

## ارزیابی حضور، منشا و تغییرات فصلی آلاینده های آلی دیر پا در آب زیر

### زمینی از طریق نمونه گیری غیر فعال و تحلیل آماری چند متغیره

#### چکیده

این مقاله به بررسی استفاده از نمونه گیری غیر فعال همراه با تحلیل عاملی برای ارزیابی حضور آلاینده های آلی انسانی و تعیین نوع الودگی و تغییرات فصلی الودگی می پردازد. این روش ترکیبی امکان ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی منابع آلودگی را داده و مبنایی برای شاخص های توصیه شده برای بهبود کیفیت آب زیر زمینی است. این روش بر روی آبخوان فلات وربانسکی نزدیک ماریبور اسلوونی تست شده است. الودگی آب زیر زمینی در 15 نقطه و در یک نقطه در رودخانه دراوا اندازه گیری شد. دو روش نمونه گیری، در طول یک سال انتخاب شدند. مجموعه داده های 54 نمونه با 12 متغیر بر اساس طراحی نمونه گیری سلسله مراتبی نامتعادل بوده و به صورت شدت در مقیاس ترتیبی از 1 تا 5 بیان می شود. تست کروسکال والیس غیر پارامتری برایآزمون معنی داری آماری آلاینده ها در سطوح مختلف طراحی استفاده شده و تحلیل عاملی بر اساس همبستگی پلی کریک در این مطالعه استفاده شد. نتایج تحلیل عاملی نشان می دهد که آب زیرزمینی دارای آلاینده های عالی از سه منبع متفاوت است. تحلیل عاملی، گروه افت کش ها را به دو گروه عاملی تقسیم کرد: عامل 1 افت کش هایی که شاخص فعالیت های کشاورزی هستند، و عامل 2، استفاده از اترازین و دستیل اترازین. دارو ها و ترکیبات محصولات مراقبت شخصی بر روی فاکتور 3 بارگذاری می شوند که الودگی آب زیر زمینی را از فعالیت های شهری نشان می دهند در حالی که عامل 4 نشاندهنده هیدروکربن های هالوژنه ایفاتیک بوده و شاخص های الودگی صنعتی است. نتایج نشان می دهد که اثر الودگی از فعالیت های انسانی بستگی به شرایط روش شناختی در هر کمپین نمونه گیری دارد. روش نمونه گیری غیر فعال با تحلیل آماری چند متغیره، رویکردی مفید برای ارزیابی کیفیت آب زیر زمینی بوده و یک طرح پایش موثر است که از رایج ترین روش های پایش است.

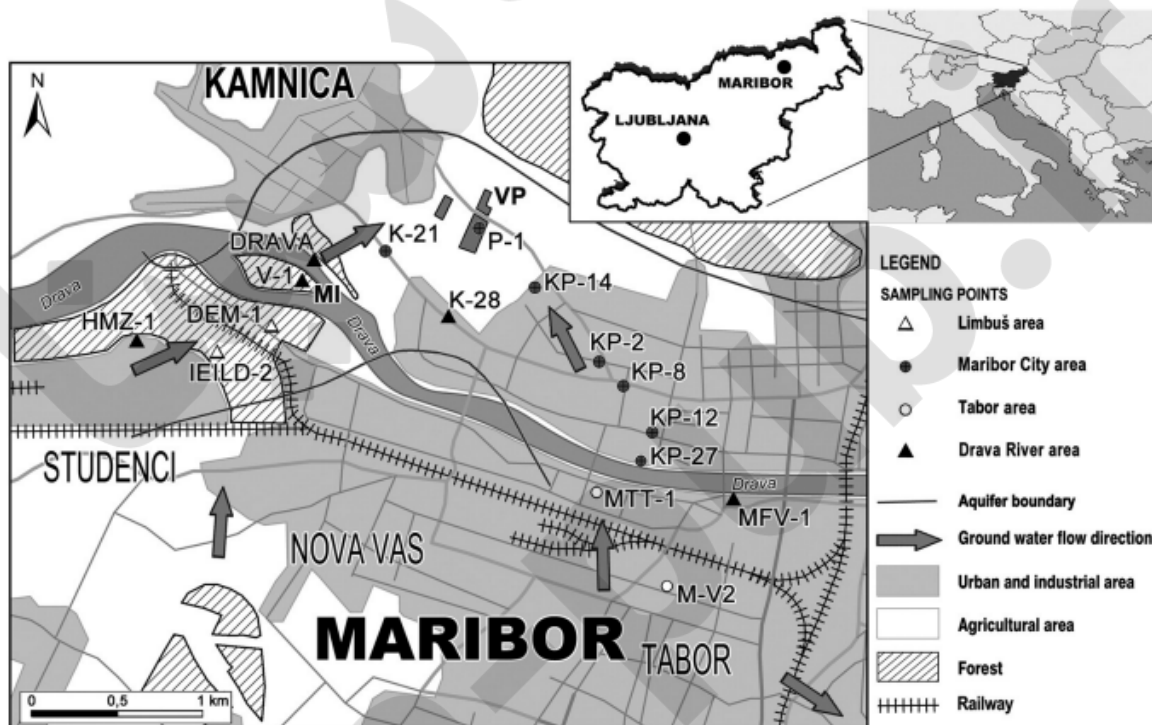
در طی سال های اخیر، تحقیقات گسترده ای در مناطق شهری و در زمینه اثر کشاورزی بر آب زیر زمینی در سراسر دنیا انجام شده است. دلیل این است که شهر های بزرگ و سایر مناطق شهری، آب اشامیدنی خود را از ابخوان های زیر زمینی دریافت می کنند. افزایش آلودگی در سیستمهای بزرگ آبخوان سال به سال افزایش می یابد. مطالعات شامل شناسایی الاینده ها تا تعیین منشا الودگی می باشند. امروزه توجه محققان بر تعیین وجود الاینده های الی انسانی در اب زیر زمینی متمرکز است ( جاردو و همکاران 2012، استارت و همکاران 2012، لپاورث و همکاران 2015 پاستیگو و بارسلو 2015). این الاینده ها، یکی از عوامل مهم و موثر در الودگی محیط زیست محسوب می شوند ( وایل 2001). آلاینده های آلیانسانی، الاینده هایی در فاضلاب، آب سطحی و اب زیر زمینی و نیز اب شرب می باشند. این دسته از الاینده ها به صورت افت کش ها و مواد دارویی با متابولیت ها، هورمون ها، استروئید ها، افزودنی های صنعتی، محصولات مراقبت های شخصی، تصفیه اب، مواد اطفای حریق، سورفاکتانت ها و افزودنی های غذایی می باشند ( استوارت و همکاران 2012). برخی از این الاینده ها اثرات جدی بر روی سلامت انسان و محیط زیست دارند که بر لزوم درک نقش آن ها در محیط تاکید دارد.

