالم (Cornelissen et al., 2005) من توضيح أن وجود الكربون الأسود هو السبب من وراء زيادة معدلات امتصاص المركبات العضوية بالتربة والرسابة وذلك بصورة أكبر من درجة الإدمصاص على المادة العضوية بمفردها.

وفيما يتعلق بأنابيب الكربون النانوية (CNT)، فقد جذبت انتباه الكثير من العلماء من حيث كونها أداة وكفاءة ماصة قوية وذات فعالية في إدمصاص مدى واسع ومتباين من المركبات العضوية التي قد تتواجد في الماء والتي يمكن إدراجها في القائمة التي يشملها الجدول رقم (٥،٣).

الجدول رقم (٥،٣). قائمة توضح بعض الملوثات التي يمكن إدمصاصها بواسطة أنابيب الكربون النانوية.

| المرجع                        | إسم المادة أو المواد الملوث  |
|-------------------------------|--|
| Long and Yang, 2001           | ديوكسينات (Dioxins).   |
| Gotovac et al., 2006          | المركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH).  |
| Zhou et al., 2006c            | المبيد الكلوريني (DDT) وتوابعه الأينية.  |
| Wang et al., 2006             | مركبات الإيثير شبيهة الفينيل عديدة البروم [Polybrominated diphenyl ethers, (PBDE)]   |
| Peng et al., 2003             | مركبات البنزين الكلور (Chlorobenzenes) والفينولات الكلور (Chlorophenols).  |
| Cai et al., 2003b             | بيس فينول (Bisphenol) ونوتيل فينول (Nonyl phenol).   |
| Lu et al., 2005               | مركبات الهيدرات ثلاثية الهالوجين (Trihalomethanes).  |
| Cui et al., 2003a             | إسترات الفثالات (Phthalate esters).  |
| Fagstad et al., 2004          | الصبغات (Dyes).  |
| Zhou et al., 2006a            | بعض المبيدات التابعة لمجموعة ثياميثوكسام (Thiamethoxam) مثل مبيد إيميداكلوبرايد (imidaclopride) ومبيد أسيتامبريد (acetamipride).                 |
| Zhou et al., 2006b & 2007b    | مبيدات الحشرات التي تشمل كل من نيكوسلفورون (nicosulfuron)، ثايفينسلفورون (Thifensulfuron)، ميسلفورون (metsulfuron)، تريانسلفورون (triasulfuron). |
| Zhou et al., 2006d            | مبيد أترازين (atrazine) ومبيد سيمازين (simazine).  |
| Błaszczak and Pyrzyńska, 2006 | مبيد ديكامبا (dicamba).  |

أيضاً، فقد تبين أن تنقية أنابيب الكربون النانوية من خلال إزالة الشوائب المتعثلة في الجسيمات الكربونية عديمة الشكل المميز تكون نتيجتها زيادة كفاءة الإدمصاص (Gotovac et al., 2006). أيضاً، فقد تمكن العالمان (Yang and Xing, 2007) من إثبات أن مكان ومساحة الإدمصاص المتاحة على أنابيب الكربون النانوية متعددة الجدران كانت عبارة عن السطح الخارجي الإسطواني (Cylindrical external surface) وليس التجويف الداخلي ولا حتى المساحة الداخلية للأنابيب النانوية.

علاوة على ما سبق ، فقد لوحظ أن أنابيب الكربون النانوية التي سبق تأكسدها (Oxidized CNT) وكذلك التي سبق إضافة مجاميع هيدروكسيل إليها (Hydroxylated CNT) قد أثبتت أنها من المواد المادصة بشكل جيد للمعادن. ومن ضمن الدراسات التي تم إجراؤها في هذا المجال ، كان استخدام هذه النوعية من الأنابيب النانوية في إدمصاص النحاس (Liang et al., 2005a) ، النيكل (Cheng and Wang, 2006) ، الكاديوم (Li et al., 2003) ، الرصاص (Li et al., 2002) ، الفضة (Ding et al., 2006) ، معدن الأмериسيوم ثلاثي التكافؤ (Americium III) (Wang et al., 2005 b) وبعض المعادن الأرضية النادرة (Liang et al., 2005b).

وفي معظم الحالات ، فقد لوحظ أن ادمصاص أنابيب الكربون النانوية للمعادن تكون معتمدة بشكل كبير على درجة الحموضة حيث يزداد ادمصاص بزيادة درجة الحموضة حيث إن ذلك ينتج عنه زيادة ادمصاص المعادن على مجاميع الهيدروكسيل. أيضاً ، فقد لوحظ أن ادمصاص المركبات المعدنية العضوية على أنابيب الكربون النانوية عديدة الجدران كان أقوى من ادمصاص الكربون الأسود لهذه المركبات (Munoz et al., 2005). أيضاً ، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية المعدلة كيميائياً بهدف تنقية البيئة ، فقد تم إطلاقها إلى البيئة بشكل متعمد بهدف تنقية المكونات البيئية (Obare and Meyer, 2004). وفي هذا الشأن ، فقد أمكن اختبار الجسيمات النانوية المصنعة من ثاني أكسيد التيتانيوم المزودة بمجاميع فعالة من الأثيلين ثنائي الأمين (Ethylenediamine) من حيث قابليته لإزالة المعادن الأيونية من الماء الأرضي (Mattigod et al., 2005).

وفيما يتعلق بالفوليرينات ، فقد تم اختبار قدراتها على ادمصاص الكثير من المركبات العضوية. وقد تبين أن ادمصاص يعتمد بدرجة كبيرة على مستوى وحالة النشث (Cheng et al., 2004). بمعنى آخر ، فقد لوحظ أنه بسبب ميل جسيمات الفوليرينات إلى تكوين مجاميع وتكتلات عتقودية في الماء ، فإنه بسبب ذلك تتكون مسافات بينية مغلقة فيما بين التكتلات المتكونة حيث تستطيع المركبات أن تنتشر إلى داخل هذه التكتلات مما يؤدي إلى نشوء حالة من ادمصاص وفي نفس الوقت حالة من التحرر (Adsorption-desorption hysteresis) (Cheng et al., 2005) ؛ (Yang and Xing, 2007). وعلى أية حال ، فإن جسيمات الفوليرينات لم تكن جيدة جداً كمواد مادصة لمدى واسع من المركبات العضوية مثل الفينولات ، المركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) والأمينات إلا أنها كانت شديدة الكفاءة في إزالة المركبات المعدنية العضوية مثل الرصاص العضوي (Organolead) (Ballesteros et al., 2000).

من جهة أخرى ، فقد لوحظ أن هناك العديد من المواد تعتمد خصائصها بشكل أساسي على حجم جسيماتها. بمعنى آخر ، تبين أن جسيمات الهيماتيت (Hematite) التي تصل أقطارها إلى ٧ نانومتر تمكنت من ادمصاص أيونات النحاس عند مستوى منخفض من درجة الحموضة بصورة أكبر من الجسيمات التي كانت أقطارها

٢٥ أو ٨٨ نانومتر (Madden et al., 2006). كذلك فقد أشار العالم (Giammar et al., 2007) إلى تأثير حجم الجسيم والشكل البللوري لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم من حيث قدرتها الامتصاصية للرصاص.

### ج) التأثيرات على الكائنات الحية Effects on Living Organisms

#### ١- الامتصاص والسمية Uptake and toxicity

أفادت الدراسات العديدة وأكدت على أن الجسيمات النانوية يمكن امتصاصها بواسطة مدى واسع ومتباين من خلايا الثدييات حيث اتضح أن الجسيمات النانوية قادرة على التغاذ والعبور من خلال الغشاء الخلوي لتصبح بداخل الخلايا التي تعرضت لهذه الجسيمات (Lynch et al., 2006). ونظراً لأهمية تلك الجزئية، فقد أشار العالم (Limbach et al., 2005) بأن امتصاص الجسيمات النانوية يعتمد بقدر كبير على حجم هذه الجسيمات، ليس هذا فحسب وإنما يمكن إثبات أن تجمع الجسيمات النانوية يعتمد كذلك على أحجامها وكذلك على طبيعة وإمكانية ترسيبها على الخلايا. وعموماً، فإن امتصاص الخلايا للجسيمات النانوية يتم من خلال ظاهرة الالتهام الخلوي (Phagocytosis) أو من خلال الابتلاع الخلوي (Endocytosis). وفي هذا الشأن، فقد اتضح أن طلاء (تغليف) بعض الجسيمات النانوية بأحد أنواع البروتينات قد يؤدي إلى الإبطاء وتقليل بل وتحديد امتصاص الخلايا لهذه الجسيمات النانوية (Lynch et al., 2006).

وبعد دخول الجسيمات النانوية إلى داخل الخلايا، فيتم تخزينها في أماكن معينة مثل داخل الفجوات أو الميتوكوندريا ومن ثم تبدأ في إحداث تأثيراتها السامة. ويصنف عامة، فإن كل من صغر حجم الجسيم النانوي، زيادة مساحة سطحه وقدرته على توليد شقوق حرة مثل الشقوق الأكسجينية النشطة تعتبر من أهم العوامل التي تلعب دوراً مهماً ورئيساً في سمية الجسيمات النانوية (Nol et al., 2006). بناءً على ذلك، فتظهر الإلتهابات والتليف كتأثيرات يمكن ملاحظتها على مستوى الكائن بينما على المستوى الخلوي، فتظهر تأثيرات أخرى تشمل الإجهاد التأكسدي (Oxidative Stress) والذي ربما يقابله أو يقلل من تأثيراته الضارة المواد المضادة للأكسدة (Antioxidants) والتي إن لم تكن قادرة على مجابهة هذا الإجهاد التأكسدي، فتظهر التأثيرات السامة خلويًا (Oberdörster et al., 2005 a & b).

علاوة على ذلك، فقد تمكن العديد من العلماء من ملاحظة أن العديد من الأمراض التنفسية وأوعية القلب في الإنسان قد حدثت بفعل الكربون الأسود (Avakian et al., 2002). أيضاً، فقد أمكن إثبات أن الكريات الصغيرة من جسيمات السخام فائقة الدقة (Ultrafine soot particles) لها القدرة على الهجرة لتصل إلى أماكن شديدة العمق بالرئة حاملة معها مركبات شديدة السمية وغالباً ما تكون مركبات مسرطنة مثل المركبات الهيدروكربونية الأروماتية عديدة الحلقات (PAH) (Avakian et al., 2002). وعلى هذا الأساس، فإن تلوث الهواء بالجسيمات فائقة الدقة

اتضح أنه يسبب حالة مرضية يُطلق عليها الموت قبل الأوان أو ما يعرف بالموت المبكر (Premature death) خاصة فيما بين العاملين في مجالات معينة مثل الأسفلت، مصانع فحم الكوك، الغاز، نفاثة المداخن، مصانع الإلكترونيات الكربوني، المتعرضين لأدخنة الحرائق والتدخين، بالإضافة إلى الجمهور العام الذي يعاني من التلوث الهوائي (Armstrong et al., 2004).

## ٢- امتصاص الجسيمات النانوية وسميتها البيئية تحت الظروف البيئية

### Uptake of nanoparticles under environmental conditions and ecotoxicity

إن معظم الدراسات التي تم إجراؤها لبحث سمية الجسيمات النانوية قد تم إجراؤها باستخدام خلايا الثدييات المنزوعة خارج الجسم الحي (in vitro)، حيث تكون ظروف تعريض الخلايا للجسيمات النانوية من خلال طريقة مباشرة عن طريق بيئة الخلايا والتي تحتوي بدورها على خليط من البروتينات والمركبات البيولوجية الأخرى. وقد اتضح أن نتائج هذه الدراسات لا يمكن تطبيقها بشكل مباشر على الظروف البيئية حيث أن الجسيمات النانوية يتم امتصاصها من خلال الكائنات الحية بأنواعها المختلفة خاصة التي تتواجد في البيئة المائية. وعلى هذا الأساس، فقد اتضح أن احتمالية طرق امتصاص هذه الكائنات المائية للجسيمات النانوية تكون عن طريق الابتلاع أو الدخول من خلال التنفذية من خلال الأنسجة الطلائية التي تغلف بعض الأعضاء مثل خياشيم الأسماك أو جدار أجسامها. فعلى سبيل المثال، في الكائنات الأولية وحيدة الخلية غير حقيقية النواة مثل البكتيريا، فقد تكون محمية من امتصاصها لبعض أنواع الجسيمات النانوية؛ وذلك بسبب عدم وجود ميكانيكات لنقل الجسيمات النانوية من خلال أغشية الخلايا البكتيرية (Moor, 2006).

أما عن الكائنات ذات الخلايا حقيقية النواة، فإن الوضع يختلف حيث تتوفر لدى خلايا هذه الكائنات ميكانيكات لنقل الجسيمات النانوية سواءً من خلال الالتهام أو الابتلاع (Moor, 2006). وفي هذا المجال، فإن امتصاص أنواع مختلفة من الجسيمات النانوية قد أمكن ملاحظته. فعلى سبيل المثال، لوحظ أن أنابيب الكربون النانوية قد تم امتصاصها بواسطة الكائنات الأولية المعروفة باسم البروتوزوا (Protozoa) كما أن الجسيمات الممتصة قد تمركزت بداخل الميتوكوندريا (Zhu et al., 2006). أيضاً، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية قد تم امتصاصها بواسطة بعض أنواع الأسماك (Oryzias latipes) كما أن السمك البالغ لوحظ أنه قادر على تراكم الجسيمات النانوية في الخياشيم والأمعاء وعلى الرغم من ذلك، فقد أمكن الكشف عن الجسيمات في كل من المخ، الخصيات، والكبد والدم (Kashiwada, 2006). وبالعودة إلى البكتيريا، فقد لاحظ العالم (Lyon et al., 2005) بأن جسيمات الفوليرين النانوية يتم امتصاصها على خلايا سالبة الصبغ لجرام من بكتيريا (*E. coli*) وأن ذلك الامتصاص كان أعلى بمقدار ١٠ أضعاف عن الامتصاص الذي حدث على خلايا بكتيريا (*Bacillus subtilis*) موجبة الصبغ لجرام.

علاوة على ذلك، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية غير العضوية مثل جسيمات ثاني أكسيد الزنك قد تمكنت من الدخول إلى بكتيريا (*E. coli*) (Brayner et al., 2006).

وفيما يتعلق بالتأثيرات السامة للجسيمات النانوية على الكائنات المائية، سواءً كانت وحيدة الخلية (بكتيريا أو بروتوزوا) أم عديدة الخلايا مثل الدفنيا أو الأسماك، فقد تبين أن أنابيب الكربون النانوية قد أحدثت تبيط لنمو البروتوزوا بشكل يتناسب مع الجرعات المختبرة (Zhu et al., 2006c) كما لوحظ أنها أيضاً تسببت في إحداث سمية للجهاز التنفسي في سمك السلمون الملون (Smith et al., 2007).

وعلى العكس مما سبق، فقد أشارت دراسات أخرى نتائج معاكسة لما سبق التنويه إليه حيث أحدثت هذه الأنابيب نوع من الإثارة وزيادة في معدلات نمو البروتوزوا وكان السبب راجعاً إلى وجود هذه البروتوزوا في بيئة تحتوي على مستخلص خمائر (Zhu et al., 2006b). من جهة أخرى، فقد تبين أن أنابيب الكربون النانوية (النقية) لم تحدث أي تأثير على القشريات مجدافية الأرجل (Copepods) أما الأنابيب غير النقية والتي تحتوي على الكثير من الشوائب، فقد تسببت في إحداث نسب موت في هذه القشريات (Templeton et al., 2006). أما في حالة طلاء أنابيب الكربون النانوية بمواد ليبيدية، فقد ساعد ذلك على امتصاص قشريات الدفنيا لهذه الأنابيب النانوية.

وبالنسبة لجسيمات الفوليرينات، فقد اتضح أنها قليلة التأثير على ميكروبات التربة (Tong et al., 2007). أما عن جسيمات الفضة النانوية، فهناك الكثير من الدراسات التي تشير إلى فعلها القاتل للبكتيريا (Sondi and Salopek, 2004). أما عن الجسيمات النانوية غير العضوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم، ثاني أكسيد السيليكون وأكسيد الزنك، فقد تبين أن لهم تأثيرات سامة على البكتيريا كما أن الضوء كان له تأثير معنوي في زيادة سمية هذه الجسيمات (Adams et al., 2006).

### ٣- تفاعل الجسيمات النانوية مع النباتات Interaction of nanoparticles with plants

حتى وقت إعداد ذلك الكتاب، لم يمكن الكشف إلا عن القليل من الدراسات التي تم إجراؤها لبحث طبيعة التفاعل بين الجسيمات النانوية وبين النباتات. ومن ضمن ما تم إجراءه، تلك الدراسة التي قام بها العلمان (Yang and Watts, 2005) والتي تم من خلالها توضيح دور وتأثير الجسيمات النانوية لأكسيد الألومنيوم على استطالة الجذور في بعض النباتات التي تم زراعتها في بيئة مائية. وقد لوحظ أن الجسيمات المختبرة قد تسببت في إحداث خفض ضئيل في معدل استطالة الجذور خاصة في النباتات التي عوملت بالجسيمات غير المغلفة أو غير المطلية بمادة فينانثرين (Phenanthrene). وقد أمكن تفسير النتائج المتحصل عليها بأن خصائص أسطح الجسيمات ربما تلعب دوراً مهماً في إحداث سمية على النباتات.

وعلى العكس مما سبق ، فقد أفادت عدة دراسات بأن الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم قد يكون لها تأثير إيجابي على نمو نباتات السبانخ عندما تتم معالجة البذور قبل زراعتها أو عندما تعامل بها النباتات رشاً على الأوراق. وقد اتضح أن الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم قد تسببت في إحداث تزايد في نشاط عدة إنزيمات كما تسببت الجسيمات في زيادة معدلات امتصاص النترات وكذلك في زيادة سرعة تحول النيتروجين غير العضوي إلى صورته العضوية. ومن الأشياء النادرة في ذلك ، هو أن الجسيمات (غير النانوية) لمادة ثاني أكسيد التيتانيوم لم يكن لها نفس هذه التأثيرات (Hong et al., 2005a & b; Guo et al., 2006).

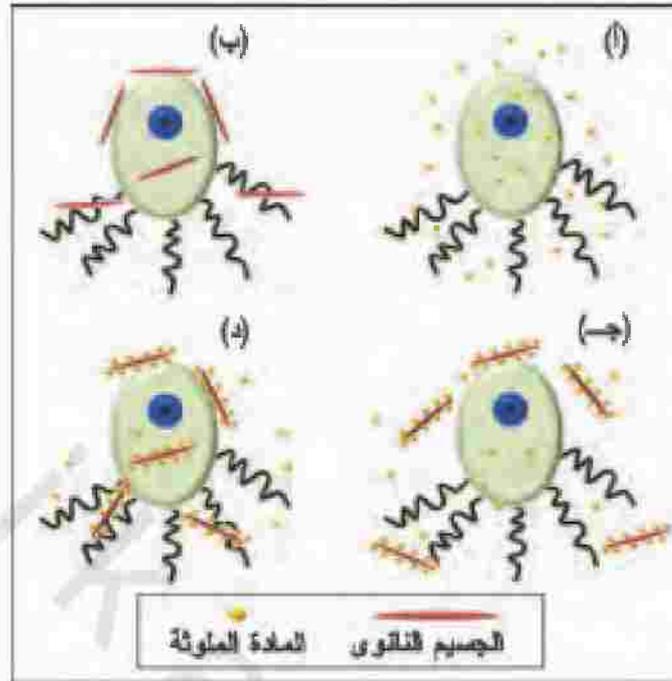
وبصفة عامة ، فما زالت المعلومات غير متوفرة بالقدر الكافي عن طبيعة تفاعلات الجسيمات النانوية مع النباتات أو الخلايا النباتية. وعلى الرغم من ذلك ، فما زالت التأثيرات المقترحة التي تحدثها بعض الجسيمات النانوية على النباتات عبارة عن افتراضات ناشئة عن دراسات تم إجراؤها على مواد غير نانوية. ومن ضمن هذه الافتراضات تلك المتعلقة بأن الجسيمات النانوية سالبة الشحنة يمكنها أن يتم امتصاصها على خلايا الجذور النباتية ولكنها لا يتم امتصاصها إلى داخل الخلايا (Nowack and Bucheli, 2007). وعموماً ، فهناك بعض النتائج التي سوف يشار إليها فيما بعد عن تأثير بعض أنواع الجسيمات على الخلايا النباتية.

#### ٤- التفاعلات فيما بين الكائنات، الجسيمات النانوية والملوثات

##### Interactions among organisms, nanoparticles and contaminants

أشارت نتائج العديد من الدراسات التي تم إجراؤها في جزئية التفاعل بين الجسيمات النانوية مع المركبات السامة أو المركبات العضوية ، بأن هذه التفاعلات قد تؤدي إلى زيادة أو تقليل سمية هذه المركبات. بمعنى آخر هناك نوع من تضارب هذه النتائج وذلك ربما نتيجة لتداخل العديد من العوامل المحيطة بإجراء هذه النوعية من التجارب. بمعنى آخر ، فإنه على الرغم من التأثيرات الضارة التي تحدثها الجسيمات النانوية ، فإن هذه الجسيمات قد يكون لها بعض المميزات بل والدور الإيجابي في البيئة. وفي هذا الشأن ، فهناك إمكانية لحدوث تفاعلات بين الجسيمات النانوية والكائنات وفي الوقت نفسه مع الملوثات وذلك كما يوضحه الشكل رقم (٥.٣).

وتبعاً لما تم توضيحه بهذا الشكل ، فإن امتصاص الجسيمات النانوية للمادة الملوثة يؤدي إلى خفض قيمة التركيز الحر من المادة الملوثة ومن ثم يقل التأثير السام لهذه المادة. أما إذا تم امتصاص الكائنات للجسيمات النانوية بعد إدمصاصها للمادة الملوثة ، فإن التأثير السام الناتج قد يكون بسبب الجسيمات النانوية أو المادة الملوثة أو نتيجة التنشيط الحادث من وجودهما معاً. أيضاً ، ربما لا يحدث أي تأثير نتيجة ارتباط المادة الملوثة ومن ثم تكون غير متاحة حيويًا علاوة على أن الجسيمات النانوية نفسها تكون غير سامة. وبصفة عامة ، فإنه كما سبق التنويه إليه سالفًا ، فيجب إجراء المزيد من الدراسات في بحث العلاقة بين الجسيمات النانوية وبين تأثيراتها في النباتات والخلايا النباتية وهذا ما سوف يتم التنويه إليه بالعنوان التالي.



