

# تعیین منشاء و ارزیابی ریسک سلامت آرسنیک در منابع آب گستره معدنی تکاب

راحله هاتفی<sup>(\*)</sup> و نسیم حیدریان<sup>۱</sup>

۱. استادیار، گروه زمین‌شناسی محیطی، پژوهشکده علوم پایه کاربردی جهاد دانشگاهی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۰۹

## چکیده

آرسنیک یک شبه فلز بالقوه سمی است، در صورت ورود به محیط زیست و منابع آبی می‌تواند اثرات زیان‌باری بر سلامتی انسان داشته باشد به طوری که بزرگ‌ترین خطر در معرض قرارگیری آرسنیک مربوط به آب آشامیدنی است. گستره مطالعاتی حوضه آبریز شهرستان تکاب در آذربایجان غربی است، دو معدن فعال و بزرگ طلای زرشوران و آغ دره با تیپ کارلین را در خود جای داده است. معادن طلای کارلین از نوع سولفیدی هستند که به دلیل ماهیت خود پتانسیل آلودگی منابع محیطی پایین دست از جمله آرسنیک را دارند. بنابراین، هدف از این مطالعه، تعیین منشاء و ارزیابی ریسک سلامت در جامعه است که در معرض آرسنیک از طریق بلع و تماس پوستی با منابع آبی آلوده است. در این راستا ۴۵ نمونه از براساس قضاوت کارشناسی از منابع آبی به طور تصادفی چاه، چشمه و آب سطحی برداشت شد و به روش ICP-MS آنالیز شد و ریسک سلامتی با استفاده از خطر سرطان هدف (TR)، ضریب خطر (HQ) و شاخص خطر (HI) ارزیابی شد. نتایج کلی مبین آلودگی آرسنیک منابع آبی شرق و شمال گستره ناشی از فعالیت‌های آتشفشانی و دگرسانی کواترنری و فعالیت‌های معدنکاری است. بیشتر نمونه‌ها در بازه pH ۹-۱۰ و پتانسیل اکسایش-کاهش بین ۱۰۰- تا ۲۵۰ میلی ولت است که نشان‌دهنده غلبه گونه آرسنات ( $As^{5+}$ ) و به فرم  $H_2AsO_4^-$  است. مقدار HQ و HI در ۵۲٪ از نمونه‌ها بالاتر از ۱۰ هستند که مبین خطر بالای ابتلای جامعه در صورت مواجهه با آب آلوده هستند. مقادیر ریسک سرطان‌زایی گستره از  $0$  تا  $7 \times 10^{-2}$  متغیر است که مبین نبود ریسک سرطان‌زایی تا ریسک بسیار بالای ناشی از آرسنیک منابع آبی است. به طور کلی ریسک سرطان‌زایی و بیماری‌های غیر سرطانی در شرق و شمال گستره از دو مسیر مصرف مستقیم شامل بلع و آشامیدن و تماس پوستی به دلیل آلودگی ناشی از دو منبع زمین زاد و بشرزاد وجود دارد. بنابراین، توصیه می‌شود، توجه ویژه‌ای به پایش مستمر آلاینده‌های احتمالی، روش‌های مختلف جلوگیری از مواجهه با منابع آبی آلوده و روش‌های پاک‌سازی به منظور حداقل کردن خطر بهداشتی جامعه ساکن صورت پذیرد.

واژه‌های کلیدی: آرسنیک، بیماری سیستمیک، تکاب، ریسک سرطان‌زایی، منابع آبی.

## مقدمه

در چند دهه اخیر، آرسنیک به عنوان ماده بسیار سمی شناخته شده که زندگی بشر را تهدید می‌کند (ATSDR, 2019) و می‌تواند اثرات مزمن یا حاد بر سلامت

داشته باشد. آرسنیک به عنوان یک ماده سرطان‌زای خطرناک شناخته می‌شود (Kumar et al., 2016) به طوری که این عنصر و ترکیبات غیرآلی آن به عنوان

\* نویسنده مرتبط: rahele.hatefi@gmail.com

اکسید شده است (Baloch et al., 2020). بنابراین، سمیت گونه‌های مختلف آرسنیک به ترتیب به صورت آرسنیت < آرسنات < مونو متیل آرسونات (MMA) < دی متیل آرسینات (DMA) است (Liu et al., 2018). در آب‌های طبیعی، آرسنیک معدنی به صورت آرسنات [As(V)] و اکسی آنیون‌های آرسنیت [As(III)] وجود دارد (Dilpazeer et al., 2023). تحرک گونه‌های آرسنیک در آب به شدت به شرایط pH، Eh و وجود انواع مختلف مواد شیمیایی (مواد رسی و اکسی هیدروکسیدهای فلزی) بستگی دارد (Baloch et al., 2020). در آب‌های سطحی با محتوای اکسیژن بالا، گونه پنج ظرفیتی ( $As^{+5}$ ) یا آرسنات رایج‌ترین است ولی در آب‌های زیرزمینی یا رسوبات دریاچه که شرایط کاهش است، گونه سه ظرفیتی ( $As^{+3}$ ) یا آرسنیت غالب است (Weerasundara et al., 2021). آرسنیک می‌تواند در مقادیر pH نرمال (۵/۵-۸/۵) در هر دو شرایط اکسایشی و کاهش در آب‌های سطحی و زیرزمینی متحرک شود (Baeyens et al., 2007).

در گستره مطالعاتی دو عامل زمین‌شناسی شامل کمرندهای دگرسانی و نهشته‌های ولکانیک کواترنری و بشرزاد شامل دو معدن بزرگ طلای ایران (زرشوران و آغ دره) می‌توانند سبب آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی حوضه آبریز ساروق شوند. با توجه به اهمیت منابع آبی به سبب مصرف برای شرب و کشاورزی و پتانسیل آلودگی آن با آرسنیک، بررسی فاکتورهای بهداشتی برای حفظ بهداشت جامعه و تامین امنیت غذایی دارای اهمیت است. براساس دانش ما، مطالعه‌ای بر روی تاثیر بیماری‌زایی آرسنیک در آب گستره تکاب انجام نشده است. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی فاکتور خطر<sup>۱</sup> و خطر سرطان هدف<sup>۲</sup> آرسنیک در منابع آبی گستره مطالعاتی تکاب بود که با تعیین وضعیت آلودگی و رسم نقشه پهنه‌بندی این فاکتورها در منابع آبی گستره مطالعاتی با برداشت نمونه‌های آب، سنجش غلظت به روش ICP-MS و نرم‌افزار Arc GIS انجام شد.

