

تکامل هیدروژئوشیمیایی، کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی ریسک سلامت آرسنیک، کروم، نیکل و سرب در آبخوان زرآباد، استان سیستان و بلوچستان

زهرا وحیدی فر، عطا شاکری*؛ دانشگاه خوارزمی، دانشکده علوم زمین، گروه زمین‌شناسی کاربردی

محسن رضایی؛ دانشگاه شیراز

جواد اشجاری؛ مرکز پژوهش‌های آب، دانشگاه خوارزمی

پذیرش ۹۷/۰۴/۲۵

دریافت ۹۶/۱۱/۰۳

چکیده

در حال حاضر اراضی وسیعی از دشت زرآباد واقع در جنوب استان سیستان و بلوچستان به کاشت موز و برخی محصولات پیش فصل مانند گوجه و هندوانه اختصاص دارد، که به‌منظور بهره‌دهی بیشتر محصولات کشاورزی، از کودهای شیمیایی و سموم استفاده می‌شود. مصارف این نهاده‌های کشاورزی می‌تواند نقش مهمی در آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی منطقه (آبخوان زرآباد) داشته باشند. پس‌آب حاصل از آبیاری کشاورزی می‌تواند علاوه بر وارد کردن بخشی از کود و سموم به داخل آب زیرزمینی، املاح خاک را نیز شسته و به آب منتقل کند. به‌دلیل محدودیت منابع آب با کیفیت در جنوب استان، اغلب مردم در مناطق کشاورزی از آب زیرزمینی برای شرب استفاده می‌کنند. از این‌رو، تعیین فرایندهای کنترل‌کننده شیمی آبخوان، ارزیابی کیفی و پتانسیل ریسک سلامت عناصر آرسنیک، کروم، نیکل و سرب در آبخوان زرآباد که تأمین‌کننده آب شرب شهر زرآباد و روستاهای همجوار و حتی برخی روستاهای استان هرمزگان نیز است، هدف اصلی این پژوهش است. نمونه‌برداری از منابع آب زیرزمینی دشت زرآباد در دی‌ماه ۱۳۹۵ (۱۵ ایستگاه)، انجام شد. برای تعیین غلظت کاتیون‌های اصلی، فلزات سنگین و عناصر کمیاب از روش ICP-MS استفاده شد. با توجه به هدف این پژوهش برای بررسی میزان آلودگی و منابع احتمالی انسان‌زاد و زمین‌زاد آلاینده‌ها در آب از روش‌های آماری، ارزیابی کیفی آب آشامیدنی و ارزیابی ریسک سلامت استفاده شده است. مقایسه غلظت عناصر بالقوه سمناک انتخابی با استاندارد سازمان بهداشت جهانی نشان می‌دهد که عناصر سرب، نیکل و آرسنیک به‌ترتیب برای ۱۰۰، ۵۳ و ۲۷ درصد نمونه‌ها غلظت بیش‌تر از مقادیر استاندارد دارند. نتایج به‌دست آمده از ارزیابی شاخص کیفی آب (WQI)، تأیید می‌کند که استفاده از آب زیرزمینی دشت زرآباد برای آشامیدن نامناسب است. براساس نتایج حاصل از نمودار گیبس و نمودارهای ترکیبی، واکنش آب-سنگ، تبادل کاتیونی و انحلال تبخیری‌ها عوامل اصلی کنترل‌کننده شیمی آبخوان زرآباد هستند. نتایج تحلیل مؤلفه اصلی نشان می‌دهد که استفاده از سموم و کود کشاورزی نقش مهمی در افزایش غلظت عناصر آرسنیک، کروم، نیکل و سرب در آبخوان زرآباد دارند. طبق محاسبه ضریب خطر بر اساس عنصر آرسنیک، مصرف آب برای هر سه گروه مردان، زنان و کودکان و برای عنصر سرب مصرف آب برای کودکان توصیه نمی‌شود. بررسی عوارض سرطان‌زایی و غیرسرطانی آرسنیک، مصرف آب زیرزمینی منطقه برای عموم توصیه نشده و خطرناک ارزیابی می‌شود. با توجه به میانگین غلظت سرب، مقدار مجاز مصرف آب برای کودکان کم‌تر از سه لیتر در روز است. بنابراین با توجه به تأمین آب شرب ساکنین منطقه از آبخوان زرآباد لازم است پایش مداوم عناصر بالقوه سمناک صورت گیرد.

واژه‌های کلیدی: ارزیابی ریسک سلامت، تحلیل مؤلفه اصلی، تکامل هیدروژئوشیمیایی، زرآباد، شاخص کیفی آب

* نویسنده مسئول

مقدمه

آب به‌عنوان یک منبع طبیعی اصلی، برای بقای تمام بوم سامانه‌ها در سیاره زمین حیاتی است. توزیع نابرابر آب شیرین در سطح زمین سبب شده تا میلیون‌ها نفر در سراسر جهان در تنش کمبود آب زندگی کنند [۴۹]. از طرف دیگر آلودگی منابع آب زیرزمینی و سطحی به‌وسیله فعالیت‌های کشاورزی، پساب‌های صنعتی و شهری مشکلی جدی است که کشورهای در حال توسعه با آن مواجه هستند [۲۶]. استفاده بیش از حد انواع سموم و کودهای کشاورزی به‌ویژه کودهای غیرآلی، به‌عنوان منبعی بالقوه حاوی این عناصر سبب ایجاد آلودگی خاک و در نهایت آلودگی آب زیرزمینی شده است [۷]، [۲۴].

کودهای کشاورزی معمولاً از عناصر درشت مغذی نیتروژن، فسفر، پتاسیم، کلسیم، منیزیم و گوگرد، عناصر ریزمغذی شامل بور، کلر، مس، آهن، منگنز، مولیبدن و روی [۱۵]، و همچنین عناصر بالقوه سمناک آرسنیک [۱۲]، نیکل، کادمیم، سرب، کروم و جیوه تشکیل شده‌اند [۸]، [۳۵]، [۳۶]، [۳۹]، [۴۴]. در این میان، فلزات سنگین و شبه فلزاتی مانند آرسنیک به‌دلیل پایداری و تجزیه‌ناپذیری و همچنین مشکلات زیست دسترس‌پذیری از آلاینده‌های مهم و خطرناک محیط‌زیست هستند [۳۲]. آزادسازی این عناصر، کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در محیط ناشی از مصرف کود، به‌دلیل تحرک زیاد و عدم جذب روی سطوح کلوییدی خاک به‌سرعت قابل شستشو است و به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شوند [۳۰]، [۴۸]. از آن‌جا که آب‌های زیرزمینی به‌آرامی حرکت می‌کنند، این آلاینده‌ها ممکن است برای مدتی طولانی در آب باقی بمانند [۱]. از طرفی، فلزات سنگین برخلاف آلاینده‌های آلی، از طریق شیمیایی یا سایر فرآیندهای زیستی، در طبیعت قابل تجزیه نیستند و در نتیجه، پس از ورود به بدن موجودات زنده، در بافت‌های آن‌ها ذخیره شده و سلامت آن‌ها را به‌خطر می‌اندازد [۴]، [۳۷]. آب‌های زیرزمینی با توجه به وضعیت زمین‌شناسی، درجه هوازگی شیمیایی انواع مختلف سنگ‌ها و واکنش آب-سنگ در طول تغذیه و همچنین فعالیت‌های انسان‌زاد دارای شیمی منحصر به فردی هستند. این عوامل و اثرات متقابل آن‌ها خواص ژئوشیمیایی و کیفیت آب‌های زیرزمینی را تعیین می‌کنند [۶]، [۲۳].

منابع آب زیرزمینی دشت زرآباد واقع در جنوب استان سیستان و بلوچستان برای اهداف آشامیدن شهر زرآباد و روستاهای اطراف و چندین روستا از استان هرمزگان و همچنین آبیاری محصولات کشاورزی، به‌ویژه موز و محصولات پیش فصل مانند هندوانه و گوجه استفاده می‌شود. کل دشت زرآباد در بردارنده آبخوان نیست. با فاصله گرفتن از طرفین رودخانه فصلی زرآباد (راپچ) به‌شدت کیفیت آب تنزل پیدا می‌کند و شاخص شوری بیش‌تر می‌شود. به‌همین دلیل چاه‌های حفر شده و اراضی اختصاص یافته به کشت موز و محصولات پیش فصل در نزدیکی و حاشیه رودخانه قرار دارند. براساس اطلاعات آماربرداری دفتر مطالعات پایه منابع آب شرکت آب منطقه‌ای سیستان و بلوچستان (۱۳۹۴) در دشت زرآباد حدود ۳۷۴ حلقه چاه کم‌عمق و نیمه‌عمیق وجود دارد که برای جمعیتی حدود ۵۵۰۰ نفر در کل دشت استفاده می‌شود. غیرفعال بودن تعداد زیادی از چاه‌ها به‌دلیل شوری زیاد آب زیرزمینی در این منطقه است. از این‌رو، کیفیت آبخوان زرآباد به‌دلیل توسعه کشاورزی و دارا بودن شرایط برداشت محصول در تمام فصل‌های سال و همچنین نوع واحدهای زمین‌شناختی منطقه، و نزدیک بودن به ساحل دریای عمان، به‌شدت در معرض خطر قرار دارد.

هدف اصلی این پژوهش ۱. بررسی پارامترهای کیفی آب زیرزمینی دشت زرآباد از نظر شرب (WQI)، ۲. تعیین فرآیندهای هیدروژئوشیمی مؤثر در کنترل شیمی آبخوان با استفاده از روش‌های هیدروژئوشیمیایی و آماری (Principle Component Analysis-PCA) و ۳. ارزیابی ریسک سلامت عناصر آرسنیک، کروم، نیکل و سرب برای سه گروه مردان، زنان و کودکان است.

