

# Determining the natural background level of physicochemical variables of drinking water resources and human health risk assessment

Vahab Amiri<sup>1\*</sup> 

1. Corresponding Author, Associate Professor of Hydrogeology, Department of Geology, Yazd University, Yazd, Iran

---

## Article Info

**Article type:**  
Research Article

**Article history:**

**Received:** 05 October 2023

**Revised:** 05 August 2024

**Accepted:** 17 September 2024

**Keywords:**

Drinking water, natural background level, physicochemical variables, statistical method, human health risk assessment.

---

## ABSTRACT

This study aims to identify the influence of natural and anthropogenic factors on the chemical composition of drinking water sources in both urban and rural areas of Buin-Miandasht and Fereydounshahr counties in Isfahan province. Previous studies in Iran have suggested various potential sources for the physicochemical variables in drinking water. Therefore, determining the natural background level (NBL) and its range of changes for physicochemical variables is crucial for better groundwater resource management and preventing negative health impacts on consumers. To achieve this, the study calculated the NBL for 11 physicochemical variables (EC, TDS, SO<sub>4</sub>, F, Cl, NO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, Ca, K, Mg, and Na) using the Iterative 2 $\sigma$ , computational distribution function (CDF), and Iterative Grubbs test (IGT) methods. The data set was pre-selected based on NO<sub>3</sub> and Cl levels. However, due to the inability to create a normal distribution using the Iterative 2 $\sigma$  and CDF methods, the NBL for SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, and Na in the Buin-Miandasht dataset and EC, TDS, NO<sub>3</sub>, and Na in the Fereydounshahr dataset could not be calculated with these methods. Instead, the deterministic method (95<sup>th</sup> percentile of the remaining data) was used for these variables. The calculations revealed that the NBL determined by the IGT method was higher than those obtained by the Iterative 2 $\sigma$  and CDF methods. A human health risk assessment, focusing on NO<sub>3</sub> concentration, indicated that most of the samples studied were in the safe and low-risk categories, demonstrating the high quality of the drinking water samples.

---

**Cite this article:** Amiri, V. (2024). Determining the natural background level of physicochemical variables of drinking water resources and human health risk assessment. *Journal of Natural Environmental Hazards*, 13(41), 61-84.  
DOI: 10.22111/jneh.2024.46862.1990



© Vahab Amiri

Publisher: University of Sistan and Baluchestan

DOI: 10.22111/jneh.2024.46862.1990

---

\* Corresponding Author Email: [v.amiri@yazd.ac.ir](mailto:v.amiri@yazd.ac.ir)

مجله علمی پژوهشی مخاطرات محیط طبیعی، دوره ۱۳، شماره ۴۱، مهر ۱۴۰۳

## تعیین دامنه تغییرات مقدار پس‌زمینه طبیعی متغیرهای فیزیکوشیمیایی در منابع آب شرب و ارزیابی ریسک سلامت انسان

وهاب امیری<sup>\*۱</sup>

۱. دانشیار هیدروژئولوژی، گروه زمین‌شناسی، دانشگاه یزد (نویسنده مسئول)

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	هدف از انجام این مطالعه، شناسایی نقش عوامل طبیعی و انسانی در کنترل ترکیب شیمیایی منابع آب شرب شهری و روستایی شهرستان‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر در استان اصفهان است. در اغلب مطالعات، منابع احتمالی متعددی برای متغیرهای فیزیکوشیمیایی آب شرب مطرح شده است. بنابراین، تعیین مقدار و دامنه تغییرات غلظت پس‌زمینه طبیعی (NBL) این متغیرها می‌تواند در بهبود مدیریت منابع آب و جلوگیری از عواقب ناگوار برای سلامت ساکنین از طریق مصرف آب بسیار موثر باشد. بنابراین، با استفاده از روش‌های آزمون رفع داده پرت تکراری ( $2\sigma$ Iterative)، تابع توزیع محاسباتی (CDF) و آزمون گربز تکراری (IGT)، ۱۱ NBL متغیر فیزیکوشیمیایی شامل EC، TDS، $SO_4$ ، $Cl$ ، $F$ ، $NO_3$ ، $Ca$ ، $HCO_3$ ، $Mg$ ، $K$ ، $Na$ محاسبه شده است. فرایند پیش‌انتخاب (PS) دسته داده‌ها بر اساس $NO_3$ و $Cl$ انجام شده است. به دلیل عدم ایجاد توزیع نرمال توسط روش‌های احتمالاتی $2\sigma$ Iterative و CDF، مقدار NBL برای متغیرهای $SO_4$ ، $NO_3$ و $Na$ در دسته داده بوئین-میاندشت و متغیرهای EC، TDS، $NO_3$ و $Na$ در دسته داده فریدونشهر را نمی‌توان با استفاده از آنها محاسبه کرد. بنابراین، برای این متغیرها از روش قطعی (۹۵ درصد داده‌های باقیمانده) به عنوان NBL استفاده شده است. محاسبات نشان می‌دهد که مقادیر NBL تعیین شده توسط روش IGT بزرگتر از مقادیر بدست آمده از روش‌های $2\sigma$ Iterative و CDF است. ارزیابی ریسک سلامت انسان از طریق مصرف آب شرب و تماس پوستی با تأکید بر غلظت نترات نشان می‌دهد که اغلب نمونه‌های مورد مطالعه در رده بی‌خطر و کم‌خطر قرار دارند و این بیانگر کیفیت بسیار خوب نمونه‌ها برای مصرف آب شرب است.

استناد: امیری، وهاب. (۱۴۰۳). تعیین دامنه تغییرات غلظت پس‌زمینه طبیعی متغیرهای فیزیکوشیمیایی منابع آب شرب و ارزیابی ریسک سلامت

انسان. مخاطرات محیط طبیعی، ۱۳(۴۱)، ۶۱-۸۴. DOI: 10.22111/jneh.2024.46862.1990



© وهاب امیری.

ناشر: دانشگاه سیستان و بلوچستان

## مقدمه

در دهه‌های اخیر، توسعه شهرها و افزایش فعالیت‌های صنعتی موجب شده است که علاوه بر برداشت بی‌رویه از منابع آب زیرزمینی، آلاینده‌های فراوان و مختلفی به محیط آب و خاک وارد شود (امیری و همکاران ۲۰۲۳a، فالکنمارک<sup>۱</sup> ۲۰۰۵). با توجه به اهمیت تأمین آب شرب سالم، تعیین نقش عوامل مختلف طبیعی و انسانی در تغییر ترکیب شیمیایی آب می‌تواند به برنامه‌ریزی دقیق با هدف مدیریت کیفیت آب کمک کند. در چنین شرایطی، ارزیابی سطح پس‌زمینه طبیعی<sup>۲</sup> (NBL) متغیرهای فیزیکوشیمیایی مختلف و تعیین آنومالی‌ها و اثر فعالیت‌های انسانی برای مدیریت بهینه کیفیت منابع آب زیرزمینی بسیار ضروری است (ژائو<sup>۳</sup> و همکاران ۲۰۲۰b).

در علم آب زیرزمینی، NBL به دامنه تغییر طبیعی یک عنصر، گونه یا ترکیب شیمیایی موجود در یک محلول آبی مانند آب زیرزمینی گفته می‌شود که توسط فرایندهای طبیعی مانند برهمکنش آب-سنگ، فرایندهای شیمیایی-زیستی در بخش غیراشباع آبخوان، فرایندهای اتمسفری و برهمکنش با توده‌های آبی دیگر کنترل می‌شود (مولیناری<sup>۴</sup> و همکاران ۲۰۱۹، ادموندز<sup>۵</sup> و همکاران ۲۰۰۳). مقدار NBL برای هر مولفه شیمیایی با توجه به یک مقدار آستانه<sup>۶</sup> (TV) تعیین می‌گردد (اتحادیه اروپا<sup>۷</sup> ۲۰۰۶). این مقادیر برای بررسی دقیق‌تر کیفیت آب زیرزمینی استفاده می‌شوند. تعیین نقش عوامل طبیعی و انسانی در کنترل ترکیب شیمیایی منابع آب سطحی/زیرزمینی و رسوبات و خاک‌های مختلف توسط محققین دنبال شده است. روتیروتی<sup>۸</sup> و همکاران (۲۰۱۵) از یک روش مبتنی بر جدایش مولفه‌ها<sup>۹</sup> (CS) تحت عنوان COMPSEC برای محاسبه غلظت پس زمینه عناصر سنگین در محیط‌های هیدروژئولوژیکی مختلف استفاده کردند. کیم<sup>۱۰</sup> و همکاران (۲۰۱۵) از یک رویکرد اکتشافی<sup>۱۱</sup> برای تعیین آماری مقدار پس زمینه طبیعی و حد اثرگذاری فعالیت‌های انسانی بر غلظت نیترات وجود در آب زیرزمینی استفاده کردند. یان<sup>۱۲</sup> و همکاران (۲۰۲۰) به ارزیابی آلودگی و تعیین مقدار پس زمینه عناصر سنگین در رسوبات با استفاده از روش‌های عامل غنی‌شدگی<sup>۱۳</sup>، شاخص تجمع یافتگی زمین‌زاد<sup>۱۴</sup>، عامل آلودگی، تحلیل مولفه اصلی و تحلیل خوشه‌ای پرداختند. لینهوا<sup>۱۵</sup> (۲۰۱۹) روش‌های تحلیل آماری و مکانی برای تعیین غلظت‌های پس زمینه سرب موجود در آب زیرزمینی را مقایسه کرد. دوان<sup>۱۶</sup> و همکاران (۲۰۱۹) از یک روش سه مرحله‌ای شامل شناسایی شاخص منفرد<sup>۱۷</sup>،

---

1 Falkenmark  
 2 Natural background level  
 3 Gao  
 4 Molinari  
 5 Edmunds  
 6 Threshold value  
 7 European Community  
 8 Rotiroti  
 9 Component separation  
 10 Kim  
 11 Heuristic procedure  
 12 Yan  
 13 Enrichment factor  
 14 Geoaccumulation index  
 15 Linhua  
 16 Duan  
 17 Single index recognition

فاکتورهای محدود کننده<sup>۱</sup> و شاخص ساختگی<sup>۲</sup> برای تفکیک و مقادیر پیش‌زمینه برخی پارامترهای شیمیایی آب سطحی استفاده کرد.

