

تغییرات مکانی و زمانی میزان نیترات در آب زیرزمینی

(مطالعه موردنی: حوزه آبخیز سیلوه)

- ❖ امید اسدی نلیوان*: دانشجوی دکترای آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
- ❖ سید سعید غیاثی: دانشجوی کارشناسی ارشد آبخیزداری، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
- ❖ سادات فیض نیا؛ استاد دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران
- ❖ نرگس سقازاده؛ دانشجوی کارشناسی ارشد آبخیزداری، دانشگاه منابع طبیعی و کویرشناسی اردکان

چکیده

آلوهگی منابع آب زیرزمینی به نیترات در حال حاضر یکی از مهم‌ترین مسائل زیستمحیطی محسوب می‌شود. با توجه به کاربری‌های متعدد حوزه آبخیز سیلوه، پارامترهای کیفی در آب زیرزمینی این حوضه می‌تواند دارای تغییرات مکانی و زمانی قابل توجهی باشد. بر این اساس نمونه‌های آب زیرزمینی ۱۴۵ نقطه مورد بررسی قرار گرفت. پس از بررسی واریوگرام و مشخص شدن مکانی بودن تغییرات نیترات، روش‌های مختلف شامل روش معین عکس فاصله و روش‌های زمین‌آماری تخمین‌گر توابع شعاعی، تخمین‌گر موضعی، تخمین‌گر عام، روش کریجینگ معمولی، کریجینگ ساده و کریجینگ جهانی در نرم‌افزار GIS مورد ارزیابی قرار گرفت و نقشه‌های پراکنش مکانی نیترات در دو مقطع زمانی (قبل و بعد از فصل برداشت) تهیه گردید. بر اساس معیار ارزیابی خطای برآورد (RMSE)، روش کریجینگ معمولی دارای کمترین خطاست و از دقت قابل توجهی برخوردار بوده است. توزیع مکانی نیترات در آب زیرزمینی منطقه نشان می‌دهد که غلظت نیترات در مناطق با قابلیت نفوذ بالا و کاربری کشاورزی و اراضی بازir (شرق و جنوب حوزه) بالاترین مقادیر را داشته است. البته وجود سنگ شیل در این قسمت که نیترات‌زا است این موضوع را تشید می‌کند. مقایسه غلظت نمونه‌های نیترات با استانداردهای ملی و بین‌المللی (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) نشان می‌دهد که $1/38$ (حلقه) درصد از نمونه‌های مورد بررسی، قبل از فصل برداشت آلوهه به نیترات بوده‌اند، در صورتی که $1/03$ درصد از نمونه‌های مورد بررسی (حلقه)، بعد از فصل برداشت آلوهه به نیترات بوده‌اند.

واژگان کلیدی: تغییرات مکانی و زمانی، فعالیت انسانی، کریجینگ، کیفیت آب زیرزمینی، نیترات

شهری و خانگی) هستند. مهم‌ترین منابع آلودگی نیترات در آب‌های زیرزمینی فعالیت‌های کشاورزی، فعالیت‌های صنعتی، آلاینده‌های صنعتی و شهری مانند آلاینده‌های دامی، کودها، فضولات پرندگان و طیور، مواد جامد مناطق شهری و یا نیترات حاصله از ساختار زمین‌شناسی منطقه هستند [۳۵]. کشاورزی مهم‌ترین منبع آلاینده آب‌های زیرزمینی به نیترات است [۴۲]. کشاورزان با تکرار عملیات گسترش کشت ابتدا باعث تضعیف خاک شده و سپس تلاش می‌کنند تا توان از دست رفتة خاک را از طریق مصرف بیشتر و بیشتر کودهای نیتروژن‌های جبران کنند تا تولید را در حد ثابتی نگه دارند و یا حتی افزایش دهنده. در حالی که نیتروژن، به عنوان یک ماده مغذی بسیار ضروری برای گیاهان، باعث افزایش عملکرد محصولات می‌شود، اما می‌تواند به عنوان مهم‌ترین دغدغه آلودگی آب‌های زیرزمینی نیز مطرح گردد [۳۵].

هدف انجام این پژوهش، ارزیابی روش‌های زمین‌آمار به منظور بررسی و تحلیل مکانی و زمانی میزان نیترات آب‌های زیرزمینی حوضه سیلوه در استان آذربایجان غربی است. در منطقه مورد مطالعه بسیاری از مصارف شرب، کشاورزی و صنعت از منابع آب زیرزمینی تأمین می‌گردد. بنابراین حفاظت کیفی آب‌های زیرزمینی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. رفع آلودگی آب زیرزمینی بسیار پرهزینه و فرآیندی طولانی است و اغلب زمانی آلودگی تشخیص داده می‌شود که رفع آلودگی آبخوان تقریباً غیرممکن می‌گردد. یکی از راههای مناسب برای جلوگیری از آلودگی‌های آب زیرزمینی، شناسایی مناطق آسیب‌پذیر آبخوان و مدیریت کاربری اراضی است. تئوری متغیرهای ناحیه‌ای، به نام زمین‌آمار شناخته می‌شود که امروزه در بسیاری از شاخه‌های مهندسی و علوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. زمین‌آمار در بیان کمی تغییرات مکانی و زمانی متغیرها یک ابزار قدرتمند به حساب می‌آید [۱۲]. کاربردهای رایج آن در علوم محیطی چون هیدرولوژی و آلودگی هوا، آب و خاک به خوبی نمود پیدا کرده است [۱۴].

مطالعات متعددی در ایران [۳۳، ۳۰] و خارج از کشور [۵، ۲۰] انجام شده‌اند که بیشتر آن‌ها متفق القول، روش

۱. مقدمه

آگاهی از میزان تغییرات شیمیایی آب‌های زیرزمینی و پهنه‌بندی آن‌ها نقش مهمی در مدیریت بهینه آب‌های زیرزمینی یک منطقه ایفا می‌کند. روش‌های مختلفی برای مطالعه و پهنه‌بندی ویژگی‌های شیمیایی آب‌های زیرزمینی وجود دارد که انتخاب روش مناسب بسته به هدف، شرایط منطقه و وجود آمار و اطلاعات دارد. یکی از شاخص‌های مهم برای نشان دادن کیفیت آب آشامیدنی و کشاورزی، میزان نیترات موجود در آن است [۲۱، ۷، ۲۴]. با رشد روزافزون جمعیت و افزایش فعالیت‌های شهری، صنعتی و کشاورزی، آب‌های زیرزمینی در معرض خطر آلودگی قرار می‌گیرند. در این میان میزان نیترات یکی از مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های آب‌های زیرزمینی است. افزایش غلظت نیترات در آب زیرزمینی مناطق وسیعی از جهان به عنوان مهم‌ترین خطر جدی در کیفیت آب این منبع با ارزش شناخته شده است [۶، ۱۵، ۲۷]. آلودگی گسترش نیترات در آب زیرزمینی به چالش بزرگی برای دوستداران محیط زیست و مؤسسات بهداشتی تبدیل شده است [۴، ۳۴].