سرطان‌زا برای انسان در گروه یک طبقه‌بندی شده‌اند (IARC, 2012). اثرات مزمن آن می‌توانند منجر به بروز سرطان شامل سرطان پوست، ریه، کبد، کلیه و مثانه و بیماری‌های غیر سرطانی مانند هایپرپیگمانتیسون، مشکلات قلبی، عصبی، کلیوی، مجاری ادراری و ربوی شود (Cui et al., 2023). بنابراین در پهنه‌های که تمرکز آرسنیک بالا باشد، آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی و رواناب‌ها بسیار محتمل خواهد بود که می‌تواند از طریق بلع غذا و یا آب آلوده، مواجهه پوستی و استنشاق هوای آلوده وارد بدن انسان شود و سلامت جامعه را تهدید کند (Ihedioha et al., 2017). هر دو ترکیب آرسنیک (پنج و سه ظرفیتی) پس از جذب از طریق ریه‌ها و یا دستگاه گوارش، به طور گسترده‌ای توسط خون در سراسر بدن توزیع می‌شود (ATSDR, 2007). آرسنیک تحت واکنش‌های متیله شدن در کبد قرار می‌گیرد و حدود ۷۰٪ از آن، به دو فرم مونومتیل آرسونات و دی متیل آرسینات از طریق ادرار دفع می‌شود ولی آرسنیک باقی‌مانده در بدن تجمع می‌یابد و ریسک بیماری‌زایی را تشدید می‌کند (El-Ghiaty and El-Kadi, 2023).

آرسنیک می‌تواند از هر دو منشا طبیعی و بشرزاد وارد محیط شود (Baloch et al., 2022). در بسیاری از موارد، آلودگی آرسنیک در منابع آب به ساختار زمین‌شناسی مربوط می‌شود ولی منشاهاى بشرزادی مانند معدنکاری، فرآوری کانی، صنعت شیشه، حفاظت چوب، تولید و کاربرد آفت‌کش، نشت از لندفیل و تولید و فرآوری زغال‌سنگ/ نفت نیز می‌توانند در آلودگی محیط به آرسنیک موثر باشند (Chakraborty et al., 2020). با توجه به تحولات صنعتی، افزایش جدی غلظت آرسنیک در آب وجود دارد که بین ۵/۵ تا ۵۰۰۰ میکروگرم در لیتر متغیر است (Shahid et al., 2018). در حالی که غلظت مجاز آرسنیک در آب شرب  $10 \mu\text{g/L}$  می‌باشد (WHO, 2011). حالت‌های اکسیداسیونی آرسنیک در محیط شامل  $-۳$ ،  $۰$ ،  $+۳$  و  $+۵$  و به اشکال آلی و معدنی است. ترکیبات آرسنیک معدنی حدود ۱۰۰ برابر سمی‌تر از ترکیبات آرسنیک آلی هستند در حالی که آرسنیک سه ظرفیتی حدود ۶۰ برابر سمی‌تر از حالت پنج ظرفیتی

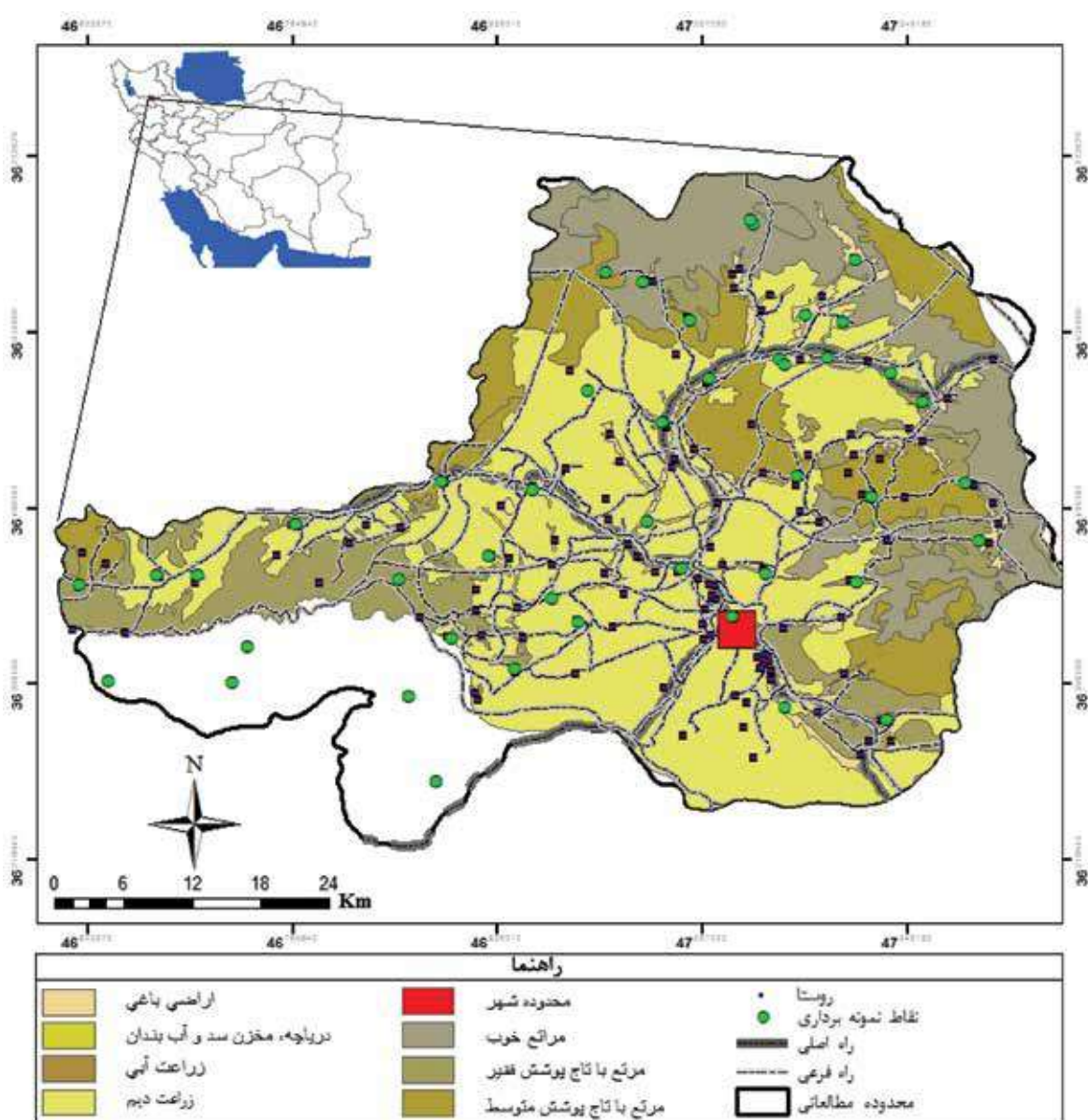
1. Hazard quotient

2. Target cancer

## مواد و روش‌ها گستره مطالعاتی

(Rahimsouri et al., 2013) در خود جای داده است. منابع آبی پهنه شامل آب سطحی و زیرزمینی است که به مصارف شرب و کشاورزی می‌رسد. آب زیرزمینی به دلیل ضخامت کم آبخوان پهنه، بیشتر به صورت چشمه به سطح می‌رسد و چندین رودخانه دائمی نیز در پهنه وجود دارند که از ارتفاعات شمال گستره منشا می‌گیرند و به ساروق چای می‌پیوندند. کشاورزی در پهنه به دو صورت دیم و آبی انجام می‌شود که آب مورد نیاز در کشت آبی از چشمه‌ها و یا رودخانه‌ها تامین می‌شود.

