بررسی غلظت آترازین در رسوبات و گیاه نی (*Phragmites australis*) تالاب بین‌المللی شادگان در فصل پاییز سال ۱۳۹۰

سیده راحله طباطبایی[1*]
غلامرضا سبزقبائی[2]
سیده سولماز دشتی[3]

۱. کارشناس ارشد آلودگی محیط زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران
۲. گروه محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا، بهبهان، ایران
۳. گروه محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

*** نویسنده مسئول مکاتبات**
rahele.tabatabaei@yahoo.com

کد مقاله: ۱۳۹٤۰۲۰۱۹۵
تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۹
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۴/۲۲
این مقاله بر گرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد می باشد.

چکیده

تالاب بین‌المللی شادگان از مهم‌ترین تالاب‌های کشور و جهان است که در کنوانسیون رامسر به ثبت رسیده است. هدف از انجام این مطالعه بررسی غلظت سم آترازین در رسوب و گیاه نی تالاب و ارایه راهکارهایی در جهت حذف و یا کاهش این سم در تالاب می‌باشد. روش انجام به‌صورت مقطعی آزمایشگاهی است و ۶ ایستگاه به منظور نمونه‌گیری از طریق بازدیدهای میدانی و مطالعه نقشه‌های ۱/۲۵۰۰۰۰ انتخاب گردید. نمونه‌گیری در فصل پاییز ۱۳۹۰ صورت گرفت. استخراج سم از گیاه و رسوب با استفاده از محلول n هگزان و دستگاه سوکسله انجام و سپس با استفاده از دستگاه GC_NPD اندازه‌گیری شد. غلظت آترازین در نمونه‌های رسوب کلیه ایستگاه‌ها و نمونه گیاه تمامی ایستگاه‌ها به‌جز ایستگاه شماره ۴ بیش از ۳ پی پی بی به‌دست آمد. نتایج نمونه‌گیری درمحیط رسوب روند رو به کاهش میزان آترازین از ایستگاه سلمان فارسی به سمت ایستگاه شماره ۴ را نشان می‌دهد. این روند به نیمه‌عمر آترازین، میزان شوری رسوبات، میکروارگانیسم‌های تجزیه کننده سم در محیط، عمق آب و مواد آلی موجود در خاک بستگی دارد. باید خاطر نشان کرد آژانس حفاظت محیط زیست و سازمان بهداشت جهانی سازمان استاندارد و تحقیقات صنعت ایران حداکثر غلظت مجاز آترازین را به‌ترتیب ۳، ۲ و ۲ میکروگرم بر لیتر اعلام نموده است. میزان غلظت سم در گیاه به‌طور مستقیم تحت تأثیر میزان سم در رسوبات تالاب قرار دارد. به‌طوری‌که با کاهش میزان سم در رسوبات میزان غلظت سم در گیاه کاهش و با افزایش سم در محیط رسوب تالاب، غلظت آترازین در نی افزایش می‌یابد از مهم‌ترین روش‌های حذف و یا کاهش آترازین می‌توان به روش‌های زیست پالایی اشاره کرد.

واژگان کلیدی: آترازین، تالاب بین‌المللی شادگان، گیاه نی، رسوب.

مقدمه

رشد روزافزون استفاده از مواد شیمیایی باعث ایجاد آلودگی رسوبات و آب‌شده است. مصرف بیش‌ازحد سموم شیمیایی سبب ورود آن‌ها به طرق مختلف به آب، جو و خاک شده و از این طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود و تأثیر قابل‌توجهی در اکوسیستم‌های کشاورزی، منابع آب‌های زیرزمینی، محصولات کشاورزی و به دنبال آن انسان‌ها به وجود می‌آورد (واکر، ۱۳۸۲).

تالاب شادگان به علت مجاورت با مزارع نیشکر هرساله متحمل مقادیر زیادی سم آترازین خواهد شد و درنتیجه عواقب آن متوجه کلیه ساکنین و افراد منطقه خواهد بود.

آترازین علف‌کش غالب مورداستفاده در مزارع نیشکر مجاور تالاب شادگان است. این علف‌کش برای مبارزه و کنترل پهن برگ‌ها و کشیده برگ‌ها مورداستفاده قرار می‌گیرد (زند و همکاران، ۱۳۸۷). آترازین مانع از فتوسنتز گیاهان می‌شود و اصولاً در خاک مورداستفاده قرار می‌گیرد. باید خاطرنشان کرد که این علف‌کش به‌راحتی توسط ریشه گیاه جذب و از طریق آپوپلاست به اندام‌های مختلف انتقال و در مریستم‌ها و برگ‌ها تجمع می‌یابند (Ronald, 1998).

بررسی آترازین در تالاب مصنوعی باهدف نظارت بر انتقال و سرنوشت آفت‌کش‌ها جهت به‌دقت آوردن اطلاعات لازم برای فراهم آوردن پارامترهای طراحی آتی برای تعدیل رواناب‌های کشاورزی توسط تالاب‌ها انجام گرفت نتایج نشان داد که بین ۱۷ تا ۴۲ درصد جرم آترازین اندازه‌گیری شده در فاصله ۳۰ تا ۳۶ متری تالاب وجود داشت؛ اما آترازین در همه‌ی نمونه‌های گیاهی و رسوبات جمع‌آوری‌شده در هر دو غلظت ۷۳ و ۱۴۷ میلی‌گرم بر لیتر در مدت‌زمان این مطالعه زیر محدوده شناسایی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر قرار داشت (*Moore et al.*, 2000). میکروارگانیسم‌های هوازی و بی‌هوازی در محیط‌های تالابی وجود دارند که قادر به معدنی نمودن آترازین هستند (Douglass and Tuovinen, 2004). هم‌چنین میزان معدنی شدن آترازین در تالاب مصنوعی که آب آن توسط رودخانه‌ای از یک منطقه آبگیر کشاورزی تغذیه می‌شود بیشتر از مردابی است که در نزدیکی مزارع ذرت قرار دارد و این معدنی شدن به علت وجود میکروارگانیسم‌های معدنی کننده بیشتر در تالاب مصنوعی نسبت به مرداب بود (Anderson *et al.*, 2002). طی مطالعه‌ای میزان حذف آترازین در مخلوط‌های رسی ـ پلی‌کاتیونی و کربن فعال با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفت و نشان داده که حذف آترازین توسط مخلوط مونتموریلیونیت (کانی موجود در خاک رس) بیشتر از حذف آن توسط GAC بود و همین‌طور نشان داد مواد آلی باعث کاهش حذف آترازین توسط GAC شده درحالی‌که تأثیر چندانی بر حذف آترازین توسط مونتموریلیونیت ندارند (Zadaka *et al.*, 2009). تحقیقاتی درزمینهٔ جذب آترازین توسط ۶ جاذب انجام گرفت در کل راندمان جاذب‌هایی که برای حذف آترازین از آب مورد تصفیه شیمیایی قرارگرفته‌اند بدین ترتیب می‌باشد: زغال چوب> زغال پوست نارگیل> خاکستر فرار> زغال الیاف نارگیل> زغال تفاله نیشکر> خاک اره (Kumar Sharma *et al.*, 2008). حساسیت اکوسیستم به آترازین می‌تواند تحت تأثیر پارامترهایی مانند دما و نسبت‌های عناصر غذایی و هم‌چنین تحت تأثیر شدت نظارت‌های زیستی (برای مثال شدت چرا) در یک سیستم باشد (Detenbeck *et al.*, 1996). سمیت آترازین در آب‌های سطحی در تماس با آفتاب احتمالاً به علت تجزیه نوری کاهش می‌یابد (Lin *et al.*, 2008). گیاهان آبزی رسوب‌گذاری را افزایش می‌دهند بنابراین اثر مستقیمی در حذف آفت‌کش‌های چسبیده به رسوبات دارند درحالی‌که نفوذ نور و فتولیز آفت-کش‌های محلول را افزایش می‌دهند (Rose *et al.*, 2008). بافت خاک تأثیر بسزایی در میزان تجزیه آترازین خواهد داشت به‌طوری‌که نیمه‌عمر آترازین در خاک سنگین به‌طور معناداری کمتر از خاک سبک است (ایزدی و همکاران، ۱۳۸۸).