حفاظت از منابع آب زیر زمینی با بهبود کیفیت آب شر و پیاده سازی موثر سیاست های حفاظت از محیط زیست شروع می شود. برای رسیدن به این هدف، الاینده های احتمالی و منشا آن ها بایستی تعیین شود. با هدف مدیریت موثر آب، اتحادیه اروپا در سال 2000، بخشنامه چارچوب آب پارلمان و شورای اروپا را تصویب کرده است ( امبروزیک 2008). برای رعایت ملزومات چارچوب قانونی و بخشنامه فوق، پالایش الاینده ها در محیط ابی بسیار مهم است زیرا بسیاری از این ترکیبات موجب وارد آمدن تهدید بر سلامت انسان و آگوسیستم می شوند ( واراننا 2005). فنون رایج معمولا تنها تعداد محدودی از پارامتر های شیمیایی و نمونه برداری های الاینده ها را در یک نقطه زمانی خاص ثبت می کنند. بر عکس این فنون، نمونه گیری غیر فعال به تغییرات تصادفی در غلظت الاینده های الی در آب طبیعی غیر حساس است و دارای ابزار پایش سودمند در تشخیص تعداد زیادی از الاینده ها در محیط ابی است ( سیتپاتی و همکاران 2008، ورمیسرن و همکاران 2009). یک نمونه گیر غیر فعال می تواند دوره نمونه گیری طولانی را با تلفیق غلظت الاینده با گذشت زمان پوشش داده و هزینه های تحلیلی در دوره پایش به طور معنی داری کاهش می یابند. چندین نوع نمونه گیر غیر فعال در سراسر دنیا استفاده می شوند. نمونه گیر های غیر فعال لاستیک سیلیکون برای برآورد غلظت هیدروکربن های اروماتیک پلی

سایکلک ناشی از آتش سوزی های طبیعی در ویکتوریا استفاده شده اند. باور بر این است که نمونه گیری های مبتنی بر سیلیکون یک ابزار مفید برای تعیین مواد سمی الی است. یکی از رایج ترین مواد در نمونه گیر های غیر فعال برای جذب الاینده های الی از هوا و آب، کربن فعال است که برای دهه های متمادی استفاده شده است (ریوریا و همکاران 1987، کاکادامی و همکاران 1990، هیل و همکاران 2009). این نوع نمونه گیر ها دقیقا برای اهداف شناسایی انتخاب شده اند. راهبرد های طراحی، کالیبراسیون و مسائل کنترل کیفیت و مزایا و چالش های مربوط به نمونه گیری غیر فعال در محیط های آبی در مطالعات مختلف در نظر گرفته شده است (کات و همکاران 2000، استار لاریدسن 2005، ورانا و همکاران 2005، سیتپاتی و همکاران 2008، متکالف و همکاران 2011). تحقیقات فناوری نمونه گیری غیر فعال را برای پایش الاینده های الی و غیر الی در آب توسعه داده است. فنون پایش جدید و روش های پردازش داده سریع امکان تعیین سریع وجود الاینده ها و منشا آن ها را می دهد.

تحلیل آماری چند متغیره، یک رویکرد کمی و مستقل برای طبقه بندی آب زیرزمینی میباشد که امکان دسته بندی عینی نمونه های آب زیر زمینی و تثبیت همبستگی هایی را بین پارامتر های شیمیایی و نمونه های آب زیر زمینی برای داده های توزیع شده نرمال در مقیاس پیوسته می دهد. نشان داده شده است که تحلیل آماری چند متغیره، امکان طبقه بندی داده های آب زیر زمینی و مکانیسم های اصلی موثر بر شیمی آب زیر زمینی را می دهد. روش تحلیل عاملی مشترک یک رویکرد مناسب برای تحلیل داده ها در مقیاس ترتیبی است (باستو و پیرا 2012) و در مطالعه ما استفاده می شود. بسیاری از تحقیقات نشان داده اند که همبستگی پلی کریک بایستی در زمان انجام تحلیل عاملی برای داده های ترتیبی به جای ماتریس همبستگی پیرسون استفاده شود (گیلی و الیک 1993، هالگادو تولو 2010، استو و پیرو 2012). با این حال تعداد کمی از مطالعات وجود دارند که از داده های ترتیبی و تحلیل عاملی در زمینه هیدروژئوشیمی و سایر مطالعات مربوط به علوم طبیعی استفاده می کنند. تنها برخی مطالعات از همبستگی پلی کریک داده های ترتیبی در علوم طبیعی استفاده می کنند. متغیر های مقیاس ترتیبی در بسیاری از تحقیقات در چارچوب علوم رفتاری و اجتماعی استفاده می شوند (انیکس و بالن 2000 ف گاتر و همکاران 2003، باستو و پیرا 2012).

با استفاده از تحلیل آماری چند متغیره با داده های ترتیبی از فنون نمونه گیری غیر فعال برای حل مسائل مربوط به مدیریت آب زیر زمینی یک چالش مهم است. از این روی این مطالعه بر تایید مناسبت تاکید دارد که در آن نتایج نمونه گیری غیر فعال در مقیاس ترتیبی با روش های آماری مختلف تایید می شود. این مقاله به بررسی استفاده از نمونه گیری غیر فعال همراه با تحلیل عاملی برای ارزیابی حضور الاینده های آلی انسانی و تعیین نوع الودگی و تغییرات فصلی الودگی می پردازد. این روش ترکیبی امکان ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی منابع الودگی را داده و مبنایی برای شاخص های توصیه شده برای بهبود کیفیت آب زیر زمینی است. این روش بر روی آبخوان فلات وربانسکی نزدیک ماریبور اسلوونی تست شده است. الودگی آب زیر زمینی در 15 نقطه و در یک نقطه در رودخانه دراوا اندازه گیری شد.

