مقـالـه پـژوهشي

هیدروژئومورفولوژی، شماره‌ی 34، سال دهم، بهار 1402، صص 139-123
Hydrogeomorphology, Vol. 10, No. 34, Spring 2023, pp (123-139)
CC BY-NC

ارزیابي ریسک غیرسرطان‌زایي ترکیبات ازته در منابع تأمین آب شرب محدوده‌ی ماکو-بازرگان-پلدشت

زهرا صدقی [1]، عطاالله ندیری *[2]، سینا صادق فام [3]، فرانک تی سای [4]، سمیه اسدی [5]

1- دانشجوی دکتری هیدروژئولوژی، دانشکده‌ی علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
2- استاد گروه علوم زمین، دانشکده‌ی علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
3- دانشیار گروه عمران، دانشکده‌ی فنی مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران
4- استاد گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه لوییزیانا
5- استاد گروه مهندسی برق و کامپیوتر، دانشگاه پنسیلوانیا

تاریخ دریافت: 1401/10/06 تاریخ پذیرش: 1401/12/27

چکیده

محدوده‌ی ماکو-بازرگان-پلدشت دارای آبخوان کمپلکس (آبرفتی-آهکی-بازالتی) است که برای ارزیابی منابع آبی این محدوده در آبان‌ماه 1400 به تعداد 60 نمونه با پراکندگی و توزیع مناسب از آبخوان منطقه و منابع آب سطحی برداشت انجام‌شده و پس از آنالیز برای عناصر اصلی، فرعی و کمیاب، مقادیر نیترات، نیتریت و آمونیوم چندین برابر بالاتر از استاندارد USEPA نمایان شده است. بارگذاری بالای نیتروژن در سفره‌های زیرزمینی به دلیل اثرات مضر آن بر سلامت انسان، موضوع مهمی است. این مطالعه با هدف بررسی توزیع نیترات، نیتریت و آمونیوم در منابع آبی ماکو-بازرگان-پلدشت و اشاره به منشا آن‌ها و با تاکید ویژه بر ریسک ناشی از وجود ترکیبات ازته در منابع آب آشامیدنی برای ساکنین منطقه انجام شده است. درواقع هدف اصلی این پژوهش تعیین ارزیابی ریسک سلامت انسان (Human Health Risk Assessment) درجهت تعیین میزان ریسک ناشی از ترکیبات ازته برای دو گروه بزرگسال و کودک که در معرض سطوح بالای ترکیبات نیتروژن‌دار از طریق آب آشامیدنی قرار دارند، است. نتایج محاسبات نشان از احتمال وجود پتانسیل بالا برای مشکلات مرتبط با بیماری‌های غیرسرطان‌زایی دارد و همچنین مشخص‌شد که کودکان نسبت به بزرگسالان در معرض خطر بیشتری برای تغییرات غیرسرطان‌زایی قرار دارند و نقشه نهایی ریسک غیرسرطان‌زایی مرتبط با بحث آشامیدن ارائه شد که بیانگر وجود ریسک بالا در قسمت‌های شمال‌غرب و جنوب‌شرق منطقه مورد مطالعه بوده و بیشترین ریسک مرتبط با بخش‌های پایین‌دست و منطقه تخلیه محدوده مورد پژوهش است که در آن قسمت آبخوان کاملاً آبرفتی بوده و در این ناحیه فعالیت‌های کشاورزی گسترده‌ای در حال انجام بوده که مهم‌ترین دلیل بر بالابودن آنومالی چندین‌برابری نیترات و باتبع آن بیشتر بودن HI از حد آستانه تعریف‌شده توسط USEPA برای ریسک غیرسرطان‌زایی است و نتایج محاسبات (HI>1)، را نشان داده که بیانگر در معرض ریسک‌بودن ساکنان منطقه است.

کلمات کلیدی: نیتریت، نیترات، آمونیوم، ریسک، ماکو- بازرگان-پلدشت، شمال غرب ایران.

* نویسنده‌ی مسئول **E-mail:**nadiri@tabrizu.ac.ir

آلودگی منابع آب زیرزمینی به نیترات و نیتریت یکی از مهم‌ترین معضلات زیست‌محیطی و بهداشتی محسوب می‌شود. متداول‌ترین منبع ورود نیترات به منابع آب شامل کاربرد کودهای شیمیایی و حیوانی در کشاورزی، پساب سپتیک تانک‌ها، پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب، تجزیه بقایای حیوانی و گیاهی در زمین، دفع غیربهداشتی مواد زاید جامد و استفاده از چاه‌های جذبی برای دفع فاضلاب است. توانایی ورود نیترات به منابع آب بستگی به شرایط خاک و عمق چاه دارد (موسسه تحقیقات و استاندارد صنعتی ایران، 1997). باکتری‌های موجود درخاک که در چرخه نیتروژن تاثیرگذاراند، آمونیاک را تبدیل به نیتریت و سپس تبدیل به نیترات کرده که نیترات تولید شده ممکن است به‌عنوان کود، قابل استفاده برای فعالیت‌های کشاورزی باشد و نیترات تولید-شده مازاد بر نیاز گیاهان توسط آب به داخل خاک حمل‌شده و به دلیل عدم نگهداری نیترات در خاک به سرعت وارد منابع آبی شده که این فرآیند باعث افزایش نسبی غلظت نیترات در آب‌های زیر زمینی شده است (یوسفی و غلامی، 2003: 451). منابع آبی به‌ویژه آب‌های زیرزمینی یک مخزن مهم نیتروژن بوده و نیتریت (NO_2^-)، نیترات (NO_3^-) و آمونیوم (NH_4^+) ترکیبات نیتروژن موجود در منابع آبی است که بررسی توزیع و عوامل کنترل‌کننده این ترکیبات نیتروژن در آب‌های زیرزمینی برای درک چرخه نیتروژن منطقه‌ای مفید است (بروو[1] و همکاران، 2010). ترکیبات ازته در منابع آب، هوا و در فرآیند زندگی تمام موجودات دارای اهمیت ویژه‌ای است، این سه شکل از ترکیبات ازته (نیترات، نیتریت و آمونیوم) با آب ترکیب شده و منجر به تولیدگونه‌های غیرآلی یونیزه که می‌توانند به غلظت‌های بالایی برسند شده است که این گونه‌ها از عوامل نگران‌کننده در منابع تأمین آب محسوب می‌شوند و غلظت آن‌ها در آب آشامیدنی (آب‌های سطحی و زیرزمینی) چندین دهه است که تحت قانون‌گذاری قرار گرفته است (موحدیان، 2003: 7). امروزه آلودگی آب به طور کلی، و به‌طور خاص از نیترات، یک مشکل فزآینده است که هم سلامت انسان و هم اکوسیستم را تهدید می‌کند (ماتئو-ساگاستا[2] و همکاران، 2018). نیتروژن برای تولید کلروفیل در گیاهان مورد نیاز است (ایوان و کلارک[3]، 2019: 7) و کاربرد ترکیبات ازته در سال‌های اخیر در جنوب و جنوب‌غربی آسیا از جمله ایران به‌طور قابل توجهی افزایش‌یافته است (سازمان غذا و کشاورزی سازمان ملل متحد[4]، 2015). در سیستم‌های آب زیرزمینی اکسیژن و آب اکسیژنه، نیترات شکل پایدار نیتروژن بوده، در حالی که نیتریت نسبتاً ناپایدار بوده و نیز غلظت نیتریت و آمونیوم کم است و نشان‌دهنده‌ی ناپایداری شیمیایی، بارهای کوچکتر و یا تحرک محدود است. در حال حاضر استفاده از روش‌های ارزیابی ریسک سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی که با رهنمودهای USEPA در حال اجراست

