Determination of Trace Amount of Arsenic in Drinking Water Using Neutron Activation Method and Health Impact Assessment

Baraty, A.H. (M.Sc)

Dept. of Medical Physics, Kordestan University

Abstract

One of the poisonous trace elements in priodic table is Arsenic. The existence of this element in the food cycle of mankind can bring about seriously critical consequences. In this article, the level of Arsenic in drinking water of 16 villages in Kordistan province, one of the western provinces in iran, has been measured by neutron activation method and the results compared with WHO standards.

The results indicate that the level of Arsenic in the local drinking or non drinking springs in this area is hundreds times more than the WHO recommended amount of Arsenic, i.e 3.76 +26% ppm. Morevoer, the concentration level of Arsenic in the scalp hair of the residents of these villages is ten times more than the reference group ($P<0.05$). The existence of Arsenic in drinking water leads to numerous non - hygienic consequences for the residents of these areas. Some of the consequences can be death as a result of the viscera and lung cancer, hyperkeratosis of palms and soles and the gangren desease.

تعیین مقادیر کم غلظت آرسنیک در آب شرب به روش اکتیواسیون نوترونی و بررسی اثرات بهداشتی آن

امیر هوشنگ براتی *

چکیده

یکی از عناصر کم مقدار و سمی جدول تناوبی آرسنیک است. وجود این عنصر در چرخه غذایی انسان‌ها می‌تواند نتایج وخیمی در بر داشته باشد. یکی از راه‌های ورود آن به بدن از طریق آب آشامیدنی است. در این مقاله، مقدار آرسنیک در آب‌های آشامیدنی ۱۶ روستا از روستاهای نجف‌آباد بیجار در استان کردستان که از آلودگی به آن رنج می‌برند به روش اکتیواسیون نوترونی اندازه‌گیری و با استاندارد (WHO)[1] مقایسه گردید و مشخص شد که سطح آرسنیک در برخی از چشمه‌های آب شرب و غیر شرب این منطقه صدها برابر مقدار مجاز توصیه شده از سوی سازمان بهداشت جهانی است. همچنین مقدار غلظت آرسنیک در موی سر افراد مقیم منطقه آلوده ده‌ها برابر گروه شاهد است. وجود این عنصر در آب آشامیدنی باعث اثرات غیر بهداشتی متعددی در ساکنین این مناطق شده است. از جمله این اثرات می‌توان مرگ در اثر سرطان ریه و احشاء، شاخی شدن[2] شدید کف دست‌ها و پاها و قانقاریا را نام برد.

مقدمه

در جدول تناوبی عناصری وجود دارند که وجود مقدار کم آنها (ppm-ppb) در چرخه غذایی انسان‌ها نقش بیولوژیکی مهمی را ایفا می‌کند. این نقش در سلامتی انسان‌ها در مورد برخی عناصر، مفید و در مورد برخی مضرند. تعیین غلظت این گونه عناصر با توجه به نقش بیولوژیکی مهم آنها همواره مورد توجه محققین بوده است. به موازات پیشرفت تکنولوژی و ازدیاد جمعیت و آلودگی‌های محیط زیست، شناسایی این عناصر، مقدار و ترکیبات آن‌ها در تعیین سلامتی انسان‌ها و محیط زیست او از مسائل مهم جامعه بشری است. وجود عناصر کم مقدار[3] درگستره قسمت در میلیون (ppm) و قسمت در بیلیون (ppb) در چرخه غذایی انسان‌ها به دو دسته، ضروری و مفید و غیر ضروری و مضر تقسیم می‌شوند. مبنای غیر ضروری بودن، علم کنونی انسان‌ها است. در این تقسیم‌بندی آرسنیک جزء عناصر احتمالاً ضروری بدن محسوب می‌شود [۱]. میزان غلظت مجاز آن در بافت‌های کراتین‌دار مانند مو و ناخن که از جمله بافت‌هایی هستند که آرسنیک را در خود نگه می‌دارند بین ۰/۲-۰/۴ppm گزارش شده است [۲].

