

المرفق ٩

توجيه بشأن الخطورة
على البيئة المائية

المرفق ٩

توجيه بشأن الخطورة على البيئة المائية

المحتويات

الصفحة		
٤٧١	مقدمة ١-٩ م
٤٧٤	مخطط التصنيف المنسق ٢-٩ م
٤٧٤	النطاق ١-٢-٩ م
٤٧٥	فئات ومعايير التصنيف ٢-٢-٩ م
٤٧٥	الأساس المنطقي ٣-٢-٩ م
٤٧٦	التطبيق ٤-٢-٩ م
٤٧٧	توفر البيانات ٥-٢-٩ م
٤٧٧	جودة البيانات ٦-٢-٩ م
٤٧٨	السمية المائية ٣-٩ م
٤٧٨	مقدمة ١-٣-٩ م
٤٧٩	وصف الاختبارات ٢-٣-٩ م
٤٨١	مفاهيم السمية المائية ٣-٣-٩ م
٤٨٣	وزن الأدلة ٤-٣-٩ م
٤٨٣	المواد التي يصعب اختبارها ٥-٣-٩ م
٤٨٩	تفسير جودة البيانات ٦-٣-٩ م
٤٨٩	التحلل ٤-٩ م
٤٨٩	مقدمة ١-٤-٩ م
٤٩٠	تفسير بيانات قابلية التحلل ٢-٤-٩ م
٤٩٤	مشاكل التفسير العامة ٣-٤-٩ م
٤٩٧	مخطط اتخاذ القرار ٤-٤-٩ م
٤٩٨	التراكم الأحيائي ٥-٩ م
٤٩٨	مقدمة ١-٥-٩ م
٤٩٩	تفسير بيانات التركيز الأحيائي ٢-٥-٩ م
٥٠٢	رتب المواد الكيميائية التي تتطلب اهتماماً خاصاً بقيم معامل التركيز الأحيائي ومعامل التوزع كأوم ٣-٥-٩ م
٥٠٤	البيانات المتضاربة وعدم توفر البيانات ٤-٥-٩ م
٥٠٥	مخطط اتخاذ القرار ٥-٥-٩ م
٥٠٥	استخدام العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) ٦-٩ م
٥٠٥	خلفية تاريخية ١-٦-٩ م
٥٠٦	الأخطاء التجريبية التي تُسبب بخس تقدير الخطورة ٢-٦-٩ م
٥٠٦	قضايا وضع نماذج لعلاقة التركيب - النشاط ٣-٦-٩ م
٥٠٧	استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) في التصنيف المائي... ٤-٦-٩ م

المحتويات (تابع)

الصفحة	
٥١١ تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية م ٧-٩
٥١١ مقدمة م ١-٧-٩
٥١٢ تطبيق بيانات السمية المائية وبيانات قابلية الذوبان لأغراض التصنيف م ٢-٧-٩
٥١٣ تقدير التحول البيئي م ٣-٧-٩
٥١٤ التراكم الأحيائي م ٤-٧-٩
٥١٤ تطبيق معايير التصنيف على الفلزات ومركباتها م ٥-٧-٩
٥١٩ التذييل الأول: تعيين قابلية تحلل المواد العضوية
٥٢٥ التذييل الثاني: العوامل المؤثرة في قابلية التحلل في البيئة المائية
٥٢٩ التذييل الثالث: المبادئ الأساسية للطرائق التجريبية والتقديرية لتعيين معامل التركيز الأحيائي وثابت التوزع بين الأوكتانول والماء (K_{ow}) للمواد العضوية
٥٣٥ التذييل الرابع: تأثير العوامل الخارجية والداخلية على القدرة على التراكم الأحيائي للمواد العضوية
٥٣٧ التذييل الخامس: مبادئ توجيهية للاختبارات
٥٤١ التذييل السادس: المراجع

المرفق ٩

توجيه بشأن الخطورة على البيئة المائية^(١)

م ٩-١ مقدمة

م ٩-١-١ اتفق، لدى وضع مجموعة معايير تعيين المواد الخطرة على البيئة المائية، على أن المعلومات التفصيلية الضرورية للتعريف الصحيح للخطورة التي تتعرض لها البيئة المائية قد أسفر عن وضع نظام معقد يقتضي استخدامه توجيهات مناسبة. لذلك فإن الهدف من هذه الوثيقة هدف مزدوج:

(أ) تقديم وصف للنظام وتوجيهات لاستخدامه؛

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

م ٩-١-٢ وقد وضع مخطط تصنيف الخطورة بهدف تعريف المواد التي تشكل، بحكم خواصها الذاتية، خطراً على البيئة المائية. وفي هذا السياق، تعني البيئة المائية النظم البيئية للمياه العذبة ومياه البحار والكائنات العضوية التي تعيش فيها. وتتناول معظم البيانات المتاحة بالنسبة لأغلبية المواد هذا المجال البيئي. والتعريف محدود النطاق من حيث إنه لا يتضمن حتى الآن الرواسب المائية، ولا الكائنات العضوية الأعلى التي على قمة السلسلة الغذائية المائية، على الرغم من أنه يمكن أن تغطي المعايير المختارة هذه الكائنات إلى حد ما.

م ٩-١-٣ ومن المسلم به إلى حد كبير أن هذا المجال على الرغم من محدودية نطاقه معرض للخطر، ذلك لأنه البيئة المستقبلية النهائية لكثير من المواد الضارة، ولأن الكائنات العضوية التي تعيش فيه حساسة. كما أن هذا المجال البيئي معقد نظراً لأن أي نظام يسعى إلى تعيين مصادر الخطورة على البيئة لا بد أن يحدد هذه التأثيرات من حيث تأثيراتها الأوسع في النظم البيئية أكثر منها في فرادى أنواع الكائنات والمجموعات الحية. وكما سيرد بالتفصيل في الأقسام التالية، تم اختيار مجموعة محدودة من الخصائص النوعية للمواد يمكن من خلالها وصف الخطر على أفضل وجه: السمية المائية الحادة؛ والسمية المائية المزمنة؛ وعدم قابلية التحلل؛ والتراكم الأحيائي الفعلي أو المحتمل. وتشرح في القسم م ٩-٢ بالتفصيل مبررات اختيار هذه البيانات كوسائل لتعيين الخطورة على البيئة المائية.

م ٩-١-٤ ويقتصر هذا المرفق، في هذه المرحلة، على تطبيق المعايير على المواد. ويشمل مصطلح المواد نطاقاً واسعاً من المنتجات الكيميائية يمثل الكثير منها تحديات أمام أي نظام تصنيف يقوم على معايير صارمة. ولهذا، توفر الأقسام التالية بعض التوجيهات لمواجهة هذه التحديات استناداً إلى الخبرة العملية ومبررات علمية واضحة. وبينما تنطبق المعايير المنسقة 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". ويمكن 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، والتحلل. وتقدم توجيهات أكثر تحديداً في الأقسام المختلفة تتعلق بهذه الخواص. ولأغراض هذه التوجيهات، تسمى تلك المواد "المواد المعقدة" أو "المواد المتعددة المكونات".

م ٩-١-٥ ويمكن أن يمثل كل من هذه الخواص (وهي السمية المائية الحادة، والسمية المائية المزمنة، وقابلية التحلل، والتراكم الأحيائي) مشكلة تفسير معقدة، حتى بالنسبة للخبراء. فبينما توجد مبادئ توجيهية متفق عليها دولياً للاختبار ينبغي استخدامها لأي بيانات جديدة يمكن الحصول عليها، لم يمكن التوصل إلى كثير 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، وما إلى ذلك، مشكلات حساسة في التفسير عند استخدام النتائج في إطار مخطط التصنيف. ومن هنا فإن البيانات

(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

المتاحة تتعلق بطائفة متنوعة كبيرة لكائنات الاختبار القياسية وغير القياسية من أصل بحري أو من المياه العذبة، ولمدد وأهداف اختبار مختلفة. ويمكن أن تكون بيانات التحلل أحيائية أو غير أحيائية ويمكن أن تتباين في صلتها بالبيئة. ويمكن الاستدلال على إمكانية التراكم الأحيائي بالنسبة لكثير من المواد الكيميائية العضوية من معامل التوزع بين الكحول الأوكثيلي (الأوكثانول) والماء. غير أنه يمكن أن يتأثر بعدة عوامل أخرى، ويتعين أخذ تلك العوامل في الاعتبار.

م ٦-١-٩ ومن الواضح أن الهدف من النظام المنسق عالمياً 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 ذلك 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 توجيهية تتسم بالشفافية للوصول إلى توسيع وشرح المعايير بأسلوب يحقق فهماً مشتركاً لمبرراتها ونهجاً مشتركاً لتفسير البيانات. ويكتسب ذلك أهمية خاصة نظراً لأن أي نظام منسق يطبق على "عالم المواد الكيميائية" يعتمد 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 التوجيهية تتوخى إعلام القارئ بشأن عدد من المجالات الرئيسية، وبالتالي توجيهه بأسلوب منسق من أجل تحقيق نظام منسق وتلقائي حقاً.

م ٧-١-٩ أولاً، تُوفّر هذه الوثيقة شرحاً تفصيلياً للمعايير ومبررات اختيار المعايير، واستعراض عام لكيفية عمل النظام في الممارسة العملية (القسم م ٩-٢). ويتناول 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 ٨-١-٩ ثانياً، تقدم هذه الوثيقة مشورة تقنية تفصيلية بشأن تفسير البيانات المستمدة من قواعد البيانات المتاحة، بما في ذلك المشورة بشأن طريقة استخدام البيانات غير القياسية، ومعايير جودة محددة تنطبق على خصائص 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 مشورة 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 الأربع الرئيسية، وهي السمية المائئة الحادة والمزمنة (القسم م ٩-٣)، وقابلية التحلل (القسم م ٩-٤)، والتراكم الأحيائي (القسم م ٩-٥)، لكل منها بصورة مستقلة.

م ٩-١-٩ ويمكن أن يكون نطاق مشاكل التفسير واسعاً، كما أن التفسير يعتمد دائماً على قدرة وخبرة الأشخاص المسؤولين عن إجراء التصنيف. إلا أنه يمكن تحديد بعض الصعوبات الشائعة وتقديم توجيهات تنطوي على رأي خبير يمكن استخدامها كوسيلة تساعد في التوصل إلى نتيجة موثوق بها ومتسقة. 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.

م ١٠-١-٩ 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 الضعيفة الذوبان: يصعب اختبار هذه المواد لأنها تمثل مشكلات في تحضير المحلول، وفي المحافظة على التركيز، والتحقق أثناء إجراء اختبار السمية المائئة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن بيانات كثيرة متاحة عن هذه المواد قد تم الحصول عليها باستخدام "محاليل" بتركيزات أعلى من درجة قابلية الذوبان في الماء مما يسفر عن مشاكل تفسير كبيرة في تعيين القيم الصحيحة للمعايير (ف.ق.ه أو التركيز بدون تأثير ملحوظ لأغراض التصنيف). كما أن تفسير سلوك التوزع يمكن أن يمثل مشكلة حيث تتفاقم مشكلة قابلية الذوبان الضعيفة في الماء والأوكثانول بعدم كفاية الحساسية في طريقة التحليل. وقد يصعب تقدير

قابلية الذوبان في الماء، وكثيراً ما تسجل قابلية الذوبان ببساطة على أنها أقل من حد الكشف، مما يفضي إلى مشاكل في تفسير دراسات السمية المائية والتراكم الأحيائي. وقد تفضي قابلية الذوبان الضعيفة في دراسات التحلل الأحيائي إلى انخفاض التوافر الحيوي، وبالتالي إلى معدلات أقل من المعدلات المتوقعة للتحلل الأحيائي. ومن هنا يمكن أن تكون الطريقة المحددة للاختبار، أو اختيار الإجراءات التي تستخدم أهمية كبيرة؛

(ب) المواد غير المستقرة: تمثل المواد التي تتحلل (أو تتفاعل) بسرعة في نظام الاختبار مشاكل في الاختبار والتفسير. ومن الضروري التأكد من استخدام المنهجية الصحيحة، وتحديد ما إذا كان الاختبار قد أجري للمادة أو لنتائج التحلل أو ناتج التفاعل، وما إذا كانت البيانات الناتجة تخص تصنيف المادة الأم؛

(ج) المواد الطيارة: ينبغي أن تقيم هذه المواد، التي من الواضح أنها تمثل مشكلات في الاختبار عند استخدامها في النظم المفتوحة، للتأكد من المحافظة على نحو مناسب على تركيزات التعرض. ولا مناص من فقدان المواد المختبرة أثناء إجراء اختبار التحلل 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 المستذوبة في الماء (fractions (WAFs) (Water accommodated لتعيين السمية المائية، واستخدام تلك البيانات في مخطط التصنيف. ويمثل التحلل الأحيائي، والتراكم الأحيائي، وسلوك التوزع وقابلية الذوبان في الماء، جميعها، مشاكل 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، وعُسر الماء، وما إلى ذلك. كما تنشأ مشاكل في التفسير من اختبار العناصر الأساسية المفيدة عند تركيزات معينة. وفي حالة الفلزات والمركبات غير العضوية للفلزات، يكون مفهوم قابلية التحلل 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 التوافر الحيوي حتى للمحاليل المحضرة بعناية. ويمكن أن تترتب على تكون الجسيمات الغروية مبالغة في تقدير الجزء المتاح حيوياً، حتى إذا كانت المحاليل قد تكونت ظاهرياً. وهذا يمثل مشاكل كبيرة في تفسير دراسات قابلية الذوبان في الماء، ومعامل التوزع، والتراكم الأحيائي، والسمية المائية؛

(ح) المواد القابلة للتأين: يمكن لهذه المواد أن تغير مدى التأين تبعاً لكمية الأيونات المضادة في الوسط. فالأحماض والمواد القاعدية، مثلاً، لها درجات تأين تختلف بشكل جذري تبعاً للأس الهيدروجيني؛

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

(ي) الشوائب: قد تحتوي بعض المواد شوائب يمكن أن تغير نسبتها أو طبيعتها الكيميائية من دفعة إنتاج إلى أخرى. ويمكن أن تنشأ مشاكل في التفسير حيثما تكون سمية الشوائب أو قابلية ذوبانها 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 المشاكل التي تعترض عملية التثبيت من ملاءمة البيانات، وتفسيرها وتطبيقها على مخطط التصنيف. وترد في الأقسام التالية توجيهات تفصيلية لمعالجة هذه المشاكل وعن مسائل أخرى متصلة بها. ويغطي القسم م ٣-٩ تفسير بيانات السمية المائية الحادة والمزمنة. ويتناول هذا القسم مشاكل التفسير المحددة المتعلقة بـ "المواد الصعبة" المشار إليها أعلاه، وتقدم بعض المشورة بشأن متى وكيف يمكن استخدام هذه البيانات في إطار مخطط التصنيف. كما يغطي القسم م ٣-٩ وصفاً عاماً لبيانات الاختبار ومنهجيات الاختبار المناسبة للحصول على هذه البيانات.

م ١٢-١-٩ ويتوفر نطاق واسع من بيانات التحلل التي يتعين تفسيرها وفقاً لمعايير قابلية التحلل السريع. من هنا تدعو الحاجة إلى توجيهات عن كيفية استخدام هذه البيانات الناتجة وذلك باستخدام طرائق اختبار غير قياسية، بما في ذلك استخدام قيم العمر النصفية، حيثما تكون هذه القيم متاحة، للتحلل الأولي، ومعدلات التحلل في التربة ومعدلات التحلل في البيئة، وكذلك عن إمكانية استقراء معدلات التحلل في التربة لاستنتاج معدلات التحلل المائي. كما يقدم في هذا السياق وصف موجز لتقنيات تقييم قابلية التحلل وفقاً لمعايير التصنيف. وترد هذه التوجيهات 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 انطلاقاً من العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط (QSARs) في حالة عدم وجود بيانات تجريبية، ويتناول بوجه خاص المشاكل المحددة المشار إليها أعلاه فيما يتعلق بالمواد الصعبة. ويغطي أيضاً المشاكل التي تواجه عند التعامل مع المواد ذات الوزن الجزيئي الكبير.

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

م ١٥-١-٩ وأخيراً، يخصص قسم للمشاكل الخاصة المرتبطة بتصنيف الفلزات ومركباتها. ومن الواضح أنه بالنسبة لهذه المركبات لا يمكن تطبيق عدد من المعايير المحددة مثل قابلية التحلل الأحيائي، ومعامل التوزع في نظام الأوكتانول - الماء، حتى إذا ظل مبدأ عدم وجود التدمير عن طريق التحلل، والتراكم الأحيائي من المفاهيم المهمة. وهكذا، يلزم اعتماد نهج مختلف. ذلك أن الفلزات ومركباتها يمكن أن تتفاعل مع الوسط الذي يؤثر في قابلية ذوبان 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 من تركيز الأيونات وبالتالي السمية. من هنا يلزم دراسة ما إذا كان من المرجح تكون 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 التوجيهية مشورة مفيدة عن كيفية تطبيق المعايير في طائفة واسعة من الأوضاع، فإنها لا تعدو كونها توجيهية وحسب. ولا يجرى منها تغطية جميع الأوضاع التي تنشأ في التصنيف. لذا ينبغي رؤيتها كوثيقة دينامية تصف، من ناحية، مبادئ النظام الأساسية اعتماداً على سبيل المثال، على مصادر الخطورة وليس على الأخطار المحتملة، وكذلك المعايير 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.

م ٢-٩ مخطط التصنيف المنسق

م ١-٢-٩ النطاق

وضعت المعايير مع الأخذ في الحسبان النظم القائمة لتصنيف الخطورة، من قبيل النظام الأوروبي المنطبق على توريد واستخدام المواد الكيميائية، والنظامين الكندي والأمريكي لتصنيف مبيدات الآفات، وإجراءات تقييم الخطورة التي وضعها فريق الخبراء المعني بالجوانب العلمية للتلوث البحري (GESAMP)، وخطة المنظمة البحرية الدولية المتعلقة 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 المنسقة 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 رتبتين فرعيتين مختلفتين، تتعلق إحداها بالخطورة المئوية الحادة وتضم ثلاث فئات، وتتعلق الأخرى بالأخطار المئوية الطويلة الأمد وتضم أربع فئات. وتشمل رتبة الخطورة الفرعية الحادة الفئتين (الحادة ٢ والحادة ٣) اللتين لا تستخدمان عادة عندما يتعلق الأمر ببضائع مغلقة. أما البضائع التي تنقل في شكل سوائب، فإنه يوجد بشأنها عدد من القرارات التنظيمية التي لا تطبق إلا على الكميات الكبيرة. وعلى سبيل المثال، عند اختيار نوع السفينة التي تستخدم، يعتبر من المهم أخذ جميع فئات الخطورة الحادة والطويلة الأمد في الاعتبار. وتصف الفقرات التالية بالتفصيل المعايير التي ينبغي استخدامها في تعيين كل من فئات الخطورة هذه.

م ٢-٢-٩ فئات ومعايير التصنيف

ترد فئات خطورة السمية المئوية الحادة والمزمنة والمعايير المتعلقة بها في الفقرة ٤-٢-١-٤ والجدول ٤-١-٤ بالفصل ٤-١.

م ٣-٢-٩ الأساس المنطقي

م ١-٣-٢-٩ يأخذ النظام المنسق للتصنيف في الاعتبار أن الخطورة الذاتية على الكائنات العضوية المئوية تتمثل في آن واحد في السمية الحادة أو المزمنة للمادة أو سميتها الطويلة الأمد؛ وتقدر الأهمية النسبية لهذه الخطورة في ضوء الأنظمة القانونية المحددة السارية. ويمكن التمييز بين الخطورة الحادة والخطورة المزمنة، وبالتالي تعيين رتب خطورة منفصلة لهاتين الخاصيتين تمثل تدرجاً في مستوى الخطورة المعرف. ومن الواضح أن الخطورة المعرفة بفئة الخطورة المزمنة ١ أشد من الخطورة المقدرّة بفئة الخطورة المزمنة ٢. ونظراً لأن الخطورة الحادة والخطورة الطويلة الأمد تمثلان نوعين مختلفين من الخطورة، فإنه لا يمكن مقارنتهما من حيث شدتهما النسبية. وينبغي تطبيق رتبي الخطورة الفرعيتين كليهما بصورة مستقلة لتصنيف المواد بهدف وضع أساس لجميع اللوائح التنظيمية.

م ٢-٣-٢-٩ وتتعلق رتب الخطورة الرئيسية المعرفة بواسطة المعايير، بقدر كبير، بإمكانات الخطورة المزمنة. وهذا يعكس القلق الطاعي فيما يتعلق بالمواد الكيميائية في البيئة، وهو أن الآثار الناتجة تكون عادة غير مميّنة، مثل التأثيرات على الإنسان، وتنتج عن التعرض الطويل الأمد. ومع الاعتراف بأن الخطر طويل الأمد هو الشاغل الرئيسي، وبخاصة بالنسبة للبضائع المغلقة حيث يكون إطلاق المادة في البيئة محدود النطاق، لا بد من الاعتراف أيضاً بأن التوصل إلى بيانات السمية المزمنة باهظ التكلفة، وأن البيانات ليست متاحة بسهولة عموماً بالنسبة لمعظم المواد. وبالمقابل، فإن بيانات السمية الحادة كثيراً ما تتوفر بسهولة، أو أنه يمكن التوصل إليها وفقاً لبروتوكولات على درجة عالية من التوحيد القياسي. لذلك فإن هذه السمية الحادة هي التي تستخدم باعتبارها الخاصية الأساسية في تعيين كل من الخطر الحاد والطويل الأمد في حالة عدم وجود بيانات اختبار ملائمة عن الخطر المزمن. بيد أن هناك اعترافاً بأنه ينبغي تفضيل بيانات السمية المزمنة، حيثما تتوفر، لتعيين فئة الخطورة الطويلة الأمد.

م ٣-٣-٢-٩ وتعكس السمية المزمنة مع الخواص المتأصلة الخطورة المحتملة لمادة ما. وللمادة التي لا تتحلل بسرعة قدرة أعلى على حدوث حالة تعرض طويل الأمد، ولذا ينبغي تصنيفها في فئة أعلى من المواد التي تتحلل بسرعة (انظر م ٩-٣-٣-٢-٢).

م ٤-٣-٢-٩ ومع الاعتراف بأن السمية الحادة محدّ ذاتها ليست وسيلة دقيقة بالقدر الكافي للتنبؤ بالسمية المزمنة بحيث تستخدم بمفردها وبشكل مباشر لتعيين الخطر، يُرى أنه يمكن استخدامها، جنباً إلى جنب مع إمكانات التراكم الأحيائي (أي قيمة لوكوم ≤ 4 ما لم تكن قيمة معامل التركيز الأحيائي (م ت ح) > 500) أو مع إمكانية التعرض الطويل الأمد (أي غياب التحلل السريع)، كبديل مناسب لأغراض التصنيف. وعادة ما تظهر المواد سريعة التحلل البيولوجي، التي تظهر سمية حادة بالإضافة إلى درجة ملحوظة من التراكم البيولوجي، سمية مزمنة في تراكيز أقل إلى حد كبير. وبالمثل، فإن المواد التي لا تتحلل بسرعة تكون أقدر على الإفشاء إلى حالات تعرض طويلة الأمد قد تؤدي بدورها إلى حدوث سمية طويلة الأمد. وهكذا، ينبغي، على سبيل المثال، في حالة عدم وجود بيانات ملائمة عن اختبارات السمية، تعيين الفئة المزمنة ١ إذا استوفي أي من المعيارين التاليين:

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

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

م ٥-٣-٢-٩ وترد تفاصيل التعاريف الدقيقة لعناصر هذا النظام الأساسية في الأقسام م ٣-٩، م ٤-٩، وم ٥-٩.

م ٦-٣-٢-٩ وفيما يتعلق بالمواد الضعيفة الذوبان، التي تكون عادة مواد تقل قابليتها للذوبان عن ١ مغم/ل، لا يعبر عن سمية حادة في اختبارات السمية التي تجرى عند حد قابلية الذوبان. بيد أنه إذا كان معامل التراكم الأحيائي (م ت ح) لمادة ما ≤ ٥٠٠ أو غير موجود، وإذا كان لوك، ≤ ٤ (وهو ما يشير إلى القدرة على التراكم الأحيائي) وإذا كانت لا تتحلل بسرعة، يطبق تصنيف يمثل "شبكة أمان"، وهو رتبة الخطورة المزمدة 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 (حادة) في اختبار قصير الأمد يمكن لهذه المواد التي لا تتحلل بسرعة والتي يمكن أن تتراكم حيويًا، أن تحدث تأثيرات مزمدة، ولا سيما لأن هذه القابلية المنخفضة للتحلل قد تؤدي إلى فترة تعرض ممتدة في البيئة المائية.

م ٧-٣-٢-٩ ولدى تعيين السمية المائية، لا يمكن اختبار جميع أنواع الكائنات العضوية الموجودة في أي نظام بيئي مائي. لذلك يتم اختيار أنواع تمثيلية تغطي نطاقاً من المستويات الغذائية والمجموعات التصنيفية. كما أن الوحدات التصنيفية المختارة: الأسماك، والقشريات، والنباتات المائية، التي تمثل "المجموعة الأساسية" في رسم معظم الصور العامة للخطورة، تكون مجموعة بيانات دنيا لوضع وصف صحيح تماماً للخطورة. وتستخدم عادة أقل قيم السمية المتاحة لتعيين فئة الخطورة. وبالنظر إلى التنوع الكبير في أنواع الكائنات العضوية الموجودة في البيئة، لا يمكن للأنواع الثلاثة المختبرة إلا أن تشكل تمثيلاً تقريبياً. ولذلك، تستخدم من قبيل الحذر أضعف قيمة لتعيين فئة الخطورة. وبذلك، يسلم بأن توزيع حساسية الأنواع يمكن أن يقع في نطاق واسع من درجات الجسامية، وأنه ستكون هناك بالتالي أنواع أكثر حساسية وأنواع أقل حساسية في البيئة. وهكذا، فإنه عندما لا تتوفر سوى بيانات محدودة، يعطي استخدام الأنواع المختبرة الأشد حساسية تقديراً حذراً، ولكنه مقبول، للخطورة. 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 ٤-٢-٩ التطبيق

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

- (أ) قابلية الذوبان في الماء؛
- (ب) قيم السمية المائية الحادة (ت(ف)ق.٥)؛
- (ج) قيم السمية المائية المزمدة (التركيزات التي بدون تأثير ملحوظ أو مكافئ ت(ف)س)؛
- (د) بيانات التحلل المتاحة (ولا سيما دليل محدد على سهولة التحلل)؛
- (هـ) بيانات استقرار المادة في الماء؛
- (و) معامل التركيز البيولوجي في الأسماك؛
- (ز) معامل التوزيع أو كتناول - ماء (لو ك،م)؛

وتكتسب بيانات قابلية الذوبان والاستقرار في الماء، وإن كانت لا تستخدم بصورة مباشرة في المعايير، أهمية نظراً لأنها تساعد بشكل كبير في تفسير بيانات الخواص الأخرى (انظر م ١-٩-١٠).

م ٢-٤-٢-٩ 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 طبقاً للطرائق القياسية الدولية، أصبح من الضروري فحص أي بيانات متاحة لتحديد ما إذا كان التصنيف ممكناً. فإذا دلت البيانات على أن ت(ف)ق.٥ < ١٠٠ مغم/ل للمواد القابلة للذوبان، وكانت السمية المائية المزمدة أكبر من ١ مغم/ل، فإن المادة لا تصنف على أنها مادة خطرة. وهناك عدد من الحالات لا يلاحظ فيها تأثير في الاختبار، ولذا تسجل السمية الحادة كقيمة أكبر من قابلية الذوبان في الماء، أي عدم وجود سمية حادة في نطاق التركيزات يصل إلى درجة قابلية الذوبان في الماء في الوسط الذي يجري فيه الاختبار. وفي مثل هذه الحالة، وعندما تكون قابلية الذوبان في وسط الاختبار ≤ ١ مغم/ل، فإن المادة لا تصنف.

م ٩-٢-٤-٣ في حالة توفر بيانات السمية المائية المزمّنة، تعتمد القيم الحدية على ما إذا كانت المادة قابلة أو غير قابلة للتحلل بسرعة. ولذا، فإنه في حالة المواد غير القابلة للتحلل بسرعة والمواد التي لا تتوفر عنها معلومات بشأن تحللها، تكون القيم الحدية أكبر من القيم الحدية للمواد التي يمكن التأكد من تحللها بسرعة (انظر الفصل ٤-١، الجدولين ٤-١-١ و ٤-١-٢).

م ٩-٢-٤-٤ وحيثما تكون بيانات أدنى سمية مائية أقل من ١٠٠ مغم/ل، ولا توجد بيانات ملائمة عن السمية المزمّنة، يلزم أولاً البت في رتبة الخطورة الفرعية التي تندرج تحتها السمية، ومن ثم تحديد ما إذا كان ينبغي تطبيق فئة السمية المزمّنة و/أو فئة السمية الحادة. ويمكن تحقيق ذلك ببساطة عن طريق فحص البيانات المتاحة عن معامل التوزّع، ولو كُؤم، والبيانات المتاحة عن قابلية التحلل. أما إذا كانت قيمة لو كُؤم ≤ ٤ أو أن المادة لا يمكن اعتبارها سريعة التحلل، وجب تطبيق فئة الخطورة الطويلة الأمد المناسبة وفئة الخطورة الحادة المناظرة بصورة مستقلة. وبينما تمثل قيمة لو كُؤم 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 التوزّع. وفي هذه الظروف، تشير قيمة لمعامل التركيز الأحيائي ≤ ٥٠٠ إلى تراكم أحيائي كافٍ لتصنيف المادة في فئة الخطورة الطويلة الأمد المناسبة. وعندما تكون المادة سريعة التحلل ولها قدرة ضعيفة على التراكم الأحيائي > ٥٠٠ (أو في حالة عدم وجودها، قيمة لو كُؤم > ٤)، لا ينبغي تصنيف المادة في فئة من فئات الخطورة الطويلة الأمد، إلا إذا أشارت بيانات السمية المزمّنة إلى خلاف ذلك (انظر م ٩-٢-٤-٣).

م ٩-٢-٤-٥ وفي حالة المواد الضعيفة الذوبان، التي تكون قابليتها للذوبان في الماء في أوساط الاختبار عموماً > ١ مغم/ل، والتي لم يمكن الحصول على قيمة لسميتها المائية، ينبغي مواصلة دراستها لتحديد ما إذا كان من الضروري تطبيق رتبة الخطورة المزمّنة ٤. وهكذا، عندما لا تكون المادة سريعة التحلل ولها قدرة على التراكم الأحيائي (م ت ح) ≤ ٥٠٠ أو، في حالة عدم وجود "م ت ح"، لو كُؤم ≤ ٤)، فإنه ينبغي تطبيق فئة الخطورة المزمّنة ٤.

م ٩-٢-٥ توفر البيانات

يمكن استخلاص البيانات التي تستخدم في تصنيف مادة ما من البيانات المطلوبة للأغراض التنظيمية ومن الدراسات ذات الصلة، على الرغم من وجود عدد من قواعد البيانات المعترف بها دولياً والتي يمكن أن تشكل نقطة انطلاق جيدة. وتباين قواعد البيانات هذه إلى حد كبير في نوعيتها وشمولها، ومن غير المحتمل 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 وجودها وملزم باستخدام هذه البيانات في تعيين فئة الخطورة المناسبة.