با این نگرش و با توجه به فرضیه باقیمانده سم آترازین که دارای طول عمر زیاد در محیط بوده و پایداری آن خطرات و صدمات زیادی را متوجه اکوسیستم آبی تالاب خواهد کرد این پژوهش باهدف بررسی بقایای علف‌کش آترازین در رسوب و گیاه نی در حاشیه تالاب شادگان در سال ۹۰ صورت گرفت و روش‌هایی در جهت حذف و یا کاهش این سم پیشنهاد گردید.

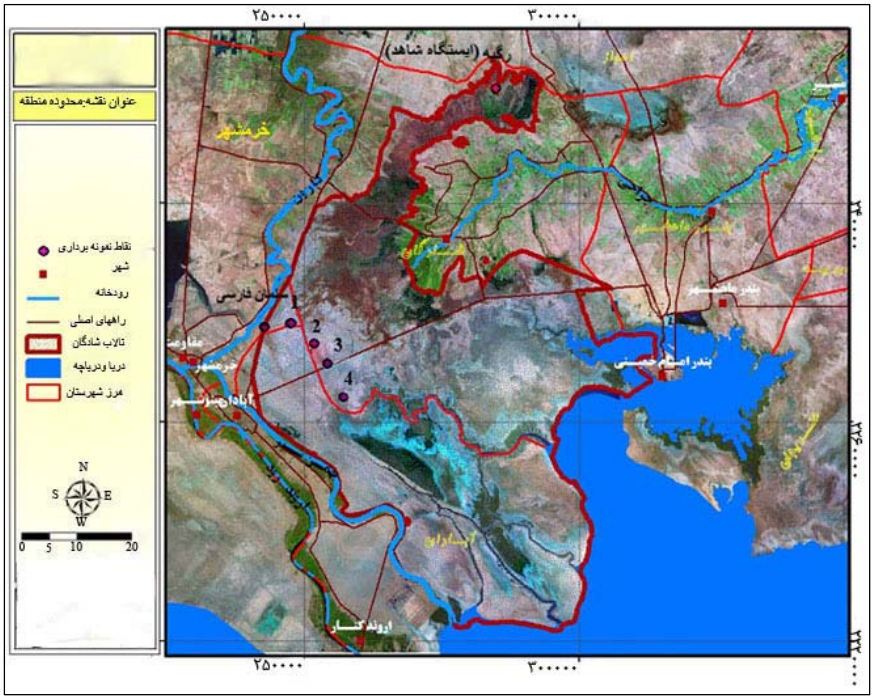
مواد و روش‌ها

تالاب بین‌المللی شادگان در دشت خوزستان در مصب رودخانه جراحی واقع‌شده است. این تالاب در منتهی‌الیه بخش پایین‌دست حوضه رودخانه جراحی و در مختصات جغرافیایی ´۵۰ °۳۰ تا ´۰۰ °۳۱ درجه شمالی و ´۲۰ °۴۸ تا ´۲۰ °۴۹ درجه طول شرقی واقع‌شده است (سلطانی حویزه و کمانبدست، ۱۳۸۷). مساحت تالاب در محدوده ثبت‌شده در معاهده رامسر جمعاً ۵۳۷/۷۳۱ هکتار اندازه‌گیری شده است که در تمامی مدارک ازجمله کنوانسیون رامسر این رقم به‌صورت نادرست ۴۰۰۰۰۰ هکتار به ثبت رسیده است (اداره کل حفاظت محیط‌زیست استان خوزستان، ۱۳۸۹). این پژوهش در مهرماه سال ۱۳۹۰ در تالاب شادگان انجام گرفت. روش مطالعه یک روش مقطعی و آزمایشگاهی است. موقعیت تالاب

شادگان با استفاده از نقشه‌های ۱/۲۵۰۰۰۰ موردبررسی قرار گرفت. جهت انتخاب نقاط نمونه‌برداری بر روی تالاب شادگان، پس از بررسی نقشه‌ها و بازدیدهای میدانی، اقدام به شناسایی و انتخاب مکان‌هایی که در معرض ورود سم آترازین قرار دارد گردید. مبنای انتخاب نقاط اندازه‌گیری بر روی تالاب شادگان به این صورت است که یک نقطه در شمالی‌ترین بخش تالاب که هیچ‌گونه سمی به آنجا وارد نمی‌شود به‌عنوان ایستگاه شاهد در نظر گرفته شد و پنج نقطه دیگر در راستای محل ورود زهکش مزارع نیشکر به سمت جنوب تالاب انتخاب گردید (شکل ۱). مختصات جغرافیایی ۶ ایستگاه با استفاده از دستگاه GPS مشخص گردید (جدول ۱) و پس از اندازه‌گیری باقی‌مانده سم آترازین در فصل پاییز (مهر)۱۳۹۰ در دو محیط رسوب و گیاه نی در حاشیه تالاب شادگان انجام گردید.

جدول ۱: مختصات نقاط نمونه‌برداری شده در تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

نام ایستگاه	عرض جغرافیایی (N)	طول جغرافیایی (E)
رگبه (ایستگاه شاهد)	۳۰°۵۴ '۵۵/۲۸"	۴۸°۴۶'۵۷"
سلمان فارسی	۳۰° ۳۰' ۵/۰۶"	۴۸°۱۹' ۶/۵۵"
۱	۳۰°۲۷' ۴۸/۷۶"	۴۸°۲۵' ۷/۲۳"
۲	۳۰°۲۷' ۳۲/۴۳"	۴۸°۲۶' ۱۸/۴۷"
۳	۳۰°۲۷' ۴۴/۹۳"	۴۸°۲۶' ۵۱/۷۸"
۴	۳۰°۲۷' ۳۹/۹۷"	۴۸°۲۷' ۵۸/۶۶"



شکل ۱: موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه محدوده منطقه.