در بسیاری از مطالعات، NBL تعیین شده برای هر مولفه شیمیایی به صورت یک مقدار واحد<sup>۳</sup> ارائه شده است که این با توجه به ماهیت تغییر ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی، چندان منطقی نیست (ناکیچ<sup>۴</sup> و همکاران ۲۰۰۷، ژائو و همکاران ۲۰۲۰a). به عبارتی دیگر، با توجه به اینکه ترکیب شیمیایی آب زیرزمینی توسط عوامل طبیعی و انسانی کنترل می‌شود و از طرفی نیز اثر این عوامل در مکان‌ها و زمان‌های مختلفی تغییر می‌کند، اصولاً باید NBL به صورت یک دامنه<sup>۵</sup> و نه یک مقدار واحد در نظر گرفته شود (ناکیچ و همکاران ۲۰۰۷).

نقش عوامل طبیعی و انسانی در کنترل تغییرات ترکیبات شیمیایی موجود در آب زیرزمینی توسط توابع توزیع و بررسی نرمالیده آنها قابل شناسایی است (وندلند<sup>۶</sup> و همکاران ۲۰۰۵، مولیناری و همکاران ۲۰۱۲). برخلاف روش‌های غیرپارامتریک، اغلب روش‌های پارامتریک با فرض تبعیت توزیع داده‌ها از توزیع نرمال یا لوگ-نرمال (مانند تابع توزیع محاسباتی<sup>۷</sup> (CDF)، آزمون رفع داده پرت<sup>۸</sup>  $4\sigma$  یا  $2\sigma$ ) می‌توانند NBL را تعیین کنند. این روش‌ها بر اساس تعیین و حذف آنومالی‌ها از دسته داده‌ها و ایجاد توزیع نرمال عمل می‌کنند. ماسشولت<sup>۹</sup> و همکاران (۲۰۰۰) با بررسی روش‌های مختلفی از قبیل  $4\sigma$ -outlier،  $2\sigma$  و CDF نشان دادند که در روش نخست، تعداد نمونه‌های کمی از مجموعه داده‌ها حذف می‌شود و به عبارتی دیگر، مقدار NBL محاسباتی بیشتر از مقدار واقعی برآورد می‌شود. بنابراین، در صورتیکه تعداد داده‌های موجود برای هر متغیر فیزیکوشیمیایی بیشتر از ۳۰ باشد، دو روش دیگر (CDF و  $2\sigma$ ) می‌توانند نتایج دقیق‌تری را ارائه دهند.

از روش‌های  $2\sigma$  تکراری و CDF در مطالعات مختلفی مانند کلی و پانو<sup>۱۰</sup> (۲۰۰۸)، رودریگز<sup>۱۱</sup> و همکاران (۲۰۱۳)، اورستی-استالا<sup>۱۲</sup> و همکاران (۲۰۱۳)، پریزیوسی<sup>۱۳</sup> و همکاران (۲۰۱۴)، سالومائو<sup>۱۴</sup> و همکاران (۲۰۱۸ و ۲۰۱۹)، بولوت<sup>۱۵</sup> و همکاران (۲۰۲۰)، دوان و همکاران (۲۰۲۰) و امیری و همکاران (۲۰۲۱ و ۲۰۲۴) برای تعیین NBL استفاده شده است.

هدف از انجام این مطالعه، شناسایی نقش عوامل طبیعی و انسانی در کنترل ترکیب شیمیایی منابع آب شرب شهری و روستایی شهرستان‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر در استان اصفهان است. بنابراین سعی شده است که با استفاده از روش‌های  $2\sigma$  Iterative و CDF و روش پیشنهادی هوانگ<sup>۱۶</sup> و همکاران (۲۰۲۲a) که مبتنی بر آزمون

1 Limiting factors

2 Synthetic index

3 Unique value

4 Nakic

5 Range

6 Wendland

7 Calculated distribution function

8  $4\sigma$  outlier test

9 Matschullat

10 Kelly and Panno

11 Rodrigues

12 Urresti-Estala

13 Preziosi

14 Salomão

15 Bulut

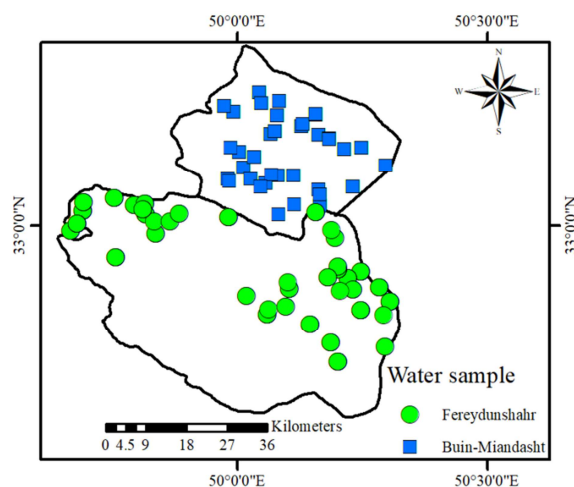
16 Huang

گربز تکراری<sup>۱</sup> (IGT) است، مقدار و دامنه تغییر NBL ۱۱ متغیر فیزیکوشیمیایی منابع آب شرب محاسبه شود. در اغلب مطالعات زیست‌محیطی که در کشور انجام شده است، منابع احتمالی متعددی برای متغیرهای شیمیایی آب زیرزمینی مطرح شده است. بنابراین، تعیین مقدار NBL این متغیرها می‌تواند در بهبود مدیریت منابع آب زیرزمینی و جلوگیری از عواقب ناگوار برای سلامت ساکنین از طریق مصرف آب بسیار موثر باشد. به همین ترتیب، ریسک سلامت انسان از طریق مصرف آب شرب و تماس پوستی با تأکید بر غلظت نیترات نیز محاسبه شده است.

### داده‌ها و روش‌ها

#### داده‌های استفاده شده

در این مطالعه سعی شده است NBL ۱۱ مولفه فیزیکوشیمیایی شامل EC، TDS،  $SO_4$ ، F، Cl،  $NO_3$ ،  $HCO_3$ ، Ca، K، Mg، Na بر اساس دسته داده مشترک و روش‌های  $2\sigma$  Iterative و CDF تعیین شود. از آنجائیکه در این بخش ابتدایی باید فرایند پیش‌انتخاب<sup>۲</sup> (PS) بر اساس مولفه‌های کلیدی از جمله  $NO_3$  و Cl انجام شود و سپس اقدام به محاسبه NBL کرد، دسته داده متشکل از ۲۷۸ نمونه ثبت شده (به ترتیب ۱۴۳ و ۱۳۵ نمونه در محدوده شهرستان‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر) در بازه زمانی ۱۳۹۴ تا ۱۴۰۱ مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱: موقعیت محدوده مطالعاتی و نمونه‌های تهیه شده از شبکه آب شرب

#### محاسبه NBL

در این بخش از مطالعه ابتدا از روش‌های  $2\sigma$  Iterative و CDF برای تعیین NBL مولفه‌های فیزیکوشیمیایی استفاده شده است و سپس، آنها با نتایج حاصل از روش IGT مقایسه شده است. در روش  $2\sigma$  Iterative، پس از محاسبه میانگین و انحراف معیار دسته داده‌ها، محاسبه  $mean \pm 2\sigma$  تا زمانی تکرار می‌شود که توزیع داده‌ها نرمال شوند (ماسشولت و همکاران ۲۰۰۰). به این ترتیب، تمامی داده‌های پرت (خارج از توزیع نرمال) از دامنه  $mean \pm 2\sigma$  حذف شده و آنها به عنوان داده‌های متأثر از عوامل انسانی در نظر گرفته می‌شوند. فرایند محاسبه و ترسیم توزیع داده‌ها تا زمانی ادامه پیدا می‌کند و تکرار می‌شود که همه داده‌ها در دامنه مورد نظر ( $mean \pm 2\sigma$ ) قرار گیرند.

1 Iterative Grubbs test

2 Pre-selection

داده‌های موجود در دامنه محاسبه شده به عنوان NBL شناخته شده و حد بالایی<sup>۱</sup> این دامنه به عنوان مقدار پس‌زمینه در نظر گرفته می‌شود (رودریگز و همکاران ۲۰۱۳). از آزمون لیلیوفور<sup>۲</sup> برای بررسی توزیع فراوانی و نرمالیته داده‌ها استفاده می‌شود. علاوه بر این، از t-test برای محاسبه T-statistic استفاده شده و مقدار بدست آمده با T<sup>۳</sup> crit. مقایسه می‌شود. در این محاسبات، مقدار  $\alpha$  و حد اطمینان<sup>۴</sup> به ترتیب برابر ۰/۰۵ و ۰/۹۵ است. در صورتیکه مقدار T-statistic کمتر از T-crit. باشد، توزیع داده‌ها نرمال است و در این حالت، این روش محاسباتی برای تعیین NBL مناسب است (اورستی-استالا و همکاران ۲۰۱۳). در این روش، حد بالایی  $\text{mean} \pm 2\sigma$  را می‌توان به عنوان TV در نظر گرفت (ناکیچ و همکاران ۲۰۰۷). با این وجود، همیشه مقدار NBL و TV با یکدیگر برابر نیستند و با توجه به مقادیر بدست آمده، رابطه مشخصی را می‌توان در نظر گرفت (مولیناری و همکاران ۲۰۱۲).

روش CDF مشابه  $2\sigma$  Iterative عمل می‌کند و به عبارتی دیگر، سعی می‌کند بین دسته داده‌ها توزیع نرمال ایجاد شود. در این روش، نمونه‌هایی با غلظت بیشتر از میانه<sup>۵</sup> از دسته داده‌ها خارج<sup>۶</sup> می‌شوند و در مقابل، فرض می‌شود که نمونه‌هایی که غلظت پارامتر مورد نظر در آنها بین کمینه و میانه است، تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار نگرفته است (ماسشولت و همکاران ۲۰۰۰). به این ترتیب می‌توان مقادیر باقیمانده را به عنوان NBL در نظر گرفت (اورستی-استالا و همکاران ۲۰۱۳). در این روش نیز همانند روش  $2\sigma$  Iterative، حصول نتایج مناسب و تعیین NBLهای قابل قبول برای عناصر مختلف تابعی از توزیع فراوانی دسته داده‌ها است (بولوت و همکاران ۲۰۲۰).

