

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

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

۱. استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه، مازندران  
hosseini\_m@ut.ac.ir
۲. استادیار گروه نانوپیوتکنولوژی، دانشکده علوم و فنون، دانشگاه تهران  
Amir1352hs@yahoo.com
۳. مریب 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، سلطان‌زایی و تأثیر در سیستم عصبی انسان اهمیت زیادی دارد. این سموم به علت طبیعت لپووفیلیک، 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 منع آب آشامیدنی محسوب می‌شوند، بررسی کیفیت آب آن‌ها از جهت حضور آفت‌کشن‌ها 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، پیش‌تغییظ 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 ماذکریم مقدار کل آводگی 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 حداقل آводگی تشخیص داده شد. بررسی نقشه‌های کاربری و شب اراضی نشان می‌دهد که ایستگاه کردخیل به علت حداقل ارتفاع و شب 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.

در ماتریس‌های محیطی گوناگون نظری خاک، آب و هوا

مشاهده و اندازه‌گیری می‌شوند (Rajendran et al., 2005; Zulin et al., 2002)

آفت‌کشن‌های بسیاری با ترکیب شیمیایی متفاوت در سراسر

دنیا به کار می‌روند که به علت مصرف وسیع آن‌ها همواره

## ۱. سرآغاز

Email: Dehghan54@yahoo.com

\*نویسنده مسئول: تلفن تماس: ۰۹۱۱۱۱۷۴۷۶۷

شویش کامل آنالیت‌ها، بسیار کمتر از حجم نمونه اصلی است. بدین ترتیب محلول تغلیظ‌شده‌ای از آنالیت‌ها به دست می‌آید. همچنین، می‌توان ملکول‌های استخراج شده را به وسیله حرارت‌دادن از طریق جربان 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) (et al., 2005)، 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> (دی‌کلرو دی فنیل تری کلرو اتان)، ایزومرهای HCB<sup>۴</sup> (هگزاکلرو بنزن)، آلدرين، دی آلدرين، اندرین، کلردان، توکسافن، هپتاکلر، هپتاکلر اپوكسید، متوكسی کلر و HCH<sup>۵</sup> (هگزاکلروسیکلوهگزان) است.

صرف بی‌رویه سموم کشاورزی علاوه بر مشکلات اقتصادی، خسارات جرمان‌ناپذیری را به محیط‌زیست و اکوسیستم‌ها وارد می‌کند و سبب به هم خوردن تعادل اکولوژیک در منابع مختلف نظیر آب و خاک می‌شود. کشورهای پیشرفت‌هه استفاده از بسیاری از سموم ارگانوکلره را به علت آثار سمی آن در انسان و اکوسیستم از سال‌ها پیش منوع کرده‌اند، اما در برخی کشورهای در حال توسعه این سموم به علت ارزان‌بودن و تأثیر بالای آن‌ها همچنان تولید و استفاده می‌شوند. در کشورهای پیشرفت‌هه سومومی مانند ددت سال‌هاست تولید و صرف 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 آلى 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 سوموم ارگانوکلره (OCPs)<sup>۱</sup> به علت سمیت بالا و سرطان‌زاگی نگرانی زیادی در جوامع به وجود آورده‌اند (Ali, et al., 2008). سوموم 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 به منزله 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 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 مخلخلی 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 استخراج شده را می‌توان با شستشو از طریق یک حلال مناسب جدا کرد. معمولاً حجم حلال مورد نیاز برای

کارتريج با ۱۰ میلی لیتر حلال اتيل استات شسته و در ظروف شيشه‌اي ۱۵ ميلی لیتری جمع آوري می شود و برای حذف آب در آنها از نمک سولفات سدیم بدون آب استفاده می شود.

نمونه استخراج شده از طريق جريان ملائمی از گاز نيتروژن در دمای ۲۵-۳۰ درجه سانتی گراد در حمام آب، تغليظ و در نهايىت حجم آن به ۰/۰ ميلی لیتر می رسد و ۱ ميكروليتر از آن به دستگاه GC-ECD تزرير می شود (Ali et al., 2008).