الشكل رقم (٥،٣). رسم مبسط يوضح التفاعلات بين الجسيمات النانوية والكائنات (الطحالب على سبيل المثال) ويوضح من هذا الشكل ما يلي: (أ) ادمصاص وامتصاص المادة الملوثة، (ب) ادمصاص وامتصاص الجسيم النانوي، (ج) ادمصاص (أو قد يكون امتصاص) المادة الملوثة على الجسيمات النانوية ومن ثم حدوث خفض في معدل امتصاص الكائنات للمادة الملوثة، (د) ادمصاص الجسيمات النانوية وما عليها من المادة الملوثة المدمصة (أو الممتصة) واحتمالية امتصاص الكائنات للجسيمات النانوية مع المادة الملوثة أثناء تواجدهم معاً.

(المصدر: Nowack and Bucheli, 2007).

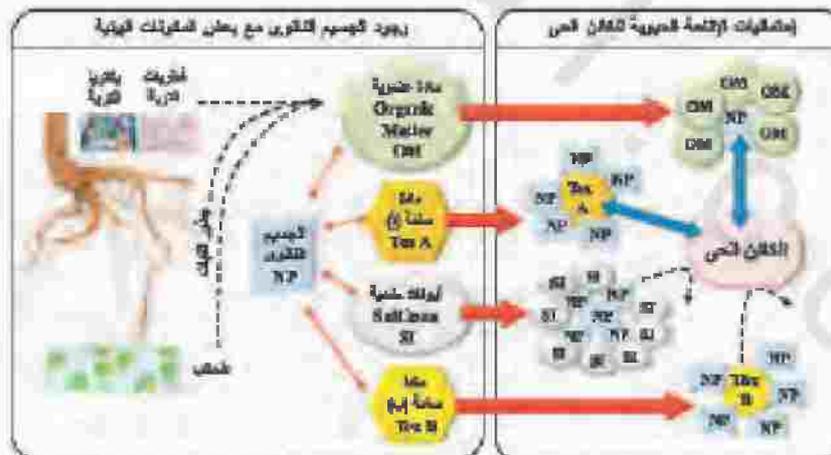
ثالثاً: التأثيرات المعاكسة (المضارة) للجسيمات النانوية المهندسة على الطحالب، النباتات والفطريات

#### Hazard Effects of Engineered Nanoparticles (ENPs) on Algae, Plants and Fungi

إن خلاصة ما تم إجراؤه من دراسات حول جزئية التأثيرات السامة للجسيمات النانوية على الطحالب والنباتات والفطريات يمكن تلخيصها في أن هذه التأثيرات إما أن تكون بصورة مباشرة وإما غير مباشرة. بالنسبة للتأثيرات المباشرة، تعتمد بشكل أساسي على طبيعة التركيب الكيميائي للجسيمات وكذلك على درجة نشاط أسطحها الخارجية، حيث أفادت الدراسات العديدة إلى أنه كلما كانت الجسيمات أقل حجماً، كلما زادت مساحة أسطحها بالنسبة لكتلتها وهذا في حد ذاته مما يجعل الجسيمات النانوية المهندسة تكون أكثر نشاطاً وتفاعلاً مع الأنظمة البيولوجية. والتفاعلات الحادثة اتضح أنها تسبب في حدوث عملية تحفيز لتفاعلات الأكسدة والاختزال نتيجة تلامس الجسيمات النانوية مع الجزيئات العضوية وذلك كما أوضحه العالم (Zhang, 2003). أيضاً، فقد تبين أن الجسيمات تؤثر على عملية التخليق الضوئي وما يرتبط بها من سلسلة التنفس بداخل الخلايا النباتية. وفي هذا الشأن، فقد تمكن العالم (Imahori et al., 2003) من توضيح أن جسيمات الفوليرينات قد أحدثت عملية حث (Induction) لسلسلة النقل الألكتروني وهذا ما يؤكد أن عملية التخليق الضوئي بداخل الخلايا النباتية تتأثر بمجرد وصول ووجود الجسيمات النانوية إلى داخل الخلايا.

أيضاً، فقد استطاع العالمان (Hrmd-Rinke and Simon, 2006) من توضيح أن سمية الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم على الطحلب الأخضر (*Desmodium subspicatus*) كانت مرتبطة بمساحة أسطح الجسيمات، حيث تبين أنه كلما كانت الجسيمات أصغر حجماً كثت التأثيرات السامة أوضح وأكثر ضرراً وارتباطاً بالتركيزات المخبيرة. كذلك، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية لثالث أكسيد الألومنيوم كان لها تأثيرات على نمو الجنود وأن تلك التأثيرات كانت مرتبطة بحجم الجسيمات بصورة أكبر من تأثير التركيب الكيميائي (Yang and Watts, 2005). أيضاً، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية المهندسة المحتوية على الزنك أو أكسيد الزنك قد أحدثت تأثيرات على نباتات الفجل واللفت (Lin and King, 2007). أيضاً، فقد أمكن إثبات أن الجسيمات النانوية للفضة قد تسببت في إحداث تغيرات بأغشية الخلايا البكتيرية حيث أحدثت تزياداً في مساميتها ومن ثم أعاققت قدرتها التنظيفية في ميكانيكات الثقل العشائي (Pal et al., 2007) وهذا بدوره قد أدى إلى زيادة معدلات دخول الجسيمات النانوية إلى داخل الخلايا البكتيرية (Morones et al., 2005).

وفيما يتعلق بالتأثيرات غير المباشرة للجسيمات النانوية المهندسة، فقد اتضح أنها تسبب عملية إيقاف أو تقييد لبعض العمليات الطبيعية أو الفيزيائية أو قد تسبب في انسياب أيونات سامة (مثل تلك التي تنساب من الجسيمات النانوية المحتوية على معادن) أو قد ينتج عنها إنتاج شقوق أكسجينية فعالة (شقوق حرة). علاوة على ذلك، فإن الجسيمات النانوية كما سبق التنويه إليه سالفاً، قد تعمل كحوامل للمواد الملوثة ومن ثم قد تزيد أو تقلل من الإتاحة الحيوية لمواد سامة أخرى وذلك كما يوضحه الرسم التخطيطي في الشكل رقم (٥،٤).



الشكل رقم (٥،٤). رسم توضيحي يبين احتماليات التفاعلات الحادثة بين الجسيمات النانوية وبين المواد السامة والأيونات الملحية والمواد العضوية مثل أحماض الهيوميك أو المركبات التي تنساب من النباتات، الفطريات، البكتيريا والطحالب. ولقد تبين أن بعض المركبات المتواجدة بالمكونات البيئية مثل المواد العضوية قد تزيد من ليات الجسيمات النانوية ومن ثم يزداد معها معدل الإتاحة الحيوية لهذه الجسيمات، بينما مواد أخرى مثل الأيونات الملحية قد تساعد على إحداث تجمع وتكامل للجسيمات النانوية ومن ثم لتخفيض إتاحتها الحيوية.

إضافة إلى ما سبق، فقد اتضح أن تراكم الجسيمات النانوية على أسطح أوراق النباتات ينتج عنه إعاقة لنفاذية الضوء إلى الأوراق مما ينتج عنه تأثير في عملية التخليق الضوئي؛ نتيجة تأثير الظل (Shading effect) وهذا بالإضافة إلى التأثيرات السامة الناتجة عن الجسيمات النانوية نفسها. وبالنسبة لاحتمالية حدوث تكتل للجسيمات النانوية، فقد اتضح أن تكتل جسيمات الكربون الأسود ترتبط بالخلايا الجرثومية التي تنتجها بعض الطحالب البحرية (*Fucus serratus*) مما يقلل من معدلات نجاح إخصابها (Fernandes et al., 2007).

وفيما يتعلق بطبيعة إنتاج الشقوق الأكسجينية النشطة (كأحد أنواع الشقوق الحرة) بفعل الجسيمات النانوية، فقد تبين أن ذلك يعتمد على عدة عوامل والتي منها طبيعة تفاعل هذه الجسيمات مع الكائنات الحية نفسها أو نتيجة التعرض للأشعة فوق البنفسجية (Rodríguez-Moya, 2007). وفي هذا الإطار، فقد لاحظ العالم (Adams et al., 2006) أن التأثيرات الضارة للجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم على البكتيريا تزداد في وجود ضوء الشمس أو الضوء فوق البنفسجي. نفس التأثيرات قد أحدثتها الجسيمات النانوية للفضة والفضة والفوليرينات من حيث إنتاجهم للشقوق الحرة الأكسجينية النشطة نتيجة تعرضهم للضوء فوق البنفسجي (Rodríguez-Moya, 2007; Badireddy et al., 2007). وعلى هذا الأساس، فكان من المتوقع أن يحدث هناك تنشيطاً ليكثائيكيات الدفاع (مثل حمض الأسكوربيك، الجلوتاثيون، فيتامين (E)  $\alpha$ -tocopherol) المضادة للشقوق الأكسجينية النشطة وأيضاً زيادة في نشاط الإنزيمات الكاتسة للأكسجين النشط مثل إنزيمات سوهر أكسيد ديسميوتيز (SODs)، بيرأوكسيديز (Peroxidase)، والكاتاليز (Catalase) وذلك كما أشار إليه العديد من العلماء (Asada, 1992; Noctor and Foyer, 1998) ومن ثم، فإن هذه النظم الدفاعية قد تحدث نوع من الوقاية ضد تأثيرات الشقوق الأكسجينية النشطة التي تنتجها الجسيمات النانوية المهتدة.

من جهة أخرى، فإن سمية الجسيمات النانوية المهتدة قد تكون بسبب ما ينساب منها من جزيئات سامة (Brunner et al., 2006). وفي هذا الخصوص، فقد تبين أن أيونات الفضة ( $Ag^+$ ) التي تنساب من جسيمات الفضة النانوية تقوم بعمل تثبيط لإنزيمات التنفس وتحدث إجهاد تأكسدي بفعل ما يتم إنتاجه من شقوق أكسجينية نشطة (Kim et al., 2007 a). علاوة على ذلك، فقد اتضح أن أيونات الفضة قد ترتبط بالجزيئات الحبيوية المحتوية على الكبريت والفوسفور مثل جزيئات (S-adenosylmethionine)، الحامض الأميني سيستئين (Cysteine)، تايورين (Taurine) والجلوتاثيون وغيرهم وهم من الجزيئات التي يشملها نظام الدفاع الخلوي المضاد للتأكسدي وهذا مما قد يؤدي إلى استنزاف وخفض لتركيزات هذه الجزيئات الدفاعية بداخل الخلايا مما يكون نتيجة تأثير الخلايا بعمليات الأكسدة التي تحدثها الشقوق الحرة (Hussain et al., 2005; Pappa et al., 2007). بناءً على ذلك، فقد وجد أن جسيمات الفضة النانوية تسبب خفضاً في معدل النمو الخلوي والاحتوى الكلوروفيلي ونظام التخليق الضوئي للطحلب (*Thalassiosira weissflogii*) وكانت جميع هذه التأثيرات السامة بفعل ما يتم انسيابه من أيونات الفضة (Miao et al., 2007).

## أ) التأثيرات الإيجابية للجسيمات النانوية المهندسة على الطحالب والنباتات والفطريات

## Positive Effects of Engineered Nanoparticles on Algae, Plants and Fungi

على الرغم من التأثيرات السامة التي تحدثها الجسيمات النانوية على الطحالب والفطريات والنباتات، فقد لوحظ أن بعض أنواع الجسيمات النانوية مثل الفوليرينات قد تعمل كمضادات أكسدة (Antioxidants) حيث تعمل على منع تفاعلات الأكسدة الفوقية للليبيدات (Lipid peroxidation) التي تحدث بفعل الشقوق الحرة فوق المؤكسدة (Superoxide radicals) والشقوق الحرة الهيدروكسيلية (Hydroxyl radicals) وذلك طبقاً لما أشار إليه العالم (Wang et al., 1999).

أيضاً، فقد لوحظ أن الجسيمات النانوية من ثاني أكسيد التيتانيوم قد تسببت في حث وتشجيع إنبات بذور نباتات السبانخ بالإضافة إلى زيادة نمو النباتات (Zheng et al., 2005). علاوة على ذلك، فإن وجود جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم لوحظ أنها تسبب في زيادة كل من الوزن الجاف وتخليق الكلوروفيل والتفاعلات الأيضية الخاصة بالتخليق الضوئي. وقد أمكن تفسير التأثيرات الإيجابية إلى الخصائص المضادة للميكروبات التي تتميز بها الجسيمات النانوية (Antimicrobial properties) والتي يكون من نتيجتها زيادة قوة ومقاومة النباتات للإجهاد. وفي نفس الوقت، فإن الجسيمات النانوية يمكنها إحتجاز العناصر الغذائية على أسطحها ومن ثم تعمل كمخزن غذائي للكائنات الحية خاصة بالنسبة للجسيمات النانوية ذات مساحة السطح الكبيرة (Navarro et al., 2008). أيضاً، اتضح أن الطحالب التي تعيش في ظروف جوية وبيئية بالغة الصعوبة (فيما بين البللورات الثلجية) تبين أنها ذات قدرة على إحداث تراكم للجسيمات المعدنية على جدرانها الخلوية والتي من المفترض أنها قد تكون مهمة لبقاء هذه الطحالب على قيد الحياة خاصة تحت الظروف القاسية التي تتميز بعدم وفرة العناصر الغذائية (Luetz-Meindl and Luetz, 2006).

## ٦- اعتبارات مهمة في إختبارات السمية Important considerations for toxicity testing

إن الإختبارات القياسية الخاصة بتقييم السمية على الكائنات التي تقوم بعملية التخليق الضوئي تعتمد على عملية تقدير ما تحدثه السموم من تأثيرات على النمو أو التخليق الضوئي للطحالب الخضراء (Scenedesmus) والطحلب البطي (Duckweed, Lemna minor) التي تعيش بالأنظمة المائية وغيرهم من أنواع النباتات الأرضية مثل القمح، إلا أنه لا توجد إختبارات متخصصة لقياس المعايير سائلة الذكر على الفطريات. أيضاً، فإن الإختبارات التي يتم إتباعها على الكائنات الأرضية تشمل البكتيريا وغيرها من الكائنات الدقيقة حيث يمكن خلالها قياس النشاط الميكروبي ونشاط بعض الإنزيمات. وعلى الرغم من ذلك، فهناك العديد من الاعتبارات المهمة التي يجب أن تؤخذ في الاعتبار ومن ثم، فإن عدم وجود هذه الاعتبارات يترتب عليه أكبر الأثر في دقة ومصداقية النتائج المتحصل عليها. وبصورة مختصرة، فإن هذه الاعتبارات تتركز في العوامل التالية:

- عملية التعرض خاصة فيما يتعلق بالجسيمات النانوية الكارهة للماء فإنها تميل إلى التجمع وعليه تكون متاحة بالقدر الكافي للكائنات الحية. وعلى العكس، فإنه بالتربة تستطيع الجسيمات النانوية الكارهة للماء أن تتفاعل مع المواد الدبالية (مواد حامض البيوميك) ومن ثم تكون متاحة لكائنات التربة مثل البكتيريا والفطريات.
- لوحظ أن إختبارات كائنات التربة يجب إجراؤها باستخدام تركيزات مرتفعة من الجسيمات النانوية وعلى هذا الأساس، فقد يمكن الاستعاضة عن ذلك باستخدام المزارع الخلوية أو النباتات النامية في البيئة المائية.
- وجود شوائب أو مواد مناسبة مع الجسيمات النانوية قد يكون لها تأثيرات على الكائنات المختبرة. فعلى سبيل المثال، قد تكون سمية الجسيمات النانوية المعدنية راجعة إلى ما يتم انسيابه من أيونات معدنية وليس للجسيمات نفسها وهذا يتطلب تقدير لكمية الأيونات المعدنية الذاتية في بيئة التعرض. بناءً على ذلك، فإن تفسير ما يتم الحصول عليه من نتائج السمية يجب أن يكون معتمداً على الخصائص الطبيعية والكيميائية للجسيمات المختبرة.
- بالنسبة لطول فترة تعريض الكائنات المختبرة للجسيمات النانوية إذا ما كانت حادة أو مزمنة، فإن كل منهما اتضح أن له طبيعة تأثيرات يجب تقديرها. وفي الحقيقة، فإن الكثير من الدراسات التي تم إجراؤها حتى الآن اتضح أنها دراسات اعتمدت على اختبار مستوى مرتفع من التركيزات من الجسيمات النانوية والتي قد لا يمكن تواجدها على أرض الواقع تحت ظروف التعرض بالبيئة.
- ميل الجسيمات النانوية للتجمع، وهذا من العوامل التي يجب أخذها في الاعتبار حيث لوحظ أنه بارتفاع تركيزات الجسيمات النانوية، فإنه يزداد معها ميل هذه الجسيمات النانوية للتجمع والتكثف والعكس صحيح وهذا بالتبعية يؤثر على معدل امتصاص الكائنات للجسيمات النانوية ليكون أكثر من المتوقع بشكل غير متناسب ومن ثم تكون التأثيرات السامة أعلى من المتوقع.
- ارتفاع تركيزات الجسيمات النانوية قد ينتج عنه زيادة التأثيرات الظلية والتأثيرات الناتجة عن التآكل وهذا بذلك يؤدي إلى حدوث استجابات لا يمكن إرجاعها إلى سمية الجسيمات النانوية نفسها. بناءً على ذلك، فقد لا يلاحظ ولا يمكن الحصول على علاقة واضحة بين الجرعة المختبرة والاستجابة الحادة. لذلك، فإن جميع هذه المشكلات قد يمكن التغلب عليها إذا تم الأخذ في الاعتبار قياس أكثر من هدف حيوي بالكائنات الحية المختبرة (Navarro et al., 2008).

#### ب) تأثيرات الجسيمات النانوية المهندسة على الأنظمة البيئية المائية والأرضية

##### Effects of Engineered Nanoparticles On Aquatic and Terrestrial Ecosystems

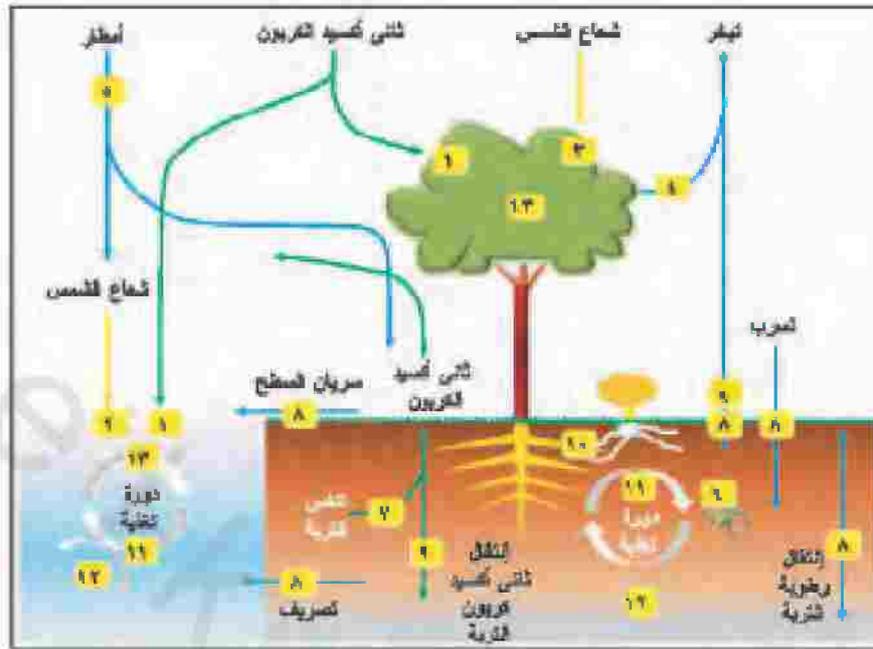
من الناحية العلمية، لوحظ أن عملية تقييم المخاطر التي تحدثها الجسيمات النانوية المهندسة بالبيئة تشتمل على العديد من المراحل والتي من ضمنها بل وأهمها المقارنة بين التركيزات من هذه الجسيمات في البيئة وبين التركيزات من نفس الجسيمات والتي تسبب تأثيرات سامة للكائنات. وفي الحقيقة، فإن البيانات الخاصة بكل

النوعان من البيانات يعتبر أن بهم نقصاً شديداً لإجراء عملية تقييم المخاطر. وحتى كتابة ذلك الكتاب، فلاتوجد بيانات عن تركيزات الجسيمات النانوية المهندسة في البيئة وهذا ليس معناه أبداً أنه لاتوجد جسيمات نانوية وإنما المشكلة تكمن في عدم إجراء الدراسات الخاصة بذلك. علاوة على ذلك، فإنه لاهد من توافر كافة البيانات والمعلومات والبيانات الخاصة عن المسالك الأيضية وما تشمله من سلوك، مآل وإتاحة حيوية للجسيمات النانوية في البيئة وكذلك البيانات الخاصة بطبيعة معدلات تدفق هذه الجسيمات إلى البيئة.

ومن أمثلة التأثيرات البيئية التي أحدثتها الجسيمات النانوية، تلك المتعلقة بما حدث بالبيئة المائية حيث أصبحت معدلات إنتاج الطحالب المائية في خطورة ليس فقط بسبب التأثيرات المباشرة التي تحدثها الجسيمات النانوية ولكن أيضاً بسبب التأثيرات غير المباشرة الناتجة عن عملية الكبح أو التثبيد الطبيعية التي تحدثها هذه الجسيمات عندما يتم ادمصاصها على الطحالب وما ينتج عن ذلك من منع وصول الضوء بالقدر الكافي وكذلك ما يحدث من تزايد في وزن الطحلب مما يؤدي إلى إغراق الطحلب (Huang et al., 2005). وهذا ما يؤدي إلى خفض كمية الضوء المتاحة اللازمة لإتمام عملية التخليق الضوئي ومن ثم تقل قيمة الكتلة الحيوية المتاحة من هذه الطحالب التي تحتاجها الحيوانات.

وبالنسبة للتربة، فلا توجد بيانات ناجمة عن دراسات فعلية تشير إلى تأثير الجسيمات النانوية المهندسة على التربة. ومع ذلك، فهناك دراسات أخرى تشير إلى التأثيرات السلبية التي تحدثها هذه الجسيمات من حيث نشاطها القاتل للفطريات والميكروبات وهذا بدوره قد يشكل تهديداً حقيقياً للبكتيريا النافعة الموجودة بالتربة والتي تقوم بتثبيت النيتروجين وغير ذلك من كائنات تتعايش في علاقات تكافلية والتي تشمل الفطريات، والبكتيريا والنباتات. إضافة إلى ذلك، فإن الجسيمات النانوية قد تؤثر سلباً في الدور الذي تلعبه الفطريات لحماية النباتات العائلة من الممرضات النباتية أو الإجهاد التأكسدي (Hildebrandt et al., 2007) ومن ثم تكون للجسيمات النانوية تأثيرات على مستوى النظام البيئي (Schutzendubel and Polle, 2002).