1- Burow et al.
2- Mateo-Sagasta et al.
3- Evans and Clarke
4- Food and Agriculture Organization(FAO)

منطقی‌ترین راه حل برای تهیه نقشه‌های ریسک در ارتباط با خطر سلامتی آب آشامیدنی آنومالی‌دار است که در این راستا مطالعات بسیاری انجام و نتایج منطقی نیز ارائه شده است مثلاً در طی پژوهشی موفقی و اردستانی در سال 1399، به ارزیابی منابع آبی دشت ورامین با استفاده از دو شاخص ریسک سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی پرداخته‌اند که نتایج بیانگر وجود ریسک سرطان‌زایی و غیرسرطان‌زایی عنصر کروم برای بزرگسالان و کودکان بوده است. بیشتر مطالعات انجام‌گرفته درباره آلایندگی ترکیباته ازته موجود در آب آشامیدنی در ایالات متحده آمریکا (24)، اروپا (20) و تایوان (14)، بوده و کشورهای در حال توسعه کمترین تعداد پژوهش را در این حیطه داشته‌اند (پیسه تی[1] و همکاران، 2022). در مطالعات انجام شده در کشور ایران نیز بیشتر به منشا ترکیبات ازته و ویژگی‌های هیدروژئوشیمیایی منبع آبی مرتبط با این آلاینده‌ها و یا در مباحث مرتبط با آسیب‌پذیری آبخوان (ندیری و همکاران، 2015: 2017: 2018: 2019: 2021) و ارزیابی کیفیت آب شرب (صدقی و ندیری، 2022) پرداخته شده و همچنین تأثیرات قرارگرفتن در معرض نیترات بیشتر از آلایندگی ناشی از نیتریت مورد بررسی قرار گرفته است که در ارتباط با تأثیر این آلاینده‌ها بر انسان سرطان‌های روده بزرگ و معده بیشترین گزارش‌ها را داشته‌اند. افزایش غلظت نیترات و نیتریت در آب‌های آشامیدنی خطراتی را از نظر سلامتی به ویژه برای کودکان و زنان باردار داشته و مسمومیت نیتراتی در موجودات سبب مشکلات جدی و حتی مرگ نیز شده است. اسیدیته پایین‌تر در دستگاه گوارش کودکان اجازه رشد باکتری احیاکننده نیترات به نیتریت را می‌دهد که درواقع یک فرآیند احیا بیولوژیکی بوده و در ادامه این یون وارد جریان خون شده است و به‌دلیل میل ترکیبی شدید نیتریت به هموگلوبین، نیتریت جایگزین اکسیژن در کمپلکس هموگلوبین-اکسیژن شده و بدین ترتیب به جای تشکیل کمپلکس مفید اکسی‌هموگلوبین که وظیفه انتقال اکسیژن به بافت‌ها را بر عهده دارد، کمپلکس مت هموگلوبین تشکیل می‌شود که منجر به مسمومیت نیتراتی یا سندرم کودکان آبی[2] که در واقع اصطلاح علمی پزشکی آن مت هموگلوبینمیا[3] است خواهد شد (سادلر[4] و همکاران، 2016: 738)، همچنین از نظر بهداشتی زمانی که غلظت مت‌هموگلوبین در هر دسی‌لیتر خون به 1/5 گرم در لیتر و یا حداقل به 10 درصد هموگلوبین افزون گردد عوارض کم‌خونی و سیانوز نیز در فرد ظاهر شده است (ایمان‌دل و همکاران، 2000). در سال 1940 م. مشخص شده که آب‌های با مقادیر بالاتر از استاندارد نیترات موجب بیماری متهموگلوبینما در نوزادان شده است بر این اساس بیان‌شده که میزان نیترات باید محدود شود و بدین دلیل

1- Picetti et al.
2- Blue baby
3- Methemoglobinemia
4- Sadler et al.

سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده[1]، حداکثر غلظت نیترات و نیتریت در منابع آب شرب عمومی را به ترتیب کمتر از 10 و 1 بر حسب ازت تعیین نموده است، با توجه به امکان وجود همزمان نیتریت و نیترات در آب آشامیدنی مجموع نسبت‌های غلظت هر یک به مقادیر رهنمودی نباید از یک افزون‌تر گردد (سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده، 2014). علاوه بر مشکلات بهداشتی-سلامتی اشاره شده، نیتریت حاصل از احیای نیترات توسط باکتری‌های دستگاه گوارش با آمین‌های نوع دوم و سوم ترکیب شده و تشکیل نیتروزآمین می‌دهد که این ماده نیز سرطان‌زا است (اینویو چوی[2] و همکاران، 2015: 173). از گروه‌های در معرض خطر دریافت بیش از حد نیترات، علاوه بر کودکان می‌توان زنان باردار، افراد مسن و افرادی که دارای اختلال در دستگاه گوارشی از نوع کم‌بودن خاصیت اسیدی در محیط معده هستند را نیز نام برد. نتایج برخی ارزیابی‌ها نشان داده که مادرانی که در دوران بارداری آب آشامیدنی با غلظت بالای نیترات و نیتریت مصرف نموده‌اند، احتمال بروز نقص عضو در نوزادان آنها بالا بوده و انتقال اکسیژن به نوزاد از طریق خون مادر نیز کاهش داشته است (سازمان بهداشت جهانی، 2016)، نیترات و نیتریت موجود در آب آشامیدنی می‌تواند اثرات منفی بر سلامت انسان داشته ولی طبق بررسی‌های انجام یافته آمونیوم اهمیت مستقیمی برای سلامت انسان ندارد. غلظت نیترات و نیتریت به ترتیب از نظر استاندارد آب آشامیدنی تعیین شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده 10 و 1 و برای آمونیوم نیز 0/05 میلی‌گرم در لیتر است، همچنین غلظت آمونیوم تا غلظت 0/5 میلی‌گرم در لیتر در صورتی که مرحله فیلتراسیون در سیستم آب‌رسانی وجود نداشته باشد و آمونیوم در سیستم توزیع به نیتریت تبدیل نشود پذیرفته شده است. بر اساس شواهد بالینی، استانداردهای آب آشامیدنی نیترات و نیتریت برای محافظت از نوزادان در برابر شرایط حاد متهموگلوبینمی تنظیم شده است (سازمان بهداشت جهانی، 2016)، با این حال، با توجه به نقش نیترات و نیتریت به عنوان پیش‌سازهای ترکیبات نیتروژن ژنوتوکسیک در نیتروزاسیون درون‌زا، نیترات و نیتریت در آب آشامیدنی مشکوک به ایجاد سرطان در دستگاه گوارش، دستگاه ادراری و در سایر ارگان‌ها نیز است به این دلیل، آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان[3] نیترات و نیتریت را به عنوان عوامل بیماری‌های سرطان‌زایی برای انسان در شرایطی که منجر به نیتروزاسیون درون‌زا شود طبقه‌بندی کرده است. نیتریت در آب‌های زیرزمینی از کاهش ناقص نیترات در بخش‌های کاهش‌دهنده نیترات بدون اکسیژن آبخوان‌ها سرچشمه گرفته در حالی که آمونیوم از تجزیه زمین‌زایی مواد آلی در بخش کاهش‌یافته سفره‌های زیرزمینی منشأ گرفته است، با این حال، غلظت بالای آمونیوم در نمونه‌های آب زیرزمینی ممکن است نشان‌دهنده‌ی

