

# Estimate Proportional Contributions of Multiple Nitrate Sources in Groundwater of Varamin Plain Using a Bayesian Isotope Mixing Model

Z. Nejatjahromi<sup>1</sup>, H. R. Nassery<sup>2</sup>, M. Nakhaei<sup>3</sup>, F. Alijani<sup>4</sup>

1. PhD Student of Hydrogeology, Dept. of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran
2. Prof., Dept. of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran  
(Corresponding Author) H-nassery@sbu.ac.ir
3. Prof., Dept. of Applied Geology, Faculty of Geology Science, Kharazmi University, Karaj, Iran
4. Assist. Prof., Dept. of Mining Geology and Water, Faculty of Geology Science, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

(Received Jan. 30, 2019 Accepted Apr. 29, 2019)

#### To cite this article:

Nejatjahromi, Z., Nassery, H. R., Nakhaei, M., Alijani, F., 2020, "Estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in groundwater of Varamin plain using a bayesian isotope mixing model" Journal of Water and Wastewater, 31(1), 25-38. Doi: 10.22093/wwj.2019.170201.2821. (In Persian)

#### Abstract

Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) pollution of surface and ground water is a major problem in water quality on the planet. The scientific method of the relations between  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  to identify the dominant sources of nitrate in groundwater, despite the overlap of nitrate isotopic ranges and the occurrence of nitrate isotopic fractionation, has been used in numerous studies.  $\text{NH}_4^+$  fertilizer, treated wastewater, sewage and manure, Shour River,  $\text{NO}_3^-$  in precipitation and soil organic N, are potential sources of nitrate pollution in the study area. To identify different nitrate sources and to estimate their proportional contribution in the groundwater of the Varamin aquifer, a dual isotope ( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ) method and a Bayesian isotope mixing model for 38 samples in November 2016 have been applied. Based on hierarchical cluster analysis, 38 groundwater samples are classified into three clusters (groups one to three) in terms of hydrochemical properties, the mean values of  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  in groups 1, 2 and 3 are  $+7.0 \pm 2.1\text{‰}$ ,  $+10.2 \pm 1.1\text{‰}$  and  $+16.1 \pm 2.1\text{‰}$ , respectively. The mean of  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  values of the groundwater in groups 1, 2 and 3 are  $+2.3 \pm 1.9\text{‰}$ ,  $+0.6 \pm 0.8\text{‰}$  and  $+6.2 \pm 1.4\text{‰}$ , respectively. SIAR model results indicate that the highest contribution in the nitrate pollution of the Varamin aquifer are related to " $\text{NH}_4^+$  fertilizer" and "manure and sewage" while "soil N" and " $\text{NO}_3^-$  in precipitation" have the lowest influence.

**Keywords:**  $\text{NO}_3^-$  Contamination, Stable Isotopes, Contribution of Pollutants Sources, SIAR, Varamin Aquifer.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۱، صفحه: ۳۸-۲۵

## تخمین سهم نسبی منابع چندگانه نیترات در آب زیرزمینی دشت ورامین با استفاده از مدل اختلاط ایزوتوپی بیزی

زهره نجاتی جهرمی<sup>۱</sup>، حمیدرضا ناصری<sup>۲</sup>، محمد نخعی<sup>۳</sup>، فرشاد علیجانی<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکترای هیدروژئولوژی، گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران  
 ۲- استاد، گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران  
 (نویسنده مسئول) H-nassery@sbu.ac.ir  
 ۳- استاد، گروه زمین‌شناسی کاربردی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران  
 ۴- استادیار، گروه زمین‌شناسی معدنی و آب، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

پذیرش ۹۸/۲/۹ (دریافت ۹۷/۱۱/۱۰)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

نجاتی جهرمی، ز.، ناصری، ح. ر.، نخعی، م.، علیجانی، ف.، ۱۳۹۹، "تخمین سهم نسبی منابع چندگانه نیترات در آب زیرزمینی دشت ورامین با استفاده از مدل اختلاط ایزوتوپی بیزی" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۱)، ۳۸-۲۵.  
 Doi: 10.22093/wwj.2019.170201.2821

### چکیده

آلودگی نیترات آب‌های سطحی و زیرزمینی مشکل مهم کیفیت آب در کره زمین است. در پژوهش‌های متعدد از روش علمی تعیین روابط  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  برای مشخص نمودن منابع غالب نیترات در آب‌های زیرزمینی، با وجود همپوشانی دامنه‌های ایزوتوپ نیترات و وقوع تفریق ایزوتوپی نیترات، استفاده می‌شود. منابع پتانسیل نیترات در منطقه مورد مطالعه شامل کودهای شیمیایی آمونیوم‌دار، پساب تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب تهران، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی، رودخانه شور، بارندگی و نیتروژن آلی خاک است. برای شناسایی منابع مختلف نیترات و تخمین سهم نسبی آن‌ها در آب زیرزمینی آبخوان ورامین، از ایزوتوپ‌های دوگانه نیترات ( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ) و مدل اختلاط ایزوتوپی بیزی برای ۳۸ نمونه در آبان ۱۳۹۶ استفاده شد. بر اساس آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی، ۳۸ نمونه آب زیرزمینی از لحاظ خصوصیات هیدروشیمیایی به سه خوشه (گروه‌های یک تا سه) تقسیم‌بندی شدند. میانگین مقدار  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  برای گروه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب  $1/9\pm 2/3\%$ ،  $0/8\pm 0/6\%$  و  $1/4\pm 0/2\%$  بود. مدل SIAR نشان داد که کودهای آمونیوم‌دار و فاضلاب، بیشترین سهم نیتروژن آلی خاک و بارندگی کمترین سهم را در آلودگی نیترات آبخوان ورامین دارند.

**واژه‌های کلیدی:** آلودگی نیترات، ایزوتوپ پایدار، سهم منابع آلاینده، SIAR، آبخوان ورامین

### ۱- مقدمه

نیترات باعث ایجاد بیماری متهموگلوبینمی<sup>۱</sup> در انسان، به ویژه در نوزادان و افزایش خطر سرطان و بیماری‌های عفونی می‌شود (Galloway et al., 2008). سازمان بهداشت جهانی<sup>۲</sup> حداکثر حد مجاز نیترات برای آب آشامیدنی را ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تعیین

فعالیت‌های انسانی باعث افزایش آلودگی نیترات در آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود (Miller et al., 2016, Gu et al., 2013). از لحاظ محیط زیستی، نیترات مازاد در آب‌های سطحی می‌تواند منجر به رشد بیش از اندازه جلبک‌ها و گیاهان و تخریب شدید اکوسیستم آبی شود. همچنین مصرف آب آلوده شده به

<sup>1</sup> Methemoglobinemia

<sup>2</sup> World Health Organization (WHO)



آلاینده در آلودگی نیترات استفاده شده‌اند (Moore and Semmens, 2008, Parnell, 2008, Parnell et al., 2010, Matiatos, 2016, Grimmeisen et al., 2017)

از جمله این مدل‌ها، مدل تجزیه و تحلیل ایزوتوپ پایدار در نرم‌افزار R<sup>1</sup> است که یک مدل ترکیبی بی‌زی<sup>2</sup> است و محدودیت مدل‌های قدیمی‌تر را رفع کرده است (Parnell, 2008, Jackson et al., 2009). به‌طور مثال مدل اختلاطی بیلان جرمی می‌تواند سهم نسبی نیترات حداکثر سه منبع را با استفاده از ایزوتوپ‌های دوگانه  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  محاسبه کند و تغییرات زمانی و مکانی مقادیر  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  منابع را در نظر نمی‌گیرد (Moore and Semmens, 2008).

مدل‌های اختلاطی ایزوتوپی با چارچوب بی‌زی، راهی برای شبیه‌سازی سهم نسبی منابع مختلف در آلودگی نیترات منابع آب فراهم کرده است. امروزه این مدل‌ها بهترین ابزار برای ارزیابی ریاضی سیستم‌های با منابع مختلف نیترات هستند. یک مدل اختلاطی ایزوتوپ پایدار بی‌زی در نرم‌افزار آماری R توسعه یافته است که با عنوان تجزیه و تحلیل ایزوتوپی در R نامیده می‌شود. این مدل سهم نسبی منابع مختلف نیترات در یک سیستم که تعداد منابع آلاینده بیش از سه منبع است را تعیین می‌کند. این مدل عدم قطعیت‌های ناشی از تغییرات زمانی و مکانی مقدار ایزوتوپ‌های نیترات و همچنین تفریق ایزوتوپی را در نظر می‌گیرد. مدل SIAR به‌کارگرفته شده در مناطق مختلف به خوبی سهم نسبی منابع مختلف نیترات را تعیین کرده است (Xue et al., 2012, Matiatos, 2016, Yue et al., 2015).

