

A REVIEW ON RELEASE SCENARIOS OF ENGINEERED NANOPARTICLES INTO THE AQUATIC ECOSYSTEM

ULASAN SENARIO PELEPASAN NANOZARAH SINTETIK KE EKOSISTEM AIR

Article history

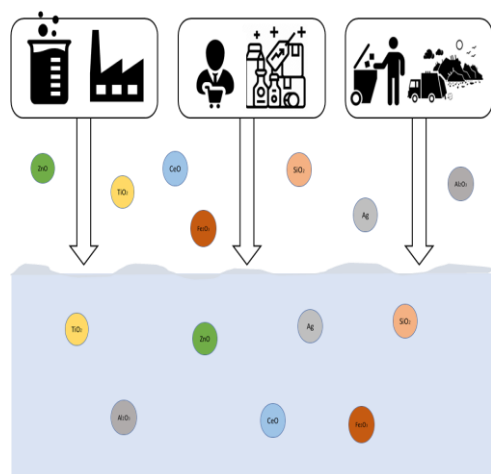
Received
26 July 2023
Received in revised form
24 November 2023
Accepted
13 December 2023
Published Online
20 April 2024

Nur Suraya Ahmad*, Wan Zuhairi Wan Yaacob

Jabatan Sains Bumi & Alam Sekitar, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600, Selangor, Malaysia

*Corresponding author
nursuraya_ahmad@siswa.
ukm.edu.my

Graphical abstract



Abstract

The development and empowerment of nanotechnology have always attracted scientists and industry players because this sector has the potential to become a new economic bottom line. Various products involving nano-sized materials have been utilized to create items that can provide benefits to humans. This usage will inevitably lead to an increasing number of nanoparticles being released into the environment. The scenario of releasing various nanoparticles from consumer products into natural water and the environment raises great concern nowadays. Thus, this brief review aims to provide information on the types of nanoparticles, release scenarios, pathways of nanoparticles into the environment, and their reactions when released into the aquatic ecosystem.

Keywords: Nanoparticles, release, aggregate, transformation, IR-4.0

Abstrak

Pembangunan dan pemeraksanaan teknologi nano sentiasa mendapat perhatian saintis dan pemain industri kerana sektor ini berpotensi untuk menjadi lubuk ekonomi yang baru. Pelbagai produk yang melibatkan bahan bersaiz nano telah digunakan untuk penghasilan produk yang mampu memberikan kebaikan dan manfaat kepada manusia. Penggunaan produk ini akan menyebabkan berlakunya peningkatan kuantiti nanozarah yang terlepas ke alam sekitar. Senario pelepasan pelbagai nanozarah daripada produk pengguna ke dalam air semula jadi dan alam sekitar menimbulkan kebimbangan yang besar pada masa kini. Oleh itu, matlamat ulasan ringkas ini adalah untuk memberi maklumat mengenai jenis nanozarah, senario pelepasan dan laluan nanozarah ke alam sekitar dan tindakbalas yang akan berlaku apabila nanozarah terlepas ke ekosistem air.

Kata kunci: Nanozarah, pelepasan, agregasi, transformasi, IR-4.0

© 2024 Penerbit UTM Press. All rights reserved

1.0 PENGENALAN

Pada era globalisasi ini, pelbagai teknologi telah membangun secara pesat termasuklah pembangunan bahan teknologi bersaiz kecil iaitu nanozarah. Para saintis telah berupaya untuk memanipulasikan atom, mencipta bahan berskala nano untuk kegunaan dan kepentingan manusia. Teknologi nanozarah ini telah digunakan secara meluas di dalam pelbagai industri yang melibatkan pembuatan, kosmetik, elektronik, telekomunikasi, produk pengguna dan lain-lain lagi [1].

Reijnders [2] menyatakan bahawa terdapat lebih 1200 produk yang menggunakan nanozarah di dalam produk pengguna termasuklah produk penjagaan diri, bekas penyimpanan makanan, kain pembalut, pakaian, mesin basuh dan cecair pembersihan. Sharma et al. [3] pula merekodkan bahawa terdapat lebih 1800 produk pengguna yang mengandungi nanozarah. Antara produk pengguna yang mengandungi nanobahan sintetik adalah tayar, kosmetik, elektronik, pengadang matahari. Selain itu, terdapat juga nanobahan sintetik yang digunakan di dalam bidang perubatan seperti diagnosis, pengimejan, dan penghantaran ubat (*drug delivery*).

Penggunaan nanozarah sintetik ini semakin meningkat apabila Khan [4] telah melaporkan bahawa The Royal Society menganggarkan bahawa jumlah pembuatan nanobahan pada penghujung tahun 2020 adalah melebihi 100, 000 tan metrik di seluruh dunia. Pembangunan teknologi yang semakin membangun pesat ini menyebabkan berlakunya peningkatan kadar pelepasan nanozarah ke alam sekitar (udara, tanah dan sistem akuatik).

Dianggarkan 63-91% daripada 260, 000 – 309, 000 tan metrik penghasilan nanozarah berakhir di tapak pelupusan sampah, 8-28% ke dalam tanah, 0.4-7% ke dalam air dan 0.1-1.5% ke atmosfera [5]. Nanozarah akan terbebas ke dalam alam sekitar semasa proses pembuatan, pengangkutan, penggunaan produk pengguna dan/atau pelepasan produk [6, 7, 8]. Terdapat nanozarah yang digunakan dan dibebaskan ke alam sekitar untuk pertanian, pemulihan dan pembersihan air [1]. Manakala terdapat nanozarah dalam bentuk pepejal dan cecair yang terlepas ke alam sekitar secara tidak disengajakan dari tapak pengeluaran [9].

