

اندازه‌گیری غلظت برخی فلزهای سنگین در نمونه‌های آب شرب در شبکه آبرسانی شهر زنجان

مه‌دی امانلو^{۱*}، عبدالحسین پری زنگنه^۲، محمد رضا یافتیان^۳ و عباسعلی زمانی^۴

چکیده

پایش منابع آبی آلوده، با توجه به گسترش شهرنشینی و انواع آلودگی، موضوع مهم مدیریت منابع آبی است. به‌منظور تعیین غلظت برخی فلزهای سنگین به‌عنوان مهم‌ترین آلودگی در آب شرب شهر زنجان، نمونه‌برداری به سه روش در ایستگاه‌های نمونه‌برداری انجام شد. تعداد ۱۲۰ نمونه از ۴۰ ایستگاه در بافت قدیم، ۶۰ نمونه از ۲۰ ایستگاه در بافت جدید شهر و ۲۰ نمونه از تصفیه‌خانه برداشت شد. اندازه‌گیری فلزهای سنگین در نمونه‌های آب به روش ولتامتری برهنه‌سازی نشان داد که غلظت یون‌های مورد مطالعه از ترتیب $Zn > Cu > Pb > Cd$ پیروی می‌کند. مقایسه میانگین فلزهای سنگین با استانداردهای جهانی، کیفیت مطلوب آب را در زمان نمونه‌برداری تأیید می‌کند. تنها مقدار کادمیم و سرب به ترتیب در $5/2$ و $6/3$ درصد از نمونه‌ها بیشتر از حد استاندارد جهانی هستند. میانگین مقدار فلزهای سنگین در محل ایستگاه‌های نمونه‌برداری نسبت به نمونه‌های مربوط به تصفیه‌خانه آب شهر افزایش یافت. مقدار این فلزها در بافت قدیم شهر پس از ۸ ساعت ماند آب در شبکه افزایش نشان داد. با توجه به نتایج به‌دست آمده و توزیع جغرافیایی آن‌ها، آزاد شدن یون‌های فلزی از لوله‌های گالوانیزه فرسوده در شبکه آبرسانی شهری، مهم‌ترین منبع افزایش غلظت فلزهای سنگین در آب شرب شهر زنجان شناخته شد.

واژه‌های کلیدی: آب شرب، شبکه آبرسانی شهری، شهر زنجان، روش ولتامتری، فلزهای سنگین.

ارجاع: امانلو م. پری زنگنه ع. یافتیان م. ر. و زمانی ع. ع. ۱۳۹۸. اندازه‌گیری غلظت برخی فلزهای سنگین در نمونه‌های آب شرب در شبکه آبرسانی شهر زنجان. مجله پژوهش آب ایران. ۳۴: ۱۹-۲۶.

۱- کارشناس ارشد علوم محیط‌زیست، گروه علوم محیط‌زیست، دانشگاه زنجان.

۲- استاد گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان.

۳- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان.

۴- استادیار گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان.

* نویسنده مسئول: m.amanlou@znu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۲۶

مقدمه

آب، نیاز مهم و اساسی برای ادامه زندگی تمام موجودات زنده گیاهی و جانوری است. تجزیه‌ناپذیری و ویژگی سمی فلزهای سنگین سبب شده است تا آلودگی محیط‌های آبی به آن‌ها، یک موضوع مهم جامعه بشری باشد. این فلزها در سیستم‌های اکولوژیکی تجمع پیدا می‌کنند و با افزایش تدریجی غلظت آن‌ها سبب ایجاد آثار نامطلوب در اندام‌های زنده می‌شوند (سازمان بهداشت جهانی، ۲۰۰۴؛ وات و همکاران، ۲۰۰۰؛ راجو و همکاران، ۲۰۱۴). طی سال‌های اخیر، اهمیت کنترل سطح آلودگی محیط‌زیست در آبراهه‌های طبیعی و آب آشامیدنی، گرایش روزافزونی را برای بررسی و اندازه‌گیری منابع فلزهای سنگین و پیدا کردن راه‌های جلوگیری از آلودگی ایجاد کرده است (زمانی و همکاران، ۲۰۱۲؛ شاه و سینگ، ۲۰۱۶). حضور فلزهای سنگین در آب آشامیدنی شبکه آبرسانی، ممکن است طبیعی و منبع آن زمین‌شناسی منطقه و یا انسانی و به دلیل استفاده از لوله‌های فلزی گالوانیزه حاوی سرب در شبکه آبرسانی شهری باشد (کانتور، ۲۰۰۹؛ بارن، ۲۰۰۱؛ بهلولی و شمسایی، ۱۳۹۳). بیش از ۹۰ درصد خانه‌ها در بافت‌های قدیمی شهرها دارای لوله‌های آبرسانی فلزی حاوی سرب در شبکه آبرسانی هستند (پری‌زنگنه و آتش‌زر، ۱۳۹۰). افزودن سرب در آلیاژ لوله‌های آب، شکنندگی آنان را در اثر فشارهای وارد شده در زیرزمین کاهش می‌دهد. شبکه‌های فرسوده آبرسانی شهری و اتصالات فلزی آن‌ها به‌عنوان مهم‌ترین منبع آلودگی آب آشامیدنی به فلزهای سنگین معرفی شده‌اند (اتحادیه اروپا، ۲۰۰۸؛ هایز، ۲۰۱۰). با توجه به حضور فلزهای سنگین در نمونه‌های آب شرب، سمیت آن‌ها و ارتباط آن با سن و یا فرسودگی شبکه آبرسانی، اندازه‌گیری و پایش مقادیر کم این فلزها در منابع آب لوله‌کشی بسیار ضروری است (بلینگر، ۲۰۰۸؛ لاشن و همکاران، ۲۰۰۸؛ وان و همکاران، ۲۰۰۰). طبق گزارش انجمن آب آمریکا، سهم شبکه توزیع آب شهری در آلودگی آب شرب به فلزهای سنگین حدود ۲۹٪ برآورد شده است. منبع اصلی افزایش غلظت این فلزهای سمی در ایران نیز شبکه‌های توزیع آبرسانی شهری معرفی شده‌اند (ناهید و همکاران، ۱۳۸۷). برای منبع‌یابی آلودگی فلزهای سنگین در شبکه آبرسانی شهری، مطالعه‌های مختلفی انجام شده است که اساس همه آن‌ها، تحلیل نتایج به‌دست آمده از سه روش متفاوت از نمونه‌برداری، نمونه‌برداری پس

