

سنجش غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی یک منطقه آلوده به آرسنیک از طریق راه‌اندازی روش آزمایشگاهی SDDC و استفاده از یک روش صحرایی به همراه ارزیابی دقت و صحت روش‌ها

دکتر علیرضا مصداقی‌نیا^۱، دکتر محمد مسافری^{۲*}، دکتر مسعود یونسیان^۳، دکتر سیمین ناصری^۱، دکتر امیرحسین محوی^۱

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی تبریز ۳- مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران

Title: Measurement of arsenic concentration in drinking water of a polluted area using a field and SDDC methods accompanied by assessment of precision and accuracy of each method.

Authors: Mesdaghinia AR,(PhD); Mosaferi M,(PhD); Yunesian M,(PhD); Nasseri S,(PhD); Mahvi AH,(PhD).

Introduction: Consumption of water contaminated with arsenic can cause different adverse health effects in humans. Therefore measurement of arsenic concentration in drinking water resources is necessary before implementation of any water supply projects and during operation and also for determination of any treatment processes efficiency. In this research we aimed to determine arsenic content of drinking water resources of some villages in Bijar city of Kurdistan province.

Methods: For this purpose accuracy and precision of two field (Ez arsenic test kit) and laboratory silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method (SDDC) for measurement of arsenic in water was studied. Accuracy and precision of both methods was determined through analysis of synthetic distilled water containing specific concentration of arsenic. Then 44 villages was monitored and samples of polluted water was analyzed using SDDC.

Results: The results showed that both studied (field and laboratory) methods have high precision and accuracy for measurement of arsenic in drinking water. In the case of kit it is necessary to use 9.6 ml as sample volume. The field monitoring of 44 villages of Bijar showed that drinking water of 5 villages has high level of arsenic considering national drinking water standard for arsenic (50µg/L). The highest level of arsenic was observed in Gavandak equal to 422.5µg/L (8 times of national standard and 42 times of WHO guideline).

Conclusion: Considering the widespread location of water sources in our country, it is recommended that Ez arsenic test kit could be used in the wide range of field monitoring activities. For accurate evaluations, SDDC method is preferred at reference laboratories considering advantages of method e.g speciation definition and independency to advanced instruments.

Keywords: Arsenic, drinking water, Ez arsenic test kit, SDDC, Bijar.

Hakim 2005; 8(1); 43-51.

*- نویسنده مسؤول: تبریز، خیابان عطار نیشابوری، دانشکده بهداشت و تغذیه، گروه بهداشت محیط. تلفن: ۰۹۱۴۴۱۴۸۹۸۴، فاکس ۰۲۱-۳۳۴۰۶۳۴

E-mail: mosaferim@tbzmed.ac.ir

چکیده:

مقدمه: مصرف آب آلوده به آرسنیک می‌تواند باعث بروز انواع عوارض سوء بهداشتی در انسانها شود. بر این اساس تعیین مقدار آرسنیک منابع آب شرب پیش از اجرای هرگونه برنامه آبرسانی، در حین آبرسانی و نیز برای تعیین کارایی روش‌های حذف، لازم و ضروری می‌نماید. این مطالعه با هدف اندازه‌گیری و تعیین مقدار آرسنیک در منابع آب شرب تعدادی از روستاهای شهرستان بیجار استان کردستان انجام شد.

روش کار: در این راستا صحت و دقت دو روش صحرایی (Ez Arsenic Test Kit) و آزمایشگاهی (SDDC) Silver diethyldithiocarbamate spectrometric method تعیین غلظت آرسنیک در آب مورد بررسی قرار گرفت. صحت و دقت هر دو روش با استفاده از آنالیز نمونه‌های سنتتیک آب مقطر حاوی غلظت‌های مشخص آرسنیک در آزمایشگاه تعیین شد و سپس ۴۴ روستا بصورت صحرایی پایش شده و آب روستاهای آلوده با SDDC آنالیز گردید.

نتایج: یافته‌های نتایج مطالعه نشان داد که هر دو روش صحرایی و آزمایشگاهی بررسی شده در این تحقیق به شرط رعایت اصول دقیق آنالیز، از دقت و صحت بالایی در تعیین غلظت آرسنیک در آب برخوردار است. البته برای کیت لازم است حجم نمونه مورد آزمایش ۹/۷ ml باشد. پایش صحرایی روستاها نشان داد که با در نظر گرفتن استاندارد آب آشامیدنی ایران برای آرسنیک (۵۰ μg/L)، آب شرب ۵ روستای پایش شده متجاوز از حد استاندارد ملی است. حداکثر غلظت آرسنیک در روستای گوندک به میزان ۴۲۲/۵ μg/L (بیش از ۸ برابر حد استاندارد ملی و ۴۲ برابر حد رهنمودی سازمان جهانی بهداشت) مشاهده گردید.

نتیجه‌گیری: با توجه به گستردگی منابع آب و ملحوظ نمودن هزینه‌ها، کیت Ez Arsenic Test می‌تواند در پایش‌های گسترده صحرایی مورد استفاده قرار بگیرد. روش SDDC نیز جهت ارزیابی‌های دقیق‌تر به لحاظ مزایای روش از جمله گونه‌شناسی و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته قابل در آزمایشگاه‌های مرجع قابل استفاده می‌باشد.

کلواژگان: آرسنیک، آب آشامیدنی، کیت سنجش آرسنیک، SDDC، بیجار.