مطالعات گسترش‌های در کشور به بررسی آلودگی نیترات آب‌های زیرزمینی پرداخته‌اند [۱۰، ۱۱، ۱۳، ۲۲، ۲۳، ۲۵، ۲۶، ۲۹، ۳۲، ۳۶، ۳۹]. تعدادی از این مطالعات نشان داده‌اند که غلظت نیترات اغلب بالاتر از غلظت‌های توصیه شده توسط استانداردهای ملی و بین‌المللی بوده است. به عنوان مثال [۱۱، ۱۳، ۲۲، ۲۵، ۲۶] به مطالعه آلودگی نیترات آب زیرزمینی پرداخته‌اند و به این نتیجه رسیده‌اند که چاههای مورد مطالعه دارای غلظت نیتراتی بالاتر از حد مجاز (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) بوده‌اند. در ایران فعالیت‌های کشاورزی به عنوان مهم‌ترین منبع آلاینده آب‌های زیرزمینی مطرح هستند. ایران، مصر و ترکیه ۷۵٪ مصرف کودهای نیتراتی خاور نزدیک را به خود اختصاص داده‌اند [۳۷]. متأسفانه علی‌الرغم گزارش‌های متعدد آلودگی آب‌های زیرزمینی به نیترات در مناطق با کاربری کشاورزی، توجه زیادی به این خطر جدی برای منابع آب زیرزمینی کشور نشده است.

آلودگی‌های محیطی اساساً ناشی از فعالیت‌های انسانی (صنایع، فعالیت‌های کشاورزی و فعالیت‌های

در برگرفته‌اند [۴۰] (شکل ۲). همچنین نقشه زمین‌شناسی این منطقه در شکل ۳ و خصوصیات سنگ‌شناسی آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

۱.۰ بررسی تغییرات مکانی داده‌ها

هر متغیر تصادفی را می‌توان به صورت دو مؤلفه قطعی و تصادفی در نظر گرفت. جهت تعیین میزان ارتباط مکانی یک متغیر تصادفی در زمین آمار از نیم‌تغییرنما استفاده می‌شود. در این تحقیق برای ترسیم نیم‌تغییرنما از نرم‌افزار GS⁺ استفاده شد. نیم‌تغییرنما کمیتی برداری است که میزان ارتباط مکانی بین نقاط اندازه‌گیری شده را بر حسب مربع تفاضل مقدار دو نقطه و در نظر گرفتن فاصله و جهت آن‌ها نشان می‌دهد. یک نیم‌تغییرنما، با استفاده از مقادیر معلوم مقادیر مجهول را برآورد می‌کند. فرم محاسباتی یک نیم‌تغییرنما به صورت فرمول (۱) است [۱۶]:

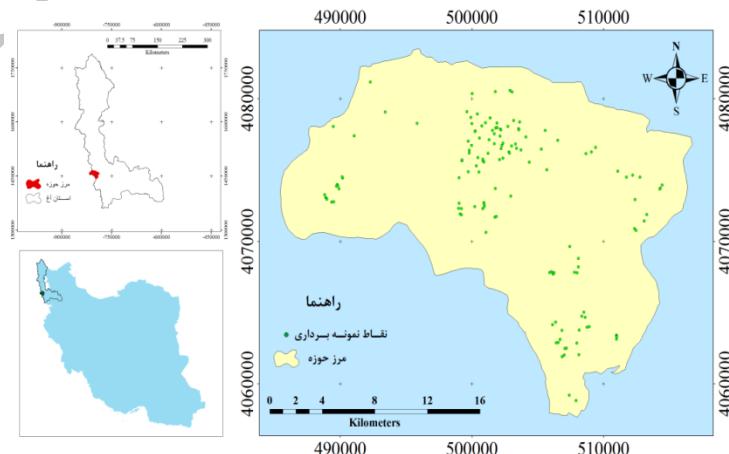
$$\gamma(h) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (Z(x_i + h) - Z(x_i))^2 \quad (1)$$

که در آن: $\gamma(h)$: مقدار شبیه واریوگرام در فاصله (h)، $Z(x_i + h)$: مقدار اندازه‌گیری شده متغیر در مکان $(x_i + h)$ ، $Z(x_i)$: مقدار اندازه‌گیری شده متغیر در مکان x_i ، n : تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده در محدوده مورد مطالعه است [۱۶].

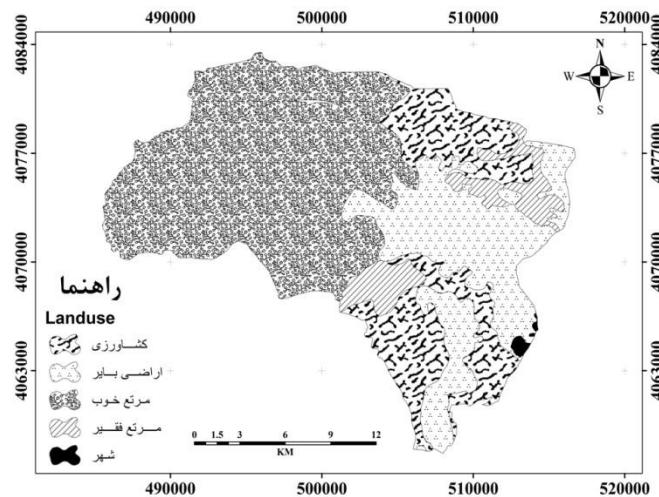
کریجینگ را به عنوان بهترین روش‌های تخمین متغیرهای کمی و کیفی آب زیرزمینی معرفی می‌کنند. البته [۱] روش کوکریجینگ و [۹] روش کریجینگ جهانی و [۳۶] روش کریجینگ ساده را روش برتر معرفی می‌کنند. بنابراین این مطالعه در تلاش است تا ضمن مقایسه روش‌های مختلف زمین‌آماری، تغییرات مکانی و زمانی نیترات را در حوزه آبخیز سیلوه بررسی کرده و اثرات کاربری‌های مختلف و زمین‌شناسی را نشان دهد.