از یک جریان کامل^۱، نمونه‌برداری از جریان نخستین آب^۲ و نمونه‌برداری تصادفی در طول روز^۳ است (پری‌زنگنه و آتش‌زر، ۱۳۹۰؛ هایز، ۲۰۱۰؛ پستاوا، ۲۰۱۲).

در میان روش‌های متفاوتی که در اندازه‌گیری فلزهای سنگین وجود دارد، روش ولتامتری پالس تفاضلی از مهم‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی است که ضمن داشتن دقت و حد تشخیص بسیار پایین، حساسیت مناسب و زیاد، توانایی اندازه‌گیری هم‌زمان مقادیر بسیار ناچیز چند عنصر را در نمونه‌های طبیعی دارد (آیکان و همکاران، ۲۰۰۳؛ برادل، ۲۰۰۵؛ زمانی و همکاران، ۲۰۱۲). ولتامتری برهنه‌سازی آندی^۴ (ASV) از روش‌های بسیار حساس تجزیه‌ای است. این روش در اندازه‌گیری غلظت عنصرهایی که به راحتی در مرحله رسوب‌گذاری در قطره جیوه کاهش می‌یابند و سپس در مرحله اندازه‌گیری با مثبت شدن پتانسیل اکسید می‌شوند، استفاده می‌شود (زمانی و همکاران، ۲۰۱۲؛ راج و همکاران، ۲۰۱۳).

استان زنجان از نظر منابع آبی از پتانسیل حدود ۴ میلیارد مترمکعب برخوردار است. آب‌های سطحی ۲۵ درصد و آب‌های زیرزمینی ۷۵ درصد کل منابع آبی استان را تشکیل می‌دهند. میزان بهره‌برداری از منابع آب‌های سطحی استان حدود ۱۰ درصد و این میزان برای آب‌های زیرزمینی حدود ۷۸ درصد بوده است که این نسبت‌ها در سطح کل کشور به ترتیب معادل ۴۷ و ۸۸ درصد است (استاندارداری زنجان، ۱۳۹۰). آب شرب شهر زنجان از دو منبع زیرزمینی و سطحی تأمین می‌شود. از یک‌سو، زمین‌شیمی منطقه زنجان و از سوی دیگر، وجود معدن سرب و روی انگوران و فعالیت کارخانه‌های تغلیظ و فرآوری سرب و روی در اطراف شهر می‌تواند سبب ورود این فلزهای سنگین به منابع آبی شود (زمانی و همکاران، ۲۰۱۲). همچنین، لوله‌های فلزی فرسوده در شبکه آبرسانی شهر، یکی از منابع دیگر آلاینده آب شرب است (پری‌زنگنه و آتش‌زر، ۱۳۹۰). در کار حاضر، تلاش شد تا نقش هر یک از این منابع برای ورود آلاینده‌های فلزی در آب شرب شهر زنجان تعیین شود. پس از نمونه‌برداری آب شرب و تعیین غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های منطقه‌های مختلف شهر و مقایسه آن با نمونه‌های شاهد، کیفیت و سطح

