

نقش کاربری‌های اطراف رودخانه سیاهرود قائم‌شهر روی باقیمانده‌آفتکش‌های ارگانوفسفره و ارگانوکلره موجود در آب و رسوب

کامیار طاهری^۱، نادر بهرامی‌فر^{۲*}، حمیدرضا مرادی^۳، محسن احمدپور^۴

۱. کارشناس ارشد محیط‌زیست از دانشگاه تربیت مدرس، پردیس نور
kamyartaheri@yahoo.com
۲. دانشیار گروه محیط‌زیست دانشگاه تربیت مدرس، پردیس نور
۳. دانشیار گروه آبخیزداری دانشگاه تربیت مدرس، پردیس نور
morady5hr@yahoo.com
۴. دانشجوی دکتری محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
m_ahmadpour_en@yahoo.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۸

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۸/۳

چکیده

در این تحقیق تأثیر کاربری‌های اطراف رودخانه سیاهرود قائم‌شهر روی غلظت باقیمانده‌آفتکش‌ها در آب و رسوب بررسی شد. ۱۱ سم ارگانوکلره (β -HCH, α -HCH, deldrin, Aldrine, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 2,4'-DDE, 2,4'-DDD) و ۳ سم ارگانوفسفره (Edifenphos و Diazinon, Chlorpyrifos) در آب و رسوب رودخانه سیاهرود قائم‌شهر در ۷ ایستگاه (۷ کاربری) و در سه فصل تابستان (فصل پرمصرف) بهار (فصل خشک یا کم‌باران) و پاییز (فصل تر یا پر باران) نمونه‌برداری شدند. سموم موجود در آب از طریق کارت‌تریج و حلال شستشودهنده اتیل استات و سموم موجود در رسوبات با روش حلال-حلال (نرمال هگزان-دی کلرومتان) و حمام فراصوتی استخراج شدند و برای تمیزسازی از ستون حاوی فلورسیل نیمه‌فعال استفاده شد و از طریق دستگاه GC/ECD اندازه‌گیری شدند. در نمونه‌های آب مقدار غلظت DDT از مقدار LOD تا ۰/۰۵۰ و سیکلودی آن‌ها از LOD تا ۰/۰۲۰ و HCH از LOD تا ۰/۷۸۰ و آفتکش‌های ارگانوفسفره تا ۱/۸۶ $\mu\text{g/l}$ و در نمونه‌های رسوب DDT از LOD تا ۰/۰۸۰ و سیکلودی آن‌ها تا ۰/۰۴۰ $\mu\text{g/gdw}$ و HCH تا ۰/۱۷۰ $\mu\text{g/gdw}$ و آفتکش‌های ارگانوفسفره تا ۳/۲۹ $\mu\text{g/gdw}$ بوده است. نتایج نشان می‌دهد که در خصوص بقایای سموم ارگانوکلره در آب، بیشترین تأثیر را کاربری مسکونی و بعد از آن کاربری کشاورزی داشته و در رسوب بیشترین تأثیر برای کاربری کشاورزی و مسکونی بوده است و در خصوص بقایای سموم ارگانوفسفره، هم در آب هم در رسوب، به ترتیب کاربری‌های کشاورزی و باغات، مسکونی و کشاورزی (شالیکاری) بیشترین تأثیر را داشته‌اند. کمترین تأثیرات مربوط به کاربری‌های جنگل، کشاورزی ۱، مسکونی ۱ (شهر قائم‌شهر) و کشاورزی ۳ است. در تمامی نمونه‌های آب و رسوب، در همه ایستگاه‌ها و در سه فصل، غلظت سموم آلی فسفره به علت مصرف فعلی آن‌ها بیشتر بود.

کلیدواژه

آلودگی، آب، سموم آلی، رسوب، گاز کروماتوگرافی.

۱. سرآغاز

سلامت عمومی و گونه‌های غیرهدف منجر شده است. باید توجه کرد که بعضی از حشرات و قارچ‌ها در مقابل ترکیبات شیمیایی به مرور زمان مقاوم می‌شوند و بدین ترتیب کشاورزان، پس از گذشت مدتی از استعمال،

آلودگی ناشی از آفتکش‌ها در آب به علت آثار بلندمدت و سمیت بالای آن‌ها به منزله مشکل زیست محیطی در چند دهه اخیر، به نگرانی در خصوص

پایش و ارزیابی اکوسیستم های این ناحیه و بررسی خطر آلودگی ضروری است (Heidari, 2003). در رودخانه سیاهرود مطالعه اندکی روی آفت‌کش‌ها و مطالعاتی نیز روی فلزات سنگین انجام شده است که در یکی از این پژوهش‌ها که در ایستگاه‌های مشابه تحقیق حاضر نمونه‌برداری شده، نشان داد که فلزات کادمیوم و سرب در تمامی نمونه‌ها بالاتر از میانگین رسوبات جهانی بوده‌اند و منشأ آن‌ها را انسان زاد و ناشی از تخلیه فاضلاب صنایع نساجی و زباله به داخل رودخانه احتمال داده‌اند (رستمی و قشلاقی، ۱۳۹۱). در حال حاضر نگرانی زیادی در خصوص استفاده بی‌رویه یا سوءاستفاده از آفتکش‌ها و تأثیرات آن در محیط‌زیست و سلامت انسان وجود دارد و این نگرانی تا حدی است که نیاز به برنامه‌های کاهش استفاده از آفتکش‌ها را به‌منزله قسمتی از راهبرد اصلی کشاورزی و دیگر کاربری‌ها می‌طلبد. فقدان اطلاعات پایه‌ای در خصوص آفتکش‌ها در آب‌های سطحی، محدودیتی برای تعیین مقادیر استاندارد است که بر اساس آن بتوان برنامه‌های کاهش استفاده از آفتکش‌ها را تنظیم کرد. با توجه به توضیحات، اهمیت پایش آلودگی ناشی از حشره‌کش‌ها و رابطه آن با کاربری‌های مربوطه در رودخانه سیاهرود که یکی از رودخانه‌های مهم شمال کشور هم از نظر فعالیت‌های انسانی و هم از نظر زیست‌محیطی است به خوبی نمایان می‌شود.

۲. مواد و روش‌ها

تمامی استانداردهای سموم و استاندارد داخلی (پنتاکلرونیتروبنزن) از آلمان و شرکت زیگما آلدریچ^۱ و حلال‌های نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، دی‌اتیل‌اتر، متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE)^۲، مس، اسید نیتریک، سولفات سدیم، فلوریسیل از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. حوزه رودخانه سیاهرود با مساحتی بالغ بر ۱۰۰۷۰ هکتار در استان مازندران و شهرستان قائم‌شهر و جویبار است (شکل ۱).

غلظت‌های بالاتری را مصرف می‌کنند که به نگرانی در خصوص بقایای سموم و تأثیر آن در محیط‌زیست منجر می‌شود (Sudo et al., 2002).

آلودگی آب بدون منبع متمرکز از طیف وسیعی از فعالیت‌های انسانی سرچشمه می‌گیرد که در آن آلاینده‌ها منبع ورودی قابل مشاهده و معینی ندارند. واضح است که یافتن آلودگی با منبع نامعین و اندازه‌گیری و کنترل آن بسیار مشکل تر از منابع آلوده‌کننده با منبع معین است. در بسیاری از کشورها، تمامی انواع فعالیت‌های کشاورزی و کاربری زمین، به‌منزله کانون‌های نامتمرکز در نظر گرفته شده‌اند. مشخصات اصلی منابع نامتمرکز عبارت‌اند از اینکه آن‌ها به شرایط هیدرولوژیکی آب‌شناختی واکنش نشان می‌دهند، به راحتی و مستقیماً قابل سنجش و کنترل نیستند. بنابراین، برای قانونمندی آن‌ها مشکل وجود دارد و تمرکزشان روی زمین و امور مدیریتی وابسته به آن دشوار است.

