

## المرفق ٩

إرشادات بشأن الأخطار  
على البيئة المائية



## المرفق ٩

### إرشادات بشأن الأخطار على البيئة المائية

#### المحتويات

الصفحة		
٤٣٩	مقدمة	م ١-٩
٤٤٤	نظام التصنيف المتوائم	م ٢-٩
٤٤٤	مجال التطبيق	م ١-٢-٩
٤٤٤	فئات ومعايير التصنيف	م ٢-٢-٩
٤٤٤	المبررات	م ٣-٢-٩
٤٤٥	التطبيق	م ٤-٢-٩
٤٤٦	توفر البيانات	م ٥-٢-٩
٤٤٧	جودة البيانات	م ٦-٢-٩
٤٤٩	السمية المائية	م ٣-٩
٤٤٩	مقدمة	م ١-٣-٩
٤٤٩	وصف الاختبارات	م ٢-٣-٩
٤٥١	مفاهيم السمية المائية	م ٣-٣-٩
٤٥٤	وزن الأدلة	م ٤-٣-٩
٤٥٤	المواد التي يصعب اختبارها	م ٥-٣-٩
٤٦٠	تفسير جودة البيانات	م ٦-٣-٩
٤٦١	الانحلال	م ٤-٩
٤٦١	مقدمة	م ١-٤-٩
٤٦١	تفسير بيانات الانحلالية	م ٢-٤-٩
٤٦٦	مشكلات التفسير العامة	م ٣-٤-٩
٤٦٩	مخططات اتخاذ القرار	م ٤-٤-٩
٤٧١	التراكم الأحيائي	م ٥-٩
٤٧١	مقدمة	م ١-٥-٩
٤٧١	تفسير بيانات التركيز الأحيائي	م ٢-٥-٩
	رتب المواد الكيميائية التي تتطلب اهتماماً خاصاً بقيم معامل التركيز الأحيائي	م ٣-٥-٩
٤٧٦	ومعامل التوزع لثأوم	
٤٧٧	البيانات المتضاربة وعدم توفر البيانات	م ٤-٥-٩
٤٧٨	مخططات اتخاذ القرار	م ٥-٥-٩
٤٨٠	استخدام العلاقات الكمية "التركيب - النشاط QSAR"	م ٦-٩
٤٨٠	خلفية تاريخية	م ١-٦-٩
٤٨٠	أوضاع التجريب التي تُسبب بحس تقدير الأخطار	م ٢-٦-٩
٤٨١	مشكلة نمذجة علاقة التركيب - النشاط	م ٣-٦-٩
٤٨٢	استخدام قيم QSAR في التصنيف المائي	م ٤-٦-٩

## المحتويات (تابع)

### الصفحة

٤٨٦	..... تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية	م ٧-٩
٤٨٦	..... مقدمة	م ١-٧-٩
٤٨٧	..... تطبيق بيانات السمية المائية وبيانات الذوبانية لأغراض التصنيف	م ٢-٧-٩
٤٨٩	..... تقدير التحول البيئي	م ٣-٧-٩
٤٨٩	..... التراكم الأحيائي	م ٤-٧-٩
٤٩٠	..... تطبيق معايير التصنيف على الفلزات ومركباتها	م ٥-٧-٩
٤٩٥	..... تعيين انحلالية المواد العضوية	التذييل الأول:
٥٠١	..... العوامل المؤثرة في الانحلالية في البيئة المائية	التذييل الثاني:
٥٠٧	..... التوزيع بين الأوكتانول والماء ( $K_{ow}$ ) بالنسبة للمواد العضوية	التذييل الثالث: المبادئ الأساسية للطرائق التجريبية والحسابية لتعيين معامل التركيز الأحيائي وثابت التوزيع بين الأوكتانول والماء ( $K_{ow}$ ) بالنسبة للمواد العضوية
٥١٣	..... تأثير العوامل الخارجية والداخلية على القدرة على التراكم الأحيائي للمواد العضوية	التذييل الرابع:
٥١٧	..... توجيهات (مبادئ توجيهية) للاختبارات	التذييل الخامس:
٥٢٣	..... المراجع	التذييل السادس:

## المرفق ٩

### إرشادات بشأن الأخطار على البيئة المائية<sup>(١)</sup>

م ٩-١ مقدمة

م ٩-١-١ اتفق لدى وضع مجموعة معايير تعيين المواد الخطرة على البيئة المائية على أن المعلومات المفصلة الضرورية للتعريف الصحيح للخطر الذي يواجه البيئة المائية قد أسفر عن وضع نظام معقد يقتضي استخدامه إرشادات مناسبة. لذلك فإن الهدف من هذه الوثيقة هدف مزدوج:

(أ) تقديم وصف للنظام وإرشادات لاستخدامه؛

(ب) توفير إرشادات لتفسير البيانات التي يمكن استخدامها في تطبيق معايير التصنيف.

م ٩-١-٢ وقد وضع نظام تصنيف الأخطار بهدف تعريف المواد الكيميائية التي تتسم، بحكم خواصها الذاتية، بخطر على البيئة المائية. وفي هذا السياق، تعني البيئة المائية النظم البيئية للمياه العذبة والبحرية والكائنات العضوية التي تعيش فيها. ويتعلق معظم البيانات المتاحة بالنسبة لأغلبية المواد بهذا النطاق البيئي. والتعريف محدود في مجاله من حيث أنه لا يتضمن حتى الآن الرسابات المائية، ولا الكائنات العضوية الراقية التي تقف على قمة السلسلة الغذائية المائية، رغم أنه يمكن أن تغطي المعايير المختارة هذه الكائنات إلى حد ما.

م ٩-١-٣ ومن المعترف به على نطاق واسع أن هذا النطاق البيئي رغم محدوديته معرض للخطر لسببين: فهو البيئة المستقبلية النهائية لكثير من المواد الضارة، ولأن الكائنات العضوية التي تعيش فيه حساسة. كما أن هذا النطاق البيئي معقد نظراً لأن أي نظام يسعى إلى تعيين الأخطار على البيئة لا بد أن يعرف هذه التأثيرات من حيث تأثيراتها الأوسع في النظم البيئية أكثر منها في أفراد أو طائفة ما. وكما سيرد بالتفصيل في الأقسام التالية، تم اختيار مجموعة محدودة من الخواص النوعية للمواد الكيميائية يمكن من خلالها وصف الخطر على أفضل وجه: السمية المائية؛ عدم الانحلالية؛ والتراكم الأحيائي الفعلي أو الممكن. وتشرح في القسم م ٩-٢ بالتفصيل مبررات اختيار هذه البيانات كوسائل لتعيين الأخطار على البيئة المائية.

م ٩-١-٤ وتطبيق المعايير على المواد الكيميائية، في هذه المرحلة، محدود أيضاً. ويشمل مصطلح مادة نطاقاً واسعاً من المنتجات الكيميائية يمثل الكثير منها تحديات أمام أي نظام تصنيف يقوم على معايير صارمة. ولهذا، توفر الأقسام التالية بعض الإرشادات لمواجهة هذه التحديات استناداً إلى الخبرة العملية ومبررات علمية واضحة. وبينما تنطبق المعايير المتوائمة بسهولة أكبر على تصنيف المواد المفردة ذات التركيب المحدد (انظر التعريف في الفصل ١ - ٢)، يشار إلى بعض المواد التي تندرج تحت هذا التعريف في كثير من الأحيان باسم "المخاليط المعقدة". وهي يمكن وصفها في معظم الحالات بأنها مجموعة متجانسة من المواد لها نطاق معين من طول سلسلة الكربون/عدد الاستبدالات أو درجة الاستبدال. وقد وضعت منهجيات خاصة للاختبار توفر بيانات لتقدير الخطر الكامن بالنسبة للكائنات العضوية المائية، والتراكم الأحيائي، والانحلال. وتقدم إرشادات أكثر تحديداً في الأقسام المختلفة تتعلق بهذه الخصائص. ولأغراض هذه الإرشادات، تسمى تلك المواد (المواد المعقدة) أو (المواد المتعددة المكونات).

(١) OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Testing and Assessment, No 27, Environment Directorate, Organization for economic Co-operation and Development, April 2001.

م ٩-١-٥ إن كلا من هذه الخواص (وهي السمية المائية، والانحلالية، والتراكيم الأحيائي) يمكن أن يفرض مشكلة تفسير معقدة، حتى بالنسبة للخبراء. فبينما توجد مبادئ توجيهية (توجيهات) متفق عليها دولياً للاختبار وينبغي استخدامها لأي بيانات جديدة يمكن الحصول عليها، لم يمكن توليد عدد من البيانات التي يمكن استخدامها في التصنيف وفقاً لهذه الاختبارات القياسية. وحتى في الحالات التي اتبعت فيها اختبارات قياسية، تمثل مواد معينة مثل المواد المعقدة، والمواد غير المستقرة في محاليلها المائية، والبوليمرات، الخ، مشكلات حساسة في التفسير عند استخدام النتائج في إطار نظام التصنيف. وهكذا تتوفر بيانات عن طائفة متنوعة كبيرة لكائنات الاختبار القياسية وغير القياسية من أصل بحري أو من المياه العذبة، والمدد وأهداف اختبار مختلفة. ويمكن أن تكون بيانات الانحلال أحيائية أو غير أحيائية ويمكن أن تتباين في صلتها بالبيئة. ويمكن الاستدلال على إمكان التراكيم الأحيائي بالنسبة لكثير من المواد الكيميائية العضوية من معامل التوزع بين الكحول الأوكثيلي (الأوكتانول) والماء. غير أنه يمكن أن يتأثر بعدة عوامل أخرى، ويتعين أخذ تلك العوامل في الاعتبار.

م ٩-١-٦ ومن الواضح أن الهدف من النظام المتوائم ن م ع هو أنه ينبغي، بعد الاتفاق على مجموعة مشتركة من المعايير، استخدام مجموعة بيانات مشتركة أيضاً بحيث يتحقق قبول عالمي للتصنيف متى أنجز النظام. ولكي يحدث هذا لا بد أن يكون هناك فهم مشترك لنوع البيانات التي يمكن استخدامها في تطبيق المعايير، سواء في الطابع أو النوعية، وبالتالي تفسير مشترك للبيانات عند تقييمها وفقاً لهذه المعايير. من هنا، كان هناك إحساس بضرورة وجود وثيقة إرشادية تتسم بالشفافية للوصول إلى توسيع وشرح المعايير بأسلوب يحقق فهماً مشتركاً لمبرراتها ونهجها مشتركاً لتفسير البيانات. ويكتسب ذلك أهمية خاصة نظراً لأن أي نظام متوائم يطبق على "عالم المواد الكيميائية" سيعتمد بشدة على التصنيف الذاتي الذي يقوم به المنتجون والموردون، وعلى تصنيفات مقبولة بالضرورة عبر الحدود الوطنية بدون أن تخضع لفحص صارم من جانب الأجهزة التنظيمية. من هنا، فإن هذه الوثيقة تتوخى إعلام القارئ بشأن عدد من المجالات الرئيسية، وبالتالي إرشاده بأسلوب متسق من أجل تحقيق نظام يتسم بالاستقلالية والاتساق حقاً.

م ٩-١-٧ فهي أولاً، توفر شرحاً مفصلاً للمعايير ومبررات اختيار المعايير، ولحمة عامة عن كيفية عمل النظام في الممارسة العملية (القسم م ٩-٢). وسوف يتناول هذا القسم المصادر المشتركة للبيانات، وضرورة تطبيق معايير الجودة، وطريقة إجراء التصنيف في حالة عدم اكتمال البيانات أو عندما تفضي مجموعة ضخمة من البيانات إلى تصنيف مبهم، والمشكلات الشائعة الأخرى للتصنيف.

م ٩-١-٨ ثانياً، تقدم هذه الوثيقة الإرشادية نصائح تقنية مفصلة بشأن تفسير البيانات المستمدة من قواعد البيانات المتاحة، بما في ذلك نصائح عن طريقة استخدام البيانات غير القياسية، ومعايير جودة محددة تنطبق على خواص بعينها. وهي تصف مشكلات تفسير البيانات المتعلقة بـ "المواد الصعبة"، أي المواد التي لا تنطبق عليها طرق الاختبار القياسية أو التي تسبب صعوبات في التفسير، وتقدم نصائح بشأن الحلول المناسبة. ويتم التركيز على تفسير البيانات أكثر منه على الاختبارات، لأن النظام يعتمد بقدر الإمكان على أفضل البيانات المتاحة وعلى البيانات التي تقتضيها اللوائح التنظيمية. وتدرس الخواص الثلاث الرئيسية، وهي السمية المائية (القسم م ٩-٣)، والانحلالية (القسم م ٩-٤)، والتراكيم الأحيائي (القسم م ٩-٥)، كل بصورة مستقلة.

م ٩-١-٩ إن نطاق مشكلات التفسير يمكن أن يكون كبيراً، كما أن التفسير يعتمد دائماً على قدرة وخبرة الأشخاص المسؤولين عن إجراء التصنيف. إلا أنه يمكن تحديد بعض الصعوبات الشائعة وتقديم إرشادات تنطوي على حكم خبير ويمكن استخدامها كوسيلة تساعد في التوصل إلى نتيجة موثوقة متماسكة. ويمكن أن تندرج هذه الصعوبات تحت عدد من المسائل المتداخلة:

- (أ) الصعوبة في تطبيق إجراءات الاختبار الراهنة على عدد من أنواع المواد؛
- (ب) الصعوبة في تفسير البيانات المستمدة من المواد "التي يصعب اختبارها" ومن المواد الأخرى؛
- (ج) الصعوبة في تفسير مختلف مجموعات البيانات المستمدة من طائفة واسعة من المصادر.

ولا يمثل الاختبار والتفسير فيما يتعلق بمواد عضوية كثيرة أية صعوبات عند تطبيق كل من المبادئ التوجيهية (التوجيهات) ومعايير التصنيف التي وضعتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. وهناك عدد من مشكلات التفسير النمطية التي يمكن أن تظهر مع ذلك، وهي تتعلق بنوع المادة موضع الفحص. وتسمى هذه المواد عادة "المواد الصعبة":

(أ) المواد القليلة الذوبان: يصعب اختبار هذه المواد لأنها تمثل مشكلات في تحضير المحلول، وفي المحافظة على التركيز، والتحقق أثناء إجراء اختبار السمية المائية. وبالإضافة إلى ذلك، فإن بيانات كثيرة متاحة عن هذه المواد قد تم الحصول عليها باستخدام "محاليل" بتركيزات أعلى من درجة الذوبانية في الماء مما يسفر عن مشكلات تفسير كبيرة في تعيين القيم الصحيحة للمعايير (ف.ق). لأغراض التصنيف. كما أن تفسير سلوك التوزع يمكن أن يمثل مشكلة حيث تتفاقم مشكلة الذوبانية الضعيفة في الماء والأوكتانول بعدم كفاية الحساسية في طريقة التحليل. وقد يصعب تقدير الذوبانية في الماء، وكثيراً ما تسجل الذوبانية ببساطة على أنها أقل من حد الكشف، مما يفضي إلى مشكلات في تفسير دراسات السمية المائية والتراكم الأحيائي. وقد تفضي الذوبانية الضعيفة في دراسات الانحلال الأحيائي إلى انخفاض الإتاحة الحيوية، وبالتالي إلى معدلات أقل من المعدلات المتوقعة للانحلال الأحيائي. وهكذا يمكن أن تكتسب الطريقة المحددة للاختبار، أو اختيار الإجراءات التي تستخدم أهمية رئيسية؛

(ب) المواد غير الثابتة: إن المواد التي تنحل (أو تتفاعل) بسرعة في نظام الاختبار تمثل مرة أخرى مشكلات في الاختبار والتفسير. ومن الضروري التأكد من استخدام المنهجية الصحيحة، وتحديد ما إذا كان الاختبار قد أجري للمادة أو لنواتج الانحلال أو ناتج التفاعل، وما إذا كانت البيانات الناتجة تخص تصنيف المادة الأم؛

(ج) المواد الطيارة: إن هذه المواد، التي من الواضح أنها تمثل مشكلات في الاختبار عند استخدامها في النظم المفتوحة، ينبغي أن تقيّم للتأكد من المحافظة على نحو مناسب على تركيزات التعرض. ولا مناص من فقدان المواد المختبرة أثناء إجراء اختبار الانحلال الأحيائي في بعض طرائق الاختبار، مما يؤدي إلى سوء تفسير النتائج؛

(د) المواد المعقدة أو المتعددة المكونات: إن هذه المواد، ومن أمثلتها مخاليط الهيدروكربونات، لا يمكن إذابتها لتكوين محاليل متجانسة، وتعدد المكونات يجعل الرصد مستحيلاً. لذلك، ينبغي إيلاء اعتبار لاستخدام البيانات المستمدة من اختبار الأجزاء المستذوية في الماء (Water accommodated fractions) (WAFs) لتعيين السمية المائية، واستخدام تلك البيانات في نظام التصنيف. ويمثل الانحلال الأحيائي، والتراكم الأحيائي، وسلوك التوزع والذوبانية في الماء، جميعها، مشكلات في التفسير حيث قد يسلك كل مكون من مكونات الخليط سلوكاً مختلفاً؛

(هـ) البوليمرات: غالباً ما يكون نطاق الأوزان الجزيئية لهذه المواد واسعاً، مع جزء واحد فقط قابل للذوبان في الماء. وتتوفر طرائق خاصة لتعيين الجزء الذائب في الماء، وينبغي استخدام هذه البيانات في تفسير بيانات الاختبار تبعاً لمعايير التصنيف؛

(و) المركبات غير العضوية والفلزات: يمكن لهذه المواد، التي يمكن أن تتفاعل مع الوسط المحيط، أن تسبب نطاقاً من السميات المائية التي تعتمد على عوامل مثل الأس الهيدروجيني، وعُسّر الماء، الخ. كما تنشأ مشكلات في التفسير من اختبار العناصر الأساسية النافعة في تركيزات معينة. وفي حالة الفلزات والمركبات غير العضوية للفلزات، يكون مفهوم الانحلالية بالشكل المطبق

على المركبات العضوية ذا معنى محدود أو بلا معنى. وبالمثل، ينبغي التعامل بحرص مع استخدام بيانات التراكم الأحيائي؛

(ز) المواد المخفضة للتوتر السطحي: يمكن لهذه المواد أن تكون مستحلبات يصعب فيها تقدير الإتاحية الحيوية حتى للمحاليل المحضرة بعناية. ويمكن أن تترتب على تكون الميسلات (الجسيمات الغروية) مبالغة في تقدير الجزء المتاح حيويًا، حتى إذا كانت المحاليل قد تكونت ظاهريًا. وهذا يمثل مشكلات بارزة في تفسير دراسات الذوبانية في الماء، ومعامل التوزع، والتراكم الأحيائي والسمية المائية؛

(ح) المواد القابلة للتأين: يمكن لهذه المواد أن تغير مدى التأين تبعًا لكمية الأيونات المضادة في الوسط. فالأحماض والقواعد، مثلًا، لها درجات تأين تختلف بشكل جذري تبعًا للأس الهيدروجيني (يد س)؛

(ط) المواد الملونة: يمكن أن تمثل هذه المواد مشكلات في اختبار الطحالب والنباتات المائية بسبب صدّ الضوء الساقط؛

(ي) الشوائب: قد تحتوي بعض المواد شوائب يمكنها أن تتغير في نسبتها أو طبيعتها الكيميائية من دفعة إنتاج إلى أخرى. ويمكن أن تنشأ مشكلات في التفسير حيثما تكون سمية الشوائب أو ذوبانيتها في الماء أو كليهما أكبر من سمية المادة الأم، ومن ثم يمكن أن تؤثر بدرجة ملحوظة في بيانات السمية.

م ١١-١-٩ وتبين هذه القائمة بعض المشكلات التي تعترض عملية التثبيت من ملاءمة البيانات، وتفسيرها وتطبيقها على نظام التصنيف. وترد في الأقسام التالية إرشادات مفصلة للتعامل مع هذه المشكلات وعن مسائل أخرى متصلة بها. وسيغطي القسم م ٣-٩ تفسير بيانات السمية المائية. ويتناول هذا القسم مشكلات التفسير المحددة المتعلقة بـ "المواد الصعبة" المشار إليها أعلاه، ويقدم بعض النصح بشأن متى وكيف يمكن استخدام هذه البيانات في إطار نظام التصنيف. كما يغطي القسم م ٣-٩ وصفا عاما لبيانات الاختبار ومنهجيات الاختبار المناسبة للحصول على هذه البيانات.

م ١٢-١-٩ ويتوفر نطاق واسع من بيانات الانحلال التي يتعين تفسيرها وفقا لمعايير الانحلال السريعة. من هنا تدعو الحاجة إلى إرشادات عن كيفية استخدام هذه البيانات الناتجة وذلك باستخدام طرائق اختبار غير قياسية، بما في ذلك استخدام قيم عمر النصف، حيثما تكون هذه القيم متاحة، للانحلال الأولي، ومعدلات الانحلال في التربة ومعدلات الانحلال في البيئة، وكذلك عن إمكانية استقرار معدلات الانحلال في التربة لاستنتاج معدلات الانحلال المائي. كما يقدم وصف موجز لتقنيات تقييم الانحلال وفقا لمعايير التصنيف. وترد هذه الإرشادات في القسم م ٤-٩.

م ١٣-١-٩ ويصف القسم م ٥-٩ الطرائق التي تتيح تعيين إمكانات التراكم الأحيائي. وهو يعرض العلاقة بين المعايير المتعلقة بمعامل التوزع. ويوفر معامل التركيز الأحيائي مؤشرات لتفسير البيانات المتاحة، وعن طريقة تقدير معامل التوزع انطلاقًا من العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط (QSAR) في حالة عدم وجود بيانات تجريبية، ويتناول بوجه خاص المشكلات المحددة المشار إليها أعلاه فيما يتعلق بالمواد الصعبة. كما تغطي المشكلات التي تقابل عند التعامل مع المواد ذات الوزن الجزيئي الكبير.

م ١٤-١-٩ وقد أدرج أيضا قسم يغطي مسائل عامة تتعلق باستخدام علاقات التركيب - النشاط في إطار النظام: متى وكيف يمكن استخدامها، بالنسبة لكل من الخواص الثلاث موضع البحث. وكنهج عام، من المقبول على نطاق واسع أنه ينبغي استخدام البيانات التجريبية بدلا من بيانات علاقات التركيب - النشاط عندما تكون هذه البيانات متاحة. وهكذا يقتصر استخدام بيانات علاقة التركيب - النشاط على الحالات التي لا تتوفر فيها بيانات موثوقة. ومع ذلك، ليست كل المواد مناسبة لتطبيق تقديرات علاقة التركيب - النشاط، وتعالج الإرشادات المبينة في القسم م ٦-٩ هذه المسألة.



م ١٥-١-٩ وأخيراً، يخصص قسم للمشكلات الخاصة المرتبطة بتصنيف الفلزات ومركباتها. ومن الواضح أنه بالنسبة لهذه المركبات لا يمكن تطبيق عدد من المعايير المحددة مثل الانحلالية الأحيائية، ومعامل التوزع في نظام الأوكتانول - الماء، حتى إذا ظل غياب التدمير عن طريق الانحلال، والتراكم الأحيائي من المفاهيم المهمة. وهكذا، يلزم اعتماد نهج مختلف. إن الفلزات ومركباتها يمكن أن تتفاعل مع الوسط الذي يؤثر في ذوبانية أيون الفلز، وتوزيعه في عمود الماء، ونوع الأيون الموجود في عمود الماء. والأيونات الفلزية الذائبة هي التي تتدخل بصفة عامة في سمية الماء. وتفاعل المادة مع الوسط قد يزيد أو يقلل تركيز الأيونات وبالتالي السمية. من هنا يلزم دراسة ما إذا كان من المرجح تكوّن أيونات فلزية من المادة وذوبان هذه الأيونات في الماء، وإذا كان الوضع كذلك، دراسة ما إذا كانت تتكون بسرعة كافية تثير القلق. ويرد في القسم م ٧-٩ مخطط لتفسير النتائج التي تستخلص من مثل هذا النوع من الدراسة.

م ١٦-١-٩ وبينما تقدم الوثيقة الإرشادية نصائح مفيدة عن كيفية تطبيق المعايير في طائفة واسعة من الأوضاع، تظل إرشادية وحسب. وهي لا تطمع في تغطية جميع الأوضاع التي تنشأ في التصنيف. لذا ينبغي رؤيتها كوثيقة دينامية إذ هي، من ناحية، تصنف مبادئ النظام الأساسية اعتماداً، على سبيل المثال، على الأخطار وليس على المخاطر المحتملة، وكذلك على المبادئ الثابتة. كما ينبغي، من ناحية أخرى، أن تكون الوثيقة بمثابة مستودع للخبرة التي تتراكم أثناء استخدام المخطط بحيث توفر التفسيرات التي تمكن من تطبيق المعايير التي تبدو ثابتة في طائفة واسعة من الحالات غير القياسية.

وضعت المعايير مع مراعاة النظم القائمة لتصنيف الأخطار، من قبيل النظام الأوروبي المنطبق على توريد واستخدام المواد الكيميائية، والنظامين الكندي والأمريكي لتصنيف مبيدات الآفات، وإجراءات تقييم الأخطار التي وضعها فريق الخبراء المعني بالجوانب العلمية للتلوث البحري (GESAMP)، ونظام المنظمة البحرية الدولية المتعلق بالملوثات البحرية، والنظام الأوروبي للنقل بالطرق البرية والسكك الحديدية (RID/ADR)، ونظام النقل البري بالولايات المتحدة. وتشمل هذه النظم توريد ومن ثم استخدام المواد الكيميائية، والنقل البحري للمواد الكيميائية، وكذلك نقل المواد الكيميائية بالطرق البرية والسكك الحديدية. من هنا، فإن المعايير المتوائمة قصد بها تعيين المواد الكيميائية الخطرة بأسلوب مشترك بحيث تستخدم في جميع هذه النظم. وكان من الضروري لتلبية احتياجات القطاعات المختلفة (النقل والتوريد والاستخدام) إنشاء ربتين فرعيتين مختلفتين، تتعلق إحداهما بالأخطار الحادة وتضم ثلاث فئات، وتعلق الأخرى بالأخطار المزمنة وتضم أربع فئات. وتشمل رتبة الأخطار الفرعية الحادة الفئتين (الحادة ٢ والحادة ٣) اللتين لا تستخدمان عادة عندما يتعلق الأمر ببضائع مغلقة. أما البضائع التي تنقل في صورة سائبة، فإنه يوجد بشأنها عدد من القرارات التنظيمية التي لا تطبق إلا لأن الأمر يتعلق بكميات كبيرة. وعلى سبيل المثال، عند اختيار نوع السفينة التي تستخدم، يعتبر من المهم أخذ جميع فئات الأخطار الحادة والمزمنة في الاعتبار. وتصف الفقرات التالية بالتفصيل المعايير التي ينبغي استخدامها في تعيين كل من فئات الأخطار هذه.

## م ٩-٢-٢ فئات ومعايير التصنيف

ترد فئات الأخطار للسمية المائية الحادة والمزمنة والمعايير المتعلقة بها في الفصل ٤-١، الفقرة ٤-٢-١-٢-١-٤ والشكل ٤-١-١-١.

## م ٩-٢-٣ المبررات

م ٩-٢-٣-١ يأخذ النظام المتوائم للتصنيف في الاعتبار أن الخطر الذاتي للمواد الكيميائية بالنسبة للكائنات العضوية المائية يتمثل في آن واحد معا في الخطر الحاد للمادة وخطرها المزمن أو خطرها على الأجل الطويل؛ وتقدر الأهمية النسبية للأخطار باستخدام الأنظمة القانونية المحددة السارية. ويمكن التمييز بين الخطر الحاد والخطر المزمن، وبالتالي تعيين رتب أخطار منفصلة لهاتين الخاصيتين تمثل تدرّجا في مستوى الخطر المعرف. ومن الواضح أن الخطر المعرف بفئة الأخطار المزمنة ١ أشد من الخطر المقدر بفئة الأخطار المزمنة ٢. ونظرا لأن الخطر الحاد والخطر المزمن يمثلان نوعي أخطار مختلفين، فإنه لا يمكن مقارنتهما من حيث شدتهما النسبية. وينبغي تطبيق رتبتي الخطر الفرعيتين كلتاهما بصورة مستقلة لتصنيف المواد بهدف وضع أساس صالح لمجموع اللوائح التنظيمية.

م ٩-٢-٣-٢ وتتعلق رتب الأخطار الرئيسية المعروفة بواسطة المعايير، بقدر كبير، بإمكانات الخطر المزمن. وهذا يعكس القلق الطاعني فيما يتعلق بالمواد الكيميائية في البيئة، وهو أن الآثار الناتجة تكون عادة دون قاتلة، مثل التأثيرات على الإنسان، وتنتج عن التعرض لأمد طويل. وبينما من المعترف به أن الخطر المزمن هو الشاغل الرئيسي، وبخاصة بالنسبة للبضائع المغلقة حيث يكون إطلاق المادة في البيئة محدود النطاق، لا بد أن يعترف المرء أيضا بأن توليد بيانات السمية المزمنة باهظ التكلفة، وأن البيانات ليست متاحة بسهولة عموما بالنسبة لمعظم المواد. وبالمقابل، فإن بيانات السمية الحادة كثيرا ما تتوفر بسهولة، أو أنه يمكن توليدها وفقا لإجراءات (بروتوكولات) على درجة عالية من المعايير. لذلك فإن السمية الحادة هي التي تستخدم باعتبارها الخاصية الأساسية في تعيين كل من الخطر الحاد والمزمن. بيد أن هناك اعترافا بأنه ينبغي حيثما تتوفر بيانات عن السمية المزمنة أن يكون من الممكن استخدامها في تعيين فئة الأخطار المناسبة. وهكذا، يمثل وضع معايير خاصة تعتمد على هذه البيانات أولوية كبيرة في تطوير نظام التصنيف مستقبلا.

م ٩-٢-٣-٣ ومع الاعتراف بأن السمية الحادة في ذاتها ليست وسيلة دقيقة بالقدر الكافي للتنبؤ بالسمية المزمنة بحيث تستخدم بمفردها وبشكل مباشر لتعيين الخطر، يُرى أنه يمكن استخدامها، بالترافق مع إمكانات التراكم الأحيائي (أي قيمة لوك،  $\leq 4$  ما لم تكن قيمة معامل التركيز الأحيائي م ت ح أقل من ٥٠٠) أو مع إمكانية التعرض الطويل الأمد (أي غياب الانحلال السريع)، كبديل مناسب لأغراض التصنيف. ومن الطبيعي أن المواد التي تظهر سمية حادة، وتتراكم، بالإضافة إلى ذلك، في الكائنات الحية بدرجة ملحوظة، تظهر سمية مزمنة في تركيزات أقل كثيرا. وبالمثل، فإن المواد التي لا تنحل بسرعة تكون أقدر على الإفشاء إلى تعرضات طويلة الأمد قد تؤدي بدورها إلى حدوث سمية طويلة الأمد. وهكذا، ينبغي، على سبيل المثال، التصنيف في الفئة المزمنة الأولى إذا استوفي أي من المعيارين التاليين:

(أ) ت (ف) ق. ه. لأي نوع مائي مناسب  $\geq 1$  مغم/ل وقدرة على التراكم الأحيائي (لوك،  $\leq 4$  ما لم تكن قيمة معامل التركيز الأحيائي م ت ح  $> 500$ )؛

(ب) ت (ف) ق. ه. لأي نوع مائي مناسب  $\geq 1$  مغم/ل وغياب الانحلال السريع.

م ٩-٣-٢-٤ وترد تفاصيل التعاريف الدقيقة للسمية الحادة لنوع مناسب، وغياب الانحلال السريع، والقدرة على التراكم الأحيائي في الأقسام م ٩-٣، م ٩-٤، م ٩-٥ على التوالي.

م ٩-٣-٢-٥ وفيما يتعلق بالمواد القليلة الذوبان، التي تكون عادة مواد تقل ذوبانيتها عن ١ مغم/ل، لا يعبر عن سمية حادة في اختبارات السمية التي تجرى عند حد الذوبانية. بيد أنه إذا كان م ت خ لمادة ما  $\leq 500$  أو غير موجود، وإذا كان لوك،  $\leq 4$  (وهو ما يشير إلى قدرة على التراكم الأحيائي) وإذا كانت لا تنحل بسرعة، يطبق تصنيف يمثل "خط أمان": رتبة الخطر المزمّن ٤. وقد يكون أمد التعرض لهذه الأنواع من المواد في الاختبارات القصيرة الأمد أقل من أن يؤدي إلى الحصول على تركيز للمادة في الكائنات العضوية المختبرة يناظر النظام المستقر. ولهذا السبب، حتى في عدم وجود سمية في اختبار قصير الأجل (حادة) لهذه المواد التي لا تنحل بسرعة والتي يمكن أن تتراكم حيويًا، يمكنها إحداث تأثيرات مزمنة، ولا سيما لأن هذه الانحلالية المنخفضة قد تؤدي إلى فترة تعرض ممتدة في البيئة المائية.

م ٩-٣-٢-٦ ولدى تعيين السمية المائية الحادة، لا يمكن اختبار كل أنواع الكائنات العضوية الموجودة في أي نظام بيئي مائي. لذلك يتم اختيار أنواع تمثيلية تغطي نطاقا من المستويات الغذائية والمجموعات التصنيفية. إن الوحدات التصنيفية المختارة: الأسماك، والقشريات، والنباتات المائية، التي تمثل "المجموعة الأساسية" في رسم معظم الصور العامة للأخطار، تكوّن مجموعة بيانات دنيا لعمل وصف صحيح تماما للخطر. وتستخدم عادة أقل قيم السمية المتاحة لتعيين فئة الأخطار. وبالنظر إلى التنوع الكبير في أنواع الكائنات العضوية الموجودة في البيئة، لا يمكن للأصناف الثلاثة المختبرة إلا أن تشكل تمثيلا تقريبا. ولذلك، تستخدم من قبيل الحذر أضعف قيمة لتعيين فئة الأخطار. وبذلك، نعترف بأن توزيع حساسية الأنواع يمكن أن يقع في نطاق واسع من رتب العظم، وأنه ستكون هناك بالتالي أنواع أكثر حساسية وأنواع أقل حساسية في البيئة. وهكذا، فإنه عندما لا تتوفر سوى بيانات محدودة، يعطى استخدام الأنواع المختبرة الأشد حساسية تقديرا حذرا، ولكنه مقبول للخطر. وفي الحالات التي يمكن فيها تكوين مقياس للحساسية بدقة أكبر من المعتاد، ولا سيما إذا توفرت قاعدة بيانات عريضة، فإن استخدام قيمة السمية الأضعف لأغراض التصنيف قد يكون غير ملائم. ويجب تقييم قواعد البيانات التي من هذا النوع على أساس اتخاذ احتياطات الحذر الواجبة.

م ٩-٢-٤ التطبيق

م ٩-٢-٤-١ يجدر بصفة عامة عند تصنيف أي مادة البحث عن قواعد بيانات ومصادر بيانات أخرى مناسبة للحصول منها على عناصر البيانات التالية:

(أ) الذوبانية في الماء؛

(ب) معامل التوزع أو كتانول - ماء (لوك،  $\text{m}$ )؛

- (ج) معامل التركيز الأحيائي في الأسماك (م ت ح)؛  
 (د) قيم السمية المائية الحادة (ت(ف)ق.هـ)؛  
 (هـ) قيم السمية المائية المزمنة (التركيزات التي بلا تأثير ملحوظ)؛  
 (و) بيانات الانحلال المتاحة (ولا سيما إثبات محدد لسهولة الانحلالية)؛  
 (ز) بيانات ثبات المادة في الماء.

وتكتسب بيانات الذوبانية والثبات في الماء، وإن كانت لا تستخدم بصورة مباشرة في المعايير، أهمية نظرا لأنها تساعد بشكل كبير في تفسير بيانات الخصائص الأخرى (انظر م ٩-١-١٠).

م ٩-٢-٤-٢-٢ وينبغي، من أجل إجراء تصنيف ما، استعراض البيانات المتاحة عن السمية المائية. ومن الضروري دراسة جميع البيانات المتاحة التي تستوفي معايير الجودة الضرورية للتصنيف. فإذا لم تتوفر بيانات مستوفية لمعايير الجودة المطلوبة طبقا للطرائق القياسية الدولية، أصبح من الضروري فحص أي بيانات متاحة لتحديد ما إذا كان التصنيف ممكنا. فإذا دلت على أن السمية المائية الحادة ت(ف)ق.هـ  $< 100$  مغم/ل للمواد القابلة للذوبان، فإن المادة لا تصنف على أنها مادة خطيرة. وهناك عدد من الحالات لا يلاحظ فيها تأثير في الاختبار، ولذا تسجل السمية الحادة كقيمة أكبر من الذوبانية في الماء، أي عدم وجود سمية حادة في نطاق التركيزات يصل إلى درجة الذوبانية في الماء في الوسط الذي يجري فيه الاختبار. وفي مثل هذه الحالة، وعندما تكون الذوبانية في وسط الاختبار  $\leq 1$  مغم/ل، فإن المادة لا تصنف.

م ٩-٢-٤-٣-٣ وحيثما تكون بيانات أقل سمية مائة أقل من ١٠٠ مغم/ل، يلزم أولا البت في رتبة الأخطار الفرعية التي تندرج تحتها السمية، ومن ثم تحديد ما إذا كان ينبغي تطبيق فئة السمية المزمنة و/أو فئة السمية الحادة. ويمكن تحقيق ذلك ببساطة عن طريق فحص البيانات المتاحة عن معامل التوزع، ولوك،وم، والبيانات المتاحة عن الانحلالية. أما إذا كانت قيمة لوك،وم  $\leq 4$  أو أن المادة لا يمكن اعتبارها سريعة الانحلال، وجب تطبيق فئة الخطر المزمّن المناسبة وفئة الخطر الحاد المناظرة بصورة مستقلة. وبينما تمثل قيمة لوك،وم أسهل مؤشر يمكن الحصول عليه للقدرة على التراكم الأحيائي، تجدر الإشارة إلى أنه يفضل استخدام قيمة لمعامل التركيز الأحيائي يتم الحصول عليها بالتجربة. وعندما تكون هذه القيمة متاحة، يفضل استخدامها على استخدام قيمة معامل التوزع. وفي هذه الظروف، تشير قيمة لمعامل التركيز الأحيائي  $\leq 500$  إلى تراكم أحيائي كاف لتصنيف المادة في فئة الأخطار المزمنة المناسبة. وعندما تكون المادة سريعة الانحلال ولها قدرة ضعيفة على التراكم الأحيائي (معامل التركيز الأحيائي أقل من ٥٠٠ أو في حالة غيابه، قيمة لوك،وم  $> 4$ )، لا ينبغي تصنيف المادة في فئة الأخطار المزمنة، ولا تطبق عليها سوى فئات الأخطار الحادة (انظر م ٩-٢-١).

م ٩-٢-٤-٤-٤ وفي حالة المواد الضعيفة الذوبان، التي تكون ذوبانيتها في الماء في أوساط الاختبار عموما أقل من ١ مغم/ل، والتي لم يمكن الحصول على قيمة لسميتها المائية، ينبغي مواصلة دراستها لتحديد ما إذا كان من الضروري تطبيق رتبة الأخطار المزمنة ٤. وهكذا، عندما لا تكون المادة سريعة الانحلال ولها قدرة على التراكم الأحيائي (م ت ح  $\leq 500$  أو، في حالة غياب م ت ح، لوك،وم  $\leq 4$ )، فإنه ينبغي تطبيق فئة الأخطار المزمنة ٤.

#### م ٩-٢-٥ توفر البيانات

يمكن استخلاص البيانات التي تستخدم في تصنيف مادة ما من البيانات المطلوبة للأغراض التنظيمية ومن المطبوعات ذات الصلة، كما أن عددا معينا من قواعد البيانات المعترف بها دوليا يمكن أن تشكل نقطة انطلاق جيدة. وتمثل قواعد البيانات جودة ونطاق شمول متغيرين، ومن غير المرجح أن تضم واحدة فقط منها كل المعلومات الضرورية لإجراء التصنيف المطلوب. وبعض قواعد البيانات متخصص في السمية المائية وبعضها الآخر متخصص في المصير البيئي. ومورد المادة الكيميائية ملزم بإجراء البحوث وإجراءات المراجعة الضرورية لتحديد نطاق البيانات المتاحة وجودتها وملزم باستخدام هذه البيانات في تعيين فئة الأخطار المناسبة.

م ٩-٢-٦-١ إن الاستخدام الصحيح للبيانات المتاحة مشروح في القسم الخاص بذلك. ولكن، كقاعدة عامة، تفضل البيانات الناتجة وفقا لمبادئ توجيهية (توجيهات) دولية قياسية ووفقا للممارسات المختبرية الجيدة على أنواع البيانات الأخرى. ومع ذلك، فإن التصنيف يمكن إنجازه على أساس أفضل بيانات متاحة. وهكذا، إذا لم تكن تتوفر بيانات طبقا لمعايير الجودة المذكورة أعلاه، فإنه يمكن، مع ذلك، إجراء التصنيف شريطة ألا تعتبر البيانات المستخدمة غير صالحة. ولتسهيل هذه العملية وضع دليل لتقدير الجودة يستخدم على نطاق شامل في عدد من المحافل ويتفق عموما مع الفئات التالية:

(أ) البيانات المستخلصة من مصادر البيانات الرسمية التي صدقت عليها سلطات تنظيمية مثل مجلدات الاتحاد الأوروبي بشأن نوعية المياه، ومعايير نوعية المياه التي وضعتها الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (USEPA). ويمكن اعتبار هذه البيانات صالحة لأغراض التصنيف. غير أنه لا ينبغي افتراض أن هذه هي البيانات المتاحة الوحيدة، وينبغي إيلاء الاعتبار الواجب لتاريخ إصدار التقرير ذي الصلة. فربما لم تؤخذ البيانات المتاحة حديثا في الاعتبار؛

(ب) البيانات المستخلصة من مبادئ توجيهية (توجيهات) معترف بها دوليا (مثل توجيهات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) أو المبادئ التوجيهية (التوجيهات) الوطنية التي تتمتع بجودة مماثلة. ويمكن استخدام هذه البيانات في إجراء التصنيف مع مراعاة مشكلات التفسير المثارة في الأقسام التالية؛

(ج) البيانات المستقاة من الاختبار الذي، وإن لم يكن مطابقا تماما للمبادئ التوجيهية (التوجيهات) المذكورة أعلاه، روعيت فيه المبادئ أو الإجراءات المقبولة و/أو الذي خضع لإجراءات فحص من قبل نظراء قبل نشره. وقد يتطلب الأمر تقدير صلاحية مثل هذه البيانات من خلال رأي خبير حيثما لا تكون كل التفاصيل التجريبية مسجلة. وعادة، يمكن استخدام هذه البيانات في إطار مخطط التصنيف؛

(د) ينبغي ألا تستخدم في عملية التصنيف البيانات الناتجة وفقا لإجراءات اختبار تبتعد بدرجة محسوسة عن المبادئ التوجيهية (التوجيهات) القياسية وتعتبر غير موثوقة؛

(هـ) بيانات علاقات التركيب - النشاط: تناقش في الأقسام ذات الصلة ظروف استخدام بيانات علاقة التركيب - النشاط وصلاحيتها؛

(و) البيانات المستقاة من مصادر ثانوية مثل الأدلة والمجلات، والمقتطفات، الخ: لا يمكن عمل تقييم مباشر لجودة هذه البيانات. وينبغي فحص هذه البيانات حيثما لا تتوفر بيانات من رتب الجودة ١، ٢، ٣، وذلك لتحديد إمكانية استخدامها. وينبغي أن تكون هذه البيانات مفصلة بقدر كاف يسمح بتقدير جودتها. وينبغي لدى تحديد مقبولية هذه البيانات لأغراض التصنيف إيلاء الاعتبار الواجب للنتائج المعلنة من حيث مستوى الخطر المصنف (انظر م ٩-٢-٦-٣-٣).

م ٩-٢-٦-٢ وقد يجري التصنيف كذلك على أساس مجموعات بيانات غير كاملة عن السمية، على سبيل المثال حيثما لا تتوفر بيانات عن جميع المستويات الغذائية الثلاثة. وفي هذه الحالات، يمكن اعتبار التصنيف "مؤقتا" ومرهونا بالحصول على بيانات إضافية. وجميع البيانات المتاحة تكون عموما بحاجة إلى دراسة قبل تخصيص أي تصنيف. وحيثما لا تتوفر بيانات ذات نوعية جيدة، يتطلب الأمر دراسة البيانات ذات الجودة المنخفضة. وفي هذه الحالات، يلزم إصدار حكم بشأن المستوى الحقيقي للخطر. وعلى سبيل المثال، حيثما تتوفر بيانات ذات نوعية جيدة عن نوع أحيائي أو مجموعة

تصنيفية أحيائية، ينبغي تفضيل استخدام هذه البيانات على أي بيانات ضعيفة الجودة قد تكون متاحة أيضا عن ذلك النوع أو تلك المجموعة. غير أنه قد لا تكون البيانات ذات الجودة العالية متاحة دائما عن جميع المستويات الغذائية في مجموعة البيانات الأساسية. وستلزم دراسة بيانات ذات جودة أقل عن المستويات الغذائية التي لا تتوفر بشأنها بيانات عالية الجودة. إلا أن دراسة تلك البيانات يتطلب النظر في الصعوبات التي ربما أثرت في احتمال تحقيق نتيجة صحيحة. وعلى سبيل المثال، قد تكون تفاصيل الاختبار وتصميم التجربة حاسمة لتقييم صلاحية بعض البيانات للاستخدام، من قبيل البيانات المتعلقة بالمواد الكيميائية غير الثابتة في المحاليل المائية، بينما تكون هذه التفاصيل أقل أهمية في حالة المواد الكيميائية الأخرى. وترد تفاصيل إضافية عن هذه الصعوبات في القسم م ٩-٣.

م ٩-٢-٦-٣ يقوم تصنيف الأخطار، وبالتالي تصنيف المواد، على المعلومات المستمدة بصورة مباشرة من اختبار المادة موضع الدراسة. غير أنه توجد حالات يمكن أن يؤدي فيها ذلك إلى صعوبات في الاختبار أو عدم توافق النتائج مع الفطرة السليمة. وعلى سبيل المثال، تتفاعل بعض المنتجات الكيميائية، بسرعة (أو ببطء) في الماء رغم ثباتها في القارورة، فتعطي نواتج انحلال يمكن أن تكون لها خواص مختلفة. وعندما يكون هذا الانحلال سريعا، تشير بيانات الاختبار المتاحة غالبا إلى الأخطار المرتبطة بنواتج الانحلال لأنها تكون هي التي احتيرت. وعادة، يمكن استخدام هذه البيانات لتصنيف المادة الأم. ومع ذلك فعندما يكون الانحلال أبطأ، يكون بالإمكان اختبار المادة الأم، وبالتالي توليد بيانات خطر بالطريقة العادية. ويمكن بعد ذلك دراسة الانحلال التالي لتحديد ما إذا كان ينبغي تطبيق رتبة الأخطار الحادة أو المزمدة. إلا أنه قد تكون هناك حالات، عندما تنحل مادة مختبرة على هذا النحو لتعطي ناتجا أكثر خطورة. وفي هذه الحالات، ينبغي أن يراعى في تصنيف المادة الأم خطر ناتج الانحلال، والمعدل الذي يتكون به تحت الظروف البيئية الطبيعية.

يتمثل أساس تعريف خطر مادة ما على البيئة المائية في السمية المائية لتلك المادة. ويستند التصنيف إلى بيانات السمية المتاحة في الأسماك والقشريات والطحالب والنباتات المائية. وهذه المجموعات التصنيفية الأحيائية مقبولة عموماً كمثثلة للحياة الحيوانية والنباتية المائية لأغراض تعيين الأخطار. والأرجح إيجاد بيانات عن هذه المجموعات الأحيائية التصنيفية الخاصة بفضل هذا القبول العام لها من قبل السلطات التنظيمية والصناعة الكيميائية. وتستخدم معلومات أخرى عن سلوك الانحلال والتراكم الأحيائي لتحديد الخطر المائي بصورة أفضل. ويصف هذا القسم الاختبارات المناسبة للسمية البيئية ويعرض بعض المفاهيم الأساسية في تقييم البيانات واستخدام تجميعات نتائج الاختبار لأغراض التصنيف، ويلخص نهج التعامل مع المواد الصعبة ويتضمن مناقشة موجزة عن تفسير جودة البيانات.