1- Fully flushed samples

2- First draw samples

3- Random daytime samples

4- Anodic stripping voltammetry

۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۱)، ۲۰ ایستگاه نمونه‌برداری در بافت جدید و از هر ایستگاه سه نمونه (با توجه به جمعیت ۳۳۰۱ تا ۱۰۰۰۰) و ۲۰ نمونه نیز از محل تصفیه‌خانه آب شهر زنجان برداشت شد. تعداد محل‌های نمونه‌برداری مورد نیاز در این تحقیق بر اساس استاندارد قانون سرب- مس آمریکا انجام شد (پری‌زنگنه و آتش‌زر، ۱۳۹۰). در مجموع، ۲۰۰ نمونه یک لیتری آب تهیه شد. برای اندازه‌گیری دما، pH، اکسیژن محلول (DO) و هدایت الکتریکی (EC) در محل نمونه‌برداری از دستگاه HQ40D field Case HACH استفاده شد. دستگاه هر بار پیش از اندازه‌گیری با استفاده از محلول‌های استاندارد درجه‌بندی شد تا خطای دستگاهی کاهش یابد. در سنجش DO درجه‌بندی داخلی دستگاه انجام شد. نمونه‌های آب تهیه‌شده برای اندازه‌گیری فلزهای سنگین به آزمایشگاه علوم محیط‌زیست دانشگاه زنجان انتقال پیدا کردند. از آنجا که غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آبی بسیار پایین بود، روش‌هایی با حد تشخیص بسیار کم ضروری به نظر می‌رسد. به همین دلیل برای اندازه‌گیری فلزهای سنگین از روش ولتامتری پالس تفاضلی با استفاده از دستگاه ولتامتر- پلاروگراف متروهم (797 VA, Metrohm) انجام شد. در این مطالعه، اندازه‌گیری فلزهای سنگین در نمونه‌های آب به روش افزایش استاندارد و با استفاده از مجموعه‌ی سه الکترودی انجام شد. الکترود پلاتین و نقره/ نقره کلرید به ترتیب الکترودهای کمکی و مرجع در تمام اندازه‌گیری‌ها بودند و الکترود چندکاره (MME¹) به عنوان الکترود کار توانایی داشت تا در شکل الکترود قطره جیوه آویزان (HMDE²) کار کند (زمانی و همکاران، ۲۰۱۲). در بررسی دقت، اندازه‌گیری‌های تکراری نشان داد که انحراف استاندارد اندازه‌گیری‌ها کمتر از ۵ درصد است. برای تعیین صحت روش، از نمونه‌های سنتزی در بافت حقیقی آب با غلظت‌های مختلف در محدوده اندازه‌گیری استفاده شد؛ این اندازه‌گیری‌ها نشان داد که صحت اندازه‌گیری با خطایی کمتر از ۸ درصد همراه است. برای تحلیل داده‌های حاصل، از روش‌های آماری تحلیل واریانس، مقایسه میانگین، تحلیل خوشه‌ای و همبستگی دوتایی استفاده شد. مقدار احتمال برابر با ۰/۰۵ (p=۰/۰۵) در معنی‌دار بودن آزمون در نظر گرفته شد.

آلودگی آب در منطقه‌های مختلف تعیین و منابع مهم آلودگی آب به فلزهای مورد مطالعه معرفی شده‌اند. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش‌های آماری مختلفی چون تحلیل واریانس، تحلیل خوشه‌ای، همبستگی و آزمون‌های مختلف آماری استفاده شد. در این مطالعه برای ارزیابی و تحلیل داده‌های به‌دست آمده از نرم‌افزارهای Excel و SPSS استفاده شده است.

مواد و روش‌ها و منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه، شهر زنجان است که در استان زنجان، در قسمت مرکزی و شمال‌غربی کشور، بین ۳۵ درجه و ۲۵ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۱۵ دقیقه عرض شمالی و ۴۷ درجه و ۱ دقیقه تا ۴۹ درجه و ۵۲ دقیقه طول شرقی قرار دارد. مساحت استان و شهرستان زنجان به ترتیب ۲۱۸۳۵/۷ (۱/۳۴ درصد مساحت کل کشور) و ۱۳۸۸۴ کیلومترمربع است. بر اساس سرشماری انجام‌شده در سال ۱۳۹۰، آمار جمعیت استان ۱۰۱۵۷۳۴ و شهرستان ۳۸۸۷۹۶ نفر گزارش شده است (استاندارداری زنجان، ۱۳۹۰).

نمونه‌برداری از آب بر اساس استاندارد ملی آب شرب ایران (استاندارد ۲۳۴۷) صورت گرفته است (مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، ۲۰۱۲)؛ سازمان بهداشت جهانی، ۲۰۰۴). نمونه‌های یک لیتری از آب در ظروف پلاستیکی تهیه شد. پیش از نمونه‌برداری ظرف‌های نمونه‌برداری سه بار با آب مقطر شستشو داده شدند و در هنگام نمونه‌برداری نیز با نمونه‌های آبی مورد نظر شستشو و برجسب‌گذاری شدند. هنگام نمونه‌برداری برای پایین‌آوردن pH نمونه‌ها (pH<۲) برای جلوگیری از رسوب فلزهای سنگین و رشد باکتری و قارچ، به هر ظرف ۳ تا ۵ قطره نیتریک اسید غلیظ فوق خالص (شرکت مرک آلمان) اضافه شد. برای انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه از فلاسک^۱ دو جداره ویژه در حضور یخ استفاده شد. تمامی نمونه‌های آب تا قبل از زمان اندازه‌گیری در یخچال در دمای ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌گراد نگهداری شدند.

برای نمونه‌برداری از آب شرب، سه روش نمونه‌برداری پس از یک جریان کامل، نمونه‌برداری از جریان نخستین آب و نمونه‌برداری تصادفی در طول روز انجام شد (هایز، ۲۰۱۰؛ هوکسترا، ۲۰۰۹). در مجموع، ۴۰ ایستگاه نمونه‌برداری در بافت قدیم و از هر ایستگاه سه نمونه (با توجه به جمعیت