من خلال ما سبق، يتضح أن الفطريات والبكتيريا يشكلان المادة الغذائية السامة لحيوانات التربة والتي بدورها تشجع بل وتنظم نشاطها وكذلك تؤثر على الظروف الطبيعية للتربة من خلال حضرها وخلطها للتربة. بناءً على ذلك، فإن كل من مكونات النظام البيئي المدعوم من النباتات ومجتمعات التربة، وما يحدث من عمليات تكسير وهدم للمادة العضوية وإعادة تدوير المواد المغذية والماء الأرضي والأملاح والقدرة الارتشاحية وغيرهم من عمليات وتفاعلات قد يتم تأثرهم بالجسيمات النانوية المهندسة. بصورة أكثر إيضاحاً، فإن جميع هذه التأثيرات يمكن ملاحظتها من خلال التخطيط العام الذي يوضحه الشكل رقم (٥،٥).



الشكل رقم (٥،٥). رسم تخطيطي يمسك بعض الأنظمة البيئية الأرضية والمائية والتي من خلالها يتضح تأثير الجسيمات النانوية المهندسة على الكائنات التي تنمو بالتخليق الضوئي حيث تمتص كفاءة تثبيت غاز ثاني أكسيد الكربون (١)، حدوث إحصاس للجسيمات النانوية المهندسة (٢)، أو يحدث لها ترسيب (٣) على الأسطح الفعالة في عملية التخليق الضوئي مما يؤدي إلى خفض كمية الضوء المتاحة أو خفض في عملية تبادل الغازات (٤) ومن ثم خفض التخليق الضوئي، الجسيمات النانوية المهندسة المتواجدة بالهلال الجوي قد تزيد من تكوين قطرات الأمطار (٥) ومن ثم تسبب تغيرات في معدلات سقوط الأمطار، أيضاً الجسيمات النانوية تؤثر على البكتيريا والفطريات وغيرها من كائنات التربة (٦) وقد تؤثر على نفس التربة (٧) والعمليات المنحكمة في التركيب البنائي لسجح التربة مثل إتحال السوائل (٨) أو الغازات (٩) كما تؤثر على العلاقات التكافلية بين كائنات التربة (١٠). هذه التأثيرات في مجملها تين أنها تؤدي إلى إحداث أضرار بثلاثة مكونات رئيسية بالتربة والتي تشمل كل من دورة التغذية (١١)، نقولة الماء (١٢) وإنتاج الكتلة الحيوية (١٣).

(المصدر: Navarro et al., 2006).

### وإبعاً: مخاطر السمية البيئية للجسيمات النانوية على صحة البيئة المائية

#### Ecotoxicological Risks of Nanoparticles on the Health of the Aquatic Environment

إن انسياب الجسيمات النانوية المصنعة ووصولها إلى البيئة المائية مازالت من الأمور غير المعروفة بالتقدير الكافي. ليس هذا فحسب وإنما مازالت هناك تساؤلات عديدة عن ما تحدهه هذه الجسيمات على الكائنات المائية وكذلك المكونات المختلفة للبيئة المائية. كذلك، فهناك تساؤل مهم عن التأثيرات السلبية التي تحدثها الجسيمات النانوية على المستوى الخلوي سواءً خلايا النبات أو الحيوان، وما هو مدى دخول هذه الجسيمات إلى السلسلة الغذائية وما هي حركيات هذه الجسيمات بمكونات البيئة الأرضية؟ أيضاً، هل تعتبر بروتوكولات وطرق اختبار التأثيرات السامة المثبتة حالياً قادرة على كشف التأثيرات التي تحدثها الجسيمات النانوية على النظم البيولوجية؟ في الحقيقة، جميع هذه التساؤلات وغيرها الكثير اتضح أنها مازالت تبحث عن إجابات علمية.

بناءً على خطورة تلك الجزئية، فإنه اعتماداً على التقارير الواردة عن الجمعية والأكاديمية الملكية لهندسة العلوم والتقنية النانوية، فهناك تركيز شديد بهذه التقارير على ضرورة بحث التأثيرات السامة ومخاطرة الإصابة بالأمراض + نتيجة انتشار الجسيمات النانوية وكثرة التعرض لها سواءً على مستوى الإنسان أو على مستوى البيئة بمكوناتها المختلفة.

من جهة أخرى، فإنه بناءً على طبيعة الجسيمات النانوية ودقة أحجامها التي تكبر قليلاً عن المستوى الذري والجزئي، فإن طبيعة شكل ومكونات وتركيب هذه الجسيمات تجعل لديها مجموعة من الصفات والخصائص التي تفردها بها مثل كبر مساحة السطح بالنسبة للحجم، قابليتها الكبيرة للخلط مع غيرها من المكونات الحيوية نتيجة ما لديها من شحنات على سطحها ومن ثم قدرتها الكبيرة على التفاعل الكيميائي. جميع هذه الصفات اتضح أنها السبب من وراء قدرة تفاعل الكثير من الجسيمات النانوية مع الأغشية الخلوية والنسجية وذلك كما أشار إليه العالم (Hoet et al., 2004). والدليل على مصداقية ذلك، فقد أشار العالم (Sayes et al., 2004) إلى أنه بإجراء تعديل على أسطح الجسيمات النانوية للفوليرينات؛ بهدف تقليل ذوبانها في الدهون، فقد نتج عن ذلك تقليل لتأثيراتها السامة. ليس هذا فحسب وإنما اتضح أنه بالنسبة لجسيمات الألياف النانوية (Nanofibres)، والأنبوية (Nanotubes) قد تكون مصدر العديد من المشاكل بسبب طول فترة إحتباسها بالخلايا والأنسجة وهذا مما يزيد من تأثيراتها الضارة على الطبيعة والوظيفة البيولوجية لهذه الخلايا والأنسجة (Hoet et al., 2004). ولمواجهة هذه الحقائق، فقد بدأ الكثير من العلماء في بحث العلاقة بين أحجام الجسيمات النانوية وقابليتها للتدهور الحيوي (Biodegradability) والتي اتضح أنها من العوامل التي تحدد سمية هذه الجسيمات ومقدار إحداثها للعديد من الأمراض (Howard, 2004).

وبالعودة إلى أهمية الجسيمات النانوية من المنظور البيئي، فما زالت هناك الكثير من المعلومات غير المعروفة عن طرق انتقال وتدفق أنواع الجسيمات النانوية بالبيئة الطبيعية. وكما هو معروف فهناك الكثير من أنواع الجسيمات النانوية والتي تخضع إلى العديد من التقسيمات والتي من أولها تلك المتعلقة بإذا ما كانت جسيمات نانوية طبيعية المنشأ (مثل غبار البراكين، نواتج حرق الغابات وغيرها)، أم جسيمات نانوية مصنعة بفعل الإنسان (مثل نواتج الاحتراق المختلفة سواءً عوادم سيارات أو مصانع). وفي هذه الحالة، فإن كلا النوعين اتضح أنهما يتواجدان بكميات معنوية حول الإنسان وبالمكونات البيئية المختلفة. بناءً على حقيقة ما سبق، فما زال هناك نقصاً وافتقاراً شديد للكثير من المعلومات المتعلقة بالتأثيرات الضارة التي تحدثها الجسيمات النانوية للبيئة المائية ومكوناتها المختلفة.

#### أ) طرق دخول الجسيمات النانوية إلى الأنظمة الحية Routes of Entry of Nanoparticles into Living System

بصورة شديدة الاختصار، أثبت الكثير من العلماء بأن طرق دخول الجسيمات النانوية في المكونات البيئية الأرضية تشمل الابتلاع أو التلامس أو الاستنشاق (Warheit, 2004). أما بالنسبة لمكونات البيئة المائية، فإن دخول الجسيمات النانوية إليها ربما يختلف حيث قد تصل هذه الجسيمات إلى الأسماك عن طريق الخياشيم وغيرها من الخلايا الظلامية الخارجية الموجودة على أسطح أجسام الكائنات المائية (Oberdörster, 2004). وعلى المستوى

الخلوي، فإنه كما سبق التنويه إليه سالفاً، فإن معظم الجسيمات النانوية تقوم بالدخول إلى الخلايا من خلال ما يُطلق عليه اسم الابتلاع الخلوي (Endocytosis). من خلال هذه الظاهرة، فإن الجسيم النانوي قد يسلك الطريق المؤدي إلى العضيات الخلوية المعروفة باسم الإندوسوم (Endosome)، الليسوسوم (Lysosome) أو من خلال ما يُعرف باسم الكتلة الليبديية (Lipid-raft) وهي من المسالك التي من خلالها تتجنب الجسيمات النانوية المسلك الهنمي وهذا هو نفس المسلك الذي تتبعه الكثير من الفيروسات الممرضة وكذلك ما تعتمد عليه الكثير من العقاقير الطبية المحتوية على جسيمات نانوية لكي تصل إلى خلاياها المستهدفة (Na et al., 2003; Panyam and Labhasetwar, 2003).

#### ب) الجسيمات النانوية وتأثيراتها الضارة على الأنظمة البيولوجية

##### The Nanoparticles and their Harmful Effects on Biological System

لوحظ أنه بسبب الزيادة الكبيرة لمساحة أسطح الجسيمات النانوية النشطة أن ذلك قد يكون سبباً مباشراً في توليد الشقوق الحرة الأكسجينية الضارة المعروفة باسم أنواع الأكسجين النشطة [Reactive Oxygen Species (ROS)]. وهذه الشقوق تبين أن لديها القدرة على أن تسبب ضرراً مباشراً للخلايا من خلال مهاجمتها للحامض النووي (DNA)، البروتينات والكثير من الأغشية (Brown et al., 2001). علاوة على ذلك، فإنه نظراً إلى الميل والتزوع الطبيعي للكثير من الجسيمات النانوية؛ لأن ترتبط بالمعادن الانتقالية والملوثات الكيميائية العضوية، فإن ذلك قد يكون سبباً في زيادة سمية بعض أنواع الجسيمات النانوية (Cheng et al., 2004). أيضاً، فمن خلال ذلك المسلك، قد يكون زيادة التأثير السام راجعاً إلى أن الجسيمات النانوية قد ساعدت على زيادة نفاذ وتوصيل الكثير من الملوثات السامة إلى أهداف خلوية لم تكن للملوثات السامة بمفردها القدرة على الوصول لها (Pelkmans and Helenius, 2002).

#### ج) الجسيمات النانوية وانتشارها البيئي إلى الأنظمة البيئية المائية

##### The Nanoparticles and their Environmental Release into Aquatic Ecosystems

حتى وقت قريب من إعداد هذا الكتاب، اتضح أن الكثير من المعلومات التي يعرفها المتخصصون عن سلوك الجسيمات النانوية بالأنظمة البيولوجية كان مصدرها الأساسي عبارة عن نتائج ما تم إجراؤه من أبحاث طبية حيوية لدراسة تأثيرات الجسيمات النانوية من خلال حقنها، ابتلاعها أو حتى استنشاقها من الغلاف الجوي وما تحمته بعد ذلك من تأثيرات على الكائنات الحية المختبرة (Howard, 2004). وفي نفس الوقت، فإنه من المنظور البيئي اتضح أن انتشار الجسيمات النانوية إلى الأنظمة المائية وما قد تحمته من تأثيرات قد أثار العديد من التساؤلات التالية:

● ما هو سلوك الديناميكية المائية للجسيمات النانوية (Nanoparticles) وهل سيكون سلوك الجسيمات فائقة

الدقة (Ultrafine particles) متشابهة مع الجسيمات الأكبر منها ؟

● كيف يتم مراقبة الجسيمات النانوية مع جسيمات التربة الرسوبية وجسيمات الغرويات الطبيعية ؟

- هل سترتبط الجسيمات النانوية مع الملوثات العضوية والمعدنية الهبة للدهون ؟
- ما هي مسالك امتصاص الجسيم النانوي إلى داخل النظام الحيوي ؟
- هل مراقبة الجسيم النانوي للملوثات الكيميائية معناه زيادة سمية هذه الملوثات ؟
- هل كل من حجم الجسيم النانوي وخصائص سطحه تعتبر من العوامل ذات التأثير المعنوي المؤثرة في سمية الجسيمات النانوية بالكائنات المائية ؟
- ما هو تأثير عمليات التعرض للجسيم النانوي على صحة الكائن الحي وسلامة النظام البيئي ؟
- هل النماذج البيئية البحثية التي يتم تصميمها تستطيع أن تعكس وأن تتنبأ بتأثير الجسيمات النانوية بالقدر الذي يساعد على تفسير وتوضيح سلوكياتها البيئية وتأثيراتها المحتملة ؟
- بناءً على أهمية تلك التساؤلات، فإنه من خلال الإجابات المختلفة عليها يمكن التوصل إلى مفهوم شامل وفكرة عامة عن سلوكيات وتأثير الجسيمات النانوية على النظم والكائنات المائية.

#### د) الجسيمات النانوية كملوثات مائية محتملة Nanoparticles as Potential Aquatic Pollutants

##### ١- دخول الجسيمات النانوية إلى الممرات والمجزي المائية Nanoparticles entering waterways

أشارت الخبرات في مجالات التصنيع التقليدية المختلفة إلى أن المنتجات الصناعية ومخلفاتها ينتهي وجودها غالباً في المجاري والممرات المائية المختلفة مثل قنوات مياه الصرف، والأنهار، والبحيرات، ومصبات الأنهار والمياه الساحلية وذلك على الرغم من كافة الإجراءات والتدابير الوقائية التي تتخذها الحكومات ضد هذه السلوكيات الخاطئة (Daughton, 2004). وعلى الرغم من هذه الحقائق، فلا بد لنا جميعاً بأن نعرف بأن الصناعات القائمة والمعتمدة على التقنية النانوية أصبحت الآن على وشك الانتشار بل والإنتاج الموسع لمنتجاتها ومن ثم، فمن الأمور التي لا يمكن تجاهها تلك المتعلقة بدخول المنتجات النانوية وثواتج تصنيعها الثانوية إلى البيئة المائية (Moore et al., 2004).

بناءً على تلك الحقائق، فقد أصبحت إجراءات تقييم مخاطر المواد والجسيمات النانوية من الأمور الملحة والتي يجب اتباعها بشكل إجباري وفعال وبأسرع ما يمكن حتى يمكن تدارك ما يمكن حدوثه من أضرار وأضرار. وفي هذا الخصوص، فقد كان ولا بد من اللجوء إلى الدروس المستفادة من الخبرات السابقة المتعلقة بما أحدثته وما زالت تحدثه الكثير من الملوثات الصناعية الكيميائية مثل المواد الفريية الهبة للدهون (مثل الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات [PAHs]، الهالوجينات العضوية وغيرها). وفي هذا الشأن، فقد تبين أن الفوليرينات كأحد أنواع الجسيمات النانوية لها خصائص المواد الهبة للدهون ولكن من جهة أخرى، فهناك جسيمات نانوية أخرى والتي تشمل وتحتوي على البوليمرات ومواد غير عضوية تعتبر من المواد الهبة للماء (Saves et al., 2004).

## ٢- الامتصاص (التناول) والإلحاح الحيوية Uptake and bioavailability

إن طبيعة سلوكيات الجسيمات النانوية في الأنظمة المائية تعتبر من الأمور المهمة التي يجب دراستها بشكل وافي حتى يمكن فهم والوصول إلى حل المشكلات الناجمة عن وجودها في الأنظمة المائية. فعلى سبيل المثال، قد يتم ادمصاص أو مرافقة الجسيمات النانوية على الجسيمات التي تكبرها حجماً مثل مخلفات الكائنات الحية وغير الحية التي تتعلق بالتربة الرسوبية (Daughton, 2004). وقد اتضح أن هذه السلوكيات من الأمور المهمة التي تحدد عملية احتجاز وكذلك انتقال الجسيمات وغيرها من الملوثات الكيميائية لمسافات طويلة ومن ثم يتحدد عليها درجة توزيع الجسيمات النانوية المرتبطة بها (Smedes, 1994).

إضافة إلى ذلك، فإنه يجب الأخذ في الاعتبار ما تحتويه مياه البحار ومصبات الأنهار خاصة في طبقاتها السطحية الرقيقة وما تحتويه من مكونات ليبيدية، كربوهيدراتية وبروتينية قد يكون لها أكبر الأثر في سلوكيات الجسيمات النانوية بالبيئة المائية بمكوناتها (Wurl and Obbard, 2004). وفي هذه الحالة، فإن الجزء العلوي من الطبقة السطحية والتي تحتوي على مكونات ليبيدية تعتبر من أكثر المكونات الجاذبة للجسيمات النانوية المحبة للدهون مثل الفوليرينات أو الألياف الكربونية والتي يمكنها أن تتوزع وتدخل إلى هذه الطبقة الليبيدية. علاوة على ذلك، فهناك بعض أنواع الجسيمات النانوية التي يتم تغليفها بطبقة ليبيدية دقيقة وهذا مما يساعد على تواجدها بالطبقة الليبيدية المتواجدة بسطح مياه البحار. بناءً على ذلك، فقد اتضح أن هذا السلوك يكون له تأثير على مصير الجسيمات النانوية ومدى إتاحتها الحيوية خاصة بالنسبة للأنظمة المائية المتواجدة أسفل الطبقة السطحية وما تشمله من كائنات دقيقة وبيض أسماك واللافقاريات أخرى.

بناءً على هذه الحقائق، فإن امتصاص وتناول الكائنات الحية المائية للجسيمات النانوية تعتبر من الأمور المهمة. ومن ضمن مسالك وطرق هذا الامتصاص ذلك الذي يتم عن طريق الابتلاع المباشر أو الدخول عن طريق الارتباط بطبقة الخلايا الطلائية المغلفة لبعض الأعضاء مثل الحياشيم وأعضاء الشم أو جدار الجسم. وعلى المستوى الخلوي، فإن الخلايا عديمة الأنوية مثل البكتيريا قد تكون لديها الطرق الوقائية التي تحميها من دخول أو تناول عدة أنواع من المواد النانوية حيث لا تمتلك ميكانيكيات نقل التكتلات الكبيرة من الجسيمات من خلال جدرانها الخلوية. أما في حالة الخلايا حقيقية النواة والتي تعتبر الوحدة البنائية للأنسجة للكثير من الكائنات المائية سواءً أكانت وحيدة الخلية أم عديدة الخلايا، فإن الأمر يختلف بشكل كبير حيث إن طبيعة هذه الخلايا تبين أن لديها نظم متطورة في أغشيتها للتعامل مع الجسيمات النانوية (ذات أحجام ١٠٠ نانومتر أو أقل) وأيضاً الجسيمات الأكبر منها ذات القياس الميكروني وذلك حيث تكون لهذه الخلايا القدرة على ابتلاع والتهام هذه الجسيمات (Reiman et al., 2004). وفي الحقيقة، فقد اتضح أن هذه الميكانيكيات تعتبر الأساس لوظائف فسيولوجية أخرى بداخل هذه الخلايا مثل

وظيفة البضم بداخل الخلايا وكذلك المناعة الخلوية. بناءً على ذلك، فإن هذه الوظائف الخلوية ربما تتيح للكثير من الكائنات من التعامل مع الجسيمات النانوية أو حتى تسمح بمرورها ومن ثم انتقالها من خلال أنسجتها وأعضائها.

### ٣- تحديد الضرر وتأثيراته المحتملة Hazard identification-potential harmful effects

إن الدراسات التي تم إجراؤها لبحث تأثيرات الجسيمات النانوية على الخلايا الثديية المزروعة خارج الجسم الحي (*in vitro*) أظهرت أن جسيمات الفوليرينات قد تسببت في إحداث ضرر تأكسدي (Colvin, 2003). وللتأكيد على مصداقية ذلك، هو أنه بتغليف هذه الجسيمات بمجاميع هيدروكسيل بهدف تقليل ذوبان هذه الجسيمات في الدهون، فقد إنخفضت سُميتها على الخلايا. وعلى المستوى البيئي، فقد لوحظ أن جسيمات الفوليرينات النانوية غير المغلفة قد أحدثت أضراراً بأسمك ذئب البحر (Oberdorster, 2004). كذلك، فقد تمكن العالم (Moore et al., 1997) من إثبات دخول الجسيمات النانوية إلى الخلايا الغدية الهاضمة لأحد رخويات البحر (بلح البحر Blue mussels) وأيضاً الحيوان الرخوي (Cockle) وذلك من خلال ميكانيكية الابتلاع الخلوي.

وقد تبين أن دخول الجسيمات النانوية إلى داخل خلايا الكائنات الحية قد يساعد بشكل كبير على زيادة دخول الملوثات الكيميائية الأخرى ومن ثم يزداد التأثير السام الناتج بالمقارنة بتأثيرات الملوثات الكيميائية في حالتها المنفردة (Moore, 2006). وعلى هذا الأساس، تم التأكد من أن زيادة التأثير السام بفعل الجسيمات النانوية راجعاً إلى وصول و تواجد الجسيمات النانوية في العديد من العضيات الخلوية مثل الشبكة الإندوبلازمية، أجسام جلوجي والليسوسومات ومن ثم تحدث الجسيمات النانوية بهذه العضيات الخلوية أضراراً تأكسدية بفعل ما ينساب من هذه الجسيمات من شقوق حرة لا يمكن تجنبها أو إخراجها من الخلايا.

### ٤- ظهور الجسيمات النانوية البيولوجية بشكل طبيعي Naturally occurrence of biological nanoparticles

في إحدى الدراسات المهمة أمكن العثور وتحديد وجود جسيمات نانوية غير عضوية في كل من أنسجة كلى وكبد الإنسان (Gatti and Rivasi, 2002). وقد تمكن هذان العالمان من ربط مصطلح المرض النانوي (Nanopathology) بظهور تورمات حبيبية مجهولة المنشأ في الأنسجة التي تم فحصها حيث كانا يعتقدان بأن هذه الجسيمات النانوية هي السبب في ظهور تلك التورمات. أما في اللاقناريات المائية والأرضية، فقد كانت من الأمور المعتادة هو العثور بشكل متكرر على حبيبات تحتوي على جسيمات نانوية وميكرونية تحتوي على مكونات معدنية في كل من الخلايا والأنسجة الهاضمة والإخراجية لهذه الكائنات (Viarengo and Nott, 1993). ومن قبل هذه الدراسة، فقد تمكن العالمان (Nott and Nicolaidou, 1990) بالتوصل إلى نماذج توضح كيفية تكوين هذه الحبيبات والتي من ضمنها النموذج المتعلق بنظام الليسوسومات ودورها في احتجاز وإزالة السمية وإجراء العنفة الحيوية (Biomíneralization) للمعادن السامة مثل الحديد، والنحاس، والزنك، والرصاص، والفضة، والكروميوم والنيكل.