آرسنیک هم در ترکیبات معدنی و هم در ترکیبات آلی یافت می‌شود، تاکنون بیش از ۱۵۰ ترکیب آلی و معدنی آن شناخته شده است [۳]. ترکیبات معدنی آن بیشتر به صورت ترکیبات سه ظرفیتی و پنج ظرفیتی یافت می‌شود. از جمله این ترکیبات می‌توان از $HASO_2$, $FeAS_2$,ASO_3 ,AS_2O_5 ,

* - کارشناس ارشد فیزیک پزشکی و عضو هیأت علمی دانشگاه کردستان

1- World Health Organization

2- Keratosis

3- Trace Element

AS_2S_3 و $CUAS_2S_5$, ... و ترکیبات آلی مانند $HASO_3$, CH_3ASH_2, H_3ASO_4 , ... نام برد. در بین ترکیبات مختلف آرسنیک ترکیبات معدنی از مسمومیت زایی بیشتری برخوردارند و از بین ترکیبات معدنی فرم تری‌اکسید آن از سمیت بیشتری برخوردار است [۴ و ۵]. برای سنجش آرسنیک در آب و نمونه‌های بیولوژیک، روش‌های مختلفی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان از طیف سنجی جذب اتمی (ETAAS)[1]، طیف سنجی نشر اتمی (AES)[2]، نشر تابش‌های X القا شده توسط پروتون (Pixi)[3] و اکتیواسیون نوترونی (NAA)[4] نام برد. در این مقاله از روش اخیر استفاده شده است. اولین مورد مشاهده شده دال بر وجود این عنصر در آب‌های آشامیدنی منطقه نجف‌آباد بیجار با مراجعه ساکنین مسموم آن به مراکز کلینیکی گزارش شده است. ولی چون در استان امکان سنجش این عنصر در سطح ppm-ppb وجود نداشته متأسفانه آلودگی آب‌های منطقه بر طرف نشده است و افراد مقیم در حال حاضر نیز از مسمومیت‌های مزمن با آرسنیک (CAP)[5] رنج می‌برند. این تحقیق به منظور تعیین مقدار غلظت آرسنیک در آب‌های آشامیدنی منطقه در سطح ۱۶ روستا و همچنین مقدار غلظت آرسنیک موجود در موی سر افراد مقیم که به نحوی از مسمومیت مزمن با آن رنج می‌برند، به روش اکتیواسیون نوترونی انجام شده است.

مواد و روش‌ها

الف - روش جمع‌آوری و آماده سازی نمونه‌ها

۱- نمونه‌های آب آشامیدنی را از محل جوشش چشمه‌ها و یا از لوله شرب با استفاده از سرنگ استریل برداشته و درون ظروف پلی اتیلن خالص که قبلاً با استفاده از آب مقطر دوبار تقطیر شده، کاملاً تمیز می‌شوند می‌ریزیم. بعد از توزین نمونه‌ها درب آن‌ها را کاملاً می‌پوشانیم.

۲- نمونه‌های بیولوژیک از ته موی سر افراد مقیم منطقه آلوده (۲۰ نمونه) تهیه و ۲۰ نمونه از افراد مقیم منطقه غیر آلوده به عنوان شاهد استفاده شد. نمونه‌های مو به خاطر تجمع آرسنیک در بافت‌های کراتین‌دار شاخص مناسبی برای سنجش خواهد بود.

برای زدودن هر نوع آلودگی از نمونه‌های مو ابتدا آن‌ها را با ستون (مرک آلمان) کاملاً شستشو دادیم تا چربی و دیگر آلودگی‌هایی که در حلال آلی پاک می‌شوند، زدوده شوند. سپس با آب مقطر دوبار تقطیر شده نمونه‌ها را شستشو داده و در پایان آن‌ها را در الکل طبی ۹۶٪ قرار می‌دهیم تا آلودگی بیولوژیکی احتمالی آن نیز بر طرف گردد.