#### ۴.۲. شرایط دستگاه کروماتوگرافی

آناليزهای GC-ECD با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC 6890 N Agilent مجهز به ستون ۵ HP به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲ ميلی متر و ضخامت فاز ساكن ۰/۲۵ ميكرومتر و دتكتور ECD انجام شد. ۱μ از هر يك از آناليت ها از طريق دريچه تزرير Split/Splitless در مد Splitless و در دمای ۲۶۰ درجه سانتی گراد تزرير شد. دمای ستون از ۵۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۵°C/min بالا برده و ۱ دقيقه در دمای ۲۱۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. سپس، تا دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۲۰°C/min بالا برده و به مدت ۵ دقيقه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. پس از آن تا دمای ۲۹۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۰°C/min بالا برده و به مدت ۲ دقيقه در دمای ۲۹۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شد. دمای دتكتور ۳۰۰ درجه سانتی گراد بود و از گاز نيتروژن با سرعت جريان ۹ml/min به منزله گاز حامل استفاده شد.

#### ۵. ايستگاههای نمونه برداری

محدوده مورد مطالعه و آناليز سموم در نواحی مختلف رودخانه تالار و تجن شامل ايستگاههای تالار كياكل، تالار شيرگاه، كسيليليان، كردخيل، ظالم رود و ريج چشمه است. موقعیت اين ايستگاهها در استان مازندران در شکل ۱ نشان داده شده است.

جابه جایی اين مواد به طور كامل رعایت کرد. بدین ترتیب می توان از پراکنش آلودگی ناشی از اين مواد به طور قابل ملاحظه ای جلوگیری کرد.

### ۲. مواد و روش‌ها

#### ۲.۱. مواد شیمیایی

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

#### ۲.۲. تجهیزات

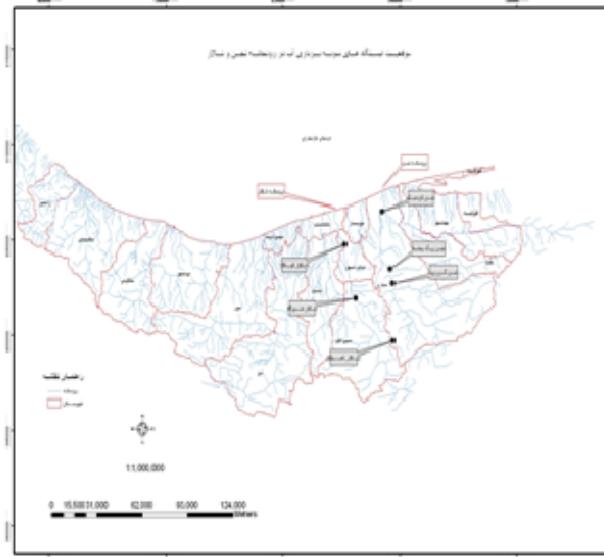
به منظور پيش‌تغليظ سموم به روش استخراج فاز جامد از کارتريج‌های LiChrolut® EN,6ml خریداری شده از کمپانی مرک آلمان استفاده شد.

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

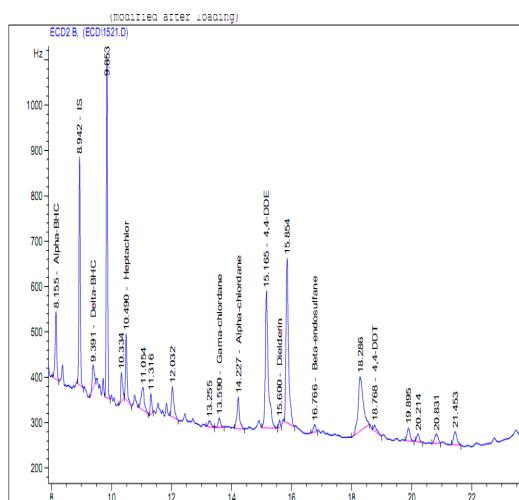
#### ۳. روش آماده‌سازی نمونه‌های آب

در ابتدا ۵۰۰ ميلی لیتر از هر نمونه با استفاده از فيلتر فيبر شيشه‌اي با منافذ ۰/۵ ميكرون صاف می شود. پس از صاف کردن به نمونه‌ها استاندارد داخلی، پتاکلرو نیتروبنزن اضافه می شود.

