

# اندازه‌گیری بقایای سموم کشاورزی ارگانوکلره در رودخانه‌های استان مازندران از طریق دستگاه GC-ECD پس از پیش‌تغلیظ به روش استخراج فاز جامد

شیوا دهقان آبکنار\*<sup>۱</sup>، سیدمرتضی حسینی<sup>۲</sup>، حسین اسماعیلی قلزوم<sup>۳</sup>، قربانعلی خدابخشی<sup>۴</sup>، ناصر مهرداد<sup>۵</sup>

۱. استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه، مازندران

hosseini\_m@ut.ac.ir

۲. استادیار گروه نانویوتکنولوژی، دانشکده علوم و فنون، دانشگاه تهران

Amir1352hs@yahoo.com

۳. مربی گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه، مازندران

Khodabakhshi84@yahoo.com

۴. کارشناس ارشد سازمان آب منطقه‌ای مازندران، مازندران

mehrdadi@ut.ac.ir

۵. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۲/۳۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۲۸

## چکیده

سموم کشاورزی ارگانوکلره به علت خاصیت تجمعی، سرطان‌زایی و تأثیر در سیستم عصبی انسان اهمیت زیادی دارند. این سموم به علت طبیعت لیپوفیلیک، آبگریزی و سرعت پایین تخریب شیمیایی و بیولوژیکی، در بافت‌های بیولوژیکی جمع و وارد چرخه غذایی می‌شوند بنابراین، این آلاینده‌ها در حد غلظت نانو می‌توانند خطر جدی برای سلامت انسان محسوب شوند. از آنجا که رودخانه‌ها مهم‌ترین منبع آب آشامیدنی محسوب می‌شوند، بررسی کیفیت آب آن‌ها از جهت حضور آفت‌کش‌ها قبل از استفاده در جوامع بسیار مهم است. در این مطالعه، غلظت بقایای سموم کشاورزی ارگانوکلره در ۶ ایستگاه از ۲ رودخانه استان مازندران (تالار و تجن) طی ماه‌های مختلف سال اندازه‌گیری شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، پیش‌تغلیظ سموم در نمونه‌ها به روش استخراج فاز جامد صورت گرفت و آنالیز نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی از طریق دستگاه GC-ECD انجام شد. از بین ۲۰ نوع سم اندازه‌گیری شده بالاترین غلظت مربوط به سموم لیندان، هپتا کلر، 4,4'-DDE و 4,4'-DDD است. با توجه به نتایج، تمامی غلظت‌های اندازه‌گیری شده کمتر از ماکزیمم مقدار کل آلودگی اعلام شده از سوی سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا (EPA) برای سموم ارگانوکلره است. با وجود این، از بین ایستگاه‌های مورد مطالعه، ایستگاه کردخیل دارای حداکثر آلودگی تشخیص داده شد. بررسی نقشه‌های کاربری و شیب اراضی نشان می‌دهد که ایستگاه کردخیل به علت حداقل ارتفاع و شیب و با کاربری اراضی کشاورزی با سطح زیاد، نسبت به سایر ایستگاه‌ها باقیمانده سموم کشاورزی بیشتری دارد.

## کلیدواژه

استخراج فاز جامد، رودخانه، سموم ارگانوکلره (OCPs)، کروماتوگرافی گازی.

## ۱. سرآغاز

در ماتریس‌های محیطی گوناگون نظیر خاک، آب و هوا

مشاهده و اندازه‌گیری می‌شوند (Rajendran et al., 2005; )

(Zulin et al., 2002).

آفت‌کش‌های بسیاری با ترکیب شیمیایی متفاوت در سراسر

دنیا به کار می‌روند که به علت مصرف وسیع آن‌ها همواره

شویش کامل آنالیت‌ها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی است. بدین ترتیب محلول تغلیظ‌شده‌ای از آنالیت‌ها به دست می‌آید. همچنین، می‌توان ملکول‌های استخراج‌شده را به وسیله حرارت‌دادن از طریق جریان ملایمی از گاز حامل بی‌اثر از ذرات جامد جدا کرد. این کار، روش مناسبی برای انتقال ملکول‌ها به درون دستگاه گاز کروماتوگرافی برای آنالیز آن‌هاست.