نمونه‌ها توزین شده و درون ظروف پلی‌اتیلن خالص (Z=۶) لاک و مهر می‌شوند و در این مرحله نمونه‌ها برای تابش‌دهی آماده هستند.

۳- با توجه به این که اندازه گیری به روش اکتیواسیون نوترونی به دو صورت انجام می‌شود (مطلق و مقایسه‌ای) و روش مقایسه‌ای راحت‌تر و دقیق‌تر است، بنابراین روش مقایسه‌ای، انتخاب و در نتیجه اقدام به تهیه نمونه‌های استاندارد آرسنیک در غلظت‌های مختلف گردید تا این نمونه‌ها همراه نمونه‌های آب و مو تابش‌دهی شود و از طریق مقایسه، مقدار آرسنیک موجود در نمونه‌ها مشخص گردد.

ب - روش اندازه گیری

نمونه‌های آب و مو، با جرم مشخص همراه با نمونه‌های استاندارد به مدت ۳۰-۱۵ دقیقه درون قلب رآکتور تحقیقاتی سازمان انرژی اتمی ایران مورد تابش نوترون‌های حرارتی قرار گرفته و طبق واکنش زیر اکتیو می‌شوند :

$$^{75}_{33}AS + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{76}_{33}AS \rightarrow ^{76}_{34}Se + ^{0}_{-1}\beta + \gamma$$

برای آنالیز و سنجش مقدار اکتیویته نمونه‌های تابش‌دهی شده بعد از یک نیمه عمر (۲۶/۴ ساعت) با استفاده از نرم‌افزار OmniGam و با استفاده از آشکارساز فوق خالص ژرمانیم (HPG-e) مقدار اکتیویته هر نمونه با استفاده از طیف گام‌های منتشر شده در انرژی ۵۵۹/۱kev سنجش و از طریق مقایسه با نمونه‌های استاندارد طبق روابط ریاضی زیر میزان آرسنیک

1- Electro Thermal Atomic Absorption Spectroscopy
2- Atomic Emission Spectroscopy
3- Particle Induced X-ray Emission
4- Neutron Activation Analysis
5- Chronic Arsenicap Poisoning

موجود در هر نمونه مشخص گردید.

$$A_{sa}=N_{sa}\,\sigma\varphi(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t_d}=N_a\,\frac{m_{sa}\,\sigma\varphi}{M}(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t_d}$$

$$A_{st}=N_{st}\,\sigma\varphi'(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t_d}=N_a\,\frac{m_{st}\,\sigma\varphi'}{M}(1-e^{-\lambda t})e^{-\lambda t_d}$$

$$\frac{A_{sa}}{A_{st}}=\frac{m_{sa}}{m_{st}}\longrightarrow m_{sa}=\frac{A_{sa}}{A_{st}}\,m_{st}$$

Na: عدد آووگادرو

σ: سطح مقطع برخورد

φ و φ': شار نوترون

A_{sa} و A_{st}: به ترتیب اکتیویته نمونه و استاندارد

σ: ثابت تلاشی

t و t_d: به ترتیب مدت زمان تابش‌دهی نمونه‌ها و فاصله زمانی قطع تابش‌دهی تا زمان شمارش نمونه‌ها

N_{sa} و N_{st}: تعداد اتم‌های ارسنیک موجود در نمونه‌ها و استانداردها

m_{sa} و m_{st}: به ترتیب جرم آرسنیک موجود در نمونه و استاندارد.

نتایج آنالیز مقدار آرسنیک در نمونه‌های آب و مو در جداول ۱ تا ۳ آمده است.

متوسط غلظت آرسنیک موجود در آب‌های آشامیدنی منطقه آلوده، منطقه سالم، با متوسط میزان غلظت آرسنیک موی سر افراد مسموم و سالم در جدول ۴ آمده است.

جدول ۱ - نتایج آنالیز مقدار آرسنیک موجود در نمونه‌های آب.