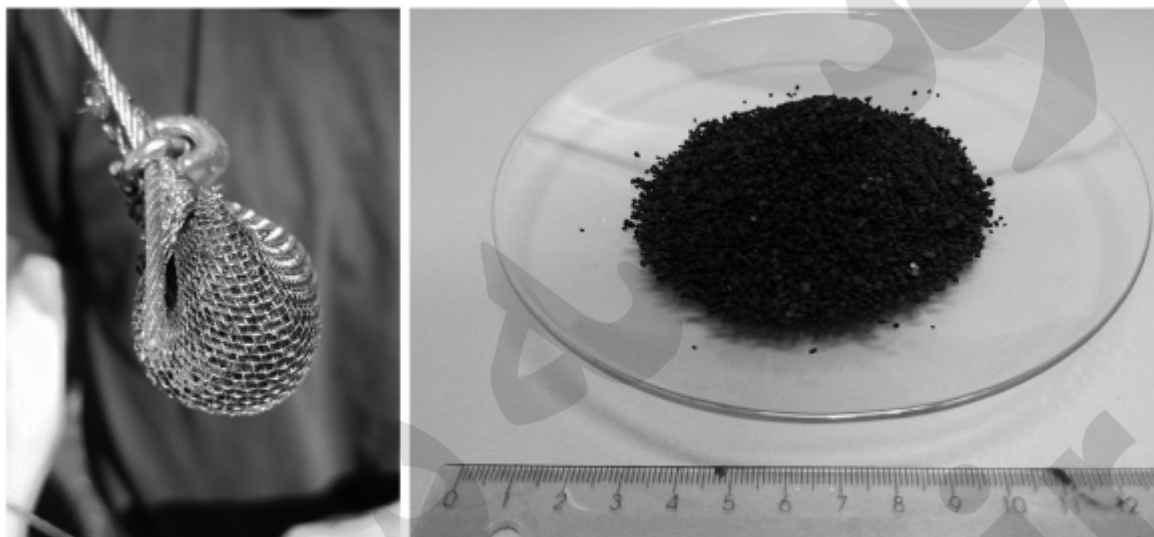


شکل 1

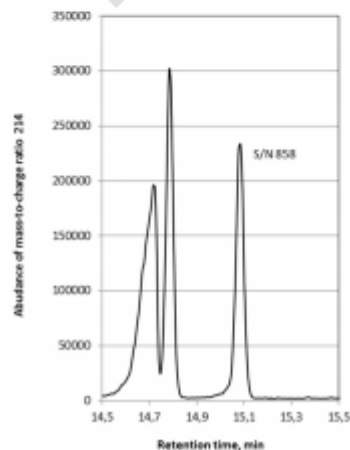
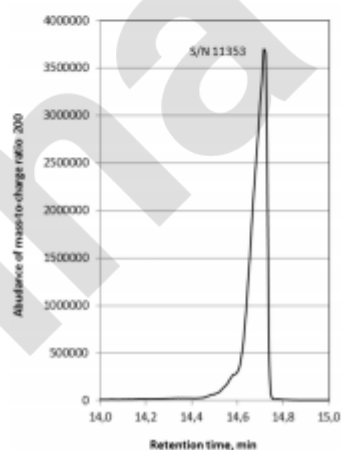
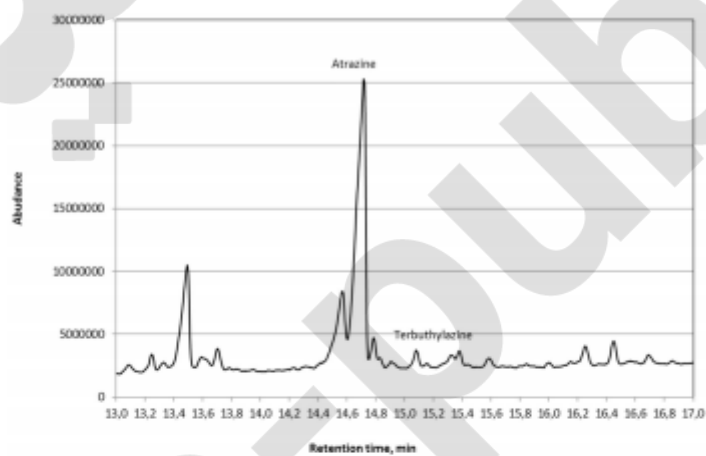
## 2- منطقه مورد مطالعه

شهر ماریبور، پایتخت منطقه مال شرق اسلوونی است. این منطقه شهری 147 کیلومتر مربع با 94809 سکنه است (SORS 2014). در گذشته اقتصاد بر اساس صنعت سنگین بوده است. مناطق صنعتی قبلی، که الوده هستند، به مناطق تجاری با کسب و کارهای جدید تبدیل شده اند. منطقه شهری بسیار متنوع بوده است.

تقریباً 68 درصد عرضه یا منبع آب اشامیدنی از ابخوان و ربانسکی در بخش شمالی شهر است. دو ایستگاه پمپاژ اصلی وجود دارد: یکی در فلات و ربانسکی که در آن 400 تا 500 لیتر بر ثانیه آب پمپاژ می شود و دیگری در جزیره ماریبور با 150 لیتر بر ثانیه آب پمپاژ شده برای تغذیه مصنوعی آب زیر زمینی در ابخواناست.



شکل 2



### شکل 3

#### مواد و روش ها

#### طرح نمونه گیری

شبکه پایش بر اساس داده های جمع اوری شده قبلی در زمینه ویژگی های زمین شناسی و هیدروژئولوژیکی ابخوان می باشد. نقاط نمونه گیری در منطقه تغذیه ایستگاه های پمپاژ فعال در جزیره ماریبور انتخاب شده است. شبکه طراحی نمونه گیری کل ابخوان را با تاکید بر این نقاط نمونه گیری در مناطق با کاربری ارضی گسترده نشان می دهد.

در 9 نقطه پایش، نمونه گیر های غیر فعال در اعماق مختلف منطقه اشباع به کار برده شد که در آن تماس با آب زیر زمینی ثابت است و امکان شناسایی الاینده های الی را در امتداد پروفیل عمقی می دهد.

#### 1- 2 متر بالای ابخوان

#### 2- 4-5 متری بالای ابخوان

#### 3- 7-9 متری بالای ابخوان

#### 3-1-4 کمپین نمونه گیری

دو کمپین نمونه گیری بلند مدت ش، روش یک ساله را برای تلفیق غلظت الاینده به مرور زمان پوشش داد.

- تابستان (می-سپتامبر 2010 با 423 میلی متر بارش کل)

- زمستان (سپتامبر 2010- مارس 2011 با 313 میلی متر بارش کل)

مقدار بارش در طی هر دو کمپین نمونه برداری در ایستگاه اقلیم شناسی ماریبور- تابور اندازه گیری شده

است (SEA2013). در هر دو کمپین، مجموع 54 نمونه جمع اوری شدند. به دلیل نمونه گیری های آسیب دیده

در منطقه نمونه KP-8، KP-2 و رودخانه دراوا، یک کمپین نمونه گیری انجام شد.

#### 3-2 روش های تحلیلی

آماده سازی نمونه گیر های غیر فعال و همه تحلیل ها از طریق آزمایشگاهی در اسلوونی بر طبق استاندارد ISO 5667-23:2011 برای تحلیل شیمیایی انجام شد. تحلیل کمی ترکیبات انتخاب شده بر طبق روش EPA 525.2 انجام شد.

### 3-2-1 نمونه گیر های غیر فعال

در تحقیقات، دستگاه های نمونه گیری غیر فعال با کربن فعال گرانولار استفاده شده اند. قبل از نصب، کربن فعال از مرک در ویال های شیشه ای به مدت 3 ساعت در 300 درجه حرارت دهی شد. قبل از سرمایش، قطرات کوچک اب خالص برای تولید بخار افزوده شد. ویال های با الیاف کربن فعال با اب پر شدند. در این مرحله، افزودن نقره برای پیشگیری از فعالیت میکروبی پس از نصب انجام می شود.