مقدمه:

ظرفیتی > آرسنات‌های غیر آلی > ترکیبات آلی سه ظرفیتی (آرسن اکسیدها) > آرسنیت‌های غیر آلی ۳ ظرفیتی > آرسین‌ها (۳). از نقطه نظر سم‌شناسی، As(III) بین ۲/۶ تا ۵۹ مرتبه و در رفرنسی دیگر ۲۵ تا ۶۰ مرتبه در مقایسه با As(V) بسته به سیستم آزمایش مورد استفاده جهت ارزیابی سمیت، مخاطره آمیزتر است (۶ و ۴). LD50^۲ حاد تری اکسید آرسنیک یک صدم دی متیل آرسنیک اسید^۳ (DMAA) می‌باشد (۷). بر اساس مطالعات به عمل آمده As(V) می‌تواند در چندین واکنش بیوشیمیایی جایگزین فسفات شده و As(III) ممکن است با گروه‌های تیول در پروتئین‌ها واکنش داده و مانع از فعالیت آنها شود (۸). تحقیقات نشان داده که انسان‌ها در وهله اول آرسنیک را از آب آشامیدنی و محصولات غذایی دریافت می‌نمایند (۹). با توجه خواص سمی و سرطان‌زایی گونه‌های آرسنیک غیر آلی و انواع عوارض بهداشتی حاصل از مصرف آب آلوده به آرسنیک در

در میان آلاینده‌های شیمیایی آب آشامیدنی، آرسنیک عنصری است که می‌تواند بواسطه انحلال از لایه‌های مختلف خاک (آلودگی زمینه) حضور داشته باشد. در بعضی از نقاط دنیا غلظت‌های بالای ۱۰ تا ۲۰۰ برابر رهنمود نظارتی سازمان جهانی بهداشت، ۱۰ μg/L برای این عنصر گزارش شده است (۱۰ و ۹). آرسنیک به عنوان جزء عمده در بیش از ۲۰۰ ماده معدنی (حداقل ۲۴۵ گونه معدنی) به صورت آرسنیک عنصری، آرسنیدها، سولفیدها، اکسیدها، آرسنات‌ها و آرسنیت‌ها یافت می‌شود (۳). مرجع دیگر این تعداد را ۳۲۰ ماده ذکر کرده است (۴). در آب‌های طبیعی آرسنیک اغلب به شکل غیر آلی و بصورت اکسی آنیون‌های آرسنیت ۳ ظرفیتی یا آرسنات ۵ ظرفیتی یافت می‌شود (۵). بر اساس بررسی‌های به عمل آمده سمیت ترکیبات آرسنیک دار از کمترین سمیت به بیشترین سمیت مطابق زیر است:

آرسنیک عنصری > ترکیبات آرسونیوم > ترکیبات آلی ۵

^۲ - Lethal dose

^۳ - Dimethylarsinic acid

^۱ - Background pollution

جدول ۱ - خلاصه روشهای آنالیتیکی آرسنیک [۱]

| تکنیک | حد تشخیص ($\mu\text{g/L}$) | اندازه نمونه (ml) | هزینه تجهیزات عمده (هزار دلار آمریکا) | Throughput آنالیتیکی | توضیح | مراجع انتخاب شده |
|---------|---------------------------------|----------------------|--|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| HGAAS | ۰/۰۵ | ۵۰ | ۲۰-۱۰۰ | ۳۰-۶۰ | تک عنصری | ISO11969 SM 3114 |
| GFAAS | ۱-۵ | ۱-۲ | ۴۰-۱۰۰ | ۵۰-۱۰۰ | تک عنصری | ISO/CD15586 SM3113 |
| ICP-AES | ۳۵-۵۰ | ۱۰-۲۰ | ۶۰-۱۰۰ | ۵۰-۱۰۰ | چند عنصری | ISO/CD11885 SM3120 |
| ICP-MS | ۰/۰۲-۱ | ۱۰-۲۰ | ۱۵۰-۴۰۰ | ۲۰-۱۰۰ | چند عنصری | SM 3125 USEPA 1638 |
| HGAFS | ۰/۰۱ | ۴۰-۵۰ | ۲۰-۲۵ | ۳۰-۶۰ | تک عنصری | CEN/TC/230/WGI/TG 12N3 |
| ASV | ۰/۱ | ۲۵-۵۰ | ۱۰-۲۰ | ۲۵-۵۰ | فقط آرسنیک آزاد محلول | USEPA7063 |
| SDDC | ۱-۱۰ | ۱۰۰ | ۲-۱۰ | ۲۰-۳۰ | محدود به نمونه‌های آب | SM3500 ISO6595 |

اهمیت اندازه‌گیری آرسنیک بصورت فیلدی زمانی است که در شرایط اضطراری نتایج آزمایش سریعاً بوده یا تعداد آزمایشگاههای دارای پرسنل مجرب و تجهیزات لازم کم باشد (کشورهای کم توسعه یافته) یا اینکه به دلیل مشکلات و دشواری‌های حمل و نقل، نتایج آزمایش جهت تصمیم‌گیری سریع توسط مسئولین آماده نشود و منطقه مورد مطالعه یک ناحیه جغرافیائی گسترده شدیداً آلوده باشد (۱). این مطالعه با هدف اندازه‌گیری و تعیین مقدار آرسنیک در منابع آب شرب تعدادی از روستاهای شهرستان بیجار استان کردستان انجام گردید.

روش کار:

انجام این تحقیق در سه فاز به شرح زیر طرح‌ریزی شد: فاز یک) ارزیابی صحت و دقت کیت برای پایش صحرائی؛ کیت مورد استفاده در این تحقیق با نام کیت Ez arsenic test محصول کمپانی هک می‌باشد. این کیت قادر است غلظت آرسنیک کل موجود در آب را در دو دامنه متفاوت اندازه‌گیری نماید. دامنه‌های قابل اندازه‌گیری از ۱۰ تا $500 \mu\text{g/L}$ با حجم نمونه ۵۰ ml و از ۳۵ تا $4000 \mu\text{g/L}$ با حجم نمونه ۹/۶ ml می‌باشد. دو واکنشگر مورد استفاده در کیت به ترتیب سولفامیک اسید و روی بوده و نوار کاغذی مورد استفاده حاوی برمید جیوه است. استفاده از پنبه آغشته

