ماهنامه علمی تخصصی پایا شهر

شماره مجوز مجله:۸۰۴۰۰ زمان پذیرش نهایی:۱۴۰۰/۰۶/۲۲

مروری بر اثرات بالقوه آترازین و مالاتیون در محیط: رویکردهای نوین فناوری نانو

میترا طلایی [۱]

۱- دکتری آلودگی محیط زیست، کارشناس مسئول حفاظت محیط زیست استان مرکزی

(talaeemitra@yahoo.com)

چکیده

علف کش آترازین و آفت کش مالاتیون در اواخر دهه ۱۹۵۰ معرفی شد و بطور گسترده برای کنترل علفهای هرز و آفات در مزارع قبل از رشد محصول و بعد آن استفاده می شد که به دلیل پتانسیل بالا در آلودگی محیط زیست بحث برانگیز بوده است با اجرای شیوه های پایدار می توان اثرات منفی سموم را کاهش داد. اثرات آترازین در محیط زیست، با تمرکز بر گونه های آبزی مطالعه شد، استفاده از نانوکپسول آترازین برای کاهش اثرات آن بررسی شد. در حین مصرف آترازین و مالاتیون در محیط منتشر شده، آلودگی خاک، رسوبات، مزارع، مراتع، مخازن تأمین آب شرب، آبهای زیرزمینی، نهرها، دریاچه ها، رودخانه ها، دریاها و حتی یخچال های طبیعی را سبب می شود. در اکوسیستم های آبی، آترازین می تواند شرایط زیستی را تغییر دهد، با نفوذ در زنجیره غذایی بسیاری از گونه ها، از جمله موجودات دریایی آسیب می بینند. فرموله کردن آترازین و مالاتیون با فناوری نانو راهی برای کاهش عوارض جانبی سموم در اکوسیستم های آبی و خاکی است. در بررسی های سم شناسی، نانو فرمولاسیون انتقال هدفمند و فعال سم را نشان می دهد و با کاهش دوز، همان اثربخشی امکان پذیر است. برای تحلیل دقیق تر باید پتانسیل سمیت سلولی با نانو ذرات روی گونه های مختلف اکوسیستم آزموده شود.

کلمات کلیدی: موجودات آبزی، سمیت زیستی، فناوری نانو، آترازین، مالاتیون.

۱- مقدمه

برای از بین بردن آفات و علفهای هرز از سموم مختلفی استفاده می شود مواد شیمیایی به داخل برگها، ساقه ها یا ریشه ها وارد می شوند (Kim et al, 2017؛ Lushchak et al, 2018). این ترکیبات شیمیایی سازوکارهای مختلفی داشته، حسب نوع اثر و الگوی ممانعت از رشد به تنظیم کننده ها، برهم زننده غشای سلولی و بازدارنده ها طبقه بندی میشوند. (Lushchak et al, 2018). سموم بر رشد نهال، فتوسنتز، بیوسنتز اسید آمینه ها، لیپید ها و رنگدانه ها اثر می گذارند(Lushchak et al, 2018). آترازین علف کش مصنوعی است که در سال ۱۹۵۸ در سوئیس ثبت اختراع شد و برای استفاده تجاری بکار رفت. با این حال استفاده از آن به دلیل ماندگاری و تحرک بالا بحث برانگیز بوده و در خاک، مزارع، مراتع، مخازن تأمین آب، آبهای زیرزمینی، نهرها، دریاچه ها، رودخانه ها، دریاها و حتی یخچال های طبیعی در مناطق دور افتاده یافت شده است(Sun et al, 2017). با توجه به پتانسیل بالای آترازین برای آلودگی آبهای زیرزمینی، در سال ۲۰۰۴ از لیست محصولات مورد تأیید اتحادیه اروپا حذف شد (Ackerman, 2007). استفاده از این علف کش در کشور در حال کاهش است. با این حال، آترازین هنوز به طور گسترده ای در کشاورزی استفاده می شود، در سال ۲۰۰۲ مقدار آترازین مصرفی چین تا ۵۰۰۰ تن در سال بود (Jin & Ke,

.(2002در هند، مصرف سالانه آترازین به ۳۴۰ تن در سال رسید (Kadian et al., 2008). در برزیل ۲۴,۷۳۱ تن علف کش در سال ۲۰۱۷ به فروش رسید (Brasil, 2019)، در ایالات متحده سالانه بیش از ۳۰,۰۰۰ تن استفاده می شود (Lorber-Pascal and Laurente, 2011). با کمال تعجب، حتی پس از ممنوعیت، آترازین در اروپا در آب های ساحلی. رد یابی شده است. جرا که برخی از کشورهای همسایه هنوز آترازین استفاده می کنند. این نشان می دهد که حتی ممنوعیت در سطح بین المللی برای جلوگیری از تداوم آلودگی کافی نیست(.Nödler et al, 2013). بقایای آترازین در ادرار زنان باردار، در منطقه بریتنی فرانسه بعد از منع مصرف مشاهده شد (Chevrier et al., 2011). در کرواسی، بقایای آترازین در نمونه ادرار کارگران، چه قبل و چه بعد از منع استفاده مشاهده شد(Mendas et al., 2012). اثرات آترازین به ارگانیسم هدف محدود نمی شود، در محیط های خشکی و آبی پتانسیل بالایی برای اثر بر گونه های مختلف دارد، در نتیجه بقاء محیط زیست را تهدید می کند (Singh et al., 2018)

مالاتیون حشره کشی از گروه سموم ارگانوفسفات آلیفاتیک با وزن ملکولی ۳۳۰/۳۵ گرم بر مول و بوی سیر مانند است و به صورت روغنی امولسیون شونده، حاوی ماده مؤثر آفت کش به راحتی در آب حل می شود و به طور گسترده مورد استفاده کشاورزان است(Collins, 2016). عموما در فضای باز برای کنترل طیف وسیعی از حشرات در زمین های کشاورزی و نیز خانه های روستایی،درختان و درختچه ها به منظور کنترل پشه ها و حشرات موذی استفاده می شود.

مالاتیون برای کشتن کک ها در حیوانات خانگی (Holem, Hopkins, & Talent, 2006)و برای درمان شپش سر انسان استفاده می شود (Lal et al., 2004). از سال ۱۹۵۰ در ایالات متحده تولید شده است و یکی از قدیمی ترین سموم است (Ware & Whitacre, 2004). اداره غذا و داروی آمریکا (FDA) و حفاظت محیط زیست EPA حداکثر مقدار ۸ عدد در میلیون (ppm) مالاتیون به عنوان مانده در محصولات غذایی را مجاز می داند. از آنجا که مالاتیون می تواند برای انسان خطرناک باشد، EPA زمان استفاده از حشره کش و ورود انسان به آن محدوده را حداقل با ۱۲ ساعت فاصله مجاز دانسته است. در این بررسی، تأثیرات نامطلوب آترازین بحث شده است اثرات آن بر گونه های موجود در محیط های آبی با استفاده از فن آوری های موثر در کاهش سمیت این علف کش مانند تکنیک های میکرو / کپسول نانو قابل بررسی است.