2- Multi-mode electrode

3- Hanging mercury drop electrode

1- Flask

نتایج و بحث

جدول ۱، مقدار اکسیژن محلول، رسانایی، pH و دمای نمونه‌های آب در محل نمونه‌برداری را نشان می‌دهد. دمای تمام نمونه‌ها در بافت قدیم در محدوده ۱۷-۹/۴ و در بافت جدید در محدوده ۱-۹ سانتی‌گراد قرار داشت. مقدار pH تمام نمونه‌ها در بافت قدیم، بازی و در محدوده ۸/۱۰-۷/۳۲ و در بافت جدید نیز در محدوده ۷/۹۷-۷/۷۴ قرار داشت و هیچ‌کدام خارج از محدوده استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) و استاندارد ایران (۸/۵-۶/۵) قرار ندارد. حضور مقادیر خیلی کم کربنات و بی‌کربنات عامل قلیایی‌بودن آب است. از ویژگی‌های مهم کیفیت آب، مقدار اکسیژن محلول است که نشان‌دهنده فعالیت‌های فیزیکی و زیستی است. مقدار اکسیژن محلول در آب در تمام نمونه‌ها در بافت قدیم در محدوده ۹/۰۰-۷/۰۳ و در بافت جدید در محدوده ۸/۶۸-۵/۶۹ قرار داشت که بسیار مناسب است و نشان از مقدار کم آلودگی‌های میکروبی و باکتریایی دارد. اکسیژن مناسب در آب لوله‌کشی شهر زنجان به دلیل سیستم کوتاه آبرسانی از تصفیه‌خانه به شهر زنجان و توپوگرافی منطقه آبرسانی می‌باشد. همچنین، دمای پایین آب در این شبکه در هنگام نمونه‌برداری (فصل سرد زنجان) دلیل دیگری بر افزایش مقدار اکسیژن محلول است. مقدار رسانایی آب تمام نمونه‌ها کمتر از مقدار سفارش‌شده استاندارد برای آب آشامیدنی ($1500 \mu\text{S cm}^{-1}$) است.

مقایسه میانگین عنصرهای روی، کادمیم، سرب و مس در سه روش نمونه‌برداری در ناحیه قدیم و جدید شهر نشان داد که مقدار روی در نمونه‌هایی که پس از یک جریان کامل آب (بازگذاشتن تمام شیرهای آب در محل نمونه‌برداری به مدت ۱۰ تا ۲۰ دقیقه پیش از برداشت نمونه‌ها) برداشت شده است، کمترین مقدار را داشته است. جدول ۲، میانگین غلظت فلزهای سنگین را در نمونه‌های مختلف به‌عنوان یک شاخص مرکزی نشان می‌دهد. داده‌های نمونه‌برداری در روش نخستین جریان آب نشان داد که با افزایش زمان ماندآب در داخل لوله‌ها در بافت‌های جدید و قدیم مقدار انحلال فلز روی در آب افزایش پیدا می‌کند و این تأثیر در بافت قدیم بیشتر محسوس است که می‌تواند به دلیل استفاده از لوله‌ها با آلیاژهای فلزی حاوی روی باشد. در نمونه‌های تصادفی غلظت روی بیشتر از نمونه‌های یک جریان کامل و کمتر از نمونه‌های نخستین جریان آب است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش

غلظت روی در آب شرب ناشی از لوله‌های فرسوده شبکه آبرسانی شهر است. برای حفظ سلامت جامعه و پیشگیری از بروز بیماری در کشورهای مختلف، بیشینه مقدار مجاز برای فلزهای سنگین در آب (MCL^1) مشخص شده است (جدول ۳). مقایسه مقدار میانگین فلزهای سنگین در آب شرب (جدول ۴) با استانداردهای جهانی و ایران نشان می‌دهد که از نظر مقدار میانگین در حال حاضر آب‌های مورد مطالعه از کیفیت مطلوبی برخوردارند. در تمام نمونه‌ها، غلظت فلز روی و مس کمتر از مقدار بیشینه مجاز هر دو استاندارد است. با این حال، به ترتیب ۶/۳ و ۵/۲ درصد از نمونه‌های آبی حاوی فلزهای کادمیم و سرب بیشتر از مقدار بیشینه قابل قبول استاندارد WHO و ISIRI است که باید مورد توجه قرار گیرد.

آزمون تحلیل واریانس (ANOVA) نشان می‌دهد که اختلاف مشاهده شده بین غلظت یون‌ها در نمونه‌های مختلف معنی‌دار است؛ یعنی روش نمونه‌برداری بر میزان یون روی (در بافت قدیم و جدید) و مس (بافت جدید) تأثیر داشته است و برای یون‌های دیگر بی‌تأثیر است. همچنین، آزمون ناپارامتری کروسکال-والیس ضمن تأیید نتیجه آزمون ANOVA نشان می‌دهد روش نمونه‌برداری بر مقدار یون‌های کادمیم و سرب آب در بافت قدیم تأثیر داشته است؛ یعنی با افزایش سکون و زمان ماندآب در شبکه آبرسانی، غلظت فلزها در آب افزایش می‌یابد و این افزایش غلظت در بافت قدیم بیشتر است. از آزمون مقایسه چندگانه‌ای، آزمون‌های پست‌هاک^۲، برای مقایسه بین روش‌های مختلف نمونه‌برداری آب استفاده شد. در این مطالعه، آزمون تیوکی^۳ که یک روش عمومی با احتمال رد فرض صفر کمتر است، به کار برده شد. نتیجه این آزمون در جدول ۵ آورده شده است. داده‌ها نشان می‌دهد در سطح اطمینان موردنظر همه روش‌های نمونه‌برداری روی غلظت فلزهای سنگین تأثیر یکسانی ندارد. روش A و B تأثیر یکسان و متفاوت با روش C بر مقدار یون روی در نمونه‌های آب هر دو بافت قدیم و جدید دارند. برای یون مس نیز نتیجه مشابهی در بافت جدید مشاهده شد. این نتیجه نشان داد که غلظت این فلزها با زمان ماند بیشتر در شبکه آبرسانی افزایش یافت؛ بنابراین، باید با روشی مناسب از حلالیت فلزهای موجود در آلیاژ لوله‌های آبرسانی کاسته شود.