### م ٩-٣-٢ وصف الاختبارات

م ٩-٣-٢-١ يمكن في إطار النظام المتوائم استخدام بيانات تصنيف المواد السمية في أنواع المياه العذبة والأنواع البحرية على قدم المساواة. وتجدر ملاحظة أن بعض أنواع المواد، مثل المواد الكيميائية العضوية القابلة للتأين أو المواد الفلزية العضوية قد تتسم بسميات مختلفة في بيئة المياه العذبة والبيئة البحرية. ونظراً لأن غرض التصنيف هو تعيين الخطر في البيئة المائية، فإنه ينبغي اختيار النتيجة التي تظهر أعلى سمية.

م ٩-٣-٢-٢ ويجب أن تكون معايير النظام م ع لتعيين الأخطار الصحية والبيئية محايدة من حيث طريقة الاختبار، وبالتالي يجب أن تسمح باتباع نهج مختلفة بقدر ما تكون هذه النهج صحيحة علمياً ومعتمدة وفقاً للإجراءات والمعايير الدولية المبينة في الأنظمة القائمة فيما يتعلق بأنواع الأخطار المعنية، وحيثما تعطي بيانات مقبولة بصورة متبادلة. ووفقاً للنظام المقترح (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٨):

"تقدر السمية الحادة عادة انطلاقاً من قيمة ت ق.ه لتعرض ٩٦ ساعة في الأسماك (المبدأ التوجيهي ٢٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي أو ما يعادله)، أو ت ف.ه لتعرض ٤٨ ساعة في القشريات (المبدأ التوجيهي ٢٠٢ للمنظمة أو ما يعادله)، و/أو قيمة ت ف.ه لتعرض ٧٢ أو ٩٦ ساعة في الطحالب (المبدأ التوجيهي ٢٠١ أو ما يعادله). وتعتبر هذه الأنواع الأحيائية كائنات ممثلة لمجموع الكائنات العضوية المائية، كما يمكن أن تؤخذ في الاعتبار البيانات المتعلقة بأنواع أخرى مثل عدس الماء (Lemna) إذا كانت منهجية الاختبار مناسبة".

وينطوي اختبار السمية المزمنة على تعرض يبقى أو يستمر لمدة أطول؛ ويمكن أن يعني المصطلح فترات تمتد من أيام إلى سنة أو أكثر تبعاً لدورة إنسال الكائن العضوي المائي. ويمكن إجراء اختبارات السمية المزمنة لتقييم أنواع معينة من الأخطار التي تتعلق بالنمو، والبقاء على قيد الحياة، وبالإنسال، والنماء.

"والحصول على بيانات السمية المزمنة أصعب من الحصول على بيانات السمية الحادة، ونطاق إجراءات الاختبار أقل معيارية. ويمكن قبول البيانات المستمدة وفقاً للمبادئ التوجيهية (التوجيهات) ٢١٠ (الأسماك، اختبار السمية في مراحل الحياة الأولى) أو ٢٠٢ (الجزء ٢) أو ٢٠١ (الطحالب، اختبار تثبيط النمو) لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. ويمكن كذلك استخدام طرائق الاختبار الأخرى المعتمدة والمقبولة دولياً. وينبغي استخدام قيم التركيزات بدون تأثير ملحوظ (ت ب ت م) أو أي قيم ت (ف) قدر معادلة".

م ٣-٢-٣-٩ وتجدد الإشارة إلى أن الكثير من توجيهات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي التي ذكرت كأمثلة للتصنيف تجرى مراجعتها أو من المتوخى تحديثها. وقد تؤدي هذه المراجعات إلى إدخال تعديلات طفيفة على ظروف الاختبار. لذلك، فإن فريق الخبراء الذي وضع معايير التصنيف المتوائمة توخى قدرا من المرونة في تحديد مدة الاختبار أو حتى النوع الأحيائي المستخدم.

م ٤-٢-٣-٩ ويمكن الاطلاع على التوجيهات لإجراء اختبارات مقبولة على الأسماك والقشريات والطحالب في عدة مصادر (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٩؛ وكالة حماية البيئة (EPA)، ١٩٩٦؛ الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM)، ١٩٩٩؛ المنظمة الدولية للتوحيد القياسي، الاتحاد الأوروبي). ويشكل مجلد منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي رقم ١١ المعنون "استعراض مفصل لاختبار السمية المائية للمواد الكيميائية الصناعية ومبيدات الآفات" جميعا جيدا لطرائق اختبار ممثلة للبيئات البحرية ومصادر معلومات عن هذا النوع من الاختبارات. كما أن تلك الوثيقة هي مصدر لمنهجيات اختبار أخرى مناسبة.

م ٥-٢-٣-٩ اختبارات الأسماك

م ١-٥-٢-٣-٩ اختبار السمية الحادة

تجرى اختبارات السمية الحادة عموما على أسماك ناشئة صغيرة زنة ٠,١ - ٥ غرام تُعرض لمدة ٩٦ ساعة. ونقطة نهاية الملاحظة في هذه الاختبارات هي الموت. والأسماك الأكبر من هذا النطاق و/أو مدد التعرض الأقل من ٩٦ ساعة تكون أقل حساسية بصفة عامة. غير أنه يمكن استخدامها لأغراض التصنيف في حالة عدم توفر بيانات مقبولة عن أسماك أصغر لمدة تعرض ٩٦ ساعة. أو إذا كان من شأن نتائج هذه الاختبارات باستخدام أسماك ذات حجم مختلف أو مدد تعرض مختلفة أن تؤدي إلى تصنيف في فئة أخطار أعلى. ومن المناسب لأغراض التصنيف استخدام الاختبارات التي تتفق مع المبدأ التوجيهي ٢٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (الأسماك، اختبار السمية الحادة) أو ما يعادله.

م ٢-٥-٢-٣-٩ اختبار السمية المزمنة

يمكن بدء اختبارات السمية المزمنة أو على المدى الطويل في الأسماك على البيض الملحق، أو على الأسماك الناشئة الصغيرة أو على الأسماك البالغة على مستوى الإنسال. ويمكن استخدام اختبارات تتوافق مع المبدأ التوجيهي ٢١٠ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (الأسماك، اختبار السمية في مراحل الحياة المبكرة)، أو "اختبار دورة حياة السمك" (US EPA 850.1500) أو ما يعادله في إطار مخطط التصنيف. ويمكن أن تتباين مدد الاختبار بدرجة كبيرة تبعا للغرض من الاختبار (على أي حال من ٧ أيام إلى أكثر من ٢٠٠ يوم). ويمكن أن تتضمن نقط نهاية الملاحظة نجح الفقس، والنمو (مرحلة حياة السمك المبكرة)، نجاح وضع البيض، والبقيا. ومن الناحية التقنية، لا يعتبر مبدأ منظمة التعاون والتنمية رقم ٢١٠ (مرحلة حياة السمك الأولى) اختبارا للسمية المزمنة، وإنما لاختبار السمية شبه المزمنة على مراحل الحياة الحساسة. وهو مقبول على نطاق واسع كمنذر بالسمية المزمنة، ويستخدم بهذه الصفة لأغراض التصنيف في النظام المتوائم. وبيانات السمية في مراحل حياة السمك المبكرة متوفرة بدرجة أكبر كثيرا من دراسات دورة حياة السمك أو دراسات الإنسال.

م ٦-٢-٣-٩ اختبارات القشريات

م ١-٦-٢-٣-٩ اختبار السمية الحادة

تبدأ اختبارات السمية الحادة في القشريات عموما مع القشريات الناشئة في الطور الأول. وفي حالة براغيث الماء (daphnids)، تستخدم مدة اختبار مقدارها ٤٨ ساعة. وفي حالة القشريات الأخرى مثل المطبقات (mysids) أو غيرها، يكون من المعتاد استخدام مدة اختبار مقدارها ٩٦ ساعة. ونقطة نهاية الملاحظة هي الموت أو توقف الحركة



كبديل للموت. ويعرّف توقف الحركة بأنه عدم وجود استجابة لنخس خفيف. وينبغي لأغراض التصنيف استخدام اختبارات تتوافق مع المبدأ التوجيهي للاختبار رقم ٢٠٢ الجزء ١ (السمية الحادة في براغيث الماء) الذي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي أو اختبار USA-EPA OPPTS 850.1035 (السمية الحادة في المطبقات) أو ما يعادلها.

م ٩-٣-٢-٦-٢ اختبار السمية المزمّنة

تبدأ اختبارات السمية المزمّنة في القشريات عموماً أيضاً مع القشريات الناشئة في الطور الأول وتستمر عبر النضج والإنسال. وفي حالة براغيث الماء، تكفي مدة ٢١ يوماً للنضج وإنتاج ٣ أجيال. وفي حالة المطبقات، تلزم مدة ٢٨ يوماً. وتتضمن نقط انتهاء الملاحظة المدة اللازمة لإنتاج الجيل الأول، عدد أفراد نتاج أنثى واحدة، النمو، والبقاء. ويوصى بأن تستخدم لأغراض التصنيف اختبارات تتوافق مع توجيه الاختبار رقم ٢٠٢ الجزء ٢ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (إنسال براغيث الماء) أو الاختبار US-EPA 850.1350 (اختبار السمية المزمّنة في المطبقات) أو ما يعادلها.

م ٩-٣-٢-٧ اختبارات الطحالب/النباتات المائية

م ٩-٣-٢-٧-١ الاختبارات في الطحالب

تزرع الطحالب وتعرض للمادة المختبرة في بيئة غنية بالمغذيات. وينبغي استخدام اختبارات تتوافق مع توجيه الاختبار رقم ٢٠١ (تثبيط نمو الطحالب) لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. وتستخدم في طرائق الاختبار القياسية كثافة خلايا في اللقاح تكفل نمواً أسياً طوال مدة الاختبار وهي ٣ إلى ٤ أيام عادة.

واختبار الطحالب هو اختبار قصير الأجل، ورغم أنه يوفر نقطاً لانتهاء الملاحظة في السمية الحادة والمزمّنة على حد سواء، إلا أن قيمة ت.ف.ه. للسمية الحادة فقط هي التي تستخدم للتصنيف في النظام المتوائم. ونقطة انتهاء الملاحظة المفضلة في هذه الدراسة هي معدل تثبيط نمو الطحالب لأنه لا يعتمد على تصميم الاختبار، بينما يعتمد معيار الكتلة الأحيائية على كل من معدل نمو النوع الطحلي المختبر ومدة الاختبار والعناصر الأخرى في تصميم الاختبار. وفي حالة تسجيل نقطة انتهاء الملاحظة في شكل الخفض في الكتلة الأحيائية فقط أو في حالة عدم تحديده، فإن هذه القيمة يمكن تفسيرها كمعيار لتأثير مكافئ.

م ٩-٣-٢-٧-٢ الاختبارات في النباتات اللاجمهرية المائية

إن النباتات الوعائية الأكثر شيوعاً في الاستخدام في اختبارات السمية المائية هي عدس الماء (*Lemna gibba* and *Lemna minor*). واختبار عدس الماء هو اختبار قصير الأجل، ورغم أنه يوفر نقطاً لانتهاء الملاحظة للسمية الحادة وشبه المزمّنة، فإن قيمة ت.ف.ه. فقط هي التي تستخدم للتصنيف في إطار النظام المتوائم. وتستمر الاختبارات لمدة ١٤ يوماً وتجري في بيئات غنية بالمغذيات شبيهة بالبيئات المستخدمة للطحالب، ولكن ربما تزداد قوتها. وتقوم نقطة انتهاء الملاحظة على التغير في عدد الوريقات المتكونة. وينبغي استخدام اختبارات تتوافق مع توجيه اختبار عدس الماء الذي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (قيد الإعداد) والاختبار US-EPA 850.4400 (السمية في النباتات المائية، عدس الماء).

م ٩-٣-٣ مفاهيم السمية المائية

يتناول هذا القسم استخدام بيانات السمية الحادة والسمية المزمّنة في التصنيف، ويولى اعتبار خاص لتنظيم التعرض، واختبار السمية في الطحالب، واستخدام قيم علاقة التركيب - النشاط. ويمكن الرجوع إلى راند (Rand, 1996) للاطلاع على مناقشة مفصلة لمفاهيم السمية المائية.

م ٩-٣-٣-١-١ يشير مصطلح السمية الحادة لأغراض التصنيف إلى الخاصية الذاتية لمادة ما لأن تكون مؤذية لكائن عضوي في حالة تعرض قصير الأجل لتلك المادة. ويعبر عن السمية الحادة عموماً بالتركيز القاتل لنسبة ٥٠ في المائة من الكائنات المختبرة (ت.ق.هـ)، أو الذي يسبب تأثيراً ضاراً يمكن قياسه لنسبة ٥٠ في المائة من الكائنات المختبرة (مثل توقف حركة براغيث الماء)، أو الذي يؤدي إلى خفض استجابات الكائنات المختبرة (الكائنات المعاملة) عن استجابات الكائنات الضابطة (غير المعاملة) (مثال، معدل النمو في الطحالب).

م ٩-٣-٣-٢-١ وبصفة عامة، تعتبر المواد التي لها سمية حادة تقدر بأقل من جزء واحد في المليون (١مغم/ل) سمية جداً. ويمثل تداول هذه المواد، أو استخدامها، أو انطلاقها في البيئة درجة عالية من الخطورة وهي تصنف في فئة الأخطار المزمدة و/أو الحادة ١. وتستخدم المراتب العشرية فوق هذه القيمة لتعيين مختلف فئات السمية الحادة. وهكذا، فإن المواد التي لها سمية حادة مقيسة تتراوح بين ١ و ١٠ أجزاء في المليون (١-١٠مغم/ل) تصنف في الفئة ٢ للسمية الحادة، والمواد التي لها سمية حادة من ١٠ إلى ١٠٠ جزء في المليون (١٠-١٠٠مغم/ل) تصنف في الفئة ٣ للسمية الحادة. أما المواد التي تزيد سميتها على ١٠٠ جزء في المليون فتعتبر عملياً غير سمية.

م ٩-٣-٣-٢-١ لأغراض التصنيف، تعني السمية المزمدة الخواص المحتملة أو الحقيقية لمادة ما لإحداث تأثيرات ضارة في الكائنات البحرية أثناء تعرضات تحدد تبعاً لدورة حياة الكائن المعني. وتتجسد هذه السمية المزمدة عادة في مجموعة من التأثيرات دون القاتلة ويعبر عنها في شكل تركيز بدون تأثير ملحوظ (ت ب ت م NOEC) أو في شكل قيمة ت فسر معادلة. وتتضمن نقط انتهاء الملاحظة عادة البقاء، ومعدل النمو و/أو الإنسال. ويمكن أن تختلف مدد التعرض المتعلقة بالسمية المزمدة بدرجة كبيرة تبعاً لنقطة انتهاء الملاحظة المقيسة في الاختبار والنوع الأحيائي المختبر.

م ٩-٣-٣-٢-٢ وحيث أن بيانات السمية المزمدة أقل شيوعاً في بعض القطاعات من بيانات السمية الحادة في إطار مخطط التصنيف، فإن القدرة على السمية المزمدة تحدد بتجميعات مناسبة تضم السمية الحادة، وعدم الانحلالية، و/أو التراكم الأحيائي المحتمل أو الحقيقي. وحيثما توجد مثل هذه البيانات وتظهر تركيزات بدون تأثير ملاحظ أكبر من ١مغم/ل، يمكن أخذ ذلك في الاعتبار عند البت فيما إذا كان ينبغي تطبيق التصنيف على أساس بيانات السمية الحادة. وفي هذا السياق، ينبغي استخدام النهج العام التالي. لإلغاء تصنيف في فئة السمية المزمدة، يجب إثبات أن ت ب ت م المستخدم مناسب لاستبعاد القلق الذي أدى إلى هذا التصنيف بالنسبة لجميع المجموعات التصنيفية الأحيائية المختبرة. ويمكن تحقيق هذا الإثبات بإثبات قيمة ت ب ت م طويل الأجل < ١مغم/ل في الأنواع الأحيائية الأكثر حساسية للسمية الحادة. ولهذا السبب، إذا كان تصنيف مادة ما قد تم على أساس ت.ق.هـ للسمية الحادة في الأسماك، فإنه لن يمكن عموماً تخفيض رتبة هذا التصنيف باستخدام قيمة ت ب ت م طويل الأجل مستمدة من اختبار للسمية في حيوانات لا فقارية. وإلغاء هذا التصنيف، ينبغي عادة أن تكون قيمة ت ب ت م مستمدة من اختبار طويل الأجل في أسماك من النوع نفسه أو من نوع ذي حساسية معادلة أو أكبر. وبالمثل، إذا كان التصنيف ناتجاً من السمية الحادة في أكثر من مجموعة أحيائية تصنيفية، فإنه يرجح أن يكون من الضروري إثبات أن قيم ت ب ت م < ١مغم/ل لكل مجموعة تصنيفية. وفي حالة تصنيف مادة ما في فئة السمية المزمدة ٤، يكفي إثبات أن قيم ت ب ت م أكبر من درجة ذوبانية المواد المختبرة في الماء.

م ٩-٣-٣-٢-٣ ولا يمكن استخدام الاختبار في الطحالب أو عدس الماء لتخفيض رتبة تصنيف مواد كيميائية لأن (١) دراسات الطحالب وعدس الماء ليست دراسات طويلة الأجل، (٢) نسبة السمية الحادة إلى السمية المزمدة ضيقة عادة، (٣) نقط انتهاء الملاحظة أكثر توافقاً مع نقاط انتهاء الملاحظة في كائنات عضوية أخرى.

ومع ذلك، فعندما يكون التصنيف قد تم فقط بسبب السمية الحادة (ت(ف)ق.هـ) الملاحظة في اختبارات مفردة في الطحالب أو النباتات المائية، ولكن يوجد دليل من مجموعة من الاختبارات الأخرى في الطحالب على

أن السمية المزمنة (قيم ت ب ت م) لهذه المجموعة التصنيفية أكبر من 1مغم/ل، فإن هذا الدليل يمكن استخدامه للنظر في تخفيض رتبة التصنيف. ولا يمكن في الوقت الراهن تطبيق هذا النهج على النباتات المائية نظرا لأنه لم يتم بعد وضع اختبارات قياسية للسمية المزمنة.

م 9-3-3-2-4 ومن المتوخى أن يتضمن النظام المتوائم قيمة محددة للسمية المزمنة تصنف المواد دوتها باعتبارها مواد ذات سمية مزمنة. لكن المعايير لم توضع بعد.

م 9-3-3-3 نظم التعرض

تستخدم أربعة أنواع لظروف التعرض في كل من اختبارات السمية الحادة والسمية المزمنة وفي كل من بيئات المياه العذبة والمياه الملحة: النظام الساكن، النظام الساكن مع تجديد الماء (شبه ساكن)، نظام إعادة الدوران، ونظام الجريان المطرد. ويتوقف اختبار النظام الذي يستخدم عادة على خواص المادة المختبرة، ومدة الاختبار، والأنواع الأحيائية المختبرة، والاشتراطات التنظيمية.

م 9-3-3-4 أوساط (بيئات) الاختبار في الطحالب

تجرى اختبارات الطحالب في أوساط غنية بالمغذيات. ومن المناسب النظر بحرص في استخدام بعض مكونات الوسط، مثل المركب EDTA (حمض إثلين ثنائي أمين رباعي الخليك) أو مركب استخلاص آخر. ويتطلب الأمر عند اختبار سمية المواد الكيميائية العضوية إضافة كميات ضئيلة من عامل استخلاص مثل المركب EDTA إلى المغذيات الدقيقة المعقدة في المستنبت؛ وفي حالة إهمال ذلك يمكن أن يقل معدل نمو الطحالب كثيرا مما يضر جدوى الاختبار. بيد أن عوامل الاستخلاص يمكن أن تقلل السمية الملحوظة للمواد الفلزية المختبرة. لذلك، يستصوب في حالة المركبات الفلزية إجراء تقييم نقدي للبيانات الناتجة في الاختبارات التي تستخدم فيها تركيزات مرتفعة من عوامل الاستخلاص و/أو الاختبارات التي يوجد بها فائض تفاعلي من عامل الاستخلاص بالنسبة إلى الحديد. ويمكن لمادة الاستخلاص الحرة في الوسط أن تحجب سمية الفلزات الثقيلة كثيرا، ولاسيما مع عوامل الاستخلاص القوية مثل EDTA. غير أنه في غياب الحديد المتاح في المستنبت يمكن أن يجد ذلك من نمو الطحالب. من هنا يتعين التعامل بحذر مع البيانات الناتجة من اختبارات أجريت بدون وجود حديد وبدون مادة EDTA أو في وجود كميات منقوصة من هذه المواد.

م 9-3-3-5 استخدام قيم علاقة التركيب - النشاط

لأغراض التصنيف، وفي غياب بيانات تجريبية، يمكن الاعتماد على العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط للتنبؤ بالسمية الحادة للمواد غير الإلكتروليتية وغير الأليفة للإلكترولونات وغير التفاعلية على نحو آخر في الأسماك وبراغيث الماء والطحالب (انظر القسم م 9-6 بشأن استخدام العلاقات الكمية للتركيب - النشاط). وتظل هناك مشكلات فيما يتعلق بمواد مثل أملاح الفوسفات العضوية التي تعمل بآليات خاصة من قبيل المجموعات النشطة التي تتفاعل مع المتلقيات البيولوجية، أو التي يمكن أن تكون رابطة سلفدريل (-SH) مع بروتينات الخلية. وتستخلص قيم موثوقة لعلاقات التركيب - النشاط للمواد الكيميائية المخدرة. وهذه المواد غير إلكتروليتية ذات تفاعلية منخفضة مثل الهدروكربونات، والكحولات، والكيونات، وبعض الهدروكربونات الكلورة الأليفاتية وهي تحدث تأثيراتها الأحيائية تبعاً لمعاملات توزعها. ويمكن لأي مادة كيميائية عضوية أن تحدث تخديراً. غير أنه إذا كانت المادة إلكتروليتية أو تحتوي بمجموعات نشطة تؤدي إلى آليات غير تخديرية أيضاً، فإن أي حسابات للسمية على أساس معامل التوزع وحده من شأنها أن تسبب بخس تقدير السمية. ولا يمكن استخدام قيم العلاقة الكمية للتركيب - النشاط لتقدير السمية المائية الحادة للمواد الأم للتنبؤ بتأثيرات نواتج الأيض أو نواتج الانحلال، عندما تنشأ هذه النواتج بعد فترة زمنية أطول من مدة اختبارات السمية الحادة.

م ٩-٣-٤-١ ينبغي استخدام البيانات ذات النوعية الأفضل كأساس رئيسي للتصنيف. ويفضل أن يقوم التصنيف على مصادر بيانات أصلية. ومن الأمور الأساسية أن توصف ظروف الاختبار بصورة واضحة وكاملة.

م ٩-٣-٤-٢ وعندما تتوفر دراسات متعددة لمجموعة أحيائية تصنيفية بعينها، يجب اتخاذ القرار على أساس الدراسات الأكثر حساسية والأفضل نوعية. ويجب الحكم في كل حالة على حدة على ملاءمة استخدام دراسة لا تستوفي ظروف الممارسة المختبرية الجيدة ولكن تكفل ملاحظة أكثر حساسية بدلا من استخدام دراسة تستوفي تلك الظروف. وكقاعدة عامة، يمكن أن تستخدم في التصنيف نتائج تشير إلى سمية شديدة ومستمدة من اختبارات أجريت وفقا لمبادئ توجيهية غير قياسية أو غير متوافقة مع الممارسات المختبرية الجيدة، بينما تتطلب الدراسات التي تبين سمية عدم الأهمية فحصا أكثر تعمقا. ويمكن أن تعطي المواد التي يصعب اختبارها نتائج تجريبية واضحة أعلى أو أدنى من السمية الحقيقية. ويلزم حكم خبير لتصنيف هذه المواد.

م ٩-٣-٤-٣ وحيثما يتوفر أكثر من اختبار مقبول للمجموعة التصنيفية ذاتها، يستخدم للتصنيف عموما الاختبار الأكثر حساسية (الذي يعطي أقل قيم للمعيار ت(ف) ق.ه. أو ت ب ت م). بيد أنه يجب التعامل مع هذه المسألة على أساس كل حالة على حدة. وحيثما تتوفر مجموعات بيانية أكبر (٤ قيم أو أكثر) للنوع الأحيائي نفسه، يمكن استخدام المتوسط الهندسي لقيم السمية كقيمة تمثيلية للسمية في ذلك النوع الأحيائي. ولا يستصوب عند تقدير القيمة المتوسطة جمع اختبارات أنواع مختلفة داخل مجموعة تصنيفية واحدة أو اختبارات في مراحل حياة مختلفة أو الاختبار في ظروف أو مدد اختبار مختلفة.

#### م ٩-٣-٥ المواد التي يصعب اختبارها

م ٩-٣-٥-١ تقتضي اختبارات السمية الصحيحة ذوبان المادة المختبرة في مستنبتات مائية تحت ظروف الاختبار التي يوصى بها المبدأ التوجيهي. وبالإضافة إلى ذلك، ينبغي الاحتفاظ بتركيز متاح حيويًا طوال مدة الاختبار. ويصعب اختبار بعض المواد الكيميائية في الأنظمة المائية، وقد وضعت إرشادات للمساعدة في اختبار هذه المواد (DoE, 1996; ECETOC, 1996; US EPA, 1996). ومنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بصدد استكمال وثيقة إرشادية عن اختبار السمية المائية للمواد والمخاليط الصعبة (OECD, 2000). وهذه الوثيقة الأخيرة مصدر جيد للمعلومات عن أنواع المواد التي يصعب اختبارها والخطوات اللازمة لضمان التوصل إلى نتائج صحيحة من اختبار هذه المواد.

م ٩-٣-٥-٢ ومع ذلك، توجد بيانات اختبار كثيرة قد تكون استخدمت منهجيات اختبار يمكن أن تعطي، رغم عدم توافقها مع ما يعتبر ممارسة مختبرية جيدة، معلومات مناسبة لتطبيق معايير التصنيف. وتتطلب هذه البيانات إرشادات خاصة عن التفسير، رغم أنه يلزم في نهاية المطاف استخدام حكم خبير في تقدير صلاحية البيانات. وقد تكون هذه المواد التي يصعب اختبارها قليلة الذوبان، أو طيارة، أو معرضة للانحلال السريع بسبب عمليات مثل التحول الضوئي، أو التحلل المائي، أو التأكسد، أو الانحلال الأحيائي. وعند اختبار الطحالب، قد تؤثر المواد الملونة في نقطة انتهاء الملاحظة في الاختبار نتيجة لتخفيف الضوء اللازم لنمو الخلايا. وبالمثل، قد تؤدي المواد المختبرة في شكل محاليل غروية معكرة فوق حد الذوبانية إلى قياسات خاطئة للسمية. ويمكن أن يؤدي إدخال المادة المختبرة في عمود الماء إلى مشكلة بالنسبة للحسيمات أو مواد صلبة مثل الفلزات. كما أن نواتج التقطير الجزئي للنفط يمكن أن تمثل مشكلات تتعلق بإدخال مادة الاختبار، وكذلك مشكلات صعبة تتعلق بتفسير النتائج لدى البت في التركيزات المناسبة لتعيين قيم ت (ف) ق.ه. ويصف مشروع الوثيقة الإرشادية بشأن اختبار السمية المائية للمواد والمخاليط التي يصعب اختبارها أكثر الخواص شيوعا لعدد كبير من المواد التي يرجح أن تنشأ صعوبات في اختبارها.

(أ) النبات: في حالة توقع انخفاض تركيزات المادة الكيميائية موضع الاختبار إلى أقل من ٨٠ في المائة من التركيز الاسمي، قد يتطلب الاختبار لكي يكون صحيحا نظم تعرض تتضمن تجديدا للمادة المختبرة. ويفضل استخدام النظام شبه الساكن أو نظام الجريان المطرد. من هنا، تنشأ مشكلات خاصة فيما يتعلق

بالاختبارات في الطحالب، حيث تنص التوجيهات المعتادة على إجراء اختبارات ساكنة. وبينما توجد بالنسبة للقشريات والأسماك نظم تعرض بديلة ممكنة، فإن اختبار هذه المجموعات التصنيفية يجري في كثير من الأحيان في ظروف ساكنة كما ورد في التوجيهات المتفق عليها دوليا. ولا بد في هذه الاختبارات من قبول قدر معين من الانحلال وكذلك بعض العوامل الأخرى ذات الصلة. ويتعين إيلاء الاعتبار المناسب لحسابات التركيزات السمية. ويغطي م ٩-٣-٥-٦ بعض النهج بشأن كيفية التعامل مع هذه المسألة. وحيثما يحدث انحلال للمادة المختبرة، يكون من المهم دراسة تأثير سمية نواتج الانحلال في السمية المسجلة في الاختبار. ويتطلب الأمر الاستعانة بحكم خبير عند البت فيما إذا كان يمكن استخدام البيانات لأغراض التصنيف؛

(ب) الانحلال: عندما يتفكك مركب ما أو ينحل تحت ظروف الاختبار، ينبغي استخدام حكم خبير في حساب السمية لأغراض التصنيف، بما في ذلك دراسة نواتج التفكك المعروفة أو المرجحة. ومن المستصوب معرفة تركيز المادة الأم وتركيزات جميع نواتج الانحلال المهمة. وإذا كان يتوقع أن تكون نواتج الانحلال غير سمية نسبيا، فإنه يستصوب استخدام نظم تعرض ساكنة مع تجديد الماء (شبه ساكنة) وذلك لضمان المحافظة على مستويات المركبات الأم؛

(ج) التشبع: ينبغي أن لا يقوم تصنيف المواد ذات المكون الواحد إلا على استجابات السمية الملاحظة في نطاق ذوبانية المادة المختبرة، وليس على الحمل الكلي للمادة الكيميائية فوق حد الذوبانية. وكثيرا ما تتوفر بيانات تشير إلى سمية عند مستويات أعلى من حد الذوبانية في الماء وقد يمكن عمل تفسير ما لهذه البيانات، بينما تعتبر غالبا غير صحيحة. وتنطبق هذه المشكلات بصفة عامة عند اختبار المواد القليلة الذوبان، وترد إرشادات عن كيفية تفسير مثل هذه البيانات في م ٩-٣-٥-٧ (انظر أيضا الوثيقة الإرشادية عن اختبار السمية المائية للمواد والمخاليط الصعبة)؛

(د) قلقلة بيئات الاختبار: قد يلزم تطبيق إجراءات عملية خاصة لضمان ذوبان المواد التي يصعب اختبارها. ولا ينبغي أن تؤدي هذه الإجراءات إلى تغيرات واضحة في أوساط الاختبار عندما يرجح أن تؤدي تلك التغيرات إلى زيادة أو نقص في السمية الظاهرة وبالتالي في مستوى تصنيف المادة المختبرة؛

(هـ) المواد المعقدة: هناك مواد كثيرة مشمولة بمخطط التصنيف تكون في الواقع عبارة عن مخاليط يصعب قياس تركيزات التعرض لها، بل ويستحيل هذا القياس أحيانا. ويمكن أن تفرض مواد مثل نواتج التقطير الجزئي للنفط، والبوليمرات، والمواد التي تحتوي مستويات كبيرة من الشوائب، إلخ مشكلات خاصة نظرا لأنه يصعب تقدير التركيز السمي ويستحيل التحقق منه. وتستند إجراءات الاختبار العادية على تكوين جزء ذؤوب في الماء (ج ذ م) أو جزء مستذاب في الماء (ج م م) وتسجل البيانات في شكل معدلات حمل. ويمكن استخدام هذه البيانات في تطبيق معايير التصنيف.

م ٩-٣-٥-٣ يستصوب لأغراض تصنيف المركبات العضوية الحصول على تركيزات اختبار مستقرة وقابلة للقياس بالتحليل. ورغم أفضلية التركيزات المقيسة، فإنه يمكن أن يقوم التصنيف على دراسات التركيزات الاسمية حيثما تكون هذه هي التركيزات الصحيحة الوحيدة المتاحة في ظروف معينة. فإذا كان انحلال المادة مرجحا أو أنها تفقد على نحو آخر من عمود الماء، وجب توخي الحرص في تفسير البيانات. وينبغي إجراء التصنيف مع أخذ الكمية المفقودة من المادة السمية أثناء الاختبار في الحسبان، إذا كان ذلك ممكنا ومفيدا. وعلاوة على ذلك، تفرض الفلزات مجموعة صعوبات تختص بها وتخضع لتحليل منفصل. ويبين الجدول م ٩-٣-١ قائمة بالخواص المتعددة للمواد التي يصعب اختبارها وعلاقتها بالتصنيف.

م ٩-٣-٥-٤ ويرجح في ظروف الاختبار الأكثر صعوبة أن يكون تركيز الاختبار الفعلي أقل من تركيز الاختبار الاسمي أو المتوقع. وحيثما تكون السميات المقدرة (قيم ت (ف) ق.ه) أقل من ١مغم/ل مادة يصعب اختبارها، يمكن أن تكون هناك ثقة معقولة نسبيا في أن هذه المادة ستصنف في فئة السمية الحادة ١ (وفي فئة السمية المزمنة ١، عند الاقتضاء). غير أنه إذا كانت السمية المقدرة أكبر من ١مغم/ل، فإنه يرحح أن تبخس السمية المقدرة السمية الحقيقية. ويلزم في هذه الأحوال حكم خبير لتحديد ما إذا كان يمكن قبول اختبار مادة يصعب اختبارها لأغراض التصنيف. وحيثما يعتقد أن طبيعة صعوبة الاختبار لها تأثير مهم على تركيز الاختبار الفعلي إذا قدرت السمية بقيمة تزيد على ١مغم/ل وأن تركيز الاختبار لم يعيّن، فإنه ينبغي مراعاة الحرص الواجب عند استخدام الاختبار في التصنيف.

م ٩-٣-٥-٥ وترد في الفقرات التالية بعض الإرشادات المتصلة بشأن بعض مشكلات التفسير المذكورة. وينبغي في هذا السياق، تذكّر أن هذه مجرد إرشادات، وأنه لا يمكن تطبيق قواعد جامدة وسريعة. ومع مراعاة طبيعة الصعوبات، يجب الاستعانة بحكم خبرة دائما لتحديد أمرين معا، أولهما ما إذا كانت هناك معلومات كافية في الاختبار للحكم على صلاحيته، وثانيهما ما إذا كان يمكن حساب مستوى السمية يمكن استخدامه في تطبيق معايير التصنيف.

م ٩-٣-٥-٦ المواد غير الثابتة

م ٩-٣-٥-٦-١ بينما ينبغي من الناحية المثالية أن تعتمد إجراءات الاختبار بحيث تقلل تأثير عدم الثبات في بيانات الاختبار، فإنه قد يكون من المستحيل تقريبا في بعض الاختبارات المحافظة على التركيز في الممارسة العملية طوال مدة الاختبار. والأسباب الشائعة لعدم الثبات هذا هي التأكسد والتحليل بالماء والانحلال الضوئي والانحلال البيولوجي. وبينما يمكن بسهولة ضبط أشكال الانحلال المذكورة، فإن هذا الضبط يفشل في اختبارات كثيرة. ومع ذلك، تتاح في بعض أنواع الاختبارات، وبخاصة اختبار السمية الحادة والمزمنة في الأسماك، مجموعة من نظم التعرض تتيح الإسهام في تقليل الفاقد بسبب عدم الثبات، وينبغي أخذ ذلك في الاعتبار عند البت في صلاحية بيانات الاختبار.

م ٩-٣-٥-٦-٢ وحيثما يكون عدم الثبات عاملاً يتدخل في تحديد مستوى التعرض أثناء الاختبار، يتمثل شرط مسبق أساسي لتفسير البيانات في وجود تركيزات تعرض مقيسة في نقاط زمنية مناسبة طوال الاختبار. وفي غياب تركيزات مقيسة بالتحليل على الأقل عند بداية الاختبار ونهايته، لا يمكن عمل تفسير صحيح وينبغي اعتبار الاختبار غير صالح لأغراض التصنيف. وحيثما تتوفر بيانات تعتمد على القياسات، يمكن مراعاة عدد من القواعد العملية للاسترشاد بها في التفسير.

(أ) عندما تتاح بيانات مقيسة في بداية ونهاية الاختبار (كما هو معتاد بالنسبة لاختبارات السمية الحادة في براغيث الماء والطحالب) يمكن حساب قيمة ت (ف) ق.ه لأغراض التصنيف على أساس المتوسط الهندسي للتركيزات في بداية الاختبار ونهايته. وحيثما تقل تركيزات نهاية الاختبار عن حد الكشف التحليلي، يجب اعتبار أن هذه التركيزات تساوي نصف حد الكشف هذا.

(ب) حيثما تتوافر بيانات مقيسة في بداية ونهاية فترات تحديد أوساط الاختبار (كما يمكن أن تكون عليه الحال في الاختبارات شبه الساكنة)، يكون من المناسب حساب المتوسط الهندسي لكل فترة تحديد، وتعيين متوسط التعرض على أساس هذه البيانات على مدى فترة التعرض بأكملها.

(ج) حيثما يمكن نسبة السمية إلى أحد نواتج انحلال، وتكون تركيزات هذه الناتج معروفة، يمكن حساب قيمة ت (ف) ق.ه لأغراض التصنيف على أساس المتوسط الهندسي لتركيز ناتج الانحلال الذي يمكن إرجاعه حسابيا إلى قيمة تتعلق بالمادة الأم.

(د) يمكن تطبيق مبادئ مماثلة على البيانات المقيسة في اختبار السمية المزمنة.

م ٩-٣-٥-٧-١ إن هذه المواد التي تعرف بألها مواد ذات ذوبانية في الماء أقل من ١مغم/ل، تذوب غالبا بصعوبة في أوساط الاختبار. وغالبا ما يصعب قياس تركيزات المادة المذابة في التركيزات المنخفضة المتوقعة. وتكون الذوبانية الحقيقية في أوساط الاختبار غير معروفة في حالة كثير من المواد، وكثيرا ما تسجل كقيمة أقل من حد الكشف في الماء المنقى. ومع ذلك فإن هذه المواد يمكن أن تظهر سمية ما، ويلزم حينها لا تكتشف سمية تطبيق حكم خبرة للبت فيما إذا كان يمكن اعتبار النتيجة صالحة لأغراض التصنيف. وينبغي أن يميل الحكم إلى الحذر كما لا ينبغي أن يخس تقدير الخطر.

م ٩-٣-٥-٧-٢ ويجب من حيث المبدأ استخدام تقنيات إذابة مناسبة وتركيزات مقيسة بدقة في نطاق الذوبانية في الماء. وحيثما تتوفر بيانات الاختبار هذه ينبغي تفضيل استخدامها على استخدام أي بيانات أخرى. غير أنه من الطبيعي، ولا سيما عند دراسة بيانات أقدم عهدا، أن توجد مواد ذات مستويات سمية مسجلة في تركيزات أعلى من الذوبانية في الماء، أو حيث تكون المستويات المذابة أدنى من حد الكشف في الطريقة التحليلية. وهكذا، يستحيل في الحالتين التحقق من تركيزات التعرض الفعلية باستخدام البيانات المقيسة. وحيثما تكون تلك هي البيانات الوحيدة المتاحة لإجراء التصنيف بناء عليها، يمكن دراسة بعض القواعد العملية للاسترشاد بها لدى اتخاذ قرار:

(أ) حيثما تكون السمية الحادة مسجلة عند مستويات أعلى من حد الذوبانية في الماء، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت (ف) ق. مساوية أو أقل من القيمة المقيسة للذوبانية في الماء. وفي هذه الأحوال، يرحح تطبيق الفئة المزمدة ١ و/أو الفئة الحادة ١. وينبغي لدى اتخاذ هذا القرار إيلاء الاهتمام الواجب لاحتمال أن تكون المادة الزائدة غير المذابة قد أدت إلى تأثيرات مادية في الكائنات العضوية المخترية. وحيثما يعتبر ذلك هو السبب المرجح للتأثيرات المشاهدة، ينبغي اعتبار الاختبار غير صالح لأغراض التصنيف؛

(ب) حيثما لم تسجل سمية حادة عند مستويات أعلى من حد الذوبانية في الماء، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت (ف) ق. أكبر من القيمة المقيسة للذوبانية في الماء. وفي هذه الأحوال، ينبغي النظر فيما إذا كان ينبغي تطبيق الفئة المزمدة ٤. وينبغي، لدى اتخاذ قرار بأن المادة لا تُظهر سمية حادة، إيلاء الاهتمام الواجب للتقنيات المستخدمة لبلوغ التركيزات المذابة القصوى. وحيثما لا تدرس هذه التقنيات بقدر كاف، ينبغي اعتبار الاختبار غير صالح لأغراض التصنيف؛

(ج) حيثما تكون الذوبانية في الماء أقل من حد الكشف في الطريقة التحليلية لمادة ما، وتكون هناك سمية حادة مسجلة، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت (ف) ق. أقل من حد الكشف التحليلي. وحيثما لا تلاحظ سمية، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت (ف) ق. أكبر من حد الذوبانية في الماء. وينبغي أيضا إيلاء الاهتمام الواجب لمعايير الجودة المذكورة آنفا؛

(د) حيثما تتاح بيانات عن السمية المزمدة، ينبغي تطبيق القواعد العامة ذاتها. ويجب من حيث المبدأ الاقتصار على دراسة البيانات التي تظهر عدم وجود تأثيرات عند حد الذوبانية في الماء، أو أكبر من ١مغم/ل. ومرة أخرى، حيثما لا يمكن إثبات صحة البيانات عن طريق دراسة التركيزات المقيسة، يتعين عند الاقتضاء دراسة التقنيات المستخدمة للوصول إلى أعلى تركيزات مذابة.

يمكن لعدد من العوامل الأخرى أن يؤدي أيضا إلى تخفيض تركيز المادة المخترية أثناء إجراء التحليل. ويمكن تجنب ذلك باستخدام تصميم سليم للاختبار. وإذا حدث انخفاض في التركيز، وجب أخذ الاعتبارات التالية في الحسبان لدى تفسير النتائج.

(أ) الترسيب: يمكن أن يحدث ترسيب أثناء الاختبار رغم عدم وجود جسيمات بشكل ظاهر، ويحدث تكتل أثناء الاختبار يؤدي إلى الترسيب. وفي هذه الأحوال، قد يعتبر لأغراض التصنيف أن قيمة ت (ف) ق.ه هي تركيز المادة في نهاية الاختبار. وبالمثل، يمكن أن يحدث الترسيب من خلال التفاعل مع الوسط الذي يجري فيه الاختبار. وتدرس هذه المسألة تحت عنوان "عدم الثبات" أعلاه؛

(ب) الامتزاز: يمكن أن يحدث امتزاز للمواد ذات خواص الامتزاز العالية مثل المواد ذات القيم العالية لمعامل التوزع في الأوكتانول والماء (لو ك<sub>ow</sub>) . وحيثما يحدث ذلك، يكون فقدان التركيز سريعاً عادة، وتكون أفضل قيمة لتعيين التعرض هي تركيزات المادة في نهاية الاختبار؛

(ج) التراكم الأحيائي: قد تحدث حالات خفض لتركيزات المادة من خلال التراكم الأحيائي للمادة في الكائنات المختبرة. وقد يكون ذلك مهماً بشكل خاص حيثما تكون الذوبانية في الماء منخفضة وبالتالي قيمة لو ك<sub>ow</sub> مرتفعة. ويمكن لأغراض التصنيف حساب قيمة ت (ف) ق.ه على أساس المتوسط الهندسي لتركيزات الاختبار في بداية الاختبار ونهايته.

م ٩-٣-٥-٩ قفلة وسط الاختبار

م ٩-٣-٥-٩-١ يمكن أن تكون القواعد والأحماض القوية سمية لأنها قادرة على تغيير الأس الهيدروجيني (pH) . ويمكن عموماً تجنب تغيرات الأس الهيدروجيني في أوساط الاختبار المائية عن طريق استخدام محاليل منظمة في وسط الاختبار. وفي حالة عدم توفر بيانات عن ملح ما، ينبغي تصنيف الملح بصفة عامة بنفس طريقة تصنيف الأيون السالب (الأيون) والأيون الموجب (الكاتيون)، أي الأيون الذي تنسب إليه أشد سمية في التصنيف. وعندما يتصل التركيز الذي يلاحظ عنده التأثير بواحد فقط من الأيونين، ينبغي أن يؤخذ في الاعتبار لدى تصنيف الملح فرق الوزن الجزيئي بين الأيون والمُحَلِّق وتصحيح هذا التركيز بضره في نسبة الوزن الجزيئي للملح: الوزن الجزيئي للأيون.

م ٩-٣-٥-٩-٢ لا توجد بوليمرات في النظم المائية في المعتاد. لكن البوليمرات القابلة للتفرق وغيرها من المواد ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة يمكن أن تقلل نظام الاختبار وتتداخل مع امتصاص الأكسجين، وتؤدي إلى تأثيرات ميكانيكية أو تأثيرات ثانوية. ويجب أخذ هذه العوامل في الاعتبار عند دراسة بيانات هذه المواد. ومع ذلك، تسلك بوليمرات كثيرة سلوك المواد المعقدة، وتتيح جزءاً هاماً من كتلة جزيئية منخفضة يمكن أن يغسل من كتلة البوليمر. وستناقش هذه الحالة الخاصة أدناه.

م ٩-٣-٥-١٠ المواد المعقدة

م ٩-٣-٥-١٠-١ تتصف المواد المعقدة بنطاق واسع من التراكيب الكيميائية، غالباً في شكل سلاسل متشاكلية، ولكنها تغطي نطاقاً واسعاً من قيم الذوبانية في الماء والخواص الكيميائية الفيزيائية الأخرى. وعند إضافتها للماء، يحدث توازن بين الأجزاء الذائبة وغير الذائبة يكون مميزاً لكمية المادة في الوسط. ولهذا السبب، تختبر مثل هذه المواد عادة كجزء ذائب أو جزء غير ذائب في الماء. وتسجل قيمة ت (ف) ق.ه تبعاً للكمية أو التركيزات الاسمية. ولا تتوفر بيانات تحليلية مساندة عادة لأن الجزء الذائب يكون هو نفسه عبارة عن مخلوط معقد من المكونات. ويشار إلى معيار السمية أحياناً بقيمة م ح ق.ه (LL<sub>50</sub>) (مستوى الحمل القاتل ٥٠) (Lethal loading level 50) التي تتصل بمستوى الحمل القاتل. ويمكن استخدام هذه القيمة لمستوى الحمل من الجزء الذائب في الماء أو الجزء غير الذائب في الماء في معيار التصنيف بصورة مباشرة.

م ٩-٣-٥-١٠-٢ وتمثل البوليمرات نوعاً خاصاً من المواد المعقدة التي تتطلب دراسة نوع البوليمر وسلوك الذوبان أو التفرق. وقد تذوب البوليمرات كما هي بدون تغيير (ذوبان حقيقي يرتبط بحجم الجسيمات)، أو تتفرق، أو تتجزأ إلى أجزاء ذات أوزان جزيئية منخفضة قد تذوب. وفي الحالة الأخيرة يكون اختبار البوليمر في الواقع عبارة عن اختبار لقدرة المادة ذات الوزن الجزيئي المنخفض على الغسل من كتلة البوليمر، وما إذا كان هذا الجزء المغسول سمياً. وهكذا، يمكن بنفس الطريقة اعتبار البوليمر مخلوطاً معقداً من حيث أن حمل البوليمر يمكن أن يعبر على أفضل وجه عن الجزء المغسول الناتج، وبالتالي يمكن إرجاع السمية إلى هذا الحمل.