م ٩-٢-٦ جودة البيانات

م ٩-٢-٦-١ يرد الاستخدام الصحيح للبيانات المتاحة في القسم ذي الصلة بذلك، ولكن، كقاعدة عامة، تفضل البيانات الناتجة وفقاً لمبادئ توجيهية دولية قياسية ووفقاً للممارسات العملية الجيدة على أنواع البيانات الأخرى. ومع ذلك، فإن التصنيف يمكن إنجازه على أساس أفضل بيانات متاحة. وهكذا، إذا لم تتوفر بيانات طبقاً لمعايير الجودة المذكورة أعلاه، فإنه يمكن، مع ذلك، إجراء التصنيف شريطة ألا تكون البيانات المستخدمة غير صالحة. ولتسهيل هذه العملية، وضع دليل لتقدير الجودة يستخدم على نطاق شامل في عدد من المحافل ويتفق عموماً 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 (US-EPA). 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 حديثاً في الاعتبار؛

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

(ج) البيانات المستقاة من الاختبار الذي، وإن لم يكن مطابقاً تماماً للمبادئ التوجيهية 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 جميع التفاصيل التجريبية مسجلة. وعادة، يمكن استخدام هذه البيانات في إطار مخطط التصنيف؛
- (د) ينبغي ألا تستخدم في عملية التصنيف البيانات الناتجة وفقاً لإجراءات اختبار تبعد بدرجة ملموسة عن المبادئ التوجيهية القياسية وتعتبر غير موثوق بها؛
- (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، وما إلى ذلك التي لا يمكن إجراء تقييم مباشر لجودة هذه البيانات فيها. وينبغي فحص هذه البيانات حيثما لا تتوفر بيانات من رتب الجودة ١، ٢، ٣، وذلك لتحديد إمكانية استخدامها. وينبغي أن تكون هذه البيانات تفصيلية بقدر كاف لتقدير جودتها. وينبغي لدى تحديد مقبولة هذه البيانات لأغراض التصنيف إبقاء الاعتبار الواجب للنتائج المعلنة من حيث مستوى الخطر المصنف (انظر م ٩-٣-٦-٢-٣).

م ٩-٦-٢-٢-٩ 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 "مؤقتاً" ومرهوناً بالحصول على بيانات إضافية. وجميع البيانات المتاحة تكون عموماً بحاجة إلى دراسة قبل تخصيص أي تصنيف. وحيثما لا تتوفر بيانات ذات نوعية جيدة، يجب دراسة البيانات ذات الجودة المنخفضة. وفي هذه الحالات، يلزم إصدار حكم بشأن المستوى الحقيقي للخطورة. وعلى سبيل المثال، حيثما تتوفر بيانات ذات نوعية جيدة عن نوع أحيائي أو مجموعة تصنيفية أحيائية، ينبغي تفصيل استخدام هذه البيانات على أي بيانات ضعيفة الجودة قد تكون متاحة أيضاً عن ذلك النوع أو تلك المجموعة. غير أنه قد لا تكون البيانات ذات الجودة العالية متاحة دائماً 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 يمكن أن تؤثر في إمكانية 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 المستقرة 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 ٩-٦-٢-٣-٩ ويقوم بتصنيف الخطورة، وبالتالي تصنيف المواد، على أساس 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 المعقول. وعلى سبيل المثال، تتفاعل بعض المنتجات الكيميائية بسرعة (أو ببطء) في الماء رغم استقرارها في القارورة، فتعطي نواتج تحلل يمكن أن تكون لها خواص مختلفة. وعندما يكون هذا التحلل سريعاً، تشير بيانات الاختبار المتاحة غالباً إلى الخطورة المرتبطة بنواتج التحلل لأنها تكون هي التي اختبرت. وعادة، يمكن استخدام هذه البيانات لتصنيف المادة الأم. ومع ذلك فعندما يكون التحلل أبطأ، يكون بالإمكان اختبار المادة الأم، وبالتالي التوصل إلى بيانات خطر بالطريقة العادية. ويمكن بعد ذلك دراسة التحلل التالي لتحديد ما إذا كان ينبغي تطبيق رتبة الخطورة الحادة أو الطويلة الأمد. إلا أنه قد تكون هناك حالات، قد تتحلل فيها مادة مختبرة على هذا النحو لتعطي ناتجاً أكثر خطورة. وفي هذه الحالات، ينبغي أن يراعى في تصنيف المادة الأم خطر ناتج التحلل، والمعدل الذي يتكون به تحت الظروف البيئية الطبيعية.

م ٩-٣-٣-٩ السمية المائية

م ٩-٣-٣-١ مقدمة

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 كمثلة للحياة الحيوانية والنباتية المائية لأغراض تعيين الخطورة. والأرجح أن تكون هناك بيانات عن هذه المجموعات الأحيائية التصنيفية الخاصة بفضل هذا القبول العام لها من السلطات التنظيمية والصناعة الكيميائية. وتستخدم معلومات أخرى عن سلوك التحلل والتراكم الأحيائي لتحديد الخطر المائي بصورة أفضل. ويصف هذا القسم الاختبارات المناسبة للسمية البيئية، ويعرض بعض المفاهيم الأساسية في تقييم البيانات واستخدام مجموعات 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 المنسق، استخدام بيانات تصنيف المواد السمية في كائنات المياه العذبة والكائنات البحرية على قدم المساواة. وتجدر ملاحظة أن بعض أنواع المواد، مثل المواد الكيميائية العضوية القابلة للتأين أو المواد الفلزية العضوية، قد تختلف في سميتها 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 المنسق عالمياً لتعيين الخطورة 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 بنقاط ملاحظة معينة، وأن تؤدي إلى بيانات مقبولة بصورة مشتركة. ووفقاً للنظام المقترح (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٨):

"تقدر السمية الحادة عادة باستخدام قيمة ت. ق. لتعرض ٩٦ ساعة في الأسماك (المبدأ التوجيهي ٢٠٣ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي أو ما يعادله)، أو ت. ف. لتعرض ٤٨ ساعة في القشريات (المبدأ التوجيهي ٢٠٢ أو ما يعادله)، و/أو قيمة ت. ق. 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 نبات "اللمنة" (Lemna) إذا كانت منهجية الاختبار مناسبة".

وينطوي بصفة عامة اختبار السمية المزمدة 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 المزمدة لتقييم نقاط ملاحظة معينة تتعلق بالنمو، والبقاء على قيد الحياة، والإنسال، والنماء.

"إن الحصول على بيانات السمية المزمدة أصعب من الحصول على بيانات السمية الحادة، ونطاق إجراءات الاختبار أقل توحيداً قياسياً. ويمكن قبول البيانات المستمدة وفقاً للمبادئ التوجيهية للاختبارات التي وضعتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي ٢١٠ (الأسماك، اختبار السمية في مراحل الحياة الأولى) أو ٢٠٢ (الجزء ٢) أو ٢٠١ (الطحالب، اختبار تثبيط النمو). ويمكن كذلك استخدام طرائق الاختبار الأخرى المعتمدة والمقبولة دولياً. وينبغي استخدام قيم التركيز بدون تأثير ملحوظ أو أي قيم ت. ق. معادلة".

وتصف إحدى وثائق منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي الطرائق الإحصائية الرئيسية لتحليل بيانات اختبارات السمية البيئية القياسية (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٦).

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

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

م ٩-٣-٢-٥ اختبارات الأسماك

م ٩-٣-٢-٥-١ اختبار السمية الحادة

تجرى اختبارات السمية الحادة عموماً على أسماك ناشئة صغيرة زنة ٠,١ - ٥ غرام تُعرض لمدة ٩٦ ساعة. ونقطة نهاية الملاحظة في هذه الاختبارات هي النفوق. والأسماك الأكبر من هذا النطاق الوزني 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 خطورة 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 ٩-٣-٢-٥-٢ اختبار السمية المزمدة

يمكن بدء اختبارات السمية المزمدة أو الطويلة الأمد في الأسماك على البيض الملّح، أو على أجنة السمك، 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 الأسماك" (US EPA 850.1500) أو ما يعادله في إطار مخطط التصنيف. ويمكن أن تتباين مدد الاختبار بدرجة كبيرة تبعاً للغرض من الاختبار (على أي حال من ٧ أيام إلى أكثر من ٢٠٠ يوم). ويمكن أن تتضمن نقط نهاية الملاحظة نجاح الفقس، والنمو (مرحلة حياة الأسماك المبكرة)، ونجاح وضع البيض، والبقاء. ومن الناحية التقنية، لا يعتبر مبدأ منظمة التعاون والتنمية رقم ٢١٠ (مرحلة حياة الأسماك الأولى) اختباراً للسمية المزمدة، وإنما اختباراً للسمية شبه المزمدة على مراحل الحياة الحساسة. وهو مقبول على نطاق واسع كمنذر بالسمية المزمدة، ويستخدم بهذه الصفة لأغراض التصنيف في النظام المنسق. وبيانات السمية في مراحل حياة الأسماك المبكرة متوفرة بدرجة أكبر بكثير من دراسات دورة حياة السمك أو دراسات الإنسال.

م ٩-٣-٢-٦ اختبارات القشريات

م ٩-٣-٢-٦-١ اختبار السمية الحادة

تبدأ اختبارات السمية الحادة في القشريات عموماً بالقشريات 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 النفوق أو توقف الحركة كبديل للنفوق. 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 المزمدة

تبدأ اختبارات السمية المزمدة في القشريات عموماً أيضاً بالقشريات 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 أثنى واحدة، والنمو، والبقاء. ويوصى بأن تستخدم لأغراض التصنيف اختبارات تتوافق مع توجيه الاختبار رقم ٢٠٢ الجزء ٢ الذي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (إنسال براغيث الماء) أو الاختبار US-EPA 850.1350 (اختبار السمية المزمدة 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 (تثبيت نمو الطحالب) الذي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. وتستخدم في طرائق الاختبار القياسية كثافة خلايا في وسط اختبار تكفل نمواً أسياً طوال مدة الاختبار وهي ٣ إلى ٤ أيام عادة.

ويمثل اختبار الطحالب اختباراً قصير الأمد يوفر نقاط ملاحظة لدراسة الخطورة الحادة والمزمدة. ونقطة الملاحظة المفضلة في هذه الدراسة هي معدل تثبيت 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 المائية الكبيرة

إن النباتات الوعائية الأكثر شيوعاً في الاستخدام في اختبارات السمية المائية هي نبات "اللمنة" *Lemna gibba* (and *Lemna minor*). واختبار نبات "اللمنة" هو اختبار قصير الأجل، ورغم أنه يوفر نقاطاً لانتهاء الملاحظة للسمية الحادة وشبه المزمدة، فإن قيمة ت ف. فقط هي التي تستخدم للتصنيف في إطار النظام المنسق. وتستمر الاختبارات لمدة ١٤ يوماً وتجري في بيئات غنية بالمغذيات شبيهة بالبيئات المستخدمة للطحالب، ولكن يجوز أن تزداد قوه. وتقوم نقطة انتهاء الملاحظة على التغيير في عدد الوريقات المتكونة. وينبغي استخدام اختبارات تتوافق مع توجيه اختبار نبات "اللمنة" الذي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (قيد الاستكمال) والاختبار US-EPA 850.4400 (السمية في النباتات المائية، نبات "اللمنة").

م ٣-٣-٩ مفاهيم السمية المائية

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

م ١-٣-٣-٩ السمية الحادة

م ١-١-٣-٣-٩ يشير مصطلح السمية الحادة لأعراض 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.٥٠)، 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 كائنات المجموعة الضابطة (غير المعاملة) (مثال، معدل النمو في الطحالب).

م ٢-١-٣-٣-٩ وبصفة عامة، تعتبر المواد التي لها سمية حادة تقدر بأقل من جزء واحد في المليون (١ مغم/ل) سمية جداً عموماً. ويمثل تداول هذه المواد، أو استخدامها، أو انطلاقها في البيئة، درجة عالية من الخطورة وهي تصنف في فئة الخطورة المزمنة 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 (١٠-١ مغم/ل) تصنف في الفئة ٢ للسمية الحادة، والمواد التي لها سمية حادة من ١٠ إلى ١٠٠ جزء في المليون (١٠٠-١٠ مغم/ل) تصنف في الفئة ٣ للسمية الحادة. أما المواد التي تزيد سميتها على ١٠٠ جزء في المليون (< ١٠٠ مغم/ل) فتعتبر عملياً غير سمية.

م ٢-٣-٣-٩ السمية المزمنة

م ١-٢-٣-٣-٩ لأغراض التصنيف، تعني السمية المزمنة الخاصية الذاتية لمادة ما لإحداث تأثيرات ضارة في الكائنات العضوية المائية أثناء حالات تعرض تتحد تبعاً لدورة حياة الكائن المعني. وتتجسد هذه السمية المزمنة عادة في مجموعة من التأثيرات غير الميمنة ويعبر عنها في شكل تركيز بدون تأثير ملحوظ (NOEC) أو في شكل قيمة ت ف م معادلة. وتتضمن نقط انتهاء الملاحظة عادة مدى البقاء على قيد الحياة، ومعدل النمو و/أو الإنسال. ويمكن أن تختلف مدد التعرض المتعلقة بالسمية المزمنة بدرجة كبيرة تبعاً لنقطة انتهاء الملاحظة المقيسة في الاختبار والكائن المختبر.

م ٢-٢-٣-٣-٩ وفي حالة التصنيف على أساس السمية المزمنة، يفرق بين المواد القابلة للتحلل بسرعة وغير القابلة للتحلل بسرعة. وتصنف المواد التي تتحلل بسرعة في الفئة الزمنية ١ عندما تكون السمية المزمنة $\geq 0,01$ مغم/ل. وتستخدم المراتب العشرية لتصنيف السمية المزمنة في فئات أعلى من هذه الفئة. وتصنف المواد التي لها سمية مزمنة مقيسة تتراوح ما بين ٠,٠١ إلى ٠,١ مغم/ل في الفئة الزمنية ٢، والمواد التي لها سمية مزمنة مقيسة من ٠,١ إلى ١,٠ مغم/ل تصنف في الفئة ٣ للسمية المزمنة. أما المواد التي تزيد سميتها المزمنة المقيسة على ١,٠ مغم/ل فتعتبر عملياً غير سمية. وفي حالة المواد التي لا تتحلل بسرعة ولا توجد معلومات عن التحلل السريع، تستخدم فئتان مزمنتان: الفئة ١ عندما تكون السمية المزمنة $\geq 0,1$ مغم/ل والفئة ٢ عندما تتراوح السمية المزمنة المقيسة ما بين ٠,١ و ١,٠ مغم/ل.

م ٣-٢-٣-٣-٩ وبالنظر إلى أن بيانات السمية المزمنة أقل شيوعاً في بعض القطاعات من بيانات السمية الحادة، فإن القدرة على السمية المزمنة تتحدد، في حالة عدم وجود بيانات ملائمة عن السمية المزمنة، بمجموعات مناسبة تضم السمية الحادة، وعدم قابلية التحلل و/أو التراكم البيولوجي المحتمل أو الحقيقي. غير أنه حيثما توجد بيانات ملائمة عن السمية المزمنة، يجب استخدامها وتفضل على التصنيف على أساس مجموعة السمية الحادة مع القابلية للتحلل و/أو التراكم البيولوجي. وفي هذا السياق، ينبغي استخدام النهج العام التالي:

(أ) في حالة توفر بيانات ملائمة عن السمية المزمنة لجميع مستويات التغذية الثلاثة، يمكن استخدامها مباشرة لتعيين فئة الخطورة الزمنية المناسبة؛

(ب) في حالة توفر بيانات ملائمة عن السمية المزمنة لمستوى واحد أو مستويين من مستويات التغذية، ينبغي بحث ما إذا كانت بيانات السمية المزمنة متاحة لمستويات التغذية الأخرى. ويجرى تصنيف محتمل لمستوى (مستويات) التغذية التي تتوفر عنها بيانات عن السمية المزمنة ويقارن بالتصنيف الذي يستند إلى بيانات السمية الحادة لمستويات التغذية الأخرى. ويعين التصنيف الأخير وفقاً لأكثر النتائج صرامة؛

(ج) ومن أجل إلغاء أو خفض تصنيف في الفئة السمية باستخدام بيانات السمية المزمّنة، يجب إثبات أن التركيز (التركيزات) بدون تأثير ملحوظ (NOEC(S) (أو ت.ق.س (EC_x) المكافئة لها) المستخدمة ستكون ملائمة لاستبعاد أو تقليل القلق الذي أدى إلى هذا التصنيف استناداً إلى بيانات السمية الحادة بالإضافة إلى القابلية للتحلل و/أو التراكم البيولوجي. ويمكن تحقيق هذا في كثير من الأحيان باستخدام تركيزات بدون تأثير ملحوظ على المدى الطويل لمعظم الأنواع الحساسة المحددة بالسمية الحادة. ولهذا السبب، إذا كان التصنيف قد تم على أساس ت.ق.س، فإنه لن يمكن عموماً إلغاء أو تخفيض رتبة هذا التصنيف باستخدام قيمة التركيزات بدون تأثير ملحوظ طويل الأمد مستمدة من اختبار للسمية في حيوانات لا فقارية. وفي هذه الحالة ستكون هناك حاجة عادة لاشتقاق قيمة التركيزات بدون تأثير ملحوظ من اختبارات الأسماك طويلة الأمد من نفس النوع أو من نوع مماثل أو نوع أكثر حساسية. وبالمثل إذا كان التصنيف ناتجاً عن السمية الحادة في أكثر من مجموعة أحيائية تصنيفية، فمن المرجح أن تكون هناك حاجة للحصول على قيم التركيزات بدون تأثير ملحوظ من كل مجموعة أحيائية تصنيفية. وفي حالة تصنيف مادة في الفئة السمية المزمّنة ٤، يكفي إثبات أن قيمة التركيزات بدون تأثير ملحوظ أو ت.ق.س التي تكافئها، لكل فئة تصنيفية، تزيد على ١ مغم/ل أو أكبر من درجة قابلية ذوبان المواد المختبرة في الماء.

م ٩-٣-٣-٢-٤ ولا يمكن استخدام الاختبار في الطحالب أو نبات "اللمنة" لإلغاء أو تخفيض رتبة تصنيف مواد كيميائية بالنظر إلى أن:

(أ) دراسات الطحالب ونبات "اللمنة" ليست دراسات طويلة الأمد؛

(ب) نسبة السمية الحادة إلى السمية المزمّنة صغيرة عادة؛ و

(ج) نقاط الانتهاء الملاحظة أكثر توافقاً مع نقاط الانتهاء للسمية الحادة الملاحظة في كائنات عضوية أخرى.

غير أنه عندما يكون التصنيف قد طبق فقط بسبب السمية الحادة (ت(ف)ق.س) الملاحظة في اختبارات مفردة في الطحالب أو النباتات المائية، ولكن يوجد دليل من مجموعة من الاختبارات الأخرى في الطحالب على أن السمية المزمّنة (قيم التركيزات بدون تأثير ملحوظ) لهذه المجموعة التصنيفية في مرتبة السمية التي تتوافق مع فئة تصنيف أقل صرامة أو أكبر من ١ مغم/ل، فإن هذا الدليل يمكن استخدامه للنظر في إلغاء أو تخفيض رتبة التصنيف. ولا يمكن في الوقت الراهن تطبيق هذا النهج على النباتات المائية نظراً لأنه لم يتم بعد وضع اختبارات قياسية للسمية المزمّنة.

م ٩-٣-٣-٣ نظم التعرض

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

م ٩-٣-٣-٤ الأوساط التي يجري فيها الاختبار على الطحالب

تجرى اختبارات الطحالب في أوساط غنية بالمغذيات. وينبغي النظر بحرص في استخدام بعض مكونات الوسط، مثل المركب EDTA (حمض إثلين ثنائي أمين رباعي الأستيك) أو مركب استخلاف آخر. ويجب عند اختبار سمية المواد الكيميائية العضوية إضافة كميات ضئيلة من عامل استخلاف مثل المركب EDTA إلى المغذيات الدقيقة المعقدة في وسط الاستنبات؛ وفي حالة إهمال ذلك يمكن أن يقل معدل نمو الطحالب كثيراً مما يضر بنوعية الاختبار. بيد أن عوامل الاستخلاف 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 الاستخلاف و/أو الاختبارات التي يوجد بها فائض تفاعلي من عامل الاستخلاف بالنسبة إلى الحديد. ويمكن لمادة الاستخلاف الحرة في الوسط أن تحجب سمية الفلزات الثقيلة كثيراً، ولا سيما مع عوامل الاستخلاف القوية مثل EDTA. غير أنه في حالة عدم وجود الحديد في المستنبت يمكن أن يجد ذلك من نمو الطحالب. ومن هنا يتعين التعامل بحذر مع البيانات الناتجة من اختبارات أحريث بدون وجود حديد وبدون مادة EDTA أو في حالة نقص كميات من هذه المواد.

م ٩-٣-٣-٥ استخدام قيم علاقة التركيب - النشاط

لأغراض التصنيف، وفي غياب بيانات تجريبية، يمكن الاعتماد على العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط للنتبؤ بالسمية الحادة للمواد غير الإلكتروليتية وغير الأليفية للإلكترولونات وغير التفاعلية على نحو آخر في الأسماك وبراغيث الماء والطحالب (انظر القسم م ٩-٦ بشأن استخدام العلاقات الكمية للتركيب - النشاط). وتظل هناك مشاكل 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 مع بروتينات الخلية. وتستخلص قيم موثوق بها 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 تحديراً. غير أنه إذا كانت المادة إلكتروليتية أو تحتوي مجموعات نشطة تؤدي إلى آليات غير تحديرية أيضاً، فإن أي حسابات للسمية على أساس معامل التوزع وحده من شأنها أن تبخس بشدة تقدير السمية. ولا يمكن استخدام قيم العلاقة الكمية للتركيب - النشاط لتقدير السمية المائية الحادة للمواد الأم للنتبؤ بتأثيرات نواتج الأيض أو نواتج التحلل، عندما تنشأ هذه النواتج بعد فترة زمنية أطول من مدة اختبارات السمية الحادة.

م ٩-٣-٤ وزن الأدلة

م ٩-٣-٤-١ ينبغي استخدام البيانات ذات النوعية الأفضل كأساس رئيسي للتصنيف. ويفضل أن يقوم التصنيف على مصادر بيانات أصلية. ومن الضروري 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 العملية الجيدة ولكن تكفل ملاحظة أكثر حساسية بدلاً من استخدام دراسة تستوفي تلك الظروف. وكقاعدة عامة، يمكن أن تستخدم في التصنيف نتائج تشير إلى سمية شديدة ومستمدة من اختبارات أجريت وفقاً لمبادئ توجيهية غير قياسية أو غير متوافقة مع الممارسات العملية الجيدة، بينما تتطلب الدراسات التي تبين سمية عديمة الأهمية فحوصاً أكثر تعمقاً. ويمكن أن تعطي المواد التي يصعب اختبارها نتائج تجريبية واضحة أعلى أو أدنى من السمية الحقيقية. ويلزم في هذه الحالات رأي خبير لتصنيف هذه المواد.

م ٩-٣-٤-٣ وحيثما يتوفر أكثر من اختبار مقبول للمجموعة التصنيفية ذاتها، يستخدم للتصنيف عموماً الاختبار الأكثر حساسية (الذي يعطي أقل قيم للمعيار ت(ف)ق.هـ أو قيمة التركيزات بدون تأثير ملحوظ). 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 يوصي بها المبدأ التوجيهي. وبالإضافة إلى ذلك، ينبغي الاحتفاظ بتركيز متاح حيوياً طوال مدة الاختبار. ويصعب اختبار بعض المواد في الأنظمة المائية، وقد وضعت توجيهات للمساعدة في اختبار هذه المواد (DoE, 1996; ECETOC, 1996; and US EPA, 1996). ومنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بصدد استكمال وثيقة توجيهية 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، على الرغم من عدم توافرها مع ما يعتبر ممارسة معملية جيدة، معلومات مناسبة لتطبيق معايير التصنيف. وتتطلب هذه البيانات توجيهات خاصة عن التفسير، على أنه يلزم في نهاية المطاف استخدام رأي خبير في تقدير صلاحية البيانات. وقد تكون هذه المواد التي يصعب اختبارها قليلة الذوبان، أو طيارة، أو معرضة للتحلل السريع بسبب عمليات مثل التحول الضوئي، أو التحلل المائي، أو

التأكسد، أو التحلل 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 قابلية الذوبان إلى قياسات خاطئة للسمية. ويمكن أن يؤدي إدخال المادة المختبرة في عمود الماء إلى مشكلة بالنسبة للجسيمات أو مواد صلبة مثل الفلزات. كما أن نواتج التقطير الجزيئي للنفط يمكن أن تمثل مشكلة في إدخال مادة الاختبار، وصعوبة في تفسير النتائج لدى البت في التركيزات المناسبة لتعيين قيم ت(ف)ق.و. ويصف مشروع الوثيقة التوجيهية بشأن اختبار السمية المائية للمواد والمخاليط التي يصعب اختبارها أكثر الخصائص شيوعاً لعدد كبير من المواد التي يرجح أن تواجه صعوبات في اختبارها.

(أ) الاستقرار: في حالة توقع انخفاض تركيزات المادة الكيميائية موضع الاختبار إلى أقل من ٨٠ في المائة من التركيز الاسمي، قد يتطلب الاختبار لكي يكون صحيحاً نظم تعرض تتضمن تجديداً للمادة المختبرة. ويفضل استخدام النظام شبه الساكن أو نظام الجريان المطرد. من هنا، تنشأ مشاكل 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 يجرى في كثير من الأحيان في ظروف ساكنة كما ورد في التوجيهات المتفق عليها دولياً. ولا بد في هذه الاختبارات من قبول قدر معين من التحلل وكذلك بعض العوامل الأخرى ذات الصلة. ويتعين إيلاء الاعتبار المناسب لحسابات التركيزات السمية. وتشمل الفقرة م ٩-٣-٥-٦ بعض النهج بشأن كيفية التعامل مع هذه المسألة. وحيثما يحدث تحلل للمادة المختبرة، يكون من المهم دراسة تأثير سمية نواتج التحلل في السمية المسجلة في الاختبار. ويجب الاستعانة برأي خبير عند البت فيما إذا كان يمكن استخدام البيانات لأغراض التصنيف؛

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

(ج) التشيع: ينبغي أن لا يقوم تصنيف المواد ذات المكون الواحد إلا على استجابات السمية الملاحظة في نطاق قابلية ذوبان المادة المختبرة، وليس على الحمل الكلي للمادة الكيميائية فوق هذا الحد لقابلية الذوبان. وكثيراً ما تتوفر بيانات تشير إلى سمية عند مستويات أعلى من حد الذوبان في الماء، على الرغم من أن هذه البيانات تعتبر في كثير من الأحيان غير صحيحة، فإنه يمكن الوصول إلى تفسير ما لهذه البيانات. وتنطبق هذه المشاكل بصفة عامة عند اختبار المواد الضعيفة الذوبان، وترد توجيهات عن كيفية تفسير مثل هذه البيانات في م ٩-٣-٥-٧ (انظر أيضاً الوثيقة التوجيهية عن اختبار السمية المائية للمواد والمخاليط الصعبة)؛

(د) عدم ثبات أوساط 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 يحتمل 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 ويتعذر هذا القياس أحياناً. ويمكن أن تسبب مواد مثل نواتج التقطير الجزيئي للنفط، والبوليمرات، والمواد التي تحتوي مستويات كبيرة من الشوائب، وما إلى ذلك، مشاكل خاصة نظراً لأنه يصعب تقدير التركيز السمي ويتعذر التحقق منه. وتستند إجراءات الاختبار العادية على تكوين جزء قابل للذوبان في الماء أو جزء مستذاب في الماء وتسجل البيانات في شكل معدلات حمل. ويمكن استخدام هذه البيانات في تطبيق معايير التصنيف.

م ٣-٥-٣-٩ ٣-٥-٣-٩ ويُستصوب لأغراض تصنيف المركبات العضوية الحصول على تركيزات اختبار ثابتة وقابلة للقياس بالتحليل. وعلى الرغم من أفضلية التركيزات المقيسة، فإنه يمكن أن يوضع التصنيف على أساس دراسات التركيزات الاسمية حيثما تكون هذه هي التركيزات الصحيحة الوحيدة المتاحة في ظروف معينة. فإذا كان تحلل المادة مرجحاً 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 ذي صلة وممكناً. وعلاوة على ذلك، تفرض الفلزات مجموعة صعوبات خاصة بها وتخضع لتحليل منفصل. ويبين الجدول م ١-٣-٩ قائمة بالخواص المتعددة للمواد التي يصعب اختبارها وعلاقتها بالتصنيف.

م ٤-٥-٣-٩ ٤-٥-٣-٩ ويحتمل، في ظروف الاختبار الأكثر صعوبة، أن يكون تركيز الاختبار الفعلي أقل من تركيز الاختبار الاسمي أو المتوقع. وحيثما تكون السميات الحادة (قيم ت(ف)ق.٥) > ١ مغم/ل مادة يصعب اختبارها، يمكن أن تصنف هذه المادة، بقدر معقول من الثقة، في فئة السمية الحادة ١ (وفي فئة السمية الزمنية ١، عند الاقتضاء). غير أنه إذا كانت السمية الحادة المقدرة أكبر من ١ مغم/ل، فإنه يحتمل أن تكون السمية التقديرية غير ممثلة للسمية الحقيقية. ويلزم في هذه الأحوال رأي 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 الحادة بقيمة أكبر من ١ مغم/ل وأن تركيز الاختبار لم يعين، فإنه ينبغي مراعاة الحرص الواجب عند استخدام الاختبار في التصنيف.

م ٥-٥-٣-٩ ٥-٥-٣-٩ وترد في الفقرات التالية بعض التوجيهات المتصلة ببعض مشاكل التفسير المذكورة. وينبغي في هذا السياق تذكّر أن هذه مجرد توجيهات، وأنه لا يمكن تطبيق قواعد جامدة وسريعة. ومع مراعاة طبيعة الصعوبات، يجب الاستعانة برأي خبير دائماً لتحديد ما إذا كانت هناك معلومات كافية في الاختبار للحكم على صلاحيته، وما إذا كان يمكن حساب مستوى السمية مناسب للاستخدام في تطبيق معايير التصنيف.

م ٦-٥-٣-٩ ٦-٥-٣-٩ المواد غير المستقرة

م ١-٦-٥-٣-٩ ١-٦-٥-٣-٩ بينما ينبغي من حيث المبدأ اعتماد إجراءات للاختبار تقلل تأثير عدم الاستقرار في أوساط الاختبار، فإنه قد يكون من المستحيل تقريباً في بعض الاختبارات المحافظة على التركيز في الممارسة العملية طوال مدة الاختبار. والأسباب الشائعة لعدم الاستقرار هذا هي التأكسد والتحليل بالماء والتحلل الضوئي والتحلل البيولوجي. وبينما يمكن ضبط أشكال التحلل المذكورة، فإن هذا الضبط يفشل في اختبارات كثيرة. ومع ذلك، تتاح في بعض أنواع الاختبارات، وبخاصة اختبار السمية الحادة والزمنية في الأسماك، مجموعة من نظم التعرض تتيح الإسهام في تقليل الفاقد بسبب عدم الاستقرار، وينبغي أخذ ذلك في الاعتبار عند البت في صلاحية بيانات الاختبار.