مواد و روش‌ها

۱. منطقه بررسی شده

محدوده بررسی شده زرآباد از زیرحوضه‌های درجه ۲ حوضه آبریز بلوچستان جنوبی است که با وسعت کلی ۲۷۸۸ کیلومتر مربع در فاصله ۱۸۰ کیلومتری غرب بندر چابهار و در دامنه سلسله جبال مکران و ساحل دریای عمان قرار دارد (شکل ۱). دشت زرآباد دارای آب و هوای گرم و مرطوب است. متوسط درجه حرارت سالانه ۲۷/۵۹ درجه سانتی‌گراد، رطوبت هوای منطقه نسبتاً زیاد و حدود ۶۲ درصد است. میزان بارندگی منطقه کم و به‌طور متوسط در حدود ۱۱۴/۵۶ میلی‌متر در سال برآورد شده که توزیع زمانی آن نامنظم است.

از نظر زمین‌شناسی حوضه آبریز بلوچستان جنوبی در زون مکران قرار دارد. از نظر چینه‌شناسی در زون مکران واحدهای سنگ‌شناختی با سن الیگوسن، پلیوسن و نهشته‌های کواترنری وجود دارد که عمدتاً می‌توان به گسترش سنگ‌های آهکی، مارن، ماسه‌سنگ، کنگلومرا و نهشته‌های تبخیری و رسوبات ریزدانه در منطقه اشاره کرد (شکل ۱). در محدوده آبخوان زرآباد بیش‌تر نهشته‌های کواترنری (Qs , Qa_1 , Qt_2 , Qt_1 , Qt_{1a}) وجود دارد.

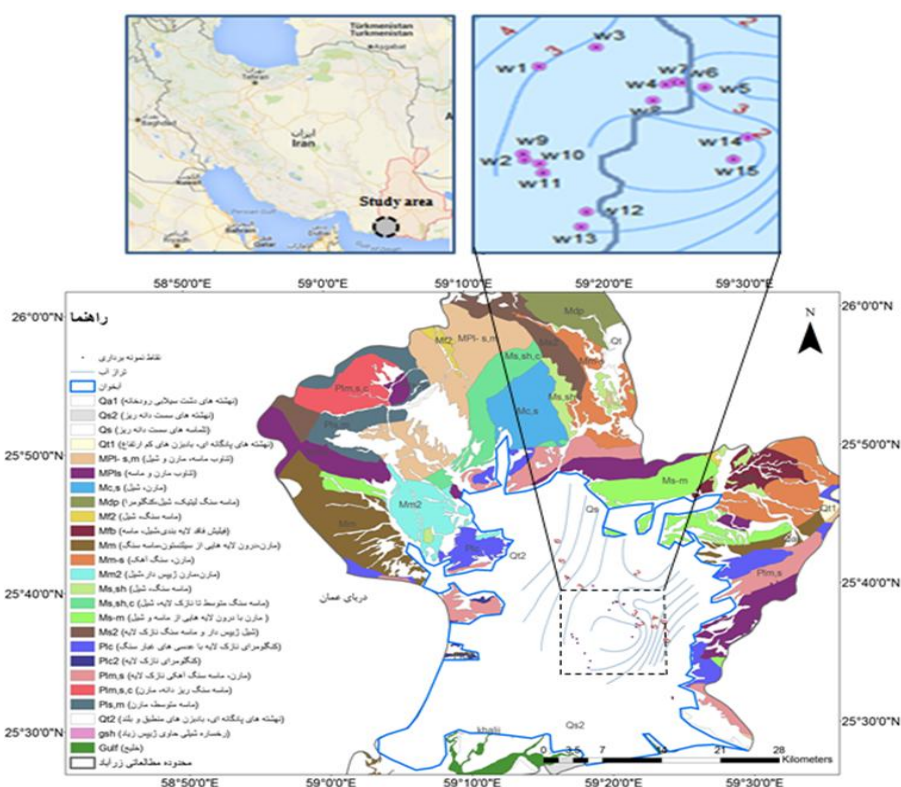
در دشت زرآباد مساحت حدود ۹۹۵ کیلومتر مربع یک آبخوان آبرفتی شکل گرفته است (شکل ۱). بر اساس آخرین اطلاعات آماربرداری دفتر مطالعات پایه منابع آب شرکت آب منطقه‌ای سیستان و بلوچستان (۱۳۹۴)، در محدوده بررسی شده ۳۷۴ حلقه چاه فعال وجود دارد است. عمق چاه‌های نیمه‌عمیق حداکثر به ۴۰ متر می‌رسد و بیش‌ترین فراوانی در محدوده ۱۰ الی ۲۰ متر قرار دارد (در حدود ۸۵٪). در مجموع در حدود ۴۴/۴۸ میلیون مترمکعب در سال از آب زیرزمینی منطقه برداشت می‌شود که بخش عمده آن مصرف کشاورزی دارد.

۲. نمونه‌برداری و روش‌های آزمایشگاهی

در دی‌ماه ۱۳۹۵ تعداد ۱۵ حلقه چاه برای نمونه‌برداری از آب زیرزمینی دشت زرآباد انتخاب شد (شکل ۱). چاه‌های نمونه‌برداری با توجه به معیارهای گوناگون از جمله عمق زیاد، فعال بون چاه، سطح زیرکشت و هم‌چنین اطمینان از فعالیت انسانی در بالادست و حریم چاه انتخاب شده‌اند تا نه صرفاً نشان‌دهنده آلودگی زیرسطحی بلکه بتواند معرف مناسبی از توده اصلی آب زیرزمینی باشند. از طرفی با توجه به این‌که منطقه بررسی شده کم بارش است و تغذیه اصلی از رودخانه فصلی و سیلابی زرآباد انجام می‌شود نمونه‌برداری از ۱۵ چاه انتخابی فعال که در دو طرف رودخانه قرار دارند انجام شد.

قبل از نمونه‌برداری از هر حلقه چاه ۱۵ دقیقه آب را پمپاژ کرده و بعد نمونه‌برداری بر اساس روش استاندارد انجام شد. پارامترهای EC و pH در محل نمونه‌برداری و با استفاده از دستگاه قابل حمل 191 WTWLF با دقت یک میکروموس بر سانتی‌متر برای EC و دستگاه قابل حمل ENWAY با دقت یک‌صدم برای pH اندازه‌گیری شدند. برای

جداسازی مواد معلق، نمونه‌های آب با استفاده از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر و پمپ خلاء، فیلتر شدند. سپس نمونه‌های فیلترشده به دو بخش تقسیم شدند. pH یک بخش از نمونه‌های مورد نظر برای تجزیه کاتیون‌ها (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) و عناصر بالقوه سمناک آرسنیک، کروم، نیکل و سرب با استفاده از نیتریک اسید غلیظ با خلوص بالا به کم‌تر از دو رسید. بخش دیگر اسیدی نشده برای تعیین غلظت آنیون‌های حل شده استفاده شد. کاتیون‌های اصلی به روش ICP-OES&MS در آزمایشگاه زرآما و آنیون‌ها نیز به روش تیتراسیون در آزمایشگاه هیدروشیمی دانشگاه خوارزمی اندازه‌گیری شدند. نمونه‌ها تا زمان انجام تجزیه در دمای چهار درجه سانتی‌گراد در یخچال قرار گرفتند. هم‌چنین برای تعداد کم نمونه‌ها نرمالیتته داده‌ها با روش t-test انجام شده است.



شکل ۱. نقشه زمین‌شناسی، محدوده آبخوان و موقعیت چاه‌های محدوده بررسی شده زرآباد

۳. روش شناسی تحلیل داده‌ها

۳-۱. روش‌های آماری

در این پژوهش برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از تحلیل مؤلفه اصلی (PCA^۱) با استفاده از نرم‌افزار SPSS19 استفاده شد. تحلیل مؤلفه اصلی، یکی از انواع تجزیه‌های چندمتغیره است که به‌طور وسیعی در پژوهش‌های آلودگی آب، خاک و رسوب استفاده شده گرفته است [۲۰]. رایج‌ترین نوع PCA برای تفسیر نتایج مؤلفه‌های آلودگی، روش Varimax Rotation است. در این روش، مقادیر عامل‌های با وزن بالای ۰/۷۱ (Factor loading) قابل توجه و مقادیر کم‌تر از ۰/۳۱ ضعیف در نظر گرفته می‌شود [۲۱]، [۲۸].

1. Principle Component Analysis

۳-۲. ارزیابی کیفی آب

شاخص کیفی آب (WQI)، میزان اثرات کلی ترکیبات شیمیایی بر ویژگی‌های کیفی آب برای مصرف انسان است [۹]. محققان زیادی از این شاخص برای ارزیابی کیفیت منابع آب استفاده کرده‌اند [۲]، [۹]، [۴۲]. اساساً WQI به پارامترهای وزنی مختلفی نسبت داده می‌شود که کیفیت آب را مشخص می‌کند. هم‌چنین اثرات منفی یک یا چند متغیر را به‌وسیله ترکیب فرمول‌های چندگانه کاهش می‌دهد [۴۰]، [۴۵]. پارامترهای شاخص کیفی آب بر اساس اهمیت نسبی آن‌ها در تعیین کیفیت آب برای استفاده انسانی طبق تعریف ارائه شده به‌وسیله بهداشت عمومی جهانی (WHO 2004) وزن‌دهی شده‌اند [۱۶].

محاسبه WQI شامل سه مرحله پی‌درپی است [۲۲]، [۲۵]:

گام اول "وزن‌دهی" است که برای هر پارامتر با توجه به اهمیت نسبی آن یک وزن خاص اختصاص داده شده است (جدول ۱).