م ٩-٣-١: جدول تصنيف المواد التي يصعب اختبارها

الملاءمة للتصنيف	طبيعة الصعوبة	خاصية المادة
عند ملاحظة استجابات سمية فوق حد الذوبانية الظاهرة، يلزم حكم خبرة للتأكد مما إذا كانت التأثيرات ترجع إلى سمية كيميائية أو إلى تأثير فيزيائي، وفي حالة عدم ملاحظة تأثيرات، ينبغي إثبات أنه قد تم تحقيق إذابة كاملة مشبعة.	بلوغ تركيز التعرض المطلوب والمحافظة عليه. تحليل التعرض.	ضعيفة الذوبان في الماء
تصنف على أساس سمية أقل من ١مغم/ل	بلوغ تركيز التعرض المطلوب والمحافظة عليه. تحليل التعرض.	سمية في التركيزات المنخفضة
ينبغي أن يبني التصنيف على قياس موثوق للتركيزات.	المحافظة على تركيز التعرض وقياسه.	مادة طيارة
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	المحافظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك.	تنحل بتأثير الضوء
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	المحافظة على تركيزات التعرض. مقارنة أعمار النصف للانحلال ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	غير ثابتة في المحلول المائي
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	بلوغ تركيز التعرض والمحافظة عليه وقياسه. سمية التراكم الكيميائية المعدلة أو نواتج التفكك. مقارنة أعمار النصف للانحلال ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	قابلة للتأكسد
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	بلوغ تركيز التعرض والمحافظة عليه وقياسه. مقارنة الأعمار النصفية للتوزيع من عمود الماء ولنظام التعرض في الاختبار.	معرضة للتأكل/التحول (يشير ذلك إلى الفلزات/المركبات الفلزية)
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	المحافظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك. مقارنة الأعمار النصفية للانحلال ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	قابلة للانحلال الأحيائي
ينبغي أن يستخدم في التصنيف التركيز المقيس للمادة المتاحة.	المحافظة على تركيزات التعرض. تحليل التعرض. تخفيف السمية بسبب انخفاض إتاحة المادة المختررة.	مادة مازة
ينبغي أن يستخدم في التصنيف قياس تركيز المادة المتاحة حيويًا.	تمييز الأجزاء المستخلبة والأجزاء غير المستخلبة في أوساط الاختبار.	عامل استخلاص
يجب في التصنيف التمييز بين التأثيرات السمية وخفض النمو بسبب تخفيف الضوء.	تخفيف الضوء (مشكلة تتعلق بالطحالب).	مادة ملونة
ينبغي أن يستخدم في التصنيف التركيز المقيس.	الاحتفاظ بتركيزات تعرض ثابتة.	مادة كارهة للماء
يتطلب التصنيف حكم خبرة، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.	المحافظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك. مقارنة الأعمار النصفية للانحلال ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	مادة متآينة
تعتبر مماثلة للمخلوط المعقد.	تحضير دفعات اختبار تمثيلية.	متعددة المكونات

يمكن أن تؤثر عوامل كثيرة في نتائج اختبارات السمية في الكائنات العضوية المائية. وتتضمن هذه العوامل خواص الماء المستخدم في الاختبار، تصميم الاختبار، الخواص الكيميائية للمادة المختبرة، والخواص الحيوية للكائنات العضوية المختبرة. لذلك، من المهم في إجراء اختبارات السمية المائية استخدام إجراءات اختبار قياسية لتقليل تأثير المصادر المسببة لهذا التباين الدخيل. والهدف من معايرة الاختبارات والمواصفة الدولية لهذه المعايير هو تقليل تباين الاختبارات وتحسين دقة وتكرارية النتائج، واتساقها.

م ٩-٣-٦-٢-١ ينبغي أن يبني التصنيف على بيانات أصلية ذات نوعية جيدة. وتفضل البيانات التي تتوافق مع توجيهات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن الاختبار أو توجيهات معادلة لها، وعلى الممارسة المختبرية الجيدة. وبينما يفضل استخدام بيانات ناتجة من طرائق اختبار منسقة دولياً وتجري على أنواع اختبار أحيائية قياسية، يمكن أيضاً استخدام نتائج اختبارات تجرى بطرائق وطنية أو دولية معترف بها على نطاق واسع، أو طرائق معادلة لها من أمثلتها طرائق المنظمة الدولية للتوحيد القياسي والجمعية الأمريكية لاختبار المواد. وفي غياب بيانات تتفق مع الممارسة المختبرية الجيدة (GLP)، قد تستخدم البيانات الناتجة من اختبارات تبدو متوافقة مع المبادئ التوجيهية (التوجيهات) المقبولة ولكنها لا تستوفي متطلبات الممارسة المختبرية الجيدة.

م ٩-٣-٦-٢-٢ ويذكر بيدرسن وآخرون (Pedersen et. Al, 1995) نظاماً لتقدير جودة البيانات يتوافق مع نظم كثيرة أخرى شائعة الاستخدام، بما فيها النظام الذي تستخدمه الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (USE PA) في قاعدة بياناتها "AQUIRE". ويمكن الرجوع أيضاً إلى منسينك وآخرين (Mensink et al, 1995) للاطلاع على مناقشات حول جودة البيانات. ويتضمن نظام تقدير جودة البيانات الذي يصفه بيدرسن مخططاً لتقدير الموثوقية يمكن أن يستخدم كنموذج للتصنيف في نطاق النظام المتوائم. وتعلق المستويات الثلاثة الأولى للبيانات التي يصفها بيدرسن بالبيانات المفضلة.

م ٩-٣-٦-٢-٣ وينبغي أن تستمد البيانات التي تستخدم في نطاق النظام المتوائم من مصادر أصلية. غير أنه نظراً لأن أمماً وسلطات وطنية كثيرة ستقوم بإجراء التصنيف باستخدام النظام المتوائم عالمياً، فإنه ينبغي للتصنيف أن يفسح مجالاً للاستعانة بدراسات أجرتها سلطات وطنية ومجالس خبراء ما دامت الدراسات تقوم على مصادر أصلية. وينبغي أن تتضمن مثل هذه الدراسات ملخصات لظروف الاختبار مفصلة بما يكفي لتقييم وزن الأدلة والبت في التصنيف. وفي حالات معينة، يمكن استخدام نتائج دراسات أجرتها أفرقة معروفة مثل فريق الخبراء المعني بالجوانب العلمية للتلوث البحري (GESAMP) لأنه يمكنها الحصول على بيانات أصلية.

م ٩-٣-٦-٢-٤ وفي غياب بيانات اختبار تجريبية، يمكن استخدام بيانات معتمدة من العلاقات الكمية للتركيب والنشاط (QSAR) لتعيين السمية المائية. وتفضل بيانات الاختبار التجريبية دائماً على تنبؤات علاقات التركيب - النشاط، شريطة أن تكون بيانات الاختبار موثوقة.

م ٩-٤-١-١ تمثل الانحلالية إحدى الخواص المتأصلة الرئيسية للمواد الكيميائية التي تعين الخطر الممكن الذي تمثله على البيئة. والمواد غير القابلة للانحلال تبقى في البيئة، وبالتالي تكون لها قدرة على إحداث تأثيرات ضارة على المدى الطويل للحيويات. وعلى عكس ذلك، فإن المواد القابلة للانحلال يمكن زوالها بعد وصولها إلى مجاري الصرف، أو في وحدات معالجة مياه مجاري الصرف، أو في البيئة.

ويستند تصنيف المواد الكيميائية بصورة رئيسية إلى خواصها. غير أن درجة انحلال أية مادة لا تتوقف على المقاومة المتأصلة لانحلال الجزيء وحسب، ولكن أيضا على الظروف الفعلية للوسط البيئي المتلقي، على سبيل المثال احتمالات الاختزال والأكسدة، والأس الهيدروجيني، ووجود كائنات دقيقة مناسبة، وتركيز المواد، ووجود مواد أخرى وتركيزها. من هنا، يتطلب تفسير خواص الانحلال في سياق تصنيف الأخطار المائية معايير مفصلة توازن بين الخواص المتأصلة للمادة والظروف البيئية السائدة للتوصل إلى بيان يوضح احتمالات التأثيرات الضارة الطويلة الأجل. والغرض من هذا القسم هو تقديم إرشادات لتفسير بيانات انحلالية المواد العضوية. وتبين الإرشادات على تحليل الجوانب المذكورة أعلاه فيما يتعلق بالانحلال في البيئة المائية. ويقترح على أساس الإرشادات مخطط مفصل لاتخاذ القرار بشأن استخدام بيانات الانحلال المتاحة لأغراض التصنيف. وأنواع بيانات الانحلالية المدرجة في هذه الوثيقة الإرشادية هي بيانات الانحلال الأحيائي السريع، بيانات محاكاة التحول في الماء، الترسيب في الماء والتربة، وبيانات علاقة الطلب الكيميائي الحيوي/ لطلب الكيميائي من الأكسجين ( $BOD_5/COD$ ) وكذلك تقنيات تقدير الانحلالية السريعة في البيئة المائية. كما تدرس الانحلالية اللاهوائية، والانحلالية المتأصلة ونتائج اختبارات محاكاة محطات معالجة مياه المجاري، وبيانات التحول اللاحيوي، من قبيل التحلل بالماء والتحلل بالضوء، وعملية الزوال مثل التطاير، وأخيرا، البيانات المستقاة من الدراسات الميدانية ودراسات الرصد والمراقبة.

م ٩-٤-١-٢ ويرد تعريف الانحلال في الفصل ٤-١ بأنه تحلل الجزيئات العضوية لتكوين جزيئات أصغر وتكوين ثاني أكسيد الكربون وماء وأملاح في النهاية. أما بالنسبة للمركبات غير العضوية والفلزات، فإن مفهوم الانحلالية على النحو المنطبق على المركبات العضوية محدود المعنى أو بلا معنى. وفي الواقع، يمكن أن تتحول المادة عن طريق عمليات بيئية عادية بحيث تزيد أو تنخفض الإتاحة الحيوية للمادة. ولذلك يقتصر هذا القسم على تناول المواد العضوية أو المواد الفلزية العضوية. ويتناول القسم م ٩-٧ هجرة المادة من الوسط المائي في اتجاه نطاقات بيئية أخرى.

م ٩-٤-١-٣ ويمكن استقاء البيانات المتعلقة بخواص الانحلال من اختبارات معايرة أو من أنواع أخرى من الدراسات، أو يمكن تقديرها على أساس تركيب الجزيئات. ويتطلب تفسير بيانات الانحلال هذه لأغراض التصنيف غالبا تقييما مفصلا لبيانات الاختبار. ويقدم هذا القسم إرشادات في هذا الموضوع، ويجد القارئ تفاصيل إضافية في تذييل لهذا المرفق يصفان الطرائق المتاحة (التذييل م ٩-١) والعوامل المؤثرة في الانحلال في البيئات المائية (التذييل م ٩-٢).

### م ٩-٤-٢ تفسير بيانات الانحلالية

#### م ٩-٤-٢-١ الانحلالية السريعة

يستند تصنيف الأخطار المرتبطة بالمواد الكيميائية عادة إلى بيانات قائمة تتعلق بخواصها البيئية. ويندر أن يكون الحصول على بيانات الاختبار مجرد تسهيل التصنيف. فكثيرا ما تتاح طائفة عريضة من بيانات الاختبار لا تستوفي بالضرورة معايير التصنيف. وبالتالي، يلزم توفير إرشادات لتفسير بيانات الاختبار المتاحة في سياق تصنيف الأخطار البيئية. وقد أعدت أدناه إرشادات على أساس المعايير المتوائمة لتفسير بيانات الانحلال تتعلق بأنواع البيانات

الثلاثة المشمولة بتعبير "الانحلال السريع" في البيئة المائية (انظر م ٨-١-٩، م ٩-١-٩، م ٩-١-٣-٢-١ إلى م ٩-٢-٣-٣-٣) والتعريف الوارد في الفصل ٤-١، الفقرة ٤-١-٢-١-٣).

م ٩-٢-٤-٢-٢ الانحلالية الأحيائية السهلة

م ٩-٢-٤-٢-١ تعرّف الانحلالية الأحيائية السهلة في توجيه الاختبار رقم ٣٠١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD, 1992). وينبغي اعتبار أية مواد عضوية تتحلل عند درجة أعلى من مستوى العتبة في اختبار قياسي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي للانحلالية الأحيائية السهلة أو في أي اختبار مماثل مواد سهلة الانحلال الأحيائي وبالتالي سريعة الانحلال أيضا. غير أن بيانات اختبار منشورة كثيرة لا تحدد جميع الظروف التي ينبغي تقييمها لإثبات ما إذا كان الاختبار يستوفي متطلبات اختبار الانحلالية الأحيائية السهلة. لذلك، يلزم وجود حكم خبرة فيما يتعلق بصحة البيانات قبل استخدامها لأغراض التصنيف. ومع ذلك، ينبغي قبل استنتاج سهولة الانحلال البيولوجي لمادة مختبرة ما دراسة البارامترات التالية على الأقل.

م ٩-٢-٤-٢-٢ تركيز المادة المختبرة

تستخدم تركيزات عالية نسبيا للمادة المختبرة في اختبارات سهولة الانحلال البيولوجي التي وضعتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (٢-١٠٠ مغم/ل). غير أن مواد كثيرة قد تكون سمية للكائنات الملقحة في هذه التركيزات العالية مما يسبب انحلالا منخفضا في الاختبارات رغم أن المواد قد تكون سريعة الانحلال في تركيزات غير سمية أقل. وقد يمكن إثبات سمية المادة المختبرة باستخدام اختبار سمية في الكائنات الدقيقة (على سبيل المثال، توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي رقم ٢٠٩ للاختبار "الحماة المنشطة، اختبار تثبيط التنفس"، اختبار تثبيط النترية ISO 9509، أو اختبار تثبيط البكتريا الضيائية ISO 11348). وعندما يكون من المرجح أن يكون التثبيط هو السبب الذي يجعل المادة غير سهلة الانحلال، ينبغي استخدام النتائج التي قد تكون متاحة من اختبار تستخدم فيه تركيزات غير سمية أقل للمادة المختبرة. ويمكن دراسة هذا النوع من نتائج الاختبار على أساس كل حالة على حدة فيما يتصل بمعايير تصنيف الانحلال السريع، ولو أنه يفضل عموما، عندما يتاح ذلك، استخدام بيانات اختبار الانحلال في المياه السطحية مع كتلة حيوية واقعية بيئيا من الكائنات الدقيقة وتركيز منخفض غير سمي واقعي للمادة المختبرة.

م ٩-٢-٤-٢-٣ مدة الاختبار

تتضمن المعايير المتوائمة شرطا عاما لجميع اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة هو بلوغ مستوى العتبة في أقل من ١٠ أيام. ولا يتفق هذا الشرط مع توجيه اختبار منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي رقم ٣٠١ الذي تنطبق فيه مدة اختبار مقدارها ١٠ أيام على اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة باستثناء الاختبار MITI (توجيه اختبار المنظمة رقم ٣٠١ جيم). وقد تستخدم بدلا من ذلك في اختبار القارورة المغلقة (توجيه اختبار المنظمة رقم ٣٠١ دال)، مدة اختبار مقدارها ١٤ يوما عندما يتعين أخذ قياسات فيما بعد ١٠ أيام. فضلا عن ذلك، غالبا ما لا يتاح سوى معلومات قليلة في المراجع التي تتناول اختبارات الانحلال الأحيائي. ولذلك، تستخدم، كنهج عملي، نسبة الانحلال الذي يحدث بعد ٢٨ يوما بشكل مباشر لتقدير الانحلالية الأحيائية السهلة في حالة عدم توفر معلومات عن مدة اختبار مقدارها ١٠ أيام. غير أنه ينبغي قبول ذلك فقط بالنسبة لبيانات الاختبار القائمة أو البيانات الناتجة من اختبارات لا تنطبق عليها مدة ال ١٠ أيام.

م ٩-٢-٤-٣ ط ك ح أ (BOD<sub>5</sub>) / ط ك أ (COD)

لا تستخدم المعلومات عن الطلب الكيميائي الحيوي من الأكسجين في ٥ أيام (ط ك ح أ) لأغراض التصنيف إلا إذا كانت تتوفر بيانات أخرى مقيسة للانحلالية. وتفضل عليها البيانات الناتجة من اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة ودراسات محاكاة الانحلالية في البيئة المائية. ويستعاض في الوقت الحاضر عن اختبار ط ك ح أ، وهو

اختبار تقليدي للانحلالية الأحيائية، باختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة. ولهذا السبب، لا ينبغي استخدامه اليوم لتقييم الانحلالية الأحيائية السهلة للمواد. ومع ذلك، يمكن استخدام بيانات الاختبار الأقدم عهدا في حالة عدم توافر بيانات أخرى عن الانحلالية الأحيائية. وفيما يتعلق بالمواد المعروفة التركيب الكيميائي، يمكن حساب الطلب النظري من الأكسجين (ط ن أ "THOD")، ويجب استخدام هذه القيمة بدلا من قيمة الطلب الكيميائي من الأكسجين (ط ك أ).

م ٩-٤-٢-٤-٤ أدلة علمية مقنعة أخرى

م ٩-٤-٢-٤-٤ يمكن إثبات الانحلال السريع في الوسط المائي باستخدام بيانات أخرى غير تلك المشار إليها في الفصل ٤-١، الفقرة ٤-١-٢-١-٣، البندين (أ) و(ب). ويمكن أن تكون هذه بيانات عن الانحلال الحيوي و/أو الانحلال اللاحيوي. ولا يمكن استخدام بيانات عن الانحلال الأولي إلا في حالة إثبات أن نواتج الانحلال لن تصنف كمواد خطيرة على البيئة المائية، أي ألها لا تستوفي معايير التصنيف.

م ٩-٤-٢-٤-٤ ويتطلب استيفاء المعيار (ج) بالفقرة ٤-١-٢-١-٣ في الفصل ٤-١ أن تتحلل المادة في البيئة المائية إلى مستوى أكبر من ٧٠ في المائة خلال مدة ٢٨ يوما. وفي حالة افتراض حركية من الرتبة ١، وهي مناسبة للتركيزات الضعيفة الملاحظة في معظم الأوساط المائية، فإن سرعة الانحلال تكون ثابتة نسبيا طوال مدة الـ ٢٨ يوما. وهكذا، يستوفي شرط الانحلال بمعدل تحلل متوسط ثابت:  $-\ln(0.3 - \ln 1)/28 = 0.043 \text{ day}^{-1}$  و يقابل هذا الثابت عمرا نصفيا للتحلل:  $t_{1/2} < \ln 2/0.043$  وهو يساوي ١٦ يوما.

م ٩-٤-٢-٤-٣ ومن ناحية أخرى، ونظرا لأن عملية التحلل تعتمد على درجة الحرارة، فإن هذا البارامتر يجب أن يؤخذ في الاعتبار عند تقييم التحلل في البيئة. وينبغي لإجراء هذا التقييم استخدام بيانات ناتجة من دراسات أجريت عند درجات حرارة واقعية من الناحية البيئية. وإذا كان يتعين مقارنة بيانات ناتجة من دراسات أخرى أجريت في درجات حرارة مختلفة، أمكن استخدام النهج التقليدي "Q10"، أي أن معدل التحلل يقسم على ٢ عندما تنقص درجة الحرارة بمقدار ١٠°س.

م ٩-٤-٢-٤-٤ وينبغي تقييم البيانات المتعلقة باستيفاء هذا المعيار على أساس كل حالة على حدة باستخدام حكم خبير. ويحد القارئ فيما يلي، مع ذلك، إرشادات لتفسير مختلف أنواع البيانات التي يمكن استخدامها لإثبات التحلل السريع في البيئة المائية. وعموما، تعتبر البيانات المستقاة من اختبارات محاكاة الانحلال الأحيائي المائي قابلة وحدها للتطبيق المباشر. غير أنه يمكن دراسة البيانات الناتجة من اختبارات المحاكاة في نطاقات بيئية أخرى، إلا أن هذه البيانات تقتضي عموما حكما علميا بدرجة أكبر قبل استخدامها.

م ٩-٤-٢-٤-٥ اختبارات المحاكاة المائية

اختبارات المحاكاة المائية هي اختبارات تجرى في المختبر، لكنها تحاكي الظروف البيئية وتستخدم فيها عينات طبيعية كلقاح. ويمكن استخدام اختبارات المحاكاة المائية في أغراض التصنيف مباشرة، عندما تحاكي الظروف البيئية الواقعية في المياه السطحية، أي:

(أ) تركيز المادة واقعي بالنسبة للبيئة المائية العامة (غالبا في النطاق المنخفض ميكروغرام/ل)؛

(ب) اللقاح مأخوذ من بيئة مائية مناسبة؛

(ج) تركيز اللقاح واقعي (١٠<sup>-٣</sup> - ١٠<sup>-٦</sup> خلية/ملييلتر)؛

(د) درجة حرارة واقعية (٥°س إلى ٢٥°س، على سبيل المثال)؛ و

(هـ) تعيين التحلل النهائي (أي معدل التمدن أو معدلات التحلل المحددة لإجمالي مسار الانحلال الأحيائي).

والمواد التي تتحلل تحت هذه الظروف بنسبة ٧٠ في المائة على الأقل خلال مدة ٢٨ يوما، أي بعمر نصف أقل من ١٦ يوما، تعتبر سريعة الانحلال.

م ٩-٤-٢-٤-٦ الدراسات الميدانية

بالتوازي مع اختبارات المحاكاة في المختبر، توجد الدراسات الميدانية على الطبيعة أو تجارب الحظائر البيئية الوسيطة (mesocosm experiments). ويمكن في هذه الدراسات تتبع مصير و/أو تأثيرات المواد الكيميائية في البيئات المفتوحة أو في نطاقات بيئية مطوقة. ويمكن استخدام البيانات المستقاة من مثل هذه التجارب عن مصير مادة ما في تقييم إمكانية التحلل السريع لهذه المادة. غير أن هذا التقييم كثيرا ما تتضح صعوبته لأنه يتطلب إثبات أنه يوجد انحلال نهائي (مطلق). ويمكن إثبات ذلك بتحضير توازنات كتلية تبين أنه لم تتكون نواتج وسطية غير قابلة للانحلال، وبمراجعة الأجزاء المستبعدة من النظام المائي نتيجة تأثير عمليات أخرى مثل الامتصاص في الرواسب أو التطاير من البيئة المائية.

م ٩-٤-٢-٤-٧ بيانات الرصد (المراقبة)

قد تُظهر بيانات الرصد زوال الملوثات من البيئة المائية. غير أنه يصعب استخدام هذه البيانات لأغراض التصنيف. وينبغي دراسة الجوانب التالية قبل هذا الاستخدام:

- (أ) هل الزوال نتيجة للانحلال أم أنه نتيجة لعلميات أخرى كالتخفيف أو التوزع بين النطاقات البيئية (الامتصاص، التطاير)؟
- (ب) هل يستبعد تكوّن نواتج وسطية غير قابلة للانحلال؟

ولا يمكن النظر في استخدام مثل هذه البيانات لأغراض التصنيف إلا عندما يكون بالإمكان إثبات أن الزوال نتيجة للانحلال النهائي يستوفي معايير الانحلال السريعة. وعموما، لا ينبغي استخدام بيانات الرصد إلا كأدلة مؤيدة لإثبات البقاء في البيئة المائية أو الانحلال السريع.

م ٩-٤-٢-٤-٨ اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة

تتسم المواد التي تنحل بنسبة أكبر من ٧٠ في المائة في اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة (توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي رقم ٣٠٢) بخاصية الانحلال الأحيائي النهائي. غير أنه لا يمكن افتراض الانحلالية الأحيائية السريعة للمواد التي تتسم بخاصية القابلية المتأصلة للانحلال، وذلك بسبب الظروف المثلى المتوفرة في هذه الاختبارات. والظروف المثلى في اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة تنشأ تأقلم الكائنات الدقيقة، وبذلك تزيد من إمكانية الانحلال البيولوجي، بالمقارنة مع البيئات الطبيعية. كذلك، فإنه لا ينبغي تفسير النتائج الإيجابية عموما كدليل على الانحلال السريع في البيئة<sup>(٢)</sup>.

(٢) فيما يتصل بتفسير بيانات التحلل التي تستوفي المعايير المتوائمة التي وضعتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لفئة الأخطار المزممة ٤، يدرس الفريق العامل التابع للاتحاد الأوروبي إمكانية استخدام أنواع معينة من البيانات المستمدة من اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة في التقييم لكل حالة على حدة، كأساس لعدم تصنيف المواد التي تستوفي على نحو آخر معيار التصنيف هذا:

واختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة المعنية هي اختبار زان ويلتر (OECD TG 302 B) والاختبار (MITI II (OECD TG 302 C) وشروط الاستخدام في هذا الصدد هي:

- (أ) لا ينبغي أن تستخدم في طرائق الاختبار كائنات دقيقة سبق تعرضها (سابقة التأقلم).
- (ب) يجب أن تكون مدة التأقلم في كل اختبار محدودة. ولا يجب أن تتعلق نقطة انتهاء الاختبار إلا بالتمعدن ومستوى العتبة، كما أنه يجب أن تكون المدة اللازمة لبلوغ ذلك كما يلي، على التوالي:
- ١) مستوى عتبة الاختبار MITI II < ٦٠ في المائة في غضون ١٤ يوما
- ٢) مستوى عتبة اختبار زان ويلتر < ٧٠ في المائة في غضون ٧ أيام.

لا يمكن استخدام نتائج الاختبارات التي تحاكي الظروف في محطات معالجة مياه المجاري (مثل توجيه الاختبار رقم ٣٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) لتقرير التحلل في البيئة المائية. وأسباب ذلك الرئيسية هي أن كتلة الكائنات الدقيقة في محطات المعالجة تختلف بشدة عن الكتلة الحيوية في البيئة، وأن هناك اختلافاً ضخماً في تركيب المواد، وأن وجود مواد عضوية سريعة الانحلال متمعدنة في مياه المجاري يسهل تحلل المادة المختبرة بواسطة الأيض المشترك.

اتضح أن مواد عديدة غير قابلة للامتزاز (غير أليفة للشحم) لها معدلات تحلل مماثلة إلى حد كبير في التربة وفي المياه السطحية. أما المواد الأليفة للشحم، فإنه تتوقع عموماً معدلات تحلل لها أقل في التربة منها في الماء بسبب التمعدين الجزئي الناتج عن المز. وهكذا، فعندما يثبت أن مادة ما تتحلل بسرعة في دراسة محاكاة للتربة، فإن الأرجح أيضاً أن تكون سريعة التحلل في البيئة المائية. لذلك يقترح أن وجود تحلل سريع مقدر عملياً في التربة هو إثبات كاف لإثبات التحلل السريع في المياه السطحية في حالة:

(أ) عدم حدوث تعرض مسبق (تأقلم مسبق) للكائنات الدقيقة في التربة، و

(ب) اختبار تركيز واقعي بيئياً للمادة، و

(ج) تتحلل المادة نهائياً في خلال ٢٨ يوماً، مع عمر نصفي  $> ١٦$  يوماً وهو يناظر معدل تحلل  $< ٠,٠٤٣$  يوم<sup>-١</sup>.

وتعتبر هذه الحجة ذاتها صحيحة بالنسبة للبيانات المتعلقة بتحلل المواد في الترسبات في الظروف الهوائية.

لا يمكن استخدام البيانات المتعلقة بالتحلل اللاهوائي في البت فيما إذا كانت مادة ما تعتبر قابلة للتحلل السريع، لأن البيئة المائية تعتبر عموماً نطاق التنفس الهوائي الذي تعيش فيه الكائنات العضوية المائية، من قبيل الكائنات التي تستخدم في تصنيف الأخطار المائية.

لا يمكن النظر في بيانات التحلل بالماء (مثل، توجيه الاختبار رقم ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) لأغراض التصنيف إلا عندما يكون أطول عمر نصفي  $t_{1/2}$  المقدر في نطاق الأس الهيدروجيني ٤-٩ أقصر من ١٦ يوماً. غير أن التحلل بالماء ليس تحللاً نهائياً، وقد تتكون نواتج تحلل وسطية متنوعة، بعضها قد يكون بطيء التحلل. ولا يمكن النظر في البيانات الناتجة من دراسات التحلل بالماء إلا عندما يمكن بشكل مُرضٍ إثبات أن نواتج التحلل بالماء المتكونة لا تستوفي معايير التصنيف المطلوبة للمواد الخطرة على البيئة المائية.

وعندما يكون تحلل مادة ما بالماء سريعاً (على سبيل المثال، عمر نصفي  $t_{1/2}$  بضعة أيام)، تكون هذه العملية جزءاً من الانحلال الذي يقاس في اختبارات الانحلال الأحيائي. والتحلل بالماء قد يمثل عملية التحول الأولي في الانحلال الأحيائي.

يصعب استخدام المعلومات عن التحلل الكيميائي الضوئي (على سبيل المثال OECD, 1997) لأغراض التصنيف. وتعتمد الدرجة الفعلية للتحلل الكيميائي الضوئي على الظروف المحلية (مثل، عمق الماء، المواد الصلبة المعلقة،

التعكير). وعادة يكون خطر نواتج التحلل غير معروف. وربما يندر توفر معلومات كافية لإجراء تقييم شامل على أساس التحلل الكيميائي الضوئي.

م ٩-٤-٢-٤-١٤ تقدير التحلل

م ٩-٤-٢-٤-١٤-١ وضعت قيم معينة لعلاقات التركيب - النشاط للتنبؤ بعمر نصفي تقريبي للتحلل بالماء لا يمكن النظر فيه إلا في حالة عدم توفر بيانات تجريبية. والعمر النصفي للتحلل بالماء لا يمكن استخدامه، مع ذلك، إلا بحذر شديد لأغراض التصنيف، لأن التحلل بالماء لا يتصل بالانحلالية النهائية (انظر "التحلل بالماء" في هذا الفصل). وفضلا عن ذلك، لا تتمتع قيم علاقات التركيب - النشاط التي وضعت حتى الآن إلا بإمكانية تطبيق محدودة، ولا يمكن استخدامها إلا للتنبؤ بإمكانية التحلل بالماء فيما يتعلق بعدد محدود من فئات المواد الكيميائية. وعلى سبيل المثال، لا يمكن استخدام برنامج بيانات علاقات التركيب - النشاط المعروف باسم (version 1.67, Syracuse Research Corporation) HYDROWIN للتنبؤ بإمكانية التحلل بالماء إلا بالنسبة لأقل من ٢٠ في المائة من المواد القائمة ذات التركيب الكيميائي (الدقيق) المحدد التي أحصاها الاتحاد الأوروبي (Niemelä, 2000).

م ٩-٤-٢-٤-١٤-٢ وبصفة عامة، لا توجد طريقة للتقدير الكمي (QSAR) لتقدير درجة الانحلالية الأحيائية للمواد العضوية تتسم بالدقة الكافية للتنبؤ بالتحلل السريع. غير أنه يمكن استخدام نتائج هذه الطرائق للتنبؤ بأن مادة ما غير قابلة للتحلل بسرعة. وعلى سبيل المثال، عندما يكون الاحتمال أقل من ٠,٥ مقدرًا بالطرائق الخطية أو غير الخطية في برنامج احتمال الانحلال الأحيائي (مثل BIOWIN version 3.67 Syracuse Research Corporation)، فإنه ينبغي اعتبار المواد غير قابلة للتحلل السريع (OECD, 1994; Pedersen et al, 1995 & Langenberg et al, 1996). كما أن طرق QSAR الأخرى يمكن استخدامها كحكم خيرة، مثلاً، عندما تتوفر بيانات التحلل لمركبات متماثلة التركيب، لكن ينبغي إصدار هذا الحكم بحذر شديد. وعموماً، يعتبر التنبؤ عن طريق استخدام علاقات التركيب - النشاط بأن مادة ما ليست قابلة للانحلال السريع أفضل للتصنيف من تطبيق تصنيف في غياب هذه البيانات عند عدم توفر بيانات مفيدة عن التحلل.

م ٩-٤-٢-٤-١٥ التطاير

يمكن زوال المواد الكيميائية من بعض البيئات المائية بالتطاير. والقدرة المتأصلة على التطاير تقدر باستخدام ثابت قانون هنري (H) للمادة. ويعتمد التطاير من البيئة المائية بشدة على الظروف البيئية للكتلة المائية المحددة المعنية، من قبيل عمق الماء، معاملات تبادل الغازات (تبعاً لسرعة الرياح ومعدل تدفق الماء) وطباقية الكتلة المائية. ولأن التطاير لا يمثل سوى زوال المادة الكيميائية من الطور المائي، فإنه لا يمكن استخدام ثابت قانون هنري لتقدير التحلل لأغراض تصنيف الأخطار البيئية للمواد. غير أنه يمكن، على سبيل المثال، مواصلة النظر في هذا الشأن في المواد التي تكون في الطور الغازي في درجات الحرارة المعتادة (انظر أيضاً Pedersen et al., 1995).

م ٩-٤-٢-٥-٥ عدم توفر بيانات عن التحلل

عند عدم توفر بيانات مفيدة عن الانحلالية الأحيائية - سواء كانت بيانات من الاختبارات أو بيانات مقدره - ينبغي اعتبار المادة غير قابلة للتحلل السريع.

م ٩-٤-٣-٣ مشكلات التفسير العامة

م ٩-٤-٣-١ المواد المعقدة

تركز المعايير المتوائمة لتصنيف المواد الكيميائية كمواضع خطيرة على البيئة المائية على المواد المفردة بصورة رئيسية. ويوجد نوع معين من المواد المعقدة بشكل متأصل التي تتألف من عدة مكونات. وهي عادة طبيعية المنشأ ويتطلب الأمر أحياناً دراستها. وربما يكون هذا هو الحال بالنسبة للمواد الكيميائية التي تنتج أو تستخلص من زيوت



معدنية أو مواد نباتية. وتعتبر هذه المواد الكيميائية المعقدة عادة كمواد مفردة في سياق اللوائح التنظيمية. وفي معظم الحالات، تعرّف كسلسلة متشاكلية من المواد في نطاق معين من أطوال سلسلة الكربون و/أو درجة الاستبدال. وعندما يكون ذلك هو الحال، لا يتوقع اختلاف كبير في الانحلالية، ويمكن تحديد درجة الانحلالية من اختبار المادة الكيميائية المعقدة. ويكون هناك استثناء واحد عندما يكون هناك تحلل حدّي لأن بعض المواد المفردة قد تنحل بسرعة بينما قد لا تنحل مواد أخرى بسرعة في هذه الحالة. ويقتضي ذلك إجراء تقدير مفصل لانحلالية مكونات مفردة في المادة المعقدة. فإذا كانت المكونات غير القابلة للتحلل السريع تمثل نسبة كبيرة من المادة المعقدة (على سبيل المثال، أكبر من ٢٠ في المائة أو نسبة أقل في حالة وجود مكون خطر)، فإنه يتعين اعتبار المادة غير قابلة للتحلل السريع.

م ٩-٤-٣-٢ إتاحة المادة

م ٩-٤-٣-٢-١ يحدث انحلال المواد العضوية في البيئة غالبا في البيئات المائية أو في الأطوار المائية بالتربة أو الترسبات. وبالطبع، فإن التحلل بالماء يتطلب وجود الماء. ويعتمد نشاط الكائنات الدقيقة على الماء. وفضلا عن ذلك، يتطلب الانحلال الأحيائي أن تكون الكائنات الدقيقة في تلامس مباشر مع المادة. وذوبان المادة في الطور المائي الذي يحيط بالكائنات الدقيقة إذن هو أهم الطرق المباشرة للتلامس بين البكتريا والفطريات ومادة الأساس.

م ٩-٤-٣-٢-٢ وقد صممت الطرائق القياسية الحالية لدراسة انحلالية المواد الكيميائية السهلة الذوبان. غير أنه توجد مواد عضوية كثيرة درجة ذوبانها في الماء ضئيلة. ونظرا لأن الاختبارات القياسية تتطلب ١٠٠-٢ مغم/ل من المادة المختبرة، فإنه قد لا يمكن توفير إتاحة كافية بالنسبة للمواد ذات الذوبانية القليلة في الماء. وتتوفر أحيانا للمركبات الضعيلة الذوبان طرائق اختبار مع الخلط المستمر و/أو التعريض لفترة ممتدة، أو اختبارات ذات تصميم خاص تستخدم فيها تركيزات للمادة المختبرة أدنى من حد الذوبانية في الماء.

م ٩-٤-٣-٣ مدد الاختبار التي تقل عن ٢٨ يوما

م ٩-٤-٣-٣-١ تعرف أحيانا قيم تحلل في اختبارات أهت قبل انقضاء فترة ال ٢٨ يوما المحددة في الاختبارات القياسية (مثال، MITI, 1992). وتنطبق هذه البيانات مباشرة بالطبع ضمن الحصول على قيمة انحلال أكبر من أو مساوية لمستوى العتبة. وعند التوصل إلى درجة انحلال أقل، تكون النتائج بحاجة إلى تفسيرها بحذر. ويتمثل أحد الاحتمالات في أن مدة الاختبار كانت قصيرة بدرجة كبيرة وأنه ربما كان التركيب الكيميائي سيتحلل في اختبار للانحلالية الأحيائية مدته ٢٨ يوما. وفي حالة حدوث انحلال شديد في غضون مدة قصيرة، يمكن مقارنة الوضع مع معيار ط ك ح/ط ك أ ≤ ٥،٠ أو مع اشتراطات التحلل في غضون مدة ال ١٠ أيام. وفي هذه الحالة، يمكن اعتبار المادة سهلة التحلل (وبالتالي سريعة التحلل) في الحالات التالية:

(أ) إذا تجاوزت الانحلالية الأحيائية النهائية نسبة ٥٠ في المائة في غضون ٥ أيام؛ أو

(ب) إذا كان ثابت سرعة الانحلال النهائي خلال هذه المادة أكبر من ١،٠ يوم<sup>-١</sup>، وهي القيمة المناظرة لعمر نصفي مقداره ٧ أيام.

م ٩-٤-٣-٣-٢ وتقتصر هذه المعايير من أجل التأكد من أنه قد حدث تمعدن سريع كامل، رغم إنهاء الاختبار قبل انقضاء ٢٨ يوما وقبل بلوغ مستوى العتبة. ولا بد من توحي الحذر في تفسير بيانات الاختبار التي لا تستوفي مستويات العتبة المبينة. ويجب اعتبار أن المادة ليست سهلة الانحلال الأحيائي إذا كان التحلل الجزئي هو التفسير المرجح لمستوى الانحلالية الأحيائية.

م ٩-٤-٣-٤ الانحلال الأحيائي الأولي

في بعض الاختبارات، لا يمكن إلا تتبع اختفاء المركب الأم (أي الانحلال الأولي)، على سبيل المثال عن طريق تتبع الانحلال بتحليل كيميائية معينة للمادة المختبرة أو للمجموعة التي تنتمي إليها المادة. ولا يمكن استخدام

بيانات الانحلالية الأحيائية الأولية لتعيين الانحلالية السريعة إلا إذا كان يمكن إثبات بشكل مرضٍ أن نواتج التحلل المتكونة لا تستوفي معايير تصنيف المواد الخطرة على البيئة المائية.

م ١-٩-٤-٣-٥ النتائج المتضاربة لاختبارات الفرز التمهيدية

م ١-٩-٤-٣-٥-١ يؤدي توفر بيانات أكثر عن تحليل مادة واحدة إلى إمكانية حدوث تضارب. وبصفة عامة، يمكن تفسير النتائج المتضاربة لمادة ما تم اختبارها عدة مرات باستخدام اختبار مناسب للانحلالية الأحيائية باستخدام "نهج وزن الأدلة". ويعني هذا أنه إذا تم الحصول على نتائج إيجابية (أي تحلل أعلى من مستوى العتبة) ونتائج سلبية لمادة واحدة في اختبارات سهولة الانحلالية الأحيائية، وجب استخدام البيانات ذات الجودة الأعلى والأفضل توثيقاً من أجل تعيين سهولة الانحلالية الأحيائية للمادة. غير أنه يمكن اعتبار النتائج الإيجابية في اختبارات الانحلالية الأحيائية صحيحة، بغض النظر عن النتائج السلبية، وذلك عندما تكون الجودة العلمية جيدة وظروف الاختبار موثقة جيداً، أي أن المعايير التوجيهية مستوفاة، بما فيها استخدام لقاح غير معرض مسبقاً (غير متأقلم). وليست هناك أي اختبارات فرز تمهيدية مناسبة لاختبار جميع أنواع المواد. وينبغي الحذر في تقييم النتائج المستقاة من استخدام إجراءات اختبار لا تتناسب مع المادة المحددة قبل اتخاذ قرار بشأن هذا الاستخدام.

م ١-٩-٤-٣-٥-٢ وهكذا، يوجد عدد من العوامل التي قد تفسر البيانات المتضاربة للانحلالية الأحيائية المستقاة من اختبارات الفرز التمهيدية:

- (أ) اللقاح؛
- (ب)سمية المادة المختبرة؛
- (ج) ظروف الاختبار؛
- (د) ذوبانية المادة المختبرة؛
- (هـ) تطاير المادة المختبرة.

م ١-٩-٤-٣-٥-٣ وتعتمد ملاءمة اللقاح لتحليل المادة المختبرة على وجود وكمية العوامل المسببة للتحلل وكفاءتها. وعند الحصول على اللقاح من بيئة عرضت من قبل للمادة المختبرة، قد يكون اللقاح متأقلماً كما يتضح من قدرة تحليل أكبر من قدرة لقاح آخر مأخوذ من بيئة غير معرضة. ويجب بقدر الإمكان أخذ اللقاح من بيئة غير معرضة، ولكن ذلك قد يكون صعباً أو مستحيلًا بالنسبة للمواد التي تستخدم في كل مكان بكميات كبيرة وتنطلق في البيئة على نطاق واسع أو بصفة متواصلة إلى حد ما. وينبغي في حالة الحصول على نتائج متضاربة التحقق من منشأ اللقاح لتوضيح ما إذا كانت الاختلافات في العشرة الميكروبية هي السبب في تضارب البيانات.

م ١-٩-٤-٣-٥-٤ وكما ذكر أعلاه، قد تكون مواد كثيرة سمية أو مثبطة للقاح في التركيزات العالية نسبياً المختبرة في اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة. ويقتضى اختبار (I) MITI المعدل (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ جيم لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) واختبار قياس التنفس المانومتري (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ واو لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي)، بوجه خاص، تركيزات عالية (١٠٠ مغم/ل) من المادة المختبرة. ويوصى بتركيزات أقل (٢-١٠ مغم/ل) في اختبارات القارورة المغلقة (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ دال لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي). ويمكن تقييم إمكانية التأثيرات السمية بإدراج مجموعة ضابطة للسمية في اختبار الانحلالية الأحيائية السهلة، أو بمقارنة التركيز المختبر مع نتائج مستقاة من اختبارات سمية أجريت على كائنات دقيقة، مثل اختبار تثبيط التنفس (توجيه الاختبار رقم ٢٠٩ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي)، واختبار تثبيط النترية (ISO 11348)، أو - في حالة عدم توفر اختبارات سمية ميكروبية أخرى - اختبار تثبيط الضيائية الأحيائية. وفي حالة وجود نتائج متضاربة، قد يرجع ذلك إلى سمية المادة المختبرة. وإذا لم تكن المادة مثبطة على مستوى التركيزات الواقعية بيئياً، فإنه يمكن استخدام أعلى التحلل مقيس

في اختبارات الفرز التمهيدية كأساس للتصنيف. وفي حالة توفر بيانات من اختبارات المحاكاة في هذه الأحوال، يمكن أن يكون من المهم على وجه الخصوص فحص هذه النتائج، لأنه قد يكون استخدم فيها تركيز منخفض غير مثبط من المادة، مما يعطي تشبيهاً أكثر موثوقية للعمر النصفى للانحلال الأحيائي للمادة تحت الظروف الواقعية بيئياً.

م ٩-٤-٣-٥-٥ وعندما تكون ذوبانية المادة المختبرة أقل من التركيزات المستخدمة في اختبار ما، يمكن أن يكون هذا البارامتر عاملاً يحد من الانحلال الحقيقي المقيس. وفي مثل هذه الحالة، يجب تفضيل النتائج المستقاة من الاختبارات التي تستخدم أقل تركيزات، غالباً اختبار القارورة المغلقة (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ دال لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) على النتائج الأخرى. وبصفة عامة، لا يصلح اختبار اختفاء الكربون العضوي المذاب (ك ع م) "DOC" (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ ألف لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) واختبار الفرز التمهيدي المعدل (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ هاء لمنظمة التعاون والتنمية) لاختبار الانحلالية الأحيائية للمواد القليلة الذوبان (مثال، توجيه الاختبار رقم ٣٠١ لمنظمة التعاون والتنمية).

م ٩-٤-٣-٥-٦ ولا ينبغي اختبار المواد الطيارة إلا في النظم المغلقة، مثل اختبار القارورة المغلقة (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ دال لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي)، واختبار MITI (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ جيم لمنظمة التعاون والتنمية) واختبار قياس التنفس المانومتري (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ واو لمنظمة التعاون والتنمية). وينبغي التزام الحذر في تقييم نتائج الاختبارات الأخرى، وعدم النظر في تلك النتائج إلا إذا أمكن إثبات أن زوال المادة المختبرة ليس نتيجة للتطاير، وذلك عن طريق تقديرات التوازن الكتلي.

#### م ٩-٤-٣-٦ التغييرات في بيانات اختبارات المحاكاة

فيما يتعلق بالمنتجات الكيميائية ذات الأولوية العالية قد يتاح عدد من بيانات اختبار المحاكاة. وتوفر هذه البيانات في أحيان كثيرة نطاقاً من قيم العمر النصفى في أوساط مثل التربة، والترسبات و/أو المياه السطحية. وقد تعكس الاختلافات الملحوظة بين قيم العمر النصفى في اختبارات المحاكاة للمادة ذاتها الاختلافات بين ظروف الاختبار، التي تترابط كلها من الناحية البيئية. وينبغي لأغراض التصنيف اختيار قيمة مناسبة للعمر النصفى في قمة النطاق الملحوظ لتقييم العمر النصفى المستقاة من هذه الدراسات، وذلك باستخدام نهج وزن الأدلة ومراعاة واقعية وملاءمة الاختبارات المستخدمة فيما يتصل بالظروف البيئية. وبصفة عامة، تفضل البيانات المستمدة من المحاكاة المتصلة بالترسبات المائية أو التربة عندما يتعلق الأمر بتقييم الانحلالية السريعة في البيئة المائية.

#### م ٩-٤-٤ مخططات اتخاذ القرار

يمكن استخدام المخطط التالي لاتخاذ القرار كإرشاد عام لتيسير البت بشأن الانحلالية السريعة في البيئة المائية وتصنيف المواد الكيميائية الخطرة على البيئة المائية.

ولا تعتبر المادة قابلة للانحلال السريع ما لم تكن مستوفية لأحد المتطلبات التالية على الأقل:

(أ) إثبات أن المادة قابلة للانحلال بسهولة في اختبار مدته ٢٨ يوماً للانحلالية الأحيائية السهلة. ويجب بلوغ مستوى العتبة في الاختبار (زوال الكربون العضوي المذاب (ك ع م) بنسبة ٧٠ في المائة أو طلب نظري من الأكسجين بنسبة ٦٠ في المائة) في غضون ١٠ أيام من بدء التحلل الأحيائي، إذا كان يمكن تقدير ذلك على أساس بيانات الاختبار المتاحة. فإذا لم يمكن ذلك، وجب تقييم مستوى العتبة في غضون مدة ١٤ يوماً، إن أمكن، أو بعد انتهاء الاختبار؛ أو

(ب) إثبات أن المادة تحللت نهائياً في اختبار محاكاة في المياه السطحية<sup>(٣)</sup>، مع قيمة عمر نصفي > ١٦ يوماً (تناظر تحللاً < ٧٠ في المائة في غضون ٢٨ يوماً؛ أو

(ج) إثبات أن المادة تعرضت لتحلل أولي (أحيائي أو غير أحيائي) في البيئة المائية، مع قيمة عمر نصفي أقل من ١٦ يوماً (تناظر تحللاً < ٧٠ في المائة في غضون ٢٨ يوماً) وأن نواتج التحلل لا تستوفي معايير التصنيف كمواضع خطيرة على البيئة المائية.