م ٢-٦-٥-٣-٩ ٢-٦-٥-٣-٩ وحيثما يمثل عدم الاستقرار عاملاً في تحديد مستوى التعرض أثناء الاختبار، يتمثل شرط 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 التوصل إلى 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.٥ لأغراض التصنيف على أساس المتوسط الهندسي للتركيزات في بداية الاختبار ونهايته. وحيثما تقل تركيزات نهاية الاختبار عن حد اكتشاف السمية التحليلي، يجب اعتبار أن هذه التركيزات تساوي نصف حد اكتشاف السمية هذا؛

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

(ج) حيثما يمكن عزو السمية إلى أحد نواتج تحلل، وتكون تركيزات هذا الناتج معروفة، يمكن حساب قيمة ت(ف)ق.٥ لأغراض التصنيف على أساس المتوسط الهندسي لتركيز ناتج التحلل الذي يمكن إرجاعه حسابياً إلى قيمة تتعلق بالمادة الأم؛

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

م ٧-٥-٣-٩ المواد الضعيفة الذوبان

م ١-٧-٥-٣-٩ إن هذه المواد التي تعرف بألها مواد ذات إمكانية ذوبان في الماء > ١ مغم/ل، تذوب غالباً بصعوبة في أوساط الاختبار. وغالباً ما يصعب قياس تركيزات المادة المذابة في التركيزات المنخفضة المتوقعة. كما أن قابلية الذوبان الحقيقية في أوساط الاختبار غير معروفة في حالة كثير من المواد، وكثيراً ما تسجل كقيمة أقل من حد اكتشاف السمية في الماء المنقى. ومع ذلك فإن هذه المواد يمكن أن تظهر سمية ما، وينبغي حيثما لا تكتشف سمية، الاستعانة برأي خبير للبت فيما إذا كان يمكن اعتبار النتيجة صالحة لأغراض التصنيف. وينبغي أن يميل الرأي إلى الحذر كما لا ينبغي أن يخس تقدير الخطر.

م ٢-٧-٥-٣-٩ ويجب من حيث المبدأ استخدام تقنيات إذابة مناسبة وتركيزات مقيسة بدقة في نطاق قابلية الذوبان 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 عهداً، أن توجد مواد ذات مستويات سمية مسجلة في تركيزات أعلى من قابلية الذوبان في الماء، أو حيث تكون المستويات المذابة أدنى من حد اكتشاف السمية في الطريقة التحليلية. وهكذا، يتعذر 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 قابلية الذوبان في الماء، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت(ف) ق. مساوية أو أقل من القيمة المقيسة لقابلية الذوبان في الماء. وفي هذه الأحوال، يمكن 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 المختبرة. وحيثما يعتبر ذلك هو السبب المحتمل للتأثيرات المشاهدة، ينبغي اعتبار الاختبار غير صالح لأغراض التصنيف؛

(ب) حيثما لم تسجل سمية حادة عند مستويات أعلى من حد قابلية الذوبان في الماء، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت(ف) ق. أكبر من القيمة المقيسة لقابلية الذوبان 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 قابلية الذوبان في الماء أقل من حد اكتشاف السمية في الطريقة التحليلية لمادة ما، وتكون هناك سمية حادة مسجلة، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت(ف) ق. أقل من حد الاكتشاف التحليلي. وحيثما لا تلاحظ سمية، يمكن لأغراض التصنيف اعتبار قيمة ت(ف) ق. أكبر من حد قابلية الذوبان في الماء. وينبغي أيضاً إيلاء الاهتمام الواجب لمعايير الجودة المذكورة آنفاً؛

(د) حيثما تتاح بيانات عن السمية المزمدة، ينبغي تطبيق القواعد العامة ذاتها. ومرة أخرى، حيثما لا يمكن إثبات صحة البيانات عن طريق دراسة التركيزات المقيسة، يتعين عند الاقتضاء دراسة التقنيات المستخدمة للوصول إلى أعلى تركيزات مذابة.

م ٨-٥-٣-٩ العوامل الأخرى التي تسهم في خفض التركيز

يمكن لعدد من العوامل الأخرى أن يسهم أيضاً في تخفيض تركيز المادة المختبرة أثناء إجراء التحليل، وعلى حين أنه يمكن تجنب ذلك باستخدام تصميم سليم للدراسة، فإنه قد يكون من الضروري، من وقت إلى آخر، تفسير البيانات حيثما تكون هذه العوامل قد أسهمت في تقليل التركيز.

(أ) الترسيب: يمكن أن يحدث ترسيب أثناء الاختبار لعدد من الأسباب. وثمة تفسير شائع هو أن المادة لم تذوب حقيقة في الماء على الرغم من عدم وجود جسيمات بشكل ظاهر، ويحدث تكتل أثناء الاختبار يؤدي إلى

الترسيب. وفي هذه الأحوال، يمكن لأغراض التصنيف، اعتبار أن قيمة ت(ف)ق.هـ أو التركيزات بدون تأثير ملحوظ هي تركيزات المادة في نهاية الاختبار. وبالمثل، يمكن أن يحدث الترسيب من خلال التفاعل مع الوسط الذي يجري فيه الاختبار. وتدرس هذه المسألة تحت عنوان "عدم الاستقرار" أعلاه؛

(ب) الامتصاص: يمكن أن يحدث امتصاص للمواد ذات خصائص الامتصاص العالية مثل المواد ذات القيم العالية لمعامل التوزع في الأوكتانول والماء (لو ك_{ow} log). 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 قابلية الذوبان في الماء منخفضة وبالتالي قيمة لو ك_{ow} تكون مرتفعة. ويمكن لأغراض التصنيف حساب قيمة ت(ف)ق.هـ أو التركيزات بدون تأثير ملحوظ على أساس المتوسط الهندسي لتركيزات الاختبار في بداية الاختبار ونهايته.

م ٩-٥-٣-٩ عدم استقرار أوساط الاختبار

م ٩-٥-٣-٩-١ يمكن أن تكون المواد القاعدية والأحماض القوية سمية لأنها قادرة على تغيير الأس الهيدروجيني (pH). ويمكن عموماً تجنب تغيرات الأس الهيدروجيني في أوساط الاختبار المائية عن طريق استخدام محاليل منظمّة 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 الجزئي بين الأيون والملح وتصحيح هذا التركيز بضربه في: نسبة الوزن الجزئي للملح/الوزن الجزئي للأيون.

م ٩-٥-٣-٩-٢ ولا توجد بوليمرات في النظم المائية في المعتاد. لكن البوليمرات القابلة للتشتت وغيرها من المواد ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة يمكن أن تحدث اضطراباً في نظام الاختبار وتتداخل مع امتصاص الأكسجين، وتؤدي إلى تأثيرات آلية 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 إذا كتلة جزيئية منخفضة يمكن أن يُغسل (يذاب) من كتلة البوليمر. وستناقش هذه الحالة الخاصة أدناه.

م ٩-٥-٣-٩-١٠ المواد المعقدة

م ٩-٥-٣-٩-١٠-١ تتصف المواد المعقدة بنطاق واسع من التراكيب الكيميائية، غالباً في شكل سلاسل متشاكلية، ولكنها تغطي نطاقاً واسعاً من قيم قابلية الذوبان في الماء والخصائص الكيميائية الفيزيائية الأخرى. وعند إضافتها إلى الماء، 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.هـ تبعاً للكمية أو التركيزات الاسمية. ولا تتوفر بيانات تحليلية داعمة عادة لأن الجزء الذائب يكون هو نفسه عبارة عن مخلوط معقد من المكونات. ويشار إلى معيار السمية أحياناً بقيمة م ح ق.هـ (LL₅₀) التي تتصل بمستوى الحمل القاتل. ويمكن استخدام هذه القيمة لمستوى الحمل من الجزء الذائب في الماء أو الجزء غير الذائب في الماء في معايير التصنيف بصورة مباشرة.

م ٩-٥-٣-٩-١٠-٢ وتمثل البوليمرات نوعاً خاصاً من المواد المعقدة التي تتطلب دراسة نوع البوليمر وسلوك الذوبان أو التشتت. وقد تذوب البوليمرات كما هي بدون تغيير (ذوبان حقيقي يرتبط بحجم الجسيمات)، أو تشتتت، 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 الإذابة من كتلة البوليمر، وما إذا كان هذا الجزء الذائب سمياً. وهكذا، يمكن بنفس الطريقة اعتبار البوليمر مخلوطاً معقداً من حيث أن حمل البوليمر يمكن أن يعبر على أفضل وجه عن الجزء الذائب الناتج، وبالتالي يمكن إرجاع السمية إلى هذا الحمل.

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

خاصية المادة	طبيعة الصعوبة	الملاءمة للتصنيف
ضعيفة الذوبان في الماء	بلوغ تركيز التعرض المطلوب والحفاظة عليه. تحليل التعرض.	عند ملاحظة استجابات سمية فوق حد قابلية الذوبان الظاهرة، يلزم رأي خبير 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.
سمية في التركيزات المنخفضة	بلوغ تركيز التعرض المطلوب والحفاظة عليه. تحليل التعرض.	تصنف على أساس سمية أقل من ١مغم/ل
مادة طيارة	الحفاظة على تركيز التعرض وقياسه.	ينبغي أن يبنى التصنيف على قياس موثوق به للتركيزات.
تتحلل بتأثير الضوء	الحفاظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.
غير مستقرة في المحلول المائي	الحفاظة على تركيزات التعرض. مقارنة الأعمار النصفية للتحلل ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي بحث سمية نواتج التفكك الهامة.
قابلة للتأكسد	بلوغ تركيز التعرض والحفاظة عليه وقياسه. سمية التراكيب الكيميائية المعدلة أو نواتج التفكك. مقارنة الأعمار النصفية للتحلل ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يوضع على أساس تركيزات مقيسة، وينبغي بحث سمية نواتج التفكك الهامة.
معرضة للتآكل/التحول (يشير ذلك إلى الفلزات/ المركبات الفلزية)	بلوغ تركيز التعرض والحفاظة عليه وقياسه. مقارنة الأعمار النصفية للتوزيع من عمود الماء ولنظام التعرض في الاختبار.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يبنى على تركيزات مقيسة، وينبغي بحث سمية نواتج التفكك الهامة.
قابلة للتحلل الأحيائي	الحفاظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك. مقارنة الأعمار النصفية للتحلل ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يوضع على أساس تركيزات مقيسة، وينبغي بحث سمية نواتج التفكك الهامة.
مادة ماصة	الحفاظة على تركيزات التعرض. تحليل التعرض. تخفيف السمية بسبب انخفاض توافر المادة المختبرة.	ينبغي أن يستخدم في التصنيف التركيز المقيس للمادة المتاحة.
عامل استخلاص	تمييز الأجزاء المستخلبة والأجزاء غير المستخلبة في أوساط الاختبار.	ينبغي أن يستخدم في التصنيف قياس تركيز المادة المتاحة حيويًا.
مادة ملونة	تخفيف الضوء (مشكلة تتعلق بالطحالب).	يجب في التصنيف التمييز بين التأثيرات السمية وخفض النمو بسبب تخفيف الضوء.
مادة كارهة للماء	الاحتفاظ بتركيزات تعرض ثابتة.	ينبغي أن يستخدم في التصنيف التركيز المقيس.
مادة متآينة	الحفاظة على تركيزات التعرض. سمية نواتج التفكك. مقارنة الأعمار النصفية للتحلل ولنظام التعرض المستخدم في الاختبار.	يتطلب التصنيف رأي خبير، وينبغي أن يوضع على أساس تركيزات مقيسة، وينبغي تعيين سمية نواتج التفكك الهامة.
متعددة المكونات	تحضير دفعات اختبار تمثيلية.	تعتبر مماثلة للمخلوط المعقد.

م ٩-٣-٦ تفسير جودة البيانات

م ٩-٦-٣-١ التوحيد القياسي

يمكن أن تؤثر عوامل كثيرة في نتائج اختبارات السمية في الكائنات العضوية المائية. وتتضمن هذه العوامل خصائص الماء المستخدم في الاختبار، وتصميم الاختبار، والخصائص الكيميائية للمادة المختبرة، والخصائص الحيوية للكائنات العضوية المختبرة. لذلك، فإن من المهم، في إجراء اختبارات السمية المائية، استخدام إجراءات اختبار قياسية لتقليل تأثير المصادر المسببة لهذا التباين الخارجي المصدر. والهدف من التوحيد القياسي للاختبارات والتنسيق الدولي لهذه المعايير هو تقليل تباين الاختبارات وتحسين دقة النتائج وتكراريتها واتساقها.

م ٩-٦-٣-٢ تدرج أولوية البيانات

م ٩-٦-٣-١-٢ ينبغي أن يوضع التصنيف على أساس 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 كائنات اختبار قياسية، يمكن أيضاً استخدام نتائج اختبارات تجرى بطرائق وطنية أو دولية معترف بها على نطاق واسع، أو طرائق معادلة لها مثل طرائق المنظمة الدولية للتوحيد القياسي والجمعية الأمريكية لاختبار المواد. وفي حالة عدم وجود بيانات تتفق مع الممارسة العملية الجيدة، يمكن أن تستخدم البيانات الناتجة من اختبارات تبدو متوافقة مع المبادئ التوجيهية المقبولة وإن كانت لا تستوفي متطلبات الممارسة العملية الجيدة.

م ٩-٦-٣-٢-٢ 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 (US-EPA) 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 المنسق. وتتعلق المستويات الثلاثة الأولى للبيانات التي يصفها بيدرسن بالبيانات المفضلة.

م ٩-٦-٣-٣-٢ وينبغي أن تستمد البيانات التي تستخدم في نطاق النظام المنسق من مصادر أصلية. غير أنه نظراً لأن دولاً وسلطات وطنية كثيرة ستقوم بإجراء التصنيف باستخدام النظام المنسق 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 بالحيوانات العلمية للتلوث البحري (GESAMP) بالنظر إلى أنه يمكنها الوصول إلى بيانات أصلية.

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

م ٩-٤-٤ التحلل

م ٩-٤-٤-١ مقدمة

م ٩-٤-٤-١-١ تمثل قابلية التحلل إحدى الخصائص المتأصلة الرئيسية للمواد التي تعين الخطر المحتمل أن تمثله على البيئة. ذلك أن المواد غير القابلة للتحلل تبقى في البيئة، وبالتالي تكون لها قدرة على إحداث تأثيرات ضارة على الأمد الطويل للكائنات الحية. وعلى خلاف ذلك، فإن المواد القابلة للتحلل يمكن زوالها بعد وصولها إلى مجاري الصرف، أو في وحدات معالجة مياه الصرف، أو في البيئة.

ويستند تصنيف المواد بصورة رئيسية إلى خواصها. غير أن درجة تحلل أية مادة لا تتوقف على المقاومة المتأصلة للتحلل الجزئي وحسب، ولكن أيضاً 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 خصائص التحلل في سياق تصنيف الخطورة المائية معايير تفصيلية توازن بين الخصائص المتأصلة للمادة والظروف البيئية السائدة للتوصل إلى بيان يوضح احتمالات التأثيرات الضارة الطويلة الأمد. والغرض من هذا القسم هو تقديم توجيهات لتفسير بيانات قابلية تحلل المواد

العضوية. وتوضع التوجيهات على أساس تحليل الجوانب المذكورة أعلاه فيما يتعلق بالتحلل في البيئة المائية. ويقترح، على أساس التوجيهات، مخطط تفصيلي لاتخاذ القرار بشأن استخدام بيانات التحلل المتاحة لأغراض التصنيف. وأنواع بيانات قابلية التحلل المدرجة في هذه الوثيقة التوجيهية هي بيانات التحلل الأحيائي السريع، وبيانات محاكاة التحول في الماء، والترسب في الماء والتربة، وبيانات علاقة الطلب الكيميائي الحيوي/الطلب الكيميائي من الأكسجين (BOD₅/COD) وكذلك تقنيات تقدير قابلية التحلل السريعة في البيئة المائية. كما تدرس قابلية التحلل اللاهوائية، وقابلية التحلل المتأصلة ونتائج اختبارات محاكاة محطات معالجة مياه الصرف، وبيانات التحول اللاحيوي، من قبيل التحلل بالماء والتحلل بالضوء، وعملية الزوال مثل التطاير، وأخيراً، البيانات المستقاة من الدراسات الميدانية ودراسات الرصد والمراقبة.

م ٩-٤-١-٢ ويرد تعريف التحلل 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 قابلية التحلل على النحو المنطبق على المركبات العضوية ذات مدلول محدود أو لا مدلول له تقريباً. وفي الواقع، يمكن أن تتحول المادة عن طريق عمليات بيئية عادية بحيث يزيد أو ينخفض التوافر الحيوي 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 بخصائص التحلل من اختبارات موحدة قياسياً أو من أنواع أخرى من الدراسات، أو يمكن تقديرها على أساس تركيب الجزيئات. ويتطلب تفسير بيانات التحلل هذه لأغراض التصنيف غالباً تقييماً تفصيلياً لبيانات الاختبار. ويقدم هذا القسم توجيهات في هذا الموضوع، وترد تفاصيل إضافية في تذييلين لهذا المرفق يصفان الطرائق المتاحة (التذييل م ٩-١) والعوامل المؤثرة في التحلل في البيئات المائية (التذييل م ٩-٢).

م ٩-٤-٢ تفسير بيانات قابلية التحلل

م ٩-٤-٢-١ قابلية التحلل السريع

يستند تصنيف الخطورة المرتبطة بالمواد عادة إلى بيانات موجودة تتعلق بخواصها البيئية. ويندر أن يكون الحصول على بيانات الاختبار لمجرد تسهيل التصنيف. فكثيراً ما متاح طائفة واسعة من بيانات الاختبار لا تستوفي بالضرورة معايير التصنيف بصورة مباشرة. وبالتالي، يلزم توفير توجيهات لتفسير بيانات الاختبار المتاحة في سياق تصنيف الخطورة البيئية. وقد أعدت أدناه توجيهات على أساس المعايير المنسقة لتفسير بيانات التحلل تتعلق بأنواع البيانات الثلاثة المشمولة بتعبير "التحلل السريع" في البيئية المائية (انظر م ٩-١-٨، م ٩-١-٩، م ٩-٢-٣-١ إلى م ٩-٣-٢-٤-١، والتعريف الوارد في الفصل ٤-١، الفقرة ٤-١-٢-١-٣).

م ٩-٤-٢-٢ قابلية التحلل الأحيائي السهل

م ٩-٤-٢-٢-١-٢-١ يرد تعريف قابلية التحلل الأحيائي السهل في توجيه الاختبار رقم ٣٠١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD 1992). وينبغي اعتبار أية مواد عضوية تحلل عند درجة أعلى من مستوى العتبة في اختبار قياسي وضعته منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لقابلية التحلل الأحيائي السهل أو في أي اختبار مماثل مواد سهلة التحلل الأحيائي وبالتالي سريعة التحلل أيضاً. غير أن بيانات اختبار منشورة كثيرة لا تحدد جميع الظروف التي ينبغي تقييمها لإثبات ما إذا كان الاختبار يستوفي متطلبات اختبار قابلية التحلل الأحيائي السهل. لذلك، يلزم الاستعانة برأي خبير فيما يتعلق بصحة البيانات قبل استخدامها لأغراض التصنيف. ومع ذلك، ينبغي قبل استنتاج سهولة التحلل البيولوجي لمادة مختبرة ما دراسة البارامترات التالية على الأقل.

م ٩-٤-٢-٢-٢ تركيز المادة المختبرة

تستخدم تركيزات عالية نسبياً للمادة المختبرة في اختبارات سهولة التحلل 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 تحللاً منخفضاً في الاختبارات على الرغم من أن المواد قد تكون سريعة التحلل في تركيزات أقل غير سمية. 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 "الرواسب المنشطة، اختبار تثبيط التنفس"، أو اختبار تثبيط الترتة ISO 9509، أو اختبار تثبيط البكتريا بالضوء ISO 11348). وعندما يكون من المحتمل أن يكون التثبيط هو السبب الذي يجعل المادة غير سهلة التحلل، ينبغي استخدام النتائج التي قد تكون متاحة من اختبار تستخدم فيه تركيزات أقل غير سمية للمادة المختبرة. ويمكن دراسة هذا النوع من نتائج الاختبار على أساس كل حالة على حدة فيما يتصل بمعايير تصنيف التحلل السريع، ولو أنه يفضل عموماً، عندما يتاح ذلك، استخدام بيانات اختبار التحلل في المياه السطحية مع كتلة حيوية واقعية بيئياً من الكائنات الدقيقة وتركيز منخفض غير سمي واقعي للمادة المختبرة.

م ٩-٤-٢-٣ مدة الاختبار

تتضمن المعايير المنسقة (انظر ٤-١-٢-١١-٣) شرطاً عاماً لجميع اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل 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 قابلية التحلل الأحيائي السهل باستثناء الاختبار MITI I (توجيه اختبار المنظمة رقم ٣٠١ جيم). وقد تستخدم بدلاً من ذلك في اختبار القارورة المغلقة (توجيه اختبار المنظمة رقم ٣٠١ دال)، مدة اختبار مقدارها ١٤ يوماً عندما يتعين أخذ قياسات فيما بعد ١٠ أيام. وفضلاً عن ذلك، غالباً ما لا يتاح سوى معلومات قليلة في المراجع التي تتناول اختبارات التحلل الأحيائي. ولذلك، تستخدم، كنهج عملي، نسبة التحلل الذي يحدث بعد ٢٨ يوماً بشكل مباشر لتقدير قابلية التحلل الأحيائي السهل 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 الـ ١٠ أيام.

ويمكن التحلي عن شرط المشاهدة لمدة عشرة أيام وتطبيق مستوى القبول بعد ٢٨ يوماً للمواد المعقدة المتعددة المكونات، في حالة وجود ما يبرر ذلك. ويمكن أن تكون مكونات هذه المواد ذات أطوال سلاسل ودرجة أو موقع تفرع أو أيزوميرات نمطية، حتى إذا كانت في أنقى أشكالها التجارية. وقد يكون اختبار كل مكون على حدة مكلفاً وغير عملي وإذا أُجري الاختبار على المادة المعقدة المتعددة المكونات وافترض أنه يجري تحلل حيوي متتال للهيكل الفردية، فإنه لا ينبغي عندئذ تطبيق شرط المشاهدة لمدة ١٠ أيام لتفسير نتائج الاختبار. غير أنه يمكن إجراء تقييم حالة بحالة بشأن ما إذا كان اختبار التحلل البيولوجي لهذه المادة سيعطي معلومات مفيدة بشأن تحللها البيولوجي بذاتها (أي بشأن تحلل جميع المكونات) أو ما إذا كان مطلوباً بدلاً من ذلك بحث التحلل أو مكونات فريدة مختارة بعناية من المادة المعقدة المتعددة المكونات.

م ٩-٤-٢-٣ ط ك ح أ. (BOD_5) / 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 لقابلية التحلل. وتفضل عليها البيانات الناتجة من اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل ودراسات محاكاة قابلية التحلل في البيئة المائية. ويستعاض في الوقت الحاضر عن اختبار ط ك ح أ، وهو اختبار تقليدي لقابلية التحلل الأحيائي، باختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل. ولهذا السبب، لا ينبغي استخدامه اليوم لتقييم قابلية التحلل الأحيائي السهل للمواد. ومع ذلك، يمكن استخدام بيانات الاختبار الأقدم عهداً في حالة عدم توافر بيانات أخرى عن قابلية التحلل الأحيائي. وفيما يتعلق بالمواد المعروفة التركيب الكيميائي، يمكن حساب الطلب النظري من الأكسجين (ط ن أ "ThOD")، ويجب استخدام هذه القيمة بدلاً من قيمة الطلب الكيميائي من الأكسجين (ط ك أ).

م ٩-٤-٢-٤ أدلة علمية مقنعة أخرى

م ٩-٤-٢-٤-١ يمكن إثبات التحلل السريع في الوسط المائي باستخدام بيانات أخرى غير تلك المشار إليها في الفصل ٤-١، الفقرة ٤-١-٢-١١-٣ (أ) و(ب). ويمكن أن تكون هذه بيانات عن التحلل الحيوي و/أو التحلل اللاحيوي. ولا يمكن استخدام بيانات عن التحلل الأولي إلا في حالة إثبات أن نواتج التحلل لن تصنف كمواضع خطيرة على البيئة المائية، أي أنها لا تستوفي معايير التصنيف.

م ٩-٤-٢-٤-٢ ويتطلب استيفاء أحكام الفقرة ٤-١-٢-١١-٣ (ج) أن تتحلل المادة في البيئة المائية إلى مستوى < 70 في المائة خلال مدة ٢٨ يوماً. وفي حالة افتراض حركية من الرتبة ١، وهي مناسبة للتركيزات الضعيفة الملاحظة في معظم الأوساط المائية، فإن سرعة التحلل تكون ثابتة نسبياً طوال مدة الـ ٢٨ يوماً. وهكذا، يستوفي شرط التحلل بمعدل تحلل متوسط ثابت: $-(\ln 0.3 - \ln 1)/28 = 0.043 \text{ day}^{-1}$. ويقابل هذا الثابت عمراً نصفياً للتحلل: $t_{1/2} < \ln 2/0.043$ وهو يساوي ١٦ يوماً.

م ٩-٤-٢-٤-٣ ومن ناحية أخرى، ونظراً 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 يقسم معدل التحلل 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 بالاستعانة برأي خبير. ومع ذلك، ترد أدناه توجيهات لتفسير مختلف أنواع البيانات التي يمكن استخدامها لإثبات التحلل السريع في البيئة المائية. وعموماً، تعتبر البيانات المستقاة من اختبارات محاكاة التحلل الأحيائي المائي قابلة وحدها للتطبيق المباشر. غير أنه يمكن دراسة البيانات الناتجة من اختبارات المحاكاة في نطاقات بيئية أخرى، إلا أن هذه البيانات تقتضي عموماً حكماً علمياً بدرجة أكبر قبل استخدامها.

م ٩-٤-٢-٤-٥ اختبارات المحاكاة المائية

اختبارات المحاكاة المائية هي اختبارات تجرى في معمل الاختبار، لكنها تحاكي الظروف البيئية وتستخدم فيها عينات طبيعية كوسط غير ضار. 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 (غالباً في النطاق المنخفض ميكروغرام/ل)؛

(ب) الوسط غير الضار مأخوذ من بيئة مائية مناسبة؛

(ج) تركيز الوسط غير الضار واقعي (10^3 - 10^6 خلية/مليتر)؛

(د) درجة حرارة واقعية (5°C إلى 25°C ، على سبيل المثال)؛ و

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

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

م ٩-٤-٢-٤-٦ الدراسات الميدانية

بالتوازي مع اختبارات المحاكاة في معمل الاختبار، توجد الدراسات الميدانية على أرض الواقع 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 كثيراً ما يتضح صعوبته لأنه يتطلب إثبات أنه يوجد تحلل نهائي (مطلق). ويمكن إثبات ذلك بتحضير توازنات كتلية تبين أنه لم تتكون نواتج وسطية غير قابلة للتحلل، وبمراعاة 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

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 هذا الزوال نتيجة للتحلل أم أنه نتيجة لعلميات أخرى كالتخفيف أو التوزع بين النطاقات البيئية (الامتصاص، التطاير)؟

(ب) هل يستبعد تكوّن نواتج وسطية غير قابلة للتحلل؟

ولا يمكن النظر في استخدام مثل هذه البيانات لأغراض التصنيف إلا عندما يكون بالإمكان إثبات أن الزوال نتيجة للتحلل النهائي يستوفي معايير قابلية التحلل السريع. وعموماً، لا ينبغي استخدام بيانات الرصد إلا كأدلة داعمة لإثبات الاستمرار في البيئة المائية أو التحلل السريع.

م ٩-٤-٢-٤-٨ اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل

تتسم المواد التي تتحلل بنسبة أكبر من ٧٠ في المائة في اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل (توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي رقم ٣٠٢) بخاصية التحلل الأحيائي النهائي. غير أنه لا يمكن افتراض قابلية التحلل الأحيائي السريع للمواد التي تتسم بخاصية القابلية المتأصلة للتحلل، وذلك بسبب الظروف المثلى المتوفرة في هذه الاختبارات. والظروف المثلى في

اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل تنشط تأقلم الكائنات الدقيقة، وبذلك تزيد من إمكانية التحلل البيولوجي، بالمقارنة مع البيئات الطبيعية. كذلك، فإنه لا ينبغي تفسير النتائج الإيجابية عموماً كدليل على التحلل السريع في البيئة^(٢).

م ٩-٤-٢-٤-٩ اختبارات محاكاة محطات معالجة مياه الصرف

لا يمكن استخدام نتائج الاختبارات التي تحاكي الظروف في محطات معالجة مياه الصرف (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 التحلل متمعدنة في مياه الصرف يسهل تحلل المادة المختررة بواسطة الأيض المشترك.

م ٩-٤-٢-٤-٩ بيانات التحلل في التربة والترسبات

اتضح أن مواد عديدة غير قابلة للامتصاص (غير أليفة للدهون) لها معدلات تحلل مماثلة إلى حد كبير في التربة وفي المياه السطحية. أما المواد الأليفة للدهون، فإنه يتوقع عموماً أن تكون ذات معدلات تحلل أقل في التربة منها في الماء بسبب التمعدن الجزئي الناتج عن الامتصاص. 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 معين 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^{-١}.

ويعتبر هذا الرأي صحيحاً بالنسبة للبيانات المتعلقة بتحليل المواد في الترسبات في الظروف الهوائية.

م ٩-٤-٢-٤-٩ بيانات التحلل اللاهوائي

لا يمكن استخدام البيانات المتعلقة بالتحلل اللاهوائي للبت 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 الخطورة المائية.

م ٩-٤-٢-٤-٩ التحلل بالماء

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 $t_{1/2}$ المعين 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 مرضٍ إثبات أن نواتج التحلل بالماء المتكونة لا تستوفي معايير التصنيف المطلوبة للمواد الخطرة على البيئة المائية.

(٢) فيما يتصل بتفسير بيانات التحلل التي تستوفي المعايير المنسقة التي وضعتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لفئة الأخطار

المزمنة ٤، يدرس الفريق العامل التابع للاتحاد الأوروبي إمكانية استخدام أنواع معينة من البيانات المستمدة من اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل في التقييم لكل حالة على حدة، كأساس لعدم تصنيف المواد التي تستوفي على نحو آخر معيار التصنيف هذا:

واختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل 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 يوماً

٢' مستوى عتبة اختبار زان ويلتر < ٧٠ في المائة في غضون ٧ أيام.

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

م ٩-٤-٢-٤-١٣ التحلل الكيمياء الضوئي

يصعب استخدام المعلومات عن التحلل الكيمياء الضوئي (على سبيل المثال 1997, OECD) لأغراض التصنيف. وتعتمد الدرجة الفعلية للتحلل الكيمياء الضوئي على الظروف المحلية (مثل، عمق المياه، والمواد الصلبة المعلقة، التعكير). وعادة ما يكون خطر نواتج التحلل غير معروف. وربما يندر توفر معلومات كافية لإجراء تقييم شامل على أساس التحلل الكيمياء 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 بقابلية التحلل النهائية (انظر "التحلل بالماء" في هذا الفصل). وفضلاً 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 رتب المواد الكيميائية. وعلى سبيل المثال، لا يمكن استخدام برنامج بيانات علاقات التركيب - النشاط المعروف باسم (HYDROWIN (version 1.67, Syracuse Research Corporation) للتنبؤ بإمكانية التحلل بالماء إلا بالنسبة لأقل من خمس المواد الموجودة ذات التركيب الجزيئي المحدد (الدقيق) التي أحصاها الاتحاد الأوروبي (Niemelä, 2000).