CAS no.	Substance	Source	Residence time in water (days)
#1912-24-9	Atrazine	Herbicide	206-710 <sup>d</sup>
#6190-65-4	Desethylatrazine	Degradation product of herbicide atrazine	
#5915-41-3	Terbutylazine	Herbicide	263-366 <sup>b</sup>
#30125-63-4	Desethylterbutylazine	Degradation product of herbicide terbutylazine	
#51218-45-2	Metolachlor	Herbicide	>200 in highly acidic water, 97 in highly alkaline waters <sup>e</sup>
#122-34-9	Simazine	Herbicide	330 <sup>d</sup>
#427-77-0	Gibberellin A9	Natural fungicide	
#58-08-2	Caffeine	Urban waste waters	1-12 <sup>e</sup>
#298-46-4	Carbamazepine	Drug	328 <sup>f</sup>
#16584-00-2	2,4-Dimethyl-2H-benzotriazole	Degradation product of fungicides, drugs, UV absorbers, corrosion inhibitors	
#127-18-4	Tetrachloroethene	Dry cleaning, degreasing, industrial solvent	150-200 <sup>g</sup>
#79-01-6	Trichloroethene	Dry cleaning, degreasing, industrial solvent	1653 <sup>h</sup>

### جدول 1

### آنالیز شیمیایی

فورا پس از جمع اوری نمونه، کربن فعال گرانولار وارد ویال با اب خالص ریخته شده و به آزمایشگاه انتقال داده شد. اب خالص از ویال حذف شده و کربن فعال در اون در دمای 100 درجه به مدت 1 ساعت خشک شد. ماده جذب شده به ویال های کراماتوگرافی انتقال داده شده و در جریان نیتروژن غلیظ شده و سپس با استفاده از طیف سنجی جرمی کراماتوگرافی آنالیز شد. برای تفسیر کراماتوگرام ها، سیستم شناسایی AMDIS استفاده شد. دکانولوشن با کتابخانه جسی سی مس با زمان های نگذاشت برای 921 الاینده الی پوشش داده شد. اگرچه این روش کیفی است، کراماتوگرام جسی سی مس با شدت های پیک در مقیاس 1 تا 5 تفسیر شد و به صورت شناسایی آزمایشی یا شناسایی تایید شده بر طبق استاندارد ASTM D 4128-01 تفسیر شد. شدت پیک برآورد شده مرتبط با قطعیت شناسایی است. علاوه بر پایش کیفی با نمونه گیر های غیر فعال، نمونه گیر ها برای

تحلیل شیمیایی ترکیبات آلی مختلف استفاده شدند. بر اساس این نتایج، توازن میان حدود تشخیص برای تحلیل نمونه گیر های فعلی تعیین شدند. به خصوص محدوده تشخیص ترکیبات فردیبا نمونه گیری غیر فعال ارزیابی شد.

### کنترل کیفیت

ترکیبات آلی در محصولات مراقبت های بهداشتی و دارویی وجود داشته و از این روی کنترل کیفیت نمونه گیری بایستی در آزمایشگاه و شرایط میدانی لازمست. پرسنل نمونه گیری بایستی قهوه بنوشند و یا سایر محصولات حاوی کافئین را مصرف کنند( فرام و لیتز 2011). در هر سری از نمونه های غیر فعال، تست های بلانک و نمونه های کنترلی با ترکیبات مربوطه نظیر بنزن، انترازین و کاربامازپین استفاده شده و با استفاده از یک روش مشابه پردازش شدند. قبل از ارزیابی، پارامتر تحلیلی بهینه سازی شدند. ترکیبات شناسایی شده در تست های بلانک از گزارشات حذف شد. کربن فعال برای کنترل کیفیت در آزمایشگاه قرار داده شد.

	Valid N	Median	Min	Max	10 Perc.	90 Perc.
<i>Pharmaceuticals, compounds in personal care products</i>						
Carbamazepine	54	0	0	4	0	2
Caffeine	54	1	0	3	0	1
2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol	54	1	0	5	0	3
<i>Pesticides</i>						
Atrazine	54	2	0	5	0	4
Desethyl-atrazine	54	1	0	4	0	3
Terbuthylazine	54	1	0	2	0	1
Desethyl-terbuthylazine	54	1	0	2	0	2
Metolachlor	54	1	0	5	0	3
Simazine	54	1	0	3	0	2
Gibberellin A9	54	1	0	3	0	2
<i>Volatile aliphatic halogenated hydrocarbons</i>						
Tetrachloroethene	54	3	0	5	2	5
Trichloroethene	54	2	0	5	2	5

جدول 2

داده های بدست آمده از تحلیل آزمایشگاهی به صورت متغیر ورودی برای تحلیل آماری استفاده شد. مجموعه داده 54 نمونه بر اساس طرح نمونه گیری سلسله مراتبی بود. مقادیر به صورت شدت های متغیر از مقیاس 1 تا 5 می باشند، در حالی که مقدار 0 مطابق بامشاهدات بدون الایندهای قابل تشخیص بود. برای پردازش داده ها، نمونه ها در چهار سطح استفاده شدند: مکان ها، نقاط نمونه برداری، عمق نمونه برداری و کمپین نمونه برداری. چون داده های مشاهدات در مقیاس ترتیبی بودند، تست های غیر پارامتری و روش های آماری چند متغیره



استفاده شدند. در این مطالعه، تست کراسکال والیس برای تعیین معنی داری تفاوت ها بین سطوح مختلف طراحی استفاده شد. روش اماری چند متغیره تحلیل عاملی برای داده های ترتیبی غیر پارامتری برای شناسایی روابط بین پارامتر های شیمیایی مختلف استفاده شد. در انجام تحلیل عاملی برای داده های ترتیبی، همبستگی پلی کریک برای برآورد همبستگی بین ترکیبات الی شیمیایی در آب زیرزمینی استفاده شد.

### تست کروسکال والیس

تست کروسکال والیس غیر پامتریک با رتبه بندی داده ها و تست پارامتریک بر روی رتبه ها برای تعیین میانه یکسان استفاده شد. با این حال وقتی که فرضیه صفر رد شده، این تست قادر به نشان دادن این نیست که کدام گروه تفاوت معنی داری از گروه دیگر دارد. علاوه بر تست کروسکال والیس، تست من ویتنی برای تست تفاوت ها استفاده گردید.

در این مطالعه تست ها برای تعیین این که آیا شدت مواد شیمیایی در آب زیر زمینی در فرکانس های متفاوت در زیر گروه های نمونه قرار دارند یا خیر استفاده شدند. این ها شامل کمپین نمونه گیری، عمق نمونه گیری، نقاط نمونه گیری و مقوله های محل هستند. فرض صفر این است که تفاوت میانه معنی داری بین مقوله ها در هر زیر گروه وجود دارد. رد فرض صفر در سطح معنی داری 95 درصد نشان داد که یک مقوله در هر زیرگروه تفاوت معنی داری از گروه های دیگر بر اساس میانه دارد.