1- USEPA
2- Inoue-Choi et
3- International Agency for Research on Cancer (IARC)

آلودگی ناشی از فضولات انسانی باشد (لینگله[1] و همکاران، 2017). مطالعات نشان داده است که ترکیبات ازته از دو طریق مواد غذایی و آب آشامیدنی وارد بدن انسان‌شده و از آن جایی که کنترل آن‌ها از طریق مواد غذایی به طور کلی عملی نیست، بنابراین کنترل غلظت نیترات و نیتریت آب آشامیدنی بهترین روش در راستای پیشگیری از بیماری‌ها و عوارض آن‌هاست. در این پژوهش با توجه به یافته‌ها، علاوه بر نیتریت و نیترات، غلظت آمونیوم نیز در اکثر ایستگاه‌های نمونه‌برداری بیشتر از حداکثر میزان توصیه شده در استانداردهای معتبر است و مقادیر یون‌های نیترات، نیتریت و آمونیوم به ترتیب در 75، 4 و 76 درصد نمونه‌های برداشت شده بالاتر از مقادیر استاندارد پیشنهادی است ولی با استناد به مطالعات انجام یافته توسط USEPA و نبود نگرانی در بحث ارتباط آمونیوم و سلامت ساکنین، این ترکیب در بحث ارزیابی ریسک سلامتی مورد توجه قرار نگرفته است. طبق بررسی‌های انجام‌گرفته (اصغری مقدم و همکاران، 2006)، ماکزیمم غلظت نیترات در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت نسبت به 15 سال پیش یعنی سال 1386در سطح منطقه‌ای در منابع آبی از 33 به 167 میلی‌گرم بر لیتر افزایش داشته است. آب شرب محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت از منابع مختلف چاه، چشمه، قنات و آب سطحی با کیفیت متفاوت تأمین می‌شود که با نمونه‌برداری از منابع مختلف، این پژوهش اولین مطالعه ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی نیترات، نیتریت و آمونیوم در محدوده مورد مطالعه با توجه به وجود مقادیر بالای ترکیبات ازته است. مطالعه حاضر با هدف تعیین غلظت نیترات، نیتریت و آمونیوم در منابع آبی شرب منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت و بررسی خطرات احتمالی سلامتی مرتبط با نیترات و نیتریت بر طبق رهنمودهای USEPA انجام شده تا با ارائه نقشه ریسک سلامتی برای ترکیبات ازته و درصورت وجود ریسک غیرسرطان‌زایی باتوجه ویژه به سلامت ساکنان بهره‌مند از منابع آبی منطقه ماکو- بازرگان- پلدشت این مسئله و چگونگی اقدامات لازم در اولویت کارهای تحقیقاتی پژوهشگران قرار گیرد.

2-مواد و روش

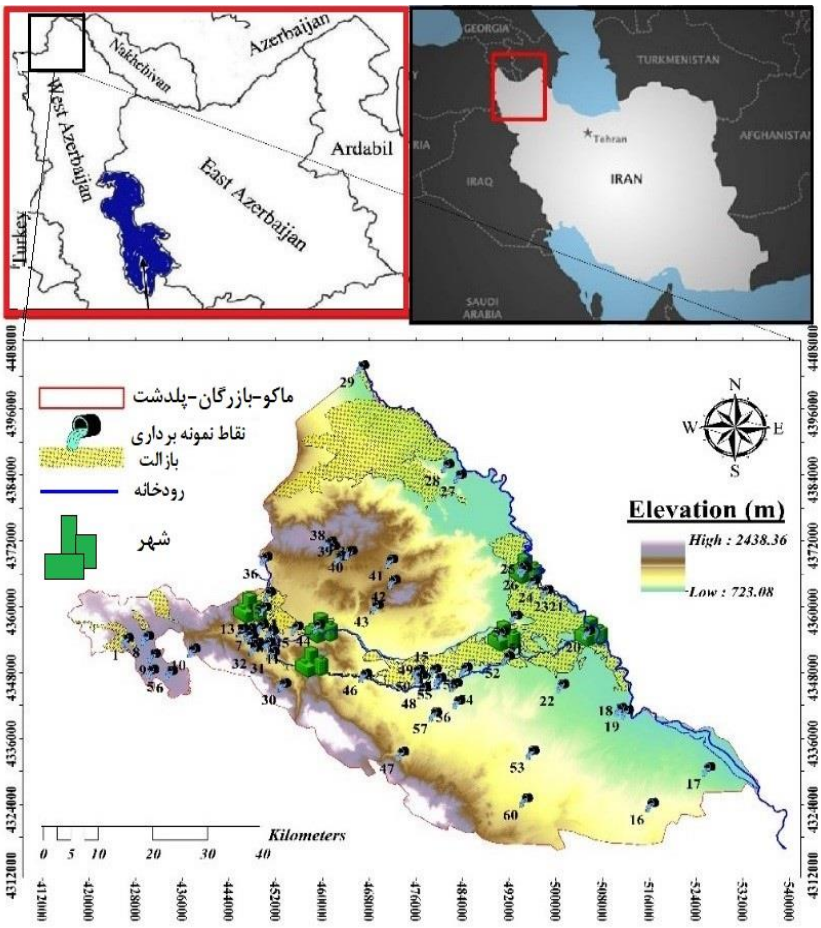
1- Lingle et al.

منطقه مورد مطالعه در شمال‌غرب کشور و شمال استان آذربایجان‌غربی با مختصات ´38 °44 و ´15 °45 طول شرقی و ´24°39 تا ´77°39 عرض شمالی قرار گرفته است. این منطقه از غرب و شمال به کشور ترکیه، از شمال‌شرق به رود مرزی ارس و از جنوب‌شرق و جنوب تقریبا به مرز بازالت‌های خروجی آتشفشان آرارات محدود می‌شود. محدوده ماکو- بازرگان-پلدشت جزء مناطق سرد و خشک بوده و متوسط بارندگی آن در ایستگاه ماکو-بازرگان 270 میلی‌متر برای یک دوره 10 ساله است و سه رودخانهٔ دائمی زنگمار، ساری‌سو و ارس جریانات سطحی و آب چشمه‌های منطقه را زهکشی می‌نمایند (اصغری مقدم و فیجانی، 2006). در این پژوهش علاوه بر جمع‌آوری اطلاعات هیدروژئولوژیکی از سازمان آب منطقه‌ای استان آذربایجان‌غربی، 60 نمونه آبی نیز از چشمه‌ها و چاه‌های موجود در منطقه و منابع آب سطحی شامل رودخانه‌ها در آبان ماه سال 1400 برداشت شده و مورد آنالیز قرار گرفته است. با توجه به نتایج آنالیزهای هیدروشیمیایی مقادیر اکثر یون‌های اصلی و فرعی دارای غلظت بالاتر از حد استاندارد USEPA است. مقادیر استاندارد برای ترکیباته ازته در نقاط مختلف دنیا در جدول 1 و مقادیر بیشینه، کمینه و حدود استاندارد عناصر آنالیز شده برای محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت در جدول 2 ارائه شده است، که در این پژوهش تمرکز اصلی بر آنومالی ترکیبات نیتروژون‌دار (نیترات، نیتریت-آمونیوم) و تاثیر این ترکیبات بر سلامتی ساکنان منطقه است. نتایج به‌دست آمده وجود آنومالی ترکیباته ازته (نیتریت، نیترات و آمونیوم) را در منطقه نشان داده و موقعیت نقاط نمونه‌برداری در شکل 1 نمایش داده شده است.