آلاینده‌های آلی پایدار ترکیباتی با گسترش وسیع در محیط‌زیست‌اند که به‌منزله یکی از مشکلات آلودگی جهان شناخته می‌شوند. این ترکیبات به علت خواص آبگریزی می‌توانند در بدن موجودات زنده تجمع و از طریق زنجیره غذایی انتقال یابند (Corsolini et al., 2005). با تخلیه ترکیبات آلاینده آلی پایدار به محیط‌های آبی، معمولاً این ترکیبات در سه فاز آب، رسوب و موجودات آبی پراکنده می‌شوند (Pandit et al., 2006). رسوبات از مهم‌ترین مکان‌ها برای ته‌نشست این سموم در محیط‌های آبی‌اند (Voorspoels et al., 2004). مطالعه رسوبات به‌منزله مهم‌ترین راه‌ها برای ورود این سموم به بدن ارگانیزم‌های آبی به خصوص برای موجوداتی که در رسوبات زندگی می‌کنند و به آن وابسته‌اند ضروری است (Pruell et al., 1993). علاوه بر این، تجزیه و تحلیل این سموم در رسوبات اطلاعات زیادی را درباره منابع تولید این سموم نشان می‌دهد (Guas et al., 2001).

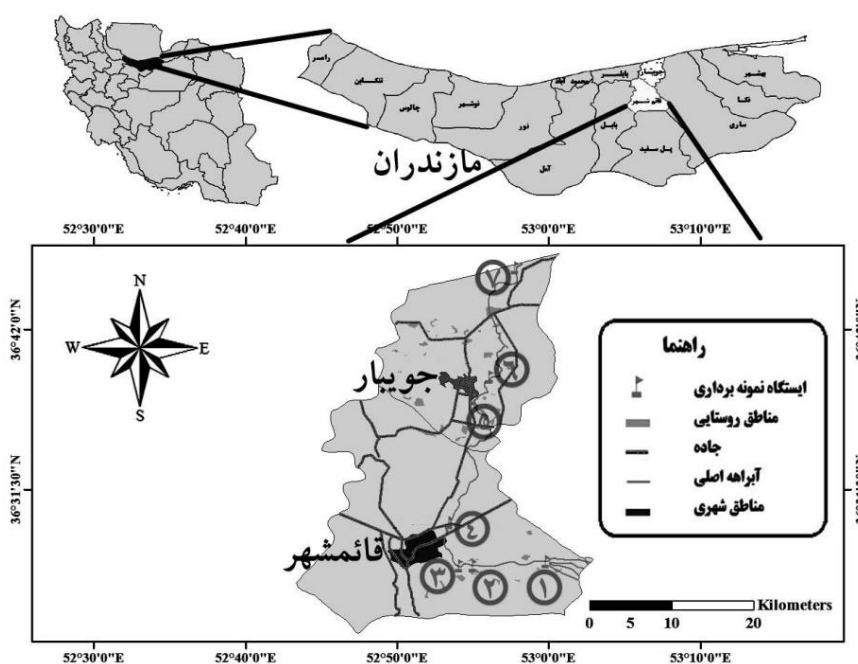
با توجه به حجم بالای فعالیت‌های کشاورزی در شمال کشور و مصرف ۶۰ درصد کل آفت‌کش‌ها، به نظر می‌رسد

قبل با حلال استون شستشو شده بودند، قرار گرفتند و داخل یخ به آزمایشگاه منتقل شدند.

نمونه‌های آب ابتدا با فیلتر فیبر شیشه‌ای با منافذ ۰/۵ میکرومتر صاف شدند. ۵۰۰ میلی لیتر از هر نمونه جدا و به هر کدام ۵۰ میکرولیتر از استاندارد داخلی PCNB (پتاکلرو نیترو بنزن) با غلظت ۵ میکروگرم بر لیتر اضافه شد. برای استخراج و پیش‌تغلیظ سموم از کارتریج فاز جامد (مدل TELOS SPE Column ENV 200 mg/3ml) استفاده شد. ابتدا کارتریج با ۱۰ میلی لیتر متانول، سپس ۱۰ میلی لیتر آب مقطر آماده‌سازی شد و بلافاصله ۵۰۰ میلی لیتر نمونه آب با سرعت جریان ۱۰ میلی لیتر در دقیقه عبور داده شد که در نتیجه آن سموم و استاندارد داخلی روی فاز جامد جذب شدند. پس از عبور کامل نمونه، ۱۰ میلی لیتر آب مقطر نیز از کارتریج عبور داده و به دنبال آن با مکش هوا فاز جامد خشک شد. سپس، ترکیبات جذب‌شده با ۱۰ میلی لیتر اتیل استات شستشو و جمع‌آوری و از طریق جریان ملایمی از گاز نیتروژن به حدود نیم میلی لیتر رسانده شدند (Zhang, et al., 2003).

طول این رودخانه ۷۵ کیلومتر است. بالادست رودخانه را جنگل‌های طبیعی و به تدریج به طرف پایین جنگل‌های دست‌خورده و کشاورزی تشکیل می‌دهد. در بخش‌های میانی پس از عبور از قائم شهر، کاربری اطراف را مجدداً کشاورزی تشکیل داده است و پس از عبور از جویبار و لاریج به دریای خزر می‌ریزد.

در این تحقیق نمونه‌برداری در سه فصل تابستان (۱۵ مرداد)، پاییز (۱۵ آبان) و بهار (۱۵ اردیبهشت) ۱۳۹۱ انجام شد. برای انتخاب ایستگاه‌ها، از نقشه کاربری اراضی استفاده شد. هر ایستگاه مابین دو کاربری قرار گرفته و بر این اساس ۷ ایستگاه مشخص شد (مرادی و همکاران، ۱۳۹۰). موقعیت منطقه مورد مطالعه و ایستگاه‌های نمونه‌برداری را می‌توان در شکل ۱ و نام ایستگاه‌ها و نوع کاربری و موقعیت طولی و عرضی ایستگاه‌ها را می‌توان در جدول ۱ مشاهده کرد. در هر ایستگاه ۳ نمونه (۳ تکرار) آب با استفاده از نمونه‌بردار افقی آب و ۳ نمونه رسوب با استفاده از نمونه‌بردار ستونی^۳ از ۵ سانتی متری بالایی سطح رسوب برداشته شد و نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای که از



شکل ۱. نقشه منطقه مورد مطالعه و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

جدول ۱. شماره، نام و موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری

ردیف	نام ایستگاه	نوع کاربری	موقعیت ایستگاه		
			انتهای	ابتدا	طول جغرافیایی
۱	سیدابوصالح	جنگل	ناحیه جنگلی	باغات و کشاورزی	۳۶°۲۶'۴۴/۲۰"N ۵۲°۵۹'۴۹/۷۷"E
۲	کوتنا	باغات و کشاورزی	باغات و شالیزار	کشاورزی ۱	۳۶°۲۶'۲۹/۰۷"N ۵۲°۵۵'۱/۲۳"E
۳	ساروکلا	کشاورزی ۱	کشاورزی ۱	منطقه مسکونی (قائم شهر)	۳۶°۲۶'۲۷/۹۶"N ۵۲°۵۴'۵/۳۴"E
۴	قائم شهر	مسکونی ۱	مسکونی ۱ (قائم شهر)	کشاورزی ۲	۳۶°۲۹'۱۹/۱۹"N ۵۲°۵۳'۲۸/۹۴"E
۵	پل جمعه بازار جویبار	کشاورزی ۲	کشاورزی ۲	مسکونی ۲ (جویبار)	۳۶°۳۷'۲۶/۵۹"N ۵۲°۵۵'۲/۲۹"E
۶	سیکاپل	مسکونی ۲	مسکونی ۲ (جویبار)	کشاورزی ۳	۳۶°۳۸'۵۲/۳۸"N ۵۲°۵۶'۶/۲۴"E
۷	لاریم	کشاورزی ۳	کشاورزی ۳	مصب دریا	۳۶°۴۶'۲/۶۰"N ۵۲°۵۷'۴۸/۰۷"E