	Sampling campaign (df = 1)		Sampling point (df = 15)		Location (df = 3)		Depth of sampling (df = 2)	
	F	Sig.	F	Sig.	F	Sig.	F	Sig.
<i>Pharmaceuticals, compounds in personal care products</i>								
Carbamazepine	17.67**	0.000	20.49	0.154	11.22*	0.011	1.00	0.605
Caffeine	10.53**	0.001	22.00	0.108	3.74	0.291	0.11	0.945
2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol	9.35**	0.002	32.76**	0.005	6.02	0.111	0.56	0.757
<i>Pesticides</i>								
Atrazine	1.01	0.314	41.46**	0.000	22.21**	0.000	3.16	0.206
Desethyl-atrazine	1.63	0.201	38.91**	0.001	20.52**	0.000	5.13	0.077
Terbutylazine	2.27	0.132	25.78*	0.040	12.44**	0.006	2.05	0.359
Desethyl-terbutylazine	10.27**	0.001	25.04*	0.050	8.95**	0.030	1.74	0.419
Metolachlor	0.01	0.928	41.12**	0.000	21.11**	0.000	0.61	0.738
Simazine	0.41	0.524	40.78**	0.000	15.90**	0.001	0.24	0.888
Gibberellin A9	0.16	0.690	43.23**	0.000	18.62**	0.000	2.64	0.267
<i>Volatile aliphatic halogenated hydrocarbons</i>								
Tetrachloroethene	1.28	0.258	30.33*	0.011	11.43**	0.010	0.80	0.670
Trichloroethene	0.21	0.251	37.01**	0.001	6.74	0.081	0.92	0.631

جدول 3

	Lim./City	Lim./Tab.	Lim./Drava	City/Tab.	City/Drava	Tab./Drava
Carbamazepine						
Caffeine						
2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol						
Atrazine						
Desethyl-atrazine						
Metolachlor						
Simazine						
Terbuthylazine						
Desethyl-terbuthylazine						
Gibberellin A9						
Trichloroethene						
Tetrachloroethene						

#### جدول 4

#### همبستگی پلی کریک

ضریب همبستگی پلی کریک هایگزین ضریب همبستگی پیرسون استاندارد برای رابطه بین دو متغیر است. این ضریب همبستگی دو مزیت دارد اول این که می تواند همبستگی را برای زمانی که رتبه ها بر اساس داده های پیوسته باشد برآورد نماید و دوم این که می توان همگنی حاشیه ای بین رتبه دهندگان را آزمون نمود.

تحلیل عاملی برای تبدیل مجموعه ای از متغیرها به عوامل استفاده شده و قادر به استخراج بخش بیشینه واریانس در مجموعه داده ها است. بنا بر آنچه گفته شد، تحلیل عاملی تکنیکی است که کاهش تعداد زیادی از متغیرهای وابسته به هم را به صورت تعداد کوچکتری از ابعاد پنهان یا مکنون امکان پذیر می سازد. هدف عمده آن رعایت اصل اقتصاد و صرفه جویی از طریق کاربرد کوچکترین مفاهیم تبیین کننده به منظور تبیین بیشینه مقدار واریانس مشترک در ماتریس همبستگی است. مفروضه اساسی تحلیل عاملی این است که عامل های زیربنایی متغیرها را می توان برای تبیین پدیده های پیچیده به کاربرد و همبستگی های مشاهده شده بین متغیرها حاصل اشتراک آنها در این عامل ها است. هدف تحلیل عاملی تشخیص این عامل های مشاهده ناپذیر بر پایه مجموعه ای از متغیرهای مشاهده پذیر است. هدف این است که تعداد کمی از این عامل ها (یعنی ترکیب های خطی نمره های اصلی متغیرهای مشاهده شده) بتواند تقریباً همه اطلاعاتی را که توسط مجموعه بزرگتری از متغیرها به دست می آید در برداشته در نتیجه توصیف ویژگی های فرد را ساده سازد. بعلاوه محقق امیدوار است با توسعه صحیح عامل ها، متغیرهایی به وجود آورد که دلالت بر یک سازه روشن و با معنای روان شناختی داشته باشد به گونه ای که توصیف وی از شخص نه فقط ساده تر، بلکه روشن تر و قاطع تر باشد.

#### تحلیل خوشه سلسله مراتبی

این تحلیل یکی از سری روش های چند متغیره است که گروه هایی از داده ها را پیدا می کند. این تحلیل ابتدا مشاهدات مشابه را تلفیق کرده و سپس به تلفیق مشاهدات بعدی می پردازد. سطوح مشابه که در آن مشاهدات طبقه بندی می شوند برای ایجاد دندروگرام یا نمودار درختی استفاده می شوند. فاصله پایین نشان می دهد که دو شی مشابه هستند.

	Carbamazepine	Caffeine	2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol	Atrazine	Desethyl-atrazine	Terbutylazine	Desethyl-terbutylazine	Metolachlor	Simazine	Gibberellin A9	Tetrachloroethene	Trichloroethene
Carbamazepine	1.00											
Caffeine	0.55	1.00										
2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol	<b>0.70</b>	0.51	1.00									
Atrazine	0.55	0.04	0.46	1.00								
Desethyl-atrazine	0.46	-0.06	0.59	<b>0.81</b>	1.00							
Terbutylazine	0.48	0.25	0.62	0.50	0.64	1.00						
Desethyl-terbutylazine	0.68	0.32	0.68	0.57	0.61	<b>0.87</b>	1.00					
Metolachlor	0.62	0.21	0.65	0.52	0.63	<b>0.86</b>	<b>0.87</b>	1.00				
Simazine	0.46	0.23	0.48	0.34	0.37	<b>0.77</b>	<b>0.77</b>	<b>0.78</b>	1.00			
Gibberellin A9	0.62	0.36	0.67	0.55	0.65	<b>0.86</b>	<b>0.89</b>	<b>0.90</b>	<b>0.75</b>	1.00		
Tetrachloroethene	0.44	0.33	0.41	0.40	0.38	0.59	0.45	0.67	0.59	0.52	1.00	
Trichloroethene	0.18	0.00	0.36	0.55	0.52	<b>0.76</b>	0.62	<b>0.72</b>	<b>0.71</b>	<b>0.71</b>	<b>0.74</b>	1.00