در هر ایستگاه ۶ نمونه برداشت شد. ۳ نمونه مربوط به گیاه و ۳ نمونه دیگر مربوط به رسوب است. هدف از برداشت ۳ نمونه از هر نوع محیط (رسوب و گیاه) رسیدن به میانگینی از حضور سم در محیط‌ها است.

ظروف فلزی با حجم ۱ کیلوگرم برای حمل نمونه رسوب به آزمایشگاه مورداستفاده قرار گرفت. نمونه رسوب از عمق ۳۰ سانتی‌متری برداشت شد و این کار توسط بیلچه‌ای به ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر انجام گرفت. برای برداشت نمونه از گیاه نی، بعد از برش قسمت ساقه، ریشه و برگ، نمونه گیاه در ورقه‌های آلومینیومی نازک قرار داده شد. تمام نمونه‌ها در جعبه‌ی نمونه‌برداری قرار داده‌شده و به آزمایشگاه (آزمایشگاه معتمد اداره کل حفاظت محیطزیست استان خوزستان) منتقل گردید. لازم به ذکر است برای برداشت نمونه در هر ایستگاه موقعیت جغرافیایی ایستگاه (طول و عرض جغرافیایی)، تاریخ و ساعت برداشت نمونه، نام نمونه‌بردار، امضای نمونه‌بردار، نام ایستگاه و نوع و مقدار مواد مورداستفاده در محل نمونه‌برداری بر روی نمونه‌ها نوشته‌شده است. بعد از حمل نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌ها باید آماده‌سازی، شناسایی و اندازه‌گیری شوند (Apha, 1992). برای آماده‌سازی نمونه رسوب و گیاه از یک روش استفاده می‌شود. در این روش نمونه رسوب یا گیاه را در ظرفی به نام تیمبل که می‌تواند از جنس سلولز و یا پشم‌شیشه باشد قرار می‌دهند و به آن محلول‌هایی مانند استون و یا n هگزان اضافه می‌کنند بعدازآن تیمبل را در دستگاهی به نام سوکسوله می‌گذارند. تیمبل همراه با محتویات درونش به مدت ۸ ساعت در دستگاه سوکسوله قرار داده می‌شود. در این مدت محلول‌های مخلوط شده با نمونه، آترازین را از فاز جامد جدا کرده و وارد فاز مایع می‌کنند. بعد از اتمام زمان تعیین‌شده نمونه را به‌منظور آب‌گیری از ستون سولفات سدیم عبور می‌دهند. بعد از مرحله آب‌گیری، تغلیض‌سازی را بر روی نمونه انجام می‌دهند و برای این کار از دستگاهی به نام روتاری استفاده می‌کنند. بعد از تغلیض‌سازی نمونه برای ورود به دستگاه کروکاتوگراف گازی _ جرمی آماده است. در مرحله شناسایی، نمونه‌های آماده‌شده را هرکدام جداگانه در دستگاه کروکاتوگراف گازی _ جرمی قرار می‌دهند (Demirel *et al.*, 2008).

در این دستگاه از طیف‌سنج جرمی به‌عنوان آشکارساز استفاده می‌شود. همچنین دستگاه دارای یک انژکتور است که نمونه از طریق انژکتور به دستگاه تزریق می‌شود و به‌وسیله‌ی گازی که در دستگاه وجود دارد وارد ستون مویین می‌شود و به جلو حرکت می‌کند تا وارد دتکتور شود. در این دتکتور کتابخانه‌ی دیجیتالی وجود دارد و به‌گونه‌ای عمل می‌کند که بعد از ورود نمونه به دتکتور، تمام مواد و یا ترکیباتی که در نمونه وجود دارد و در کتابخانه‌ی دستگاه تعریف‌شده هستند شناسایی و معرفی می‌شوند و به‌صورت پیک‌های موجود در یک نمودار در سیستم یارانه‌ای ترسیم‌شده و می‌توان این اطلاعات را به‌صورت یک نمودار که شامل چندین پیک است داشت. بعد از مرحله شناسایی و شناخت مواد و ترکیبات موجود در نمونه وارد مرحله اندازه‌گیری مواد و ترکیبات می‌شوند (Demirel *et al.*, 2008).

در مرحله اندازه‌گیری از دستگاه کروماتوگرافی گازی که وظیفه‌ی اندازه‌گیری ترکیبات را دارد استفاده می‌شود. تفاوت این دستگاه با GC-Mass در نوع دتکتورهای آن‌ها است. این دستگاه برای تعیین و اندازه‌گیری ترکیبات آلی مورداستفاده قرار می‌گیرد. این دستگاه نیز دارای ستون مویین است که این ستون در هر دو دستگاه بر اساس قطبی و غیر قطبی بودن ترکیبات متفاوت است (برای کمتر شدن خطا در اندازه‌گیری‌ها، قرار دادن ستون مخصوص به ماده یا ترکیب موردنظر توصیه می‌شود).

هر نمونه بر اساس یک برنامه‌ی دمایی خاص مورد آنالیز قرار می‌گیرد؛ زیرا بر اساس دمای جوش ترکیب و یا ماده تغییر فاز از حالت مایع به گاز انجام می‌گیرد. GC_ Mass دارای یک انژکتور است که نمونه در آن تزریق می‌شود و به‌وسیله گاز موجود در دستگاه وارد ستون موئین می‌شود. در ستون مویین مواد شیمیایی وجود دارد که نمونه در زمان حرکت به سمت جلو با این مواد شیمیایی واکنش می‌دهد و مواد در زمان حرکت به سمت جلو بر اساس نقطه‌ی جوش و خواص شیمیایی و فیزیکی وارد فاز گازی می‌شوند و بعدازآن هم از هم تفکیک‌شده و وارد دتکتور می‌شوند.

این دستگاه دارای دو دتکتور است

۱: FID (Flam Ionization Detector) و

۲: ECD (Electron Capture Detector)

FID دتکتوری است که برای اندازه‌گیری و آنالیز ترکیبات کلره مورداستفاده قرار می‌گیرد و دتکتور دیگر یک دتکتور عمومی است که حدود ۹۰ تا ۹۵ درصد نمونه‌ها با این دتکتور قابل‌اندازه‌گیری هستند.