۲. روش‌شناسی

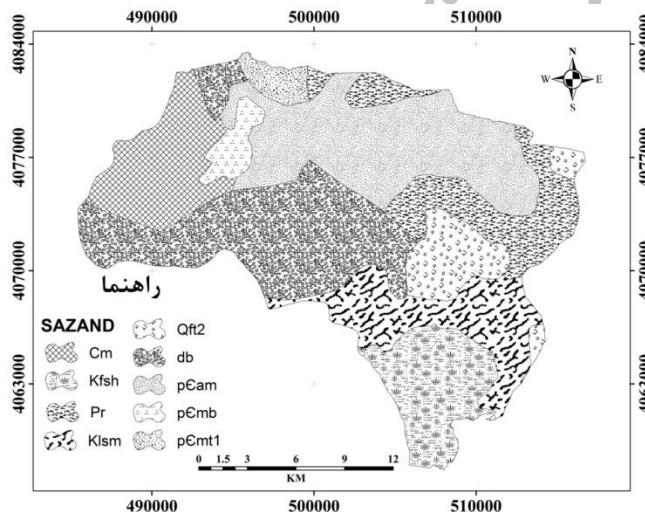
حوزه آبخیز سیلوه در ۱۰ کیلومتری غرب شهرستان پیرانشهر واقع در استان آذربایجان غربی قرار دارد. موقعیت جغرافیایی این منطقه، بین طول‌های جغرافیایی $۵۷^{\circ} ۰' ۰''$ و $۴۴^{\circ} ۴۰' ۲''$ و عرض‌های جغرافیایی $۳۶^{\circ} ۱۱' ۳۳''$ و $۴۵^{\circ} ۴۰' ۲''$ و $۳۶^{\circ} ۵۳' ۵۰''$ واقع شده است (شکل ۱). میانگین بارندگی سالیانه حوضه که بیشتر در فصل زمستان و به شکل برف است، ۶۵۰ میلی‌متر، حداقل و حداًکثر درجه حرارت سالیانه به ترتیب $-۶/۷$ و $۳۱/۴$ درجه سانتی‌گراد، و بر طبق طبقه‌بندی آمپرژه جزء منطقه نیمه‌خشک سرد محسوب می‌شود. منطقه مورد مطالعه دارای مساحتی معادل $۱۹/۹۷$ هکتار است. اراضی کشاورزی در حدود $۴۲۵۶۰/۱۲$ درصد و مراتع خوب در حدود $۵۰/۰۶$ درصد و مراتع فقیر در حدود $۶/۳۳$ از سطح حوضه را در بر می‌گیرند. اراضی بایر و مسکونی به ترتیب $۲۲/۲۷$ و $۲۲/۳۴$ درصد از سطح حوضه را



شکل ۱. موقعیت منطقه مورد مطالعه و نقاط نمونه‌برداری در ایران و استان



شکل ۲. نقشه کاربری اراضی حوزه آبخیز سیلوه



شکل ۳. نقشه زمین‌شناسی حوزه آبخیز سیلوه

جدول ۱. خصوصیات سنگ‌شناسی و درصد مساحت آن‌ها از حوزه

دوران	پرکامبرین	پروتربوزوئیک	پالغوزوئیک	مزوزوئیک	سنوزوئیک
دوره	کواترنر	کرتاسه	کرتاسه پسین	کرتاسه - کرتاسه	
علامت	Qft2	Kfsh	Db	Klsm	
خصوصیات سنگ‌شناسی	تراس‌های آبرفتی	شیل رس‌دار تیره	دیباز	سنگ آهک توده‌ای	سنگ آهک فسیل دار
اسم سازند	-	-	-	روته	مبارک
مساحت	۲۸۲۳/۱۲	۴۳۰۹/۲۳	۹۸۶۳/۴۴	۴۹۹۷/۱۱	۴۷۱۴/۰۴
درصد	۶/۶۳	۱۰/۱۳	۲۳/۱۷	۱۱/۷۴	۱۱/۰۸
درصد	۶/۶۳	۱۰/۱۳	۲۳/۱۷	۱۱/۷۴	۱۱/۰۸
هکتار	۲۸۲۳/۱۲	۴۳۰۹/۲۳	۹۸۶۳/۴۴	۴۹۹۷/۱۱	۴۷۱۴/۰۴
اسم سازند	-	-	-	-	روته
خصوصیات سنگ‌شناسی	تراس‌های آبرفتی	شیل رس‌دار تیره	دیباز	پریدوتیت	سنگ آهک توده‌ای
علامت	Qft2	Kfsh	Db	Klsm	Pr
دوره	کواترنر	کرتاسه	کرتاسه پسین	کرتاسه - کرتاسه	پرمین
دوران	سنوزوئیک	مزوزوئیک	مزوزوئیک	مزوزوئیک	پالغوزوئیک

جداول اضافی:

ردیف	نام	درصد	مساحت	علامت	دوره	دوران
۱	آبرفتی	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Qft2	کواترنر	سنوزوئیک
۲	شیل رس‌دار	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Kfsh	کرتاسه	مزوزوئیک
۳	دیباز	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Db	کرتاسه پسین	مزوزوئیک
۴	پریدوتیت	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Klsm	کرتاسه - کرتاسه	مزوزوئیک
۵	سنگ آهک توده‌ای	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Pr	پرمین	پالغوزوئیک
۶	سنگ آهک فسیل دار	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Cm	کربونیفر	پالغوزوئیک
۷	آمفیبولیت	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Peam	پروتربوزوئیک	پرکامبرین
۸	ماربل	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Pemb	پروتربوزوئیک	پرکامبرین
۹	سنگ‌های دگ‌گونی (رخساره آمفیبولیتی)	۱۰/۰۵	۱۰۰۰ هکتار	Pemt1	پروتربوزوئیک	پرکامبرین

یک نقطه مشاهدهای حذف شده و با استفاده از بقیه نقاط مشاهدهای، آن نقطه برآورد می‌گردد. این کار برای کلیه نقاط مشاهدهای تکرار می‌گردد و در پایان به ازای هر نقطه مشاهدهای یک نقطه برآورد وجود خواهد داشت.

اداره حفاظت محیط زیست آمریکا [۴۱] مقدار استاندارد نیتروژن- نیتراتی را در آب آشامیدنی 10 ppm تعیین کرده است [۸] که معادل $44 \text{ میلیگرم بر لیتر}$ است. سازمان بهداشت جهانی [۴۳] و مؤسسه NO_3 استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران [۱۹، ۱۸] نیز مقدار $50 \text{ میلیگرم بر لیتر}$ را به عنوان مقدار مجاز نیترات در آب آشامیدنی معرفی کرده‌اند.

جهت بررسی هم‌زمان اثرات جوامع انسانی بر کیفیت آب زیرزمینی منطقه مورد مطالعه بر اساس تحقیقات [۲، ۳، ۳۱] و مقایسه نمونه‌ها با آستانه‌های مطرح شده توسط نهاده‌های بهداشتی ملی و بین‌المللی مرزبندی‌های زیر مدنظر قرار گرفته است:

$5 \text{ mg/L} < \text{غلظت بسیار مطلوب}$

$15 \text{ mg/L} < \text{احتمال اثرگذاری فعالیت‌های انسانی}$
 $25 \text{ mg/L} < \text{آلودگی ناشی از فعالیت‌های انسانی}$
 $45 \text{ mg/L} < \text{غلظت مطلوب نیترات در آب آشامیدنی}$
 $50 \text{ mg/L} < \text{ماکریزم غلظت مجاز بر اساس EPA}$
 $> 50 \text{ mg/L} < \text{تعیین درصد نمونه‌های آلوده بر اساس استانداردهای معتبر ملی و بین‌المللی و نشان دهنده اثرات شدید فعالیت‌های انسانی است.}$

۳. نتایج

استفاده از روش‌های زمین آماری مستلزم بررسی وجود ساختار مکانی در بین داده‌ها است که این امر، توسط آنالیز واریوگرام بررسی می‌شود و شرط استفاده از این آنالیز نرمال بودن داده‌ها است. در این تحقیق، پارامتر NO_3 با توجه به هیستوگرام داده‌ها نرمال نبود و دارای چولگی بود که با گرفتن لگاریتم از داده‌ها نرمال شد. برخی از خصوصیات آماری راجع به جامعه آماری در جدول ۲ آورده شده است.