جدول ۱. وزن نسبی پارامترهای فیزیکی شیمیایی [۲۵]

| وزن نسبی $W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$ | وزن دهی (w_i) | سازمان بهداشت جهانی (WHO 2011) | پارامترهای شیمیایی (mg/l) |
|--|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ۰/۰۹۱ | ۳ | ۶/۵-۸/۵ | pH |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۵۰۰ | سختی |
| ۰/۱۲۱ | ۴ | ۱۵۰۰ | کل مواد جامد حل شده (TDS) |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۲۰۰ | کلسیم (Ca) |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۱۵۰ | منیزیم (Mg) |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۱۲ | پتاسیم (K) |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۵۰ | سدیم (Na) |
| ۰/۰۶۱ | ۲ | ۱۲۰ | بیکربنات (HCO_3) |
| ۰/۰۹۱ | ۳ | ۲۵۰ | کلر (Cl) |
| ۰/۰۹۱ | ۳ | ۲۵۰ | سولفات (SO_4) |
| ۰/۱۵۲ | ۵ | ۱۰ | نترات (NO_3) ^a |
| ۰/۰۹۱ | ۳ | ۰/۵ | بور (B) ^a |
| $\sum W_i = ۰/۷۶$ | $\sum w_i = ۳۳$ | | جمع کل |

a= در این پژوهش بور و نترات استفاده نشده است

گام دوم که "محاسبه وزن نسبی" است با استفاده از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2)$$

در این معادله w_i وزن هر پارامتر و n تعداد پارامترها است.

گام سوم "محاسبه مقیاس نرخ کیفیت" است. این مقیاس (q_i) با تقسیم غلظت هر پارامتر در هر نمونه آب بر مقدار استاندارد آن پارامتر محاسبه می‌شود [۵۱]:

$$q_i = \frac{C_i}{S_i} \times 100 \quad (3)$$

که در آن C_i غلظت و S_i استاندارد هر پارامتر شیمیایی در نمونه آب بر حسب mg/l است.

سپس، برای برآورد WQI، SI (زیرشاخصی از پارامتر n م) برای هر پارامتر شیمیایی با معادله (۴) تعیین می‌شود:

$$SI_i = W_i \times q_i \quad (4)$$

$$WQI = \sum SI_i \quad (5)$$

۳-۳. ارزیابی ریسک سلامت

۳-۳-۱. محاسبه ضریب خطر^۱

به منظور تخمین خطر سلامتی مصرف آب برای انسان HQ از تقسیم میانگین دوز مصرف روزانه (ADD) بردوز

مرجع (RFD) (۱۲) محاسبه می‌شود [۴۶]:

$$HQ = ADD/RFD \quad (۶)$$

و میانگین دوز روزانه نیز از رابطه (۷) محاسبه می‌شود [۴۷]:

$$ADD = C_m C_R / B_W \quad (۷)$$

که در رابطه (۶ و ۷):

RFD: دوز مرجع $(mg/kg - d)$ ، AD: میانگین دوز مصرف روزانه $(mg/kg - d)$ ، BW: وزن بدن مصرف کننده

(۷۸ کیلوگرم برای مردان، ۶۵ کیلوگرم برای زنان، ۱۴/۵ کیلوگرم برای کودکان)، C_m : غلظت اندازه‌گیری شده آلاینده

m در آب و CR: میانگین مصرف روزانه آب (سه لیتر در روز) است.

اگر برای هر یک از آلاینده‌ها مقدار HQ کم‌تر از یک شود به این معنی است که خطر چشم‌گیری از نظر سمی بودن

ندارد. نسبت‌های بیش از یک برای HQ می‌تواند نشان‌دهنده احتمال وجود پتانسیل خطر باشد [۴۷].

۳-۳-۲. محاسبه حد مجاز مصرف آب

EPA برای به‌دست آوردن مقدار مصرف مجاز آب با توجه به عوارض سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی هر آلاینده، دو

فرمول جداگانه را ارائه کرده است که برای محاسبه مقدار مجاز مصرف روزانه آب بر اساس عوارض سرطان‌زایی آلاینده‌ها

از رابطه (۸) و عوارض غیر سرطان‌زایی از رابطه (۹) استفاده می‌شود:

$$CR_{lim} = ARL \cdot BW / C_m \cdot CSF \quad (۸)$$

$$CR_{lim} = RFD \cdot BW / C_m \quad (۹)$$

که در رابطه (۸ و ۹): CR_{lim} : بیش‌ترین حد مجاز مصرف آب برحسب لیتر در روز، ARL: 10^{-5} (بدون واحد)،

BW: وزن بدن مصرف کننده (۷۸ کیلوگرم برای مردان، ۶۵ کیلوگرم برای زنان، ۱۴/۵ کیلوگرم برای کودکان)، C_m :

غلظت اندازه‌گیری شده آلاینده m در آب و CSF: عامل شیب سرطان است.

۳-۴. تجزیه و تحلیل هیدروژئوشیمیایی

در این پژوهش از نمودار گیبس [۱۴] و نمودارهای ترکیبی برای تحلیل هیدروژئوشیمیایی آبخوان استفاده شده است.

یافته‌ها و بحث

بررسی هیدروشیمی و هیدروژئوشیمی آب زیرزمینی در تجزیه و تحلیل نتایج کیفی و زیست‌محیطی آبخوان‌ها

استفاده می‌شود. مقادیر pH، هدایت الکتریکی (EC)، غلظت یون‌های اصلی و عناصر بالقوه سمناک آرسنیک، کروم،

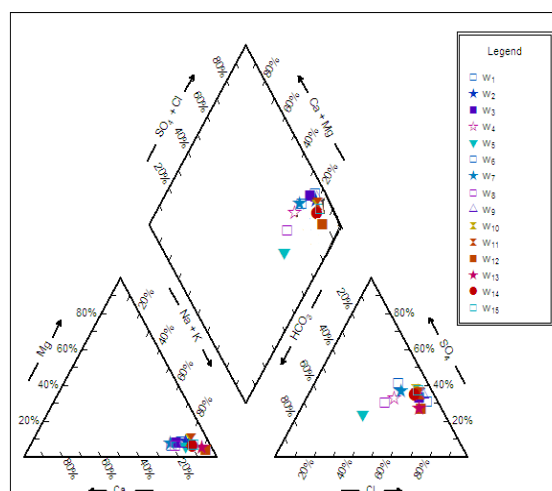
نیکل و سرب نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان زرآباد در جدول ۲ ارائه شده است. تغییرات pH با متوسط هفت و هفتاد

و پنج صدم و محدوده تغییرات از هفت و سه دهم تا هشت و دو دهم نشان‌دهنده ماهیت نسبتاً قلیایی آبخوان زرآباد است. قلیایی بودن نمونه‌های آب را می‌توان به‌وجود واحدهای زمین‌شناسی با ترکیب آهکی-مارنی مرتبط دانست.

هدایت الکتریکی شاخصی کلی برای اندازه‌گیری کیفیت آب است که ارتباط مستقیم با مقدار TDS دارد [۱۷]. هدایت الکتریکی در نمونه‌های آب از ۱۰۷۰ تا ۴۹۸۰ با میانگین ۲۴۵۶/۷ میکروموس تغییر می‌کند. کم‌ترین مقدار هدایت الکتریکی مربوط به ایستگاه W_8 (اراضی کشاورزی کشت موز) و بیش‌ترین مقدار آن مربوط به ایستگاه W_1 است. ترتیب غلظت کاتیون‌های اصلی در همه نمونه‌های آب زیرزمینی دشت زرآباد به‌صورت سدیم < کلسیم < منیزیم است. ترتیب غلظت آنیون‌ها در ۸۷٪ از نمونه‌ها به‌صورت کلر < سولفات < بیکربنات و در ۱۳٪ از نمونه‌ها به‌صورت سولفات < کلر < بیکربنات (ایستگاه‌های W_6 و W_7) است.

غلظت سدیم در همه نمونه‌های آب، غلظت بیکربنات در ۸۰٪ از نمونه‌ها غیر از نمونه‌های (W_6 ، W_{10} و W_{11})، غلظت کلر در ۷۳٪ از نمونه‌ها (به‌غیر از W_4 ، W_5 ، W_6 و W_8) غلظت سولفات در ۵۳٪ از نمونه‌ها و غلظت پتاسیم در ۲۰٪ از نمونه‌ها (W_1 ، W_2 و W_9) بیش‌تر از حد مجاز استانداردهای آب شرب سازمان بهداشت جهانی [۵۱] و سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا [۱۳] است. نفوذ آب شور، تبخیر و استفاده زیاد از کود در کشاورزی منبع اصلی کلر در آب زیرزمینی است [۱۶]. هم‌چنین افزایش غلظت یون‌های سولفات نیز می‌تواند از انحلال ژئوپس و تشکیلات زمین‌شناسی حاوی تبخیری‌ها و جریان آب برگشتی کشاورزی وابسته به استفاده از کودهای سولفات و کلروره باشد [۴۱].

در این پژوهش برای تعیین نوع و رخساره آب زیرزمینی از نمودار پایپر استفاده شده است [۳۳]. این نمودار تیپ آب بر اساس غلظت آنیون‌ها و رخساره آن بر اساس اولویت غلظت کاتیون‌ها تعیین می‌شود. با پلات کردن غلظت یونهای نمونه‌های آب بر نمودار پایپر (شکل ۲) مشاهده می‌شود دو تیپ آب در آبخوان زرآباد وجود دارد. ۸۷٪ از نمونه‌ها دارای تیپ کلرو-سولفات و ۱۳٪ دارای تیپ سولفات-کلروره هستند. رخساره غالب در آبخوان سدیک است که این امر می‌تواند به‌علت نزدیکی محدوده بررسی شده به دریا و قرارگیری در خروجی حوزه باشد که با جنس نهشته‌های مارنی منطقه و ریزدانه بودن رسوبات نیز انطباق دارد. چنان‌که در بخش‌های بعدی اشاره خواهد شد علت متمرکز شدن نمونه‌ها در رأس سدیم به‌دلیل وجود تبادل یونی در محیط است که سدیم آب جای‌گزین کلسیم خاک می‌شود.