ردیف	کد و شماره نمونه	کد محل نمونه	مقدار آرسنیک موجود در نمونه (PPM)	آلوده (pollution) یا غیر آلوده (Non-pollution)
۱	$BM_{۷}$	BN	۰/۱۸۷±(۱/۳٪)	p
۲	$BW_{۸}$	A-B۱	۰/۲۰۵۳±(۳/۳٪)	p
۳	$BW_{۹}$	A-B۱	۰/۲۰۶±(۲/۴٪)	p
۴	$BW_{۱۳}$	A-B۳	۰/۲۰۵±(۳/۳٪)	Non-p
۵	$BW_{۲۱}$	GH-L۱	٪۹±(۱٪)	p
۶	$BW_{۲۳}$	B-SH۱	٪۲±(۳٪)	p
۷	$BW_{۲۵}$	B-SH۳	٪۸±(۲٪)	p
۸	$BW_{۲۶}$	B-SH۴	۰/۴۴±(۶٪)	p
۹	$BW_{۳۲}$	A-A۱	۱/۴۸±(۰/۳٪)	p
۱۰	$BW_{۳۴}$	G-	٪۴۲±(۷٪)	p
۱۱	$BW_{۳۵}$	A-A۲	۰/۱۱۸±(۱/۵٪)	p
۱۲	$BW_{۳۶}$	H-KH	٪۴۱±(۱/۸٪)	p
۱۳	$BW_{۲۷}$	B-SH۵	٪۴۷±(۲٪)	p
۱۴	$BW_{۳۳}$	A-A۲	٪۲۱±(۶/۷٪)	p
۱۵	$BW_{۱۴}$	M-A۲	٪۲۸±(۷/۵٪)	p
۱۶	$BW_{۳۱}$	z-KH	٪۲۴±(۸/۷٪)	p
۱۷	$BW_{۳۷}$	SN	٪۲±(۲٪)	Non-p

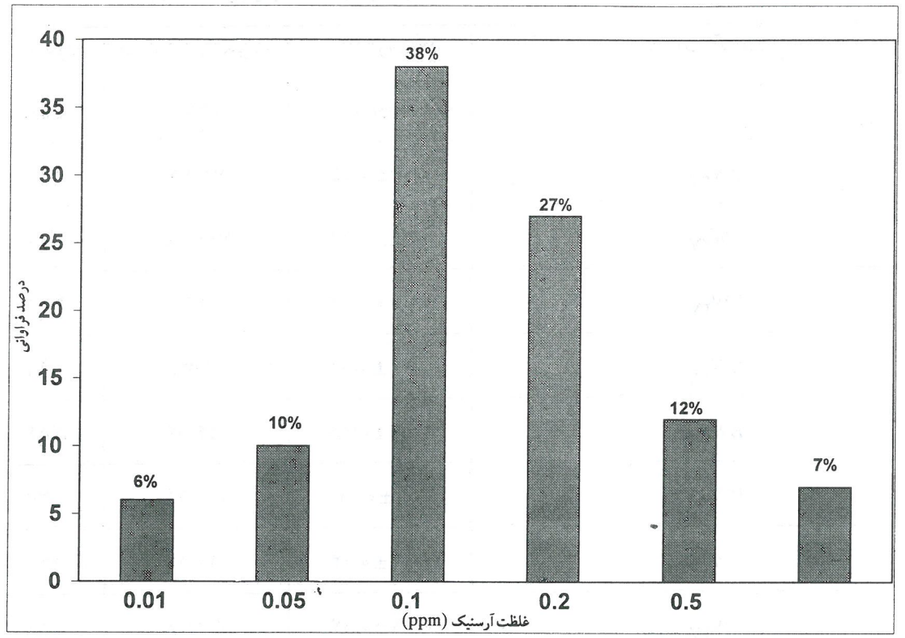
این منابع طبق توصیه و استاندارد سازمان بهداشت جهانی آلوده محسوب می‌شوند [۱]

جدول ۲- نتایج آنالیز مقدار آرسنیک موجود در نمونه‌های موی سر افراد مقیم منطقه آلوده.