بقایای سموم ارگانوکلره در نمونه‌های محیطی مختلفی از جمله نمونه آب (Mmualefe et al., 2009)، غذا (Tieyu et al., 2005)، ماهی (Hosseini et al., 2008)، شیر (Dahmardeh Behrooz et al., 2009) و بدن انسان (Cerrillo et al., 2005) اندازه‌گیری شده است.

سموم ارگانوکلره (OCPs) شامل گروه DDT<sup>۳</sup> (دی کلرو دی فنیل تری کلرو اتان)، ایزومرهای HCB<sup>۴</sup> (هگزاکلرو بنزن)، آلدین، دی آلدین، اندرین، کلردان، توکسافن، هپتاکلر، هپتاکلر اپوکسید، متوکسی کلر و HCH<sup>۵</sup> (هگزاکلروسیکلوهگزان) است.

مصرف بی‌رویه سموم کشاورزی علاوه بر مشکلات اقتصادی، خسارات جبران‌ناپذیری را به محیط‌زیست و اکوسیستم‌ها وارد می‌کند و سبب به هم خوردن تعادل اکولوژیک در منابع مختلف نظیر آب و خاک می‌شود. کشورهای پیشرفته استفاده از بسیاری از سموم ارگانوکلره را به علت آثار سمی آن در انسان و اکوسیستم از سال‌ها پیش ممنوع کرده‌اند، اما در برخی کشورهای در حال توسعه این سموم به علت ارزان بودن و تأثیر بالای آن‌ها همچنان تولید و استفاده می‌شوند. در کشورهای پیشرفته سمومی مانند ددت سال‌هاست تولید و مصرف نشده، اما باز هم مقادیر ناچیزی از آن‌ها در نمونه‌های محیطی مشاهده شده است (Hung et al., 2002).

از آنجا که رفع آلودگی محیط‌زیست از مواد شیمیایی آلی به آسانی انجام‌پذیر نیست و این ترکیبات آثار نامطلوب مستقیم و غیرمستقیمی در اکوسیستم وارد می‌کنند، می‌بایست نکات ایمنی را در خصوص تولید، انباشت و

از بین مواد آلوده‌کننده در طبیعت سموم ارگانوکلره (OCPs)<sup>۱</sup> به علت سمیت بالا و سرطان‌زایی نگرانی زیادی در جوامع به وجود آورده‌اند (Ali, et al., 2008). سموم ارگانوکلره (OCPs) به علت طبیعت لیپوفیلیک، آبگریزی و سرعت پایین تخریب شیمیایی و بیولوژیکی، در بافت‌های بیولوژیکی تجمع و غلظت آن‌ها افزایش می‌یابد و وارد چرخه غذایی می‌شوند (Mmualefe et al., 2009). بنابراین، این آلاینده‌ها در حد غلظت نانو می‌توانند خطر جدی برای سلامتی انسان محسوب شوند. از آنجا که رودخانه‌ها مهم‌ترین منبع آب آشامیدنی محسوب می‌شوند، بررسی کیفیت آب در جوامع قبل از استفاده از جهت حضور آفت‌کش‌ها بسیار مهم است. استفاده از کروماتوگرافی گازی به‌منزله روش استاندارد برای اندازه‌گیری سموم ارگانوکلره به ثبت رسیده است. با وجود این، استفاده از روش‌های پیش‌تغلیظی که بتوان به کمک آن‌ها مقادیر ناچیز این آفت‌کش‌ها را تعیین کرد، ضروری به نظر می‌رسد. به این منظور استفاده از روش استخراج فاز جامد همراه کروماتوگرافی گازی روش بسیار متداول برای بررسی و اندازه‌گیری سموم ارگانوکلره (OCPs) در ماتریس‌های مختلف است (Gonçalves et al., 2007; Ozkoc et al., 2007; Xue et al., 2006; Wolska et al., 1999).