1- Maximum concentration limit
2- Post hoc test
3- Tukey HSD

جدول ۱- چکیده آماری توصیفی مقدار ویژگی‌های فیزیکی در نمونه‌های آب شهر زنجان (تعداد نمونه‌ها ۲۰۰ عدد)

محدوده	ویژگی	واحد	تعداد نمونه	کمینه	بیشینه	میانه	میانگین	انحراف استاندارد
بافت پنج	pH	-	۴۰	۷/۳۲	۸/۱۰	۷/۸۵	۷/۸۷	۰/۱۲
	DO	میلی گرم بر لیتر	۴۰	۷/۰۳	۹/۰۰	۸/۵۰	۸/۷۲	۰/۷۹
	EC	میکروزیمنس بر سانتی‌متر	۴۰	۱۳۲/۳۰	۱۸۳/۰۰	۱۴۹/۳۰	۱۴۷/۸۰	۹/۴۴
	T	سانتی‌گراد	۴۰	۴/۹۰	۱۷/۰۰	۱۱/۴۰	۱۱/۲۶	۲/۷۱
بافت پنج	pH	-	۲۰	۷/۷۴	۷/۹۷	۷/۸۸	۷/۸۶	۰/۰۵
	DO	میلی گرم بر لیتر	۲۰	۵/۶۹	۸/۶۸	۸/۲۹	۸/۰۴	۰/۶۷
	EC	میکروزیمنس بر سانتی‌متر	۲۰	۱۴۶/۲۰	۱۷۸/۵۰	۱۶۵/۵۵	۱۶۵/۳۵	۵/۸۸
	T	سانتی‌گراد	۲۰	۹/۰۰	۱۸/۰۰	۱۳/۵۵	۱۳/۶۴	۲/۳۰

جدول ۲- چکیده آماری مقدار یون‌های فلزی (mg l^{-1}) در نمونه‌های آب شهر زنجان

محدوده	نمونه	یون	تعداد نمونه		کمینه	بیشینه	میانه	میانگین	انحراف استاندارد
			غ. ق. ت.	ق. ت.					
بافت پنج	نمونه تصادفی (A)	Zn	۱	۳۹	۱۳/۲۰	۴۴۸/۴۲	۹۷/۹۰	۱۲۵/۰۹	۹۴/۵۷
		Cd	۳	۳۷	۰/۰۱	۸/۲۳	۰/۱۷	۰/۵۹	۱/۴۸
		Pb	۰	۴۰	۰/۷۳	۱۰/۹۶	۳/۰۶	۳/۱	۱/۶
		Cu	۱	۳۹	۱/۴۷	۱۴/۱۵	۳/۸	۴/۷۱	۳/۰۶
بافت پنج	پس از یک جریان کامل (B)	Zn	۱	۳۹	۲۲/۵۸	۳۰۴/۰۱	۹۰/۳۲	۱۰۵/۲	۶۸/۷
		Cd	۶	۳۴	۰/۰۹	۱۳/۶	۰/۲۲	۱/۲۲	۲/۵۲
		Pb	۰	۴۰	۰/۷۹	۸/۶	۲/۶۲	۲/۸	۱/۷۶
		Cu	۹	۳۱	۱/۲۲	۶۶/۷۷	۵/۰۶	۸/۵۳	۱۲/۲۲
بافت پنج	نمونه نخستین جریان آب (C)	Zn	۰	۴۰	۴/۰۴	۱۷۰۳/۸	۲۴/۱۴	۳۱۰/۴۵	۳۲۸/۰۲
		Cd	۲	۳۸	۰/۱۱	۳/۶۰	۰/۴۰	۰/۶۸	۰/۸۲
		Pb	۲	۳۸	۰/۳۳	۵/۴۴	۲/۳۸	۲/۳۲	۱/۲۶
		Cu	۰	۴۰	۱/۰۲	۲۴/۲۴	۶/۸	۸/۲۸	۶/۰۷
بافت پنج	نمونه تصادفی (A)	Zn	۰	۲۰	۳۶/۴۸	۱۵/۹	۱۰۳/۲	۱۰۰/۷۴	۲۸/۲۶
		Cd	۰	۲۰	۰/۰۶	۷/۸	۰/۱۵۲	۰/۶۳	۱/۷۴
		Pb	۱	۱۹	۰/۶۴	۳/۳۳	۰/۹۱	۱/۳۳	۰/۹
		Cu	۰	۲۰	۱/۵۹	۵/۷۴	۳/۰۲	۳/۲۹	۱/۲۷
بافت پنج	پس از یک جریان کامل (B)	Zn	۰	۲۰	۵/۳۶	۲۱۲/۲۶	۱۰۲/۵	۸۳/۳۲	۵۳/۹۴
		Cd	۴	۱۶	۰/۱	۰/۳۸	۰/۱۵	۰/۱۶	۰/۰۶
		Pb	۰	۲۰	۰/۸	۱۱/۴	۱	۲/۲	۲/۴۲
		Cu	۰	۲۰	۱/۶۱	۱۳/۰۲	۲/۲۱	۳/۱۶	۲/۶
بافت پنج	نمونه نخستین جریان آب (C)	Zn	۰	۲۰	۹/۵۴	۳۹۰/۲۸	۱۴۷/۵۳	۱۸۰/۸۷	۱۰۱/۵۷
		Cd	۱	۱۹	۰/۰۵	۳/۴۵	۰/۱۸	۰/۶۱	۰/۹۸
		Pb	۱	۱۹	۰/۷۳	۱۱/۰۱	۲/۲۸	۲/۸۵	۲/۷۴
		Cu	۲	۱۸	۱/۷۷	۸۷/۵۵	۱۶/۶۸	۲۳/۳	۲۳/۵۸
منبع آب شهر (تصفیه‌خانه)	Zn	۱	۵	۵۵/۲۵	۲۰۱/۳۷	۱۰۲/۹۵	۱۱۱/۹۵	۵۵/۰۴	
	Cd	۰	۵	۰/۰۴	۰/۸۲	۰/۷۲	۰/۲۶	۰/۳۳	
	Pb	۱	۴	۳/۱۲	۳/۴۵	۳/۱۴	۳/۲	۰/۱۶	
	Cu	۳	۲	۱/۱۹	۲/۴۳	۱/۸۱	۱/۸۱	۰/۸۷	