شکل ۲. نمودار پایپر نمونه‌های آب زیرزمینی دشت زرآباد

جدول ۲. غلظت یون‌های اصلی و عناصر بالقوه سمناک انتخابی، هدایت الکتریکی ($\mu\text{s}/\text{cm}$) و pH نمونه‌های آب

| Pb | Ni | Cr | As | K | Na | Mg | Ca | SO ₄ | Cl | HCO ₃ | CO ₃ | TH | pH | TDS | EC | چاههای نمونه برداری |
|------|-------|------|------|------|-------|------|-------|-----------------|--------|------------------|-----------------|-------|---------|--------|------|---------------------|
| ppb | ppb | ppb | ppb | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | mg/l | | mg/l | | |
| ۲۰/۷ | ۱۱/۶ | ۱۰ | ۸/۴ | ۱۹/۶ | ۸۱۸/۴ | ۴۸/۶ | ۱۳۰/۳ | ۶۸۲/۲ | ۱۰۹۰/۰ | ۱۵۸/۷ | ۰ | ۵۲۵ | ۸/۲ | ۲۲۳۷/۰ | ۴۹۸۰ | W ₁ |
| ۱۸ | ۱۳/۱ | <۱ | ۶/۹ | ۱۵/۶ | ۵۸۶/۲ | ۳۱/۶ | ۷۶/۲ | ۵۶۷/۳ | ۶۴۸/۷ | ۱۴۰/۳ | ۰ | ۳۲۰ | ۸/۱ | ۲۳۲۰/۵ | ۳۵۷۰ | W ₂ |
| ۱۶/۱ | ۱۴/۴ | ۱۰ | ۶/۳ | ۱۱/۷ | ۵۲۱/۹ | ۲۹/۲ | ۱۰۰/۲ | ۴۸۵/۲ | ۶۳۴/۶ | ۱۵۸/۷ | ۰ | ۳۷۵ | ۸/۰ | ۲۱۷۱/۰ | ۳۳۴۰ | W ₃ |
| ۱۷/۲ | ۱۶/۱ | <۱ | ۸ | ۷/۸ | ۲۱۸/۴ | ۱۳/۲ | ۵۴/۱ | ۲۱۱/۴ | ۲۱۹/۸ | ۱۷۷/۰ | ۰ | ۱۸۵ | ۸/۱ | ۱۰۱۳/۴ | ۱۵۵۹ | W ₄ |
| ۲۰/۲ | ۲۵/۶ | <۱ | ۷/۹ | ۷/۸ | ۵۹۶/۵ | ۲۱/۸ | ۸۴/۲ | ۲۱۶/۲ | ۲۳۴/۰ | ۴۹۴/۳ | ۰ | ۳۰۰ | ۷/۷ | ۱۳۹۱/۰ | ۲۱۴۰ | W ₅ |
| ۲۰/۷ | ۱۹/۱ | <۱ | ۱۰/۳ | ۳/۹ | ۱۹۷/۷ | ۸/۵ | ۴۸/۱ | ۲۳۵/۴ | ۱۸۴/۳ | ۱۰۹/۸ | ۰ | ۱۵۵ | ۷/۸ | ۳۶۱/۹ | ۱۳۲۶ | W ₆ |
| ۱۵/۶ | ۲۴/۷ | <۱ | ۶/۸ | ۷/۸ | ۲۵۷/۵ | ۱۳/۴ | ۶۴/۱۳ | ۲۹۳ | ۲۸۴/۲ | ۱۶۴/۸ | ۰ | ۲۱۵ | ۷/۶ | ۱۱۲۳/۲ | ۱۷۲۸ | W ₇ |
| ۱۳/۲ | ۱۱/۶ | <۱ | ۸/۴ | ۳/۹ | ۱۴۰/۲ | ۶/۱ | ۳۰/۱ | ۱۳۰/۱ | ۱۳۴/۱ | ۱۴۰/۳ | ۰ | ۱۰۰ | ۷/۷ | ۶۹۶/۳ | ۱۰۷۱ | W ₈ |
| ۱۷/۶ | ۳۰/۸ | ۱۰ | ۹/۸ | ۱۵/۶ | ۶۸۰/۵ | ۳۴/۰ | ۹۴/۲ | ۶۲۹/۳ | ۷۹۷/۶ | ۱۲۲/۰ | ۰ | ۳۷۵ | ۷/۳ | ۲۷۰/۴ | ۴۱۶۰ | W ₉ |
| ۲۰/۱ | ۳۹/۴ | ۱۰ | ۱۰/۲ | ۱۱/۷ | ۴۵۲/۹ | ۲۵/۵ | ۴۴/۱ | ۴۳۳/۶ | ۴۷۸/۶ | ۱۱۵/۹ | ۰ | ۲۱۵ | ۷/۵ | ۱۷۳۵/۵ | ۲۶۷۰ | W ₁₀ |
| ۳۰/۹ | ۲۰/۹ | ۲۰ | ۸/۵ | ۱۱/۷ | ۴۸۰/۵ | ۳۰/۴ | ۴۲/۱ | ۴۴۲/۰ | ۵۳۱/۸ | ۱۰۳/۷ | ۰ | ۲۳۰ | ۷/۵ | ۱۸۷۲ | ۲۸۸۰ | W ₁₁ |
| ۲۳/۳ | ۲۰/۵ | ۲۰ | ۱۰/۳ | ۱۱/۷ | ۵۹۳/۱ | ۱۳/۲ | ۲۰/۰ | ۳۶۰/۳ | ۶۲۷/۵ | ۱۸۳/۰ | ۰ | ۱۰۰ | ۷/۵ | ۲۰۲۱/۵ | ۳۱۱۰ | W ₁₂ |
| ۱۸/۷ | ۲۱/۳ | <۱ | ۱۰/۷ | ۷/۸ | ۲۹۳/۱ | ۱۰/۹ | ۲۰/۰ | ۲۴۹/۸ | ۴۲۱/۹ | ۱۳۴/۲ | ۰ | ۹۵ | ۷/۷ | ۱۴۳۰/۰ | ۲۲۰۰ | W ₁₃ |
| ۲۰/۵ | ۲۲/۰ | ۱۰ | ۷ | ۷/۸ | ۴۲۹/۹ | ۱۷/۰ | ۴۲/۱ | ۳۷۴/۷ | ۴۴۳/۱ | ۱۳۴/۲ | ۰ | ۱۷۵ | ۷/۸ | ۱۵۶۰/۰ | ۲۴۰۰ | W ₁₄ |
| ۲۶/۲ | ۱۷/۶ | <۱ | ۷/۸ | ۱۱/۷ | ۶۲۷/۶ | ۲۶/۷ | ۵۴/۱ | ۵۸۱/۳ | ۶۴۵/۲ | ۱۳۴/۲ | ۰ | ۲۴۵ | ۷/۷ | ۲۲۴۹/۰ | ۳۴۶۰ | W ₁₅ |
| ۱۵ | - | ۱۰۰ | ۱۰ | - | ۳۰-۶۰ | - | - | ۲۵۰ | ۲۵۰ | - | - | - | ۶/۵-۸/۵ | ۵۰۰ | - | EPA (2012) |
| ۱۰ | ۲۰ | ۵۰ | ۱۰ | ۱۲ | ۵۰ | ۱۵۰ | ۳۰۰ | ۲۵۰ | ۲۵۰ | ۱۲۰ | - | ۵۰۰ | ۶-۸ | ۱۵۰۰ | - | WHO (2011) |
| ۱۹/۹ | ۲۰/۵۸ | ۶/۵ | ۸/۵ | ۱۰/۴ | ۴۶۶/۳ | ۲۱/۹ | ۶۰/۴ | ۳۶۶/۱ | ۴۸۹/۰ | ۱۶۴/۸ | ۰ | ۲۴۰/۷ | ۷/۷ | ۱۷۵۸/۸ | ۲۴۵۷ | میانگین |
| ۳۰/۹ | ۳۹/۴ | ۲۰/۰ | ۱۰/۷ | ۱۹/۶ | ۸۱۸/۴ | ۴۸/۶ | ۱۳۰/۳ | ۶۸۲/۲ | ۱۰۹۰/۰ | ۴۹۴/۳ | ۰ | ۵۲۵ | ۸/۲ | ۲۲۳۷ | ۴۹۸۰ | ماکزیمم |
| ۱۳/۲ | ۱۱/۶ | ۱۰/۰ | ۶/۳ | ۳/۹ | ۱۴۰/۲ | ۶/۱ | ۲۰/۰ | ۱۳۰/۱ | ۱۳۴/۱ | ۱۰۳/۷ | ۰ | ۹۵ | ۷/۳ | ۲۷۰/۴ | ۱۰۷۰ | مینیمم |

۱. فرآیندهای کنترل کننده شیمی آبخوان

نتایج تحلیل مؤلفه اصلی با استفاده از نرم‌افزار SPSS، برای یون‌های اصلی، pH، EC و عنصر بالقوه سمناک

انتخابی نمونه‌های آب با واریانس کل ۸۲/۲۲ درصد در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳. تحلیل مؤلفه اصلی (PCA) یون‌های اصلی نمونه‌های آب

| مؤلفه‌ها | | | |
|----------|-------|-------|------------------|
| PC3 | PC2 | PC1 | |
| -۰/۰۷ | -۰/۰۱ | ۰/۹۹ | EC |
| -۰/۰۲ | -۰/۸۹ | ۰/۱۲ | pH |
| ۰/۹۲ | ۳۰/۰۱ | -۰/۰۸ | HCO ₃ |
| -۰/۰۲ | -۰/۰۲ | ۰/۹۶ | Cl |
| -۰/۱۹ | -۰/۰۲ | ۰/۹۵ | SO ₄ |
| ۰/۴۱ | -۰/۴۴ | ۰/۶۹ | Ca |
| ۰/۰۸ | -۰/۱۱ | ۰/۹۵ | Mg |
| ۰/۱۹ | ۰/۱۲ | ۰/۹۳ | Na |
| -۰/۰۶ | -۰/۰۴ | ۰/۹۷ | K |
| -۰/۳۸ | ۰/۶۲ | ۰/۴۶ | Cr |
| -۰/۲۸ | ۰/۷۱ | -۰/۱۱ | As |
| ۰/۲۷ | ۰/۸۲ | ۰/۰۱ | Ni |
| -۰/۲۵ | ۰/۶۰ | ۰/۴۵ | Pb |
| ۱۱/۳۵ | ۱۹/۷۷ | ۵۱/۱ | %of variance |
| ۸۲/۲۲ | ۷۰/۸۷ | ۵۱/۱ | %of cumulative |

مؤلفه اول عامل وزنی مثبت بالای EC و یون‌های کلسیم، منیزیم و پتاسیم ($PC_1 < ۰/۹۹$)

($۰/۶۹ <$) را نشان می‌دهد. ارتباط خوب این یون‌های اصلی با هدایت الکتریکی می‌تواند نشان‌دهنده آن باشد که مقدار

هدایت الکتریکی آب با غلظت این یون‌ها کنترل می‌شود. هم‌چنین عامل وزنی مثبت بالای کلسیم و سولفات در PC_1

نشان‌دهنده افزایش غلظت عناصر به دلیل انحلال کانی‌های تبخیری و منشأ زمین‌زاد آن‌ها است که نمودار گیبس نیز این عامل را تأیید می‌کند.