وفي حالة عدم توفر هذه البيانات، يمكن إثبات التحلل السريع، إذا استوفى أحد المعايير التالية:

(د) إثبات أن المادة تتحلل نهائياً في اختبار محاكاة للترسبات المائية أو التربة<sup>(٣)</sup>، مع قيمة عمر نصفي > ١٦ يوماً (تناظر تحللاً < ٧٠ في المائة في غضون ٢٨ يوماً)؛ أو

(هـ) عندما لا تتوفر سوى بيانات عن الطلب الكيميائي الحيوي والطلب الكيميائي من الأكسجين، وتكون العلاقة ط ك ح / ط ك أ ≤ ٠,٥. وينطبق المعيار نفسه على اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة في مدة أقل من ٢٨ يوماً، وإذا كان العمر النصفي أقل من ٧ أيام.

أما عند عدم توافر أي من البيانات المذكورة أعلاه، فإن المادة تعتبر غير قابلة للانحلال السريع. ويدعم هذا القرار باستيفاء واحد على الأقل من المعايير التالية:

١` المادة غير قابلة بصورة متأصلة للانحلال في اختبار للانحلالية الأحيائية المتأصلة؛ أو

٢` تتنبأ بيانات صحيحة علمياً للعلاقات الكمية التركيب - النشاط (QSAR) بانحلالية حيوية بطيئة للمادة، على سبيل المثال، نتيجة الانحلال السريع (النموذج الخطي أو غير الخطي) أقل من ٠,٥ في برنامج احتمالية الانحلال الأحيائي؛ أو

٣` تعتبر المادة غير قابلة للانحلال السريع على أساس أدلة غير مباشرة، من قبيل معلومات من مواد مشابهة من ناحية التركيب الكيميائي؛ أو

٤` عدم توفر أي بيانات أخرى عن الانحلالية.

---

(٣) يجب أن تعكس اختبارات المحاكاة الظروف البيئية الواقعية، مثل وجود تركيز منخفض من المادة الكيميائية، درجة حرارة واقعية، واستخدام كتلة حيوية ميكروبية سائدة لم تعرض للمادة الكيميائية مسبقاً.

م ١-١-٥-٩ يمثل التراكم الأحيائي إحدى الخواص المتأصلة الهامة للمواد الكيميائية التي تحدد الخطر المحتمل الذي تمثله بالنسبة للبيئة. ولا يمثل التراكم الأحيائي في كائن عضوي ما خطرا في ذاته، ولكن يؤدي التركيز الأحيائي والتراكم الأحيائي إلى حمل بدني قد يحدث أو لا يحدث تأثيرات سمية. ويتضمن النظام المتوائم لتصنيف أخطار المواد الكيميائية على صحة الإنسان والبيئة (OECD, 1998) تعبير "القدرة على التراكم الأحيائي". غير أنه ينبغي التمييز بين التركيز الأحيائي والتراكم الأحيائي. فالتركز الأحيائي يعرف بأنه النتيجة الصافية لامتناس وتحويل مادة في كائن عضوي وإزالتها منه، نتيجة لتعرض للمادة عن طريق الماء؛ بينما يشمل التراكم الأحيائي جميع سبل التعرض (عن طريق الهواء، الماء، الترسبات/التربة والغذاء). وأخيرا، يعرف التعظيم الحيوي بأنه تراكم ونقل المواد من خلال السلسلة الغذائية بما يؤدي إلى زيادة في التركيزات الداخلية في الكائنات العضوية الموجودة في المستويات الأعلى من السلسلة الغذائية (اللحنة الأوروبية، ١٩٩٦). ويعتقد بالنسبة لمعظم المنتجات الكيميائية أن الامتناس من الماء (التركز الأحيائي) هو مسلك الامتناس السائد. والامتناس من خلال المواد الغذائية لا يصبح مهما إلا بالنسبة للمواد الأليفة للماء جدا. ومن ناحية أخرى، فإن معايير التصنيف المتوائمة تستخدم معامل التركيز الأحيائي (أو ثابت التوزع بين الأوكتانول والماء) كمقياس للقدرة على التراكم الأحيائي. ولجميع هذه الأسباب، لا تدرس هذه الوثيقة الإرشادية سوى التركيز الأحيائي ولا تأخذ في الحسبان الامتناس عن طريق الأغذية أو أي سبل أخرى.

م ٢-١-٥-٩ يستند تصنيف أية مادة كيميائية إلى خواصها المتأصلة. غير أن درجة التركيز الأحيائي تعتمد أيضا على عوامل مثل درجة الإتاحة الحيوية، وفسولوجيا الكائن العضوي المختر، والاحتفاظ بتركيز تعرض ثابت، ومدة التعرض، والأبيض في داخل جسم الكائن المستهدف والإخراج. وهكذا، يتطلب تفسير القدرة على التركيز الأحيائي لأغراض التصنيف تقييما للخواص المتأصلة للمادة، وكذلك تقييم الظروف التجريبية التي يقدر فيها معامل التركيز الأحيائي (م ت ح BCF). وقد وضع على أساس هذا الدليل مخطط لاتخاذ القرار لتطبيقه على بيانات التركيز الأحيائي أو على بيانات لوك<sub>٥٠</sub> (Log K<sub>ow</sub>) لأغراض التصنيف. ويركز هذا القسم على المواد العضوية والمواد الفلزية العضوية. كما يناقش التراكم الأحيائي للفلزات في القسم م ٧-٩.

م ٣-١-٥-٩ ويمكن الحصول على بيانات عن خواص التركيز الأحيائي من الاختبارات القياسية أو يمكن تقديرها استنادا إلى تركيب الجزيء. ويتطلب تفسير بيانات التركيز الأحيائي هذه لأغراض التصنيف غالبا تقييما مفصلا لبيانات الاختبار. ولتسهيل هذا التقييم، أدرج تذييلان إضافيان. ويصف هذان التذييلان الطرائق المتاحة (التذييل الثالث للمرفق ٩) والعوامل المؤثرة في القدرة على التركيز الأحيائي (التذييل الرابع للمرفق ٩). وأخيرا، ترفق قائمة بالطرائق التجريبية القياسية لتعيين التركيز الأحيائي وقيم لوك<sub>٥٠</sub> (التذييل الخامس للمرفق ٩) بالإضافة إلى قائمة بالمراجع (التذييل السادس للمرفق ٩).

### م ٢-٥-٩ تفسير بيانات التركيز الأحيائي

م ١-٢-٥-٩ يقوم تصنيف الأخطار البيئية لمادة ما في المعتاد على البيانات المتوفرة عن خواصها البيئية. ويندر إنتاج بيانات اختبار بغرض أساسي هو تسهيل التصنيف. ويتاح غالبا نطاق متنوع من بيانات الاختبار لا يتوافق بالضرورة مع معايير التصنيف. وبالتالي يلزم وجود إرشادات لتفسير بيانات الاختبار في سياق تصنيف الأخطار.

م ٢-٢-٥-٩ ويمكن تقدير التركيز الأحيائي لمادة عضوية عمليا في تجارب التركيز الأحيائي، التي يقاس فيها معامل التركيز الأحيائي (م ت ح) باعتباره تركيز المادة في الكائن الحي منسوبا إلى تركيزها في الماء في ظروف الاتزان؛ كما يمكن تقدير التركيز الأحيائي على أساس ثابت معدل الامتناس ( $K_1$ ) وثابت معدل الإخراج ( $K_2$ ) (OECD 305,1996). وبصفة عامة، ترتبط قدرة المادة العضوية على التركيز الأحيائي بألفة المادة للشحم (Lipophilicity). ويتمثل مقياس الألفة للشحم في ثابت التوزع ع - أوكتانول - ماء ( $K_{ow}$ ) الذي يرتبط بمعامل التركيز الأحيائي فيما يتعلق بالمواد العضوية غير

المتأينة الأليفة للشحم التي تتعرض لأبيض أو تحول حيوي ضئيل داخل الكائن العضوي. وعليه، تستخدم في أحوال كثيرة قيمة  $K_{ow}$  لتقدير التركيز الأحيائي للمواد العضوية على أساس العلاقة التجريبية بين "لوم ت ح" و"لوك أوم". وتتوفر بالنسبة لمعظم المواد العضوية طرائق تقدير لحساب قيمة  $K_{ow}$ . وهكذا، يمكن فيما يتصل بالبيانات المتعلقة بخواص التركيز الأحيائي لمادة ما: ١) إجراء تقدير عملي تجريبي، أو ٢) إجراء تقدير على أساس قيم تجريبية لثابت التوزع  $K_{ow}$ ، أو ٣) إجراء تقدير على أساس قيم لثابت التوزع  $K_{ow}$  مستقاة عن طريق تطبيق العلاقات الكمية التركيب - النشاط (QSAR). وترد فيما يلي إرشادات لتفسير هذه البيانات، وإرشادات لتقييم فئات المواد الكيميائية التي تتطلب عناية خاصة.

م ٩-٥-٢-٣ معامل التركيز الأحيائي م ت ح (BCF)

م ٩-٥-٢-٣-١ يعرف معامل التركيز الأحيائي بأنه النسبة الوزنية بين تركيز المادة الكيميائية في الحيوانات وتركيزها في الوسط البيئي، وهو الماء هنا، في حالة الاتزان. وهكذا يمكن تقدير قيمة م ت ح تجريبيا في ظروف الاتزان على أساس تركيزات مقيسة للمادة الكيميائية. غير أنه يمكن أيضا حساب قيمة معامل التركيز الأحيائي باعتباره النسبة بين ثابت معدل الامتصاص وثابت معدل الإخراج من الدرجة الأولى، وهي طريقة لا تتطلب ظروف الاتزان.

م ٩-٥-٢-٣-٢ وقد وثقت واعتمدت مبادئ توجيهية (توجيهات) متنوعة للاختبار لإجراء تقدير تجريبي للتركز الحيوي في الأسماك، وأكثرها تطبيقا بصفة عامة توجيه الاختبار ٣٠٥ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD 305, 1996).

م ٩-٥-٢-٣-٣ وفي نهاية الأمر، يفضل لأغراض التصنيف استخدام قيم تجريبية ذات جودة عالية لمعامل التركيز الأحيائي حيث تكون لها الأولوية على البيانات البديلة مثل قيم لوك أوم.

م ٩-٥-٢-٣-٤ وتعرف البيانات ذات الجودة العالية بأنها البيانات التي تستوفي وتبين فيها معايير الصلاحية بالنسبة للطريقة المطبقة، على سبيل المثال المحافظة على ثبات تركيز التعرض؛ التغيرات في درجة الحرارة ومحتوى الأكسجين، وإثبات بلوغ ظروف الاتزان، إلخ. وتعتبر التجربة دراسة عالية الجودة إذا قدم فيها وصف سليم (باستخدام الممارسة المختبرية الجيدة) يتسح التحقق من استيفاء معايير الصلاحية. كما يجب استخدام طريقة تحليل مناسبة لإجراء تقدير كمي للمادة الكيميائية ونواتجها السمية في الماء وفي نسيج الأسماك (انظر القسم ١، بالتذييل الثالث للاطلاع على مزيد من التفاصيل).

م ٩-٥-٢-٣-٥ وقد تعطي قيم معامل التركيز الأحيائي المنخفضة الجودة أو ذات الجودة غير المؤكدة قيمة خاطئة أو بالغة الضعف لهذا المعامل؛ وهذا هو الحال مثلا عند استخدام تركيزات مقيسة للمادة المختبرة في الأسماك وفي المياه، بينما تكون القياسات قد أجريت بعد فترة تعرض بالغة القصر لم يتم فيها بلوغ حالة الاتزان (انظر توجيه الاختبار رقم ٣٠٦ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٦، المتعلق بتقدير المدة اللازمة لبلوغ حالة الاتزان). وبالتالي، يجب أن تخضع هذه البيانات لتقييم دقيق قبل استخدامها وينبغي النظر في استخدام قيم  $K_{ow}$  بدلا منها.

م ٩-٥-٢-٣-٦ وفي حالة عدم توفر قيمة لمعامل التركيز الأحيائي في نوع معين من الأسماك، يمكن استخدام بيانات عالية الجودة لقيمة معامل التركيز الأحيائي في أنواع أخرى (مثل معامل التركيز الأحيائي المقدر في بلح البحر الأزرق، والمحار، والمحار المروحي (ASTM E 1022-94)). وينبغي توخي الحذر عند استخدام قيم معامل التركيز الأحيائي المسجلة في الطحالب المجهرية.

م ٩-٥-٢-٣-٧ وتميل قيم معامل التركيز الأحيائي المشتقة عمليا إلى الانخفاض مع زيادة قيم لوك أوم بالنسبة للمواد الشديدة الألفة للشحم، كما هو الحال مع قيم لوك أوم التي تزيد على ٦. وتشير التفسيرات النظرية لعدم خطية هذه العلاقة، بصورة رئيسية، إلى انخفاض حركية النفاذية الغشائية أو إلى انخفاض ذوبانية الجزيئات الكبيرة في دهون الكائنات الحية. وهكذا يحدث انخفاض في الإتاحة الحيوية وامتصاص هذه المواد في الكائن الحي. ومن العوامل الأخرى عيوب التجربة مثل عدم بلوغ حالة الاتزان، وانخفاض الإتاحة الحيوية بسبب امتزاز المواد على المواد العضوية الموجودة في الطور المائي وأخطاء التحليل. من هنا ينبغي اتخاذ احتياطات خاصة لتقييم النتائج العملية المتعلقة بمعامل التركيز الأحيائي للمواد الشديدة الألفة للدهون، لأن هذه البيانات تنطوي على قدر من الشك أكبر كثيرا من قيم معامل التركيز الأحيائي المقدر للمواد الأقل ألفة للشحم.

م ٩-٥-٢-٣-٨-١ تستند قيم معامل التركيز الأحيائي المستخدمة لأغراض التصنيف إلى قياسات تجرى في كائن عضوي بأكمله. وكما ذكر أعلاه، تمثل قيم التركيز الأحيائي المستقاة بالاستعانة بطريقة الاختبار "OECD 305" أو بطرق مماثلة على المستوى الدولي تستخدم فيها أسماك صغيرة الحجم، أفضل بيانات يمكن استخدامها لأغراض التصنيف. ونظراً لأن نسبة مسطح الخياشيم إلى الوزن في الأسماك الصغيرة أعلى منها في الأسماك الكبيرة، فإن بلوغ حالة الاتزان يكون أسرع في الأسماك الصغيرة منه في الكبيرة. وهكذا يكتسب حجم الأسماك المستخدمة في دراسات التركيز الأحيائي أهمية كبيرة فيما يتصل بالزمن المستخدم في تقرير مرحلة الامتصاص عندما تبني القيمة المسجلة لمعامل التركيز الأحيائي فقط على أساس تركيزات المادة المختبرة المقيسة في الأسماك وفي الماء في حالة الاتزان. ولهذا السبب، يكون من المهم في حالة استخدام أسماك كبيرة الحجم مثل أسماك السلمون البالغة في دراسات التركيز الأحيائي تقييم ما إذا كانت فترة الامتصاص طويلة بالقدر الكافي لبلوغ حالة الاتزان أو للتمكين من تعيين ثابت معدل الامتصاص بدقة.

م ٩-٥-٢-٣-٨-٢ وعلاوة على ذلك، يمكن عند استخدام بيانات موجودة لأغراض التصنيف أن تشتق قيم معامل التركيز الأحيائي من نوع أسماك مختلف أو أنواع أحيائية مائية أخرى (مثل المحار المزمي "Clams") ولأعضاء مختلفة في السمكة. وتتطلب مقارنة هذه البيانات بعضها مع بعض أو مع المعايير أساساً مشتركاً أو توحيداً. وقد لوحظ وجود علاقة وثيقة بين المحتوى من الليبيدات في سمكة أو في كائن مائي وقيمة معامل التركيز الأحيائي الملحوظة. وبالتالي، عند مقارنة قيم معامل التركيز الأحيائي لأنواع مختلفة من الأسماك أو عند تحويل قيم معامل التركيز الأحيائي لأعضاء محددة إلى قيم للجسم بأكمله، يعبر بصفة عامة عن قيم معامل التركيز الأحيائي على أساس محتوى مشترك من الليبيدات. فإذا وجدت في الدراسات المنشورة مثلاً قيم لمعامل التركيز الأحيائي للجسم بأكمله أو لأعضاء محددة، تكون الخطوة الأولى حساب معامل التركيز الأحيائي على أساس النسبة المتوية لليبيدات، باستخدام المحتوى النسبي للشحم في السمك (يوجد في الدراسات المنشورة أو في توجيه الاختبارات محتوى الليبيدات المميز للنوع الأحيائي المختبر) أو في العضو المحدد في السمكة. وفي الخطوة الثانية يحسب معامل التركيز الأحيائي للجسم كله لكائن مائي عادي (نوع سمك صغير) بافتراض محتوى ليبيدات أصلي مشترك. والقيمة الأكثر شيوعاً في استخدامها هي قيمة أصلية مقدارها ٥ في المائة (Pedersen et al. 1995) نظراً لأن هذه القيمة تمثل محتوى الليبيدات المتوسط في الأسماك الصغيرة المستخدمة في توجيه الاختبار (OECD 305 (1996).

م ٩-٥-٢-٣-٨-٣ وبصفة عامة، تستخدم أعلى قيمة صحيحة معبراً عنها على أساس هذا المحتوى المشترك من الليبيدات من أجل تعيين قيمة معامل التركيز الأحيائي على أساس الوزن الرطب، بهدف مقارنة هذه القيمة مع القيمة الحدية لمعامل التركيز الأحيائي وهي ٥٠٠ في معايير التصنيف المتوائمة (انظر الشكل ٤-١-١ بالفصل ٤-١).

م ٩-٥-٢-٣-٩ استخدام المواد المرقومة إشعاعياً

م ٩-٥-٢-٣-٩-١ يمكن عن طريق رقم مواد الاختبار بالإشعاع تسهيل تحليل عينات الماء والأسماك. غير أنه ما لم تكن هذه الطريقة مصحوبة بطريقة تحليل خاصة، فإن قياس النشاط الإشعاعي الكلي يعكس وجود المادة الأم وكذلك وجود واحد أو أكثر من نواتج أيضها ووجود الكربون الذي تم استقلابه وأدخل في الجزيئات العضوية بالأنسجة. وبالتالي، فإن قيم معامل التركيز الأحيائي المقدر باستخدام مواد اختبار مرقومة تكون عادة مبالغاً في تقديرها.

م ٩-٥-٢-٣-٩-٢ وعند استخدام مواد مرقومة يكون الوسم الإشعاعي في أكثر الأحيان واقعا في الجزء المستقر من الجزيء، ولهذا السبب تتضمن قيمة معامل التركيز الأحيائي المقدر على هذا النحو قيمة معامل التركيز الأحيائي لنواتج الأيض. وفي حالة بعض المواد، يكون ناتج الأيض هو الذي يمثل السمية الأشد، وأعلى قدرة على التراكم الأحيائي. وبالتالي، من المهم إجراء قياسات تتعلق بالمادة الأم وكذلك بنواتج الأيض حتى يتسنى تفسير خطر مثل هذه المواد على البيئة المائية (بما في ذلك القدرة على التراكم الأحيائي).

م ٩-٥-٢-٣-٩-٣ وفي التجارب التي استخدمت فيها مواد مرقومة إشعاعيا، كثيرا ما وجدت تركيزات عالية من الواسم الإشعاعي في الحوصلة المرارية للسمكة. ويفسر ذلك بأنه ناجم عن التحول الحيوي في الكبد، وبالتالي بإخراج نواتج الأيض في الحوصلة الصفراوية (Comotto et al, 1979; Wakakayashi et al., 1987; Goodrich et al., 1991; Toshima et al., 1992). وعندما لا تأكل الأسماك، لا تفرغ محتويات حوصلتها الصفراوية في الأمعاء ويمكن أن تتراكم تركيزات مرتفعة من نواتج الأيض في الحوصلة. وهكذا يمكن أن يؤثر نظام التغذية تأثيرا واضحا في قياسات معامل التركيز الأحيائي. وتوجد عدة دراسات منشورة استخدمت فيها مركبات مرقومة إشعاعيا ولم تغذى فيها الأسماك. ونتيجة لذلك، توجد تركيزات مرتفعة من المادة المشعة في الحوصلة الصفراوية. وفي هذه الدراسات، يبلغ في تقدير التركيز الأحيائي في معظم الحالات. ولهذا يلزم عند تقييم التجارب التي تستخدم فيها مركبات مرقومة إجراء تقييم لنظام التغذية أيضا.

م ٩-٥-٢-٣-٩-٤ وإذا كان معامل التركيز الأحيائي معبراً عنه بالبقايا المشعة  $\leq 1000$ ، فإن توجيه الاختبار رقم ٣٠٥ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (١٩٩٦) يوصي بشدة، على سبيل المثال، بالنسبة لمبيدات الآفات، بتعريف وقياس كمية نواتج التحلل في نسيج الأسماك إذا كانت تمثل ١٠ في المائة على الأقل من البقايا الإجمالية في حالة الاتزان. وفي غياب تعريف وقياس كمية نواتج التحلل، يجب أن يبنى تقييم التركيز الأحيائي على أساس قيمة معامل التركيز الأحيائي المقيسة على المركبات المرقومة. أما إذا لم يتوفر في حالة المواد التي لها ميل شديد للتراكم الأحيائي (معامل التركيز الأحيائي  $\leq 500$ ) سوى قيم لمعامل التركيز الأحيائي مقدره على أساس قياسات المركب الأم من ناحية، وقياسات على المركبات المرقومة، من ناحية أخرى، فإنه ينبغي استخدام هذه الأخيرة لتعيين التصنيف.

م ٩-٥-٢-٤ معامل التوزع أوكتانول - ماء ( $K_{ow}$ )

م ٩-٥-٢-٤-١ يفضل في حالة المواد العضوية استخدام قيم عالية الجودة مستمدة من التجربة لثابت التوزع ك<sub>توزع</sub>، أو قيم سبق تقييمها في الدراسات باعتبارها "القيم الموصى بها". وفي حالة عدم توفر بيانات تجريبية عالية الجودة، يمكن لأغراض التصنيف استخدام بيانات معتمدة من قبيل العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) لتقييم لوك<sub>توزع</sub>. ويمكن استخدام البيانات المعتمدة للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط هذه دون تعديل المعايير المتفق عليها إذا كانت تقتصر على مواد كيميائية ثبت جيدا انطباقها عليها. وبالنسبة لمواد مثل الأحماض والقواعد القوية، أو المواد التي تتفاعل مع الشاطف أو المواد المخفضة للتوتر السطحي، يفضل توفير قيمة لثابت التوزع ك<sub>توزع</sub> مقدره على أساس قيم QSAR أو على أساس قيم الذوبانية المنفصلة في ع - أوكتانول والماء، بدلا من قيمة تبني على أساس تقدير تحليلي لثابت التوزع ك<sub>توزع</sub> (OECD 117, 1989; EEC A. 8, 1992). وفي حالة المواد القابلة للتلأين، تجرى القياسات على الشكل غير المتأين لهذه المواد (الأحماض أو القواعد الحرة)، باستخدام منظم مناسب يكون الأس الهيدروجيني له أقل من pK للحامض الحر أو أعلى من pK للقاعدة الحرة.

م ٩-٥-٢-٤-٢ التقدير التجريبي لثابت التوزع  $K_{ow}$

يرد في المبادئ التوجيهية (التوجيهات) القياسية طرائق مختلفة عديدة للتقدير العملي لقيم ك<sub>توزع</sub>، القارورة الهزازة والكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء (HPLC)، على النحو الوارد في المبادئ التوجيهية القياسية، مثل ASTM, 1993; EPA-OTS, 1982; EPA- FIFRA, 1982; OECD 107,1995; OECD 117, 1989; EEC A.8, 1992. ويوصى باستخدام طريقة القارورة الهزازة عندما تقع قيمة لوك<sub>توزع</sub> بين ٢ - ٤. ولا تنطبق هذه الطريقة إلا على المواد النقية تقريبا، التي تذوب في الماء وفي ع - أوكتانول. وبالنسبة للمواد الشديدة الألفة للشحم التي تذوب ببطء في الماء تكون البيانات المستقاة باستخدام طريقة التقلب البطيء أكثر موثوقية. كما أن الصعوبات العملية المرتبطة بتكوّن قطرات صغيرة في تجربة القارورة الهزازة يمكن التغلب عليها إلى حد ما بطريقة التقلب البطيء حيث يتحقق الاتزان بين الماء والأوكتانول والمركب المختبر في مفاعل يقلب بهدوء. وتتيح طريقة التقلب البطيء (توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي قيد الإعداد) إجراء قياس دقيق ومضبوط لمعامل التوزع ك<sub>توزع</sub> للمركبات التي تصل فيها قيمة لوك<sub>توزع</sub> إلى ٨,٢ (مشروع توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٨). أما فيما يتعلق بطريقة القارورة الهزازة، فإن طريقة التقلب البطيء لا تنطبق إلا على المواد النقية تقريبا، الذوابة في الماء وع - أوكتانول. ويوصى باستخدام طريقة



الكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء (HPLC) التي تجرى في أعمدة تحليلية عندما تقع قيمة لوكاوم في النطاق صفر إلى ٦. والطريقة الكروماتوغرافية أقل حساسية لوجود شوائب في المركب المختبر بالمقارنة مع طريقة القارورة الهزازة. وتمثل طريقة العمود المولد (generator column) تقنية أخرى لقياس لوكاوم (USEPA, 1985).

ونظرا لعدم إمكانية إجراء قياس عملي لقيمة لوكاوم على الدوام، على سبيل المثال للمواد الشديدة الذوبان في الماء، والمواد الأليفة للشحم، والمواد المخفضة للتوتر السطحي، يمكن استخدام قيمة معامل التوزع لوكاوم مشتقة من العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR).

م ٩-٥-٢-٤-٣ استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) لتقدير قيمة لوكاوم ( $\log K_{ow}$ )

عند وجود قيمة مقدرة للمعامل لوكاوم، يجب أخذ طريقة التقدير في الاعتبار. وقد وضعت ولا تزال توضع قيم عديدة للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط بغرض تقدير قيمة المعامل لوكاوم. وتستخدم في أحيان كثيرة أربعة برامج حاسوبية متاحة تجاريا (CLOGP, LOGKOW (KOWWIN), AUTOLOGP, SPARC) لتقدير المخاطر إذا لم تتوفر بيانات مشتقة من التجربة. وتقوم البرامج CLOGP, LOGKOW, AUTOLOGP على إضافة مساهمات المجموعات التفاعلية، بينما يقوم برنامج SPARC على حوارزم نظري بدرجة أكبر لمحاكاة التركيب الكيميائي. ولا يمكن استخدام سوى برنامج SPARC بشكل عام للمركبات غير العضوية أو المركبات الفلزية العضوية. ويتطلب الأمر اتباع طرائق خاصة لتقدير لوكاوم للمركبات المخفضة للتوتر السطحي، والمركبات الاستحلابية والمخاليط. ويوصى باستخدام برنامج CLOGP في المشروع المشترك US EPA/EC بشأن اعتماد طرائق تقدير قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (US EPA/EC, 1993). وقد أوصى بيدرسن (Pedersen et al, 1995) باستخدام البرنامجين CLOGP و LOGKOW لأغراض التصنيف بسبب موثوقيتهما وتوفرهما تجاريا، وسهولة استخدامهما. ويوصى باستخدام طرائق التقدير التالية لأغراض التصنيف (الجدول م ٩-٥-١).

الجدول م ٩-٥-١: قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط الموصى باستخدامها في تقدير قيم لوكاوم ( $K_{ow}$ )

المواد المعنية	نطاق قيم لوكاوم	برنامج النمذجة
يحسب البرنامج قيمة لوكاوم للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النتروجين، الأكسجين، الهالوجين، الفوسفور و/أو الكبريت.	من صفر إلى لوكاوم - (أ) $9 >$	CLOGP
يحسب البرنامج قيمة لوكاوم للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النتروجين، الأكسجين، الهالوجين، السليكون، الفوسفور، السليسيوم، الليثيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، و/أو الزئبق. ويمكن أيضا التنبؤ بواسطة البرنامج ببعض المواد المخفضة للتوتر السطحي (مثل إيثوكسيلات الكحول، الأصباغ، والمواد المتفككة).	$4 - >$ لوكاوم $8 >$ (ب)	LOGKOW (KOWWIN)
يحسب البرنامج قيمة لوكاوم للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النتروجين، الأكسجين، الهالوجين، الفوسفور والكبريت وتجري تحسينات لتوسيع انطباق البرنامج AUTOLOGP.	لوكاوم $5 <$	AUTOLOGP
برنامج SPARC هو نموذج آلي يقوم على مبادئ الديناميكا الحرارية وليس نموذجاً تحليلياً يستند إلى معلومات مستقاة من بيانات الملاحظة. وهو لذلك يختلف عن النماذج التي تستخدم علاقات التركيب - النشاط (CLOGP, KOWWIN, AUTOLOGP) في أنه لا يتطلب أي بيانات مقيسة لقيمة لوكاوم لمجموعة من المنتجات الكيميائية المرجعية. وبصفة عامة، لا يمكن استخدام سوى برنامج SPARC للمركبات غير العضوية والمركبات الفلزية العضوية.	يعطي نتائج أفضل من KOWWIN و CLOGP للمركبات التي تزيد قيمة لوكاوم التي تتعلق بها على ٥	SPARC

(أ) أجرى نيميليا (Niemelä) دراسة لاختبار الصلاحية تضمنت قيما للوغاريتم لوكاوم مقدرة تجريبيا وقيما تم فحصها، وقد أوضحت الدراسة أن البرنامج تنبأ بدقة بقيمة لوكاوم لعدد كبير من المنتجات الكيميائية العضوية، تمثل قيمة لوكاوم تتراوح بين أقل من صفر وأكبر من ٩ ( $n = 501$ ، وقيمة  $r^2 = 967$ ) (temaNord, 1995:581).

(ب) يقدر على أساس رسم بياني للتشتت يمثل القيم المقدرة والتجريبية لمعامل التوزع لوكاوم (Syracuse Research Corporation 1999) ويتعلق بـ ١٣٠٥٨ مركبا أن البرنامج LOGKOW يعطي نتائج صحيحة للمركبات تمثل قيمة للوغاريتم لوكاوم تتراوح بين ٤- و ٨-.



تتناقص القدرة على التركز الأحيائي للمواد فوق أبعاد جزيئيه معينة. وربما يرجع ذلك إلى الإعاقة الفراغية لممرور المادة عبر أغشية الخياشيم. وقد اقترح تطبيق قيمة عتبة قدرها ٧٠٠ للوزن الجزيئي (على سبيل المثال، اللجنة الأوروبية، ١٩٩٦). غير أنه وجه انتقاد لهذه القيمة الحدية لأنها تستبعد مواد قادرة على إحداث تأثيرات مائية غير مباشرة (CSTEE, 1999)، واقترحت بدلا منها عتبة مقدارها ١٠٠٠. وينبغي بصفة عامة مراعاة التراكم الأحيائي لنواتج الأيض النهائية أو نواتج تحلل الجزيئات الكبيرة الحجم في البيئة. من هنا، يجب تقييم البيانات المتعلقة بالتركز الأحيائي للجزيئات ذات الوزن الجزيئي المرتفع بدقة، وعدم استخدامها ما لم تعتبر صحيحة، سواء كان الأمر يتعلق بمركب أم أو بنواتج أيض نهائية ونواتج تحلل في البيئة.

#### م ٩-٥-٣-٥ المواد المخفضة للتوتر السطحي (النشطة السطح)

م ٩-٥-٣-٥-١ تتكون المواد المخفضة للتوتر السطحي من جزء أليف للشحم (غالبا سلسلة ألكيل) وجزء أليف للماء (المجموعة القطبية الرئيسية). وتبعا لشحنة المجموعة القطبية الرئيسية تصنف المواد المخفضة للتوتر السطحي إلى فئات مختلفة: أيونية، وكاتيونية وغير أيونية أو أمفوتيرية. وبسبب تنوع المجموعات القطبية الرئيسية، تشكل المواد المخفضة للتوتر السطحي فئة متنوعة التركيب من المركبات التي تعين وفقا لنشاطها السطحي أكثر منه وفقا لتركيبها الكيميائي. وينبغي بالتالي دراسة قدرة المواد المخفضة للتوتر السطحي على التراكم الأحيائي فيما يتصل بالفئات الفرعية المختلفة التي تنتمي إليها (أيونية، أو كاتيونية، أو غير أيونية أو أمفوتيرية)، وليس بمجموعة المواد المخفضة للتوتر السطحي في مجملها. والمواد المخفضة للتوتر السطحي قد تكون مستحلبات يصعب فيها تعيين الإتاحة الحيوية. ويمكن أن يؤدي تكوّن فتيئات (ميسلات) إلى تعديل الجزء المتاح حيويا، حتى إذا كان يبدو تكوّن محلول، مما يؤدي إلى مشكلات في تفسير القدرة على التراكم الأحيائي.

#### م ٩-٥-٣-٥-٢ عوامل التركيز الأحيائي المستمدة من التجارب العملية

تبين قيم معامل التركيز الأحيائي المقيسة أن معامل التركيز قد يزيد مع زيادة طول سلسلة الألكيل في الجزيء ويكون معتمدا على موقع ارتباط المجموعة القطبية الرئيسية، وكذلك على الخواص التركيبية الأخرى.

#### م ٩-٥-٣-٥-٣ معامل التوزع أو كتانول - ماء (ك<sub>ow</sub>)

في حالة المواد المخفضة للتوتر السطحي، لا يمكن تعيين معامل التوزع أو كتانول - ماء بطريقة القارورة الهزازة أو طريقة التقليل البطيء بسبب تكوّن المستحلبات. كما أن جزيئات المادة المخفضة للتوتر السطحي تكون موجودة في الطور المائي في صورة أيونات بشكل حصري تقريبا، في حين يتعين أن تتراوح مع أيون مضاد حتى تذوب في الأوكتانول. من هنا، لا يبين التقدير التجريبي لمعامل التوزع أو كتانول - ماء توزيع المواد المتأينة المخفضة للتوتر السطحي (Tolls, 1998). ومن ناحية أخرى، اتضح أن التركيز الأحيائي للمواد المخفضة للتوتر السطحي الأيونية وغير الأيونية يزيد مع زيادة الألفة للشحم (Tolls, 1998). وأوضح تولز (Tolls, 1998) أنه بالنسبة لبعض المواد المخفضة للتوتر السطحي، يمكن لقيمة لوك<sub>ow</sub> المقدرة باستخدام برنامج LOGKOW أن تمثل القدرة على التراكم الأحيائي؛ غير أنه يلزم في حالة مواد أخرى مخفضة للتوتر السطحي إدخال بعض التصحيحات على قيمة لوك<sub>ow</sub> المقدرة، وذلك باستخدام طريقة روبرتس (Roberts, 1989). وتظهر هذه النتائج أن نوعية العلاقة بين تقديرات لوك<sub>ow</sub> والتركز الأحيائي تعتمد على فئة المادة المخفضة للتوتر السطحي المعنية ونوعها المحدد. لذلك، ينبغي توخي الحذر في تصنيف القدرة على التركيز الأحيائي على أساس قيم لوك<sub>ow</sub>.

#### م ٩-٥-٤ البيانات المتضاربة وعدم توفر البيانات

#### م ٩-٥-٤-١ بيانات معامل التركيز الأحيائي المتضاربة

في الحالات التي تتاح فيها بيانات متعددة لمعامل التركيز الأحيائي لمادة واحدة، يمكن أن توجد بيانات متضاربة. وبصفة عامة، يجب تفسير البيانات المتضاربة لمادة خضعت عدة مرات لاختبار مناسب للتركز الأحيائي وفقا

لسنهج من نوع "وزن الأدلة". ويعني هذا النهج أنه إذا تم الحصول لمادة ما على قيم تجريبية لمعامل التركيز الأحيائي  $\leq 0.5$ ، وجب استخدام البيانات التي تتسم بأفضل جودة ممكنة والبيانات الأفضل توثيقاً لتعيين قدرة المادة على التركيز الأحيائي. وإذا ظلت الاختلافات موجودة، على سبيل المثال، إذا توفرت قيم عالية الجودة لمعامل التركيز الأحيائي لأنواع مختلفة من الأسماك، فإنه ينبغي استخدام أعلى قيمة صحيحة كأساس للتصنيف. وعندما تتاح مجموعات بيانية أكبر (4 قيم أو أكثر) للنوع الأحيائي ذاته ولمرحلة الحياة ذاتها، فإنه يمكن استخدام المتوسط الهندسي لقيم معامل التركيز الأحيائي باعتباره القيمة التمثيلية لمعامل التركيز الأحيائي لذلك النوع الأحيائي.

م ٩-٥-٤-٢ بيانات لوكيوم المتضاربة

قد تنشأ نتائج متضاربة في الحالات التي تتوفر فيها بيانات متعددة للوغاريتم لوكيوم للمادة ذاتها. فإذا تم الحصول على بيانات لوكيوم  $\leq 0.5$ ، فإنه ينبغي استخدام البيانات ذات الجودة الأعلى والأفضل توثيقاً من أجل تعيين قدرة المادة على التركيز الأحيائي. وإذا ظلت الاختلافات موجودة، فإنه ينبغي بصفة عامة إعطاء أسبقية لأعلى قيمة صحيحة. وفي هذه الحالة، يمكن الاسترشاد بقيمة مقدره للوغاريتم لوكيوم على أساس العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR).

م ٩-٥-٤-٣ حكم الخبرة

في حالة عدم توفر أية قيمة لمعامل التركيز الأحيائي أو قيمة للوغاريتم لوكيوم مقدره بالتجربة، ولا يتوفر أي تنبؤ للوغاريتم لوكيوم، فإنه يمكن تقييم القدرة على التركيز في البيئة المائية عن طريق حكم خبرة. ويمكن أن يقوم حكم الخبرة على مقارنة بين تركيب الجزئي و تركيب مواد أخرى تتوفر بشأنها قيم للتركيز الأحيائي أو قيم للوغاريتم لوكيوم مقدره بالتجربة، أو على تنبؤات لقيمة ثابت التوزع لوكيوم.

م ٩-٥-٥-٥ مخططات اتخاذ القرار

م ٩-٥-٥-١ تم على أساس المناقشات والاستنتاجات المذكورة أعلاه وضع مخططات لاتخاذ القرار قد تُسهّل البت فيما إذا كانت مادة ما قادرة أو غير قادرة على التركيز الأحيائي في الأنواع الأحيائية المائية.

م ٩-٥-٥-٢ ويفضل لأغراض التصنيف في النهاية استخدام قيم للتركيز الأحيائي مستنبطة من التجربة وذات جودة عالية. ولا ينبغي استخدام قيم منخفضة الجودة أو غير مؤكدة الجودة لأغراض التصنيف إذا توفرت بيانات عن اللوغاريتم لوكيوم لأنها يمكن أن تعطي قيمة زائفة أو بالغة الانخفاض لمعامل التركيز الأحيائي، على سبيل المثال بسبب فرط قصر مدة التعرض التي لم يتم فيها بلوغ ظروف حالة الاتزان. وفي حالة عدم توفر قيمة لمعامل التركيز الأحيائي لأنواع أسماك يمكن استخدام بيانات عالية الجودة لمعامل التركيز الأحيائي في أنواع أحيائية أخرى (مثل بلح البحر).

م ٩-٥-٥-٣ وفيما يتعلق بالمواد العضوية، تفضل قيم عالية الجودة لثابت التوزع  $K_{ow}$  مشتقة من التجربة، أو قيم تم تقييمها في الدراسات المنشورة واعتبرت "قيماً موصى بها". وفي حالة عدم توفر بيانات تجريبية ذات جودة عالية يمكن لأغراض التصنيف استخدام قيم معتمدة للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط لتعيين قيمة لوكيوم، ويمكن استخدام قيمة QSAR المعتمدة هذه دون تعديل معايير التصنيف، إذا كانت قاصرة على مواد كيميائية ثبت جيداً انطباقها عليها. وفي حالة مواد مثل الأحماض والقواعد القوية، والمركبات الفلزية المعقدة، والمواد المخفضة للتوتر السطحي، ينبغي توفير قيمة لثابت التوزع لوكيوم مقدره على أساس علاقات التركيب - النشاط أو تقدير مبني على ذوبانية منفصلة في كل من ع - أوكتانول والماء بدلاً من إجراء تقدير تحليلي لثابت التوزع لوكيوم.

م ٩-٥-٥-٤ وإذا كانت البيانات متوفرة لكنها غير معتمدة، وجبت الاستعانة بحكم خبرة.

م ٩-٥-٥-٥ وهكذا يمكن البت فيما إذا كانت مادة ما قادرة أو غير قادرة على التركيز الأحيائي في الكائنات العضوية المائية باتباع المخطط التالي:

قيمة صحيحة لمعامل التركيز الأحيائي معينة بالتجربة/ذات جودة عالية ← نعم:

- ← معامل التركيز الأحيائي م ت ح  $\leq 500$ : المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ← معامل التركيز الأحيائي م ت ح  $> 500$ : المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي.

قيمة صحيحة لمعامل التركيز الأحيائي معينة بالتجربة/ذات جودة عالية ← لا:

- ← قيمة صحيحة للوغاريتم لوكأوم معينة بالتجربة/ذات جودة عالية ← نعم:
- ← لوكأوم  $\leq 4$ : المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ← لوكأوم  $> 4$ : المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي

قيمة صحيحة لمعامل التركيز الأحيائي معينة بالتجربة/ذات جودة عالية ← لا:

- ← قيمة صحيحة للوغاريتم لوكأوم معينة بالتجربة/ذات جودة عالية ← لا:
- ← استخدام قيم صحيحة لعلاقات التركيب - النشاط QSAR لتقدير قيمة لوكأوم ← نعم:
- ← لوكأوم  $\leq 4$ : المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ← لوكأوم  $> 4$ : المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي

م ١-١-٦-٩ يرجع تاريخ استخدام العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط في علم السموميات المائية إلى الأعمال التي أجراها في أواخر القرن التاسع عشر أوفرتون (Overton) في زيورخ (Lipnick, 1986) وماير (Meyer) في ماربورغ (Lipnick, 1989a). وقد أوضح هذان الباحثان أن قدرة المواد على إحداث تآكل في صغار الضفادع وصغار الأسماك ترتبط ارتباطاً مباشراً بمعامل توزعها المقيس بين زيت الزيتون والماء. وطرح أوفرتون في دراسته في ١٩٠١ "Studien über die Narkose" فرضية بأن هذا الارتباط يعكس السمية التي تحدث في تركيز أو حجم جزئي (مولي) قياسي، في نطاق موقع جزئي معين في داخل الكائن العضوي (Lipnick, 1991a). كما أنه خلص إلى أن هذا يناظر التركيز أو الحجم نفسه في مختلف الكائنات، بغض النظر عما إذا كان الامتصاص من الماء أو عن طريق استنشاق غازي. ويعرف هذا الارتباط في علم التآكل باسم نظرية ماير - أوفرتون.

م ٢-١-٦-٩ واقترح كورفن هاناش ومعاونوه في كلية بومونا استخدام نظام ع- أوكتانول - ماء كنظام قياسي للتوزيع، ووجد أن معاملات التوزيع هذه قيم جمعية تركيبية يمكن تقديرها مباشرة على أساس التركيب الكيميائي. وذكر هؤلاء الباحثون كذلك أنه يمكن تصميم نماذج للعلاقات الكمية بين التركيب والنشاط على أساس تحليل إحصائي للانحدار (regression) في النتائج. وأعلن الباحثون عن طريق تطبيق هذا النهج في عام ١٩٧٢ ما مجموعه ١٣٧ نموذجاً للعلاقات الكمية للتركيب والنشاط في شكل  $\log(1/C) = A \log K_{ow} + B$  حيث  $K_{ow}$  هو معامل التوزيع بين ع - أوكتانول والماء، و C التركيز المولي للمادة الكيميائية الذي يسبب استجابة بيولوجية قياسية لتأثير المركبات العضوية غير الإلكتروليتية غير المتفاعلة في حيوانات كاملة، أو أعضاء، أو خلايا، بل وأنزيمات نقية. وكانت الانحدارات ومقاطع محاور الإحداثيات متطابقة تقريباً في خمس من هذه المعادلات التي تتعلق بسمية خمسة كحولات بسيطة أحادية الهدروكسيل الخمسة أنواع من الأسماك، وكانت في الواقع مطابقة تقريباً لما توصل إليه كونمان (Könemann) في ١٩٨١، الذي يبدو أنه لم يكن على علم بأعمال هاناش السابقة. وأثبت كونمان وآخرون أن كل هذه المواد البسيطة غير الإلكتروليتية وغير المتفاعلة تعمل من خلال آلية تآكل في اختبار السمية الحادة في الأسماك، مما يؤدي إلى سمية دنيا أو سمية خط الأساس (Lipnick, 1989b).

م ١-٢-٦-٩ يمكن أن تكون هناك مواد غير إلكتروليتية أخرى أشد سمية مما تتنبأ به قيمة مقدرة لعلاقة التركيب - النشاط QSAR. لكنها لا تكون أقل سمية إلا نتيجة لخطأ في إجراء الاختبار. وتشمل أخطاء إجراء الاختبار البيانات المتعلقة بمركبات مثل الهدروكربونات التي تميل إلى التطاير أثناء التجربة، وكذلك بالمركبات الكارهة بشدة للماء، التي قد تكون مدة اختبار سميتها الحادة غير كافية لبلوغ توزيع حالة الاتزان بين التركيز في الطور المائي (محلل الاختبار في المربي المائي) وموقع التأثير المخدر الداخلي الكاره للماء. ويظهر الرسم البياني لعلاقة التركيب - النشاط التي تمثل لوكوم تبعاً للوغاريتم التركيز لو ت لهذه المواد البسيطة غير الإلكتروليتية وغير المتفاعلة، علاقة خطية شريطة بلوغ هذا الاتزان قبل نهاية الاختبار. وفيما وراء هذه النقطة، تلاحظ علاقة ثنائية الخطية، تكون فيها المادة الكيميائية الأشد سمية هي التي تعطي القيمة الأكبر للوغاريتم لوكوم التي يتحقق فيها الاتزان (Lipnik, 1995).

م ٢-٢-٦-٩ وتفرض ظاهرة عتبة الذوبانية في الماء مشكلة تجريبية أخرى. فعندما يكون التركيز السمي اللازم لإحداث التأثير أعلى من حد ذوبانية المركب في الماء لا يلاحظ أي تأثير، حتى في حالة التشبع في الماء. كما أن المركبات التي يقترب تركيزها السمي المتوقع من حد الذوبانية في الماء لا تحدث تأثيراً هي الأخرى إذا كانت مدة الاختبار غير كافية لبلوغ الاتزان. وتلاحظ ظاهرة مماثلة للعتبة في حالة المركبات المخفضة للتوتر السطحي إذا كانت السمية متوقعة عند تركيز أعلى من التركيز الحرج للميسلات. وبينما يمكن لهذه المواد ألا تظهر سمية في هذه الظروف عند اختبارها بمفردها، فإن مساهمتها السمية تكون واضحة في المخالط دائمًا. وبالنسبة للمركبات التي تعطي قيمة متطابقة للوغاريتم لوكوم، تعكس الاختلافات في الذوبانية في الماء اختلافات في المحتويات الحرارية للانصهار، المسجلة عند نقطة الانصهار. ونقطة

الانصهار هي انعكاس لدرجة ثبات النسق البلوري وتعتمد قيمته على الروابط الهيدروجينية بين الجزئية، وعدم المرونة البنيوية، والتماثل. وكلما زاد تماثل المركب كلما كانت نقطة انصهاره أعلى (Lipnick, 1990).

### م ٩-٦-٣ مشكلة نمذجة علاقة التركيب - النشاط

م ٩-٦-٣-١ إن اختيار قيمة مناسبة لعلاقة التركيب النشاط يعني أن يعطي النموذج تنبؤا موثوقا لسمية مادة كيميائية لم تختبر أو لنشاطها الحيوي. وبصفة عامة، تتناقص الموثوقية مع تزايد تعقيد التركيب الكيميائي، ما لم تكن قيمة علاقة التركيب - النشاط مشتقة لمجموعة ضيقة من المواد الكيميائية تشبه المادة المرشحة في التركيب. وفي المعتاد، تستخدم نماذج لعلاقة التركيب - النشاط مشتقة لرتب ضيقة محدودة من المواد الكيميائية في تطوير المستحضرات الصيدلانية متى تم تعيين مركب رائد جديد، ومتى كانت هناك حاجة إلى إدخال تعديلات تركيبية طفيفة لزيادة نشاطه (وتقليل سميته). والهدف، إجمالاً، هو عمل تقديرات عن طريق الاستيفاء الداخلي أكثر منه عن طريق الاستكمال الخارجي.