آترازین یک ترکیب فسفره است بنابراین برای اندازه‌گیری آن باید از دتکتور ECD استفاده کرد (Apha,1992)

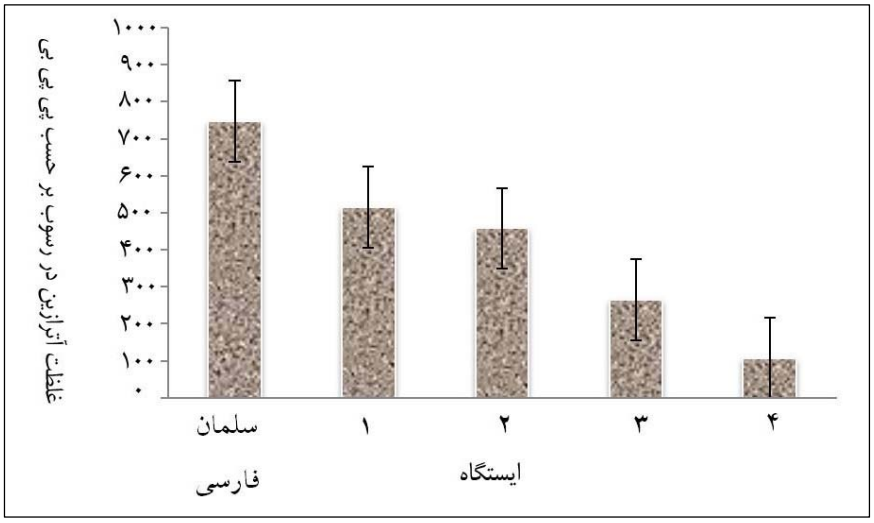
بعد از اتمام اندازه‌گیری‌ها غلظت ترکیبات مشخص می‌شود. بعد از به دست آوردن نتایج، داده‌ها را وارد نرم‌افزار SPSS کرده تا بتوان نمودارهای مربوطه را برای آن‌ها ترسیم کرده و نتایج را موردبررسی قرارداد.

نتایج

نتایج به‌دست‌آمده در مورد غلظت سم آترازین در ۶ ایستگاه نمونه‌برداری در رسوب کلیه ایستگاه‌ها (جدول ۲ و شکل ۲) و نمونه گیاه تمامی ایستگاه‌ها به‌جز ایستگاه شماره ۴ بیش از ۳ پی پی بی به دست آمد (جدول ۳ و شکل ۳).

جدول ۲: غلظت سم آترازین در رسوب (یک واحد در میلیارد پی پی بی) در ایستگاه‌های مختلف تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

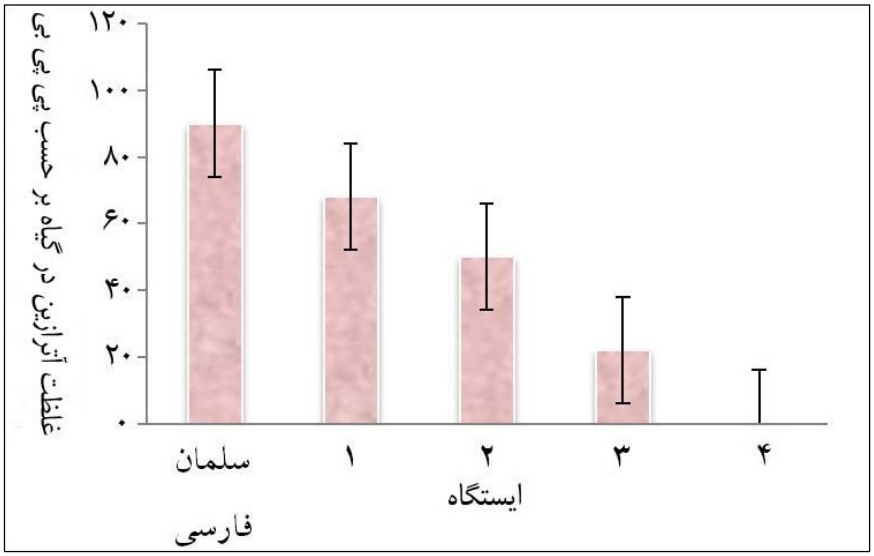
ایستگاه / تکرار	سلمان فارسی	۱	۲	۳	٤
۱	۵۲۴	۳۲۵	۲۵۵	۱۲۰	۹۰
۲	۸۰۰	۵۲۰	۴۴۴	۲۷۵	۱۰۲
۳	۹۲۰	۷۰۰	۷۵۶	۴۰۰	۱۳۲
حداکثر	۹۲۰	۷۰۰	۷۵۶	۴۰۰	۱۳۲
حداقل	۵۲۴	۳۲۵	۲۵۵	۱۲۰	۹۰
میانگین ±SEM	۷۴۸± ۱۱۷/۲۳	۵۱۵± ۱۰۸/۳	۴۸۵± ۱۴۶/۱	۲۶۵± ۸۰/۹۸	۱۰۸± ۱۲/۵



شکل ۲: غلظت آترازین در نمونه‌های رسوب در ایستگاه‌های مختلف در تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

جدول ۳: غلظت سم آترازین در گیاه (یک واحد در میلیارد پی پی بی) در ایستگاه‌های مختلف تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

ایستگاه / تکرار	سلمان فارسی	۱	۲	۳	٤
۱	۴۰	۴۹	۲۰	۱۰	۰
۲	۱۰۰	۷۵	۵۰	۲۲	۰
۳	۱۳۰	۸۰	۸۰	۳۴	۰
حداکثر	۱۳۰	۸۰	۸۰	۳۴	۰
حداقل	۴۰	۴۹	۲۰	۱۰	۰
میانگین ±SEM	۹۰± ۲۶/۴۶	۶۸± ۹/۶	۵۰± ۱۷/۳۲	۲۲± ۶/۹۲	۰

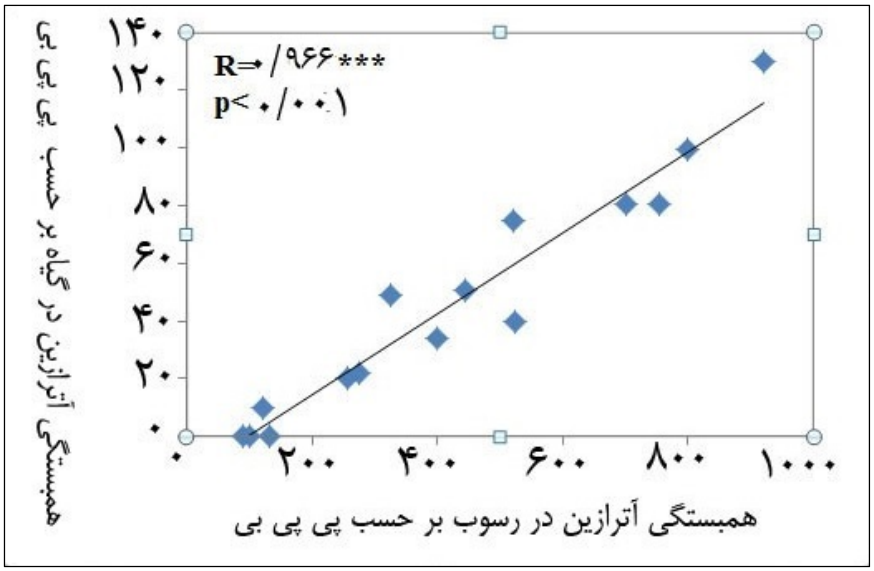


شکل ۳: غلظت آترازین در نمونه‌های گیاه در ایستگاه‌های مختلف در تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

آنالیز واریانس یک‌طرفه و هم‌چنین تست حداقل اختلاف معنی‌دار برای تعیین اختلاف معنی‌دار در تجمع آترازین در گیاه و رسوب بین ایستگاه‌های مختلف در تالاب شادگان در فصل پاییز نیز محاسبه گردید.

نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه و هم‌چنین تست حداقل اختلاف معنی‌دار برای تعیین اختلاف معنی‌دار در تجمع آترازین در رسوب بین ایستگاه‌های مختلف در فصل پاییز در تالاب بررسی‌شده است (جدول ۴). هم‌چنین تجمع آترازین در گیاه بین ایستگاه‌های مختلف در فصل پاییز در تالاب نیز محاسبه گردیده است (جدول ۵).

ارتباط همبستگی در غلظت آترازین میان رسوب و گیاه در تالاب در فصل پاییز نشان داده‌شده است (شکل ۴). نتایج نشان‌دهنده آن است که همبستگی مثبت و معنی‌داری بین تجمع آترازین در رسوب و گیاه وجود دارد. هم‌چنین ضرایب رگرسیونی غلظت آترازین بین رسوب و گیاه در تالاب نیز موردبررسی قرار گرفت (جدول ۶).



شکل ٤: همبستگی میان غلظت آترازین در رسوب و گیاه در تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

جدول ٤: آنالیز واریانس یک‌طرفه و تست حداقل اختلاف معنی‌دار برای تجمع آترازین در رسوب تالاب پاییز ۱۳۹۰.

ایستگاه	سلمان فارسی	۱	۲	۳	٤
سلمان فارسی	۱	۲۳۳ns	۲٦۳ns	٤۸۳**	٦٤۰**
Sig.		۰/۱٤۲	۰/۱۰۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱
۱		۱	۳۰ns	۲٥۰ns	٤۰۷*
Sig.			۰/۸٤۲	۰/۱۱۸	۰/۰۱۹
۲			۱	۲۲۰ns	۳۷۷*
Sig.				۰/۱٦٤	۰/۰۲۸
۳				۱	۱٥۷ns
Sig.					۰/۳۰۸
٤					۱
Sig.					

سطح معناداری: ns = p>۰,۰٥; * = p<۰,٥; ** = p<۰,۰۱.

جدول ۵: آنالیز واریانس یک‌طرفه و تست حداقل اختلاف معنی‌دار برای تجمع آترازین در گیاه تالاب پاییز ۱۳۹۰.

ایستگاه	سلمان فارسی	۱	۲	۳	۴
سلمان فارسی	۱	۲۲ns	۴۰ns	۶۸*	۹۰**
Sig.		۰/۳۲۷	۰/۰۹۱	۰/۰۱۰	۰/۰۰۲
۱		۱	۱۸ns	۴۶ns	۶۸*
Sig.			۰/۴۱۹	۰/۰۵۷	۰/۰۱۰
۲			۱	۲۸ns	۵۰*
Sig.				۰/۲۱۹	۰/۰۴۱
۳				۱	۲۲ns
Sig.					۰/۳۲۷
۴					۱
Sig.					

*

سطح معناداری: ns = p>۰,۰۵ ; ** = p<۰,۰۱; * = p<۰,۵

جدول ٦: ضرایب رگرسیونی بین رسوب و گیاه در تالاب شادگان پاییز ۱۳۹۰.

معادله	پارامتر	ضریب رگرسیونی	Sig.
خطی	عرض از مبدأ	−۱۳/۷۰۱	۰/۰۲۱*
	S	۰/۱۴۱	۰/۰۰۰***
درجه دوم	عرض از مبدأ	−۷/۹۶۵	۰/۰۳۸*
	S	۰/۱۰۵	۰/۰۳۶*
	S^2	۳/۸E−۰۰۵	۰/۰۲۲*
درجه سوم	عرض از مبدأ	−۲۴/۲۳۳	۰/۰۱۷*
	S	۰/۲۷۹	۰/۰۴۸*
	S^2	۰	۰/۰۵۶ns
	S^3	۳/۰E−۰۰۷	۰/۰۳۹*

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نمونه‌گیری فصل پاییز در محیط رسوب روند رو به کاهش میزان آترازین از ایستگاه سلمان فارسی به سمت ایستگاه شماره ۴ را نشان می‌دهد (جدول ۲ و شکل ۲). این روند به نیمه‌عمر آترازین، میزان شوری رسوبات، میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده سم در محیط، عمق آب و مواد آلی موجود در خاک بستگی دارد. نیمه‌عمر سم در رسوبات هوازی ۱۴۶ و در رسوبات بی‌هوازی ۱۵۹ روز است (Ronald, 1998). باگذشت زمان از ورود سم آترازین به تالاب، غلظت این سم در محیط به علت نیمه‌عمر پایین آن کاهش پیدا می‌کند. نمونه‌برداری فصل پاییز در اول مهرماه

حدوداً ۴۵ روز پس از عملیات سم‌پاشی انجام گرفت و با توجه به اینکه از زمان ورود سم به محیط تا زمان نمونه‌برداری ۴۵ روز فاصله بود، بنابراین در زمان انجام نمونه‌برداری، عملاً بیش از یک‌سوم از نیمه‌عمر آترازین سپری‌شده بود.

افزایش شوری رسوبات می‌تواند باعث کاهش در فرایند تجزیه آترازین شود (Lin *et al.*, 2008). ایستگاه سلمان فارسی نزدیک‌ترین فاصله را نسبت به محل ورود زهکش به تالاب داراست. از ا که آب زهکش دارای شوری بسیار بالایی است بنابراین میزان شوری زهکش بر محیط ایستگاه سلمان فارسی تأثیر گذاشته و باعث افزایش شوری آب و رسوبات این ایستگاه شده، بنابراین با افزایش میزان شوری انتظار می‌رود کاهش در تجزیه آترازین را داشته باشیم؛ بنابراین ایستگاه سلمان فارسی که بالاترین میزان شوری را داراست دارای کم‌ترین میزان تجزیه آترازین و به دنبال آن بالاترین غلظت آترازین است و ایستگاه شماره ۴ با بیش‌ترین فاصله از محل ورود زهکش با تالاب دارای کم‌ترین شوری و به دنبال آن بیش‌ترین میزان تجزیه آترازین و درنتیجه کم‌ترین غلظت این سم است.