در این تحقیق جهت بررسی تغییرات مکانی و زمانی NO_3 از ۱۴۵ نقطه از سطح حوضه که نماینده منطقه مورد مطالعه بودند، نمونه‌برداری انجام شد که این نمونه‌برداری در دو مرحله قبل از فصل برداشت (فروردين) و بعد از فصل برداشت (آبان) و در سال ۱۳۹۱ (آستانه‌گیری پارامترها)، نمونه‌ها به انجام شد. سپس جهت اندازه‌گیری پارامترها، نمونه‌ها به آزمایشگاه انتقال داده شدند و مورد تجزیه قرار گرفتند و پارامترهای مذکور اندازه‌گیری گردید.

۲.۰.۲. روش‌های مختلف درون‌یابی

در این مرحله، روش‌های مختلف درون‌یابی به منظور انتخاب بهترین روش با هم مقایسه شدند تا بر اساس آن نقشه پهنه‌بندی کیفیت آب زیرزمینی تهیه شود. روش‌های مورد استفاده شامل روش عکس فاصله (IDW^۱، روش تخمین گر موضعی (GPI^۲، روش تخمین گر عام (LPI^۳)، روش توابع شعاعی (RBF^۴، روش کریجینگ معمولی، کریجینگ نمونه و کریجینگ جهانی است.

جهت ارزیابی روش‌های زمین‌آماری و انتخاب بهترین روش از نرم‌افزار ArcGIS و معیار آماری ریشه دوم میانگین مربع خطأ (RMSE) که توانایی انجام تکنیک ارزیابی متقابل دارد، استفاده شد که معادله محاسبه آن به صورت فرمول (۲) است:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (\hat{Z}(x_i) - Z(x_i))^2 \right] / n} \quad (2)$$

که در آن: $\hat{Z}(x_i)$: مقدار برآورد شده در نقطه x_i ، $Z(x_i)$: مقدار اندازه‌گیری شده در نقطه x_i ، i : شماره نقاط، n : تعداد نقاط مشاهده شده است. (۳۸)، RMSE را به عنوان پارامتر مهمی جهت نشان دادن دقت تحلیل مکانی در GIS و RS می‌دانند. در این روش در هر مرحله

^۱ - IDW: Inverse Distance Weighting

^۲ - GPI: Global Polynomial Interpolation

^۳ - LPI: Local Polynomial Interpolation

^۴ - RBF: Radial Basis Function

جدول ۲. نتایج آنالیز آماری پارامتر نرمال شده مورد بررسی در دو مقطع زمانی

متغیر مورد بررسی	تعداد نمونه	حداقل	حداکثر	میانگین	انحراف معیار	چولگی	کشیدگی	میانه
NO ₃ (فروردين)	۱۴۵	.	۴	۱/۹۹	۱/۲	۰/۱۴	۱/۷۹	۱/۶
NO ₃ (آبان)	۱۴۵	.	۴/۲	۲/۰۸	۱/۲۹	۰/۱۴	۱/۶۸	۱/۶

کشاورزی در این مناطق) باشد. بررسی روند تغییرات مکانی در حوضه مورد مطالعه نیز نشان می‌دهد که در هر دو مقطع زمانی برداشت، غلظت نیترات از غرب به شرق حوضه و در راستای شمالی-جنوبی افزایش پیدا کرده است که تمرکز زمین‌های کشاورزی و اراضی بایر نیز در شرق و جنوب منطقه واقع شده است (شکل‌های ۴ و ۵). همچنین لازم به ذکر است که نرمال بودن داده‌ها، از شرایط اولیه برای روش کریجینگ معمولی است که این تبدیل از طریق روش لوگ انجام شد. سپس نیم تغییرنامای تجربی با نرم‌افزار GS⁺ رسم گردید و مدل تئوری مناسب برای برآش بر روی نیم‌تغییرنامای تجربی با توجه به مقدار RSS کمتر و میزان نسبت $C_0/(C_0 + C)$ انتخاب گردید. این نسبت معرف آن است که چه مقدار از کل تغییر پذیری را اثر قطعه‌ای توجیه می‌کند. در جدول‌های (۵ و ۶) پارامترهای واریوگرام برآش داده شده به داده‌های نیترات (قبل و بعد از فصل برداشت) نشان داده شده است. با توجه به RSS و $C_0/(C_0 + C)$ ، مدل گوسی بهترین مدل تئوری بوده و به عنوان مدل قابل برآش به داده‌ها انتخاب گردید. نیم تغییرنامای تجربی نیترات تهیه شده در محیط GS⁺ در شکل‌های (۶ و ۷) نشان داده شده است.

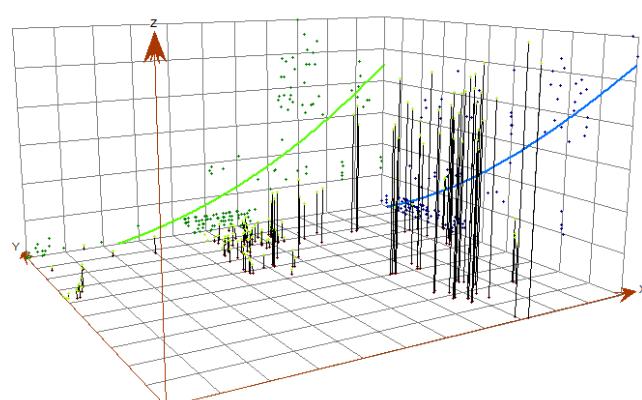
فراوانی نسبی غلظت نیترات (قبل از فصل برداشت) (جدول ۳) در منطقه سیلوه نشان می‌دهد که ۲۹/۶۶ درصد از نمونه‌ها تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی (غلظت بیش از ۱۵ میلی گرم در لیتر) بوده‌اند و تنها ۱/۳۸ درصد از نمونه‌ها دارای غلظت بیشتر از مقدار توصیه شده WHO (۵۰ میلی گرم بر لیتر) بودند. بررسی نمونه‌ها نشان داد که ۹۶/۵۵٪ نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه دارای غلظت کمتر از مقدار توصیه شده EPA (۴۵ میلی گرم بر لیتر) بودند و بنابراین ۳/۴۵٪ نمونه‌ها آلوده بودند که بیشتر در بخش جنوبی منطقه قرار داشتند. فراوانی نسبی غلظت نیترات (بعد از فصل برداشت) (جدول ۴) در منطقه سیلوه نشان می‌دهد که ۳۸/۶۲ درصد از نمونه‌ها تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی (غلظت بیش از ۱۵ میلی گرم در لیتر) بوده‌اند و تنها ۳/۱۱ درصد از نمونه‌ها دارای غلظت بیشتر از مقدار توصیه شده WHO (۵۰ میلی گرم بر لیتر) بودند. بررسی نمونه‌ها نشان داد که ۸۶/۲۸٪ نمونه‌های آب زیرزمینی منطقه دارای غلظت کمتر از مقدار توصیه شده EPA (۴۵ میلی گرم بر لیتر) بودند و بنابراین ۱۱/۷۲٪ نمونه‌ها آلوده بودند که بیشتر در بخش جنوبی منطقه (کشاورزی) قرار داشتند. بنابراین آلودگی این مناطق می‌تواند در ارتباط با مصرف بالای کودهای نیتراته (با توجه به فعالیت‌های گسترشده