۲-روش ها

پایگاه های Web of Science، Elsevier/Science Direct، CNKI) برای جستجوی مقالات مرتبط استفاده شد. بیش از۱۰۰۰ مقاله مرتبط از سال ۲۰۰۰سال تا ۲۰۱۹ انتخاب و پس از بررسی میزان ارتباط با موضوع و غربالگری اولیه، تحلیل و جمع بندی شد. نزدیک به ۶۰ مقاله مرتبط با موضوعات یافت شد. سپس، مقالات منتخب با جزئیات بررسی شدند. دیدگاه و میزان ثبات سم ، فناوری های نانو و کاهش آسیب ها بررسی گردید.

۳-آترازین و پتانسیل ایجاد آلودگی

آترازین با فرمول(۲-کلرو-۴-اتیل آمینو -۶-ایزوپروپیل آمینو-اس-تریازین) علف کش مناسبی برای کنترل علفهای هرز در مزارع ذرت، گندم، نیشکر است. (Nwani et al, 2010) این آفت کش با مهار فتوسنتز، بر روی ارگانیسم هدف اثر می گذارد و انتقال الکترون را در فرایند فتوسنتز مختل می کند. (Forney and Davis, 1981). آترازین به محل اتصال پلاستوکینون QB (گیرنده الکترون) متصل می شود، و جریان انتقال الکترون را قطع می کند با این مهار، انرژی شیمیایی الکترون های (آدنوزین تری فسفات (ATP) و نیکوتین آمید آدنین دینوکلئوتید فسفات (NADPH)) آزاد نمی شود و انرژی حبس شده در مولکولهای کلروفیل II، منجر به پراکسیده شدن لیپید غشا، سلول، تخریب کلروفیل برگ، مهار سنتز کربوهیدرات، کاهش ذخیره کربن و تجمع دی اکسید کربن در سلولهای گیاهی می شود(Marchi et al., 2008). در خاک آترازین از طریق ریشه گیاه جذب می شود و با حرکت در آوند چوبی به برگها رسیده، سبب سوختگی، ایجاد لکه سیاه و مرگ برگ می شود. در هوا، آترازین توسط برگ جذب می شود (Souza et al., 2012). آترازین فتوسنتز را مهار می کند، این سم یک علف کش انتخابی است، در هر گیاه

با توجه به مسیرهای متابولیکی مختلف و نحوه متابولیسم علف های هرز و محصولات اثر سمی خود را اعمال مـی کنـد. گونـه های مقاوم، به سرعت علف کش را به فرم غیر سمی تبدیل می کنند (Roman et al, 2007). آترازین دارای فشار بخار کم است، در آب حلالیت متوسط دارد (۳۳ میلی گرم در لیتر در ۲۲ ^{o}C) دارای ضریب جذب کم در خاک است.(۱۰۰سانتی متر مکعب در گرم) ؛ (Carmo et al., 2013). با این وجود، می تواند آبهای زیرزمینی را آلوده کند. این سم جذب ضـعیفی در بخـش آلـی خاک، به ویژه در خاک با ساختار خوب و دارای منافذ فراوان، بدلیل پتانسیل بـالای شسـته شـدن دارد. (Dias et al., 2018). وقتی آترازین در محیط آزاد می شود، تحـت واکنشـهای شـیمیایی، فتوشـیمیایی و بیولوژیـک نحـوه مانـدگاری و سـمیت آن، متفاوت میگردد (Graymore et al, 2001). به عنوان مثال دی اتیل اترازین و دایزوپروپیل اترازین فرم تغییـر شـکل یافتـه سـم است، که اغلب در آبهای سطحی و زیرزمینی، در سراسر جهان شناسایی شده و می تواند بـرای دهـه هـا در آب و خـاک بـاقی بماند (Jablonowski et al, 2011). بارش و رواناب های سطحی به پراکندگی آترازین در اکوسیسـتم هـا کمـک مـی کنـد و از مزرعه به آب منتقل میشود (Jablonowski et al., 2011). انتقال این آلاینده در محیط به ویژگی های مقاومت در برابـر تجزیـه توسط میکروارگانیسم ها ربط دارد، ثبات در خاک و آب متغیر بوده و نیمه عمر از ۱۴ روز تا ۴ سال در خاک و از۶ ماه تا چنـد سال در آب است (Stara et al., 2018). صنایع ممکن است منبع آلودگی محلـی باشـند. در چـین غلظـت بـالای آتـرازین در نزدیکی کارخانه تولید سموم دفع آفات که آترازین یکی از محصولات اصلی بـود مشـاهده شـد(Sun et al., 2017). اسـتفاده از سموم دفع آفات در مناطق مسکونی و کشاورزی و اختلاط همزمان ترکیبات شیمیایی در محیط های آبـی بـا مکانیسـم هـای عمل متفاوت، باعث افزایش سمیت، اختلال بیشتر در آبزیان می شود

۳-۱ آترازین در محیط های آبی

آترازین اغلب در اکوسیستم های آبی شناسایی می شود و بر تولید مثل جانوران و گیاهـان آبـزی اثـر دارد (Graymore et al, 2001)، با اثر سوء بر گیاهان آبزی بقا، رشد، و تولید مثل گیاهخواران و شکارچیان دستخوش تغییر مـی شـود، آتـرازین مـانع رشد جلبک و انجام فتوسنتز میشود (Zhu et al, 2016). در ارزیابی خطر زیست محیطی آترازین در آبهـای سـطحی آمریکـای شمالی، فیتوپلانکتون ها به عنوان ارگانیسم های حساس به این آلاینده در نظر گرفته شدند، بعد ماکروفیـت هـا، بـی مهرگـان اعماق دریا، زئوپلانکتون و ماهیها قرار دارند(Solomon et al., 1996). آترازین پتانسیل کاهش متابولیسم سلولی دارد و بر فعل و انفعالات وابسته به اکسـیژن تـاثیر منفـی داشـته (ROS)، تغییـر در فعالیـت آنتـی اکسـیدان در مـاهی(Owolabi & Omotosho, 2017) سخت پوستان (اشمیت و همکاران، ۲۰۱۷ ؛ استارا و همکاران، ۲۰۱۸)، و لارو کیرونومید (Londoño و همکاران، ۲۰۰۴) هم گزارش شده است.

برخی از کشورهای عضو اتحادیه اروپا پیش از بروز این علایم و نشانه های آسیب، اسـتفاده از آتـرازین را ممنـوع کـرده بودنـد (آکرمن، ۲۰۰۷). البته، ایالات متحده بعد از اروپا مجوز استفاده از سم را لغو کرد. قبل از اینکه آتـرازین توسـط اتحادیـه اروپـا ممنوع شود، ۰/۱ میکروگرم بر لیتر از بقایای سموم دفع آفات در آب آشامیدنی و آبهای زیرزمینی مشـاهده شـد (Ackerman, 2007). سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر را برای آترازین مجاز می داند و متابولیت های کلروس-تریازین آن در آب آشامیدنی (WHO، 2017)با غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر در اسـترالیا مجـاز اسـت. (NHMRC / NRMMC، 2011)، در ایالات متحده حد مجاز ۳ میکروگرم بر لیتر(USEPA) ، و در برزیل ۲ میکروگرم بر لیتر بـرای آب شـرب، مصـارف انسانی و حفاظت از آبزیان (CONAMA) تعیین شده است. با توجه به مقالات منتشر شده در چند سال گذشته، شـواهد کـافی مبنی بر اینکه آترازین در غلظتهای مختلف، آسیب زاست و از نظر محیط زیست، می تواند بر رشد، رفتـار و تولیـد مثـل تـأثیر بگذارد جمع آوری شده است (جدول ۱).