یکی دیگر از دلایلی که می‌تواند باعث اختلاف در میزان غلظت سم آترازین در ایستگاه‌های مختلف باشد وجود میکروارگانیسم‌های هوازی و بی‌هوازی است که در معدنی شدن آترازین نقش دارند. میکروارگانیسم‌های هوازی و بی‌هوازی در محیط‌های تالابی وجود دارند که قادر به معدنی کردن آترازین هستند (Douglass and Tuovinen, 2004). هم‌چنین طی مطالعاتی به توانایی تالاب‌ها در معدنی کردن آترازین توسط میکروارگانیسم‌های هوازی و بی‌هوازی پی برده شد (Anderson *et al.*, 2002). در تحقیقی که انجام گردید مشخص شد که رسوبات جوامع میکروبی در تالاب قادر به معدنی کردن آترازین هستند.

حذف آترازین در خاک‌های اشباع‌شده نسبت به خاک‌های غرقابی سریع‌تر بوده و این امر با فرایند شیمیایی یا زیستی مرتبط با اکسایش و کاهش، مطابقت دارد (Weaver *et al.*, 2004). عمق آب در ایستگاه سلمان فارسی نسبت به سایر ایستگاه‌ها کم‌تر بوده و در شرایط غرقابی قرار دارد درحالی‌که عمق آب در ایستگاه شماره ۴ بیش از سایر ایستگاه‌ها بوده و رسوب دارای شرایط کاملاً اشباع است که این حالت با نتایج این مطالعه هم‌خوانی دارد.

بالا بودن میزان مواد آلی روند تجزیه سم آترازین را افزایش می‌دهد (ایزدی و همکاران، ۱۳۸۸) و این در حالی است که پوشش گیاهی از ایستگاه سلمان فارسی تا ایستگاه شماره ۴ روند افزایشی داشته و تنوع گونه‌های گیاهی در ایستگاه شماره ۴ نسبت به ایستگاه سلمان فارسی به دو برابر رسیده است. پوشش گیاهی در خاک‌هایی که دارای مواد آلی و معدنی بالایی باشند هم ازنظر نوع و هم ازنظر تنوع چشم‌گیر خواهد بود (جعفری و همکاران، ۱۳۸۵). ایستگاه سلمان فارسی در مقایسه با دیگر ایستگاه‌ها دارای حداقل تنوع و تعداد گونه‌ی گیاهی است. این مورد می تواند نشان‌دهنده فقیر بودن رسوبات منطقه ازنظر مواد آلی و معدنی باشد و کمبود مواد آلی و معدنی کاهش سرعت تجزیه آترازین را به دنبال خواهد داشت. این در حالی است که ایستگاه شماره ۴ در مقایسه با دیگر ایستگاه‌ها دارای حداکثر پوشش گیاهی است که می‌تواند دلیلی بر غنی بودن رسوبات باشد و این امر در افزایش سرعت تجزیه آترازین بسیار حائز اهمیت است.

فرایندهای زیستی و شیمیایی مسیرهای اصلی تجزیه آترازین در خاک هستند که از این میان فرایندهای زیستی نقشی کلیدی در دگرگونی آن در خاک‌دارند (Hance, 1987 ؛ Forouzangohar *et al.*, 2005). در متابولیسم میکروبی علف‌کش‌ها، این مواد به‌عنوان منبع انرژی برای سایر فرایندهای متابولیکی استفاده می‌شوند. ازآنجاکه بیشتر علف‌کش‌ها برای ریز جانداران خاکی مواد جدید و بیگانه‌ای هستند، این مسئله باعث فقدان سازگاری در میکروب‌های خاکی در رویارویی با علف‌کش‌ها و درنتیجه عدم تجزیه زیستی آن‌ها می‌شود (Behki and Khan, 1986؛ Entry *et al.*, 1993). سازگاری زیستی معمولاً به‌کندی و باگذشت زمان در خاک ایجاد می‌شود؛ بنابراین به نظر می‌رسد اگر سازگاری در ریز جانداران برای تجزیه مولکول‌ها و ترکیب‌های جدیدی مانند علف‌کش‌ها با سرعت بیشتری ایجاد گردد می‌توان راهی برای پالایش خاک های آلوده به علف‌کش‌ها یافت (Behki and Khan, 1986). تاکنون تلاش‌های بسیاری برای یافتن راه‌هایی کم‌هزینه و کارا برای پالایش خاک‌های آلوده به این مواد انجام‌شده است بر پایه‌ی این پژوهش‌ها با تقویت جمعیت میکروبی خاک از راه فراهم کردن مواد غذایی و آماده کردن بستر مناسب رشد و نمو برای آن‌ها، برای مثال با افزودن مواد آلی به خاک می‌توان موجب تقویت رشد زیست‌توده میکروبی و افزایش سرعت

تجزیه زیستی علف‌کش‌ها در خاک شد که این روش‌های پالایشی به‌طورکلی زیست پالایی نامیده می‌شوند (Behki and Khan, 1986؛ Abdelhafid *et al.*, 2000؛ Alvey and Crowley, 1995).

فرایندهای شیمیایی از دیگر عواملی هستند که بر سرنوشت آترازین تأثیر می‌گذارند. این فرایندها در نبود ریز جانداران سبب دگرگونی ساختار مولکولی علف‌کش در خاک می‌شوند. فرایندهای غیر زیستی تجزیه علف‌کش‌ها دربرگیرنده تجزیه‌ی نوری (Photodegration)، هیدرولیز (Hydrolysis) و اکسایش و کاهش است (Bolt and Bruggenwert, 1978؛ Hance,1987؛ Khan, 1980؛ Rebhum *et al.*,1992).

شین و چینی بر این باورند که اگرچه تجزیه زیستی آترازین در خاک به‌روشنی شناخته‌شده است، ولی تغییر شکل شیمیایی آن هنوز به‌روشنی درک و شناخته‌نشده و اغلب در فعالیت‌های پالایش از آن چشم‌پوشی می‌شود (Shin and Cheney, 2004). کود گاوی به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده‌ای که دارد به‌راحتی به‌وسیله ریز جانداران فرصت‌طلب تجزیه نمی‌گردد و در مقایسه با دیگر مواد آلی، پس از افزوده شدن به خاک سهم بیشتری از کربن و مواد غذایی آن به مصرف رشد و فعالیت ریزجاندارن مسئول تجزیه آترازین می‌رسد. از سوی دیگر عدم رشد و فعالیت زیاد ریز جانداران فرصت‌طلب در این تیمار، فضای رقابتی شدیدی که در تیمارهای دیگر مانند گلوکز و نشاسته مشاهده شد ایجاد نمی‌گردد. این امر احتمالاً باعث می‌شود که چگونگی توزیع مواد غذایی بین ریزجاندارن کل خاک به سود ریزجاندارن مسئول تجزیه آترازین تغییر کند و این ریز جانداران فرصت بیشتری برای رشد و فعالیت بیابند (رنجبر و همکاران، ۱۳۸۸).

آژانس حفاظت محیطزیست آمریکا غلظت مجاز آترازین را ۳ پی پی بی اعلام نموده است، هم‌چنین هیئت محیطزیست استاندارد کیفیت خاک برای کشاورزی، غلظت مجاز آترازین را در خاک حداکثر ۲۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان نموده است (Dossantes *et al.*, 2004).