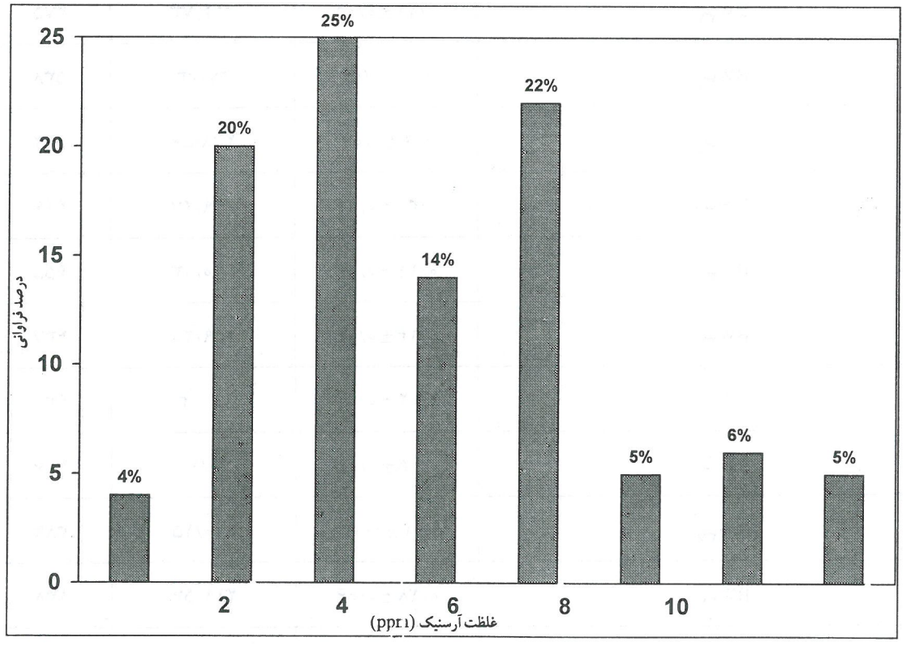
شماره نمونه	وزن نمونه (mg)	مقدار اکتیویته ویژه ($\frac{Bq}{gr}$)	مقدار آرسنیک (ppm)	کد آب آشامیدنی
۱	۶۱۸	۱۲۴۶۶/۸۲	۱۲/۳۴±۰/۸۰	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۲	۵۲۸	۱۲۶۵۷/۸۳	۱۲/۵۳±۰/۷۸	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۳	۴۳۳	۸۹۲/۲۵	۰/۷۴±۰/۱۰	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۴	۴۰۷	۱۰۴۵/۵۰	۱/۱۰±۰/۲۴	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۵	۴۸۵	۴۵۳۶/۵۰	۴/۴۸±۰/۴۰	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۶	۱۹۸	۱۳۶۵۷/۸۰	۱۳/۵۴±۰/۸۴	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۷	۲۵۳	۴۷۲۰/۱۳	۰/۷۲±۰/۳۰	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۸	۵۴۷	۴۶۷۷/۷۸	۴/۶۲±۰/۸۳	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۹	۴۶۴	۹۵۲/۳۶	۰/۷۱±۰/۱۳	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۱۰	۴۸۳	۲۰۲۷/۶۰	۱/۵۳±۰/۴۳	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۱۱	۴۸۵	۲۱۲۶/۶۷	۲/۱۰±۰/۳۰	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۱۲	۳۵۶	۵۹۶۷/۹۷	۵/۹۰±۰/۵۵	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۱۳	۳۲۰	۲۹۱۲/۲۲	۲/۷۸±۰/۶۰	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۱۴	۳۸۸	۴۷۳۰/۷۸	۴/۶۷±۰/۴۶	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۱۵	۳۸۲	۱۰۸۹۳/۱۳	۱۰/۷۸±۰/۷۴	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۱۶	۳۰۵	۴۸۹۳/۲۷	۴/۸۳±۰/۵۴	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۱۷	۳۰۴	۴۹۴۸/۱۳	۴/۸۹±۰/۵۰	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$
۱۸	۳۵۵	۱۱۲۰/۹۹	۱/۱۰±۰/۳۰	$AA_{۲}$, $BW_{۲۷}$
۱۹	۳۰۸	۱۵۶۱/۴۴	۱/۵۳±۰/۳۸	$BW_{۲۱}$, $BW_{۲۳}$, $BW_{۲۴}$
۲۰	۳۳۹	۴۶۷۷/۷۸	۴/۳۲±۰/۸۳	$BW_{۲۷}$, $BW_{۲۲}$, $BW_{۲۵}$