Nanozarah silika, titanium, alumina, oksida besi dan oksida zink adalah nanozarah yang kerap kali digunakan untuk penyalutan, pewarna atau pengecatan, elektronik dan optik, kosmetik, tenaga dan aplikasi alam sekitar [5]. Nanozarah oksida besi selalu digunakan untuk pemulihan alam sekitar termasuk tanah dan air bawah tanah yang tercemar [10, 11]. Alumina pula digunakan sebagai pemangkin, agen pelepas (*abrasive agent*) dan bahan penebat [12]. Koloid silika pula digunakan secara meluas dalam banyak aplikasi yang

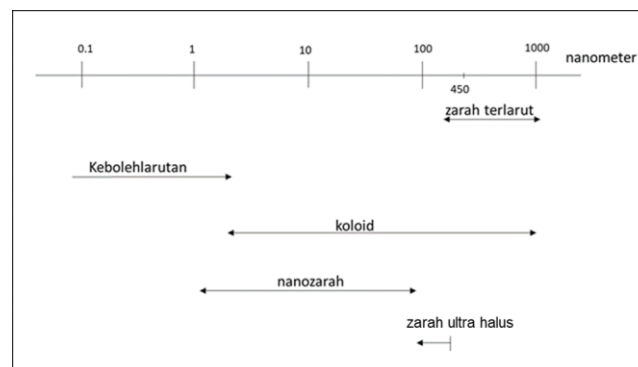
melibatkan industri seperti pemangkin, penyerap, seramik, kromatografi, bahan pemangkin penggilap, penyalut komposit dan sebagai pengangkut di dalam sistem pengangkutan biomolekul [13].

Pelepasan nanobahan ke dalam biosfera semakin meningkat apabila berlakunya peningkatan penggunaan nanozarah di dalam kehidupan manusia. Dalam semua kes, nanozarah sintetik dan produk degradasi cenderung untuk memasuki saluran air seperti akuifer, sungai, air permukaan dan media poros. Natijahnya, manusia dan alam sekitar terdedah kepada risiko yang ditimbulkan oleh nanozarah sintetik. Seluruh senario dan situasi ini amat membimbangkan dan memberi dilema kepada alam sekitar.

Ulasan ini akan meringkaskan maklumat mengenai jenis nanozarah yang wujud alam sekitar, penggunaan nanozarah dalam kehidupan, senario pelepasan nanozarah buatan manusia ke alam sekitar dan tindak balas yang akan berlaku apabila nanozarah terlepas ke dalam ekosistem air.

2.0 NANOZARAH

Nanozarah ditafsirkan sebagai cabang ilmu berkaitan jirim berdimensi 1-100 nm. Nanobahan pula didefinisikan sebagai bahan yang mempunyai satu atau lebih dimensi yang bersaiz kurang daripada 100 nm. Nanozarah wujud secara semula jadi atau terhasil disebabkan oleh aktiviti manusia. Nanozarah boleh berbentuk sfera, tiub atau pelbagai bentuk yang tidak menentu yang terdapat di dalam air, udara dan tanah. Nanozarah buatan manusia direka dengan pelbagai ciri, bentuk dan sistem mengikut kehendak industri. Rajah 1 menunjukkan nanozarah tergolong dalam kelompok zarah koloid yang telah lama wujud di dalam semua medium semula jadi (air, udara dan tanah). Jadual 1 merupakan ringkasan istilah yang digunakan dalam bidang nanoteknologi.



Rajah 1 Definisi perbezaan saiz zarah yang berkaitan dengan nanozarah [14]

Jadual 1 Definisi perkataan yang digunakan dalam bidang nanoteknologi [15]

| Istilah | Definisi |
|--|---|
| Nanobahan | Bahan organik, bukan organik, atau campuran (organologam) yang mempunyai sifat kimia, fizikal atau/dan elektrik. Mempunyai saiz yang sangat kecil iaitu dari 1 nm hingga ke beberapa puluh nanometer. |
| Nanobahan semula jadi | Nanobahan yang wujud disebabkan proses semula jadi iaitu biogeokimia atau proses luluhawa mekanikal, yang berkait secara langsung atau tidak langsung dengan aktiviti manusia atau proses antropogenik. |
| Nanobahan yang terhasil secara kebetulan | Nanobahan yang terhasil secara tidak sengaja akibat dari aktiviti manusia atau proses antropogenik. |
| Nanobahan sintetik | Nanobahan yang direka, dibentuk dan dihasilkan oleh manusia. |
| Nanobahan antropogenik | Terdiri daripada nanobahan yang terhasil secara kebetulan dan nanobahan sintetik. |

Hochella *et al.* [16] menerangkan bahawa bumi mengandungi beribu terragram (Tg) nanozarah semula jadi yang bergerak mengelilingi planet bumi dalam tempoh setahun. Kini, terdapat 1 hingga 10 Tg nanobahan sintetik yang terbebas ke atmosfera seperti nanozarah dari pelepasan ketika pengangkutan, pembakaran hutan, perlombongan dan proses pambandaran dalam tempoh setahun. Manakala, didapati bahawa kurang atau satu Tg nanobahan berupaya dan berjaya memasuki alam sekitar melalui tapak pelupusan sampah, loji rawatan sisa dan kolam takungan air hujan. Semua situasi yang dinyatakan ini memberi kesan terhadap alam sekitar.

2.1 Koloid Semula Jadi

Koloid semula jadi ditafsirkan sebagai bahan yang terhasil akibat proses semula jadi seperti luluhawa, penguraian tumbuhan dan proses mikrob [17] dan telah wujud sejak permulaan sistem bumi iaitu 4.54 bilion tahun yang lalu [16]. Koloid semula jadi ini

sentiasa wujud dan berada alam sekitar dan menunjukkan sifat kereaktifan yang tinggi [18]. Neumann [19] menyatakan bahawa koloid semula jadi ini terdapat di dalam sistem akuatik dan juga di dalam tanah. Koloid akuatik terdiri daripada bahan organik makro-molekul (asid humik, asid fulvik, protein, peptid) dan koloid inorganik (ion berhidrat, mangan oksida). Di dalam tanah pula, koloid memainkan peranan dalam proses biokimia dan ia terdiri daripada tanah liat, bahan organik, oksida besi, dan pelbagai mineral.

Bahan organik semula jadi merupakan komponen utama dalam koloid semula jadi dan ia tergolong dalam kelompok sebatian organik yang mengandungi dan terdiri daripada molekul dan makromolekul [1, 20]. Bahan organik semula jadi ini mampu untuk terserap ke permukaan koloid yang terdapat di dalam air [21]. Philippe & Schaumann [21] juga telah meringkaskan jenis bahan organik semula jadi dan parameternya seperti di dalam Jadual 2.