ال‌گازی و همکاران با استفاده از ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسید نیترات منابع مختلف آلاینده را در حوضه پاریس شناسایی و با استفاده از مدل SIAR سهم نسبی منابع مختلف را محاسبه کردند (El Gaouzi, 2012).

در پژوهشی که توسط وانگ و همکاران در چین انجام شد، مدل SIAR به خوبی سهم نسبی پنج منبع مختلف آلاینده نیترات را تعیین کرد. نتایج نشان داد که سهم نسبی منابع آلاینده را در بخش‌های با کاربری اراضی مختلف متفاوت است (Wang et al., 2016).

کرده است (WHO, 2011). شناسایی منابع نیترات آب زیرزمینی موضوع مهمی برای کنترل آلودگی نیترات آب زیرزمینی است (Hosono et al., 2013, Matiatos, 2016). با این حال معمولاً شناسایی آلودگی نیترات آب زیرزمینی به دلیل عوامل متعددی مانند مشخص نبودن منابع نیترات آب زیرزمینی، پیچیدگی فرایندهای تحول نیترات و عوامل کاهنده نیترات آب زیرزمینی مشکل است. بنابراین شناسایی منابع نیترات در آب‌های زیرزمینی نه تنها در ارزیابی منابع آلاینده آب زیرزمینی بلکه در پیشگیری و کنترل آلودگی آب‌های زیرزمینی نیز مهم است.

منابع مختلف نیترات شامل کودها، فاضلاب‌های حیوانی و انسانی و نیتروژن آلی خاک است (Kendall, 1998). منابع مختلف نیترات و واکنش‌های پیچیده فیزیکی-شیمیایی چرخه نیترات باعث ایجاد محدودیت‌های قابل ملاحظه‌ای در شناسایی منشأ نیترات می‌شود. ایزوتوپ‌های نیتروژن و اکسیژن مولکول نیترات ( $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ) می‌توانند به‌عنوان یک ابزار قدرتمند برای شناسایی منابع نیترات در آب به‌کار گرفته شوند. این روش بر اساس این واقعیت است که نیترات با منشأ مختلف، ترکیبات ایزوتوپی متفاوتی را نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال، مقدار  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  بین ۶- تا ۶+‰ برای کودها، ۱۳- تا ۱۳+‰ برای نهشته‌های اتمسفری نیتروژن، بین ۴+ تا ۱۹+‰ برای فاضلاب و ۰ تا ۸‰ برای نیتروژن آلی خاک تغییر می‌کند (Xue et al., 2009, Singleton et al., 2007, Lee et al., 2008).

کودها و فاضلاب‌ها دارای طیف منحصر به فردی از مقدار  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  هستند (Xue et al., 2009, Kendall et al., 2007). در حالی که نیتروژن آلی خاک و بارش معمولاً طیف منحصر به فردی از مقدار  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  را نشان می‌دهند (Kendall, 1998). استفاده از روش ایزوتوپی دوگانه نیترات، دارای محدودیت‌هایی مانند همپوشانی بازه تغییرات مقدار ایزوتوپی منابع مختلف و همچنین اختلاف در مقدار ایزوتوپی نمونه‌های آب و منابع آلاینده در نتیجه تفریق ایزوتوپی است (Hosono et al., 2013).

تعیین سهم نسبی منابع مختلف نیترات برای پیشگیری و کنترل آلودگی نیترات آب زیرزمینی اهمیت دارد. بر اساس روش ایزوتوپ‌های پایدار، مدل‌های زیادی برای تعیین سهم نسبی منابع

<sup>1</sup> Stable Isotope Analysis In R (SIAR)

<sup>2</sup> Bayesian

آب زیرزمینی در دشت از شمال غرب به سمت جنوب شرق است (Nejatijahromi et al., 2018).

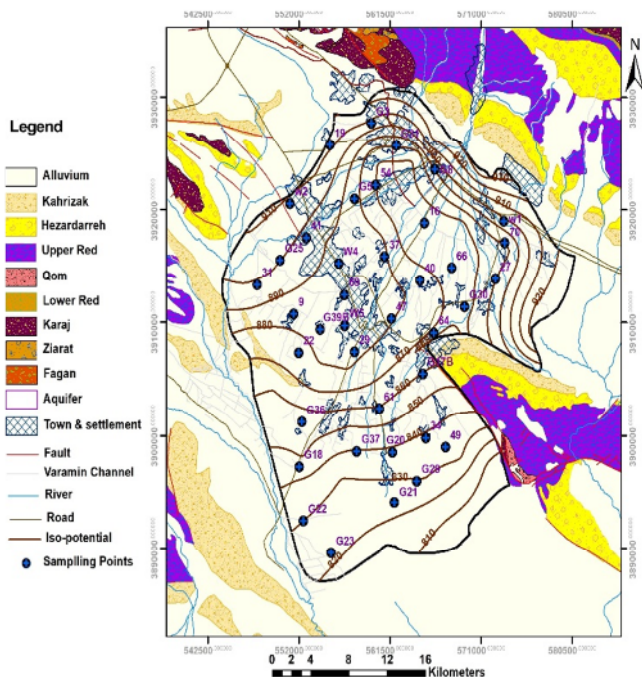


Fig. 1. Location of sampling points and groundwater direction on the geological map of the study area.

شکل ۱- موقعیت نقاط نمونه برداری و جهت جریان آب زیرزمینی بر روی نقشه زمین شناسی منطقه مورد مطالعه

## ۲-۲- جمع آوری داده‌ها

تعداد ۳۸ نمونه آب زیرزمینی برای آنالیز شیمیایی و ایزوتوپی در آبان ۱۳۹۵، از آبخوان ورامین (شکل ۱ و جدول ۱) جمع آوری شد. کیفیت آب‌های زیرزمینی آبخوان ورامین در طی فصل خشک مورد بررسی قرار گرفت تا اثرات بلندمدت کاهش کیفیت آب تعیین شود و از تغییرات کوتاه مدت تغذیه و نوسانات کیفیت آب که برای فصل مرطوب به‌ویژه پس از بارش سنگین معمول است، جلوگیری به عمل آید.

در این پژوهش با استفاده از دستگاه پرتابل (WTW Oxi 3205 SET 3, WTW, Germany) متغیرهای درجه حرارت، pH، EC و DO در صحرا اندازه‌گیری شد. نمونه‌های آب برای سنجش آنیون‌ها و کاتیون‌های اصلی در بطری‌های پلی اتیلن تمیز با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتری و برای نیترات در بطری‌های شیشه‌ای تیره رنگ ۵۰ میلی‌لیتری جمع آوری شدند.

ون و همکاران در یک آبخوان ساحلی شمال چین پس از شناسایی منابع مختلف آلاینده نیترات با استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار، به کمک مدل SIAR سهم نسبی منابع آلاینده را به‌دست آوردند. نتایج نشان که کودهای شیمیایی و فاضلاب شهری اصلی‌ترین منابع آلاینده نیترات در این مناطق هستند (Wen et al., 2018).

هدف از این پژوهش استفاده از مدل SIAR برای تعیین سهم نسبی شش منبع آلاینده نیترات در دشت ورامین است. دشت ورامین در جنوب شرق تهران واقع شده است که در سال‌های اخیر به‌دلیل بروز خشکسالی، استفاده از آب‌های نامتعارف برای کشاورزی و به‌کارگیری کودهای شیمیایی در اراضی کشاورزی با خطر آلودگی نیترات مواجه شده است. در این پژوهش برای اولین بار با استفاده از مدل SIAR در محیط نرم‌افزار R نسبت به تعیین سهم نسبی منابع آلاینده در آلودگی نیترات منطقه اقدام شد و منابع آلاینده‌ای که در روش ایزوتوپ‌های دوگانه نیترات به‌دلیل هم‌پوشانی منابع مختلف و فرایندهای تحول نیتروژن قابل شناسایی نیستند، شناسایی شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- منطقه مورد مطالعه

دشت ورامین با وسعت ۹۷۱ کیلومترمربع، بخشی از حوضه دریاچه نمک است که در شرق تهران واقع شده است. این دشت جزء مناطق خشک با میانگین بارندگی سالانه ۱۵۰ میلی‌متر محسوب می‌شود. رخنمون سازندهای زمین‌شناسی در منطقه از قدیم به جدید شامل سازندهای کرج، قرمز فوقانی، هزاردره، کهریزک، آبرفتی تهران و آبرفت‌های کنونی می‌باشند که در شکل ۱ نشان داده شده است.