م ٩-٦-٣-٢ وعلى سبيل المثال، عندما تتوفر البيانات المتعلقة بالتركيز القاتل للنصف ت ق. عند تعرض ٩٦ ساعة في سمك المنوه (Pimephales promelas) بالنسبة للإيثانول، ع- بوتانول، ع - هكسانول، ع - نونانول، فإن التنبؤات تكون موثوقة إلى حد ما بالنسبة لتأثيرات ع- بروبانول، أو ع - بنتانول. وبالمقابل، يكون مثل هذا التنبؤ أقل موثوقية بالنسبة لتأثير الميثانول لأن الأمر يتعلق هنا باستكمال خارجي لعدد من ذرات الكربون أقل بشكل واضح من العدد في الكحولات المختبرة الأخرى. والواقع، يكون سلوك المركب الأول في هذه المجموعة المتشكلة عادة الأشد شذوذاً ولا ينبغي التنبؤ به على أساس البيانات المتعلقة بالمركبات الأخرى في المجموعة. بل إن سمية الكحولات ذات السلسلة المتفرعة يمكن أن تشكل استكمالاً خارجياً غير معقول تبعاً للتأثير المعني. ويصبح هذا الاستكمال أقل موثوقية إلى حد ارتباط السمية بإنتاج نواتج أيضاً، وليس بخواص المركب الأم لتأثير محدد ما. وبالمثل، إذا كانت السمية تحدث من خلال آلية ارتباط بمتلق محدد، فإن التأثيرات الملاحظة نتيجة لإدخال تعديلات طفيفة يمكن أن تكون ذات شأن كبير.

م ٩-٦-٣-٣ إن ما يحكم في النهاية صلاحية هذه التنبؤات هو الدرجة التي تعمل بها المركبات المستخدمة لاشتقاق قيمة QSAR لتأثير بيولوجي محدد من خلال آلية جزئية عامة. وفي كثير من الحالات، إن لم يكن في معظمها، لا تمثل قيمة QSAR معينة نموذجاً آلياً، ولكن مجرد نموذج ترابطي. ويجب أن يكون النموذج الآلي الصحيح بالفعل مبنياً على سلسلة من المنتجات الكيميائية التي تعمل جميعها وفق آلية جزئية واحدة وتخضع لمعادلة تستخدم واحداً أو أكثر من البارامترات المرتبطة بشكل مباشر بوحدة أو أكثر من مراحل الآلية المعنية. وتعرف هذه البارامترات أو الخواص بصورة أعم تحت اسم البيانات الجزئية الواصفة. وينبغي مراعاة أن عدداً من هذه الواصفات الجزئية الشائعة الاستخدام ليس لها بالضرورة تفسير فيزيائي مباشر. ويرجح في النموذج الترابطي أن يكون التوافق الإحصائي للبيانات أضعف منه في النموذج الآلي حتى إذا أخذت في الاعتبار حدود النموذج الآلي المذكورة آنفاً. والآليات ليست مفهومة تماماً بالضرورة، ولكن ما هو معروف يمكن أن يكون كافياً لتعزيز هذا النهج. وفي حالة النماذج الترابطية تتزايد موثوقية التنبؤات إذا كان نطاق الترابط محدوداً: على سبيل المثال، الفئات الأليفة للإلكترولونات، مثل الأكريلات، التي تكون فيها درجة التفاعلية مماثلة والسمية يمكن أن تقاس لأي مركب كيميائي "جديد" باستخدام نموذج يقوم على معيار لوك، وم وحده.

م ٩-٦-٣-٤ وكمثال، نجد أن الكحولات الأولية والكحولات الثانوية التي تحتوي رابطة ثنائية أو ثلاثية متصلة مع مجموعة الهيدروكسيل (الكحول الأليلي أو الكحول البروبارجيلي) تتسم بسمية أشد من السمية التي يتنبأ بها نموذج QSAR للمركبات المشبعة المناظرة. وقد نسب هذا السلوك إلى آلية كامنة الألفة للإلكترولونات (Proelectrophile) تنطوي على تنشيط أبيض بواسطة الإنزيم الشائع ديهيدروجيناز الكحول للألدهيدات غير المشبعة ألفا وبيتا والكتيونات المناظرة التي يمكن أن تعمل كمواد أليفة للإلكترولونات من خلال آلية مُتَقَبَّل من نوع آلية ميشيل (Veith et al., 1989). وتسلك هذه المركبات في وجود مثبط الإنزيم ديهيدروجيناز الكحول مثل الكحولات الأخرى، ولا تتسم بسمية مفرطة تتفق مع الفرضية الآلية.

م ٥-٣-٦-٩ يصبح الوضع أكثر تعقيدا بسرعة متى تجاوز المرء سلسلة متشاكلة من المركبات. مثال ذلك، مشتقات البترين البسيطة. وقد تبدو سلسلة مركبات الكلوروبترين كسلسلة مماثلة للسلسلة المتشاكلة. ولا يرجح أن يكون هناك اختلاف كبير في سمية الثلاثة مركبات ثنائي كلوروبترين الأيسومرية بحيث تكون قيمة QSAR للكلوروبترينات القائمة على أساس بيانات اختبار أحد هذه الأيسومرات كافية. فماذا عن الاستبدال في المجموعات التفاعلية الأخرى في حلقة البترين؟ على خلاف الكحول الأليفاتي، تؤدي إضافة مجموعة هيدروكسيل تفاعلية إلى حلقة بترين إلى إنتاج فينول لا يعود متعادلا بعد، ولكن مركب حمضي متأين، بسبب الاستقرار الرنيني للشحنة السالبة الناتجة. وهكذا، لا يسلك الفينول كمادة مخدرة حقيقية. وبإضافة بدائل أليفة للإلكترونات على الفينول (مثل ذرات الكلور) ننتقل إلى مركبات تعمل كعوامل تفكيك الفسفنة المؤكسدة (على سبيل المثال، مييد الحشائش دينوسب). ويؤدي الاستبدال باستخدام مجموعة ألدهيد إلى زيادة في السمية من خلال آلية الألفة للإلكترونات لأن هذه المركبات تتفاعل مع مجموعات الأمينو من قبيل مجموعة ليسين أمينو-٤ لتكوين ناتج إضافة من نوع قاعدة شيف (Schiff). وبالمثل، يعمل كلوريد البتريل كمركب أليف للإلكترونات لتكوين ناتج إضافة تساهمية مع مجموعات سلفدريل. وينبغي عند التنبؤ بسمية مركب غير محتمر أن تدرس بعناية التفاعلية الكيميائية لهذه المجموعات وكثير من المجموعات التفاعلية الأخرى، وتفاعل بعضها مع بعض، وأن تبذل محاولات لتوثيقها من الدراسات الكيميائية المنشورة (Lipnik, 1991b).

م ٦-٣-٦-٩ وبالنظر إلى هذه القيود في استخدام قيم علاقة التركيب - النشاط QSAR لعمل التنبؤات، تستخدم هذه الطريقة كأفضل وسيلة لوضع أولويات الاختبار، وليس كبديل للاختبار، ما لم تتوفر بيانات آلية معينة عن المركب غير المختبر نفسه. والواقع، أن عدم القدرة على عمل تنبؤ بتأثيرات تعرض وتسرب معروفين في البيئة يمكن في ذاته أن يكون كافيا للشروع في إجراء اختبارات أو استحداث نموذج جديد لقيم علاقة التركيب - البيئة لفئة ما من المنتجات الكيميائية التي تتطلب مثل هذه المعلومات. ويمكن وضع نموذج لعلاقة التركيب - النشاط بالتحليل الإحصائي، وبخاصة بتحليل الانحدار، من مثل هذه المجموعة من البيانات. ويمكن، كمحاولة أولى استخدام البيان الجزئي الواسف الأكثر شيوعا وهو لوكاوم.

م ٧-٣-٦-٩ وبالمقابل، يتطلب اشتقاق آلية تعتمد على نموذج علاقة التركيب - النشاط فهما أو فرضية عملية للآلية الجزئية، ومعرفة البارامترات التي تستطيع نمذجتها بشكل مناسب. ومن المهم مراعاة أن هذا يختلف عن فرضية تتعلق بأسلوب الفعل الذي يتصل بالاستجابة البيولوجية/الفسيولوجية وليس بالآلية الجزئية.

#### م ٤-٦-٩ استخدام قيم QSAR في التصنيف المائي

م ١-٤-٦-٩ تعتبر الخواص المتأصلة التالية للمواد مناسبة لأغراض التصنيف فيما يتصل بالبيئة المائية:

- (أ) معامل التوزع ع - أوكتانول - ماء لوكاوم ( $K_{ow}$ )؛
- (ب) معامل التركيز الأحيائي م ت ح (BCF)؛
- (ج) الانحلالية - غير الأحيائية والتحلل الأحيائي؛
- (د) السمية المائية الحادة للأسماك، وبراغيث الماء والطحالب؛
- (هـ) السمية الممتدة للأسماك وبراغيث الماء.

م ٢-٤-٦-٩ وتفضل بيانات الاختبار دائما على التنبؤات على أساس علاقة التركيب - النشاط (QSAR)، بشرط أن تكون بيانات الاختبار صحيحة، مع استخدام قيم QSAR للملء ثغرات البيانات لأغراض التصنيف. ونظرا لتباين موثوقية القيم المتاحة لعلاقة التركيب - النشاط وتباين نطاق تطبيقها، تنطبق قيود مختلفة على التنبؤ بكل من نقط انتهاء الملاحظة المذكورة. ومع ذلك، إذا كان مركب مختبر ما ينتمي إلى رتبة كيميائية أو نوع تركيب (انظر أعلاه) يوجد بالنسبة له قدر من الثقة في الفائدة التنبؤية لنموذج علاقة التركيب - النشاط، فإنه تجدر مقارنة هذا التنبؤ مع بيانات الاختبار العملي، حيث أنه ليس من غير المعتاد استخدام هذا النهج لكشف بعض عيوب وأخطاء التجريب (التطير، عدم كفاية مدة الاختبار لبلوغ حالة الاتزان، وحد الذوبانية في الماء) في البيانات المقيسة، وهو ما يسفر غالبا عن تصنيف المواد في رتبة سمية أدنى من السمية الفعلية.



م ٩-٦-٤-٣ وعندما تكون قيمتان أو أكثر من قيم علاقة التركيب - النشاط منطبقة أو تبدو قابلة للانطباق، يكون من المفيد مقارنة تنبؤات هذه النماذج المتنوعة فيما بينها بنفس الطريقة التي تقارن بها بيانات التنبؤ مع البيانات المقيسة (كما ذكر أعلاه). فإذا لم يكن هناك تباين بين هذه النماذج، فإن النتيجة تشجع على الثقة في صحة التنبؤات. وقد يعني ذلك بالطبع أن جميع النماذج قد وضعت باستخدام بيانات عن مركبات متشابهة وباستخدام طرق إحصائية متماثلة. ومن ناحية أخرى، إذا كانت التنبؤات مختلفة بشدة، فإن هذه النتيجة تتطلب مواصلة فحصها. وهناك دائما احتمال ألا يعطي أي من النماذج المستخدمة تنبؤا صالحا. وكخطوة أولى، ينبغي دراسة تراكيب وخواص المواد الكيميائية المستخدمة لاشتقاق كل من النماذج التنبؤية لمعرفة ما إذا كانت أي نماذج مبنية على مواد كيميائية مشابهة في هذه الجوانب مع المادة الكيميائية المطلوب عمل تنبؤ بشأنها. فإذا كانت مجموعة من البيانات تضم مادة مشابهة استخدمت في اشتقاق النموذج، وجبت مقارنة القيمة المقيسة في قاعدة بيانات ذلك المركب مع التنبؤ الذي استنبط باستخدام النموذج. فإذا كانت النتائج تتوافق عموما مع النموذج، فإن هذا النموذج هو على الأرجح النموذج الذي يكون استخدامه أكثر موثوقية.

م ٩-٦-٤-٤ وضعت وكالة الولايات المتحدة لحماية البيئة (US EPA) مؤخرا على موقعها على شبكة الإنترنت مشروع وثيقة بعنوان "وضع الفئات الكيميائية في برنامج اختبار المواد الكيميائية ذات حجم الإنتاج الكبير (HPV)". وتقرح الوثيقة استخدام فئات المنتجات الكيميائية لغرض "... إجراء تجميع طوعي لمجموعة بيانات الفرز (SIDS) المتعلقة بكامل المنتجات الكيميائية المدرجة على قائمة المواد الكيميائية المنتجة بكميات كبيرة (HPV) في الولايات المتحدة ... (لتوفير) بيانات الفرز الأساسي اللازمة لعمل تقييم مبدئي للخواص الكيميائية - الفيزيائية للمواد الكيميائية، ومصيرها في البيئة، وتأثيراتها في صحة الإنسان والبيئة" (US EPA, 1999). وتتضمن هذه القائمة "... نحو ٢٨٠٠ مادة كيميائية تنتج بكميات كبيرة تم حصرها في ١٩٩٠ في إطار تحديث جرد المواد السمية الذي يقضي به قانون مراقبة المنتجات الكيميائية (Toxic Substances Control Law)".

م ٩-٦-٤-٥ ويتمثل أحد النهج المقترحة في أنه "... عندما يكون لذلك ما يبرره من الناحية العلمية، ... تدرس المواد الكيميائية المتشابهة بشكل مباشر باعتبارها مجموعة واحدة، أو فئة واحدة، بدلا من اختبار كل منها على حدة. ومن هذا المنظور، ليس من الضروري إخضاع كل منتج كيميائي للاختبار لكل معيار من معايير التأثير في مجموعة بيانات الفرز (SIDS). ويمكن تبرير هذه الاختبارات المحدودة بشرط "... أن تسمح مجموعة البيانات النهائية بتقييم التأثيرات غير المختبرة، من الناحية المثالية بطريقة الاستيفاء الداخلي (interpolation) [تنبيه: هذه النقطة مهمة] بين مركبات الفئة أو فيما بين هذه المركبات". وتشرح عملية تعريف هذه الفئات والحصول على هذه البيانات في مشروع وثيقة وكالة حماية البيئة (US EPA).

م ٩-٦-٤-٦ وهناك نهج ثان يتطلب قدرا أقل من البيانات (US EPA, 2000a) يتمثل في "... تطبيق مبادئ علاقة التركيب - النشاط SAR على أي مركب كيميائي مفرد قريب الشبه من مركب أو عدة مركبات معروفة بدرجة أفضل (المواد المتشابهة). ويتمثل نهج ثالث في استخدام "توليفة من هذين النهجين: نهج الفئة ونهج التشابه.. [مثل النهج] المتبع في برنامج ECOSAR (US EPA, 2000b)، وهو برنامج حاسوبي يقوم على بيانات علاقة التركيب - النشاط (SAR)، يمكن الحصول منه على قيم للسمية البيئية". وتتضمن وثيقة US EPA أيضا بالتفصيل تاريخ استخدام بيانات علاقة التركيب - النشاط في برنامج US EPA في دراسة المنتجات الكيميائية الجديدة، والمسار الذي يتبع في جمع وتحليل البيانات المستخدمة في هذه النهج المتعلقة بعلاقة التركيب - النشاط (SAR).

م ٩-٦-٤-٧ وقد نشر مجلس الوزراء النوردي تقريرا (Pederson et al., 1995) بعنوان "تصنيف الأخطار البيئية" يتضمن معلومات عن جمع البيانات وتفسيرها، وقسما (٥-٢-٨) بعنوان "تقديرات العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) للدوائية في الماء والسمية المائية الحادة". ويناقش هذا القسم أيضا تقدير الخواص الكيميائية الفسيولوجية، بما فيها لوكريم. ولأغراض التصنيف، يوصى باستخدام طرائق التقدير للتنبؤ بـ "السمية المائية الحادة الدنيا" للمركبات المتعادلة، العضوية، غير المتفاعلة وغير المتأينة، مثل الكحوليات والكيبتونات، والإيثرات والألكيلات، وهاليدات الأريل، ويمكن استخدامها أيضا للهيدروكربونات الأروماتية، والهيدروكربونات الأروماتية المهلجنة، والهيدروكربونات الأليفاتية، وكذلك أملاح الكبريتيد وثاني الكبريتيد" على النحو الذي ذكر سابقا في الوثيقة الإرشادية لمنظمة التعاون والتنمية (OECD, 1995). وتتضمن الوثيقة النوردي أيضا أقرصا مرنة للتطبيق الحوسبي لبعض هذه الطرائق.

م ٨-٤-٦-٩-٩ ونشر المركز الأوروبي للسموميات البيئية وسموميات المواد الكيميائية (ECETOC) تقريراً بعنوان "استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) في اختبار صلاحية البيانات أو ملء ثغرات البيانات لأغراض وضع الأولويات، وتقرير الأخطار، والتصنيف" (ECETOC, 1998). وتوصف في التقرير طرائق QSAR للتنبؤ بالمصير البيئي والسمية المائية. ويذكر التقرير أن هناك حاجة إلى توفير مجموعة متناسقة من البيانات عن تأثير ما (نقطة انتهاء الملاحظة)، تتعلق بنطاق محدد جيداً من التراكيب الكيميائية ("النطاق")، يمكن على أساسها تكوين مجموعة من بيانات المحاكاة. وتناقش الوثيقة أيضاً ميزة الآلية المبنية على نماذج، واستخدام التحليل الإحصائي في وضع قيم QSAR، وكيفية تقييم "الحالات الشاذة".

م ٩-٤-٦-٩-٩ معامل التوزع ع - أوكتانول - ماء (ك/يوم)

م ١-٩-٤-٦-٩-٩ تتوفر طرائق محوسبة مثل (CLOGP (US EPA, 1999)، و (LOGKOW (US EPA, 2000a)، و (SPARC (US EPA, 2000b) لحساب قيمة لوكيوم من التركيب الكيميائي مباشرة. ويقوم البرنامجان CLOGP و LOGKOW على إضافة إسهامات المجموعات التفاعلية. بينما يقوم برنامج SPARC على حوارزم نظري بدرجة أكبر يحاكي التركيب الكيميائي. ويجب اتخاذ جانب الحذر عند استخدام قيم محسوبة للمركبات القابلة للتحلل بالماء أو للتفاعل على نحو آخر، لأنه يجب أخذ هذه التحولات في الاعتبار في تفسير بيانات اختبار السمية المائية لهذه المنتجات الكيميائية التي تتفاعل. وبصفة عامة، لا يمكن استخدام سوى نموذج SPARC للمركبات غير العضوية والمركبات الفلزية العضوية. ومن ناحية أخرى، يتطلب تقدير لوكيوم أو السمية المائية للمركبات المخفضة للتوتر السطحي، وعوامل الاستحلاب، والمخاليط طرائق خاصة.

م ٢-٩-٤-٦-٩-٩ ويمكن حساب قيم لوكيوم للمركب خماسي كلوروفينول والمركبات المشابهة سواء في شكلها المتأين أو غير المتأين (المتعادل). ويمكن من حيث المبدأ عمل الشيء نفسه لبعض الجزيئات المتفاعلة (مثل ثلاثي كلوروبترول) شريطة مراعاة تفاعليتها وتحللها اللاحق بالماء. وبالمثل، تمثل قيمة pKa بارامتراً ثانياً لهذه الفينولات المتأينة. ويمكن استخدام نماذج خاصة لحساب قيم لوكيوم للمركبات الفلزية العضوية، لكن يجب أن تطبق هذه النماذج بحذر لأن بعض هذه المركبات توجد في الواقع في شكل أزواج من الأيونات في الماء.

م ٣-٩-٤-٦-٩-٩ وفي حالة المركبات الفائقة الألفة للشحم، يمكن أخذ قياسات لوكيوم تصل إلى ٦-٥-٦، باستخدام طريقة القارورة الهزازة، ويمكن توسيع نطاق القياس حتى قيم لوكيوم تصل إلى نحو ٨ وذلك باستخدام طريقة التقليل البطيء (Bruijn et al., 1989). وتعتبر الحسابات مفيدة حتى في الاستكمال الخارجي بما يتجاوز ما يمكن قياسه بأي من هاتين الطريقتين. وينبغي بالطبع مراعاة أن نماذج العلاقات الكمية QSAR للسمية، الخ. تقوم على مواد كيميائية لها قيم منخفضة للوغاريتم لوكيوم، ويكون التنبؤ ذاته استكمالاً خارجياً أيضاً؛ ومعروف في الواقع أنه في حالة التركيز الأحيائي، تصبح العلاقة مع لوكيوم علاقة غير خطية في القيم الأعلى. وفي حالة المركبات ذات القيم المنخفضة للوغاريتم لوكيوم، يمكن أيضاً تطبيق إسهام المجموعات التفاعلية، لكن ذلك ليس مفيداً جداً لأغراض تقدير الأخطار حيث أنه يمكن أن يحدث لهذه المواد، وخصوصاً ذات قيم لوكيوم السالبة، توزع قليل، إن كان هناك توزع أصلاً، في المواقع الأليفة للشحم، وأن هذه المواد، وفقاً لأوفرتون (Overton)، تسبب سمية من خلال تأثيرات تناضحية (أسموزية) (Lipnick, 1986).

م ١٠-٤-٦-٩-٩ معامل التركيز الأحيائي

م ١-١٠-٤-٦-٩-٩ في حالة توفير قيم لمعامل التركيز الأحيائي مقيسة في التجربة، يلزم استخدامها لأغراض التصنيف. ويجب إجراء قياسات التركيز الأحيائي على عينات نقية، في تركيبات اختبار أقل من حد الذوبانية في الماء، وطوال مدة كافية لبلوغ حالة الاتزان في الحالة الساكنة بين تركيز المادة في الماء وتركيزها في أنسجة السمك. كما أنه في حالة اختبارات التركيز الأحيائي في فترة ممتدة، تستقر العلاقة مع لوكيوم وفي النهاية تنقص. وفي ظروف البيئة، يحدث التركيز الأحيائي للمواد الكيميائية الأليفة بشدة للشحم في البداية عن طريق الامتصاص المزدوج من الغذاء والماء، ثم الانتقال إلى الامتصاص من الغذاء فقط عند قيمة لوكيوم تقع في حدود ٦. ومن ناحية أخرى، يمكن استخدام قيم لوكيوم مع نموذج QSAR كمؤشر للتنبؤ لقدرة المركبات العضوية على التركيز الأحيائي. وتميل الانحرافات عن قيم QSAR هذه إلى تجسيد اختلافات في المدى الذي تتعرض فيه المواد الكيميائية للأبيض في الأسماك. وهكذا، يمكن لبعض المواد الكيميائية مثل أملاح فثالات أن تتركز حيويًا بدرجة أقل كثيراً مما تشير إليه التنبؤات لهذا السبب. كما أنه ينبغي اتخاذ جانب الحيط عند مقارنة القيم المنتبأ بها لمعامل التركيز الأحيائي مع القيم الناتجة باستخدام مركبات مرقومة إشعاعياً، حيث قد يمثل التركيز المقيس في الأنسجة خليطاً من المادة الأم ونواتج الأيض، أو حتى المادة الأم أو ناتج أيض في ارتباط برابطة تساهمية.

م ٩-٦-٤-١٠-٢ ويفضل استخدام قيم تجريبية للوغارتم لوك.وم. غير أن القيم الأقدم عهدا الناتجة بطريقة القارورة الهزازة التي تكون أعلى من ٥,٥ ليست موثوقة، والأفضل في حالات كثيرة استخدام متوسط لقيم محسوبة أو إعادة قياس هذه القيم باستخدام طريقة التقلب البطيء (Bruijn et al. 1989). وفي حالة وجود شك معقول في دقة البيانات المقیسة، تستخدم قيم محسوبة للوغارتم لوك.وم.

#### م ٩-٦-٤-١١ الانحلالية - الأحيائية وغير الأحيائية

إن قيم QSAR التي تستخدم لتقييم الانحلال غير الأحيائي في الأطوار المائية هي علاقات خطية للطاقة الحرة (LFER) محددة في نطاق ضيق مباشر لرتب محددة من المواد الكيميائية والآليات. وعلى سبيل المثال، تتوفر مثل هذه العلاقات الخطية بالنسبة للتحلل المائي لكلوريدات البتريل (الكلوروبتولات) التي توجد فيها استبدالات متنوعة على الحلقة الأروماتية. وتميل نماذج هذه العلاقات LFER المحددة في نطاق ضيق إلى الوثوقية الكبيرة إذا توفرت بارامترات الاستبدالات المطلوبة المعنية. ويمكن عمل استكمال خارجي للتحلل بالضوء، أي أن التفاعل مع الأشعة فوق البنفسجية يعطي مواد متفاعلة، وذلك باستخدام التقديرات المأخوذة للنطاق البيئي الهوائي. وبينما لا تفضي هذه العمليات للأحيائية عادة إلى تحلل كامل للمواد العضوية، فإنها تعتبر غالباً نقاط بداية مهمة للتحلل، ويمكن أن تكون عاملاً محددًا لسرعة التحلل. وتكون قيم QSAR التي تستخدم لحساب الانحلالية الأحيائية إما نماذج خاصة لكل مركب على حدة (OECD, 1995)، أو نماذج تستخدم فيها إسهامات المجموعات التفاعلية، كما هو الحال في البرنامج BIODEG (Hansch et Leo, 1995; Meylan et Howard, 1995;) (Hilal et al., 1994; Howard et al., 1992; Boethling et al., 1994; Howard and Meylan, 1992; Loonen et al., 1999). ورغم أن نطاق تطبيق النماذج المعتمدة الخاصة بفترة ما من المركبات يكون مباشراً جداً، فإن نطاق تطبيق النماذج التي تستخدم فيها إسهامات المجموعات التفاعلية يمكن أن يكون أوسع، لكنه يقتصر على المركبات التي تحتوي تراكم تحتية يغطيها النموذج. وقد أوحى بعض دراسات اختبار الصلاحية بإمكانية استخدام تنبؤات الانحلالية الأحيائية التي تستنبط من النماذج التي تستخدم إسهامات المجموعات التفاعلية المتوفرة حالياً للتنبؤ بـ "الانحلالية غير السهلة" (USEPA, 1993; Langenberg et al., 1996; Pedersen et al., 1995)، وبالتالي "الانحلالية غير السريعة"، فيما يتعلق بتصنيف الأخطار على البيئة المائية.

#### م ٩-٦-٤-١٢ السمية المائية الحادة في الأسماك وبراغيث الماء والطحالب

يمكن التنبؤ بالسمية المائية الحادة للمنتجات الكيميائية غير المتفاعلة وغير الإلكتروليتية (السمية الأساسية) على أساس قيم لوك.وم المتصلة بها بدرجة ثقة مرتفعة، وذلك شريطة عدم كشف وجود مجموعات تفاعلية أليفة للإلكترونات أو كامنة الألفة للإلكترونات (Proelectrophile) أو تعمل من خلال آلية خاصة (انظر أعلاه). وتظل هناك مشكلات تتعلق بهذه المواد السمية الخاصة، التي يلزم اختيار قيمة QSAR المناسبة لها بأسلوب نظري. ويقدر غياب معايير بسيطة لتعيين طرائق الفعل السليمة، يتعين تطبيق حكم خبرة نظري لاختيار نموذج مناسب. وهكذا، يمكن أن يصل خطأ التنبؤات إلى عدة رتب عظم إذا استخدمت قيمة QSAR غير مناسبة، وفي حالة السمية الأساسية سيكون التنبؤ بسمية أقل وليس أكبر.

#### م ٩-٦-٤-١٣ السمية المائية على الأجل الطويل في الأسماك وبراغيث الماء

ينبغي عدم استخدام قيم محسوبة للسمية المزمنة في الأسماك وبراغيث الماء لإلغاء تصنيف قائم على بيانات تجريبية للسمية الحادة. ولا يتوفر سوى عدد قليل من النماذج المؤكدة لحساب السمية على الأجل الطويل في الأسماك وبراغيث الماء. وتبنى هذه النماذج فقط على ترابطات مع لوك.وم وتقتصر في تطبيقها على المركبات العضوية غير المتفاعلة وغير الإلكتروليتية، ولا تناسب المواد الكيميائية التي لها أساليب عمل خاصة في ظروف التعرض الممتد. ويعتمد التقدير الموثوق لقيم السمية الحادة على التمييز الصحيح بين آليات السمية المزمنة غير النوعية والنوعية، وإلا يمكن أن تكون السمية المتنبأ بها خاطئة بمقدار عدة رتب عظم. وينبغي ملاحظة أنه رغم أن فرط سمية مركبات كثيرة<sup>(٤)</sup> في اختبار السمية المزمنة يرتبط بفرط سميتها في اختبار السمية الحادة، فإن ذلك ليس هو الحال دائماً.

(٤) فرط السمية  $T_e =$  (السمية الأساسية المتنبأ بها) / (السمية الملحوظة).

م ١-٧-٩-١ يقوم النظام المتوائم لتصنيف المواد الكيميائية على تقييم الأخطار، وأساس تعيين الأخطار هو السمية المائية للمواد والمعلومات المتاحة عن سلوك التحلل والتركز الأحيائي (OECD, 1998). وحيث أن هذه الوثيقة لا تتناول إلا الأخطار المرتبطة بأي مادة عند ذوبان هذه المادة في عمود الماء، فإن التعرض من هذا المصدر محدود بدوبانية المادة في الماء والإتاحة الحيوية للمادة في الأنواع الأحيائية التي تعيش في البيئة المائية. وهكذا، تقتصر مخططات تصنيف الأخطار التي تنسب بها الفلزات والمركبات الفلزية على الأخطار التي تحدثها الفلزات ومركباتها عندما تكون متاحة (أي عندما تكون موجودة في شكل أيونات الفلز، على سبيل المثال  $M^+$  عندما يكون موجودا في صورة  $M-NO_3$ )، ولا تأخذ في الاعتبار حالات التعرض للفلزات ومركباتها غير الذائبة في عمود الماء وإن كانت لا تزال متاحة، من قبيل الفلزات الموجودة في الغذاء. ولا يتناول هذا القسم أيونات اللافلزات (مثل أيون  $CN^-$ ) الموجودة في المركبات الفلزية، والتي قد تكون سمية، أو التي قد تكون عضوية وقد تسبب أخطار التراكم الأحيائي أو استمرار وجودها في البيئة. ويجب أن تؤخذ في الاعتبار أيضا بالنسبة لهذه المركبات أخطار أيونات اللافلزات.

م ٢-١-٧-٩ ويحدد مستوى الأيون الفلزي الذي قد يوجد في المحلول نتيجة لإضافة الفلز و/أو مركباته، بقدر كبير، بعمليتين: مدى قدرته على الذوبان، أي ذوبانيته في الماء، ومدى قدرته على التفاعل مع الوسط بحيث يتحول إلى أشكال ذوابة في الماء. ويمكن أن يتباين بشدة معدل ومدى هذه العملية الأخيرة، المعروفة باسم "التحول" لأغراض هذه الإرشادات، بين المركبات المختلفة والفلز نفسه، والتحول عامل مهم في تعيين رتبة الأخطار المناسبة. ويرد بروتوكول (مخطط) تعيين هذا المعدل في المرفق ٩.

م ٣-١-٧-٩ وبصفة عامة، لا يعتبر معدل ذوبان المادة مناسبا لتعيين سميتها المتأصلة. غير أنه بالنسبة للفلزات وكثير من المركبات الفلزية غير العضوية القليلة الذوبان، تكون صعوبات تحقيق الإذابة بتقنيات التدويب العادية شديدة بحيث يستعذر تمييز عمليتي الذوبان والتحول. وهكذا، فإنه حيثما يكون المركب قليل الذوبان بدرجة كافية بحيث لا تتجاوز المستويات المذابة بعد محاولات التدويب العادية القيمة المتاحة للمعيار ت(ف) ق.٥، ينبغي التعامل مع معدل ومدى التحول. ويتأثر التحول بعدد من العوامل ليست أقلها خواص الوسط فيما يتعلق بالرقم الهيدروجيني (pH)، وعسر الماء، ودرجة الحرارة، الخ. وبالإضافة إلى هذه الخواص توجد عوامل أخرى تلعب دورا في تعيين مستوى أيونات الفلز الذائبة في الماء، منها حجم الجسيمات المختبرة ومساحتها السطحية النوعية، وطول مدة التعرض للوسط، وبالطبع كمية حمل المادة أو مساحتها السطحية في الوسط. ولذلك، فإنه لا يمكن النظر في بيانات التحول واعتبارها موثوقة لأغراض التصنيف عموما إلا إذا أجريت الاختبارات وفقا للبروتوكول القياسي الوارد في المرفق ٩.

م ٤-١-٧-٩ ويستهدف هذا المرفق توحيد المتغيرات الرئيسية بحيث يمكن إرجاع مستوى الأيون المذاب مباشرة إلى حمل المادة المضافة. لأن مستوى الحمل هذا هو الذي ينتج مستوى الأيون الفلزي الذي يعادل القيمة المتاحة للمعيار ت(ف) ق.٥، التي يمكن استخدامها بعد ذلك لتعيين فئة الأخطار المناسبة للتصنيف. وترد تفاصيل منهجية الاختبار في المرفق ١٠. ويقدم وصف للاستراتيجية التي تتبع في استخدام البيانات الناتجة من مخطط الاختبار ومتطلبات البيانات المطلوبة لتشغيل تلك الاستراتيجية.

م ٥-١-٧-٩ ويتعين مراعاة عدد من العوامل لدى بحث تصنيف الفلزات ومركباتها، السهلة الذوبان والقليلة الذوبان على السواء. فكما جاء في الفصل ٤-١، يشير مصطلح "التحلل" إلى تحلل الجزيئات العضوية. أما بالنسبة للمركبات غير العضوية والفلزات، فإن من الواضح أن مصطلح الانحلال كما هو مفهوم ومستخدم في المواد العضوية، ذو معنى محدود أو بلا معنى. وعلى نحو أكثر دقة، قد تتحول المادة من خلال العمليات البيئية العادية بحيث تزيد أو تقلل الإتاحة الحيوية للمواد السمية. وبالمثل، لا يمكن النظر في استخدام لوكوم كمقياس للقدررة على التراكم. غير أن فكرة إمكانية عدم سرعة اختفاء مادة ما أو ناتج أضي أو ناتج تفاعل ما من البيئة و/أو إمكانية تراكمها في الكائنات الحية تنطبق جيدا على الفلزات والمركبات الفلزية. يمثل انطباقها على المواد العضوية.

م ٦-١-٧-٩ ويمكن أن يتأثر تنوع صور وجود الشكل الذائب بعوامل مثل الرقم الهيدروجيني، وعسر الماء ومتغيرات أخرى، وقد تنتج أشكال خاصة من أيون الفلز ذات درجة سمية أكبر أو أقل. كما أن أيونات الفلز يمكن أن تصبح غير متاحة من عمود الماء بعدد من العمليات (مثل التمدد والتوزع). ويمكن أن تكون هذه العمليات سريعة أحيانا بدرجة تجعلها شبيهة بالتحلل لدى تقييم تصنيف السمية المزمدة. غير أن انفصال أيون الفلز من الوسط المائي وانتقاله إلى أوساط بيئية أخرى لا يعني بالضرورة أنه لم يعد متاحا من الناحية الحيوية، ولا يعني أن الفلز أصبح غير متاح بصفة دائمة.

م ٧-١-٧-٩ وكثيرا ما لا تتاح معلومات على نطاق واسع بدرجة كافية من الظروف البيئية ذات الصلة تتعلق بمدى انفصال أيون العنصر من الوسط المائي، أو مدى تحول أو إمكان تحول فلز إلى شكل أقل سمية أو عديم السمية، ولذا فإن الأمر يقتضي وضع عدد من الافتراضات للمساعدة في التصنيف. ويمكن تعديل هذه الافتراضات إذا أوضحت البيانات المتاحة وضعا آخر. ويفترض في الحالة الأولى أن أيونات الفلز لا تنفصل بسرعة من الوسط المائي بعد أن تصبح موجودة في الماء، وبالتالي فإن هذه المركبات لا تستوفي المعايير. ويكمن في أساس هذا الافتراض افتراض أنه بينما يمكن أن ينشأ تنوع صور المواد، فإنها تظل متاحة في الظروف البيئية المعتادة. ويمكن ألا يكون الوضع على هذا النحو دائما، كما وضحا أنفا، ويجب أن يدرس بكل عناية أي دليل يوحى بتغيرات في الإتاحة الحيوية على مدى ٢٨ يوما. والتراكم الأحيائي للفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية هو عملية معقدة، ويجب أن تستخدم بيانات التراكم الأحيائي بحذر. ويجب توخي تطبيق معايير التراكم الأحيائي على أساس كل حالة على حدة، مع المراعاة الواجبة لمجموع البيانات المتاحة.

م ٨-١-٧-٩ ويمكن كذلك عمل افتراض، يمثل نمحا حذرا، أنه في حالة عدم توفر أي بيانات عن الذوبانية، مقيسة أو محسوبة، لمركب فلزي بعينه، تكون المادة ذوابة بقدر يكفي لإحداث سمية على مستوى ت (ف) ق.ه، وبالتالي يمكن تصنيفها بنفس طريقة تصنيف الأملاح الأخرى الذوابة. ومرة أخرى، من الواضح أن الحال ليس بهذه الصورة دائما، وقد يكون من الحكمة الحصول على بيانات مناسبة للذوبانية.

م ٩-١-٧-٩ ويتناول هذا القسم الفلزات ومركباتها. وتوصف الفلزات والمركبات الفلزية في سياق هذه الوثيقة الإرشادية، بالسماوات التالية. ولذلك، فإن المركبات الفلزية العضوية تخرج عن نطاق هذا القسم:

(أ) الفلزات ( $M^0$ )، في الحالة العنصرية غير قابلة للذوبان في الماء لكنها يمكن أن تتحول لتعطي شكلا مستاحا. ويعني هذا أن الفلز في حالته العنصرية يمكن أن يتفاعل مع الماء أو مع إلكتروليت مائي مخفف لإعطاء نواتج كاتيونية أو أنيونية ذوابة، وأن يتأكسد الفلز أو يتحول أثناء هذه العملية مرورا بالحالة المتعادلة أو درجة أكسدة تتراوح بين صفر ودرجة أكسدة أعلى؛

(ب) في المركب الفلزي البسيط، مثل الأكسيد أو الكبريتيد، يوجد الفلز فعلا في حالة أكسدة، بحيث لا يرجح حدوث مزيد من الأكسدة للفلز عند إدخال المركب في الوسط المائي.

غير أنه بينما قد لا تتغير الأكسدة، قد يعطي التفاعل مع الوسط مزيدا من الصور الذوابة. ويمكن اعتبار مركب فلزي شحيح الذوبان مركبا يمكن حساب ناتج ذوبانية له، وينتج كمية صغيرة من الشكل المتاح بالذوبان. غير أنه ينبغي التسليم بأن التركيز النهائي للمحلول قد يتأثر بعدد من العوامل، منها ناتج ذوبان بعض المركبات الفلزية المترسب أثناء اختبار التحول/الإذابة، مثل هيدروكسيد الألومنيوم.

## م ٢-٧-٩ تطبيق بيانات السمية المائية وبيانات الذوبانية لأغراض التصنيف

م ١-٢-٧-٩ تفسير بيانات السمية المائية

م ١-١-٢-٧-٩ ينبغي عادة أن تكون دراسات السمية المائية التي تجرى وفقا لبروتوكول معترف به صالحة لأغراض التصنيف. وينبغي أيضا الرجوع إلى القسم م ٣-٩ للاطلاع على المسائل العامة الشائعة في تقييم أي عناصر بيانات للسمية المائية لأغراض التصنيف.

م ٩-٧-٢-١-٢ تعقيد الفلز ونشوء الأشكال الفلزية (التنوع)

م ٩-٧-٢-١-٢-١ يبدو أن سمية أي فلز في المحلول تعتمد بالدرجة الأولى (ولا تقتصر تماماً) على كمية أيونات الفلز الحرة الذائبة. ويمكن لعوامل غير أحيائية مثل القلوية، والشدة الأيونية، والرقم الهيدروجيني، أن تؤثر في سمية الفلزات بإحدى طريقتين: ١- التأثير في نشوء أشكال كيميائية من الفلز في الماء (والتأثير بالتالي في الإتاحة) و ٢- التأثير في امتصاص الفلز المتاح وترابطه في الأنسجة الحية.

م ٩-٧-٢-١-٢-٢ وحيثما يكون نشوء أشكال للفلز مهماً، قد يكون بالإمكان نمذجة تركيبات الأشكال المختلفة للفلز، بما فيها الأشكال التي يرجح أن تسبب سمية. وقد لا تتاح دائماً طرائق تحليل لعمل تقدير كمي لتركيزات التعرض قادرة على التمييز بين الأجزاء المتعددة وغير المتعددة من المادة المختبرة، أو لا تكون هذه الطرائق اقتصادية.

م ٩-٧-٢-١-٢-٣ ويمكن تقدير تعقيد الفلزات مع مربوطات (ligands) عضوية وغير عضوية في وسط الاختبار والبيئات الطبيعية، وذلك باستخدام نماذج نشوء الأشكال الفلزية. ويمكن استخدام نماذج لنشوء الأشكال الفلزية تتضمن الرقم الهيدروجيني وعسر الماء، والكربون العضوي المذاب (ك ع م) والمواد غير العضوية، مثل نماذج (MINTEQ (Brown and Allison, 1987)، و (WHAM, (Tipping, 1994)، و (CHESS (Santore et Driscoll, 1995) لحساب الأجزاء غير المتعددة والمتعددة للأيونات الفلزية. كما يمكن استخدام نموذج المربوطات الأحيائية (BLM)، الذي يتيح حساب تركيز الأيونات الفلزية المسؤولة عن التأثير السمي على مستوى الكائن العضوي. ولم يتم التثبت من النموذج "BLM" في الوقت الحاضر إلا لعدد محدود من الفلزات والكائنات الحية والتأثيرات (Santore and Di Toro, 1999). وينبغي دائماً بيان النماذج والصيغ المستخدمة في وصف تعقد الفلز في الوسط بوضوح مما يمكن من إعادة ترجمتها إلى البيئات الطبيعية (OECD, 2000).

م ٩-٧-٢-٢ تفسير بيانات الذوبانية

م ٩-٧-٢-٢-١ ينبغي لدى دراسة البيانات المتاحة عن الذوبانية تقييم صلاحيتها وانطباقها على تعيين خطر المركبات الفلزية. وينبغي على وجه الخصوص معرفة الرقم الهيدروجيني الذي يتم عنده إنتاج البيانات.

م ٩-٧-٢-٢-٢ تقييم البيانات المتاحة

تكون البيانات المتاحة في أحد ثلاثة أشكال. فبالنسبة لبعض الفلزات المدروسة جيداً، تكون هناك نواتج ذوبان و/أو بيانات ذوبان تتعلق بالمركبات الفلزية غير العضوية المختلفة. ويمكن أيضاً أن تكون العلاقة بين الذوبانية والأس الهيدروجيني معروفة. غير أنه يحتمل بالنسبة لكثير من الفلزات والمركبات الفلزية أن تكون المعلومات المتاحة وصفية وحسب، على سبيل المثال "ضعيفة الذوبان". ومما يؤسف له أنه يبدو أنه لا توجد سوى إرشادات (متسقة) قليلة جداً عن نُطق الذوبانية المتعلقة بهذه المصطلحات الوصفية. وحيثما لا يتاح سوى هذه المعلومات، يحتمل أن تدعو الحاجة إلى توليد بيانات الذوبانية باستخدام بروتوكول التحول/الذوبان (المرفق ١٠).

م ٩-٧-٢-٢-٣ الاختبار التمهيدي لتقدير ذوبانية المركبات الفلزية

في حالة عدم توفر بيانات عن الذوبانية، يمكن إجراء "اختبار تمهيدي" لتقدير الذوبانية على أساس أعلى معدل حمل خلال ٢٤ ساعة، كما هو مبين في بروتوكول التحول/الذوبان (المرفق ١٠). ووظيفة الاختبار التمهيدي هي تعيين المركبات الفلزية التي يحدث لها ذوبان أو تحول سريع بحيث لا يمكن تمييزها من الأشكال القابلة للذوبان، وهكذا يمكن تصنيفها على أساس تركيز الأيونات الذائبة. وفي حالة توفر بيانات متأتية من الاختبار التمهيدي المفصل في بروتوكول التحول/الذوبان، ينبغي استخدام أعلى قيمة ذوبانية تم الحصول عليها في كامل نطاق الرقم الهيدروجيني المختبر. وفي حالة عدم توفر بيانات عن النطاق الكامل للرقم الهيدروجيني، ينبغي التحقق مما إذا كانت هذه الذوبانية القصوى قد تم الحصول عليها باستخدام نماذج ديناميكية حرارية مناسبة لنشوء الأشكال أو باستخدام طرائق مناسبة أخرى (انظر م ٩-٧-٢-١-٢-٣). وينبغي ملاحظة أن هذا الاختبار لا يستخدم إلا في حالة المركبات الفلزية.

#### م ٩-٧-٢-٤ الاختبار الكامل لتقدير ذوبانية الفلزات والمركبات الفلزية

تتمثل المرحلة الأولى من هذا الجزء من الدراسة، كما هو الحال في الاختبار التمهيدي، في تعيين الرقم الهيدروجيني أو الأرقام الهيدروجينية التي يجب إجراء الدراسة عندها. وفي المعتاد، يتعين إجراء الاختبار الكامل عند الرقم الهيدروجيني الذي يحقق بلوغ أقصى تركيز لأيونات الفلز الذائبة في المحلول. وفي هذه الحالات، يمكن اختيار الرقم الهيدروجيني باتباع الإرشادات ذاتها المبينة في الاختبار التمهيدي.

وعلى أساس البيانات المتأتية من الاختبار الكامل يمكن بلوغ تركيز لأيونات الفلز في المحلول بعد ٧ أيام لكل من الأحمال الثلاثة المستخدمة في الاختبار. (وهي ١مغم/ل للحمل الضعيف، و ١٠مغم/ل للحمل المتوسط، و ١٠٠مغم/ل للحمل المرتفع). فإذا كان المقصود من الاختبار هو تقييم الخطر المرتبط بالمادة على الأجل الطويل، أمكن تمديد الاختبار عند الحمل الضعيف إلى ٢٨ يوماً عند قيمة مناسبة للرقم الهيدروجيني.

#### م ٩-٧-٢-٣ مقارنة بيانات السمية المائية وبيانات الذوبانية

يمكن البت في تصنيف المادة أو عدم تصنيفها بمقارنة بيانات السمية المائية وبيانات الذوبانية. وعند تجاوز قيمة ت(ف) ق.، بغض النظر عما إذا كانت بيانات السمية والذوبان قد سجلت عند قيمة الرقم الهيدروجيني نفسها وعندما تكون هذه هي البيانات الوحيدة المتاحة، ينبغي تصنيف المادة. وفي حالة توفر بيانات أخرى للذوبانية توضح أن تركيز الإذابة لن يتجاوز قيمة ت(ف) ق. على مدى النطاق الكامل للرقم الهيدروجيني، ينبغي ألا تصنف المادة في شكلها القابل للذوبان. ويمكن أن يفترض هذا القرار استخدام بيانات إضافية متأتية من اختبارات السموميات البيئية أو من نماذج مناسبة لعلاقة الإتاحة الحيوية - التأثير.

#### م ٩-٧-٣ تقدير التحول البيئي

م ٩-٧-٣-١ لا يمثل التحول البيئي لأحد أشكال فلز إلى شكل آخر للفلز نفسه تحللاً بالمفهوم الذي يعنيه هذا المصطلح عندما ينطبق على المركبات العضوية، ويمكن أن يسبب زيادة أو نقصان الأشكال السمية للفلز أو إتاحتها الحيوية. غير أنه يمكن لأيونات الفلزية أن تنفصل من الوسط المائي تحت تأثير عمليات جيوكيميائية طبيعية. وهناك بيانات وافرة عن زمن البقاء في الوسط المائي، والظواهر التي تحدث عند سطح الالتقاء بين الماء والترسبات (أي الترسب وإعادة الحركة)، لكنها لم تجمع في قاعدة بيانات ذات مغزى. ومع ذلك، فإنه يمكن باستخدام المبادئ والافتراضات التي نوقشت أعلاه في م ٩-٧-١، إدراج هذا النهج في التصنيف.