Jadual 2 Parameter indikatif molekul bagi pelbagai jenis bahan organik semula jadi

| Jenis | Berat molekul (kDa) | Kumpulan berfungsi | Cas ($4 < \text{pH} < 10$) | Keterlarutan |
|-------------|---------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Asid humik | 2 - 5 | Alifatik dan aromatik COOH, OH dan OCH ₃ alifatik CO | Negatif | Sangat larut pada pH tinggi |
| Asid fulvik | 0.5 - 2 | Alifatik dan aromatik COOH, OH dan OCH ₃ alifatik CO | Negatif | Larut |
| Karbohidrat | 0.18 - 3000 | OH, CO, COOH | Bergantung kepada kumpulan sampingan | Bergantung kepada kumpulan sampingan |
| Protein | 10 - 1000 | NH ₂ , COOH, OH, SH | Bergantung kepada kumpulan sampingan | Bergantung kepada kumpulan sampingan |
| Asid lemak | 0.25 - 0.85 | COOH | negatif | Bergantung kepada panjang rantaian |
| Asid amino | <0.2 | CNH ₂ , COOH | Bergantung kepada kumpulan sampingan | Larut |

Bahan organik semula jadi mengandungi bahan humik dan fulvik. Disebabkan saiznya yang kecil, bahan humik dan fulvik ini berupaya untuk menyaluti permukaan zarah yang lain. Ia berupaya untuk mengubah cas permukaan zarah yang lain dan menyebabkan kestabilan berlaku yang kesannya menyamai surfaktan [22]. Bahan organik ini juga boleh meningkatkan kestabilan melalui daya penolakan sterik [23]. Bahan organik semula jadi ini akan melekat pada permukaan zarah dengan pelbagai cara. Sebagai contoh penyerapan tak boleh berbalik ke atas permukaan oksida besi melalui pertukaran ligan antara kumpulan berfungsi karboksil atau hidroksil asid humik dan permukaan oksida besi [6].

Dianggarkan bahawa 50-80% bahan organik semula jadi ini terdiri daripada bahan humik [24]. Bahan organik semula jadi ini wujud dalam ekosistem akuatik dan mempunyai kepekatan 0.1 – 100 mg/L [22, 25, 26] dan beberapa ratus mg/L [27] bergantung kepada keadaan biogeokimia dan iklim.

2.2 Nanozarah Buatan Manusia

Nanobahan buatan manusia telah berjaya dihasilkan sejak permulaan kehidupan manusia iaitu ketika penghasilan percikan api dengan menggunakan mekanisma melagakan dua ketul batu [16]. Pada tahun 1940, nanobahan sintetik telah dihasilkan buat pertama kali dan antara produk terawal yang dihasilkan adalah aerosol.

Nanozarah sintetik adalah nanozarah yang mempunyai sekurang-kurangnya satu dimensi dan bersaiz dalam lingkungan 1-100 nm [28, 29]. Ia dibuat dengan bentuk yang unik dan khas dari segi komposisi kimia dan sifat nanozarah untuk digunakan dalam produk yang akan dikeluarkan. Pembangunan teknologi bersaiz nano yang semakin hari semakin membangun dengan semakin pesat ini menyebabkan penglibatan bahan bersaiz nano ini dari aspek pembuatan hinggalah ke produk pengguna dan penggunaannya. Jadual 3 menunjukkan penggunaan nanozarah di dalam pelbagai jenis produk.

Nanozarah sintetik dengan ciri dan bentuk khas ini digunakan di dalam pelbagai aspek pembuatan, aplikasi dan produk pengguna seperti; tekstil, kosmetik, produk penjagaan peribadi, tattoo, pembersihan rumah, ubatan, penyembur, komputer, pertanian dan pelbagai lagi [45, 46, 47].

Sebagai contoh nanozarah titanium dioksida digunakan sebagai pengadang matahari di dalam kosmetik, karbon dioksida nanotub boleh didapati di raket tenis, nanozarah perak ditambah pada sarung kaki, pakaian dalam, dan pakaian sukan untuk mengurangkan bau dan ia juga ditambah pada pembebat untuk mengelakkan jangkitan bakteria [30]. Selain itu, nanobahan daripada perak juga digunakan di dalam agen pembersihan, kosmetik, perubatan, plastik, tekstil dan penggunaan elektrik [32].

Jadual 3 Jenis nanozarah sintetik dan aplikasi dalam kehidupan

| Nanozarah | Kegunaan | Sumber |
|---|--|----------------------|
| Titanium dioksida, TiO ₂ | Pengadang matahari Pewarna (dakwat, plastik, makanan) | [30] [31] |
| Perak, Ag | Seramik Kosmetik Bateri Agen pembersihan Kosmetik Perubatan Plastik Tekstil Teknologi makanan Perkakas elektrik | [32] [33] |
| Silika, SiO ₂ | Pembuatan cat & bahan salut Tekstil Elektronik Bahan penyerap & pengeringan Dakwat Perubatan Pertanian | [32] [34] |
| Oksida Cerium, CeO | Pengilap kaca Bateri NiMH Bioperubatan Agen terapeutik Pertanian | [32] [35] [36] |
| Oksida Besi, Fe ₂ O ₃ | Bioperubatan Elektronik Tenaga. Industri kimia Rawatan sisa air Peranti pengesan | [37] [38] |
| Alumina, Al ₂ O ₃ | Pembuatan cat Pengimplan Turas membran Bahan pelincir Bahan rejan Penjerap persekitaran | [39] [40] [41] |
| Oksida zink, ZnO | Produk penjagaan Sensor Krim antibakteria Bioperubatan Pergigian | [42] [43] [44] |

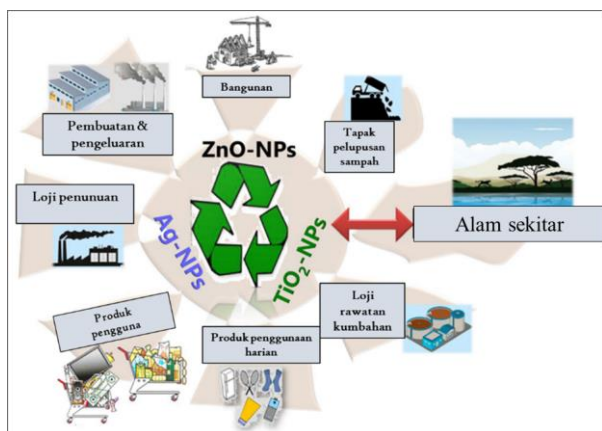
Selain itu, nanozarah silika digunakan dalam pembuatan cat dan bahan salut, kertas, pembuatan tekstil, elektronik, plastik, bahan penyerap dan pengeringan, dakwat pencetak dan pelbagai lagi. Oksida Cerium pula digunakan di dalam bahan pengilap kaca, bateri NiMH, bahan penukaran pemangkin dan lain-lain lagi [32].