جدول (1): استانداردهای ملی و بین المللی غلظت ترکیبات ازته درآب آشامیدنی

Table (1): National and international standards for the concentration of nitrogen compounds in drinking water

استاندارد	حداکثر مجاز یون نیترات	حداکثر مجاز یون نیتریت
سازمان محیط زیست ایالت متحده (USEPA)	10 برحسب N	1 برحسب N
سازمان بهداشت جهانی (WHO)	50	3
استاندارد ایران (IRISI)	50	3
جامعه اقتصادی اروپا (EEC)	50	0.1
استاندارد کانادا	10 برحسب N	3.2
استاندارد ژاپن	10 برحسب N	10



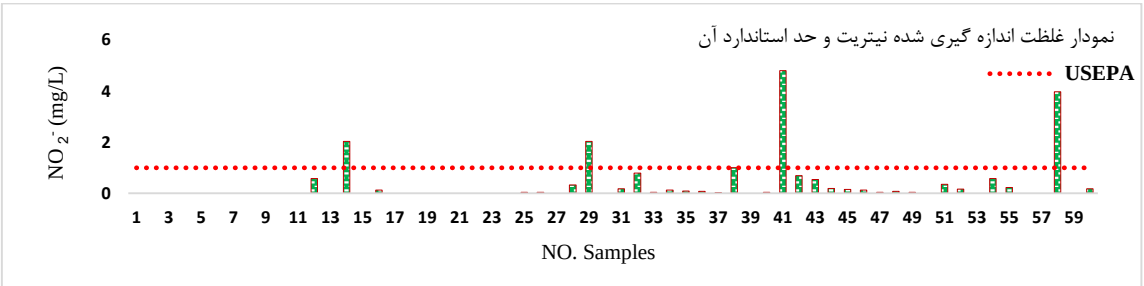
شکل (1): موقعیت منطقه مورد مطالعه (ماکو-بازرگان-پلدشت)
Fig (1): The study area

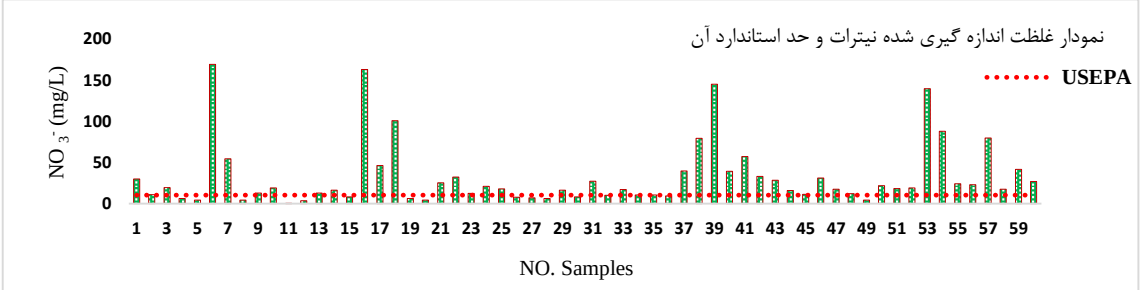
ترکیبات ازته جز سمی‌ترین و تاثیرگذارترین پارامترها بر آب شرب و درنتیجه آن، سلامت ساکنین بهره‌مند از منابع آبی آلوده بـه این ترکیبات محسوب مـی‌شوند و در نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز منابع آبی 60 نقطه نمونه‌برداری‌شده در محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت نیز غلظت این ترکیبات چندین برابر بیشتر از استاندارد USEPA ثبت شده است و در شکل 3، مقایسه این آنومالی‌ها با مقادیر استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده نشان داده شده که خط‌چین قرمز بیانگر حد استاندارد و نمودارهای میله‌ای سبز رنگ مقادیر اندازه‌گیری‌شده این عناصر در 60 نقطه نمونه‌برداری است.

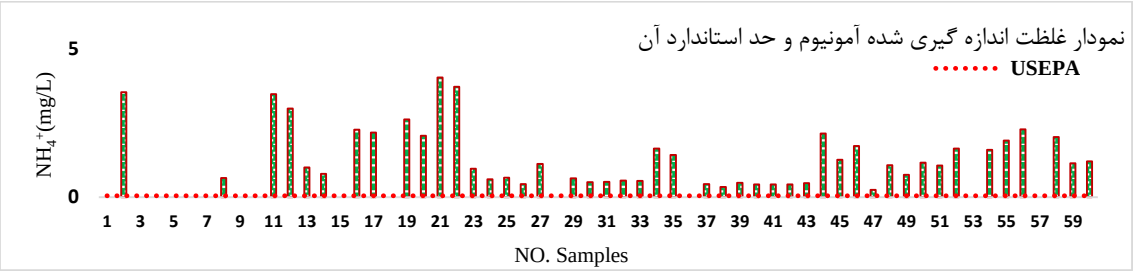
جدول (2): تجزیه و تحلیل آماری پارامترهای فیزیکوشیمیایی، عناصر اصلی و فرعی شده برای منابع آبی ماکو-بازرگان-پلدشت در مقایسه با استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالت متحده

Table (2): Statistical information of water resources quality parameters and comparison with standard threshold values USEPA (2014)

Parameters	Unit	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation	US EPA	Samples exceeded USEPA limit
Ec	s/cmμ	525	5530	1503.9	1099.27	1000	
TDS	mg/L	341.25	3594.5	977.54		-	
pH	-	6.7	8.37	7.36	0.37	7.5	
Na	mg/L	15.71	1001.48	221.39	217.63	200	
K	mg/L	2.83	69.87	12.43	10.15	12	
Ca	mg/L	32.49	517.73	102.69	82.68	200	
Mg	mg/L	10.54	244.62	65.68	51.56	30	
HCO_3^-	mg/L	107.36	536.8	265.59	109.48	300	
SO_4^{-2}	mg/L	5.51	9079	479.20	1263.94	250	
Cl^-	mg/L	4.36	769.55	132.01	162.25	250	
F^-	mg/L	0.39	9.89	2.93	2.43	4	
NH_4^+	mg/L	0	4.03	1.05	1.05	0.05	76.6%
NO_2^-	mg/L	0	4.79	0.32	0.86	0.01	4%
NO_3^-	mg/L	0.23	168.76	32.23	39.05	10	75%



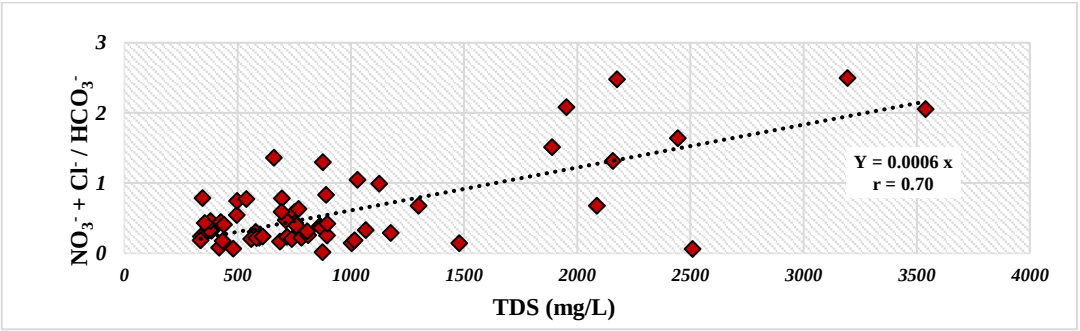




شکل (3): مقایسه غلظت نیتریت، نیترات و آمونیوم با استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایالت متحده