۱۰ ml و ارتفاع ۳۰ cm استفاده و به ترتیب از پایین به بالا با مواد زیر پر شد: یک تکه کاغذ صافی، یک تکه پشم شیشه، ۱۰ گرم فلوریسیل نیمه فعال و در بالاترین قسمت به اندازه ۱ cm، سولفات سدیم فعال شده گذاشته شد (You & Lydy, 2004). قبل از عبور محلول ستون با ۲۰ ml نرمال هگزان شستشو و از آن عبور داده شد. به دنبال آن ۵۰ ml از محلول حلال‌های دی‌اتیل‌اتر و نرمال‌هگزان به نسبت ۳:۱۰ از ستون عبور داده و در نهایت کل محلول جمع‌آوری شده از طریق حلال MTBE با حلال نرمال‌هگزان تعویض و در نهایت حجم نهایی به ۵۰۰ μl رسانده شد (You & Lydy, 2004; Salah & Adam, 2014). ۱ میکرولیتر از این محلول به دستگاه گازکروماتوگرافی تزریق شد. شناسایی و اندازه‌گیری به وسیله دستگاه گازکروماتوگرافی مدل دنی ۱۰۰۰ (DANI) مجهز به ستون کاپیلاری اوپتیم-۵ به طول ۶۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ mm و ضخامت فیلم ۰/۲۵ μm و آشکارساز ECD انجام شد.

دمای محل تزریق روی ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای

نمونه‌های رسوب بلافاصله در فریزدرایر خشک و با الک ۶۳ μm الک شدند (EPA, 2007). ۵ گرم از نمونه همراه ۲ گرم مس فعال شده با استفاده از اسید نیتریک رقیق (۴ درصد) و ۱ گرم سولفات سدیم فعال شده با هم مخلوط شدند، سپس به آن ۵۰ μl از استاندارد داخلی PCNB با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر اضافه و در ادامه استخراج از طریق ۱۰۰ ml از حلال‌های نرمال هگزان و دی‌کلرومتان به نسبت ۱:۱ به مدت ۴۰ دقیقه در دمای محیط و در حمام مافوق صوت^۴ انجام شد. قسمت بالایی محلول استخراج شده با استفاده از فیلتر جدا و برای بار دوم به رسوب برجای مانده، ۶۰ ml از حلال‌های مذکور با همان نسبت اضافه و به مدت ۴۰ دقیقه دیگر داخل حمام مافوق صوت قرار داده شد. محلول استخراج شده به محلول قبلی اضافه و از طریق دستگاه تبخیرکننده دوار^۵ حجم آن به حدود ۱۰ ml رسانده و از طریق جریان ملایمی از گاز نیتروژن حجم آن به ۰/۵ ml رسانده شد (You et al., 2004).

برای تمیزسازی از ستون‌های شیشه‌ای با قطر داخلی

به‌دست آمده برای این آفت‌کش از LOD پایین‌تر بود از ذکر نتایج آن خودداری شد. برای تعیین ارتباط بین کاربری‌های جنگل، کشاورزی، باغات و مسکونی با غلظت حشره‌کش‌ها، میانگین ۹ غلظت هر آفتکش در هر ایستگاه (۳ فصل و ۳ تکرار برای هر فصل) به دست آمد و با مقایسه آماری، میزان تأثیر هر یک از ایستگاه‌ها و به تبع هر یک از کاربری‌ها مشخص شد. در جدول ۲ مشاهده می‌شود که این روابط برای تمامی حشره‌کش‌ها (غیر از β -HCH و دلدرین در آب) معنی‌دار است ($P < 0.01$) و در کل برای همه سموم (غیر از β -HCH و γ -HCH در رسوب) در طول رودخانه روند افزایشی وجود داشته است. هر ایستگاه نماینده یک کاربری است که بر این اساس نتایج در زیر بررسی و ارائه شده است.

با بررسی آماری ارتباط کاربری با غلظت DDTها (شکل‌های ۲ تا ۹)، نتیجه‌گیری می‌شود که بیشترین تأثیر را ایستگاه ۶ مربوط به کاربری مسکونی ۲ (شهر جویبار) روی غلظت $2,4'$ -DDD، $2,4'$ -DDT، $4,4'$ -DDD و $4,4'$ -DDE داشته است، اما بیشترین افزایش غلظت مشاهده‌شده برای $2,4'$ -DDE و $4,4'$ -DDE در محدوده کشاورزی ۲ (ایستگاه ۵) است. این کاربری بیشترین مساحت مؤثر را بین ایستگاه‌های دیگر دارد و در نتیجه بیشترین تجزیه و واپاشی DDTها به DDEها در این فاصله چه در خاک منطقه و چه در آب و در رسوب انجام می‌شود و در نتیجه مقادیر DDEهای بیشتری نیز مشاهده شده است (Ohkawa et al., 2007). به طور کلی غلظت DDE نسبت به DDT و DDD بیشتر است و در توضیح آن می‌توان گفت هنگامی که DDT به وسیله میکروارگانیزم‌ها تحت شرایط هوایی تجزیه می‌شود DDE و وقتی تحت شرایط بی‌هوایی تجزیه می‌شود DDD مهم‌ترین ترکیبات به‌دست آمده به شمار می‌روند، به طوری که نسبت DDE/DDD می‌تواند شاخص خوبی برای تغییر شکل DDT تحت شرایط اکسایش-کاهش باشد (Zhang et al., 2003; Obbard & Warl, 2005) که در این مطالعه

آشکارساز در 300 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. دمای ستون ابتدا در دمای اولیه 100 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 دقیقه نگه داشته شد، سپس با سرعت 10 درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای 240 سانتی‌گراد رسانده و پس از 1 دقیقه توقف، دمای ستون با سرعت 1 درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای 260 درجه سانتی‌گراد رسانده شد و یک دقیقه در این دما باقی ماند. در نهایت با سرعت 10 درجه سانتی‌گراد در دقیقه به دمای 300 درجه سانتی‌گراد رسید و 10 دقیقه نیز در این دما نگه داشته شد (Zhou et al., 2009; Gulbakan et al., 2008, Salah & Adam, 2014). گاز هلیوم با سرعت جریان 2 ml/min به‌منزله گاز حامل به کار رفت. شناسایی از طریق مقایسه زمان بازداری پیک‌های مشاهده‌شده در کروماتوگرام حاصل از نمونه با کروماتوگرام حاصل از تزریق محلول‌های استاندارد انجام شد. غلظت هر یک نیز با استفاده از سطح زیر پیک نمونه‌ها نسبت به استاندارد داخلی و قراردادن آن در معادله منحنی کالیبراسیون استاندارد سموم محاسبه و از نسبت سطح زیر پیک نمونه به سطح زیر پیک استاندارد داخلی به‌منزله پاسخ تجزیه‌ای برای محاسبه غلظت استفاده شد. مقادیر LOD به‌دست آمده در این روش برای ارگانوکلره‌ها بین 2 تا 8 نانوگرم بر لیتر و برای ارگانوفسفره‌ها بین 1 تا 5 نانوگرم بر لیتر در نمونه‌های آبی بود. درصد بازیابی این روش برای ارگانوکلره‌ها بین 95 تا 104 درصد و درصد بازیابی برای ارگانوفسفره‌ها بین 90 تا 110 درصد بود.