انسان‌ها از جمله سرطان‌های داخلی و پوست (۱۴-۱۰) و به منظور شناسایی و پیشگیری از بروز این عوارض تعیین مقدار آرسنیک منابع آب پیش از اجرای هرگونه برنامه آبرسانی، در حین آبرسانی و نیز برای تعیین کارایی روش‌های حذف، لازم و حیاتی است (۱ و ۱۵ و ۱۶). بر اساس اطلاعات موجود در تعدادی از این روستاهای بیجار به دلیل مواجهه مزمن با آرسنیک از آب شرب در طی سالیان دراز (حداقل ۳۰ سال) تعدادی از ساکنین دچار ضایعات پوستی و دیگر عوارض شده‌اند (۱۷). از آنجا که گونه‌های مختلف غیر آلی و آلی آرسنیک سمیت‌زائی متفاوتی برای انسان‌ها دارند (۱۴) لذا جهت آنالیز آنها در ماتریکس‌های گوناگون (آب، خاک، مواد غذایی، بیومارکرها از جمله خون، ادرار، ناخن و مو) روش‌های مختلف (جدول ۱) اندازه‌گیری در حال توسعه بوده و هنوز تعیین غلظت آرسنیک بر طبق یک اساس متداول انجام نمی‌شود (۱ و ۱۵ و ۱۹). در راستای نیل به هدف مطالعه دقت و صحت دو روش صحرائی (Ez arsenic test kit) و آزمایشگاهی^۱ (SDDC) سنجش غلظت آرسنیک در آب مورد آزمون قرار گرفت تا نتایج حاصله بتواند در جهت مدیریت مشکل در منطقه آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

^۱ - Silver diethyldithiocarbamate spectrometric method

براساس مقادیر جذب در برابر کلروفورم ترسیم و معادله جذب بدست آمد. صحت و دقت روش آنالیز با غلظت‌های مختلف آب آرسنیک‌دار (۵۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ $\mu\text{g/L}$) تعیین گردید.

فاز سه) پایش صحرائی روستاها همراه با اندازه‌گیری آزمایشگاهی آرسنیک آب شرب: روستاهای پایش شده در این تحقیق در غرب شهرستان بیجار استان کردستان واقع می‌باشد. با در نظر گرفتن ناحیه^۲ آلوده از قبل شناسائی شده در منطقه نجف آباد بیجار در مساحتی بالغ بر 891m^2 کلیه روستاهایی که قبلاً پایش نشده بودند همراه با روستاهای از پیش پایش شده (تعداد آنها محدود بود) مورد پایش فیلدی مجدد قرار گرفتند. در هر روستاها مقدار آرسنیک آب شرب با استفاده از کیت به صورت در محل تعیین گردید. آنگاه در صورت مشخص شدن حضور آرسنیک در آب نمونه‌ای به حجم 150ml در ظرف پلی اتیلن تهیه و با استفاده از اسید کلریدریک غلیظ (۳۷٪) اسیدی می‌شد تا برای تعیین آرسنیک کل با استفاده از روش SDDC حفاظت شود. دلیل استفاده از HCl به جای HNO_3 آن است که حفاظت نمونه‌ها جهت آنالیز آرسنیک وابسته به روش آنالیز بعدی نمونه‌ها است به گونه‌ای که برای روش‌های ICP-MS، GFAAS و ASV استفاده از اسید نیتریک به میزان 5mL/L توصیه می‌شود اما برای روش‌های HGAAAS، HGAFS و SDDC استفاده از اسید کلریدریک به میزان 20mL/L نمونه توصیه شده است (۱ و ۲۳).

یافته‌ها:

در این بخش نتایج حاصل از فازهای مختلف تحقیق به ترتیب مورد اشاره واقع شده است.

نتایج فاز یک) ارزیابی صحت و دقت کیت:

در نمودارهای ۱ و ۲ نتایج حاصل از آنالیز غلظت‌های استاندارد آرسنیک نمونه‌های سنتتیک با حجم نمونه 50 و $9/6\text{ml}$ با استفاده از کیت نمایش داده شده است. مطابق با نمودارها کیت Ez arsenic test تنها در حجم نمونه $9/6\text{ml}$ قادر است به درستی و به صورت دقیق میزان آرسنیک نمونه آب را اندازه‌گیری نماید. زمانیکه از حجم نمونه 50ml برای آزمایش استفاده شود علیرغم وجود دقت بالا نتایج صحیحی بدست نمی‌آید. در تکرار چندین باره آزمایش برای غلظت $500\mu\text{g/L}$ مقدار $0/2$ غلظت واقعی بدست آمد که حاکی از نادرست بودن نتایج است. برای غلظت‌های $250\mu\text{g/L}$ و $500\mu\text{g/L}$ با حجم آزمایشی 50ml از دقت آزمایش تا حدودی کاسته شده و مقادیر میانگین، واریانس، انحراف معیار و ضریب تغییرات برای