Fig (3): Nitrogen compounds levels in water resources of Maku-Bazargan-Poldasht in comparison with the standard of the USEPA (2014)

آنومالی نیترات در منطقه ماکو - بازرگان - پلدشت بالا بوده که شکل 3 و جدول 2 نیز بیانگر همین مطلب است و احتمالا علاوه بر دلایل ذکرشده برای آنومالی نیترات در منطقه، وجود شرایط اکسیداتیو منابع آب در منطقه ماکو–بازرگان–پلدشت نیز، تبدیل ترکیبات نیتریت و آمونیوم را به نیترات در نتیجه فرآیند نیتریفیکاسیون آسان ساخته است و با توجه به همبستگی خطی بین TDS و $\frac{NO_3^- + Cl^-}{HCO_3^-}$ با ضریب همبستگی مثبت 0/7 در شکل 4 ارائه شده است (لوو[1] و همکاران، 2021: 48312)، که این نیز تاییدی بر مطالعات انجام‌شده درباره منشا نیترات بوده و همانند هزاران پژوهش صورت گرفته درسراسر دنیا، آنومالی نیترات نشان-دهنده آلوده‌شدن منابع آبی محدوده مورد پژوهش توسط فعالیت‌های انسانی و از جمله کشاورزی است، همچنین با توجه موقعیت نمونه‌های آنالیز شده در شکل 1، بیشترین مقادیر ثبت‌شده نیترات مربوط به مناطق غیربازالتی -آبرفتی بوده که درواقع شامل مناطقی است که کشاورزی و شهرنشینی گسترش داشته و این نیز دلیلی بر انسان‌زادبودن منشأ این آلاینده است.



شکل (4): نمودار دو متغیره برای بررسی ارتباط TDS و $NO_3^- + Cl^-/HCO_3^-$

Fig. (4): Bivariate plot to check the relation between TDS and $NO_3^- + Cl^-/HCO_3^-$.

1- Luo et al.

3-یافته‌ها و بحث

با توجه به اثبات تاثیرات منفی و خطرناک ترکیبات ازته بر سلامتی انسان، آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، نیترات و نیتریت را برای بررسی‌های آتی وجود احتمال سرطان‌زایی این ترکیبات نیز در اولویت قرار داده است. اثرات سلامتی که به طور قابل توجهی با قرارگرفتن در معرض نیترات یا نیتریت در دوران بارداری مرتبط بوده شامل افزایش بروز تأخیر رشد داخل رحمی، نقص قلبی، نقص سیستم عصبی مرکزی، سندرم مرگ ناگهانی نوزاد و سقط جنین بوده است. در طی سالیان گذشته تعداد بیشماری از مطالعات انجام شده که ارتباط بین سطح نیترات در آب آشامیدنی و آسیب‌شناسی‌های انسانی، از جمله انواع خاصی از بیماری‌های غیرسرطانی گزارش شده است و بهبود درک ما از این تهدیدها به سیاست‌گذاری‌ها کمک خواهد کرد تا تصمیم‌گیرندگان برای کاهش آلودگی این ترکیبات اقدامات لازم را انجام دهند (وارد[1] و همکاران، 2018: 1557). باتوجه به مستندات موجود، در نوزادان کمتر از شش ماه، نیترات می‌تواند منجر به ایجاد متهموگلوبینمی شود که به عنوان سندرم کودک آبی نیز شناخته شده که حتی ممکن است باعث مرگ و میر نوزادان و در بزرگسالان نیز موجب سرطان و نقص جنین شود (سازمان بهداشت جهانی[2]، 2003). آب آشامیدنی یکی از منابع ورود نیترات به بدن انسان و داشتن اثرات نامطلوب در بحث سلامتی است. ارزیابی ریسک، شامل شناسایی و تعیین کمیت خطرات مرتبط با استفاده از مواد شیمیایی از طریق در نظرگرفتن اثرات احتمالی آن‌ها بر منبع مورد نظر است و مصرف‌کنندگان این مواد شیمیایی از طریق مسیرهای مختلف در معرض این آلاینده‌ها قرار گرفته‌اند، ارزیابی ریسک توسط آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده در سال 1983 معرفی شده است. اهداف اصلی ارزیابی ریسک شامل شناسایی خطرات مرتبط با هر ماده شیمیایی، ارزیابی میزان قرارگرفتن در معرض مواد شیمیایی مضر یا سمی، ارزیابی خطرات مرتبط با مواد شیمیایی مضر یا سمی و تعیین اثرات نامطلوب احتمالی قرار گرفتن در معرض این مواد شیمیایی است و سپس در مرحله بعد، خطرات بهداشتی مرتبط با نیترات و نیتریت در کودکان و بزرگسالان با استفاده از مدل ارزیابی ریسک سلامت انسان که توسط USEPA توصیه شده است، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد (سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده، 2014). رویکرد شاخص خطر بر اساس رهنمودهای USEPA در سال 1986 توسعه یافته است و رهنمودهای ارزیابی ریسک سلامت ترکیبات شیمیایی برای ارزیابی اثرات غیر سرطان‌زا ناشی از مواد شیمیایی متعدد بالقوه غیرسرطان‌زا با استفاده از مقدار دوز مرجع و مقدار متوسط دوز روزانه (ADD[3]) محاسبه و با در نظر گرفتن مسیر جذب آلاینده در بدن، زمان قرارگرفتن در معرض آن و درجه و توالی آن محاسبه می‌شود. محاسبه ریسک غیرسرطان‌زایی برای سلامت انسان از طریق چندین عنصر نیز مـی‌تواند با شاخص خطر ارزیابی شـود، که برابر با مجموع HQ محاسبه‌شده بـرای هر عنصر

1- Ward et al.
2- WHO
3- Average Daily Dose

آنومالی‌دار است.

(USEPA, 2014). در این پژوهش نیز ریسک غیرسرطان‌زایی ناشی از ترکیبات ازته موجود در منابع آبی از طریق مصرف آب آشامیدنی و ریسک غیرسرطان‌زایی کل، به ترتیب با استفاده از رابطه 1، 2، 3 برآورد شده است.

