

## ارزیابی شاخص پراکنش حساسیت‌زایی گونه‌ای نانو ذرات شیمیایی $Fe_3O_4$ -NPs در سطوح مختلف زنجیره‌های غذایی محیط‌های آبی

سکینه مشجور<sup>۱</sup>، مرتضی یوسف‌زادی<sup>۲\*</sup>، مجتبی علیشاهی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری، گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران.

۲. دانشیار، گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران.

۳. استاد، گروه علوم درمانگاهی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۲۷ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۴

### چکیده

در دهه‌های اخیر، گسترش و توسعه کاربرد نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی در حوزه‌های مختلف علوم، نگرانی‌های زیست بوم‌شناسان را در ارتباط با امتیازات و مخاطرات بالقوه این نانوذرات شیمیایی و اثرات مہلک و چالش بر انگیز احتمالی آنها بر سلامت انسان و اکوسیستم را دو چندان ساخته است. در این راستا در تحقیق حاضر ضمن معرفی رویکرد مدل‌سازی اکوسیستمی تأثیرات سمیت نانوذرات در سطح پراکنش حساسیت‌زایی گونه‌ای (SSDs)، سمیت زیستی و تفاوت میزان حساسیت گونه‌ای نسبت به نانوذرات شیمیایی اکسید آهن مغناطیسی (مگنتیت یا  $Fe_3O_4$ )، در ۵ گروه مختلف تاکسونومیک از زنجیره‌های غذایی آب شور و نیز در ۴ گروه تاکسونومیک از آب‌های شیرین ارزیابی گردید. مقایسه میانگین غلظت حاد کشنده میانی ( $ML(E)C_{50}$ ) و میانگین مرگ و میر (MM) در هر دو گروه نشان داد که SSDs نسبت به نانوذرات  $Fe_3O_4$  در زیست‌مندان آب شور ( $MM=7.26/3$  و  $ML(E)C_{50}=692/9$  mg/l) بیشتر از زیست‌مندان آب شیرین ( $MM=7.33/8$  و  $ML(E)C_{50}=739/7$  mg/l) بوده و اختلاف بین گروه‌ها معنی‌دار است ( $P<0.05$ ). در میان ۹ گروه مختلف تاکسونومیک بیشترین میزان حساسیت به نانوذرات مگنتیت در میکروجلبک کلرا ( $M=7.50$  و  $L(E)C_{50}=130$  mg  $Fe_3O_4/l$ ) و پس از آن سخت‌پوست بارناکل ( $M=7.70$  و  $L(E)C_{50}=263/5$  mg  $Fe_3O_4/l$ ) مشاهده شد. نظر به این که در تمامی گروه‌های تاکسونومیک حساسیت به نانوذرات  $Fe_3O_4$  نسبتاً پایین بوده این نانوماده می‌تواند جز مواد غیر سمی دسته بندی گردد.

واژگان کلیدی: مدل زیست محیطی، شاخص SSDs، زنجیره غذایی،  $Fe_3O_4$ ، نانوذرات.

## ۱. مقدمه

نانوذرات طبیعی، از همان دوره های آغازین حیات در کره زمین وجود داشته و موجودات زنده در طی روند تکامل، توانسته اند با آن ها سازش یابند، لیکن نانوذرات مصنوعی تولید دست بشر (نانوذرات مهندسی شده (Engineered nanoparticles; ENPs)، پسخورد های فرآیند تکامل را طی نموده و به عنوان نسل جدیدی از آلاینده ها نگرانی های زیادی را در جوامع علمی مطرح ساخته اند (Herre Dasht et al., 2013). مطالعات نشان داده است که اندازه بسیار کوچک نانوذرات نقش مهمی را در سمیت این مواد ایفا می کنند، از این رو در سال های اخیر طی توافقات سیاستگذاری های تحقیقاتی بین المللی نظیر US CEINTs (Wiesner et al., 2009; Godwin et al., 2009)، گام های پیش رونده ای در رویکردهای نانوبوم سم شناسی دریایی عمدتاً در جهت ارزیابی و شناسایی تاثیرات منفی آبی این نانوذرات بر ارگانیسم های هدف و تغییر ماهیت های زیستی و شیمیایی نانومواد در محیط زیست آبی معطوف شده است.

در میان انواع نانوذرات اکسیدهای فلزی، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) با فرمول  $Fe_xO_y$  و  $FeOOH$  (در ۱۶ فرم پلی مورفیک) و به فرم هایی چون اکسید آهن مغناطیسی (مگنتیت یا  $Fe_3O_4$ )، هماتیت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) و ماگمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) (Li et al., 2012; Kharisov et al., 2008)، به علت خصوصیات منحصر بفرد مغناطیسی، کاتالیکی، الکترونیکی، نوری، کارآمدی اندازه ذره و نیز نسبت سطح به حجم بالا (Pottler et al., 2015)، در محوریت تمرکز بسیاری از مطالعات در حوزه های نانوزیست فناوری پزشکی، دارویی، صنعت و محیط زیست قرار گرفته اند. با این حال اطلاعات موجود در ارتباط با سناریوی چرخه حیات و سرنوشت نهایی آن ها پس از رهیافت به بوم سازگان های آبی ناشناخته است. تاکنون اکثریت مطالعات عمدتاً به صورت گزارش های فردی و موردی از اثرات بالقوه سمی نانوذرات اکسیدهای فلزی بر برخی از جانداران اشاره داشته و در مواردی این اطلاعات به صورت مقالات مروری