علاوة على ما سبق ، فقد تبين أن هناك نوعاً آخر من الجسيمات النانوية التي تنشأ بشكل طبيعي والتي من ضمنها تلك التي يُطلق عليها ليوفوسين (Lipofuscin) وهي عبارة عن مجيئات نانوية ملونة تنشأ بداخل الخلايا نتيجة الهجوم التأكسدي على البروتينات الليبيدية (Brunk and Terman, 2002). ومجيئات الليوفوسين تبين أنها تتكون في كل من الميتوكوندريا والليسوسومات إلا أن المجيئات التي تتكون بالميتوكوندريا ينتهي بها الأمر لتنتقل إلى الليسوسومات. وقدماً كان يعتقد أن مجيئات الليوفوسين عبارة عن منتجات خاملة تنشأ ، نتيجة بلوغ الخلية عمر الشيخوخة وأنها تشغل جزءاً من حجم الخلية.

ومنذ بداية الألفية ، فقد أظهر العلمان (Brunk and Terman, 2002) أن هذه المجيئات غير خاملة حيث أنها ترتبط بالحديد وغيره من المعادن الانتقالية مثل النحاس والنيكل وهو من الأمور التي يتج عنها توليد الشقوق الحرة الفعالة التي يُطلق عليها أنواع الأكسجين النشط [Reactive Oxygen Species, (ROS)] أيضاً ، فقد تم اقتراح أن مجيئات الليوفوسين ربما ترتبط بإنزيمات التحلل المائي (Hydrolases) الموجود بالليسوسومات حيث تقوم المجيئات بإيقاف فعالية الجوانب النشطة لهذه الإنزيمات ومن ثم يتبع ذلك تثبيط قدرة الهلم الليوسومي للبروتينات والمعقدات الكربوهيدراتية (Terman and Brunk, 2004). بناءً على ذلك ، فقد تبين أنه من الممكن إتخاذ ما تحدته الجسيمات النانوية الطبيعية كنموذج لما يمكن أن تحدته الجسيمات النانوية المصنعة خاصة على المستوى الخلوي وبالتحديد فيما يتعلق بالتغيرات الحادثة بالعضيات الخلوية المهمة مثل الليسوسومات وما قد يتم إنتاجه من شقوق حرة فعالة سواءً كانت أكسجينية أم نيتروجينية وهي من النواتج المؤدية إلى الشيخوخة الخلوية علاوة على أن هناك احتمال أن يكون هناك زيادة حمل تفوق قدرة الليسوسومات من هذه الجسيمات ومن ثم ينتهي الأمر بحدوث خلل وظيفي في القدرة الهضمية والسعة الهلمية التي تقوم بها الليسوسومات ومن ثم يحدث تداخل وتقليل لقدرة الخلايا على التهام المبيبات المرضية خاصة في حالة خلايا الجهاز المناعي (Cuervo, 2004).

#### ٥- مخاطر على الكائنات المائية والأنظمة البيئية Risks to biota and ecosystems

إن طبيعة المخاطر التي يمكن حدوثها من الجسيمات النانوية المصنعة من الممكن التنبؤ بها (إلى حد ما) طبقاً لما تم دراسته أو إنتاجه من معلومات عن ما تحدته الجسيمات النانوية الطبيعية. علاوة على ذلك ، فإنه يجب الأخذ في الاعتبار بعض العوامل الأخرى المتعلقة بالجسيمات النانوية المصنعة مثل مساحة وشحنة السطح ، طبيعة التركيب والمكونات ، شكل وحجم الجسيمات ، مستوى تفاعلاتها الكيميائية وغير ذلك من عوامل معقدة ومتداخلة ويتحدد عليها درجة خطورتها على البيئة المائية وما تحتويه من كائنات حية. علاوة على ذلك ، فإن ما يزيد من صعوبة الأمر ، تلك العوامل الفيزيائية المعقدة والمتعلقة بالنظم المائية مثل الجسيمات الرسابية المعلقة ، والغرويات الطبيعية

(البيومات) وغيرهم من المكونات التي تحدد طبيعة سلوكيات الجسيمات النانوية وهذا مما يزيد من صعوبة التنبؤ بمتطورة هذه الجسيمات، إذا ما قورنت بالملوثات الكيميائية التقليدية والتي ما زالت تشكل نوع كبير من التحدي. أيضاً، فيجب الاعتراف بالتنوع والتباين الكبير فيما بين طبيعة تناول وإمتصاص الكائنات المائية المختلفة للجسيمات النانوية ومدى تأثير أي من هذه الأنواع بطبيعة مكونات النظم المائية المختلفة. وعلى الرغم من هذه الاختلافات والعوامل المتباينة المؤثرة على سمية الجسيمات النانوية إلا أن العامل المشترك بينها هو مستوى السمية الخلوية التي تُحدثها الجسيمات النانوية على الخلايا وهو من الأمور التي يمكن من خلالها التوصل إلى نوع من التنبؤ والافتراض المقبول لما يمكن حدوثه من أضرار بفعل هذه الجسيمات. وعلى هذا الأساس، فقد تطورت سبل وطرق البحث والتقدير لسمية وتأثير الجسيمات النانوية على العديد من الأهداف الخلوية مثل الهيكل الخلوي (Cytoskeleton)، والميتوكوندريا، وبعض المستقبلات المتخصصة أو النواقل الغشائية (Membrane Transporters). وحتى الآن، فقد اتضح أن العامل المشترك من حيث التأثير السام التي تحدثه الجسيمات النانوية ذلك المتعلق بإنتاج الشقوق الحرة ذات الفعل التأكسدي وما تحدثه من إجهاد تأكسدي شديد الضرر على المكونات الخلوية والتسببية وما ينعكس من ذلك في صورة خلل وظيفي. وهكذا، فليس لدى العلماء حتى الآن إلا اللجوء إلى عمليات الإستقراء لما يمكن أن تحدثه الجسيمات النانوية على النظم البيئية المختلفة حتى يتم توفير قاعدة بيانات مناسبة لتولر من خلالها بيانات كافية عن تأثيرات هذه الجسيمات (Moore, 2006).

#### ٦- مخاطر على صحة الإنسان عن طريق الماء والأنظمة المائية

##### Risks to human health via water and aquatic systems

إن مخلفات العمليات التصنيعية المختلفة المحتوية على الجسيمات النانوية والتي يتم التخلص منها من خلال عمليات الصرف غير المقصود أو حتى إن كان مسموح به لتصل بذلك إلى الممرات والقنوات المائية والأنظمة المائية، اتضح أن ذلك يتج عنه حدوث تعريض مباشر للإنسان لهذه الجسيمات النانوية سواءً بواسطة التلامس مع الجلد، الاستنشاق أو الإبروسولات المائية أو الابتلاع المباشر من خلال تناول مياه شرب ملوثة أو من خلال التغذية على خضروات و مواد غذائية تكون ملوثة عليها الجسيمات النانوية (Daughton, 2004; Howard, 2004). أما عملية التعريض غير المباشر، فقد تكون من خلال ابتلاع أو تناول كائنات مثل الأسماك أو كائنات بحرية أخرى مثل القشريات أو الرخويات والتي تعتبر جميعها جزءاً من غذاء الإنسان. وفي هذه الصدد، فقد اتضح أن الرخويات يمكن اعتبارها من الكائنات التي تقوم بترشيح التربة الرسوبية من خلال تغذيتها على الجسيمات النانوية المصنعة التي تنساب إلى البيئة ومن ثم، فإذا تبين أن جزءاً من هذه الجسيمات النانوية ستكون مرافقة ومصاحبة لبعض الجسيمات الدقيقة الطبيعية، فإن ذلك قد يكون مصدر خطورة حيث إنه من المعروف أن الرخويات تقوم بتراكم

الكثير من الملوثات التقليدية والتي قد تكون مصاحبة لها الكثير من الجسيمات النانوية (Livingstone, 2001; Galloway et al., 2002).

هـ) الدلائل الحيوية في بعض الكائنات الرئيسية كوسيلة إنذار مبكر للمخاطر التي يتعرض لها الإنسان والأنظمة البيئية  
**Biomarkers in Key Biota as Early Warning Indicators of Risks to Human and Ecosystems**  
 إن وجود وتوفر دلائل حيوية للكشف عن التعرض والتأثير الذي تُحدثه الجسيمات النانوية قد يمكن اعتبارها من الأدوات التي يستعان بها في تقييم عمليات الامتصاص، الإتاحة الحيوية والتأثيرات الضارة التي تحدثها المواد النانوية بالبيئة المائية وذلك بطريقة مشابهة لما تُحدثه الملوثات الكيميائية التقليدية وهذا كان بالتحديد ما أشار إليه بعض العلماء (Wells et al., 2001; Galloway et al., 2004). وعلى أية حال، فكما هو الحال مع معظم الملوثات الكيميائية التقليدية، فمن غير المحتمل (حتى وقت قريب من إعداد هذا الكتاب) العثور على دلائل حيوية متخصصة للكشف الاستدلالي على الجسيمات النانوية أو تأثيراتها وإنما يمكن الاعتماد على ما تُحدثه هذه الجسيمات من تأثيرات عامة مثل الضرر التأكسدي، إستنزاف أو زيادة في وسائل الدفاع المضادة للأكسدة (مضادات الأكسدة Antioxidants)، خلل وظيفي في الميتوكوندريا أو الليسوسومات وظهور علامات مرضية بالخلايا أو الأنسجة (Livingstone, 1993 & 2001).

علاوة على ما سبق، فإن أنظمة تفاعلات التحولات الحيوية التابعة للمرحلة الأولى والمرحلة الثانية (Phase I and II of Biotransformation Reactions)، ربما تكون أي منهما بعيدة الإحتمال لأن تتأثر بشكل مباشر بالجسيمات النانوية المحبة للدهون. وعموماً، فهناك بعض الآراء التي تنادي بأن الجسيمات النانوية ربما تعمل كحوامل للمركبات الغريبة المحبة للدهون (Carriers of lipophilic xenobiotics) مثل الهيدروكربونات الأروماتية عديدة الحلقات (PAHs) والهالوجينات العضوية ومن ثم تبدأ أنظمة التفاعلات الحيوية في العمل إذا تم تحرير وانسياب المركبات الغريبة من ارتباطها بالجسيمات النانوية (Moore et al., 1997; Cheng et al., 2004; Gilliland et al., 2004).

بناءً على أهمية تلك الجزئية، وفي نفس الوقت فإنه تجنباً للتنوع الكبير اللاحق لأنواع الجسيمات النانوية، فيجب أن يتقبل العلماء فكرة يُطلق عليها الأهداف المشتركة (Common Targets) التي تتواجد في جميع الكائنات الحية. وفي الحقيقة، فإذا تم قبول هذه الفكرة، فسوف يحدث تطور كبير في استخدام الدلائل الحيوية المتاحة والتي تشمل عمليات النقل عن طريق الغشاء الخلوي، والميتوكوندريا، والهدم الليسوسومي، وأنظمة تفاعلات التحول الحيوي، ونواقل المركبات الغريبة (Moore et al., 2006). فعلى سبيل المثال، اتضح أن سلامة ووظيفة الليسوسومات تعتبر من الأهداف العامة في جميع الكائنات الحية المكونة من خلايا حقيقية الأنوية ومن ثم تعتبر هذه الوظيفة وسيلة تشخيصية جيدة ودليل حيوي يستدل منه على حالة الصحة العامة للكائن الحي (Allen and Moore, 2004). وعلى هذا الأساس، أمكن استخدام ذلك الدليل الحيوي (وظيفة الليسوسومات) لتنبؤ بالأضرار التي تحدث بالكبد

ومدى تقدم حالة الأورام في كبد الأسماك ومدى التحول البيروثيني وحالة الطاقة بالكثير من الكائنات ( Moore et al., 2006).

وبطريقة مشابهة، فيمكن إستغلال حدوث تفاعلات الأكسدة الفوقية للبيدات (Lipid Peroxidation) وكذلك تكوين الموصّلات (Formation of Adducts) كدلائل حيوية عامة يستدل منها على حدوث الضرر التأكسدي (Livingstone et al., 2000). وبطبيعة الحال، فإن وجود دلائل حيوية متخصصة للكشف عن تأثيرات الجسيمات النانوية ربما تكون أكثر ملائمة حيث تستطيع أن تُحدث تأثيراتها في مستويات أعلى من عمليات التنظيم الخلوي والنسجي وذلك مثل زيادة حمل النظام الليسوسومي في خلايا الجهاز الهضمي، كبد الأسماك، عند المعى الأوسط والخلايا البنكرياسية الكبدية في اللافقاريات، تكوين الأنواع النشوية في أنسجة المخ كما تم ملاحظته بالعديد من الحالات المرضية المتعلقة بالخلل الوظيفي في الجهاز العصبي (Cuervo, 2004).

#### و) نمذجة السمية النانوية Modeling of Nanotoxicity

يقصد بكلمة نمذجة إيجاد وسيلة ما قد تكون حسابة من خلال معادلات رياضية يمكن تطبيقها من أجل محاكاة وظيفة أو أحداث بيولوجية ما مما يعود بالنفع في دراسة والتنبؤ بالكثير من التغيرات على نظام بيولوجي ما. وفي هذا المجال، فقد استطاع الكثير من العلماء من إيجاد نماذج عديدة يمكنها التنبؤ بالكثير من نتائج العديد من المؤثرات على النظم البيولوجية المختلفة. وفي مجال البيولوجية الخلوية وما يرتبط به من دراسات متعلقة بالأمراض والتنبؤ بما يمكن حدوثه من مخاطر ومن ثم إيجاد الطرق المناسبة لعلاجها اتضح أنه من الأمور شديدة الأهمية تلك التي تتطلب توافر العديد من قواعد المعلومات التي تتيح القدر الكافي من معلومات الكثير عن الوظائف الخلوية والجزئية. وفي هذا المجال، فقد أمكن استخدام القدرات الحاسوبية (أجهزة الكمبيوتر) والبرامج المتخصصة في هذا المجال (Hunter et al., 2002; Bock and Good, 2002).

وفي مجال السمية النانوية، فقد أصبح دور هذه النماذج وما تقوم به من محاكاة للعمليات الفسيولوجية الخلوية المختلفة من الأمور المهمة التي يمكنها التنبؤ بتأثيرات الجسيمات النانوية. من أجل ذلك، فقد تبين أن هناك إمكانية لاستغلال هذه الجسيمات بعد إجراء التعديلات اللازمة في مجال الطب الحيوي وتحسين عمليات توصيل العقار إلى أماكنه المستهدفة وما يمكن الاستفادة من ذلك في عملية التصميم الكيميائي والتركيب للعقار وعليه الارتقاء بالقدرة العلاجية له (Brigger et al., 2002; Panyam and Labhasentwar, 2003; Gould, 2004).

وعموماً، فإنه باستمرار حدوث التطور في مجال نمذجة العمليات الحيوية، فإن ذلك سوف يساعد في فهم ما تحدثه الجسيمات النانوية من تفاعلات مع النظم البيولوجية المختلفة ومن ثم تساعد على التنبؤ بما قد تحدثه هذه الجسيمات من تأثيرات سامة على النظم البيئية ومكوناتها. ولتحقيق هذا الهدف، فإن ذلك يتطلب الكثير من

المعلومات عن جميع ما يتعلق بالجسيمات النانوية المختلفة مثل صفات أسطحها، أحجامها، قابليتها للتدهور الحيوي وتركيبها وشكل جسيماتها وغير ذلك من معلومات تفيد في التنبؤ بتحديد نوع الضرر ومن ثم كيفية إدارة المخاطر التي يمكن حدوثها (Howard, 2004; Hoet et al., 2004).

بناءً على ما سبق، فإن الكثير من العلماء ينادون بإجراء المزيد من الدراسات البحثية المتعلقة بالتأثيرات السامة التي تحدثها الجسيمات النانوية (كل على حدى) حتى يمكن معرفة مدى تأثيرها على الصحة العامة والبيئة. وفي هذا المجال، فقد كانت إحدى التوصيات بأن لجان الاتحاد الأوروبي الخاصة بتسجيل وتقييم والسماح باستخدام المركبات الكيميائية [European Union's REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals)] والتي تعتبر من أكثر الهيئات لأن تبني عمليات تقييم مخاطر المواد النانوية. ونظراً للنقص الشديد في المعلومات المتاحة عن سلوك الجسيمات النانوية بالبيئة المائية، فإنه يجب التركيز في المرحلة القادمة على إجراء المزيد من الدراسات في بحث خصائص ارتباط الجسيمات النانوية المصنعة بما يحيط بها من مكونات تتواجد في الماء العذب (مياه الأنهار) والماء المالح (مياه البحار)، حيث يكون من المحتمل أن الأملاح تقوم بتغيير خصائص أسطح هذه الجسيمات. كذلك، يجب وضع الحدود الحرجة للمواد النانوية من حيث ما تحدثه من تأثيرات سامة وكذلك مدى ملاءمة الدلائل الحيوية المتاحة حالياً للتعبير عن هذه التأثيرات سواءً على مستوى الفرد أو على المستوى البيئي.

#### خامساً: تأثير الجسيمات النانوية على الكائنات المائية

##### Impact of Nanoparticles on Aquatic Organisms

##### أ) تقسيم المواد النانوية المصنعة Classification of Manufactured Nanomaterials

طبقاً لما أشار إليه العالم (Oberdörster et al., 2005 a & b)، فقد أمكن تقسيم المواد النانوية إلى أربعة أنواع رئيسة وهي التي يتم تصنيعها حالياً بشكل تجاري وتشمل هذه الأنواع ما يلي: (١) المواد النانوية المعتمدة في تكوينها على الكربون مثل أنابيب الكربون النانوية و الفوليرينات، (٢) المواد النانوية المعتمدة في تكوينها على وجود المعادن مثل الجسيمات النانوية للقطرات الكمية والأكاسيد المعدنية مثل جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم، (٣) الديندرامرات (Dendrimers) المحتوية على سلاسل من تراكيب كيميائية عديدة التفرع، (٤) مخاليط من المكونات النانوية مع غيرها من المواد.

وعموماً، فإنه تبعاً لحقيقة أن الجسيمات النانوية المصنعة تتراوح أحجامها من ١ إلى ١٠٠ نانومتر، فإنها بذلك تعتبر طبقاً لحجمها وطبيعتها تكوينها مرحلة وسطية ما بين التركيب الذري والتركيب الجزيئي (Hoet et al., 2004). ونظراً لصغر حجم هذه الجزيئات (الجسيمات) ومن ثم زيادة مساحة أسطحها بالنسبة إلى كتلتها، فإن هذه الصفات جعلت من الجسيمات النانوية خصائص فريدة تميز بها دون غيرها من المواد. علاوة على ذلك، فإنه

اعتماداً على المكونات الكيميائية وشحنة أسطح هذه الجسيمات النانوية، شكل جسيماتها وقدراتها التفاعلية، فقد أصبحت جميع هذه الصفات هي المحددة لطبيعة استخدامها بالكثير من المجالات. من جهة أخرى، فقد أصبحت نفس هذه الخصائص هي التي تؤثر في احتمالية تحرك هذه الجسيمات بالمكونات البيئية المختلفة وتراكمها بالأنسجة ومن ثم، نوعية الاستجابة البيولوجية والسيولوجية للكائنات الحية التي تتعرض لهذه الجسيمات. بناءً على ذلك، فقد كان من الأمور المهمة هو إلقاء الضوء على بعض المشكلات التي أحدثتها الجسيمات النانوية خاصة فيما يتعلق بتأثيراتها في الأنواع المائية من الكائنات الحية.

#### ب) مشاكل المحلول Problems of Solution

إن مقدار ذوبانية أو تعلق المواد النانوية وجسيماتها في البيئة المائية قد تم إعتبار أي من منهما من العوامل التي تحدد أسلوب التعامل والبحث مع المواد والجسيمات النانوية. بمعنى آخر، فقد لوحظ أن معظم المواد النانوية تكون مغلفة أو مطلية أو مقترنة بمواد أخرى أو يمكن القول بأن تراكيب أسطحها الخارجية قد حدثت بها تغيرات تزيد من قابليتها للذوبان في البيئة المائية. وفي الحقيقة، فإن هذا الإجراء قد سمح للعديد من القائمين بتصميم الجسيمات النانوية بتطوير العديد من هذه الجسيمات لتكون متاحة للإستخدام في المجال الطبي من خلال إدخالها كأحد المكونات الإلكترونية. وبالعودة إلى طبيعة ذوبانية بعض أنواع الجسيمات النانوية، فقد تبين أن جسيمات الفوليرينات تعتبر غير قابلة للذوبان ومن ثم تتطلب استخدام المذيبات العضوية حتى يمكن تحضير محاليل يمكن استخدامها في إجراء التجارب البحثية المرغوب تنفيذها. وفي هذا الإطار، فقد قام العالم (Ruoff et al., 1993) باختبار ذوبانية الفوليرينات في العديد من المذيبات المختلفة وقد تم اكتشاف أن هذه الجسيمات بينما تكون من السهولة إذابتها في بعض المذيبات مثل النفثالينات (Naphthalenes) (بمقدار ٢٣-٥١ ملجم/مل)، فقد كان ذوبانها بدرجة متوسطة في مذيبات أخرى مثل البنزين (بمقدار ٠.٤ - ٨.٥ ملجم/مل) بينما كانت غير قابلة للذوبان في المذيبات القطبية مثل الميثانول، والإيثانول، والأسيتون أو الماء (بمقدار صفر - ٠.٠٠٢ ملجم/مل).

وفي الحقيقة، فإن هذا التباين والاختلاف في الذوبانية والذي يمكن إرجاعه إلى شحنة أسطح هذه الجسيمات وطبيعة تركيب الجسيمات النانوية، فقد اتضح أن قابلية وقدرة إذابة هذه الجسيمات تعتبر من أكثر وأصعب العوائق التي يمكن التغلب عليها عندما يراد إجراء التجارب الخاصة باستخدام المواد النانوية. وفي هذا الشأن، فقد اتضح أن تحضير محلول معلق من الجسيمات النانوية قد يمكن الحصول عليه فقط إذا كانت القدرة التفاعلية لأسطح الجسيمات مع المذيب المناسب كبيرة وقوية بالدرجة الكافية التي يمكن من خلالها التغلب على مستوى الاختلافات في كثافة المادة النانوية وذلك طبقاً لما أشار إليه العالم (Brant et al., 2005 a & b). ولسوء الحظ، فقد تبين أن هناك الكثير من المذيبات التي تم استخدامها في إذابة المواد النانوية كانت مذيبات شديدة السمية ولها تأثيرات معاكسة ومن ثم اتضح

أن التأثير المعاكس (الضار) والسام لم يكن راجعاً للجسيمات النانوية فقط وإنما كان راجعاً للتأثير الضار الذي أحدثه المذيب.