مصرف مزمن روزانه (CDI[1])

با استفاده از دستورالعمل‌های ارائه‌شده توسط USEPA، ریسک مصرف مزمن روزانه (CDI) با واحد میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز است که از مسیر آشامیدن آب و تماس پوستی با آن وارد بدن خواهد شد که به شرح زیر است (USEPA, 2014):

$$CDI = \frac{C_w \times IRW \times EF \times ED}{BW \times AT} \qquad (1)$$

در معادله 1، CDI مصرف مزمن روزانه است و در غیر این صورت به‌عنوان دوز قرارگرفتن در معرض آب آلوده به آن اشاره می‌شود. C_w نشان‌دهنده‌ی غلظت آلاینده در آب (میلی‌گرم در لیتر)، IRW بیانگر میزان مصرف آب (IRW برای بزرگسالان و کودکان به ترتیب 2 و 1 لیتر)، EF[2] بیانگر تناوب در معرض واقع شدن (EF معادل 365 روز در سال)، ED[3] به معنای مدت زمان قرارگرفتن در معرض آب آشامیدنی آلوده (ED بزرگسالان برابر با 70 و کودکان 6 سال)، BW[4] وزن بدن (معادل 70 و 15 کیلوگرم به‌ترتیب برای بزرگسالان و کودکان)؛ AT[5] نشان دهنده‌ی میانگین زمان در معرض آب آشامیدنی آلوده قرارگرفتن (معادل 25550 و 2190 روز به‌ترتیب برای بزرگسالان و کودکان)، تعاریف و نمادها و معادلات مربوط به ارزیابی ریسک سلامتی در جدول 3 ارائه شده است.

جدول(3): تعاریف، نمادها، واحدها و مقادیر مرتبط با معادلات مورد استفاده برای ارزیابی ریسک سلامتی

Table (3): Definitions, symbols, units and values associated with equations used for health risk assessment

P	*Meaning*	*Unit*	*Oral values*		*References*
			(Adults)	**(Child)**	
AT	*Average exposure time for ingestion*	Days	25550	3650	USEPA (2014)
BW	*Average body Weight of a population group*	Kg	70	25	USEPA (2014)
CDI	*Chronic daily intake*	µg/kg/day	-	-	USEPA (2014)
C_W	*Concentration in water*	µg/L	-	-	Study data
ED	*Exposure Duration through ingestion*	year	70	10	USEPA (2014)
EF	*exposure frequency*	days/year	365	350	USEPA (2014)

1- Chronic Daily Intake
2- Chronic Daily Intake
3- Exposure Duration
4- Body Weight
5- Average exposure Time

ضریب خطر(HQ[1]): با استفاده از معادله 2 ضریب خطر برای ریسک غیرسرطان‌زایی یک عنصر قابل محاسبه است (سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده، 2014):

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \qquad (2)$$

شاخص خطر(HI[2]): مقدار نهایی برای ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی است، شاخص خطر جمع ضریب خطر برای هر عنصر است که در معادله 2، HQ نسبت ریسک غیرسرطان‌زایی برای عنصر مورد نظر از مسیر بلع و آشامیدن است و HI بیانگر نسبت غیرسرطانزایی کل است که برای محاسبه آن باید مجموع HQ همه عناصر دخیل در محاسبه ریسک غیرسرطان‌زایی لحاظ گردد (سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده، 2014).

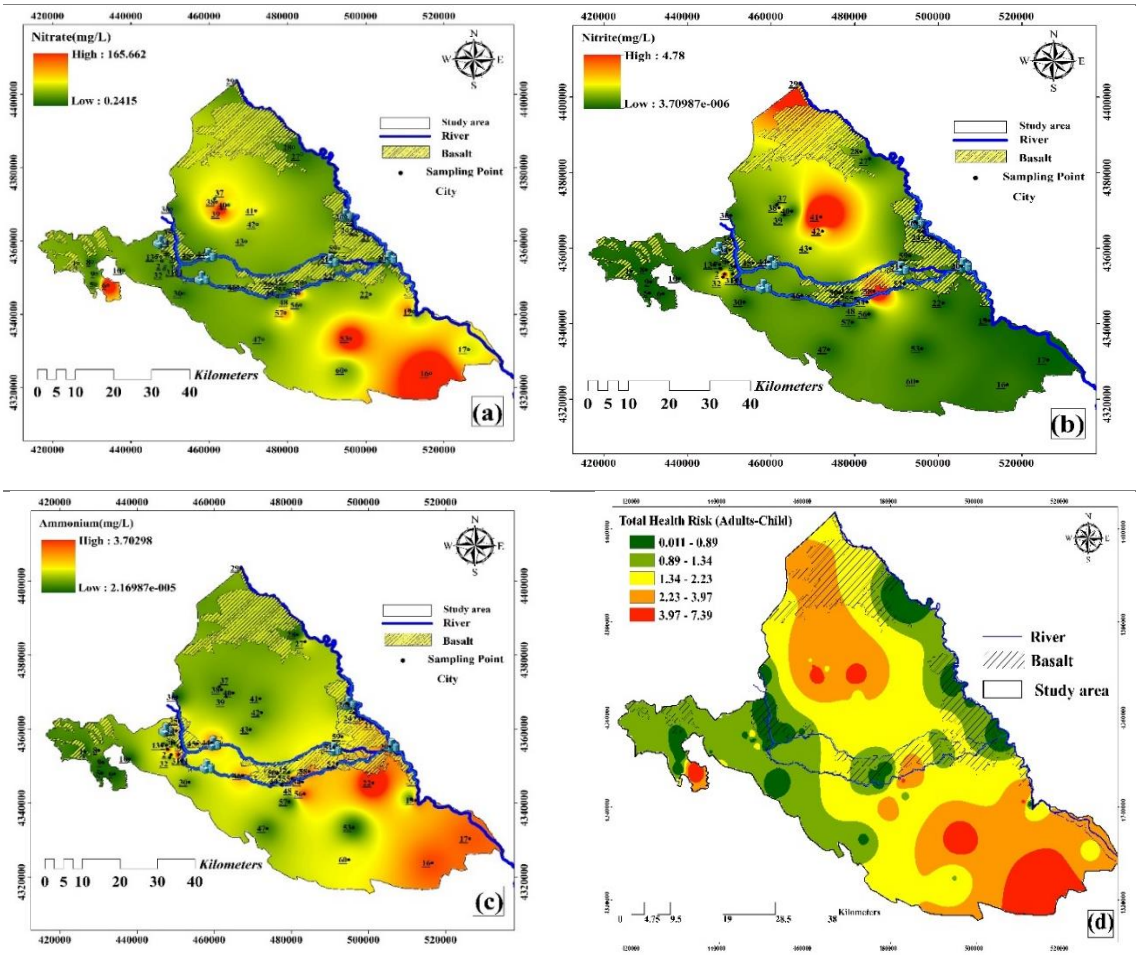
$$HI = \sum HQ \qquad (3)$$

دوز مرجع بیانگر قرارگرفتن مداوم و روزانه جمعیت انسانی در طول عمر بدون خطر قابل ملاحظه مرجع آلودگی است. قابل ذکر است که دوز مرجع برای نیترات و نیتریت به ترتیب 1/6 و 0/1 میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز است که با ضریب خطر (HQ) کمتر از یک، جمعیت ایمن فرض شده و در معرض خطرات بهداشتی قرار ندارند (سازمان حفاظت محیط زیست ایالات آمریکا[3]، 2014). توصیفات آماری مقادیر نیترات، نیتریت و آمونیوم در جدول 2 ارائه شده و غلظت نیترات در بازه 0/23 - 169و غلظت نیتریت و آمونیوم به ترتیب در بازه 0 – 5 و 0 – 4 متغیر است (شکل 5). با توجه به عدم تعریف دوز مرجع برای آمونیوم و بر طبق رهنمودهای USEPA و احتمال کم‌خطربودن آن برای سلامتی انسان، در این پژوهش ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی مرتبط با آب آشامیدنی برای نیترات و نیتریت محاسبه شده است. ترکیبات نیترات و نیتریت از عوامل آلاینده منابع آب شرب محسوب می‌شوند که در سال‌های اخیر به دلیل افزایش جمعیت و گستردگی صنعت وکشاورزی که همراه با تولید پساب و فاضلاب‌های بیشتر بوده میزان این ترکیبات نیز در منابع آبی مورد استفاده رو به افزایش و حد خطر است (ام سی لای[4] : 191)، که در محدوده ماکو-بازرگان پلدشت نیز با توجه به مطالعات گذشته و مقایسه این تغییرات در طی 15 سال گذشته این مطلب مورد تایید است و درواقع با توجه به نتایج ارزیابی‌های اصغری مقدم و فیجانی در سال 1386، و مقایسه آن با مقادیر نیترات مختص این پژوهش می‌توان اذعان داشت که غلظت این عنصر به بیش از 5 برابر افزایش یافته که با توجه به میانگین‌های به دست آمده، در حال حاضر غلظت یون نیترات به عنوان یک مشکل حاد در منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت مطرح است. در این پژوهش ریسک غیرسرطان‌زایی مرتبط با آب آشامیدنی با استفاده از مدل توسعه‌یافته توسط EPA ایالات متحده برای ارزیابی