Pada tahun 2019, Grand View Research [48] melaporkan bahawa terdapat pelbagai kegunaan nanozarah oksida besi di dalam pasaran seperti dalam bidang bio-perubatan, elektronik, tenaga, industri kimia, rawatan sisa air dan lain-lain lagi. Laporan Future Market [39] pula telah menyenaraikan kegunaan nanozarah alumina di dalam bahan pembuatan cat, implan perubatan, turas membran, bahan pelincir, bahan rejan, penyerap alam sekitar dan lain-lain lagi.

3.0 LALUAN NANOZARAH SINTETIK KE ALAM SEKITAR

Sejak beberapa dekad yang lalu, teknologi yang menggunakan bahan nano ini membangun dengan semakin pesat. Pembangunan pesat ini disebabkan oleh ciri-ciri unik yang terdapat pada nanozarah itu sendiri seperti luas permukaan, kereaktifan permukaan, cas dan bentuk. Nanozarah sintetik ini dicipta untuk pelbagai tujuan dan kegunaan kepada industri dan pengguna. Oleh yang demikian, manusia dan alam sekitar amat terdedah dengan nanozarah berkenaan.

Pendedahan terhadap nanozarah ini berlaku dalam kehidupan seharian, professional, persekitaran rekreasi, pertanian dan perubatan. Produk penjagaan peribadi dan pakaian adalah sumber utama yang menyebabkan berlakunya pendedahan nanozarah terhadap manusia, diikuti dengan barangan sukan dan pembersihan [46]. Rajah 2 menunjukkan prospek kitaran hayat yang akan dialami oleh nanozarah buatan manusia.



Rajah 2 Skema kemungkinan sumber bahan buangan nanozarah (NPs) dan alirannya alam sekitar [46]

Nanobahan yang digunakan di dalam cat, pabrik, produk penjagaan peribadi dan kesihatan masuk ke alam sekitar berkadar terus dengan penggunaannya. Terdapat banyak bukti yang menunjukkan pelepasan nanozarah berpunca daripada tekstil, produk perubatan, perkakas rumah yang terlarut, cat, plastik nanofungsi dan pengadang cahaya matahari [46]. Ray & Fu [49] menerangkan bahawa nanobahan yang terlepas ke alam sekitar akan tersimpan di darat dan permukaan air. Nanobahan yang terlepas ke darat mempunyai keupayaan untuk mencemarkan tanah dan berpindah ke air permukaan atau air bawah tanah. Nanobahan di dalam bentuk sisa pepejal, sisa buangan air, pelepasan langsung atau tumpahan yang tidak disengajakan boleh terlepas ke dalam sistem akuatik melalui tiupan angin atau air hujan.

Gottschalk & Nowack [47] menerangkan nanozarah boleh terlepas ke alam sekitar dalam lima bentuk iaitu;

1. Cecair – nanozarah dalam bentuk cecair adalah sangat mudah terlepas ke alam sekitar dan kebanyakan kes nanozarah terkeluar sepenuhnya ketika fasa penggunaan.
2. Matriks pepejal – terlepas sedikit demi sedikit sepanjang jangka hayat (pembuatan, penggunaan, pelupusan).
3. Semburan – Serta merta terlepas ke alam sekitar apabila digunakan.
4. Ampaian – terlepas ke alam sekitar dalam tempoh beberapa jam selepas digunakan.
5. Cat dan tekstil – bekemungkinan akan kekal selama beberapa tahun di dalam matriks.

Walaupun nanozarah memberi pelbagai manfaat dan kebaikan terhadap pelbagai kegunaan, tetapi kesan nanozarah terhadap alam sekitar masih tidak dapat difahami sepenuhnya. Dianggarkan bahawa beratus ribu tan nanozarah boleh masuk ke alam sekitar melalui tiga cara pelepasan iaitu ketika pembuatan bahan mentah dan proses pembuatan produk, ketika penggunaan produk dan ketika pelupusan produk (pengendalian sisa) [50, 51, 52].

Dalam kesemua kes yang dinyatakan, nanozarah buatan manusia dan produk degradasinya mempunyai kemungkinan yang tinggi untuk memasuki sistem akuatik seperti akuifer air bawah tanah, sungai dan permukaan air [29]. Semakin kerap dan tinggi penggunaan nanozarah di dalam produk pengguna dan sektor industri akan meningkatkan kehadiran nanozarah di dalam biosfera dan akan terus bertambah dari hari ke hari.

3.1 Pelepasan Ketika Pembuatan Bahan Mentah Dan Produk

Dianggarkan bahawa 0-2% nanozarah terlepas ke alam sekitar dengan pembahagian 0.01% ke tanah, 5% ke udara dan 6% ke permukaan air [54]. Terdapat dua jenis pelepasan yang terjadi iaitu secara langsung atau tidak langsung [47, 50]. Pelepasan secara langsung terjadi apabila berlakunya tumpahan, kemalangan pengangkutan dan bahan serbuk yang digunakan secara tidak berhati-hati lalu terlepas ke udara ketika pembuatan dan pengendalian bahan serbuk. Pelepasan secara tidak langsung pula berlaku dari tapak pembuatan ke dalam sungai. Kebanyakan nanozarah akan terlepas ke alam sekitar akibat tumpahan ketika sesi pengangkutan bahan nanozarah dari tapak kemudahan pengeluaran ke tapak pembuatan [49].

3.2 Pelepasan Ketika Penggunaan Produk

Pelepasan nanozarah ketika penggunaan bergantung kepada bagaimana nanozarah tersebut dibenamkan ke atas produk. Gottschalk & Nowack [47] telah memperincikan bagaimana tahap dan gaya nanozarah terlepas ke alam sekitar ketika penggunaan bergantung kepada cara pembedaman nanozarah di dalam produk. Nanozarah di dalam bentuk cecair akan terlepas dengan cepat dan kebanyakannya akan terlepas sepenuhnya ketika penggunaan.

Nanozarah dalam bentuk pepejal metrik pula akan beransur-ansur dan separa terlepas sepanjang jangka hayat produk. Nanozarah dalam bentuk semburan pula akan terlepas secara serta merta ke alam sekitar apabila digunakan. Manakala nanozarah di dalam bentuk ampaian akan terlepas ke alam sekitar dalam tempoh beberapa jam setelah digunakan. Nanozarah yang dibenamkan di dalam cat dan tekstil sepatutnya akan kekal berada di dalam produk untuk beberapa tahun.