م ٩-٤-٢-٤-١٤-٢ وبصفة عامة، لا توجد بعد طريقة للتقدير الكمي (QSAR) لتقدير درجة قابلية التحلل 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 > 0.5 ، مقدراً بالطرائق الخطية أو غير الخطية في برنامج احتمالات التحلل الأحيائي (مثل (BIOWIN version 3.67 Syracuse Research Corporation)، فإنه ينبغي اعتبار المواد غير قابلة للتحلل السريع (OECD, 1994; Pedersen *et al.*, 1996 & Langenberg *et al.*, 1995). كما أن طرق QSAR الأخرى يمكن استخدامها كإجراء، مثلاً، عندما تتوفر بيانات التحلل لمركبات متماثلة التركيب، لكن ينبغي الأخذ بهذا الرأي بحذر شديد. وعموماً، يعتبر التنبؤ عن طريق استخدام علاقات التركيب - النشاط بأن مادة ما ليست قابلة للتحلل السريع أفضل للتصنيف من تطبيق تصنيف خاطئ، عندما لا تتوفر بيانات مفيدة عن التحلل.

م ٩-٤-٢-٤-١٥ التطاير

يمكن زوال المواد الكيميائية من بعض البيئات المائية بالتطاير. وتحسب القدرة المتأصلة على التطاير بصورة تقديرية باستخدام ثابت قانون هنري (H) للمادة. ويعتمد التطاير من البيئة المائية بشدة على الظروف البيئية للكتلة المائية المحددة المعنية، من قبيل عمق الماء، ومعاملات تبادل الغازات (تبعاً لسرعة الرياح ومعدل تدفق الماء)، وعدد طبقات الكتلة المائية. وبالنظر إلى أن التطاير لا يمثل سوى زوال المادة الكيميائية من وجه الماء، فإنه لا يمكن استخدام ثابت قانون هنري لتقدير التحلل لأغراض تصنيف الخطورة البيئية للمواد. غير أنه يمكن، على سبيل المثال، مواصلة النظر في هذا الشأن في المواد التي تكون في الطور الغازي في درجات الحرارة العادية (انظر أيضاً Pedersen *et al.*, 1995).

م ٩-٤-٢-٥-٥ عدم توفر بيانات عن التحلل

عند عدم توفر بيانات مفيدة عن قابلية التحلل الأحيائي - سواء كانت بيانات من الاختبارات أو بيانات تقديرية - ينبغي اعتبار المادة غير قابلة للتحلل السريع.

م ٩-٤-٣-٣ مشاكل التفسير العامة

م ٩-٤-٣-١ المواد المعقدة

تركز المعايير المنسقة لتصنيف المواد الكيميائية كمواد خطرة على البيئة المائية على المواد المفردة بصورة رئيسية. ويوجد نوع معين من المواد المعقدة بشكل متأصل تتألف من مواد متعددة المكونات. 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 قابلية التحلل، ويمكن تحديد درجة قابلية التحلل من اختبار المادة الكيميائية المعقدة. وهناك استثناء واحد عندما يكون هناك تحلل حدّي لأن بعض المواد المفردة قد تتحلل بسرعة بينما قد لا تتحلل مواد أخرى بسرعة في هذه الحالة. ويقتضي ذلك إجراء تقدير تفصيلي لقابلية تحلل 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 خطري)، فإنه يتعين اعتبار المادة غير قابلة للتحلل السريع.

م ٩-٤-٣-٢ توافر المادة الذاتية

م ٩-٤-٣-٣-١ يحدث تحلل المواد العضوية في البيئة غالباً في البيئات المائية أو في الأطوار المائية بالتربة أو الترسبات. ومن الطبيعي أن التحلل بالماء يتطلب وجود الماء. ويعتمد نشاط الكائنات الدقيقة على الماء. وفضلاً عن ذلك، يتطلب التحلل الأحيائي تلامس الكائنات الدقيقة بصورة مباشرة مع المادة. وعليه، فإن ذوبان المادة في الطور المائي الذي يحيط بالكائنات الدقيقة هو أهم الطرق المباشرة للتلامس بين البكتريا والفطريات والمادة.

م ٩-٤-٣-٣-٢ وقد صممت الطرائق القياسية الحالية لدراسة قابلية تحلل المواد السهلة الذوبان. غير أنه توجد مواد عضوية كثيرة درجة ذوبانها في الماء ضئيلة. ونظراً لأن الاختبارات القياسية تتطلب ٢-١٠٠ مغم/ل من المادة المختبرة، فإنه قد لا يمكن أن يتحقق توافر كاف من المواد ذات القابلية المنخفضة للذوبان في الماء. وتتوفر أحياناً للمركبات الضئيلة الذوبان طرائق اختبار مع الخلط المستمر و/أو التعريض لفترة ممتدة، أو اختبارات ذات تصميم خاص تستخدم فيها تركيزات للمادة المختبرة أدنى من حد قابلية الذوبان في الماء.

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

م ٩-٤-٣-٣-١ ذكرت في الدراسات أحياناً قيم تحلل في اختبارات أنهيت قبل انقضاء فترة الـ ٢٨ يوماً المحددة في الاختبارات القياسية (مثال، 1992، MITI). وتنطبق هذه البيانات مباشرة ضمن الحصول على قيمة تحلل مساوية أو أكبر من المستوى الحدي. وعند التوصل إلى درجة تحلل 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 لقابلية التحلل الأحيائي مدته ٢٨ يوماً. وفي حالة حدوث تحلل شديد في غضون مدة قصيرة، يمكن مقارنة الوضع مع معيار ط ك ح أ/ط ك أ ≤ ٠,٥ أو مع اشتراطات التحلل في غضون مدة الـ ١٠ أيام. وفي هذه الحالة، يمكن اعتبار المادة سهلة التحلل (وبالتالي سريعة التحلل) في الحالات التالية:

(أ) إذا كانت قابلية التحلل الأحيائية النهائية < ٥٠ في المائة في غضون ٥ أيام؛ أو

(ب) إذا كان ثابت سرعة التحلل النهائي خلال هذه المادة < ٠,١ يوم^{-١}، وهي القيمة المناظرة لعمر نصف مقدره ٧ أيام.

م ٩-٤-٣-٣-٢ وتقرح هذه المعايير من أجل التأكد من أنه قد حدث تمعدن سريع كامل، على الرغم من إنهاء الاختبار قبل انقضاء ٢٨ يوماً وقبل بلوغ المستوى الحدي. ولا بد من توخي الحذر الشديد في تفسير بيانات الاختبار التي لا تستوفي المستويات الحدية المبينة. ويجب بحث ما إذا كانت قابلية التحلل الأحيائي الأقل من المستوى الحدي سببها تحلل جزئي للمادة وليس التمعدن الكامل. ويجب اعتبار أن المادة ليست سهلة التحلل البيولوجي إذا كان التحلل الجزئي هو التفسير المرجح لمستوى قابلية التحلل الأحيائي.

م ٩-٤-٣-٤ التحلل الأحيائي الأولي

في بعض الاختبارات، لا يمكن إلا تتبع اختفاء المركب الأم (أي التحلل الأولي)، على سبيل المثال عن طريق تتبع التحلل بتحاليل كيميائية معينة للمادة المختبرة أو للمجموعة التي تنتمي إليها المادة. ولا يمكن استخدام بيانات قابلية التحلل الأحيائي الأولية لتعيين قابلية التحلل السريع إلا إذا كان يمكن الإثبات بشكل مرضٍ أن نواتج التحلل المتكونة لا تستوفي معايير تصنيف المواد الخطرة على البيئة المائية.

م ٩-٤-٣-٥

النتائج المتضاربة لاختبارات الفحص التمهيدية

م 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 لقابلية التحلل الأحيائي باستخدام "نهج وزن الأدلة". ويعني هذا أنه إذا تم الحصول على نتائج إيجابية (أي تحليل أعلى من المستوى الحدي) ونتائج سلبية لمادة واحدة في اختبارات سهولة قابلية التحلل الأحيائي، وجب استخدام البيانات ذات الجودة الأعلى والأفضل توثيقاً من أجل تعيين سهولة قابلية التحلل الأحيائي للمادة. غير أنه يمكن اعتبار النتائج الإيجابية في اختبارات قابلية التحلل الأحيائي صحيحة، بغض النظر عن النتائج السلبية، وذلك عندما تكون الجودة العلمية جيدة وظروف الاختبار موثقة جيداً، أي أن المعايير التوجيهية مستوفاة، بما فيها استخدام وسط اختبار غير معرض مسبقاً (غير متأقلم). وليست هناك أي اختبارات فحص 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 ٩-٤-٣-٥-٢ وهكذا، يوجد عدد من العوامل التي قد تفسر البيانات المتضاربة لقابلية التحلل الأحيائي المستقاة من اختبارات الفحص التمهيدية:

- (أ) وسط الاختبار؛
- (ب) سمية المادة المختبرة؛
- (ج) ظروف الاختبار؛
- (د) قابلية ذوبان المادة المختبرة؛
- (هـ) تطاير المادة المختبرة.

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

م ٩-٤-٣-٥-٤ وكما ذكر أعلاه، قد يكون الكثير من المواد سمياً أو مثبطاً لوسط الاختبار في التركيزات العالية نسبياً المختبرة في اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل. ويقتضي 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 قابلية التحلل الأحيائي السهل، أو بمقارنة التركيز المختبر مع نتائج مستقاة من اختبارات سمية أحررت على كائنات دقيقة، مثل اختبار تثبيط التنفس (توجيه الاختبار رقم ٢٠٩ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي)، أو اختبار تثبيط النترتة (ISO 9509)، أو، في حالة عدم توفر اختبارات سمية ميكروبية أخرى - اختبار تثبيط الضبائية الأحيائية (ISO 11348). 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 تحليل مقيس في اختبارات الفحص التمهيدية كأساس للتصنيف. وفي حالة توفر بيانات من اختبارات المحاكاة في هذه الحالات، يمكن أن يكون من المهم على وجه الخصوص دراسة هذه النتائج، لأنه قد يكون استخدم فيها تركيز منخفض غير مثبط من المادة، مما يعطي مؤشراً أكثر موثوقية للعمر النصف للتحلل الأحيائي للمادة تحت الظروف الواقعية بيئياً.

م ٩-٤-٣-٥-٥ وعندما تكون قابلية ذوبان المادة المختبرة أقل من التركيزات المستخدمة في اختبار ما، يمكن أن يكون هذا البارامتر عاملاً يحد من التحلل 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 الفحص التمهيدي المعدل (توجيه الاختبار رقم ٣٠١ هاء لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) لاختبار قابلية التحلل الأحيائي للمواد القليلة الذوبان (مثال، توجيه الاختبار رقم ٣٠١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي).

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 I (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). 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 الاختلاف في بيانات اختبارات المحاكاة

يتوفر بشأن بعض المنتجات الكيميائية ذات الأولوية العالية عدد من بيانات اختبار المحاكاة. وتوفر هذه البيانات في أحيان كثيرة نطاقاً من قيم العمر النصفى في أوساط مثل التربة و/أو الترسبات و/أو المياه السطحية. ويمكن أن تظهر الاختلافات الملحوظة بين قيم العمر النصفى في اختبارات المحاكاة للمادة ذاتها الاختلافات في ظروف الاختبار، التي يمكن أن تكون جميعها ذات صلة من الناحية البيئية. وينبغي لأغراض التصنيف اختبار قيمة مناسبة للعمر النصفى في قمة النطاق الملحوظ لقيم 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 قابلية التحلل السريع في البيئة المائية.

م ٩-٤-٤ مخطط اتخاذ القرار

يمكن استخدام المخطط التالي لاتخاذ القرار كتوجيه عام لتيسير البت بشأن قابلية التحلل السريع في البيئة المائية وتصنيف المواد الكيميائية الخطرة على البيئة المائية.

ولا تعتبر المادة قابلة للتحلل السريع ما لم تكن مستوفية لأحد المعايير التالية على الأقل:

- (أ) إثبات أن المادة قابلة للتحلل بسهولة في اختبار مدته ٢٨ يوماً لقابلية التحلل الأحيائي السهل. ويجب بلوغ المستوى الحدي 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 المستوى الحدي في غضون مدة ١٤ يوماً، إن أمكن، أو بعد انتهاء الاختبار؛ أو
- (ب) إثبات أن المادة تحللت نهائياً في اختبار محاكاة في المياه السطحية^(٣)، مع قيمة عمر نصفي > ١٦ يوماً (تناظر تحللاً < ٧٠ في المائة في غضون ٢٨ يوماً)؛ أو
- (ج) إثبات أن المادة تعرضت لتحلل أولي (حيوي أو غير حيوي) في البيئة المائية، مع قيمة عمر نصفي > ١٦ يوماً (تناظر تحللاً < ٧٠ في المائة في غضون ٢٨ يوماً) وأن نواتج التحلل لا تستوفي معايير التصنيف كمواد خطيرة على البيئة المائية.

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

- (د) إثبات أن المادة تحللت نهائياً في اختبار محاكاة للترسبات المائية أو التربة^(٣)، 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 $ط ك ح أ / ط ك أ < ٠,٥$. وينطبق المعيار نفسه على اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل في مدة أقل من ٢٨ يوماً، وإذا كان العمر النصفى > ٧ أيام.

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

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

١' المادة غير قابلة بصورة متأصلة للتحلل في اختبار لقابلية التحلل الأحيائي المتأصل؛ أو

٢' يمكن توقع أن تكون قابلية التحلل الأحيائي للمادة بطيئة إذا توفرت بيانات صحيحة علمياً للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR)، على سبيل المثال، إذا تبين أن التحلل السريع (النموذج الخطي أو غير الخطي) $> 0,5$ في برنامج قابلية التحلل الأحيائي؛ أو

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

٤' عدم توفر أي بيانات أخرى عن قابلية التحلل.

م ٥-٩ التراكم الأحيائي

م ١-٥-٩ مقدمة

م ١-١-٥-٩ يمثل التراكم الأحيائي إحدى الخواص المتأصلة الهامة للمواد التي تحدد الخطر المحتمل الذي تمثله بالنسبة للبيئة. ولا يمثل التراكم الأحيائي في كائن عضوي ما خطراً في ذاته، ولكن يؤدي التركيز الأحيائي والتراكم الأحيائي إلى حمل قد يحدث أو لا يحدث تأثيرات سمية. ويتضمن النظام المنسق لتصنيف خطورة المواد 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 لامتناسص وتحويل مادة في كائن عضوي وزوالها منه، نتيجة لتعرض للمادة عن طريق الماء؛ بينما يشمل التراكم الأحيائي جميع سبل التعرض (عن طريق الهواء، والماء، والترسبات/التربة والغذاء). وأخيراً، يعرف التضخم 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 (اللجنة الأوروبية، ١٩٩٦). ويعتقد بالنسبة لمعظم المنتجات الكيميائية أن الامتناسص من الماء (التركز الأحيائي) هو مسلك الامتناسص السائد. والامتناسص من خلال المواد الغذائية لا يصبح مهماً إلا بالنسبة للمواد الأليفة للماء جداً. ومن ناحية أخرى، فإن معايير التصنيف المنسقة تستخدم معامل التركيز الأحيائي (أو ثابت التوزع بين الأوكتانول والماء) كمقياس للقدرة على التراكم الأحيائي. ولجميع هذه الأسباب، لا تدرس هذه الوثيقة التوجيهية سوى التركيز الأحيائي ولا تأخذ في الحسبان الامتناسص عن طريق الأغذية أو أي سبل أخرى.

م ٢-١-٥-٩ ويستند تصنيف أية مادة إلى خواصها المتأصلة. غير أن درجة التركيز الأحيائي تعتمد أيضاً على عوامل مثل درجة التوافر الحيوي، وفسيولوجيا الكائن العضوي المختبر، والاحتفاظ بتركيز تعرض ثابت، ومدة التعرض، والأبيض في داخل جسم الكائن المستهدف والإفراغ. وهكذا، يتطلب تفسير القدرة على التركيز الأحيائي لأغراض التصنيف تقييماً 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 لو ك_{٥٠} (Log K_{٥٠}) لأغراض التصنيف. ويركز هذا القسم على المواد العضوية والمواد الفلزية العضوية. كما يناقش التراكم الأحيائي للفلزات في القسم م ٩-٧.

م ٣-١-٥-٩ ويمكن الحصول على بيانات عن خواص التركيز الأحيائي من الاختبارات القياسية أو يمكن تقديرها استناداً إلى تركيب الجزيء. ويتطلب تفسير بيانات التركيز الأحيائي هذه لأغراض التصنيف غالباً تقييماً تفصيلياً 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). وأخيراً، تُرفق قائمة بالطرائق التحريبية القياسية لتعيين التركيز الأحيائي وقيم ك_{٥٠} (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 يستند تصنيف الخطورة البيئية لمادة ما في المعتاد على البيانات المتوفرة عن خواصها البيئية. ويندر إنتاج بيانات اختبار بغرض أساسي هو تسهيل التصنيف. ويتاح غالباً نطاق متنوع من بيانات الاختبار لا يتوافق بالضرورة مع معايير التصنيف. وبالتالي يلزم وجود توجيهات لتفسير بيانات الاختبار في سياق تصنيف الخطورة.

م ٢-٢-٥-٩ ويمكن تقدير التركيز الأحيائي لمادة عضوية عملياً في تجارب التركيز الأحيائي، التي يقاس فيها معامل التركيز الأحيائي (م ت ح) باعتباره تركيز المادة في الكائن الحي منسوباً إلى تركيزها في الماء في ظروف الاتزان، كما يمكن تقدير التركيز الأحيائي على أساس ثابت معدل الامتصاص (K_1) وثابت معدل الإفراز (K_2) (OECD 305, 1996). وبصفة عامة، ترتبط قدرة المادة العضوية على التركيز الأحيائي بألفة المادة للدهون (Lipophilicity). ويتمثل مقياس الألفة للدهون في ثابت التوزع ع - أو كتانول - ماء (K_{ow}) الذي يرتبط بمعامل التركيز الأحيائي فيما يتعلق بالمواد العضوية غير المتأينة الأليفه للدهون التي تتعرض لأيض 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"لو ك_و". 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 ك_و، أو '٣' إجراء تقدير على أساس قيم ثابت التوزع ك_و مستقاة عن طريق تطبيق العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR). وترد فيما يلي توجيهات لتفسير هذه البيانات، وتوجيهات لتقييم فئات المواد الكيميائية التي تتطلب عناية خاصة.

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

م ١-٣-٢-٥-٩ 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" تجريبياً في ظروف الاتزان على أساس تركيزات مقيسة للمادة الكيميائية. غير أنه يمكن أيضاً حساب قيمة معامل التركيز الأحيائي باعتباره النسبة بين ثابت معدل الامتصاص وثابت معدل الإفراز من الدرجة الأولى، وهي طريقة لا تتطلب توافر شروط الاتزان.

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

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

م ٤-٣-٢-٥-٩ وتعرف البيانات ذات الجودة العالية بأنها البيانات التي تستوفي وتبين فيها معايير الصلاحية بالنسبة للطريقة المطبقة، على سبيل المثال المحافظة على استقرار تركيز التعرض؛ والتغيرات في درجة الحرارة ومحتوى الأكسجين، وإثبات بلوغ ظروف الاتزان، وما إلى ذلك. وتعتبر التجربة دراسة عالية الجودة إذا قدم فيها وصف سليم (باستخدام الممارسة العملية الجيدة) يتيح 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 ٥-٣-٢-٥-٩ وقد تعطي قيم معامل التركيز الأحيائي المنخفضة الجودة أو ذات الجودة غير المؤكدة قيمة خاطئة أو بالغة الضعف لهذا المعامل؛ وهذا هو الحال مثلاً 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 ك_و بدلاً منها.

م ٦-٣-٢-٥-٩ 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 التقديري في بلح البحر الأزرق، والحبار، والحار المروحي (ASTM E 1022-94)). وينبغي توخي الحذر عند استخدام قيم معامل التركيز الأحيائي المسجلة في الطحالب المجهرية.

م ٧-٣-٢-٥-٩ وتميل قيم معامل التركيز الأحيائي المستمدة من التجربة إلى الانخفاض مع زيادة قيم لوك_و بالنسبة للمواد الشديدة الألفة للدهون، كما هو الحال مع قيم لوك_و التي تزيد على ٦. وتشير التفسيرات النظرية لعدم خطية هذه العلاقة، بصورة رئيسية، إلى انخفاض حركية النفاذية الغشائية أو إلى انخفاض قابلية ذوبان الجزيئات الكبيرة في دهون الكائنات الحية. وهكذا يحدث

انخفاض في التوافر الحيوي وامتصاص هذه المواد في الكائن الحي. ومن العوامل الأخرى التأثيرات المحوّرة التجريبية مثل عدم بلوغ حالة الاتزان، وانخفاض التوافر الحيوي بسبب الامتصاص في الكائنات العضوية الموجودة في الطور المائي وأخطاء التحليل. من هنا ينبغي اتخاذ احتياطات خاصة لتقييم النتائج الاختبارية المتعلقة بمعامل التركيز الأحيائي للمواد الشديدة الألفة للدهون، لأن هذه البيانات تنطوي على قدر من الشك أكبر كثيراً من قيم معامل التركيز الأحيائي المقدر للمواد الأقل ألفة للدهون.

م ٩-٥-٢-٣-٨ معامل التركيز الأحيائي في مختلف الأنواع الأحيائية المختبرة

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 توضع 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 مائة أخرى (مثل الرخويات أو الأسماك الصدفية "clams") ولأعضاء مختلفة في السمكة. وتتطلب مقارنة هذه البيانات فيما بينها أو مع المعايير أساساً مشتركاً أو تطبيقاً. 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 المئوية لليبيدات، باستخدام المحتوى النسبي للدهون في الأسماك (يوجد في الدراسات المنشورة أو في توجيه الاختبارات محتوى الليبيدات المميز للكائن 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 المنسقة (انظر الجدول ٤-١-١ بالفصل ٤-١).

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

م ٩-٥-٢-٣-٩-١ يمكن أن يسهل استخدام مواد الاختبار الموسومة إشعاعياً 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 واحداً أو أكثر من نواتج أيضها ووجود الكربون المستقلب الذي اندمج في الجزيئات العضوية بالأنسجة. وبالتالي، فإن قيم معامل التركيز الأحيائي المقدر باستخدام مواد اختبار موسومة إشعاعياً تكون عادة مبالغاً في تقديرها.

م ٩-٥-٢-٣-٩-٢ وعند استخدام مواد موسومة إشعاعياً يكون الوسم الإشعاعي في أكثر الأحيان واقعاً 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 موسومة إشعاعياً، كثيراً ما وجدت تركيزات عالية من الواسم الإشعاعي في الحويصلة المرارية للسمكة. ويفسر ذلك بأنه ناجم عن التحول الحيوي في الكبد، وبالتالي بإخراج نواتج الأيض في

الحويصلة الصفراوية (Comotto et al., 1979; Wakakayashi et al., 1987; Goodrich et al., 1991; Toshima et al., 1992). وعندما لا تأكل الأسماك، لا تفرغ محتويات حويصلتها الصفراوية في الأمعاء ويمكن أن تتراكم تركيزات مرتفعة من نواتج الأيض في الحويصلة. وهكذا يمكن أن يؤثر نظام التغذية تأثيراً واضحاً في قياسات معامل التركيز الأحيائي. وتوجد عدة دراسات منشورة استخدمت فيها مركبات موسومة إشعاعياً ولم تغذى فيها الأسماك. ونتيجة لذلك، توجد تركيزات مرتفعة من المادة المشعة في الحويصلة الصفراوية. وفي هذه الدراسات، يكون تقدير التركيز الأحيائي مبالغاً فيه في معظم الحالات. ولهذا يلزم عند تقييم التجارب التي تستخدم فيها مركبات موسومة إشعاعياً إجراء تقييم لنظام التغذية أيضاً.

م ٩-٥-٢-٣-٩-٤ وإذا كان معامل التركيز الأحيائي معبراً عنه بالبقايا المشعة ≤ 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 يوضع تقييم التركيز الأحيائي على أساس قيمة معامل التركيز الأحيائي المقيسة على المركبات الموسومة إشعاعياً. أما إذا لم يتوفر في حالة المواد التي لها ميل شديد للتراكم الأحيائي (معامل التركيز الأحيائي ≤ 500) سوى قيم لمعامل التركيز الأحيائي مقدرة على أساس قياسات المركب الأم من ناحية، وقياسات على المركبات الموسومة إشعاعياً، 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 كإيوم، 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 (QSARs) لتقييم لوكإيوم. ويمكن استخدام البيانات المعتمدة للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط هذه دون تعديل المعايير المتفق عليها إذا كانت تقتصر على مواد كيميائية ثبت جيداً انطباقها عليها. وبالنسبة لمواد مثل الأحماض والمواد القاعدية القوية، أو المواد التي تتفاعل مع مادة الشطف أو المواد المخفضة للتوتر السطحي، يفضل توفير قيمة لثابت التوزع كإيوم مقدرة على أساس قيم QSAR أو على أساس قيم قابلية الذوبان المنفصلة في ع - أوكتانول والماء، بدلاً من قيمة توضع على أساس تقدير تحليلي لثابت التوزع كإيوم (OECD 117, 1989; EEC A. 8, 1992). وفي حالة المواد القابلة للتأين، تجرى القياسات على الشكل غير المتأين لهذه المواد (الأحماض أو المواد القاعدية الحرة)، باستخدام منظم مناسب يكون الأس الهيدروجيني له أقل من الأس الهيدروجيني للحامض الحر أو أعلى من الأس الهيدروجيني للمادة القاعدية الحرة.

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

يرد في المبادئ التوجيهية القياسية طرائق مختلفة عديدة للتقدير العملي لقيم كإيوم، كطريقة القارورة الهزاة والكروماتوغرافيا (الاستشراب) السائلة العالية الأداء (HPLC)، على النحو الوارد في المبادئ التوجيهية القياسية، مثل OECD Test Guideline 107, (1995); OECD Test Guideline 117, (1989); EEC A.8, (1992); EPA-OTS, (1982); EPA- FIFRA, (1993); ASTM, (1982)، بالإضافة إلى طريقة قياس الأس الهيدروجيني (توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي قيد الإعداد). ويوصى باستخدام طريقة القارورة الهزاة عندما تقع قيمة لوكإيوم بين ٢ - ٤. ولا تنطبق هذه الطريقة إلا على المواد النقية تقريباً، التي تذوب في الماء وفي ع - أوكتانول. وبالنسبة للمواد الشديدة الألفة للدهون التي تذوب ببطء في الماء تكون البيانات المستقاة باستخدام طريقة التقليب البطيء أكثر موثوقية. كما أن الصعوبات العملية المرتبطة بتكون قطرات صغيرة في تجربة القارورة الهزاة يمكن التغلب عليها إلى حد ما بطريقة التقليب البطيء حيث يتحقق الاتزان بين الماء والأوكتانول والمركب المختبر في مفاعل يقلب بمعدوء. وتتيح طريقة التقليب البطيء (توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي قيد الإعداد) إجراء قياس دقيق ومضبوط لمعامل التوزع كإيوم للمركبات التي تصل فيها قيمة لوكإيوم إلى ٢، ٨ (مشروع توجيه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٨). أما فيما يتعلق بطريقة القارورة الهزاة، فإن طريقة التقليب البطيء لا تنطبق إلا على المواد النقية تقريباً، القابلة للذوبان في الماء وع - أوكتانول. ويوصى باستخدام طريقة الكروماتوغرافيا (الاستشراب) السائلة العالية الأداء (HPLC) التي تجرى في أعمدة تحليلية عندما تقع قيمة لوكإيوم في النطاق صفر إلى ٦. والطريقة الكروماتوغرافية (الاستشرابية) أقل حساسية لوجود شوائب في المركب المختبر بالمقارنة مع طريقة القارورة الهزاة. وتمثل طريقة العمود المولد (generator column) تقنية أخرى لقياس لوكإيوم (USEPA, 1985).

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

م ٩-٥-٢-٣ استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSARs) لتقدير قيمة لو ك_{أوم} (log K_{ow})

عند وجود قيمة تقديرية للمعامل ك_{أوم}، يجب أخذ طريقة التقدير في الاعتبار. وقد وضعت ولا تزال توضع قيم عديدة للعلاقات الكمية للتركيب - النشاط بغرض تقدير قيمة المعامل ك_{أوم}. وتستخدم في أحيان كثيرة أربعة برامج حاسوبية متاحة تجارياً (CLOGP, LOGKOW (KOWWIN), AUTOLOGP, SPARC) لتقدير المخاطر إذا لم تتوفر بيانات مستقاة من التجربة. وتقوم البرامج CLOGP و LOGKOW و AUTOLOGP على أساس إضافة مساهمات المجموعات التفاعلية، بينما يقوم برنامج SPARC على أساس خوارزم 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 لو ك_{أوم} 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 تجارياً، 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 ك_{أوم} (K_{ow})

النموذج	نطاق قيم لو ك _{أوم}	المواد المعنية
CLOGP	. > لو ك _{أوم} > ٩ ^(أ)	يحسب البرنامج قيمة لو ك _{أوم} للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النروجين، الأكسجين، الهالوجين، الفوسفور و/أو الكبريت.
LOGKOW (KOWWIN)	٤- > لو ك _{أوم} > ٨ ^(ب)	يحسب البرنامج قيمة لو ك _{أوم} للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النروجين، الأكسجين، الهالوجين، السليكون، الفوسفور، السليسيوم، الليثيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، و/أو الزئبق. ويمكن أيضاً التنبؤ بواسطة البرنامج ببعض المواد المخفضة للتوتر السطحي (مثل إيثوكسيلات الكحول، الأصباغ، والمواد المتفككة).
AUTOLOGP	لو ك _{أوم} < ٥	يحسب البرنامج قيمة لو ك _{أوم} للمركبات العضوية التي تحتوي الكربون، الهيدروجين، النروجين، الأكسجين، الهالوجين، الفوسفور والكبريت وتجري تحسينات لتوسيع انطباق البرنامج AUTOLOGP.
SPARC	يعطي نتائج أفضل من KOWWIN و CLOGP للمركبات التي تكون فيها قيمة لو ك _{أوم} < ٥	برنامج SPARC هو نموذج آلي يقوم على مبادئ الدينامية 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 لو ك _{أوم} لمجموعة من المنتجات الكيميائية المرجعية. وبصفة عامة، لا يمكن استخدام سوى برنامج SPARC للمركبات غير العضوية والمركبات الفلزية العضوية.

(أ) أجرى نيميليا (Niemelä) دراسة لاختبار الصلاحية تضمنت قيم لو ك_{أوم} مقدرة تجريبياً وقيماً تم فحصها، وقد أوضحت الدراسة أن البرنامج تنبأ بدقة بقيمة لو ك_{أوم} لعدد كبير من المنتجات الكيميائية العضوية، تمثل قيمة لو ك_{أوم} تتراوح بين أقل من صفر وأكبر من ٩ (ن = ٥٠١، وقيمة $r^2 = ٩٦٧$) (temaNord, 1995:581).

(ب) يقدر على أساس رسم بياني للتشتت يمثل القيم المقدرة والتجريبية لمعامل التوزيع لو ك_{أوم} (Syracuse Research Corporation 1999) ويتعلق بـ ١٣٠٥٨ مركباً، علماً أن البرنامج LOGKOW يعطي نتائج صحيحة للمركبات تمثل قيمة لو ك_{أوم} تتراوح بين ٤- و ٨-.

م ٩-٥-٣ رتب المواد الكيميائية التي تتطلب اهتماماً خاصاً بقيم معامل التركيز الأحيائي ومعامل التوزع ك_{أوم}

م ٩-٥-٣-١ يمكن أن تسبب بعض الخواص الكيميائية الفيزيائية صعوبة تقدير أو قياس معامل التركيز الأحيائي. وتوجد مواد لا تتركز في البيئات الحيوية بشكل يتسق مع خواصها الكيميائية الفيزيائية الأخرى، وعلى سبيل المثال، الإعاقة الفراغية، أو المواد التي تجعل استخدام البيانات الوصفية غير مناسب، مثل النشاط السطحي، الذي يجعل كلاً من قياس واستخدام قيمة لو ك_{أوم} غير مناسب.