جدول (۱):غلظت های مختلف آترازین و اثر بر موجودات زنده

گروه	نام علمی	غلظت	مدت زمان مواجهه	اثرات مشاهده شده	ماخذ
گیاه	*Zostera marina*	ug/l۱۰-۳	۳۰ ساعت	مهار فتوسنتز و کاهش سطح قند در بخش هوایی	گائو و همکاران (۲۰۱۹)
جلبک	*Oophila* amblystomatis	۳، ۱۰، ۳۰، ۱۰۰ ،۳۰۰ و ۶۰۰ ug/l	۹۶ ساعت	کاهش عملکرد فتوسیستم II	باکستر و همکاران (۲۰۱۵)
	Raphidocelis subcapitata	ug/l ۱۰-۲۵- ۵۰-۱۰۰	۹۶ ساعت	اثر بر فتوسیستم II.	باکستر و همکاران (۲۰۱۶)
	Chlamydomonas reinhardtii	۰,۲۵ug/mol	۲۴ ساعت	افزایش سطح کلسیم داخل سلولی، تغییر در مورفولوژی سلولی، فعالیت های بیوشیمیایی و مولکولی نشانگرها	اسپرانزاو همکاران (۲۰۱۷)
	Chlorella vulgaris	۱-۲-۵- μ M۱۰	<۱ ساعت	بر زنجیره انتقال الکترون تأثیر می گذارد	کاموئل و همکاران آل (۲۰۱۷)
	Selenastrum capricornutum	۰,۰۷۶mg/l و ۰,۰۲۳	۴۸ و ۷۲ ساعت	جلوگیری از رشد	ژائو و همکاران (۲۰۱۸)
	Raphidocelis subcapitata	ug/l۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰، ۴۵۰	۷۲ ساعت	نسبت کربن: نیتروژن کاهش می یابد	دین و همکاران (۲۰۱۹)

سخت پوستان

گروه	نام علمی	غلظت	مدت زمان مواجهه	اثرات مشاهده شده	ماخذ
سخت پوستان	*Neohelice granulata*	۲,۵،۵mg/l و ۱۵	۳۲ روز	تغییر در تخمدان و بلوغ ؛ هیدروپس ،هیپرپیگمانتاسیون - آتروفی ستون فقرات، پرزها و چشمها	والوارز و همکاران (۲۰۱۵)
	Daphnia magna	۱۶ µM	۴۰ ساعت.	افزایش آنتی اکسیدان	سنگوپتا و همکاران (۲۰۱۵)
	Cherax quadricarinatus	۰/۱، ۰/۵ و ۲/۵ mg/l	۲۸ روز	فعالیت نامنظم غدد درون ریز ، افزایش نسبت ماده به نر	لافلین و همکاران (۲۰۱۶)
	Neohelice granulata	۰,۰۳، ۰,۳ و۳ mg/l	۹۰ روز و ۲۴ساعت	کاهش گلیکوژن در عضلات و تقویت شده تجمع در هپاتوپانکراس	سیلویرا و همکاران (۲۰۱۷)
	Daphnia magna	۲۰-۴۰ µM	۴۸ ساعت	سم زدایی با ۳۱ ژن فاز HR96و III و I	اشمیت و همکاران۲۰۱۷
	Cherax destructor	۶/۸۶ µg/l. و ۱/۲۱mg/l	۷ و ۱۴ روز	پارامترهای همولنف، فعالیت آنتی اکسیدان نشانگرهای زیستی از نظر بیوشیمیایی تغییر کرده است و تغییر بافت آبشش.	استارا و همکاران (۲۰۱۸)
	Daphnia magna	۱۵۰ ug/l	۲۱روز	افزایش تعداد نوزادان با نقص ژنتیک ؛ ناهنجاری ریختی	دین و همکاران(۲۰۱۹)
	Tigriopus japonicus	۱۰/۵ و ۲۰ µg/L	۱-۱۰ روز	استرس اکسیداتیو ؛تغییر بیان ژن های بیوسنتز، تأخیر در دگریختی	یون و همکاران (۲۰۱۹)
	Faxonius virilis	۴۰-۸۰-۱۰۰ - ۱۱۰-۳۰۰ µg/L	۱۰ روز	آسیب سلولهای جانبی، نورون های حسی بویایی، اختلال در سلولهای حسی	عبدالله و همکاران (۲۰۲۰)

Chironomus tentans	5000ug/l	۱-۴۸ ساعت	اختلال در رو نویسی از چهار ژن (CtCYP6EX3، CtCYP6EV3 ، CtCYPEX1و CYP9AT1	تانگ و همکاران (۲۰۱۷)
Mollusc Crassostrea gigas	۱۰ -۵ug/l	۹۶ ساعت	آسیب به غدد دستگاه گوارش با تغییر مولکولی و پارامترهای بیوشیمیایی	لی و همکاران (۲۰۱۷)
مهره داران				
Danio rerio	۲-۱/۵-۱ug/l	۹۶ ساعت	شکل گیری ریز هسته ها	بوتلیو و همکاران (۲۰۱۵)
Danio rerio	میلی مولار 0.1	۹۶ ساعت	ظهور تراتوژنیک، پتانسیل ژنوتوکسیک ؛استرس اکسیداتیو.	ادمی و همکاران (۲۰۱۵)
Rutilus frisii kutum	۱۲/۴۷mg/l	۱-۹۶ ساعت	آسیب بافت های آب شش ، تاثیر بر تنفس و تنظیم یونی	خوشنودو همکاران (۲۰۱۵)
Danio rerio	۳۰-۱۰۰-۳۰۰ ug/ l	۵ روز	مختل کننده فعالیت نوروآندوکرین، بیان ژن های سمیت عصبی ؛ تغییر رفتار در شنا کردن ؛ مهار فعالیت استیل کولین استراز.	لیو و همکاران (۲۰۱۶)
Danio rerio	ng/l۳۰-۳-/۳	۷۲ ساعت	میکرو RNA تنظیم نشده	ویربیسکی و همکاران (۲۰۱۶)
Ctenopharyngodon idella	۰ ،۱۵ ،۱۳ ،۱۰، ۰،۴ ،۰،۸،۰،۶ و ۰،۲ ug/l	۴ و ۲۵روز	کاهش سطح پروتئین و آلبومین سرم.	خان و همکاران (۲۰۱۶)
Barbus grypus	و ۱۳ 6.5، 25 mg/l	۲۱ روز	کاهش سطوح هموگلوبین، هماتوکریت و گلبولهای قرمز	زاده و همکاران (۲۰۱۶)
Danio rerio	۳۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ µg/L	۹۶ ساعت	القای سمیت در لاروها	لیو و همکاران (۲۰۱۷)
Clarias gariepinus	۷/۸،۸،۵/۲۸،۵،۳۰، ug/l ۳۲ و و۳۴	۲۸ روز و ۹۶ ساعت	ایجاد استرس اکسیداتیو ؛ فعالیت آنزیمی و متابولیک تغییر می کند	اوولابی و اموتوشو (۲۰۱۷)
Poecilia sphenops	-۲/۵-۱/۲۵-۰/۸۳ ppm	۱۰۰روز	تأثیر بر نسبت جنسی،افزایش ماده ها ؛کاهش گنادو سوماتیک افزایش شاخص کبدی و وزن کبد	زانت و همکاران (۲۰۱۷)
Danio rerio	۲، ۱۰ و ۱۰۰ ppm	۱۱روز	کیفیت اسپرم را تحت تاثیر قرار داد و در نتیجه کاهش نرخ باروری	باوتیستا و همکاران (۲۰۱۸)
Poecilia reticulata	-۰/۰۶۵-۰/۰۲ -۱۱-۹-۲-۱-۰/۳ ۱۰۵-۵۰µg/L	۳ ساعت	مانع شیمیایی، کاهش پتانسیل مهاجرت ماهی	و همکاران Araújo (۲۰۱۸)
Oreochromis niloticus	۱- ۲-۷ ppm	۱۵روز	باعث شده است اثر تنظیم کننده سیستم ایمنی در طحال ؛ عروقی و تغییرات ساختاری در آبشش	اولیویرا و همکاران (۲۰۱۸)
Pimephales promelas	۱، ۱۰، ۲۶، ۵۲و ۱۰۵µg/L	۲۸ روز	هیچ اثر قابل توجهی مشاهده نشد.	برین و همکاران (۲۰۱۸
Oryzias latipes	،۲۴۴ ۹۷،۷۴،۴۸،۹،۴ µg/L	۱۲۸ یا ۲۹روز	هیچ تأثیر قابل توجهی نداشت	برین و همکاران (۲۰۱۸)
Cyprinus carpio	µg/L۴۲۸	۴۸روز	آسیب کبدی،ناشی از فشار اکسیداتیو.	طوقان و همکاران (۲۰۱۸)
Oryzias latipes	µg/.L و ۵۰ 5	روز12	تغییر کارایی اسپرم	کلیری و همکاران (۲۰۱۹)