گستره مطالعاتی شهرستان تکاب، در جنوب شرق استان آذربایجان غربی و بین طول‌های جغرافیایی ۴۰°، ۴۶° تا ۴۷°، ۳۶° شرقی و عرض‌های جغرافیایی ۱۴° تا ۴۶° شمالی واقع شده است (شکل ۲). گستره مطالعاتی از نظر زمین‌شناسی پهنه‌های فعال از نظر فلززایی است و دارای پتانسیل معدنی بالایی است به طوری که دو معدن بزرگ طلای زرشوران و آغ دره را با تیپ کارلین



شکل ۱. موقعیت جغرافیایی، راه‌های ارتباطی و کاربری اراضی گستره مطالعاتی (هانفی و همکاران، ۱۳۹۶)

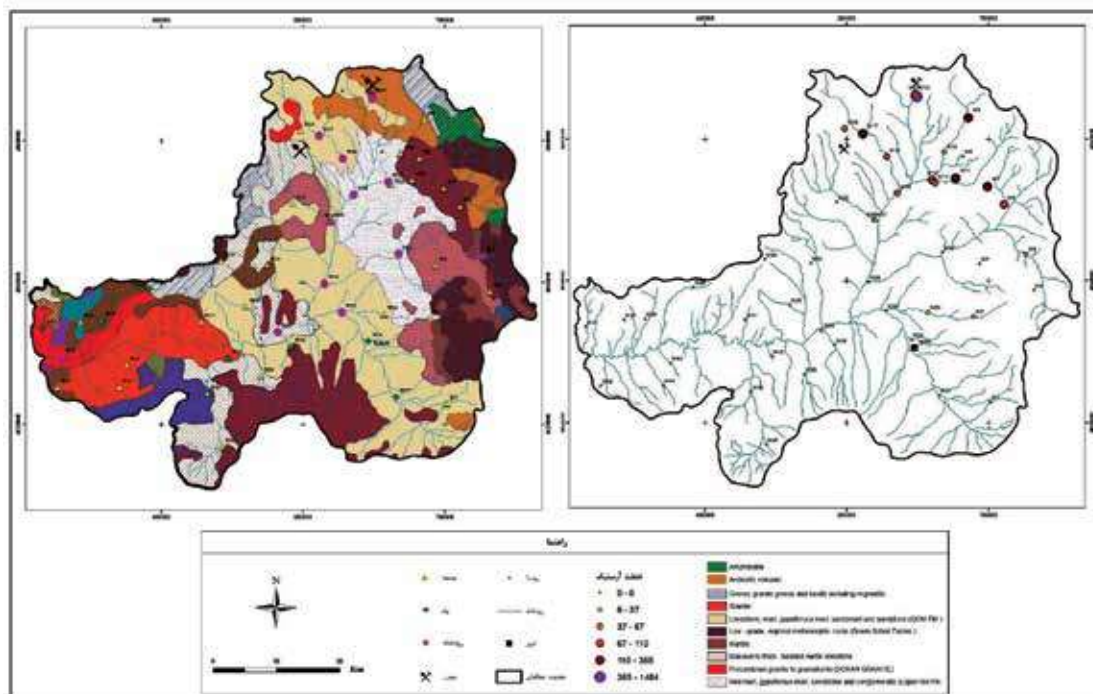
## زمین‌شناسی

در بالادست منابع آبی پهنه، رواناب‌ها به‌طور عمده از طریق آبراهه‌ها وارد شاخه‌های فرعی (زره شوران و آغ دره) رودخانه ساروق و سبب انتقال و انتشار آلاینده‌ها می‌شوند.

### نمونه‌برداری و آماده‌سازی

در این مطالعه، ۴۵ نمونه آب از چاه، چشمه و رودخانه بر اساس پراکندگی مناسب و ویژگی‌های زمین‌شناسی پهنه و مبتنی بر نظر کارشناسی برداشت شد. شکل ۳ موقعیت نقاط نمونه‌برداری، نوع منبع آبی و غلظت آرسنیک در نمونه‌ها را بر روی نقشه زمین‌شناسی گستره نشان می‌دهد. pH و Eh به‌صورت درجا با استفاده از مولتی متر (۹۹۷۲۰، MIC، تایوان) اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آب سطحی از بخش میانی رودخانه‌ها برداشت شد. به‌طور کلی، نمونه‌ها در ظروف پلی اتیلن ۲۵۰ میلی‌لیتری پس از سه بار شستشو با همان منبع جمع‌آوری و با اسید نیتریک اسیدی شدند تا واکنش‌های شیمیایی به حداقل برسد. سپس برای سنجش غلظت آرسنیک کل به روش ICP-MS مدل Agilent ۷۹۰۰ با دقت تا ۵ ppb به آزمایشگاه مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران ارسال شدند.

گستره مطالعاتی در کمربند ساختاری سنندج-سیرجان واقع شده است و شامل سنگ‌های دگرگونی و رسوبی پرکامبرین و پالئوزوئیک، توده‌های نفوذی دیوریتی تا گرانیتی، سنگ‌های رسوبی و آتشفشانی اولیگوسن و نهشته‌های جوان پلیوسن و کواترنری می‌باشند. پهنه در سنوزوئیک تحت تاثیر دگرگونی و ماگماتیسم شدیدی قرار گرفته است که منجر به تشکیل پتانسیل‌های معدنی زیادی در گستره از جمله کانسارهای زرشوران (طلا، آرسنیک) و آغ دره (طلا، آنتیموان) با تیپ کارلین (Rahimsouri et al., 2013) شده است و آثار آن هنوز به‌صورت چشمه‌های آبگرم تا جوشان و چشمه‌های تراورتن ساز دیده می‌شود. معادن تیپ کارلین همراه کانی سازی سولفیدی عناصر As, Sb, Hg و عناصر همراه (Zn, Pb, Cd, Tl) می‌باشند که با توجه به ماهیت خود (خصوصیات کانی‌شناسی، هندسه کانسار، روش‌های معدنکاری و ...) توان بالقوه‌ای در آلودگی منابع محیطی پایین دست دارند. این نوع کانی سازی‌ها می‌توانند سبب آلودگی منابع آبی شوند. با توجه به قرار گرفتن گستره‌های معدنی زرشوران (طلا) و آغ دره (طلا و آنتیموان)



شکل ۲. زمین‌شناسی (برگرفته از نقشه‌های ۱:۱۰۰۰۰۰ تکاب ۱۳۷۷ و تخت سلیمان ۱۳۷۴)، نوع منبع آبی، توزیع مکانی و غلظت آرسنیک در گستره مطالعاتی

به دست آوردن مواجهه بالقوه پوستی و بلع (ADD) از آب آلوده استفاده می‌شود.