مؤلفه دوم عامل وزنی مثبت بالای آرسنیک و نیکل و عامل وزنی مثبت متوسطی سرب و کروم را نشان می‌دهد که بیانگر نقش احتمالی فعالیت‌های انسان‌زاد مانند استفاده از کود و آفت کش‌ها در زمین‌های کشاورزی است [۲۷]، [۳۱] چنان‌که قبلاً اشاره شد، می‌توانند باعث رهاسازی عناصر سنگین نیکل، سرب و کروم و شبه فلز آرسنیک به خاک‌های کشاورزی و در نهایت فروشست آن‌ها به آب‌های زیرزمینی شود [۵]، [۱۹]، [۳۲].

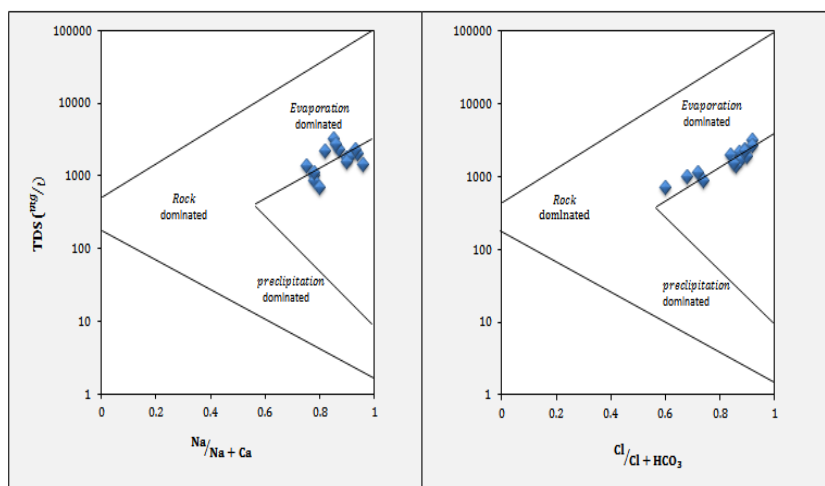
مؤلفه سوم عامل وزنی مثبت و بسیار زیاد بیکربنات را نشان می‌دهد. این عامل بیان می‌کند که غلظت بی‌کربنات در آب آبخوان زرآباد می‌تواند از کربنات هوا و همچنین انحلال دی‌اکسید کربن در سفره‌های آب طی واکنش زیر مشتق شده باشد [۱۶]:

تبخیر و واکنش آب-سنگ به‌طور کلی بر شیمی آب حاکم هستند [۱۵]، [۴۳]. نمودار گیبس برای ارزیابی تمایز آب‌های کنترل شده به‌وسیله فرآیندهای انحلال، تبخیر و ته‌نشست طی تعامل آب سنگ به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۲۹]، [۵۳]. نسبت گیبس (I) برای آنیون‌ها و نسبت گیبس (II) برای کاتیون‌ها با استفاده از معادله‌های (۱۰) و (۱۱) محاسبه می‌شود:

$$\text{Gibbs ratio I (for anion)} = \frac{Cl^-}{(Cl^- + HCO_3^-)} \quad (10)$$

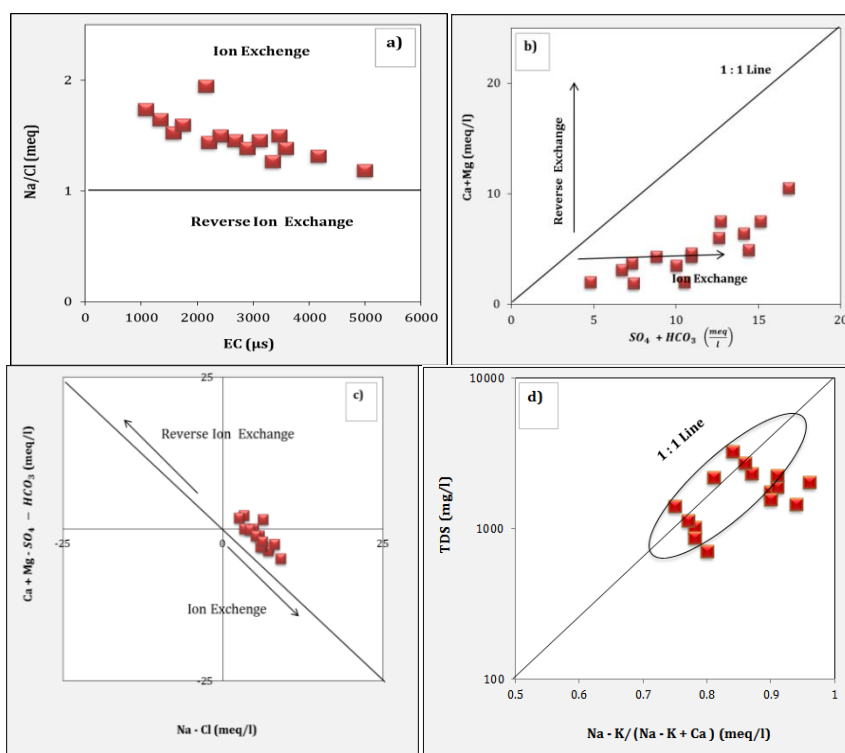
$$\text{Gibbs ratio II (for cation)} = \frac{Na^+}{(Na^+ + Ca^{2+})} \quad (11)$$

داده‌های شیمیایی نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان زرآباد روی نمودار گیبس ترسیم شده است (شکل ۳). توزیع نقاط در این نمودار نشان می‌دهد آب زیرزمینی از سازندهای تبخیری عبور کرده است، از این‌رو، نمونه‌ها در قسمت تبخیری پلات شده است.



شکل ۳. نمودار گیبس نمونه‌های آب زیرزمینی زرآباد

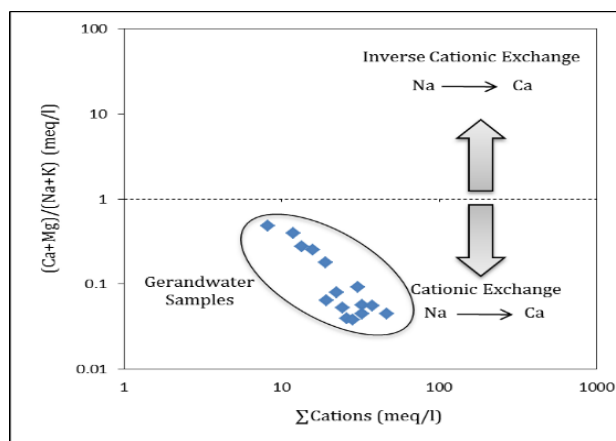
برای تعیین نقش فرآیندهای تبادل یونی و تبادل یونی معکوس در آبخوان دشت زرآباد، چهار نمودار ترکیبی با استفاده از توابع بین متشکله‌های شیمیایی متأثر از فرآیند تبادل یونی ارائه شده است (شکل ۴). با توجه به نمودار Na^+/Cl^- در مقابل EC برای نمونه‌های آب زیرزمینی (شکل ۴ آ)، نمونه‌هایی که در بالای خط $Na^+/Cl^- = 1$ واقع شده‌اند، منشأ دوگانه دارند، یعنی علاوه بر انحلال هالیت، ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌تواند تحت تأثیر تبادل کاتیونی یا انحلال یک کانی سدیم‌دار دیگر هم قرار گرفته باشند. طبق نمودار دومتغیره $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ در مقابل $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ (شکل ۴ ب)، خط ۱:۱ نشان‌دهنده فرآیندهای انحلال کلسیت، دولومیت و ژپس است. نمونه‌هایی که در امتداد خط، در مقادیر کمتر از ۵ meq/l واقع شده باشند، نشان‌دهنده انحلال کلسیت و دولومیت هستند. بیش‌تر نمونه‌های دشت زرآباد زیر خط ۱:۱ و در محدوده ۵-۱۵ meq/l واقع شده‌اند که نشان‌دهنده تأثیر انحلال ژپس هم‌زمان با پدیده تبادل کاتیونی در ترکیب شیمیایی آب دشت است. نمودار Na-Cl در مقابل $Ca^{2+} + Mg^{2+} - SO_4^{2-}$ (شکل ۴ پ) رخداد فرآیند تبادل کاتیونی را نشان داده است. در این نمودار نمونه‌هایی که نزدیک به مقدار صفر و روی محور افقی قرار دارند، تحت تأثیر تبادل یونی واقع نشده‌اند. علاوه بر آن اگر انحلال کانی‌های کلسیت، دولومیت و ژپس به‌طور سازگار روی دهد و تبادل یونی صورت نگیرد، در آن صورت مقدار $Ca^{2+} + Mg^{2+} - SO_4^{2-}$ نیز نزدیک به صفر خواهد شد. نمونه‌هایی که تحت تأثیر تبادل یونی قرار گرفته‌اند، در طول خط شیب قرار می‌گیرند [۱۸]. نمودار نسبت $(Na^+ - K^+) / (Na^+ - K^+ + Ca^{2+})$ در مقابل TDS (شکل ۴ ت) نیز نشان می‌دهد که این نسبت با افزایش TDS افزایش یافته و به سمت ۱ میل می‌کند و این بیانگر تأثیر تبادل کاتیونی است.