در استخراج فاز جامد (SPE)<sup>۲</sup> آنالیت‌ها از یک فاز مایع یا گاز به یک فاز جامد استخراج می‌شوند. معمولاً فاز جامد شامل ذرات کوچک و متخلخلی از سیلیکاست که به یک فاز آلی یا پلیمر آلی (مثل پلی‌استیرن دارای پیوند عرضی) پیوند داده شده‌اند. این استخراج را می‌توان به صورت ناپیوسته انجام داد که در آن ماده استخراج‌کننده به خوبی با محلول نمونه مایع مخلوط می‌شود. روش متداول‌تر در شیمی تجزیه به این صورت است که ماده استخراج‌کننده جامد را در لوله کوچک انباشته می‌کنند و نمونه مایع را از درون آن عبور می‌دهند.

مواد استخراج‌شده را می‌توان با شستشو از طریق یک حلال مناسب جدا کرد. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای

کارتریج با ۱۰ میلی‌لیتر حلال اتیل استات شسته و در ظروف شیشه‌ای ۱۵ میلی‌لیتری جمع‌آوری می‌شود و برای حذف آب در آن‌ها از نمک سولفات سدیم بدون آب استفاده می‌شود.

نمونه استخراج شده از طریق جریان ملایمی از گاز نیتروژن در دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی‌گراد در حمام آب، تغلیظ و در نهایت حجم آن به ۰/۵ میلی‌لیتر می‌رسد و ۱ میکرولیتر از آن به دستگاه GC-ECD تزریق می‌شود (Ali et al., 2008).

#### ۴.۲. شرایط دستگاه کروماتوگرافی

آنالیزهای GC-ECD با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC 6890 N Agilent مجهز به ستون HP-5 به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر و دتکتور ECD انجام شد. ۱ μl از هر یک از آنالیت‌ها از طریق دریچه تزریق Split/Splitless در مد Splitless و در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد تزریق شد. دمای ستون از ۵۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۵°C/min بالا برده و ۱ دقیقه در دمای ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. سپس، تا دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۲°C/min بالا برده و به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. پس از آن تا دمای ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۱۰°C/min بالا برده و به مدت ۲ دقیقه در دمای ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد. دمای دتکتور ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود و از گاز نیتروژن با سرعت جریان ۰/۹ ml/min به‌منزله گاز حامل استفاده شد.

#### ۵.۲. ایستگاه‌های نمونه‌برداری

محدوده مورد مطالعه و آنالیز سموم در نواحی مختلف رودخانه تار و تجن شامل ایستگاه‌های تالار کیاکلا، تالار شیرگاه، کسلیان، کردخیل، ظالم‌رود و ریگ‌چشمه است. موقعیت این ایستگاه‌ها در استان مازندران در شکل ۱ نشان داده شده است.

جابه‌جایی این مواد به طور کامل رعایت کرد. بدین ترتیب می‌توان از پراکنش آلودگی ناشی از این مواد به طور قابل ملاحظه‌ای جلوگیری کرد.

#### ۲. مواد و روش‌ها

##### ۲.۱. مواد شیمیایی

سولفات سدیم، پتاکلو نیتروبنزن، متانول، اتیل استات و سایر ترکیب‌های شیمیایی از کمپانی مرک<sup>۶</sup> آلمان خریداری شدند. انواع آفت‌کش‌ها از کمپانی سیگما-آلدریج<sup>۷</sup> و محلول استاندارد آن‌ها از انحلال ۱۰ mg از هر کدام از آفت‌کش‌ها در داخل ۱۰ ml متانول تهیه شدند.

##### ۲.۲. تجهیزات

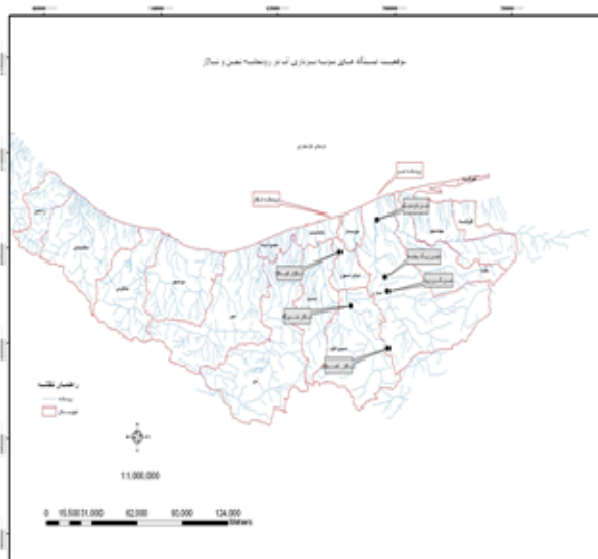
به منظور پیش‌تغلیظ سموم به روش استخراج فاز جامد از کارتریج‌های LiChrolut® EN, 6ml خریداری شده از کمپانی مرک آلمان استفاده شد.