۳. نتایج و بحث

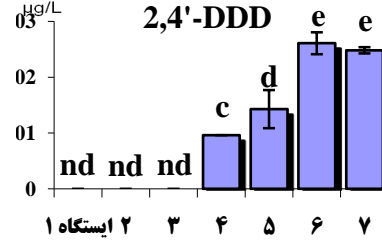
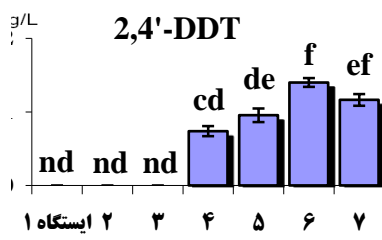
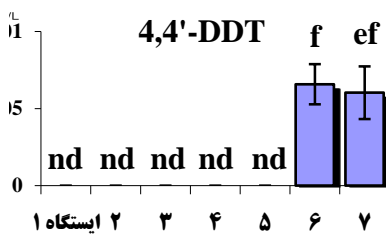
با توجه به بررسی ارتباط کاربری با ۱۳ حشره‌کش مورد مطالعه ($4,4'$ -DDT، $2,4'$ -DDD، $2,4'$ -DDE، $2,4'$ -DDT، $4,4'$ -DDE، $4,4'$ -DDD، آلدین، دلدرین، β -HCH، γ -HCH، دیازینون، کلروپیریفوس و ادیفنوس) و رابطه بین غلظت سموم در آب و رسوب نتایج و روابط برای هر سم جداگانه بررسی و ارائه شده است. پس از بررسی غلظت α -HCH در تمامی ایستگاه‌ها و فصول به دلیل آنکه مقدار

(2006). مقدار بسیار کم و ناچیز (پایین تر از LOD) غلظت 4,4'-DDT در ایستگاه‌های ۱ تا ۴ نشان از تجزیه این حشره‌کش به آنالوگ‌های خود است و نسبت این سم به آنالوگ‌هایش نشان از مصرف نکردن جدید این سم در منطقه دارد (شکل ۴).

نشان از غالبیت شرایط هوایی برای تجزیه DDT در طول رودخانه دارد (جدول ۳). مطلب دیگری را که در توجیه زیاد بودن ایزومر DDE می‌توان گفت این است که وجود تنوع گونه‌ای زیاد کفزی در رودخانه مذکور، عاملی است که می‌تواند تجزیه زیستی را سرعت بخشد (Pandit et al.,).

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس مقایسه کاربری با ۱۳ حشره‌کش مورد مطالعه در آب و رسوب

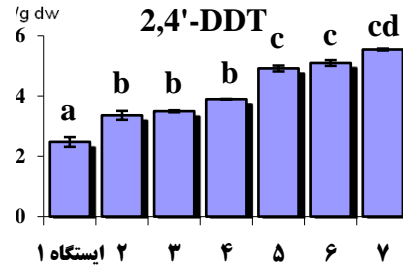
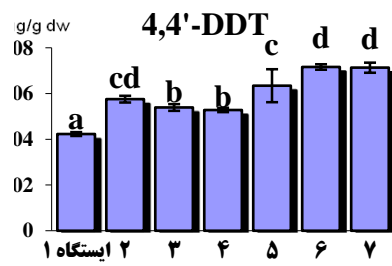
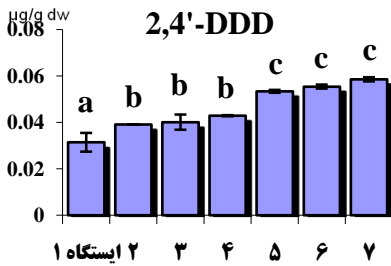
sig	F	میانگین مربعات	درجه آزادی df	مجموع مربعات	منابع تغییرات
۰/۰۰۰	۹۳۳/۶۸۲	۰/۰۰۵	۳۴	۰/۰۰۵	2,4'-DDD
۰/۰۰۰	۲۱۳/۷۶۵	۰/۰۲۵	۵۵	۰/۰۰۲	2,4'-DDE
۰/۰۰۰	۶۹/۴۶۹	۰/۰۰۲	۳۴	۰/۰۰۲	2,4'-DDT
۰/۰۰۰	۵/۳۷۰	۰/۰۰۰	۳۴	۰/۰۰۱	4,4'-DDD
۰/۰۰۱	۹/۸۹۴	۰/۰۱۵	۵۵	۰/۰۰۱	4,4'-DDE
۰/۰۰۰	۹۰/۵۷۳	۰/۰۰۰	۵۵	۰/۰۰۰	4,4'-DDT
۰/۰۱۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۲	۳۴	۰/۰۰۱	Aldrine
۰/۲۵۹	۰/۰۹۵	۰/۰۰۲	۵۵	۰/۰۰۱	β-HCH
۰/۰۰۰	۲۳۷/۹۲۳	۰/۱۷۶	۳۴	۰/۰۷۳	Chlorpyrifos
۰/۱۵۱	۱۳/۱۲۸	۰/۰۱۱	۵۵	۰/۰۰۱	deldrin
۰/۰۰۰	۱۸۱۹/۳۲۳	۰/۸۷۱۵	۵۵	۰/۸۴۹۳	Diazinon
۰/۰۰۰	۴۹۱/۲۱۱	۱/۳۰۰۶	۵۵	۰/۷۱۹۵	Edifenphos
۰/۰۰۰	۸۸/۷۸۰	۰/۳۵۲۳	۵۵	۰/۹۵۸	γ-HCH
۰/۰۰۰	۴۸۹/۱۱۵	۰/۰۷۸	۳۵	۰/۰۰۸	2,4'-DDD
۰/۰۰۰	۳۵۶/۰۵۴	۰/۰۴۲	۵۶	۰/۰۰۹	2,4'-DDE
۰/۰۰۰	۱۶۴/۷۹۵	۰/۰۶۳	۳۵	۰/۰۰۴	2,4'-DDT
۰/۰۰۰	۱۲۹۵۴/۲۴۹	۰/۰۰۲	۳۵	۰/۰۰۲	4,4'-DDD
۰/۰۰۰	۱۹۵/۵۴۳	۰/۰۲۷	۵۶	۰/۰۰۳	4,4'-DDE
۰/۰۰۰	۵۴/۹۲۳	۰/۱۳۲	۵۶	۰/۰۰۲	4,4'-DDT
۰/۲۰۹	۴۲۶/۸۱۲	۰/۰۰۰	۳۵	۰/۰۰۱	Aldrine
۰/۰۰۰	۷۱۹/۶۲۶	۰/۰۵۲	۵۶	۰/۰۲۵	β-HCH
۰/۰۰۰	۳۳۱۷۵/۴۴۳	۰/۱۹۵	۳۵	۰/۱۹۵	Chlorpyrifos
۰/۰۰۰	۲۴۴/۳۰۶	۰/۰۳۰	۵۶	۰/۰۰۱	Deldrin
۰/۰۰۰	۲۶۱۹۷/۹۷۱	۳/۸۸۹۵	۵۶	۲/۳۳۵۴	Diazinon
۰/۰۰۰	۲۶۵۰/۶۵۳	۷۷۵	۵۶	۰/۶۲۰	Edifenphos
۰/۰۰۰	۷۳/۶۸۱	۰۳۳	۵۴	۰/۰۰۴	γ-HCH