گردآوری شده است (Bondarenko et al., 2013; Ivask et al., 2014). با این حال ارزیابی میزان خطر و توان تهدید نانوذرات برای زیستمدان آبی هنوز در سطح وسیعی نامکشوف است. از این رو در تحقیق حاضر نرخ پراکنش حساسیت گونه ای (Species sensitivity distributions; SSDs) (Adam et al., 2015) به عنوان ابزاری در ارزیابی پتانسیل خطر نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مورد پژوهش قرار گرفته است. تئوری SSDs مبتنی بر این حقیقت است که یک ماده شیمیایی معین منجر به پاسخ های سمیتی یکسانی در تمامی گونه ها نخواهد شد و این امر می تواند در تعیین سهم اثرپذیری گونه ها از مواجهه با طیف غلظتی یکسانی از یک ماده شیمیایی انعکاس یافته و نرخ تنوع حساسیت زایی گونه ای بالاخص در طول سطوح مختلف زنجیره های غذایی را در زیست بوم آب های شور و شیرین آشکار سازد. از جمله امتیازات SSDs تعمیم و قیاس اثرات سمیت یک ماده شیمیایی از سطح یک گونه منفرد تا سطوح اکوسیستمی است (Posthuma et al., 2002). برای این منظور غلظت حاد کشنده میانی (۵۰٪ تلفات  $Chronic$  (L(E)C<sub>50</sub>) یا غلظت های مزمن تحت حاد (no observed effect concentration; NOEC) بیشترین کاربرد را در سنجش سمیت یک ماده در سطوح SSDs دارند. تاکنون گزارشات از پراکنش حساسیت گونه ای نسبت به مواد شیمیایی مختلفی چون ترکیبات آلی (Dom et al., 2012)، فلزات (Xu et al., 2015) و نانوذرات مس و روی (Adam et al., 2015)، در سطح جهان منتشر شده است، ولی در ارتباط با نانوذرات اکسید آهن اطلاعات منسجمی در دست نیست. در این راستا به منظور ارتقای سطح دانش علمی در رابطه با تغییرات روند SSDs نانوذرات مگنتیت در زیست بوم آبی، در تحقیق حاضر سمیت زیستی و تفاوت میزان حساسیت گونه ای نسبت به نانوذرات شیمیایی اکسید آهن مغناطیسی (مگنتیت یا  $Fe_3O_4$ ) در ۵ گروه مختلف تاکسونومیک از زنجیره های غذایی آب های دریایی و شور و نیز در ۴ گروه تاکسونومیک از زنجیره های غذایی آب های شیرین ارزیابی و مقایسه گردید.

## ۲. مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر، پودر خالص و سیاه رنگ نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) که به روش شیمیایی تولید و تجاری‌سازی شده‌اند با درجه خلوص ۹۹/۵٪ بدون پوشش با اندازه ذره ۱۵-۲۰ nm و شکل کروی (محصول شرکت US NANO، آمریکا) به واسطه شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان خریداری شد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این محصول عبارتند از: چگالی نانوذره  $4/8 \text{ g/cm}^3$  و مساحت سطحی BET برابر با  $81/98 \text{ m}^2/\text{g}$  و میانگین پتانسیل زتای  $17/2 \pm 0/7 \text{ mv}$  که توسط دستگاه زتاسایزر (Malvern، انگلستان) سنجش شده و میانگین اندازه قطر هندسی ذره که برابر است با  $8/05 \text{ nm}$  توسط دستگاه پارتیکل سایزر (Scatterscope-I Qudix، کره) تعیین گردیده و ویژگی‌های دیگری نظیر شکل، توزیع ذرات و اندازه نانوذره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نگاره (Field emission scanning electron microscopy: FESEM) (Sigma, Carl Zeiss، آلمان) سنجش گردید (شکل ۱). برای دستیابی به یک محلول سوسپانسیونی پایدار و نیز ممانعت از نشست نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، استوک‌های تهیه شده از غلظت‌ها به مدت ۴ ساعت در دستگاه اولترا سونیکاتور حمام دار (Elma، آلمان) با شرایط ( $100 \text{ W}$  و  $4 \text{ kHz}$ ) و با فواصل زمانی خاموش/روشن دستگاه (۳۰:۱۰ دقیقه) اولترا سونیکیت شدند.

به منظور زیست آزمون سمیت سنجی، پس از تهیه سوسپانسیون آبی از نانوذرات اکسید آهن رقت‌های متوالی از نانوذرات شیمیایی مگنتیت در غلظت‌های (۰، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) تهیه شده و سپس گروه‌های مختلف جانوری بنا بر شیوه استاندارد و توصیه شده سمیت سنجی مختص هر گونه تهیه و آماده سازی شدند که عبارت است از (۱) آرتمیا *Artemia salina* ناپلیوس و بالغ (مطابق بر روش Ates و همکاران (۲۰۱۳)، آزمون سمیت طی مواجهه حاد ۹۶ ساعته ۵۰ عدد ناپلیوس آرتمیا و ۱۰ عدد آرتمیای بالغ در هر چاهک از پلیت‌های کشت سلول به ترتیب ۲۴ و ۶ خانه در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت؛ (۲) دافنی *Daphnia magna* زاده جوان و بالغ (بنا بر دستورالعمل استاندارد سمیت