اندازه‌گیری غلظت سموم از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به دتکتور الکترون گیراندازی (GC-ECD)<sup>۸</sup> GC 6890 N Agilent انجام شد.

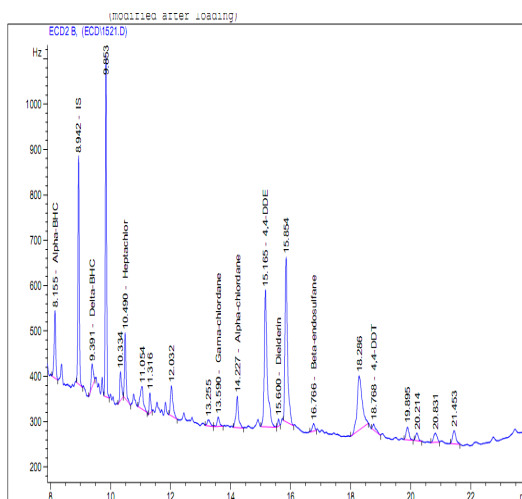
#### ۳.۲. روش آماده‌سازی نمونه‌های آب

در ابتدا ۵۰۰ میلی‌لیتر از هر نمونه با استفاده از فیلتر فیبر شیشه‌ای با منافذ ۰/۵ میکرون صاف می‌شود. پس از صاف کردن به نمونه‌ها استاندارد داخلی، پتاکلو نیتروبنزن اضافه می‌شود.

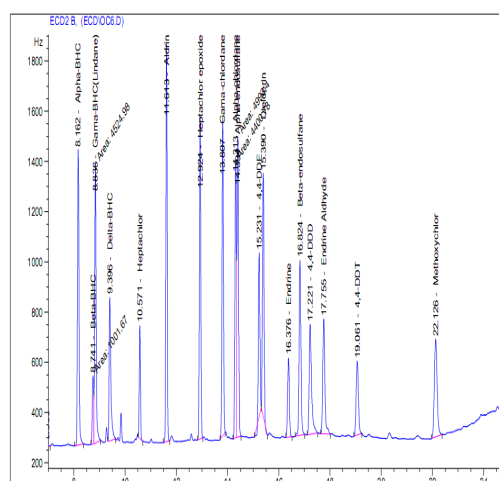
در این تحقیق از روش استخراج فاز جامد (SPE) برای استخراج سموم کلره استفاده شده است. به منظور انجام استخراج و پیش‌تغلیظ از کارتریج LiChrolut® EN, 6ml (کد ۱۱۹۶۹۱) حاوی ۵۰۰ میلی‌گرم فاز پرکننده استفاده می‌شود. قبل از عبور نمونه، ابتدا کارتریج با ۱۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه آماده، سپس ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه با سرعت حدود ۷ تا ۱۰ میلی‌لیتر در دقیقه از کارتریج عبور داده می‌شود. سموم جذب‌شده روی



شکل ۱. موقعیت ایستگاه‌های نمونه برداری آب در رودخانه تجن و تارن



شکل ۳. کروماتوگرام سموم ارگانوکلر در یک نمونه از آب رودخانه



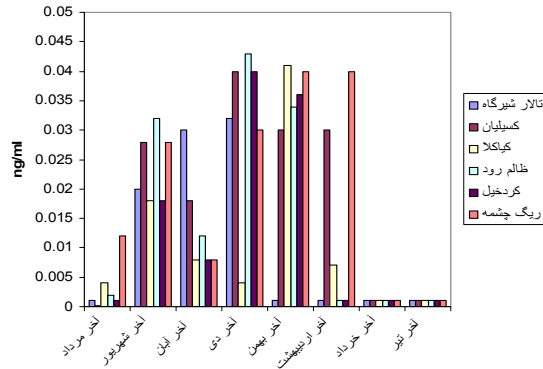
شکل ۲. کروماتوگرام سموم ارگانوکلر در یک نمونه استاندارد

استاندارد نسبی روش برای پنج بار اندازه گیری ۳/۲ درصد محاسبه شد.