بررسی کاربری اراضی دشت نشان می‌دهد غالب اراضی، زراعی و مسکونی است. کاهش همزمان آب‌های سطحی با کیفیت مناسب نظیر رودخانه جاجرود در دشت ورامین، استفاده از آب‌های با کیفیت پایین نظیر پساب تصفیه‌خانه فاضلاب جنوب تهران برای آبیاری زمین‌های کشاورزی، کاهش کمیت آب در محدوده، رشد جمعیت در نتیجه افزایش شهرنشینی، و توسعه صنعت و کشاورزی منجر به افزایش تهدیدات کیفی بالاخص آلودگی نیترات در منابع آب سطحی و نیز آبخوان ورامین شده است. جهت عمومی جریان

جدول ۱- پارامترهای شیمیایی و مقادیر ایزوتوپی منابع آب زیرزمینی آبخوان ورامین

Table 1. The chemical parameters and isotopic values groundwater resources of Varamin aquifer

Sample No.	EC (μS/cm)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	HCO <sup>3-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	δ <sup>18</sup> O-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (‰)	δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (‰)
W1	2760	472	397	396	27.58	0.34	289	0.35	130	109	3.6	12.9
W2	453	19	189	33	5.37	0.01	17	0.47	47	15	4.2	7.5
W3	4200	659	704	1165	13.34	0.63	532	1.68	210	234	6.2	15.0
W4	3990	405	838	689	21.07	1.07	352	1.56	231	139	4.5	13.8
W5	879	71	313	121	24.80	0.03	69	0.98	52	43	1.9	6.4
W6	1318	158	393	121	36.42	0.09	78	0.04	109	51	0.5	9.2
W7	5170	381	907	1299	8.63	1.21	597	2.50	211	189	6.2	17.3
W8	783	48	315	85	15.18	0.04	46	0.47	67	32	0.3	5.9
W9	592	26	235	50	16.77	0.03	40	0.59	48	22	1.3	5.0
W11	2003	217	589	205	39.40	0.28	150	0.43	120	89	1.6	9.6
W13	809	58	275	111	14.93	0.13	61	1.09	47	38	1.2	6.0
W14	453	24	202	26	22.94	0.02	28	2.93	42	14	2.5	7.8
W15	763	56	267	73	18.46	0.10	52	0.82	52	33	-0.4	8.3
W16	1801	162	351	351	46.38	0.11	121	1.05	132	80	0.4	10.2
W17	498	33	186	47	13.95	0.03	27	0.70	40	22	2.2	4.2
W18	943	113	259	82	38.18	0.12	60	3.28	59	46	0.3	9.8
W19	720	60	241	68	27.37	0.02	51	0.55	60	23	1.7	5.5
W20	761	51	312	70	48.29	0.08	50	0.66	52	34	-0.6	8.5
W21	8760	1318	581	2051	4.35	1.73	855	2.15	433	346	7.5	18.5
W22	780	45	315	85	10.58	0.12	56	0.82	58	31	0.5	6.4
W23	774	44	275	113	3.87	0.17	60	10.30	47	30	1.8	7.2
W24	7410	1232	606	1499	7.44	0.79	815	3.67	363	260	5.7	15.7
W25	5530	841	693	1239	0.45	1.74	429	4.10	418	237	8.2	19.2
W26	2230	331	564	210	24.83	0.18	240	3.43	117	90	1.9	9.6
W27	846	50	289	101	6.92	0.32	62	0.78	47	41	2.2	13.1
W28	1604	116	464	272	59.07	0.20	141	1.01	61	90	1.0	10.6
W29	10360	1263	519	2787	11.58	0.95	1213	1.01	203	413	6.9	16.4
W30	608	26	237	75	2.35	0.04	54	1.01	34	24	1.0	10.3
W31	1259	105	406	136	25.77	0.12	86	0.43	82	59	1.1	11.3
W32	1501	195	336	198	14.88	0.06	176	1.25	86	38	2.3	6.1
W33	864	104	232	94	16.74	0.01	51	1.95	85	25	5.3	6.3
W34	594	32	238	54	8.67	0.07	17	0.08	81	14	7.3	6.5
W35	692	65	210	93	15.49	0.03	58	0.86	57	21	3.8	7.2
W36	6580	943	641	1468	10.90	0.64	635	4.06	356	260	6.5	16.2
W37	1552	291	254	97	32.98	0.20	85	0.70	122	66	0.0	12.1
W38	1328	206	355	92	79.58	0.25	98	0.90	84	60	-0.5	10.6

از فیلترهای سر سرنگی<sup>۱</sup> ۰/۲۲ میکرومتری، فیلتر و بلافاصله بعد از نمونه برداری در یخچال نگهداری و در طی یک روز به آزمایشگاه منتقل و در دمای ۱۷- درجه سلسیوس نگهداری

در بعضی از چاههایی که خاموش بودند برای رفع خطای ناشی از آب راکد به مدت چند دقیقه پمپاژ چاه انجام شد و سپس اقدام به نمونه برداری شد. نمونه های آب برای آنالیز ایزوتوپ های نیترات قبل از ذخیره در بطری های پلی اتیلن استریل ۵۰ میلی لیتر با استفاده

<sup>1</sup> Cellulose-acetate Filters

شدند. برای محاسبه ضریب شباهت در ویژگی‌های کمی، روش‌های مختلفی مانند ضریب متوسط فاصله اقلیدسی<sup>۳</sup>، ضریب تفاوت شکل و ضریب کسینوس وجود دارد. روشی که در این پژوهش از آن استفاده شد، روش متوسط فاصله اقلیدسی بود (Güler et al., 2002) از مزایای این ضریب آن است که اگر ماتریس داده‌ها دارای مقدار از دست رفته‌ای باشد، باز هم می‌توان از آن استفاده کرد. این ضریب ( $e_{jk}$ ) از معادله زیر به دست می‌آید

$$e_{jk} = \left[ \sum_{i=1}^2 (X_{ij} - X_{ik})^2 \right]^{0.5} \quad (2)$$

که در این معادله  $X_{ij}$  مقدار صفت  $i$ ام برای فرد  $j$ ام است. در این پژوهش آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی بر اساس مقدار پارامترهای هیدروشیمیایی و ایزوتوپی شامل  $Mg^{2+}$ ، DO، EC،  $Ca^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $HCO_3^-$ ،  $SO_4^{2-}$ ،  $Cl^-$ ،  $NH_4^+$ ،  $NO_3^-$  و  $\delta^{15}N$  و  $\delta^{18}O$  انجام شد.

برای تعیین نرمال بودن توزیع داده‌های ایزوتوپی از آزمون کلموگروف-اسمیرونوف<sup>۴</sup> و برای بررسی اینکه آیا تفاوت معنی‌داری بین مقدار  $\delta^{15}N$ - $NO_3$  و  $\delta^{18}O$ - $NO_3$  در بخش‌های مختلف وجود دارد از آنالیز واریانس آزمون توکی<sup>۵</sup> برای مقایسه چندگانه در محیط نرم‌افزار SPSS استفاده شد.