سنجی OECD (۲۰۰۴ و ۲۰۰۸) و نیز روش پیشنهادی Becaro و همکاران (۲۰۱۵)، آزمون سمیت طی مواجهه ۴۸ ساعته ۲۰ عدد زاده جوان و بالغ دافنی در هر چاهک از پلیت‌های کشت سلول به ترتیب ۱۲ و ۶ خانه در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت؛ (۳) ناپلیوس اینستار I و II بارناکل *Amphibalanus amphitrite* (مطابق بر روش پیشنهادی Chen و همکاران (۲۰۰۸) آزمون سمیت طی مواجهه حاد ۴۸ ساعته ۵۰ عدد ناپلیوس بارناکل در هر چاهک از پلیت‌های کشت سلول ۲۴ خانه در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت؛ (۴) روتیفر *Brachionus rotundiformis* (با توجه به روش پیشنهادی Snell و همکاران (۱۹۹۸) آزمون سمیت طی مواجهه حاد ۴۸ ساعته ۲۰ عدد زاده جوان روتیفر در هر چاهک از پلیت‌های کشت سلول ۲۴ خانه در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت؛ (۵) لارو ماهی زبرا *Danio rerio* (بنابر دستورالعمل استاندارد سمیت سنجی OECD (۱۹۹۸) و ۱۳۴a,b (۱۹۹۲a,b) آزمون سمیت طی مواجهه حاد ۱۳۴ ساعته ۲۰ قطعه بچه ماهی زبرا در هر آکواریوم‌های کوچک ۳ لیتری در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت؛ (۶) بچه ماهی کپور معمولی *Cyprinus carpio* و بچه ماهی گطان *Barbus xanthopterus* (مطابق بر دستورالعمل استاندارد سمیت سنجی OECD (۱۹۹۲b) آزمون سمیت طی مواجهه حاد ۹۶ ساعته ۲۰ قطعه بچه ماهی کپور معمولی و گطان در هر تانک ۲۰ لیتری در غلظت‌های فوق ذکر و در سه تکرار انجام پذیرفت).

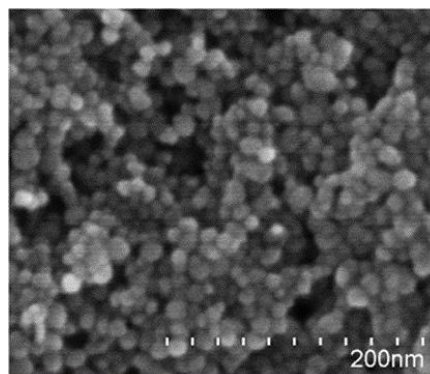
به منظور تعیین درصد مرگ و میر در غلظت‌های متفاوت و محاسبه  $L(E)C_{50}$  از نسخه ۱/۵ نرم‌افزار EPA Probit Analysis (منتشر شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا) استفاده شد. در تحقیق حاضر برای بخش تولید کنندگان از نتایج  $L(E)C_{50}$  گزارش شده توسط Blinova و همکاران (۲۰۱۷) برای عدسک آبی (*Lemna minor*) (نوعی گیاه آبی نهان‌دانه) و Lei و همکاران (۲۰۱۶) برای میکروجلبک سبز کلرا (*Chlorella pyrenoidosa*) پس از مواجهه حاد با نانوذرات مگنتیت  $Fe_3O_4$  استفاده شد. در تقسیم‌بندی گروه‌های جانوری بر مبنای سطوح مختلف زنجیره‌های غذایی آب‌های شور و شیرین، گروه‌بندی‌ها

می باشد. در زنجیره غذایی آب شیرین نیز نتایج به دست آمده نشان داد که اثرات نانوذرات  $Fe_3O_4$  نسبت به لارو ماهی زبرا سمی بوده ولی نسبت به روتیفر و زاده جوان دافنی دارای اثرات سمیت متوسط و نسبت به عدسک آبی و بالغین دافنی فاقد اثرات سمیت است. مقایسه میانگین غلظت حاد کشنده میانی Mean and median  $L(E)C_{50}$  (ML(E) $C_{50}$ ) (value) و میانگین مرگ و میر (MM=Mean mortality) در هر دو گروه جانوری از زنجیره های غذایی اکوسیستم های آبی نشان داد که در مجموع حساسیت گونه ای نسبت به نانوذرات  $Fe_3O_4$  در جانداران اکوسیستم های آب شور  $MM=36/3\%$  و  $ML(E)C_{50}=692/9$  mg/l بیشتر از جانداران اکوسیستم آب شیرین  $MM=33/8\%$  و  $ML(E)C_{50}=739/7$  است و اختلاف بین گروه ها معنی دار است ( $P<0.05$ ).

بررسی روند SSDs و سمیت نانوذرات مگنتیت نشان می دهد که گروه های مختلف تاکسونومیک در مواجهه حاد با نانوذرات، یک طیف وسیعی از حساسیت زایی به غلظت های نانوذرات مگنتیت ( $70\%$ -) را نشان داده اند. از طرفی تجمع داده های پراکنش حساسیت گونه ای نیز نشان می دهد که در میان ۹ گروه مختلف تاکسونومیک بیشترین میزان حساسیت به نانوذرات مگنتیت متعلق به میکروجلبک کلرا آب شور (تولیدکنندگان) ( $M=50\%$ ) و  $Mg\ Fe_3O_4/l$  و  $L(E)C_{50}=130$  (مصرف کنندگان اولیه) ( $M=70\%$ ) و  $Mg\ Fe_3O_4/l$  و  $L(E)C_{50}=130$  (مصرف کنندگان اولیه) بوده است (شکل های ۲، ۳، ۴، ۵).