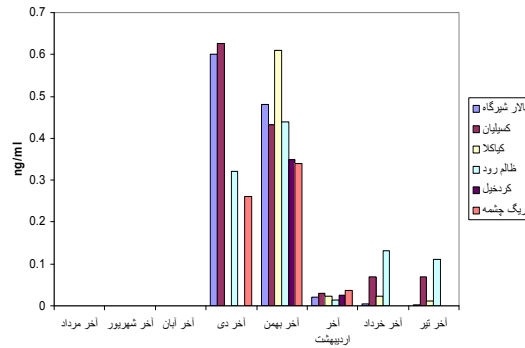
پس از استخراج اطلاعات از دستگاه کروماتوگرافی نتایج ایستگاه‌هاچی مختلف نمونه برداری با یکدیگر مقایسه شدند. تغییرات ماهیانه غلظت سموم در ماه‌های مختلف سال در شش ایستگاه، روی نمودار شکل‌های ۴ تا ۹ نشان داده شده است.

### ۳. بحث و نتیجه گیری

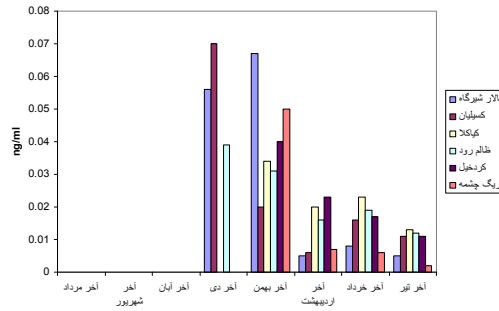
برای بررسی قابلیت روش SPE در اندازه گیری آفت‌کش‌ها ابتدا یک نمونه آب که با مخلوط استاندارد سموم تهیه شده بود، با این روش آنالیز شد. نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. شکل مناسب کروماتوگرام نشان می‌دهد روش انجام شده برای جداسازی سموم مناسب است. در این نمونه استاندارد درصد بازیابی سموم با روش استخراج فاز جامد انجام شده، بین ۸۹ تا ۹۶ درصد و انحراف



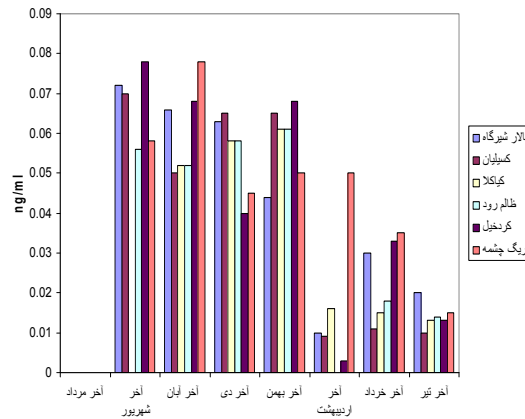
شکل ۴. مقادیر اندازه‌گیری شده سم  $\gamma$ BHC در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف



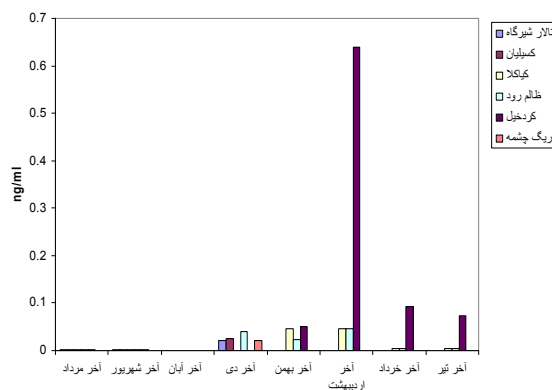
شکل ۵. مقادیر اندازه‌گیری شده سم  $\delta$ BHC در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف



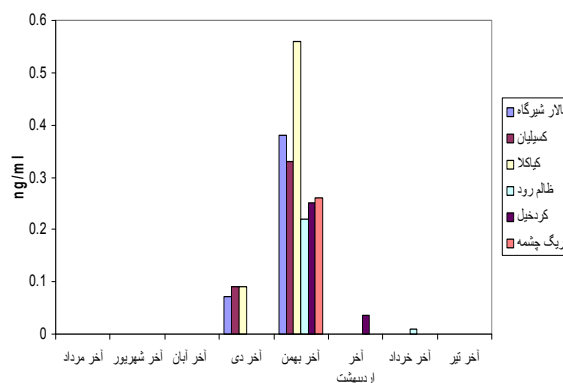
شکل ۶. مقادیر اندازه‌گیری شده سم  $\alpha$ BHC در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف



شکل ۷. مقادیر اندازه‌گیری شده سم Heptachlor در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف



شکل ۸. مقادیر اندازه‌گیری شده سم 4,4-DDE در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف



شکل ۹. مقادیر اندازه‌گیری شده سم 4,4-DDD در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف

این سموم در ایران توزیع نشده است، اما از آنجا که این مواد پایدارند و بقایای آن‌ها تا سال‌ها در طبیعت باقی می‌ماند و به علت طبیعت لیپوفیلیک، آبگریزی و سرعت پایین تخریب شیمیایی و بیولوژیکی، در بافت‌های بیولوژیکی تجمع می‌یابند و با افزایش غلظت وارد چرخه غذایی می‌شوند، لازم است این مطالعات و اندازه‌گیری‌ها به طور مستمر در کشور صورت گیرد. برای مثال، این سموم در ماهی‌های دریای خزر در سال ۲۰۰۶ در ایران گزارش شده است (Ebadi and shokrzadeh, 2006).

همچنین، اندازه‌گیری سموم ارگانوکلره (OCPs) در شیر مادران منطقه شمال ایران نشان داده است که این سموم در شیر مادرانی که چند بار در هفته از ماهی تغذیه می‌کرده‌اند به طور معنی‌داری بیشتر از شیر مادرانی بوده که یک بار در هفته از ماهی استفاده کرده‌اند (Dahmardeh Behrooz et al., 2009).

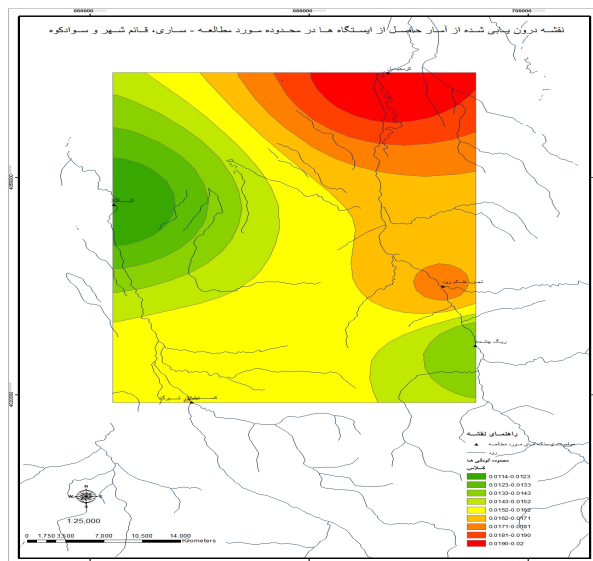
مقادیر میانگین سموم ارگانوکلره طی یک سال و در ایستگاه‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده و مقایسه نتایج با ماکزیمم مقدار کل آلودگی اعلام‌شده سازمان بهداشت جهانی (WHO)<sup>۹</sup> و آژانس حفاظت محیط‌زیست (EPA)<sup>۱۰</sup> آمریکا صورت گرفته است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود از بین سموم اندازه‌گیری‌شده، بالاترین غلظت مربوط به لیندان، 4,4'-DDE و 4,4'-DDD است، اما به طور کلی تمامی مقادیر ناچیز و پایین‌تر از حد مجازند. با توجه به گزارش‌ها مصرف سموم ارگانوکلره (OCPs) از سال ۱۹۸۹ در ایران از سوی مسئولان ذی‌ربط ممنوع شده است، اما چون اطلاعاتی از مقادیر ذخیره‌شده در انبارهای استان مازندران، که قطب کشاورزی در ایران محسوب می‌شود، وجود ندارد به نظر می‌رسد تا چند سال پس از آن نیز این سموم به علت هزینه کم استفاده شده‌اند. بنابراین، بالغ بر ۲۰ سال است که