#### ۲-۴- مدل اختلاطی ایزوتوپی بیزی

برای تعیین سهم نسبی منابع بالقوه نیترات آب زیرزمینی آبخوان و رامین از مدل ترکیبی SIAR استفاده شد. برای این هدف مجموعه‌ای از اندازه‌گیری‌های ایزوتوپی N ایستگاه همراه با توزیع  $k$  منبع به شرح زیر تعریف شد (Parnell et al., 2010)

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k p_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (3)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \sigma_{jk}^2)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{jk} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

که در این معادله

$X_{ij}$  مقدار ایزوتوپ  $i$  استگاه  $i$  است که  $i=1,2,3,\dots,N$

در آزمایشگاه شرکت آب منطقه‌ای تهران غلظت نیترات، آمونیوم و یون‌های اصلی با استفاده از دستگاه یون کروماتوگرافی (Basic IC. PLUS, IC. Metrohm, 883 Swiss) آنالیز شد. ترکیبات  $\delta^{15}N$ - $NO_3^-$  و  $\delta^{18}O$ - $NO_3^-$  در آزمایشگاه Environmental Hydrology دانشگاه کوماموتو ژاپن با استفاده از روش Bacterial denitrifier (Sigman et al., 2001) تعیین شدند. در این روش دقت اندازه‌گیری مقادیر  $\delta^{15}N$ - $NO_3^-$  برابر با  $\pm 0.2\%$  درصد و برای  $\delta^{18}O$ - $NO_3^-$  برابر با  $\pm 0.3\%$  درصد بود. همه نسبت‌های ایزوتوپی برحسب  $\%$  در مایل بر اساس معادله زیر بیان می‌شود

$$\delta(\%) = \frac{(R)_{\text{sample}} + (R)_{\text{standard}}}{(R)_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

که در این معادله

$R$  نسبت  $^{15}N/^{14}N$  یا  $^{18}O/^{16}O$  نمونه و استاندارد مقدار  $\delta^{15}N$  نسبت به اتمسفر و مقدار  $\delta^{18}O$  نسبت VSMOW<sup>۱</sup> است (Gonfiantini, 1978). نیترات موجود در آب از منابع مختلف نهشته‌های اتمسفری، کودها، نیتروژن خاک، فاضلاب‌های صنعتی، فاضلاب‌های انسانی و کودهای حیوانی منشأ می‌گیرد. همه این منابع مقادیر  $\delta^{15}N$ - $NO_3^-$  یا  $\delta^{18}O$ - $NO_3^-$  منحصر به فردی دارند.

#### ۲-۳- تحلیل آماری

آنالیز خوشه‌ای یک روش آماری برای گروه‌بندی داده‌ها با توجه به شباهت و درجه نزدیکی آن‌ها است. روش‌های مختلفی در خوشه‌بندی وجود دارد ولی خوشه‌بندی سلسله مراتبی<sup>۲</sup> یکی از پرکاربردترین روش‌ها در علوم زمین است و معمولاً در طبقه‌بندی داده‌های هیدروژئوشیمیایی کاربرد دارد (Güler et al., 2002, Suvedha et al., 2009)

در این پژوهش از روش خوشه‌بندی سلسله مراتبی Q-mode برای طبقه‌بندی نمونه‌های هیدروژئوشیمی در گروه‌های مجزا استفاده شد.

<sup>3</sup> Squared Euclidean Distances

<sup>4</sup> Kolmogorove Smirnov test

<sup>5</sup> Tukey Honest Significant Difference (THSD)

<sup>1</sup> Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)

<sup>2</sup> Hierarchical Clustering

Rayleigh محاسبه شد (Lewicka-Szczebak et al., 2014). به‌طور خلاصه، برای مناطق با تفریق ایزوتوپی، رابطه خطی بین تحول لگاریتمی نیترات باقیمانده و ترکیب ایزوتوپی نیترات (تجزیه و تحلیل رگرسیون خطی) برای این منظور اعمال شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تحلیل خوشه‌ای

بر اساس آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی ۳۸ نمونه آب زیرزمینی از لحاظ خصوصیات هیدروشیمیایی به سه خوشه (گروه‌های یک تا سه) تقسیم‌بندی شدند (شکل ۲-ا). نمونه‌های گروه یک، ۴۵ درصد از کل تعداد نمونه‌ها را تشکیل دادند که در نیمه شمالی و جنوبی آبخوان ورامین واقع شده‌اند (شکل ۲-ب). کاربری اراضی غالب این گروه کشاورزی است. این اراضی از طریق آب چاه و پساب تصفیه‌خانه جنوب تهران آبیاری می‌شود. نمونه‌های گروه دو (۲۹ درصد از کل نمونه‌ها) در بخش مرکزی قرار دارند (شکل ۲-ا).

$S_{jk}$  مقدار ایزوتوپ  $k$  (که  $k=1,2,3,\dots$ ) که دارای توزیع نرمال است ( $\mu_{jk}$  میانگین و  $\omega_{jk}$  انحراف معیار)،  $P_k$  سهم نسبی منبع  $k$  که با استفاده از مدل SIAR تخمین زده می‌شود،  $C_{ijk}$  فاکتور تفریق ایزوتوپی ایزوتوپ  $k$  که دارای توزیع نرمال است ( $\lambda_{ij}$  میانگین و  $\tau_{jk}$  انحراف معیار) و  $\varepsilon_{ij}$  خطای باقیمانده که دارای توزیع نرمال است (میانگین معادل صفر و انحراف معیار  $\sigma_j$ ). در این پژوهش، از مدل SIAR نه تنها برای تعیین سهم نسبی شش منبع غالب کودهای شیمیایی آمونیوم (AF)، پساب تصفیه شده جنوب تهران (TW)، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی (S&M)، رودخانه شور (SR)، بارندگی (P) و نیتروژن آلی خاک (SN) استفاده شد، بلکه این مدل برای ارزیابی تغییرات مکانی منابع نیترات در سه منطقه مختلف نیز به کار رفت. دو ایزوتوپ نیترات شامل  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  و  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$  و بنابراین  $z=2$  است. میانگین و انحراف معیار هر شش منبع نیترات (AF, TW, RS&AW, SR, P, SN) بر اساس پژوهش (Xue et al., 2009) تعیین شد. مقدار فاکتور ایزوتوپی برای هر محل ( $C_{jk}$ ) با استفاده از معادله

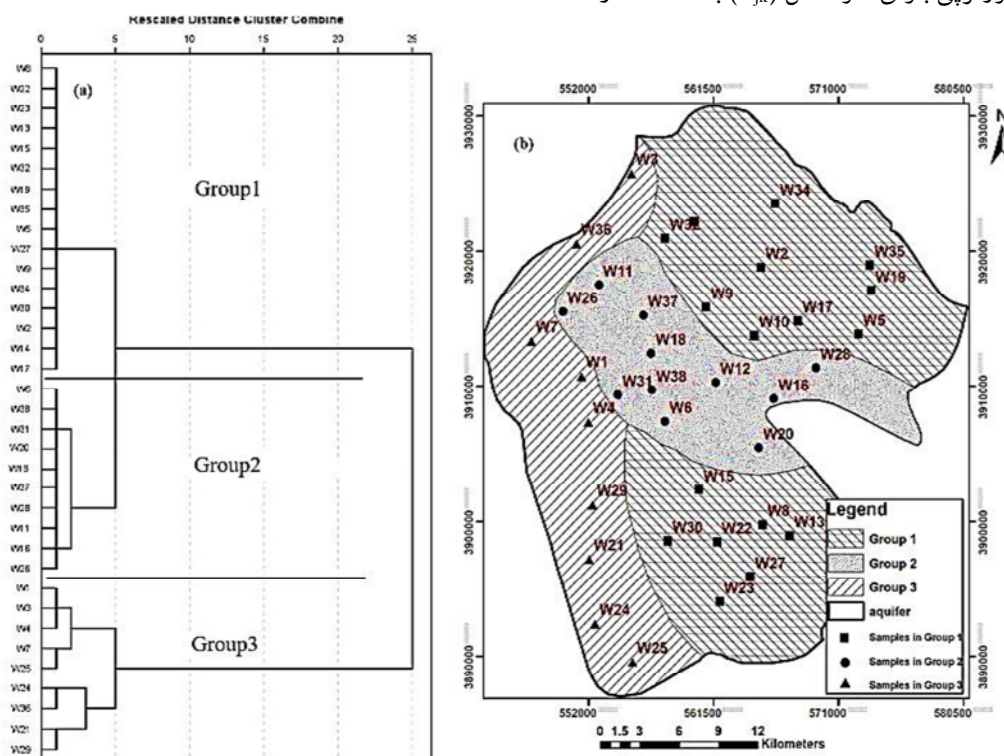


Fig. 2. (a) Dendrogram obtained by hierarchical cluster analysis and (b) distribution of hydrochemically characterized groups (1 to 3) for groundwater from the Varamin aquifer

شکل ۲- دندورگرام به دست آمده از آنالیز خوشه‌ای سلسله مراتبی (a) توزیع گروه‌های هیدروشیمیایی مشخص (۱ تا ۳) برای آب زیرزمینی آبخوان ورامین