شکل ۴. نمودارهای ترکیبی چند متغیره غلظت یون‌ها

نمودار نسبت $(Ca+Mg)/(Na+K)$ در مقابل مجموع کاتیون‌ها (شکل ۵)، تبادل کاتیونی را بین کلسیم و سدیم نشان می‌دهد [۳]، [۱۰]. طبق این نمودار نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان زرآباد همگی در محدوده تبادل کاتیونی

پلات شده‌اند و کلسیم در آب زیرزمینی جای‌گزین سدیم در کانی‌های سیلیکاته شده است. اولین فرآیند $[Ca^{2+}(Mg^{2+})+Na-clay \rightarrow 2Na^{+} + Ca(Mg)-clay]$ ممکن است عامل بسیار مهمی برای غنی‌شدگی سدیم در آب زیرزمینی باشد.



شکل ۵. نمودار نسبت $(Ca+Mg)/(Na+K)$ در مقابل مجموع کاتیون‌ها (تعیین‌کننده فرآیند تبادل کاتیونی بین Na^{+} و Ca^{2+} در آب زیرزمینی)

۲. ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی برای آشامیدن

آب استفاده آشامیدنی باید با استانداردهای پیشنهاد شده به‌وسیله سازمان بهداشت جهانی بسیار نزدیک باشد [۵۱]. با مقایسه با استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO 2011)، pH نمونه‌های آب منطقه بررسی شده در محدوده مجاز برای آشامیدن قرار دارد.

مقادیر مجموع یون‌های حل شده (TDS) که در درجه اول به‌میزان حضور کاتیون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم و آنیون‌هایی مانند کربنات، بی‌کربنات، کلرید و سولفات در آب بستگی دارد، متفاوت و در محدوده ۲۷۰/۴-۳۲۳۷ با میانگین ۱۷۵۸/۸۳ میلی‌گرم بر لیتر قرار دارد. TDS در ایستگاه‌های $W_4, W_5, W_6, W_7, W_8, W_9$ و W_{13} مقادیر بالاتر از استاندارد WHO (۱۵۰۰ mg/l) دارد. TDS بالا می‌تواند واکنش‌های فیزیولوژیکی نامطلوبی در مصرف‌کنندگان ایجاد کند [۳۴]. افزایش مقدار TDS در منابع آب زیرزمینی تحت تأثیر فعالیت‌های انسان‌زاد مانند رها سازی پساب‌های صنعتی و خانگی، فعالیت‌های کشاورزی (استفاده از کود و سموم) و سازندهای تبخیری است [۱۶].

سختی آب (TH) به‌میزان حضور عناصر قلیایی خاکی در آب بستگی دارد. سختی کل نمونه‌های آب زیرزمینی آبخوان زرآباد از ۹۵-۵۲۵ میلی‌گرم بر لیتر متفاوت بود. طبق نظر سایر و مک کارتی [۳۸]، نمونه‌های آب بر اساس سختی به ۴ گروه طبقه‌بندی شده‌اند (جدول ۴):

جدول ۴. طبقه‌بندی نمونه‌های آب بر اساس سختی

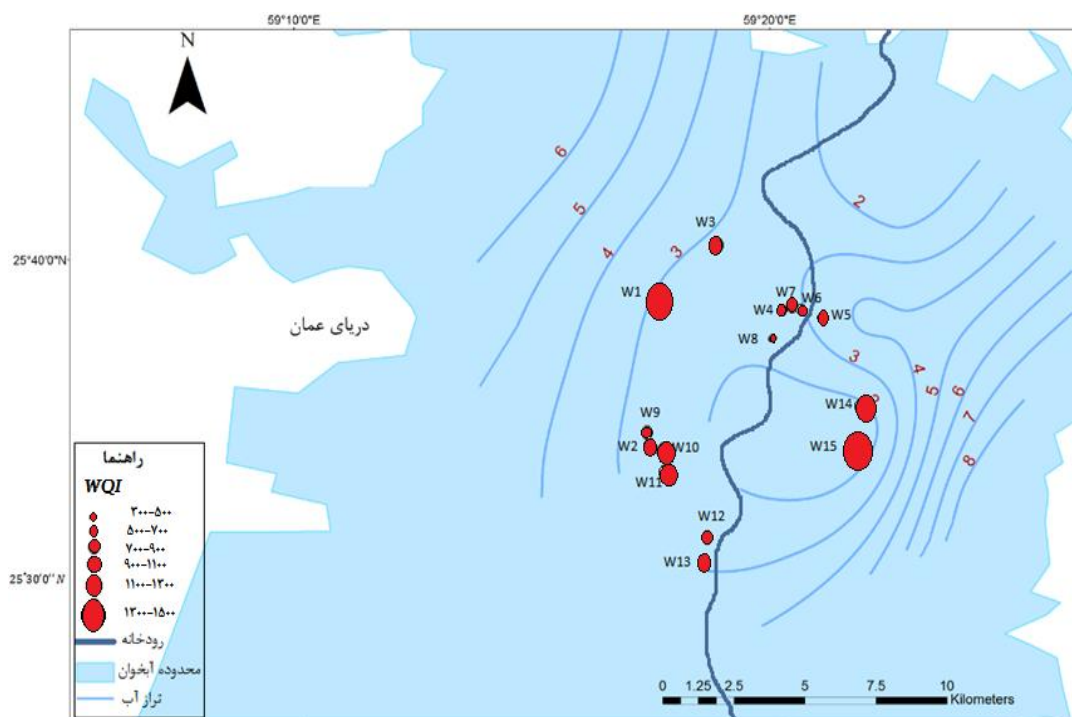
| نمونه های آب | رده بندی آب | سختی (mg/l) |
|--|-------------|-------------|
| * | نرم | ۰-۷۵ |
| W_8, W_{12}, W_{13} | متوسط | ۷۵-۱۵۰ |
| $W_4, W_5, W_6, W_7, W_{10}, W_{11}, W_{14}, W_{15}$ | سخت | ۱۵۰-۳۰۰ |
| W_1, W_2, W_3, W_9 | خیلی سخت | >۳۰۰ |

چنان که در جدول ۴ ارایه شده است، ۸۰٪ از چاه‌های آب نمونه‌برداری شده (به جز چاه‌های W₈، W₁₂ و W₁₃) در طبقه آب سخت و خیلی سخت قرار دارند. مصرف طولانی مدت آب سخت و خیلی سخت ممکن است به افزایش بروز سنگ کلیه و اختلالات قلبی و عروقی منجر شود [۱۱].

در این تحقیق برای تعیین کیفیت آب آشامیدنی از شاخص کیفی آب (WQI) براساس یون‌های اصلی، کل مواد جامد حل شده و سختی آب استفاده شده است. محاسبه WQI برای نمونه چاه‌های آب دشت زرآباد در محدوده ۱۳۹۲-۳۶۰/۲ قرار گرفت. با توجه به شکل ۶ که در آن توزیع مکانی مقادیر WQI چاه‌های نمونه‌برداری مشخص شده است، مقادیر WQI نمونه‌ها با فاصله چاه‌ها نسبت به رودخانه ارتباط مستقیم دارد و کیفیت آب به نسبت دور شدن از رودخانه پایین می‌آید. با توجه به جدول ۵ تمامی چاه‌های انتخابی برای آشامیدن نامناسب هستند.

جدول ۵. طبقه‌بندی کیفی نمونه‌های آب بر اساس مقدار WQI [۲۲]

| مقدار WQI | مرتبه | تیپ آب |
|-----------|-------|----------------------|
| <۵۰ | I | کیفیت عالی |
| ۵۰-۱۰۰ | II | کیفیت خوب |
| ۱۰۰-۲۰۰ | III | کیفیت بد |
| ۲۰۰-۳۰۰ | IV | کیفیت خیلی بد |
| >۳۰۰ | V | نامناسب برای آشامیدن |



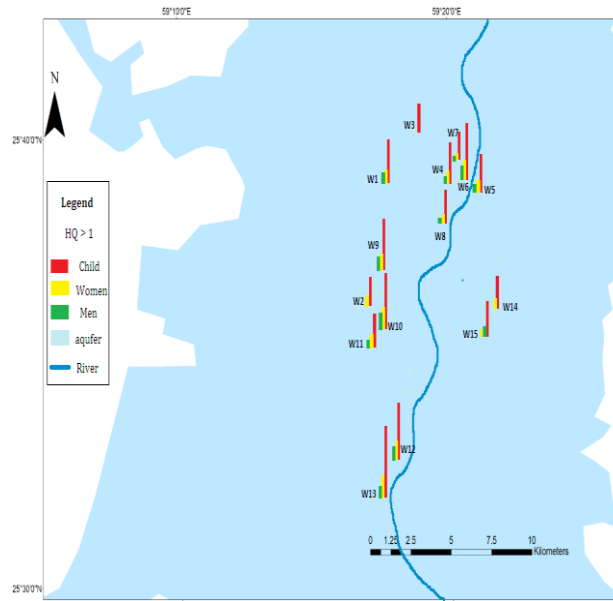
شکل ۶. توزیع مکانی مقادیر WQI در نمونه‌های آب زیرزمینی

مقایسه غلظت فلزات سنگین انتخابی با استاندارد سازمان بهداشت جهانی [۵۱]، نشان می‌دهد که عناصر سرب، نیکل و آرسنیک به ترتیب برای ۱۰۰، ۵۳ و ۲۷ درصد نمونه‌ها غلظت بیش‌تر از مقادیر استاندارد دارند.