طی پژوهشی غلظت آترازین در عمق‌های مختلف خاک در چهار مزرعه در شیراز اندازه‌گیری شد. نتایج حاکی از آن بود که غلظت آترازین در عمق‌های پایین‌تر خاک سریع‌تر افزایش پیدا می‌کند که می‌تواند به علت رطوبت بالای خاک درنتیجه آبیاری یا بارندگی زیاد باشد اما بااین‌حال در عمق‌های مختلف هر چهار مزرعه میزان غلظت آترازین بیش از ۰/۰۰۳ پی‌پی‌ام و کمتر از ۲۲ پی‌پی‌ام بوده است. درنتیجه بر اساس استاندارد حفاظت محیطزیست، سازمان بهداشت جهانی و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، این میزان بیش‌ازحد مجاز و بر اساس هیئت محیطزیست، استاندارد کیفیت خاک برای کشاورزی کمتر از حد مجاز است (دهقانی و همکاران،۱۳۸۶).

پژوهشی باهدف بررسی روند تجزیه و ماندگاری سم آترازین در خاک کشاورزی و سرعت نفوذ این سم به لایه‌های پایین‌تر در شرایط اقلیمی مناطق نظرآباد (کرج) و دینور (کرمانشاه) انجام گرفت. در منطقه نظرآباد کرج نتایج نشان‌دهنده وجود بقایای سم آترازین تا عمق ۱۰ سانتی‌متر از خاک بوده و در عمق‌های بیشتر از ۱۰ آترازین مشاهده نگردید. میزان سم آترازین در عمق ۰–۵ و ۵–۱۰ سانتی‌متری خاک طبق استاندارد آژانس حفاظت محیطزیست و سازمان بهداشت جهانی سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران بیش‌ازحد مجاز اما طبق بورد محیطزیست استاندارد کیفیت خاک برای کشاورزی کمتر از حد مجاز بوده است. همچنین در این تحقیقات میزان آترازین در مزرعه دینور کرمانشاه که دارای خاک لومی–شنی با مقدار هوموس بیشتر و درنتیجه میزان جذب سطحی بالاتر است طی سال‌های ۸۱ و ۸۲ بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده در سال ۸۱ گویای وجود آترازین تا عمق ۲۰ سانتی‌متری خاک و نتایج سال ۸۲ گویای وجود سم تا عمق ۲۵ سانتی‌متری خاک بوده است. تمام مقادیر به‌دست‌آمده از آترازین در عمق‌های مختلف خاک در مزرعه دینور طبق استاندارد آژانس حفاظت محیطزیست و سازمان بهداشت جهانی سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران بیش‌ازحد مجاز اما طبق بورد محیطزیست استاندارد کیفیت خاک برای کشاورزی کمتر از حد مجاز بوده است.

نتایج حاصل از اختلاف معنی‌دار در غلظت آترازین در نمونه‌های رسوب و گیاه نشان‌دهنده‌ی وجود اختلاف معنی‌دار تجمع آترازین در نمونه‌های رسوب و گیاه است ($P<۰/۰۵$) (جدول ۴ و ۵).

مطالعه نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج مطالعه بر روی غلظت آترازین در آب تالاب شادگان که به‌طور همزمان در سال ۹۰ انجام گرفت، نشان داد که میزان همبستگی که بین رسوب و گیاه وجود دارد ($R=۰/۹۶۶$) (شکل ۴) بیش از میزان همبستگی است که بین آب و گیاه وجود

دارد (R=۰/۹۱۸) (طباطبایی،۱۳۹۰). در بیان ساده‌تر می‌توان گفت تغییر غلظت سم آترازین در گیاه بیشتر تحت تأثیر تغییر مقدار سم در محیط رسوب قرار دارد.

هم‌چنین طبق ضرایب رگرسیونی بین غلظت آترازین در گیاه و رسوب مشخص گردید که حدود ۹۳ درصد از تغییرات غلظت آترازین در گیاه توسط تغییرات غلظت این ماده در رسوب تعیین می‌شود و در روابط درجه دوم و درجه سوم به ترتیب حدود ۹۴ درصد و ۹۵ درصد از تغییرات غلظت آترازین در گیاه توسط تغییرات غلظت این ماده در رسوب تعیین می‌شود (جدول ۶).

میزان غلظت سم در گیاه به‌طور مستقیم تحت تأثیر میزان سم در رسوبات و آب تالاب قرار دارد. به‌طوری‌که با کاهش میزان سم در آب و رسوبات میزان غلظت سم در گیاه کاهش و با افزایش سم در محیط رسوب و آب تالاب، غلظت آترازین در نی افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج در این پژوهش (شکل ۳ و جدول ۳) و نتایج مطالعه طباطبایی در سال ۱۳۹۰ بر روی غلظت آترازین در آب تالاب شادگان مشخص گردید که حدود ۹۳ درصد تغییرات غلظت آترازین در گیاه توسط تغییرات غلظت این ماده در آب و رسوب تعیین می‌شود (جدول ۶) و تنها ۷ درصد از تغییرات آترازین در گیاه توسط سایر عوامل تعیین می‌شود. همچنین بین مقدار آترازین در محیط آب، رسوب و گیاه نسبت معناداری وجود دارد. هم‌چنین پیشنهادات ذیل برای مطالعه بیشتر بر روی سموم تالاب شادگان ارایه می‌گردد:

انجام مطالعات بیشتر درزمینهٔ اثرگذاری سموم حاصل از صنایع نیشکر مانند آمترین، پاراکوات، تبوتیورون، توفوری و متری بوزین بر گونه‌های غالب گیاهی نظیر نی و لویی (Typha) در تالاب بین‌المللی شادگان

مقایسه میزان تجمع سم آترازین در دیگرگونه‌های گیاهی غالب نظیر لوئی در تالاب شادگان جهت تکمیل مطالعه

استفاده از جاذب‌هایی نظیر زغال چوب و خاکستر فرار برای جذب آترازین پیش از ورود به تالاب شادگان

واردکردن گیاهان زراعی برخوردار از خاصیت آللوپاتیک در تناوب زراعی در جهت کنترل علف‌های هرز و به دنبال آن استفاده کمتر از علف‌کش‌ها

استفاده از گیاهان زراعی پوششی یا خفه‌کننده مانند گندم سیاه، چاودار، سورگوم، گندم، شبدرها، یونجه، ماشک گل‌خوشه‌ای و ایجاد رقابت بر سر نور، آب و مواد غذایی بین این گیاهان و علف‌های هرز

استفاده از روش‌های زیست پالایی برای افزایش سرعت تجزیه زیستی آفت‌کش‌ها مانند اضافه کردن کود گاوی به خاک‌های حاوی آفت‌کش‌ها

نگهداری بقایای گیاهان زراعی (بخش‌هایی از گیاهان زراعی که پس از برداشت محصول در سطح خاک مزرعه باقی می‌ماند) به‌عنوان خاک‌پوش در سطح که به‌واسطه برخورداری از خاصیت آللوپاتیک می‌توانند رشد علف‌های هرز و درنتیجه وابستگی به علف‌کش‌های شیمیایی را کاهش دهد.