م ٩-٥-٣-٢ المواد الصعبة

م ٩-٥-٣-١ يصعب اختبار بعض المواد الكيميائية في النظم المائية، وقد وضعت توجيهات للمساعدة في اختبار هذه المواد (DoE, 1996; ECETOC 1996; US EPA 1996). وتعكف منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي على استكمال وثيقة توجيهية للاختبار المائي للمواد الصعبة (OECD, 2000) وهذه الوثيقة الأخيرة مصدر جيد للمعلومات التي تفيد أيضاً في دراسات

التراكم الأحيائي المتعلقة بأنواع المواد التي يصعب اختبارها والخطوات اللازمة لضمان التوصل إلى استنتاجات صحيحة من اختبار هذه المواد. وقد تكون المواد التي يصعب اختبارها قليلة الذوبان، أو متطايرة، أو معرضة للتحلل السريع بسبب عمليات من قبيل التحلل بالضوء، أو التحلل بالماء، أو التأكسد، أو التحلل الأحيائي.

م ٩-٥-٣-٢-٢ ويجب لكي تتركز المادة كمركب عضوي أن تكون المادة قابلة للذوبان في الدهون، وأن تكون موجودة في الماء، وأن تكون متاحة لاختراق خياشيم الأسماك. لذلك، فإن الخواص التي تغير هذه القدرة على التوافر تغير التركيز الأحيائي الفعلي للمادة، بالمقارنة مع القيم المتوقعة. وعلى سبيل المثال، قد لا توجد المواد السهلة التحلل الأحيائي في البيئة المائية سوى لفترات قصيرة من الزمن. وبالمثل، فإن القابلية للتطاير والتحلل بالماء بخفضان التركيز والمدة التي تكون المادة خلالها متاحة للتركز الأحيائي. ويتمثل بارامتر هام آخر قد يخفف تركيز التعرض الحقيقي لمادة ما في الامتزاز، سواء على جسيمات أو على الأسطح بصفة عامة. وهناك عدد من المواد التي أظهرت سرعة تحولها في الكائن العضوي، مما يؤدي إلى انخفاض قيمة معامل التركيز الأحيائي عن القيمة المتوقعة. وقد يكون التركيز الأحيائي للمواد التي تكون جسيمات أو تكتلات أقل مما هو متوقع من الخواص الكيميائية الفيزيائية البسيطة. وهذا هو الحال أيضاً في المواد غير الأليف للدهون التي تحتويها المذيلات (micella) المتكونة نتيجة لاستخدام عوامل الانتشار. من هنا، لا يستصوب استخدام عوامل الانتشار في اختبارات التراكم الأحيائي.

م ٩-٥-٣-٢-٣ وبصفة عامة، يعتبر قياس قيم معامل التركيز الأحيائي ومعامل التوزع أو كنانول - ماء - على أساس المادة الأم - شرطاً أساسياً لتحديد إمكانية التركيز الأحيائي. كما أن التوثيق السليم لتركيز الاختبار شرط أساسي لإثبات صلاحية قيمة معامل التركيز الأحيائي المعني.

م ٩-٥-٣-٣ المواد الضعيفة الذوبان والمواد المعقدة

يجب إيلاء اهتمام خاص للمواد القليلة الذوبان. وكثيراً ما تكون قابلية ذوبان هذه المواد أقل من حد الاكتشاف في الطريقة التحليلية، وهو ما يسبب مشاكل في تفسير قدرة هذه المواد على التركيز الأحيائي. ويجب تقييم قدرة هذه المواد على التركيز الأحيائي على أساس التحديد العملي لقيم لو كثر أو وضع تقديرات لها على أساس قيم علاقة التركيب - النشاط (QSAR).

وفي حالة عدم الذوبان الكامل في الماء مادة تتركب من عدة مكونات، ينبغي تعيين مكونات المخلوط بقدر المستطاع عملياً، وتعيين قدرة هذه المادة على التركيز الأحيائي باستخدام المعلومات المتاحة عن مكوناتها. فإذا كانت المكونات القادرة على التركيز الأحيائي في الأوساط الحيوية تمثل نسبة كبيرة من المادة المعقدة (على سبيل المثال أكبر من ٢٠ في المائة أو حتى أقل من ذلك بالنسبة للمكونات الخطرة)، فإن هذه المادة تعتبر قادرة على التراكم الأحيائي.

م ٩-٥-٣-٤ المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع

تتناقص القدرة على التركيز الأحيائي للمواد فوق أعداد جزيئية معينة. ويحتمل أن يرجع ذلك إلى الإعاقة الفراغية لمرور المادة عبر أغشية الخياشيم. وقد اقترح تطبيق قيمة حدية قدرها ٧٠٠ للوزن الجزيئي (على سبيل المثال، اللجنة الأوروبية، ١٩٩٦). غير أنه وجه انتقاد لهذه القيمة الحدية لأنها تستبعد مواد قادرة على إحداث تأثيرات مائة غير مباشرة (CSTEE, 1999)، واقترحت بدلاً منها قيمة حدية 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

م ٩-٥-٣-٥-١ تتكون المواد المخفضة للتوتر السطحي من جزء أليف للدهون (غالباً سلسلة ألكيل) وجزء أليف للماء (المجموعة القطبية الرئيسية). وتبعاً لشحنة المجموعة القطبية الرئيسية تصنف المواد المخفضة للتوتر السطحي إلى فئات مختلفة: أنيونية أو كاتيونية، أو غير أيونية، أو مذبذبة (أمفوتريية). وبسبب تنوع المجموعات القطبية الرئيسية، تشكل المواد المخفضة للتوتر السطحي فئة متنوعة التركيب من المركبات التي تعين وفقاً لنشاطها السطحي أكثر منه وفقاً لتركيبها الكيميائي. وينبغي بالتالي دراسة قدرة المواد المخفضة للتوتر السطحي على التراكم الأحيائي فيما يتصل بالفئات الفرعية المختلفة التي تنتمي إليها (أنيونية، أو كاتيونية، أو غير أيونية، أو مذبذبة (أمفوتريية))، وليس بمجموعة المواد المخفضة للتوتر السطحي في مجملها. والمواد المخفضة للتوتر السطحي قد تكون مستحلبات يصعب فيها تعيين التوافر الحيوي. ويمكن أن يؤدي تكوّن مذيلات إلى تغيير الجزء المتاح حيويًا، حتى عندما يظهر تكوّن المحاليل، مما يؤدي إلى مشاكل في تفسير القدرة على التراكم الأحيائي.

م ٢-٥-٣-٥-٩ 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 معتمداً على موقع ارتباط المجموعة القطبية الرئيسية، وكذلك على الخصائص التركيبية الأخرى.

م ٣-٥-٣-٥-٩ معامل التوزع أو كتانول - ماء (ك_{ow})

في حالة المواد المخفضة للتوتر السطحي، لا يمكن تعيين معامل التوزع أو كتانول - ماء بطريقة القارورة الهزازة أو طريقة التقليب البطيء بسبب تكوّن المستحلبات. كما أن جزيئات المادة المخفضة للتوتر السطحي تكون موجودة في الطور المائي في صورة أيونات بشكل حصري تقريباً، في حين يتعين أن تتزاوج 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، فقد اتضح أن التركيز الأحيائي للمواد المخفضة للتوتر السطحي الأيونية وغير الأيونية يزيد مع زيادة الألفة للدهون (Tolls, 1998). وأوضح تولز (Tolls, 1998) أنه بالنسبة لبعض المواد المخفضة للتوتر السطحي، يمكن لقيمة لو ك_{ow} 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 لو ك_{ow} التقديرية، وذلك باستخدام طريقة روبرتس (Roberts, 1989). وتظهر هذه النتائج أن نوعية العلاقة بين تقديرات لو ك_{ow} 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 لو ك_{ow}.

م ٤-٥-٩ البيانات المتضاربة وعدم توفر البيانات

م ١-٤-٥-٩ 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 وفقاً لنهج من نوع "وزن الأدلة". ويعني هذا النهج أنه إذا تم الحصول لمادة ما على قيم تجريبية لمعامل التركيز الأحيائي \leq و > ٥٠٠ على السواء، فإنه ينبغي 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 (٤ أو قيم أكبر) 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 ٢-٤-٥-٩ بيانات لو ك_{ow} المتضاربة

قد تنشأ نتائج متضاربة في الحالات التي تتوفر فيها بيانات متعددة لقيمة لو ك_{ow} للمادة ذاتها. فإذا تم الحصول على بيانات لو ك_{ow} \leq و > ٤ ، 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 استخدام قيمة لو ك_{ow} التقديرية على أساس العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR).

م ٣-٤-٥-٩ الاستعانة برأي خبير

في حالة عدم توفر أية قيمة مقدرة بالتجربة لمعامل التركيز الأحيائي أو قيمة لو ك_{ow}، ولا يتوفر أي تنبؤ لقيمة لو ك_{ow}، فإنه يمكن تقييم القدرة على التركيز في البيئة المائية بالاستعانة برأي خبير. ويمكن أن يستند رأي الخبير على مقارنة بين تركيب الجزيء وتركيب مواد أخرى تتوفر بشأنها قيم للتركز الأحيائي أو قيم لو ك_{ow} المقدرة بالتجربة، أو على تنبؤات لقيمة ثابت التوزع لو ك_{ow}.

م ٥-٥-٩ مخطط اتخاذ القرار

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

م ٥-٥-٩-٢ ولأغراض التصنيف، يفضل في النهاية استخدام قيم للتركز الأحيائي مستقاة من التجربة وذات جودة عالية. ولا ينبغي استخدام قيم منخفضة الجودة أو غير مؤكدة الجودة لأغراض التصنيف إذا توفرت بيانات عن قيم لو ك_{٥٠٠} 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 ٥-٥-٩-٣ وفيما يتعلق بالمواد العضوية، تفضل قيم عالية الجودة مستقاة من التجربة لثابت التوزع K_{ow} ، أو قيم وردت تقديرات لها 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 (QSARs) لتعيين قيمة لو ك_{٥٠٠}، ويمكن استخدام قيمة QSAR المعتمدة هذه دون تعديل معايير التصنيف، إذا كانت مقتصرة 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 لو ك_{٥٠٠} مقدرة على أساس علاقات التركيب - النشاط أو تقدير على أساس قابلية ذوبان منفصلة في كل من ع - أو كتناول والماء بدلاً من إجراء تقدير تحليلي لثابت التوزع لو ك_{٥٠٠}.

م ٥-٥-٩-٤ وإذا كانت البيانات متوفرة لكنها غير معتمدة، فإنه ينبغي الاستعانة برأي خبير.

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

- (أ) قيمة صحيحة/ذات جودة عالية لمعامل التركيز الأحيائي محددة بالتجربة = نعم:
- ١' معامل التركيز الأحيائي (م ت ح) $500 \leq$: المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ٢' معامل التركيز الأحيائي (م ت ح) $500 >$: المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي.
- (ب) قيمة صحيحة/ذات جودة عالية لمعامل التركيز الأحيائي محددة بالتجربة = لا:
- قيمة صحيحة/ذات جودة عالية ل لو ك_{٥٠٠} محددة بالتجربة = نعم:
- ١' لو ك_{٥٠٠} ≤ 4 : المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ٢' لو ك_{٥٠٠} > 4 : المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي.
- (ج) قيمة صحيحة/ذات جودة عالية لمعامل التركيز الأحيائي محددة بالتجربة = لا:
- قيمة صحيحة/ذات جودة عالية ل لو ك_{٥٠٠} محددة بالتجربة = لا:
- استخدام قيم صحيحة لعلاقات التركيب - النشاط QSAR لتقدير قيمة لو ك_{٥٠٠} = نعم:
- ١' لو ك_{٥٠٠} ≤ 4 : المادة قادرة على التركيز الأحيائي
- ٢' لو ك_{٥٠٠} > 4 : المادة غير قادرة على التركيز الأحيائي.

م ٦-٩ استخدام العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR)

م ٦-٩-١ خلفية تاريخية

م ٦-٩-١-١ يرجع تاريخ استخدام العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط في علم السموم المائية إلى الأعمال التي أنجزها في أواخر القرن التاسع عشر أوفرتون (Overton) في زيوريخ (Lipnick, 1986) وماير (Meyer) في ماربورغ (Lipnick, 1989a). وقد أوضح هذان الباحثان أن قدرة المواد على إحداث تخدير 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 يظهر 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 التخدير باسم نظرية ماير - أوفرتون.

م ٢-١-٦-٩ - واقترح كورفن هانش (Corwin Hansch) ومعاونوه في كلية بومونا استخدام نظام ع- أو كنانول - ماء كنظام قياسي للتوزيع، ووجد أن معاملات التوزع 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 الانحدار (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 التوزع بين ع - أو كنانول والماء، و C التركيز الجزئي للمادة الكيميائية الذي يسبب استجابة بيولوجية قياسية لتأثير المركبات العضوية غير الإلكتروليتية وغير 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 الهيدروكسيل لحمسة أنواع من الأسماك، وكانت في الواقع مطابقة تقريباً لما توصل إليه كينمان (Könemann) في عام ١٩٨١، الذي يبدو أنه لم يكن على علم بأعمال هانش السابقة. وأثبت كينمان وآخرون أن كل هذه المواد البسيطة غير الإلكتروليتية وغير المتفاعلة تعمل من خلال آلية تخديري في اختبار السمية الحادة في الأسماك، مما يؤدي إلى سمية دنيا أو سمية خط الأساس (Lipnick, 1989b).

م ٢-٦-٩ - الأخطاء التجريبية التي تسبب بحس تقدير الخطورة

م ١-٢-٦-٩ - يمكن أن تكون هناك مواد غير إلكتروليتية أخرى أشد سمية مما تتنبأ به قيمة كمية تقديرية لعلاقات 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 التي تكره الماء بشدة، 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 لو كزوم مقابل لو ك 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 للوغاريم لو كزوم التي يتحقق فيها الاتزان (Lipnick, 1995).

م ٢-٢-٦-٩ - وثمة مشكلة اختبار أخرى تمثلها القيمة الحدية لقابلية الذوبان في الماء. فعندما يكون التركيز السمي اللازم لإحداث التأثير أعلى من حد قابلية ذوبان المركب في الماء لا يلاحظ أي تأثير، حتى في حالة التشبع في الماء. كما أن المركبات التي يقترب تركيزها السمي المتوقع من حد قابلية الذوبان في الماء لا تحدث تأثيراً هي الأخرى إذا كانت مدة الاختبار غير كافية لبلوغ الاتزان. وتلاحظ ظاهرة مماثلة للقيمة الحدية في حالة المركبات المخفضة للتوتر السطحي إذا كانت السمية متوقعة عند تركيز أعلى من التركيز الحرج للمذيلات. وبينما يمكن لهذه المواد ألا تظهر سمية في هذه الظروف عند اختبارها بمفردها، فإن مساهماتها السمية تكون واضحة في المخاليط دائماً. وبالنسبة للمركبات التي تعطي قيمةً متطابقة لمعامل لو كزوم، تظهر الاختلافات في قابلية الذوبان في الماء اختلافات في المحتويات الحرارية للانصهار، المسجلة عند نقطة الانصهار. ونقطة الانصهار هي انعكاس لدرجة ثبات الشبكة البلورية وتعتمد قيمتها على الروابط الهدروجينية بين الجزيئية، وعدم المرونة البنيوية، والتماثل. وكلما زاد تماثل المركب كانت نقطة انصهاره أعلى (Lipnick, 1990).

م ٣-٦-٩ - قضايا وضع نماذج لعلاقة التركيب - النشاط

م ١-٣-٦-٩ - إن اختيار قيمة مناسبة لعلاقة التركيب - النشاط يعني أن يعطي النموذج تنبؤاً موثقاً به لسمية مادة كيميائية لم تختبر أو لنشاطها الحيوي. وبصفة عامة، تتناقض 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، ومضى كانت هناك حاجة إلى إدخال تعديلات تركيبية طفيفة لزيادة نشاطه (وتقليل سميته). والهدف، إجمالاً، هو عمل تقديرات عن طريق الاستكمال الداخلي أكثر منه عن طريق الاستكمال الخارجي.

م ٢-٣-٦-٩ - وعلى سبيل المثال، عندما تتوفر البيانات المتعلقة بالتركيز القاتل النصفية ت ق.ه عند تعرض ٩٦ ساعة في سمك المنوة بالنسبة للإيثانول، ع- بوتانول، ع - هكسانول، ع - نونانول، فإن التنبؤات تكون موثوق بها 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. وفي الواقع، يكون سلوك المركب الأول في هذه المجموعة المتشاكله عادةً 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 الاستنباط أقل موثوقية إلى حد ارتباط بنواتج الأيض، وليس بخواص المركب الأم لتأثير محدد ما. وبالمثل، إذا كانت السمية تحدث من خلال آلية ارتباط بمتلقي محدد، فإن التأثيرات الملاحظة نتيجة لإدخال تغييرات طفيفة يمكن أن تكون ذات شأن كبير.

م ٣-٣-٦-٩ وما يحكم في النهاية صلاحية هذه التنبؤات هو الدرجة التي تستخدم بها المركبات لاشتقاق قيمة QSAR لتأثير بيولوجي محدد من خلال آلية جزيئية 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 مشتقاً من سلسلة من المنتجات الكيميائية التي تعمل جميعها وفق آلية جزيئية 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 الجزيئية الواصفة. وينبغي مراعاة أن عدداً من هذه الواصفات الجزيئية الشائعة الاستخدام ليس لها بالضرورة تفسير فيزيائي مباشر. ويحتل 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 الأليفية للإلكترولونات، مثل الأكريلات، التي تكون فيها درجة التفاعلية ماثلة والسمية يمكن أن تقاس لأي مركب كيميائي "جديد" باستخدام نموذج يقوم على معيار لو كزوم وحده.

م ٤-٣-٦-٩ 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 أيضا بواسطة الإنزيم الشائع ديهيدروجيناز الكحول للألددهيدات غير المشبعة ألفا وبيتا والكيتونات المناظرة التي يمكن أن تعمل كموا 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 مفترضة تتفق مع الفرضية الآلية.

م ٥-٣-٦-٩ ويصبح الوضع أكثر تعقيداً بسرعة متى تجاوز المرء سلسلة متشاكلية من المركبات. مثال ذلك، مشتقات البترين البسيطة. وقد تبدو سلسلة مركبات الكلوروبترين كسلسلة ماثلة للسلسلة المتشاكلية. ولا يحتمل أن يكون هناك اختلاف كبير في سمية مركبات ثنائي كلوروبترين الأيسومرية الثلاثة 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 متعادلاً بعد، ولكن مركب حمضي متأين، بسبب الاستقرار الرنيني للشحنة السلبية الناتجة. وهكذا، لا يعمل الفينول كمادة مخدرة حقيقية. وبإضافة بدائل أليفة للإلكترولونات على الفينول (مثل ذرات الكلور) تنتقل إلى مركبات تعمل كعوامل تفكيك الفسفنة المؤكسدة (على سبيل المثال، مييد الحشائش دينوسب). ويؤدي الاستبدال باستخدام مجموعة ألددهيد إلى زيادة في السمية من خلال آلية الألفة للإلكترولونات 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 للإلكترولونات لتكوين ناتج إضافة تساهمية مع مجموعات سلفدريل. وينبغي عند التنبؤ بسمية مركب غير مختبر أن تدرس بعناية التفاعلية الكيميائية لهذه المجموعات وكثير من المجموعات التفاعلية الأخرى، وتفاعل بعضها مع بعض، وأن تبدل محاولات لتوثيقها من الدراسات الكيميائية المنشورة (Lipnick, 1991b).

م ٦-٣-٦-٩ وبالنظر إلى هذه القيود في استخدام قيم علاقة التركيب - النشاط QSAR لوضع 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 وضع تنبؤ بتأثيرات تعرض وتسرب معروفين في البيئة يمكن بحذ ذاته أن يكون كافياً 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 التشتت، من مثل هذه المجموعة من البيانات. ويمكن، كمحاولة أولى استخدام البيان الجزيئي الواصف الأكثر شيوعاً وهو لو كزوم.

م ٧-٣-٦-٩ وبالمقابل، يتطلب اشتقاق آلية تعتمد على نموذج علاقة التركيب - النشاط فهماً أو فرضية عملية للآلية الجزيئية، ومعرفة البارامتر أو البارامترات التي توضع نماذج لها بشكل مناسب. ومن المهم مراعاة أن هذا يختلف عن فرضية تتعلق بأسلوب الفعل الذي يتصل بالاستجابة البيولوجية/الفسولوجية وليس بالآلية الجزيئية.

م ٤-٦-٩ استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (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 - أو كتانول - ماء لو كزوم ($\log K_{ow}$)؛

- (ب) معامل التركيز الأحيائي م ت ح (BCF)؛
 (ج) قابلية التحلل - غير الأحيائي والتحلل الأحيائي؛
 (د) السمية المائية الحادة في الأسماك وبراغيث الماء والطحالب؛
 (هـ) السمية الممتدة في الأسماك وبراغيث الماء.

م ٩-٦-٤-٢ وتفضل بيانات الاختبار دائماً على التنبؤات على أساس علاقة التركيب - النشاط (QSAR)، بشرط أن تكون بيانات الاختبار صحيحة، مع استخدام قيم QSAR ملء ثغرات البيانات لأغراض التصنيف. ونظراً 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 محتبر ما ينتمي إلى رتبة كيميائية أو نوع تركيبي (انظر أعلاه) يوجد بالنسبة له قدر من الثقة في فائدة التنبؤ من نموذج علاقة التركيب - النشاط، فإنه تجدر مقارنة هذا التنبؤ مع بيانات الاختبار العملي، حيث إنه ليس من غير المعتاد استخدام هذا النهج لكشف بعض الأخطاء التجريبية (التطير، وعدم كفاية مدة الاختبار لبلوغ حالة الاتزان، وحد قابلية الذوبان في الماء) في البيانات المقيسة، وهو ما يسفر غالباً 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 دائماً احتمال ألا يعطي أي من النماذج المستخدمة تنبؤاً صالحاً. وكخطوة أولى، ينبغي دراسة تركيبات وخواص المواد الكيميائية المستخدمة لاشتقاق كل من نماذج التنبؤ لمعرفة ما إذا كانت أي نماذج مبنية على مواد كيميائية متشابهة في هذه الجوانب مع المادة الكيميائية المطلوب وضع تنبؤ بشأنها. فإذا كانت مجموعة من البيانات تضم مادة مشابهة استخدمت في اشتقاق النموذج، فإنه ينبغي مقارنة القيمة المقيسة في قاعدة بيانات ذلك المركب مع التنبؤ الذي استنبط باستخدام النموذج. فإذا كانت النتائج تتوافق عموماً مع النموذج، فإن هذا النموذج هو الذي يحتمل أن يكون استخدامه أكثر موثوقية. وبالمثل، فإنه إذا لم تكن هذه النماذج تحتوي بيانات اختبار بشأن مثل هذا التشابه، فإنه يُوصى باختبار المادة الكيميائية.

م ٩-٦-٤-٤ وقد وضعت وكالة الولايات المتحدة لحماية البيئة (US EPA) مؤخراً على موقعها على شبكة الإنترنت مشروع وثيقة بعنوان "وضع الفئات الكيميائية في برنامج اختبار المواد الكيميائية ذات حجم الإنتاج الكبير (HPV)". وتقرّر الوثيقة استخدام فئات المنتجات الكيميائية لغرض "... إجراء تجميع طوعي لمجموعة بيانات الفحص (SIDS) المتعلقة بكامل المنتجات الكيميائية المدرجة على قائمة المواد الكيميائية المنتجة بكميات كبيرة (HPV) في الولايات المتحدة... (لتوفير) بيانات الفحص 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 ٢ ٨٠٠ مادة كيميائية تنتج بكميات كبيرة تم حصرها في عام ١٩٩٠ في إطار استكمال قائمة المواد السمية بموجب 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، بدلاً من اختبار كل منها على حدة. ومن هذا المنظر، ليس من الضروري إخضاع كل منتج كيميائي للاختبار لكل معيار من معايير التأثير في مجموعة بيانات الفحص (SIDS)". ويمكن تبرير هذه الاختبارات المحدودة بشرط "... أن تسمح مجموعة البيانات النهائية بتقييم التأثيرات غير المختبرة، من الناحية المثالية بطريقة الاستكمال الداخلي بين مركبات الفئة أو فيما بين هذه المركبات". وترد عملية تعريف هذه الفئات والحصول على هذه البيانات في مشروع وثيقة وكالة حماية البيئة (US EPA).

م ٩-٦-٤-٦ وهناك نهج ثانٍ يتطلب قدرًا 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 "مجموعة 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 أيضاً 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 ٧-٤-٦-٩ وقد نشر المجلس الوزاري للبلدان الشمالية تقريراً (Pederson et al., 1995) معنوناً "تصنيف الخطورة البيئية" يتضمن معلومات عن جمع البيانات وتفسيرها، وقسماً (٨-٢-٥) معنوناً "تقديرات العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) لقابلية الذوبان في الماء والسمية المائية الحادة". ويناقش هذا القسم أيضاً تقدير الخصائص الكيميائية الفسيولوجية، بما فيها لو كزوم. ولأغراض التصنيف، يوصى باستخدام طرائق التقدير للتنبؤ بمعدلات "السمية المائية الحادة الدنيا" للمركبات المتعادلة، والعضوية، وغير المتفاعلة، وغير المتأينة، مثل الكحولات، والكيوتونات، والإيثرات والألكيلات، وهاليدات الأريل، ويمكن استخدامها أيضاً للهدروكربونات العطرية، والهدروكربونات العطرية المهلجنة، والهدروكربونات الأليفاتية، وكذلك أملاح الكبريتيد وثاني الكبريتيد على النحو الذي ذكر سابقاً في الوثيقة التوجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD, 1995). وتتضمن الوثيقة النوردية أيضاً أفراساً مرنة للتطبيق المحوسب لبعض هذه الطرائق.

م ٨-٤-٦-٩ ونشر المركز الأوروبي للمسموم البيئية ومسموم المواد الكيميائية (ECETOC) تقريراً معنوناً "استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSARs) في اختبار صلاحية البيانات أو ملء ثغرات البيانات لأغراض وضع الأولويات، وتقدير الأخطار، والتصنيف" (ECETOC, 1998). وتوصف في التقرير طرائق قيم 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 التركيبات الكيميائية ("النطاق")، يمكن على أساسها تكوين مجموعة من بيانات المحاكاة. وتناقش الوثيقة أيضاً ميزة الآلية المبينة على نماذج، واستخدام التحليل الإحصائي في وضع قيم QSAR، وكيفية تقييم "الحالات الشاذة".

م ٩-٤-٦-٩ معامل التوزع ع - أوكتانول - ماء (كزوم)

م ١-٩-٤-٦-٩ تتوفر طرائق محسوبة مثل CLOGP (US EPA, 1999)، و LOGKOW (US EPA, 2000a)، و SPARC (US EPA, 2000b) لحساب قيمة لو كزوم من التركيب الكيميائي مباشرة. ويقوم البرنامجان CLOGP و LOGKOW على إضافة إسهامات المجموعات التفاعلية، بينما يقوم برنامج SPARC على خوارزم 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، فإن تقدير لو كزوم أو السمية المائية للمركبات المنخفضة للتوتر السطحي، وعوامل الاستحلاب، والمخاليط، يتطلب طرائق خاصة.

م ٢-٩-٤-٦-٩ ويمكن حساب قيم لو كزوم للمركب خماسي كلوروفينول والمركبات المشابهة سواء في شكلها المتأين أو غير المتأين (المتعادل). ويمكن من حيث المبدأ عمل الشيء نفسه لبعض الجزئيات 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 لو كزوم 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 وفي حالة المركبات الفائقة الألفة للدهون، يمكن أخذ قياسات لو كزوم تصل إلى ٦،٥-٦ باستخدام طريقة القارورة الهزازة، ويمكن توسيع نطاق القياس حتى قيم لو كزوم تصل إلى نحو ٨ وذلك باستخدام طريقة التقلب البطيء (Brujin 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، وما إلى ذلك، تقوم على مواد كيميائية لها قيم منخفضة للعامل لو كزوم، ويكون التنبؤ ذاته استكمالاً خارجياً أيضاً؛ ومعروف في الواقع انه في حالة التركيز الأحيائي، تصبح العلاقة مع لو كزوم علاقة غير خطية في القيم الأعلى. وفي حالة المركبات ذات القيم المنخفضة للعامل لو كزوم، يمكن أيضاً تطبيق إسهام المجموعات التفاعلية، لكن ذلك ليس مفيداً جداً لأغراض تقدير الخطور حيث إنه يمكن أن يحدث لهذه المواد، وخصوصاً ذات قيم لو كزوم السلبية، توزع قليل، إن كان هناك توزع أصلاً، في المواقع الأليفة للدهون، وأن هذه المواد، وفقاً لأوفرتون (Overton)، تسبب سمية من خلال تأثيرات تناضحية (أسموزية) (Lipnick, 1986).

م ١٠-٤-٦-٩ معامل التركيز الأحيائي BCF

م ١١-٤-٦-٩ في حالة توفر قيم لمعامل التركيز الأحيائي مقيسة في التجربة، ينبغي أن تستخدم لأغراض التصنيف. ويجب إجراء قياسات التركيز الأحيائي على عينات نقية، في تركيزات اختبار أقل من حد قابلية الذوبان في الماء، وطوال مدة كافية لبلوغ حالة الاتزان في الحالة الساكنة بين تركيز المادة في الماء وتركيزها في أنسجة الأسماك. كما أنه في حالة اختبارات التركيز الأحيائي في فترة ممتدة، تستقر العلاقة مع لو كزوم وفي النهاية تنقص. وفي ظروف البيئة، يحدث التركيز الأحيائي للمواد الكيميائية الأليفة بشدة للدهون في البداية عن طريق الامتصاص المزدوج من الغذاء والماء، ثم الانتقال إلى الامتصاص من الغذاء فقط عند قيمة لو كزوم تقع في حدود ٦. ومن ناحية أخرى،

يمكن استخدام قيم لو كؤوم 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 للاستقلاب (الأبيض) في الأسماك. وهكذا، يمكن لبعض المواد الكيميائية مثل أملاح الفثالات أن تتركز حيوياً بدرجة أقل كثيراً مما تشير إليه التنبؤات لهذا السبب. كما أنه ينبغي اتخاذ جانب الحذر عند مقارنة القيم المتنبأ بها للعامل التركيز الأحيائي مع القيم الناتجة باستخدام مركبات موسومة إشعاعياً، حيث قد يمثل التركيز المقيس في الأنسجة خليطاً من المادة الأم والمستقلبات (نواتج الأبيض)، أو حتى المادة الأم أو ناتج استقلاب في ارتباط برابطة تساهمية.

م ٩-٦-٤-١٠-٢ ويفضل استخدام قيم تجريبية لوكؤوم. غير أن القيم الأقدم عهداً الناتجة بطريقة القارورة الهزارة التي تكون أعلى من ٥,٥ ليست موثوقاً بها، 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 المقيسة، تستخدم قيم محسوبة للعامل لوكؤوم.