## اثرات بهداشتی

### خطرات غیر سرطان‌زایی

خطرات غیر سرطان‌زایی فلزات سنگین در آب آشامیدنی با ضریب خطر<sup>۱</sup> (HQ) برآورد می‌شود که به‌عنوان ضریب بین دوز مواجهه روزانه محیطی<sup>۲</sup> (ADD) و دوز مرجع<sup>۳</sup> (RfD) با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود (USEPA, 2010). USEPA مقدار  $3 \times 10^{-4}$  را برای RfD(mg/kg/d) بیان کرده است. همچنین دو مسیر برای دوز در معرض روزانه قرار گرفتن آلاینده فلزی شامل مصرف (بلع و تنفس) و تماس پوستی مربوط به آب آشامیدنی وجود دارد که توسط معادله‌های ۲ و ۳ محاسبه می‌شود (Custodio et al., 2020). بنابراین، اگر بیش از یک مسیر وجود داشته باشد، خطر بالقوه غیر سرطان‌زایی آلاینده با شاخص خطر<sup>۴</sup> (HI) که مجموع HQها است، ارزیابی می‌شود. برای محاسبه شاخص‌های HI از معادله ۴ استفاده می‌شود که اگر HQ و/یا HI بیش از یک باشد، نشان‌دهنده نگرانی احتمالی برای اثرات غیر سرطان‌زا بر سلامت انسان است.

$$HQ = ADD/RfD \quad \text{معادله ۱}$$

$$ADD_{oral\ ingestion} = \frac{C_i \times L \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{معادله ۲}$$

$$ADD_{dermal} = \frac{C_i \times SA \times Kp \times ET \times EF \times ED \times 10^{-7}}{BW \times AT} \quad \text{معادله ۳}$$

$$HI = \sum HQ_s \quad \text{معادله ۴}$$

که در آن  $C_i$  غلظت آلاینده آب آشامیدنی (mg/L)، EF فرکانس قرار گرفتن در معرض<sup>۵</sup> (روز/سال)، ED مدت زمان در معرض قرار گرفتن (سال)، L میزان مصرف روزانه آب (L/day)، BW وزن بدن<sup>۶</sup> (کیلوگرم)، AT میانگین زمان در معرض قرار گرفتن<sup>۷</sup> (در روز) SA در معرض قرار گرفتن ناحیه پوست<sup>۸</sup> (cm<sup>2</sup>), Kp ضریب نفوذپذیری پوستی<sup>۹</sup> (cm/h) و ET زمان در معرض قرار گرفتن (ساعت در روز) است. زمان مواجهه با عوامل غیر سرطان‌زا و سرطان‌زا به ترتیب مربوط به ۳۰ یا ۷۰ سال (۳۰ سال  $365 \times$  روز برای ریسک غیرسرطان‌زایی و ۷۰ سال  $365 \times$  روز برای ریسک سرطان‌زایی) تخمین زده می‌شود. جدول ۲ مقادیر پیش‌فرض را نشان می‌دهد که برای

### خطر سرطان‌زایی

خطر سرطان هدف<sup>۱۰</sup> (TR) شاخصی برای تخمین قرار گرفتن در معرض خطر سرطان‌زایی است که پتانسیل ابتلا به سرطان را در طول عمر معادل با ۷۰ سال نشان می‌دهد. در مجموع، مقدار آستانه خطر سرطان‌زایی هدف ۱۰-۶ است و مقادیر بیشتر مبین خطر سرطان‌زایی بالا است (Ngole-Jeme and Fantke, 2017). خطر سرطان هدف (برای یک دوره زندگی ۷۰ ساله) با معادله ۵ ارزیابی می‌شود (USEPA, 2011):

$$TR = \frac{(MC \times IR \times 10^{-7} \times CPS \times EF \times ED)}{(BW \times AT)} \quad \text{معادله ۵}$$

که TR خطر سرطان هدف، MC غلظت فلز در نمونه (mg/L)، IR نرخ تنفس<sup>۱۱</sup> (L/day)، CPS فاکتور شیب سرطان‌زایی<sup>۱۲</sup> (mg/kg(BW)/day)، EF فرکانس قرار گرفتن در معرض آلاینده (روز/سال)، ED مدت زمان قرار گرفتن در معرض آلاینده (سال) است (۳۰ سال برای شغل و ۷۰ سال برای طول عمر)، AT میانگین زمان قرار گرفتن در معرض عامل سرطان‌زا (h/day) و BW وزن بدن (Kg) است. جدول ۱ پارامترهای تخمین خطر سرطان‌زایی و غیر سرطان‌ی هدف در آب را نشان می‌دهد<sup>۱</sup>.

## بحث

غلظت آرسنیک در نمونه‌های آب برای نشان دادن حضور و توزیع آرسنیک در محیط زیست و تأثیر بهداشتی بر جمعیت پهنه مورد بررسی قرار گرفت. خلاصه آماری پارامترهای موثر برای دستیابی به این هدف در جدول ۲ ارائه شده است.

1. Hazard Quotients
2. Average Exposure Dose Daily
3. Reference Dose
4. Hazard Index
5. Exposure Frequency
6. Body Weight
7. Average Time
8. Skin Surface Area
9. Permeability Coefficient
10. Target Cancer Risk
11. Ingestion Rate
12. Carcinogenic Slope Factor

جدول ۱. پارامترهای موثر در تخمین بیماری‌زایی آرسنیک در منابع آبی (Baba Koki et al., 2015)

واحد	مقدار	پارامترهای تخمین ریسک
mg/Kg/day	۱/۵	فاکتور شیب سرطان‌زایی (CPS)
L/day	۲/۲	نرخ تنفس (IR)
Days/year	۳۶۵	فرکانس مواجهه با آلاینده (EF)
Years	۳۰ سال برای آلودگی شغلی ۷۰ سال برای طول عمر	مدت زمان مواجهه با آلاینده (ED)
h/day	۰/۶	میانگین زمان مواجهه (AT)
Kg	۷۰	میانگین وزن بدن (BW)
Cm <sup>2</sup>	۱۸۰۰۰	مساحت سطحی پوست
h/event	۰/۲۵	مدت زمان مواجهه در طول شستشو و استحمام (ET)
Cm/h	۰/۰۱	ضریب نفوذپذیری (Kp)

جدول ۲. خلاصه آماری نتایج ریسک بهداشتی آرسنیک در منابع آبی گستره مطالعاتی

	As	pH	Eh	HQoral	HQdermal	HI	TR
Min	<۵	۵/۰۱	-۶۰	۰	۰	۰	۰
Mean	۷۴۲	۷/۴	۱۰۳/۶	۷۰۶۶۶	۳۸۶۷	۷۴۵۳۴	۰/۰۳۵
Max	۱۴۸۴	۸/۴	۴۷۲	۱۴۱۳۳۳	۷۷۳۵	۱۴۹۰۶۸	۰/۰۷