جدول ۲- پارامترهای فیزیکی- شیمیایی و ایزوتوپ‌های پایدار در آبخوان آبرفتی ورامین

Table 2. Physico-chemical, and stable isotope parameters in Varamin aquifer

Parameter	Mean	Median	Mode	Std. Deviation	Range	Minimum	Maximum
EC (µs/cm)	2282.44	1101.00	453	2548.1	9907	453	10360
Do (mg/L)	4.27	5.15	1	2.439	8.3	0.4	8.7
NO <sub>3</sub> (mg/L)	21.542	16.115	0.5	17.134	79.130	0.450	79.58
NH <sub>4</sub> (mg/L)	0.332	0.120	0.030	0.466	1.730	0.010	1.740
Cl (mg/L)	283.89	109	26	376.74	1299	19	1318
δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> (%)	2.453	1.874	-0.580	2.158	7.854	-0.580	7.274
δ <sup>18</sup> O-NO <sub>3</sub> (%)	-8.229	-8.256	-9.626	0.756	3.458	-9.626	-6.167

تهران که در طول مسیر به آن ریخته می‌شود را منتقل می‌کند. غلظت گونه‌های مختلف نیتروژن مانند NO<sub>3</sub><sup>-</sup> و NH<sub>4</sub><sup>+</sup> برای تعیین پتانسیل مشکلات محیط‌زیستی به کار می‌رود (Galloway et al., 2004, Fewtrell, 2004)

غلظت نیترات نمونه‌های آب زیرزمینی در آبخوان ورامین از ۰/۴۵ تا ۷۹/۵۸ میلی‌گرم در لیتر تغییر می‌کند و در بعضی بخش‌ها مخصوصاً مناطق مرکزی و شرقی، غلظت نیترات بیشتر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی است (شکل ۳ و جدول ۲). غلظت نیترات در گروه‌های مختلف متفاوت است به طوری که در گروه دو، عمدتاً بیشتر از سایر گروه‌ها است در حالی که مقدار نیترات در گروه سه کمتر از سایر گروه‌ها است. غلظت آمونیوم در آبخوان ورامین از ۰/۰۱ تا ۱/۷۴ میلی‌گرم در لیتر تغییر می‌کند. گروه سه دارای بیشترین غلظت آمونیوم است. میانگین مقدار δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> در گروه سه نسبت به سایر گروه‌ها بیشتر است و بین ۱۲/۸ تا ۱۹/۲ (با مقدار میانگین ۱۶/۱ ± ۲/۱) تغییر می‌کند. مقدار δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> این گروه بیشتر از مقدار δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> در مناطق کشاورزی گزارش شده توسط (Kellman and Hillaire-Marcel, 2003) بین ۲/۹ تا ۱۴/۵ (Deutsch et al., 2005) بین ۲/۷ تا ۱۴/۶، (Johannsen et al., 2007) بین ۵- تا ۱۱/۸ و (Lefebvre et al., 2008) بین ۸/۲ تا ۱۱/۳ است. مقدار δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> برای گروه یک بین ۴/۲ تا ۱۳/۱ (با مقدار میانگین ۶/۹۷ ± ۲) و برای گروه دو بین ۸/۵ تا ۱۲/۱ (با مقدار میانگین ۱۰/۲ ± ۱/۱) تغییر می‌کند. میانگین مقدار δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> برای گروه یک، ۱/۹ ± ۲/۳ (۰/۴- تا ۷/۳)، گروه دو، ۰/۸ ± ۰/۶ (۰/۶- تا ۱/۹) و گروه سه، ۱/۴ ± ۶/۲ (۳/۶- تا ۸/۲) است. گروه سه بالاترین مقدار δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> را

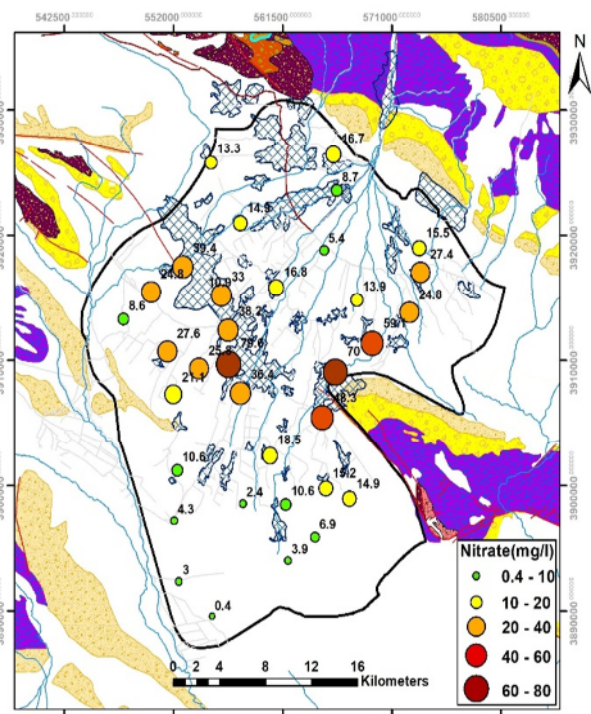


Fig. 3. Spatial variation of groundwater nitrate concentration in Varamin aquifer

شکل ۳- تغییرات مکانی غلظت نیترات آب زیرزمینی در دشت ورامین

جایی که ترکیبی از مناطق شهری و کشاورزی (بیشتر شهری) توسعه یافته است. نمونه‌های گروه سه (۲۶ درصد از کل نمونه‌ها) در بخش‌های غرب و جنوب غرب دشت واقع شده است. این اراضی که عمدتاً کاربری کشاورزی دارند، در مجاورت رودخانه شور قرار دارند و از طریق آن تغذیه می‌شود. در بعضی از اراضی به ویژه جنوب غرب دشت کشاورزان از طریق پمپ‌های سیار آب این رودخانه را به زمین‌های خود منتقل می‌کنند. رودخانه شور یک رودخانه فصلی است اما در تمام طول سال، فاضلاب‌های شهر



مؤید آن است که بارش‌ها و کودهای شیمیایی نیتراته، منشأ اصلی نیترات در دشت ورامین نیستند. تقریباً تمام نمونه‌ها در نمودار دوگانه  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- - \delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  در محدوده کودهای حیوانی/فاضلاب و نیتروژن آلی خاک قرار دارند که نشان می‌دهد کودهای حیوانی/فاضلاب و نیتروژن آلی خاک احتمالاً منشأ غالب نیترات در دشت ورامین هستند.

شناسایی منابع آلاینده نیترات با استفاده از نمودار دوگانه ایزوتوپ‌های نیترات ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  در مقابل  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ ) در بسیاری مطالعات به کار گرفته شده است (Urresti-Estala et al., 2015, Kendall et al., 2007, Fukada et al., 2003, Xu et al., 2016, Puig et al., 2017, Hosono et al., 2011, Hosono et al., 2013, Zhang et al., 2018)

با توجه به نمودار ترکیبی  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  در مقابل  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ، نمونه‌های گروه یک عمدتاً در بخش کودهای شیمیایی قرار گرفته‌اند. اکثر نمونه‌ها دارای مقدار متوسط  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  با مقدار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  کمتر از ۸٪ است که در شکل ۶ نشان داده شده است. در این گروه‌ها مقدار DO بیشتر از ۴/۵ میلی‌گرم در لیتر است، بنابراین فرایند دنیتریفیکاسیون به احتمال زیاد فرایند غالب در این مناطق نیست. با در نظر گرفتن کاربری اراضی در این بخش از دشت، منبع اصلی آلاینده نیترات، کودهای آمونیوم‌دار و فاضلاب استفاده شده برای آبیاری است. بعضی از نمونه‌های این گروه‌ها (واقع شده در نزدیکی دامداری‌ها) دارای مقدار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  بزرگ‌تر از ۱۰٪ است که می‌تواند ناشی از کودهای حیوانی دامداری‌ها باشد.

نسبت به سایر گروه‌ها دارد. بر اساس نتایج به‌دست آمده از آزمون کلموگروف-اسمیرونوف برای داده‌های  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  و  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  در محیط نرم‌افزار SPSS، P-Value به ترتیب برابر با ۰/۵۶۸ و ۰/۰۹۷ است و نشان از پذیرش فرض صفر است (بیشتر از ۰/۰۵ است). یعنی دلیلی برای رد این فرضیه که "نمونه مورد نظر از توزیع نرمال به‌دست آمده است"، وجود ندارد. به عبارتی توزیع نمونه‌ها، نرمال است. مقایسه مقدار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  هر سه گروه در نمودار جعبه‌ای در شکل ۴ آورده شده است.