م ٩-٦-٤-١١ قابلية التحلل - الأحيائي وغير الأحيائي

إن قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط (QSAR) التي تستخدم لتقييم التحلل 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 لكوريدات البتريل (الكلوروبترولولات) التي توجد فيها استبدالات متنوعة على الحلقة العطرية. وتميل نماذج هذه العلاقات LFER المحددة في نطاق ضيق إلى الموثوقية الكبيرة إذا توفرت بارامترات الاستبدال (الاستبدالات) المطلوبة المعنية. ويمكن إجراء 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 محمداً لسرعة التحلل. وتكون قيم QSAR التي تستخدم في حساب قابلية التحلل الأحيائي 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; Loonen *et al.*, 1999; Boethling *et al.*, 1994; Howard and Meylan, 1992). وعلى الرغم من أن نطاق تطبيق النماذج المعتمدة الخاصة بفئة 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 تركيبات فرعية يغطيها النموذج. وقد أشارت بعض دراسات اختبار الصلاحية إلى إمكانية استخدام تنبؤات قابلية التحلل الأحيائي التي تستنبط من النماذج التي تستخدم إسهامات المجموعات التفاعلية المتوفرة حالياً للتنبؤ بـ "قابلية التحلل غير السهلة" (Pedersen *et al.*, 1995; Langenberg *et al.*, 1996; USEPA, 1993)، وبالتالي "قابلية التحلل غير السريع"، فيما يتعلق بتصنيف الخطورة 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 لو كؤوم المتصلة بها بدرجة ثقة عالية نوعاً ما، وذلك شريطة عدم كشف وجود مجموعات تفاعلية أليفة للإلكترونات أو كامنة الألفة للإلكترونات (Proelectrophile) أو تعمل من خلال آلية خاصة (انظر أعلاه). وتظل هناك مشاكل تتعلق بهذه المواد السمية الخاصة، التي يلزم اختيار قيمة QSAR المناسبة لها بأسلوب نظري. وبقدر عدم وجود معايير بسيطة لتعيين طرائق الفعل السليمة، يتعين تطبيق رأي خبير تجريبي لاختيار نموذج مناسب. وهكذا، يمكن أن يصل خطأ التنبؤات إلى عدة رتب أهمية إذا استخدمت قيمة QSAR غير مناسبة، وفي حالة السمية الأساسية سيكون التنبؤ بسمية أقل وليس أكبر.

م ٩-٦-٤-١٣ السمية المائية الممتدة في الأسماك وبراغيث الماء

ينبغي عدم استخدام قيم محسوبة للسمية المزمدة في الأسماك وبراغيث الماء لإلغاء تصنيف قائم على بيانات تجريبية للسمية الحادة. ولا يتوفر سوى عدد قليل من النماذج المؤكدة لحساب السمية الممتدة في الأسماك وبراغيث الماء. وتوضع هذه النماذج فقط على ترابطات مع لو كؤوم 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 به لقيم السمية الحادة على التمييز الصحيح بين آليات السمية المزمدة غير النوعية والنوعية، وإلا يمكن أن تكون السمية المتنبأ بها خاطئة بمقدار عدة رتب من حيث الأهمية. وينبغي ملاحظة أنه على الرغم من أن فرط سمية مركبات كثيرة^(٤) في اختبار السمية المزمدة يرتبط بفرط سميتها في اختبار السمية الحادة، فإن ذلك ليس هو الحال دائماً.

(٤) فرط السمية $T_c =$ (السمية الأساسية المتنبأ بها) / السمية الملاحظة.

م ٧-٩ تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية

م ٧-٩-١ مقدمة

م ٧-٩-١-١ إن النظام المنسق لتصنيف المواد هو نظام يستند إلى تقييم الخطورة، وأساس تعيين الخطورة هو السمية المائية للمواد والمعلومات المتاحة عن سلوك التحلل والتركز الأحيائي (OECD, 1998). وحيث إن هذه الوثيقة لا تتناول إلا أوجه الخطورة المرتبطة بأية مادة ذائبة في عمود الماء، فإن التعرض لهذا المصدر محدود بقابلية ذوبان المادة في الماء والتوافر الحيوي للمادة في الأنواع الأحيائية التي تعيش في البيئة المائية. وهكذا، تقتصر مخططات تصنيف الخطورة التي تتسم بها الفلزات والمركبات الفلزية على الخطورة التي تحدثها الفلزات ومركباتها عندما تكون متاحة (أي عندما تكون موجودة في شكل أيونات الفلز الذائبة على سبيل المثال M^+ عندما يكون موجوداً 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 الأيونات اللافلزية (مثل أيون CN-) الموجودة في المركبات الفلزية، والتي قد تكون سمية، أو التي قد تكون عضوية وقد تسبب خطورة ناجمة عن التراكم الأحيائي أو استمرار وجودها في البيئة. ويجب أن تؤخذ في الاعتبار أيضاً بالنسبة لهذه المركبات خطورة الأيونات اللافلزية.

م ٧-٩-١-٢ ويحدد مستوى الأيون الفلزي الذي قد يوجد في المحلول نتيجة لإضافة الفلز و/أو مركباته، بقدر كبير، بعمليتين: مدى قدرته على الذوبان، أي قابليته للذوبان في الماء، ومدى قدرته على التفاعل مع الوسط بحيث يتحول إلى أشكال قابلة للذوبان في الماء. ويمكن أن يتباين بشدة معدل ومدى هذه العملية الأخيرة، المعروفة باسم "التحول" لأغراض هذه التوجيهات، بين المركبات المختلفة والفلز نفسه، وهي عامل مهم في تعيين رتبة الخطورة المناسبة. وحيثما تكون البيانات المتعلقة بالتحول متاحة، ينبغي وضعها في الاعتبار عند تحديد التصنيف. ويرد بروتوكول تعيين المعدل السالف الذكر في المرفق ١٠.

م ٧-٩-١-٣ وبصفة عامة، لا يعتبر معدل ذوبان المادة مناسباً لتعيين سميتها المتأصلة. غير أنه بالنسبة للفلزات وكثير من المركبات الفلزية غير العضوية القليلة الذوبان، تكون صعوبات تحقيق الإذابة بتقنيات التذويب العادية شديدة بحيث يتعذر تمييز عمليتي الذوبان والتحول. وهكذا، فإنه حيثما يكون المركب ضعيف الذوبان بدرجة كافية بحيث لا تتجاوز المستويات المذابة بعد محاولات التذويب 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 بالأس الهيدروجيني (pH)، وعسر الماء، ودرجة الحرارة، وما إلى ذلك. وبالإضافة إلى هذه الخواص توجد عوامل أخرى تلعب دوراً في تعيين مستوى أيونات الفلز الذائبة في الماء، منها حجم الجسيمات المختبرة ومساحتها السطحية النوعية، وطول مدة التعرض للوسط، وبالطبع كتلة حمل المادة أو مساحتها السطحية في الوسط. ولذلك، فإنه لا يمكن النظر في بيانات التحول واعتبارها موثوقاً بها لأغراض التصنيف عموماً إلا إذا أجريت الاختبارات وفقاً للبروتوكول القياسي الوارد في المرفق ١٠.

م ٧-٩-١-٤ ويستهدف هذا المرفق توحيد المتغيرات الرئيسية قياسياً بحيث يمكن إرجاع مستوى الأيون المذاب مباشرة إلى حمل المادة المضافة. ذلك أن 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 الخطورة المناسبة للتصنيف. وترد تفاصيل منهجية الاختبار في المرفق ١٠. ويرد فيه وصف للاستراتيجية التي تتبع في استخدام البيانات الناتجة من مخطط الاختبار واشتراطات البيانات المطلوبة لتشغيل تلك الاستراتيجية.

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

م ٧-٩-١-٦ ويمكن أن يتأثر نشوء الأشكال الذائبة بعوامل مثل الأس 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 نتيجة عدد من العمليات (مثل التمدن والتوزع). ويمكن أن تكون هذه العمليات سريعة أحياناً 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 متاحاً من الناحية الحيوية، ولا يعني أن الفلز أصبح غير متاح بصفة دائمة.

م ٧-٩-١-٧ وكثيراً 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 عدم السمية، ولذا فإن الأمر يقتضي وضع عدد

من الافتراضات للمساعدة في التصنيف. ويمكن تعديل هذه الافتراضات إذا أوضحت البيانات المتاحة خلاف ذلك. 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 ذلك افتراض هو أنه بينما يمكن أن ينشأ تنوع صور المواد، فإنها تظل متاحة في الظروف البيئية المعتادة. ويمكن ألا يكون الوضع على هذا النحو دائماً، حسبما هو مبين أعلاه، ويجب أن يدرس بكل عناية أي دليل يوحى بتغيرات في التوافر الحيوي على مدى ٢٨ يوماً. والتراكم الأحيائي للفلزات والمركبات الفلزية غير العضوية هو عملية معقدة، وينبغي 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 وضع افتراض آخر، يمثل نهجاً حذراً، هو أنه في حالة عدم توفر أي بيانات عن قابلية الذوبان، مقيسة أو محسوبة، لمركب فلزي بعينه، تكون المادة قابلة للذوبان بقدر يكفي لإحداث سمية على مستوى ت(ف) ق.٥، وبالتالي يمكن تصنيفها بنفس طريقة تصنيف الأملاح الأخرى القابلة للذوبان. ومرة أخرى، من الواضح أن الحال ليس بهذه الصورة دائماً، وقد يكون من الحكمة الحصول على بيانات مناسبة لقابلية الذوبان.

م ٩-١-٧-٩ ويتناول هذا القسم الفلزات ومركباتها. وتوصف الفلزات والمركبات الفلزية في سياق هذه الوثيقة التوجيهية بالسلمات التالية. ولذلك، فإن المركبات الفلزية العضوية لا تدخل في نطاق هذا القسم:

(أ) الفلزات (M^0)، التي في الحالة الأساسية غير قابلة للذوبان في الماء لكنها يمكن أن تتحول لتعطي شكلاً متاحاً للذوبان. ويعني هذا أن الفلز في حالته الأساسية يمكن أن يتفاعل مع الماء أو مع إلكتروليست مائي مخفف لإعطاء نواتج كاتيونية أو أنيونية قابلة للذوبان، وأن يتأكسد الفلز أو يتحول أثناء هذه العملية مروراً بالحالة المتعادلة أو درجة أكسدة تتراوح بين صفر ودرجة أكسدة أعلى؛

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

غير أنه بينما قد لا تتغير الأكسدة، قد يعطي التفاعل مع الوسط مزيداً من الأشكال القابلة للذوبان. ويمكن اعتبار مركب فلزي شحيح الذوبان مركباً يمكن حساب ناتج قابلية ذوبانه، 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 المترسبة أثناء اختبار التحول/الإذابة، مثل هيدروكسيد الألومنيوم.

م ٢-٧-٩ تطبيق بيانات السمية المائية وبيانات قابلية الذوبان 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 وفقاً لبروتوكول معترف به صالحة لأغراض التصنيف. وينبغي أيضاً الرجوع إلى القسم م ٣-٩ للاطلاع على المسائل العامة الشائعة في تقييم أي عناصر بيانات للسمية المائية لأغراض التصنيف.

م ٢-١-٢-٧-٩ تعقد الفلزات ونشوء الأشكال الفلزية

م ١-٢-١-٢-٧-٩ 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، والأس الهيدروجيني، أن تؤثر في سمية الفلزات بإحدى طريقتين: '١' التأثير في نشوء أشكال كيميائية من الفلز في الماء (والتأثير بالتالي في التوافر) و'٢' التأثير في امتصاص الفلز المتاح وترابطه في الأنسجة الحية.

م ٢-٢-١-٢-٧-٩ وحيثما يكون نشوء الأشكال الفلزية مهماً، يمكن وضع نماذج لتراكيز الأشكال الفلزية المختلفة، بما فيها الأشكال التي يحتل أن تسبب سمية. وقد لا تتاح دائماً طرائق تحليل لعمل تقدير كمي لتراكيز التعرض قادرة على التمييز بين الأجزاء المعقدة وغير المعقدة من المادة المختبرة، أو قد لا تكون هذه الطرائق اقتصادية.

م ٣-٢-١-٢-٧-٩ ويمكن تقدير تعقد الفلزات مع أربطة (ligands) عضوية وغير عضوية في وسط الاختبار والبيئات الطبيعية، وذلك باستخدام نماذج نشوء الأشكال الفلزية. ويمكن استخدام نماذج لنشوء الأشكال الفلزية تتضمن الأس الهيدروجيني، وعسر الماء، والكربون العضوي المذاب (ك ع م)، والمواد غير العضوية مثل نماذج (Brown and Allison, 1987) MINTAQ، و WHAM، (Tipping, 1994)، و (Santore and Driscoll, 1995) CHESS، لحساب الأجزاء غير المعقدة والمعقدة 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 تحويلها إلى البيئات الطبيعية (OECD, 2000).

م ٩-٧-٢-٢ تفسير بيانات قابلية الذوبان

م ٩-٧-٢-٢-١ ينبغي لدى دراسة البيانات المتاحة عن قابلية الذوبان تقييم صلاحيتها وانطباقها على تعيين خطر المركبات الفلزية. وينبغي على وجه الخصوص معرفة الأس 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 قابلية الذوبان 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 لا توجد فيما يظهر سوى توجيهات (متسقة) قليلة جداً عن نطاقات قابلية الذوبان المتعلقة بهذه المصطلحات الوصفية. وحيثما لا يتاح سوى هذه المعلومات، يحتمل أن تدعو الحاجة إلى توليد بيانات قابلية الذوبان باستخدام بروتوكول التحول/الذوبان (المرفق ١٠).

م ٩-٧-٢-٢-٣ اختبار الفحص التمهيدي لتقدير قابلية ذوبان المركبات الفلزية

في حالة عدم توفر بيانات عن قابلية الذوبان، يمكن إجراء "اختبار تمهيدي" لتقدير قابلية الذوبان على أساس أعلى معدل حمل خلال ٢٤ ساعة، كما هو مبين في بروتوكول التحول/الذوبان (المرفق ١٠). ووظيفة اختبار الفحص 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 من اختبار الفحص الواردة تفصيله في بروتوكول التحول/الذوبان، ينبغي استخدام أعلى قيمة قابلية الذوبان تم الحصول عليها في كامل نطاق الأس الهيدروجيني المختبر. وفي حالة عدم توفر بيانات عن النطاق الكامل للأس الهيدروجيني، ينبغي التحقق مما إذا كانت هذه القابلية القصوى للذوبان قد تم الحصول عليها باستخدام نماذج ديناميكية حرارية مناسبة لنشوء الأشكال أو باستخدام طرائق مناسبة أخرى (انظر م ٩-٧-٢-١-٣). وينبغي ملاحظة أن هذا الاختبار لا يستخدم إلا في حالة المركبات الفلزية.

م ٩-٧-٢-٢-٤ الاختبار الكامل لتقدير قابلية ذوبان الفلزات والمركبات الفلزية

تتمثل المرحلة الأولى من هذا الجزء من الدراسة، كما هو الحال في اختبار الفحص، في تعيين الأس الهيدروجيني (الأساس الهيدروجيني) التي يجب إجراء الدراسة عندها. وفي المعتاد، يتعين إجراء الاختبار الكامل عند الأس الهيدروجيني الذي يحقق بلوغ أقصى تركيز لأيونات الفلز الذائبة في المحلول. وفي هذه الحالات، يمكن اختيار الأس الهيدروجيني باتباع التوجيهات ذاتها المبينة في اختبار الفحص.

وعلى أساس البيانات الناتجة 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 تقييم الخطر المرتبط بالمادة على الأمد الطويل، أمكن تمديد الاختبار عند الحمل الضعيف إلى ٢٨ يوماً عند قيمة مناسبة للأس الهيدروجيني.

م ٩-٧-٢-٣ مقارنة بيانات السمية المائية وبيانات قابلية الذوبان

يمكن البت في تصنيف المادة أو عدم تصنيفها بمقارنة بيانات السمية المائية وبيانات قابلية الذوبان. وعند تجاوز قيمة ت(ف)ق.ه، بغض النظر عما إذا كانت بيانات السمية والذوبان قد سجلت عند قيمة الأس الهيدروجيني نفسها وعندما تكون هذه هي البيانات الوحيدة المتاحة، ينبغي تصنيف المادة. وفي حالة توفر بيانات أخرى لقابلية الذوبان توضح أن تركيز الإذابة لن يتجاوز قيمة ت(ف)ق.ه على مدى النطاق الكامل للأس الهيدروجيني، ينبغي ألا تصنف المادة في شكلها القابل للذوبان. ويمكن أن يفترض هذا القرار استخدام بيانات إضافية من اختبارات السموم البيئية أو من نماذج مناسبة لعلاقة التوافر الحيوي - 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 توافرها الحيوي. غير أنه يمكن للأيونات الفلزية أن تنفصل من الوسط المائي تحت تأثير عمليات جيوكيميائية طبيعية. وهناك بيانات وفيرة 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 جداً أن توفر توجيهات لمثل هذه التقديرات، وينبغي تناولها على أساس دراسة كل حالة على حدة. غير أنه يمكن أخذ الاعتبارات التالية في الحسبان:

(أ) التغيرات في نشوء أشكال فلزية إذا كانت تؤدي إلى تكوين أشكال غير متاحة، غير أنه يجب أيضاً، أخذ احتمال إعادة التحول إلى الشكل الأول في الاعتبار؛

(ب) التغيرات التي تؤدي إلى تكوين مركب فلزي ذي قابلية ذوبان أقل كثيراً من قابلية ذوبان المركب الفلزي موضع الدراسة.

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

م ٩-٧-٤ التراكم الأحيائي

م ٩-٧-٤-١ بينما يعتبر لو كؤوم معياراً جيداً للتنبؤ بمعامل التركيز 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 برأي خبير.

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 بحذر. وهذا مهم بشكل خاص بالنسبة للفلزات الأساسية من وجهة النظر البيولوجية. ذلك أن الفلزات 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 لامتصاص الفلز لتلبية المتطلبات الغذائية، وفي هذه الأحوال يمكن النظر إليها كظاهرة عادية. فضلاً 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 حدياً معيناً أو تتغلب على آلية التنظيم، قد يسبب ذلك ضرراً للكائنات. لذلك، فعندما لا يكون الفلز أساسياً أو عندما يكون التركيز الأحيائي لفلز أساسي أعلى من المستويات الغذائية، ينبغي إيلاء اعتبار خاص لخطر التركيز الأحيائي والمشاكل 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 ترد أدناه مخططات تصنيف الفلزات والمركبات الفلزية، كما ترد موجزة في صورة بيان تخطيطي في الشكل م ٩-٧-١. وهناك عدة مراحل في هذه المخططات تستخدم فيها البيانات لأغراض اتخاذ القرار. وليس الهدف من مخططات التصنيف التوصل إلى بيانات جديدة. وسيكون من الضروري في حالة عدم توفر بيانات صحيحة استخدام جميع البيانات المتاحة ورأي الخبراء.

وفي الأقسام التالية، فإن الإشارة إلى المعيار ت(ف) ق. تحيل 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. للمركبات الفلزية، يكون من المهم التأكد من أن يُعبر عن البيانات المستخدمة كمبرر للتصنيف 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.هـ للمركب الفلزي = ت(ف)ق.هـ للفلز × (الوزن الجزيئي للمركب/الوزن الذري للفلز)
وقد يلزم تصحيح البيانات المتعلقة بالتركيز الذي بدون تأثير ملحوظ (NOEC) تبعاً للوزن الجزيئي للمركب الفلزي.

م ٢-٥-٧-٩ استراتيجية تصنيف الفلزات

م ١-٢-٥-٧-٩ عندما تكون قيمة ت(ف)ق.هـ للأيونات الفلزية موضع الدراسة أعلى من ١٠٠ مغم/ل، تنتفي الحاجة إلى مواصلة النظر في تصنيف الفلزات المعنية.

م ٢-٢-٥-٧-٩ أما عندما تكون قيمة ت(ف)ق.هـ للأيونات الفلزية المعنية ≥ 100 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 ٣-٢-٥-٧-٩ وحيثما لا تتوفر مثل هذه البيانات، أي عند عدم وجود بيانات واضحة وموثوق بها بدرجة كافية تبين عدم التحول إلى أيونات فلزية، ينبغي تصنيف المنتج كإجراء أمان (أي فئة السمية المزمدة ٤)، لأن سمية هذه الأشكال الفلزية القابلة للذوبان تعتبر مقلقة بشكل كافٍ يوجب تصنيفها.

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

م ١-٤-٢-٥-٧-٩ 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 الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المنخفض للمادة المختبرة \leq قيمة ت(ف)ق.هـ، تصنّف المادة في فئة السمية الحادة ١. ويصنّف أيضاً في فئة السمية المزمدة ١ إذا لم يوجد دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ب) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المتوسط للمادة المختبرة \leq قيمة ت(ف)ق.هـ، تصنّف المادة في فئة السمية الحادة ٢. ويصنّف أيضاً في فئة السمية المزمدة ٢ إذا لم يوجد دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ج) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المرتفع للمادة المختبرة \leq قيمة ت(ف)ق.هـ، تصنّف المادة في فئة السمية الحادة ٣. ويتم أيضاً التصنيف في فئة السمية المزمدة ٣ إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء.

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

إذا انتهت العملية المبينة في م ١-٤-٢-٥-٧-٩ بالتصنيف في فئة السمية المزمدة 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 يوماً بهدف إظهار أنه يجوز تعديل التصنيف. فإذا اتضح بالنسبة للمواد المصنفة في الفئات ٢ أو ٣ أو ٤ للسمية المزمدة أن تركيز الأيونات الفلزية الذائبة في حالة معدل الحمل المنخفض للمادة المختبرة بعد مدة إجمالية مقدارها ٢٨ يوماً \geq قيم التركيز بدون تأثير ملحوظ للأجل الطويل، أمكن إلغاء هذا التصنيف.

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

م ١-٣-٥-٧-٩ حيثما تكون قيمة ت(ف)ق.هـ للأيونات الفلزية موضع الدراسة < 100 مغم/ل، تنتفي الحاجة إلى مواصلة النظر في تصنيف المركبات الفلزية المعنية.

م ٢-٣-٥-٧-٩ إذا كانت قيمة قابلية الذوبان \leq قيمة ت(ف)ق.هـ، تصنّف المادة على أساس الأيونات القابلة للذوبان.

م ١-٢-٣-٥-٧-٩ تعتبر جميع المركبات الفلزية التي تكون قابليتها للذوبان في الماء (سواء المقيسة، مثلاً في اختبار فحص للذوبان خلال ٢٤ ساعة، أو المقدرة، مثلاً من بيانات ناتج الذوبان) \leq قيمة ت(ف)ق.هـ للأيونات الفلزية الذائبة، مركبات فلزية سهلة الذوبان.

وينبغي توخي الحذر في الحالة التي تكون فيها قابلية الذوبان قريبة من قيمة السمية الحادة لأن الظروف التي يجري فيها قياس قابلية الذوبان يمكن أن تختلف بشكل ملحوظ عن ظروف اختبار السمية الحادة. وفي هذه الحالة، يفضل استخدام نتائج اختبار فحص الذوبان.

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

(أ) إذا كانت قيمة ت(ف)ق.٥ للأيونات الفلزية الذائبة ≥ 10 مغم/ل، يصنف المركب في فئة السمية الحادة ١. ويتم التصنيف أيضاً في الفئة الزمنية ١، إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ب) إذا كانت قيمة ت(ف)ق.٥ للأيونات الفلزية الذائبة للمركب المختبر < 10 مغم/ل، لكن ≥ 10 مغم/ل، يصنف المركب في فئة السمية الحادة ٢. ويصنف المركب أيضاً في فئة السمية الزمنية ٢ إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ج) إذا كانت قيمة ت(ف)ق.٥ للأيونات الفلزية الذائبة < 10 مغم/ل، لكن ≥ 100 مغم/ل، يصنف في فئة السمية الحادة ٣. ويتم التصنيف في فئة السمية الزمنية ٣ أيضاً إذا لم يوجد دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء.

م ٩-٧-٥-٣-٣ إذا كانت قيمة قابلية الذوبان $>$ قيمة ت(ف)ق.٥، يمكن أن يصنف المركب في فئة السمية الزمنية ٤.

م ٩-٧-٥-٣-٣-١ في سياق معايير التصنيف، تعرف المركبات الفلزية الضعيفة الذوبان بأنها المركبات التي تكون لها قابلية الذوبان معروفة (مقيسة، مثلاً باستخدام اختبار فحص الذوبان لمدة ٢٤ ساعة، أو مقدره، مثلاً من ناتج الذوبان) أقل من قيمة ت(ف)ق.٥ للأيون الفلزي القابل للذوبان. وفي هذه الحالات، ينبغي تطبيق تصنيف مبدئي للمركب من قبيل الأمان (فئة السمية الزمنية ٤).

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

في حالة المركبات 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.٥، يستعاض التصنيف القاصر بالتصنيف التالي:

(أ) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل الضعيف \leq قيمة ت(ف)ق.٥، يصنف المركب في فئة السمية الحادة ١. ويصنف في فئة السمية الزمنية ١ أيضاً إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ب) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المتوسط \leq قيمة ت(ف)ق.٥، يصنف المركب في فئة السمية الحادة ٢. ويصنف في فئة السمية الزمنية ٢ أيضاً إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء؛

(ج) إذا كان تركيز الأيونات الفلزية الذائبة لمعدل الحمل المرتفع \leq قيمة ت(ف)ق.٥، يصنف المركب في فئة السمية الحادة ٣. ويصنف في فئة السمية الزمنية ٣ أيضاً إذا لم يتوفر دليل على انفصال سريع من عمود الماء وعلى عدم حدوث تراكم أحيائي على السواء.

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

إذا انتهت العملية المبينة في م ٩-٧-٥-٣-٣-٢ بالتصنيف في فئة السمية الزمنية 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 يوماً، بهدف إظهار أنه يجوز تعديل التصنيف. فإذا اتضح، بالنسبة للمواد المصنفة في الفئات ٢ أو ٣ أو ٤ للسمية الزمنية أن تركيز الأيونات الفلزية الذائبة في حالة معدل الحمل المنخفض للمادة المختبرة بعد مدة إجمالية مقدارها ٢٨ يوماً أقل من أو مساوية لقيم التركيز بدون 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 إضافة إلى ذلك المساحة السطحية، بارامترًا حاسماً من حيث إن أي اختلاف في الحجم أو المساحة السطحية موضع الاختبار قد يؤدي إلى تغير واضح في مستويات الأيونات الفلزية المنطلقة في أية مدة زمنية بعينها. وعليه، 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 المتأتية 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 للشكل البلوري) و/أو حيثما يكون المسحوق ناتجاً بطريقة خاصة ولا يمكن إنتاجه من الفلز المتكتل، يمكن أن يوضع تصنيف الفلز المتكتل على أساس 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 ذاته. غير أنه في الحالات العادية لا يتوخى وضع أكثر من اقتراحين لتصنيف فلز واحد.

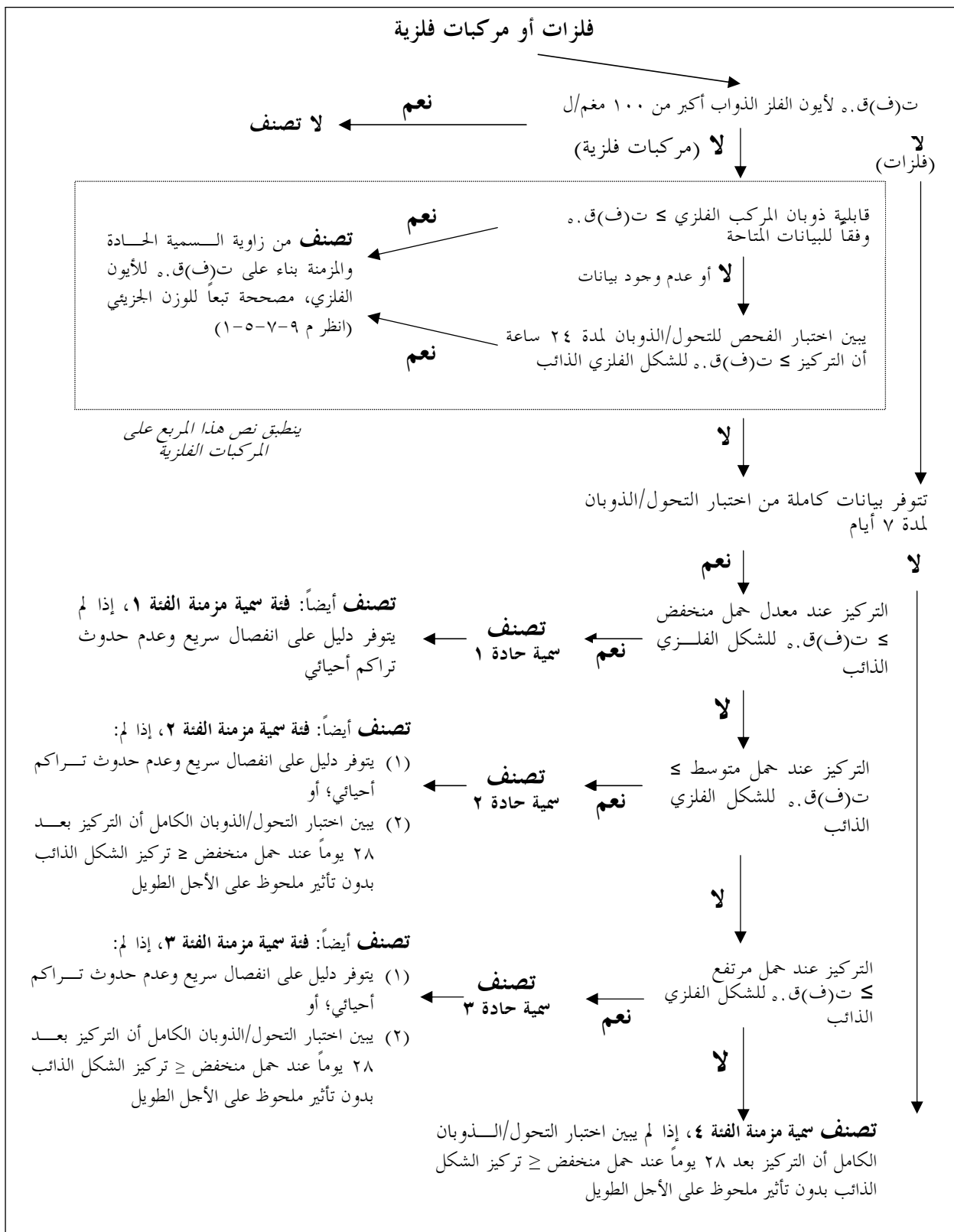
م ٩-٧-٥-٤-٢ أما الفلزات التي يكون حجم جسيماتها أقل من القطر الأصلي وهو ١ مم، فإنه يمكن اختبارها على أساس كل حالة على حدة. ويمكن الإشارة على سبيل المثال إلى المساحيق الفلزية المنتجة بتقنية إنتاج مختلفة، أو المساحيق التي تظهر سرعة ذوبان (أو تفاعل) أكبر من الشكل المتكتل، وهو ما يؤدي إلى تصنيف في رتبة خطورة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

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

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

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 الترابطية والعلاقة مع بيانات سمية مناسبة، تعيين مسطح نوعي حرج للمادة يناظر قيمة ت(ف)ق.، ثم تحويل هذا المسطح النوعي الحرج للكيمياء المختبرة المنخفضة والمتوسطة والمرتفعة المستخدمة في تعيين الخطورة. ويمكن لهذا النهج، وإن كان لا يستخدم عادة لأغراض التصنيف، أن يعطي معلومات مفيدة لأغراض الوسم والقرارات اللاحقة.

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



المرفق ٩

التذييل الأول

تعيين قابلية تحلل 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 قابلية التحلل. وليس الهدف هنا بأي حال تقديم حصر شامل لطرائق اختبار قابلية التحلل، وإنما وضع هذه الطرائق وحسب في سياق تصنيف الخطورة بالنسبة للبيئة المائية.