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

تاکنون مطالعات نانوبوم سم شناسی در حوزه نانوذرات اکسید آهن، عمدتاً متمرکز بر ارزیابی سمیت و پتانسیل اثرات بالقوه مهلک مواجهه با آنها در رده های سلولی مختلف از پستانداران و یا مدل های موشی بوده است و تاکنون هیچ ارزیابی خطر معتبر و یا رهنمودی برای آزمون های سمیت سنجی نانوذرات اکسید آهن مگنتیت در زیست بوم آبی و زیست ماندان آبی و زنده آن گزارش نشده است. از این رو به منظور حفاظت از آبزیان و تبیین اثرات احتمالی سمیت نانو مواد از منظر



شکل ۱ - تصویر میکروسکوپ الکترونی نگاره (FESEM) از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی شیمایی ( $Fe_3O_4$ ).

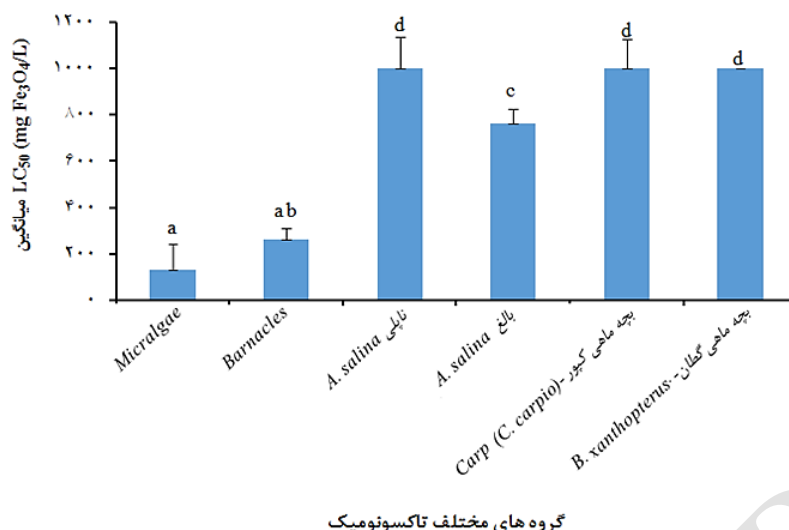
به این قرار بود:

- زنجیره غذایی آب شور و دریایی: تولید کنندگان (میکروجلبک سبز کلرا)، مصرف کنندگان اولیه (بارناکل، آرتمیای ناپلیوس و بالغ)، مصرف کنندگان ثانویه (بچه ماهی کپور و گطان).
- زنجیره غذایی آب شیرین: تولید کنندگان (عدسک آبی)، مصرف کنندگان اولیه (روتیفر، دافنی زاده جوان و بالغ)، مصرف کنندگان ثانویه (لارو ماهی زبرا).

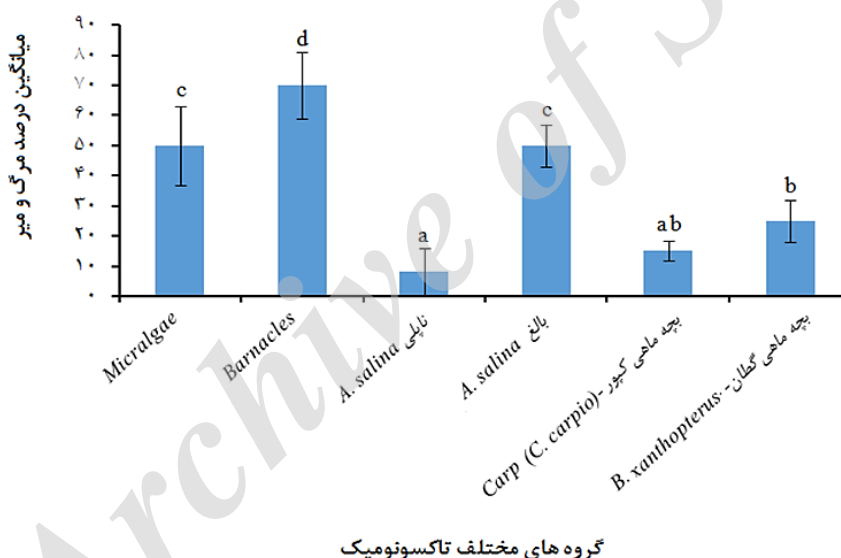
#### ۳. نتایج

در مطالعه حاضر ارزیابی غلظت حاد کشنده میانی ( $50\%$  تلفات  $L(E)C_{50}$ ) در گروه های مختلف جانوری نشان داد که دوز سمیت به ترتیب در زنجیره غذایی آب شور: میکروجلبک کلرا ( $130$  mg/L)، بارناکل ( $263/5$  mg/L)، ناپلیوس آرتمیا ( $1000$  mg/L)، بالغ آرتمیا ( $764/3$  mg/L)، بچه ماهی کپور معمولی ( $1000$  mg/L) و ماهی گطان ( $1000$  mg/L) و نیز در زنجیره غذایی آب شیرین: عدسک آبی ( $1000$  mg/L)، روتیفر ( $722$  mg/L)، دافنی زاده جوان ( $597/3$  mg/L)، دافنی بالغ ( $1000$  mg/L) و لارو ماهی زبرا ( $379/4$  mg/L) است.