وبصفة عامة، فإنه للتغلب على هذه المشكلة، فقد قام العديد من العلماء والباحثين إلى ابتكار العديد من الوسائل والطرق التي يُستهدف منها إزالة أو تقليل استخدام المذيبات العضوية أثناء محاولة إذابة الجسيمات النانوية. من أوائل هذه الطرق، تلك التي تم اتباعها في إذابة جسيمات الفوليرينات حيث تم إجراء عمليات إذابة متتابعة للمادة النانوية تبدأ بالبترين يتبعها تخفيف بمادة تتراهيدروفوران [Tetrahydrofuran, (THF)]، بعدها في الأستون وينتهي الأمر بإضافة الماء. وفي النهاية، يتم الحصول على محلول مائي يحتوي على الجسيمات النانوية في صورة مشتتة وذلك بعد إجراء عملية تطهير بهدف إزالة المذيبات العضوية وذلك كما قام به العالم (Scrivens et al., 1994). وهناك باحثون آخرون قد قاموا بتحضير محاليل المواد النانوية من خلال استخدام الموجات فوق الصوتية لمخلوط يحتوي على الفوليرينات والطورلين والماء وذلك لمدة ساعات حتى يتطاير ويزال المذيب العضوي ويظل فقط المعلق المائي (Andrievsky et al., 1995).

إضافة إلى ما سبق، فقد قام بعض العلماء بمحاولة أخرى تلتخص في إذابة جسيمات الفوليرينات بدون استخدام مذيبات شديدة السمية. ومن ضمن هؤلاء العالم (Deguchi et al., 2001) وأيضاً العالم (Fortner et al., 2005) والذين قاموا بتحضير محاليل معلقة بشكل ثابت من جسيمات الفوليرينات في الماء باستخدام مذيب تتراهيدروفوران [Tetrahydrofuran, (THF)]. وقد قام هؤلاء العلماء بتحضير المحاليل من خلال تحريك وتقليب جسيمات الفوليرينات في هذا المذيب تحت جو مشبع من غاز الأرجون (Argon) لمدة ٢٤ ساعة ويتبع ذلك تخفيف بالماء وتطهير بالنتروجين لإزالة التتراهيدروفوران. ولسوء الحظ، فإن جميع هذه الطرق التي سبق وصفها التي تشتمل على التتراهيدروفوران كانت تحتوي على آثار (مبيقات أو كميات ضئيلة) من المذيب تتواجد في مادة المحلول المحتوي على الجسيمات النانوية والتي اتضح أنها قادرة على تغيير خصائص سمية المحلول المعلق النهائي (Brant et al., 2005 a & b). وفي محاولة لتخفيف حدة هذه المشكلة، فقد قام العالم (Brant et al., 2005 a & b) بتحضير محلول معلق من تكتلات جسيمات الفوليرينات في الماء وذلك من خلال إطالة عملية الخلط للفوليرين في الماء فقط ولكن لفترة زمنية طويلة إستمرت إلى شهرين. وقد تبين أن هذه الطريقة قد تجنبنا إدخال أي مذيب أثناء التحضير وأمكن بالفعل الحصول على محلول يحتوي على تركيز مقبول من الفوليرينات بحجم من الجسيمات النانوية أقل من ٢٠٠ نانومتر.

أيضاً، فقد اتضح أن هناك عوامل أخرى مثل درجة الحرارة، وسرعة الخلط والتقليب وفي وجود الضوء من الأمور والعوامل التي تؤثر في إذابة الفوليرينات. فعلى سبيل المثال، إن محلول تركيزه ٢٠٠ ملجم/لتر من مسحوق

الفوليرينات تركيزه ٩٩.٩ ٪ قد أمكن تحضيره تبعاً لطريقة العالم (Brant et al., 2005 a & b) في وجود الضوء (ضوء مصباح فلوريسينسي وكذلك في وجود ضوء الشمس المرشح) لمدة ٣٠ يوم كان المحلول الناتج يحتوي على ضعف التركيز من المحلول الذي تم تحضيره في الظلام في نفس ظروف درجة الحرارة ومعدلات التقليب (McClellan-Green et al., 2007). وفي هذه الحالة، فقد اتضح أن للضوء تأثيرات على عملية نقل الشحنات أو على تفاعلات التحلل أو تتعلق في البيئة المائية، فإن ذلك قد يصاحبه وجود احتمالية بأن المواد النانوية قد تشكل خطورة بشكل ما على أنواع الكائنات الحية المائية.

#### ج) المآل البيئي والامتصاص Environmental Fate and Uptake

مع بداية الألفية الجديدة، قام العديد من الباحثين بإثبات أن التأثيرات التي تحدثها الملوثات البيئية على النظام البيئي وما يحتويه من كائنات حية لا تعتمد فقط على التركيز الكلي للملوثات الموجودة وإنما كذلك على ما يتخلف من هذه الملوثات مثل نواتجها الأيضية وذلك كما وصفه العالم (Huang et al., 2003). بناءً على ذلك، فقد تم افتراض أن الملوثات المتحررة من عمليات الإمتزاز (Desorbed contaminants) والتي يُقصد بها المركبات التي حدث لها تحرر من جسيمات التربة الرسوبية إلى الماء المسامي أو السوائل الهضمية للكائنات الحية) هي التي تكون متاحة بيولوجياً ومن ثم تكون هي التي يرجع إليها التأثير الضار (Lu et al., 2004). وهكذا تتضح أهمية عملية الإمتزاز والتحرر من الإمتزاز لأي مركب من الماء أو التربة الرسوبية وذلك كعوامل مهمة يتحدد بناءً عليها احتمالية حدوث تراكم للمواد النانوية.

وبالعودة إلى الأساس العلمي لما يمكن أن تتعرض له الجسيمات النانوية، فقد اتضح أن قوة امتصاص المواد النانوية المصنعة على الجسيمات العضوية غالباً ما تعتمد على حجم الجسيمات النانوية وطبيعة تركيبها الكيميائي وما إذا كان قد حدث تعديل في طبيعة التركيب السطحي لهذه الجسيمات وطبيعة الظروف البيئية المحيطة بهذه الجسيمات. وفي هذا الشأن، فقد قام العالمان (Lecanet and Wiesner, 2004) بإجراء دراسة لحركة أنواع مختلفة من المواد النانوية بأنواع من التربة وكانت النتائج المتحصل عليها تشير إلى أن أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار كانت أكثر قدرة على الحركة بمقدار ١٠٠ ضعف في التربة الرملية عن تكتلات الجسيمات النانوية للفوليرينات. إضافة إلى ذلك، فقد تبين أن جسيمات الفوليرول (Fullerol) (عبارة عن جسيمات فوليرين بها مجموعة هيدروكسيل) كانت لها القدرة على الحركة في مدى ٤٠ قدم (١٢.١٩٢ متر) بينما الجسيمات المتكتلة من الفوليرينات وجسيمات فيروكسان (عبارة عن جسيمات من عنصر الحديد بأحجام نانوية) وجسيمات الأناتيز (Anatase) (عبارة عن جسيمات من عنصر التيتانيوم بأحجام نانوية) جميعها كانت لديهم القدرة على الحركة

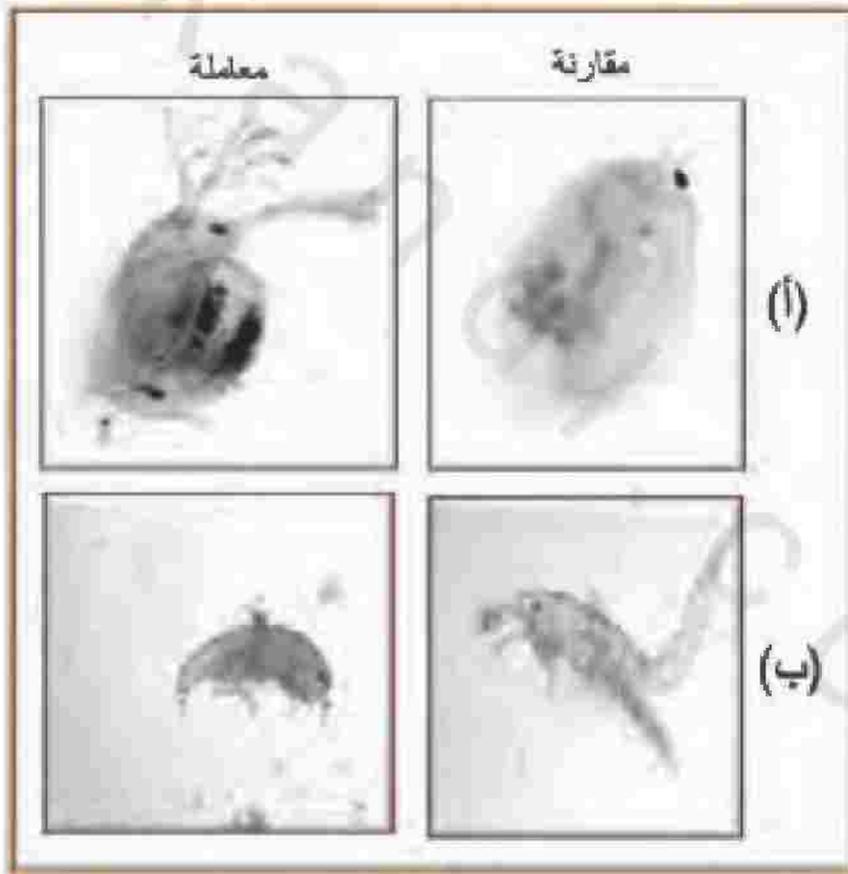
ولكن في مدى قليل يقل عن ١ قدم (٠.٣ متر) وفي كل حالة، فإن حركة المواد المختبرة كانت مستقلة عن سرعة المحلول.

وفي دراسة مشابهة، فقد قام العالم (Zhang, 2003) بإثبات أن جسيمات عنصر الحديد ذات الأحجام النانوية قد تحولت إلى تكتلات والتي قد إنصقت بقوة بأسطح جسيمات التربة ومن ثم لم تخضع لعملية الترشيح من خلال طبقات التربة. وعلى الرغم من هذه الدراسات، فقد قام العالم (Oberdörster et al., 2006 b) بإثبات أن المواد النانوية يمكن امتصاصها بفعل الكائنات الحية المائية. وفي هذا الإطار من الأبحاث، فقد أمكن توضيح أن بعض الكائنات المائية التابعة للقشريات مثل الدافنات (Daphnids) قد استطاعت من تناول وامتصاص كميات معنوية من كل من الفوليرينات وجسيمات الحديد النانوية التي تتواجد بالبيئة المائية. وفي هذه الدراسة، فقد وصل محتوى الأنسجة من الجسيمات النانوية إلى أقل من ٢ جزء في المليون بينما التعرض لهذه الكائنات كانت لتركيزات قد وصلت إلى ٣٠ جزء في المليون لمدة ٧٢ ساعة. وعموماً، فلم يلاحظ حدوث أية نسبة موت عند التركيزات المختبرة ومن ثم لم يمكن تقدير قيمة التركيز المميت النصفى للجسيمات النانوية المختبرة على الكائنات المائية التي تعرضت لها على الرغم من إطالة فترة التعرض التي استمرت إلى ٦ أيام. وعلى العكس، فقد بدأت نسبة الموت في الظهور عندما ارتفعت التركيزات المختبرة حتى أمكن تقدير قيمة التركيز المميت النصفى للجسيمات النانوية للحديد واتضح أنها تقدر بحوالي ٦٢.٥ ملجم/لتر بعد ٢٤ ساعة وهو ما تم اعتباره من التركيزات شديدة الارتفاع من المنظور البيئي.

إضافة إلى ما سبق، فقد أظهرت هذه الكائنات المائية المختبرة أن هناك ارتباطاً معنوياً للجسيمات النانوية للحديد بسطح الهيكل الخارجي وقرن الاستشعار لهذه الكائنات المائية علاوة على ما تم ابتلاعه من هذه الجسيمات النانوية بكميات معنوية. وفي حالة جسيمات الفوليرينات، فقد تم ابتلاعها ولكن لم يمكن مشاهدتها في حالة ملتصقة بالهيكل الخارجي أو بقرون الاستشعار للدافنيا. وعلى العكس، فإن القشريات مجدافية الأرجل ( Harpacticoid copepods) لم تتمكن فقط بأن تبتلع المواد النانوية وإنما كذلك قد ارتبطت بها مجاميع من تكتلات جسيمات الفوليرينات بالهيكل الخارجي وشعيرات جسمها؛ وذلك بشكل مشابه لما حدث للجسيمات النانوية للحديد مع الدافنيا (الشكل رقم ٥.٦).

وباستمرار الدراسات في هذا المجال، فقد أمكن توضيح أن تناول الكائنات المائية التابعة للقشريات للجسيمات النانوية يعتمد في الأساس على حجم الجسيمات وأحجام تكتلاتها. أما في حالة انجذاب الجسيمات النانوية على مسطحات الهيكل الخارجي للكائنات المائية، فإن ذلك ربما يكون راجعاً لشحنة سطح هيكل هذه الكائنات. وعلى الرغم من ذلك، فمن المعروف أن أسطح هيكل القشريات مكونة من أربع طبقات وهي الجلدي السطحي، والجلدي الخارجي، والجلدي الداخلي والطبقة الغشائية. بالنسبة للجلدي السطحي، فهو مكون من

بروتينات حامضية، ليبيدات وأملاح كالسيوم. أما طبقتي الجليد الخارجي والداخلي فهما متكوئتان من مواد متكلسة تحتوي على الكيتين والبروتين وعدد كبير من الأحماض الأمينية الحامضية. أما الطبقة الغشائية، فهي تحتوي على أحماض أمينية متعادلة. أما عن التركيب الدقيق للطبقة الغشائية، فهي تختلف تبعاً لنوع الكائنات والعوامل البيئية مثل ملوحة الماء، ودرجة الحرارة وكذلك وجود المعادن (O'Brien et al., 1991). وفي إحدى الدراسات التي قام بها العالم (Conova, 1999)، فقد اتضح أن التصاق الجسيمات النانوية بالهيكل الخارجي للقشريات يزداد كلما انخفضت القابلية للبلل مما يشير إلى أن الجسيمات الكارهة للماء تكون أكثر قابلية للتصاق بالهيكل الخارجي. وفي نفس الوقت، فيجب التأكيد على أن ليست جميع أنواع المواد النانوية لها القدرة على الارتباط بجميع أنواع الأسطح وهذا ما أوضحته الدراسة السابقة من التصاق جسيمات الحديد النانوية وعدم التصاق جسيمات الفوليرينات بهيكل قشريات الدافنيا.



الشكل رقم (٥،٦). صورة ادمصاص وإرتباط المواد النانوية بالهيكل الخارجي للكائنات المائية والتي ينتج من خلالها (أ) تأثير قشريات الدافنيا؛ نتيجة تعرضها لجسيمات الحديد النانوية، (ب) تأثير القشريات مجدالية الأرجل (Harpacticoid copepoda) نتيجة تعرضها للجسيمات النانوية للفوليرينات. (نقلًا عن McClellan-Green et al., 2007)

وفيما يتعلق بالتشريبات مجدافية الأرجل (Harpacticoid copepoda)، فإنها تتغذى على فتات الصخور وغيرها من المواد الدقيقة المتواجدة بالتربة الرسوبية ومن ثم فهي تعتبر مصدراً رئيسياً كغذاء للعديد من الأسماك وغيرها من الكائنات المائية. علاوة على ذلك، فقد تبين أن هذه الكائنات تحاط بمعدن من خليط مكون من السكريات العديدة، والليبيدات، وأحماض الهيوميك وغيرهم من مكونات التربة الرسوبية المتواجدة في قاع البحيرات ومن ثم اتضح أن هذه الكائنات لها القدرة على أن تتفاعل مع المواد النانوية. بناءً على ماسبق، فمن المتوقع أن تناول المواد النانوية بواسطة اللافقاريات الميكروسكوبية قد يعمل على تسهيل حركة المواد النانوية من خلال السلسلة الغذائية وما يصاحب ذلك من تأثيرات معاكسة (ضارة) على القدرة التناسلية والنواحي السلوكية والتي تظهر على هيئة تغيرات في مستوى تعداد هذه الكائنات. وفي هذا المجال، فإن الدراسة التي قام بها العالم (Templeton et al., 2006) تشير إلى أن تعريض أحد أنواع القشريات مجدافية الأرجل [Melobenthic copepods] *Amphiascus tenuiremis* للجسيمات النانوية للكربون ذات الخاصية الفلوريسنتية كأحد المنتجات الثانوية الناتجة من تصنيع أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار قد نتج عن ذلك التعريض انخفاض معنوي في معدلات الإنسلاخ ودورة حياة هذه القشريات ومن ثم إنخفاض معها حجم التعداد المتوقع بالأجيال التالية. وهذا في حد ذاته قد يكون راجعاً إلى التأثير السلبي للجسيمات النانوية على النواحي التناسلية (Reproductive effects) لهذه الكائنات.

علاوة على ما سبق، فإن ارتباط المواد النانوية بالأسطح الخارجية للقشريات من النوع دافنيا ومجدافيات الأرجل وغيرهم من اللافقاريات الميكروسكوبية من المحتمل أن يعوق ذلك الارتباط من مقدرة هذه اللافقاريات على الهروب من مفترساتها وهذا ما يترتب عليه حدوث خلل في طبيعة التوازن بين الكائنات المائية. ومن الناحية العلمية، فإن عملية الارتباط أو الامتزاز للجسيمات النانوية لا تقتصر فقط على اللافقاريات وإنما اتضح في إحدى الدراسات إلى أن أجنة أحد أنواع الأسماك (*Fundulus heteroclitus*) التي تعرضت إلى الماء الذي تم خلطه وتحريكه مع جسيمات الفوليرينات قد استطاعت من انمصاص قدر كبير من الجسيمات النانوية على قشرتها الخارجية. وقد تم التأكد من ذلك من خلال ملاحظة زيادة الارتباط مع تزايد التركيز الذي تم التعريض إليه والذي قد تدرج من صفر، ٢، ٥ وحتى ١٠ جزء في المليون وكان التعريض لفترة ستة أيام. ليس هذا فحسب وإنما اتضح أنه اعتماداً على مكان ارتباط وكذلك وجود المواد النانوية على السطح الخارجي للأجنة، فإن ذلك قد كان له تأثير على قدرة البيض على الفقس كما أن هذا قد جعل الأجنة أكثر وضوحاً لرؤية المفترسات لها أثناء وجودها في البيض قبل الفقس (McClellan-Green et al., 2007).

وفي نفس المجال من الدراسات، فقد لاحظ العالم (Kashiwada, 2006) بأن الجسيمات النانوية المصنعة من كريات البولي إسترين الوضاعة (Fluorescent polystyrene beads) لا ترتبط فقط بالسطح الخارجي لبيض بعض

أنواع الأسماك (Japanese medaka, *Oryzias latipes*) وإنما كان لها المقدرة على النفاذ من خلال الثقوب الموجودة بالقشريات الخارجية لتصل بذلك إلى أنسجة الجنين. وقد أفادت الدراسة نفسها إلى أن الأنسجة الجنينية التي تستهدفها الجسيمات النانوية كانت تعتمد بقدر كبير على حجم الجسيمات ومرحلة التطور الجنيني. وفي هذا الشأن، فقد لوحظ أن الجسيمات الأصغر في حجمها (٣٩ نانومتر) كانت قد تم توزيعها بالفعل إلى منطقة المح (Yolk) والحوصلة الصفراوية للجنين. أما السمك البالغ عندما تم تعريضه إلى الجسيمات التي بلغت أقطارها ٣٩ نانومتر، فقد لوحظ أن جزءاً معنوي قد تم التصاقه بالخياشيم والأعضاء كما أمكن الكشف عن مستويات من الجسيمات النانوية بالأنسجة الأخرى مثل الكبد، والدم.

#### د) التأثيرات الفسيولوجية Physiological Effects

أوضحت الدراسات المتخصصة أن هناك الكثير من التغيرات الفسيولوجية التي تحدث بالكائنات المائية بعد تناولها للجسيمات النانوية. تلك التغيرات اتضح أنها تحدث نتيجة حدوث الكثير من الإضطرابات سواءً على المستوى الكيميائي الحيوي أو الجزيئي وهذا ما يكون نتيجة ظهور العديد من العلامات المرضية، والحلل الهرموني والإجهاد الفسيولوجي ومن ثم عدم انتظام التعداد من هذه الكائنات المتأثرة ومستوياتها بالنظام البيئي (Oberdörster et al., 2005 a & b). ليس هذا فحسب وإنما أشارت دراسات أخرى إلى أن الجسيمات النانوية لها القدرة على الانتقال من خلال الأعصاب الشمية (Olfactory neurons) وغيرها من أعصاب الجزء العلوي من الجهاز التنفسي للتدييات لتصل بذلك إلى المخ (Tjälve et al., 1993; Tjälve and Henriksson, 1999). وقد أشار العالم (Oberdörster, 2004) إلى أن بعض التأثيرات التي تحدثها الجسيمات النانوية بالأنسجة تتمثل في إحداث أكسدة فوقية للليبيدات (Lipid Peroxidation) على الرغم من أن تجارب ذلك العالم لوحظ فيها أن انخفاض معدلات هذه التفاعلات في بعض أنسجة الأسماك مثل الكبد والخياشيم والتي سبق تعريضها للجسيمات النانوية وكان ذلك ربما بفعل مضادات الأكسدة المتواجدة في هذه الأنسجة. وعلى أية حال، فإن الضرر الحادث بالليبيدات يدل على أن الجسيمات النانوية قد تم توزيعها وتركيزها بالأنسجة الغنية في محتواها من الليبيدات مثل المخ والأغشية البلازمية.

بناءً على ذلك، فما زالت هناك العديد من التساؤلات حول التأثيرات البيئية الناتجة عن وجود الجسيمات النانوية. وللإجابة على هذه التساؤلات، فإن ذلك يستوجب إجراء الكثير والمزيد من الدراسات المتعلقة بتفاصيل مآل الجسيمات النانوية المتنوعة بالبيئة ومدى قابلية الأنواع المختلفة من الكائنات لتناول هذه الجسيمات ومدى تأثير هذه الجسيمات على تلك الكائنات وما هي درجة ثبات الجسيمات بالمكونات البيئية المختلفة وهل توجد مخاطر للجسيمات النانوية على الأجيال القادمة...؟ في الحقيقة، جميعها تساؤلات يجب الإجابة عليها بشكل وافٍ يتميز بالوضوح والموضوعية قبل اتساع دائرة الاعتماد على المنتجات النانوية في جميع مجالات وأنشطة الإنسان. لذلك،

فإنه يجب تضافر الجهود بين المؤسسات والهيئات بشتى المجالات الصناعية من أجل الوصول إلى الهدف الأسمى وهو ضمان حياة آمنة بقدر المستطاع للإنسان سواءً في الوقت الحاضر أو بالمستقبل.

سادساً: السمية البيئية للجسيمات النانوية المُهندَسة واختباراتها على اللافقاريات المائية

**The Ecotoxicity of Engineered Nanoparticles and their Testing on the Aquatic Invertebrates**

أجمع علماء البيئة على الأهمية القصوى لدراسة سمية الجسيمات النانوية على البيئة المائية وكائناتها خاصة وأن هذه الكائنات المائية تعتبر هي المُستقبل النهائي للمخلفات النانوية المتواجدة بالمياه الناتجة من الاستخدامات المنزلية والمصادر التصنيعية المختلفة. ليس هذا فحسب وإنما تعتبر هذه الكائنات من ضمن ما تستهدفه عمليات المعالجة البيئية للماء الأرضي أو التربة باستخدام الجسيمات النانوية للتحديد (Vasashta et al., 2007).