ماهی

Cyprinus carpio	ug/mL۳-۲ ،	۳۳ساعت	نشانگرهای زیستی تغییر کرده،ایجاد استرس اکسیداتیو	وانگ و همکاران(۲۰۱۹)
Danio rerio	۳۰- ۳µg/L	روز15	آسیب میتوکندری. تغییر ریتم شبانه روزی	ژائو و همکاران (۲۰۲۰)
دوزیستان				
Lithobates catesbeianus	۵ µg/L، ۱۰ و ۲۰	۷ روز	تغییرات بیوشیمیایی پارامترها و افزایش سطوح چربی پراکسیداسیون	دورنلزو اولیویرا (۲۰۱۴)
Ambystoma maculatum	۳، ۱۰، ۳۰، ۱۰۰،و ۳۰۰µg/L	۶۶ روز	هیچ اثر قابل توجهی مشاهده نشده.	باکستر و همکاران (۲۰۱۵)
Anaxyrus americanos and *Hyla versicolor*	۱۰، ۵۰، ۲۵۰ و۱۲۵۰µg/L	۴۸ ساعت	با تغییر مسیرهای مرتبط با انرژی و پورین بر متابولیک تأثیر می گذارد	اسنایدر و همکاران (۲۰۱۷)
Dendropsophus minutus	۲،۲۵، ۴،۵، ۹ و۱۸ µg/l	۹۶ ساعت	ژنوتوکسیک واثرات جهش زا دارد	گونسالس و همکاران ۲۰۱۷()
Xeopus laevis	۰/۰۱-۲۰۰-۵۰۰ µg/L	۹۰ روز	افزایش مرگ و میر	ریمایی و همکاران (۲۰۱۸
Acris blanchardi	۱، ۱۰، ۱۰۰ و۲۰۰ µg/L	۵۱ روز	افزایش دگرگونی جنس نر، بیرون آمدن در بهار و تغییرسن باروری	هوسکینز و همکاران (۲۰۱۹)
Rhinella schneideri	۲۵ ، ۱،۱۲،۶،۳/۵ mg/L	۴۸ و ۹۶ساعت	ناهنجاری در ریخت و تغییرات در شنا و رشد پرز-	ایگلسیاس و همکاران (۲۰۱۹)
Reptile Trachemys scripta	و۱،۰ 0.1، 0.01 نانوگرم/گرم	۱۴ روز	سرکوب سیستم ایمنی	سلطانی (۲۰۱۶)
Podocnemis uniflis	۲۰۰ ،۲،۳۰µg/L	۵۰روز	ناهنجاری در جنین	هیرانو و همکاران (۲۰۱۹)

۴- مالاتیون و پتانسیل آلودگی

مالاتیون برای موجودات آبزی سمی است، برای پرندگان و پستانداران سمیت کمتری دارد. متابولیت های اصلی مالاتیون دی متیل تیو فسفاتو تیو مالیک اسید (Mulla, M. & Kawecki, 1981)و به میزان کمترمالاکسون می باشند.، مالاکسون قویترین مهارکننده کولین استراز است. مالاتیون با جلوگیری از عملکرد صحیح سیستم عصبی، حشرات را می کشد. وقتی پیام عصبی از نرونی به نرون دیگر ارسال می شود در محل سیناپس پس از ارسال پیام با حضور یک انزیم خاص،کولین استراز، استیل کولین، هیدرولیز شده و به کولین و اسید استیک تبدیل می شود . حال مالاتیون با اتصال به این آنزیم از توقف سیگنال عصبی جلوگیری می کند و با ممانعت از رفتن به فاز استراحت پیام بی وقفه صادر شده و با اسپاسم ایجاد شده حشرات به طور طبیعی حرکت و تنفس نداشته و می میرند. انسان ها، حیوانات خانگی و سایر موجودات زنده به همان شیوه ای که حشرات تحت تاثیر مالاتیون قرار می گیرند آسیب می بینند. این سم به راحتی از پوست داخل شده، مقدار جذب بستگی به محل ورود در بدن دارد(Tuomainen, M. (G. & Kangas, 2002)(Machera. Gu, 2003). همچنین شرایط محیطی نیز بر میزان جذب موثر است در محیط پیرامونی گرم و مدت زمان طولانی نشستن اثرات سمیت بیشتر است. با تماس پوستی، تنفس، خوردن محصولات آلوده، نوشیدن یا سیگار کشیدن با دست آلوده به سم، وارد بدن می شود(Matzrafi, St, R & Peleg, 2016). میزان جذب مالاتیون در انسان به عوامل متعددی همچون میزان سم دریافتی، مدت تماس، وضعیت بدنی و سن و جنس و نوع تغذیه، نحوه زندگی، وضع کلی سلامت بدن و ... بستگی دارد(Machera et al., 2003). مالاتیون اگر همراه با استون گردد به سرعت جذب پوست میشود و میزان جذب پوست آسیب دیده، بیشتر است. این سم در بدن به آسانی جذب دستگاه گوارش، پوست، غشای مخاطی، و ریه ها می شود. با این حال، به راحتی با کربوکسی استریازها شکسته شده و با ادرار دفع می شود، (Panuwet, Prapamontol, Chantara, & Barr, 2009) و در اندام و بافت های بدن انباشته نمی شود.