بر مبنای داده حاصل از برآورد  $L(E)C_{50}$  در گروه های مختلف جانوری ارزیابی روند SSDs نشان می دهد که در زنجیره غذایی آب شور، اثرات نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) نسبت به میکروجلبک کلرا و بارناکل سمی بوده ولی نسبت به آرتمیا بالغ دارای اثرات سمیت کم و نسبت به آرتمیا ناپلی و بچه ماهیان کپور و گطان فاقد اثرات سمیت



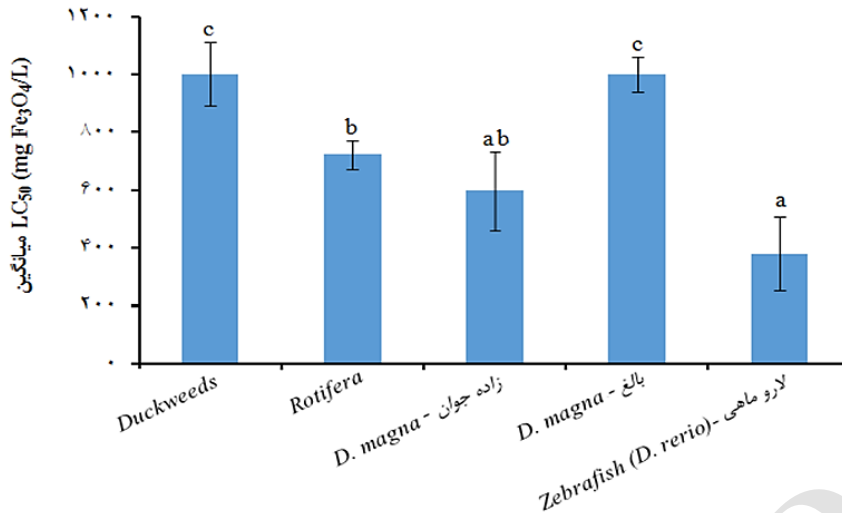
شکل ۲ - اختلاف میانگین  $L(E)C_{50}$  حساسیت گونه‌های سطوح مختلف تاکسونومیک زنجیره‌های غذایی زیست بوم دریایی در مواجهه حاد با نانوذرات مگنتیت شیمیایی ( $Fe_3O_4$ ).



شکل ۳ - میانگین درصد مرگ و میر گونه‌های در سطوح مختلف تاکسونومیک زنجیره‌های غذایی زیست بوم دریایی در مواجهه حاد با نانوذرات مگنتیت شیمیایی ( $Fe_3O_4$ ).

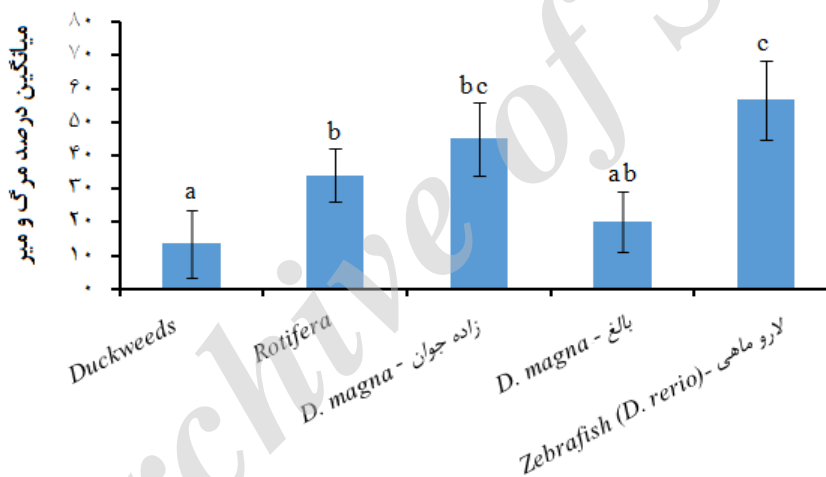
نانوذرات  $Fe_3O_4$  بیشتر از جانداران اکوسیستم آب شیرین است و این امر تا حدودی می‌تواند متاثر از تفاوت‌های شوری و یونی در هر دو محیط آبی باشد. در ارتباط با رابطه افزایش سمیت نانوذرات با شوری، بایست توجه داشت که اساساً عوامل مداخله‌گر یونی موثر در تغییر خاصیت الکترواستاتیک و جذب سطحی نانوذرات، در آب‌های شیرین کمتر بوده و در حقیقت مهمترین تأثیر شوری طی برهمکنش با نانوذرات، کاهش پایداری نانوذرات، القای اثرات کلونیدی-

کمی و مکانیسمی، تعیین دوزهای مرتبط با سمیت بالقوه حاد و پاسخ‌های فیزیولوژیک جانداران، شناسایی موده‌ها، تعیین نرخ ورود و دسترسی نانومواد در بوم-سازگان‌های آبی و برنامه ریزی و مدیریت پیامدهای آتی مواجهه با آنها در زیست‌بوم طبیعی می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد (Chae *et al.*, 2009). در مطالعه حاضر مقایسه نتایج بر مبنای داده-های  $L(E)C_{50}$  نشان داد که در جانداران اکوسیستم-های آب شور نرخ حساسیت‌زایی گونه‌های نسبت به



گروه های مختلف تاکسونومیک

شکل ۴ - اختلاف میانگین LC<sub>50</sub>(E) حساسیت گونه‌های سطوح مختلف تاکسونومیک زنجیره‌های غذایی زیست بوم آب شیرین در مواجهه حاد با نانوذرات مگنتیت شیمیایی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).