منابع

ایزدی، ا.، راشد محصل، م.، زند، ا.، نصیری محلاتی، م. و لکزیان، ا.، ۱۳۸۸. تأثیر بافت و درجه حرارت خاک بر تجزیه و نیمه‌عمر علف‌کش آترازین. مجله حفاظت گیاهان (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۳، شماره یک، صفحات ۸۱- ۸۸.

جعفری، م.، زارع چاهوتی، م.، طریلی، ع. و کهندل، ا.، ۱۳۸۵. بررسی رابطه خصوصیات خاک با پراکنش گونه‌های گیاهی در مراتع استان قم. مجله پژوهش و سازندگی، شماره ۷۳، صفحات ۹۵- ۱۰۷.

دهقانی، م.، ناصری، س. وندافی، ک.، ۱۳۸٦. بررسی سرنوشت آترازین در چهار مزرعه باسابقه آلودگی زیاد در شهرستان شیراز، دهمین همایش ملی بهداشت محیط، همدان، ۱۴-۱۵ آبان.

رنجبر، ا.، حق نیا، غ.، لکزیان، ا. و فتوت، ا.، ۱۳۸۸. تأثیر کاربرد مواد آلی و نیتروژن معدنی بر تجزیه شیمیایی و زیستی علف‌کش آترازین در خاک. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی علوم آب‌وخاک، سال سیزدهم. شماره ۵، صفحات ۱۴۹- ۱۶۳.

زند، ا.، باغستانی، م.، بیطرفان، م. و شیمی، پ.، ۱۳۸۷. راهنمای علف‌کش‌های ثبت‌شده در ایران (با رویکرد مدیریت مقاومت علف‌های هرز به علف‌کش‌ها)، شماره ۱، چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی، مشهد، ۶۸ ص.

اداره کل حفاظت محیطزیست استان خوزستان، ۱۳۸۹. برنامه مدیریت جامع تالاب شادگان. سازمان حفاظت محیطزیست.

سلطانی حویزه، م. وکمانبدست، ا.،۱۳۸۷. ارزش غذایی و اقتصادی گونه‌های گیاهی مسیل بحره تالاب شادگان، اولین همایش ملی تالاب‌های ایران، اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، ۱۴-۱۵ اسفند.

طباطبایی، ر.،۱۳۹۰. بررسی تأثیر علف‌کش آترازین بر گونه گیاهی Phragmies آب تالاب بین‌المللی شادگان، پایان‌نامه کارشناسی ارشد محیطزیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن.

واکر، س.، ۱۳۸۲. آلاینده‌های آلی از دیدگاه سم‌شناسی محیطی، دبیری، م.، انتشارات دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ۴۰۰ ص.

Abdelhafid, R., Houot, S. and Barriuso, E., 2000. How increasing availabilities of carbon and nitrogen affect atrazine behavior in soils. Biol. Fertil. Soils 30: 333-340

Alvey, S. and Crowley, D. E., 1995. Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. J. Environ. Qual. 24: 1156-1162.

Anderson, K., Wheeler, K., Robinson, J. and Tuovinen, O., 2002. Atrazine mineralization potential in two wetlands. Water Research 36, 4785–4794.

APHA, American Public Health Association, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater 20th ed. Prepared and published jointly by: APHA.AWWA and WPCF.

Behki, R. M. and Khan, S. U., 1986. Degradation of atrazine by Pseudomonas: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. J. Agric. Food Chem. 34: 746-749.

Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M., 1978. Soil Chemistry. A. Basic Elements. 2nd ed., Elsevier Scientific Pub. Co., USA.

Detenbeck, N.E., Hermanutz, R., Allen, K. and Swift, M.C., 1996. Fate and effects of the herbicide atrazine in flowthrough wetland mesocosms. Environ. Toxicol. Chem. 15, 937-946.

Demirel, S., Tuzen, M., Saracoglu, S. and Soylak, M., 2008. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. J Hazard Mater 152:1020–26

Dossantes, L. B. O., Abate G. and Masini, J.C., 2004. Determination of atrazine using square wave voltammetry with the Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE). Talanta. 62: 667-674.

Douglass, F. and Tuovinen, O., 2004. Atrazine biodegradation potential in a created wetland. Atrazine Biodegradation 129.

Entry, J. A., Mattson, K. G. and Emmingham, W. H., 1993. The influence of nitrogen on atrazine and 2, 4 - dichlorophenoxyacetic acid mineralization in grassland soils. Biol. Fertil. Soils 16:179-182

Forouzangohar, M., Haghnia, G. H. and Koocheki, A., 2005. Organic Amendments to Enhance Atrazine and Metamitron Degradation in Two Contaminated Soils with Contrasting Textures. Soil and Sediment Contamin.14: 345-355.

Hance, R. J. 1987. Herbicide behaviour in the soil, with particular reference to the potential for ground water contamination, PP. 29-63. PP. 223-247. In: in Hutson, D.H. and T.R. Roberts. (Eds.), Herbicides. Wiley, Chichester, England

Khan, S. U., 1980. Pesticides in the Soil Environment, Elsevier Pub., USA.

Kumar Sharma, R., Kumar, A. and Joseph, P. E., 2008. Removal of Atrazine from Water by Low Cost Adsorbents Derived from Agricultural and Industrial Wastes. Bull Environ Contam Toxicol 80, 461– 464.

Lin, T., Wen, Y., Jiang, L., Li, J., Yang, S. and Zhou, Q., 2008. Study of atrazine degradation in subsurface flow constructed wetland under different salinity.Chemosphere 72, 122–128.

United states environmental protection agency, January 2009

Moore, M. T., Rodgers, J. H., Cooper, C. M. and Smith, S., 2000. Constructed wetlands for mitigation of atrazine-associated agricultural runoff. Environmental Pollution 110, 393-399

Rebhun, M., Kalabo, R., Grossman, L., Manka, J. and Rav, A. C., 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes. Water Res. 26: 79–84.

Ronald, E., 1998. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates. Biological Report.

Rose, T., Crossan, A. and Kennedy, I., 2008. The effect of vegetation on pesticide dissipation from ponded treatment wetlands: Quantification using a simple model. Chemosphere72, 999–1005

Shin, J. Y. and Cheney, M. A., 2004. Abiotic transformation of atrazine in aqueous suspension of four synthetic manganese oxides. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242: 85–92

Weaver, M. A., Zablotowicz, R. M. and Locke, M. A., 2004. Laboratory assessment of atrazine and fluometuron degradation in soils from a constructed wetland. Chemosphere 57, 853–862

Zadaka, D., Nir, S., Radian, A. and Mishael, Y., 2009. Atrazine removal from water by polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. Water r e s e arch4 3, 677 – 683.