م ٩-٧-٣-٢ ويصعب جدا أن توفر إرشادات لمثل هذه التقديرات، وينبغي تناولها على أساس دراسة كل حالة على حدة. غير أنه يمكن أخذ الاعتبارات التالية في الحسبان:

- (أ) التغيرات في نشوء الأشكال إذا كانت تؤدي إلى تكوين أشكال غير متاحة، علما بأنه يجب أيضاً، مع ذلك، أخذ احتمال إعادة التحول إلى الشكل الأول في الاعتبار؛
- (ب) التحولات التي تؤدي إلى تكوين مركب فلزي ذي ذوبانية أقل كثيراً من ذوبانية المركب الفلزي موضع الدراسة.

ويوصى باتخاذ قدر من الحذر، انظر م ٩-٧-١-٥ وم ٩-٧-١-٦.

#### م ٩-٧-٤ التراكم الأحيائي

م ٩-٧-٤-١ بينما يعتبر لوك، معياراً جيداً للتنبؤ بمعامل التركز الأحيائي لأنواع معينة من المركبات العضوية، مثل المواد العضوية اللاقطبية، فإن هذا المعيار لا أهمية له بالنسبة للمركبات الفلزية غير العضوية.

م ٩-٧-٤-٢ والآليات التي تنظم معدلات امتصاص الفلزات وإزالتها معقدة للغاية ومتنوعة، ولا يوجد حالياً أي نموذج عام لوصفها. وينبغي بالأحرى تقييم التراكم الأحيائي للفلزات تبعاً لمعايير التصنيف على أساس كل حالة على حدة، بالاستعانة بحكم خبرة.

م ٩-٧-٤-٣ وبينما تعطي قيم معامل التركيز الأحيائي مؤشرات للقدرة على التراكم الأحيائي، يمكن أن يتدخل عدد من التعقيدات في تفسير قيم هذا المعامل المقيسة للفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية. وفي حالة بعض الفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية، تكون العلاقة بين التركيز في الماء ومعامل التركيز الأحيائي عكسية، وينبغي استخدام بيانات التركيز الأحيائي بحرص. وهذا مهم بشكل خاص بالنسبة للفلزات الأساسية من وجهة النظر البيولوجية. والفلزات الأساسية من وجهة النظر البيولوجية تنظم بصورة نشطة في الكائنات الحية التي يكون فيها الفلز أساسياً. ونظراً لأن المتطلبات الغذائية للكائنات يمكن أن تكون أعلى من التركيزات في البيئة، فإن هذا التنظيم النشط يمكن أن يسفر عن قيم عالية لمعامل التركيز الأحيائي وعن علاقة عكسية بين قيم التركيز الأحيائي وتركيز الفلز في الماء. وعندما تكون التركيزات في البيئة منخفضة، قد يتوقع ارتفاع قيم معامل التركيز الأحيائي كنتيجة طبيعية لامتناع الفلز لتلبية المتطلبات التغذوية، وفي هذه الأحوال يمكن النظر إليها كظاهرة عادية. وفضلاً عن ذلك، إذا كان التركيز الداخلي ينظم بواسطة الكائن الحي، فإن قياسات معامل التركيز الأحيائي قد تنخفض مع تزايد التركيز الخارجي. وعندما تكون التركيزات الخارجية مرتفعة بحيث تتجاوز مستوى عتبة معينة أو تقهر آلية التنظيم، قد يسبب ذلك ضرراً للكائنات. لذلك، فعندما لا يكون الفلز أساسياً أو عندما يكون التركيز الأحيائي لفلز أساسي أعلى من المستويات التغذوية، ينبغي إيلاء اعتبار خاص لخطر التركيز الأحيائي والمشكلات البيئية.

#### م ٩-٧-٥ تطبيق معايير التصنيف على الفلزات ومركباتها

م ٩-٧-٥-١ مقدمة لاستراتيجية تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية

م ٩-٧-٥-١-١ توصف فيما يلي مخططات تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية، وترد ملخصة في الشكل م ٩-٧-١. وهناك عدة مراحل في هذه المخططات تستخدم فيها البيانات لأغراض اتخاذ القرار. وليس الهدف من مخططات التصنيف توليد بيانات جديدة. وسيكون من الضروري في حالة عدم توفر بيانات صحيحة استخدام جميع البيانات المتاحة وحكم الخبرة.

وفي الأقسام التالية، تحيل الإشارة إلى المعيار ت(ف) ق.ه إلى عنصر أو عناصر البيانات التي ينبغي استخدامها لاختيار فئة تصنيف الفلز أو المركب الفلزي.

م ٩-٧-٥-١-٢ وعند دراسة البيانات المتعلقة بالمعيار ت(ف) ق.ه للمركبات الفلزية يكون من المهم التأكد من أن البيانات المستخدمة كمرر للتصنيف يعبر عنها بوزن جزئي المركب الفلزي المطلوب تصنيفه. وتعرف هذه العملية باسم التصحيح تبعاً للوزن الجزيئي. وهكذا، بينما يعبر عن معظم بيانات الفلزات، على سبيل المثال، بوحدة مغم/ل من الفلز، تكون هذه القيمة بحاجة إلى تصحيح تبعاً للوزن الجزيئي المناظر للمركب الفلزي. وهكذا:

ت(ف) ق.ه للمركب الفلزي = ت(ف) ق.ه للفلز × (الوزن الجزيئي للمركب/الوزن الذري للفلز)

وقد يلزم تصحيح البيانات المتعلقة بالتركيز الذي بلا تأثير ملحوظ (ت ب ت م NOEC) تبعاً للوزن الجزيئي للمركب الفلزي.

م ٩-٧-٥-٢ استراتيجية تصنيف الفلزات

م ٩-٧-٥-٢-١ عندما تكون قيمة ت(ف) ق.ه للأيونات الفلزية موضع الدراسة أعلى من ١٠٠ مغم/ل، فإن الأمر لا يحتاج مواصلة تطبيق مخطط التصنيف على الفلزات المعنية.



م ٩-٧-٥-٢-٢ أما عندما تكون قيمة ت(ف)ق.هـ. للأيونات الفلزية المعنية أقل من أو تساوي ١٠٠ مغم/ل، فإنه يجب دراسة البيانات المتوفرة عن معدل ومدى توليد هذه الأيونات من الفلز. وينبغي، لكي تكون هذه البيانات صحيحة وقابلة للاستخدام أن تكون ناتجة من استخدام بروتوكول التحول/الذوبان (المرفق ١٠).

م ٩-٧-٥-٢-٣ وحيثما لا تتوفر مثل هذه البيانات، أي عند عدم وجود بيانات واضحة وموثوقة بدرجة كافية تبين عدم التحول إلى أيونات فلزية، ينبغي تصنيف المنتج كإجراء أمان (أي فئة السمية المزممة ٤)، لأن سمية هذه الأشكال الفلزية الذوابة تعتبر مقلقة بشكل كافٍ يوجب تصنيفها.

م ٩-٧-٥-٢-٤ وفي حالة توفر بيانات متأتية من بروتوكول الذوبان ينبغي استخدام النتائج لتسهيل التصنيف وفقا للقواعد التالية:

م ٩-٧-٥-٢-٤-١ اختبار التحول في ٧ أيام

في حالة تجاوز تركيز الأيونات الفلزية الذائبة بعد مدة ٧ أيام (أو قبل ذلك) قيمة ت(ف)ق.هـ.، يستعاض عن التصنيف الأصلي للفلز بالتصنيف التالي:

- (أ) إذا كان تركيز الأيونات الذائبة لمعدل الحمل الضعيف للمادة المختبرة أكبر من أو مساويا لقيمة ت(ف)ق.هـ.، وجب التصنيف في السمية الحادة، الفئة ١. ويتم التصنيف أيضا في فئة السمية المزممة ١، ما لم يوجد دليل على انفصال سريع من الوسط المائي وعدم حدوث تراكم أحيائي؛
- (ب) إذا كان تركيز الأيونات الذائبة لمعدل الحمل المتوسط للمادة المختبرة أكبر من أو مساويا لقيمة ت(ف)ق.هـ.، وجب التصنيف في السمية الحادة، الفئة ٢. ويتم التصنيف أيضا في فئة السمية المزممة ٢، ما لم يوجد دليل على انفصال سريع من الوسط المائي وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي؛
- (ج) إذا كان تركيز الأيونات الذائبة لمعدل الحمل المرتفع للمادة المختبرة أكبر من أو مساويا لقيمة ت(ف)ق.هـ.، وجب التصنيف في فئة السمية الحادة ٣. ويتم أيضا التصنيف في فئة السمية المزممة ٣ ما لم يتوفر دليل على انفصال سريع من الوسط المائي وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي.

م ٩-٧-٥-٢-٤-٢ اختبار التحول في ٢٨ يوما

إذا انتهت العملية المبينة في م ٩-٧-٥-٢-٤-١ بالتصنيف في فئة السمية المزممة ١، انتهت الحاجة إلى أي تقييم إضافي، لأن الفلز يصنف دون النظر إلى أية معلومات إضافية.

وفي جميع الحالات الأخرى، قد يمكن الحصول على بيانات إضافية من خلال اختبار الذوبان/التحول في مدة ٢٨ يوما بهدف إمكانية تعديل التصنيف. فإذا اتضح بالنسبة للمواد المصنفة في الفئات ٢، أو ٣ أو ٤ للسمية المزممة أن تركيز الأيونات الفلزية الذائبة في حالة معدل الحمل المنخفض للمادة المختبرة بعد مدة إجمالية مقدارها ٢٨ يوما أقل من أو مساوية لقيم التركيز بلا تأثير ملحوظ (ت ب ت م) للأجل الطويل، أمكن إلغاء هذا التصنيف.

م ٩-٧-٥-٣ استراتيجية تصنيف المركبات الفلزية

م ٩-٧-٥-٣-١ حيثما تكون قيمة ت(ف)ق.هـ. للأيونات الفلزية المعنية أكبر من ١٠٠ مغم/ل، لا تدعو الحاجة إلى مواصلة النظر في تصنيف المادة.

م ٩-٧-٥-٣-٢ إذا كانت قيمة الذوبانية  $\leq$  قيمة ت(ف)ق.هـ.، وجب أن تصنف المادة على أساس الأيونات الذوابة.

م ٩-٧-٥-٣-٢-١ تعتبر كمركبات فلزية سهلة الذوبان كل المركبات الفلزية التي تكون ذوبانيتها في الماء (سواء المقيسة، مثلا في اختبار تمهيدي للذوبان خلال ٢٤ ساعة، أو المقدرة، مثلا من بيانات ناتج الذوبان) أكبر من أو مساوية

لقيمة ت(ف)ق. للأيونات الفلزية الذائبة. ويجدر الحرص في الحالة التي تكون فيها الذوبانية قريبة من قيمة السمية الحادة لأن الظروف التي يجري فيها قياس الذوبانية يمكن أن تختلف بشكل ملحوظ عن ظروف اختبار السمية الحادة. وفي هذه الحالة، يفضل استخدام نتائج اختبار الإذابة التمهيدي.

م ٢-٢-٣-٥-٧-٩ وتصنف المركبات الفلزية السهلة الذوبان على أساس قيمة ت(ف)ق. (مصححة عند الاقتضاء تبعاً للوزن الجزيئي) على النحو التالي:

(أ) إذا كانت قيمة ت(ف)ق. للأيونات الفلزية الذائبة تساوي أو تقل عن ١ مغم/ل، وجب تصنيف المركب في فئة السمية الحادة ١. يتم التصنيف أيضاً في الفئة المزمدة ١، ما لم يتوفر دليل على وجود انفصال سريع نحو أوساط أخرى وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي؛

(ب) إذا كانت قيمة ت(ف)ق. للأيونات الفلزية الذائبة للمركب المختبر أكبر من ١ مغم/ل، لكن أقل من أو تساوي ١٠ مغم/ل، وجب تصنيف المركب في فئة السمية الحادة ٢. ويصنف المركب أيضاً في فئة السمية المزمدة ٢، ما لم يتوفر دليل على هجرة سريعة إلى أوساط أخرى وعلى عدم حدوث تراكم إحيائي؛

(ج) إذا كانت قيمة ت(ف)ق. للأيونات الفلزية الذائبة أكبر من ١٠ مغم/ل، لكن أقل من أو تساوي ١٠٠ مغم/ل، وجب التصنيف في فئة السمية الحادة ٣. ويتم التصنيف في فئة السمية المزمدة ٣ أيضاً، ما لم يوجد دليل على هجرة سريعة إلى أوساط بيئية أخرى وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي.

م ٣-٣-٥-٧-٩ إذا كانت قيمة الذوبانية أقل من قيمة ت(ف)ق.، وجب تصنيف المركب في فئة السمية المزمدة ٤ تصنيفاً مبدئياً

م ١-٣-٣-٥-٧-٩ في سياق معايير التصنيف، تعرّف المركبات الفلزية القليلة الذوبان بأنها المركبات التي تكون لها ذوبانية معروفة (مقيسة)، مثلاً باستخدام اختبار الإذابة التمهيدي لـ ٢٤ ساعة، أو مقدرة، مثلاً من ناتج الذوبان) أقل من قيمة ت(ف)ق. للأيون الفلزي القابل للذوبان. وفي هذه الحالات، ينبغي تطبيق تصنيف مبدئي للمنتج من قبيل الأمان (فئة السمية المزمدة ٤).

م ٢-٣-٣-٥-٧-٩ اختبار التحول في مدة ٧ أيام

بالنسبة للمركبات الفلزية القليلة الذوبان المصنفة مبدئياً في الفئة المناظرة لإجراء الأمان، يمكن أيضاً استخدام المعلومات الإضافية التي قد تكون متاحة من اختبار التحول/الذوبان في مدة ٧ أيام. وينبغي أن تتضمن مثل هذه البيانات مستويات التحول عند مستويات الحمل المنخفضة والمتوسطة والمرتفعة للمركب المعني.

فإذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة بعد مدة ٧ أيام (أو أقل) يتجاوز قيمة ت(ف)ق.، وجب الاستعاضة عن تصنيف مبدئي للفلز بالتصنيف التالي:

(أ) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل الضعيف يساوي أو أكبر من قيمة ت(ف)ق.، وجب تصنيف المركب في فئة السمية الحادة ١. ويجب تصنيفه في فئة السمية المزمدة ١ أيضاً، ما لم يتوفر دليل على هجرة سريعة نحو أوساط أخرى وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي؛

(ب) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المتوسط يساوي أو أكبر من قيمة ت(ف)ق.، وجب تصنيف المركب في فئة السمية الحادة ٢. ويجب تصنيفه في فئة السمية المزمدة ٢ أيضاً، ما لم يتوفر دليل على هجرة سريعة نحو أوساط أخرى وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي؛

(ج) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المرتفع يساوي أو أكبر من قيمة ت(ف) ق.ه، ووجب تصنيف المركب في فئة السمية الحادة ٣. ويجب تصنيفه في فئة السمية المزمنة ٣ أيضا، ما لم يتوفر دليل على هجرة سريعة نحو أوساط أخرى وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي.

م ٩-٧-٥-٣-٣-٣ اختبار التحول في مدة ٢٨ يوما

إذا انتهت العملية المبينة في م ٩-٧-٥-٣-٣-٢ بالتصنيف في فئة السمية المزمنة ١، انتفت الحاجة إلى أي تقييم إضافي، لأن الفلز يصنف دون النظر إلى أية معلومات إضافية.

وفي جميع الحالات الأخرى، قد يمكن الحصول على بيانات إضافية من خلال اختبار الذوبان/التحول في مدة ٢٨ يوما، بهدف إمكان تعديل التصنيف. فإذا اتضح، بالنسبة للمواد المصنفة في الفئات ٢ أو ٣ أو ٤ للسمية المزمنة أن تركيز الأيونات الفلزية الذائبة في حالة معدل الحمل المنخفض للمادة المختبرة بعد مدة إجمالية مقدارها ٢٨ يوما أقل من أو مساوية لقيم التركيز بلا تأثير ملحوظ ت ب ت م للأجل الطويل، أمكن إلغاء هذا التصنيف.

م ٩-٧-٥-٤ حجم الجسيمات والمساحة السطحية

م ٩-٧-٥-٤-١ يمثل حجم الجسيمات، أو بالأكثر المساحة السطحية بارامترا حاسماً من حيث أن أي اختلاف في الحجم أو المساحة السطحية موضع الاختبار قد يؤدي إلى تغير واضح في مستويات الأيونات الفلزية المنطلقة في أية مدة زمنية بعينها. وهكذا، يُثبَّت حجم الجسيمات أو المساحة السطحية لأغراض اختبار التحول، مما يسمح بأن تكون التصنيفات المقارنة قائمة على مستوى الحمل فقط. ومن المعتاد أن تكون بيانات التصنيف التي تم الحصول عليها قد استخدمت أصغر حجم جسيمات متاحة في السوق لتعيين مدى التحول. وقد تكون هناك حالات لا تعتبر فيها البيانات المتأية بشأن مسحوق فلزي بعينه مناسبة لتصنيف الأشكال الفلزية المتكتلة. وعلى سبيل المثال، حيثما يمكن بيان أن المسحوق المختبر يمثل مادة مختلفة من الناحية التركيبية (على سبيل المثال، تركيب مختلف لهندسة البلورات) و/أو حيثما يكون المسحوق ناتجاً بطريقة خاصة ولا يمكن إنتاجه من الفلز المتكامل، يمكن أن يبنى تصنيف الفلز المتكامل على اختبار يستخدم فيه حجم أو مسطح نوعي تمثيلي بدرجة أكبر للجسيمات في حالة توفر هذه المعلومات. ويمكن تصنيف المسحوق بشكل منفصل على أساس البيانات التي يتم الحصول عليها من اختباره هو. غير أنه في الحالات العادية لا يتوخى وضع أكثر من اقتراحين لتصنيف فلز واحد.

م ٩-٧-٥-٤-٢ أما الفلزات التي يكون حجم جسيماتها أقل من القطر الأصلي وهو ١ مم، فإنه يمكن اختبارها على أساس كل حالة على حدة. ويمكن الإشارة على سبيل المثال إلى المساحيق الفلزية المنتجة بتقنية إنتاج مختلفة، أو المساحيق التي تظهر سرعة ذوبان (أو تفاعل) أكبر من الشكل المتكامل، وهو ما يؤدي إلى تصنيف في رتبة أخطار أعلى.

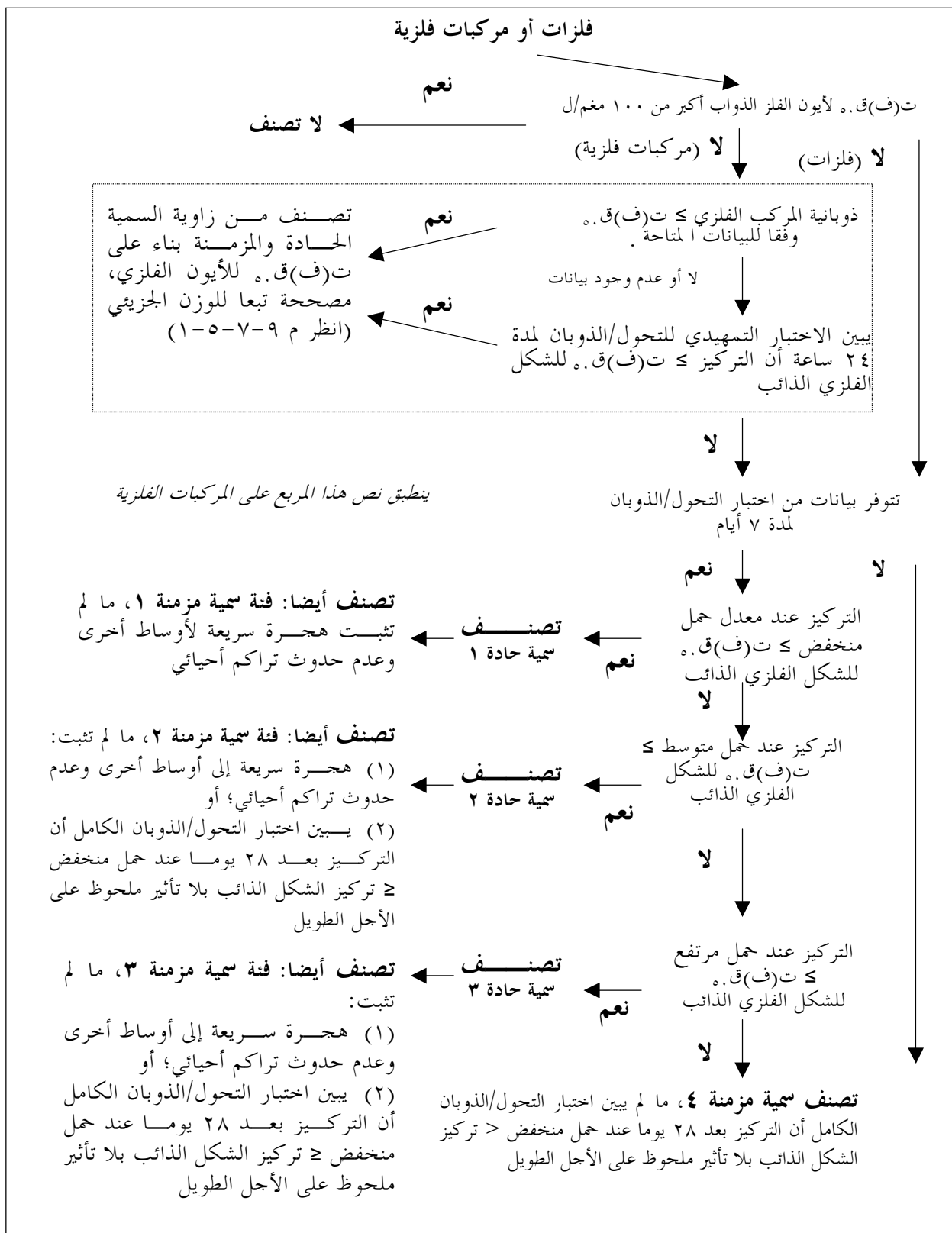
م ٩-٧-٥-٤-٣ وتعتمد أبعاد الجسيمات المختبرة على المادة موضع التقييم وهي مبينة في الجدول التالي:

النوع	حجم الجسيمات	تعليقات
مركبات فلزية	أصغر حجم تمثيلي يباع	لا يزيد على ١ مم بأي حال
فلزات - مساحيق	أصغر حجم تمثيلي يباع	قد تلزم دراسة مصادر مختلفة إذا كانت المساحيق ذات خواص بلورية/شكلية مختلفة
فلزات - متكتلة	١ مم	قد تعدل القيمة الأصلية في حالة وجود مبرر لذلك

م ٩-٧-٥-٤-٤ ويمكن بالنسبة لأشكال معينة للفلزات، الحصول باستخدام بروتوكول التحول/الذوبان (OECD, 2001) على علاقة ترابط بين تركيز الأيون الفلزي بعد فترة زمنية محددة والأحمال السطحية للأشكال المختبرة للفلز. وفي مثل هذه الحالات، قد يكون بالإمكان تقدير تركيز الأيونات الفلزية الذائبة تبعاً لجسيمات الفلز المختلفة، بالاستعانة بنهج مبني على أساس المسطح النوعي الحرج الذي يقترحه (Skeaff et al. (2000. أي أنه يمكن دون شك، استناداً إلى هذه العلاقة الترابطة

والعلاقة مع بياناتسمية مناسبة، تعيين مسطح نوعي حرج للمادة يناظر قيمة ت(ف)ق.ه، ثم تحويل هذا المسطح النوعي الحرج للكميّات المختبرة الضعيفة والمتوسطة والمرتفعة المستخدمة في تعيين الأخطار. ويمكن لهذا النهج، وإن كان لا يستخدم عادة لأغراض التصنيف، أن يعطي معلومات مفيدة لأغراض الوسم والقرارات السياقية (downstream).

### الشكل م ٩-٧-١: استراتيجية تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية



## التذليل الأول

## تعيين انحلالية المواد العضوية

١- يمكن أن تتحلل المواد العضوية بعمليات أحيائية أو غير أحيائية، أو بهذه العمليات مجتمعة. ويوجد عدد من البروتوكولات أو الاختبارات القياسية لتعيين الانحلالية. وليس الهدف هنا بأي حال تقديم حصر شامل لطرائق اختبار الانحلالية، وإنما وضع هذه الطرائق وحسب في سياق تصنيف الأخطار بالنسبة للبيئة المائية.

## ٢- الانحلالية غير الأحيائية

١-٢ يشمل التحلل غير الأحيائي التحول الكيميائي والتحول الكيميائي الضوئي. ويعطي التحلل غير الأحيائي عادة مركبات عضوية أخرى، لكنه لا ينتهي إلى تمعدن كامل (Schwarzenbach et al., 1993). ويعرف التحول الكيميائي بأنه تحول يحدث بدون وجود ضوء وبدون وساطة كائنات حية، بينما تتطلب التحولات الكيميائية الضوئية وجود الضوء.

٢-٢ ويمكن أن نذكر من بين عمليات التحول الكيميائي التي تلاحظ في البيئة المائية التحلل بالماء، والاستبدال الأليف للنواة، والإزالة، وتفاعلات الأكسدة والاختزال (Schwarzenbach et al., 1993). وغالبا ما يعتبر التحلل بالماء أهم هذه العمليات، وهو عملية التحول الكيميائي الوحيدة التي توجد بشأها مبادئ توجيهية (توجيهات) دولية للاختبار. وتبنى اختبارات التحلل غير الأحيائي للمنتجات الكيميائية عامة على تعيين سرعات التحول في ظروف قياسية.

## ٢-٣ التحلل بالماء (الحمأة)

١-٣-٢ يعني التحلل بالماء تفاعل الماء أو أيون الهيدروكسيل، وهما أليفان للنواة، مع مادة كيميائية يحدث فيه تبادل مجموعة (خارجة) مع مجموعة هيدروكسيل. وهناك مركبات عديدة، وبخاصة مشتقات الأحماض، قابلة للتحلل بالماء. والتحلل بالماء يمكن أن يكون أحيائيا أو غير أحيائي، لكن الدراسة تقتصر هنا على التحلل غير الأحيائي بالماء. وهو يمكن أن يحدث بآليات متنوعة عند أرقام هيدروجين مختلفة (تحلل متعادل بالماء أو تحلل بالماء محفز بحمض أو بقاعدة)؛ وقد تعتمد سرعات التحلل بالماء بشدة على الرقم الهيدروجيني.

٢-٣-٢ ويتوفر توجيهان لتقييم التحلل غير الأحيائي بالماء، التوجيه ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية - التحلل بالماء تبعا للرقم الهيدروجيني (OPPTS 835.2110) والتوجيه OPPTS - التحلل بالماء تبعا للرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة. وفي حالة توجيه الاختبار ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية، يعين المعدل الكلي للتحلل بالماء عند قيم مختلفة للرقم الهيدروجيني في ماء نقى منظم. وينقسم الاختبار إلى جزئين، اختبار أولي يجرى للمواد الكيميائية التي لا تعرف لها معدلات تحلل بالماء، واختبار مفصل بدرجة أكبر يجرى للمواد الكيميائية المعروفة أنها غير ثابتة من ناحية الحمأة وللمواد الكيميائية التي أظهر اختبارها الأولي سرعة حلماًها. وفي الاختبار الأولي، يقاس تركيز المادة الكيميائية في محاليل منظمة عند أرقام هيدروجينية في النطاق الذي يوجد عادة في البيئة (أرقام الهيدروجين ٤، ٧، ٩) عند درجة حرارة ٥٠°س وذلك بعد انقضاء مدة ٥ أيام. فإذا انخفض تركيز المادة الكيميائية بنسبة أقل من ١٠ في المائة، اعتبر ثابتا من ناحية الحمأة، وإلا أجري عليها الاختبار المفصل. وفي الاختبار المفصل، يعين المعدل الكلي للحمأة عند ثلاثة أرقام هيدروجين (٤، ٧، ٩) عن طريق قياس تركيز المادة تبعا للزمن. ويعين معدل الحمأة عند درجات حرارة مختلفة بحيث يمكن إجراء عمليات استيفاء داخلي أو استكمال خارجي لدرجات الحرارة السائدة في البيئة. ويتطابق الاختبار OPPTS 835.2130 في التصميم تقريبا مع توجيه الاختبار ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية، ويتمثل الاختلاف الرئيسي في معالجة البيانات.

٣-٣-٢ وتجدد الإشارة إلى أنه إلى جانب الحلمأة، تغطي ثوابت سرعة الحلمأة التي تعين في الاختبارات جميع حالات التحول غير الأحيائي الأخرى التي يمكن أن تحدث في عدم وجود الضوء في الظروف المعينة للاختبار. وقد وجد اتفاق جيد بين معدلات الحلمأة في المياه الطبيعية والمياه النقية (OPPTS 835.2110).

#### ٤-٢ التحلل بالضوء

١-٤-٢ لا يوجد في الوقت الراهن توجيه لمنظمة التعاون والتنمية بشأن التحلل الضوئي المائي، لكن توجد وثيقة إرشادية تتعلق بالتحلل الضوئي المائي المباشر (OECD, 1997) ويفترض أن الوثيقة الإرشادية ستشكل الأساس لتوجيه مرتقب. ووفقا للتعريف الموضوع في هذه الوثيقة الإرشادية، يمكن أن يأخذ التحول الضوئي للمركبات في الماء شكل تحول ضوئي أولي أو تحول ضوئي ثانوي، حيث يمكن تقسيم التحول الضوئي الأولي (التحلل الضوئي) إلى تحلل ضوئي مباشر وغير مباشر. والتحول الضوئي المباشر (التحلل الضوئي) هو الحالة التي تمتص فيها المادة الكيميائية الضوء وتحول كنتيجة مباشرة لذلك. والتحول الضوئي غير المباشر هو الحالة التي تنقل فيها أنواع كيميائية في حالة إثارة طاقة، أو إلكترونات أو ذرات هيدروجين إلى المادة الكيميائية، وبذلك تحدث التحول (تحلل ضوئي محسس). والتحول الضوئي الثانوي هو الحالة التي تحدث فيها تفاعلات بين المادة الكيميائية وأنواع كيميائية متفاعلة قصيرة العمر، مثل مجموعات الهيدروكسي، ومجموعات البيروكسي أو الأوكسجين الأحادي تتكون في وجود الضوء بتفاعلات أنواع في حالة إثارة مثل الحمض الدبالي (himic acid)، أو أحماض الفلفيك (Fulvic acid) أو النترات المثارة.

٢-٤-٢ وهكذا لا يتوفر حاليا بشأن التحول الضوئي للمواد الكيميائية في الماء سوى التوجيه OPPTS 835.2210 "معدل التحلل الضوئي المباشر في الماء بواسطة ضوء الشمس" والتوجيه OPPTS 835.5270 "اختبار تمهيدي للتحلل الضوئي غير المباشر". ويستخدم التوجيه الأول فحما متعدد المستويات. وفي المرحلة الأولى، يحسب ثابت معدل التحلل الضوئي الأقصى (أدنى عمر نصفي) من قيمة مقيسة للامتصاصية الجزئية (molar absorptivity)، وتوجد خطوتان في المرحلة الثانية. في الخطوة ١ تحلل المادة بضوء الشمس ويتم الحصول على ثابت معدل تقريبي. وفي الخطوة ٢، يعين ثابت معدل أكثر دقة باستخدام أكتينومتر يقيس كثافة الضوء الذي تعرضت له المادة بالفعل. ويمكن من البارامترات المقيسة حساب معدل التحلل الضوئي المباشر الفعلي عند درجات حرارة وخطوط عرض مختلفة. ولا ينطبق معدل التحلل هذا إلا على الطبقة العليا للكتلة المائية، على سبيل المثال، ال ٥٠ سم الأولى أو أقل، و فقط عندما تكون المياه نقية ومشبعة بالهواء، وهو ما قد لا يكون عليه الحال في البيئة. غير أنه يمكن تمديد النتائج على الظروف البيئية باستخدام برنامج حاسوبي يأخذ في الاعتبار التخفيف في المياه الطبيعية وغير ذلك من العوامل ذات الصلة.

٣-٤-٢ ويتعلق الاختبار التمهيدي وفقا للتوجيه OPPTS 835.5270 بالتحلل الضوئي غير المباشر للمواد الكيميائية في المياه التي تحتوي مواد دبالية. والمبدأ الذي يبنى عليه الاختبار هو أنه في المياه الطبيعية المعرضة لضوء الشمس الطبيعي، يتضمن أي قياس لمعدل التحول الضوئي كلا من التحول الضوئي المباشر وغير المباشر، بينما لا يحدث في الماء النقي سوى تحول ضوئي مباشر. لذلك، فإن الفرق بين معدل التحول الضوئي المباشر في الماء النقي وإجمالي التحول الضوئي في المياه الطبيعية هو مجموع التحلل الضوئي غير المباشر والتحلل الضوئي الثانوي وفقا للتعريف الواردة في الوثيقة م ٩ الإرشادية. وفي التطبيق العملي للاختبار، تستخدم مواد دبالية تجارية لتحضير مياه دبالية اصطناعية تحاكي المياه الطبيعية. وتجدد الإشارة إلى أن معدل التحول الضوئي غير المباشر المقيس لا يكون صحيحا إلا للموسم وخط العرض اللذين قيس فيهما، ولا يمكن نقل النتائج لخطوط عرض أو مواسم أخرى.

#### ٣- الانحلالية الأحيائية

١-٣ لا يرد أدناه سوى لمحة موجزة عن طرائق الاختبار. وينبغي للحصول على مزيد من المعلومات الرجوع إلى الورقة الاستعراضية المفصلة عن اختبار الانحلالية الأحيائية وهي وثيقة شاملة لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي.

### ٢-٣ الانحلالية الأحيائية السهلة

١-٢-٣ وضع عدد من المنظمات من بينها منظمة التعاون والتنمية (OECD Test Guidelines 301A-F)، والاتحاد الأوروبي (C. 4 tests)، OPPTS (835.3110)، والمنظمة الدولية للتوحيد القياسي (9408, 9439, 10707) اختبارات قياسية لتعيين سهولة الانحلالية الأحيائية للمواد العضوية.

٢-٢-٣ واختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة هي اختبارات ذات معايير صارمة لا تتيح سوى فرصة محدودة للتحلل الأحيائي والتأقلم. وظروف الاختبار الأساسية التي تكفل هذه المواصفات هي:

- (أ) تركيز مرتفع للمادة المختبرة (٢-١٠٠ مغم/ل)؛
- (ب) المادة المختبرة هي المصدر الوحيد للكربون والطاقة؛
- (ج) تركيز منخفض أو متوسط للقاح  $10^4 - 10^8$  خلية/مل؛
- (د) لا يسمح بتكيف مسبق للقاح؛
- (هـ) مدة اختبار ٢٨ يوما متضمنة فترة زمنية ١٠ أيام لحدوث التحلل باستثناء طريقة MITI I (OECD Test Guideline 301C)؛
- (و) درجة حرارة اختبار أقل من ٢٥°س؛
- (ز) مستويات عتبة ٧٠ في المائة (زوال الكربون العضوي المذاب (ك ع م)) أو ٦٠ في المائة (تطور الطلب من الأكسجين أو تطور إنتاج ثاني أكسيد الكربون) يبين التمدن الكامل (نظرا لأنه يفترض أن الكربون المتبقي من المادة المختبرة قد دخل في تكوين الكتلة الحيوية النامية).

٣-٢-٣ ويفترض أن وجود نتيجة إيجابية في واحد من اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة يوضح أن المادة ستحلل بسرعة في البيئة (توجيه اختبار منظمة التعاون والتنمية).

٤-٢-٣ كما أن اختبارات الطلب الكيميائي الحيوي من الأكسجين في ٥ أيام (ط ك ح أ) التقليدية (مثل الاختبار C.5 للاتحاد الأوروبي) يمكن أن تثبت أن مادة ما سهلة الانحلال الأحيائي أم لا. وفي هذا الاختبار، يقارن الطلب الكيميائي الحيوي النسبي من الأكسجين في ٥ أيام مع الطلب النظري من الأكسجين أو، في حالة عدم توفر هذا البيان، مع الطلب الكيميائي من الأكسجين. ولا يستمر الاختبار سوى ٥ أيام، وبالتالي يكون مستوى العتبة، المحدد عند ٥٠ في المائة وفقا لمعايير تصنيف الأخطار المقترحة، أقل من نظيره في اختبارات الانحلالية السهلة.

٥-٢-٣ ويمكن اعتبار الاختبار التمهيدي للانحلالية الأحيائية في مياه البحر (توجيه الاختبار ٣٠٦ لمنظمة التعاون والتنمية) بمثابة طريقة موازية لاختبارات الانحلالية السهلة في مياه البحر. ويمكن اعتبار المواد التي يبلغ معدل تحللها مستوى العتبة في توجيه ٣٠٦ لمنظمة التعاون والتنمية (زوال الكربون العضوي المذاب (ك ع م)) بنسبة أعلى من ٧٠ في المائة أو استهلاك الطلب النظري من الأكسجين بنسبة أعلى من ٦٠ في المائة) مواد سهلة الانحلالية الأحيائية لأن إمكانية التحلل تكون عادة أضعف في مياه البحر، منها في المياه العذبة.

### ٣-٣ الانحلالية الأحيائية المتأصلة

١-٣-٣ صممت اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة لتعيين ما إذا كانت مادة ما أية قدرة على التحلل. ويمكن أن نذكر من بين هذه الاختبارات التوجيه 302 A-C لمنظمة التعاون والتنمية، والاختبارين C.12, C.9 للاتحاد الأوروبي والاختبار ASTM E 1625-94.

٣-٣-٢ شروط الاختبار الأساسي التي تدعم تقييم قدرة التحلل المتأصلة هي:

(أ) تعرض المادة المختبرة الممتد للقاح، مما يسمح بالتكيف قبل اكتمال مدة الاختبار؛

(ب) تركيز مرتفع للكائنات الدقيقة؛

(ج) تناسب ملائم بين المادة والكتلة الأحيائية.

٣-٣-٣ وتدل النتيجة الإيجابية في نهاية اختبار للانحلالية الأحيائية المتأصلة على أن المادة المختبرة لن تدوم إلى ما لا نهاية في البيئة، ولكن يمكن الاعتماد على انحلالية أحيائية سريعة وكاملة للمادة. وتدل النتيجة التي تشير إلى نسبة تمعدن للمادة أعلى من ٧٠ في المائة على إمكانية حدوث تحلل أحيائي نهائي، وتدل النتيجة التي تقل عن ٢٠ في المائة على أن المادة صامدة إلى حد ما. وهكذا، تؤدي النتيجة السالبة إلى افتراض عدم قابلية المادة للتحلل الأحيائي (أي افتراض دوامها) (توجيهات منظمة التعاون المتعلقة بالاختبارات).

٣-٣-٤ وفي اختبارات عديدة للانحلالية الأحيائية المتأصلة لا يقاس سوى زوال المادة المختبرة. ولا توضح مثل هذه النتيجة إلا الانحلالية الأحيائية الأولية، ولا توضح التمدن النهائي. إذ يمكن أن تتكون نواتج تحلل دائمة (صامدة) إلى حد ما. ولا تدل الانحلالية الأحيائية الأولية على أنه سيحدث تحلل نهائي للمادة في البيئة.

٣-٣-٥ وتتبع في اختبارات الانحلالية الأحيائية المتأصلة نهج مختلفة كثيرا عنها في اختبارات الانحلالية السهلة، وبخاصة الاختبار MITI II (التوجيه 302C لمنظمة التعاون والتنمية)، الذي يستخدم تركيزا للقاح لا يمثل سوى ثلاثة أمثال نظيره في اختبار الانحلالية الأحيائية السهلة MITI II. كما أن اختبار زان - ويلتز (Zahn - Wellens) (التوجيه 302B لمنظمة التعاون والتنمية) هو اختبار ضعيف نسبيا للانحلالية المتأصلة. غير أنه رغم أن قابلية التحلل في هذه الاختبارات ليست أقوى كثيرا منها في اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة، فإن النتائج يمكن أن تستكمل من الخارج لظروف اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة وفي البيئة المائية.

#### ٣-٤-٤ اختبارات محاكاة البيئة المائية

٣-٤-٤-١ يتيح اختبار للمحاكاة تقدير الانحلال الأحيائي في بيئة مائية محددة. ومن بين اختبارات المحاكاة القياسية يمكن ذكر طريقة ISO/DS 14592، اختبار رجّ مجموعات من القوارير، باستخدام مياه سطحية أو معلقات مياه سطحية/ترسبات (Nyholm. Et Toräng, 1999)، أو اختبار التحلل الأحيائي (طريقة الزوال في القارورة الهزازة) ASTM E 1279-89(95) والاختبار المماثل OPPTS 835.3170. وكثيرا ما تسمى هذه الطرائق اختبارات الزوال في النهر.

٣-٤-٤-٢ وفيما يلي سمات الاختبارات التي تكفل محاكاة الظروف في البيئة المائية:

(أ) استخدام عينة مياه طبيعية (وترسبات طبيعية) كلقاح؛

(ب) تركيز ضعيف من المادة المختبرة (١-١٠٠ ميكروغرام/ل) لكفالة الحصول على حركية تحلل من الدرجة الأولى.

٣-٤-٤-٣ ويوصى باستخدام مركبات للاختبار مرقومة إشعاعيا لتسهيل تعيين التحلل النهائي. أما إذا لم يمكن سوى تعيين زوال المادة المختبرة بالتحلل الكيميائي، فإن الانحلالية الأولية هي التي يمكن تعيينها. ويمكن اشتقاق ثابت معدل التحلل من ملاحظة حركية التحلل. وبالنظر إلى التركيز المنخفض للمادة المختبرة، يفترض أن حركية تحلل من الدرجة الأولى تكون سائدة.

٣-٤-٤-٤ كذلك يمكن إجراء الاختبار على الترسبات الطبيعية التي تحاكي الظروف السائدة في نطاق الترسبات. كما أنه يمكن تعيين التحلل غير الأحيائي في ظروف الاختبار عن طريق تعقيم العينات.



### ٥-٣ اختبارات محاكاة محطات تنقية مياه المجاري

تتوفر أيضا اختبارات محاكاة الانحلالية في محطات معالجة مياه المجاري، مثل التوجيه 303 A لمنظمة التعاون والتنمية (محطات المعالجة بالحماة المنشطة، واختبار الاتحاد الأوروبي C-10 . واقترح مؤخرا اختبار محاكاة جديد باستخدام تركيزات منخفضة من الملوثات العضوية (Nyholm et al, 1996)).

### ٦-٣ الانحلالية اللاهوائية

١-٦-٣ تعيين طرق اختبار الانحلالية الأحيائية اللاهوائية قابلة المادة المختبرة للتحلل الأحيائي تحت الظروف اللاهوائية. ومن أمثلة هذه الاختبارات اختبار (E) ISO 11734: 1995، والاختبار 92 - ASTM E 1196، والاختبار OPPTS 835.3400.

٢-٦-٣ تعيين القابلية للتحلل اللاهوائي أثناء مدة تصل إلى ٨ أسابيع تحت ظروف الاختبار التالية:

(أ) إجراء الاختبار في أوعية ملحومة في غياب الأكسجين (في البداية في جو من النتروجين النقي)؛

(ب) استخدام حماة مهضومة لا هوائياً؛

(ج) درجة حرارة الاختبار ٣٥°س؛

(د) تعيين ضغط الطور الغازي الذي يعلو الوسط (ثاني أكسيد الكربون وتكوين الميثان).

٣-٦-٣ ويُقِيم التحلل النهائي بناء على تعيين إنتاج الغاز. غير أنه يمكن أيضا تقييم التحلل الأولي بقياس المادة الأم المتبقية.

### ٧-٣ التحلل في التربة والترسبات

١-٧-٣ تنتهي مواد كيميائية عديدة بالوصول إلى نطاقات التربة أو الترسبات. لذلك، قد يكون من المهم تقدير تحللها في هذه البيئات. ومن بين الطرائق القياسية يمكن ذكر توجيه الاختبار 304A لمنظمة التعاون والتنمية للانحلالية الأحيائية المتأصلة في التربة، الذي يناظر الاختبار OPPTS 835.3300.

٢-٧-٣ وفيما يلي السمات الخاصة للاختبار التي تكفل تعيين الانحلالية المتأصلة في التربة:

(أ) استخدام عينات تربة طبيعية بدون إضافة لقاح إضافي؛

(ب) استخدام مادة اختبار مرقومة إشعاعياً؛

(ج) تعيين تكوين ثاني أكسيد الكربون المرقوم إشعاعياً.

٣-٧-٣ واختبار حظائر الترسبات/البيئة المائية الصغيرة OPPTS 835.3180 Sediment/water microcosm للتحلل الأحيائي هو طريقة قياسية لتعيين التحلل الأحيائي في الترسبات. وتجمع حظائر بيئية صغيرة تحتوي ترسبات وماء من مواقع الاختبار وتضاف المركبات المختبرة إلى النظام. وتقدر نسبة اختفاء المركب الأم (أي التحلل الأحيائي الأولي)، وظهور نواتج الأيض أو قياسات التحلل النهائي إذا أمكن.

٤-٧-٣ وتجري في الوقت الراهن صياغة توجيهين جديدين لمنظمة التعاون والتنمية لاختبار التحول اللاهوائي والهوائي في التربة (OECD, 1999a) وفي نظم الترسبات المائية (OECD, 1999b)، على التوالي. وتجري التجارب لتعيين معدل تحول المادة المختبرة وطبيعة ومعدلات تكوين واختفاء نواتج التحول تحت ظروف بيئية واقعية، بما في ذلك تركيز واقعي للمادة المختبرة. ويمكن تعيين التمعدين النهائي أو الانحلالية الأولية تبعا لطريقة التحليل المستخدمة لتقدير تحول المادة المختبرة.

٣-٨-١ تطورت في السنوات الأخيرة إمكانيات لتقدير الخواص البيئية للمواد الكيميائية، ومن بينها أيضا طرائق للتنبؤ بالقابلية للتحلل الأحيائي للمواد العضوية (مثل برنامج BIOWIN لاحتمال الانحلالية الأحيائية لشركة Syracuse Research Corporation). وأجرت منظمة التعاون والتنمية (١٩٩٣) و (Langenberg et al. 1996) استعراضات لهذه الطرائق. وأوضحت تلك الاستعراضات أن طرائق إسهام المجموعات على ما يبدو هي الطرائق الأكثر كفاءة. ومن بين هذه الطرائق، يبدو أن البرنامج BIOWIN هو الأكثر تطبيقا. فهو يوفر تقديرا نوعيا لاحتمال التحلل الأحيائي البطيء أو السريع في وجود تشكيلة مختلطة من الكائنات الدقيقة في البيئة. وتم تقييم انطباقية البرنامج في إطار المشروع المشترك US EPA/CE لتقييم علاقة التركيب - النشاط (الكمية) SAR (Q) (منظمة التعاون والتنمية، ١٩٩٤) وكذلك قام بتقييمه بيدرسن وآخرون (١٩٩٥). ويناقش هذا التقييم الأخير بإيجاز فيما بعد.

٣-٨-٢ وقد اختيرت مجموعة بيانات صلاحية للبيانات المقيسة تجريبيا للتحلل الأحيائي من بين البيانات الواردة في (MITI 1992)، باستثناء المواد التي لم تتوفر عنها بيانات للتحلل والمواد التي استخدمت بالفعل في وضع البرنامج. ومن ثم تضمنت مجموعة اختبار الصلاحية ٢٠٤ مواد. وقد عينت الانحلالية الأحيائية لهذه المواد باستخدام معامل التقدير اللاخطي بالبرنامج المذكور (وهو الأكثر موثوقية) ومقارنة النتائج مع البيانات المقيسة. وأمكن التنبؤ بالانحلالية "السريعة" ل ١٦٢ مادة، لكن كانت ٤١ مادة فقط (٢٥ في المائة) سهلة الانحلالية بالفعل في اختبار MITI I. وأمكن التنبؤ بأن ١٤٢ مادة بطيئة التحلل، وهو ما أكدته عدم سهولة انحلال ١٣٨ مادة (٩٧ في المائة) في اختبار MITI. وهكذا، استنتجت إمكانية استخدام البرنامج لأغراض التصنيف فقط عندما تعذر الحصول على بيانات تجريبية للتحلل وعندما تنبأ البرنامج بالتحلل "البطيء" للمادة. وفي هذه الحالة، يمكن اعتبار أن المادة ليست سريعة الانحلال.