گروه های مختلف تاکسونومیک

شکل ۵ - میانگین درصد مرگ و میر گونه‌ای در سطوح مختلف تاکسونومیک زنجیره‌های غذایی زیست بوم آب شیرین در مواجهه حاد با نانوذرات مگنتیت شیمیایی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

که جلبک‌ها (تولیدکنندگان) و سخت‌پوستان (مصرف کنندگان اولیه) بیشترین میزان حساسیت را نسبت به نانوذرات اکسید روی ZnO و نانوذرات اکسید مس CuO نشان داده‌اند و نسبت به مواجهه با انواع مختلف مواد شیمیایی (Dom et al., 2012) نیز، جز حساس ترین ارگانیسم‌ها بوده‌اند. Gambardella و همکاران (۲۰۱۴) در ارزیابی سمیت ۴۸ ساعته نانوذرات مختلفی چون Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub> و SnO<sub>2</sub> در ناپلیوس آرتمیا و نیز Zhang و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی اثرات سمیت ۷۲ ساعته نانوذرات اکسید آهن هماتیت

تجمعی در آب و تسریع فرآیند رسوب گذاری آن‌ها است (Lapresta-Fernández et al., 2012). از طرفی ارزیابی پراکنش حساسیت‌زایی گونه‌ای در میان ۹ گروه مختلف تاکسونومیک نشان داد که بیشترین میزان حساسیت به نانوذرات مگنتیت متعلق به میکروجلبک کلرا آب شور (تولیدکنندگان) و پس از آن سخت‌پوستانی چون بارناکل، آرتمیا و دافنی (مصرف کنندگان اولیه) بوده است. در تایید نتایج به‌دست آمده در تحقیق حاضر Adam و همکاران (۲۰۱۵) و Bondarenko و همکاران (۲۰۱۳) نیز بیان می‌دارند

و تجمع آن در فاز آبی نیز در القای سمیت در سیستم‌های زیستی بسیار اثرگذار است. زیرا در غلظت‌های پایین نانوذرات، نرخ انحلال نانوذرات و رهايش يونی آنها افزایش یافته ولی در مواجهه با غلظت‌های بالا عمدتاً تمایل نانوذرات بیشتر به تجمع و رسوبدهی و خروج از ستون آب و نشست در کف بستر است (Adam et al., 2006). اندازه نانوذرات تجمع یافته نیز به شدت بر سمیت نانوذرات بالاخص بر سخت پوستان (نظیر دافنی *D. magna*) موثر بوده است به نحوی که توده‌های نانوذرات با اندازه ریز، سمی‌تر و انحلال پذیرتر از همتای آن با اندازه درشت‌تر بوده‌اند و این امر به‌ویژه زمانی که نانوذرات CuO قبل از مواجهه با جاندار توسط فیلتری با اندازه منفذ ۰/۰۵-۰/۴۵ میکرون فیلتر شده بودند کاملاً قابل تشخیص بوده است به‌نحوی که در غلظت یکسان از نانوذره تیمارهایی با محیط کشت محتوی نانوذره فیلتر شده نسبت به تیمارهایی با محیط فیلتر نشده، سمیت حاد بالاتری را نسبت به دافنی‌ها نشان دادند (Jo et al., 2012). با توجه به اندازه بسیار ریز (۸/۰۵ nm) نانوذرات شیمیایی مگنتیت در تحقیق حاضر، سمیت این نانوذرات نسبت به برخی گروه‌های تاکسونومیک یاد شده تا حدودی توجیه پذیر است.

در فرا سوی تمامی موارد یاد شده، بایست توجه نمود که وابستگی‌های غذایی زنجیره‌های غذایی عنوان شده در اکوسیستم‌های آب شور و شیرین و نیز عمده اثرات نانوذرات بر جلبک‌ها (تولیدکنندگان) و سخت پوستان (مصرف‌کنندگان اولیه) به‌عنوان پایه و زیربنای اصلی هرم ماده و انرژی در زیست‌بوم آبی و ایجاد اختلال عملکردی در روند انتقال انرژی (به‌واسطه مداخله‌گری در حیات جمعیت‌های ارگانسمی) و نیز بحث انتقال بین زنجیره‌ای نانوذرات، تجمع زیستی (Bioaccumulation) و بزرگ‌نمایی زیستی (Biomagnification) احتمالی آنها در بافت‌ها و اندام‌های جانداران در سطوح غذایی بالاتر (Verma et al., 2013)، پیچیدگی‌های چالش بر انگیز فرآیندهای فیزیوکوشیمیایی اخلاگر در انتقال و تغییر ماهیت شیمیایی نانوذرات، علاوه بر دریافت مستقیم به‌واسطه جذب از ستون آب یا سقوط نانوذرات و دسترسی آنها به اجتماعات بنتیک نیز جز موارد احتمالی و قابل طرح بوده که می‌تواند سلامت و ایمنی