غ. ق. ت. = غیر قابل تشخیص / ق. ت. = قابل تشخیص

محلول آب افزایش پیدا می‌کند. همبستگی معکوس بین EC-pH به دلیل افزایش پتانسیل یون هیدروژن و تأثیر مستقیم آن بر افزایش EC است؛ همچنین، در آب‌های اسیدی‌تر مقدار کاتیون‌های محلول بیشتر است. همچنین، افزایش دما سبب می‌شود تا مقدار اکسیژن محلول در آب کاهش پیدا کند که همبستگی معکوس بین این دو ویژگی نیز تأییدی بر آن است.

در تجزیه و تحلیل آماری گاهی ضرورت دارد تا داده‌های مشابه دسته‌بندی شوند. دسته‌بندی^۲ متغیرهای مختلف از نمونه‌ها با اندازه‌گیری داده‌ها برای متغیرها تا حدودی پیچیده است و با عنوان تجزیه و تحلیل خوشه‌ای شناخته می‌شود (زمانی، ۲۰۱۲). در کار حاضر، در گام نخست برای تحلیل خوشه‌ای تمام داده‌ها بدون توجه به نوع و منطقه نمونه‌برداری، بعد از استاندارد کردن آن‌ها از الگوریتم وارد^۳ با استفاده از مربع فاصله اقلیدسی^۴ استفاده شده است. نتایج نشان داد که یون‌های سرب و کادمیم در خوشه اول و یون روی و مس در خوشه دوم قرار دارند. از این مشاهده می‌توان پیشنهاد کرد که دو یون فلزی در هر خوشه دارای منبع یکسان هستند و منبع یون‌های روی و کادمیم به‌خاطر انحلال لوله‌های فلزی است.

نتیجه‌گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که کیفیت آب منطقه مورد مطالعه از نظر برخی ویژگی‌های فیزیکی مانند هدایت الکتریکی، اکسیژن محلول، pH و دما در سطح مطلوبی قرار دارد. غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آب شهر زنجان به‌ویژه در محل تصفیه‌خانه و نواحی جدیدتر شهر پایین‌تر از بیشینه مجاز قابل قبول و قابل اغماض بوده است. اندازه‌گیری دو یون فلزی سرب و کادمیم نشان داد که مقدار آن‌ها در تعداد محدودی از نمونه‌ها (به ترتیب ۵/۲ و ۶/۳ درصد) بیشتر از حد مجاز است. مقایسه داده‌های مربوط به بافت جدید و قدیم شهر نشان می‌دهد ۷۵ درصد نمونه‌های آلوده به کادمیم (۹ نمونه آلوده از کل ۱۲ نمونه) و ۶۰ درصد نمونه‌های آلوده به سرب مربوط به بافت قدیم شهر است؛ در حالی که میزان غلظت این دو فلز در محل تصفیه‌خانه آب شهر بسیار پایین و غیرقابل اندازه‌گیری بوده

جدول ۳- مقایسه غلظت میانگین فلزهای سنگین در نمونه‌های آب با مقدار استاندارد (mg l⁻¹)

Zn	Cd	Pb	Cu	
۳۰۰۰	۳	۱۰	۱۰۰۰	^۱ WHO (MCL)
۳۰۰۰	۳	۱۰	۱۰۰۰	^۲ ISIRI (MCL)
.	۶/۳	۵/۲	.	درصد نمونه‌های بالاتر از WHO
.	۶/۳	۵/۲	.	درصد نمونه‌های بالاتر از ISIRI

^۱(WHO,2004). آستاندارد و تحقیقات صنعتی ایران ۱۹۹۷.