1- Hazard Quotients
2- Hazard Index
3- USEPA
4- Mc lay

منابع آبی محدوده مورد مطالعه محاسبه شده است. شکل 5، توزیع مکانی غلظت نیترات، نیتریت و آمونیوم را در منابع آبی ماکو-بازرگان-پلدشت نشان می‌دهد که با استفاده از روش IDW[1] پهنه‌بندی شده است. روش معکوس وزنی فاصله (IDW) یکی از روش‌های معمول برای درون‌یابی است و فرض اساسی این روش بر آنست که با افزایش فاصله میزان تاثیر پارامترها در برآورد واحد سطح کاهش می‌یابد. یکی دیگر ازعوامل موثر در IDW تعداد و موقعیت نقاط مجاور و به عبارتی وضعیت واحدهای همسایگی است. با توجه به نتایج روش درون‌یابی در شکل 5، بیشترین غلظت ترکیباته ازته به‌ویژه نیترات در قسمت جنوب‌شرقی و در محدوده آبخوان آبرفتی و کمترین غلظت تیترات نیز در محدوده آبخوان کارستی آهکی ماکو-بازرگان- پلدشت قرار دارد. نقشه نهایی ریسک غیرسرطان‌زایی ناشی از آلودگی نیترات و نیتریت که نتایج محاسبات برای بزرگسالان و کودکان را ترکیب و نقشه نهایی ارائه شده در شکل 5 قابل مشاهده است. ریسک غیرسرطان‌زایی عمدتاً با مصرف آب آشامیدنی مرتبط بوده و سه عامل بر مقادیر CDI تاثیر می‌گذارند: غلظت آلاینده‌ها، توالی مصرف آب و وزن بدن فرد. مقادیر CDI در کودکان نسبتاً بالاتر از بزرگسالان است. در این ارزیابی، مقادیر HQ کودک از 0/0057 تا 4/3 نوسان داشته و HQ بزرگسالان در بازه 0/0045 – 3/4 متغیر بوده که با توجه به اینکه وزن بدن کودک در مقایسه با بزرگسالان کمتر بوده ضریب خطر تخمینی برای کودکان نیز بیشتر از بزرگسالان است و در این پژوهش نیز احتمال ریسک غیر سرطان‌زایی برای کودکان بیشتر از بزرگسالان به دست‌آمده است. از آنجایی که مقادیر به دست آمده دارای سطح بالایی از ریسک غیر سرطان‌زایی بوده و بر اساس نتایج، اکثر نمونه‌ها برای مصرف انسان مناسب نیست زیرا با توجه به اثرات بهداشتی که برای ترکیباته ازته مطرح شد ریسک سلامتی برای بزرگسالان و کودکان وجود خواهد داشت (HI > 1)، کودکان در مقایسه با بزرگسالان در معرض ریسک بیشتری قرار داشته و از طریق مسیر بلع و آشامیدن، نوزادان آسیب‌پذیرترین گروه افراد خواهند بود و درواقع باتوجه به نتایج محاسبات ریسک غیرسرطان‌زایی، ساکنین محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت (بزرگسالان و کودکان) در اثر آشامیدن منابع آبی آلوده‌شده به ترکیبات ازته در معرض ریسک غیرسرطان‌زایی قرار دارند.

1- Inverse Distance Weighting



شکل(5): نحوه پراکنش ترکیبات ازته(a): نیترات، (b): نیتریت،(c) : آمونیوم، (d): ریسک سلامتی غیرسرطان‌زایی از لحاظ شرب

Fig (5): Spatial distribution of concentrations nitrogen compounds (a): Nitrate, (b): Nitrite, (c): Ammonium and (d): Non-carcinogenic Health Risk

4-نتیجه‌گیری

انجام مطالعات کیفی برای اهداف شرب یک حرکت زیربنایی کاربردی برای کسب اطلاعات کیفی از منابع آب مورد استفاده است در این پژوهش پس از آنالیز نمونه‌های برداشت‌شده از محدوده ماکو-بازرگان-پلدشت در آبان 1400 مشخص‌شده که آنومالی ترکیبات ازته (نیترات، نیتریت و آمونیوم) در منابع آبی محدوده مورد مطالعه که ساکنین منطقه اکثرا برای شرب استفاده می‌کنند وجود دارد و درواقع ترکیبات ازته چندین برابر

بیشتر از استاندارد USEPA غلظت دارند و با مروری بر نتایج مطالعات قبلی هم مشخص‌شد که با سرعت بالایی غلظت این عناصر رو به افزایش است. بالابودن غلظت یون نیترات در عین پایین‌بودن یون نیتریت گویای این واقعیت است که آلودگی موجود به تازگی و به صورت لحظه‌ای اتفاق نیفتاده، بلکه این افزایش در طی سال‌های متمادی رخ داده است که در صورت عدم اعمال کنترل‌های لازم این روند ادامه خواهد داشت،که در این راستا ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی مرتبط با آب شرب انجام شد که نتایج، موید احتمال وجود ریسک غیرسرطان‌زایی است و باتوجه به یافته‌های به‌دست‌آمده، در مقایسه رده‌های سنی، کودکان بیشتر از بزرگسالان در معرض خطر قرار دارند. باتوجه به نقشه نهایی ریسک غیرسرطان‌زایی منتج از ترکیباته ازته، نواحی شمال‌غربی، جنوب‌شرقی و مرکزی ماکو – بازرگان – پلدشت از ریسک‌پذیرترین قسمت‌های محدوده مورد مطالعه است. با توجه به نقشه‌های توزیع مکانی نیترات و آمونیوم سطح بالایی از آلودگی در منطقه مورد مطالعه وجود دارد که به احتمال زیاد این روند در آینده نیز تشدید و در صورت عدم اعمال مراقبت‌های لازم در آینده نه چندان دور همه منابع آبی محدوده مورد مطالعه آلوده خواهد شد. بنابراین به منظور جلوگیری از آلودگی بیشتر این منابع باارزش انجام مطالعات دامنه‌دار و فراگیر جهت پایش کیفیت شیمیایی منابع آبی و ارائه برنامه‌های عملی مانند تسریع در اجرای شبکه‌های جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب و تعیین حریم بهداشتی چاه‌ها ضروری است. در این راستا به منظور جلوگیری از بیماری‌های مرتبط با نیترات، نیتریت و آمونیوم حتی الامکان در نظرگرفتن تاسیسات تصفیه جهت حذف نیترات از آب آشامیدنی لازم الاجراست. همچنین در رابطه با مصرف کودهای شیمیایی، مدیریت صحیح و کنترل علمی و عملی صورت پذیرد تا بدین وسیله از افزایش غیر مجاز غلظت ترکیبات ازته در خاک و نفوذ آن به منابع آب شرب، که در نهایت آلودگی آب‌ها را به همراه دارد، جلوگیری شود. بدین منظور علاوه بر ارائه برنامه‌های عملی باید تمهیدات مؤثری در کنترل آلودگی آب شرب منطقه ماکو-بازرگان-پلدشت در درازمدت، مانند تلاش درجهت تدوین برنامه‌های منظم و مدون جهت بررسی‌های جامع و پیگیری روندتغییرات، اتخاذگردد. در این پژوهش از 60 نقطه نمونه‌برداری انجام‌شده که در صورت نبود محدودیت در هزینه‌های نمونه‌برداری و آنالیز و امکان برداشت نمونه‌های بیشتر امکان بررسی دقیق‌تر مناطق ریسک‌پذیر وجود خواهد داشت و همچنین با تامین هزینه‌ها، امکان بررسی‌های بهداشتی و پزشکی برای بیماری‌های ناشی از ترکیباته ازته موجود در منابع آبی منطقه نیز فراهم خواهد شد.