جدول 5

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Communalities
Carbamazepine	0.32	0.43	<b>0.75</b>	0.03	0.85
Caffeine	0.08	-0.18	<b>0.90</b>	0.17	0.89
2,4-Dimethyl-2H-benzotriazol	0.47	0.37	<b>0.64</b>	0.02	0.76
Atrazine	0.20	<b>0.90</b>	0.12	0.23	0.90
Desethyl-atrazine	0.38	<b>0.86</b>	0.02	0.10	0.91
Terbutylazine	<b>0.83</b>	0.30	0.17	0.27	0.89
Desethyl-terbutylazine	<b>0.84</b>	0.35	0.32	0.05	0.79
Metolachlor	<b>0.80</b>	0.34	0.23	0.30	0.90
Simazine	<b>0.84</b>	0.03	0.15	0.34	0.84
Gibberellin A9	<b>0.81</b>	0.35	0.31	0.18	0.90
Tetrachloroethene	0.31	0.17	0.27	<b>0.87</b>	0.95
Trichloroethene	<b>0.62</b>	0.29	-0.16	<b>0.66</b>	0.93
Eigenvalue	<b>7.18</b>	<b>1.40</b>	<b>1.04</b>	<b>0.64</b>	
% of total variance	<b>36.7</b>	<b>20.5</b>	<b>18.3</b>	<b>13.3</b>	
Cumulative	<b>36.7</b>	<b>57.2</b>	<b>75.5</b>	<b>88.8</b>	

جدول 6

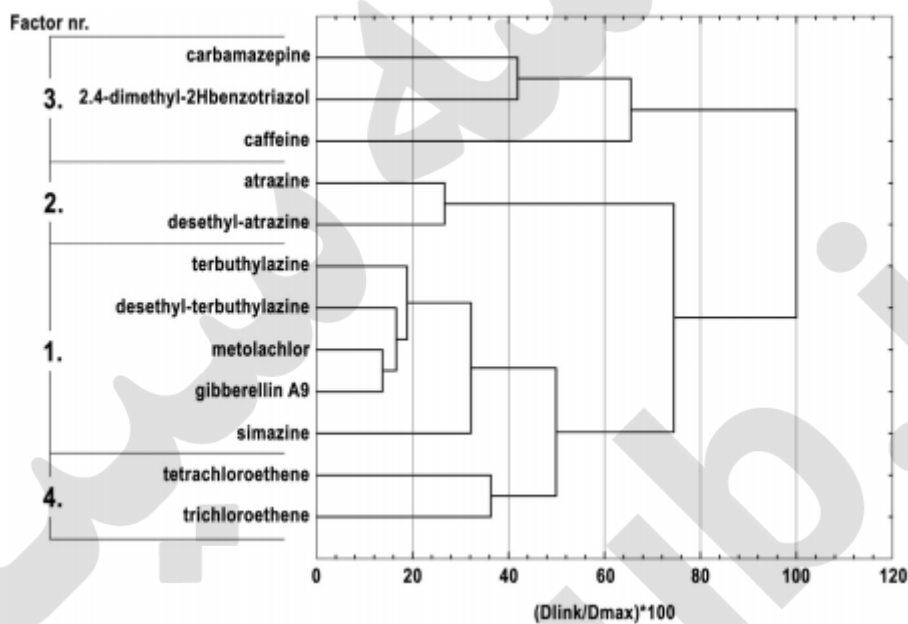
## نتایج

در مجموع 161 ترکیبات آلی در اولین فصل و 166 مورد در دومین فصل شناسایی شد. از همه ترکیبات شناسایی شده، 12 بیشترین فناوری را در اب زیرزمینی مشاهده شده در نقاط نمونه گیری داشتند. کافئین، کاربامازپین، آتازین، دیسیتلاپوزین، تربوتیالیزین، دیسیل تربتیلایزین، متولاکلور، سایزین، 2.4-دی متیل-H2-بنزوتری ایزول، گیبرلین A9، ترشلروتین و تراکلوراتن.

بسته به ماهیت مواد، ترکیبات الی انتخاب شده به چندین متغیر تقسیم شد. اولین گروه شامل ترکیبات و دارو ها در محصولات مراقبت های شخصی است که بیانگر اثر شهر بر الودگی اب زیر زمینی است. مواد دارویی ذخیره شده در نمونه گیر ها، شاخص های اصلی فاضلاب است. کافئین یک شاخص خوب الودگی است که تجزیه می

شود. دومین گروه شاهد افت کش هایی است که عمدتاً شاخص حضور کشاورزی هستند. افت کش ها نشان دهنده الودگی توسط کشاورزی و نظیر سایر کاربرد ها در شهر (کنترل علف هرز) است. این افت کش ها شامل علف کش ها بوده و برای کنترل افات، علف هرز و بیماری های گیاهی استفاده می شود. افات کش ها از طریق استعمال در محیط کشاورزی وارد محیطی می شوند.

آماره هاص توصیفی شدت های ثبت شده الاینده های انتخاب شده در جدول 2 نشان داده شده اند. مقادیر میانه 54 مشاهده از 0 تا 3 متغیر است. مقادیر میانه پایین در دارو ها یافته شده اند.

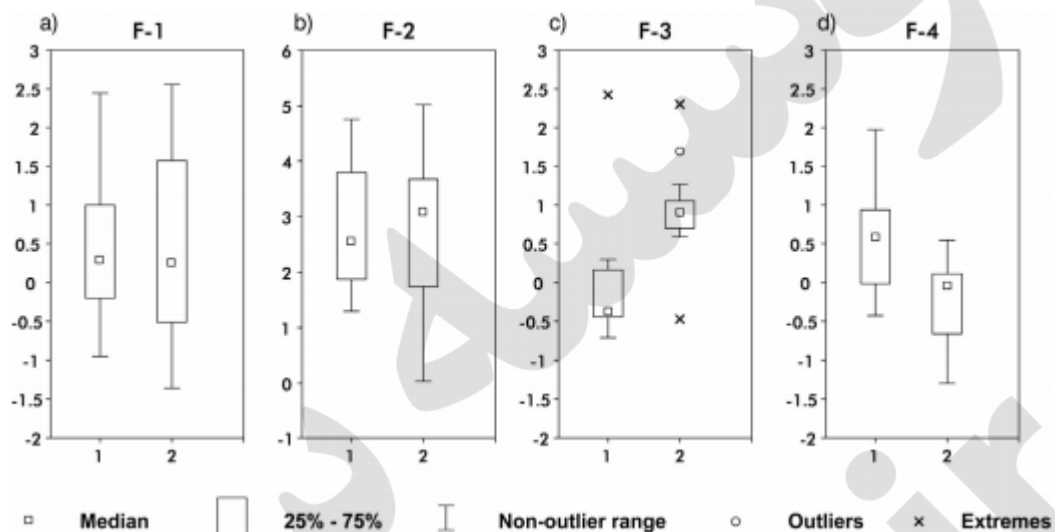


شکل 4

### تست کروسکال والیس رتبه ها

نتایج این ازمون در جدول 3 نشان داده شده است. نتایج تفاوت های معنی داری را بین بخش های نمونه گیری برای کاربامازپین، کافئین، 2,4-dimethyl-2H-benzotriazol و desethylterbutylazine در سطح اطمینان 99 درصد نشان داد. تست کروسکال والیس غیر پامتریک با رتبه بندی داده ها و تست پارامتریک بر روی رتبه ها برای تعیین میانه یکسان استفاده شد. با این حال وقتی که فرضیه صفر رد شد، این تست قادر به نشان دادن این نیست که کدام گروه تفاوت معنی داری از گروه دیگر دارد. علاوه بر تست کروسکال والیس، تست من ویتنی برای تست تفاوت ها استفاده گردید. در این مطالعه تست ها برای تعیین این که آیا شدت مواد شیمیایی در اب زیر زمینی در فرکانس های متفاوت در زیر گروه های نمونه قرار دارند یا خیر استفاده شدند. این