به استات سرب 10% جهت کنترل تداخل ناشی از سولفید هیدروژن از جمله مزایای کیت می‌باشد. مدت زمان لازم برای واکنش 20 دقیقه بوده و در نهایت جهت تعیین غلظت آرسنیک رنگ ایجاد شده بر روی نوار (استریپ) با شاخص رنگی مقایسه می‌گردد (۲۰). در این تحقیق نمونه‌های آب جهت آنالیز با استفاده از آب دو بار تقطیر با هدایت الکتریکی کمتر از $2\mu\text{S/cm}$ تهیه گردید. غلظت‌های آرسنیک نمونه‌های تهیه شده بر اساس استاندارد کیت برای حجم نمونه 50ml به ترتیب برابر با 10 ، 25 ، 50 ، 100 ، 250 و $500\mu\text{g/L}$ و برای حجم نمونه $9/6\text{ml}$ برابر با 35 ، 75 ، 175 ، 500 و $1500\mu\text{g/L}$ بود. برای تهیه غلظت‌های مشخص از آرسنیک (محلول استوک، میانه و استاندارد) از آرسنات سدیم، $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ مرک (روش 3500 استاندارد متد) استفاده شد (۲۱). به منظور پیشگیری از تاثیر آلودگی‌های زمینه بر روی نتایج، کلیه وسایل مصرفی با استفاده از اسید نیتریک غلیظ مرک که میزان آرسنیک آن ناچیز بود و همچنین با استفاده از آب مقطر شستشو گردید. دمای محیط در کلیه آزمایشات برابر با دمای محیط و نزدیک به 20°C بود. از آنجا که آنالیزها برای غلظت‌های استاندارد مشخص شده بر روی شاخص رنگی کیت بایستی انجام می‌گرفت. لذا آزمایشات حالت دو سوکور^۱ نداشت ولی در مقایسه چشمی تعیین غلظت آرسنیک علاوه بر آزمایشگر، از افراد دیگری که از غلظت نمونه‌ها اطلاعی نداشتند استفاده گردید تا خطای مربوطه به حداقل برسد.

فاز دو) راه اندازی روش آزمایشگاهی SDDC به همراه ارزیابی

دقت و صحت روش: در اغلب کشورهای در حال توسعه جهت تعیین غلظت آرسنیک در آب روش SDDC به دلیل سادگی تجهیزات بطور گسترده مورد استفاده می‌باشد. در این روش As(V) توسط اسید هیدروکلریک به As(III) اجیاء شده سپس As(III) توسط تتراهیدروبرات سدیم به گاز آرسین تبدیل می‌شود. گاز آرسین تولید شده با استفاده از گاز نیتروژن عاری از اکسیژن زدوده شده و در محلول جاذب دی اتیل دی تیو کاربامات نقره و مورفولین محلول در کلروفورم حل می‌شود. عمل جذب، ترکیب قرمز رنگی (زرد) ایجاد می‌کند که توسط اسپکتروفتومتری در 520nm سنجش می‌شود که معادل با کل آرسنیک غیر آلی در نمونه است. بدون استفاده از اسید هیدروکلریک در روش فوق قادر به اندازه‌گیری As(III) خواهیم بود (۲۲). به منظور رسم نمودار جذب نمونه‌های سنتتیک آب به حجم 70ml با محتوی آرسنیک 0 ، 1 ، 2 ، 5 ، 10 ، 15 و $20\mu\text{g}$ تهیه و عمل استخراج آرسنیک انجام و نمودار جذب

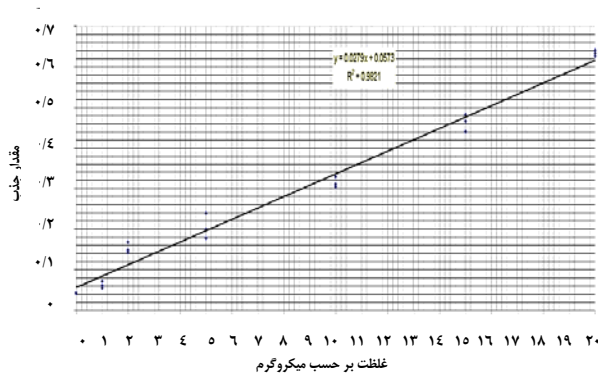
^۱ - Blind

^۲ - Zone

جدول ۲ - نتایج مربوط به سنجش غلظت آرسنیک ($\mu\text{g/L}$) نمونه های آب سنتتیک در آزمایشگاه با روش SDDC

| غلظت آزمایش شده | تعداد | حداقل | حداکثر | میانگین | انحراف معیار | واریانس |
|-----------------|-------|-------|--------|---------|--------------|---------|
| ۵۰ | ۶ | ۳۴ | ۶۲ | ۴۸/۸۳ | ۹/۷ | ۹۴/۱۶۷ |
| ۲۵۰ | ۶ | ۲۳۹ | ۲۶۳ | ۲۵۰/۱۷ | ۱۰/۹۸ | ۱۲۰/۵۶۷ |
| ۵۰۰ | ۶ | ۴۸۰ | ۵۲۵ | ۵۰۳/۶۷ | ۱۸/۲۹ | ۳۳۴/۶۶۷ |
| ۱۰۰۰ | ۶ | ۹۶۰ | ۱۰۲۵ | ۹۹۵/۳۳ | ۲۱/۴ | ۴۵۷/۸۶۷ |

جذب در برابر غلظت آرسنیک و نتایج مربوط به سنجش غلظت نمونه‌های آب سنتتیک در آزمایشگاه با روش SDDC ارائه گردیده است. نمودار ۳ نشان‌دهنده همبستگی بالا 0.9821 میان جذب و میزان غلظت در این روش است. بر اساس جدول ۲ روش SDDC غلظتهای بین $50 \mu\text{g/L}$ تا $1000 \mu\text{g/L}$ را بخوبی و با دقت بالا اندازه می‌گیرد. میانگین غلظت‌های اندازه‌گیری شده برای غلظت‌های ۵۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و $1000 \mu\text{g/L}$ به ترتیب برابر 48.83 ، 250.17 ، 503.67 ، $995.33 \mu\text{g/L}$ است و مقدار انحراف معیار به ترتیب 9.7 ، 10.98 ، 18.29 و 21.4 می‌باشد. روش حاضر برای غلظت $50 \mu\text{g/L}$ که استاندارد ملی آرسنیک در آب آشامیدنی است دارای میانگین انحرافات $9 \mu\text{g/L}$ است. برای غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و $1000 \mu\text{g/L}$ حداکثر درصد خطا به ترتیب به $4/4\%$ ، 5% و 4% می‌رسد. بالا بودن درصد خطا در غلظت‌های پائین می‌تواند با استفاده از دستگاه اسپکترومتر دابل بیم^۲ پیشرفته، کنترل دمای آزمایش و تازه بوده محلول‌های مورد استفاده به حداقل برسد.