جدول ۳- نتایج آنالیز مقدار آرسنیک موجود در نمونه‌های موی سر افراد شاهد (خارج از منطقه آلوده).

شماره نمونه	وزن نمونه (mg)	مقدار اکتیویته ویژه ($\frac{Bq}{gr}$)	مقدار آرسنیک (ppm)	کد آب آشامیدنی
۱	۴۶۱	۷۵/۱۵	۰/۰۶±۰/۰۵	$BW_{۳۷}$
۲	۲۰۲	۳۶۰/۶۵	۰/۳۴±۰/۱۳	$BW_{۳۷}$
۳	۶۰۳۷	۶۵/۵۷	۰/۰۵±۰/۰۳	$BW_{۳۷}$
۴	۳۲۹	۷۵/۳۵	۰/۰۶±۰/۰۳	$BW_{۳۷}$
۵	۳۵۴	۱۵۴/۸۴	۱/۵۱±۰/۲۸	$BW_{۳۷}$
۶	۲۳۷	۱۱۰/۲۱	۰/۱±۰/۰۴	$BW_{۳۷}$
۷	۴۷۰	۱۴۲/۱۲	۰/۱۲±۰/۰۳	$BW_{۳۷}$
۸	۱۳۸	۷۰۲/۳۸	۰/۰۸±۰/۰۴	$BW_{۳۷}$
۹	۴۲۶	۱۲۷/۲۸	۰/۲۰±۰/۱	$BW_{۳۷}$
۱۰	۳۷۵	۱۱۴/۷۳	۰/۱۱±۰/۰۵	$BW_{۳۷}$
۱۱	۵۳۸	۲۷/۶۳	۰/۱±۰/۰۶	$BW_{۳۷}$
۱۲	۵۱۲	۲۱۸/۵۹	۰/۲±۰/۰۷	$BW_{۳۷}$
۱۳	۴۱۶	۳۲۹/۲۷	۰/۳۱±۰/۱۲	$BW_{۳۷}$
۱۴	۶۵۵	۱۱۰/۱۳	۰/۱۱±۰/۰۳	$BW_{۳۷}$
۱۵	۴۳۷	۱۵۹/۲۰	۰/۱۴±۰/۰۴	$BW_{۳۷}$
۱۶	۶۳۰	۳۲/۰۳	۲/۰۲±۰/۰۱	$BW_{۳۷}$
۱۷	۴۱۶	۷۰/۱۰	۰/۰۵±۰/۰۵	$BW_{۳۷}$
۱۸	۳۸۹	۱۱۰/۱۵	۰/۱±۰/۰۳	$BW_{۳۷}$
۱۹	۱۳۸	۲۱۱/۵۴	۰/۱۸±۰/۰۶	$BW_{۳۷}$
۲۰	۲۵۲	۸۹/۱۶	۰/۰۷±۰/۰۴	$BW_{۳۷}$



شکل ۱- توزیع میانگین غلظت آرسنیک در موی سر افراد شاهد.



شکل ۲- توزیع میانگین غلظت آرسنیک در موی سر افراد مقیم منطقه آلوده.

جدول ۴- متوسط غلظت آرسنیک در نمونه‌های موی سر افراد و آب آشامیدنی آنها.