5-منابع

Asghari Moghaddam, A. Fijani, E. (2006). Hydrogeological and Hydrochemical Studies of Basaltic and Karstic Aquifers in Maku Area in Relation to Geological Formations. *Earth Science*, 17(67), (In Persian).

FAO, (2015). World Fertilizer Trends and Outlook to 2018. FAO, Rome (Italy). http://www.fao.org/3/a-i4324e.pdf.

Emandl K A, Farshad AA, Myrbdallh L. (2000). The trend of increasing nitrate concentrations in groundwater wells West of Tehran. *Iran J Pub Health*; 4 (196-102), (In Persian).

Movafaghi Ardestani, M., and Pardakhti, A. (2020). Cancer and Non-Cancer Risk Assessment of Heavy Metals in Ground Gater Resources of Varamin Plain. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES*. 46 (3), 463-479, (In Persian). doi: 10.22059/JES.2021.317736.1008123.

Evans, J.R., Clarke, V.C., (2019). The nitrogen cost of photosynthesis. J. Exp. Bot. 70, 7–15.

Institute of Standards and Industrial Research of Iran (1997). Drinking water quality standards, (In Persian).

Inoue-Choi M, Jones RR, Anderson KE, Cantor KP, Cerhan JR, Krasner S, Robien K, Weyer P.J, Ward M.H. (2015). Nitrate and nitrite ingestion and risk of ovarian cancer among postmenopausal women in Iowa. *Int J Cancer*, 137(1),173-82.

Luo, Y.; Xiao, Y.; Hao, Q.; Zhang, Y.; Zhao, Z.; Wang, S.; Dong, G. (2021). Groundwater geochemical signatures and implication for sustainable development in a typical endorheic watershed on Tibetan plateau. *Environ. Sci. Pollut. Res*, 28 (48312–48329). https://doi.org/10.1007/s11356-021-14018-x.

Lingle, D.A., Kehew, A.E., Krishnamurthy, R.V. (2017). Use of nitrogen isotopes another geochemical tools to evaluate the source of ammonium in a confined glacial drift aquifer, Ottawa County, Michigan, USA. *Appl. Geochem*. 78 (334–342).

Movahedian H, Ghanbarzadeh SH. (2003). Comparison of nitrate and organic carbon in drinking.water sources and distribution network in Isfahan 2002-2003 year. *Proc Environ Health*, 1(7-12), (In Persian).

Mc lay A. (2001). Predicting groundwater nitrate concentrations in region of mixed agricultural landuse. *Environ Pollut*, 115 (191-204).

Mateo-Sagasta, J., Marjani Zadeh, S., Turral, H. (2018). More people, more food, worse water. In: A Global Review of Water Pollution from Agriculture. FAO, Rome (Italy).

Nadiri, A.A. Sedghi, Z. Khatibi, R. Gharekhani, M. (2017). Mapping vulnerability of multiple aquifers using multiple models and fuzzy logic to objectively derive model structures, *Journal of Science of The Total Environment*, 593 (75-90).

Nadiri, A.A. Sedghi, Z. Khatibi, R. Sadeghfam, S. (2018). Mapping specific vulnerability of multiple confined and unconfined aquifers by using artificial intelligence to learn from multiple DRASTIC frameworks, *Journal of Environmental Management*, 226 (2018).

Nadiri, A.A. Sedghi, Z. Khatibi, R. (2021). Qualitative' risk aggregation problems for multiple aquifers exposed to Nitrate-N, fluoride and arsenic contaminants by Soft modelling**,** *Journal of Hydrology.*

Nadiri, A.A. Novinpour, E.A. Faalaghdam, R. Sedghi, Z. (2019). The Optimization of SINTACS Framework Using MFL Model to Evaluate the Vulnerability of Bilverdi Aquifer. *Hydrogeomorphology* 5(17), 103-123, (In Persian). doi:20.1001.1.23833254.1397.5.17.6.6.

Nadiri, A.A. Shakur, S. Asghari Moghaddam, A.A. Vadiati, M. (2015). Investigation of Groundwater Nitrate Pollution with Different Interpolation Methods (Case Study: East Azarbayjan, Bilverdy Plain). *Hydrogeomorphology*, 1 (75-92), (In Persian). Doi: 20.1001.1.23833254.1393.1.1.5.5

Picetti R, Deeney M, Pastorino S, Miller, M.R, Shah A, Leon D.A, Dangour, A.D, Green, R. (2022). Nitrate and nitrite contamination in drinking water and cancer risk: A systematic review with meta-analysis. *Environmental Research,* 210 (112988).

Sedghi, Z. Nadiri, A.A (2022). Evaluation of groundwater resources in Varzeqan City by introducing unsupervised combination method to determine the categories of drinkability, *Journal of Advanced Applied Geology* (In Persian). 10.22055/AAG.2021.35265.2169.

Sadler, R., Maetam, B., Edokpolo, B., Connell, D., Yu, J., Stewart, D., Park, M.J., Gray, D., Laksono, B. (2016). Health risk assessment for exposure to nitrate in drinking water from village wells in Semarang, Indonesia. *Environ Pollut*, 216 (738-45)

USEPA (2014). Risk Assessment Guidance for Superfund (Human Health Evaluation Manual). USA.

WHO (2003). Guide lines for drinking water quality. 2th ed. Geneva.

Yousefi, Z. Ghomian, M. (2003). Evaluation of groundwater nitrate Litkoh Amol down the street in the winter of 2003. *J Pub Health*, 5(451-8), (In Persian).

WHO, (2016). Nitrate and Nitrite in Drinking-Water [Online]. https://www.who.int/water sanitation_health/dwq/chemicals/nitrate-nitrite-background-jan17.pdf.

Ward, M.H., Jones, R.R., Brender, J.D., Kok, T.M.d., Weyer, P.J., Nolan, B.T., Villanueva, C.M., Breda, S.G.v., (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *Int. J. Environ. Res. Publ. Health* 15(1557).