### ۲-۳- تحلیل ایزوتوپی نیترات

مطابق شکل ۴ مقدار  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  و  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  نمونه‌های گروه سه بزرگ‌تر از گروه‌های یک و دو است. به علاوه بر اساس آزمون آنالیز واریانس توکی  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  و  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  گروه‌های مختلف، مشخص شد بین میانگین گروه‌های مختلف اختلاف معنی‌دار برای هر دو ایزوتوپ وجود دارد ( $P < 0/05$ ).

در این پژوهش از روش ایزوتوپ دوگانه نیترات ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ ) برای شناسایی منشأ غالب آلودگی نیترات در گروه‌های مختلف استفاده شد. مقدار  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  دشت ورامین که بین ۰/۵۷- تا ۷/۲۷٪ تغییر می‌کند (شکل ۵)، در مقایسه با مقدار  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  نهشته‌های اتمسفری (۲۵ تا ۷۵٪) و کودهای شیمیایی نیتراته (۱۷ تا ۲۵٪) (Fang et al., 2012, Jin et al., 2015, Xu et al., 2016, Xue et al., 2009, Xue et al., 2012)

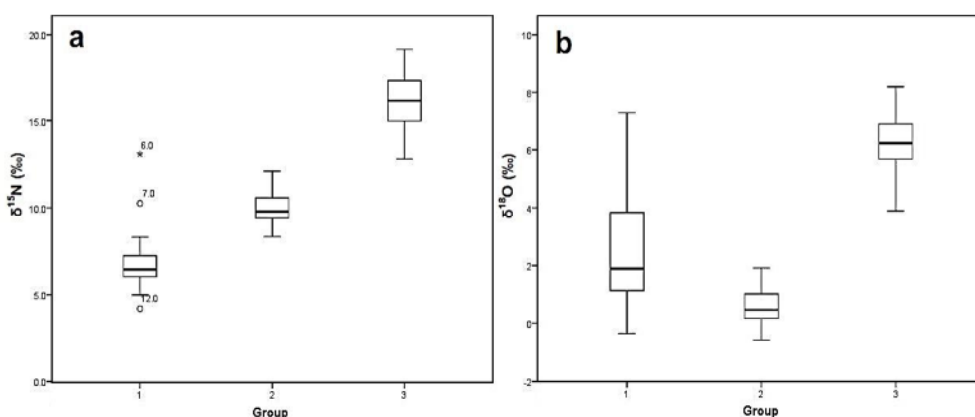


Fig. 4. Boxplots of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  (a) and  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  (b) observed in the three different groups during the sampling period

شکل ۴- نمودار جعبه‌ای مقادیر  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  (a) و  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  (b) مشاهده شده در

سه گروه مختلف طی دوره نمونه‌برداری

(2007) در این بخش، فرایند دنیتریفیکاسیون غالب نیست. کاربری اراضی غالب این بخش‌ها مسکونی است. فاضلاب این بخش‌ها از طریق چاه وارد زمین می‌شود، بنابراین غلظت زیاد نیترات در بخش مرکزی دشت می‌تواند ناشی از فاضلاب‌های شهری، فاضلاب تصفیه شده مورد استفاده برای آبیاری و همچنین کودهای شیمیایی باشد.

نمونه‌های گروه سه دارای کمترین غلظت نیترات و DO و مقدار زیاد ایزوتوپ‌های نیترات بود که بر روی خط دنیتریفیکاسیون قرار گرفته‌اند. کاربری اراضی این مناطق عمدتاً کشاورزی و در بعضی از بخش‌ها (غرب دشت) مسکونی است. این بخش‌ها در مجاورت رودخانه شور که در تمام طول سال فاضلاب‌های بالادست در آن جریان دارد قرار گرفته است و غیر از تغذیه این رودخانه به آبخوان در بعضی از بخش‌ها، از طریق ایستگاه‌های پمپاژ آب رودخانه برای کشاورزی منتقل می‌شود. شرایط احیایی ایجاد شده باعث بروز فرایند دنیتریفیکاسیون در این بخش شده است. ترکیب ایزوتوپی اولیه نمونه‌های این مناطق عمدتاً می‌تواند کودهای شیمیایی و فاضلاب نفوذی از رودخانه شور باشد.

واضح است که باید با ورودی‌های پیچیده و متغیر نیترات مقابله کرد. اطلاعات قابل اطمینان در مورد همه منابع غالب نیترات را نمی‌توان با استفاده از نمودار دوگانه ایزوتوپ‌های نیترات به دست آورد. بنابراین برای رسیدن به این هدف، یک تکنیک کمی‌تر بر اساس مدل اختلاط ایزوتوپی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۳- تعیین سهم نسبی منابع مختلف نیترات

در این پژوهش، رابطه بین مقدار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  در نمودار دوگانه ایزوتوپ‌های نیترات نشان داده است. برای نمونه‌های گروه‌های یک و دو در طول دوره نمونه‌برداری هیچ نشانه آشکاری از فرایند دنیتریفیکاسیون وجود ندارد. علاوه بر آن، غلظت‌های DO اندازه‌گیری شده در نمونه‌های این دو گروه بیشتر از ۳ میلی‌گرم در لیتر بود. بنابراین فرض می‌شود فرایند دنیتریفیکاسیون در این نمونه‌ها رخ نداده است. در خصوص نمونه‌های گروه سه همان‌گونه که در شکل‌های ۵ و ۶ مشخص است، نمونه‌ها در اطراف خط دنیتریفیکاسیون واقع شده‌اند بنابراین می‌توان فرض کرد این فرایند در این نمونه‌ها اتفاق افتاده است. علاوه بر آن، غلظت کم نیترات و مقدار DO در نمونه‌های این گروه مؤید این فرایند است. از مدل

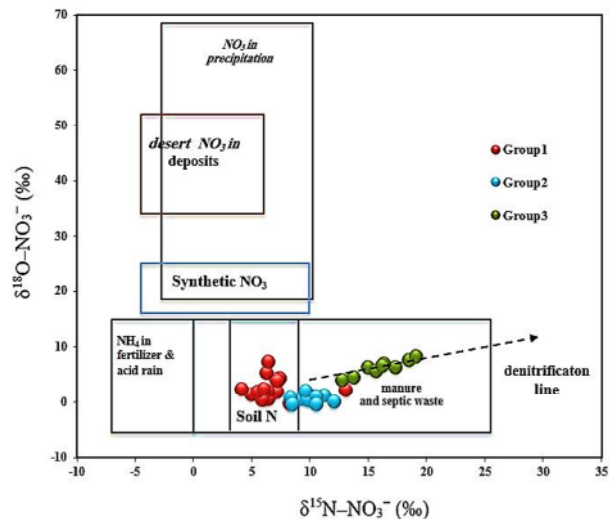


Fig. 5.  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  versus  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  diagram for samples collected from the Varamin plain and the compositional areas of possible source materials and trend of denitrification line follow (Kendall et al., 2007).