ردیف	متوسط غلظت آرسنیک موجود در نمونه موی سر (ppm)	متوسط غلظت در آب آشامیدنی (ppm)	استاندارد ppm(WHO)
افراد سالم	۰/۲+(۲٪)	۰/۲+(۲٪)	۰/۰۲-۰/۰۵
افراد مسموم	۰/۰۲۶+(۳/۷٪)	۰/۲۶+(۳/۷٪)	

نتایج نشان می‌دهد که غلظت متوسط آرسنیک در آب‌های آشامیدنی منطقه آلوده بالاتر از غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی منطقه سالم است. همچنین متوسط غلظت آرسنیک در موی سر افراد مسموم بالاتر از افراد سالم است.

**گستره توصیه شده سازمان بهداشت جهانی (۱۹۹۲) ۰/۰۲-۰/۰۵ppm می‌باشد. این مقدار در سال ۱۹۹۳ به ۰/۰۱ppm تقلیل یافته است [۱].

بحث و نتیجه گیری

نتایج غلظت متوسط آرسنیک در نمونه‌های موی سر افراد سالم و مسموم و آب‌های آشامیدنی آن‌ها نشان می‌دهد که متوسط غلظت آرسنیک در آب‌های منطقه آلوده بیش از حد استاندارد توصیه شده توسط سازمان بهداشت جهانی است. این مقدار از متوسط غلظت آرسنیک آب منطقه سالم بیشتر است. (P<۰/۰۵). همچنین توزیع متوسط غلظت آرسنیک در موی سر افراد شاهد و افراد مسموم (مقیم منطقه آلوده) نشان می‌دهد که متوسط غلظت در گروه شاهد در گستره استاندارد (۰/۰۱-۰/۰۵ppm) ولی در افراد مسموم این مقدار به مراتب بیشتر است (۰/۵-۱۴ppm). (شکل‌های ۱ و ۲)

نتایج نشان می‌دهد که بین غلظت آرسنیک نمونه‌های موی سر افراد مسموم مقیم منطقه آلوده و افراد سالم با غلظت آرسنیک موجود در آب‌های آشامیدنی آنها همبستگی وجود دارد (r=۰/۴۱) و (P<۰/۰۵).

سپاسگزاری

از بخش فیزیک نوترون سازمان انرژی اتمی ایران جناب آقای حسین قدس و شرکت آب و فاضلاب روستایی جهاد سازندگی استان کردستان جناب آقایان مهندس ورمقانی و مهندس کریم‌پور و مهندس رستمی به خاطر همکاری و تقبل بودجه طرح کمال امتنان و سپاس را دارم.

منابع و مراجع

1- World Health Organization (WHO) (1981). " *Environmental Health Criteria 18* ", Arsenic.

2- Cesreor, R. (1988). " *Nuclear Analytical Techniqe in Medicine* ", vol. 8 Elsevier Science, Pub, Co.

3- Edward, C.J. (1982)." *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* ", Atomic Absorption Spectroscopy 5.

4- Pazirandeh A., and Barati, A.H. (1998). " *Determination of Arsenic in Hair using NAA* ", App. Radiat Isot. vol. 49, No. 7 PP. 753-759.

5- Browne, E. and Fireston, R.B. (1980). " *Table of Radioactive Isotopes* ", Juhn wiley and sons.

6- Lelie, A.C.D. and Smith, H. (1978). " *Self Porsoning by the Abuse of Arsenic Containing Tonic* ", Med. Sci. Low 18, PP. 159-164.

7- Johnson, D.L. and et al. (1975)." *The Specieation of Arsenic, Germanium and Mercury in Membens of the Pelagic Sargassm Community* ", 8: PP. 645-46.

8- Smith, H. (1964). " *The Interpretation of Arsenic Content in Human Hair* ", Forensicsci. J.4, PP. 192-194.

9- Committee of Food Protection, CFP (1973). " *Toxicants Occurring Naturally in Food* ", 2nd edition. National Academy of Sciences, Wahsington D.C.