میزان سمی بودن مالاتیون با دریافت دهانی کم است وحسب اطلاعات مندرج در وبگاه وزارت غذا و دارو امریکا، میزان LD50 آن با خوردن، از ۱۰۰۰ میلی گرم برکیلوگرم تا حداکثر ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم در موش گزارش شده است. میزان LD50 از طریق پوست، بیش از ۴۰۰۰ میلی گرم در کیلوگرم در موش صحرایی می باشد. از جمله علایم مسمومیت احساس تهوع و استفراغ، لرزش عضلانی، گرفتگی، ضعف، تنگی نفس، کاهش ضربان قلب، سردرد، درد شکمی و اسهال، احساس فشردگی قفسه سینه، سرگیجه، تاری دید و احساس سردرگمی است. علائم حاد مسمومیت، کما، تشنج، توقف تنفسی و فلج است. گاه پوست و چشم نیز حساس می شوند. در چند تحقیق با تزریق و آزمایش دوزهای بالایی از مالاتیون به موش، سرطان کبد گزارش شده است(Abbott, Prentice, & Cherry, 1983). آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (U.S. EPA) عنوان کرده است که برای مالاتیون "شواهد حاکی از سرطان زایی در حیوانات دیده شده ولی برای تعمیم به انسان مدارک کافی نیست(Matzrafi et al., 2016).

موش هایی که در غذای خود به مدت سه هفته مالاتیون دریافت نمودند، تیروئید کم کار تر نسبت به سایر موش ها داشتند. در حال حاضر هیچ اطلاعاتی وجود ندارد که نشان دهد کودکان حساسیت خاصی به مالاتیون دارند. باکتری ها ی خاک ممکن است مالاتیون را از بین ببرند. نور خورشید مالاتیون را در هوا تخریب می کند.و با تخریب آن فسفوروز اکسید ها و اکسید های گوگرد شکل می گیرند که سمی می باشند(Wesseling, Corriols, & Bravo, 2005). این سم با آب مخلوط می شود و می تواند به سرعت در خاک حرکت کند. مالاتیون را می توان در آب های سطحی یافت، گاهی اوقات در آب های زیر زمینی هم یافت می شود(Newhart, 2006) . زمان لازم برای تجزیه بیش از نیمی از مالاتیون در خاک حدود ۱۷ روز است که حسب نوع خاک می تواند کمی متفاوت باشد. نیمه عمر مالاتیون در آب، بین ۲ تا ۱۸ روز بسته به شرایط دمایی و pH آن متغیر است. مالاتیون همچنین می تواند تا کیلومتر ها در هوای صاف یا مه آلود منتشر شود(Noyes et al., 2009). مالاتیون برای زنبورها و دیگر حشرات مفید، برخی از ماهی ها و دیگر حیوانات آبزی بسیار سمی است. برای پرندگان نسبتا سمی است و سمیت آن برای پستانداران اندک است(Van, Janssens, Debecker, & Stoks, 2014). مرکز ملی سموم آفت کش امریکا (OSHA) استاندارد ۱۵ میلیگرم در متر مکعب (mg / m3) را برای ۸ ساعت کاری و ۴۰ ساعت کار در هفته، را به عنوان میزان مجاز مواجهه شغلی اعلام کرده است. موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی، NIOSH، توصیه می کند که کارگران با مقادیر بیش از ۱۰ میلی گرم در متر مکعب مالاتیون برای یک روز کاری ۱۰ ساعته و۴۰ ساعت کار در هفته مواجه نشوند. همچنین مقادیر ۲۵۰ میلی گرم در متر مکعب در هوا به عنوان خطر فوری برای زندگی و سلامتی در نظر گرفته است(Mackinson, 1981).

EPA، مقادیر مجاز مالاتیون را در آب آشامیدنی حداکثر ۰/۲ میلی گرم بر لیتر (mg / L) برای یک روز، در صورت قرار گیری در معرض این سم به مدت ۱۰روز یا بیشتر را ۰/۱ mg / L اعلام نموده است(Newhart, 2006) .

تاثیر این سم به صورت تماسی گوارشی بوده و کمی خاصیت تدخینی دارد. این حشره کش مهار کننده آنزیم کولین استراز است و بر سیستم عصبی اثر گذاشته، منجر به نابودی آفت می گردد. دوره ماندگاری سم پایین است، ۱۰ تا ۱۵ روز بر روی گیاه و ۷ تا ۸ روز داخل خاک ماندگار است. طیف وسیعی از حشرات مثل مورچه، شته، مگس میوه، پشه، پروانه، عنکبوت، کنه، آفات در غلات، آفات درختان میوه سردسیری، زنجره میوه خوار، شپشک در خرما، و.. تحت تاثیر این سم قرار می گیرند (Budischak, Belden, & Hopkins, 2009).

میزان سمیتLD50 در کشنده این سم در پستانداران ۵۵۰۰-۷۷۵ می باشد. زنبورها و موجودات آب زی تحت تاثیر سمیت بالای این آفت کش قرار دارند .معمولا با مشاهده آفت بر روی گیاه سم در آب حل شده و سمپاشی صورت می گیرد (Van et al., 2014). وجود سموم ارگانوفسفره در محیط، با عنایت به اثرات بسیار منفی آن بر زیست بوم پایش مستمر باقیمانده آن را می طلبد. استفاده وسیع از آفت‌کش‌ها در کشاورزی و بهداشت، آلودگی محیط زیست و افزایش خطر مسمومیت حاد و مزمن در افراد را در پی داشته استترکیبات ارگانوفسفره باعث ایجاد استرس اکسیداتیو و پراکسید شدن لیپیدها می‌شوند (Liu et al., 2015)و فرم کپسوله آن آسیب هایی کمتری به محیط وارد نموده و میزان سمیت کاهش داشته است.