٣-٨-٣ وتم التوصل إلى الاستنتاج نفسه في المشروع المشترك US EPA/EC لتقييم علاقة التركيب - النشاط (الكمية) QSARs (Q) باستخدام البيانات التجريبية وبيانات QSAR بشأن المواد الجديدة المسجلة في الاتحاد الأوروبي. وبني التقييم على تحليل تنبؤات QSAR بشأن ١١٥ مادة تم أيضا اختبارها عمليا في اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة. وكانت ٩ مواد فقط قابلة للانحلال الأحيائي السهل من بين المواد التي شملها هذا التحليل. ولم تحدد منهجية QSAR المستخدمة بصورة كاملة في التقرير النهائي للمشروع المشترك (US EPA/EC (OECD, 1994)، لكن يرجح أن أغلبية التنبؤات أجريت باستخدام طرائق أدرجت لاحقا في برنامج احتمال التحلل الأحيائي.

٣-٨-٤ كما أنه يوصى في الوثيقة الإرشادية للاتحاد الأوروبي (EC, 1996). بمراعاة الحذر في استخدام الانحلالية الأحيائية المقدرة بالاستعانة ببرنامج احتمال التحلل الأحيائي، لأنه في حالة تنبؤ البرنامج بانحلال سريع، ينبغي عدم أخذ هذه النتيجة في الاعتبار، بينما ينبغي مراعاة تنبؤات الانحلال البطيء (EC, 1996).

٣-٨-٥ وهكذا، قد يلي استخدام نتائج برنامج احتمال الانحلالية الأحيائية بطريقة متحفظة الحاجة إلى تقييم الانحلالية الأحيائية للبعض من العدد الكبير من المواد التي لا تتوفر بشأنها بيانات تجريبية للتحلل.

## التذليل الثاني

## العوامل المؤثرة في الانحلالية في البيئة المائية

## ١ - مقدمة

١-١ تبحث معايير التصنيف بمنظمة التعاون والتنمية الأخطار على البيئة المائية فقط. غير أن تصنيف الأخطار يعتمد بالدرجة الأولى على بيانات تستمد من اختبارات تجرى في ظروف المختبر ونادرا ما تكون مشاهمة للظروف السائدة في البيئة. لذلك، ينبغي للتنبؤ بالأخطار في البيئة المائية مراعاة تفسير بيانات الاختبارات التي يتم الحصول عليها في المختبر.

٢-١ وقد كان تفسير البيانات الناتجة من اختبارات الانحلالية الأحيائية للمواد العضوية موضع دراسة مفصلة في منظمة التعاون والتنمية (OECD, 1995).

٣-١ إن الظروف التي تلاحظ في البيئة تختلف بشدة عموما عن مثيلاتها في نظم الاختبار القياسية، وهو ما يسبب صعوبة الاستكمال الخارجي لبيانات الاختبارات العملية للتحلل لتقدير الوضع في البيئة الطبيعية. ومن بين هذه الاختلافات، يكون تأثير الجوانب التالية مهما في الانحلالية:

(أ) العوامل المتعلقة بالكائنات العضوية (وجود كائنات دقيقة مقتدرة)؛

(ب) العوامل المتعلقة بمادة الأساس (تركيز المادة ووجود مواد أساس أخرى)؛

(ج) العوامل المتعلقة بالبيئة (الظروف الكيميائية - الفيزيائية، وجود المغذيات، إتاحة المادة).

ونستعرض هذه الجوانب فيما يلي بالتفصيل.

## ٢ - وجود كائنات دقيقة مقتدرة

١-٢ يتوقف الانحلال في البيئة المائية على وجود كائنات قوية فعالة بعدد كاف. وتتركب الطوائف الميكروبية الطبيعية من كتلة أحيائية شديدة التنوع، ويمكن للكتلة الأحيائية أن تتكيف عند إدخال مادة "جديدة" بتركيز كاف من أجل حل هذه المادة. وكثيرا ما ينشأ تكيف الطائفة الميكروبية نتيجة لتكوين عوامل نوعية للتحلل تكون فعالة بطبيعتها لحل هذه المادة. غير أنه توجد عمليات أخرى يمكن أن تتدخل، مثل الحث الأنزيمي، وتبادل المادة الوراثية، وتكون قدرة على تحمل السمية.

٢-٢ ويحدث التكيف خلال مرحلة "كمون" هي المدة الزمنية من بدء التعرض حتى بداية حدوث تحلل ملحوظ. ويبدو من الواضح أن مدة مرحلة الكمون تتوقف على الوجود المبدئي لعوامل الحل المقتدرة. ويتوقف هذا أيضا على تاريخ الطائفة الميكروبية، أي احتمال أن تكون هذه الطائفة قد تعرضت للمادة من قبل. وذلك يعني أنه في حالة استخدام مادة غريبة عن الحيوانات وواسعة الانتشار طوال عدة سنوات، يزيد احتمال وجود عوامل حل مقتدرة لهذه المادة. ويكون ذلك هو الحال بوجه خاص في البيئات التي تستقبل انبعاثات، من قبيل محطات المعالجة البيولوجية لمياه المجاري. وكثيرا ما تكون نتائج التحلل متسقة بدرجة أكبر في الاختبارات التي تستخدم فيها لقاحات من مياه ملوثة بالمقارنة باللقاحات المأخوذة من مياه غير ملوثة (OECD, 1995; Nyholm et Ingerslev, 1997).

٣-٢ ويحدد عدد من العوامل ما إذا كان يمكن مقارنة القدرة على التكيف في البيئة المائية مع القدرة في الاختبارات العملية. ويعتمد التكيف، من جملة أمور، على:

(أ) العدد المبدئي لعوامل الحل المقتدرة في الكتلة الأحيائية (التناسب والعدد)؛

(ب) وجود سطوح للالتصاق؛

(ج) تركيز مادة الأساس وإتاحتها؛

(د) وجود مواد أساس أخرى.

٤-٢ ويتوقف طول مرحلة الكمون على العدد المبدئي لعوامل الحلّ المقتردة، وبالنسبة للمواد السمية، على قدرة هذه العوامل على البقاء وعلى معاودة نشاطها. وتؤخذ عينات اللقاح من محطات معالجة مياه المجاري لاستخدامها في الاختبارات القياسية للانحلالية الأحيائية السهلة. ونظرا لأن حمل الملوثات في الاختبار يكون عادة أكبر منه في البيئة، فإن كلا من تناسب وعدد الكائنات المحللة المقتردة قد يكون أعلى من نظيره في البيئة المائية الأقل تلوثا. غير أنه يصعب تعيين كم ستكون مرحلة الكمون أطول في البيئة المائية من نظيرتها في اختبار في المختبر بسبب احتمال انخفاض العدد المبدئي لعوامل الحلّ المقتردة.

٥-٢ وعلى مدى فترات زمنية طويلة، لا يكون التركيز المبدئي للمحلات المقتردة مهما نظرا لأنها تنمو عند توفر مادة الأساس المناسبة بتركيزات كافية. غير أنه إذا كانت الانحلالية في فترة زمنية قصيرة تثير القلق، لزم أخذ التركيز المبدئي للكائنات الدقيقة المقتردة المسببة للتحلل في الاعتبار (Scow, 1982).

٦-٢ ومن العوامل التي تعجل التكيف أيضا وجود كتل متلبدة (ندائف)، أو تجمعات، أو كائنات دقيقة ملتصقة، وذلك على سبيل المثال عن طريق تكوّن مكامن ميكروبية بيئية تعمرها عشائر من الكائنات الدقيقة. وهذا له أهمية خاصة عند دراسة القدرة على التكيف في البيئات المختلفة الموجودة في محطات معالجة مياه المجاري، أو في الترسبات أو في السربة. إلا أن العدد الإجمالي للكائنات الدقيقة في اختبارات الانحلالية السهلة وفي البيئة المائية تكون له درجات العظم ذاتها:  $10^4 - 10^6$  خلية/مل في اختبارات الانحلالية الأحيائية السهلة و  $10^3 - 10^6$  خلية/مل أو أكثر في المياه السطحية (Scow, 1982). ولهذا، ربما لا يكتسب هذا العامل سوى أهمية ضئيلة.

٧-٢ وعند دراسة إمكانية الاستكمال من الخارج إلى الظروف البيئية، قد يكون من المفيد التمييز بين الأوساط الشحيحة الغذاء والأوساط الغنية بالمغذيات. فالكائنات الدقيقة التي تزدهر تحت ظروف شح الغذاء تكون قادرة على معدنة مواد الأساس العضوية الموجودة بتركيزات منخفضة (في نطاق ملغرامات كربون في اللتر)، وتكون لها عادة ألفة أكبر لمواد الأساس، ولكن معدلات نموها أقل وأزمنة تولدها أطول من الكائنات التي تزدهر في البيئات الغنية بالغذاء (OECD, 1995). وفضلا عن ذلك، فإن كائنات البيئات الشحيحة الغذاء تكون غير قادرة على حل المواد الكيميائية الموجودة بتركيزات أعلى من ١مغم/ل، بل إن الكثير منها يثبط عند التركيزات الأعلى. وعلى عكس ذلك، تتطلب كائنات البيئات الغنية بالغذاء تركيزات أعلى من مادة الأساس قبل أن يبدأ التمدن، وهي تزدهر عند تركيزات أعلى من التركيزات في حالة كائنات البيئات الشحيحة الغذاء. وهكذا، يتوقف حد العتبة الأدنى للتحلل في البيئة المائية على ما إذا كانت الطائفة الميكروبية طائفة تزدهر في ظروف شح الغذاء أو وفرة الغذاء. إلا أنه ليس من الواضح إذا كانت كائنات البيئة الفقيرة هي أنواع أحيائية مختلفة عن كائنات البيئة الغنية أم أن المسألة هي وجود نمط حياة في البيئة الغنية ونمط عيش في البيئة الفقيرة (OECD, 1995). ويصل معظم الملوثات إلى البيئة المائية مباشرة عن طريق تصريف مياه المجاري وبالتالي، فإن هذه البيئات المتلقية غنية بالمغذيات بصورة رئيسية.

٨-٢ ونخلص من المناقشة السابقة إلى أن فرصة وجود كائنات دقيقة محللة مقتردة تكون أكبر في البيئات الأكثر تعرضاً، أي التي تتلقى المواد بصورة دائمة (وهو الحال بالأكثر بالنسبة للمواد الكيميائية المنتجة بكميات كبيرة بالمقارنة بالمواد الكيميائية التي تنتج بكميات أقل). وكثيرا ما تكون هذه البيئات غنية بالغذاء، ولذلك، قد يتطلب التحلل تركيزات مرتفعة نسبيا من المواد قبل بدء عملية التحلل. ومن ناحية أخرى، قد تفتقر المياه النقية إلى الأنواع الأحيائية المقتردة، ولا سيما الأنواع القادرة على حل المنتجات الكيميائية التي تلتقى في البيئة أحيانا متفرقة فقط، مثل الكيماويات التي تنتج بكميات قليلة.

٣-١ تركيز المادة المختبرة

٣-١-١ في معظم الاختبارات العملية، تضاف المادة موضع الاختبار بتركيزات مرتفعة جدا (٢ - ١٠٠ مغم/ل) بالمقارنة مع التركيزات المناظرة الأدنى في نطاق ميكروغرامات/ل التي يتوقع وجودها في البيئة المائية. وبصفة عامة، لا يكون نمو الكائنات الدقيقة مضمونا عندما تقل تركيزات مادة الأساس دون عتبة مقدارها ١٠ ميكروغرام/ل تقريبا؛ بل إنه عندما تكون التركيزات أقل من ذلك، لا يتوفر القدر الكافي من الطاقة اللازمة لاستمرار حياة الطائفة الميكروبية (OECD, 1995). وربما تفسر هذه العتبة الدنيا بالافتقار إلى الحافز الكافي عند هذا المستوى من تركيز مادة الأساس لبدء حدوث استجابة أنزيمية (Scow, 1982). وهذا يعني بصفة عامة أن تركيزات مواد عديدة موجودة في البيئة المائية منخفضة بحيث أنه يصعب أن تشكل هذه المركبات مواد أساس أولية بالنسبة للكائنات الدقيقة الحالّة.

٣-١-٢ ومن ناحية أخرى، تعتمد حركة التحلل على تركيز المادة ( $S_0$ ) بالنسبة لثابت التشبع ( $K_s$ ) الذي يبينه معادلة مونو Monod. وثابت التشبع هو تركيز مادة الأساس الذي تلاحظ عنده سرعة نمو نوعية تمثل ٥٠ في المائة من سرعة النمو النوعية القصوى. ويمكن تمثيل التحلل بحركية من الدرجة الأولى أو بحركية لوجستية (OECD, 1995) عندما تكون تركيزات مادة الأساس أقل كثيرا من ثابت التشبع، وهو ما يمثل الوضع العادي في معظم البيئات المائية. وفي حالة انخفاض كثافة الكائنات الدقيقة (أقل من  $10^3 - 10^4$  خلية/مل) (على سبيل المثال في المياه الشحيحة الغذاء)، تنمو الطائفة الميكروبية بمعدلات متناقصة دوماً وهو ما يميز الحركية اللوجستية. وفي حالة وجود الكائنات الدقيقة بكثافة أعلى (على سبيل المثال في البيئات الغنية بالغذاء)، لا يكون تركيز مادة الأساس كبيرا بقدر يكفي لمؤازرة نمو الخلايا وتنطبق حركية من الدرجة الأولى، أي أن معدل التحلل يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز مادة الأساس. وفي الواقع العملي، قد يستحيل التمييز بين هذين النوعين من الحركية بسبب عدم موثوقية البيانات (OECD, 1995).

٣-١-٣ وخلاصة القول، أن المواد الموجودة بتركيزات منخفضة (أقل من ١٠ ميكروغرام/ل، مثلاً) ربما لا تتحلل كمواد أساس أولية في البيئة المائية. وفي التركيزات الأعلى، ربما تتحلل المواد السهلة الانحلال كمواد أساس أولية في البيئة بمعدل تحلل يتناسب إلى حد ما مع تركيز المادة. ويناقش فيما يلي انحلال المواد باعتبارها مواد أساس ثانوية:

٣-٢ وجود مواد أساس أخرى

٣-٢-١ في الاختبارات القياسية، تضاف المادة موضع الاختبار باعتبارها مادة أساس وحيدة بالنسبة للكائنات الحية، بينما يوجد في البيئة عدد كبير من مواد الأساس الأخرى. وفي المياه الطبيعية، غالباً ما توجد تركيزات للكربون العضوي المذاب في النطاق ١-١٠ مغم كربون/ل، أي إلى ما يصل إلى ١٠٠٠ ضعف بالمقارنة بأي ملوث من الملوثات. ومع ذلك، فإن جزءاً كبيراً من هذا الكربون العضوي يكون مستديماً في البيئة المائية، مع تزايد نسبة المادة المستديمة كلما بعدت المسافة من الساحل.

٣-٢-٢ وتتغذى البكتيريا في المياه الطبيعية بالدرجة الأولى على المواد التي تنضج من الطحالب. ويتمعدن هذا النضج بسرعة كبيرة (خلال دقائق) مما يوضح أن هناك قدرة عالية للحل في الطوائف الميكروبية الطبيعية. وهكذا، نظراً لأن الكائنات الدقيقة تتنافس على المواد المتنوعة في المياه الطبيعية، فإنه يوجد ضغط انتقائي فيما بينها يؤدي إلى زيادة في أعداد الأنواع الأحيائية الانتهازية القادرة على الاغتذاء على مواد الأساس السريعة التمدن، بينما يكبت نمو الأنواع الأكثر تخصصاً. وقد أوضحت الخبرة من عزل أنواع البكتيريا القادرة على حل مواد متنوعة غريبة عن الحيوانات أن هذه الكائنات كثيراً ما تنمو ببطء نسبياً وتعيش على مصادر كربون معقدة في تنافس مع البكتيريا الأسرع نمواً. وفي حالة وجود كائنات دقيقة مقتدرة في البيئة، قد تزايد أعدادها إذا انطلقت مواد الأساس النوعية الغريبة عن الحيوانات بصفة مستمرة وكان تركيزها في البيئة كافياً لمؤازرة نموها. ومع ذلك، فإن معظم الملوثات العضوية تكون موجودة في البيئة المائية بتركيزات منخفضة ولا تتحلل إلا كمواد أساس ثانوية لا تؤازر النمو.

٣-٢-٣ ومن ناحية أخرى، قد يؤدي وجود مواد أساس سريعة التمدن بتركيزات أعلى إلى تسهيل التحول المبدئي للجزء الغريب عن الحيوانات عن طريق الأيض المشترك. ويمكن حينئذ أن يصبح ناتج الأيض المشترك متاحا لمزيد من التحلل والتمدن. وهكذا، قد يؤدي وجود مواد أساس أخرى إلى زيادة إمكانيات تحلل مادة ما.

٤-٢-٣ وهكذا يمكن استنتاج أن وجود مواد أساس متنوعة في المياه الطبيعية ومن بينها مواد أساس سريعة التمدن، قد يسبب، من ناحية، ضغطا انتقائيا يكبت نمو الكائنات الدقيقة القادرة على حلّ الملوثات الموجودة بكميات ضئيلة. ومن ناحية أخرى، يمكن أن يسهل انحلالا متزايدا عن طريق أبيض مشترك مبدئي، يعقبه تمدن أسرع. وقد تختلف الأهمية النسبية لهذه العمليات تحت الظروف الطبيعية تبعا لكل من الظروف البيئية والمادة، ولا يمكن حتى الآن عمل أي تعميم.

#### ٤- العوامل المرتبطة بالبيئة

١-٤ تتحكم المتغيرات البيئية في النشاط الميكروبي العام أكثر من التحكم في عمليات التحلل المحددة. إلا أن أهمية التأثير تتباين بين مختلف النظم الإيكولوجية والأنواع الميكروبية (Scow, 1982).

#### ٢-٤ إمكانيات الأكسدة والاختزال

ربما يكون وجود الأكسجين أحد أهم العوامل البيئية التي تؤثر في الانحلالية. فالمتوى من الأكسجين وإمكانيات الاختزال والأكسدة المرتبطة به تحدد نطاق وجود الأنواع المختلفة من الكائنات الدقيقة في البيئات المائية، مع ملاحظة وجود الكائنات الهوائية في الطور المائي وفي الطبقة العليا من الترسبات وفي أجزاء من محطات معالجة مياه الصرف، ووجود الكائنات اللاهوائية في الترسبات وأجزاء من محطات معالجة مياه الصرف. وتسود الظروف النهائية في معظم أجزاء الطور المائي، وينبغي أن يبنى التنبؤ بالانحلالية الأحيائية على أساس نتائج اختبارات هوائية. غير أن المحتوى من الأكسجين قد يكون شديد الانخفاض في بعض البيئات المائية في فترات معينة من السنة بسبب وفرة المحتوى الغذائي للبيئة وما يتبعها من تحلل المادة العضوية المتكونة فيها. وفي تلك الفترات، لا تتمكن الكائنات الهوائية التنفس من حلّ المادة الكيميائية، لكن العمليات اللاهوائية قد تتولى هذا الدور إذا كانت المادة الكيميائية قابلة للانحلال في الظروف اللاهوائية.

#### ٣-٤ درجة الحرارة

درجة الحرارة معيار مهم آخر. ويجرى معظم الاختبارات المعملية عند درجات حرارة ٢٠ - ٢٥°س (اختبارات الانحلالية الأحيائية الهوائية السهلة القياسية)، لكن الاختبارات اللاهوائية يمكن أن تجرى عند درجة ٣٥°س نظرا لأن هذه الدرجة تحاكي على نحو أفضل ظروف مفاعلات الحمأة. ويلاحظ النشاط الميكروبي في البيئة في درجات حرارة تتراوح بين أقل من صفر إلى ١٠٠°س. غير أن درجات الحرارة المثلى ربما تقع في النطاق ١٠ - ٣٠°س، ويتضاعف معدل التحلل تقريبا مع كل زيادة مقدارها ١٠°س داخل هذا النطاق (de Hanau, 1993). ويقل نشاط الكائنات الحالة بشدة خارج هذا النطاق الأمثل بينما تزدهر بعض الأنواع الأحيائية المتخصصة (البكتريا المستحرة أي الحبة للحرارة والبكتريا التي تزدهر في درجات حرارة منخفضة نسبيا). وعند إجراء استكمال من الخارج من الظروف المعملية، ينبغي مراعاة أن بعض البيئات المائية تكون مغطاة بالجليد طوال فترات طويلة من السنة بحيث لا يحدث سوى تحلل ضئيل وربما لا يتوقع حدوث تحلل على الإطلاق أثناء فصل الشتاء.

#### ٤-٤ الرقم الهدروجيني

توجد كائنات دقيقة نشطة في نطاق الرقم الهدروجيني الموجود في البيئة بأكمله. بيد أنه بالنسبة للبكتريا كمجموعة، تزيد البيئة القلوية الخفيفة النشاط البكتيري، ويقع النطاق الأمثل للأس الهدروجيني بين ٦ و٨. وعند الرقم الهدروجيني الأقل من ٥، يتناقص النشاط الأيضي للبكتريا بشدة. أما الفطريات كمجموعة، فإن نشاطها يزيد في الظروف الحمضية الخفيفة، ويقع النطاق الأمثل للأس الهدروجيني لها بين ٥ و٦ (Scow, 1982). وهكذا، ربما يقع النطاق الأمثل للرقم الهدروجيني بالنسبة لنشاط حل المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة بين ٥ و٨، وهو النطاق السائد غالبا في البيئة المائية.

#### ٤-٥ وجود المغذيات

غالبا ما يكون وجود المغذيات غير العضوية (النيتروجين والفوسفور) ضروريا للنمو الميكروبي. غير أنه من النادر فقط أن تكون هذه المغذيات هي العامل المحدد لنشاط الكائنات الدقيقة في البيئة المائية، حيث يغلب أن تحدد مادة الأساس نمو الكائنات الدقيقة. إلا أن وجود المغذيات غير العضوية يؤثر في نمو الكائنات المنتجة الأساسية، ومن ثم أيضا يؤثر في إتاحة النضيج السهل التمدن.





## التذييل الثالث

المبادئ الأساسية للطرائق التجريبية والحسابية لتعيين معامل التركيز الأحيائي وثابت التوزع بين الأوكتانول والماء ( $K_{ow}$ ) بالنسبة للمواد العضوية

## ١- معامل التركيز الأحيائي (BCF)

## ١-١ تعريف

معامل التركيز الأحيائي هو النسبة بين تركيز المادة الكيميائية في الأحيائيات وتركيزها في الوسط المحيط، وهو الماء في هذه الحالة، في حالة الاتزان. ويمكن قياس BCF بالتجربة مباشرة في ظروف حالة الاتزان أو حسابه بنسبة ثابت معدل الامتصاص من الدرجة الأولى وثابت معدل الزوال، وهي طريقة لا تتطلب ظروف حالة التوازن.

## ٢-١ الطرائق المناسبة للتقدير العملي لمعامل التركيز الأحيائي

١-٢-١ وثقت واعتمدت توجيهات اختبار مختلفة للتقدير العملي للتركز في الأسماك؛ وأكثر التوجيهات شيوعاً في التطبيق هما توجيه الاختبار ٣٠٥ لمنظمة التعاون والتنمية (OECD, 1996)، والمعيار القياسي ASTM E 1022-94. وقد جرى تنقيح للمعيار ٣٠٥ لعام ١٩٩٦، وحل محل الإصدار السابق (OECD 305A-E, 1981). ورغم تفضيل نظم اختبار الجريان المطرد (الدينامي) (OECD 305, 1996)، فإنه يسمح باستخدام النظم شبه الساكنة (الساكنة مع تجديد الماء) (ASTM E 1022-94)، شريطة استيفاء معايير الصلاحية بشأن معدلات الموت وثبات ظروف الاختبار. ويفضل استخدام طرائق الجريان المطرد في حالة المواد الأليفة للشحم ( $K_{ow} < 3$ ).

٢-٢-١ وتتشابه مبادئ التوجيهين ASTM و OECD 305، لكن الظروف التجريبية المبينة فيهما مختلفة، ولا سيما فيما يتعلق بالآتي:

(أ) طريقة الإمداد بماء الاختبار (النظام الساكن، أو شبه الساكن أو الدينامي)؛

(ب) اشتراط إجراء دراسة للتنقية (التنظيف)؛

(ج) الطريقة الرياضية لحساب معامل التركيز الأحيائي؛

(د) تواتر أخذ العينات: عدد القياسات في الماء، وعدد عينات الأسماك؛

(هـ) اشتراط قياس المحتوى الشحمي للأسماك؛

(و) الحد الأدنى لمدة مرحلة الامتصاص.

٣-٢-١ ويتكون الاختبار بصفة عامة من مرحلتين: مرحلة التعرض (الامتصاص)، ومرحلة ما بعض التعرض (التنقية أو التنظيف). وأثناء مرحلة الامتصاص، تعرض مجموعات منفصلة من الأسماك لتركيزين على الأقل من المادة المختبرة. ومرحلة التعرض لمدة ٢٨ يوماً ملزمة، إلا إذا تم بلوغ حالة الاتزان قبل انتهاء هذه المدة. ويمكن تحديد المدة اللازمة لبلوغ ظروف حالة الاتزان على أساس علاقات الترابط (Spacie et Hamelink, 1982)  $\log K_2 = 1.47 - 0.41 \log K_{ow}$  أو: (Gobas et al. 1989)  $\log K_2 = 1.69 - 0.53 \log K_{ow}$  على سبيل المثال. وهكذا يمكن حساب الزمن المتوقع (d) لبلوغ حالة اتزان ٩٥ في المائة مثلاً باستخدام قيمة  $-\ln(1-0.95)/K_2$  شريطة أن يتبع التركيز الأحيائي حركية من الدرجة

الأولى. وتنقل الأسماك في مرحلة التنقية إلى وسط خال من مادة الاختبار. وتجري متابعة تركيز مادة الاختبار في الأسماك طوال مرحلتى الاختبار. ويعبر عن معامل التركيز الأحيائي تبعاً للوزن الرطب الإجمالي للأسماك. وكما هو الحال بالنسبة لمواد عضوية كثيرة، توجد علاقة واضحة بين القدرة على التركيز الأحيائي والألفة للشحم، كما أن هناك علاقة مناظرة بين المحتوى الشحمي للأسماك والاختبار والتركيز الملاحظ لهذه المواد. لذلك، ينبغي من أجل تقليل هذا المصدر للتباين في نتائج الاختبارات في حالة المواد الشديدة الألفة للشحم أن يعبر عن التركيز تبعاً للمحتوى الشحمي بالإضافة إلى الوزن الإجمالي لجسم الأسماك (OECD 305, 1996)، (ECETOC, 1995). ويبنى هذان التوجيهان على افتراض أن التركيز الأحيائي يمكن تقريبه بعملية من الدرجة الأولى (نموذج أحادي النطاق)، وبذلك يكون معامل التركيز الأحيائي  $K_1/K_2 = BCF$ ، حيث  $K_1$ : معدل امتصاص من الدرجة الأولى،  $K_2$ : معدل التنقية من الدرجة الأولى، معبراً عنهما بتقريب لوغاريتمي خطي. أما إذا كانت التنقية تتبع حركية ثنائية المرحلة؛ أي أنه يمكن ملاحظة معدلين متميزين للتنقية، فإن التقريب  $K_1/K_2$  يمكن أن يبيخس معامل التركيز بشكل واضح. وإذا تبين وجود حركية من الدرجة الثانية، فإن معامل التركيز الأحيائي يمكن تقديره من العلاقة "التركيز في الأسماك/التركيز في الماء"، شريطة بلوغ حالة الاتزان في النظام "الأسماك - الماء".

٤-٢-١ وإلى جانب المعلومات عن تفاصيل تحضير العينات وتخزينها، يجب أن تتوفر طريقة تحليلية مناسبة تتوفر فيها شروط الدقة والصحة والحساسية اللازمة لقياس كمية المادة في محلول الاختبار وفي المادة الحيوية. وفي حالة عدم توفر هذه العناصر، يستحيل تعيين قيمة حقيقية لمعامل التركيز الأحيائي. ويمكن استخدام مواد اختبار مرقومة إشعاعياً من تسهيل تحليل عينات الأسماك والماء. إلا أنه ما لم تكن قياسات النشاط الإشعاعي الكلي مصحوبة بطريقة تحليلية نوعية، فإن هذه القياسات يمكن أن تعكس وجود المادة الأم ونواتج الأيض المحتملة والكربون المستقلب المحتمل، التي اندمجت مع الجزئيات العضوية في أنسجة الأسماك. ومن المهم بشكل أساسي لتعيين قيمة صحيحة لمعامل التركيز الأحيائي تمييز المادة الأم من نواتج الأيض المحتملة بشكل واضح. وفي حالة استخدام مواد مرقومة في الاختبار، يمكن عمل تحليل للرقم الإشعاعي الكلي (أي للمادة الأم ونواتج التحليل) أو تنقية العينات بحيث يمكن تحليل المركب الأم بصورة منفصلة.

٥-٢-١ وإذا كان نطاق لوك<sub>٥٠</sub> أعلى من ٦، فإن القيم المقيسة لمعامل التركيز تتجه إلى الانخفاض عندما تزيد قيمة لوك<sub>٥٠</sub>. وتشير التفسيرات النظرية لهذه العلاقة اللاحظية بصورة رئيسية إلى حدوث تحول أحيائي، أو انخفاض حركية النفاذية الغشائية، أو إلى انخفاض ذوبانية الجزئيات الكبيرة في الليبيدات الأحيائية. ويمكن أن تتدخل عوامل أخرى، مثل الأخطاء التجريبية، من قبيل عدم بلوغ حالة الاتزان، وانخفاض الإتاحة الحيوية بسبب الامتزاز على المواد العضوية الموجودة في الطور المائي، والأخطاء التحليلية. ويجب، فضلاً عن ذلك، توخي الحرص عند تقييم البيانات التجريبية لمعامل التركيز الأحيائي للمواد التي تزيد فيها قيمة لوك<sub>٥٠</sub> على ٦، لأن هذه البيانات ستكون متسمة بقدر أكبر من عدم الثقة بالمقارنة بقيم معامل التركيز المعينة للمواد التي تقل فيها قيمة لوك<sub>٥٠</sub> عن ٦.

٢-٢ - لوك<sub>٥٠</sub> ( $\log k_{ow}$ )

١-٢-١ التعريف واعتبارات عامة

١-١-٢ يعبر لوغاريتم معامل التوزع بين الأوكتانول والماء (لوك<sub>٥٠</sub>) عن مقدار ألفة مادة ما للشحم. وعلى هذا النحو، يمثل لوك<sub>٥٠</sub> معياراً أساسياً في تقدير المصير البيئي للمواد. وتشتمل عمليات توزيع عديدة باستخدام لوغاريتم معامل التوزع، مثل الامتزاز على التربة والترسبات، والتركز في الكائنات العضوية.

٢-١-٢ ويتمثل أساس العلاقة بين التركيز الأحيائي وقيمة لوك<sub>٥٠</sub> في تشابه عملية التوزع بين الطور الليبيدي في الأسماك والماء مع عملية التوزع بين ع-أوكتانول والماء. وينشأ سبب استخدام لوك<sub>٥٠</sub> من قدرة الأوكتانول على أن يكون بديلاً مرضياً لليبيدات الموجودة في أنسجة الأسماك. وهناك علاقات واضحة بدرجة عالية بين قيمة لوك<sub>٥٠</sub> وذوبانية المواد في زيت كبد الحوت والتريولين. (Niimi, 1991). والتريولين هو أحد أوفر مركبات ثلاثي أسيل غليسرول التي توجد في ليبيدات أسماك المياه العذبة (Henderson and Tocher, 1987).

٢-١-٣ وتعيين معامل التوزع بين ع-أوكتانول والماء (Kow) هو شرط في مجموعة البيانات الأساسية التي تقدم للمواد الجديدة والمواد القائمة التي تتمتع بأولية في التبليغ بالاتحاد الأوروبي. ونظرا لأن التعيين العملي لقيمة لوكاوم غير ممكنة على الدوام، على سبيل المثال في حالة المواد الشديدة الذوبان في الماء والمواد الشديدة الألفة للشحم، فإنه يمكن استخدام قيمة لمعامل التوزع Kow مشتقة من قيمة للعلاقة الكمية التركيب - النشاط. غير أنه يجب توخي أقصى درجات الحذر عند استخدام قيم العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط في حالة المواد التي لا يمكن عمل تعيين تجريبي لها (على سبيل المثال المواد الخافضة للتوتر السطحي).

## ٢-٢ الطرائق المناسبة لتعيين قيم معامل التوزع بين الأوكتانول والماء (K<sub>ow</sub>) تجريبيا

٢-٢-١ وصفت طريقتان مختلفتان لتعيين العملي لقيم ك<sub>ow</sub>، هما طريقة القارورة الهزازة وطريقة الكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء (HPLC)، في توجيهات قياسية مثل OECD 107 (1995)؛ OECD 117 (1983)؛ EEC A.8 (1992)؛ EPA-OTS (1982)؛ EPA-FIFRA (1982)؛ ASTM (1993). ولا تقتصر البيانات الموصى بها على البيانات الناتجة من استخدام طريقة القارورة الهزازة أو الطريقة الكروماتوغرافية وفقا للتوجيهات. إذ أنه بالنسبة للمواد الشديدة الألفة للشحم التي تذوب ببطء في الماء تعتبر البيانات الناتجة من استخدام طريقة التقليب البطيء أكثر موثوقية بصفة عامة (De Bruijn et al., 1989; Tolls et Sijm, 1993; OECD Draft Guideline, 1998). ويجري في الوقت الحاضر اختبار دائري لطريقة التقليب البطيء تمهيدا لوضع توجيه نهائي لمنظمة التعاون والتنمية.

### ٢-٢-٢ طريقة القارورة الهزازة

المبدأ الأساسي للطريقة هو قياس ذوبان المادة في طورين مختلفين، الماء وع-أوكتانول. ولتعيين معامل التوزع يجب بلوغ حالة الاتزان بين جميع المكونات المتفاعلة في النظام، ومن ثم يعين تركيز المواد الذائبة في الطورين. وتنطبق طريقة القارورة الهزازة عندما تقع قيمة لوكاوم في النطاق من ٢- إلى ٤ (OECD 107, 1995). ولا تنطبق طريقة القارورة الهزازة إلا على المواد النقية بصورة رئيسية الذوابة في الماء وع-أوكتانول، ويجب إجراؤها تحت درجة حرارة ثابتة (±١°س) في النطاق ٢٠ - ٢٥°س.

### ٢-٢-٣ طريقة الكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء

تجرى الكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء (HPLC) في أعمدة تحليلية معبأة بطور صلب تجاري يحتوي سلاسل هيدروكربون طويلة (مثل ك<sub>٨</sub>، ك<sub>١٨</sub>) مربوطة كيميائيا على السيليكا. وتتحرك المواد الكيميائية المحقونة بطول العمود بمعدلات مختلفة بسبب اختلاف درجات التوزع بين الطور المائي المتحرك وطور الهيدروكربون الثابت. ولا تنطبق الطريقة الكروماتوغرافية على الأحماض والقلويات القوية، أو المركبات الفلزية المعقدة، أو المواد الخافضة للتوتر السطحي أو المواد التي تتفاعل مع المذيب الشايط. وتنطبق الطريقة الكروماتوغرافية عندما تقع قيمة لوكاوم في النطاق صفر إلى ٦ (OECD 117, 1989). وهذه الطريقة ذات حساسية أقل لوجود الشوائب في المركب المختبر بالمقارنة بطريقة القارورة الهزازة.

### ٢-٢-٤ طريقة التقليب البطيء

تتيح طريقة التقليب البطيء الحصول على تعيين دقيق وصحيح لقيمة ك<sub>ow</sub> للمركبات التي يصل فيها لوكاوم إلى ٨، ٢ (De Bruijn et Al., 1989). وفي حالة المركبات الشديدة الألفة للشحم، تكون طريقة القارورة الهزازة معرضة لحدوث أخطاء تجريبية (تكوّن القطيرات الدقيقة)، وفي الطريقة الكروماتوغرافية، يلزم عمل استكمال خارجي خارج حدود نطاق التدرج من أجل الحصول على تقديرات لقيمة ك<sub>ow</sub>.

ولتعيين معامل التوزع يخلط الماء والأوكتانول والمركب المختبر حتى يتحقق الاتزان بينها، ومن ثم يقاس تركيز المركب المختبر في كلا الطورين. ويمكن التغلب في طريقة التقليب البطيء على الصعوبات التجريبية المرتبطة بتكوين

القطيرات الدقيقة، إلى حد ما، بتحقيق حالة الاتزان بين الماء والأوكتانول والمركب المختبر في مفاعل يعرض لتقليب بطيء. ويولد التقليب تدفقا انسيابيا إلى حد ما بين الأوكتانول والماء، ويعجل التبادل بين الطورين بدون تكوين قطيرات دقيقة.

## ٢-٢-٥ طريقة العمود المولّد

هناك طريقة أخرى متعددة المزايا لقياس لوكأوم هي طريقة العمود المولّد. وفي هذه الطريقة، يستخدم عمود مولد لتوزيع المادة المختبرة بين طورى الأوكتانول والماء. ويعبأ العمود بمادة مازة صلبة ويشبع بتركيز ثابت من المادة المختبرة في ع-أوكتانول. وتصل (تشطف) المادة المختبرة من العمود المولّد المشبع بالأوكتانول باستخدام الماء. ويمثل المحلول المائي الذي يخرج من العمود تركيز ائزان المادة المختبرة التي هجرت طور الأوكتانول إلى طور الماء. والميزة الأساسية لطريقة العمود المولّد بالمقارنة بطريقة القارورة الهزازة هي أن الأولى تتجنب تماما تكوين المستحلبات الدقيقة. لذلك، فإن هذه الطريقة مفيدة بوجه خاص لقياس قيم لوكأوم الأقل من ٤,٥. ويتمثل عيب طريقة العمود المولّد في أنها تتطلب أجهزة معقدة. ويرد وصف مفصل لطريقة العمود المولّد في (USEPA 1985) "Toxic Substances Control Act Test Guidelines".

## ٢-٣-٣ استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط لتعيين قيمة لوكأوم (انظر أيضا م ١٠-٦ "استخدام قيم QSAR")

٢-٣-١ وضعت ومازالت توضع عدة قيم "QSAR" لتقدير قيمة ك<sub>ow</sub>. وتبنى الطرائق الشائعة الاستخدام على ثوابت أجزاء الجزيء ويقوم النهج التجزيي على إضافة بسيطة لقيم ألفة الأجزاء المفردة في الجزيء للشحم في أي جزيء بعينه. وفي حالة عدم توفر بيانات مستمدة من التجارب يوصى باستخدام ثلاثة برامج حاسوبية تجاربية في الوثيقة الإرشادية التقنية للجنة الأوروبية (European Commission, 1996) لتقدير المخاطر، الجزء الثالث.

٢-٣-٢ وقد وضع البرنامج CLOGP (Daylight Chemical Information Systems, 1995) للاستخدام في تصميم العقاقير. ويقوم النموذج على الإجراءات الحسابية لهانش وليو (Hansch and Leo, 1979). ويحسب البرنامج قيم لوكأوم للمركبات العضوية التي تحتوي ذرات ك، يد، ن، أ، هالوجين، فو، و/أو ك. غير أنه لا يمكن حساب قيم لوكأوم للأملح والمركبات التي تحمل شحنات شكلية (Formal Charges) (باستثناء مركبات النترو وأكاسيد النتروجين). وتمثل نتائج حساب لوكأوم للمواد المتأينة، مثل الفينولات، والأمينات، والأحماض الكربوكسيلية الشكل المتعادل أو غير المتأين وتتوقف على الرقم الهيدروجيني. وبصفة عامة، يعطي البرنامج نتائج واضحة في نطاق قيم لوكأوم بين صفر و٥ (European Commission, 1996, part III). غير أن دراسة أجراها نيমা (Niemelä, 1993)، الذي قارن القيم المقيسة في التجربة للوغاريتم لوكأوم مع قيمه المقدرة، أوضحت أن البرنامج يتنبأ بدقة بقيمة لوكأوم لعدد كبير من المواد الكيميائية العضوية في نطاق لوكأوم من أقل من صفر إلى أعلى من ٩ ( $n = 501, r^2 = 0.967$ ). وفي دراسة تحقق مماثلة أخرى تناولت أكثر من ٧٠٠٠ مادة، كانت النتائج باستخدام البرنامج CLOGP (PC version 3.32, EPA version 1.2) على النحو التالي:  $r^2 = 0.89, s.d = 0.58, n = 7221$ . وتوضح دراسات التحقق هذه أنه يمكن استخدام البرنامج CLOGP لتقدير قيم موثوقة للوغاريتم لوكأوم في حالة عدم توفر بيانات تجريب. وذكر أن البرنامج CLOGP يكون محدود الموثوقية بالنسبة للمركبات الاستخلابية والمواد الخافضة للتوتر السطحي. (OECD, 1993). غير أنه بالنسبة للمواد الأيونية الخافضة للتوتر السطحي (LAS)، اقترحت طريقة تصحيح لتقدير قيم معدلة للبرنامج CLOGP (Roberts, 1989).

٢-٣-٣ ويستخدم البرنامج LOGKOW أو KOWWIN (Syracuse Research Corporation) الأجزاء التركيبية للجزيء ومعامل تصحيح. ويحسب البرنامج قيم لوكأوم للمواد العضوية التي تحتوي الذرات التالية: ك، يد، ن، أ، هالوجين، س، لث، ص، بو، و/أو الزئبق. ويمكن أيضا حساب قيم لوكأوم للمركبات التي تحمل شحنات شكلية (مثل أكاسيد النتروجين ومركبات النترو). ويمثل حساب قيم لوكأوم للمواد المتأينة، مثل الفينولات، والأمينات، والأحماض الكربوكسيلية الشكل المتعادل أو غير المتأين، ولذلك تتوقف النتائج على الرقم الهيدروجيني. وقد يمكن التنبؤ بالنسبة لبعض المواد الخافضة للتوتر السطحي (مثل إيثوكسيولات الكحول (Tolls, 1998)، والأصبغ والمواد المتفككة باستخدام برنامج LOGKOW (Pedersen et al., 1995). وعموما، يعطي البرنامج تقديرات واضحة في نطاق لوكأوم

من صفر إلى ٩ (TemaNord 1995: 581). وقد تم التحقق من صلاحية البرنامج LOGKOW، شأنه شأن البرنامج CLOGP (الجدول ٢) ويوصى باستخدامه لأغراض التصنيف بسبب موثوقيته، وتوفره تجارياً وسهولة استخدامه.

٢-٣-٤ واشتق البرنامج (Devilleers et al. 1995) AUTOLOGP من مجموعة بيانات متباينة شملت ٨٠٠ مادة عضوية جمعت من الدراسات المنشورة. ويحسب البرنامج قيم لوكأوم للمواد الكيميائية العضوية التي تحتوي ذرات ك، يد، ن، أ، هالوجين، فو، كب. ولا يمكن حساب لوكأوم للأملاح. كذلك لا يمكن حساب لوكأوم لبعض المركبات التي تحمل شحنات شكلية، باستثناء مركبات النترو. ويمكن حساب قيم لوكأوم للمركبات المتأينة مثل الفينولات، والأمينات، والأحماض الكربوكسيلية، وإن كان ينبغي ملاحظة الاعتماد على الرقم الهيدروجيني. وتجري حالياً تحسينات لتوسيع نطاق انطباق البرنامج AUTOLOGP. ووفقاً للمعلومات المتاحة في الوقت الراهن، يعطي هذا البرنامج قيماً صحيحة، ولا سيما للمواد الشديدة الألفة للشحم (لوكأوم < ٥) (European Commission, 1996).

٢-٣-٥ ولا يزال النموذج SPARC قيد التطوير. بمختبر البحوث البيئية التابع لوكالة حماية البيئة في أتينيا بولاية جورجيا، وليس متاحاً بعد للاستخدام العام. والنموذج SPARC هو نموذج آلي (mechanistic) يقوم على مبادئ الديناميكا الحرارية الكيميائية وليس نموذجاً تعليلياً (deterministic) يقوم على معرفة مستقاة من بيانات الملاحظة. لذلك، يختلف النموذج SPARC عن النماذج التي تستخدم قيم QSAR (KOWWIN و CLOGP) في أنه ليست هناك حاجة إلى بيانات مقيسة للوغاريتم لوكأوم لمجموعة تدريبية من المواد الكيميائية. وتطبق وكالة حماية البيئة برنامج SPARC أحياناً حسب الطلب، لقائمة من أرقام دائرة المستخلصات الكيميائية. ولا يتيح برنامج SPARC نتائج أفضل من البرنامج KOWWIN أو CLOGP إلا للمركبات التي تزيد قيم لوكأوم فيها على ٥. ويستخدم البرنامج SPARC وحده بصورة عامة للمركبات غير العضوية والمركبات الفلزية العضوية.

ويقدم هذا التذييل في الجدول ١، لمحة عامة عن طرائق تقدير لوكأوم المبنية على المنهجيات التجريبية. وتوجد طرائق أخرى لتقدير قيم لوكأوم، لكن ينبغي ألا تستخدم إلا على أساس كل حالة على حدة وعلى أساس مبررات علمية مناسبة وحسب.

الجدول ١: نظرة عامة عن طرائق استخدام العلاقات الكمية للتركيب- النشاط لتقدير قيم لوكاوم، المبنية على المنهجيات التجريبية ((Howard and Meylan, (1997))

إحصاءات	المنهجية	الطريقة
Total n = 8942, $r^2 = 0,917$ , $sd = 0,482$ Validation: n = 501, $r^2 = 0,967$ Validation: n = 7221, $r^2 = 0,89$ , $sd = 0,58$	أجزاء جزئية + معاملات تصحيح	CLOGP Hansch and Leo (1979), CLOGP Daylight (1995)
Calibration: n = 2430, $r^2 = 0,981$ , $sd = 0,219$ , $me = 0,161$ Validation: n = 8855, $r^2 = 0,95$ , $sd = 0,427$ , $me = 0,327$	١٤٠ جزءاً ٢٦٠ معامل تصحيح	LOGKOW (KOWWIN) Meylan and Howard (1995), SRC
Calibration: n = 800, $r^2 = 0,96$ , $sd = 0,387$	٦٦ إسهم ذرات أو مجموعات، وفقاً ل: Rekker and Manhold (1992)	AUTOLOGP Devillers et al. (1995)
لا تطلب أي بيانات مقيسة لقيم لوكاوم لمجموعة مواد كيميائية للتدريب	على أساس خوارزم التركيب الكيميائي الأساسي	SPARC قيد التطوير بوكالة حماية البيئة، أثينا، ولاية جورجيا
Calibration n = 1054, $r^2 = 0,99$ Validation: n = 20, $r^2 = 0,917$ , $sd = 0,53$ , $me = 0,40$	أجزاء جزئية + معاملات تصحيح	Rekker and De Kort (1979)
Calibration n = 2039, $r^2 = 0,77$ Validation: n = 2039, $r^2 = 0,49$	MCI	Niemi et al. (1992)
Calibration n = 1663, $r^2 = 0,928$ , $sd = 0,3817$	٩٨ جزءاً + معاملات تصحيح	Klopman et al (1994)
Total: n = 1686, $me = 0,35$ Validation: n = 221, $me = 0,49$	٤٢٤ جزءاً	Suzuki and Kudo (1990)
Calibration: n = 830, $r^2 = 0,93$ , $sd = 0,47$ Validation: n = 125, $r^2 = 0,87$ , $sd = 0,52$	١١٠ أجزاء	Ghose et al. (1988) ATOMLOGP
Calibration: n = 302, $r^2 = 0,96$ , $sd = 0,31$ , $me = 0,24$ Validation: n = 128, $sd = 0,38$	مداري الجزيء	Bodor and Huang (1992)
Calibration: n = 1868, $me = ca. 0,4$	١١٠ أجزاء	Broto et al. (1984) ProLogP

## التذييل الرابع

تأثير العوامل الخارجية والداخلية على القدرة على التراكم الأحيائي للمواد العضوية

## ١- العوامل المؤثرة على الامتصاص

يتناسب معدل امتصاص المركبات الأليفية للشحم بصورة رئيسية مع حجم الكائن العضوي (Sijm et Linde, 1995). ومن العوامل ذات الأهمية الكبيرة بالنسبة لمعدل الامتصاص أيضا عوامل خارجية مثل حجم الجزئيات، والعوامل التي تؤثر في الإتاحة الأحيائية وعوامل بيئية مختلفة.