پوشش دار شده با دی مرکاپتوسوسینیک اسید (DMSA- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بر دافنی *D. magna* گزارش نمودند که تجمع نانوذرات در روده سخت‌پوستان و صرف انرژی زیاد در دفع این ترکیبات و گاهاً عدم موفقیت در دفع این نانومواد، جذب نانوذرات به ضامم اسکلتی و افزایش غیرمعمول وزن مخصوص جاندار همگی از جمله عواملی هستند که می‌توانند از جمله مهمترین دلایل بروز حساسیت بالای این گروه‌های جانوری نسبت به سمیت نانوذرات باشند و این امر نهایتاً به مرگ آنها منتهی شده است. Gambardella و همکاران (۲۰۱۴) به این مسئله نیز اذعان دارد که بروز رفتارهایی چون: کندی سرعت حرکت، شنای نامتعارف و سکون طولانی مدت می‌تواند متاثر از اثرات القایی نانوذرات در ایجاد تغییرات بیوشیمیایی و بروز اثرات استرس اکسیداتیو و تولید رادیکال‌های فعال اکسیژن واکنشی (ROS) و فعال‌سازی فرآیندهای تخریب سلولی و آسیب‌رسانی در سطح فیزیولوژیک جاندار باشد.

در حال، نتایج ارائه شده در مطالعه حاضر نشان می‌دهند که در ارتباط با میزان حساسیت‌زایی، سمیت حاد و جذب نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی در گروه‌های مختلف تاکسونومیک به نوعی اختصاصات گونه‌ای بسیار اثرگذار است (Clement et al., 2013). علاوه بر این Adam و همکاران (۲۰۱۵) و نیز Clement و همکاران (۲۰۱۳) گزارش می‌کنند که تفاوت حساسیت به سمیت نانوذرات اکسید روی و مس (ZnO NPs و CuO NPs) در گروه‌های مختلف تاکسونومیک به میزان زیادی متاثر از سهم انحلال یون‌های فلزی از نانوذرات اکسیدفلزی، اندازه و میانگین قطر هندسی نانوذرات، ریخت‌شناسی و ساختار کریستالی نانوذرات بوده ولی در این میان اندازه ذره مهمترین نقش را در بحث سمیت نانوذرات ایفا نموده است به نحوی که سمیت ذرات با اندازه نانویی در قیاس با ذراتی در مقیاس میکرون و یا در برخی موارد یونی بسیار بیشتر بوده است. از طرفی نتایج Zhang و همکاران (۲۰۱۶) نیز نشان می‌دهد که علاوه بر خصوصیات فیزیوکوشیمیایی نانوذرات عوامل دیگری نظیر دوره مجاورت و غلظت نانوذرات، پتانسیل آزادسازی یون‌های فلزی توسط آنها و نرخ رسوب دهی



پایین و بیشتر از  $100 \text{ mg Fe}_3\text{O}_4/\text{l}$  بوده و بنابراین می‌توان آن را جزو مواد با درجه سمیت خفیف تا غیر سمی دسته بندی نمود.

در انتها بنا بر افزایش و گسترش کاربرد نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی در حوزه‌هایی مختلف علوم و فناوری در دهه های اخیر، و نگرانی های زیست بوم‌شناسان در ارتباط با امتیازات و مخاطرات بالقوه این نانوذرات شیمیایی بر انسان و اکوسیستم، پیش‌بینی و مدل‌سازی پیامدهای رهایش آن‌ها به زیست بوم‌های آبی بسیار ضروری به نظر می‌رسد. از این رو بنابر رویکرد مدل‌سازی معرفی شده در تحقیق حاضر که مبتنی بر روند تغییرات و پراکنش حساسیت‌زایی گونه-ای زنجیره‌های غذایی آب شور و شیرین نسبت به سمیت نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی بوده است، می‌توان ادعان داشت که مدل SSDs می‌تواند به‌عنوان یک مدل کارآمد دقیق و کاربردی در نانوبوم سم شناسی و مدیریت مخاطرات زیست محیطی آلایندها در سطح گسترده‌ای مورد بهره‌برداری قرار گیرد.