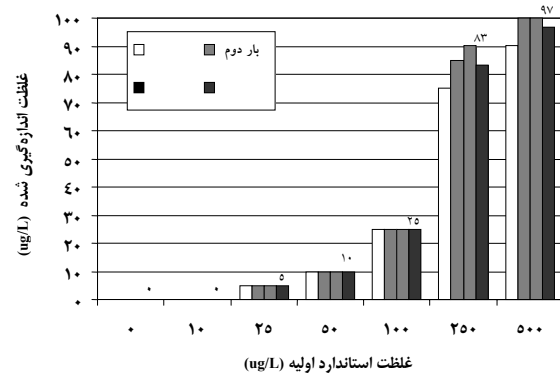
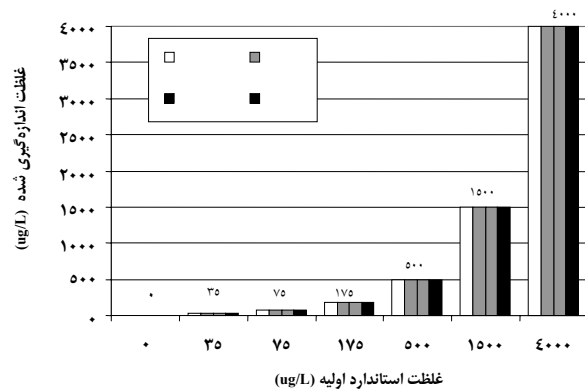


نمودار ۳- نمودار جذب در برابر غلظت آرسنیک با مقایسه در برابر کلروفورم برای روش SDDC

1 - Mean deviation

2 - Double beam

غلظت $250 \mu\text{g/L}$ به ترتیب برابر 83 ، $38/9$ ، $6/2$ و $7/44$ می‌باشد. این مقادیر برای غلظت $500 \mu\text{g/L}$ به ترتیب برابر 97 ، $33/55$ ، $5/8$ و 6 می‌باشد. نسبت ضریب تغییرات غلظت $250 \mu\text{g/L}$ به $500 \mu\text{g/L}$ برابر $1/24$ است. حداقل غلظتی که کیت قادر به اندازه‌گیری آن است $35 \mu\text{g/L}$ با حجم نمونه $9/6 \text{ ml}$ است.

نمودار ۱- نتایج حاصل از آنالیز غلظت‌های استاندارد آرسنیک در نمونه‌های سنتتیک با حجم نمونه 50 ml توسط کیتنمودار ۲- نتایج حاصل از آنالیز غلظت‌های استاندارد آرسنیک در نمونه‌های سنتتیک با حجم نمونه $9/6 \text{ ml}$ توسط کیت

نتایج فاز دو) راه اندازی روش آزمایشگاهی SDDC به همراه ارزیابی دقت و صحت روش:

در نمودار ۳ و جدول ۲ به ترتیب نتایج حاصل از آزمایشات

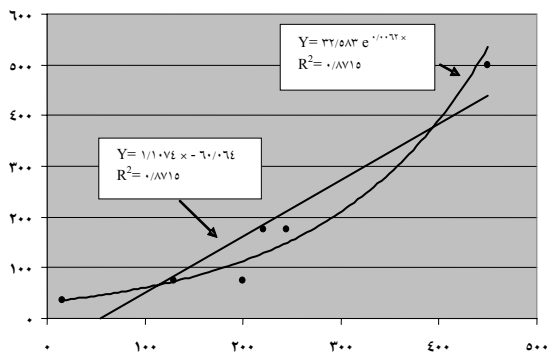
نتایج فاز سه) پایش صحرایی روستاها همراه با اندازه‌گیری حدودی بالاتر یا پایین‌تر از مقادیر بدست آمده با SDDC است.

جدول ۳ - نتایج پایش صحرایی روستاهای آلوده به آرسنیک شهرستان بیجار با استفاده از کیت سنجش Ez arsenic test

| ردیف | نام روستا | غلظت آرسنیک ($\mu\text{g/L}$) | | |
|------|--------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | | تیرماه ۱۳۸۲ | شهریورماه ۱۳۸۲ | اسفند ماه ۱۳۸۲ |
| ۱ | ابراهیم آباد | ۷۵ | ۷۵ | ۱۷۵ |
| ۲ | بابا نظر | ≤ 175 | $75 <$ (تقریباً ۱۲۵) | $75 << 175$ |
| ۳ | باشوکی | ۱۷۵ | $<< 175$ (۷۵ تقریباً ۱۲۵) | ۱۷۵ |
| ۴ | علی آباد | < 35 (تقریباً ۲۰) | < 35 (تقریباً ۲۰) | < 35 (تقریباً ۲۰) |
| ۵ | گوندک | ۵۰۰ | < 500 (تقریباً ۴۰۰) | < 500 (تقریباً ۴۰۰) |
| ۶ | قشلاق لو* | . | . | . |
| ۷ | قشلاق نوروز | ۷۵ | ≤ 175 | . |

* با توجه به شیوع ضایعات پوستی در این روستا نمونه‌گیری جهت آنالیز دقیق‌تر به عمل آمد.

نمودار ۴ همبستگی بین غلظت‌های بدست آمده از کیت و SDDC را در دو حالت خطی و اکسپوننشال نشان می‌دهد. در صورت استفاده از کیت می‌توان با استفاده از معادله‌های نمودار غلظت احتمالی حاصل از SDDC را محاسبه نمود ($R^2=0.87$). آنالیز گونه شناسی آب‌های آلوده (جدول ۴) نشان می‌دهد که در آب تمام روستاها As(V) گونه غالب است و تنها در روستای بابانظر As(III) بالاترین سهم (۳۷/۹٪) را دارد.