3.3 Pelepasan Ketika Pelupusan Produk

Nanozarah akan terlepas ke alam sekitar dengan pelbagai cara ketika pelupusan produk di tapak pelupusan sampah, loji rawatan air kumbahan dan loji pembakaran sisa [5]. Dianggarkan bahawa nanozarah yang terlepas ke dalam tapak pelupusan sampah adalah sebanyak 63-91%, tanah sebanyak

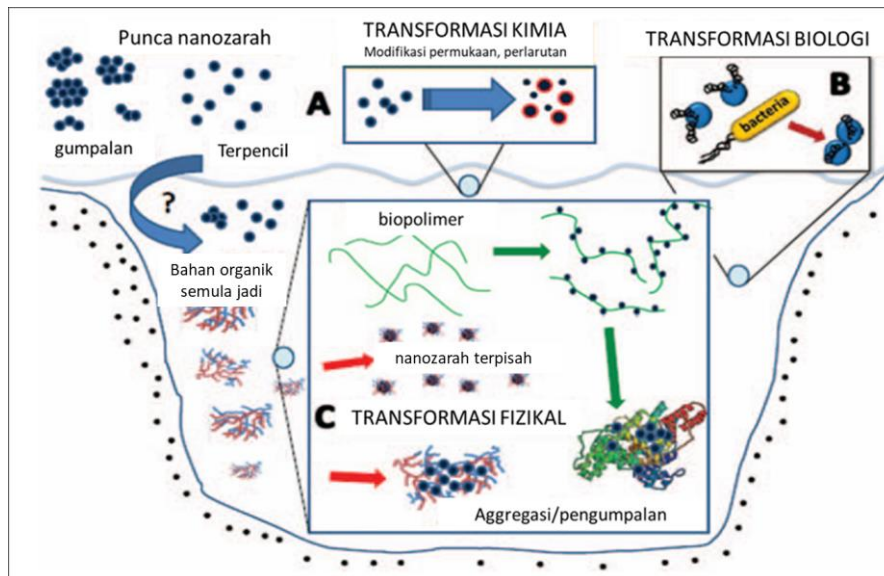
8-28%, 7% ekosistem akuatik dan diikuti 1.5% ke udara berdasarkan jumlah/isipadu pembuatan [5].

Terdapat juga nanozarah yang sengaja dilepaskan ke alam sekitar untuk digunakan sebagai pemulihan air bawah tanah yang menggunakan nanozarah yang berasaskan besi atau menggunakan racun perosak nano yang digunakan secara langsung ke atas ladang pertanian [1].

4.0 TINDAK BALAS YANG BERLAKU DI DALAM EKOSISTEM AIR

Dari segi penilaian risiko, pendedahan nanozarah terhadap organisma di dalam ekosistem air dipandu atau dikawal oleh penyebaran, tingkah laku dan pengangkutan nanozarah di dalam sistem larutan [29, 53]. Tingkah laku nanozarah bergantung kepada beberapa faktor iaitu jenis, saiz, jenis permukaan nanozarah, cara pelepasan, lokasi pelepasan, pH dan cara tindak balas yang akan terjadi apabila bahan organik semula jadi di kawasan pelepasan bertemu dengan nanozarah [46].

Terdapat tiga tindak balas/transmansi yang mungkin akan berlaku [54, 55] iaitu transmansi fizikal, transmansi kimia dan transmansi biologi seperti di Rajah 3.



Rajah 3 Ilustrasi skematik menunjukkan transformasi yang berlaku apabila nanozarah terlepas ke ekosistem air [54]

4.1 Transformasi Fizikal

Tranformasi fizikal adalah proses dimana berlakunya perubahan terhadap permukaan luaran nanozarah yang berkenaan [56]. Tranformasi fizikal yang akan terjadi ke atas nanozarah di dalam ekosistem akuatik adalah agregasi dan aglomerasi, dan pemendapan. Proses agregasi dan aglomerasi mempunyai pengaruh yang amat besar dalam menentukan nasib dan tingkah laku nanozarah di dalam air dan persekitarannya. Antara faktor yang mempengaruhi proses ini adalah sifat nanozarah itu sendiri iaitu saiz, komposisi kimia, cas permukaan dan keadaan persekitarannya seperti kadar pencampuran, pH dan kepekatan bahan organik semula jadi.

Proses pemendapan pula berkait rapat dengan agregasi di mana zarah yang membentuk kluster yang besar akan mendak dengan pantas. Hukum Stoke menyatakan bahawa agregat dan aglomerat yang besar akan mengalami mendapan dengan cepat berbanding dengan zarah yang berada di dalam larutan ampai.

4.2 Transformasi Kimia

Transformasi kimia adalah proses pertukaran struktur kimia nanozarah yang akan melalui mekanisma yang berbeza dan mungkin terjadi akibat daripada tindak balas nanozarah dengan komponen media yang terdapat di ekosistem akuatik [56]. Transformasi kimia yang terjadi disebabkan oleh faktor abiotik seperti pH, keamatan cahaya, kekuatan ionik boleh membawa kepada berlakunya pelarutan, pertukaran ligan, tindak balas biotik dan tindak balas redoks [7, 52]. Pelarutan dan tindak balas redoks adalah proses kimia yang paling biasa yang akan terjadi [55].

Zhang & Guo [55] menerangkan bahawa tahap pelarutan mempunyai kesan yang mendalam ke atas kelarutan dan pengangkutan nanozarah, taburan dan bioketersediaan. Tindak balas redoks pula adalah tindak balas yang sering berlaku apabila nanozarah terdedah kepada sistem akuatik. Pengoksidaan dan penurunan yang terjadi bergantung kepada permukaan kimia nanozarah dan tahap oksigen di dalam ekosistem akuatik. Tindak balas redoks boleh menjejaskan pelarutan, kestabilan dan tingkah laku lain yang berkaitan.

4.3 Transformasi Biologi

Transformasi biologi ditakrifkan sebagai proses transformasi yang diperkayakan oleh gerak balas biologi [56]. Proses gerak balas biologi adalah proses dimana nanozarah mengalami perubahan disebabkan oleh kehadiran organisma hidup. Antara tranformasi biologi yang terjadi adalah pengoksidaan besi dan degradasi, tindak balas dengan biomolekul yang dihasilkan oleh organisma (menyebabkan permukaan nanozarah tersalut). Organisma di dalam udara juga boleh bertindak

balas dengan nanozarah dan menyebabkan berlakunya transformasi biologi.