جدول ۳. فراوانی نسبی غلظت نیترات در آب زیرزمینی قبل از فصل برداشت

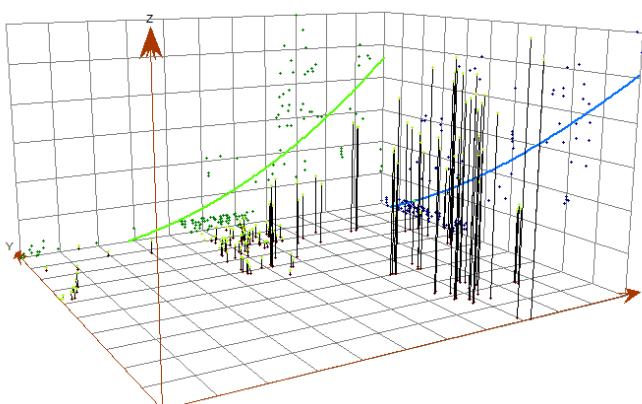
فرانای نسبی٪	فرانای	غلظت نیترات (mg/l)
۵۷/۹۳	۸۴	۵ -
۱۱/۰۳	۱۶	۱۵ - ۵
۴/۸۳	۷	۲۵ - ۱۵
۲۲/۷۶	۳۳	۴۵ - ۲۵
۲/۰۷	۳	۵۰ - ۴۵
۳۸/۱	۲	>۵۰

جدول ۴. فراوانی نسبی غلظت نیترات در آب زیرزمینی بعد از فصل برداشت

غلظت نیترات (mg/l)	فراوانی	فراوانی نسبی٪
۵ - ۰	۸۴	۵۷/۹۳
۱۵ - ۵	۵	۳/۴۵
۲۵ - ۱۵	۱۸	۱۲/۴۱
۴۵ - ۲۵	۲۱	۱۴/۴۸
۵۰ - ۴۵	۱	۰/۶۹
>۵۰	۱۶	۱۱/۰۳



شکل ۴. نقشه روند تغییرات مکانی نیترات قبل از فصل برداشت (محور X: روند شمالی-جنوبی و محور Y: روند شرقی-غربی)



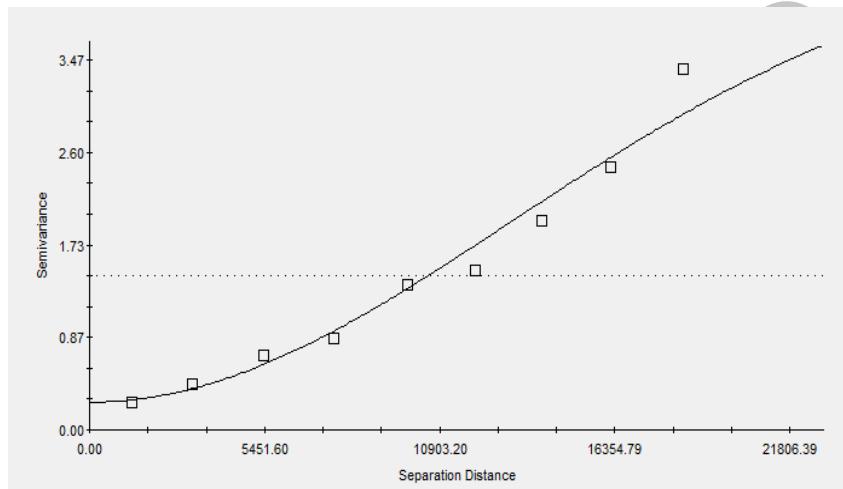
شکل ۵. نقشه روند تغییرات مکانی نیترات بعد از فصل برداشت

جدول ۵. مشخصات مدل واریوگرام برای پارامتر کیفی قبل از فصل برداشت (فروردین)

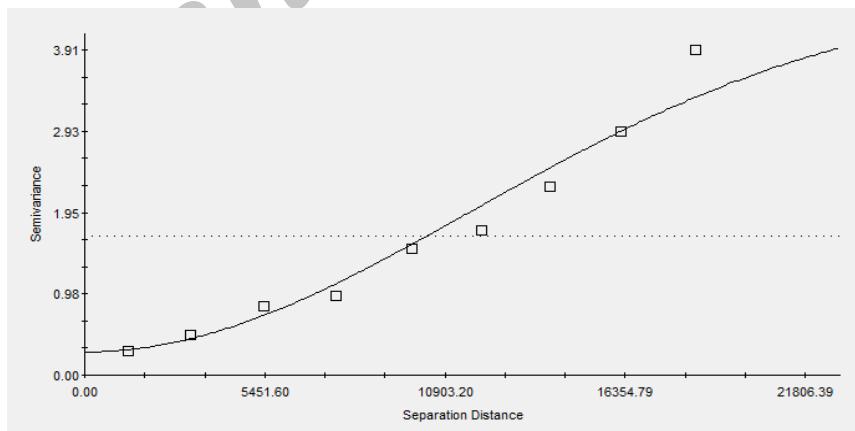
متغیر	مدل	اثر قطعه‌ای	آستانه	شعاع تأثیر(متر)	C/(C ₀ +C)	R ²	RSS
NO ₃ (mg/l)	کروی	۰/۰۱	۴/۰۲۹	۳۸۴۶۰	۰/۹۹	۰/۹۲	۰/۷۹۹
NO ₃ (mg/l)	نمایی	۰/۰۱	۴/۰۲۹	۵۹۴۳۰	۰/۹۹	۰/۸۷	۱/۳۹
NO ₃ (mg/l)	خطی	۰/۰۱	۴/۰۲۹	۲۶۶۸۰	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۶۱۳
NO ₃ (mg/l)	خطی سقفدار	۰/۰۱	۴/۰۲۹	۲۶۶۸۰	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۶۱۳
NO ₃ (mg/l)	گوسی	۰/۲۶	۴/۰۲۹	۱۸۴۸۰	۰/۹۴	۰/۹۶	۰/۲۹۱

جدول ۶. مشخصات مدل واریوگرام برای پارامتر کیفی بعد از فصل برداشت (آبان)