۵-نتایج و دیدگاه ها

علیرغم داشتن پتانسیل ایجاد اثرات سمی در گونه های آبزی، آترازین و مالاتیون همچنان در چندین کشور مورد استفاده قرار می گیرد، که نشان دهنده نیاز به این سم است. جستجو برای یافتن راه حل ها و فن آوری هایی که بتوانند تأثیر منفی را کاهش دهند ادامه دارد(Singh et al., 2018)، فعالیت های کشاورزی منبع مهمی برای آلودگی محیط زیست با این سم بوده(Sun et al, 2017) و استفاده از فناوری نانو برای فرموله نمودن کم خطر این سم در سال ۲۰۲۰ که تولید مواد نانو با ویژگیهای خاص برای کاربردهای مختلف معمول گشته است در دستور کار قرار گرفت (Rocha et al., 2015). ساختارهای شیمیایی نانومواد مورد استفاده در کشاورزی می تواند با توجه به نوع اصلاح شده گیاه یا خاک اعمال شود، از این رو استراتژی هایی برای رهاسازی و تحویل هوشمند سم در نظر گرفته می شود (Lowry et al., 2019). استفاده از فناوری نانو و معرفی مواد نانو در کشاورزی می تواند به توسعه پایدار کمک کرده و تولید جهانی غذا را به حداکثر برساند (Kah et al, 2019). فناوری نانو دانشی است که با توسعه تکنیک های جدید به تولید مواد جدید می پردازد. فرمول بندی ها بر اساس فناوری نانو چند هدف دارد: الف) افزایش پراکنش ترکیبات؛ (ب) آزاد کردن آرام. ج) محافظت در برابر تخریب سریع ناشی از عوامل محیطی ؛ د) تحویل مستقیم مواد فعال بیشتر به طور موثر، کاهش مقادیر استفاده را امکان پذیر می کند (Chhipa, 2019). به این ترتیب با استفاده از مقادیر کمتری از عوامل فعال و انتشار به روش کنترل شده، این فرمول بندی ها سبب می شود برای مدت طولانی سم در سایت های هدف با غلظت های مورد نیاز برای اقدام موثر در دسترس باشد. این باعث افزایش کارایی، کاهش سمیت و ممانعت از آلودگی محیطی می شود. علاوه بر این، این فرمول ها سطح مواجهه کارگران روستایی با مواد شیمیایی را نیز کاهش میدهند، از این رو اثرات نامطلوب بر سلامت کاهش می یابد (He et al., 2019). نانو فرمولاسیون های مختلف آترازین (نانوکپسول های پلیمری، نانو کره ها و نانوذرات جامد چربی) با هدف کاهش اثرات و مقدار این علف کش در محیط زیست تولید شده است (Oliveira et al, 2015a, b, c). استفاده از تکنیک های کپسوله کردن سبب محافظت از عامل فعال در برابر تغییرات شیمیایی و تخریب میکروبیولوژیکی می شود (Pereira et al., 2014). از علف کش های آترازین در فرم نانوکپسول های پلی (اپسیلون-کاپرولاکتون) (PCL) حاوی آترازین، آمترین و سیمازین برای مبارزه با علف های هرز استفاده می شود که سمیت کمتری برای سلولهای لنفوسیت انسانی تا غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر دارد. گیاه Allium cepa در غلظت های ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر هم اثر منفی اندکی متحمل می شود(Grillo et al, 2012). کلمنته و همکاران (۲۰۱۳) اثر نانوکپسول PCL را که حاوی آترازین و آمترین (با غلظت ۱,۵ - ۳۰ میلی گرم در لیتر)است را بر روی موجودات آبزی Pseudokirchneriella subcapitata (جلبک) و Daphnia similis بررسی کردند. مشاهده شد در حضور این سم کپسوله سازی سلول کاهش می یابد و لنفوسیت، آسیب می بیند در حالی که استفاده از فرمول فوق سبب سمیت کمتر در جلبک، اما سمیت بالاتر در دافنه می شود ، که می تواند به دلیل وجود ترکیبات دیگر مانند سورفاکتانت ها در فرمولاسیون باشد. پریرا و همکاران (۲۰۱۴)، با بررسی آترازین موجود در نانوذرات PCL دریافتند سم کارایی بیشتری در کنترل علف های هرز دارد کاهش تحرک آترازین در خاک و کاهش سمیت ژنتیکی هم مشاهده شد. فرمولاسیون با غلظت معادل ۲,۵ کیلوگرم در هکتار، قبلاً اثرات منفی بر کروموزوم Allium cepa داشت. غلظتهای مختلف (۰,۷، ۲,۱، ۶,۳، ۱۸ و ۵۴ میکروگرم در میلی لیتر) توسط پریرا بررسی شد (Pereira et al., 2014). اثر این سم بر Brassica juncea (ارگانیسم هدف) بررسی شد. نانوکپسولهای PCL حاوی آترازین به غلظت ۲۰۰ گرم در هکتار کاهش یافت و اثرات منفی آن بر علف هرز مذکور با کاهش فتوسنتز کاملا مشهود بود. اما بر سایر گیاهان اثری نداشت بر روی گیاه (Zea mays L.)، نانوکپسول PCL خالی و پر از آترازین (با غلظت ۲۰۰۰ و ۲۰۰ گرم در هکتار) آزمایش شد و هیچ اثر سوئی بر جای نماند. این نانو ذره می تواند به عنوان ابزاری ایمن، در کنترل علف های هرز و بدون تأثیر بر سایر گیاهان مورد استفاده قرار گیرد (Oliveira و همکاران، c۲۰۱۵). در آزمایشات دیگری از اثر نانوکپسول PCL حاوی آترازین (در غلظت های ۰، ۱، ۵، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک خاک) بر بی مهرگان خاک Enchytraeus crypticus،تحقیق شد و مشاهده شد که نانوکپسول خالی بر گونه تأثیر نمی گذارد، در حالی که نانوکپسولهای پرشده از آترازین اثراتی دارند که با اثرات علف کش آزاد غیر فرموله متفاوت است، دلیل این امر می تواند

مکانیسم های مختلف جذب و انتشار آترازین در کپسول نانو، باشد (Gomes et al., 2019) آندراد و همکاران (۲۰۱۹) از ماهی Prochilodus lineatus برای آزمایش اثر نانوذرات PCL آترازین (با غلظت ۲ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر) استفاده کردند. نتایج، نشان می دهد که نانوکپسولاسیون علف کش از این گونه ماهی در برابر اثرات آن محافظت می کند. اولیویرا و همکاران (b۲۰۱۵) نانوذرات جامد لیپیدی (SLN) را که با آترازین پر شده است، در ترکیب با سیمازین استفاده گردند، اثبات شد سم بر آفت هدف رافانوس raphanistrum (در غلظت ۳ و ۰,۳ کیلوگرم در هکتار)، موثر است در حالی که سمیت برای سایر ارگانیسم هاکاهش یافته است. استفاده از فرمولاسیون فوق کاهش سمیت سلولی برای سلولهای فیبروبلاست (در غلظتهای ۱۵,۶، ۲۵,۲۵ و ۶۲,۵ میکروگرم در میلی لیتر) موش را داشت و سمیت گیاهی هم کمتر بود (با غلظت ۳ و ۰,۳ کیلوگرم در هکتار). ژاک و همکاران (۲۰۱۷) اثر این نانوذرات را روی نماتد Caenorhabditis elegans (با غلظت های ۱/۰ - ۵/۰)mg.m بر لیتر)، بررسی کردند و مشاهده شد سمیت کمتر می شود. در کارهای اخیر Xiao-Ting و Wang (۲۰۱۹)، نانوذرات پلی اتیلن حاوی آترازین (اسید لاکتیک-اسید- گلیکولیک اسید) تولید و مشخص شد (با توجه به مورفولوژی، اندازه، کارایی کپسوله سازی و نحوه آزاد سازی) علف کش تأثیر کمی بر محیط زیست دارد و خسارت احتمالی کشاورزان را به حداقل می رساند، اگرچه برای ارزیابی سمیت آن کار بیشتری در محیط های مختلف لازم است. تاورنا و همکاران (۲۰۱۸) از میکروسفرهای لیگنین دار همراه با ریزذرات آترازین، استفاده کردند که علاوه بر افزایش کارآمدی علف کش، میزان شستشو در خاک، در مقایسه با آترازین آزاد کمتر می باشد. اگرچه روش نیازمند آزمون های دقیق تر بر نحوه اثر بر محیط زیست است. مطالعات نشان می دهند که آترازین محصور شده می تواند به عنوان یک جایگزین سازگار با محیط زیست استفاده شود، و کاهش سمیت به دلیل ویژگی های روش آزاد سازی. نانو / میکروکپسولاسیون منجر به اقدام موثر در برابر ارگانیسم هدف می شود ، در حالی که سمیت کمی برای گونه های غیر هدف دارد. مطالعات سم شناسی آترازین با فرمولاسیون نانو نیاز است، بر روی گونه های دیگر محیط های آبزی و خشکی آزموده شود. علاوه بر این، این نانو ذرات باید در روش های زیستی که خاک های مختلف با دما و رطوبت متغیر را شبیه سازی می کنند، آزمایش شوند