شکل ۴. رابطه کاربری با غلظت 4,4'-DDT در آب

شکل ۳. رابطه کاربری با غلظت 2,4'-DDT در آب

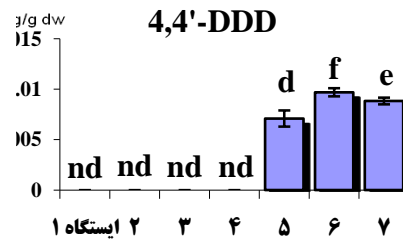
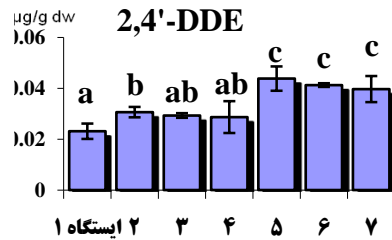
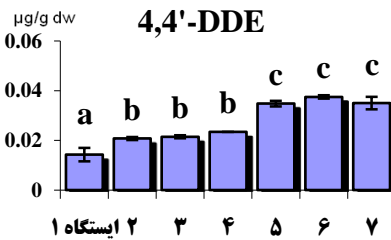
شکل ۲. رابطه کاربری با غلظت 2,4'-DDD در آب



شکل ۷. رابطه کاربری با غلظت 2,4'-DDD در رسوب

شکل ۶. رابطه کاربری با غلظت 4,4'-DDT در رسوب

شکل ۵. رابطه کاربری با غلظت 2,4'-DDT در رسوب



شکل ۱۰. رابطه کاربری با غلظت 4,4'-DDE در رسوب

شکل ۹. رابطه کاربری با غلظت 2,4'-DDE در رسوب

شکل ۸. رابطه کاربری با غلظت 4,4'-DDD در رسوب

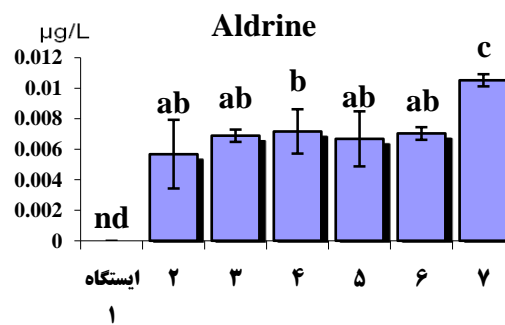
جدول ۳. نسبت مجموع غلظت DDE به مجموع غلظت DDT در هر ایستگاه

شماره ایستگاه	\sum DDT	\sum DDE	$\frac{\sum DDE}{\sum DDT}$
۱	۰/۰۶۲	۰/۰۶۷	۱/۰۸۰
۲	۰/۰۵۱	۰/۰۹۱	۱/۷۷۵
۳	۰/۰۵۱	۰/۰۸۹	۱/۷۳۰
۴	۰/۰۵۲۰	۰/۰۹۱	۱/۷۶۳
۵	۰/۰۷۹	۰/۱۱۲	۱/۴۳۱
۶	۰/۰۷۹	۰/۱۲۲	۱/۵۵۶
۷	۰/۰۷۵	۰/۱۲۶	۱/۶۹۸

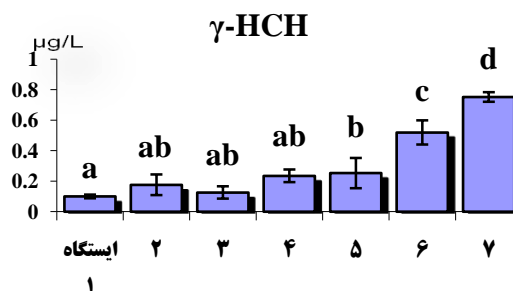
بیشترین غلظت کلرپیریفوس به میزان $0.174 \mu\text{g/l}$ برای ایستگاه ۷ در تابستان بوده است. کلرپیریفوس حشره‌کش و کنه‌کشی غیرسیستمیک است که خصوصاً برای کنترل سپردار بنفش مرکبات، کرم ساقه‌خوار برنج، مینوز برگ سویا و سبزیجات و در چمنزارها و گیاهان زینتی استفاده می‌شود. کلرپیریفوس به طور مستقیم روی گوسفندان، بوقلمون‌ها و برای ضد عفونی منازل، اسطبل‌ها و لانه سگ‌ها به کار می‌رود (رخشانی، ۱۳۸۱). اوج مصرف این حشره‌کش در مزارع منطقه مورد مطالعه در اوایل تیرماه و برای مرکبات در اواخر خردادماه است، بنابراین بیشترین مصرف را طی تابستان دارد. در ایستگاه ۳ که مربوط به کشاورزی ۱ است افزایش در غلظت کلرپیریفوس مشاهده می‌شود، این غلظت در ایستگاه‌های ۴ و ۵ بدون تغییر معنی‌داری باقی می‌ماند، اما در ایستگاه ۶ افزایش زیادی برای این سم مشاهده می‌شود که علت آن را می‌توان در کشاورزی فشرده در منطقه مسکونی جویبار و استفاده از این سم در فضای سبز شهری احتمال داد. باید توجه کرد که رواناب ایجادشده در منطقه مسکونی نسبت به دیگر کاربری‌ها بسیار بیشتر و کمترین نفوذ و تبخیر آب در این کاربری صورت می‌گیرد و در نتیجه در واحد مصرف، طبعاً تأثیر بیشتری روی باقی مانده سم در آب و رسوب خواهد گذاشت (شکل ۱۳).

وزارت حفاظت آب، خاک و هوای دولت بریتیش کلمبیا حد مجازهایی را برای تعدادی از آلاینده‌ها در آب برای مصارف مختلف از جمله شرب، تفریح، کشاورزی، همچنین حیات آبریان در سال ۲۰۰۱ تعیین کرده است. مقادیر 0.035 و $9.0 \mu\text{g/l}$ به ترتیب مربوط به حد مجاز آثار روی آبریان آب شیرین و حد مجاز برای آب شرب است که از نظر شرب اعداد مربوط به رودخانه مورد مطالعه در همه ایستگاه‌ها بسیار پایین‌تر از آن است و جای نگرانی نیست، اما از نظر آثار روی آبریان غیر از ایستگاه اول در بقیه ایستگاه‌ها برای آبریان ایجاد مشکل می‌کند.

با توجه به نتایج، ارتباط کاربری با غلظت آفت‌کش آلدترین در آب معنی‌دار و برای دلدین معنی‌دار نیست. بر اساس استاندارد EPA حدود آستانه $0.36 \mu\text{g/l}$ در آب برای دلدین و $0.2 \mu\text{g/l}$ برای آلدترین به منظور آثار حاد در ارگانسیم‌های آب شیرین معرفی شده (EPA, 2002) که در این مطالعه آلدترین و دلدین در تمامی ایستگاه‌ها از مقادیر استاندارد مذکور پایین‌تر بوده است (شکل ۱۱). همچنین، ارتباط کاربری با غلظت آفت‌کش γ -HCH در آب معنی‌دار و برای β -HCH معنی‌دار نیست. بر اساس استاندارد چین، حد آستانه ۵ میکروگرم بر لیتر برای HCHها دارای کمترین اثر روی آبریان و سلامتی انسان‌هاست (Zhou et al., 2009) و بر اساس اتحادیه اروپا برای آب شرب میزان هر آفت‌کش نباید بیشتر از $0.1 \mu\text{g/l}$ باشد (Sankararmakrish et al., 2005). در مطالعه حاضر در نمونه‌های آب همه ایستگاه‌ها مجموع HCHها $0.765 \mu\text{g/l}$ در ایستگاه ۷ است که بالاترین غلظت را دارد و از استاندارد چین پایین‌تر است، اما بر اساس استاندارد اروپا β -HCH در همه ایستگاه‌ها پایین‌تر از حد آستانه و γ -HCH در همه ایستگاه‌ها از این حد بالاتر بوده است (شکل ۱۲).