جدول ۱. مقادیر میانگین سموم ارگانوکلره طی یک سال و در ایستگاه‌های مختلف

سموم	مقدار سموم (ng/ml)						ماکزیم مقدار کل آلودگی اعلام شده از سوی EPA و WHO
	تالار شیرگاه	کسیلیان	ظالم‌رود	کیاکلا	کردخیل	ریگ چشمه	
$\alpha$ -BHC $\beta$ -BHC $\gamma$ -BHC(lindane) $\delta$ -BHC	۰/۱۸۰	۰/۱۹۵	۰/۱۶۰	۰/۱۰۳	۰/۰۹۹	۰/۱۰۸	$\sum_{BHC} 4 \text{ ng/ml}$
Heptachlor heptachlor epoxide	۰/۰۳۸	۰/۰۳۶	۰/۰۳۴	۰/۰۳۱	۰/۰۳۸	۰/۰۴۱	$\sum_{hep} 100 \text{ ng/ml}$
Aldrine dieldrine	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹	$\sum_{di+al} 30 \text{ ng/ml}$
$\alpha$ -chlordane $\gamma$ -chlordane	۰/۰۰۸	۰/۰۱۱	۰/۰۱۸	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۲۵	$\sum_{\gamma+\alpha} 30 \text{ ng/ml}$
endosulfan I, II, sulfate	۰/۰۲۲	۰/۰۴۰	۰/۰۲۷	۰/۰۲۱	۰/۰۳۷	۰/۰۱۸	$\sum_{enII+I} 30 \text{ ng/ml}$
4,4'-DDE 4,4'-DDD 4,4'-DDT	۰/۰۶۰	۰/۰۵۶	۰/۰۵۵	۰/۰۸۲	۰/۱۴۶	۰/۰۳۴	$\sum_{DD} 100 \text{ ng/ml}$
endrine endrine aldehyde endrine ketone	۰/۰۶۰	۰/۰۳۴	۰/۰۳۸	۰/۰۶۵	۰/۰۶۴	۰/۰۷۶	$\sum_{End} 20 \text{ ng/ml}$
Methoxychlor	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳	۰/۰۱۵	۰/۰۰۲	۴۰ ng/ml

به علت حداقل ارتفاع و شیب و با کاربری اراضی کشاورزی با سطح زیاد، باقیمانده سموم مصرفی در سنوات گذشته هنوز به مقدار اندک وجود دارد و مقدار آن بنا به دلیل گفته شده، نسبت به سایر ایستگاه‌ها بیشتر است.

با توجه به موقعیت ایستگاه‌های مورد مطالعه، شاهد آن هستیم که ایستگاه کردخیل دارای حداکثر آلودگی است (شکل ۱۰). با بررسی نقشه‌های کاربری اراضی و شیب آن‌ها و با توجه به اینکه سموم مورد مطالعه مربوط به اراضی کشاورزی‌اند، می‌توان دریافت که در این ایستگاه



شکل ۱۰. نقشه درون‌یابی شده از نتایج آنالیز سموم در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلف

## ۴. جمع‌بندی و پیشنهادها

این مطالعه اطلاعات اولیه‌ای را در خصوص بقایای حشره‌کش‌های آلی کلردار در برخی رودخانه‌های استان مازندران ارائه می‌دهد. غلظت‌های محاسبه‌شده در نمونه‌های آبی قابل توجه نیستند، اما همواره باید این نکته را مد نظر قرار داد که به علت تجمع زیستی این سموم در چرخه‌ی حیاتی مانند تجمع در بافت چربی موجودات دریایی و فرآورده‌های لبنیاتی و ... ممکن است غلظت آن‌ها در این نمونه‌ها قابل توجه و مصرف زیاد این گونه‌های غذایی مضر باشد، بنابراین لازم است این مطالعات و اندازه‌گیری‌ها به طور مستمر در کشور صورت گیرد.