۶- بحث و نتیجه گیری

اثرات آترازین و مالاتیون محدود به ارگانیسم هدف نیست و درمحیط وسیع تری اثر گذار بوده، در چرخه زندگی گونه های بسیاری وارد می شود. آترازین به عنوان یک علف کش موثر و مالاتیون آفت کش مناسب، برای کنترل ارگانیسم های هدف بکار می رود ولی در عمل به گونه های دیگر هم آسیب میزند و توانایی زیادی در آلوده کردن اکوسیستم های آبی و خشکی دارد. این سموم می توانند باعث مرگ موجودات آبزی شوند. اگر غلظت موثر سم را با فناوری نانو کم کنیم، و سم آسانتر به ارگانیسم هدف برسد با آزاد شدن عامل فعال در تماس با هدف، دوزهای کمتری نیازست (ده برابر کمتر از دوزهای معمول)، کارآمدی فعالیت علف کش فناوری شده بصورت نانو در آزمایشگاه تایید گشته است (Oliveira et al. 2015)، آزمایش های سم شناسی نشان داده اند که نانومواد حاوی آفت کش ها عموما برای سایر موجودات کشنده نیستند. ورود نانومواد در حوزه کشاورزی گامی به سوی اقدامات پایدارتر، کاهش آسیب به سلامت انسان و محیط زیست و استفاده کارآمدتر از سموم دفع آفات است، (Damalas & Eleftherohorinos, 2016 ، ۲۰۱۶ ؛ژاک و همکاران، ۲۰۱۷). فرمولاسیون های ترکیبات نانو باید از نظر کارایی سمیت، میزان تولید، ترکیب، تخریب، سود وهزینه. در مقایسه با روشهای مرسوم بررسی و ارزیابی شود. (Andrade et al, 2019 ؛ Fraceto et al, 2016 ؛ Jacques et al., 2017 ؛ Kah et al, 2018). با تدوین چارچوب های نظارتی برای استفاده از فناوری نانو در کشاورزی گام مهمی در بهبود محیط زیست برداشته می شود. البته، مداخلات موفق نانوتکنولوژی نیاز به همکاری بین منطقه ای، تحقیقات علمی، توسعه سیاست ها و فناوری های صنعتی دارد (Kah et al, 2019 ؛ Mahawar and Prasann, 2018).

بنابراین اثرات این دو سم به ارگانیسم هدف محدود نمی شود.

- در غلظت های سازگار با محیط زیست مربوطه، می تواند اثرات کشنده در موجودات آبی می شود.

- رشد ، تولید مثل و رفتار بسیاری از گونه های آبزی تأثیر می گذارند.
- کپسول نانو سم به طور بالقوه می تواند برای کاهش عوارض جانبی آن مورد استفاده قرار گیرد.

مراجع

1. Abbott DP, Prentice DE, Cherry CP (1983). Mononuclear cell leukemia in aged Sprague-Dawley rats. *Vet Pathol*, 20(4):434–9.
2. Ackerman, F., 2007. The Economics of Atrazine. Int. J. Occup. Environ. Health 13, 437–445.
3. Andrade, L.L., Pereira, A.E.S., Fraceto, L.F., Martinez, C.B.R., (2019). Can atrazine loaded nanocapsules reduce the toxic effects of this herbicide on the fish *Prochilodus lineatus*? A multibiomarker approach. Sci. Total Environ. 663, 548–559.
4. Chhipa, H. Chapter 6 - Applications of nanotechnology in agriculture. In: GURTLER, Volker; BALL, Andrew S.; SONI, Sarvesh (Orgs.). Methods in Microbiology. Nanotechnology. [S.l.]: Academic Press, (2019). 46 v. p. 115–142.
5. Dornelles, M.F., Oliveira, G.T., (2014). Effect of atrazine, glyphosate and quinclorac on biochemical parameters, lipid peroxidation and survival in bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). Arch. Environ. Contam. Toxicol. 66, 415–429.
6. Forney, D.R., Davis, D.E., (1981). Effects of low concentrations of herbicides on submersed aquatic plants. Weed Sci. 29, 677–685.
7. Fraceto, L.F., Grillo, R., Medeiros, G.A., Scognamiglio, V., Rea, G., Bartolucci, C., (2016). Nanotechnology in agriculture: which innovation potential does it have? Front. Environ. Sci. 4, 1–5.
8. Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G., 2001. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. Environ. Int. 26, 483–495.
9. Gomes, S.I.L., Scott-Fordsmand, J.J., Campos, E.V.R., Grillo, R., Fraceto, L.F., Amorim, M.J.B., (2019). On the safety of nanoformulations to non-target soil invertebrates – an atrazine case study. Enviro. Sci.: Nano 6, 1950–1958.
10. Holem, R., Hopkins, W. A., & Talent, L. G. (2006). Effect of acute exposure to malathion and lead on sprint performance of the western fence lizard (Sceloporus occidentalis). *Archives of environmental contamination and toxicology*, *51*(1), 111-116.
11. Jablonowski, N.D., Schäffer, A., Burauel, P., (2011). Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. Environ. Sci. Pollut. Res. 18, 328–331.
12. Jacques, M.T., Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Fraceto, L.F., Ávila, D.S., 2017. Safety assessment of nanopesticides using the roundworm *Caenorhabditis elegans*. Ecotoxicol. Environ. Saf. 139, 245–253
13. Jin, R., Ke, J., (2002). Impact of atrazine disposal on the water resources of the Yang River in Zhangjiakou area in China. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 68, 893–900.
14. Londoño, D.K., Siegfried, B.D., Lydy, M.J., (2004). Atrazine induction of a family 4cytochrome
15. P450 gene in *Chironomus tentans* (Diptera: Chironomidae). Chemosphere 56, 701–706.
16. Jin, Y., Liu, Z., Peng, T., Fu, Z., (2015). The toxicity of chlorpyrifos on the early life stage of zebrafish: a survey on the endpoints at development, locomotor behavior, oxidative stress and immunotoxicity. Fish. Shellfish Immunol. 43 (2), 405e414.
17. Kah, M., Tufenkji, N., White, J.C., (2019). Nano-enabled strategies to enhance crop nutrition and protection. Nat. Nanotechnol. 14, 532–540.
18. Kadian, N., Gupta, A., Satya, S., Mehta, R.K., Malik, A., (2008). Biodegradation of herbicide (atrazine) in contaminated soil using various bioprocessed materials. Bioresour. Technol. 99, 4642–4647.
19. Kim, Ki-Hyun, Kabir, E., Jahan, S.A., 2017. Exposure to pesticides and the associated human health effects. Sci. Total Environ. 575, 525–535.
20. Lal, C., Kumar, V., Ranjan, A., Das, V., Kumar, N., Kishore, K., & Bhattacharya, S. (2004). Evaluation of cholinesterase level in an endemic population exposed to malathion suspension formulation as a vector control measure. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, *99*(2), 219-221.