وفيما يلي سيتم عرض مركز عن معنوية وأهمية اللافقاريات المائية واستخدامها في اختبارات السمية النانوية ودراسة السمية الحادة وامتصاص هذه الكائنات للجسيمات النانوية وأيضاً السمية على المدى الطويل للجسيمات النانوية على هذه الكائنات اللافقارية. ليس هذا فحسب وإنما سيتم التنويه إلى أهمية وجود مركبات أخرى بالبيئة المائية وطرق تعرض هذه الكائنات للجسيمات النانوية وهل ما إذا كانت هناك توصيات يجب اتباعها في المستقبل في ما يختص بمجالات أبحاث السمية البيئية للجسيمات النانوية.

**أهمية اللافقاريات المائية كأنواع مختبرة Importance of Aquatic Invertebrates as Test Species**

من الناحية التقسيمية والتصنيفية، وجد أن الكائنات اللافقارية مكونة من مجموعة كبيرة ومتنوعة من الحيوانات والتي تحتوي على أكثر من ٣٠ شعبة، العديد منها يضم أكثر من ١٠٠٠ نوع مختلف (Ruppert, et al., 2004). فعلى سبيل المثال، من أكثر الشعب اللافقارية حجماً من حيث ضخامتها هي مفصليات الأرجل والتي تكون من مليون نوع من أكثرهم هي الحشرات والقشريات. ونظراً إلى أن أنواع الحشرات المائية تعتبر قليلة نسبياً مقارنة بالقشريات، فإنه بناءً على هذه الحقيقة، تعتبر القشريات من أكثر الكائنات البيئية أهمية والمثلة لمجموعة اللافقاريات سواءً تلك التي تعيش بالنظام المائي البحري أو النظام المائي العذب. ليس هذا فحسب، وإنما اتضح أن القشريات تلعب دوراً مهماً في اختبارات السمية التي يجب إجراؤها على جميع ما يتم تعرض الإنسان له قبل السماح بتداوله وذلك على أساس أن هذه القشريات تشكل جزءاً أساسياً في عمليات تقييم المخاطر للمواد والمركبات المطلوب تقييمها سواءً بالبيئة الأرضية أو المائية (European Commission, 2003).

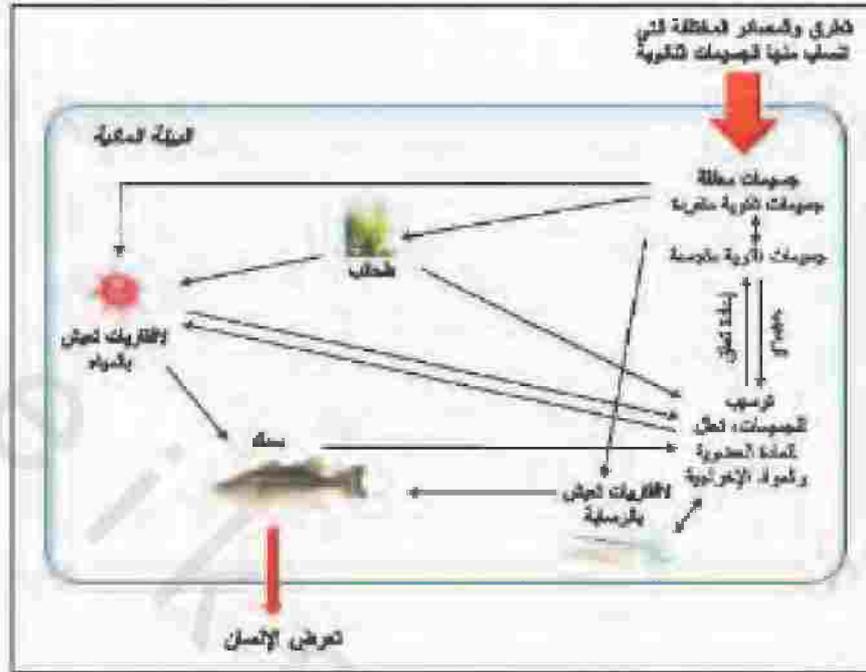
بناءً على أهمية ما سبق، فليس من المفاجأة أن معظم اختبارات السمية البيئية التي تم إجراؤها على المواد الخطرة قد اعتمدت على استخدام القشريات كأحد أنواع الكائنات اللافقارية. وفيما يتعلق باختبارات السمية البيئية على الجسيمات النانوية المصنعة، فإن معظم هذه الاختبارات قد استخدمت بعض أنواع القشريات والتي من

أشهرها قشريات الدافنيا (*Daphnia magna*) وكذلك نوع آخر وهو (*Ceriodaphnia dubia*) على أساس أنهما من أكثر أنواع الكائنات اللافقارية استخداماً لتقييم واختبار سمية المركبات الكيميائية وهي كذلك من أكثر الكائنات الاختبارية التي تشملها الاختبارات القياسية (البروتوكولات) الدولية المتعلقة باختبارات السمية الحادة والمزمنة [Organization for Economic Cooperation and Development, (OECD)].

وفيما يتعلق بأهمية قشريات الدافنيا على وجه التحديد، فإن الدافنيا تعتبر من الكائنات التي تقوم بترشيح الماء من خلال تغذيتها حيث إن لديها أمشاط من الشعيرات الصلبة (الأشواك) التي تتواجد على أطراف وحواف جذعها والتي تتكون من خلال تصلب الدرغ المتكون من مصراعين (Ruppert, et al., 2004). وقد اتضح أن هذه الأمشاط تعمل كشبكة من خلالها يتم ترشيح الماء ومن ثم يتم الإمساك بالجسيمات المتواجدة بالماء. وقد اتضح أن الدافنيا لديها القدرة على ترشيح كمية كبيرة من الماء مقارنة بحجمها علاوة على أنها تتغذى على الجسيمات الصغيرة التي يتراوح حجمها من ٠,٤ - ٤ ميكرومتر (Geller and Müller, 1981; Gophen and Geller, 1984) وهذه الجسيمات عادة ما تتكون من خلايا طحلبية وبيكتيريا وجسيمات عضوية وغير عضوية. لذلك فمن المتوقع أن تكون الجسيمات النانوية من ضمن ما يمكن أن تتناوله هذه القشريات.

بناءً على ذلك، فإن أنواع قشريات الدافنيا تعتبر هي الاختيار الأول بل الأمثل من حيث طبيعة الكائنات التي تجري عليها دراسة التأثيرات السامة بيئياً للجسيمات النانوية. أيضاً، فإن هذه القشريات تعتبر مرحلة وسطية من حيث التغذية والطاقة حيث تتغذى على الطحالب لتستمد الطاقة والغذاء وأيضاً تعتبر هي مصدراً لغذاء وطاقة العديد من أنواع الأسماك (الشكل رقم ٥.٧).

علاوة على ما سبق، فهناك من القشريات التي تعيش بالبيئة المائية والتي تشكل جزءاً مهماً من المنظومة البيئية بالماء وذلك مثل القشريات مجدافية الأرجل (*Harpacticoid copepods, Amphiascus tenuiremis*) أو (*Hyaletta antea*) التي تعيش بداخل أو على التربة الرسوبية وترجع أهميتها أنها تعمل بوصفها مصدراً غذاء للأسماك الصغيرة حديثة الفقس في قاع المياه. وهذه الكائنات نفسها تتغذى على المواد العضوية المترسبة سواءً على هيئة جسيمات أو أجزاء. بناءً على ذلك، فإن القشريات تعتبر من الكائنات التي تعمل على تحسين عملية التدهور البيئي للمواد العضوية وإعادة تدوير العناصر الغذائية بالبيئة المائية. أيضاً، الديدان الخلقية من النوع (*Lumbricus variegatus*) تعتبر من الكائنات التي تعيش على الجزء من المادة العضوية المتواجدة بالرسابة. وحيث أن الرسابة (التربة الرسوبية) تعتبر من الأماكن المليئة بالكثير من الملوثات بالنظام البيئي والمائي، ومن المحتمل كذلك، فإنها تكون مليئة بالجسيمات النانوية المتجمعة ومن ثم فتكون من الكائنات التي تتغذى على المواد التي تحتويها الرسابة ومن ثم تعمل على تراكم تركيزات عالية من الملوثات.



الشكل رقم (٧, ٢) - تخطيط عام يوضح أهمية أنواع الكائنات اللافقارية في شبكة الغذاء المائية والطرق التي من الممكن المعرض يبدأ من خلالها للجسيمات النانوية المهندسة التي تتساقط إلى البيئة المائية. وهنا يتضح أنه بعد إنسياب الجسيمات النانوية ودخولها للبيئة المائية، فإن الجسيمات المعلقة سيتم تناولها بواسطة القشريات وغيرها من اللافقاريات التي تعيش في التربة الرسوبية من خلال عدة طرق من العرض (امتصاص مباشر من الماء أو من خلال تناول الغذاء وتصل في النهاية إلى الإنسان).

المصدر: (Bates et al., 2008 b).

إضافة إلى ذلك، فإن كائنات مثل بلح البحر (Mussels) كأحد أنواع الرخويات، فإنها من اللافقاريات التي تحمل كمرشحات غذائية (Filter-feeding) سواء كانت بالبيئة المائية البحرية أو النهرية ومن أشهرها هو بلح الماء العذب من النوع (*Elliption complanata*) والذي اتضح أن أهميته البيئية ترجع إلى قدرته الكبيرة على ترشيح أحجام كبيرة من المياه. وميكانيكية الترشيح في هذا الكائن تبين أنها تكون من خلال الإهداب التي تكون في حالة احتكاك مباشر بالخياليم ومن ثم فتوجد مسافة قصيرة للجسيمات والمكونات الملتصقة عليها لكي تمر من الماء لتصل إلى الدم. لذلك، فإن كل من الكائنات سالفة الذكر تعتبر من الكائنات المناسبة في دراسات أبحاث التأثيرات البيئية للمواد النانوية المصنعة.

ب) السمية الحادة والتأثيرات على المدى الطويل للجسيمات النانوية المهندسة باللافقاريات

**Acute Toxicity and Long-term Effects of Engineered Nanoparticles in Invertebrates**

على الرغم من عدم كثرة الدراسات التي تم إجراؤها لبحث التأثيرات السامة بصورة حادة للجسيمات

النانوية على الكائنات اللافقارية إلا أن هناك أبحاثاً أخرى تعتبر فريدة من نوعها من حيث جودتها العالية، وذلك

مثل التي قام بها العالمان (Lovern and Klaper, 2006) اللذان قاما بدراسة تأثير جسيمات الفوليرين وثاني أكسيد التيتانيوم على قشريات الدافنيا. أيضاً، ما قام به العلماء مثل (Braun et al., 2008 a & b) من دراسة انتقال الجسيمات النانوية للفوليرينات والبولي استيرين على الدافنيا. من خلال هذه الدراسات يتضح أهمية الطريقة المتبعة في تحضير محاليل الجسيمات النانوية ونوعية المذيبات المستخدمة وغير ذلك من عوامل يجب أخذها في الاعتبار عند إجراء تلك النوعية من الدراسات على كائنات الدافنيا. وفي هذا المقام، فيجب الإشارة إلى المقالة المرجعية التي قام بنشرها العالم (Braun et al., 2008 b) والتي تحتوي على حصر بنتائج ما تم إجراءه من دراسات على سمية وتراكم أنواع عديدة من الجسيمات النانوية على قشريات الدافنيا. ليس هنا فحسب، وإنما شملت تلك المقالة على نوع القشريات المستخدمة في كل دراسة وكذلك نوع الجسيمات النانوية المختبرة وأحجامها والتأثير الحادث وطريقة التحضير والقياسات التي أمكن الحصول عليها وكذلك الباحثين الذين قاموا بإجراء هذه الدراسات.

وفيما يتعلق بالتأثيرات التي تحدثها الجسيمات النانوية على المدى الطويل خاصة عند مستويات منخفضة من التركيزات على القشريات المائية، فقد اتضح أن بعض أنواع الجسيمات النانوية (الفوليرينات) قد التصقت بالبيكل الخارجي للكائنات المختبرة وقد أحدثت خفض في حركة الدافنيا وتغيرات في سلوكها. وبصفة أكثر دقة، فقد لوحظ تكرار اصطدام الدافنيا بوعاء الماء وأن طريقة سباحتها أصبحت في دوائر وعند سطح الماء كما تغيرت معدلات قفزاتها وكذلك تغير معدل ضربات القلب (Lovern et al., 2007). أما في دراسة العالم (Oberdörster et al., 2006 b)، فقد لوحظ انخفاض أعداد المواليد وتأخر حدوث انسلاخ الدافنيا التي تعرضت لجسيمات الفوليرينات. أيضاً، فقد لاحظ العالم (Templeton et al., 2006) أن نسبة الموت التراكمي قد تزايدت في القشريات مجدافية الأرجل (Harpacticoid copepods, *Amphiascus tenuiremis*) وذلك عندما تزايدت تركيزات أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار. وفيما يتعلق بتأثير الجسيمات النانوية من نوعية النقاط الكمية [Quantum dots (QDs)]، فقد لاحظ العالم (Gagnon et al., 2008) بأن هذه الجسيمات قد تسببت في إحداث إجهاد تأكسدي بكل من الخياشيم والفرد الباضعة لحيوان بلح الماء العذب (Freshwater mussel, *Eurypteron complanata*) وقد أمكن تفسير هذه التأثيرات إلى أن النقاط الكمية قد أحدثت أضراراً بالحامض النووي (DNA) من خلال تثبيطها لنشاط وفعالية ميكانيكية إصلاح الضرر الحادث لهذا الحامض النووي.

وفي حقيقة الأمر، فإن هذه التأثيرات التي أحدثتها الجسيمات النانوية المختبرة على المدى الطويل، نتيجة لتصاقها بالبيكل الخارجي للكائنات المختبرة أو نتيجة ترسيبها بالجهاز المعدي المعوي لهذه الكائنات تعتبر من ضمن طرق التعريض التي قد تحدث تحت الظروف البيئية. ليس هنا فحسب وإنما قد تكون الجسيمات النانوية بمثابة وسيلة

لنقل مركبات أخرى (ملوثات) قد تم إدمصاصها ومن ثم تكون الجسيمات النانوية حامل أو ناقل لهذه الملوثات لإدخالها إلى داخل جسم الكائن المختبر (Nowack and Bucheli, 2007).

بناءً على ذلك، فقد تقوم الجسيمات النانوية بدور مهم من حيث تأثيرها على سمية وتراكم ما يرافقها من ملوثات قد تتواجد بالبيئة (Weitens et al., 2000). وعلى العكس مما سبق، فقد لوحظ أن جسيمات الكربون الأسود قد استطاعت أن تدمص جزيئات مركب (دايورون Diuron) ومن ثم إنخفضت سمية هذا المركب على طحلب (*Pseudokirchneriella subcapitata*) (Krauer et al., 2007). وفي نفس المجال، فقد قام العالم (Baum et al., 2008a) بدراسة تأثير ادمصاص الجسيمات النانوية للفوليرينات للمركبات العضوية التي تعتبر كملوثات ومن ثم سميتها على قشريات الدافنيا. وقد لوحظ في هذه الدراسة أن سمية مركبات مثل ميثيل باراثيون على الدافنيا لم تتأثر بينما سمية مركب بنتا كلوروفينول قد انخفضت. وعلى العكس، فقد زادت سمية مركب فيناترين بنسبة ٦١٪ في وجود جسيمات الفوليرينات وهذا كان معناه أن الجسيمات النانوية قد تسببت في زيادة معدل توصيل وإدخال مركب فيناترين إلى داخل قشريات الدافنيا.

كما سبق يتضح أن سلوك الجسيمات النانوية في البيئة يتغير تبعاً للعديد من الاعتبارات من حرارة، وحموضة، وميل الجسيمات للتجمع أو الترسب وهذا يعتمد عليه طريقة تعرض الكائنات المائية لهذه الجسيمات إن كانت من خلال الامتصاص أو الابتلاع أو الالتصاق على جدار الجسم وقدرة الكائنات على التخلص من هذه الجسيمات ومن ثم استجابة هذه الكائنات لتلك الجسيمات. من هنا يتضح تعدد العوامل التي يجب أن تؤخذ في الحسبان عند دراسة سمية الجسيمات النانوية على الكائنات المائية اللافقارية والتي من أشهرها القشريات كما سبق التتويه إليه.

بناءً على ما سبق من استعراضه لبعض ما تم إنجازه من دراسات، فقد قام العالم (Baum et al., 2008b) بنشر توصيات التي يجب الأخذ بها في مجال الأبحاث المستقبلية والمتعلقة بدراسة تأثير السمية البيئية للجسيمات النانوية على الكائنات اللافقارية. وعموماً، فإن هذه التوصيات يمكن تلخيصها فيما يلي:

- يجب زيادة الاهتمام بدراسة مآل الجسيمات النانوية المهندسة وإتاحتها الحيوية بالبيئة المائية مع ضرورة التوصل إلى اختبار قياسي يتم إنبائه لقياس تأثير الموت الحادث بفعل الجسيمات النانوية على اللافقاريات المائية.
- يجب دراسة ومعرفة ميكانيكية فعل التأثير السام الحادث بفعل الجسيمات النانوية ومدى قابليتها للتفاعل مع الملوثات البيئية الأخرى.

- يجب إجراء المزيد من الدراسات التي تخصص يبحث تأثير التعرض على المدى الطويل وميكانيكية إحداث الفعل الضار نتيجة ذلك التعرض. وفي تلك الجزئية، يجب الأخذ في الاعتبار التغيرات التي تطرأ على الجسيمات النانوية نتيجة طول فترة التعرض وعلاقة ذلك بطريقة تحضير محاليلها ومدى قابلية هذه الجسيمات للتجمع.

● تركيز الإتجاه البحثي وإلقاء الضوء على دراسات التراكم الحيوي للجسيمات النانوية المهندسة في اللاقاريات المائية. وفي هذا الشأن، فيجب أن تشمل الأبحاث على دراسة مدى ثبات الجسيمات النانوية في البيئة المائية وكذلك مدى قابليتها للتدهور تحت الظروف البيئية المائية وذلك في وجود الملوثات البيئية الأخرى.

#### (ج) سلوك الجسيمات النانوية ومآلها في الغلاف الجوي Nanoparticles behavior and Fate in the Atmosphere

إن وجود الجسيمات النانوية في بيئة الغلاف الجوي ربما يكون من مصادر ثابتة أو أخرى متحركة. وفي الحقيقة، فإن جزءاً من هذه الجسيمات النانوية اتضح أنه ينبعث بشكل مباشر من مصادر الاحتراق المختلفة. وهناك جسيمات نانوية أخرى اتضح أنها تتكون من خلال عمليات تكثيف وتكوين أنوية من الأبخرة التي تتواجد بشكل شديد التشبع عندما يتم تبريدها؛ نتيجة تعريضها لدرجة الحرارة البيئية بالغلاف الجوي. علاوة على ذلك، فإن هناك تفاعلات كيميائية بالغلاف الجوي قد تؤدي إلى تكوين أنوية لهذه الجسيمات النانوية (Biswas and Wu, 2005). ومن ناحية خطوات تكوين الجسيمات النانوية بالغلاف الجوي، فإنه أثناء مرحلة انقلاب وتحول الطور الغازي من جزيئات ما إلى مرحلة الجسيم النانوي (تكوين نواة الجسيم Nucleation)، فإن هناك عدة مراحل يتم حدوثها إلا أن آخر مرحلتين عبارة عن أن الجزيئات الغازية يتم اشتراكها معاً لتتكون بذلك أنوية فائقة الدقة (Ultrafine nuclei) تتراوح أقطارها من ٣ إلى ٢٠ نانومتر وذلك من خلال اتحاد الماء مع حامض الكبريتيك أو الماء مع حامض الكبريتيك مع الأمونيا أو تكوين أنوية بفعل وجود بعض الأيونات (Kuimala, 2003).

والمرحلة التي تتبع بداية تكوين الأنوية عبارة عن أن أحجام هذه الأنوية تبدأ في التزايد؛ نتيجة عمليات تكثيف للأبخرة العضوية وغير العضوية على ما تم تكوينه من أنوية وذلك بمعدل تزايد في الأحجام (معدل نمو) بمعدل يقدر بحوالي ١-٢ نانومتر/ساعة. وقد اتضح أن توزيع حجم الجسيمات النانوية المتكونة يتم التحكم فيه من خلال عملية التكثيف والتبخير والتخفيف بينما التجمد والترسيب يكون لهما تأثيرات قليلة (Zhang and Wexler, 2004). بناءً على ذلك، فإن أي عوامل بيئية أو جوية مثل الحرارة، والرطوبة النسبية، واضطرابات بالغلاف الجوي وغيرهم اتضح أنها تؤثر في تركيز الجسيمات النانوية بالغلاف الجوي. ومن هذا يتضح أن تعرض الكائنات الحية للجسيمات النانوية المهندسة سوف تتأثر بشدة بالظروف البيئية السائدة بكل نظام بيئي.

وفي هذا الشأن، فقد تم إجراء دراسات بحثية بهدف معرفة معدلات تركيز الجسيمات فائقة الدقة الناتجة من عوادم السيارات؛ وذلك على مسافات متباعدة من الطرق السريعة ومدى تأثير هذه الجسيمات بالظروف البيئية خاصة سرعة الرياح (Schauer et al., 1996; Hinds, 1999; Zhu et al., 2002 a & b).

#### (د) التجمع، الترسب وحركة الجسيمات النانوية في الأنظمة المائية

##### Aggregation, Deposition and Mobility of Nanoparticles in Aquatic Systems

كما سبق التنويه إليه سالفاً، فإن خصائص أسطح الجسيمات النانوية تعتبر من أهم العوامل التي تسيطر وتتحكم في ثبات هذه الجسيمات وحركتها أثناء وجودها في المحاليل الغروية أو في تجمعها وتحولها إلى جسيمات أكبر

ومن ثم ترسيبها بالبيئات المائية. وبإلقاء نظرة أكثر قرباً، فيلاحظ أن ثبات الجسيمات النانوية كمحلول غروي يعتبر من الأمور المهمة والتي من خلالها يتيح فرصة للتفاعل بين الجسيمات النانوية وبين ما يحيط بها من كائنات مثل الطحالب وهنا مما يؤدي إلى امتصاص الطحالب لهذه الجسيمات أو أن تتأثر الطحالب بالتأثيرات السامة لهذه الجسيمات. وفي حالة التربة، فإن حركة الجسيمات النانوية في مسام التربة المليئة بالماء تعتبر من الأمور الأساسية التي تتيح فرصة للتفاعل بين الجسيمات النانوية وبين جذور النبات أو الهيفات الفطرية.