٢- قابلية التحلل غير الأحيائي

١-٢ يشمل التحلل غير الأحيائي التحول الكيميائي والتحول الكيميائي بالضوء. 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 ومن أمثلة عمليات التحول الكيميائي في البيئة المائية التحلل بالماء، والاستبدال الأليف للنواة، والإزالة، وتفاعلات الأكسدة والاختزال (Schwarzenbach *et al.*, 1993). وغالباً ما يعتبر التحلل بالماء أهم هذه العمليات، وهي عملية التحول الكيميائي الوحيدة التي توجد بشأها مبادئ توجيهية دولية للاختبار. وتبنى اختبارات التحلل غير الأحيائي للمنتجات الكيميائية عامة على أساس تعيين سرعات التحول في ظروف قياسية.

٣-٢ التحلل بالماء

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 أحيائياً أو غير أحيائي، لكن الدراسة تقتصر هنا على التحلل غير الأحيائي بالماء. وهو يمكن أن يحدث بآليات متنوعة عند أساس هيدروجينية pH مختلفة (تحلل متبادل بالماء أو تحلل بالماء محفز بحمض أو مادة قاعدية)؛ وقد تعتمد سرعات التحلل بالماء بشدة على الأس الهيدروجيني.

٢-٣-٢ ويتوفر توجيهان لتقييم التحلل غير الأحيائي بالماء، التوجيه ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD) "التحلل بالماء تبعاً للأس الهيدروجيني"، (OPPTS 835.2110)، والتوجيه 835.2130 OPPTS "التحلل بالماء تبعاً للأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة". وفي حالة توجيه الاختبار ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، يعين المعدل الكلي للتحلل بالماء عند قيم مختلفة للأس الهيدروجيني في ماء نقي منظم. وينقسم الاختبار إلى جزأين، اختبار أولي يجرى للمواد الكيميائية التي لا تعرف لها معدلات تحلل بالماء، واختبار تفصيلي بدرجة أكبر يجرى للمواد الكيميائية المعروفة أنها غير مستقرة من زاوية التحلل بالماء وللمواد الكيميائية التي أظهر اختبارها الأولي سرعة تحللها بالماء. وفي الاختبار الأولي، يقاس تركيز المادة الكيميائية في محاليل منظمة عند أساس هيدروجينية في النطاق الذي يوجد عادة في البيئة (أساس 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 ثابتاً من زاوية التحلل بالماء، وإلا أجري عليها الاختبار التفصيلي. وفي الاختبار التفصيلي، يعين المعدل الكلي للتحلل بالماء عند ثلاثة أساس هيدروجينية (٤، ٧، ٩) عن طريق قياس تركيز المادة تبعاً للزمن. ويعين معدل التحلل بالماء عند درجات حرارة مختلفة بحيث يمكن إجراء عمليات استيفاء (استكمال) داخلي أو استكمال خارجي لدرجات الحرارة السائدة في البيئة. ويتطابق الاختبار 835.2130 OPPTS في التصميم تقريباً مع توجيه الاختبار ١١١ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ويتمثل الاختلاف الرئيسي في معالجة البيانات.

٣-٣-٢ وتجدر الإشارة إلى أنه إلى جانب التحلل بالماء، تغطي ثوابت سرعة التحلل بالماء التي تعين في الاختبارات جميع حالات التحول غير الأحيائي الأخرى التي يمكن أن تحدث في عدم وجود الضوء في الظروف المعينة للاختبار. وقد وُجد اتفاق جيد بين معدلات التحلل بالماء 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 المائي الضوئي، لكن توجد وثيقة توجيهية تتعلق بالتحلل المائي الضوئي المباشر (OECD, 1997) ويفترض أن الوثيقة التوجيهية ستشكل الأساس لتوجيه مرتقب. ووفقاً للتعريف الموضوعية في هذه الوثيقة التوجيهية، يمكن أن يأخذ التحول الضوئي للمركبات في الماء شكل تحول ضوئي أولي أو تحول ضوئي ثانوي، حيث يمكن تقسيم التحول الضوئي الأولي إلى تحلل ضوئي مباشر وغير مباشر. والتحول الضوئي المباشر هو الحالة التي تمتص فيها المادة الكيميائية الضوء وتتحول كنتيجة مباشرة لذلك. والتحول الضوئي غير المباشر هو الحالة التي تنقل فيها أنواع 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 متفاعلة قصيرة العمر، مثل جذور الهيدروكسي، أو جذور البيروكسي، أو الأكسجين الأحادي، تتكون في وجود الضوء بتفاعلات أنواع مثارة مثل الحمض الدبالي (humic acid) أو أحماض الفلبيك (fulvic acid) أو النترات المثارة.

٢-٤-٢ وهكذا لا يتوفر حالياً 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 فحص للتحلل الضوئي غير المباشر". ويستخدم التوجيه الأول نهجاً متعدد المستويات. وفي المرحلة الأولى، يُحسب ثابت معدل التحلل الضوئي الأقصى (أدى عمر نصفي) من قيمة مقيسة لقابلية الامتصاص 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 مقياس تسفيح (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، فقط عندما تكون المياه نقية ومشبعة بالهواء، وهو ما قد لا يكون عليه الحال في البيئة. غير أنه يمكن توسيع النتائج على ظروف بيئية أخرى باستخدام برنامج حاسوبي يأخذ في الاعتبار التخفيف في المياه الطبيعية وغير ذلك من العوامل ذات الصلة.

٣-٤-٢ ويتعلق اختبار الفحص وفقاً 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 كلاً 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 وفقاً للتعريف المبينة في الوثيقة التوجيهية الواردة في المرفق ٩. وفي التطبيق العملي للاختبار، تستخدم مواد دبالية تجارية لتحضير مياه دبالية اصطناعية تحاكي المياه الطبيعية. وتجدر الإشارة إلى أن معدل التحول الضوئي غير المباشر المقيس لا يكون صحيحاً إلا للموسم وخط العرض اللذين قيس فيهما، ولا يمكن نقل النتائج لخطوط عرض أو مواسم أخرى.

٣- قابلية التحلل الأحيائي

١-٣ لا يرد أدناه سوى لمحة موجزة عن طرائق الاختبار. وينبغي للحصول على مزيد من المعلومات الرجوع إلى وثيقة الاستعراض التفصيلي عن اختبار قابلية التحلل الأحيائي، وهي وثيقة شاملة لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي.

٢-٣ قابلية التحلل الأحيائي السهل

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

٢-٢-٣ واختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل 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 لوسط الاختبار ١٠ - ١٠^٤ خلية/مل؛

- (د) لا يسمح بتكيف مسبق لوسط الاختبار؛
- (هـ) مدة اختبار ٢٨ يوماً متضمنة فترة زمنية ١٠ أيام لحدوث التحلل باستثناء طريقة (MITI IOECD Test) (Guideline 301C)؛
- (و) درجة حرارة اختبار أقل من ٢٥°س؛ و
- (ز) مستويات حدية ٧٠ في المائة (زوال الكربون العضوي المذاب) أو ٦٠ في المائة (تطور الطلب من الأكسجين أو تطور إنتاج ثاني أكسيد الكربون) يبين التمدد الكامل (نظراً 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 قابلية التحلل الأحيائي السهل 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 التقليدية (مثل الاختبار C.5 للاتحاد الأوروبي) يمكن أن تثبت ما إذا كانت مادة ما سهلة التحلل 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 القيمة الحدية، المحدد عند ٥٠ في المائة وفقاً للمعايير المقترحة لتصنيف الخطورة، أقل من نظيره في اختبارات قابلية التحلل السهلة.
- ٥-٢-٣ ويمكن اعتبار الاختبار التمهيدي لقابلية التحلل الأحيائي السهل في مياه البحر (توجيه الاختبار ٣٠٦ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) بمثابة طريقة موازية لاختبارات قابلية التحلل السهل في مياه البحر. ويمكن اعتبار المواد التي يبلغ معدل تحللها مستوى القيمة الحدية في التوجيه ٣٠٦ لمنظمة التعاون والتنمية (زوال الكربون العضوي المذاب بنسبة أعلى من ٧٠ في المائة أو استهلاك الطلب النظري من الأكسجين بنسبة أعلى من ٦٠ في المائة) مواد ذات قابلية تحلل أحيائي سهل لأن إمكانية التحلل تكون عادة أضعف في مياه البحر منها في المياه العذبة.
- ٣-٣ قابلية التحلل الأحيائي المتأصل**
- ١-٣-٣ صممت اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل لتعيين ما إذا كانت مادة ما أية قدرة على التحلل. ومن أمثلة هذه الاختبارات المبادئ التوجيهية للاختبارات A-C 302 لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، والاختباران C.9 و C.12 للاتحاد الأوروبي، والاختبار ASTM E 1625-94.
- ٢-٣-٣ وشروط الاختبار الأساسي التي تدعم تقييم قدرة التحلل المتأصلة هي:
- (أ) تعرض المادة المختبرة الممتد لوسط الاختبار، 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 قابلية التحلل الأحيائي المتأصلة على أن المادة المختبرة لن تدوم إلى ما لا نهاية في البيئة، ولكن يمكن الاعتماد على قابلية تحلل أحيائي سريعة وكاملة للمادة. وتدل النتيجة التي تشير إلى نسبة تمدد 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).
- ٤-٣-٣ وفي اختبارات عديدة لقابلية التحلل الأحيائي المتأصل لا يقاس سوى زوال المادة المختبرة. ولا توضح مثل هذه النتيجة إلا قابلية التحلل الأحيائية الأولية، ولا توضح التمدد النهائي. إذ يمكن أن تتكون نواتج تحلل دائمة (صامدة) إلى حد ما. ولا تدل قابلية التحلل الأحيائي الأولى على أنه سيحدث تحلل نهائي للمادة في البيئة.

٣-٣-٥ وتتبع في اختبارات قابلية التحلل الأحيائي المتأصل نهج مختلفة كثيراً عنها في اختبارات قابلية التحلل السهل، وبخاصة الاختبار MITI II (التوجيه 302C لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي)، الذي يستخدم تركيزاً لوسط الاختبار لا يمثل سوى ثلاثة أمثال نظيره في اختبار قابلية التحلل الأحيائي السهل MITI II. كما أن اختبار زان - ويلتر (Zahn - Wellens) (التوجيه 302B لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي) هو اختبار ضعيف نسبياً لقابلية التحلل المتأصل. غير أنه رغم أن قابلية التحلل في هذه الاختبارات ليست أقوى كثيراً منها في اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل، فإن النتائج يمكن أن تستكمل من الخارج لظروف اختبارات قابلية التحلل الأحيائي السهل وفي البيئة المائية.

٤-٣ اختبارات محاكاة البيئة المائية

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

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

(أ) استخدام عينة مياه طبيعية (وترسبات طبيعية) كوسط اختبار؛

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

٣-٤-٣ ويوصى باستخدام مركبات للاختبار موسومة إشعاعياً لتسهيل تعيين التحلل النهائي. أما إذا لم يمكن سوى تعيين زوال المادة المختبرة بالتحلل الكيميائي، فإن قابلية التحلل الأولى 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 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 أيضاً اختبارات لمحاكاة قابلية التحلل في محطات معالجة مياه المجاري، مثل التوجيه 303 A لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (محطات المعالجة بالحماة المنشطة، واختبار الاتحاد الأوروبي C-10. واقترح مؤخراً اختبار محاكاة جديد باستخدام تركيزات منخفضة من الملوثات العضوية (Nyhlm et al., 1996).

٦-٣ قابلية التحلل اللاهوائي

٣-٦-١ تعين طرائق اختبار قابلية التحلل اللاهوائي قابلية المادة المختبرة للتحلل الأحيائي تحت الظروف اللاهوائية. ومن أمثلة هذه الاختبارات اختبار (E) ISO 11734: 1995، والاختبار ASTM E 1196-92، والاختبار OPPTS 835.3400.

٣-٦-٢ تعين قابلية التحلل اللاهوائي أثناء مدة تصل إلى ٨ أسابيع تحت ظروف الاختبار التالية:

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

(ب) استخدام حمأة مهضومة لاهوائياً؛

(ج) درجة حرارة الاختبار ٣٥°س؛

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

٣-٦-٣ ويُقيّم التحلل النهائي على أساس إنتاج الغاز. غير أنه يمكن أيضاً تقييم التحلل الأولي بقياس المادة الأم المتبقية.

٧-٣ التحلل في التربة والترسبات

١-٧-٣ تنتهي مواد 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 في الميدان الاقتصادي لقابلية التحلل الأحيائي المتأصل في التربة، الذي يناظر الاختبار OPPTS 835.3300.

٢-٧-٣ وفيما يلي السمات الخاصة للاختبار التي تكفل تعيين قابلية التحلل المتأصل في التربة:

(أ) استخدام عينات تربة طبيعية بدون وسط اختبار إضافي؛

(ب) استخدام مادة اختبار موسومة إشعاعياً؛

(ج) تعيين تكوين ثاني أكسيد الكربون الموسوم إشعاعياً.

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

٤-٧-٣ وتجري في الوقت الراهن صياغة توجيهين جديدين لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي 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 التمدد النهائي أو قابلية التحلل الأولية تبعاً لطريقة التحليل المستخدمة لتقدير تحول المادة المختبرة.

٨-٣ طرائق تقدير قابلية التحلل الأحيائي

١-٨-٣ تطورت في السنوات الأخيرة إمكانيات لتقدير الخصائص البيئية للمواد، ومن بينها أيضاً طرائق للتنبؤ بقابلية التحلل الأحيائي للمواد العضوية (مثل برنامج BIOWIN لاحتمالات التحلل الأحيائي لشركة Syracuse Research Corporation). وأجرت منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (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 تطبيقاً. فهو يوفر تقديراً نوعياً لاحتمالات التحلل الأحيائي البطيء أو السريع في وجود مجموعة مختلطة من الكائنات الدقيقة في البيئة. وتم تقييم إمكانية تطبيق البرنامج في إطار المشروع المشترك US EPA/EC لتقييم علاقة التركيب - النشاط (الكمية) SAR (Q) (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ١٩٩٤) وكذلك قام بتقييمه بيدرسن وآخرون (١٩٩٥).

٢-٨-٣ وقد اختيرت مجموعة بيانات صلاحية للبيانات المقيسة تجريبياً للتحلل الأحيائي من بين البيانات الواردة في (1992) MITI، 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 قابلية التحلل الأحيائية لهذه المواد باستخدام معامل التقدير اللاخطي بالبرنامج المذكور (وهو الأكثر موثوقية) ومقارنة النتائج مع البيانات المقيسة. وأمكن التنبؤ بقابلية التحلل "السريع" ل ١٦٢ مادة، لكن كانت ٤١ مادة فقط (٢٥ في المائة) سهلة التحلل بالفعل في اختبار MITI I. وأمكن التنبؤ بأن ١٤٢ مادة بطيئة التحلل، وهو ما أكدته عدم سهولة تحلل ١٣٨ مادة (٩٧ في المائة) في اختبار MITI I. 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 التحلل.

٣-٨-٣ وتم التوصل إلى الاستنتاج نفسه في المشروع المشترك US EPA/EC لتقييم علاقة التركيب - النشاط (الكمية) QSARs باستخدام البيانات التجريبية وبيانات QSAR بشأن المواد الجديدة المسجلة في الاتحاد الأوروبي. وبني التقييم على تحليل تنبؤات QSAR بشأن ١١٥ مادة تم أيضاً اختبارها عملياً في اختبارات قابلية التحلل السهل. وكانت ٩ مواد فقط قابلة للتحلل 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 يحتمل أن أغلبية التنبؤات أجريت باستخدام طرائق أدرجت لاحقاً في برنامج احتمالات التحلل الأحيائي.

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

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

المرفق ٩

التذييل الثاني

العوامل المؤثرة في قابلية التحلل في البيئة المائية

١- مقدمة

١-١ لا تتناول معايير التصنيف الخاصة بمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي إلا الخطورة على البيئة المائية. غير أن تصنيف الخطورة يعتمد بالدرجة الأولى على بيانات تستمد من اختبارات تجرى في ظروف المختبر و نادراً ما تكون مشاهدة للظروف السائدة في البيئة. لذلك، ينبغي للتنبؤ بالخطورة في البيئة المائية مراعاة تفسير بيانات الاختبارات التي يتم الحصول عليها في المختبر.

١-٢ وقد كان تفسير البيانات الناتجة من اختبارات قابلية التحلل الأحيائي للمواد العضوية موضع دراسة تفصيلية في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD, 1995).

١-٣ إن الظروف التي تلاحظ في البيئة تختلف بشدة عموماً 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 مهماً في قابلية التحلل:

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

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

(ج) العوامل المتعلقة بالبيئة (الظروف الكيميائية - الفيزيائية، ووجود المغذيات، وتوافر المادة).

ويرد أدناه مزيد من البحث لهذه الجوانب.

٢- وجود كائنات دقيقة فعالة

٢-١ يتوقف التحلل في البيئة المائية على وجود كائنات قوية فعالة بعدد كاف. وتتركب المجموعات الميكروبية الطبيعية من كتلة أحيائية شديدة التنوع، ويمكن للكتلة الأحيائية أن تتكيف عند إدخال مادة "جديدة" بتركيز كاف من أجل حل هذه المادة. وكثيراً ما ينشأ تكيف المجموعة 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، وتكوّن قدرة على تحمل السمية.

٢-٢ ويحدث التكيف خلال مرحلة "تباطؤ" هي المدة الزمنية من بدء التعرض حتى بداية حدوث تحلل ملحوظ. ويبدو من الواضح أن مدة مرحلة التلكؤ تتوقف على الوجود المبدئي لعوامل التحلل الفعالة. ويتوقف هذا أيضاً على تاريخ المجموعة الميكروبية، أي احتمال أن تكون هذه المجموعة قد تعرضت للمادة من قبل. وذلك يعني أنه في حالة استخدام مادة غريبة عن الحيوانات وواسعة الانتشار طوال عدة سنوات، يزيد احتمال وجود عوامل فعالة مسببة للتحلل لهذه المادة. ويكون ذلك هو الحال بوجه خاص في البيئات التي تستقبل انبعاثات، من قبيل محطات المعالجة البيولوجية لمياه المجاري. وكثيراً ما تكون نتائج التحلل متسقة بدرجة أكبر في الاختبارات التي تستخدم فيها أوساط اختبار مأخوذة من مياه ملوثة بالمقارنة بأوساط الاختبار المأخوذة من مياه غير ملوثة (OECD, 1995; Nyholm and Ingerslev, 1997).

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

(أ) العدد المبدئي للعوامل الفعالة المسببة للتحلل في الكتلة الأحيائية (التناسب والعدد)؛

(ب) وجود سطوح للاتصاق؛

(ج) تركيز مادة الأساس وتوافرها؛

(د) وجود مواد أساس أخرى.

٤-٢ ويتوقف طول مرحلة التباطؤ على العدد المبدئي للعوامل الفعّالة المسببة للتحلل، وبالنسبة للمواد السمية، على قدرة هذه العوامل على البقاء وعلى معاودة نشاطها. وتؤخذ عينات أوساط الاختبار من محطات معالجة مياه المجاري لاستخدامها في الاختبارات القياسية لقابلية التحلل الأحيائية السهل. ونظراً لأن حمل الملوثات في الاختبار يكون عادة أكبر منه في البيئة، فإن كلاً من تناسب وعدد الكائنات الفعّالة المسببة للتحلل قد يكون أعلى من نظيره في البيئة المائية الأقل تلوثاً. غير أنه يصعب تعيين كم ستكون مرحلة الكمون أطول في البيئة المائية من نظيرتها في اختبار في المختبر بسبب احتمال انخفاض العدد المبدئي لعوامل التحلل الفعّالة.

٥-٢ وعلى مدى فترات زمنية طويلة، لا يكون التركيز المبدئي للعوامل الفعّالة المسببة للتحلل مهماً نظراً لأنها تنمو عند توفر مادة الأساس المناسبة بتركيزات كافية. غير أنه إذا كانت قابلية التحلل في فترة زمنية قصيرة تثير القلق، فإنه ينبغي أخذ التركيز المبدئي للكائنات الدقيقة الفعّالة المسببة للتحلل في الاعتبار (Scow, 1982).

٦-٢ ومن العوامل التي تُعجّل التكيف أيضاً وجود كتل متلبدة، 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 التربة. إلا أن العدد الإجمالي للكائنات الدقيقة في اختبارات قابلية التحلل السهل وفي البيئة المائية تكون له درجات العظم ذاتها: $10^4 - 10^6$ خلية/مل في اختبارات قابلية التحلل الأحيائية السهل و $10^2 - 10^6$ خلية/مل أو أكثر في المياه السطحية (Scow, 1982). ولهذا، ربما لا يكتسب هذا العامل سوى أهمية ضئيلة.

٧-٢ وعند التعامل مع بيانات مستكملة من الخارج إلى الظروف البيئية، قد يكون من المفيد التمييز بين الأوساط الشحيحة بالمغذيات 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 عادة ذات ألفة أكبر لمواد الأساس، ولكن معدلات نموها أقل وأزمنة تولدها أطول من الكائنات التي تزدهر في البيئات الغنية بالغذاء (OECD, 1995). وفضلاً عن ذلك، فإن كائنات البيئات الشحيحة الغذاء تكون غير قادرة على التسبب في تحلل المواد الكيميائية الموجودة بتركيزات أعلى من ١ مغم/ل، بل إن الكثير منها يثبط عند التركيزات الأعلى. وعلى خلاف ذلك، تتطلب كائنات البيئات الغنية بالغذاء تركيزات أعلى من مادة الأساس قبل أن يبدأ التمعدن، وهي تزدهر عند تركيزات أعلى من التركيزات في حالة كائنات البيئات الشحيحة الغذاء. وهكذا، يتوقف أدنى قيمة حدية للتحلل في البيئة المائية على ما إذا كانت المجموعة الميكروبية طائفة تزدهر في ظروف شح الغذاء أو وفرة الغذاء. إلا أنه ليس من الواضح ما 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 وعليه، فإنه يمكن أن نستنتج من المناقشة السابقة أن فرصة وجود كائنات دقيقة فعّالة مسببة للتحلل 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). وكثيراً ما تكون هذه البيئات غنية بالغذاء، ولذلك، قد يتطلب التحلل تركيزات مرتفعة نسبياً من المواد قبل بدء عملية التحلل. ومن ناحية أخرى، قد تفتقر المياه النقية إلى الأنواع الأحيائية الفعّالة، ولا سيما الأنواع الفعّالة المسببة للتحلل المنتجة الكيميائية التي تلتقى في البيئة أحياناً متفرقة فقط، مثل المواد الكيميائية التي تنتج بكميات قليلة.

٣- العوامل المتعلقة بمواد الأساس

١-٣ تركيز المادة المختبرة

٣-١-١ في معظم الاختبارات المعملية، 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 يدعم نمو الكائنات الدقيقة عندما تقل تركيزات مادة الأساس دون مستوى قيمة حدية مقدارها ١٠ ميكروغرام/ل تقريباً؛ بل إنه عندما تكون التركيزات أقل من ذلك، لا يتوفر القدر الكافي من الطاقة اللازمة لاستمرار حياة المجموعة الميكروبية (OECD, 1995). وربما يفسر هذه القيمة الحدية الدنيا الافتقار إلى الحافز الكافي عند هذا المستوى من تركيز مادة الأساس لبدء حدوث استجابة أنزيمية (Scow, 1982). وهذا يعنى بصفة عامة أن تركيزات مواد عديدة موجودة في البيئة المائية منخفضة بحيث يصعب أن تشكل هذه المركبات مواد أساس أولية بالنسبة للكائنات الدقيقة المسببة للتحلل.

٣-١-٢ ومن ناحية أخرى، تعتمد حركية التحلل على تركيز المادة (S_0) بالنسبة لثابت التشبع (K_s) حسبما هو مبين في معادلة 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 كثيراً من ثابت التشبع، وهو ما يمثل الوضع العادي في معظم البيئات المائية. وفي حالة انخفاض كثافة الكائنات الدقيقة (أقل من ١٠ - ١٠^٦ خلية/مل) (على سبيل المثال في المياه الشحيحة الغذاء)، تنمو المجموعة 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 كبيراً بقدر يكفي لموازنة نمو الخلايا وتنطبق حركية من الدرجة الأولى، أي أن معدل التحلل يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز مادة الأساس. وفي الواقع العملي، قد يتعذر التمييز بين هذين النوعين من الحركية بسبب عدم موثوقية البيانات (OECD, 1995).

٣-١-٣ وخلاصة القول، إن المواد الموجودة بتركيزات منخفضة (أقل من ١٠ ميكروغرام/ل، مثلاً) قد لا تتحلل كمواد أساس أولية في البيئة المائية. وفي التركيزات الأعلى، قد تتحلل المواد السهلة التحلل كمواد أساس أولية في البيئة بمعدل تحلل يتناسب إلى حد ما مع تركيز المادة. ويناقش أدناه تحلل المواد إلى 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، كثيراً ما توجد تركيزات للكربون العضوي المذاب في النطاق ١-١٠ مغم كربون/ل، أي إلى عامل يبلغ 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 البكتريا في المياه الطبيعية بالدرجة الأولى على المواد التي تنضح من الطحالب. ويتمعدن هذا النضيج بسرعة كبيرة (خلال دقائق) مما يوضح أن هناك قدرة عالية للتسبب في التحلل لدى المجموعات 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 التغذي من مواد الأساس السريعة التمدن، بينما يكبت نمو الأنواع الأكثر تخصصاً. وقد أوضحت الخبرة من عزل أنواع البكتريا القادرة على التسبب في تحلل مواد متنوعة غريبة عن الحيوانات أن هذه الكائنات كثيراً ما تنمو ببطء نسبياً وتعيش على مصادر كربون معقدة في تنافس مع البكتريا الأسرع نمواً. وفي حالة وجود كائنات دقيقة فعالة في البيئة، قد تزايد أعدادها إذا انطلقت مواد الأساس النوعية الغريبة عن الحيوانات بصفة مستمرة وكان تركيزها في البيئة كافياً لموازنة نموها. ومع ذلك، فإن معظم الملوثات العضوية تكون موجودة في البيئة المائية بتركيزات منخفضة ولا تتحلل إلا كمواد أساس ثانوية لا تدعم النمو.

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

٣-٢-٤ وهكذا يمكن استنتاج أن وجود مواد أساس متنوعة في المياه الطبيعية، ومن بينها مواد أساس سريعة التمدن، قد يسبب، من ناحية، ضغطاً انتقائياً يكبت نمو الكائنات الدقيقة القادرة على التسبب في تحلل الملوثات الموجودة بكميات ضئيلة. ومن ناحية أخرى، يمكن أن يسهل تحللاً متزايداً عن طريق أيض مشترك مبدي، يعقبه تمعدن أسرع. وقد تختلف الأهمية النسبية لهذه العمليات تحت الظروف الطبيعية تبعاً لكل من الظروف البيئية والمادة، ولا يمكن حتى الآن إثبات أي تعميم.

٤- العوامل المرتبطة بالبيئة

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

٢-٤ إمكانات الأكسدة والاختزال

يمكن أن يمثل وجود الأكسجين أحد أهم العوامل البيئية التي تؤثر في قابلية التحلل. فالمتوى من الأكسجين وإمكانات 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 الهوائية في معظم أجزاء الطور المائي، وينبغي أن يبنى التنبؤ بقابلية التحلل الأحيائي على أساس نتائج اختبارات هوائية. غير أن المحتوى من الأكسجين قد يكون شديد الانخفاض في بعض البيئات المائية في فترات معينة من السنة بسبب طمر المحتوى الغذائي للبيئة وما يتبعها من تحلل المادة العضوية المتكونة فيها. وفي تلك الفترات، لا تتمكن الكائنات الهوائية التنفس من التسبب في تحلل المادة الكيميائية، لكن العمليات اللاهوائية قد تتولى هذا الدور إذا كانت المادة الكيميائية قابلة للتحلل في الظروف اللاهوائية.

٣-٤ درجة الحرارة

تمثل درجة الحرارة معياراً مهماً آخر. ويجرى معظم الاختبارات المعملية عند درجات حرارة 20°C - 25°C (اختبارات قابلية التحلل الأحيائي الهوائي السهل القياسية)، لكن الاختبارات اللاهوائية يمكن أن تجرى عند درجة 35°C نظراً لأن هذه الدرجة تحاكي على نحو أفضل ظروف مفاعلات الحمأة. ويلاحظ النشاط الميكروبي في البيئة في درجات حرارة تتراوح بين أقل من صفر $^{\circ}$ إلى 100°C . غير أن درجات الحرارة المثلى ربما تقع في النطاق 10°C - 30°C ، ويتضاعف معدل التحلل تقريباً مع كل زيادة مقدارها 10°C داخل هذا النطاق (de Hanau, 1993). ويقل نشاط الكائنات المسببة للتحلل بشدة خارج هذا النطاق الأمثل بينما تزدهر بعض الأنواع الأحيائية المتخصصة (البكتريا المستحرة أي المحبة للحرارة والبكتريا التي تزدهر في درجات حرارة منخفضة نسبياً). وعند إجراء استكمال خارجي من الظروف المعملية، ينبغي مراعاة أن بعض البيئات المائية تكون مغطاة بالجليد طوال فترات طويلة من السنة بحيث لا يحدث سوى تحلل ضئيل وقد لا يتوقع حدوث تحلل على الإطلاق أثناء فصل الشتاء.

٤-٤ الأس الهيدروجيني

توجد كائنات دقيقة نشطة في نطاق الأس الهيدروجيني الموجود في البيئة بأكمله. بيد أنه بالنسبة للبكتريا كمجموعة، تزيد البيئة القلوية الخفيفة النشاط البكتيري، ويقع النطاق الأمثل للأس الهيدروجيني بين ٦ و ٨. وعند الأس الهيدروجيني الأقل من ٥، يتناقص النشاط الأيضي للبكتريا بشدة. أما الفطريات كمجموعة، فإن نشاطها يزيد في الظروف الحمضية الخفيفة، ويقع النطاق الأمثل للأس الهيدروجيني لها بين ٥ و ٦ (Scow, 1982). وهكذا، قد يقع النطاق الأمثل للأس الهيدروجيني لنشاط تحلل المواد العضوية بواسطة الكائنات الدقيقة بين ٥ و ٨، وهو النطاق السائد غالباً في البيئة المائية.

٥-٤ وجود المغذيات

كثيراً ما يكون وجود المغذيات غير العضوية (النيتروجين والفوسفور) ضرورياً للنمو الميكروبي. غير أنه من النادر أن تكون هذه المغذيات فقط 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 أيضاً يؤثر في توافر النضيج السهل التمدن.

المرفق ٩

التذييل الثالث

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

١-١ معامل التركيز الأحيائي (BCF)

١-١-١ 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 هذا المعامل بالتجربة مباشرة في ظروف حالة الاتزان أو حسابه بنسبة ثابت معدل الامتصاص من الدرجة الأولى وثابت معدل الزوال، وهي طريقة لا تتطلب بلوغ ظروف حالة التوازن.

٢-١ الطرائق المناسبة للتقدير العملي لمعامل التركيز الأحيائي

١-٢-١-١ وُنقّت واعتمدت توجيهات اختبار مختلفة للتقدير العملي للتركز الأحيائي في الأسماك؛ وأكثر التوجيهات شيوعاً في التطبيق هما توجيه الاختبار ٣٠٥ لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (OECD, 1996)، والمعيار القياسي (ASTM E 1022-94). وقد أُجري تنقيح للمعيار ٣٠٥ لعام ١٩٩٦، وحل محل الإصدار السابق (OECD 305A-E, 1981). وعلى الرغم من 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 نفوق وثبات ظروف الاختبار. ويفضل استخدام طرائق الجريان المطرد في حالة المواد الأليفه للدهون (لوكه٣ < ٣).