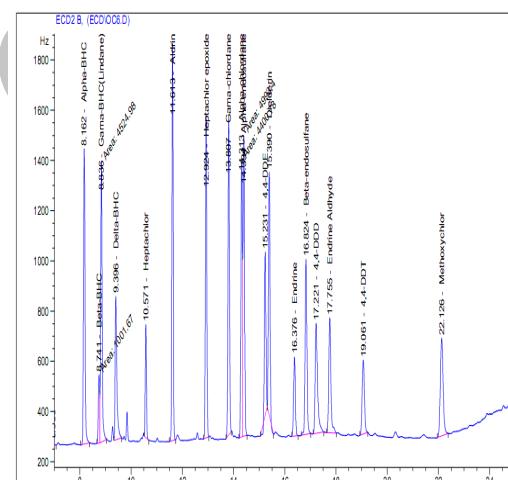
در اين تحقيق از روش استخراج فاز جامد (SPE) برای استخراج سموم کاره استفاده شده است. به منظور انجام استخراج و پيش‌تغليظ از کارتريج LiChrolut® EN,6ml (کد ۱۱۹۶۹۱) حاوي ۵۰۰ ميلی گرم فاز پرکنده استفاده می شود. قبل از عبور نمونه، ابتدا کارتريج با ۱۰ ميلی لیتر متانول و ۱۰ ميلی لیتر آب ديونيزه آماده، سپس ۵۰۰ ميلی لیتر نمونه با سرعت حدود ۷ تا ۱۰ ميلی لیتر در دقيقه از کارتريج عبور داده می شود. سموم جذب شده روی



شکل ۱. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری آب در رودخانه تجن و تلار



شکل ۲. کروماتوگرام سموم ارگانوکلری در یک نمونه از آب رودخانه



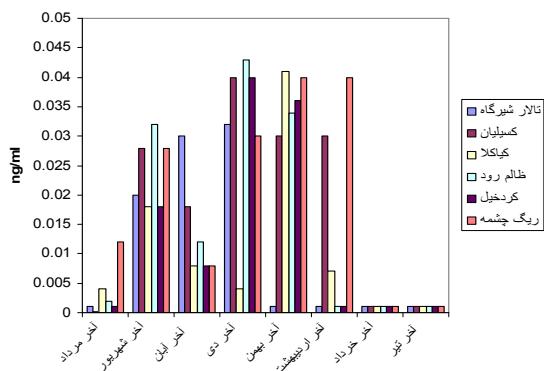
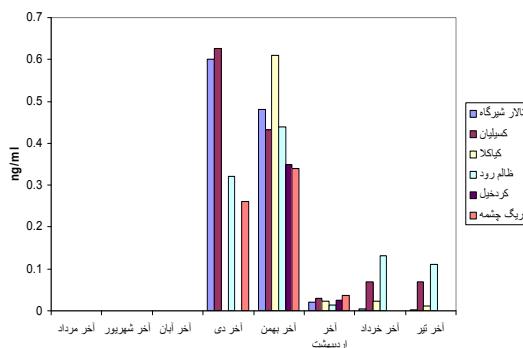
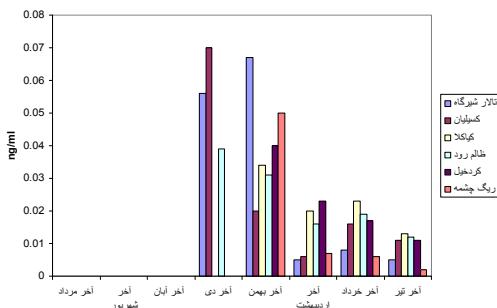
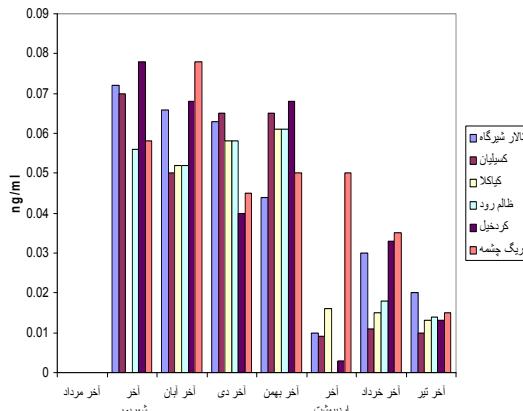
شکل ۳. کروماتوگرام سموم ارگانوکلری در یک نمونه استاندارد