## ١-١ حجم الكائنات العضوية

نظرا لأن الأسماك الكبيرة تتسم بنسبة سطح خياشيم أقل نسبيا بالنسبة للوزن، فإنه يتوقع انخفاض ثابت معدل الامتصاص ( $k_1$ ) في الأسماك الكبيرة بالمقارنة مع الأسماك الصغيرة (Sijm and Linde, 1995; Opperhuizen and Sijm, 1990). كما أن امتصاص الأسماك للمواد محكوم أيضا بتدفق الماء عبر الخياشيم؛ والانتشار خلال طبقات الانتشار المائية عند مستوى الطبقة الطلائية للخياشيم؛ ومعدل تدفق الدم خلال الخياشيم، وقدرة مكونات الدم على الربط (ECETOC, 1995).

## ٢-١ حجم الجزئيات

لا تخترق المواد المتأينة الأغشية بسهولة؛ نظرا لأن الرقم الهيدروجيني المائي يمكن أن يؤثر في امتصاص المادة. ويتوقع فقدان القدرة التنفيذية للأغشية بالنسبة للمواد التي تكون مساحة مقطعها المستعرض كبيرة (Opperhuizen et al., 1985; Anliker et al., 1988) أو ذات سلسلة طويلة ( $< 3, 4$  نانومتر) (Opperhuizen, 1986). وهكذا، يسفر فقدان النفاذية الغشائية بسبب حجم الجزئيات عن فقدان كلي للامتصاص. ويرجع تأثير الوزن الجزيئي في التركيز الأحيائي إلى التأثير في معامل انتشار المادة، مما يقلل ثوابت معدلات الامتصاص (Gobas et al., 1986).

## ٣-١ الإتاحة

يلزم قبل أن تكون المادة قادرة على التركيز الأحيائي في كائن ما أن تكون المادة موجودة في الماء ومتاحة للنقل عبر خياشيم الأسماك. والعوامل التي تؤثر في هذه الإتاحة في الظروف الطبيعية وظروف الاختبار على حد سواء تغير التركيز الأحيائي الفعلي بالمقارنة مع القيمة المقدرة لمعامل التركيز الأحيائي. ونظرا لأن الأسماك تتغذى أثناء دراسات التركيز الأحيائي، قد تتوقع تركيزات مرتفعة نسبيا للمواد الذائبة والجسيمات العضوية، وبالتالي ينخفض الجزء من المادة الكيميائية المتاح فعلا للامتصاص المباشر عن طريق الخياشيم. وقد أوضح مكارثي جيمينيز (McCarthy et Jimenez, 1985) أن امتزاز المواد الأليفية للشحم على المواد الدبالية الذائبة يقلل إتاحة المادة، وكلما زادت ألفة المادة للشحم كلما زاد انخفاض الإتاحة (Schrapp et Opperhuizen, 1990). كما أن الامتزاز على المواد العضوية أو الجسيمات العضوية أو السطوح عموما قد يكون له تأثير أثناء قياس معامل التركيز الأحيائي وغيره من الخواص الكيميائية - الفيزيائية ويجعل من الصعب قياس معامل التركيز الأحيائي أو الصفات الأخرى المناسبة. ونظرا لأن التركيز في الأسماك يرتبط ارتباطا مباشرا بالجزء المتاح من المادة الكيميائية في الماء، يلزم بالنسبة للمواد الشديدة الألفة للشحم المحافظة على التركيز المتاح للمادة المختبرة في حدود ضيقة نسبيا أثناء مدة الامتصاص.

وقد لا توجد في ماء الاختبار المواد السهلة التحلل الأحيائي إلا لمدة قصيرة، لذلك قد يكون التركيز الأحيائي لهذه المواد غير معنوي. وبالمثل تقلل القابلية للتطاير والتحلل المائي التركيز والمدة التي تتاح فيها المادة للتركز في الكائنات الحية.

قد تؤثر البارامترات البيئية المؤثرة في فسيولوجيا الكائن العضوي أيضا في امتصاص المواد. فمثلا، عندما ينخفض محتوى الماء من الأكسجين تحتاج الأسماك لإمرار مزيد من الماء على خياشيمها لتلبية احتياجاتها التنفسية (McKim and Goeden, 1982). إلا أنه قد توجد علاقة اعتماد على النوع الأحيائي كما يوضح أوبرهيزن وشراب (Opperhuizen and Schrap, 1987). وقد ثبت أيضا أن درجة الحرارة قد تؤثر في ثابت معدل الامتصاص بالنسبة للمواد الأليفة للشحم (Sijm et al., 1993)، بينما لم يجد باحثون آخرون أي تأثير متماسك للتغيرات في درجة الحرارة (Black et al. 1991).

## ٢-٢ العوامل المؤثرة في معدل الإزالة

يعتمد معدل الإزالة بصورة رئيسية على حجم الكائن العضوي، والمحتوى من الليبيدات، وعملية التحول الأحيائي في الكائن، وألفة المادة المختبرة للشحم.

### ١-٢ حجم الكائن العضوي

تعتمد سرعة الإزالة (التنقية)، شأها شأن سرعة الامتصاص، على حجم الكائن العضوي. وقد اتضح، بسبب النسبة بين مسطح الخياشيم إلى الوزن، المرتفعة في الأسماك الصغيرة الحجم (على سبيل المثال يرقات الأسماك) بالمقارنة بالأسماك الكبيرة، أن حالة الاتزان، وبالتالي "توازن الجرعة السمية" تحدث في وقت أسرع في مراحل الحياة الأولى مما يحدث في مراحل الحداثة أو البلوغ في الأسماك (Pedersen et Kristensen, 1998). وحيث أن المدة اللازمة للوصول إلى ظروف حالة الاتزان تعتمد على قيمة  $K_2$ ، فإن حجم الأسماك المستخدمة في دراسات التركيز تؤثر تأثيرا مهما في المدة المطلوبة للوصول إلى هذه الظروف.

### ٢-٢ المحتوى الليبيدي

نظرا لعلاقات التوزع، فإن الكائنات التي تحتوي نسبة مرتفعة من المواد الشحمية تتزع في ظروف الاتزان إلى احتواء تركيزات من المواد الشحمية أعلى مما تفعل الكائنات الهزيلة. لذلك، فإن الأحمال الجسمية تكون أكبر في الأسماك "السمينة" مثل الأنقليس منها في الأسماك الناحلة مثل القند. كما أن "مخزون" الشحم يمكن أن يلعب دورا في تخزين المواد الأليفة للشحم. والجوع وغيره من التغيرات الفسيولوجية يمكن أن تغير المحتوى الليبيدي وتسبب انطلاق مثل هذه المواد وتؤدي إلى تأثيرات مؤجلة.

### ٣-٢ الأيض

١-٣-٢ يؤدي الأيض والتحول الحيوي إلى تحويل المركب الأم إلى نواتج أيض قابلة للذوبان في الماء. وبالتالي، يمكن إفراغ نواتج الأيض الأكثر ألفة للماء من الجسم بصورة أسهل من إفراغ المركب الأم. وعندما يعدل التركيب الكيميائي لمركب ما، تتغير أيضا عدة خواص لهذا المركب. ونتيجة لذلك، تسلك نواتج الأيض سلوكا مختلفا في الكائن من حيث التوزع في الأنسجة، والتراكم الأحيائي، والاستمرارية، وكذلك من حيث مسلك الإفراغ وسرعته. ويمكن أن يغير التحول الحيوي أيضا سمية المركب. ويمكن أن يكون تعديل السمية مفيدا أو مضرا بالنسبة للكائن. ويمكن أن يمنع التحول الحيوي تركيز المركب في الكائن من بلوغ قيمة مرتفعة بحيث يسبب استجابة سمية (إبطال السمية) أو إنتاج نواتج أيض أكثر سمية من المركب الأم (التنشيط الحيوي)، كما هو الحال في المركب بتروبيرين.

٢-٣-٢ ويوجد نظام تحويل حيوي متطور في الكائنات الحية البرية، أفضل بصفة عامة منه في الكائنات التي تعيش في البيئة المائية. وقد يكمن السبب في هذا الاختلاف في أن التحويل الحيوي للمواد الغريبة عن الحيوانات له أهمية أقل في الكائنات التي تتنفس بالخياشيم نظرا لأنها تفرغ المركب بسهولة أكبر في الماء (Van Den Berg et al., 1995). أما فيما



يتعلق بالقدرة على التحويل الحيوي في الكائنات المائية، فإن القدرة على التحويل الحيوي للمواد الغريبة تتزايد عموماً في الاتجاه التالي: الرخويات > القشريات > الأسماك (Wofford et al., 1981).

### ٣- ألفة المواد للشحم

أظهر باحثون كثيرون وجود علاقة ارتباط سلبية خطية بين قيم ثابت التنقية " $K_2$ " وقيم ك<sub>1</sub>م (أو معامل التركيز الأحيائي) في الأسماك على سبيل المثال: (Spacie and Hamelink, 1982; Gobas et al., 1989; Petersen and Kristensen, 1998)، بينما لا يعتمد ثابت معدل الامتصاص " $K_1$ " تقريباً على ألفة المادة للشحم (Connell, 1990). وهكذا، يزيد معامل التركيز الأحيائي بصفة عامة مع زيادة ألفة المادة للشحم، أي أن لوغاريتم معامل التركيز الأحيائي ولوغاريتم معامل التوزيع بين الأوكتانول والماء مترابطان في حالة المواد التي لا يجري لها أيض مكثف.



## التذييل الخامس

### توجيهات (مبادئ توجيهية) للاختبارات

١- ترد أغلبية التوجيهات (المبادئ التوجيهية) المذكورة هنا بشكل مجمّع في أدلة تنشرها المنظمة التي تصدر هذه التوجيهات. وفيما يلي المراجع الرئيسية لهذه التوجيهات:

(أ) توجيهات اللجنة الأوروبية:

EC guidelines: European Commission (1996). Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union. Part 2 – Testing Methods. European Commission. 1997. ISBN92-828-0076-8 (Homepage: <http://ecb.ei.jrc.it/testing-methods/>);

(ب) توجيهات المنظمة الدولية للتوحيد القياسي:

ISO guidelines: Available from the national standardisation organizations or ISO (Homepage: <http://www.iso.ch/>);

(ج) توجيهات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي:

OECD guidelines for the testing of chemicals. OECD, Paris, 1993 with regular updates (Homepage: <http://www.oecd.org/ehs/test/testlist.htm>);

(د) توجيهات مكتب الوقاية ومبيدات الآفات والمواد السمية، وكالحماية البيئية، الولايات المتحدة: (OPPTS) US-EPA  
homepage: <http://www.epa.gov/opptsfrs/home/guidelin.htm>  
([http://www.epa.gov/OPPTS\\_Harmonized/850\\_Ecological\\_Effects\\_Test\\_Guidelines/Drafts](http://www.epa.gov/OPPTS_Harmonized/850_Ecological_Effects_Test_Guidelines/Drafts))

(هـ) الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM):

ASTM'S homepage <http://www.astm.org>. Further search via "standards".

### ٢- توجيهات اختبار السمية المائية<sup>(١)</sup>

OECD Test Guideline 201 (1984)	الطحالب، اختبار تثبيط النمو
OECD Test Guideline 202 (1984)	اختبار توقف الحركة الحاد واختبار الإنسال في <i>Daphnia sp</i>
OECD Test Guideline 203 (1992)	اختبار السمية الحادة في الأسماك
OECD Test Guideline 204 (1984)	اختبار السمية الممتدة في الأسماك: دراسة لمدة ١٤ يوما
OECD Test Guideline 210 (1992)	اختبار السمية في مرحلة الحياة الأولى للأسماك
OECD Test Guideline 211 (1998)	اختبار الإنسال في <i>Daphnia magna</i>
OECD Test Guideline 212 (1998)	اختبار السمية القصيرة الأجل في الأسماك: في مرحلتي الجنين والفرخ
OECD Test Guideline 215 (2000)	اختبار نمو الأسماك اليافعة
OECD Test Guideline 221 (in preparation)	اختبار تثبيط النمو في <i>Lemna sp</i>

(١) أعدت هذه القائمة في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، وسيلزم تحديثها بانتظام كلما اعتمدت توجيهات جديدة أو وضعت مشاريع توجيهات.

EC C.1	السمية الحادة للأسماك (١٩٩٢)
EC C.2	السمية الحادة لأسماك Daphnia (١٩٩٢)
EC C.3	اختبار تثبيط الطحالب (١٩٩٢)
EC C.14	اختبار نمو الأسماك اليافعة (٢٠٠١)
EC C.15	اختبار السمية القصيرة الأجل في مرحلتَي الجنين والفرخ في الأسماك (٢٠٠١)
EC C.20	اختبار الإنسال في Daphnia magna (٢٠٠١)

توجيهات مكتب الوقاية ومبيدات الآفات والمواد السمية (OPPTS) لاختبار التأثيرات البيئية (سلسلة المشاريع العامة ٨٥٠):

- 850.1000 Special consideration for conducting aquatic laboratory studies
- 850.1000 Special consideration for conducting aquatic laboratory studies
- 850.1010 Aquatic invertebrate acute toxicity, test, freshwater daphnids
- 850.1010 Aquatic invertebrate acute toxicity, test, freshwater daphnids
- 850.1020 Gammarid acute toxicity test
- 850.1020 Gammarid acute toxicity test
- 850.1035 Mysid acute toxicity test
- 850.1035 Mysid acute toxicity test
- 850.1045 Penaeid acute toxicity test
- 850.1045 Penaeid acute toxicity test
- 850.1075 Fish acute toxicity test, freshwater and marine
- 850.1075 Fish acute toxicity test, freshwater and marine
- 850.1300 Daphnid chronic toxicity test
- 850.1300 Daphnid chronic toxicity test
- 850.1350 Mysid chronic toxicity test
- 850.1350 Mysid chronic toxicity test
- 850.1400 Fish early-life stage toxicity test
- 850.1400 Fish early-life stage toxicity test
- 850.1500 Fish life cycle toxicity
- 850.1500 Fish life cycle toxicity
- 850.1730 Fish BCF 850.1730 Fish BCF
- 850.4400 Aquatic plant toxicity test using Lemna spp. Tiers I and II
- 850.4400 Aquatic plant toxicity test using Lemna spp. Tiers I and II
- 850.4450 Aquatic plants field study, Tier III
- 850.4450 Aquatic plants field study, Tier III
- 850.5400 Algal toxicity, Tiers I and II
- 850.5400 Algal toxicity, Tiers I and II

ASTM E 1196-92

ASTM E 1279-89(95) Standard test method for biodegradation by a shake-flask die-away method

ASTM E 1625-94 Standard test method for determining biodegradability of organic chemicals in semi-continuous activated sludge (SCAS)

EC C.4. A to F: Determination of ready biodegradability. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1992)

EC C.5. Degradation: biochemical oxygen demand. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1992)

EC C.7. Degradation: abiotic degradation: hydrolysis as a function of pH. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1992)

EC C.9. Biodegradation: Zahn-Wellens test. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1988)

EC C.10. Biodegradation: Activated sludge simulation tests. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1998)

EC C.11. Biodegradation: Activated sludge respiration inhibition test. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1988)

EC C.12. Biodegradation: Modified SCAS test. Directive 67/548/EEC, Annex V. (1998)

ISO 9408 (1991). Water quality - Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" biodegradability of organic compounds - Method by determining the oxygen demand in a closed respirometer

ISO 9439 (1990). Water quality - Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" biodegradability of organic compounds - Method by analysis of released carbon dioxide

ISO 9509 (1996). Water quality - Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and wastewaters

ISO 9887 (1992). Water quality - Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium - Semicontinuous activated sludge method (SCAS)

ISO 9888 (1991). Water quality - Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium - Static test (Zahn-Wellens method)

ISO 10707 (1994). Water quality - Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" biodegradability of organic compounds - Method by analysis of biochemical oxygen demand (closed bottle test)

ISO 11348 (1997). Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)

ISO 11733 (1994). Water quality - Evaluation of the elimination and biodegradability of organic compounds in an aqueous medium - Activated sludge simulation test

ISO 11734 (1995). Water quality - Evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production

ISO/DIS 14592 (1999). Water quality - Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds at low concentrations in water. Part 1: Shake flask batch test with surface water or surface water/sediment suspensions (22.11.1999)

OECD Test Guideline 111 (1981). Hydrolysis as a function of pH. OECD guidelines for testing of chemicals

OECD Test Guideline 209 (1984). Activated sludge, respiration inhibition test. OECD guidelines for testing of chemicals

---

(٢) أعدت هذه القائمة في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، وسيلزم تحديثها بانتظام كلما اعتمدت توجيهات جديدة أو وضعت مشاريع توجيهات.

- OECD Test Guideline 301 (1992). Ready biodegradability. OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD Test Guideline 302A (1981). Inherent biodegradability: Modified SCAS test. OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD Test Guideline 302B (1992). Zahn-Wellens/EMPA test. OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD Test Guideline 302C (1981). Inherent biodegradability: Modified MITI test (II). OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD Test Guideline 303A (1981). Simulation test - aerobic sewage treatment: Coupled units test. OECD guidelines for testing of chemicals. Draft update available 1999
- OECD Test Guideline 304A (1981). Inherent biodegradability in soil. OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD Test Guideline 306 (1992). Biodegradability in seawater. OECD guidelines for testing of chemicals
- OECD (1998b). Aerobic and anaerobic transformation in aquatic sediment systems. Draft proposal for a new guideline, December 1999
- OECD (1999). Aerobic and anaerobic transformation in soil. Final text of a draft proposal for a new guideline, October. 1999
- OECD (2000). Simulation test - Aerobic Transformation in Surface Water. Draft proposal for a new guideline, May 2000
- OPPTS 835.2110 Hydrolysis as a function of pH
- OPPTS 835.2130 Hydrolysis as a function of pH and temperature
- OPPTS 835.2210 Direct photolysis rate in water by sunlight
- OPPTS 835.3110 Ready biodegradability
- OPPTS 835.3170 Shake flask die-away test
- OPPTS 835.3180 Sediment/water microcosm biodegradability test
- OPPTS 835.3200 Zahn-Wellens/EMPA test
- OPPTS 835.3210 Modified SCAS test
- OPPTS 835.3300 Soil biodegradation
- OPPTS 835.3400 Anaerobic biodegradability of organic chemicals
- OPPTS 835.5270 Indirect photolysis screening test: Sunlight photolysis in waters containing dissolved humic substances

#### ٤ - توجيهات بشأن التراكم الأحيائي<sup>(٣)</sup>

معايير الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM) بشأن السموم المائية وتقييم الأخطار. برعاية اللجنة "E-47" التابعة للجمعية، والمعنية بالتأثيرات الحيوية والمصير البيئي. الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد. ASTM, 1993. ASTM Standards on Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation. Sponsored by ASTM Committee E-47 on Biological Effects and Environmental Fate. American Society for Testing and Materials. 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. ASTM PCN: 03-547093-16., ISBN 0-8032-1778-7

(٣) أعدت هذه القائمة في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، وسيوزم تحديثها بانتظام كلما اعتمدت توجيهات جديدة أو وضعت مشاريع توجيهات.

دليل قياسي لإجراء اختبارات التركيز الأحيائي في الأسماك ورخويات المياه المالحة ذات الصدفتين. الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد. ASTM E 1022-94. 1997. Standard Guide for Conducting Bioconcentration Tests with Fishes and Saltwater Bivalve Molluscs. American Society for Testing and Materials

معامل التوزع. طرق تعيين الخواص الكيميائية-الفيزيائية، والسمية، والسمية الإيكولوجية. EC, 1992. EC A.8. Partition coefficient. Annex V (Directive 67/548/EEC). Methods for determination of physico-chemical properties, toxicity and ecotoxicity

التركز الأحيائي. اختبار الجريان المطرد في الأسماك.. EC, 1998, EC.C.13 Bioconcentration: Flow-through Fish Test .. توجيهات ووثائق مساعدة بشأن اختبار التأثيرات البيئية. ووثائق عن توجيهات لاختبار المصير البيئي ووثائق مساعدة. EPA-OTS, 1982. Guidelines and support documents for environmental effects testing. مكتب المواد السمية. الوكالة الأمريكية لحماية البيئة. Chemical fate test guidelines and support documents. United States Environmental Protection Agency. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, D.C. 20960. EPA 790. Code of Federal Regulations: حماية البيئة، الجزء ٧٩٠. انظر أيضا: (560/6-82-002). (August 1982 and updates حتى النهاية. روجعت في ١ تموز/يوليه ١٩٩٣. معلومات مباشرة على الخط (ONLINE) عن آخر تحديثات لهذه التوجيهات: US National Technical Information System

EPA-FIFRA, 1982 لقانون الفيدرالي لمبيدات الحشرات والفطريات والقوارض. توجيهات للتقييم، القسم الفرعي "N". الكيمياء: المصير البيئي، والقسم الفرعي E, J & L: تقييم الأخطار. مكتب برامج مبيدات الآفات. الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (١٩٨٢ وتحديثات). معلومات مباشرة على الخط عن آخر تحديثات لهذه التوجيهات: US National Technical Information System

توجيهات منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن اختبار المواد الكيميائية. معامل التوزع (ع-أوكتانول-ماء): طريقة القارورة الهزازة. OECD Test Guideline 107, 1995. OECD Guidelines for testing of chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method

توجيهات منظمة التعاون والتنمية بشأن اختبار المواد الكيميائية. معامل التوزع (أوكتانول - ماء). طريقة الكروماتوغرافيا السائلة العالية الأداء HPLC. OECD Test Guideline 117, 1989. OECD Guideline for testing of chemicals. Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method

التركز الأحيائي. اختبار الجريان المطرد في الأسماك. توجيهات منظمة التعاون والتنمية بشأن اختبار المواد الكيميائية. OECD Test Guideline 305, 1996. Bioconcentration: Flow-through Fish Test. OECD Guidelines for testing of Chemicals

التراكم الأحيائي. توجيهات منظمة التعاون والتنمية بشأن اختبار المواد الكيميائية. OECD Test Guidelines 305 A-E, 1981. Bioaccumulation. OECD Guidelines for testing of chemicals

مشروع توجيه اختبار، ١٩٩٨. معامل التوزع (أوكتانول - ماء) (Pow). طريقة التقليب البطيء لاختبار المواد الشديدة الألفة للشحم. مشروع اقتراح لتوجيه منظمة التعاون والتنمية لاختبار المواد الكيميائية. OECD draft Test Guideline, 1998. Partition Coefficient n-Octanol/Water Pow. Slow-stirring method for highly hydrophobic chemicals. Draft proposal for an OECD Guideline for Testing of Chemicals





## المرفق ٩

### التذييل السادس

#### المراجع

#### ١ - السمية المائية

APHA 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition. American Public Health Association, Washington, DC

ASTM 1999. Annual Book of ASTM standards, Vol. 11.04. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA

DoE 1996. Guidance on the Aquatic Toxicity Testing of Difficult Substances. United Kingdom Department of the Environment, London

ECETOC 1996. Aquatic Toxicity Testing of Sparingly Soluble, Volatile and Unstable Substances. ECETOC Monograph No. 26, ECETOC, Brussels

Lewis, M. A. 1995. Algae and vascular plant tests. In: Rand, G. M. (ed.) 1995. Fundamentals of Aquatic Toxicology, Second Edition. Taylor & Francis, Washington, DC. pp. 135-169

Mensink, B. J. W. G., M. Montforts, L. Wijkhuizen-Maslankiewicz, H. Tibosch, and J.B.H.J. Linders 1995. Manual for Summarising and Evaluating the Environmental Aspects of Pesticides. Report No. 679101022 RIVM, Bilthoven, The Netherlands

OECD 1998. Harmonized Integrated Hazard Classification System for Human Health and Environmental Effects of Chemical Substances. OECD, Paris. <http://www.oecd.org/ehs>

OECD 1999. Guidelines for Testing of Chemicals. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris

OECD 2000. Revised Draft Guidance Document on Aquatic Toxicity Testing of Difficult Substances and Mixtures, OECD, Paris

Pedersen, F., H. Tyle, J. R. Niemeldi, B. Guttmann, L. Lander, and A. Wedebrand 1995. Environmental Hazard Classification – data collection and interpretation guide. TemaNord 1995:581

US EPA 1996. Ecological Effects Test Guidelines – OPPTS 850.1000. Special Considerations for Conducting Aquatic Laboratory Studies. Public Draft, EPA 712-C-96-113. United States Environmental Protection Agency. [http://www.epa.gov/docs/OPTS\\_Harmonized/](http://www.epa.gov/docs/OPTS_Harmonized/)

OECD Monograph 11, Detailed Review Paper on Aquatic Toxicity Testing for Industrial Chemicals and Pesticides

Rand, Gary M., Fundamentals of Aquatic toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment

#### ٢ - التحلل الأحيائي واللاأحيائي

Boesten J.J.T.I. & A.M.A. van der Linden (1991). Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. J. Environ. Qual. 20, 425-435

Boethling R.S., P.H. Howard, J.A. Beauman & M.E. Larosche (1995). Factors for intermedia extrapolation in biodegradability assessment. Chemosphere 30(4), 741-752

- de Henau H. (1993). Biodegradation. In: P. Calow. Handbook of Ecotoxicology, vol. I. Blackwell Scientific Publications, London. Chapter 18, pp. 355-377
- EC (1996). Technical guidance documents in support of the Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and the Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances. European Commission, Ispra
- ECETOC (1998): QSARs in the Assessment of the Environmental Fate and Effects of Chemicals, Technical report No. 74. Brussels, June 1998
- Federle T.W., S.D. Gasior & B.A. Nuck (1997). Extrapolating mineralisation rates from the ready CO<sub>2</sub> screening test to activated sludge, river water, and soil. Environmental Toxicology and Chemistry 16, 127-134
- Langenberg J.H., W.J.G.M. Peijnenburg & E. Rorije (1996). On the usefulness and reliability of existing QSBRs for risk assessment and priority setting. SAR and QSAR in Environmental Research 5, 1-16
- Loonen H., F. Lindgren, B. Hansen & W. Karcher (1996). Prediction of biodegradability from chemical structure. In: Peijnenburg W.J.G.M. & J. Damborsky (eds.). Biodegradability Prediction. Kluwer Academic Publishers
- MITI (1992). Biodegradation and bioaccumulation data on existing data based on the CSCL Japan. Japan chemical industry, Ecology-toxicology & information center. ISBN 4-89074-101-1
- Niemelä J (2000). Personal communication to OECD Environment Directorate, 20 March 2000
- Nyholm N., U.T. Berg & F. Ingerslev (1996). Activated sludge biodegradability simulation test. Danish EPA, Environmental Report No. 337
- Nyholm N. & F. Ingerslev (1997). Kinetic biodegradation tests with low test substance concentrations: Shake flask test with surface water and short term rate measurement in activated sludge. In: Hales S.G. (ed.). Biodegradation Kinetics: Generation and use of data for regulatory decision making. From the SETAC-Europe Workshop. Port-Sunlight. September 1996. pp. 101-115. SETAC-Europe, Brussels
- Nyholm N. & L. Toräng (1999). Report of 1998/1999 Ring-test: Shake flask batch test with surface water or surface water/sediment suspensions. ISO/CD 14592-1 Water Quality- Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds at low concentrations, ISO/TC 147/SC5/WG4 Biodegradability
- OECD (1993). Structure-Activity Relationships for Biodegradation. OECD Environment Monographs No. 68. Paris 1993
- OECD (1994): "US EPA/EC Joint Project on the Evaluation of (Quantitative) Structure Activity Relationships." OECD Environment Monograph No. 88. Paris
- OECD (1995). Detailed Review Paper on Biodegradability Testing. OECD Environmental Monograph No. 98. Paris
- OECD (1997). Guidance document on direct phototransformation of chemical in water. OECD/GD(97)21. Paris
- OECD (1998). Harmonized integrated hazard classification system for human health and environmental effects of chemical substances. Paris. <http://www.oecd.org/ehs>
- Pedersen F., H. Tyle, J. R. Niemelä, B. Guttmann, L. Lander & A. Wedebrand (1995). Environmental Hazard Classification – data collection and interpretation guide for substances to be evaluated for classification as dangerous for the environment. Nordic Council of Ministers. 2nd edition. TemaNord 1995:581, 166 pp
- Schwarzenbach R.P., P.M. Gschwend & D.M. Imboden (1993). Environmental organic chemistry 1st ed. John Wiley & Sons, Inc. New York

Scow K.M. (1982). Rate of biodegradation. In: Lyman W.J., W.F. Reehl & D.H. Rosenblatt (1982): Handbook of Chemical Property Estimation Methods Environmental Behaviour of Organic Compounds. American Chemical Society. Washington DC (ISBN 0-8412-1761-0). Chapter 9

Struijs J. & R. van den Berg (1995). Standardized biodegradability tests: Extrapolation to aerobic environments. Wat. Res. 29(1), 255-262

Syracuse Research Corporation. Biodegradation Probability Program (BIOWIN). Syracuse. N.Y. <http://esc.syrres.com/~esc1/biodeg.htm>

Westermann P., B.K. Ahring & R.A. Mah (1989). Temperature compensation in *Methanosarcina barkeri* by modulation of hydrogen and acetate affinity. Applied and Environmental Microbiology 55(5), 1262-1266

### التراكم الأحيائي - ٣

Anliker, R., Moser, P., Poppinger, D. 1988. Bioaccumulation of dyestuffs and organic pigments in fish. Relationships to hydrophobicity and steric factors. Chem. 17(8):1631-1644

Bintein, S.; Devillers, J. and Karcher, W. 1993. Nonlinear dependence of fish bioconcentration on n-octanol/water partition coefficient. SAR and QSAR in Environmental Research. Vol.1.pp.29-39

Black, M.C., Millsap, D.S., McCarthy, J.F. 1991. Effects of acute temperature change on respiration and toxicant uptake by rainbow trout, *Salmo gairdneri* (Richardson). Physiol. Zool. 64:145-168

Bodor, N., Huang, M.J. 1992. J. Pharm. Sci. 81:272-281

Broto, P., Moreau, G., Vandycke, C. 1984. Eur. J. Med. Chem. 19:71-78

Chiou, T. 1985. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors. Environ. Sci. Technol 19:57-62

CLOGP. 1995. Daylight Chemical Information Systems, Inf. Sys. Inc. Irvine, Ca

CSTEE (1999): DG XXIV Scientific Committee for Toxicity and Ecotoxicity and the Environment Opinion on revised proposal for a list of Priority substances in the context of the water framework directive (COMMs Procedure) prepared by the Fraunhofer-Institute, Germany,. Final report opinion adopted at the 11th CSTEE plenary meeting on 28th of September 1999

Comotto, R.M., Kimerle, R.A., Swisher, R.D. 1979. Bioconcentration and metabolism of linear alkylbenzenesulfonate by Daphnids and Fathead minnows. L.L.Marking, R.A. Kimerle, Eds., Aquatic Toxicology (ASTM, 1979), vol. ASTM STP 667

Connell, D.W., Hawker, D.W. 1988. Use of polynomial expressions to describe the bioconcentration of hydrophobic chemicals by fish. Ecotoxicol. Environ. Saf. 16:242-257

Connell, D.W. 1990. Bioaccumulation of xenobiotic compounds, Florida: CRC Press, Inc. pp.1-213

De Bruijn, J., Busser, F., Seinen, W. & Hermens, J. 1989. Determination of octanol/water partition coefficients with the "slow stirring" method. Environ. Toxicol. Chem. 8:499-512

Devillers, J., Bintein, S., Domine, D. 1996. Comparison of BCF models based on log P. Chemosphere 33(6):1047-1065

DoE, 1996. Guidance on the aquatic toxicity testing of difficult substance. Unites Kingdom Department of the Environment, London

- Doucette, W.J., Andren, A.W. 1987. Correlation of octanol/water partition coefficients and total molecular surface area for highly hydrophobic aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 21, pages 821-824
- Doucette, W.J., Andren, A.W. 1988. Estimation of octanol/water partition coefficients: evaluation of six methods for highly hydrophobic aromatic compounds. *Chemosphere*, 17, pages 345-359
- Driscoll, S.K., McElroy, A.E. 1996. Bioaccumulation and metabolism of benzo(a)pyrene in three species of polychaete worms. *Environ. Toxicol. Chem.* 15(8):1401-1410
- ECETOC, 1995. The role of bioaccumulation in environmental risk assessment: The aquatic environment and related food webs, Brussels, Belgium
- ECEOOC, 1996. Aquatic toxicity testing of sparingly soluble, volatile and unstable substances. ECETOC Monograph No. 26, ECETOC, Brussels
- European Commission, 1996. Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/96/EEC on Risk Assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances. Brussels
- Ghose, A.K., Protchet, A., Crippen, G.M. 1988. *J. Computational Chem.* 9:80-90
- Gobas, F.A.P.C., Opperhuizen, A., Hutzinger, O. 1986. Bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish: Relationship with membrane permeation. *Environ. Toxicol. Chem.* 5:637-646
- Gobas, F.A.P.C., Clark, K.E., Shiu, W.Y., Mackay, D. 1989. Bioconcentration of polybrominated benzenes and biphenyls and related superhydrophobic chemicals in fish: Role of bioavailability and elimination into feces. *Environ. Toxicol. Chem.* 8:231-245
- Goodrich, M.S., Melancon, M.J., Davis, R.A., Lech J.J. 1991. The toxicity, bioaccumulation, metabolism, and elimination of dioctyl sodium sulfosuccinate DSS in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) *Water Res.* 25: 119-124
- Hansch, C., Leo, A. 1979. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. Wiley, New York, NY, 1979
- Henderson, R.J., Tocher, D.R. 1987. The lipid composition and biochemistry of freshwater fish. *Prog. Lipid. Res.* 26:281-347
- Howard, P.H. and Meyland, W.M., 1997. Prediction of physical properties transport and degradation for environmental fate and exposure assessments, QSAR in environmental science VII. Eds. Chen, F. and Schüürmann, G. pp. 185-205
- Kimerle, R.A., Swisher, R.D., Schroeder-Comotto, R.M. 1975. Surfactant structure and aquatic toxicity, Symposium on Structure-Activity correlations in Studies on Toxicity and Bioconcentration with Aquatic Organisms, Burlington, Ontario, Canada, pp. 22-35
- Klopman, G., Li, J.Y., Wang, S., Dimayuga, M. 1994. Computer automated log P calculations based on an extended group contribution approach. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 34:752-781
- Knezovich, J.P., Lawton, M.P., Inoue, L.S. 1989. Bioaccumulation and tissue distribution of a quaternary ammonium surfactant in three aquatic species. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 42:87-93
- Knezovich, J.P., Inoue, L.S. 1993. The influence of sediment and colloidal material on the bioavailability of a quaternary ammonium surfactant. *Ecotoxicol. Environ. Safety.* 26:253-264
- Kristensen, P. 1991. Bioconcentration in fish: Comparison of BCFs derived from OECD and ASTM testing methods; influence of particulate matter to the bioavailability of chemicals. Danish Water Quality Institute
- Mackay, D. 1982. Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 16:274-278

- McCarthy, J.F., Jimenez, B.D. 1985. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. *Environ. Toxicol. Chem.* 4:511-521
- McKim, J.M., Goeden, H.M. 1982. A direct measure of the uptake efficiency of a xenobiotic chemical across the gill of brook trout (*Salvelinus fontinalis*) under normoxic and hypoxic conditions. *Comp. Biochem. Physiol.* 72C:65-74
- Meylan, W.M. and Howard, P.H., 1995. Atom/Fragment Contribution Methods for Estimating Octanol-Water Partition Coefficients. *J.Pharm.Sci.* 84, 83
- Niemelä, J.R. 1993. QTOXIN-program (ver 2.0). Danish Environmental Protection Agency
- Niemi, G.J., Basak, S.C., Veith, G.D., Grunwald, G. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:893-900
- Niimi, A.J. 1991. Solubility of organic chemicals in octanol, triolin and cod liver oil and relationships between solubility and partition coefficients. *Wat. Res.* 25:1515-1521
- OECD, 1993. Application of structure activity relationships to the estimation of properties important in exposure assessment. OECD Environment Directorate. Environment Monograph No. 67
- OECD, 1998. Harmonized integrated hazard classification system for human health and environmental effects of chemical substances. As endorsed by the 28th joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals in November 1998
- OECD, 2000. Guidance Document on Aquatic Toxicity Testing of Difficult Substances and Mixtures, OECD, Paris
- Opperhuizen, A., Van der Velde, E.W., Gobas, F.A.P.C., Liem, A.K.D., Van der Steen, J.M.D., Hutzinger, O. 1985. Relationship between bioconcentration in fish and steric factors of hydrophobic chemicals. *Chemosphere* 14:1871-1896
- Opperhuizen, A. 1986. Bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish. In: Poston T.M., Purdy, R. (eds), *Aquatic Toxicology and Environmental Fate: Ninth Volume, ASTM STP 921*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 304-315
- Opperhuizen, A., Schrap, S.M. 1987. Relationship between aqueous oxygen concentration and uptake and elimination rates during bioconcentration of hydrophobic chemicals in fish. *Environ. Toxicol. Chemosphere* 6:335-342
- Opperhuizen, A., Sijm, D.T.H.M. 1990. Bioaccumulation and biotransformation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:175-186
- Pedersen, F., Tyle, H., Niemelä, J.R., Guttman, B., Lander, L. and Wedebrand, A., 1995. Environmental Hazard Classification – data collection and interpretation guide (2nd edition). *TemaNord* 1995:581
- Petersen, G.I., Kristensen, P. 1998. Bioaccumulation of lipophilic substances in fish early life stages. *Environ. Toxicol. Chem.* 17(7):1385-1395
- Rekker, R.F., de Kort, H.M. 1979. The hydrophobic fragmental constant: An extension to a 1000 data point set. *Eur. J. Med. Chem. – Chim. Ther.* 14:479-488
- Roberts, D.W. 1989. Aquatic toxicity of linear alkyl benzene sulphonates (LAS) – a QSAR analysis. *Comunicaciones Presentadas a las Jornadas del Comité Espanol de la Detergencia*, 20 (1989) 35-43. Also in J.E. Turner, M.W. England, T.W. Schultz and N.J. Kwaak (eds.) *QSAR 88. Proc. Third International Workshop on Qualitative Structure-Activity Relationships in Environmental Toxicology*, 22-26 May 1988, Knoxville, Tennessee, pp. 91-98. Available from the National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, VA
- Schrap, S.M., Opperhuizen, A. 1990. Relationship between bioavailability and hydrophobicity: reduction of the uptake of organic chemicals by fish due to the sorption of particles. *Environ. Toxicol. Chem.* 9:715-724

- Shiu, WY, Doucette, W., Gobas, FAPC., Andren, A., Mackay, D. 1988. Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environ. Sci. Technol.* 22: pages 651-658
- Sijm, D.T.H.M., van der Linde, A. 1995. Size-dependent bioconcentration kinetics of hydrophobic organic chemicals in fish based on diffusive mass transfer and allometric relationships. *Environ. Sci. Technol.* 29:2769-2777
- Sijm, D.T.H.M., Pärt, P., Opperhuizen, A. 1993. The influence of temperature on the uptake rate constants of hydrophobic compounds determined by the isolated perfused gill of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 25:1-14
- Spacie, A., Hamelink, J.L. 1982. Alternative models for describing the bioconcentration of organics in fish. *Environ. Toxicol. Chem.* 1:309-320
- Suzuki, T., Kudo, Y.J. 1990. *J. Computer-Aided Molecular Design* 4:155-198
- Syracuse Research Corporation, 1999. [http://esc\\_plaza.syrres.com/interkow/logkow.htm](http://esc_plaza.syrres.com/interkow/logkow.htm)
- Tas, J.W., Seinen, W., Opperhuizen, A. 1991. Lethal body burden of triphenyltin chloride in fish: Preliminary results. *Comp. Biochem. Physiol.* 100C(1/2):59-60
- Tolls J. & Sijm, D.T.H.M., 1993. Bioconcentration of surfactants, RITOX, the Netherlands (9. Nov. 1993). Procter and Gamble Report (ed.: M.Stalmans)
- Tolls, J. 1998. Bioconcentration of surfactants. Ph.D. Thesis. Utrecht University, Utrecht, The Netherlands
- Toshima, S., Moriya, T. Yoshimura, K. 1992. Effects of polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate on the acute toxicity of linear alkylbenzenesulfonate (C12-LAS) to fish. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 24: 26-36
- USEPA 1985. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Toxic Substances. Toxic Substances Control Act Test Guidelines. 50 FR 39252
- US EPA/EC, 1993. US EPA/EC Joint Project on the Evaluation of (Quantitative) Structure Activity Relationships
- US EPA, 1996. Ecological effects test guidelines – OPPTS 850.1000. Special considerations for conducting aquatic laboratory studies. Public Draft, EPA712-C-96-113. United States Environmental Protection Agency. [http://www.epa.gov/docs/OPTS\\_harmonized/](http://www.epa.gov/docs/OPTS_harmonized/)
- Van Den Berg, M., Van De Meet, D., Peijnenburg, W.J.G.M., Sijm, D.T.H.M., Struijs, J., Tas, J.W. 1995. Transport, accumulation and transformation processes. In: Risk Assessment of Chemicals: An Introduction. van Leeuwen, C.J., Hermens, J.L.M. (eds). Dordrecht, NL. Kluwer Academic Publishers, 37-102
- Wakabayashi, M., Kikuchi, M., Sato, A. Yoshida, T. 1987. Bioconcentration of alcohol ethoxylates in carp (*Cyprinus carpio*), *Ecotoxicol. Environ. Safety* 13, 148-163
- Wofford, H.W., C.D. Wilsey, G.S. Neff, C.S. Giam & J.M. Neff (1981): Bioaccumulation and metabolism of phthalate esters by oysters, brown shrimp and sheepshead minnows. *Ecotox.Environ.Safety* 5:202-210, 1981

#### العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط (QSAR) - ٤

- Boethling, R.S., Howard, P.H., Meylan, W.M. Stiteler, W.M., Beauman, J.A., and Tirado, N. (1994). Group contribution method for predicting probability and rate of aerobic biodegradation. *Envir. Sci. Technol.*, 28, 459-465
- De Bruijn, J, Busser, F., Seinen, W., and Hermens, J. (1989), Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring method," *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 499-512
- ECETOC (1998), QSARs in the Assessment of the Environmental Fate and Effects of Chemicals, Technical report No 74

- Hansch, C. and A. Leo (1995), Exploring QSAR, American Chemical Society
- Hilal, S. H., L. A. Carreira and S. W. Karickhoff (1994), *Quantitative Treatments of Solute/solvent Interactions, Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 1*, 291-353, Elsevier Science
- Howard, P.H., Boethling, R.S, Stiteler, W.M., Meylan, W.M., Hueber, A.E., Beaumen, J.A. and Larosche, M.E. (1992). Predictive model for aerobic biodegradation developed from a file of evaluated biodegradation data. *Envir. Toxicol. Chem.* 11, 593-603
- Howard, P. And Meylan, W.M. (1992). Biodegradation Probability Program, Version 3, Syracuse Research Corp., NY
- Langenberg, J.H., Peijnenburg, W.J.G.M. and Rorije, E. (1996). On the usefulness and reliability of existing QSARs for risk assessment and priority setting. *SAR QSAR Environ. Res.*, 5, 1-16
- R.L. Lipnick (1986). Charles Ernest Overton: Narcosis studies and a contribution to general pharmacology. *Trends Pharmacol. Sci.*, 7, 161-164
- R.L. Lipnick (1989a). Hans Horst Meyer and the lipid theory of narcosis, *Trends Pharmacol. Sci.*, 10 (7) July, 265-269; Erratum: 11 (1) Jan (1990), p. 44
- R.L. Lipnick (1989b). Narcosis, electrophile, and proelectrophile toxicity mechanisms. Application of SAR and QSAR. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8, 1-12
- R.L. Lipnick (1990). Narcosis: Fundamental and Baseline Toxicity Mechanism for Nonelectrolyte Organic Chemicals. In: W. Karcher and J. Devillers (eds.) *Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 129-144
- R.L. Lipnick (ed.) (1991a). *Charles Ernest Overton: Studies of Narcosis and a Contribution to General Pharmacology*, Chapman and Hall, London, and Wood Library-Museum of Anesthesiology
- R.L. Lipnick (1991b). Outliers: their origin and use in the classification of molecular mechanisms of toxicity, *Sci. Tot. Environ.*, 109/110 131-153
- R.L. Lipnick (1995). Structure-Activity Relationships. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology*, 2nd edition, (G.R. Rand, ed.), Taylor & Francis, London, 609-655
- Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Karcher, W., Niemela, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., Rorije, E., and Struijs, J. (1999). Prediction of biodegradability from chemical structure: modeling of ready biodegradation test data. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1763-1768
- Meylan, W. M. and P. H. Howard (1995), *J. Pharm. Sci.*, 84, 83-92
- OECD (1993), Structure-Activity Relationships for Biodegradation. OECD Environment Monograph No. 68 OECD, Paris, France
- OECD (1995). Environment Monographs No. 92. Guidance Document for Aquatic Effects Assessment. OECD, Paris
- F. Pedersen, H. Tyle, J. R. Niemelä, B. Guttmann, L. Lander, and A. Wedebrand (1995), *Environmental Hazard Classification: Data Collection and Interpretation Guide for Substances to be Evaluated for Classification as Dangerous for the Environment*, 2nd Edition, TemaNord 1995:581, Nordic Council of Ministers, Copenhagen, January
- US EPA (1999) Development of Chemical Categories in the HPV Challenge Program, <http://www.epa.gov/chemrtk/categuid.htm>

US EPA (2000a), The Use of Structure-Activity Relationships (SAR) in the High Production Volume Chemicals Challenge Program, <http://www.epa.gov/chemrtk/sarfin1.htm>

US EPA (2000b), ECOSAR, <http://www.epa.gov/oppt/newchems/21ecosar.htm>

US EPA/EC (1993): US EPA Joint Project on the Evaluation of (Quantitative) Structure Activity Relationships, Commission of European Communities, Final Report, July

G.D. Veith, R.L. Lipnick, and C.L. Russom (1989). The toxicity of acetylenic alcohols to the fathead minnow, *Pimephales promelas*. Narcosis and proelectrophile activation. *Xenobiotica*, 19(5), 555-565

## الفلزات والمركبات الفلزية - ٥

Brown, D.S. and Allison, J.D. (1987). MINTEQA1 Equilibrium Metal Speciation Model: A user's manual. Athens, Georgia, USEPA Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development

OECD (1998). Harmonized Integrated Hazard Classification System for Human Health and Environmental Effects of Chemical Substances, <http://www.oecd.org/ehs/Class/HCL6.htm>

OECD (2000). Guidance Document on Aquatic Toxicity Testing of Difficult Substances and Mixtures

OECD (2001). Guidance Document on Transformation/Dissolution of Metals and Metals Compounds in Aqueous Media

Santore, R.C. and Driscoll, C.T. (1995). The CHESS Model for Calculating Chemical Equilibria in Soils and Solutions, Chemical Equilibrium and Reaction Models. The Soil Society of America, American Society of Agronomy

Santore, R.C. and Di Toro, D.M. et al (1999). A biotic ligand model of the acute toxicity of metals. II. Application to fish and daphnia exposure to copper. *Environ. Tox. Chem.* Submitted

Skeaff, J., Delbeke, K., Van Assche, F. and Conard, B. (2000) A critical surface area concept for acute hazard classification of relatively insoluble metal-containing powders in aquatic environments. *Environ. Tox. Chem.* 19:1681-1691

Tipping, E. (1994). WHAM – A computer equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geoscience* 20 (6): 073-1023