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

(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 الدهني للأسماك؛

(و) الحد الأدنى لمدة مرحلة الامتصاص.

٣-٢-١-٣ ويتكون الاختبار بصفة عامة من مرحلتين: مرحلة التعرض (الامتصاص)، ومرحلة ما بعض التعرض (التنقية أو التنظيف). وأثناء مرحلة الامتصاص، تعرّض مجموعات منفصلة من الأسماك لتركيزين على الأقل من المادة المختبرة. ومرحلة التعرض لمدة ٢٨ يوماً ضرورية، 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. وتُنقل الأسماك في مرحلة التنقية إلى وسط خالٍ من مادة الاختبار. وتُجرى متابعة تركيز مادة الاختبار في الأسماك طوال مرحلتَي الاختبار. ويعبر عن معامل التركيز الأحيائي تبعاً للوزن الإجمالي للأسماك. وكما هو الحال بالنسبة لمواد عضوية كثيرة، توجد علاقة واضحة بين القدرة على التركيز الأحيائي والألفة للدهون، كما أن هناك علاقة مناظرة بين المحتوى الدهني لأسماك الاختبار والتركيز الملاحظ لهذه المواد. لذلك، ينبغي من أجل تقليل هذا المصدر للتباين في نتائج الاختبارات في حالة المواد الشديدة الألفة للدهون أن يعبر عن التركيز تبعاً للمحتوى الدهني بالإضافة إلى الوزن الإجمالي لجسم الأسماك (OECD 305, 1996). (ECETOC (1995)). ويبنى هذان التوجيهان على افتراض أن التركيز الأحيائي يمكن تقديره بعملية من الدرجة الأولى (نموذج أحادي

المرحلة)، وبذلك يكون معامل التركيز الأحيائي $BCF = k_1/k_2$ ، 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 يخفص 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 نظام الأسماك - الماء.

١-٢-٤ 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، يتعذر تعيين قيمة حقيقية لمعامل التركيز الأحيائي. ويمكن أن يسهل استخدام مواد اختبار موسومة إشعاعياً تحليل عينات الأسماك والماء. إلا أنه ما لم تكن قياسات النشاط الإشعاعي الكلي مصحوبة بطريقة تحليلية نوعية، فإن هذه القياسات يمكن أن تظهر وجود المادة الأم وناتج (نواتج) الأيض المحتملة وما يحتمل أن ينتج عنه من الكربونات، التي اندمجت مع الجزيئات 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 موسومة إشعاعياً في الاختبار، يمكن إجراء تحليل للرقم الإشعاعي الكلي (أي للمادة الأم ونواتج التحليل) أو تنقية العينات بحيث يمكن تحليل المركب الأم بصورة منفصلة.

١-٢-٥ وإذا كان نطاق لو ك_{٥٠} أعلى من ٦، فإن القيم المقاسة لمعامل التركيز تتجه إلى الانخفاض عندما تزيد قيمة لو ك_{٥٠}. وتشير التفسيرات النظرية لهذه العلاقة اللاحقة بصورة رئيسية إلى حدوث تحول أحيائي، أو انخفاض حركية النفاذية الغشائية، أو انخفاض قابلية ذوبان الجزيئات الكبيرة في الليبيدات الأحيائية. ويمكن أن تتدخل عوامل أخرى، مثل الأخطاء التجريبية، من قبيل عدم بلوغ حالة الاتزان، وانخفاض التوافر الحيوي بسبب الامتصاص على المواد العضوية الموجودة في الطور المائي، والأخطاء التحليلية. ويجب، فضلاً عن ذلك، توخي الحذر عند تقييم البيانات التجريبية لمعامل التركيز الأحيائي للمواد التي تزيد فيها قيمة لو ك_{٥٠} على ٦، لأن هذه البيانات ستكون متسمة بقدر أكبر من عدم الثقة بالمقارنة بقيم معامل التركيز المعينة للمواد التي تقل فيها قيمة لو ك_{٥٠} عن ٦.

٢-٢-١-٢ لوغاريتم معامل التوزع بين الأوكتانول والماء (لو ك_{٥٠}) ($\log K_{ow}$)

١-٢-١-٢ التعريف واعتبارات عامة

١-١-٢-١ يعبر لوغاريتم معامل التوزع بين ع-أكتانول والماء (لو ك_{٥٠}) عن مقدار ألفة مادة ما للدهون. وعلى هذا النحو، يمثل لو ك_{٥٠} معياراً أساسياً في تقدير المصير البيئي للمواد. وتشتق عمليات توزيع عديدة باستخدام لوغاريتم معامل التوزع، مثل الامتصاص في التربة والترسبات، والتركز في الكائنات العضوية.

١-٢-٢-٢ ويتمثل أساس العلاقة بين التركيز الأحيائي وقيمة لو ك_{٥٠} في تشابه عملية التوزع بين الطور الليبيدي في الأسماك والماء مع عملية التوزع بين ع-أكتانول والماء. وينشأ سبب استخدام لو ك_{٥٠} من قدرة الأوكتانول على أن يكون بديلاً مقبولاً لليبيدات الموجودة في أنسجة الأسماك. وهناك علاقات واضحة بدرجة عالية بين قيمة لو ك_{٥٠} وقابلية ذوبان المواد في زيت كبد الحوت والتريولين (Niimi, 1991). والتريولين هو أحد أوفر مركبات ثلاثي أسيل غليسول التي توجد في ليبيدات أسماك المياه العذبة (Henderson and Tocher, 1987).

١-٢-٣-١ وتعيين معامل التوزع بين ع - أوكتانول والماء (K_{ow}) هو أحد متطلبات مجموعة البيانات الأساسية التي تقدم للمواد الجديدة والمواد القائمة التي تتمتع بأولية في التبليغ بالاتحاد الأوروبي. ونظراً لأن التعيين العملي لقيمة لو ك_{٥٠} غير ممكنة على السدوم، على سبيل المثال في حالة المواد الشديدة الذوبان في الماء والمواد الشديدة الألفة للدهون، فإنه يمكن استخدام قيمة لمعامل التوزع K_{ow} مشتقة من قيمة للعلاقة الكمية للتركيب - النشاط. غير أنه يجب توخي أقصى درجات الحذر عند استخدام قيم العلاقات الكمية بين التركيب والنشاط في حالة المواد التي لا يمكن الوصول إلى تحديدها مختبرياً (على سبيل المثال المواد المخففة للتوتر السطحي).

٢-٢-٢ الطرائق المناسبة لتحديد قيم معامل التوزع بين الأوكتانول والماء (K_{ow}) تجريبياً

١-٢-٢-٢ وردت طريقتان مختلفتان للتعين العملي لقيم لو ك_{٥٠}، هما طريقة القارورة الهزازة وطريقة الكروماتوغرافيا (الاستشراب) السائلة 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

الهزارة أو الطريقة الكروماتوغرافية وفقاً للتوجيهات. إذ إنه في حالة المواد الشديدة الألفة للدهون التي تذوب ببطء في الماء تعتبر البيانات الناتجة من استخدام طريقة التقلب البطيء أكثر موثوقية بصفة عامة (OECD 107, 1995; De Bruijn et al., 1989; Tolls et Sijm, 1993; OECD (Draft Guideline, 1998)). ويجري في الوقت الحاضر اختبار دائري لطريقة التقلب البطيء تمهيداً لوضع توجيه نهائي لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي.

٢-٢-٢ طريقة القارورة الهزارة

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 الهزارة عندما تقع قيمة لوكيوم في النطاق من ٢- إلى ٤ (OECD 107, 1995). ولا تنطبق طريقة القارورة الهزارة أساساً إلا على المواد النقية القابلة للذوبان في الماء وع-أوكتانول، ويجب إجراؤها تحت درجة حرارة ثابتة ($\pm 1^\circ\text{C}$) في النطاق ٢٠ - ٢٥ $^\circ\text{C}$.

٣-٢-٢ طريقة الكروماتوغرافيا (الاستشراب) السائلة العالية الأداء

تجرى الكروماتوغرافيا (الاستشراب) السائلة العالية الأداء (HPLC) في أعمدة تحليلية معبأة بطور صلب متاح تجارياً يحتوي سلاسل هيدروكربون طويلة (مثل ك_٨، ك_{١٨}) مربوطة كيميائياً على السيليك. 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 المخفضة للتوتر السطحي، أو المواد التي تتفاعل مع مادة الشطف المذيبة. وتنطبق الطريقة الكروماتوغرافية عندما تقع قيمة لوكيوم في النطاق صفر إلى ٦ (OECD 117, 1989). وهذه الطريقة ذات حساسية أقل لوجود الشوائب في المركب المختبر بالمقارنة بطريقة القارورة الهزارة.

٤-٢-٢ طريقة التقلب البطيء

تتيح طريقة التقلب البطيء الحصول على تعيين دقيق وصحيح لقيمة لوكيوم للمركبات التي يصل فيها لوكيوم إلى ٨,٢ (De Bruijn et al., 1989). وفي حالة المركبات الشديدة الألفة للدهون، تكون طريقة القارورة الهزارة معرضة لحدوث أخطاء تجريبية (تكون القطيرات الدقيقة)، وفي الطريقة الكروماتوغرافية، يلزم عمل استكمال خارجي خارج حدود نطاق التدرج من أجل الحصول على تقديرات لقيمة لوكيوم.

ولتعيين معامل التوزع يخلط الماء والأوكتانول والمركب المختبر حتى يتحقق الاتزان فيما بينها، ثم يقاس تركيز المركب المختبر في كلا الطورين. ويمكن التغلب في طريقة التقلب البطيء على الصعوبات التجريبية المرتبطة بتكوين القطيرات الدقيقة، إلى حد ما، بتحقيق حالة الاتزان بين الماء والأوكتانول والمركب المختبر في مفاعل يعرض لتقلب بطيء. ويحقق التقلب تدفقاً انسيابياً إلى حد ما بين الأوكتانول والماء، ويعجل التبادل بين الطورين بدون تكوين قطيرات دقيقة.

٥-٢-٢ طريقة العمود المولّد

هناك طريقة أخرى متعددة المزايا لقياس لوكيوم هي طريقة العمود المولّد. وفي هذه الطريقة، يستخدم عمود مولّد لتوزيع المادة المختبرة بين طوري الأوكتانول والماء. ويعبأ العمود بمادة ماصة صلبة ويشبع بتركيز ثابت من المادة المختبرة في ع-أوكتانول. وتشطف المادة المختبرة من العمود المولّد المشبع بالأوكتانول باستخدام الماء. ويمثل المحلول المائي الذي يخرج من العمود تركيز اتزان المادة المختبرة التي انفصلت عن طور الأوكتانول إلى طور الماء. والميزة الأساسية لطريقة العمود المولّد بالمقارنة بطريقة القارورة الهزارة هي أن الأولى تتجنب تماماً تكوين المستحلبات الدقيقة. لذلك، فإن هذه الطريقة مفيدة بوجه خاص لقياس قيم لوكيوم الأقل من ٤,٥. ويتمثل عيب طريقة العمود المولّد في أنها تتطلب أجهزة معقدة. ويرد وصف تفصيلي لطريقة العمود المولّد في (USEPA 1985) "Toxic Substances Control Act Test Guidelines".

- ٢-٣-٣ استخدام قيم العلاقات الكمية للتركيب - النشاط لتعيين قيمة لو كزوم (انظر أيضاً م ١٠-٦ "استخدام قيم QSAR")
- ٢-٣-١ وضعت وما زالت توضع عدة قيم "QSAR" لتقدير قيمة كزوم (K_{ow}). وتوضع الطرائق الشائعة الاستخدام على ثوابت أجزاء الجزيء ويقوم النهج التجزيئي على إضافة بسيطة لقيم ألفة الأجزاء المفردة في الجزيء للدهون في أي جزيء بعينه. ويوصى باستخدام ثلاثة برامج حاسوبية تجارية في الوثيقة التوجيهية التقنية (للمفوضية الأوروبية، 1996) لتقدير المخاطر، الجزء الثالث، في حالة عدم توفر بيانات مستمدة من التجارب.
- ٢-٣-٢ وكان قد شرع في 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 لو كزوم للمركبات العضوية التي تحتوي ذرات ك، يد، ن، أ، هالوجين، فو، و/أو كب. غير أنه لا يمكن حساب قيم لو كزوم للأملاح وللمركبات التي تحمل شحنات شكلية (Formal Charges) (باستثناء مركبات النترو وأكاسيد النتروجين). وتمثل نتائج حساب لو كزوم للمواد المتأينة، مثل الفينولات والأمينات والأحماض الكربوكسيلية، الشكل المتعادل أو غير المتأين وتتوقف على الأس الهيدروجيني. وبصفة عامة، يعطي البرنامج نتائج واضحة في نطاق قيم لو كزوم بين صفر و ٥ (European Commission, 1996, part III). غير أن دراسة أجزائها نيমা (Niemelä, 1993)، الذي قارن القيم المقيسة في التجربة للوغاريتيم لو كزوم مع قيمه التقديرية، أوضحت أن البرنامج يتنبأ بدقة بقيمة لو كزوم لعدد كبير من المواد الكيميائية العضوية في نطاق لو كزوم 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 موثوق بها للوغاريتيم لو كزوم في حالة عدم توفر بيانات تجريب. وذكر أن البرنامج CLOGP يكون محدود الموثوقية بالنسبة للمركبات الاستحلابية والمواد المخفضة للتوتر السطحي. (OECD, 1993). غير أنه بالنسبة للمواد الأيونية المخفضة للتوتر السطحي (LAS)، اقترحت طريقة تصحيح لتقدير قيم معدلة للبرنامج CLOGP (Roberts, 1989).
- ٢-٣-٣ ويستخد البرنامج LOGKOW أو KOWWIN (Syracuse Research Corporation) الأجزاء التركيبية للجزيء ومعامل تصحيح. ويحسب البرنامج قيم لو كزوم للمواد العضوية التي تحتوي الذرات التالية: ك، يد، ن، أ، هالوجين، س، لث، ص، بو، و/أو الزئبق. ويمكن أيضاً حساب قيم لو كزوم للمركبات التي تحمل شحنات شكلية (مثل أكاسيد النتروجين ومركبات النترو). ويمثل حساب قيم لو كزوم للمواد المتأينة، مثل الفينولات والأمينات والأحماض الكربوكسيلية، الشكل المتعادل أو غير المتأين، ولذلك تتوقف النتائج على الأس الهيدروجيني. وقد يمكن التنبؤ بالنسبة لبعض المواد المخفضة للتوتر السطحي (مثل إيثوكسيلات الكحول) (Tolls, 1998)، والأصباغ والمواد المتفككة باستخدام برنامج LOGKOW (Pedersen et al., 1995). وعموماً، يعطي البرنامج تقديرات واضحة في نطاق لو كزوم 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 AUTOLOGP (Devillers et al. 1995) من مجموعة بيانات متباينة شملت ٨٠٠ مادة عضوية جمعت من الدراسات المنشورة. ويحسب البرنامج قيم لو كزوم للمواد الكيميائية العضوية التي تحتوي ذرات ك، يد، ن، أ، هالوجين، فو، كب. ولا يمكن حساب لو كزوم للأملاح. كذلك لا يمكن حساب لو كزوم لبعض المركبات التي تحمل شحنات شكلية، باستثناء مركبات النترو. ويمكن حساب قيم لو كزوم للمركبات المتأينة مثل الفينولات، والأمينات، والأحماض الكربوكسيلية، وإن كان ينبغي ملاحظة الاعتماد على الأس الهيدروجيني. وتجري حالياً تحسينات لتوسيع نطاق انطباق البرنامج AUTOLOGP. ووفقاً للمعلومات المتاحة في الوقت الراهن، يعطي هذا البرنامج قيمة صحيحة، ولا سيما للمواد الشديدة الألفة للدهون (لو كزوم < ٥) (European Commission, 1996).
- ٢-٣-٥ ولا يزال النموذج SPARC قيد التطوير. بمختبر البحوث البيئية التابع لوكالة حماية البيئة في أئينا بولاية جورجيا الأمريكية، وليس متاحاً بعد للاستخدام العام. والنموذج SPARC هو نموذج آلي (mechanistic) يقوم على مبادئ الدينامية الحرارية الكيميائية وليس نموذجاً تحليلياً يقوم على معرفة مستقاة من بيانات الملاحظة. لذلك، يختلف النموذج SPARC عن النماذج التي تستخدم قيم QSAR (CLOGP و KOWWIN) في أنه ليست هناك حاجة إلى بيانات مقيسة للوغاريتيم لو كزوم لمجموعة تدريجية 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 لو كزوم 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 لوكاوم المبنية على المنهجيات التجزئية. وتوجد طرائق أخرى لتقدير قيم لوكاوم، لكن ينبغي ألا تستخدم إلا على أساس كل حالة على حدة وعلى أساس مبررات علمية مناسبة فقط.

الجدول ١: استعراض عام لطرائق استخدام العلاقات الكمية للتركيب - النشاط لتقدير قيم لوكاوم، المبنية على المنهجيات التجزئية (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 + عوامل 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 عامل تصحيح	LOGKOW (KOWWIN) Meylan and Howard (1995), SRC
Calibration: n = 800, $r^2 = 0,96$, $sd = 0,387$	٦٦ إسهام ذرات أو مجموعات، وفقاً ل: Rekker and Manhold (1992)	AUTOLOGP Devillers <i>et al.</i> (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 + عوامل تصحيح	Rekker and De Kort (1979)
Calibration n = 2039, $r^2 = 0,77$ Validation: n = 2039, $r^2 = 0,49$	MCI	Niemi <i>et al.</i> (1992)
Calibration n = 1663, $r^2 = 0,928$, $sd = 0,3817$	٩٨ جزءاً + عوامل تصحيح	Klopman <i>et al.</i> (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 <i>et al.</i> (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 <i>et al.</i> (1984) ProLogP

المرفق ٩

التذييل الرابع

تأثير العوامل الخارجية والداخلية على القدرة على التراكم الأحيائي للمواد العضوية

١- العوامل المؤثرة على الامتصاص

يتناسب معدل امتصاص المركبات الأليفية للدهون بصورة رئيسية مع حجم الكائن العضوي (Sijm et Linde, 1995). ومن العوامل ذات الأهمية الكبيرة بالنسبة لمعدل الامتصاص أيضاً عوامل خارجية مثل حجم الجزيئات، والعوامل التي تؤثر في التوافر الحيوي، وعوامل بيئية مختلفة.

١-١ حجم الكائنات العضوية

نظراً لأن الأسماك الكبيرة تتسم بنسبة سطح خياشيم أقل نسبياً 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 أيضاً بتدفق الماء عبر الخياشيم؛ والانتشار خلال طبقات الانتشار المائية عند مستوى الطبقة الظهارية للخياشيم؛ ومعدل تدفق الدم خلال الخياشيم، وقدرة ربط مكونات الدم (ECETOC, 1995).

٢-١ حجم الجزيئات

لا تتحرك المواد المتأينة الأغشية بسهولة؛ نظراً لأن الأس الهيدروجيني المائي يمكن أن يؤثر في امتصاص المادة. ويتوقع فقدان القدرة النفاذية 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 الجزيئات 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 التوافر

يلزم قبل أن تكون المادة قادرة على التركيز الأحيائي في كائن ما أن تكون المادة موجودة في الماء ومتاحة للنقل عبر خياشيم الأسماك. وتغير العوامل التي تؤثر في هذا التوافر في الظروف الطبيعية وظروف الاختبار على حد سواء التركيز الأحيائي الفعلي بالمقارنة مع القيمة التقديرية لمعامل التركيز الأحيائي. ونظراً لأن الأسماك تتغذى أثناء دراسات التركيز الأحيائي، يمكن توقع أن تحدث تركيزات مرتفعة نسبياً للمواد الذائبة والجسيمات العضوية، وبالتالي ينخفض جزء المادة الكيميائية المتاح فعلاً للامتصاص المباشر عن طريق الخياشيم. وقد أوضح مكارثي وخيمينيز (McCarthy and Jimenez, 1985) أن امتصاص المواد الأليفية للدهون للمواد الدبالية الذائبة يقلل توافر المادة، وكلما زادت ألفة المادة للدهون كلما زاد انخفاض التوافر (Schrapp et Opperhuizen, 1990). كما أن الامتصاص في المواد العضوية أو الجسيمات العضوية أو السطوح عموماً 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. ونظراً لأن التركيز في الأسماك يرتبط ارتباطاً مباشراً بالجزء المتاح من المادة الكيميائية في الماء، فإنه من الضروري في حالة المواد الشديدة الألفة للدهون المحافظة على التركيز المتاح للمادة المختبرة في حدود ضيقة نسبياً أثناء مدة الامتصاص.

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

٤-١ العوامل البيئية

قد تؤثر البارامترات البيئية المؤثرة في فسيولوجيا الكائن العضوي أيضاً في امتصاص المواد. فمثلاً، 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 (Oppehuizen and Schrap, 1987). وقد ثبت أيضاً أن درجة الحرارة قد تؤثر في ثابت معدل الامتصاص بالنسبة للمواد الأليفة للدهون (Sijm et al., 1993)، بينما لم يجد باحثون آخرون أي تأثير متسق للتغيرات في درجة الحرارة (Black et al. 1991).

٢-٢ العوامل المؤثرة في معدل الإزالة (التنقية)

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

١-٢ حجم الكائن العضوي

تعتمد سرعة الإزالة، شأنها شأن سرعة الامتصاص، على حجم الكائن العضوي. وقد اتضح، وبسبب النسبة المرتفعة بين مسطح الخياشيم إلى الوزن في الأسماك الصغيرة الحجم (على سبيل المثال يرقات الأسماك) بالمقارنة بالأسماك الكبيرة، فقد اتضح أن حالة الاتزان، وبالتالي "توازن الجرعة السمية" تحدث في وقت أسرع في مراحل الحياة الأولى مما يحدث في مرحلة البلوغ أو البلوغ في الأسماك (Pedersen et Kristensen, 1998). وحيث إن المدة اللازمة للوصول إلى ظروف حالة الاتزان تعتمد على قيمة k_2 ، فإن حجم الأسماك المستخدمة في دراسات التركيز تؤثر تأثيراً مهماً في المدة المطلوبة للوصول إلى ظروف حالة الاتزان.

٢-٢ المحتوى الليبيدي

نظراً لعلاقات التوزع، فإن الكائنات التي تحتوي نسبة مرتفعة من المواد الدهنية تترع في ظروف الاتزان إلى احتواء تركيزات من المواد الدهنية أعلى مما تحتويه الكائنات الهزيلة. لذلك، فإن الأحمال الجسمية تكون أكبر في الأسماك "السمينة" مثل الأنقليس منها في الأسماك النحيلة مثل القد. كما أن "مخزون" الدهون يمكن أن يلعب دوراً في تخزين المواد الأليفة للدهون. 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 أيضاً عدة خصائص لهذا المركب. ونتيجة لذلك، تسلك نواتج الأيض سلوكاً مختلفاً في الكائن من حيث التوزع في الأنسجة، والتراكم الأحيائي، والاستمرارية، وكذلك من حيث سبيل الإفراغ وسرعته. ويمكن أن يغير التحول الحيوي أيضاً سمية المركب. ويمكن أن يكون تعديل السمية مفيداً أو مضرراً بالنسبة للكائن. ويمكن أن يمنع التحول الحيوي تركيز المركب في الكائن من بلوغ قيمة مرتفعة بحيث يسبب استجابة سمية (إبطال السمية) أو إنتاج ناتج أيضي أكثر سمية من المركب الأم (التنشيط الحيوي)، كما هو الحال على سبيل المثال في حالة مركب البتروبيرين.

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 نظراً 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).

٣-٣ ألفة المواد للدهون

أظهر باحثون كثيرون وجود علاقة ارتباط سلبية خطية بين قيم ثابت التنقية " k_2 " وقيم k_1 (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 للدهون (Connell, 1990). وهكذا، يزيد معامل التركيز الأحيائي بصفة عامة مع زيادة ألفة المادة للدهون، أي أن لوغاريتم معامل التركيز الأحيائي ولوغاريتم معامل التوزع بين الأوكتانول والماء مترابطان في حالة المواد التي لا يجري لها أيض مكثف.

المرفق ٩

التذييل الخامس

مبادئ توجيهية للاختبارات

١- ترد معظم المبادئ التوجيهية المذكورة هنا بشكل مجمّع في أدلة تنشرها المنظمة التي تصدرها. وفيما يلي المراجع الرئيسية لهذه المبادئ التوجيهية:

- (أ) المبادئ التوجيهية للمفوضية الأوروبية: EC guidelines: European Commission (1996). Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union. Part 2 – Testing Methods. (Homepage: <http://ecb.ei.jrc.it/testing-methods/>)
- (ب) المبادئ التوجيهية للمنظمة الدولية للتوحيد القياسي: ISO guidelines: Available from the national standardisation organizations or ISO (Homepage: <http://www.iso.ch>)
- (ج) المبادئ التوجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي: OECD guidelines for the testing of chemicals. (Homepage: <http://www.oecd.org/chs/test/testlist/htm>)
- (د) المبادئ التوجيهية لمكتب الوقاية ومبيدات الآفات والمواد السمية، وحماية البيئة، الولايات المتحدة: (OPPTS) US- EPA (Homepage: <http://www.epa.gov/opptsfrs/home/guidelin.htm>) و (http://www.epa.gov/OPPTS_Harmonized/850_Ecological_Effects_Test_Guidelines/Drafts)
- (هـ) الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM): (ASTM) Homepage: <http://www.astm.org>. Further search via "standards":

٢- المبادئ التوجيهية للاختبار السمية المائية^(١)

OECD Test Guideline 201 (1984)	الطحالب، اختبار تثبيط النمو
OECD Test Guideline 202 (1984)	اختبار توقف الحركة الحاد واختبار الإنسال في براغيث الماء من النوع <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 براغيث الماء من النوع <i>Daphnia magna</i>
OECD Test Guideline 212 (1998)	اختبار السمية القصيرة الأمد في الأسماك: في مرحلتين الجنين والتفريخ
OECD Test Guideline 215 (2000)	اختبار نمو الأسماك اليافعة
OECD Test Guideline 221 (in preparation)	اختبار تثبيط النمو في نبات اللبنة من النوع <i>Lemna sp</i> (قيد الإعداد)
EC C.1	السمية الحادة للأسماك (١٩٩٢)
EC C.2	السمية الحادة لبراغيث الماء <i>Daphnia</i> (١٩٩٢)
EC C.3	اختبار تثبيط الطحالب (١٩٩٢)
EC C.14	اختبار نمو الأسماك اليافعة (٢٠٠١)
EC C.15	اختبار السمية القصيرة الأمد في مرحلتين الجنين والتفريخ في الأسماك (٢٠٠١)
EC C.20	اختبار الإنسال في براغيث الماء من النوع <i>Daphnia magna</i> (٢٠٠١)

المبادئ التوجيهية لمكتب 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

(١) أعدت القائمة أذناه في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، ويجب استكمالها بانتظام كلما اعتمدت مبادئ توجيهية جديدة أو وضعت مشاريع مبادئ توجيهية.

- 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

٣ - المبادئ التوجيهية لاختبار التحلل الأحيائي واللاأحيائي^(٢)

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)

(٢) أعدت القائمة أدناه في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، ويجب استكمالها بانتظام كلما اعتمدت مبادئ توجيهية جديدة أو وضعت مشاريع مبادئ توجيهية.

- 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
- 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- المبادئ التوجيهية لاختبار التراكم الأحيائي^(٣)

معايير الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM)، ١٩٩٣ بشأن السمية المائية وتقييم الخطورة. 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

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 الخصائص 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

التركيز الأحيائي. اختبار الجريان المطرد في الأسماك. EC, 1998, EC.C.13 Bioconcentration: Flow-through Fish Test ..

المبادئ التوجيهية والوثائق الداعمة لاختبار التأثيرات البيئية. وثائق عن مبادئ توجيهية لاختبار المصير البيئي ووثائق داعمة. الوكالة الأمريكية لحماية البيئة. مكتب المواد السمية. EPA-OTS, 1982. Guidelines and support documents for environmental effects testing. Chemical fate test guidelines and support documents. United States Environmental Protection Agency. Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, D.C. 20960. EPA 560/6-82-002. (August 1982 and updates). انظر أيضاً: Code of Federal Regulations، حماية البيئة، الجزء ٧٩٠ حتى النهاية. روجعت في ١ تموز/يوليه ١٩٩٣. معلومات مباشرة (ONLINE) عن آخر استكمالات هذه المبادئ التوجيهية: US National Technical Information System

EPA-FIFRA, 1982 القانون الفيدرالي لمبيدات الحشرات والفطريات والقوارض. توجيهات للتقييم، القسم الفرعي "N". الكيمياء: المصير البيئي، والقسم الفرعي E, J & L: تقييم الخطورة. مكتب برامج مبيدات الآفات. الوكالة الأمريكية لحماية البيئة (١٩٨٢ واستكمالات). معلومات مباشرة على الإنترنت عن آخر استكمالات هذه المبادئ التوجيهية: US National Technical Information System

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

مبادئ توجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن اختبار المواد الكيميائية. معامل التوزع (أو كتانول - ماء). طريقة الكروماتوغرافيا السائلية العالية الأداء HPLC. OECD Test Guideline 117, 1989. OECD Guideline for testing of chemicals. HPLC Method Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method

التركيز الأحيائي. اختبار الجريان المطرد في الأسماك. مبادئ توجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن اختبار المواد الكيميائية.

OECD Test Guideline 305, 1996. Bioconcentration: Flow-through Fish Test. OECD Guidelines for testing of Chemicals

التراكم الأحيائي. مبادئ توجيهية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي بشأن اختبار المواد الكيميائية. OECD Test Guidelines 305 A-E, 1981. Bioaccumulation. OECD Guidelines for testing of chemicals

مشروع توجيه اختبار، ١٩٩٨. معامل التوزع (أو كتانول - ماء) (Pow). طريقة التقليب البطيء لاختبار المواد الشديدة الألفة للدهون. مشروع مبدأ توجيهي لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي 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

(٣) أعدت القائمة أدناه في أيلول/سبتمبر ٢٠٠٠، ويجب استكمالها بانتظام كلما اعتمدت مبادئ توجيهية جديدة أو وضعت مشاريع مبادئ توجيهية.

المرفق ٩
التذييل السادس
المراجع

السمية المائية -١

- 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. (Document [ENV/JM/MONO\(2001\)6](#))
- 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
- OECD 2006. "Current approaches in the statistical analysis of ecotoxicity data: A guidance to application", OECD Environment, Health and Safety Publications Series Testing and Assessment N.54
- Pedersen, F., H. Tyle, J. R. Niemeldi, B. Guttman, 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/opptsfrs/home/testmeth.htm>
- 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

التحلل الأحيائي واللاأحيائي -٢

- 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 CO₂ 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/> (Document ENV/JM/MONO(2001)6)
- 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

- 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, W.Y., Doucette, W., Gobas, F.A.P.C., 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.
- 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/opptsfrs/home/testmeth.htm>

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/HPV/pubs/general/categuid.htm>
- US EPA (2000a), The Use of Structure-Activity Relationships (SAR) in the High Production Volume Chemicals Challenge Program, <http://www.epa.gov/hpv/pubs/general/sarfin11.htm>
- US EPA (2000b), ECOSAR, <http://www.epa.gov/oppt/newchems/tools/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>. (Document [ENV/JM/MONO\(2001\)6](#))
- 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