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

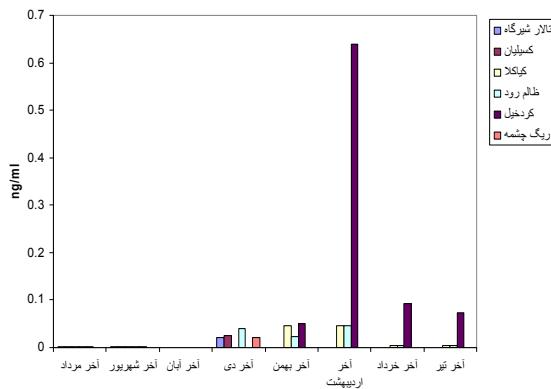
پس از استخراج اطلاعات از دستگاه کروماتوگرافی نتایج ایستگاه‌هاچی مختلف نمونه‌برداری با یکدیگر مقایسه شدند. تغییرات ماهیانه غلظت سموم در ماههای مختلف سال در شش ایستگاه، روی نمودار شکل‌های ۴ تا ۹ نشان داده شده است.

### ۳. بحث و نتیجه‌گیری

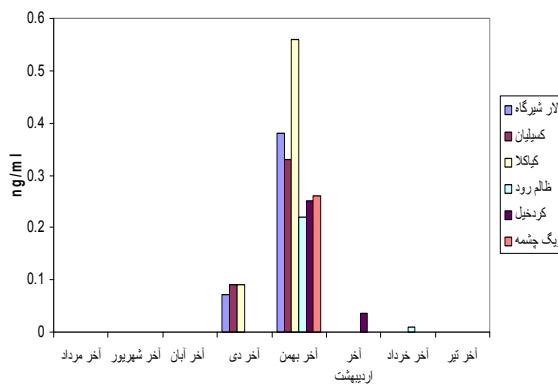
برای بررسی قابلیت روش SPE در اندازه‌گیری آفتکش‌ها ابتدا یک نمونه آب که با مخلوط استاندارد سموم تهیه شده بود، با این روش آنالیز شد. نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. شکل مناسب کروماتوگرام نشان می‌دهد روش انجام‌شده برای جداسازی سموم مناسب است. در این نمونه استاندارد درصد بازیابی سموم با روش استخراج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

شکل ۴. مقادیر اندازه‌گیری شده سم  $\gamma$ BHC در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلفشکل ۵. مقادیر اندازه‌گیری شده سم  $\delta$ BHC در ایستگاه‌ها و ماه‌های مختلفشکل 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 تحریب 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 ماه‌های دریایی 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 می‌کردند به طور معنی‌داری بیشتر از شیر مادرانی بوده که یک بار در هفته از ماهی استفاده کردند (Dahmardeh et al., 2009).

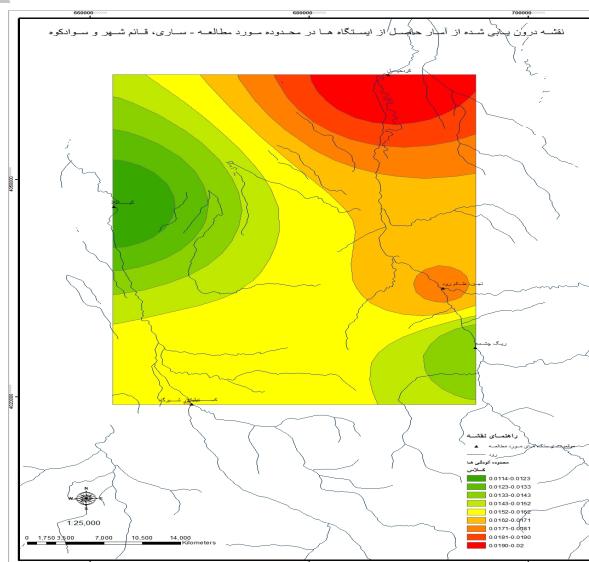
مقادیر میانگین سموم ارگانوکلره طی یک سال و در ایستگاه‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده و مقایسه نتایج با ماکزیمم مقدار کل آلودگی اعلام شده سازمان بهداشت جهانی (WHO)<sup>۹</sup> و آژانس حفاظت محیط‌زیست (EPA)<sup>۱۰</sup> امریکا صورت گرفته است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود از بین سموم اندازه‌گیری شده، بالاترین غلظت مربوط به لیندان، ۴,4'-DDE<sup>۱۱</sup> و ۴,4'-DDD<sup>۱۲</sup> 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 ذخیره شده 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. مقدادیر میانگین سموم ارگانوکلر طی یک سال و در ایستگاه‌های مختلف