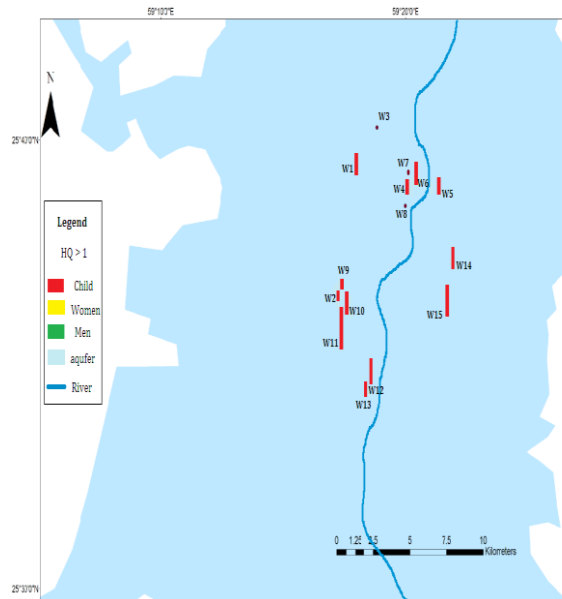
۴. ارزیابی ریسک سلامت

۴-۱. ضریب خطر (HQ)

برای تخمین خطر سلامتی احتمالی ناشی از مصرف منابع آب زیرزمینی دشت زرآباد برای انسان، ضریب خطر (HQ) بر اساس رابطه (۶) برای عناصر بالقوه سمناک آرسنیک، سرب، کروم و نیکل محاسبه شد که با توجه به غلظت آرسنیک مصرف تمام چاه‌های نمونه‌برداری برای کودکان، زنان (به‌جز چاه W₃) و مردان (به‌جز چاه‌های W₂، W₃، W₇ و W₁₄) خطرناک ارزیابی می‌شود (شکل ۷). هم‌چنین این نتایج برای عنصر سرب نشان داد که مصرف آب همه چاه‌ها (به‌جز چاه‌های W₃، W₇ و W₈) برای کودکان می‌تواند مخاطرات جدی به‌همراه داشته باشد (شکل ۸).



شکل ۷. نقشه پراکندگی ضریب خطر آرسنیک در نمونه‌های آب



شکل ۸. نقشه پراکندگی ضریب خطر سرب در نمونه‌های آب

۴-۲. محاسبه مقدار مصرف مجاز آب

حد مجاز مصرف آب بر اساس عوارض سرطان‌زایی آلاینده‌ها با استفاده از رابطه (۸) و بر اساس عوارض غیر سرطانی آلاینده‌ها با استفاده از رابطه (۹) محاسبه شده است. نتایج محاسبه حد مجاز مصرف آب بر اساس غلظت عناصر انتخابی که در جدول‌های ۶ و ۷ ارائه شده است، نشان می‌دهد که:

- بر اساس عوارض سرطان‌زایی عنصر آرسنیک مصرف آب منابع زیرزمینی منطقه بررسی شده برای عموم خطرناک ارزیابی می‌شود و بر اساس عوارض غیرسرطانی آرسنیک نیز مصرف این آب‌ها برای کودکان توصیه نمی‌شود. بر اساس عوارض سرطان‌زایی آرسنیک میانگین مقدار مصرف روزانه آب منطقه بررسی شده برای کودکان، زنان و مردان به ترتیب برابر ۱۱، ۵۱ و ۶۱ میلی‌لیتر در روز است.
- بر اساس عوارض غیرسرطانی آرسنیک نیز مقدار مجاز آب مصرفی همه چاه‌ها برای زنان (به‌جز W_3) و مردان (به‌جز چاه‌های W_2, W_3, W_7, W_{14} و W_{15}) کمتر از سه لیتر در روز است.
- با توجه به غلظت سرب مقدار مجاز آب مصرفی همه چاه‌ها (به‌جز W_3, W_7 و W_8) برای کودکان کمتر از سه لیتر در روز محاسبه شده است.
- و با توجه به غلظت نیکل مصرف آب چاه‌های W_{11} و W_{12} برای کودکان کمتر از سه لیتر در روز محاسبه شده است.

جدول ۶. مقدار مصرف مجاز آب با توجه به عوارض سرطان‌زایی آرسنیک [۵۲]

| As CR lim cancer | | | | | | | | |
|------------------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| مردان | | | زنان | | | کودکان | | |
| ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین |
| ۰/۰۸۳ | ۰/۰۴۹ | ۰/۰۶۱ | ۰/۰۶۹ | ۰/۰۴۱ | ۰/۰۵۱ | ۰/۰۱۵ | ۰/۰۰۹ | ۰/۰۱۱ |

جدول ۷. مقدار مصرف مجاز آب با توجه به عوارض غیرسرطانی عناصر انتخابی

| RFD | Cr | CR lim non cancer | | | | | | | | | HQ | | | | | | | | |
|--------|-------|-------------------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | کودکان | | | زنان | | | مردان | | | کودکان | | | زنان | | | مردان | | |
| | | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین | ماکزیمم | مینیمم | میانگین |
| ۰/۰۰۳ | ۰/۰۲۶ | ۰/۰۸ | ۰/۰۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۱ | ۰/۰۲ | ۰/۰۱ | ۰/۰۷ | ۰/۰۴۵ | ۰/۰۳۸ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۲۷ | ۰/۰۱۳۸ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۲۷ | ۰/۰۱۳۸ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۲۷ | ۰/۰۱۳۸ |
| ۰/۰۰۰۳ | ۰/۰۳۷ | ۰/۰۸۱ | ۰/۰۹ | ۰/۰۶۵ | ۰/۰۹۷ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۴ | ۰/۰۵۸۶ | ۰/۰۳۸ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ |
| ۰/۰۰۲ | ۰/۰۰۸ | ۰/۰۲ | ۰/۰۴ | ۰/۰۹ | ۰/۰۳ | ۰/۰۵ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۳۱ |
| ۰/۰۰۳۵ | ۰/۰۳۴ | ۰/۰۱۵ | ۰/۰۲۲ | ۰/۰۴۱ | ۰/۰۱۷ | ۰/۰۲۶ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۷۸ | ۰/۰۱۸ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۲۳ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۸ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۶ | ۰/۰۳۶ |

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نمونه‌های آب زیرزمینی دشت کشاورزی زراآباد به‌منظور بررسی هیدروژئوشیمیایی، محاسبه شاخص کیفی و همچنین ارزیابی ریسک سلامت عناصر بالقوه سمناک آرسنیک، نیکل، کروم و سرب بررسی شد. بررسی نتایج شاخص کیفی آب (WQI) نشان داد که همه نمونه‌های آب برای آشامیدن نامناسب‌اند. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل هیدروژئوشیمی آب‌های زیرزمینی نشان داد که تیپ آب آبخوان کلرو-سولفات و سولفات-کلروره و رخساره غالب آن

سدیک است که این امر به علت نزدیکی این محدوده به دریا و خروجی حوزه است. نتایج نمودار گیبس و نمودارهای ترکیبی نشان داد که واکنش آب-سنگ باعث انحلال تبخیری‌ها و در نتیجه همراه با تبادل یونی روند غالبی در تکامل شیمی آب زیرزمینی آبخوان زرآباد داشته است. نتایج حاصل از تحلیل مؤلفه اصلی نشان‌دهنده نقش عوامل انسان‌زاد در افزایش غلظت عناصر بالقوه سمناک آرسنیک، نیکل و سرب در منابع آب زیرزمینی دشت زرآباد به دلیل استفاده زیاد از سموم و کود برای توسعه بیشتر کشاورزی دارد. ارزیابی ریسک سلامت عناصر بالقوه سمناک انتخابی در نمونه‌های آب نیز نشان داد که بر اساس نتایج ضریب خطر، استفاده از منابع آب زیرزمینی دشت زرآباد با توجه به غلظت آرسنیک، در سه گروه مردان، زنان و کودکان توصیه نمی‌شود. همچنین این نتایج برای عنصر سرب نشان داد که مصرف درازمدت برای کودکان می‌تواند مخاطرات جدی به همراه داشته باشد. همچنین براساس عوارض سرطان‌زایی و غیرسرطانی عنصر آرسنیک مصرف آب منابع زیرزمینی منطقه بررسی شده برای عموم توصیه نشده و خطرناک ارزیابی می‌شود و با توجه به میانگین غلظت سرب، مقدار مجاز مصرف آب برای کودکان کم‌تر از سه لیتر در روز است. به‌طور کلی کیفیت آب زیرزمینی منطقه پژوهش تا حدودی هشداردهنده و نیازمند برنامه‌ریزی مناسب برای حفظ زیست بوم منطقه است.

منابع

1. Alcalá F. J., Custodio E. "Spatial average aquifer recharge through atmospheric chloride mass balance and its uncertainty in continental Spain", *Hydrological Processes*; 28 (2) (2014) 218-36.
2. Aly A. A., Al-Omran A. M., Alharby M. M., "The water quality index and hydrochemical characterization of groundwater resources in Hafar Albatin, Saudi Arabia", *Arab J Geosci* (2014). doi:10.1007/s12517-014-1463-2.
3. Appelo C. A. J., Postma D., "Geochemistry, groundwater and pollution", 2nd ed. Leiden, The Netherlands: A.A Balkema (2005).
4. Assubaie F. N., "Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry", *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
5. Behbahaninia A., Mirbagheri S. A., "Investigation of heavy metals uptake by vegetable crops from metalcontaminated soil", *Proceeding of World Academy of Science, Engineering and Technology*, **33** (2008) 56-58.
6. Brindha K., Elango L., "Impact of tanning industries on groundwater quality near a metropolitan city in India". *Water Resour Manag* 26 (2012) 1747-1761.