Transformasi biologi boleh memberi kesan kepada sifat permukaan dan membawa kepada pengagregatan [54]. Tambahan pula, transformasi biologi yang teraruh oleh bakteria boleh menyebabkan degradasi lapisan permukaan, dimana boleh menyumbang kepada perubahan ketoksikan.

5.0 KESAN PELEPASAN NANOZARAH SINTETIK

Walaupun para saintis dan penyelidik mampu menilai sifat bahan dan menentukan nasib, pengangkutan dan kesan nanozarah sintetik ini, tetapi kesan pelepasan nanozarah sintetik ini terhadap organisma, ekosistem dan kesihatan masih tetap tidak diketahui secara penuh dan mendalam [7,58]. Melissa *et al.* [59] telah membuat kajian awal mengenai ketoksikan nanozarah sintetik terhadap alam sekitar dan menyatakan nanozarah sintetik memberi kesan kepada bakteria, tumbuhan, organisma akuatik dan akhirnya memasuki rantai makanan yang melibatkan manusia. Ketoksikan ini boleh menyebabkan sakit akut dan kronik [16]. Kajian terbaru (2023) dari Kumah *et al.* dan Martin *et al.* [61] pula menyatakan bahawa nanozarah sintetik ini mempunyai keupayaan yang sangat tinggi untuk memasuki badan manusia melalui rantai makanan dan boleh menyebabkan kebolehhidupan sel menurun, kematian sel, kerosakan DNA, kesan sitotoksik dan keradangan.

6.0 KESIMPULAN

Dalam dunia moden ini, para saintis dan pemain industri saling berlumba untuk mencipta dan menghasilkan produk yang menggunakan teknologi nano. NanoMalaysia Berhad [57] pada September 2020 menyatakan bahawa teknologi nano di Malaysia dijangka menyumbang RM22 bilion pendapatan kasar kepada negara dengan membangunkan produk baharu yang berasaskan teknologi nano. Menerusi program REVOLUTioNT di bawah Rancangan Malaysia ke-12, perusahaan kecil dan sederhana (PKS) diberi peluang dan digalakkan untuk mengadaptasikan teknologi nano ke dalam produk sedia ada mereka. Selain itu, pembangunan teknologi dan produk baharu juga termasuk di dalam program ini dimana ianya membantu negara memperolehi gelaran negara Industri Revolusi ke-4 (IR 4.0).

Hukum Amara menyatakan bahawa kita cenderung untuk menilai kesan teknologi untuk jangka masa pendek dan memandang rendah kesannya untuk jangka masa panjang. Nanozarah sintetik yang terlepas ke alam sekitar ketika pembuatan, penggunaan dan pelupusan produk akan mengalami tindak balas dengan bahan

organik semulajadi apabila memasuki ekosistem air. Tiga tindak balas yang berlaku apabila nanozarah sintetik masuk ke ekosistem air adalah transformasi fizikal, transformasi kimia dan transformasi biologi. Tindak balas ini dijangka akan mengawal tingkah laku dan nasib nanozarah sintetik ini di dalam persekitaran.

Terdapat nanozarah yang mengandungi komponen bertoksik dan mempunyai keupayaan untuk berada dalam larutan ampai. Nanozarah yang terampai ini akan memberi kesan yang negatif dan signifikan terhadap alam sekitar. Oleh itu, senario pelepasan, tingkah laku dan nasib nanozarah sintetik di dalam ekosistem air perlu di beri perhatian dan dikaji kerana ianya mampu memberi kesan dan bahaya kepada alam sekitar termasuklah manusia.

Penghargaan

Penulis merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada Dr. Wan Zuhairi di atas galakan dan sokongan yang diberikan sehingga terhasilnya penulisan ini. Jutaan terima kasih juga diucapkan kepada Prof. Emeritus Dr. Shahidan Radiman di atas segala bimbingan dan perkongsian ilmu sepanjang proses kajian.