ها شامل کمپین نمونه گیری، عمق نمونه گیری، نقاط نمونه گیری و مقوله های محل هستند. فرض صفر این است که تفاوت میانه معنی داری بین مقوله ها در هر زیر گروه وجود دارد. رد فرض صفر در سطح معنی داری 95 درصد نشان داد که یک مقوله در هر زیر گروه تفاوت معنی داری از گروه های دیگر بر اساس میانه دارد.



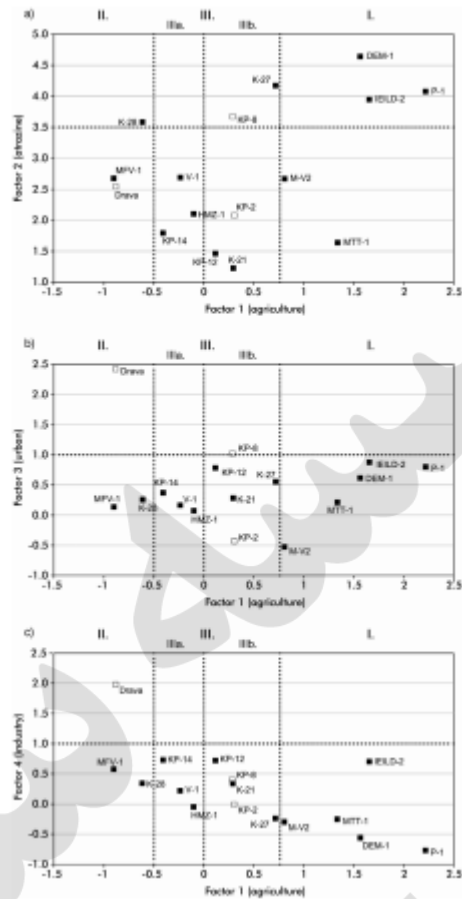
شکل 5

### بحث

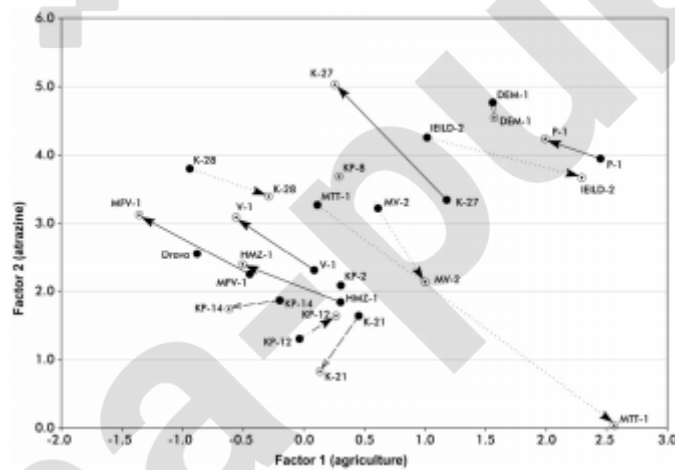
نتایج نمونه گیری نشان می دهد که آب زیر زمینی ابخوان فلات وربانسکی الوده ترین اب با هیدروکربن های ایفاتیک هالوژنه می باشد زیرا شدت ها بالاترین است، در حالی که شدت افت کش ها و ترکیبات دارویی کم تر است. همبستگی بین ترکیبات الی مطالعه شده را می توان با استفاده از این مواد توجیه کرد که در آن فعالیت های انسانی اثر معنی داری بر کیفیت اب زیر زمینی دارند.

Group	Hydraulic connection with the Drava River	Sampling points
I	No hydraulic connection	M-V2, MTT-1, DEM-1, IEILD-2
II	In hydraulic connection	MFV-1, K-28
III	Mixed waters	K-27, P-1, HMZ-1, V-1, KP-14, KP-12, K-21, KP-2, KP-8

جدول 7



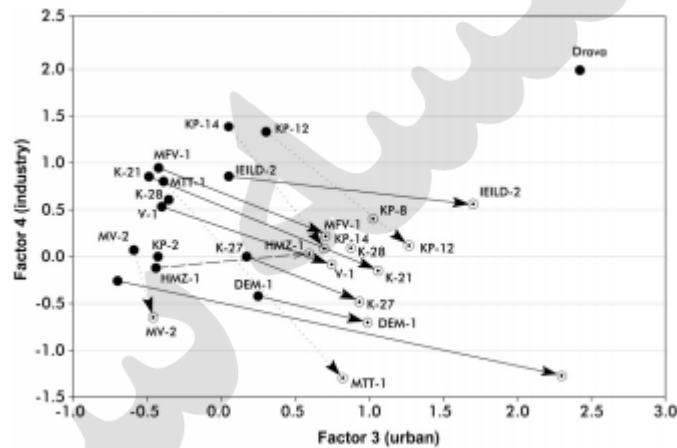
شکل 6



شکل 7

بر اساس مقادیر متوسط امتیازات عاملی، ویژگی های منابع و منشا آلودگی برای هر نقطه نمونه گیری در طی هر نمونه گیری تعیین شد. فرض بر این است که امتیازات F-1 و F-2 در همه نقاط نمونه گیری در دوره زمستان به دلیل تغییرات فصلی پایین است. با این حال این همیشه صادق نیست. افزایش مقادیر F-3 و کاهش مقادیر F-4

4 در دوره آبی در همه نقاط نمونه گیری به جز NMZ-1 را می توان با تغییرات فصلی مشخص در عوامل مربوطه توجیه کرد. کاهش معنی دار در F-4 و افزایش در مقادیر امتیاز F-3 در مقایسه با سایر نقاط نمونه گیری در گروهی از نقاط نمونه گیری MV-2، MTT-1، KP14 و KP12 مشاهده شده است. این را می توان با موعیت های خاص نظیر MV-2 و mtt-1 توجیه کرد که مستقیماً در منطقه تولید صنعتی با احتمال بالای الودگی واقع شده است.