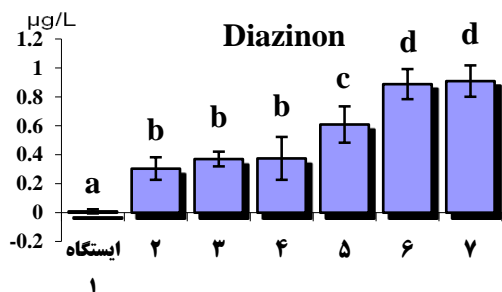


شکل ۱۱. رابطه کاربری با غلظت آلدترین در آب



شکل ۱۲. رابطه کاربری با غلظت γ -HCH در آب

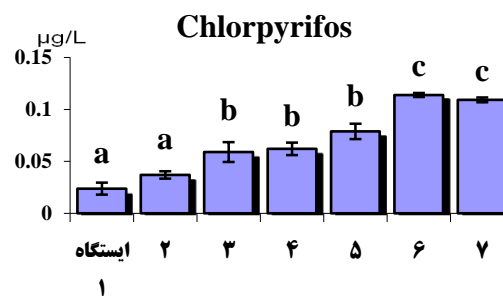
استفاده از دیازینون در مصارف غیرکشاورزی در این شهر احتمال داد (شکل ۱۴). وزارت حفاظت آب، خاک و هوای بریتیش کلمبیا حد مجاز آثار حاد دیازینون روی آب‌زیان و آب شرب را به ترتیب 0.3 و $20/00 \mu\text{g}/\text{l}$ اعلام کرده است. بنابراین، مشاهده می‌شود که اعداد مربوطه از نظر شرب بسیار پایین‌تر از این حد قرار دارند، اما از نظر آثار حاد روی آب‌زیان آب شیرین باید گفت غیر ایستگاه اول بقیه ایستگاه‌ها از این مقدار بیشتر بوده‌اند و ایجاد مشکل می‌کنند.



شکل ۱۴. رابطه کاربری با غلظت دیازینون در آب

ادیفنوس (با نام تجاری هینوزان یا سم بلاست برنج) در ایستگاه ۱ با میانگین $0.212 \mu\text{g}/\text{l}$ کمترین غلظت و در ایستگاه هفتم بیشترین مقدار با میانگین $0.965 \mu\text{g}/\text{l}$ است. بیشترین غلظت مشاهده شده در ایستگاه هفتم و تابستان با $1/581 \mu\text{g}/\text{l}$ است (شکل ۱۵). EPA حد مجاز دیازینون را آب‌های شیرینی که تحت تأثیر آلاینده‌های غیرنقطه‌ای قرار دارند $0.17 \mu\text{g}/\text{l}$ اعلام کرده که با توجه به آن مقدار دیازینون در همه ایستگاه‌های مورد مطالعه بسیار بالاتر از حد مجاز است (EPA, 2002).

در رسوب، سم آلدین با کاربری ارتباط معنی‌داری ندارد و غلظت HCHها در رسوب در طول رودخانه روند متفاوتی با بقیه حشره‌کش‌ها داشته و تقریباً می‌توان گفت هر دو روند کاهشی داشته‌اند. دلیل کاهش غلظت این دو حشره‌کش در رسوب و در طول رودخانه، به ماهیت فیزیکوشیمیایی β -HCH و γ -HCH در رسوب برمی‌گردد. HCHها از حشره‌کش‌های ارگانوکلر دیگر قطبی‌تر و بیشتر

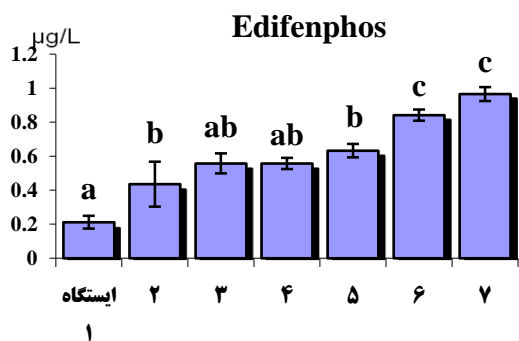


شکل ۱۳. رابطه کاربری با غلظت کلرپیریفوس در آب

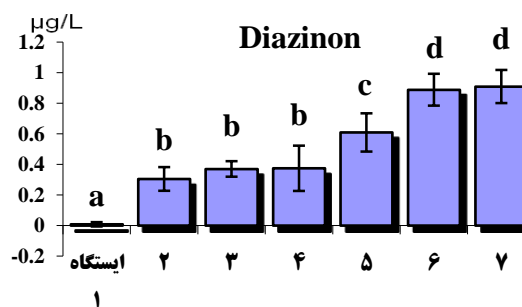
دیازینون، حشره‌کش و کنه‌کشی غیرسیستمیک، از گروه ارگانوفسفره است که طیف وسیعی از آفات را کنترل می‌کند و هم در خاک و هم روی اندام هوایی مصرف می‌شود که علاوه بر دارا بودن اثر ضربه‌ای، دوام طولانی و طیف حشره‌کشی وسیعی دارد و علیه حشرات خانگی، باغی، زینتی و آفات بهداشتی و دامی مؤثر است و علیه آفات باغی نظیر مرکبات همراه روغن‌ها و علیه کرم ساقه‌خوار برنج از گرانول آن استفاده می‌شود. این حشره‌کش مصرف بالایی در منطقه و بیشترین غلظت را در میان دیگر سموم هم در آب و هم در رسوب البته در تابستان دارد (رخشانی، ۱۳۸۱). مقدار غلظت این سم در آب از میانگین 0.008 در ایستگاه اول تا $0.900 \mu\text{g}/\text{l}$ در ایستگاه ۶ و ۷ تغییر داشته است و مصرف فراوانی در ماه‌های خرداد، تیر و اوایل مرداد در منطقه دارد. بیشترین غلظت برای تابستان و ایستگاه هفتم است که برابر $1/867 \mu\text{g}/\text{l}$ را نشان می‌دهد. کمترین مقدار غلظت مشاهده شده در کاربری جنگل و بیشترین تأثیر را نیز ایستگاه ۶، سپس ۵ روی غلظت این سم در آب گذاشته است. با وجود مصرف زیاد این سم در ایستگاه‌های ۲ (باغ‌ها و کشاورزی) و ایستگاه ۳ (کشاورزی ۱) این افزایش معنی‌دار نبوده است که می‌توان آن را به دلیل فاصله کم این ایستگاه‌ها از همدیگر و در نتیجه مساحت کمتر حوزه روی محدوده مورد مطالعه رودخانه احتمال داد. افزایش بسیار زیاد این سم را در ایستگاه ۶ (مسکونی ۲) می‌توان به شهرنشینی همراه کشاورزی شهر جویبار و

برای این سم در تابستان و ایستگاه ۱ به مقدار $0.173 \mu\text{g/gdw}$ بوده است. بالاترین مقدار در ایستگاه اول و تا انتهای رودخانه روند کاهشی غلظت این سم در همه ایستگاه‌ها مشاهده می‌شود، به طوری که ۳ ایستگاه آخر از حد LOD پایین‌تر بوده است. بیشترین تأثیر کاهشی را ایستگاه ۴ (مسکونی ۱، قائم‌شهر) داشته است که دلیل آن را می‌توان به افزایش ناگهانی بسیار زیاد مواد آلی در رسوب این ایستگاه نسبت داد، چنانکه اشاره شد غلظت این سم و $\beta\text{-HCH}$ رابطه معکوسی با میزان کربن آلی رسوب دارند (شکل‌های ۱۷ و ۱۸).