شکل ۵- نمودار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  در مقابل  $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$  برای نمونه‌های جمع‌آوری شده از دشت ورامین و محدوده‌های منابع نیترات و روند خط denitrification بر گرفته از (Kendall et al., 2007)

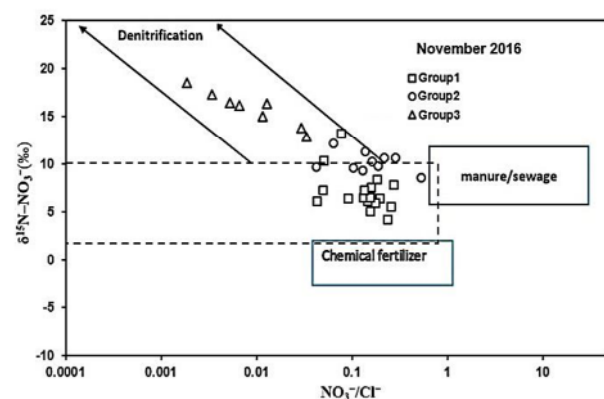
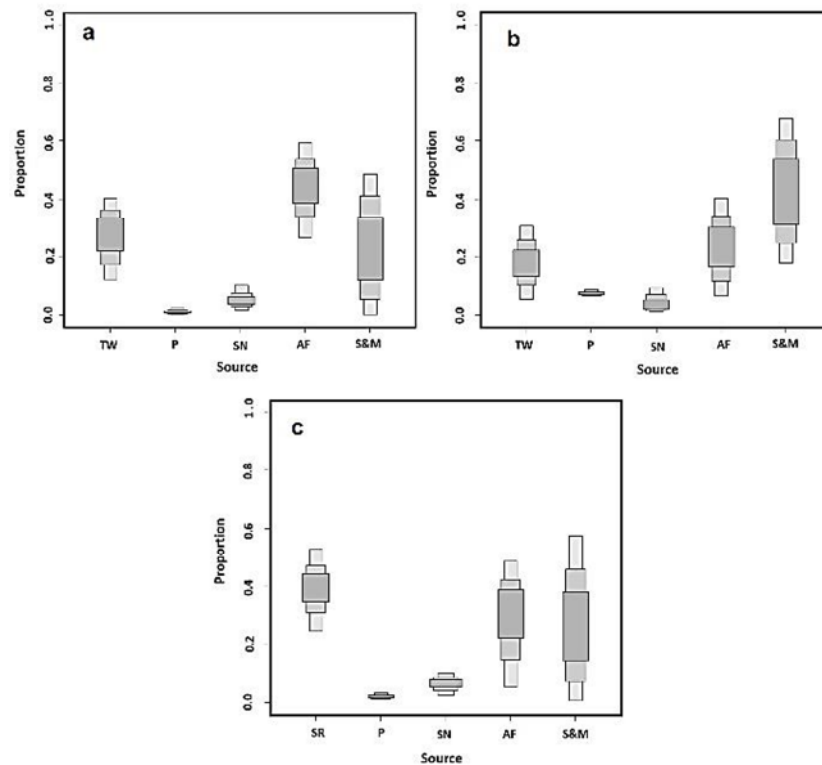


Fig. 6. Diagram showing the relationships between nitrogen isotope ratio of  $\text{NO}_3^-$  versus  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  molar ratio for groundwater samples from the Varamin aquifer

شکل ۶- نمودار نشان دهنده رابطه بین ایزوتوپ نیتروژن  $\text{NO}_3^-$  در مقابل نسبت  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  برای نمونه‌های آبخوان ورامین

اکثر نمونه‌های گروه دو دارای نسبت بالای  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  با مقدار  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  بیشتر از ۸٪ است، که نشان دهنده نیترات ناشی از فاضلاب است (شکل ۶). نسبت ایزوتوپی نیتروژن نیترات در کودهای حیوانی و فاضلاب انسانی با ایزوتوپ سنگین در محدوده ۸ تا ۲۵٪ غنی می‌شود (Widory et al., 2013, Kendall et al., 2007).



**Fig. 7.** Proportional contribution of five potential  $\text{NO}_3^-$  sources for three groups (a), (b) and (c) estimated by SIAR. Treated wastewater (TW), Precipitation (P), Organic soil nitrogen (SN), Ammonium fertilizer (AF), Sewage and manure (S&M) and Shour river (SR)

شکل ۷- توزیع نسبی پتانسیل پنج منبع نیترات برای سه گروه ۱ (a)، ۲ (b) و ۳ (c) تخمین زده شده به وسیله مدل SIAR. پساب تصفیه شده جنوب تهران (TW)، بارندگی (P)، نیتروژن آلی خاک (SN)، کودهای شیمیایی آمونیوم (AF)، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی (S&M) و رودخانه شور (SR)

بیشترین سهم را دارند. در گروه سه، فاضلاب نفوذی از رودخانه شور بیشترین سهم را در آلودگی نیترات این بخش‌ها با احتمال میانگین بین ۳۴ و ۴۵ درصد دارد و بعد از آن کودهای شیمیایی و فاضلاب‌های انسانی و حیوانی بیشترین سهم را در آلودگی نیترات این بخش‌ها دارد. در هر سه گروه، نیتروژن آلی خاک و نیترات موجود در باران کمترین سهم را در آلودگی کل دشت دارد. نتایج نشان داد که با توجه به کاربری‌های اراضی، سهم منابع آلاینده نیترات متفاوت است که این نتایج با نتایج به دست آمده از پژوهش‌های قبلی مطابقت دارد. (Went et al., 2018, Xue et al., 2012)

نمودار به دست آمده از مدل SIAR را می‌توان به‌عنوان اثر انگشت<sup>۱</sup> منابع بالقوه نیترات برای نقاط نمونه‌برداری به کار برد، زیرا نه تنها منابع غالب نیترات را نشان می‌دهند، بلکه سایر منابع

SIAR برای تعیین سهم نسبی نیترات شش منبع بالقوه نیترات (AF, TW, RS&AW, SR, P, SN) در سه گروه تعریف شده بر اساس مقدار  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  نمونه‌های آب استفاده شد. مقدار  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  پتانسیل منابع آلودگی نیترات بر اساس منابع علمی در شکل ۵ آورده شده است.

خروجی‌های مدل اختلاط ایزوتوپی SIAR تغییرات زیادی در سهم شش منبع بالقوه نیترات آبخوان و رامین را نشان داد. حدود تغییرات هر منبع در هر سه گروه در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد در گروه یک، کودهای شیمیایی با احتمال میانگین بین ۳۸ و ۵۲ درصد و بعد از آن فاضلاب تصفیه شده منتقل شده برای آبیاری، به ترتیب بیشترین سهم را در آلودگی نیترات دارند. در گروه دو، بیشترین سهم در آلودگی نیترات این بخش‌ها را فاضلاب‌های انسانی و حیوانی با احتمال میانگین بین ۳۳ و ۵۴ درصد دارد و بعد از آن، کودهای شیمیایی و فاضلاب تصفیه شده

<sup>1</sup> Fingerprint

شده برای آبیاری در گروه یک، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی در گروه دو و فاضلاب نفوذی و کودهای شیمیایی در گروه سه بیشترین سهم آلودگی نترات را در این بخش‌های دشت دارند.

نتایج نشان داد که مدل اختلاط بیزی با استفاده از نسبت‌های ایزوتوپ‌های پایدار N و O در نترات می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تخمین سهم نسبی منابع نترات در آب‌های زیرزمینی استفاده شود. خروجی مدل SIAR، تغییرات زیادی در سهم شش منبع بالقوه نترات منطقه را نشان می‌دهد. این مدل به‌صورت اثر انگشت منابع بالقوه نترات را مشخص و متمایز می‌کند زیرا نه تنها سهم نسبی منابع غالب نترات را نشان می‌دهد بلکه سهم نسبی دیگر منابع آلاینده‌ای که از روش کلاسیک ایزوتوپ‌های دوگانه نترات قابل شناسایی نیست نیز به‌دست می‌آورد. مدل SIAR یک روش قابل اعتماد برای ارزیابی تغییرات مکانی و نیز زمانی منابع مختلف نترات است.

#### ۵- قدردانی

به این وسیله از آقای دکتر هوسونو ریاست محترم آزمایشگاه هیدرولوژی و ایزوتوپی دانشگاه کوماموتو ژاپن و سرکارخانم مهندس آکومورا کارشناس آزمایشگاه که ما را در انجام آنالیزهای ایزوتوپی یاری نمودند، صمیمانه تشکر می‌شود.