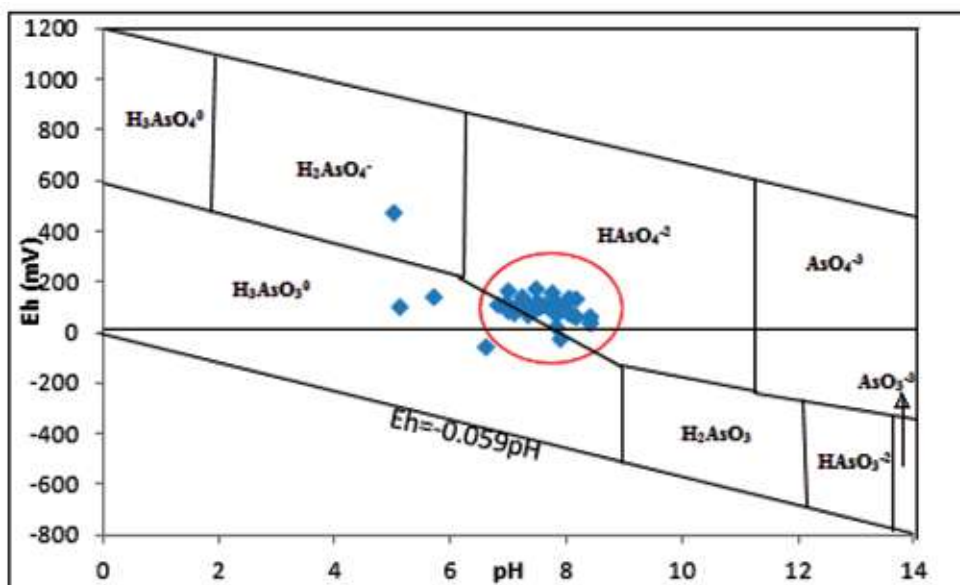
WHO، EPA و آب و فاضلاب ایران آلوده می‌باشند (۱۰ میکروگرم بر لیتر). با توجه به مطالعات پیشین (مدبری، ۱۳۸۳؛ هاتفی و همکاران، ۱۳۹۶؛ Rahimsouri et al., 2016؛ Sharifi et al., 2013)، سنگ‌های آتشفشانی رخداد فلززایی سنوزوئیک کمربند ارومیه دختر و کانی‌های سولفیدی (آرسنیک در کانی‌های سولفیدی به میزان زیادی می‌تواند وجود داشته باشد)، فعالیت‌های گرمابی و دگرسانی سنگ‌های ولکانیک، تشکیل معادن طلای نوع کارلین زرشوران و آغ دره و فعالیت‌های معدنکاری و فرآوری این پتانسیل‌های اقتصادی به‌عنوان منشاهای زمین زاد و بشرزاد آرسنیک در این گستره هستند. بنابراین، آرسنیک می‌تواند تحت فرایندهای هوازدگی و فرسایش و استخراج فلزی آزاد و از طریق رواناب به پایین‌دست منتقل گردد. نتایج این مطالعه با نتایج عثمان (Othman et al., 2018) و کاستوژو (Custodio et al., 2020) مطابقت دارد که غلظت بالایی از As را در رودخانه‌های دریافت‌کننده رواناب پهنه‌های دارای استخراج فلزی اندازه‌گیری کردند. فرایندهای رهاسازی و انتقال آرسنیک به حضور و انتقال رسوبات ریزدانه، pH، قدرت یونی، سختی، نیاز شیمیایی به اکسیژن، مواد آلی محلول و حضور اکسی هیدروکسیدهای آهن و رقابت تبادل

با توجه به اینکه سیستم‌های آبی درون خشکی به شدت تحت تنش‌های طبیعی (هوازدگی و فرسایش سنگ بستر، آتشفشان‌ها و حمل و نقل جوی) و فرایندهای انسان هستند، پایش و بررسی سطوح مواد شیمیایی یک اقدام ضروری برای اطمینان از کیفیت آب است (Shil and Singh, 2019). شکل ۲ زمین‌شناسی، نوع منبع آبی، توزیع مکانی و غلظت آرسنیک در گستره را نشان می‌دهد. از ۴۵ نمونه برداشت شده، ۱۳ نمونه از آب سطحی و ۳۲ نمونه از چاه و چشمه برداشت شده است. نمونه‌های آلوده ۵۲٪ از نمونه‌ها را تشکیل می‌دهند، ۷۷٪ از نمونه‌های رودخانه و ۳۴٪ از منابع آب‌های زیرزمینی هستند. با توجه به نقشه پهنه‌بندی As رسم شده برای نمونه‌های آب، مقدار آرسنیک از ۵ < (حد قابل تشخیص دستگاه ICP-MS تا ۱۴۶۸ ppb متفاوت است که بیشترین مقدار در نمونه آب رودخانه زرشوران (ایستگاه W14) شناسایی شده است. نتایج به‌دست‌آمده در مطالعه حاضر نشان می‌دهد، بخش‌های مختلف گستره مطالعاتی از نظر حضور، توزیع و غلظت آرسنیک متفاوت هستند که به دلیل ناهمگونی زمین‌شناسی و فعالیت‌های معدنی پهنه است به‌طوری‌که منابع آبی در شرق، شمال شرق و شمال گستره از نظر عنصر As براساس استانداردهای

آرسنیک (III) در pH های بالاتر از نه حضور دارند. تحت شرایط اکسایشی و در بازه pH بین ۷/۱-۲/۱ کمپلکس  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  و در بازه pH بین ۱۱-۷/۱ کمپلکس  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  غالب می‌باشد و تحت شرایط کاهش‌ی در pH کمتر از ۹/۲ گونه بدون بار آرسنیت به فرم کمپلکس  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  غالب است (Samadzadeh Yazdi et al., 2013). همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، بیشتر نمونه‌ها در گستره با پتانسیل ردکس بین ۱۰۰- تا ۲۵۰- میلی ولت و pH ۹-۱۰ قرار گرفته‌اند که مبین گونه آرسنات ( $\text{As}^{5+}$ ) و به فرم  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  است. دلیل غالب بودن آرسنات در آب گستره، شرایط اکسایشی آب است. در مورد نمونه‌های آب زیرزمینی ضخامت کم آبخوان منجر به اکسید شدن آرسنیت شده است و نمونه‌های آب سطحی نیز به دلیل قرار گرفتن در معرض هوا اکسید شده‌اند. همچنین pH به دلیل رخنمون سنگ‌های آهکی و تراورتن آکالی است که بر تغییر گونه آرسنیت به آرسنات موثر است. بنابراین، می‌توان انتظار داشت که به دلیل گونه غالب احتمال بیماری‌زایی آرسنیک تا حدودی کمتر باشد.

یونی آرسنیک با دیگر یون‌ها چون نیترات، فسفات و بیکربنات بستگی دارد (Shaji et al., 2021). انتقال و نهشت مجدد آرسنیک در گستره مطالعاتی توسط واکنش‌های انحلال-نهشت و جذب-دفع متأثر از شرایط pH و Eh کنترل می‌شود و حمل و انتقال آن در گستره توسط اکسی‌هیدروکسیدهای این عنصر است (هانفی و همکاران، ۱۳۹۶).