شکل 8

### نتیجه گیری

هدف این مطالعه ارزیابی حضور آلاینده های آلی انسانی و تعیین نوع الودگی و تغییرات فصلی الودگی می باشد. این روش ترکیبی امکان ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی منابع آلودگی را داده و مبنایی برای شاخص های توصیه شده برای بهبود کیفیت آب زیر زمینی است. این روش بر روی آبخوان فلات وربانسکی نزدیک ماریبور اسلوونی تست شده است. الودگی آب زیر زمینی در 15 نقطه و در یک نقطه در رودخانه دراوا اندازه گیری شد. دو روش نمونه گیری، در طول یک سال انتخاب شدند. مجموعه داده های 54 نمونه با 12 متغیر بر اساس طراحی نمونه گیری سلسله مراتبی نامتعادل بوده و به صورت شدت در مقیاس ترتیبی از 1 تا 5 بیان می شود. تست کروسکال والیس غیر پارامتری برای آزمون معنی داری آماري آلاینده ها در سطوح مختلف طراحی استفاده شده و تحلیل عاملی بر اساس همبستگی پلی کریک در این مطالعه استفاده شد. نتایج تحلیل عاملی نشان می دهد که آب زیرزمینی دارای آلاینده های عالی از سه منبع متفاوت است. تحلیل عاملی، گروه افت کش ها را به دو گروه عاملی تقسیم کرد: عامل 1 افت کش هایی که شاخص فعالیت های کشاورزی هستند، و عامل 2،

استفاده از اترازین و دستیل اترازین. دارو ها و ترکیبات محصولات مراقبت شخصی بر روی فاکتور 3 بارگذاری می شوند که الودگی اب زیر زمینی را از فعالیت های شهری نشان می دهند در حالی که عامل 4 نشاندهنده هیدروکربن های هالوژنه الیفاتیک بوده و شاخص های الودکی صنعتی است.نتایج نشان می دهد که اثر الودگی از فعالیت های انسانی بستگی به شرایط روش شناختی در هر کمپین نمونه گیری دارد. روش نمونه گیری غیر فعال با تحلیل اماری چند متغیره، رویکردی مفید برای ارزیابی کیفیت اب زیر زمینی بوده و یک طرح پایش موثر است که از رایج ترین روش های پایش است. هدف این مطالعه ارزیابی حضور الاینده های الی انسانی و تعیین نوع الودگی و تغییرات فصلی الودگی می پردازد. این روش ترکیبی امکان ارزیابی کیفیت آب زیرزمینی و ارزیابی منابع آلودگی را داده و مبنایی برای شاخص های توصیه شده برای بهبود کیفیت اب زیر زمینی است. این روش بر روی آبخوان فلات وربانسکی نزدیک ماریبور اسلوونی تست شده است. الودگی اب زیر زمینی در 15 نقطه و در یک نقطه در رودخانه دراوا اندازه گیری شد. دو روش نمونه گیری، در طول یک سال انتخاب شدند. مجموعه داده های 54 نمونه با 12 متغیر بر اساس طراحی نمونه گیری سلسله مراتبی نامتعادل بوده و به صورت شدت در مقیاس ترتیبی از 1 تا 5 بیان می شود. تست کروسکال والیس غیر پارا متری برایامون معنی داری اماری الاینده ها در سطوح مختلف طراحی استفاده شده و تحلیل عاملی بر اساس همبستگی پلی کریک در این مطالعه استفاده شد. نتایج تحلیل عاملی نشان می دهد که اب زیرزمینی دارای الایندههای عالی از سه منبع متفاوت است. تحلیل عاملی، گروه افت کش ها را به دو گروه عاملی تقسیم کرد:عامل 1 افت کش هایی که شاخص فعالیت های کشاورزی هستند، و عامل 2، استفاده از اترازین و دستیل اترازین. دارو ها و ترکیبات محصولات مراقبت شخصی بر روی فاکتور 3 بارگذاری می شوند که الودگی اب زیر زمینی را از فعالیت های شهری نشان می دهند در حالی که عامل 4 نشاندهنده هیدروکربن های هالوژنه الیفاتیک بوده و شاخص های الودکی صنعتی است.نتایج نشان می دهد که اثر الودگی از فعالیت های انسانی بستگی به شرایط روش شناختی در هر کمپین نمونه گیری دارد. روش نمونه گیری غیر فعال با تحلیل اماری چند متغیره، رویکردی مفید برای ارزیابی کیفیت اب زیر زمینی بوده و یک طرح پایش موثر است که از رایج ترین روش های پایش است. بر اساس امتیازات عاملی، پویایی اب زیر زمینی،الاینده ها و کاربری ارضی، تفاوت در نقاط نمونه گیری مختلف در هر کمپین نمونه گیری را می توان مشاهده کرد. اب زیر زمینی در نقاط نمونه گیری در گروه 1، IEILD-2,



DEM-1, MTT-1 M-V2 از طریق نفوذ محلی بارش تغذیه کرد و با الاینده های حاصل از منابع کشاورزی، صنعت الوده می شود. اب زیر زمینی در نقاط نمونه گیری در گروه 2 ، ارتباط هیدرولیکی با اب سطحی دارد و کم تر دارای الاینده های اترازین و دستیل اترازین به جز رودخانه دراوا میباشد که الوده به الاینده هایی از منابع شهری و صنعتی است. نقاط نمونه گیری در گروه 3 دارای اب ترکیبی بوده و تحت تاثیر الودگی منابع مختلف می باشند.

روش نمونه گیری غیر فعال ، ابزار پایشی مفید برای ارزیابی کیفیت اب زیر زمینی هب دلیل امکان مطالعه طیف وسیعی از پارامتر های شیمیای در دوره های نمونه گیری بلند مدت و حذف تغییرات شدید است. استفاده از این رویکرد، یک شاخص کلی از وضعیت آب زیر زمینی را نسبت به روش های سنتی در اختیار می گذارد. تحلیل عاملی ابزاری موثر برای تفسیر منشا الودگی اب زیر زمینی است. با تفسیر عوامل استخراج شده، منشا مواد مربوط به منابع مختلف هستند. ترکیب این دو روش یک رویکرد مطمئن است. این رویکرد، یک مدل طراحی پایش موثر و ارزان نسبت به فنون کمی قبلی است. نتایج بدست آمده مبنایی برای طراحی پایش کیفیت اب زیر زمینی، بهره برداری از ابخوان ها برای تامین اب شرب و نیز طراحی روش های حافظت از منابع اب است. به علاوه، نتایج کمی مبنایی برای بهبود مدل های مفهومی هیدرولوژیکی برای ابخوان ها با شبیه سازی دقیق تر پویایی اب زیر زمینی و مهاجرت الاینده ها در ابخوان است. با این حال کار های آینده بایستی بر بهبود نمونه گیر های غیر فعال و توسعه روش های تحلیلی تمرکز کنند که غلظت های واقعی از الاینده ها را در اب زیر زمینی بدست آورده و مبنایی برابدرک وضعیت کیفیت آب زیر زمینی محسوب می شود.