Rujukan

- [1] Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., Hofmann, T. & Von Der Kammer, F. 2014. Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment-Release, Behavior, and Fate. *Angewandte Chemie - International Edition*. 53(46): 12398-12419. Doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>.
- [2] Reijnders, L. 2006. Cleaner Nanotechnology and Hazard Reduction of Manufactured Nanoparticles. *J. Clean Prod.* 14(2): 124-133. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.03.018>.
- [3] Sharma, V. K., Sayes, C. M., Guo, B., Pillai, S., Parsons, J. G., Wang, C. & Yan, B. 2019. Interactions between Silver Nanoparticles and Other Metal Nanoparticles under Environmentally Relevant Conditions: A Review. *Science of the Total Environment*. 653: 1042-105. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.411>.
- [4] Khan, S. H. 2020. Green Nanotechnology for the Environment and Sustainable Development. In *Green Materials for Wastewater Treatment*. 13-46. Springer. Doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9_2.
- [5] Keller, A. A., McFerran, S., Lazareva, A. & Suh, S. 2013. Global Life Cycle Releases of Engineered Nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*. 15(6): 1-17. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4>.
- [6] Hotze, E. M., Phenrat, T., Lowry, G. V. & Mellon, C. 2010. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *J. Environ. Qual.* 39: 1909-1924. Doi: <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>.
- [7] Lowry, G. V., Hotze, E. M., Bernhardt, E. S., Dionysiou, D. D., Pedersen, J. A., M. R. & Xing, B. 2010. Environmental Occurrences, Behavior, Fate, and Ecological Effects of Nanomaterials: An Introduction to the Special Series. *Journal of Environment Quality*. 39(6): 1867. Doi: <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0297>.
- [8] Tolaymat, T., Badawy, A. E., Genaidy, A., Abdelraheem, W., Sequeira, R. 2017. Analysis of Metallic and Metal Oxide Nanomaterial Environmental Emissions. *Journal of Cleaner Production*. 143: 401-412. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.094>.
- [9] Bhatt, I. & Tripathi, B. N. 2011. Interaction of Engineered Nanoparticles with Various Components of the Environment and Possible Strategies for Their Risk Assessment. *Chemosphere*. 82(3): 308-317. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.011>.
- [10] Chekli, L., Phuntsho, S., Roy, M., Lombi, E., Donner, E. & Shon, H. K. 2013a. Assessing the Aggregation Behaviour of Iron Oxide Nanoparticles under Relevant Environmental Conditions using a Multi-method Approach. *Water Research*. 47: 4585-4599. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.029>.
- [11] Wei-xian Zhang. 2003. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation - An Overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 5: 323-332. Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.
- [12] Ghosh, S., Mashayekhi, H., Bhowmik, P. & Xing, B. 2010. Colloidal Stability of Al₂O₃ Nanoparticles as Affected by Coating of Structurally Different Humic Acids. *Langmuir*. 26(2): 873-879. Doi: <https://doi.org/10.1021/la902327q>.
- [13] Barisik, M., Atalay, S., Beskok, A. & Qian, S. 2014. Size Dependent Surface Charge Properties of Silica Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*. 118(4): 1836-1842. Doi: <https://doi.org/10.1021/jp410536n>.
- [14] Gottschalk, Fadri, Tianyin Sun, and Bernd Nowack. 2013. Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials: Review of Modeling and Analytical Studies. *Environmental Pollution*. 181: 287-300. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.003>.
- [15] Boverhof, D. R., Christina, M. B., John, H. B., Clancy, S. F., Mark, L., Jay, W., Steve, C. G. 2015. Comparative Assessment of Nanomaterials Definitions and Safety Evaluation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 73(1): 135-150. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.06.001>.
- [16] Hochella, M. F., Mogk, D. W., Ranville, J., Allen, I. C., Luther, G. W., Marr, L. C., McGrail, B. P. 2019. Natural, Incidental, and Engineered Nanomaterials and Their Impacts on the Earth System. *Science*. 363(6434): 1-10. Doi: <https://doi.org/10.1126/science.aau8299>.
- [17] Hartland, A. Jamie, R.L., Vera, I. S. & Denis, O. 2013. The Environmental Significance of Natural Nanoparticles. *Nature Education Knowledge*. 4(8): 1-14.
- [18] Yang, K. Lin, D. & Xing, B. 2009. Interactions of Humic Acid with Nanosized Inorganic Oxides. *Langmuir*. 25: 3571-3576. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.007>.
- [19] Neumann, T. 2012. Fundamental of Aquatic Chemistry Relevant Radionuclide Behaviour in the Environment. In *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry*, 13-43. Woodhead Publishing.
- [20] Klaine, S. J., Alvarez, P. J. J., Batley, G. E., Fernandes, T. F., Handy, R. D., Lyon, D. Y. & Mahendra, S. 2008. Nanomaterials in the Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*. 27(9): 1825-1851. Doi: <https://doi.org/10.1897/08-090.1>.
- [21] Philippe, A. & Schaumann, G. E. 2014. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environmental Science & Technology*. 48(16): 8946-896. Doi: <https://doi.org/10.1021/es502342r>.
- [22] Aiken, G.R., Heileen, H., & Joseph, N.R. 2011. Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids. *Environmental Science & Technology*. 45: 3196-3201. Doi: <https://doi.org/10.1021/es103992s>.