## References

- Adam, N., Schmitt, C., Bruyn, L.D., Knapen, D., Blust, R., 2015. Aquatic acute species sensitivity distributions of ZnO and CuO nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 526, 233-242.
- Adams, L.K., Lyon, D.Y., McIntosh, A., Alvarez, P.J.J., 2006. Comparative toxicity of nanoscale  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and ZnO water suspensions. *Water Science and Technology*, 54, 327-334.
- Ates, M., Daniels, J., Arslan, Z., Farah, O.I., Rivera, H.F. 2013. Comparative evaluation of impact of Zn and ZnO nanoparticles on brine shrimp (*Artemia salina*) larvae: effects of particle size and solubility on toxicity. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 15(1), 225-33.
- Becharo, A.A., Jonsson, C.M., Puti, F.C., Siqueira, M.C., Mattoso, L.H.C., Correa, D.S., Ferreira, M.D., 2015. Toxicity of PVA-stabilized silver nanoparticles to algae and microcrustaceans. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 3, 22-29.
- Blinova, I., Kanarbik, L., Irha, N., Kahru, A., 2017. Ecotoxicity of nanosized magnetite to crustacean *Daphnia magna* and duckweed *Lemna minor*. *Hydrobiologia*, 798, 141-149.
- Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., Kahru, A., 2013. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Archives of Toxicology*, 87, 1181-1200.
- Chae, Y.J., Pham, C.H., Lee, J., Bae, E., Yi, J., Gu, M.B., 2009. Evaluation of the toxic impact of silver nanoparticles on Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Aquatic Toxicology*, 94, 320-327.
- Chen, J.D., Feng, D.Q., Yang, Z.W., Wang, Z.C., Qiu, Y., Lin, Y.M., 2008. Antifouling metabolites from the mangrove plant *Cerriops tagal*. *Molecules*, 13(2): 212-9.
- Clement, L., Hurel, C., Marmier, N., 2013. Toxicity of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles to cladocerans, algae, rotifers and plants -Effects of size and crystalline structure. *Chemosphere*, 90 (3), 1083-1090.
- Dom, N., Penninck, M., Knapen, D., Blust, R., 2012. Discrepancies in the acute versus chronic toxicity of compounds with a designated narcotic mechanism. *Chemosphere*, 87, 742-749.
- Gambardella, C., Mesaric, T., Milivojevic, T., Sepcic, K., Gallus L., Carbone S., Ferrando S., Faimali, M., 2014. Effects of selected metal oxide nanoparticles on *Artemia salina* larvae: evaluation of mortality and behavioural and biochemical responses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186, 4249-59.



- Godwin, H.A., Chopra, K., Bradley, K.A., Cohen, Y., Herr Harthorn, B., Hoek, E.M.V., Hoden, P., Keller, A.A., Lenihan, H.S., Nisbet, R.M., Nel, A.E., 2009. The university of California center for the environmental implications of nanotechnology. *Environmental Science and Technology*, 43, 6453-6457.
- Herre Dasht, M., Mirvaghefi, A.R., 2013. Applications of nanotechnology in fisheries. *Journal of Nanotechnology*, 11(6), 13-15.
- Ivask, A., Juganson, K., Bondarenko, O., Mortimer, M., Aruoja, V., Kasemets, K., et al. 2014. Mechanisms of toxic action of Ag, ZnO and CuO nanoparticles to selected ecotoxicological test organisms and mammalian cells in vitro: a comparative review. *Nanotoxicology*, 1, 57-71.
- Jo, H.J., Choi, J.W., Lee, S.H., Hong, S.W., 2012. Acute toxicity of Ag and CuO nanoparticle suspensions against *Daphnia magna*: the importance of their dissolved fraction varying with preparation methods. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 301-308.
- Kharisov B.I., Dias R.H.V., Kharissova O.V., Jiménez-Pérez V.M., Pérez B.O., Flores B.M., 2012. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances*, 2, 9325-9358.
- Lapresta-Fernández, A., Fernández, A., Blasco, J., 2012. Nanoecotoxicity effects of engineered silver and gold nanoparticles in aquatic organisms. *Trends in Analytical Chemistry*, 32, 40-59.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D.Y., Brunet, L., Liga, M.V., Li, D., Alvarez, P.J., 2008. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. *Water Research*, 42, 4591-4602.
- Lei, C., Zhang, L., Yang, K., Zhu, L., Lin, D., 2016. Toxicity of iron-based nanoparticles to green algae: Effects of particle size, crystal phase, oxidation state and environmental aging. *Environmental Pollution*. 218, 505-512.
- OECD, 2004. OECD Guideline for the Testing of Chemicals”, Test No. 202: *Daphnia sp.*, Acute Immobilisation Test and Reproduction, Paris, France.
- OECD, 2008. OECD Guideline for the Testing of Chemicals”, Test No. 211: *Daphnia sp.*, reproduction test. Paris, France.
- OECD., 1992a. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Test No. 203: Fish, Acute Toxicity Test. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France.
- OECD., 1992b. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Test No. 210: Fish, early-life stage toxicity test. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France.
- OECD., 1998. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Test No. 212: Fish, short term toxicity test on embryo and sac-fry stages. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France.
- Posthuma, L., Suter, G.W., Traas, T.P., 2002. Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology. Lewis Publishers.
- Pottler, M., Staicu, A., Zaloga, J., Unterweger, H., Weigel, B., Schreiber, E., Hofmann, S., Wiest, I., Jeschke, U., Alexiou, C., Janko, C., 2015. Genotoxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in granulosa cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 26280-26290.
- Snell, T.W., 1998. Estimating chronic toxicity using rotifers. In: Standard methods for the examination of water and wastewater, vol. 20 (8420), pp: 8-62-8-65.
- UN United Nation. 2009. Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS), third revised edition, United Nations. New York and Geneva. pp: 215-220.
- Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Jones, K.L., Jr Hochella, M.F., Di Giulio, R.T., Casman, E., Bernhardt, E.S., 2009. Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk and ecological implications of nanomaterials. *Environmental Science and Technology*, 43, 6458-6462.
- Xu, F.L., Li, Y.L., Wang, Y., He, W., Kong, X.Z., Qin, N., et al. 2015. Key issues for the development and application of the species sensitivity distribution (SSD) model for ecological risk assessment. *Ecological Indicators*, 54, 227-237.
- Zhang, Y.Q., Dringen, R., Petters, C., Rastedt, W., Koser, J., Filser, J., Stolte, S., 2016. Toxicity of dimercaptosuccinate-coated and unfunctionalized magnetic iron oxide nanoparticles towards aquatic organisms. *Environmental Science Nano*, 3, 754-767.