21. Lorber-Pascal, S., Laurent, F., (2011). Phytoremediation Techniques for Pesticide Contaminations. – In: Lichtfouse, E. (ed.) Alternative Farming Systems, Biotechnology, Drought Stress and Ecological Fertilization. Sustainable Agriculture Reviews 6. Berlin: Springer, 77–105.
22. Lowry, G.V., Avellan, A., Gilbertson, L.M., (2019). Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution. Nat. Nanotechnol. 14, 517–522.
23. Lushchak, V.I., Matviishyna, T.M., Husaka, V.V., Storey, J.M., Storey, K.B., (2018). Pesticide toxicity: a mechanistic approach. Experimental and Clinical Sciences 17, 1101–1136.
24. Machera K, Goumenou M, Kapetanakis E, Kalamarakis A, Glass CR (2003). Determination of potential dermal and inhalation operator exposure to Malathion in greenhouses with the whole body dosimetry method. *Ann Occup Hyg*, 47(1):61–70.
25. Marchi, G., Marchi, E.C.S., Guimarães, T.G. Herbicidas: mecanismos de ação e USO. Embrapa Cerrados, Planaltina, DF, (2008).
26. Matzrafi, M., Seiwert, B., Reemtsma, T., Rubin, B., Peleg, Z.,(2016). Climate change increases the risk of herbicide-resistant weeds due to enhanced detoxification. Planta 244 (6), 1217e1227
27. Mulla, M. S., Mian, L. S., & Kawecki, J. A. (1981). Distribution, transport, and fate of the insecticides Malathion and parathion in the environment. In *Residue Reviews* (pp. 1-159): Springer
28. Nödler, K., Licha, T., Voutsa, D.,(2013). Twenty years later – Atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. Mar. Pollut. Bull. 70, 112–118.
29. Nwani, C.D., Lakra, W.S., Nagpure, N.S., Kumar, R., Kushwaha, B., Srivastava, S. K.,(2010). Toxicity of the herbicide atrazine: effects on lipid peroxidation and activities of antioxidant enzymes in the freshwater fish *Channa punctatus* (Bloch). Int. J. Environ. Res. Public Health 7, 3298–3312.
30. Oliveira, H.C., Stolf-Moreira, R., Martinez, C.B.R., Grillo, R., Jesus, M.B., Fraceto, L.F., (2015a). Nanoencapsulation enhances the post-emergence herbicidal activity of atrazine against mustard plants. Plos One 10, 1–12.
31. Oliveira, J.L., Campos, E.V.R., Silva, C.M.G., Pasquoto, T., Lima R., Fraceto, L.F (2015b). Solid lipid nanoparticles co-loaded with simazine and atrazine: preparation, characterization, and evaluation of herbicidal activity. J. Agric. Food Chem. 63, 422–432.
32. Oliveira, H. C., Stolf-Moreira, R., Martinez, C.B.R., Sousa, G.F.M., Grillo, R., Jesus, M.B., Fraceto, L.F., (2015c). Evaluation of the side effects of poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules containing atrazine toward maize plants. Front. Chem. 3, 1–9.
33. Panuwet, P., Prapamontol, T., Chantara, S., & Barr, D. B. (2009). Urinary pesticide metabolites in school students from northern Thailand. *International journal of hygiene and environmental health*, *212*(3), 288-297.
34. Pereira, A.E.S., Grillo, R., Mello, N.F.S., Rosa, A.H., Fraceto, L.F., (2014). Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. J. Hazard. Mater. 268, 207–215.
35. Rocha, T.L., Gomes, T., Sousa, V.S., Mestre, N.C., Bebianno, M.J., (2015). Ecotoxicological impact of engineered nanomaterials in bivalve molluscs: An overview. Mar. Environ. Res. 111, 74–88.
36. Schmidt, A.M., Sengupta, N., Saski, C.A., Noorai, R.E., Baldwin, W.S., (2017). RNA sequencing indicates that atrazine induces multiple detoxification genes in *Daphnia magna* and this is a potential source of its mixture interactions with other chemicals. Chemosphere 189, 699–708.
37. Singh, S., Kumar, V., Chauhan, A., Datta, S., Wani, A.B., Singh, N., Singh, J., (2018). Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazin. Environ. Chem. Lett. 16, 211–237.
38. Snyder, M.N., Henderson, W.M., Glinski, D.A., Purucker, S.T., (2017). Biomarker analysis of American toad (*Anaxyrus americanus*) and grey tree frog (*Hyla versicolor*) tadpoles following exposure to atrazine. Aquat. Toxicol. 182, 184–193.
39. Solomon, K.R., Baker, D.B., Richards, R.P., Dixon, K.R., Klaine, S.J., La Point, T.W., Kendall, R.J., Weisskopf, C.P., Giddings, J.M., Giesy, J.P., Hall, L.W.Jr., Williams, W.M., (1996). Risk assessment of atrazine in North American surface waters. Environ. Toxicol. Chem. 15, 31–76.

40. Souza, P.M.S., Lobo, F.A., Rosa, A.H., Fraceto, L.F., (2012). Desenvolvimento de nanocápsulas de poli-e-caprolactona contendo o herbicida atrazina. Quim. Nova 35, 132–137.
41. Stara, A., Kouba, A., Velisek, J., (2018). Biochemical and histological effects of sub-chronic exposure to atrazine in crayfish *Cherax destructor*. Chem. Biol. Interact. 291, 95–102.
42. Sun, J.T., Pan, L.L., Zhan, Y., Tsang, D.C.W., Zhu, L.Z., LI, X.D., (2017). Atrazine contamination in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China and associated health risks. Environ. Geochem. Health 39, 369–378.
43. Taverna, M.E., Busatto, C.A., Lescano, M.R., Nicolau, V.V., Zalazar, C.S., Meira, G.R., Estenoz, D.A., (2018). Microparticles based on ionic and organosolv lignins for the controlled release of atrazine. J. Hazard. Mater. 359, 139–147.
44. Wang, S., Zhang, Q., Zheng, S., Chen, M., Zhao, F., Xu. S., (2019). Atrazine exposure triggers common carp neutrophil apoptosis via the CYP450s/ROS pathway. Fish Shellfish Immunol. 89, 551–557.
45. Ware, G., & Whitacre, D. (2004). The Pesticide Book, 6th. *Meister Media Worldwide, Willoughby, OH*, 3-5.
46. Wesseling, C., Corriols, M., & Bravo, V. (2005). Acute pesticide poisoning and pesticide registration in Central America. *Toxicology and applied pharmacology*, *207*(2), 697-705.

A review of Potential Effects of Atrazine and Malathion on the Environment: Prospects for Nanotechnology Usage

Abstract

The herbicide atrazine and the pesticide malathion were introduced in the late 1950s and widely used to control weeds and pests in fields before and after crop growth, which has been controversial due to its high potential for environmental pollution. In agriculture, the implementation of sustainable practices can reduce the negative effects of toxins. The effects of atrazine and malathion on the environment were studied, focusing on aquatic species, the use of nanocapsules to reduce its effects was investigated. When consuming atrazine and malathion in the released environment, it causes contamination of soil, sediments, farms, pastures, drinking water reservoirs, groundwater, streams, lakes, rivers, seas and even glaciers. In aquatic ecosystems, atrazine and malathion can change living conditions, damaging the food chain of many species, including marine organisms. Nano-formulation of atrazine and malathion is a way to reduce the side effects of toxins in terrestrial and aquatic ecosystems. In toxicological studies, nano-formulations improve targeted and active toxin transport. By reducing the dose, the same effectiveness is possible with the new formulation. For more detailed analysis, the potential for nanoparticle cytotoxicity should be tested on different species of the ecosystem.

Keywords: aquatic organism, ecotoxicity, nanotechnology, triazin, malathion.