Eh و pH نقش مهمی بر روی گونه‌ها و رفتار آرسنیک در محیط آبی و خطرات سلامتی بیماری‌های مختلف دارد. در این راستا، مقادیر اکسایش-کاهش (Eh) و pH با استفاده از مولتی پارامتر به صورت درجا اندازه‌گیری شد. گستره نرمال مقادیر Eh بین ۸۰۰- تا ۱۲۰۰ میلی ولت است. Eh از ۶۰- تا ۴۷۲ mV در پهنه مورد مطالعه متغیر است. pH نمونه‌های آب بین ۵-۸/۴۱ متغیر بود. با استفاده از رابطه این دو پارامتر می‌توان گونه‌های اصلی و رفتار آرسنیک را پیش‌بینی کرد (Smedley and Kinniburgh, 2002). با توجه به نمودار Eh-pH (شکل ۳)، کمپلکس‌های یونی آرسنیک (V) در pH های بالاتر از سه پایدار هستند در حالی که گونه‌های یونی



شکل ۳. موقعیت نمونه‌های آب گستره مطالعاتی بر روی نمودار Eh-pH (Smedley and Kinniburgh, 2002)

با استفاده از سطح در معرض قرارگیری، زمان در معرض قرارگیری و میانگین دوز مصرف آرسنیک برآورد می‌شود. در این راستا، اثرات بهداشتی به صورت ریسک‌های سرطان‌زایی و غیر سرطان‌زایی قابل کمی شدن هستند. براساس این

از آنجاکه منابع آب سطحی و زیرزمینی در گستره مطالعاتی به مصارف شرب و کشاورزی می‌رسند، بررسی پتانسیل ریسک بیماری‌زایی دارای اهمیت است. ارزیابی ریسک سلامتی محیطی ناشی از در معرض قرار گرفتن آرسنیک منابع آبی

آرسنیک و نبود پتانسیل‌های اقتصادی آلاینده در معرض خطر بیماری‌های سیستمیک ناشی از آرسنیک از هر دو طریق مواجهه پوستی و بلع نمی‌باشند. همچنین این نتیجه نشان می‌دهد، افرادی که از طریق بلع در معرض آرسنیک قرار می‌گیرند، ممکن است در معرض خطر بیشتری برای اثرات نامطلوب سلامتی غیرسرطان‌زا باشند، چراکه دوز دریافتی از طریق بلع مستقیم بیشتر از تماس پوستی است. این نتایج با مطالعه علی یو (Aliyu et al., 2022) و کاستوزو (Custodio et al., 2020) مطابقت دارد.

خطر سرطان‌زایی با استفاده از شاخص خطر سلامت (TR) برای آرسنیک در گستره مطالعاتی ارزیابی شد. بررسی ریسک سرطان‌زایی (TR) (جدول ۲) و نقشه توزیع خطر سرطان‌زایی شکل ۳ نشان می‌دهد که مقادیر TR در گستره مطالعاتی از صفر تا  $7 \times 10^{-2}$  متغیر است که مبین نبود ریسک سرطان‌زایی تا ریسک بسیار بالای ناشی از آرسنیک منابع آبی است. بیشترین مقدار TR نیز در رودخانه زرشوران دیده می‌شود و به سمت پایین دست کاهش می‌یابد که به دلیل وجود معادن طلا و زمینه ژئوشیمیایی بالای آرسنیک است. میانگین سطح TR نیز مانند HI در شمال و شرق گستره بیشتر است و حاکی از این واقعیت است که اگر آب آشامیدنی از منابع آبی تنها منبع قرار گرفتن در معرض آرسنیک باشد، میانگین خطر ابتلا به سرطان برای بزرگسالان در کمون  $7 \times 10^{-2}$  برآورد می‌شود. این بدان معناست که احتمال ابتلا به سرطان به ازای هر ۱۰۰۰ بزرگسال هفت نفر به دلیل مصرف آب آلوده وجود دارد. اگر این نتیجه با بسیاری از مواد شیمیایی دیگر مقایسه شود، خطر قرار گرفتن در معرض آرسنیک بسیار بالا است. به‌عنوان مثال، خطر ابتلا به سرطان به دلیل در معرض قرار گرفتن کم تا زیاد با سیگار از  $10 \times 10^{-5}$  تا  $120 \times 10^{-5}$ ، ناشی از رادون داخلی (متوسط غلظت ۵۰ بکرل در متر مکعب)  $20 \times 10^{-5}$  و برای انتشار بنزن در شهرهای بزرگ (متوسط غلظت ۸۰ میکروگرم بر متر مکعب)  $45 \times 10^{-5}$  است (USEPA, 2011). از طرف دیگر با توجه به آبیاری محصولات کشاورزی با آب آلوده ریسک سرطان‌زایی به دلیل مصرف محصولات غذایی محلی شامل محصولات گیاهی و دام‌های تغذیه‌کننده محصولات کشاورزی

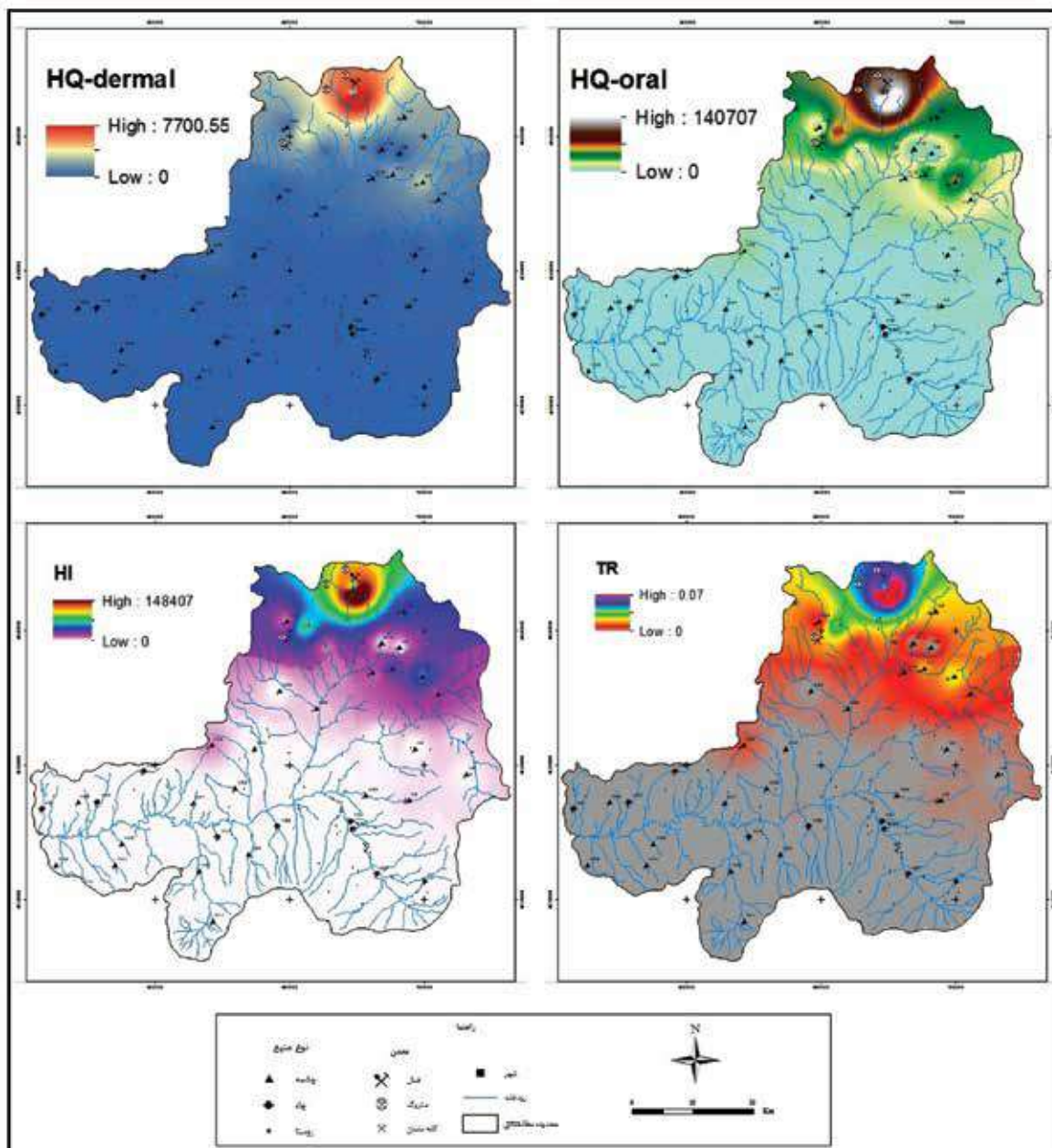
رویگرد، HQ، RfD، (جذب از طریق بلع و جذب پوستی) و HI برای تخمین ریسک بیماری‌های غیر سرطانی و TR برای سنجش خطر سرطان‌زایی استفاده می‌شوند (جدول ۱) که برای گستره مطالعاتی هر دو مسیر مواجهه (مصرف مستقیم شامل بلع و آشامیدن و تماس پوستی) برای گروه بالغین در نظر گرفته شد.