لذا می‌توان برای آینده راهکارهای زیر را ارائه داد:

بررسی ادواری میزان باقیمانده سموم در آب‌های طبیعی، محصولات کشاورزی و فرآورده‌های دریایی ایجاد بانک اطلاعاتی آلاینده‌ها در سطح استان استفاده از روش‌های نوین بیولوژیکی مبارزه با انواع آفات گیاهی استفاده از بیوفیلترهای بومی (مانند پوسته شلتوک، جلبک‌های دریایی و ...) استفاده از تکنولوژی‌های نوین مانند نانوتکنولوژی و

بیوتکنولوژی در امر حذف و کاهش سموم و آلاینده‌ها (مانند نانوجاذب‌های ژئولیتی، سیلیسی، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات مغناطیس و ...)

## تشکر و قدردانی

تحقیق حاضر با حمایت مالی معاونت فنی و پژوهش‌های شرکت سهامی مدیریت منابع آب ایران (دفتر امور پژوهشی و پشتیبانی علمی) انجام شده است که بدین وسیله نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## یادداشت‌ها

1. Organochlorine pesticides
2. Solid phase extraction
3. Dichlorodiphenyltrichloroethane
4. Hexachlorobenzene
5. Hexachlorocyclohexane
6. Merk
7. Sigma-Aldrich
8. Gas Chromatography–Electron Capture Detector
9. World Health Organization
10. Environmental Protection Agency
11. Dichlorodiphenyldichloroethylene
12. Dichlorodiphenyldichloroethane

## منابع

- Ali, I., Singh, P., Rawat, M.S.M. and Bodoni, A. 2008. Analysis of Organochlorine Pesticides in the Hidron River Water, India. *Journal of Environmental Protection Science* 2, 47-53.
- Cerrillo, I., Granada, A., Lopez-Espinoza, M.J., Olmos, B., Jimenez, M., Cano, A., Olea, N. and Olea-Serrano, MF. 2005. Endosulfan and its metabolites in fertile women, placenta, cord blood, and human milk. *Environmental Research* 98, 233-239.
- Dahmardeh Behrooz, R., Esmaili Sari, A., Bahramifar, N. and Ghasempouri, S.M. 2009. Organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in human milk from the Southern Coast of Caspian Sea, Iran. *Chemosphere* 74, 931-937.
- Ebadi, A.G. and Shokrzadeh, M. 2006. A survey and measurement of residues of lindane (organochlorine pesticides) in four species of the most consumed fish in the Caspian Sea (Iran). *Toxicol. Ind. Health* 22, 53-58.
- Gonçalves, C.M., Silva, J.C. and Alpendurada, MF. 2007. Evaluation of the Pesticide Contamination of Groundwater Sampled over Two Years from a Vulnerable Zone in Portugal. *J Agric Food Chem*; 55(15), 6227-35.
- Hosseini, S.V., Dahmardeh Behrooz, R., Esmaili-Sari, A., Bahramifar, N., Hosseini, S.M., Tahergorabi, R., Hosseini, S.F. and Feás, X. 2008. Contamination by organochlorine compounds in the edible tissue of four sturgeon species from the Caspian Sea (Iran). *Chemosphere* 73, 972-979.
- Hung, D.Q. and Thiemann, W. 2002. Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere* 47, 357-367.



- Mmualefe, L.C., Torto, N., Huntsman-Mapila, P. and Mbongwe, B. 2009. Headspace solid phase microextraction in the determination of pesticides in water samples from the Okavango Delta with gas chromatography-electron capture detection and time-of-flight mass spectrometry. *Microchemical Journal* 91, 239-244.
- Ozkoc, HB., Bakan, G. and Ariman, S. 2007. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides along the Black Sea coast. *Environ Geo Chem Health*; 29(1) 59-68.
- Rajendran, RB., Imagawa, T., Tao, H. and Ramesh, R. 2005. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India. *Environment International* 31, 503-512.
- Tieyu, W., Yonglong, L., Hong, Z. and Yajuan, S. 2005. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. *Environment International* 31, 813-821.
- Wolska, L., Wiergowski, M. and Galer, K. 1999. Sample preparation for GC analysis of selected pesticides in surface water. *Chemosphere*; 39(9), 1477-86.
- Xue, N., Zhang, D. and Xu, X. 2006. Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir. *Water Res*; 40(2), 183-194.
- Zulin, Z., Huasheng, H., Xinhong, W., Jianqing, L., Weiqi, C. and Li, X. 2002. Determination and load of organophosphorus and organochlorine pesticides at water from Jiulong River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin* 45, 397-402.