یکی از اطلاعات ضروری برای محاسبه  $2\sigma$  Iterative و CDF، تعیین بازه یا مقدار Bin<sup>۷</sup> برای هر یک از متغیرهای فیزیکوشیمیایی است. در این مطالعه از قانون استرژ<sup>۸</sup> که تابعی از تعداد نمونه‌ها (n)، کمینه و بیشینه داده‌ها است، برای محاسبه مقدار Bin استفاده شده است (سالومائو و همکاران ۲۰۱۹):

$$\text{Bin value} = \frac{1+3.222 \times (\log_{10} n)}{\text{Max.} - \text{Min.}} \quad (1)$$

پس از تعیین NBL مولفه‌های مختلف بر اساس روش‌های  $2\sigma$  Iterative و CDF، نتایج با مقادیر NBL محاسبه شده توسط IGT نیز مقایسه شد. آزمون گریز به عنوان یک روش پارامتریک، ابزاری مناسب برای شناسایی داده‌های پرت با استفاده از محاسبه مقادیر Z<sup>۹</sup> است (لی<sup>۱۰</sup> و همکاران ۲۰۱۸). بر این اساس نیز می‌توان مقادیر Z بیشتر از یک حد آستانه را از دسته داده‌ها حذف کرد. در این روش از  $\alpha=1$  به عنوان معیار شناسایی داده‌های پرت استفاده می‌شود (رحمان<sup>۱۱</sup> و همکاران ۲۰۲۱):

$$G_t = \frac{(x_s - \mu)}{\sigma} \quad (2)$$

1 Upper limit  
2 Lilliefors test  
3 T critical value  
4 Confidence level  
5 Median  
6 Exclude  
7 Interval or bin value  
8 Strurge's Rule  
9 Z-values  
10 Li  
11 Rahman

که در آن،  $\mu$  میانگین دسته داده،  $\sigma$  انحراف معیار،  $x_i$  مقدار مشکوک و  $G_i$  آزمون گریز است. در این روش، آزمون گریز تا حذف همه داده‌های پرت از دسته داده تکرار می‌شود.

### ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی

آب به عنوان مهمترین عامل انتقال می‌تواند تا ۷۰ درصد از آلودگی‌های را منتقل کند و تا ۲۰ درصد از سرطان‌ها به دلیل آلودگی آب رخ می‌دهد (WHO ۲۰۱۱). در بسیاری از مناطق دنیا، نیترات از مهمترین آلاینده‌های آب شرب است (WHO ۲۰۱۷، جاندو<sup>۱</sup> و همکاران ۲۰۲۱، سوپا راتو<sup>۲</sup> ۲۰۱۹، کارونانیدی<sup>۳</sup> و همکاران ۲۰۲۰ و ۲۰۲۱) که می‌توانند موجب بروز بیماری‌های غیرسرطانی<sup>۴</sup> برای انسان شوند (کائور<sup>۵</sup> و همکاران ۲۰۲۰، USEPA ۲۰۱۴).

از میان آلاینده‌های مختلف، مصرف طولانی مدت آب‌های آلوده به نیترات خطرناک بوده و می‌تواند بویژه در کودکان موجب بروز بیماری مت‌هموگلوبینمی<sup>۶</sup> (MetHb) یا سندروم بچه آبی<sup>۷</sup> شود (منچیو و همکاران ۲۰۱۶، تیان و وو<sup>۸</sup> ۲۰۱۹). نیترات به عنوان یک یون بسیار انحلال پذیر می‌تواند از منابع مختلفی وارد سیستم آب زیرزمینی شود (هوان<sup>۹</sup> و همکاران ۲۰۲۰). علیرغم امکان ورود نیترات از منابع مختلف به درون منابع آب زیرزمینی، فعالیت‌های کشاورزی از مهمترین عوامل افزایش نیترات آب در محدوده مطالعاتی است (امیری و همکاران ۲۰۲۳b).

ارزیابی ریسک سلامت یکی از روش‌های شناخته شده برای تعیین پتانسیل بروز بیماری‌های سرطانی و غیرسرطانی در نتیجه مصرف آب شرب است (امیری و همکاران ۲۰۲۰). USEPA رویکردی نظام‌مند برای تعیین پتانسیل اثرگذاری ترکیبات شیمیایی مختلف بر سلامت انسان از طریق محیط‌های مختلف اکولوژیکی مانند آب شرب را در اختیار قرار داده است.

ارزیابی ریسک سلامت عمدتاً بر اساس روش قطعی انجام می‌شود. به این معنی که بر اساس مقادیر قطعی اطلاعات ورودی همچون میزان انتشار آلاینده، غلظت شیمیایی عناصر و یا دیگر پارامترهای مدل ریسک صورت می‌گیرد (امیری و همکاران ۲۰۲۳c). در آنالیز قطعی ریسک، به هر یک از پارامتر ورودی در معادله ریسک مقداری واحد اختصاص داده شده و به این ترتیب یک مقدار واحد برای ریسک بدست می‌آید (زنگ<sup>۱۰</sup> و همکاران ۲۰۰۹، جیری و سینگ<sup>۱۱</sup> ۲۰۱۵، لی و ژانگ<sup>۱۲</sup> ۲۰۱۰). آنالیز قطعی ریسک منجر به نتیجه‌گیری قطعی در زمینه مورد نظر می‌شود (جانگ<sup>۱۳</sup> و همکاران ۲۰۰۶). در این روش، با توجه به اینکه برای استانداردها از مقادیر میانگین استفاده می‌شود، محاسبه میزان ریسک می‌تواند شرایط را شدیدتر و یا خفیف‌تر از شرایط واقعی نشان دهد (لوناتی و زانونی<sup>۱۴</sup> ۲۰۱۲).

1 Jandu  
2 Subba Rao  
3 Karunanidhi  
4 Noncarcinogenic  
5 Kaur  
6 Methemoglobinemia  
7 Blue baby  
8 Tian and Wu  
9 Huan  
10 Zeng  
11 Giri and Singh  
12 Li and Zhang  
13 Jang  
14 Lonati and Zanoni

انسان ممکن است به سه طریق اصلی در معرض ترکیبات مختلف شیمیایی قرار گیرد که شامل خوردن (آشامیدن)، استنشاق و جذب پوستی است. با این حال، سهم استنشاق ناچیز است و جذب پوستی در مقایسه با آشامیدن بسیار کمتر است (دی میگوئل<sup>۱</sup> و همکاران ۲۰۰۷). بنابراین، میانگین دوز روزانه<sup>۲</sup> از طریق آشامیدن و تماس پوستی به ترتیب از طریق روابط ۳ و ۴ محاسبه می‌شود (سها<sup>۳</sup> و همکاران ۲۰۱۷، امیری و همکاران ۲۰۲۲):

$$Intake_{oral} = \frac{C_w \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (۳)$$

$$Intake_{dermal} = \frac{C_w \times SA \times K_p \times EF \times ED \times ET \times CF}{BW \times AT} \quad (۴)$$

که در آن،  $Intake_{oral}$  مقدار متوسط مصرف روزانه از طریق بلع (آشامیدن و خوردن) ( $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ )،  $C_w$  غلظت ترکیب شیمیایی موجود در آب ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )،  $IR$  میزان مصرف ( $\text{day}^{-1}$ )،  $EF$  فراوانی مصرف ( $\text{day year}^{-1}$ )،  $ED$  مدت زمان مصرف (year)،  $BW$  وزن بدن (kg)،  $AT$  ( $ED \times 365$ ) زمان مصرف (day)،  $SA$  مساحت پوست در معرض شستشو ( $\text{m}^2$ )،  $K_p$  ثابت نفوذپذیری پوست ( $\text{cm h}^{-1}$ )،  $ET$  زمان در معرض قرارگیری ( $\text{h day}^{-1}$ )،  $CF$  واحد تبدیل است (جدول S1).

پس از محاسبه مقدار متوسط مصرف روزانه ( $Intake_{oral}$ ) برای نیترات و برای ۴ رده سنی شامل اطفال (کوچکتر از ۲ سال)، کودکان (۲ تا ۶ سال)، نوجوانان (۶ تا ۱۶ سال) و بزرگسالان (بزرگتر از ۱۶ سال) (USEPA ۲۰۱۱)، سهم خطر غیرسرطان‌زایی<sup>۱۴</sup> (HQ) هر آلاینده (در اینجا نیترات برای مسیرهای<sup>۱۵</sup> منفرد و ترکیبی به صورت زیر محاسبه می‌شود (USEPA ۲۰۱۹):

$$HQ_{oral} = \frac{Intake_{oral}}{RfD_{oral}} \quad (۵)$$

$$HQ_{dermal} = \frac{Intake_{dermal}}{RfD_{dermal}} \quad (۶)$$

که در آن،  $RfD_{oral}$  مقدار مرجع<sup>۱۶</sup> ( $\text{mg kg}^{-1} \text{ day}^{-1}$ ) هر آلاینده است. مقدار  $RfD_{oral}$  و  $RfD_{dermal}$  نیترات به ترتیب برابر ۱/۶ و ۰/۸ در نظر گرفته شده است (رائو و همکاران ۲۰۲۱). HQ بدون واحد است و مقدار HQ بیشتر از ۱

1 De Miguel

2 Average daily dose

3 Saha

4 Concentration of metals in water

5 Ingestion rate

6 Exposure frequency

7 Exposure duration

8 Body weight

9 Averaging time

10 Skin surface area

11 Dermal permeability constant

12 Exposure time

13 Unit conversion factor

14 Non-carcinogenic hazard quotient

15 Pathway

16 Reference dose

نشان‌دهنده پتانسیل ریسک غیرسرطان‌زایی مصرف آب آلوده به ترکیبات مورد نظر است. چنانچه چندین اثر ترکیب موجود در آب مورد ارزیابی قرار گیرد، اندیس خطر<sup>۱</sup> (HI) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$HI = HQ_{oral} + HQ_{dermat} \quad (۷)$$

## نتایج و بحث

### فرایند پیش‌انتخاب

یکی از چالش‌هایی که در زمینه تعیین NBL ترکیبات شیمیایی مختلف موجود در آب زیرزمینی وجود دارد، چگونگی شناسایی و تعیین نمونه‌های متأثر از عوامل انسانی است (بیدائو<sup>۲</sup> و همکاران ۲۰۱۷، کرووز و آندراده<sup>۳</sup> ۲۰۱۵). نیترات یکی از رایج‌ترین آلاینده‌های انسانی است که به راحتی قابل اندازه‌گیری است (مازتی<sup>۴</sup> و همکاران ۲۰۰۸، منچیو<sup>۵</sup> و همکاران ۲۰۱۶). بنابراین در مطالعات متعددی از آن به عنوان معیاری برای شناسایی آلودگی منابع آب زیرزمینی توسط عوامل انسانی و پیش‌انتخاب دسته داده‌ها استفاده شده است. در برخی از مطالعات، نمونه‌های دارای مقدار نیترات بیشتر از ۱۰ ppm به عنوان نمونه‌های آلوده در نظر گرفته شده و از دسته داده‌ها حذف شده‌اند (مولر<sup>۶</sup> و همکاران ۲۰۰۶). با این وجود، در مناطقی با فعالیت‌های شدید کشاورزی، مقدار نیترات موجود در منابع آب زیرزمینی نسبت به حالت معمول افزایش می‌یابد و به همین دلیل، در نظر گرفتن حد ۱۰ ppm برای فرایند پیش‌انتخاب دسته داده‌ها منجر به حذف تعداد زیادی از نمونه‌ها و کاهش شدید جامعه آماری می‌شود (پرزبوسی و همکاران ۲۰۱۰).