متغیر	مدل	اثر قطعه‌ای	آستانه	شعاع تأثیر (متر)	$C/(C_0+C)$	R^2	RSS
$\text{NO}_3(\text{mg/l})$	کروی	۰/۰۱	۴۰۲۹	۳۲۶۹۰	۰/۹۹	۰/۹۱	۱/۲۴
$\text{NO}_3(\text{mg/l})$	نمایی	۰/۰۱	۴۰۲۹	۴۸۵۴۰	۰/۹۹	۰/۸۶	۲/۲۴
$\text{NO}_3(\text{mg/l})$	خطی	۰/۰۱	۴۰۲۹	۲۲۹۷۰	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۸۵۸
$\text{NO}_3(\text{mg/l})$	خطی سقف‌دار	۰/۰۱	۴۰۲۹	۲۲۹۷۰	۰/۹۹	۰/۹۴	۰/۸۵۸
$\text{NO}_3(\text{mg/l})$	گوسی	۰/۲۸	۴۵۶۹	۲۸۶۳۰	۰/۹۳	۰/۹۶	۰/۵۰۳



شکل ۶. واریوگرام مربوط به پارامتر کیفی آب زیرزمینی قبل از فصل برداشت (فروردین)



شکل ۷. واریوگرام مربوط به پارامتر کیفی آب زیرزمینی بعد از فصل برداشت (آبان)

می‌دهد که پیوستگی مکانی بین داده‌های نیترات حفظ شده است.

با توجه به شکل‌های (۶ و ۷) ملاحظه می‌گردد که با افزایش فاصله، واریانس زیاد شده است و این نشان

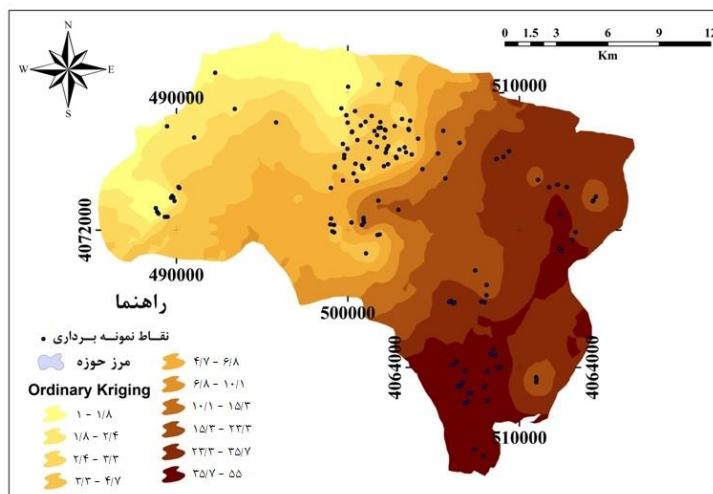
داده شده است. با توجه به جدول مذکور، پارامتر NO_3 با استفاده از روش کریجینگ معمولی (گوسی) کمترین مقدار RMSE را داشته و جهت تهیه نقشه توزیع مکانی نیترات از این روش استفاده شد (شکل‌های ۸ و ۹).

۳.۱. مناسب‌ترین روش میان‌یابی

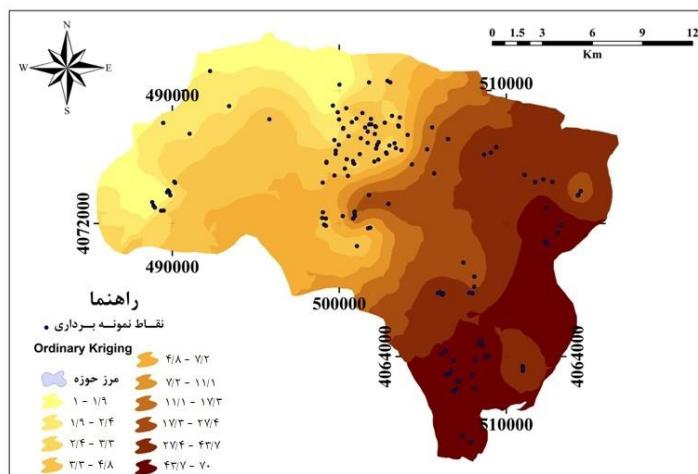
برای تعیین مناسب‌ترین روش میان‌یابی در بین روش‌های درون‌یابی از مجدور میانگین مربعات خطأ استفاده شد که نتایج آن در جدول ۷ نشان (RMSE)

جدول ۷. میزان NO_3 مقادیر RMSE برآورده برا اساس روش‌های مختلف زمین‌آماری

متغیرها	IDW	GPI	LPI	RBF	Ordinary Kriging	Simple Kriging	Universal Kriging
$\text{NO}_3 \text{ (mg/l)}$ فرورده‌ین	۴/۶	۶/۱	۴/۴	۴/۷	۴/۲	۵/۱	۱۱/۲
$\text{NO}_3 \text{ (mg/l)}$ آبان	۵/۹	۷/۸	۵/۴	۵/۹	۵/۲	۶/۸	۱۱/۶



شکل ۸. تغییرات مکانی نیترات و پهن‌بندی آن قبل از فصل برداشت (فرورده‌ین)



شکل ۹. تغییرات مکانی نیترات و پهن‌بندی آن بعد از فصل برداشت (آبان)

فصل برداشت دو حلقه چاه بالاتر از حد استاندارد ملی و بین‌المللی (<50) بودند، در حالی که بعد از فصل برداشت این مقدار به ۱۶ حلقه افزایش پیدا کرده است. مقادیر سمی واربوگرام ترسیم شده نشان دهنده مکانی بودن تغییرات بودند. از تحلیل سمی واربوگرام چنین استنباط می‌شود که نقاط زوج با فاصله کم و تغییرات بالا در بخش کم‌شیب پایاب حوضه هستند که می‌تواند با کاهش شیب توجیه شود، یعنی آب فرست بیشتری برای نفوذ خواهد داشت و بر این اساس نیترات بیشتری به آب زیرزمینی این مناطق وارد شده است. همچنین جهت جریان آب زیرزمینی به گونه‌ای است که این منطقه می‌تواند دریافت‌کننده آلودگی مناطق بالادرست باشد. توزیع نقاط زوج با فاصله زیاد و تغییرات بالا نشان دهنده بالا بودن غلظت نیترات در کاربری کشاورزی و اختلاف قابل توجه مقادیر نیترات در آب زیرزمینی این مناطق نسبت به کاربری‌های مرتع خوب است. بالاترین مقادیر نیترات در بخش غربی و جنوبی با کاربری اراضی بایر و اراضی کشاورزی مشاهده شده است. ترکیب مصرف بالای کودهای نیتراته و رهاشدن زمین‌های کشاورزی عوامل اصلی مشاهده بالاترین مقادیر نیترات در این بخش از حوضه می‌باشند. غلظت بالای نیترات در اراضی بایر نیز به دو دلیل مربوط به فعالیت‌های کشاورزی است زیرا اولاً این اراضی قبل‌ازیر کشت بوده‌اند و همچنین خروجی جریان آب زیرزمینی هستند. یعنی آلودگی‌های بالادرست را دریافت می‌کنند.