نمودار ۴ - همبستگی غلظت آرسنیک بدست آمده از کیت با SDDC

بحث:

در این تحقیق برای اولین بار در کشور صحت و دقت کیت تست آرسنیک Ez برای اندازه‌گیری صحرایی آرسنیک در منابع

آزمایشگاهی آرسنیک آب شرب:

در جداول ۳ و ۴ به ترتیب نتایج پایش صحرایی روستاهای آلوده به آرسنیک شهرستان بیجار با استفاده از کیت و نتایج حاصل از گونه شناسی As(V) و As(III) در آب روستاهای مورد مطالعه با استفاده از روش SDDC ارائه شده است. بر اساس جدول ۳ و با در نظر گرفتن استاندارد ملی آب آشامیدنی برای آرسنیک ($50 \mu\text{g/L}$) آب شرب ۵ روستای پایش شده متجاوز از حد استاندارد ملی است و چنانچه رهنمود سازمان جهانی بهداشت ($10 \mu\text{g/L}$) در نظر گرفته شود تعداد روستاها افزایش خواهد یافت. حداکثر غلظت اندازه‌گیری شده مربوط به روستای گوندک به میزان $422/5 \mu\text{g/L}$ (۴۲ برابر حد رهنمودی WHO^۱) و حداقل آن مربوط به روستاهای علی‌آباد و قشلاق‌لو است. در خصوص روستای قشلاق‌لو کیت هیچ آرسنیک را در آب نشان نداده و تکرار آزمایشات مؤید این نتیجه بود. این موضوع در حالی است که در این روستا عوارض بهداشتی شناخته شده ناشی از آرسنیک از جمله ضایعات پوستی به دلیل مواجهه قبلی با آرسنیک از منبع قدیمی آب شیوع بالایی دارد.

آنالیز آب روستاهای آلوده با روش SDDC (جدول ۴) نشان می‌دهد که مقادیر اندازه‌گیری شده با کیت در مقایسه با اعداد حاصل از SDDC دارای همخوانی نسبتاً خوبی بوده اما تا

^۱ - World Health Organization

آب مورد بررسی قرار گرفت. بر خلاف اطلاعات ارایه شده توسط نمونه ۹/۶ml و پایین‌ترین حد تشخیص غلظت آرسنیک توسط

جدول ۴ - نتایج حاصل از گونه‌شناسی آرسنیک (III) و (V) ظرفیتی در آب روستاهای مورد مطالعه با استفاده از روش SDDC

| ردیف | نام روستا | As(III) | | As(V) | | As(III) + As (V) as (µg/L) تیرماه | کل آرسنیک بدون گونه‌شناسی (µg/L) | شهریور | اسفند |
|------|--------------|---------|--------|-------|--------|---|-------------------------------------|--------|-------|
| | | (%) | (µg/L) | (%) | (µg/L) | | | | |
| ۱ | ابراهیم آباد | ۲۱/۳ | ۱۵۷/۲ | ۷۸/۷ | ۱۸۱/۶ | ۱۳۵/۲۵ | ۱۱۹ | | |
| ۲ | بابا نظر | ۳۷/۹ | ۱۳۷ | ۶۲/۱ | ۲۲۰/۷ | ۲۰۲/۵ | ۱۴۵ | | |
| ۳ | باشوکی | ۵/۷ | ۲۳۰ | ۹۴/۳ | ۲۴۳/۸ | ۱۹۲/۵ | ۱۶۰ | | |
| ۴ | قشلاق لو | ۰ | ۵۵/۴ | ۱۰۰ | ۵۵/۴ | ۱۰/۶ | ۰ | | |
| ۵ | قشلاق نوروز | ۰ | ۱۲۸/۶ | ۱۰۰ | ۱۲۸/۶ | ۱۰/۵ | ۰ | | |
| ۶ | علی آباد | ۰ | ۱۵/۶ | ۱۰۰ | ۱۵/۶ | ۳۵ | ۳۳ | | |
| ۷ | گوندک | ۹/۶ | ۴۴۱ | ۹۷/۹ | ۴۵۰/۶ | ۴۲۲/۵ | ۴۴۷ | | |

کیت و با توجه به آنکه حداکثر مجاز آرسنیک در آب‌های آشامیدنی مطابق با استاندارد ملی برابر $50 \mu\text{g/L}$ است لذا کاربرد این کیت برای پایشهای صحرایی با توجه به قابلیت‌های ذکر شده و وجود مناطق آلوده به آرسنیک در کشور قابل توصیه می‌باشد.

روش SDDC یک روش اسپکتروفتومتریک است که امتیاز آن امکان تشخیص آرسنیک (III) ظرفیتی از (V) ظرفیتی و نیاز به تجهیزات ارزان است. در صورت استفاده از مواد شیمیایی تازه با خلوص بالا و رعایت دقت کافی در انجام آزمایش و نیز اطمینان از پاک بودن لوازم استفاده شده برای آزمایش می‌توان غلظت آرسنیک را با دقت و صحت بالایی اندازه‌گیری نمود. با استفاده از این نمودار می‌توان آب حاوی آرسنیک با غلظت بین $14/28 \mu\text{g/L}$ تا $285/7 \mu\text{g/L}$ را بدون رقیق‌سازی و با حجم نمونه 70 ml تعیین غلظت نمود. برای غلظت‌های بالاتر لازم است از عمل رقیق‌سازی استفاده کرد بگونه‌ایکه بجای حجم آزمایشی 70 ml لازم است حجم کمتری که حداکثر حاوی $20 \mu\text{g}$ آرسنیک باشد بکار رود و با آب مقطر بدون آرسنیک حجم نهائی به 70 ml رسانده شود. میزان خطای SDDC در غلظت‌های پایین ($<100 \mu\text{g/L}$) بیشتر از غلظت‌های بالا است و از اینرو برای تحقیقات کینتیکی در غلظت‌های پایین که دقت بالایی در اندازه‌گیری لازم است کاربرد این روش توصیه نمی‌شود. در مجموع بایستی خاطر نشان شود که روش SDDC علیرغم نیاز به تجهیزات نسبتاً ساده و ارزان قیمت با توجه به اینکه یک روش رنگ سنجی است لذا حجم بالایی از مواد شیمیایی برای محلول سازی و سنجش‌ها مصرف می‌شود که قاعدتاً باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود. علاوه بر این تهیه مواد شیمیائی خالص و اصلی