HQ و HI به‌عنوان شاخص بیماری‌های مزمن غیر سرطانی هستند که مقادیر بیشتر از یک می‌تواند مبین احتمال بالای اثرات سیستمیک نامطلوب ناشی از مصرف مزمن آب آلوده به As است و مقدار کمتر از آستانه نشان‌دهنده احتمال کم چنین اثراتی است. اگر  $HQ < 1$  باشد، بعید است که اثرات نامطلوب سلامتی بروز کند (USEPA, 2011). درحالی‌که، اگر باشد، اثرات نامطلوب بر سلامتی محتمل است و  $HQ > 10$  نشان‌دهنده خطر مزمن بالا است. بنابراین مقادیر  $HI > 1$  حاکی از احتمال قابل توجه اثرات غیر سرطان‌زا و  $HI < 1$  نشان‌دهنده احتمال کم اثرات غیر سرطان‌زایی است. علاوه بر این، مقادیر شاخص خطر از یک تا ۱۰ نشان‌دهنده خطر متوسط است، درحالی‌که  $HI > 10$  نشان‌دهنده خطر بالا است (Odukoya et al., 2016) که نشان می‌دهد هر چه مقدار HI بالاتر باشد، احتمال تجربه مشکلات سلامت طولانی مدت با سمیت‌های مرتبط بیشتر است (Agomuo and Amadi, 2018). شکل ۴ توزیع مکانی ریسک غیر سرطان‌زایی آرسنیک در منابع آبی گستره مطالعاتی را نشان می‌دهد که ۵۲٪ از نمونه‌های گستره ریسک بالایی ( $HQ > 10$ ) دارند. در گستره مطالعاتی مقادیر HI بین ۰-۱۴۹۰۶۸ متغیر است. ماکزیمم HQ برای بلع و تماس پوستی به ترتیب ۱۴۱۳۳۳ و ۷۷۳۵ در نمونه W17 مربوط به رودخانه زرشوران مشاهده شد. این رودخانه در پایین‌دست معدن طلای زرشوران واقع شده که زهاب و رواناب خروجی از معدن به آن می‌ریزد. به‌طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که مقدار HI و HQ در شرق و شمال گستره بالا و بیشتر از ۱۰ است و آرسنیک در منابع آبی گستره می‌تواند ریسک سلامتی را برای مصرف‌کنندگان محلی از طریق بلع و تماس پوستی داشته باشد درحالی‌که جامعه ساکن در جنوب و غرب گستره به دلیل لیتولوژی آهکی فاقد



همچنین باید توجه داشت که کودکان در برابر اثرات حاد و مزمن دریافت آرسنیک آسیب پذیرتر هستند. این به دلیل این واقعیت است که کودکان به ازای هر واحد وزن بدن آب بیشتری نسبت به بزرگسالان مصرف می کنند (Bortey-Sam et al., 2015).

می تواند افزایش یابد (Baghaie et al., 2019). رضازاده (Rezazadeh et al., 2014) وجود آرسنیک در یونجه توسط هانفی و همکاران (۱۴۰۱) و همچنین در پشم و خون گوسفندان توسط رضازاده (Rezazadeh et al., 2014) بررسی شد که نتایج حاکی از وجود مقدار بالاتر از استاندارد آرسنیک در شمال و شرق گستره بود.



شکل ۴. ریسک بیماری غیر سرطانی و سرطان زایی آرسنیک در منابع آبی گستره مطالعاتی

## نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان می‌دهد که آب سطحی و زیرزمینی در شمال و شرق گستره آلوده به آرسنیک از دو منشأ بشرزادی (معادن طلای زره شوران و آغ دره) و زمین‌زادی (کمربندهای دگرسانی و ولکانیک‌های کواترنری) است. همچنین آرسنیک بیشتر به صورت گونه آرسنات در منابع آبی وجود دارد که دلیل آن اکسیدان بودن محیط به سبب ضخامت کم آبخوان و تماس با اکسیژن در آب‌های سطحی است. همچنین با توجه به نتایج به دست آمده، سطح خطر بیماری‌زایی شامل بیماری‌های سیستمیک و سرطانی بیشتر از حد قابل قبول در این بخش‌های گستره است. در حالی که در بخش‌های غربی و جنوبی گستره هیچ‌گونه ریسک بیماری‌زایی ناشی از آرسنیک جامعه را تهدید نمی‌کند چراکه رخنمون‌های زمین‌شناسی در این پهنه‌های آهکی و بدون آرسنیک هستند. بنابراین با توجه به ریسک بالقوه بالای سرطان‌زایی و رخداد بیماری‌های غیر سرطانی ناشی از حضور آرسنیک در شرق و شمال حوضه آبریز تکاب توصیه می‌شود با آموزش جامعه، تصفیه آب با روش‌های فناورانه و تامین آب از سایر منابع از ابتلا به سرطان پیشگیری کرد.

## منابع

- باباخانی، ع. و قلمقاش، ج، ۱۳۷۴. نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ تخت سلیمان، چاپ سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- فنودی، م، ۱۳۷۷. نقشه زمین‌شناسی ۱/۱۰۰۰۰۰ تکاب، چاپ سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- هاتفی، ر، شهبواری، ع.ا، خدایی، ک. و اسدیان، ف، ۱۳۹۶. بررسی وضعیت آلودگی منابع آب حوضه آبریز ساروق و پهنه‌بندی آلودگی. فصلنامه زمین‌شناسی ایران، ۴۴، ۸۹-۱۰۶.
- Agomuo, E.N. and Amadi, P.U., 2018. Oral ingestion risks of heavy metal accumulation at top soils of automobile workshops in Owerri capital city of Imo State, Nigeria. *Acta Chemica Iasi*, 26, 1, 21-44.
- Aliyu, M., Oladipo, M.O.A., Adeyemo, D.J., Nasiru, R. and Bello, S., 2022. Estimation of Human Health Risk Due to Heavy Metals around Schools and AutoMobile Workshops near Frequented Roads in Kaduna State, Nigeria. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 26, 12, 2075-2083.
- ATSDR, 2019. ATSDR's Substance Priority List. Available from: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>
- ATSDR, 2007. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.
- Baba Koki, I., Salihi Bayero, A., Umar, A. and Yusuf, S., 2015. Health risk assessment of heavy metals in water, air, soil and fish. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 9, 11, 204-210
- Baeyens, W., Brauwere, A., Brion, N., Gieter, M.D. and Leermakers, M., 2007. Arsenic speciation in the River Zenne, Belgium. *Science of the Total Environment*, 384, 1-3, 409-419.
- Baghaie, A.H. and Fereydoni, M., 2019. The potential risk of heavy metals on human health due to the daily consumption of vegetables. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 6, 1, 11-16.
- Baloch, M.Y.J., Talpur, S.A., Talpur, H.A., Iqbal, J., Mangi, S.H. and Memon, S., 2020. Effects of Arsenic Toxicity on the Environment and Its Remediation Techniques: A Review. *Journal of Water and Environment Technology*, 18, 5: 275-289.
- Baloch, M.Y.J., Zhang, W., Zhang, D., Al Shoumik, B.A., Iqbal, J., Li, S., Chai, J., Farooq, M.A. and Parkash, A., 2022. Evolution Mechanism of Arsenic Enrichment in Groundwater and Associated Health Risks in Southern Punjab, Pakistan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 3325.
- Bortey-Sam, N., Nakayama, S.M.M.,