7. Cai L. M., Huang L. C., Zhou Y. Z., Xu Z. C., Peng X. C., Yao L. A., Zhou Y., Peng P. A. "Heavy metal concentrations of agricultural soils and vegetables from Dongguan, Guangdong", *J. Geogr. Sci* 20 (2010) 121-134.
8. Chotpantararat S., Ong S. K., Sutthirat C., Osathaphan K., "Effect of pH on transport of Pb²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ And Ni²⁺ through lateritic soil: Column experiments and transport modeling", *Journal of Environmental Sciences*, 23 (4) (2011) 640-648.
9. Chung S. Y., Ramkumar T., Venkatramanan S., Kim T. H., Kim D. S. "Influence of hydrogeochemical processes and assessment of suitability for groundwater uses in Busan City, Korea", *Environ Dev Sustain* (2014). doi:10.1007/s10668-014-9552-7.
10. Cloutier V., Lefebvre R., Savard M. M., Bourque É., Therrien R., "Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system", *St. Lawrence Lowlands, Quebec, Canada. Hydrogeol. J.* 14 (2006) 573-590.
11. Durvey V. S., Sharma L. L., Saini V. P., Sharma B. K., "Handbook on the methodology of water quality assessment", Rajasthan Agriculture University, India (1991).
12. Eby N. G. "Principles of Environmental Geochemistry/ Books (2004).
13. EPA, "Guidelines for Carcinogen Risk Assessment", EPA/630/P-03/001F, Risk Assessment Forum, Washington, DC. (2012).
14. Gibbs R. J., "Mechanism controlling water world chemistry", *Science* 170 (1970) 1088-1090.
15. Gupta S., Mahato A., Roy P., Datta J. K., Saha R. N., "Geochemistry of groundwater, Burdwan district, West Bengal, India. *Environ Geol* 53 (2008) 1271-1282. doi:10.1007/s00254-007-0725-7.
16. Houatmia F., Azouzi R., Charef A., Be'dir M., "Assessment of groundwater quality for irrigation and drinking purposes and identification of hydrogeochemical mechanisms evolution in Northeastern, Tunisia", *Environ Earth Sci* 75 (2016). 746. DOI 10.1007/s12665-016-5441-8.
17. Hounslow A. W., "Water quality data: analysis and interpretation" CRC/Lewis, Washington (1995).
18. Jankowski J., Shekarforosh S., Acworth R. I. "Reverse ion exchange in a deeply weathered prophyritic dacit fractured aquifer system", Yass, New South Wales, Australia, In Arehord

- G.B. & Hulston R. (eds.) Proceeding of 9th International Symposium on Water Rock Interaction, Taupo, New Zealand, Rotterdam: Balkema (1998) 243-246.
19. Jia Y., Guo H., Jiang Y., Wu Y., Zhou Y., "Hydrogeochemical zonation and itsimplication for arsenic mobilization in deep groundwaters near alluvial fans inthe Hetao Basin", Inner Mongolia. J. Hydrol. 518 (2014) 410-420.
 20. Jiang Y., Guo H., Jia Y., Cao Y., Hu C., "Principal component analysis and hierarchical cluster analyses ofarsenic groundwater geochemistry in the Hetao basin", Inner MongoliaYuxiao", Chemie Erde-Geochemistry, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2014.12.002>.
 21. Kibria G., Maruf Hossain M., Mallick D., Lau T. and Wu R., "Trace/heavy metal pollution monitoring in estuary and coastal area of Bay of Bengal", (2016).
 22. Ketata-Rokbani M., Gueddari M., Bouhlila R., "Use of geographical information system and water quality index to assess groundwater quality in El Khairat Deep quifer (Enfidha, Tunisian Sahel)", Iran J Energy Environ 2(2) (2011) 133-144.
 23. Kraiem Z., Zouari K., Chkir N., Agoune A., "Geochemical characteristics of arid shallow aquifers in Chott Djerid, southwestern Tunisia", J Hydro-environ Res (2013). doi: 10.1016/j.jher.2013. 06.002.
 24. Lam Q. D., Schmalz B., Fohrer N., "Modelling point and diffuse source pollution of nitrate in a rural lowland catchment using the SWAT model", Agric. Water Manag. 97 (2) (2010) 317-325.
 25. Lateef K. H., "Evaluation of groundwater quality for drinking purpose for Tikrit and Samarra cities using water quality index", Eur J Sci Res 58(4) (2011) 472-481.
 26. Lin C. Y., Abdullah M. H., Praveena S. M., Yahaya A. H. B., Musta B., "Delineation of temporal variability and governing factors influencing the spatial variability of shallow groundwater chemistry in a tropical sedimentary island", J. Hydrol. 432 (2012) 26-42.
 27. Liu C. W., Lin K. H., Kuo, Y. M., "Application of factor analysis in the assessmentof groundwater quality in the blackfoot disease area in Taiwan", Sci. TotalEnviron, 313 (2003) 77-89.
 28. Loska K., Wiechuya D., "Application of principle component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface from the Rybnik Reservoir", Chemo 51 (2003) 723-33.

29. Mamatha P., Sudhakar M. R., "Geochemistry of fluoride rich groundwater in Kolar and Tumkur Districts of Karnataka", *Environ EarthSci* 61(1) (2010) 131-142.
30. McKergow L. A., Weaver D. M., Prosser I. P., Grayson R. B., Reed A. E. G., "Before and after riparian management: sediment and nutrient exports from a small agricultural catchment, Western Australia", *J. Hydrol.* 270 (2003) 253-272.
31. Mico C., Recatala L., Peris M., Sanchez J., "Assessing heavy metal sources in agricultural soils of European Mediterranean area by multivariate analysis", *Chemosphere* 65 (2006) 863-872.
32. Oremland R. S., Stolz J. F., "Arsenic, microbes and contaminated aquifers", *Trends Microbiol.* 13 (2) (2005) 45-49.
33. Piper A. M., "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses", *American Geophysical Union. Papers, Hydrology* (1944) 914-923.
34. Rao N. S., Rao J. P., Devadas D. J., Rao K. V., Krishna C., Rao B. N., "Hydrochemistry and groundwater quality in developing urban environment of a semi-arid region, Guntur, Andhra Pradesh", *J Geol Soc India* 59 (2002) 159-166.
35. Rashed M. N., "Monitoring of contaminated toxic and heavy metals from mine tailings through age accumulation in soil and some wild plants at Southeast Egypt", *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3) (2010) 739-746.
36. Rattan R. K., Datta S. P., Chhonkar P. K., Suribabu K., Singh A. K., "Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater-a case study", *Agricultural Ecosystems and Environment*, 109 (2005) 310-322.
37. Sacmacı S., Kartal S., Sacmacı M., "Determination of Cr (III), Fe (III), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions by FAAS in environmental samples after separation and preconcentration by solvent extraction using a triketone reagent", *Environmental bulletin.* 21(6) (2012) 1563-70.
38. Sawyer C., Mc Carthy P., "Chemical and sanitary engineering, 2nd edn", McGraw-Hill, New York Durvey (1967).
39. Shamim Uddin Md Kurosawa K., "Effect of chemical nitrogen fertilizer application on the release of arsenic from sediment to groundwater in Bangladesh", 4 (2011) 294-302.
40. Simões F.S., Moreira A. B., Bisinoti M. C., Gimenez S. M. N., Yabe M. J. S., "Water quality index as a simple indicator of aquaculture effects on aquatic bodies", *Ecological Indicators.* 8 (2008) 476-484.

41. Singh L M., Roy P. K., Roy A. K., Anand R., "Application of remote sensing and GIS in hydrogeological investigation of Imphal valley. In: Proceeing National Symposium", Remote Sensing Application for Resource Management with special emphasis on NE Region, Guwahati, 25-27 (Nov 1993) 143-147.
42. Srinivasamoorthy K., Gopinath M., Chidambaram S., Vasanthavigar M., Sarma V. S., "Hydrochemical characterization and quality appraisal of groundwater from Pungar sub basin, Tamilnadu, India", J King Saud Univer Sci 26 (2014) 37-52.
43. Subramani T., Elango L., Damodarasamy S. R., "Groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use Chithar River Basin, Tamilnadu, India", Environ Geol 47 (2005) 1099-1110.
44. Taboada-Castro M., Die´guez-Villar A., Luz Rodri´guez- Blanco M., Teresa Taboada-Castro M., "Agricultural impact of dissolved trace elements in runoff water from an experimental catchment with land-use changes. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 43 (2012) 81-87.
45. Tiwari T. N., Mishra M., "A preliminary assignment of water quality index to major Indian rivers", IJEP. 5 (4) (1985) 276-279.
46. US Environmental Protection Agency (US EPA), "Arsenic, Inorganic. United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS)", (CASRN 7440-38-2) (1998). <http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>.
47. US Environmental Protection Agency (US EPA), "Guidelines for Carcinogen Risk Assessment", Risk Assessment Forum, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F (2005).
48. Vanlauwe B., Wendt J., Diels J., Tian G., Ishida F., Keatinge D., Carsky R., "Combined application of organic matter and fertilizer", Soil Sci. Soc. Am. Inc., (2001) 247-279.
49. Verhoeven J. T. A., Arheimer B., Yin C., Hefting M. M., "Regional and global concerns over wetlands and water quality", Trends Ecol. Evol. 21 (2006) 96-103.
50. WHO, "Guidelines for drinking water quality V.1 Recommendations", Switzerland, Geneva, (2004) 130 .
51. WHO, "Guidelines for drinking water quality, 4th edn.", World Health Organization Geneva, Available (2011).
52. Wongsasuluk P., Chotpantarat S., Siriwong W., Robson M., "Heavy metal contamination and human health risk assessment in drinking water from shallow groundwater wells in an

agricultural area in Ubon Ratchathani province", Thailand Environ Geochem Health 36 (2014) 169-182

53. Xing L., Guo H., Zhan Y., "Groundwater hydrochemical characteristics" (2013).