شرکت سازنده، زمانیکه از حجم نمونه 50 ml برای آزمایش استفاده می‌شود علیرغم وجود دقت بالا نتایج صحیحی بدست نمی‌آید. از جمله دلایلی که می‌تواند پایین بودن غلظت‌های آرسنیک را در حجم آزمایشی 50 ml توجیه نماید کم بودن مقدار ماده احیاء کننده است. به عبارت دیگر در عمل آنالیز مقدار کافی از اسید سولفامیک افزوده شده به محیط برای تولید هیدروژن و تبدیل کامل آرسنیک محلول به گاز آرسین وجود ندارد لذا بخشی از آرسنیک در محیط به همان صورت محلول باقیمانده و خارج نمی‌شود. بر اساس نمودار ۱ در حجم نمونه 50 ml از آنالیز برای غلظت $250 \mu\text{g/L}$ و $500 \mu\text{g/L}$ از دقت آزمایش تا حدودی کاسته شده که ثابت نبودن دمای محیط و آب و همچنین خطای آزمایشگر می‌تواند دلیل آن باشد. نتایج بدست آمده از آنالیز هر دو حجم نمونه (50 ml و $9/6 \text{ ml}$) نشان داده که بر خلاف آنچه که در روی شاخص رنگی کیت حک شده و در معرفی قابلیت‌های آن آمده است کیت توانایی اندازه‌گیری غلظت $10 \mu\text{g/L}$ را ندارد و بنابراین نمی‌تواند برای تعیین این مقدار پایین بکار رود و حداقل غلظتی که بطور مشخص می‌تواند نشان دهد $35 \mu\text{g/L}$ با حجم نمونه $9/6 \text{ ml}$ است. غلظت‌های بیشتر از $10 \mu\text{g/L}$ و کمتر از $35 \mu\text{g/L}$ نیز بصورت کم‌رنگ‌تر قابل تعیین است. هزینه آنالیز هر نمونه توسط این کیت حدود $10/000$ ریال است که در مقایسه با هزینه آنالیز توسط روش‌هایی مانند جذب اتمی با کوره گرافیتی یا اکتیواسیون نوترونی که حداقل $100/000$ ریال است و تنها در مراکز محدود و خاصی در داخل کشور امکانات مربوط به آنها وجود دارد جزء مزایای قابل توجه این روش محسوب می‌شود. نظر به صحت و دقت نتایج بدست آمده از آنالیز نمونه‌های آب با حجم

می‌دهد. دلایل دیگری که می‌توان برای اختلاف موجود در نظر گرفت خطای آزمایش کننده، تفاوت دما و اختلاط در هنگام آزمایش در فیلد است.

غالب بودن As(V) در آب روستاهای پایش شده می‌تواند به دو عامل بستگی داشته باشد. اول اینکه در بافت زمین‌شناسی منطقه مورد نظر ترکیبات حاوی آرسنیک (V) حضور دارد که سفره‌های آب زیر زمینی در تماس با آنها است. دوم اینکه ذخیره آب در منابع ذخیره و بویژه افزودن کلر برای گندزدایی همراه با زمان ماند چند ساعته قادر است As(III) را به As(V) اکسید نماید. لذا لازم است در مطالعاتی که گونه شناسی آرسنیک آب قبل از رسیدن به دست مصرف کننده اهمیت دارد، نمونه‌های آب برای آنالیز درست از سرچاه یا چشمه تهیه و در حداقل زمان ممکن در محیط عاری از اکسیژن نگهداری و آزمایش شود تا خطای ناشی از اکسیداسیون و تبدیل گونه‌ها به یکدیگر به حداقل برسد.

نتیجه گیری:

در این تحقیق آب‌های شرب ۴۴ روستای شهرستان بیجار از نظر حضور آرسنیک مورد بررسی و آنالیز واقع شد. نتایج مطالعه نشان داد که همانند بسیاری از کشورهای دنیا، مشکل حضور آرسنیک در برخی از سفره‌های آب زیرزمینی کشور مطرح است. با توجه به عوارض بهداشتی ناشی از مصرف آب آلوده به آرسنیک پیشنهاد می‌شود کلیه منابع آب شرب کشور حداقل یکبار در سال از نظر حضور آرسنیک پایش شود. نظر به گستردگی منابع آب و ملحوظ نمودن هزینه‌ها، کیت Ez arsenic test می‌تواند در پایش‌های گسترده صحرایی استفاده شود. روش SDDC نیز به لحاظ مزایای روش از جمله گونه شناسی و عدم نیاز به تجهیزات پیشرفته، جهت ارزیابی‌های دقیق‌تر قابل توسعه در آزمایشگاه‌های مرجع است.

تشکر و قدردانی:

این تحقیق تحت حمایت مالی انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام شد. لازم است سپاسگزاری و قدردانی خود را از این انستیتو و بویژه ریاست محترم آن جناب آقای دکتر هلاکوئی اعلام نمایم.

References:

- 1- Rasmussen L, Anderson KJ. Environmental health and human exposure assessment. In: Arsenic in Drinking Water, WHO Series: IWA publishing, September 2002.

نیز بویژه در داخل کشور یک دغدغه در انجام تحقیق است. این روش برای مراکز تحقیقاتی که قادر به خرید تجهیزات گرانقیمت از جمله دستگاه جذب اتمی یا گوره گرافیتی یا هیدرید جنراسیون یا MS-ICP نیستند می‌تواند راه حلی برای اندازه‌گیری آزمایشگاهی آرسنیک باشد.