- Ikenaka, Y., Akoto, O., Baidoo, E., Yohannes, Y.B., Mizukawa, H. and Ishizuka, M., 2015. Human health risks from metals and metalloid via consumption of food animals near gold mines in Tarkwa, Ghana: Estimation of the daily intakes and target hazard quotients (THQs). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 111, 160-167.
- Chakraborty, M., Sarkar, S., Mukherjee, A., Shamsudduha, M., Ahmed, K.M., Bhattacharya, A. and Mitra, A., 2020. Modeling regional-scale groundwater arsenic hazard in the transboundary Ganges River Delta, India and Bangladesh: Infusing physically-based model with machine learning. *Science of The Total Environment*, 748, 141107.
  - Cui, Y.X., Dong, L., Zhang, M., Liu, Y.N., Chen, Y.H., Jia, M.Z., Chen, K.P., Wang, H., Shi, Y.W., Ma, T.U. and Chen, J.H., 2023. Long-term exposure to arsenic in drinking water leads to myocardial damage by oxidative stress and reduction in NO. *Toxicology*, 492, 153529
  - Custodio, M., Cuadrado, W., Penaloza, R., Montalvo, R., Ochoa, S. and Quispe, J., 2020. Human Risk from Exposure to Heavy Metals and Arsenic in Water from Rivers with Mining Influence in the Central Andes of Peru. *Water*, 12, 1946
  - Dilpazeer, F., Munir, M., Baloch, M.Y.J., Shafiq, I., Iqbal, J., Saeed, M., Abbas, M.M., Shafique, S., Aziz, K.H.H., Mustafa, A. and Mahboob, I., 2023. A Comprehensive Review of the Latest Advancements in Controlling Arsenic Contaminants in Groundwater. *Water*, 15, 3, 478.
  - El-Ghiaty, M.A. and El-Kadi, A.O.S., 2023. The Duality of Arsenic Metabolism: Impact on Human Health. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 63, 341-358.
  - IARC: International Agency for Research on Cancer, 2012. Arsenic, metals, fibres, and dusts. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to human, 100C, 1-526
  - Ihedioha, J.N., Ukooha, P.O. and Ekere, N.R., 2017. Ecological and human health risk assessment of heavy metal contamination in soil of a municipal solid waste dump in Uyo, Nigeria. *Environmental Geochemical Health*, 39, 497-515.
  - Kumar, A., Rahman, S., Iqbal, A., Ali, M., Kumar, P.N., Anand, G., Kumar, P. and Kumar Ghosh, A.A., 2016. Ground Water Arsenic Contamination: A Local Survey in India. *International Journal of Preventive Medicine*, 7, 100.
  - Liu, Q., Lu, X., Peng, H., Popowich, A., Tao, J., Uppal, J.S., Yan, X., Boe, D. and Le, X.C., 2018. Speciation of arsenic-A review of phenylarsenicals and related arsenic metabolites. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 104, 171-182.
  - Modabberi, S., 2004. Environmental geochemistry and trace element anomaly in the Takab area and their impact on the Zarrineh Roud reservoir dam, with special reference to Zarshuran deposit. PhD thesis, Shiraz University, 222.
  - Ngole-Jeme, V.M. and Fantke, P., 2017. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. Mine tailings and environmental contamination, doi:10.1371/journal.pone.0172517.g002.
  - Odukoya, A.M., Olobaniyi, S.B. and Abdussalam, M., 2016. Metal pollution and health risk assessment of soil within an urban industrial estate, Southwest Nigeria. *Ife Journal of Science*, 18, 2, 573-83.
  - Othman, F., Chowdhury, M.S.U., Wan Jaafar, W.Z., Faresh, E.M.M. and Shirazi, S.M., 2018. Assessing risk and sources of heavy metals in a tropical river basin: A case study of the Selangor river, Malaysia. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27, 1659-1672.
  - Rahimsouri, Y., Yaghubpur, A. and Modabberi S., 2013. Geochemical distribution of arsenic, antimony and mercury in surface waters

and bed sediments from Aq-Darreh river, Takab, northwest Iran *Journal of Environmental Research and Management*, 4, 3, 0197-0208.

- Samadzadeh Yazdi, M.R., Tavakoli Mohammadi, M.R. and Khodadadi Darban, A., 2013. Predicting arsenic behavior in the wastewater of Mouteh Gold Plant: geochemical modeling. *Journal of Mining and Environment*, 4, 1, 57-65.

- Shahid, M., Dumat, C., Niazi, N.K., Khalid, S. and Natasha, 2018. Global scale arsenic pollution : increase the scientific knowledge to reduce human exposure. *Vertigo*, 31, <https://doi.org/10.4000/vertigo.21331>

- Shaji, E., Santosh, M., Sarath, K.V., Prakash, P., Deepchand, V. and Divya, B.V., 2021. Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geoscience Frontiers*, 12, 3, 101079.

- Sharifi, R., Moore, F. and Keshavarzi, B., 2016. Mobility and chemical fate of arsenic and antimony in water and sediments of Sarouq River catchment, Takab geothermal field, northwest Iran. *Journal of Environmental Management*, V. 170, 136-144.

- Shil, S. and Singh, U.K., 2019. Health risk assessment and spatial variations of dissolved heavy metals and metalloids in a tropical river basin system. *Ecological Indicators*, 106, 105455.

- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Apply of Geochemistry*, 17, 517-568.

- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2011. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: (Part A: Human Health Evaluation Manual; Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment; Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment).

- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2010. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1, Human Health Evaluation Manual (Part A). USEPA Office of Emergency and Remedial Response.

- Weerasundara, L., Ok, Y.S. and Bundschuh, J., 2021. Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environmental pollution*, 268, 115668.

- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed.; Geneva, Switzerland, 398.

- Xiao, J., Wang, L., Deng, L. and Jin, Z., 2019. Characteristics, sources, water quality and health risk assessment of trace elements in river water and well water in the Chinese Loess Plateau. *Science of the Total Environment*, 650, 2004-2012.