وفيما يتعلق بالجسيمات النانوية المعدنية، فهي عادة ما تكون قد سبق طلاؤها (تغليفها) بمركبات عضوية أو غير عضوية مثل السترات (Citrate)، السيستئين (Cysteine)، الكريونات (Carbonate) أو مواد ذات نشاط سطحي (Surfactants) مثل مادة كبريتات دوديسيل الصوديوم (Sodium dodecyl sulfate) وهذا بهدف البقاء والحفاظ على ثبات المحلول الغروي وذلك كما أشار إليه العالم (Mafane et al., 2000). من هذه الدراسة يتضح أن خصائص الجسيمات النانوية بالمعلقات المائية تعتمد بشكل كبير على مكونات الطبقة المغلفة للجسيمات النانوية والتي تكون في حالة نموذجية عند درجة الحموضة المتعادلة وشحنات سالبة وهذا مما يؤدي إلى ثبات هذه الجسيمات في محاليلها.

وفيما يتعلق بتجمع الجسيمات النانوية وترسيبها، فهما في الواقع من الظواهر وثيقة الصلة ببعضهما (Wiesner et al., 2006). وفي هذا الشأن، فإن عملية التجمع يقصد بها حدوث تفاعل بين شيتين (هدفين أو جسيمين) متحركين، بينما الترسيب يقصد به التصاق جسيم متحرك إلى وسط أو طور ثابت (غير متحرك) يُطلق عليه المُجمِّع (Collector) وذلك كما تم وصفه بواسطة العالمان (Elmolech and Omelia, 1990 a & b). وبالنسبة للعوامل التي تتحكم وتؤثر في كل من تجمع وترسيب الجسيمات النانوية تلك المتعلقة بخصائص أسطحها الخارجية والتي تعتمد بدورها على مجموعة من القياسات مثل درجة الحرارة، والقوة الأيونية، ودرجة الحموضة، وتركيز الجسيمات وأحجامها وغير ذلك من عوامل (Dunphy Guzman, et al., 2006).

فعلى سبيل المثال، لوحظ أن زيادة القوة أو الضغط الأيوني تعمل على إحداث ضغط الطبقة الكهربائية المزدوجة ومن ثم تنخفض قوة التناثر الإلكترونياتية بين الجسيمين اللذين يحملان نفس الشحنة. بناءً على ذلك، فإن حاجز الطاقة سوف ينخفض ومن ثم تكون احتمالية الالتصاق بين الجسيمين تكون أكثر اقتراباً للالتصاق. إضافة إلى ذلك، فهناك قوى أخرى قد تتداخل وتتحكم وتؤثر في عملية ترسيب وتجمع الجسيمات النانوية وذلك مثل قوى التناثر والتجاذب، تأثيرات الاندماج مع جزيئات الماء، وتفاعلات الكراهية للماء، والتجاذب المغناطيسي وكذلك طبيعة التجانس أو عدم التجانس في توزيع الشحنات على سطح الجسيم وذلك كما أشار إليه العالم (Metcalf et al., 2006). أيضاً، فقد اتضح أن وجود الجسيمات النانوية مع غيرها من مواد عضوية طبيعية (Natural Organic Matter (NOM) أو مركبات عضوية مصنعة قد تم تصميمها بهدف تحسين خواص الجسيمات النانوية أو

ذوبانيتها ومن ثم فقد تبين أن هذه العوامل في مجملها من الأمور التي تزيد من تعقيد طبيعة التفاعلات الحادثة المؤدية إلى عملية تجمع أو ترسيب الجسيمات النانوية وذلك طبقاً لما أوضحه العالم (Buffle et al., 1998).

#### هـ) تفاعلات الجسيمات النانوية مع المادة العضوية *Interactions of Nanoparticles with Organic Matter*

إن طبيعة التفاعلات الحادثة بين المادة العضوية وبين الجسيمات النانوية والتي قد تؤثر في تجمع وترسيب هذه الجسيمات لوحظ أن هذه التفاعلات قد تتم بشكل أساسي من خلال إمتزاز (Sorption) لمركبات المواد العضوية على أسطح الجسيمات النانوية من خلال العديد من التفاعلات المختلفة والتي تشمل تفاعلات إلكتروستاتيكية، تكوين روابط هيدروجينية وتفاعلات كارهة للماء وذلك كما أشار إليه العالم (Navarro et al., 2008). وقد تمكن العالم (Buffle et al., 1998) من تمييز ثلاثة مجاميع من المركبات العضوية التي تختلف عن بعضها في الخصائص الفيزيائية الحيوية وهي: (أ) بوليمرات حيوية صلبة مثل السكريات العديدة والجليكونات الببتيدية (Peptidoglycans) والتي يتم إنتاجهم بفعل البكتيريا والنباتات المغفورة بالماء، (ب) مركبات الفولفريك (Fulvic) والتي عادة ما يكون مصدرها من تحلل النباتات الأرضية، (ج) بوليمرات مرنة والتي تتكون من مادة عضوية مقاومة للتحلل ويرجع منشأها إلى نواتج تحلل ميكروبية. بناءً على ذلك، فإن التفاعلات بين الجسيمات النانوية وبين المواد العضوية الطبيعية هي التي تحدد في النهاية طبيعة مآل هذه الجسيمات بالأنظمة المائية. وفي هذا الشأن، لوحظ أن تكوين تجمعات كبيرة بين الجسيمات النانوية وبين المواد العضوية الطبيعية ذات الوزن الجزيئي المرتفع سيكون ذلك في مصلحة إزالة الجسيمات النانوية واتجاهها للترسيب في التربة الرسوبية ومن ثم تنخفض إتاحتها الحيوية. وبالعكس، فإن إذابة الجسيمات النانوية بفعل ما عليها من مواد ذات نشاط سطحي مثل مركبات المواد العضوية منخفضة الوزن الجزيئي سيؤدي إلى زيادة حركة هذه الجسيمات ومن ثم زيادة إتاحتها الحيوية.

إضافة إلى ما سبق ذكره من مواد عضوية طبيعية، فهناك العديد من المركبات العضوية المخلقة التي يتم تخليقها بهدف استخدامها في تثبيت (زيادة ثبات) معلقات الجسيمات النانوية بالأنظمة المائية (Pellegrino et al., 2004). ويأجروا عمليات حصر لهذه المركبات فيتضح أن تلك المركبات يمكن تقسيمها إلى مجموعتين وذلك اعتماداً على تأثيراتهم في ثبات الجسيمات النانوية. المجموعة الأولى من المركبات عبارة عن جزيئات صغيرة تحتوي على مجاميع قطبية بكلا طرفيها ويتم إدخالها لتحل محل المواد النشطة سطحياً الكارهة للماء المتواجدة على أسطح الجسيمات النانوية. أما المجموعة الثانية من المركبات، فهي عبارة عن جزيئات تتميز بأنها ذات خواص مزدوجة من حيث الكراهية والحب للماء ويتم استخدامها في تغليف أو ما يعرف بمصطلح كَبَسْكَة الجسيمات النانوية (Encapsulate of Nanoparticles) والتي يقصد بها جعلها في كبسولات بطريقة يكون فيها الطرف المحب للماء هو المتجه للخارج.

وفي هذا الإطار، فقد أمكن التوصل إلى تكوين محلول غروي مائي يحتوي على جسيمات نانوية من الفوليرينات المشتقة بشكل ثابت في وجود عادة جاما- سيكلودكسترين ( $\gamma$ -Cyclodextrin) وذلك كما أشار إليه بعض العلماء (Boulas et al., 1994; Andrievsky et al., 2002). وبطريقة مشابهة، فقد أمكن استخدام مادة بولي فينيل بيروليدينون (Poly-vinylpyrrolidone) في الحصول على محلول معلق وبشكل ثابت يحتوي على جسيمات الفوليرينات وأنايب الكربون النانوية (O'Connell et al., 2001; Lyon et al., 2006). أيضاً، فقد لوحظ أن أنايب الكربون النانوية يمكن أن تعمل على تكوين معلقات ثابتة من خلال إضافة مركبات سلفونات بنزين دوديسيل الصوديوم وكبريتات دوديسيل الصوديوم (Islam et al., 2003; Jiang et al., 2003; Moor et al., 2003). بناءً على ذلك، فإنه في وجود المركبات العضوية المناسبة، يمكن إطالة فترة وجود الجسيمات النانوية بالأنظمة المائية أو زيادة حركتها في التربة وربما يؤدي ذلك إلى زيادة كفاءة تفاعلاتها مع الطحالب أو مع جذور النباتات.

و تفاعلات الجسيمات النانوية المهندسة مع الكائنات وسميتها البيئية

#### Interactions with Organisms and Ecotoxicity of Engineered Nanoparticles

##### ١- دخول الجسيمات النانوية المهندسة إلى الطحالب، النباتات والفطريات

##### Entry of engineered nanoparticles into algae, plants and fungi

بالعودة إلى طبيعة الاختلافات بين خلايا الكائنات الحية، فمن المعروف أن هناك اختلافات كثيرة بين الخلايا الحيوانية وبين الخلايا النباتية أو الفطرية أو الطحلبية. وفي هذا الشأن، فيلاحظ أن جدران الخلايا النباتية أو الطحلبية أو الفطرية تعتبر هي الحاجز الأول والأساسي أمام دخول الجسيمات النانوية إلى داخل هذه الخلايا. وقد أفادت الدراسات إلى أن معظم مكونات الجدر الخلوية في هذه الكائنات (نباتات، وطحالب، وفطريات) عبارة عن كربوهيدرات مرتبطة ببعضها مكونة شبكة معقدة علاوة على وجود البروتينات وذلك طبقاً لما أشار إليه العالم (Knorr, 1995). ليس هذا فحسب وإنما اتضح أن هناك مجاميع فعالة تتواجد مع المواد الكربوهيدراتية المكونة لهذه الجدر الخلوية وذلك مثل مجاميع الكربوكسيل، والفوسفات، والبيندوكسيل، والأمين، والسلفوهيدريل والإيميدازول (Vinopal et al., 2007) ومن ثم، فإن هذه المجاميع تعتبر مصدر للكثير من أماكن النشاط والتفاعل الكيميائي مع المواد التي تحيط بهذه الخلايا. علاوة على ذلك، فإن الجدر الخلوية في النباتات والطحالب تتكون بشكل أساسي من السيليلوز بينما في الفطريات يكون المكون الرئيس عبارة عن الكيتين. وبصورة عامة، فإن هذه الجدر الخلوية اتضح أنها شبه منفذة حيث تتيح مرور الجزيئات الصغيرة بينما تمنع أو تحد من مرور الجزيئات الكبيرة، ومن ثم فإن هذه النفاذية تتم من خلال ثغوب تتواجد على الجدر الخلوية. وهذه الثغوب تتراوح أقطارها ما بين 5-20 نانومتر (Fleischer et al., 1999).

بناءً على ذلك ، فإن الجسيمات النانوية أو تجمعاتها التي تصل أقطارها إلى هذا المدى أو أصغر منه هي فقط التي تستطيع النفاذ من خلال هذه الجدر الخلوية بالنباتات أو الطحالب أو الفطريات وتصل بذلك إلى الغشاء البلازمي. إضافة إلى ذلك ، فقد لوحظ أن نفاذية الجدر الخلوية قد تتغير أثناء عملية التكاثر أو تكوين الخلايا الجديدة حيث إن الجدر الخلوية حديثة التكوين تكون أكثر نفاذية للجسيمات النانوية وذلك كما أوضحه العالم ( Ovecku et al., 2005).

والمرحلة التالية من نفاذ الجسيمات النانوية من خلال الجدر الخلوية ، تتلخص في أن هذه الجسيمات تتقابل أو تتواجه مع الغشاء البلازمي المكون بدوره من طبقة مزدوجة من الليبيدات (Moore, 2006) حيث قد تكون هناك طرق لنفاذ هذه الجسيمات من خلال هذا الغشاء. وقد تبين أن أثناء عملية الابتلاع الخلوي (Endocytosis) ، فإن الغشاء البلازمي يعمل على تكوين تركيب يشابه التجويف الذي يحيط بالجسيم النانوي ويسحبه إلى داخل الخلية. أيضاً ، فإن الجسيمات النانوية قد تتمكن من العبور والنفاذ من خلال الأغشية الخلوية من خلال حوامل بروتينية أو قنوات أيونية. وبمجرد دخول الجسيمات النانوية إلى داخل الخلايا ، فقد ترتبط بأنواع مختلفة من العضيات (Organelles) وذلك مثل الشبكة الإندوبلازمية ، وأجسام جولجي ، والليسوسومات حيث تتداخل هذه الجسيمات النانوية مع العمليات الأيضية بهذه العضيات ، وذلك بسبب ما تقوم به الجسيمات النانوية من إنتاج للشقوق الحرة مثل أنواع الأوكسجين النشطة الفعالة [Reactive Oxygen Species, (ROS)]. ونتيجة لذلك ، فقد لوحظ حدوث اتفاح بالشبكة الإندوبلازمية ، وتغيرات حوصلية شديدة الوضوح بخلايا الماكروفاجات التي تعرضت لجرعات كبيرة من أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار وعديدة الجدران والتي قد نتج عن ذلك استقالة بهذه الخلايا وتحللها وتحويلها إلى خلايا أكثر مسامية وقليلة الكثافة (Jia et al., 2005).

ومقارنة بما يحدث مع الطحالب والفطريات ، فإن النباتات كذلك ربما تتعرض للجسيمات النانوية المتواجدة بالفلاف الجوي والبيئات الأرضية. وفي هذا الخصوص ، فإن الجسيمات النانوية المتواجدة بالهواء سوف تلتصق بأوراق النبات وغيره من الأجزاء الهوائية بينما منطقة الجذور ستكون مواجهة للجسيمات النانوية المتواجدة بالماء الأرضي أو التربة. لذلك ، فمن المتوقع أن التجمعات النباتية خاصة التي تزداد بها النباتات عريضة الأوراق والتي تشكل مساحة كبيرة ، فإنها تكون بمثابة واجهات اعتراضية للجسيمات النانوية المتواجدة بالهواء ومن ثم ، فإن ذلك يؤدي إلى زيادة فرصة دخول هذه الجسيمات النانوية إلى السلاسل والشبكات الغذائية. بناءً على ذلك ، فربما تكون التجمعات النباتية ذات فائدة كبيرة من حيث كونها تعمل كمصدات ومصائد للجسيمات النانوية المتواجدة بالهواء ولكن من جهة أخرى قد تكون مصدراً للمضّرر حيث تكون أحد مصادر دخول الجسيمات النانوية للسلسلة الغذائية. ليس هذا فحسب وإنما يجب الأخذ في الاعتبار إمكانية دخول الجسيمات النانوية إلى داخل الأوراق النباتية من

خلال الثغور الدقيقة بعد تبخر ما تقوم به الأوراق النباتية من عمليات النتح [Evapotranspiration, (ET)] كما أشار إليه العالم (Kostner, 2001).

علاوة على ما سبق، فقد لوحظ حدوث انخفاض في تراكم جسيمات الحديد المتواجدة بالهواء على أسطح الأوراق النباتية التي كانت مغطاة بطبقة شمعية وكذلك الأوراق النباتية الناعمة بينما كان التراكم كبيراً ومتزايداً على الأوراق النباتية ذات الأسطح غير الشمعية وكذلك الأوراق المجعدة (Da Silva et al., 2006). وبمجرد وجود الجسيمات النانوية على أسطح أوراق النبات، فقد تنفذ إلى داخل النبات من خلال الثغور وقواعد الثموات الصغيرة حيث تنتقل إلى الأنسجة المختلفة. وقد لوحظ كذلك أن تراكم الجسيمات النانوية بمناطق التخليق الضوئي ينتج عنها تغيرات في عمليات التبادل الغازي مما يؤثر في فسيولوجية النبات بأكمله. أما من خلال التربة، فقد لوحظ أن هناك احتمالاً لتفافية ودخول الجسيمات النانوية من خلال ميكروبات الانتلاخ الخلوي بخلايا الشعيرات الجلدية أثناء نموها وذلك كما وصفها العالم (Ovecka et al., 2005). وفيما يتعلق بدخول الجسيمات النانوية إلى الخلايا القشرية، فتم من خلال الانتلاخ الخلوي كما أشار إليه العالم (Fischer-Parton et al., 2000).

سابعاً: السمية البيئية للجسيمات والمواد النانوية: الوضع الحالي، الثغرات المعرفية والتحديات والاحتياجات

#### المستقبلية

#### The Ecotoxicology of Nanoparticles and Nanomaterials: Current Status, Knowledge Gaps, Challenges and Future Needs

نظراً لتوعية وكمية الدراسات التي تم إجرائها على سمية المواد والجسيمات النانوية سواء كانت طبيعية أم من صنع الإنسان على العديد من الأنظمة البيولوجية الإخبارية، فقد كانت محصلة هذه الدراسات متمثلة في إتساع دائرة الجدل فيما بين العلماء حول ما يختص بالمخاطر التي يمكن أن تحدثها هذه المواد بالبيئة ومكوناتها المختلفة وكذلك حول الفوائد التي تتميز بها هذه المواد بالكثير في شتى مجالات الحياة. وعلى هذا الأساس، فقد تبين أنه مازال هناك العديد من الثغرات المعرفية الناتجة من نقص حاد في المعلومات الواجب توافرها عن المواد النانوية وجسيماتها المصنعة خاصة من حيث تأثيراتها في الحياة البرية وكذلك من حيث تقاطع أخرى يمكن تلخيصها فيما يلي:

- عدم وجود طرق تحليل متخصصة للمواد والجسيمات النانوية في البيئة.
- عدم التعرف على طرق تعرض المكونات البيئية للمواد والجسيمات النانوية.
- عدم معرفة الظروف المحيطة المؤدية إلى حدوث ظاهرة التجمع والتكتل للجسيمات النانوية.
- عدم المعرفة الكافية عن سلوك الجسيمات النانوية بالمكونات البيئية من هواء، وتربة، ورسابة، وماء عذب، ومياه بحار.

- عدم الإدراك الكافي لحركيات المواد والجسيمات النانوية بالمكونات البيئية المختلفة.
- عدم توافر بيانات ومعلومات بالقدر الكافي عن سمية الجسيمات النانوية المختلفة على الكائنات البيئية المختلفة.
- عدم وجود بروتوكولات متخصصة موحدة موثوق في خطواتها يمكن من خلالها تقييم سمية الجسيمات النانوية المصنعة.

بناءً على تلك الثغرات المعرفية، فقد كانت آراء نسبة كبيرة من العلماء هو ضرورة الرجوع إلى ما تحدثه المواد النانوية الطبيعية وجسيماتها على الكائنات البيئية وهل ما إذا كانت تلك الكائنات قد تأقلمت أم لا وهذا بالتحديد ما سوف يتم استعراضه بالعنوان التالي.

أ) المواد النانوية الطبيعية: هل تأقلمت عليها الكائنات..؟

#### Natural Nanomaterials: Are Organisms Already Adapted?

أثبتت الدراسات التاريخية أن الجسيمات النانوية ليست من ابتكار واكتشاف الإنسان وإنما تبين أنها موجودة بالفعل منذ بداية تاريخ استقرار كوكب الأرض. فعلى سبيل المثال، أمكن الكشف عن وجود الجسيمات النانوية بالمنطقة الثلجية المتواجدة منذ ما يقرب من ١٠٠٠٠ عام (Murr et al., 2004 a) كما أن هناك دلائل تشير إلى نشأة الجسيمات النانوية في الرسابة منذ أيام العصر الطباشيري الثالث (Verma et al., 2002). وفي العصر الحديث، فإذا أخذنا في الاعتبار كمية الأثرية المتواجدة بالغلاف الجوي فقط، فهناك تقديرات تشير إلى أن ما يقرب من واحد بليون طن مكعب يتم إنتاجهم سنوياً من هذه الأثرية (Kellog and Griffin, 2006) ومن ثم، فإن جزء من هذه الكمية تنطبق عليها صفات الجسيمات الناعمة ومن ثم فإن كمية من هذا الجزء يقدر بملايين الأطنان من الجسيمات النانوية الطبيعية. بناءً على ذلك، فإذا ما قورنت هذه الكميات بما يتم إنتاجه من مواد نانوية مصنعة، فسوف يلاحظ أن معدل إنتاج المواد النانوية المصنعة قد يبلغ آلاف الأطنان سنوياً (Borm et al., 2006 a & b). ومن هذه المقارنة، يتضح أن التعرض للجسيمات النانوية الطبيعية يكون بمقدار ضخم وهائل ولا يمكن مقارنته بما يتم التعرض إليه من مواد نانوية مصنعة.

وفي هذا الشأن، فإنه في الجدول رقم (٥.٤) توجد بعض الأمثلة من المواد الطبيعية التي تحتوي على جسيمات نانوية. وهذه الجسيمات النانوية طبيعية المنشأ اتضح أن هناك عدة ميكانيكيات من وراء تكوينها في البيئة وتبين أنها إما من خلال ميكانيكيات جيولوجية وأما بيولوجية. بالنسبة للميكانيكيات الجيولوجية، فتشمل تأثير العوامل الجوية في حدوث التحلل الكيميائي والطبيعي للصخور علاوة على ما يصدر من جسيمات ناتجة من الأنشطة البركانية، وعموماً، فإن هذه العمليات الجيولوجية اتضح أنها تنتج جسيمات نانوية غير عضوية. أما عن الميكانيكيات البيولوجية، فهي التي يرجع إليها إنتاج الجزيئات النانوية العضوية والتي تنتجها بعض الكائنات وحتى

الفيروسات نفسها تعتبر من الجسيمات النانوية الطبيعية. علاوة على ذلك، فإن الجسيمات النانوية الطبيعية العضوية قد تنتج من تحلل وتدهور مواد طبيعية أخرى مثل أحماض الفولفيك والبيوميك خاصة وأن أحجامها قد تتراوح ما بين ٥٠-٢٠٠ نانومتر وتظهر بصورة حرة بالماء الطبيعي والتراب وهي في الحقيقة من المواد التي تتميز بنشاطها الكيميائي (Lead and Wilkinson, 2006).