پایش صحرایی ۴۴ روستای بیجار نشان داد که همانند بسیاری از کشورهای دنیا مشکل آلوده بودن آب‌های آشامیدنی به آرسنیک در ایران نیز وجود دارد. بر اساس نتایج بدست آمده غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی روستاهای مختلف دارای رفتار یکسانی نیست. در روستایی مانند ابراهیم آباد غلظت آرسنیک در فصل زمستان نسبت به تابستان افزایش یافته اما بر عکس در روستایی مانند قشلاق نوروز غلظت آرسنیک در زمستان به صفر رسیده است. در روستاهای دیگر غلظت آرسنیک بدون نوسان باقیمانده است. احتمال دارد نوسانات فصلی مربوط به غلظت آرسنیک متأثر از میزان بارش و نفوذ آب از لایه‌های زمین است. تفاوت غلظت آرسنیک در منابع آب در تحقیقات دیگر نیز مشاهده شده است. تحقیق Geen و همکاران (۲۰۰۳) در کشور بنگلادش بر روی ۶۰۰۰ چاه نشان داد که غلظت آرسنیک شدیداً در طول زمان و حتی در فواصل کم فرق می‌نماید. مشخص شد که چاه‌های موجود در یک روستا می‌توانند بطور گسترده‌ای دارای غلظت‌های متفاوتی از آرسنیک باشند. غلظت آرسنیک در چاه‌ها مرتبط با محل و عمق چاه بوده و در چاه‌های کم عمق در نواحی مشخص زمین‌شناسی غلظت آرسنیک بالاتر بوده است (۲۴). همچنین تحقیقات نشان داده که در نواحی آلوده، آب چاه‌های عمیق ممکن است در ابتدا آلوده به آرسنیک نباشند اما در اثر گذشت زمان ممکن است آب آلوده لایه‌های بالایی، لایه‌های پایینی را آلوده نمایند.

تفاوت نتایج کیت و SDDC می‌تواند تا حدودی مربوط به پایین بودن دقت مقایسه چشمی رنگ‌ها بویژه در مورد رنگ زرد باشد بگونه‌ای که رنگ تغییر یافته استریپ زمانیکه مابین دو رنگ مربوط به دو غلظت شاخص قرار می‌گیرد آزمایش کننده نمی‌تواند بر اساس شدت رنگ، غلظت بینابینی را حدس بزند. اما در هر حال با مقایسه نتایج مشخص می‌شود که کیت راهنمای خوبی برای تعیین آلودگی منابع آب بوده و حدود غلظت را نیز نشان

- 2- Smedley PL, Kinniburgh DGA review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters, J Appl Geochem 2002; 17: 517-68.

- 3- Smedley PL, Kinniburgh DG. Source and behavior of arsenic in natural waters. In: Arsenic in Drinking Water. WHO: World Health Organization Series IWA Publishing; September 2002.
- 4- Kim MJ, Nriagu J, Haack S. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast Michigan. *Environ Pollut* 2002; 120: 379-90.
- 5- Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action *Toxicol Lett* 2002; 133: 1-16.
- 6- Cebrian ME, Albores A, Aguilar M, et al. Chronic arsenic poisoning in the North of Mexico *Human Toxicol* 1983; 2: 121-33.
- 7- Okada S, Yamanaka K. Induction of lung specific DNA damage by methyl arsenics via the production of free radicals. In: Arsenic in the Environment , part II: Human health and ecosystem effects. Nriagu JO,ed. John Wiley & Sons, INC; 1994.
- 8- Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol Lett* 2002; 133: 1-16.
- 9- World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality. 2nd ed. Vol. 2; 1996: 15b-167.
- 10- Lewis DR, Southwick JW, Ouellet-Hellstrom R, et al. Drinking water in Utah: A cohort mortality study. *Environ Health Prospect* 2000; 107(5): 359-65.
- 11- Smith AH, Hopenhayn-Rich C, Bates MN, et al. Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environ Health Prospect* 1992; 97: 259-67.
- 12- National Research Council (NRC). Arsenic in Drinking Water. Report of subcommittee on Arsenic in drinking water Washington D.C: National Academy press; 1999.
- 13- Rahman M, Tondel M, Ahmad SA, et al. Diabetes mellitus associated with arsenic exposure in Bangladesh. *Am J Epidemiol* 1998; 48(2): 198-203.
- 14- World Health Organization (WHO). Arsenic in Drinking Water. Fact Sheet, No.210; 1999.
- 15- Bendar AJ, Garbarino MR, Burkhardt JF, et al. Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis, *Water Res* 2004; 38: 355-64.
- 16- Hug SJ, Canonical L, Wegelin M, et al. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ Sci Technol* 2001; 35(10): 2114-21.
- 17- Mosaferi M, Yunesian M, Mesdaghinia A, et al. Arsenic Occurrence in Drinking Water of I.R of Iran: The Case of Kurdistan Province, Proceeding of Symposium on Fate of Arsenic in the Environment, Dhaka, Bangladesh; 2003.
- 18- Elizalde-Gonzalez MP, Mattusch J, Einicke WD, et al. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chem Engin J* 2001; 81: 187-95.
- 19- Matera V, Le Hecho I, Laboudigue A, et al. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut* 2003; 126: 51-64.
- 20- Ez Arsenic Test Consumer Guide, Hach Company.
- 21- Clesceri LS. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington DC, 1989.
- 22- Clesceri LS. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, ed. 20th Washington ed; 1998: 3-60.
- ۲۳- موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی: استاندارد ملی آب آشامیدنی، ۱۳۷۵.
- 24- Geen V, Zheng Y, Versteeg R, et al. Spatial variability of arsenic in 6000 tube wells in a 25km² area in Bangladesh. *Water Resources Res* 2003; 39: 1140.