انتخاب مقدار مناسب نیترات به عنوان یک معیار برای مرحله پیش‌انتخاب با توجه به نقشی که در تعداد نمونه‌های باقیمانده در یک دسته داده دارد؛ بسیار مهم است. به عنوان نخستین پیشنهاد، مولر و همکاران (۲۰۰۶) از نیترات برابر با ۱۰ mg/L استفاده کرد. در برخی موارد نیز پیشنهاد شده است که می‌توان از ۷۵ درصد استاندارد آب شرب توصیه شده توسط WHO (۲۰۱۱) که برابر با ۳۷/۵ mg/L است، استفاده کرد. با این وجود، پارون<sup>۷</sup> و همکاران (۲۰۱۹) نشان داد که انتخاب یک مقدار یا حدود محلی و متناسب با منطقه مورد مطالعه می‌تواند به درک دقیق‌تری از رفتار شیمیایی منابع آب زیرزمینی و انتخاب دسته داده بهینه‌تر کمک کند. بر اساس تعریف رینمن و گرت<sup>۸</sup> (۲۰۰۵)، این حدود به عنوان سطح پس زمینه محلی<sup>۹</sup> (ABL) در نظر گرفته می‌شود. در این مطالعه، مقدار ABL نیترات با استفاده از روش‌های زیر تعیین شد.

1 Hazard index  
2 Biddau  
3 Cruz and Andrade  
4 Masetti  
5 Mencio  
6 Muller  
7 Parrone  
8 Reimann and Garrett  
9 Ambient Background Level

نمودار  $Q-Q^1$ : مقدار نیترا ت موجود در دسته داده‌ها با استفاده از این روش توزیع نمایش داده شده و پس از شناسایی نقاط عطف توزیع، مقادیر خارج از روندهای اصلی به عنوان داده پرت شناخته شده و از مجموعه داده‌ها حذف می‌شود.

نمودار باکس-ویسکر  $^2$  (BW): در این روش نیز توزیع مقدار نیترا ت موجود در محدوده مطالعاتی با استفاده از روش BW نمایش داده شده و داده‌های پرت از مجموعه داده‌های اولیه حذف می‌شوند.

نمودار باکس-ویسکر تکراری  $^3$  (BWI): با تکرار نمایش داده‌های باقیمانده از روش BW، داده‌های پرت اولیه احتمالی باقیمانده نیز شناسایی و حذف می‌شود. این روش تا زمان حذف تمامی داده‌های پرت از دسته داده‌ها ادامه پیدا می‌کند.

میانگین و انحراف معیار  $^4$  (MSD): در این روش، مقدار میانگین و انحراف معیار ( $\sigma$ ) دسته داده‌ها محاسبه شده و با در نظر گرفتن رابطه  $mean \pm 2\sigma$  سعی می‌شود در هر مرحله بخشی از نمونه‌های دارای مقدار نیترا ت خارج از این محدوده، از دسته داده‌ها حذف شود. در این روش نیز باید محاسبات با استفاده از داده‌های باقیمانده تا حصول نتیجه مطلوب تکرار شود.

آزمون گربز: در این مورد، بر اساس مقادیر Z تعیین شده برای نیترا ت ثبت شده در نمونه‌های مطالعاتی، داده‌های پرت شناسایی شده و از دسته داده اولیه حذف می‌شود.

میانگین انحراف مطلق  $^5$  (MAD): در این روش نیز سعی شده است مقدار MAD دسته داده‌ها محاسبه شده و نمونه‌های دارای مقادیر بیشتر از حد آستانه  $4/5$  از دسته داده‌ها حذف شود (پارون و همکاران ۲۰۱۹). در شکل ۲ و شکل S1 به ترتیب پردازش‌های انجام شده بر داده‌های نیترا ت با استفاده از نمودارهای Q-Q، BW و آزمون گربز در نمونه‌های گردآوری شده از محدوده بوئین-میانداشت (به عنوان یک مثال) و فریدونشهر نمایش داده شده است.

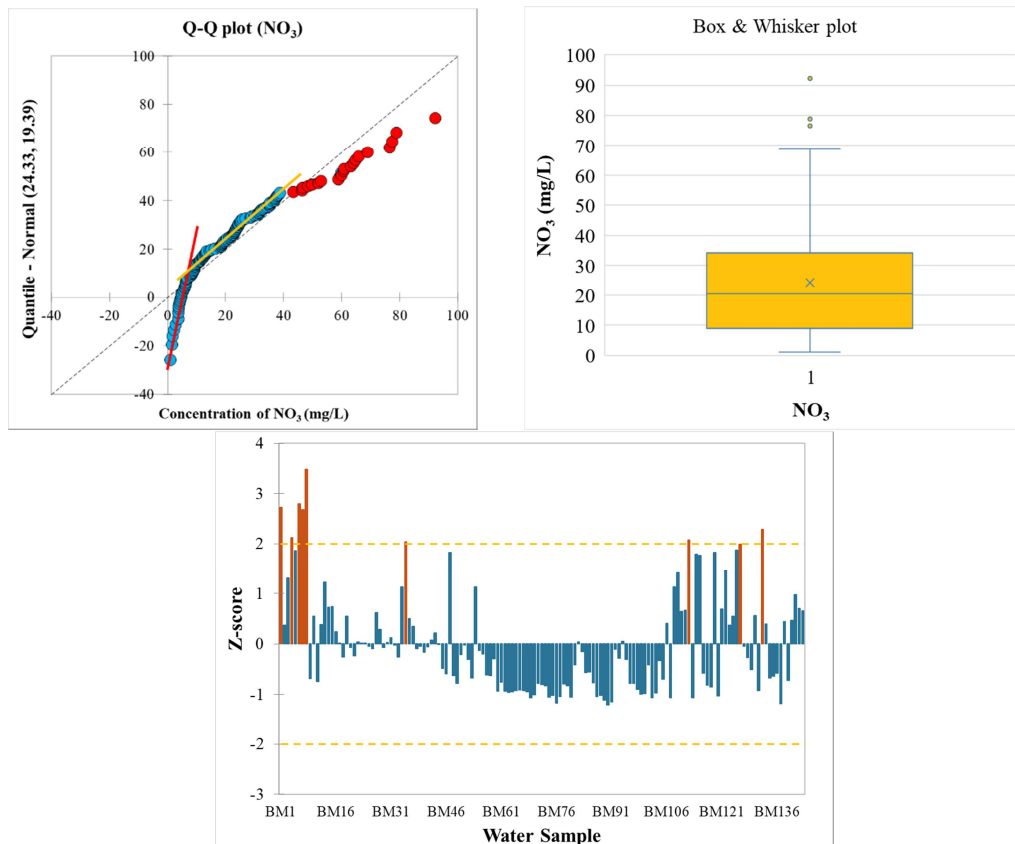
1 Quantile-Quantile plot

2 Box & Whisker plot

3 Box & Whisker Iterative

4 Mean and standard deviation

5 Mean absolute deviation



شکل ۲: شناسایی داده‌های پرت در دسته داده نیترات با استفاده از روش‌های **Q-Q plot**، **BW** و آزمون گریز در نمونه‌های گردآوری شده از محدوده بوئین-میاندشت

در ادامه با مقایسه نتایج، بررسی منحنی توزیع و نرمالیته آنها، مقدار نهایی بدست آمده بوسیله هر روش تعیین شد. در هر یک از روش‌ها، چنانچه پس از محاسبات آماری و نمایش گرافیکی، توزیع دسته داده باقیمانده پس از حذف داده‌های پرت به صورت نرمال بود، بیشترین مقدار بدست آمده به عنوان عدد نهایی در نظر گرفته شد. برای تعیین نرمالیته دسته داده‌های باقیمانده از آزمون شاپیرو-ویلک<sup>۱</sup> استفاده شده است (شاپیرو-ویلک ۱۹۶۵). در غیر این صورت، مقدار ۹۵ درصد<sup>۲</sup> دسته داده باقیمانده به عنوان ABL نیترات در نظر گرفته شد. پس از تعیین مقدار ABL محلی برای نیترات، نمونه‌های حاوی مقادیر بالاتر به عنوان نمونه‌هایی که بطور قطعی ناشی از فعالیت‌های انسانی هستند از دسته داده اصلی حذف شدند. علاوه بر نیترات، از یک مقدار توصیه شده برای کلراید ( $Cl \geq 200$  ppm) نیز برای افزایش دقت انتخاب نمونه‌های آلوده استفاده شد (دوچی<sup>۳</sup> و همکاران ۲۰۱۶). لازم به ذکر است که علاوه بر

1 Shapiro and Wilk  
2 95th percentile  
3 Ducci

Cl و NO<sub>3</sub>، گریفیون<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۸) روشی مبتنی بر ظرفیت اکسیداسیون<sup>۲</sup> (OXC) را برای مرحله پیش انتخاب نمونه‌ها معرفی کردند که به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$OXC = 7(SO_4) + 5(NO_3) \quad (۸)$$

در این رابطه، غلظت‌ها بر حسب meq/L است و ضرایب ۷ و ۵ به ترتیب بر انتقال الکترون‌ها در خلال کاهش<sup>۳</sup> نیترات به N<sub>2</sub> و سولفات به FeS<sub>2</sub> دلالت دارد (هوانگ و همکاران ۲۰۲۲a). شاخص OXC می‌تواند دید مناسبی از محیط آبی و شرایط هیدروژئوشیمیایی را در هنگام کاهش نیترات همراه با اکسیداسیون پیریت ارائه دهد (پوشما<sup>۴</sup> و همکاران ۱۹۹۱). در نتیجه این فرایندهای کاهشی، آلودگی ناشی از نیترات می‌تواند کاهش پیدا کند ولی تولید سولفات از طریق اکسیداسیون پیریت می‌تواند موجب افزایش TDS شود. چنانچه مقدار OXC بیشتر از ۲ meq/L باشد، نمونه مورد نظر متأثر از آلاینده‌های انسانی است. نتایج نشان می‌دهد که در دسته داده مربوط به محدوده‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر به ترتیب ۶ و ۴۵ نمونه دارای مقادیر OXC کمتر از ۲ meq/L هستند. به این ترتیب چنانچه از این معیار استفاده شود، اندازه دسته داده آنچنان کوچک می‌شود که امکان محاسبه دقیق و قابل اعتماد NBL وجود ندارد. این نتیجه به روشنی نقش فعالیت‌های انسانی در تغییر کیفیت آب زیرزمینی را نشان می‌دهد ولی تفکیک دقیق میزان نقش فرایندهای طبیعی و انسانی قابل بررسی نیست. با این وجود، از آنجائیکه اساس تعریف این معیار برای محیط‌هایی با پتانسیل بالای اکسیداسیون پیریت است، نقش این فرایند از نظر ژئوشیمیایی باید با دقت ارزیابی شود. به این ترتیب، لزوماً این شاخص برای پیش انتخاب نمونه‌ها در همه آبخوان‌ها قابل استفاده نیست.