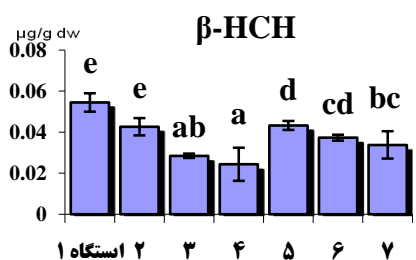
در آب حل و تقریباً سریع به محصولات قابل حل در آب متابولیزه می‌شوند (Walker, 2001). همچنین، با افزایش مواد آلی در رسوب، تجزیه HCHها در این فاز افزایش و در نتیجه هر اندازه مقدار ماده آلی رسوب بیشتر شود، مقدار غلظت آفت‌کش‌های HCH کاهش می‌یابد (واکر، ۲۰۰۴). میانگین غلظت $\beta\text{-HCH}$ مابین 0.024 و $0.054 \mu\text{g/gdw}$ و بیشترین غلظت مشاهده‌شده برای این سم در تابستان و ایستگاه ۱ و ۵ به ترتیب 0.089 و $0.088 \mu\text{g/gdw}$ بوده است. میانگین غلظت $\gamma\text{-HCH}$ مابین LOD و $0.109 \mu\text{g/gdw}$ و بیشترین غلظت مشاهده‌شده



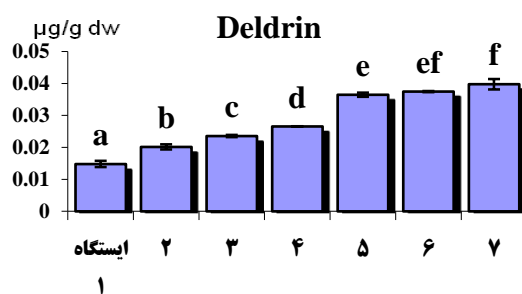
شکل ۱۵. رابطه کاربری با غلظت ادیفنفوس در آب



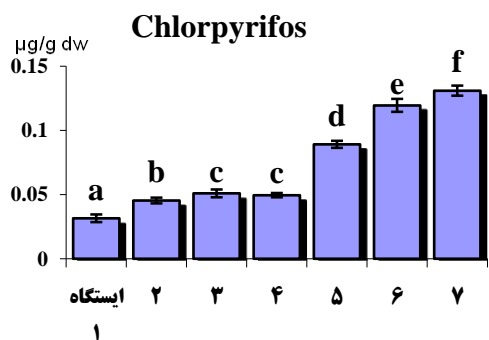
شکل ۱۴. رابطه کاربری با غلظت دیازینون در آب



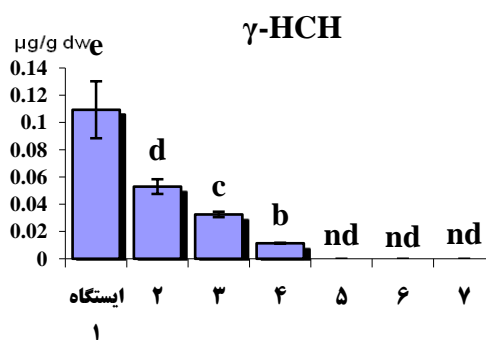
شکل ۱۷. رابطه کاربری با غلظت $\beta\text{-HCH}$ در رسوب



شکل ۱۶. رابطه کاربری با غلظت دیلدرین در رسوب



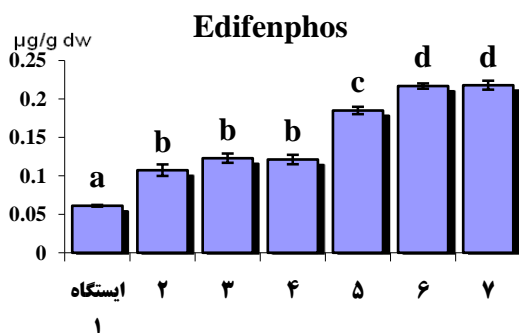
شکل ۱۹. رابطه کاربری با غلظت کلرپیریفوس در رسوب



شکل ۱۸. رابطه کاربری با غلظت $\gamma\text{-HCH}$ در رسوب

مسکونی ۱) و دوباره افزایش قابل توجهی در ایستگاه ۵ (کاربری کشاورزی ۲) مشاهده و چنانکه ذکر شد از گرانول علیه کرم ساقه‌خوار برنج در منطقه بسیار استفاده می‌شود. در ایستگاه ۶ (مسکونی ۲، شهر جویبار) نیز افزایش به نسبت زیادی در غلظت این سم در رسوب آن مشاهده شد که دلیل آن را می‌توان به استفاده‌های کشاورزی در این کاربری و استفاده آن بر علیه حشرات خانگی، باغ‌های شهری، زیتنی و آفات بهداشتی و دامی در این کاربری نسبت داد (شکل ۲۰).

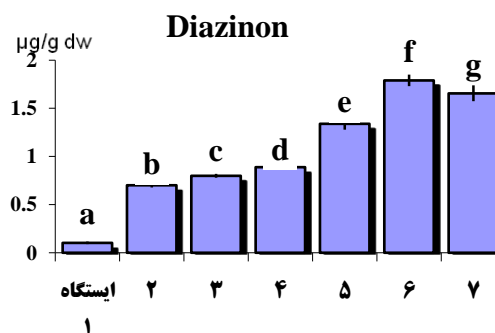
میانگین غلظت ادیفنفس در بین ایستگاه‌ها از ۰/۰۶۱ تا ۰/۲۱۷ $\mu\text{g/gdw}$ است. کمترین غلظت اندازه‌گیری شده در ایستگاه ۱ و بیشترین غلظت مشاهده شده در ایستگاه ۷ برابر ۰/۴۴۲ $\mu\text{g/gdw}$ میکروگرم بر گرم وزن خشک است. در طول رودخانه افزایش غلظت در رسوب وجود دارد، اما در سه ایستگاه اول (ایستگاه ۲ (کاربری باغات) که کاربری ماقبل آن جنگل، ایستگاه ۵ (کاربری کشاورزی ۲) کاربری ماقبل آن مسکونی ۱ و ایستگاه ۶ مسکونی ۲ بوده است) این افزایش معنی‌دار بوده است (Nasehi & Fataei, 2012) (شکل ۲۱).



شکل ۲۱. رابطه کاربری با غلظت ادیفنفس در رسوب

میانگین تغییرات در غلظت کلرپیریفوس مابین ۰/۰۳۱ $\mu\text{g/gdw}$ در ایستگاه اول و ۰/۱۳۱ $\mu\text{g/gdw}$ در ایستگاه ۷ است. کمترین مقدار در ایستگاه ۱ مربوط به کاربری جنگل است. در ایستگاه ۲ (باغات و کشاورزی) افزایش معنی‌داری در غلظت مشاهده می‌شود که دلیل آن را می‌توان مصرف زیاد آفت کش در باغ‌های مرکبات دانست. افزایش معنی‌دار و قابل توجهی در ایستگاه ۵ (کشاورزی ۲) مشاهده می‌شود و در ایستگاه ۶ و ۷ نیز این روند افزایشی به ترتیب در کاربری‌های مسکونی ۲ و کشاورزی ۳ وجود دارد (شکل ۱۹).