قبل از فصل برداشت نیترات عمدها در حد مجاز بوده است، ولی بعد از فصل برداشت محدوده غیر مجاز نیترات نسبت به قبل از برداشت دو برابر شده است. نیترات بالا (غیر مجاز جنوب منطقه) علاوه بر شست‌وشو از قسمت‌های بالای منطقه و فعالیت‌های کشاورزی، حل شدن سازند زمین‌شناسی را نشان می‌دهد که نیترات‌زا است. وجود سنگ نیترات‌زا شیل سیاه- خاکستری مربوط به دوره کرتاسه با کلاس فرسایش‌پذیری بالا در این منطقه از حوضه، این موضوع را تأیید می‌کند. سنگ‌های

با توجه به شکل‌های مذکور، بالاترین میزان غلظت قبل از فصل برداشت ۵۵ میلی‌گرم در لیتر بوده است که مربوط به جنوب حوضه و کاربری کشاورزی و اراضی بایر است، در حالی که بعد از فصل برداشت بالاترین غلظت نیترات به ۷۰ میلی‌گرم در لیتر رسیده است که نشان دهنده اثرات کود شیمیایی و شسته شدن سنگ شیل نیترات‌زا بر آب‌های زیرزمینی منطقه است.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

نگرانی در مورد غلظت‌های نامطلوب نیتروژن در آب در اثر فعالیت‌های انسانی دارای جنبه‌های مستقیم بهداشتی و بوم شناختی است [۲۸]. نتایج این بررسی نشان می‌دهند که غلظت نیترات بیش از ۴۳٪ از نمونه‌ها بالاتر از ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بوده است و نشان دهنده اثرات بالای فعالیت‌های انسانی بر غلظت نیترات [۱۱، ۳۱، ۳۶] در منطقه مورد مطالعه است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که آب زیرزمینی حوضه سیلوه تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی و به‌ویژه فعالیت‌های کشاورزی بوده است. البته ۵۷٪ از نمونه‌ها دارای غلظت کشاورزی بوده است. البته ۵ میلی‌متر با کاربری مرتع خوب هستند که در ارتفاعات بالا واقع شده‌اند و دور از دسترس فعالیت‌های کشاورزی هستند.

بررسی روند تغییرات مکانی در حوضه مورد مطالعه نشان می‌دهد که غلظت نیترات از غرب به شرق حوضه و در راستای شمالی- جنوبی افزایش می‌یابد. بررسی دقیق این تغییرات نشان می‌دهد که در مناطق کم شیب با کاربری کشاورزی و اراضی بایر بیشترین مقادیر نیترات مشاهده شده است. تغییرات مکانی در حوضه منطبق با بیشترین مقادیر نیترات در اطراف آبراهه‌های اصلی است که به دلیل غلظت بالای نیترات در آب‌های سطحی و امکان نفوذ مقادیر بالاتری از نیترات در این بخش‌ها است. بررسی روند تغییرات زمانی نیز افزایش غلظت نیترات بعد از فصل برداشت به خوبی نشان می‌دهد. زیرا قبل از

و نیمه خشک و جلوگیری از آلودگی آنها به نیترات، پیشنهاد می شود غلظت نیترات در آب های زیرزمینی این منطقه به طور مداوم و در تمام طول سال بررسی شود. به دلیل مشکلاتی که غلظت بیش از حد نیترات برای سلامتی انسان ایجاد می کند و این که در منطقه مورد مطالعه از آب زیرزمینی برای آشامیدن نیز استفاده می شود، کنترل کیفیت آب از نظر مقدار نیترات توسط مسئولان مربوطه ضروری است. در مناطق کشاورزی به ویژه مناطق دارای بیشترین آلودگی نیترات، با دادن آگاهی به کشاورزان در زمینه آلودگی آب های زیرزمینی در اثر استفاده بیش از حد از کودهای شیمیایی نیتروژن دار و یا جایگزین کردن کودهای دیرحل یا غیر نیتراتی، از آلوده شدن بیش از حد این منابع جلوگیری شود.

آمفیبولیت، لایم استون، سنگ های رسوبی، پریدوتیت و دونیت در محدوده ۴۳/۷-۲۷/۴ و سنگ های شیل و دولومیت در جنوب منطقه در محدوده ۴۳/۷ - ۷۰ میلی گرم در لیتر هستند.

بر اساس روش های ارزیابی مورد استفاده روش کریجینگ معمولی دارای کمترین مقدار RMSE می باشد. بنابراین پهنه بندی تغییرات نیترات توسط این روش انجام گرفت. نتایج این تحقیق روش کریجینگ را به عنوان بهترین روش معرفی می کند و بر کارایی بالای روش کریجینگ منطبق با نتایج [۵، ۶، ۲۹، ۲۰، ۳۰، ۳۳] صحیح می گذارد.

با توجه به اهمیت آلودگی نیترات آب به عنوان یکی از مشکلات مهم زیست محیطی و کشاورزی پایدار و نیز ارزش منابع آب زیرزمینی، به خصوص در مناطق خشک

References

- [1] Ahmadi, S., H. and Sedghamiz, A. (2008). Application and evaluation of kriging and cokriging methods on groundwater depth mapping. Environment Monit Assessment, 138, 357-368.
- [2] Anayah Fathi M. and Almasri, M. N. (2009). Trends and occurrences of nitrate in the groundwater of the West Bank Palestine. Elsivier.
- [3] Babiker, I.S., Mohamed, M.A.A., Terao, H., Kato, K. and Ohta, K. (2004). Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system. Environ International, 29, 1009-1017.
- [4] Bleifuss, P.S., Hanson, G.N. and Schoonen, M. (1998). Tracing sources of nitrate in the Long Island aquifer system. Department of Geosciences State University of New York at Stony Brook. 130 pp.
- [5] Bucene, L.C. and Zimback, C.R.L. (2003). Comparison of methods of interpolation and spatial analysis of pH data in Botucatu SP. IRRIGA, 8, 21-28.
- [6] Cinnirella, S., Buttafuoco, G. and Pirrone, N. (2005). Stochastic analysis to assessment the spatial distribution of groundwater nitrate concentrations in the Po catchment. Environment Pollution, 133, 569-580.
- [7] Criss, R.E. and Davisson, M.L. (2004). Fertilizers, water quality and human health. Environmental Health Perspectives, 112(10), A536-A546.
- [8] Daniels, B. and Mesner, N. (2005). Safe drinking water in Utah, nitrate. <http://thomsonscientific.com>.
- [9] Dick, J.B. and Heuvelink, B.M. (2007). Optimization of sample patterns for universal kriging of environmental variables. Geoderma, 138, 86-95.
- [10] Farshad, A.A. and Imandel, K. (2002). An assessment of groundwater nitrate and nitrite levels in the industrial sites in the west of Tehran. Journal of School of Public Health and Institute of Public health. 1 (2), 33-44.