مهم نترات که نمی‌توان از شکل ۵ به وجود آن‌ها پی برد را نشان می‌دهد. بجز این موارد، از طریق این مدل، تغییرات مکانی و زمانی در سهمیه منابع مختلف نترات مشخص می‌شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تغییرات مکانی در سهم نسبی منابع مختلف نترات آبخوان آبرفتی ورامین واقع در جنوب شرق تهران با استفاده از شاخص‌های ایزوتوپی و شیمیایی و همچنین مدل اختلاط ایزوتوپی SIAR برای زون‌های مختلف تعیین شده به وسیله آنالیز خوشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس تغییرات فضایی ایزوتوپ‌های  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  و  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  در نمودار دوگانه ایزوتوپ‌های نترات همزمان با بررسی تغییرات پارامترهای شیمیایی مانند غلظت نترات و آمونیوم و نمودار ترکیبی  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  نسبت به  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  و کاربری اراضی دشت منابع اصلی نترات در گستره مورد بررسی شامل کودهای شیمیایی آمونیوم (AF)، پساب تصفیه شده جنوب تهران (TW)، فاضلاب‌های انسانی و حیوانی (S&M)، رودخانه شور (SR)، بارندگی (P) و نیتروژن آلی خاک (SN) است. سهم نسبی نترات بخش‌های مختلف با استفاده از مدل اختلاط ایزوتوپی بیزی در مدل SIAR تعیین شد. بر اساس نمودارهای به‌دست آمده از مدل SIAR، کودهای شیمیایی و فاضلاب تصفیه

#### References

- Casciotti, K. L., Sigman, D. M., Hastings, M. G., Böhlke, J. & Hilkert, A. 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry*, 74(19), 4905-4912.
- Deutsch, B., Liskow, I., Kahle, P. & Voss, M. 2005. Variations in the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of nitrate in drainage water of two fertilized fields in Mecklenburg-Vorpommern (Germany). *Aquatic Sciences*, 67(2), 156-165.
- El Gaouzi, F.-Z. J. 2012. Using  $\text{d}^{15}\text{N}$  and  $\text{d}^{18}\text{O}$  measurements to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France). *Applied Geochemistry*, 35, 230-243.
- Fang, Y., Koba, K., Makabe, A., Zhu, F., Fan, S., Liu, X., et al. 2012. Low  $\delta^{18}\text{O}$  values of nitrate produced from nitrification in temperate forest soils. *Environmental Science and Technology*, 46(16), 8723-8730.
- Fewtrell, L. 2004. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1371-1374.
- Fukada, T., Hiscock, K. M., Dennis, P. F. & Grischek, T. 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, 37(13), 3070-3078.
- Galloway, J. N., Dentener, F. J., Capone, D. G., Boyer, E. W., Howarth, R. W., Seitzinger, S. P., et al. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2), 153-226.

- Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., et al. 2008. Transformation of the nitrogen cycle. Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 320(5878), 889-892.
- Gonfiantini, R. 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271(5645), 534-536.
- Grimmeisen, F., Lehmann, M., Liesch, T., Goeppert, N., Klinger, J., Zopfi, J., et al. 2017. Isotopic constraints on water source mixing, network leakage and contamination in an urban groundwater system. *Science of the Total Environment*, 583, 202-213.
- Gu, B., Ge, Y., Chang, S. X., Luo, W. & Chang, J. 2013. Nitrate in groundwater of China: sources and driving forces. *Global Environmental Change*, 23(5), 1112-1121.
- Güler, C., Thyne, G. D., Mccray, J. E. & Turner, K. A. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, 10(4), 455-474.
- Hosono, T., Tokunaga, T., Kagabu, M., Nakata, H., Orishikida, T., Lin, I.-T., et al. 2013. The use of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. *Water Research*, 47(8), 2661-2675.
- Hosono, T., Wang, C.-H., Umezawa, Y., Nakano, T., Onodera, S.-I., Nagata, T., et al. 2011. Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area. *Journal of Hydrology*, 397(1-2), 23-36.
- Jackson, A. L., Inger, R., Bearhop, S. & Parnell, A. C. 2009. Erroneous behaviour of MixSIR, a recently published Bayesian isotope mixing model: a discussion of Moore & Semmens (2008). *Ecology Letters*, 12(3), E1-E5.
- Jin, Z., Qin, X., Chen, L., Jin, M. & Li, F. 2015. Using dual isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in the West Lake watershed, eastern China. *Journal of Contaminant Hydrology*, 177, 64-75.
- Johannsen, A., Dähnke, K. & Emeis, K. 2008. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea. *Organic Geochemistry*, 39(12), 1678-1689.
- Kellman, L. & Hillaire-Marcel, C. 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 95(1), 87-102.
- Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Elsevier, 519-576.
- Kendall, C., Elliott, E. M. & Wankel, S. D. 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2, 376-449.
- Lee, K.-S., Bong, Y.-S., Lee, D., Kim, Y. & Kim, K. 2008. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$  values. *Science of the Total Environment*, 395(2-3), 117-124.
- Lefebvre, S., Clément, J.-C., Pinay, G., Thenail, C., Durand, P. & Marmonier, P. 2007.  $^{15}\text{N}$ -nitrate signature in low-order streams: effects of land cover and agricultural practices. *Ecological Applications*, 17, 2333-2346.
- Lewicka-Szczebak, D., Well, R., Köster, J. R., Fuß, R., Senbayram, M., Dittert, K., et al. 2014. Experimental determinations of isotopic fractionation factors associated with  $\text{N}_2\text{O}$  production and reduction during denitrification in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134, 55-73.
- Matiatos, I. 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: a case study of Asopos basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 541, 802-814.
- Miller, M. P., Tesoriero, A. J., Capel, P. D., Pellerin, B. A., Hyer, K. E. & Burns, D. A. 2016. Quantifying watershed-scale groundwater loading and in-stream fate of nitrate using high-frequency water quality data. *Water Resources Research*, 52, 330-347.
- Moore, J. W. & Semmens, B. X. 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. *Ecology Letters*, 11, 470-480.



- Nejatijahromi, Z., Nassery, H., Nakhaei, M. & Alijani, F. 2018. Assessment of the quality of groundwater for drinking purposes in Varamin aquifer: heavy metals contamination. *Iranian Journal of Health and Environment*, 10, 572-559. (In Persian)
- Parnell, A. 2008. *SIAR: stable isotope analysis in R*. <<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>>
- Parnell, A. C., Inger, R., Bearhop, S. & Jackson, A. L. 2010. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation. *PLoS ONE*, 5 (3), e9672.
- Puig, R., Soler, A., Widory, D., Mas-Pla, J., Domènech, C. & Otero, N. 2017. Characterizing sources and natural attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi-isotope approach. *Science of the Total Environment*, 580, 518-532.
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M. & Böhlke, J. 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73, 4145-4153.
- Singleton, M., Esser, B., Moran, J., Hudson, G., Mcnab, W. & Harter, T. 2007. Saturated zone denitrification: potential for natural attenuation of nitrate contamination in shallow groundwater under dairy operations. *Environmental Science and Technology*, 41, 759-765.
- Suvedha, M., Gurugnanam, B., Suganya, M. & Vasudevan, S. 2009. Multivariate statistical analysis of geochemical data of groundwater in Veeranam catchment area, Tamil Nadu. *Journal of the Geological Society of India*, 74(5), 573-578.
- Urresti-Estala, B., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., Soler, A., Sánchez-García, D. & Carrasco-Cantos, F. 2015. Application of stable isotopes ( $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ ,  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ,  $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain). *Science of the Total Environment*, 506, 46-57.
- Wang, M., Lu, B., Wang, J., Zhang, H., Guo, L. & Lin, H. 2016. Using dual isotopes and a bayesian isotope mixing model to evaluate nitrate sources of surface water in a drinking water source watershed, East China. *Water*, 8, 355-371.
- Wen, X., Feng, Q., Lu, J., Wu, J., Wu, M. & Guo, X. 2018. Risk assessment and source identification of coastal groundwater nitrate in northern China using dual nitrate isotopes combined with Bayesian mixing model. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24, 1043-1057.
- WHO 2011. *Guidelines for drinking-water quality*, World Health Organization, Geneva.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Bronders, J., Tirez, K. & Boeckx, P. 2013. Improving the management of nitrate pollution in water by the use of isotope monitoring: the  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  triptych. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 49, 29-47.
- Xu, S., Kang, P. & Sun, Y. 2016. A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1133-1148.
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., et al. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Research*, 43, 1159-1170.
- Xue, D., De Baets, B., Botte, J., Vermeulen, J., Van Cleemput, O. & Boeckx, P. 2010. Comparison of the silver nitrate and bacterial denitrification methods for the determination of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate in surface water. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, 833-840.
- Xue, D., De Baets, B., Van Cleemput, O., Hennessy, C., Berglund, M. & Boeckx, P. 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environmental Pollution*, 161, 43-49.
- Yue, F.-J., Li, S.-L. & Hu, J. 2015. The contribution of nitrate sources in Liao Rivers, China, based on isotopic fractionation and Bayesian mixing model. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13, 16-20.
- Zhang, Q., Wang, H. & Wang, L. 2018. Tracing nitrate pollution sources and transformations in the over-exploited groundwater region of North China using stable isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 218, 1-9.