میانگین غلظت دیازینون در ایستگاه‌ها مابین ۰/۱۰۲ $\mu\text{g/gdw}$ در ایستگاه ۱ و ۱/۷۹۵ $\mu\text{g/gdw}$ در ایستگاه ۶ است. بیشترین غلظت اندازه‌گیری شده برای این سم در ایستگاه ۷ و تابستان بوده که در رسوب این ایستگاه مقدار ۳/۲۹۹ $\mu\text{g/gdw}$ دیازینون اندازه‌گیری شده است. بین غلظت دیازینون در بین تمام ایستگاه‌ها اختلاف معنی‌داری وجود دارد. در ایستگاه ۲ (کاربری باغات) افزایش قابل توجهی در غلظت دیازینون مشاهده و چنانکه اشاره شد به دلیل استفاده بیش از حد علیه آفات باغی در منطقه است. سپس، روند ملایم افزایشی در ایستگاه‌های ۳ و ۴ (کشاورزی ۱ و



شکل ۲۰. رابطه کاربری با غلظت دیازینون در رسوب

۴. نتیجه‌گیری

افزایش بار آلودگی مواد آلی رسوب در طول رودخانه داشتند. در تمامی نمونه‌های آب و رسوب، در همه ایستگاه‌ها و در سه فصل، غلظت سموم آلی فسفره به دلیل مصرف فعلی آن‌ها بیشتر بود.

در بررسی نقش کاربری روی غلظت آفتکش‌ها در آب و رسوب، در کل بیشترین تأثیر را کاربری‌های مسکونی ۲ (شهر جویبار) و کشاورزی ۲ داشته‌اند و دلایلی که برای آن احتمال داده شد، مساحت مؤثر بیشتر، شهرنشینی همراه کشاورزی و مصرف زیاد آفتکش‌ها در مصارف کشاورزی و غیرکشاورزی است. بالاترین غلظت آفتکش‌ها به غیر از β -HCH و γ -HCH (در رسوب) در ایستگاه ۷ بوده و HCH و γ -HCH به دلیل رابطه معکوسی که با میزان کربن آلی موجود در رسوب دارند روند کاهشی را به دلیل

یادداشت‌ها

1. Sigma Aldrich
2. Methyl tert-butyl ether
3. Sediment Core Sampler
4. Ultrasonic Bath
5. Rotary evaporator
6. Optima-5

منابع

- رخشانی، الف. ۱۳۸۱. اصول سم‌شناسی کشاورزی (آفت‌کش‌ها)، انتشارات فرهنگ جامع، تهران، ص ۳۷۴.
- رستمی، ش.، قشلاقی، الف. ۱۳۹۱. بررسی آلودگی فلزات سنگین در رسوبات بستر رودخانه سیاهرود (منطقه قائم‌شهر، استان مازندران)، شانزدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران.
- واکر سی، اچ. ۲۰۰۴. آلاینده‌های آلی از دیدگاه سم‌شناسی محیطی، ترجمه: دبیری م. انتشارات دانشگاه شهید دکتر بهشتی، تهران، ص ۴۰۰.
- مرادی، ح.، تقوی، ن.، بهرامی‌فر، ن. ۱۳۹۰. تأثیر کاربری‌های مختلف بر کیفیت آب سطحی، مجله پژوهش‌های فرسایش محیطی، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۰.
- Corsolini, S., Ademolloa, N., Romeo, T., Greco, S., Focardi, S. 2005. Persistent organic pollutants in edible Fish: a Human and Environmental Health Problem: *Microchemical Journal*. 79: 115-123.
- Environmental Protection Agency. 2002. National Recommended Water Quality Criteria: EPA 822-R-02-047. Available from <<http://www.epa.gov>>
- EPA. 2007. Method 1699. Pesticides in Soil, water, Sediment, Biosolids and Tissue. EPA-821-R-08-001.
- Gaus, C., Brunskill, GJ., Weber, R., Papke, O., Muller, JF. 2001. Historical PCDD Inputs and Their Source Implications from Dated Sediment Cores in Queensland (Australia). *Environmental Science and Technology*, Vol. 35: 4597-4603.
- Gulbakan, B., Uzun, C., Celikbicak, O., Guven, O., Salih, B., 2008. Solid Phase Extraction of Organochlorine Pesticides with Modified Poly (Styren-Divinylbenzene) Microbeads Using Home-Made Solid Phase Extraction Syringes., *Journal of Reactive & Functional Polymers.*, Vol.68:580-593.
- Heidari, H. 2003. Farmer Field Schools (FFs) Slash Pesticide Use And Exposure In Islamic Republic Of Iran. *Agro-Chemical Report*. 3: 23-26.
- Nasehi, F., Fataei, E. 2012. Measurement of Residue Levels of Agro-Chemicals In Water And Sediment of Aras River., *Journal of Food, Agriculture & Environment* Vol.10 (1) 933-936.
- Ohkawa, H, Hisashi Miyagawa, Philip W.lee. 2007. Pesticide Chemistry , Crop Protection, Public Heath. *Environmental Safty.*, Wiley-VCH Verlay GmbH & co.kGA
- Pandit, G.G., Sahu, SK., Sharma, S., Puranik, VD. 2006. Distribution And Fate of Persistent Organochlorine Pesticide In Coastal Marine Environment of Mumbai: *Environmental International*. 32: 240-243.
- Pruell, R.J., Rubinstein N. I., Taplin, B. K. 1993. Accumulation Of Polychlorinated Organic Contaminants From Sediment By Benthic Marine Species. *Arch Environ Contam Toxicol*, Vol. 24: 290-7.
- Salah, A.A., Adam, A.M. 2014. Determination of Persistent Organic Pollutants Pesticides In Soil In Qurashi Store Area, Hasaheesa Town, Sudan. *Journal of Agri-Food And Applied Sciences*. Vol.2 (5). Pp 109-112.

Sankararamakrishnan, N., Sharma, A.K., Sanghi, R. 2005. Organophosphorus and Organochlorine Pesticide Residue in Ground Water Surface Water of Kanpur, Uttar Pradesh, India., *Journal of Environment International*. Available from www.elsevier.com/locate/envint.

Sudo, M., Kunimatsu, T., Okubo, T. 2002. Concentration and Loading of Pesticide Residues in Lake Biwa Basin (Japan), *Journal of Water Research*, Vol.36:315-329.

Voorspoels, S., Covaci, A., Maervoet, J., De Meester, I., Schepens, P. 2004. Levels And Profiles Of Pcb's And OCPS In Marine Benthic Species From The Belgian Sea And The Western Scheldt Estuary: *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 49: 393 - 404.

Walker, C.H. 2001. *Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective*, ISBN-10: 0748409629, Edition: 1-2001.

Warl, O.M., Obbard, J.P. 2005. Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls And Polybrominated Diphenyl Ethers in Singapore's Coastal Marine Sediments. *Chemosphere*, Vol.

You, J., Lydy, M.J. 2004. Evaluation of Desulfuration Methods for Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides in Sediment with High Sulfur Content., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol 47: 148-153.

You, J., Weston, D. P., Lydy, M. J. 2004. A Sonication Extraction Method for the Analysis of Pyrethroid, Organophosphate, and Organochlorine Pesticides from Sediment by Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol 47: 141-147.

Zhang, Z.L., Hong, H.S., Zhau, J.L., Huang, J., Yu, G. 2003. Fate and Assessment of Persistent Organic Pollutants in Water and Sediment from Minjiang River Estuary, *Chemosphere*, Vol 52:1423-1430.

Zhao, X., Huey, H. 2009. A Study of Degradation of Organophosphorus Pesticides in River Waters and Identification of Their Degradation Products by Chromatography Coupled with Mass Spectrometry., *Journal of Arch Environ Contam Toxicol.*, Vol.56:646-653.