جدول ۴- آمار توصیفی غلظت میانگین فلزهای سنگین در کل نمونه‌های آب (mg l⁻¹)

یون	کمینه	بیشینه	میانگین	انحراف استاندارد	% قابل تشخیص
Zn	۴/۰۴	۱۷۰۳/۷۹	۱۶۰/۱۷	۱۸۳/۰۰	۹۸/۰۰
Cd	۰/۰۰۹	۱۳/۶۰	۰/۶۸	۱/۵۳	۸۲/۰۰
Pb	۰/۳۳	۱۱/۴۱	۲/۶۱	۱/۸۳	۹۱/۰۰
Cu	۱/۰۲	۸۷/۵۵	۷/۸۰	۱۱/۲۶	۸۰/۰۰

^۱ میانگین سه روش نمونه‌برداری

در کار حاضر برای بررسی میزان همبستگی خطی بین فلزهای سنگین، به‌عنوان متغیر در نمونه‌های آب از ضریب همبستگی اسپیرمن^۱ استفاده شد. علامت مثبت، همبستگی مستقیم و علامت منفی، همبستگی وارونه را نشان می‌دهد. داده‌های به‌دست آمده در بررسی همبستگی نشان می‌دهد که در نمونه‌برداری‌های مختلف بین فلزهای مختلف، همبستگی معنی‌داری وجود دارد (جدول ۶). می‌توان پیشنهاد کرد که در روش نمونه‌برداری تصادفی منبع مشترکی برای دو یون سرب - کادمیم در بافت جدید و کادمیم - روی در بافت قدیم وجود دارد. در نمونه‌برداری پس از یک جریان کامل در هر دو بافت، سرب - روی دارای همبستگی معکوس و مس - سرب دارای همبستگی مستقیم هستند. در نمونه‌برداری نخستین، جریان آب پس از گذشت یک زمان ماند در بافت جدید، سرب - روی، سرب - کادمیم و در بافت قدیم، کادمیم - روی و سرب - کادمیم و مس - روی همبستگی مستقیم دارند. وجود همبستگی بین سرب و مس نشان از منبع این دو یون از لوله‌های آبرسانی و زمین‌شناسی منطقه دارد. با توجه به وجود همبستگی معکوس بین DO-pH می‌توان گفت که با کاهش pH، مواد آلی موجود در آب و فعالیت ریزجانداران کاهش می‌یابد و با پایین آمدن مصرف اکسیژن، اکسیژن

2- Classification

3- Wardalgorithm

4- Squared Euclidean distance

1- Spearman correlation

نخستین جریان آب، مقدار یون‌های فلزی بیشتر از سایر روش‌هاست که می‌تواند به دلیل ماندگاری آب و تأثیر زنگ‌زدگی لوله‌های فلزی در شبکه آبرسانی باشد. به همین دلیل، غلظت فلزهای مذکور در بافت قدیم شهر بیشتر از بافت جدید است. غلظت فلزهای مورد مطالعه در نمونه‌های پس از یک جریان کامل از شیر آب مصرفی نسبت به دو روش دیگر نمونه‌برداری پایین‌تر است و در نمونه‌های نخستین جریان آب (پس از سکون ۸ ساعته آب) به مقدار بیشینه خود می‌رسد. این موضوع نیز اثر لوله‌های فلزی را بر افزایش غلظت فلزها تأیید می‌کند.

است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آلودگی در شبکه آبرسانی شهری و به‌ویژه در بخش‌های قدیمی که دارای لوله‌های فرسوده فلزی‌اند، به آب اضافه شده و آب ورودی به شبکه عاری از هر گونه آلودگی بوده است. این مطالعه نشان می‌دهد که در حال حاضر، زمین‌شناسی منطقه، فعالیت‌های معدنی و کارخانه‌های فرآوری فلز تأثیر زیادی بر افزایش غلظت فلزهای سنگین در نمونه‌های آب شرب منطقه مورد مطالعه ندارند. فلزهای مس و روی در بیشتر نمونه‌ها دیده شد؛ با این حال، مقدار آن‌ها در نمونه‌ها کمتر از مقدار بیشینه مجاز استانداردهای جهانی و ملی ایران است. روش‌های مختلف نمونه‌برداری بیانگر آن است که در

جدول ۵- مقایسه چندگانه‌ای تأثیر روش‌های نمونه‌برداری بر محتوی فلزهای سنگین

Zn		Cd		Pb		Cu		روش	نمونه
۱	۲	۱	۲	۱	۲	۱	۲		
*	*	*	-	*	-	*	-	A	بافت قدیم
*	*	*	-	*	-	*	-	B	
	*	*	-	*	-	*	-	C	
۰/۹۳	۱/۰۰	۰/۲۶	-	۰/۰۸	-	۰/۰۹	-	p	
*	*	*	-	*	-	*	*	A	بافت جدید
*	*	*	-	*	-	*	*	B	
	*	*	-	*	-	*	*	C	
۰/۷۰	۱/۰۰	۰/۴۸	-	۰/۰۹	-	۰/۹۹	۱/۰۰	p	

A نمونه پس از جریان کامل آب؛ B نمونه تصادفی؛ C نمونه نخستین جریان آب؛ P احتمال آزمون دو طرفه؛ * نشان دهنده یکسان بودن گروه‌ها

جدول ۶- چکیده همبستگی اسپیرمن بین فلزهای سنگین و برخی از ویژگی‌های فیزیکی در نمونه‌های آب

بافت	روش نمونه‌برداری	همبستگی‌های مشاهده شده
بافت قدیم	A	Pb/Cd; -DO/pH; EC/Cd; -EC/pH
	B	-Pb/Zn;pH/Cu; -DO/pH; -EC/Cu;-EC/pH
	C	Pb/Zn; Pb/Cd; -DO/pH; -EC/pH;-T/ Cu
بافت جدید	A	Cd/Zn;-EC/DO;-T/DO;T/EC
	B	-Pb/Zn; Cu/Pb; DO/pH; EC/Cu; -EC/pH; -EC/DO; -T/pH; -T/DO; T/EC
	C	T/DO;T/EC-Cd/Zn; Pb/Cd;Cu/Zn;DO/Cu;

تقدیر و تشکر

از مسئولان محترم شرکت آب و فاضلاب شهری استان زنجان به‌خاطر ارائه اطلاعات لازم در این پژوهش و همکاری در نمونه‌برداری از تصفیه‌خانه آب تقدیر و تشکر می‌گردد. امید است نتایج این مطالعه راه‌گشایی برای بهبود کیفیت آب آشامیدنی در سطح کشور باشد.