بناءً على ما سبق، فإنه بالأخذ في الاعتبار كافة ما تم التنويه إليه من وجود الجسيمات النانوية الطبيعية بالبيئة مع وجود التراكيب البيولوجية للكائنات الحية، فمن الممكن افتراض أن هذه الكائنات الحية قد حدث لها نوع من التأقلم للمعايشة مع هذه الجسيمات النانوية. وفي الحقيقة، فإن هذه المسألة ربما يتضح أنها متعلقة بتكرار التعرض وكمية الجرعة وسرعة التغير في الظروف المعيشية التي تحيط بالكائنات المتأقلمة. وفي الواقع، فمن الممكن تقبل وتحمل ذلك وبالتحديد كما يحدث للثة بالجهاز التنفسي للإنسان عندما تتأقلم للتنفس في حالة التعرض لعاصفة ترابية أو انفجار بركاني. وبطريقة مشابهة، فإنه في البيئة المائية، فإن الكائنات التي كانت معتادة للعيش في المياه الصافية النقية، فإن نفس هذه الكائنات قد تتأقلم للمعيشة ولو لفترة مؤقتة بالبيئة المائية المحتوية على عكارة وعوائق ناتجة من أية تقلبات جوية. وعلى العكس، فإن الحيوانات المائية التي تعيش بشكل طبيعي بالمياه ذات العكارة (مثل أماكن مصاب الأنهار)، فإن نفس الحيوانات قد تتأقلم على المعيشة في المياه الراكدة النظيفة الصافية.

علاوة على ذلك، فقد أثبتت دراسات عديدة أن الكائنات على الكرة الأرضية قد تعرضت إلى المواد النانوية على مدار آلاف الأعوام التي اشتملتها عمليات التطور ولذلك، فقد يتشأ من هنا تساؤل مهم وهو لماذا الجسيمات النانوية المصنعة تصبح الآن مجال اهتمام العلماء من حيث تأثيراتها السامة؟. في الحقيقة، فإن الإجابة على هذا التساؤل قد جذب انتباه العديد من العلماء والتي يمكن الإشارة إليها من خلال بعض الحقائق التالية. أولاً، لوحظ أن الجسيمات النانوية الطبيعية تحت ظروف معينة قد تكون بالفعل ذات تأثيرات سامة لحياة الكائنات الحية ومن ثم فإن ذلك يستدعي بذلك بأن تكون الجسيمات النانوية المصنعة ذات تأثيرات سامة. ومن أوضح الأمثلة على ذلك، هو القبار البركاني يكون بالفعل ذو تأثيرات سامة (Lee and Richard, 2004).

أيضاً، اتضح أن العديد من الجسيمات النانوية الطبيعية تكون ذات طبيعة زائلة (يكون وجودها بالبيئة بصفة مؤقتة) حيث غالباً ما تحترق من خلال الحلالها أو من خلال تجمعها أو نكتلها ومن ثم تتحول لجسيمات أكبر كذلك، فقد تبين أن بعض الجسيمات النانوية المصنعة قد تكون ثابتة بيئياً بسبب ما لديها من أغلفة أو مواد مثبتة مثل المواد ذات النشاط السطحي أو المواد العضوية (Handy et al., 2008 a). كذلك، فإنه بصورة شبه مؤكدة قد تحتوي الجسيمات النانوية المصنعة على مكونات كيميائية سامة بشكل مركز أو بأشكال تركيبية والتي لا تتواجد مثيلاتها في الجسيمات النانوية الطبيعية. ومن الأمور المستحدثة بالأعوام الأخيرة هو ظهور جسيمات نانوية ناتجة من أنشطة

الإنسان مثل تلك الناتجة من إطارات السيارات والتلوث الهوائي بالمدن وجميعها تعتبر من الجسيمات التي تشكل مصدر خطورة لتسمم الإنسان وغيره من الكائنات الحية بالبيئة (Handy and Shaw, 2007).  
الجدول رقم (٥.٤). قائمة ببعض الأمثلة من الجسيمات الثانوية الطبيعية.

| مكان الجسيمات الثانوية                                   | نوع الجسيمات الثانوية وإحصائية سميتها البيئية  | المراجع                        |
|--|--|--------------------------------|
| غبار بركاني<br>Volcanic dust                             | الجسيمات الثانوية لأكسيد البزموت الناتجة من الانفجار البركاني الحاد في أعوام الثمانينات (١٩٨٥) وتم الكشف عنها بالجزء العلوي من الغلاف الجوي (Stratosphere).  | Rietmeijer and Makonnen, 1997. |
| الرماد البركاني<br>Volcanic ash                          | جسيمات السيليكا البلورية ويُطلق عليها كرسوبيات (Cristobalite) وهي مستخرجة من رماد انفجار بركان مونتيبوات (Montebate) وتبين أنها تسبب إلتهايات رئوية ونحيب بالمعدن الليمفاوية بالجرذان المعملية.  | Lee and Richard, 2004.         |
| الطبقة الدافقة من سطح المحيط<br>Ocean surface microlayer | تحتوي على غرويات وجسيمات كربونية وترجع أهميتها في أن الملوثات العضوية قد تدمص على الغرويات وغيرها من الجسيمات الثانوية.  | El Neum and Abd-Allah, 2003.   |
| التربة<br>Soil   | يوجد خليط معقد من الجسيمات المعدنية والغرويات وترجع أهميتها في ادماغها وارتباطها بالملوثات.  | Reid et al., 2000.             |
| الماء العذب<br>Fresh water                               | خليط من المواد الغروية التي تشمل معادن غير عضوية ومواد عضوية مثل المواد الدهنية ويرجع الاهتمام بها نتيجة التراكم وانتقال الجسيمات الثانوية بالجزء الغروي.  | Lead and Wilkinson, 2006.      |
| مياه طبيعية أخرى<br>Other natural waters                 | توجد الجسيمات الثانوية بالمديد من أنواع المياه الطبيعية مثل المحيطات، المياه السطحية، الماء الأرضي، مياه الغلاف الجوي وحتى مياه الشرب المعالجة.  | Wigginton et al., 2007.        |
| الجزء المركزي من الثلج<br>Ice core                       | أمكن الكشف عن وجود أنابيب الكربون الثانوية، القولييرينات والبللورات الثانوية من ثاني أكسيد السيليكون التي تواجدت في اللب الثلجي القديم منذ ١٠٠٠٠ عام. وقد افترض أن أنابيب الكربون الثانوية كان مصدرها عمليات الاحتراق الطبيعية وترسبت بعدها بفعل العوامل الجوية. | Murr et al., 2004 a.           |
| ترسبات ثانوية  | يفحص طبقات العصر الطباشيري بمدينة جوبيو في إيطاليا ظهرت جسيمات من الحديد (البيماتيت) والسيليكات وكان متوسط حجم جسيمات البيماتيت يتراوح ما بين ١٦-٢٧ نانومتر.   | Verma et al., 2002.            |

### ب) الخصائص الفيزيائية-الكيميائية للجسيمات النانوية Physico-Chemical Characteristics of Nanoparticles

أفادت جميع الدراسات الأكاديمية والتطبيقية التي تم إجراؤها إلى أن سلوك الجسيمات النانوية المصنعة في المكونات البيئية مثل المياه، والرسابة أو التربة بأنواعها تعتبر من السلوكيات المعقدة؛ بسبب وجود العديد من العوامل، العمليات والتفاعلات التي تؤثر بدورها في مستوى سميتها البيئية (Elimelech et al., 1995). وعموماً، فقد أمكن تلخيص أهم العوامل التي تتحكم في سلوكيات الجسيمات النانوية في البيئة إلى ما يلي:

- طبيعة التركيب الكيميائي للجسيمات النانوية المصنعة التي تتيح من حدوث تجمعها وتكتلها وكذلك مدى قابليتها لتكون في حالة مشتتة أو متفرقة في محلول ما مثل الماء.

- تأثير كل من شكل الجسيم النانوي، وحجمه، ومساحة وشحنة سطحه على كل من قابليته للتجمع والتكتل وكذلك سميته على المكونات البيئية.

- ادمصاص الجسيمات النانوية المصنعة على الأسطح الخارجية وغيرها من المواد بما في ذلك الكائنات الحية.

- تأثير العوامل غير الحيوية في تجمع وتكتل الجسيمات والتي تؤثر على وجودها في البيئة وذلك مثل درجة الحموضة، الملوحة (القوة الأيونية)، مدى عذوبة المياه أو عسورتها وكذلك وجود المادة أو المواد العضوية.

ومن الناحية العملية والعملية، فإن الباحثين عند إجراء تجاربهم على الجسيمات النانوية المصنعة، كانوا في حاجة إلى أن تكون الجسيمات النانوية في صورة محلول (معلقة) حتى يمكن حساب الجرعات منها ومن ثم إجراء عمليات التعريض للكائنات الحية المختبرة لهذه الجسيمات. وعلى أية حال، فإن الجسيمات النانوية ليس بالضرورة أن تكون ذائبة في المحلول وإنما قد تعمل هذه الجسيمات على تكوين إنتشار غروي. وعموماً، فإن كلمة غروي يتم تطبيقها على الجسيمات التي تكون أحجامها في مدى يتراوح ما بين ١ نانومتر وحتى ١ ميكرومتر (Lead and Wilkinson, 2006). وبالعودة إلى مجال كيمياء الغرويات فإن الجسيمات قد تظل منتشرة أو بالعكس، حيث قد تتجمع ويتم إزالتها من الوسط السائل. ومن الناحية العملية، فإذا كان المحلول الناتج المحتوي على الجسيمات النانوية وهي في حالة منتشرة بشكل جيد، فإنها ستجمع بشكل تدريجي مع مرور الزمن (وقد يستغرق ذلك عدة أيام). ذلك التجمع اتضح أنه يعتمد على حدوث التصادم أو التعارض بين الجسيمات وبعضها بشكل متكرر وذلك يعتمد بدوره على تركيز عدد الجسيمات والحركة البروانية لها في البيئة ويعتمد كذلك على طاقة التصادم وخصائص التناثر والتجاذب للجسيمات (حيث يحدث التناثر بين الجسيمات إذا تساوت الشحنات).

إضافة إلى ما سبق، فقد تحدث تفاعلات مشابهة بين الجسيمات النانوية وبين غيرها من المواد الغروية مثل المواد العضوية الطبيعية الموجودة بالبيئة (Hardy et al., 2008 a). وبعد بداية حدوث التصادم، فإن الجسيمات قد

تظل منتشرة في الطور السائل على هيئة جسيمات منفردة أو أن تعمل على تكوين تجمعات مختلفة بين جسيمات نانوية مع بعضها (جسيم-جسيم) أو جسيم مع مجموعة من الجسيمات أو مجموعة جسيمات مع مجموعة أخرى. ومن الناحية العلمية، فإن القوى التي تحكم عملية التصادم تشمل قوى تنافر بورن (Borne repulsion)، قوى الإنتشار أو قوى تجاذب فان دير فالز. وتلك القوى قد أمكن وضعها طبقاً لنظرية أطلق عليها نظرية (DLVO) والتي تم اكتشافها بواسطة أربعة علماء (Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeck, 1948) ومن هنا كانت تسمية النظرية بأول حرف من كل إسم من أسماء العلماء. وقد لوحظ أن هذه القوانين تنطبق على تجمع الجسيمات على الكثير من الأشياء المحيطة مثل الأدوات الزجاجية، وأحواض السمك، والأجهزة العلمية، والمياه الطبيعية، أو على أسطح أجسام الكائنات الحية (Smith, 2007). بناءً على هذه الظاهرة من التجمع للجسيمات النانوية فيتحدد عليها مآل وسلوك هذه الجسيمات في البيئة ومن ثم سميتها على المكونات والكائنات البيئية التي تتعرض لها.

وبالتدقيق في نظرية (DLVO)، فإنه لم تأخذ في اعتبارها التأثيرات الخاصة بشكل الجسيم، عدم تجانس شحنته، خشونة سطحه (Elimelech et al., 1995). وفي الحقيقة، فقد اتضح أن كل من شحنة ومساحة الجسيمات النانوية وشكلها من العوامل التي تؤثر في مآل وسلوك هذه الجسيمات في البيئة ومن ثم تعرض الكائنات لها. فعلى سبيل المثال، لوحظ أن إضافة الأملاح إلى البيئة التي تتواجد بها الجسيمات يؤدي إلى زيادة القوى الأيونية والتي ينتج عنها إعطاء حجاب من الشحنات أو يحدث نوع من تركيز طبقة الشحنات على أسطح الجسيمات لتتكون بما يعرف باسم الطبقة الكهربية المزدوجة [Electric Double Layer (EDL)] ومن ثم يؤدي ذلك إلى تصادم الجسيمات والتصاقها وتحدث التجمعات. وبطريقة مشابهة، فإنه بتطبيق هذا الجانب النظري على أرض الواقع، فيلاحظ أن ظاهرة تجمع الجسيمات النانوية في مياه البحار تكون بصورة أكبر عنها في المياه العذبة. إضافة إلى ذلك، فإن درجة الحموضة اتضح أنها تلعب دوراً مهماً في معدلات التجمع والتي بدورها تعتمد على شحنتات الجسيمات.

وعلى العكس مما سبق، فقد لوحظ أن إضافة المادة العضوية الطبيعية قد تؤدي إلى تغليف وطلاء أسطح الجسيمات النانوية مما ينتج عنه أن هذه الجسيمات تميل إلى أن تكون في حالة مشتتة ومنفردة بشكل أكبر من ميلها إلى التجمع. وعلى هذا الأساس، يتم إضافة أحماض الفولفيك واليوميك ذوي الشحنة السالبة إلى الجسيمات النانوية المعدنية موجبة الشحنة في المياه العذبة الطبيعية. ليس هذا فحسب وإنما قد اتضح أن شحنة أسطح الجسيمات قد تتأثر بوجود الكاتيونات التي تحجب الشحنات السالبة المتواجدة على أسطح الجسيمات. لذلك، فإن تفريق الجسيمات النانوية وتشتتها تبين أنه يعتمد أيضاً على نوع وكمية المادة العضوية الطبيعية الموجودة بالماء وكذلك تركيز الكاتيونات الحرة (Giasuddin et al., 2007; Hyung et al., 2007).

أيضاً، فقد اتضح أن تفاعل الجسيمات مع بعضها قد يتأثر بشكلها حيث إن هناك من الجسيمات ما يكون شكله كروي وهناك ما يكون شكله أنبوبي. بناءً على ذلك، فقد يكون لشكل الجسيمات تأثير من حيث صعوبة الإقتراب فيما بينها. وللتغلب على هذه الظاهرة، فقد تضاف مواد تنظيفية (Detergent agents) أو ذات نشاط سطحي (Surfactants) لها القدرة على طلاء هذه الجسيمات حيث تقوم بتغيير شكلها أو تغيير شحنة سطحها. فعلى سبيل المثال، قام العالم (Smith et al., 2007) باستخدام مادة كبريتات دوديسيل الصوديوم [Sodium dodecyl sulphate (SDS)] لتفريق أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار. وعلى العكس من ذلك، فقد اتضح أن إضافة مواد عضوية قد يعمل على تكوين جسور بين الجسيمات النانوية وبين المواد العضوية (فيما يشبه البلعرة) ومن ثم يحدث تشجيع لإحداث تجمع الجسيمات مع بعضها في وجود المادة العضوية (Wilkinson et al., 1997).

من جهة أخرى، فقد اتضح أن الجسيمات النانوية قد ينتج عنها حدوث ترسبات على الكائنات المائية. وعلى العكس، فقد يحدث ادمصاص للجسيمات النانوية على السطح الخارجي لهذه الكائنات. من هذه الظاهرة يتضح أنها من وراء سمية الجسيمات النانوية لثاني أكسيد التيتانيوم على سمك السلمون (Foderici et al., 2007). علاوة على ذلك، فقد تبين أن للمخاض الطبيعي الكيميائية للجسيمات النانوية دوراً مهماً من حيث تأثيراتها السامة بيئياً وذلك من خلال النقاط التالية:

- إن مآل وسلوك معظم الجسيمات النانوية المصنعة يبدو أنها تختلف في مياه البحار عنها في المياه العذبة ومن ثم فإن سميتها البيئية تختلف.
- السمية البيئية للجسيمات النانوية في المياه العذبة قد تتأثر بصفة خاصة بوجود المادة العضوية، تغيرات في درجة الحموضة وكذلك وجود كاتيونات.
- إن التعرض البيئي لا يمكن أن يكون متجانساً؛ وذلك لأن هناك ظواهر أخرى تتحكم في عملية التعرض البيئي خاصة عملية الامصاص والتجمع للجسيمات النانوية والتي ينتج عنها زيادة تركيز جسيماتها في مكان ما دون الآخر.
- إن حدوث ظاهرة الامصاص قد تؤدي إلى نشوء ظاهرة سمية للجسيمات النانوية؛ وذلك بدون حدوث تراكم حيوي للجسيمات بالكائن المستهدف.
- إن امتصاص الجسيمات النانوية بالكائن الحي سيعتمد إلى حد كبير على قابليتها للتجمع على الأسطح الخارجية للكائن وكذلك على سلوك هذه الجسيمات في سوائل الجسم مثل البلازما.
- إن سمية الجسيمات قد تكون راجعة لفعل الجسيمات وشكلها.

● إن سلوك الجسيمات النانوية يختلف تبعاً للبيئة المتواجدة بها خاصة من حيث احتواء هذه البيئة على ملوثات حيث تبين أن الجسيمات النانوية قد تقوم بدمصاص الملوثات على أسطحها الخارجية وهذا ما قد يقلل من الإتاحة الحيوية لهذه الملوثات. وعلى العكس، فقد تعمل الجسيمات النانوية كأداة توصيل للمركبات العضوية. وفي هذا الشأن، فقد قام العالم (Baum et al., 2008 a & b) بتوضيح أن امتصاص بعض الكائنات المائية مثل الدافنيا (*Daphnia magna*) لمركب فينانترين (*Phenanthrene*) كان أسرع في حالة وجود الجسيمات النانوية للفوليرين وتم إرجاع ذلك إلى أن هذه الجسيمات كانت السبب في توصيل هذا المركب إلى داخل الكائن الحي. بناءً على ذلك، فإن طبيعة التفاعل بين الجسيمات النانوية وبين الملوثات السامة أصبحت الآن مجال اهتمام كثير من العلماء.

#### ج) التأثيرات البيولوجية Biological Effects

بصورة مختصرة، يمكن القول بأن الدراسات الخاصة بالسمية البيئية التي تحدثها الجسيمات النانوية ما زالت في مراحلها الأولية وأن جميع ما يشار إليه يكون راجعاً إلى ما تم إجراؤه من دراسات قليلة على كائنات مختلفة وكذلك اعتماداً على ما تم ملاحظته من تأثيرات للجسيمات النانوية على النماذج الثديية (حيوانات تجارب) أو المزارع الخلفية بالمعامل. أيضاً، فقد أمكن دراسة طرق التعرض المختلفة للجسيمات النانوية واتضح أن من أكثر تأثيراتها السلبية تلك المتعلقة بما تحدثه من إتهابات بالجهاز التنفسي. أما بالنسبة للكائنات الأخرى كالأسماك، فإن الجسيمات النانوية قد أحدثت بها أضراراً من خلال الخياشيم أو تراكم على السطح الخارجي للأسماك أو الديدان الأرضية وبعض الطحالب، والفطريات، والبكتيريا وبعض النباتات.

أيضاً، فقد أمكن دراسة التأثيرات السامة المميتة (*Lethal*) وتحت المميتة (*Sublethal*) للكثير من أنواع الجسيمات النانوية على عدة أنواع من الأسماك سواءً النهريّة أو البحرية أو القشرية، وذلك سواءً على المدى القصير أو المدى الطويل. ليس هذا فحسب وإنما أمكن دراسة تأثير الجسيمات النانوية على النواحي السلوكية لهذه الكائنات من حيث الحركة، التغذية، الانسلاخ، بعض التغيرات الكيميائية الحيوية والوراثية، وعلى الرغم من هذه الدراسات، فيوضح أن هناك الكثير من الثغرات المعرفية وتقص ملحوظ في المعلومات التي يجب توأمرها عن تأثيرات الكثير من الأنواع الجسيمات النانوية بالمكونات البيئية. وطبقاً لهذه الحقيقة، فمن ضمن النقاط التي يجب توجيه الدراسات إليها تلك المتعلقة بتأثير الجسيمات النانوية على البرمائيات، واللافقاريات، والزواحف، والطيور، والنباتات، وغيرها من الكائنات التي تقوم بعمليات وتفاعلات التخليق الضوئي. وفي الحقيقة، فقد تكون هناك بعض الدراسات التي أجريت على البعض من هذه الكائنات إلا أنها ما زالت غير كافية حيث أن غالبية هذه الدراسات قد تم إجراؤها تحت الظروف المعملية والتي بالقطع تختلف بشكل كبير عن الظروف البيئية والتي يجب

إجراء الدراسات تحت هذه الظروف التي تمثل الواقع البيئي حيث تتداخل الكثير من العوامل الحيوية وغير الحيوية من ضوء، وحرارة، وحموضة، وملوثات، ودرطوبة، ورياح وغيرهم من العوامل. علاوة على ذلك، فمزال هناك نقصاً واضحاً في الدراسات الخاصة بحركيات الجسيمات النانوية بالكائنات الحية خاصة من حيث امتصاصها، توزيعها، إخراجها [Absorption, Distribution, Metabolism and Excretion (ADME)]. ومن الطبيعي أنه طبقاً لخصائص الجسيمات النانوية، فإن سلوكها من خلال هذه الحركيات سيختلف عن المركبات الكيميائية التقليدية بداية من ميكانيكيات الامتصاص مروراً بالتوزيع والتفاعلات الأيضية وانتهاءً بالإخراج. والسبب من وراء ذلك الاختلاف تبين أنه راجعاً إلى صغر حجم الجسيمات النانوية، شحنات ومساحة أسطحها، قابليتها للتجمع ومن ثم سهولة أو صعوبة نفاذيتها من خلال الأغشية الخلوية. إضافة إلى ما سبق، فما زال غير معروف عن طبيعة توزيع هذه الجسيمات بجسم الكائن الحي، وما هي الأعضاء التي تستهدفها هذه الجسيمات وذلك على الرغم من أن هذه الجسيمات النانوية من السهولة ارتباطها بالليبيدات البروتينية (Lipoproteins) بالسيرم أو أن يتم حملها على ألبومين السيرم. ولمعرفة كافة هذه التفاصيل، فإن ذلك يستلزم استخدام العديد من التقنيات باهظة التكاليف والتي تحتاج إلى خبرات خاصة علاوة على ما يطرأ من هذه التقنيات من صعوبات وتداخلات من عوامل أخرى مثل مستويات الخلفية (Background levels) من المعادن الموجودة بالجسم عندنا يراد قياس تركيز الجسيمات النانوية بالدم. علاوة على ذلك، فيجب الأخذ في الاعتبار سلوكيات بعض الكائنات الحية البيئية مثل القشريات من حيث كونها مراكمات حيوية (Bioaccumulators) لها القدرة على تراكم الجسيمات النانوية المعدنية. لذلك، فإن جميع هذه الثغرات المعرفية وغيرها الكثير يجب أن يشملها البحث والدراسة بشكل مكثف ومستمر حتى يمكن إعطاء تصور عن تأثير الجسيمات النانوية المصنعة في البيئة وهو الأمر الذي تتطلبه عمليات تقييم المخاطر بشكل كبير للحكم على صلاحية استخدام المنتجات النانوية.