نتایج محاسبه مقدار ABL نیترات در دسته داده‌های گردآوری شده از محدوده‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر با استفاده از روش‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. چنانچه توزیع داده‌های باقیمانده پس از انجام محاسبات بر اساس روش‌های مختلف و حذف داده‌های پرت بصورت نرمال باشد، بیشینه به عنوان ABL در نظر گرفته می‌شود. در غیر این صورت، غلظت متوسط در ۹۵ درصد داده‌ها (95<sup>th</sup>) به عنوان مقدار نهایی ABL نیترات لحاظ می‌شود.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در مورد داده‌های محدوده بوئین-میاندشت، دسته داده باقیمانده توسط روش BWI و Grubbs test و در مورد داده‌های محدوده فریدونشهر، دسته داده باقیمانده توسط روش MSD فاقد توزیع نرمال است و سایر روش‌ها دارای توزیع نرمال هستند. به این ترتیب، از بیشینه آنها برای تعیین ABL استفاده شد.

با توجه به توسعه فعالیت‌های متنوع کشاورزی در این منطقه و ثبت غلظت‌های زیاد نیترات در برخی نقاط (با بیشینه نزدیک به ۹۲ و ۷۴ ppm در محدوده‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر)، باید مقدار نهایی ABL علاوه بر حفظ اندازه مناسب دسته داده، گویای شرایط واقعی منطقه نیز باشد (پریوسی و همکاران ۲۰۱۰). در نظر گرفتن مقادیر ABL کم منجر به حذف تعداد زیادی از نمونه‌ها و تخمین غیرواقعی مقدار NBL خواهد شد. بنابراین، از متوسط مقادیر بدست آمده توسط روش‌های مختلف به عنوان ABL نیترات و معیار پیش انتخاب داده‌ها استفاده شد.

1 Griffioen  
2 Oxidation capacity  
3 Reduction  
4 Postma

جدول ۱: نتیجه فرایند پیش انتخاب دسته داده های ثبت شده در محدوده های بوئین-میاندشت و فریدونشهر

فریدونشهر	بوئین-میاندشت	روش	
۱۲۸ / (N) ۴۶/۴۴	۱۳۴ / (N) ۳۸/۷	Q-Q Plot	روش محاسبه ABL نیترا (توزیع نرمال (N) یا غیرنرمال (S) دسته داده باقیمانده)/تعداد نمونه های باقیمانده
۱۳۱ / (N) ۷۲/۶۲	۱۳۹ / (N) ۶۸/۸	BW	
۱۳۰ / (N) ۴۹/۶۸	۱۳۸ / (S) ۵۹/۸۷	BWI	
۱۲۸ / (N) ۴۶/۴۴	۱۳۴ / (S) ۵۴/۲	Grubbs test	
۱۱۲ / (S) ۲۶/۳۲	۱۲۰ / (N) ۳۸/۷	MSD	
۲۵ / (N) ۲۱/۹	۲۸ / (N) ۲۸/۶۷	MAD	
۴۴	۴۸	ABL نهایی نیترا (ppm)	
۸	۱۹	ABL نیترا	معیار حذف (تعداد نمونه)
۰	۳	CI مازاد ( $\leq 200$ ppm)	
۸	۲۱	هر دو (ABL نیترا و CI مازاد)	
۸	۲۱	تعداد نمونه حذف شده	
۱۲۷	۱۲۲	تعداد نمونه باقیمانده	

در این مطالعه از معیار دیگری ( $CI \geq 200$  ppm) برای مرحله پیش انتخاب استفاده شد. بر این اساس در محدوده بوئین-میاندشت ۳ نمونه قابلیت حذف دارد که یک نمونه از آنها غلظتی بالاتر از معیار نخست (ABL برابر ۴۸ ppm) دارد. بنابراین، بطور کلی ۲۱ نمونه از دسته داده ها حذف شد. به این ترتیب، تعداد نمونه های اولیه (۱۴۳ نمونه) به ۱۲۲ نمونه کاهش پیدا کرد (جدول ۲). به همین ترتیب، در دسته داده تعداد نمونه های اولیه گردآوری شده از محدوده فریدونشهر (۱۳۵ نمونه) به ۱۲۷ نمونه کاهش پیدا کرد. علیرغم اینکه در این مطالعه از  $NO_3$  و CI برای حذف نمونه های آلوده استفاده شده است، برخی نمونه های آلوده دیگر نیز ممکن است در دسته داده ها وجود داشته باشد که بوسیله این دو معیار قابل شناسایی نباشند. استفاده از  $NO_3$  در شناسایی منابع آبی آلوده شده توسط عواملی همچون آب برگشتی کشاورزی، دامداری ها، پساب مناطق مسکونی و صنعتی سودمند باشد. لازم به ذکر است که حذف نمونه های دارای غلظت های بیشتر از ABL نیترا نمی تواند موجب تغییر قابل توجهی در محاسبه NBL ها شود زیرا همبستگی ضعیفی بین نیترا (به عنوان معیار اصلی حذف داده های پرت) و سایر مولفه های شیمیایی مورد نظر در محدوده بوئین میاندشت و اغلب مولفه ها در دسته داده فریدونشهر وجود دارد (پارون و همکاران ۲۰۱۹). خلاصه آماری دسته داده های اصلی و پس از مرحله پیش انتخاب (PS) برای دو محدوده بوئین-میاندشت و فریدونشهر در جدول ۲ ارائه شده است.

#### محاسبه NBL متغیرهای مختلف

پس از تعیین دسته داده قابل استفاده، مقدار NBL مولفه های شیمیایی آب زیرزمینی با استفاده از روش های Iterative 2 $\sigma$  و CDF، IGT و محاسبه شد. از آنجائیکه در روش های Iterative 2 $\sigma$  و CDF سعی می شود که توزیع داده ها پس از حذف داده های پرت به سمت نرمال میل کند، بررسی کارایی هر یک از این روش های Iterative 2 $\sigma$  و CDF در ایجاد توزیع نرمال متغیرهای مورد نظر نشان می دهد که از ۱۱ متغیر مورد مطالعه، یک یا هر دو روش می توانند توزیع نرمال (T- statistic < T-crit.) را برای ۸ متغیر در دسته داده بوئین-میاندشت و ۷ متغیر در دسته

داده فریدونشهر فراهم کنند (جدول ۳). البته باید توجه داشت که در برخی موارد، تنها یک روش نتیجه مناسبی را در اختیار قرار می‌دهد. کارایی هر یک از این روش‌ها در محاسبه مقدار NBL تابعی از توزیع فراوانی داده‌ها است. جدول ۲: خلاصه آماری دسته داده اولیه و داده‌های انتخاب شده نهایی (EC بر حسب  $\mu\text{S/cm}$  و سایر متغیرها بر حسب ppm)