- [23] Gabriele, E. S., Daniela, G., Yamuna, K. M., Sandra, S., Dorte, D., Yamuna, K. M., Sandia, S. & Dorte, D. 2013. Interaction between Cations and Water Molecule Bridges in Soil Organic Matter. *Journal of Soils and Sediments*. 13(9): 1579-1588.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0746-7>.
- [24] Buffle, J., Wilkinson, K. J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J. 1998. A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2887-2899.
Doi: <https://doi.org/10.1021/es980217h>.
- [25] Connell, D. W. 2005. *Basic Concept of Environmental Chemistry*. Edisi ke-2. CRC Press.
- [26] Nebbioso, A. & Piccolo, A. 2013. A Molecular Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM): A Critical Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 405: 109-124.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6363-2>.
- [27] Jiang, X., Tong, M. & Kim, H. 2012. Influence of Natural Organic Matter on the Transport and Deposition of Zinc Oxide Nanoparticles in Saturated Porous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 386(1): 34-43.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.002>.
- [28] Ju-Nam, Y. & Jamie R Lead. 2008. Manufactured Nanoparticles: An Overview of Their Chemistry, Interactions and Potential Environmental Implications. *Science of the Total Environment*. 400: 396-414.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.042>.
- [29] Labille, J. & Brant, J. 2010. Stability of Nanoparticles in Water. *Nanomedicine*. 5(6): 985-998.
Doi: <https://doi.org/10.2217/nnm.10.62>.
- [30] Wilson, Niki. 2018. Nanoparticles: Environmental Problems or Problem Solvers? *Bioscience*. 68(4): 241-246.
Doi: <https://doi.org/10.1093/biosci/biy015>.
- [31] Slomberg, D. L., Ollivier, P., Miche, H., Angeletti, B., Bruchet, A., Philibert, M., Brant, J & Labille, J. 2019. Nanoparticle Stability in Lake Water Shaped by Natural Organic Matter Properties and Presence of Particulate Matter. *Science of the Total Environment*. 656: 338-346.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.279>.
- [32] Giese, B., Klaessig, F., Park, B., Kaegi, R., Steinfeldt, M., Wigger, H., Von Gleich, A., et al. 2018. Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment. *Scientific Reports*. 8(1): 1-18.
Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19275-4>.
- [33] Yu, S. Y., Yin, Y. G., Liu, J. F. 2013. Silver Nanoparticles in the Environment. *Environ Sci: Processes Impact*. 15: 78-92.
Doi: <https://doi.org/10.1039/C2EM30595J>.
- [34] Jeelani, P. G., Mulay, P., Venkat, R. 2020. Multifaceted Application of Silica Nanoparticles: A Review. *Silicon*. 12: 1337-1354.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y>.
- [35] Nadeem, M., Khan, R., Afridi, K. 2020. Green Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Their Antimicrobial Applications: A Review. *Int J Nanomedicine*. 15: 5951-5961.
Doi: <https://doi.org/10.2147/IJN.S255784>.
- [36] Singh, K. R. B., Nayak, V., Sarkar, T., Singh, R. P. 2020. Cerium Oxide Nanoparticles: Properties, Biosynthesis and Biomedical Application. *RSC Adv*. 10: 27194-27214.
Doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA04736H>.
- [37] Dadfar, M., Roemhild, K., Drude, N. I., Stillfried, S. V., Knuchel, R., Kiessling, F., Lammers, T. 2019. Iron Oxide Nanoparticles: Diagnostics, Therapeutics and Theranostic Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 138: 302-325.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2019.01.005>.
- [38] Sangaiya, P & Jayapraksh, R. 2018. A Review on Iron Oxide Nanoparticles and Their Biomedical Applications. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 31: 3397-3413.
Doi: <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4841-2>.
- [39] Future Market. 2016. The Global Market for Aluminium Oxide Nanoparticles. <https://www.futuremarketsinc.com/the-global-market-for-aluminium-oxide-nanoparticles-2/#prettyPhoto> [24 March 2020].
- [40] Rahmati, M & Mozafari, M. 2019. Biocompatibility of Alumina-based Biomaterials—A Review. *J Cell Physiol*. 234: 3321-3335.
Doi: <https://doi.org/10.1002/jcp.27292>.
- [41] Siddiqiu, S. H & Isaac, H. P. 2022. Alumina-based Adsorbents. In *Nanomaterials for Environmental Applications*. 161-177. CRC Press.
- [42] Sanjiv Singh. 2019. Zinc Oxide Nanoparticles Impacts: Cytotoxicity, Genotoxicity, Developmental Toxicity, and Neurotoxicity. *Toxicology Mechanisms and Methods*. 29(4): 300-311.
Doi: <https://doi.org/10.1080/15376516.2018.1553221>.
- [43] Moradpoora, H., Safaej, M., Mozaffaric, H. R., Sharifid, R., Imanie, M. M., Golshahe, A., Bashardoustf, N. 2021. An Overview of Recent Progress in Dental Applications of Zinc Oxide Nanoparticles. *RSC Adv*. 11: 21189-21206.
Doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA10789A>.
- [44] Keerthana, S. & Kumar, A. 2020. Potential Risks and Benefits of Zinc Oxide Nanoparticles: A Systematic Review. *Critical Reviews in Toxicology*. 50(1): 47-71.
Doi: <https://doi.org/10.1080/10408444.2020.1726282>.
- [45] Baalousha, M., Manciulea, A., Cumberland, S., Kendall, K. & Lead, J. R. 2008. Aggregation and Surface Properties of Iron Oxide Nanoparticles: Influence of pH and Natural Organic Matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27(9): 1875-82.
Doi: <https://doi.org/10.1897/07-559.1>.
- [46] Donia, D. T. & Carbone, M. 2019. Fate of the Nanoparticles in Environmental Cycles. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 16(1): 583-600.
Doi: <https://doi.org/10.1897/07-559.1>.
- [47] Gottschalk, F. & Nowack, B. 2011. The Release of Engineered Nanomaterials to the Environment. *Journal of Environmental Monitoring: JEM*. 13(5): 1145-55.
Doi: <https://doi.org/10.1039/c0em00547a>.
- [48] Grand View Research. 2019. Magnetite Nanoparticles Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Bio-medical, Electronics, Energy, Wastewater Treatment), By Region, and Segment Forecasts, 2019-2025.
- [49] Ray, P. C. & Fu, P. P. 2010. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs. *J. Environ Sci. Health C. Environ Carcinog Ecotoxicol Rev*. 27(1): 1-35.
Doi: <https://doi.org/10.1080/10590500802708267>. Toxicity.
- [50] Bundschuh, M., Filser, J., Lüderwald, S., McKee, M. S., Metreveli, G., Schaumann, G. E., Schulz, R., et al. 2018. Nanoparticles in the Environment: Where Do We Come From, Where Do We Go To? *Environmental Sciences Europe*. 30(6): 1-17.
Doi: <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>.
- [51] Chowdhury, I., Hong, Y., Honda, R. J. & Walker, S. L. 2011. Mechanisms of TiO₂ Nanoparticle Transport in Porous Media: Role of Solution Chemistry, Nanoparticle Concentration, and Flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 360(2): 548-555.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.111>.
- [52] Petosa, A. R., Brennan, S. J., Rajput, F. & Tufenkji, N. 2012. Transport of Two Metal Oxide Nanoparticles in Saturated Granular Porous Media: Role of Water Chemistry and Particle Coating. *Water Research*. 46(4): 1273-1285.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.033>.
- [53] Chen, Kai Loon. 2008. Aggregation and Deposition of Nanoparticles in Aquatic Environments. Tesis Dr. Fal, Yale University.
- [54] Omar, F. M., Aziz, H. A., Stoll, S. 2014. Nanoparticle Properties, Behaviour, Fate in Aquatic Systems and Characterization. *Journal of Colloid Science and Biotechnology*. 3: 1-30.
Doi: <https://doi.org/10.1166/jcsb.2014.1090>.
- [55] Zhang, J. & Guo, W. 2019. The Effects and the Potential Mechanism of Environmental Transformation of Metal

- Nanoparticles on Their Toxicity in Organisms. *Environ. Sci. Nano.* 5: 2482-2499.
Doi: <https://10.1039/C8EN00688A>.
- [56] Hartmann, N. I. B., Skjolding, L. M., Hansen, S. F., Baun, A., Kjølholt, J. & Gottschalk, F. 2014. General Rights Environmental Fate and Behaviour of Nanomaterials New Knowledge on Important Transformation Processes. Laporan Persekitaran No. 1594. Danish Environmental Protection Agency.
- [57] NanoMalaysia Berhad. 2020. Teknologi nano PKS dijangka sumbang RM22 bilion pendapatan kasar negara. <https://dagangnews.com/eksklusif-teknologi-nano-pks-dijangka-sumbang-rm22-bilion-pendapatan-kasar-negara> [18 sept 2020].
- [58] Malakar, M., Kanel, S.R., Ray, C., Snow, D.D., Nadagouda, M.N. 2021. Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review. *Science of The Total Environment* 759:143470
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143470>
- [59] Melissa, A.M.J., Ian, L.G., Catherine, J.M. & Christy, L.H. 2013. Toxicity of engineered nanoparticles in the environment. *Analytical Chemistry* 85(6):3036-304.
DOI: <https://10.1021/ac303636s>.Toxicity
- [60] Matrin, C. Nourian, A., Babaie, M., Nasr, G.G. 2023. Environmental, health, and safety assessment of nanoparticles application in drilling mud – review. *Geoenergy Science and Engineering.* 226: 211767
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211767>
- [60] Kumah, E.A., Fopa, R.D., Harati, S., Boadu, P., Zohoori, F.V., Pak, T. 2023. Human and environmental impacts of nanoparticles: a scoping review of the current literature. *BMC Public Health* 23:1059
DOI: <https://doi.org/10.1186/s12889-023-15958-4>

[61]