- [11] Fazeli, M., Kalantari, N., Rahimi, M. and KHubyari, H.A. (2011). Investigation of Temporal and spatial distribution of nitrate pollution of groundwater resources Zydun Plain. Journal of Water Resources Engineering, fourth Year. 45-51.
- [12] Flipo N., Jeanne'e, N., Poulin, M., Even, S. and Ledoux, E. (2007). Assessment of nitrate pollution in the Grand Morin aquifers (France). Combined use of geostatistics and physically based modeling. Environmental Pollution, 146, 241-256.
- [13] Gheysari, M.M., Houdaji, M. and Abdollahi, A. (2007). Assessment of nitrate pollution of groundwater in south-east of Isfahan region. Journal of Environmental Studies. 3(42), 43-50.
- [14] Goovaerts, P. (1997). Geostatistics for Natural Resources Evaluation, Oxford University Press. 181 p.
- [15] Hamilton, P.A. and Helsel, D.R. (1995). Effects of agriculture on ground-water quality in five regions of the United States. Ground Water, 33, 217–226.
- [16] Hasani Pak, h. (1997). Geostatistical, University of Tehran press. 314 p.
- [17] Hu, K., Huang, Y., Li, H., Li, B., Chen, D. and Edlin White, R. (2005). Spatial variability of shallow groundwater level electrical conductivity and nitrate concentration and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. Environment International, 31, 896 – 903.
- [18] ISIRI 2441. (2005). Natural mineral water-Specifications Institute of Standard and Industrial Research of Iran. First revision. www.isiri.org.
- [19] ISIRI 6694. (2003). Water-Packaged (bottled) drinking waters-Specifications Institute of Standard and Industrial Research of Iran. First revision. www.isiri.org.
- [20] Jager, N. (1990). Hydrology and Groundwater simulation Lewis Publisher. 342 p.
- [21] Jahed Khaniki, G.R., Dehghani, M.H., Mahvi, A.H., Rafati, L. and tavanfar, F. (2008). Concentrations of nitrite and nitrate in groundwater resources of Hamadan Province. Iran Research Journal of Chemistryand Environment, 12(4), 22-32.
- [22] Jalali, M. (2005). Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan western Iran Agric. Ecosystem Environment, 110, 210–218.
- [23] Jalali, M. and Kollahchi, Z. (2005). Nitrate contents in ground water of Bahar district of Hamadan. Water and Soil Sciences, 19 (2), 194-202.
- [24] Krapac, I.G., Dey, W.s, Roy, W.R., Smyth, C.A., Storment, E., Sargent, S.L. and Steele, J.D. (2002). Impacts of swine manure pits on groundwater quality. Environmental Pollution, 120(2), 475-492.
- [25] Lalezari, R., Tabatabayi, S.H. and Yarali, N. (2009). Investigation of Monthly changes of nitrate in groundwater of Shahrekord's plain & Zonation that using GIS. Iranian Research Journal Water. third Year, No 4, 9-17.
- [26] Latif, M., Mosavi, S., Afyuni, F. and Velayati, M.S. (2005). Investigation & Terracing of nitrate pollution in groundwaters of mashhad plain. Journal of Agriculture Science & Natural Resources. No 2, twelfth Year, 21-32.
- [27] Lorite-Herrera, M. and Jim nez-Espinosa, R. (2008). Impact of agricultural activity and geologic controls on groundwater quality of the alluvial aquifer of the Guadalquivir River (province of Jaén, Spain) a case study. Environment Geology, 54, 1391–1402.
- [28] Lundberg, J.O. (2004). Opinion Nitrate bacteria and human health. Nature Reviews Microbiology. 2(7), 593-602.
- [29] Mahvi, A.H., Nouri, J., Babaei, A.A. and Nabizadeh, R. (2005). Agricultural activities impact on groundwater nitrate pollution. International Journal of Environmental Science and Technology, 2 (1), 41-47.
- [30] Maleki, R. and Nikeghbal, M. (2009). Monitoring and classifying of ground water pollution in GIS using Geostatistical analyst Case study Fomanat Basin. The first international conference of water crisis University of Zabol.
- [31] McLay, C.D.A., Dragten, R., Sparling, G. and Selvarajah, N. (2001). Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use a comparison of three approaches. Environmental Pollution, 115, 191–204.

- [32] Miranzadeh, M.B., Mostafaei, Gh. and Jalali Kashani, A. (2006). Investigation of Nitrate levels in water wells and water distribution network of Kashan City in 2005-2006. Scientific and Research Journal of Faiz, 10(2), 39-45.
- [33] Mohammadi, J. (1998). Spatiality of soil salinity in Ramhormoz (Khuzestan) by Geostatistic Kriging. journal of Science Technology of Agriculture and natural Resources, 2(4), 49-63.
- [34] Nas, B. (2009). Geostatistical Approach to Assessment of Spatial Distribution of Groundwater Quality. Polish Journal of Environment Study, 18(6), 1073-1082.
- [35] Norbakhsk, R., Ansari, F. and Daneshmand Irani, K. (2008). Determination of nitrate pollution in both natural mineral waters and bottled/packaging waters in iran, research journal of biological sciences, 9(3), 999-1003.
- [36] Shabani, M. (2011). Assessment of Geostatistical Methods for zonation & product of groundwater Quality Maps case of study area Neiriz plain Fars province. Lar Journal of Physical Geography. fourth Year, 13, 83-96.
- [37] Singh, B., Singh, Y. and Sekhon, G.S. (1995). Fertilizer-N use efficiency and nitrate pollution of groundwater in developing countries. Journal of contaminant hydrology, 20, 167–184.
- [38] Siska, p.p. and Kuai Hung, I. (2001). Assessment of Kriging Accuracy in the GIS Environment. The 21st Annual ESRI International User Conference San Diego.
- [39] Soleimani, M., Ansarie, A., Haj Abassie, M.A. and Abedie, J. (2008). Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters. Journal of water and wastewater, 37, 18-26.
- [40] Sour, A., Tavili A., Alizadeh E., Barbari M., Simonini S. and Asadi, O. (2012). A GIS model for the assessment of water resources suitability for livestock grazing. Journal of Food, Agriculture & Environment, 10 (2), 997-1004.
- [41] USEPA, (1990). estimated national occurrence and exposure to nitrate in public drinking water supplies, Prepared by Wade Miller Associates, Inc. under EPA contract, 68-03-3514.
- [42] Voss, M., Deutsch Voss, B., Elmgren, R., Humborg, C., Kuuppo, P., Pastuszak, M., Rolff, C. and Schulte, U. (2006). Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. Bio geosciences, 3, 663–676.
- [43] WHO, (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality [Electronic Resource]: Incorporating First Addendum, Vol. 1, Recommendations, 3rd edition. World Health Organization. Geneva Switzerland 515 p. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf.

Archive of SID