متغیر	دسته داده اصلی						پس از پیش انتخاب					
	کمینه	چارک اول	میانگین	چارک سوم	بیشینه	۹۵٪	کمینه	چارک اول	میانگین	چارک سوم	بیشینه	۹۵٪
بوئین-میانداشت												
EC	۳۳۰	۴۹۸	۵۹۰	۷۲۳	۱۸۰۹	۱۱۰۸٫۶	۳۳۰	۴۸۸	۵۷۶٫۵	۶۹۷	۱۴۰۰	۱۰۸۸٫۶
TDS	۱۹۸	۳۰۰	۳۶۹٫۶	۴۵۱	۱۰۸۵	۶۶۵٫۲	۱۹۸	۲۹۰٫۵	۳۵۹٫۵	۴۳۲٫۳	۸۴۰	۶۵۳٫۵
SO <sub>4</sub>	۱٫۹	۱۳	۲۵٫۵	۴۰٫۴	۱۸۸	۱۴۲٫۴	۱٫۹	۱۲٫۹	۲۶٫۶	۴۰٫۵	۱۸۸	۱۴۹٫۹
F	۰٫۰۳	۰٫۲۷	۰٫۳۷	۰٫۵۱	۱٫۴۰	۰٫۷۸	۰٫۰۳	۰٫۲۵	۰٫۳۶	۰٫۵۰	۱٫۴۰	۰٫۷۴
Cl	۳٫۶	۱۴	۲۴	۵۱	۴۳۹	۱۵۶٫۳	۳٫۶	۱۳	۲۳٫۴	۳۸٫۸	۱۹۵	۱۴۳٫۳
NO <sub>3</sub>	۱	۸٫۹	۲۰٫۵	۳۴٫۲	۹۲٫۲	۶۴٫۵	۱	۸٫۳	۱۸٫۵	۲۵٫۵	۴۶٫۴	۳۸٫۳
HCO <sub>3</sub>	۶۲٫۲	۲۰۴٫۷	۲۴۶٫۱	۲۷۳٫۳	۴۲۰٫۲	۳۳۷٫۴	۶۲٫۲	۲۰۸٫۶	۲۴۷٫۴	۲۷۹٫۸	۴۲۰٫۲	۳۴۴٫۳
Ca	۴۴٫۱	۶۵٫۳	۸۰٫۵	۹۴٫۶	۱۲۹٫۹	۱۱۵٫۰	۴۴٫۱	۶۵٫۰	۷۸٫۹	۹۱٫۶	۱۲۹٫۹	۱۱۰٫۱
K	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۱	۲۰	۲٫۲	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۱٫۱	۳٫۶	۲٫۱۹
Mg	۱٫۷	۸٫۲	۱۲٫۹	۱۶٫۹	۴۰٫۹	۲۷٫۶	۱٫۷	۷٫۹	۱۲٫۳	۱۶٫۱	۴۰٫۹	۲۴٫۸
Na	۱	۸٫۲	۱۵	۳۰	۲۶۲	۱۱۳	۱	۸٫۴	۱۵٫۵	۳۰٫۳	۱۴۵	۱۱۳٫۵
فریدونشهر												
EC	۲۱۹	۳۶۶	۴۱۲	۴۸۰	۹۰۲	۷۲۳	۲۱۹	۳۶۳	۴۰۷	۴۶۸	۹۰۲	۶۵۵
TDS	۱۳۱	۲۲۰	۲۵۰٫۸	۲۹۳	۵۱۸	۴۰۸٫۹	۱۳۱	۲۱۸	۲۴۷٫۲	۲۸۱	۴۲۷	۳۹۰٫۲
SO <sub>4</sub>	۱	۵	۸٫۰	۱۳	۶۳٫۰	۲۷٫۴	۱٫۰	۴٫۸	۷٫۷	۱۲	۳۶	۲۴٫۵
F	۰٫۰۱	۰٫۱۱	۰٫۲۳	۰٫۶	۲٫۷	۱٫۰۴	۰٫۰۱	۰٫۱۱	۰٫۲۳	۰٫۵۸	۲٫۷	۱٫۱
Cl	۳	۸	۱۰	۱۲	۵۰	۲۵٫۲	۳	۸	۹٫۳	۱۱٫۵	۳۰	۱۹٫۰
NO <sub>3</sub>	۰٫۶	۶٫۴	۱۵٫۱	۲۵٫۴	۷۳٫۷	۴۸٫۱	۱	۵٫۹	۱۳٫۵	۲۴٫۰	۴۱٫۴	۳۴٫۹
HCO <sub>3</sub>	۱۲۱٫۷	۱۹۲٫۹	۲۱۱٫۷	۲۴۷٫۴	۳۵۲٫۲	۳۱۱٫۳	۱۲۱٫۷	۱۹۱٫۵	۲۱۰٫۵	۲۴۵٫۲	۳۵۲٫۲	۳۰۶٫۳
Ca	۳۷٫۳	۵۷٫۹	۶۹٫۸	۸۴٫۱	۱۳۰٫۷	۱۲۰	۳۷٫۳	۵۸	۶۷٫۹	۸۱٫۱	۱۲۴٫۳	۱۰۲٫۶
K	۰٫۰۵	۰٫۱۰	۰٫۴	۱	۷	۱٫۷	۰٫۰۵	۰٫۱	۰٫۴	۰٫۶	۳٫۰	۱٫۷
Mg	۱٫۰	۴٫۲	۶٫۷	۹٫۸	۲۷٫۹	۱۸٫۸	۱٫۰	۴٫۱	۶٫۵	۹٫۵	۲۷٫۹	۱۸٫۱
Na	۰٫۸	۳	۴٫۵	۸	۴۱	۱۵	۰٫۸	۳	۴٫۳	۷٫۷	۱۸	۱۲٫۶

مقدار NBL را برای متغیرهای SO<sub>4</sub>، NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده بوئین-میانداشت و برای متغیرهای EC، TDS، NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده فریدونشهر را نمی‌توان با استفاده از این دو روش محاسبه کرد. برای این عناصر، مقدار T-statistic بیشتر از T-crit است. به عبارتی دیگر، با توجه به اینکه شرط پذیرش مقدار محاسباتی به عنوان NBL، توزیع نرمال داده‌های باقیمانده پس از محاسبه است، این روش‌ها نمی‌توانند نتایج قابل قبولی برای NBL متغیرهای مذکور ارائه کنند. اصولاً در مواردیکه فاصله بین کمینه و بیشینه غلظت مولفه‌های شیمیایی خیلی زیاد باشد، این روش‌ها نتیجه

مناسبتی در مورد محاسبه NBL ارائه نمی‌دهند زیرا در این حالت، مد<sup>۱</sup> داده‌ها خیلی زیاد است و این موجب حذف تعداد زیادی از نمونه‌ها برای برقراری توزیع نرمال می‌شود (بولوت و همکاران ۲۰۲۰).

جدول ۳: نتایج کلی استفاده از روش‌های Iterative 2 $\sigma$  و CDF در محاسبه مقدار TV و NBL (EC) بر حسب  $\mu\text{S/cm}$  و سایر متغیرها بر حسب (ppm)

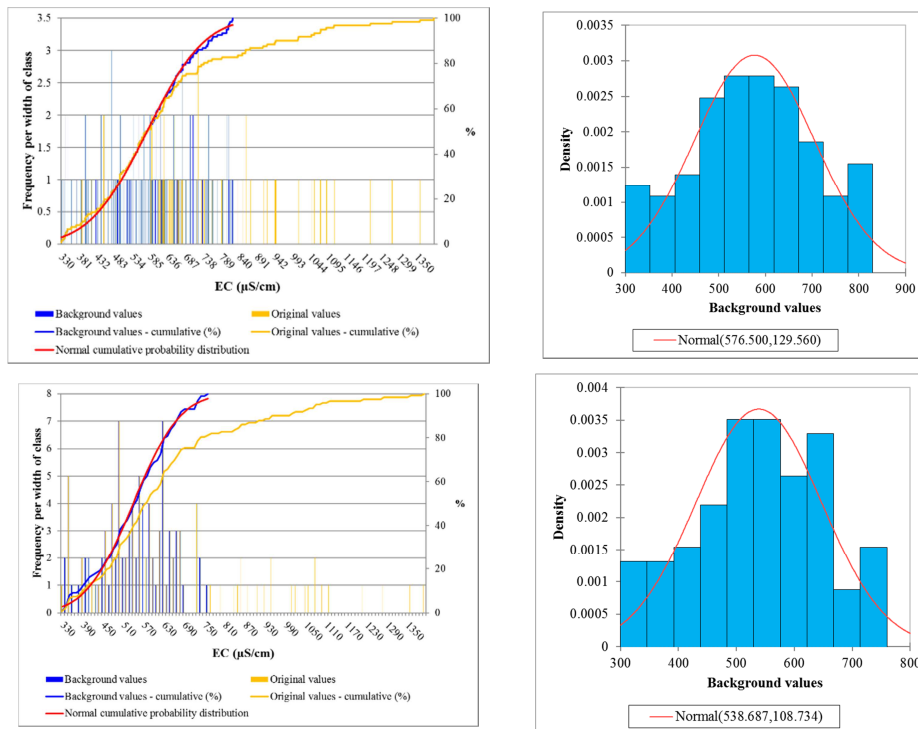
متغیر	CDF			Iterative 2 $\sigma$		
	T. statistic	T Crit.	TV	T. statistic*	T Crit.	TV
بوئین-میاندشت						
EC	۰,۰۳۵	۰,۰۸	۸۳۶,۷	۰,۰۴۸	۰,۰۸۹	۷۵۷,۳
TDS	۰,۰۵۲	۰,۰۸	۵۳۲,۹	۰,۰۷۲	۰,۰۸۹	۴۷۰,۵
SO <sub>4</sub>	۰,۰۸۷	۰,۰۸	۵۵,۶	۰,۰۹۵	۰,۰۸۶	۵۱,۲
F	۰	۰,۰۸۱	۰,۷	۰	۰,۰۸۴	۰,۷
Cl	۰,۱	۰,۰۸	۴۵,۲	۰,۰۹۲	۰,۰۹۵	۳۲,۶
NO <sub>3</sub>	۰,۱۱۶	۰,۰۸	۴۰,۵	۰,۱۰۳	۰,۰۸۲	۳۹,۵
HCO <sub>3</sub>	۰,۰۵۸	۰,۰۷۹	۳۳۹,۶	۰,۰۸	۰,۰۸۶	۳۱۳,۲
Ca	۰,۰۷۳	۰,۰۸۱	۱۱۳,۱	۰,۰۶۳	۰,۰۸۳	۱۰۸,۴
K	۰,۰۷۳	۰,۰۷۶	۱,۵	۰,۰۱۴	۰,۰۸۷	۱,۳
Mg	۰,۰۴۹	۰,۰۸	۲۳	۰,۰۵۷	۰,۰۸۴	۲۱,۷
Na	۰,۱۰۵	۰,۰۸	۳۰,۸	۰,۱۰۳	۰,۰۹۷	۲۳,۱
فریدونشهر						
EC	۰,۰۹۵	۰,۰۸	۵۶۸,۲	۰,۰۹۶	۰,۰۹۳	۴۹۶,۸
TDS	۰,۰۸۲	۰,۰۸	۳۴۴,۹	۰,۰۹۵	۰,۰۹۲	۳۰۵,۹
SO <sub>4</sub>	۰,۰۶۲	۰,۰۷۸	۱۴,۹	۰,۰۷۸	۰,۰۸۴	۱۴,۹
F	۰,۰۷۳	۰,۰۷۸	۰,۵	۰,۰۸۲	۰,۰۹۶	۰,۴
Cl	۰,۰۸۲	۰,۰۸۲	۱۴,۲	۰,۰۶۱	۰,۰۸۹	۱۲,۶
NO <sub>3</sub>	۰,۰۹۷	۰,۰۷۸	۲۸,۵	۰,۱۰۹	۰,۰۸۴	۲۹,۴
HCO <sub>3</sub>	۰,۰۷	۰,۰۸	۲۸۴,۳	۰,۰۵	۰,۰۹	۲۶۰,۶
Ca	۰,۰۳۲	۰,۰۸	۹۶,۷	۰,۰۲۳	۰,۰۹۳	۸۵,۴
K	۰,۰۴	۰,۰۷۴	۰,۹	۰,۰۰۱	۰,۰۸۶	۰,۸
Mg	۰,۰۵۹	۰,۰۷۸	۱۲,۳	۰,۰۶۸	۰,۰۸۶	۱۱,۱
Na	۰,۰۸۲	۰,۰۷۹	۷,۸	۰,۰۹۴	۰,۰۹۲	۶,۲