منابع

۱. استانداری زنجان- معاونت برنامه‌ریزی. ۱۳۹۰. مطالعات برنامه آمایش استان زنجان- جلد پنجم بخش نخست: تحلیل وضعیت و ساختار استان- تابستان ۱۳۹۰. ۳۰۸ ص.
۲. بهلولی پ. و شمسابی س. ۱۳۹۳. نشت سرب از شیرآلات انشعاب در آب شرب. نشریه آب و فاضلاب. ۵(۲۵): ۱۱۸-۱۲۲.

- from Egyptian drinking water pipes. *Journal of Hazardous Material*. 160(2-3): 675-80.
16. Postawa A. 2012. *Best Practice Guide on Managing and Monitoring of Metals in Drinking Water*, International Water Association (IWA) Publishing. 131 p.
 17. Raj J. Raina A. and Mohineesh Dogra T. D. 2013. Direct Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper Metal in Tap Water of Delhi (India) by Anodic Stripping Voltammetry Technique. *E3S Web of Conferences* 1: 1-4.
 18. Raju O. V. S. Prasad P. M. N. Varalakshmi V. and Rami Reddy Y. V. 2014. Determination of heavy metals in ground waters by ICP-OES in selected coastal area of SPSR Nellore District, Andhra Pradesh, India. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 3: 9743- 9749.
 19. Shah A. B. and Singh R. P. 2016. Monitoring of hazardous inorganic pollutants and heavy metals in potable water at the source of supply and consumers end of a Tropical Urban Municipality, *International Journal of Environmental Resource*. 10(1): 149-158.
 20. Van der Leer D. Weatherill N. P. Sharp R. J. and Hayes C. R. 2000. Modeling the diffusion of lead into drinking water. *Applied Mathematical Modeling*. 26(6): 681-699.
 21. Watt G. C. M. Britton A. Gilmour H. G. Moore M. R. Murray C. D. and Robertson S. J. 2000. Public health implications of new guidelines for lead in drinking water: a case study in an area with historically high water leads levels. *Food and Chemical Toxicology*. 33: S73-S79.
 22. World Health Organization. 2004. *Guidance's for Drinking water Quality: Third Edition, Vol. 1, Recommendations, and WHO Geneva*.
 23. Zamani A. A. Yaftian M. R. and Parizanganeh A. 2012. Multivariate statistical assessment of heavy metal pollution sources of groundwater around a lead and zinc plant. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 9(29): 1-10.
 ۳. پری‌زنگنه ع. و آتش‌زر م. ۱۳۹۰. راهنمای عملی کنترل سرب در آب شرب، آذر کلک. ۲۳۲ ص.
 ۴. زمانی ع. ۱۳۹۱. شیمی تجزیه زیست‌محیطی: مشارکت در مطالعات مرتبط با فلزهای سنگین در محیط‌زیست. رساله دکتری، دانشگاه زنجان. ۵۶۲ ص.
 ۵. ناهید پ. و مصلحی مصلح‌آبادی پ. ۱۳۸۷. بررسی و آنالیز عناصر فلزی سنگین در آب‌های آشامیدنی مناطق مختلف تهران در سطح ppb و روش‌های حذف آن‌ها. *مجله علوم و صنایع غذایی*. ۵(۱): ۲۹-۳۵.
 6. Aycan Ş. Tokuşoğlu Ö. Koçak S. and Yldirim Z. 2003. A novel analytical method for some heavy metals and essential trace elements in four micro propagated Turkish Potato (*Solanum tuberosum* L.) Cultivars with deep-fat fried forms and some commercial potato chips". *Journal of Food Technology*. 1: 36-41.
 7. Baron J. 2001. Monitoring strategy for lead in drinking water at consumer's tap: field experiments in France: *Water Science and Technology. Water Supply*. 1(4): 193-200.
 8. Bellinger D. C. 2008. Very low lead exposures and children's neurodevelopment. *Current Opinion in Pediatrics*. 20: 172-177.
 9. Bradl H. B. 2005. *Heavy Metals in the Environment*, Elsevier Pub. 283 p.
 10. Cantor A. F. 2009. *Water distribution systems monitoring*. CRC Press. 168 p.
 11. European Commission. 2008. *The quality of drinking water in the European Union. Synthesis report on the quality of drinking water in the Member States of the European Union in the period 1999-2001 Directive 80?78/EEC, 14 April 2008*.
 12. Hayes C. 2010. *Best practice Guide on the Control of Lead in Drinking Water*, International water Association (IWA) publishing. 87 p.
 13. Hoekstra E. J. Hayes C. R. Aertgeerts R. Becker A. Jung M. Postawa A. Russell L. and Witczak S. 2009. *Guidance on sampling and monitoring for lead in drinking water*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, EUR 23812 EN-2009. 30 p.
- <http://www.meteau.org/publications/index.php>
14. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. 2012. (www.isiri.org).
 15. Lasheen M. R. Sharaby C. M. El-Kholy N. G. Elsherif I. Y. and El-Wakeel S. T. 2008. Factors influencing lead and iron release