سموم	مقدار سموم (ng/ml)						ماکزیمم مقدار کل آلودگی اعلام شده از EPA و WHO سوی
	تالار شیرگاه	کسیلیان	ظالم رود	کیاکلا	کردخیل	ریگ چشم	
$\alpha$ -BHC $\beta$ -BHC $\gamma$ -BHC(lindane) $\delta$ -BHC	۰/۱۸۰	۰/۱۹۵	۰/۱۶۰	۰/۱۰۳	۰/۰۹۹	۰/۱۰۸	$\sum_{\text{BHC}} ۴ \text{ ng/ml}$
Heptachlor heptachlor epoxide	۰/۰۳۸	۰/۰۲۶	۰/۰۳۴	۰/۰۳۱	۰/۰۳۸	۰/۰۴۱	$\sum_{\text{hep}} ۱۰۰ \text{ ng/ml}$
Aldrine dieldrine	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴	۰/۰۰۸	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۹	$\sum_{\text{di+al}} ۳۰ \text{ ng/ml}$
$\alpha$ -chlordan $\gamma$ -chlordan	۰/۰۰۸	۰/۰۱۱	۰/۰۱۸	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۲۵	$\sum_{\gamma+\alpha} ۳۰ \text{ ng/ml}$
endosulfan I, II, sulfate	۰/۰۲۲	۰/۰۴۰	۰/۰۲۷	۰/۰۲۱	۰/۰۳۷	۰/۰۱۸	$\sum_{\text{enII+I}} ۳۰ \text{ ng/ml}$
4,4'-DDE 4,4'-DDD 4,4'-DDT	۰/۰۶۰	۰/۰۵۶	۰/۰۵۵	۰/۰۸۲	۰/۱۴۶	۰/۰۳۴	$\sum_{\text{DD}} ۱۰۰ \text{ ng/ml}$
endrine endrine aldehyde endrine ketone	۰/۰۶۰	۰/۰۳۴	۰/۰۳۸	۰/۰۶۵	۰/۰۶۴	۰/۰۷۶	$\sum_{\text{End}} ۳۰ \text{ ng/ml}$
Methoxychlor	۰/۰۰۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳	۰/۰۱۵	۰/۰۰۲	۴۰ ng/ml

به علمت حداقل ارتفاع و شیب و با کاربری اراضی کشاورزی با سطح زیاد، باقیمانده سموم مصرفی در سال‌های 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 حداقل 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 درون یابی شده از نتایج آنالیز سموم در ایستگاه‌ها و ماههای مختلف

بیوتکنولوژی در امر حذف و کاهش سموم و آلاینده‌ها (مانند نانوجاذب‌های زئولیتی، سیلیسی، نانولوله‌های کربنی و نانوذرات مغناطیسی 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 بدین‌وسیله نویسنده‌گان 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

### ۴. جمع‌بندی و پیشنهادها

این مطالعه اطلاعات اولیه‌ای را در خصوص بقایای حشره‌کش‌های آلی کلردار در برخی رودخانه‌های استان مازندران ارائه می‌دهد. غلط‌تۀای محاسبه شده در نمونه‌های آبی قابل توجه نیستند، اما همواره باید این نکته را مد نظر قرار داد که به علت تجمع زیستی این سموم در چرخه حیاتی مانند تجمع در بافت چربی موجودات دریایی و فراورده‌های لبیناتی و ... ممکن است غلط‌تۀ 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 شلتوك، جلبک‌های دریایی و ...)

استفاده از تکنولوژی‌های نوین مانند نانوتکنولوژی و

### 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, JC. 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, H.B., 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, R.B., 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.