\* Lilliefors test statistic ( $\alpha = 0.05$ )

مقدار NBL محاسبه شده توسط روش‌های Iterative 2 $\sigma$  و CDF نشان می‌دهد در مواردی که تنها یک روش منجر به توزیع نرمال داده‌های باقیمانده می‌شود، حد بالایی مقادیر پس زمینه محاسبه شده برای دسته داده‌ها را می‌توان به عنوان NBL آن متغیر در نظر گرفت. در مقابل، چنانچه هر دو روش مذکور دارای T-statistic کمتری در مقایسه با T-crit باشند، می‌توان بیشترین مقدار حدود بالایی این دو روش را به عنوان NBL نهایی در نظر گرفت (امیری و همکاران ۲۰۲۱). در شکل‌های ۳ و ۴، NBL محاسبه شده EC و SO<sub>4</sub> با استفاده از روش CDF و Iterative

<sup>1</sup> Mode

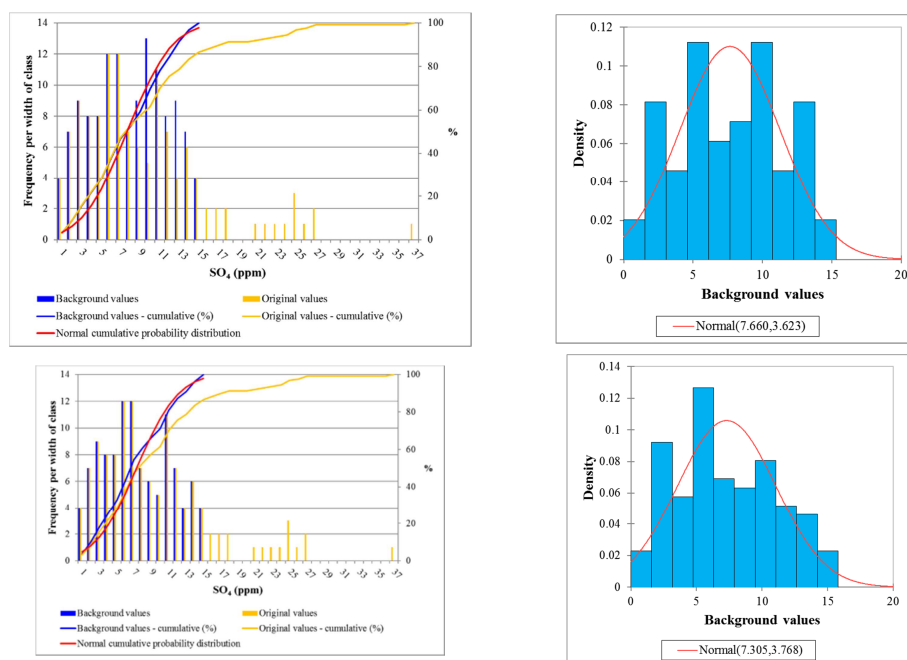
2 $\sigma$  به ترتیب برای دسته داده‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر (به عنوان مثال) نمایش داده شده است. نتایج محاسبه سایر متغیرها در شکل‌های S2 تا S21 ارائه شده است.



شکل ۴: NBL محاسبه شده برای EC با روش CDF (بالا) و Iterative 2 $\sigma$  (پایین) در دسته داده بوئین-میاندشت

مقدار NBL محاسبه شده با استفاده از روش‌های CDF و Iterative 2 $\sigma$  برای متغیرهای مورد مطالعه در جدول ۴ ارائه شده است. مقدار کمینه، بیشینه و میانگین مقادیر NBL محاسبه شده برای هر یک از روش‌های مذکور ارائه شده است. دامنه تغییر NBL تعیین شده برای هر یک از این متغیرها در شکل‌های ۳ و ۴ و همینطور شکل‌های S2 تا S21 به صورت هیستوگرام نمایش داده شده است.

با توجه به نرمالیت دسته داده‌های باقیمانده و بررسی T-statistic در مقایسه با T-crit، مقدار NBL نهایی تعیین شده است. به دلیل عدم ایجاد توزیع نرمال توسط روش‌های احتمالاتی Iterative 2 $\sigma$  و CDF، مقدار NBL برای متغیرهای SO<sub>4</sub>، NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده بوئین-میاندشت و متغیرهای EC، TDS، NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده فریدونشهر را نمی‌توان با استفاده از آنها محاسبه کرد. بنابراین، برای این متغیرها می‌توان از روش قطعی (۹۵ درصد داده‌های باقیمانده) به عنوان NBL استفاده کرد (اورستی-استالا و همکاران ۲۰۱۳، بولوت و همکاران ۲۰۲۰).



شکل ۴: NBL محاسبه شده برای  $SO_4$  با روش CDF (بالا) و  $Iterative\ 2\sigma$  (پایین) در دسته داده فریدونشهر

در برخی موارد ممکن است که مقادیر NBL برخی ترکیبات به دلیل عوامل زمین‌شناسی مانند انتقال سیالات از طریق ساختارهای تکتونیکی، بالآمدگی سیالات هیدروترمال، برهمکنش با دیگر منابع آب زیرزمینی از مقدار توصیه شده توسط WHO فراتر رود (سلرینو<sup>۱</sup> همکاران ۲۰۱۹). علاوه بر این، در مواقعی که منحنی توزیع به دلیل داده‌های پرت فراوان کج‌شده<sup>۲</sup> است، تخمین NBL به صورت یک درصد قطعی گاهاً ممکن است نتایج متفاوتی در مقایسه با سایر روش‌ها ارائه دهد (پارون و همکاران ۲۰۱۹). از طرفی دیگر، راهکار بهتر برای این منظور، استفاده از روش IGT برای این متغیرهاست. اساس این روش نیز بر تلاش برای ایجاد توزیع نرمال داده‌ها پس از حذف متوالی داده‌های پرت استوار است. در جدول ۵ خلاصه آماری داده‌های باقیمانده پس از حذف داده‌های پرت برای محاسبه NBL مولفه‌های مختلف بر اساس روش IGT ارائه شده است. در شکل‌های S22 و S23، مقدار Z نمونه‌های باقیمانده دارای توزیع نرمال نمایش داده شده است.

1 Sellerino  
2 Skewed

جدول ۴: مقادیر NBL محاسباتی با استفاده از روش‌های مختلف (EC بر حسب  $\mu\text{S/cm}$  و سایر متغیرها بر حسب ppm)

$\Delta\%$	NBL) نهایی - (IGT	IGT	%95		NBL نهایی	CDF			Iterative 2 $\sigma$			متغیر
			CD F	Iterativ e 2 $\sigma$	Iterativ e CDF.2 $\sigma$ و 95 <sup>th</sup>	میانگی ن	بیشین و	کمینه	میانگی ن	بیشین و	کمینه	
بوئین-میاندشت												
۳۵,۲	۲۹۰	۱۱۱۳			۸۲۳	۵۷۶,۵	۸۲۳	۳۳۰	۵۳۸,۷	۷۵۲	۳۳۰	EC
۲۸,۲	۱۴۶,۸	۶۶۷,۸			۵۲۱	۳۵۹,۵	۵۲۱	۱۹۸	۳۳۱,۱	۴۶۳	۱۹۸	TDS
۴۴,۱	۲۱,۷	۷۱	۴۹,۳	۴۵	۴۹,۳	۲۶,۶	۵۱,۳	۱,۹	۲۴,۱	۵۰,۵	۱,۹	SO <sub>4</sub>
۳۴,۳	۰,۲	۰,۹			۰,۷	۰,۴	۰,۷	۰,۱	۰,۴	۰,۷	۰,۱	F
۱۱۲, ۵	۳۶	۶۸			۳۲	۲۳,۴	۴۳,۲	۳,۶	۱۷,۷	۳۲	۳,۶	Cl
۴,۳	۱,۶	۳۸,۷	۳۳,۴	۳۷,۱	۳۷,۱	۱۸,۵	۳۶	۱	۱۷,۶	۳۸,۷	۱	NO <sub>3</sub>
۶,۶	۲۲,۴	۳۵۹, ۹			۳۳۷,۶	۲۴۷,۴	۳۳۷,۶	۱۵۷, ۲	۲۳۷,۴	۳۱۱,۸	۱۶۳, ۳	HCO <sub>3</sub>
۵,۶	۶,۲	۱۱۶,۸			۱۱۰,۶	۷۸,۹	۱۱۰,۶	۴۷,۳	۷۷,۲	۱۰۷,۳	۴۷,۳	Ca
۴۶,۲	۰,۶	۱,۹			۱,۳	۰,۶	۱,۲	۰	۰,۵	۱,۳	۰	K
۳۱,۵	۷,۲	۳۰			۲۲,۸	۱۲,۳	۲۲,۸	۱,۷	۱۱,۶	۲۱,۵	۱,۷	Mg
۴۳,۶	۱۱,۷	۳۸,۶	۲۶,۹	۲۱,۹	۲۶,۹	۱۵,۵	۲۹,۹	۱	۱۱,۵	۲۳	۱	Na
فریدونشهر												
۱۶,۱	۸۷,۱	۶۲۹	۵۴۲	۴۸۶,۶	۵۴۲	۴۰۷	۵۶۷	۲۴۷	۴۰۷,۹	۴۹۴	۳۲۰	EC
۱۱,۱	۳۶	۳۶۱	۳۲۵	۳۰۱	۳۲۵	۲۴۷,۲	۳۴۳,۴	۱۵۱	۲۴۸,۶	۳۰۵,۴	۱۹۲	TDS
۴۴,۷	۶,۶	۲۱,۴			۱۴,۸	۷,۷	۱۴,۳	۱	۷,۳	۱۴,۸	۱	SO <sub>4</sub>
۳۵,۶	۰,۲	۰,۶			۰,۵	۰,۲	۰,۵	۰	۰,۲	۰,۴	۰	F
۲۷,۲	۳,۳	۱۵,۳			۱۲,۱	۹,۳	۱۳,۷	۵	۹,۳	۱۲,۱	۶	Cl
۳۵,۹	۹,۴	۳۵,۸	۲۴,۵	۲۶,۳	۲۶,۳	۱۳,۵	۲۶,۴	۰,۶	۱۳,۱	۲۹,۱	۰,۶	NO <sub>3</sub>
۵,۹	۱۶,۷	۲۹۹, ۸			۲۸۳	۲۱۰,۵	۲۸۳	۱۳۷, ۹	۲۱۰,۲	۲۵۵,۲	۱۶۳, ۳	HCO <sub>3</sub>
۶,۶	۶,۴	۱۰۲,۶			۹۶,۲	۶۷,۹	۹۶,۲	۳۹,۷	۶۶,۳	۸۴,۹	۴۷,۵	Ca
۱۱۳, ۳	۰,۹	۱,۶			۰,۸	۰,۴	۰,۸	۰,۱	۰,۳	۰,۷	۰,۱	K
۴۲,۹	۵,۱	۱۷,۱			۱۲	۶,۵	۱۲	۱	۵,۸	۱۱,۱	۱	Mg
۳۶,۶	۲,۶	۹,۶	۷	۵,۸	۷	۴,۳	۷,۶	۱	۳,۶	۶	۱	Na

کارایی این روش که از روش‌های حذف تکراری داده پرت<sup>۱</sup> (IOR) است، وابستگی زیادی به اندازه دسته داده دارد و باید تعداد داده‌های حذف شده کمتر از اندازه دسته داده اولیه باشد (ناکیچ و همکاران ۲۰۰۷، کیم و همکاران

<sup>1</sup> Iterative outlier removal method

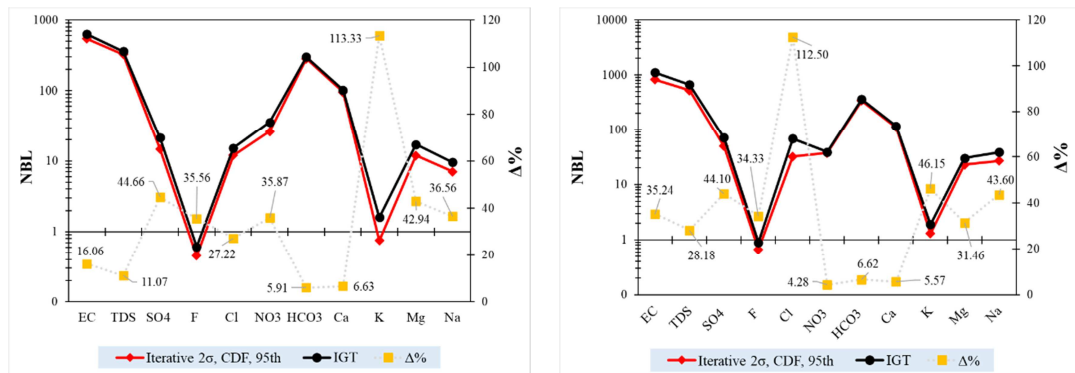
۲۰۱۵). بررسی داده‌های باقیمانده نشان می‌دهد از ۱۲۲ نمونه دسته داده اولیه در محدوده بوئین-میاندشت، بیشترین و کمترین کاهش اندازه دسته داده (حذف داده‌های پرت) به ترتیب برای Na و Ca و  $\text{HCO}_3$  مشاهده می‌شود. به عبارتی دیگر، برای محاسبه NBL مولفه‌های مورد مطالعه با استفاده از روش IGT بین ۱ تا ۲۰ درصد از نمونه‌ها در مراحل مختلف اجرای آزمون حذف شده است. با این وجود، روند تغییر مقادیر بدست آمده برای این مولفه‌ها مشابهت زیادی با نتایج حاصل از روش‌های Iterative 2 $\sigma$  و CDF دارد. به همین ترتیب، از ۱۲۲ نمونه دسته داده اولیه در محدوده فریدونشهر، بیشترین و کمترین کاهش اندازه دسته داده (حذف داده‌های پرت) به ترتیب برای F و  $\text{NO}_3$  مشاهده می‌شود.

جدول ۵: خلاصه آماری داده‌های باقیمانده پس از حذف داده‌های پرت برای محاسبه NBL بر اساس روش IGT (EC بر حسب  $\mu\text{S}/\text{cm}$  و سایر متغیرها بر حسب ppm)

متغیر	تعداد نمونه‌های باقیمانده	کمینه	بیشینه	متوسط	انحراف معیار
بوئین-میاندشت					
EC	۱۱۸،۰	۳۳۰،۰	۱۴۰۰،۰	۶۲۸،۰	۲۲۳،۴
TDS	۱۱۸،۰	۱۹۸،۰	۸۴۰،۰	۳۸۲،۹	۱۳۳،۹
$\text{SO}_4$	۱۱۱،۰	۱،۹	۱۱۱،۱	۲۷،۱	۱۸،۲
F	۱۲۰،۰	۰،۰	۱،۴	۰،۴	۰،۲
Cl	۱۰۴،۰	۳،۶	۱۱۳،۰	۲۸،۲	۲۳،۲
$\text{NO}_3$	۱۱۸،۰	۱،۰	۴۶،۴	۱۸،۵	۱۱،۹
$\text{HCO}_3$	۱۲۱،۰	۱۵۱،۱	۴۲۰،۲	۲۴۸،۱	۵۱،۱
Ca	۱۲۱،۰	۴۴،۱	۱۲۹،۹	۷۸،۸	۱۷،۶
K	۱۱۵،۰	۰،۱	۱،۹	۰،۶	۰،۵
Mg	۱۲۰،۰	۱،۷	۴۰،۹	۱۳،۰	۶،۸
Na	۹۷،۰	۱،۰	۴۰،۵	۱۵،۰	۹،۶
فریدونشهر					
EC	۱۱۷،۰	۲۱۹،۰	۹۰۲،۰	۴۲۱،۸	۱۰۹،۱
TDS	۱۱۴،۰	۱۳۱،۰	۴۲۷،۰	۲۵۴،۴	۶۰،۷
$\text{SO}_4$	۱۱۸،۰	۱،۰	۳۶،۲	۹،۳	۶،۴
F	۱۰۱،۰	۰،۰	۰،۷	۰،۲	۰،۲
Cl	۱۱۲،۰	۳،۰	۱۸،۴	۹،۵	۳،۰
$\text{NO}_3$	۱۲۴،۰	۰،۶	۴۱،۴	۱۵،۶	۱۰،۴
$\text{HCO}_3$	۱۱۹،۰	۱۲۱،۷	۳۵۲،۲	۲۱۷،۲	۴۵،۵
Ca	۱۲۲،۰	۳۷،۳	۱۲۴،۳	۷۰،۶	۱۸،۳
K	۱۱۹،۰	۰،۱	۳،۰	۰،۵	۰،۶
Mg	۱۲۱،۰	۱،۰	۲۷،۹	۷،۶	۵،۰
Na	۱۱۹،۰	۰،۸	۱۲،۰	۴،۷	۲،۶

نتایج نشان می‌دهد که همه مقادیر NBL محاسباتی با استفاده از روش IGT در هر دو دسته داده بوئین-میاندشت و فریدونشهر بیشتر از مقادیر ارائه شده توسط روش‌های Iterative 2 $\sigma$  و CDF است (جدول ۴). در شکل ۵، نمودار

مقایسه‌ای مقادیر NBL محاسباتی با استفاده از روش‌های CDF، Iterative 2 $\sigma$  و IGT برای دسته داده‌های گردآوری شده از محدوده‌های بوئین-میاندشت و فریدونشهر ارائه شده است.



شکل ۵: مقایسه مقدار NBL محاسباتی برای مولفه‌های فیزیکوشیمیایی با روش‌های مختلف برای دسته داده بوئین-میاندشت (بالا) و فریدونشهر (پایین)

### ارزیابی ریسک غیرسرطان‌زایی

در این مطالعه از نتایج آنالیز فیزیکوشیمیایی منابع آب فعال برای محاسبه ریسک غیرسرطان‌زایی ناشی از مصرف این نمونه‌ها بر اساس روش‌های ذکر شده در بالا استفاده شده است. در چنین شرایطی ممکن است اندازه دسته داده بوئین-میاندشت نشان می‌دهد که ۵۰ نمونه (حدود ۴۲ درصد) دارای HI کمتر از ۱ (کیفیت مطلوب برای مصرف اطفال) هستند (شکل S24). این در حالی است که سایر نمونه‌ها با HI بزرگتر از ۱ دارای خطر بروز بیماری‌های غیرسرطانی برای این رده سنی است. سلگی و جلیلی (۲۰۲۱) نشان دادند که مقادیر بالاتر از ۱ را می‌توان به سه محدوده کم‌خطر (HI بین ۱ تا ۵)، خطر متوسط (HI بین ۵ تا ۱۰) و پرخطر (HI بزرگتر از ۱۰) تقسیم‌بندی کرد. بر این اساس، به نظر می‌رسد که از ۷۳ نمونه با HI بزرگتر از ۱، ۷۲ نمونه دارای مقدار HI بین ۱ تا ۵ (کم‌خطر) و ۱ نمونه نیز با HI بزرگتر از ۵ دارای خطر متوسط هستند.

با افزایش رده‌های سنی می‌توان شاهد بهبود کیفیت تعداد بیشتری از نمونه‌ها برای مصرف شرب بود. بررسی HI محاسبه شده برای کودکان نشان می‌دهد که ۵۹ نمونه (در حدود ۴۸ درصد) دارای HI کمتر از ۱ هستند و این بیانگر بی‌خطر بودن آنها از نظر بروز بیماری‌های ناشی از وجود نیترات است (شکل ۶). این در حالی است که سایر ۶۴ نمونه مورد مطالعه (در حدود ۵۲ درصد) با HI بین ۱ تا ۵ در رده کم‌خطر قرار می‌گیرند.

در رده سنی نوجوانان می‌توان مشاهده کرد که ۱۰۳ نمونه (نزدیک به ۸۴ درصد) در رده کیفی بی‌خطر و سایر ۲۰ نمونه (۱۶ درصد) دارای HI بین ۱ تا ۳ بوده و این بیانگر کم‌خطر بودن آنهاست. به همین ترتیب، رده سنی بزرگسالان دارای بیشترین نمونه کم‌خطر برای مصرف شرب هستند. برای این رده سنی، ۱۰۷ نمونه (۸۷ درصد) دارای HI کمتر از ۱ (بی‌خطر) و سایر ۱۶ نمونه (۱۳ درصد) در رده کیفی کم‌خطر قرار می‌گیرند (شکل S24).

نتایج محاسبه HI برای دسته داده فریدونشهر نشان می‌دهد که به ترتیب ۷۱ (۶۱ درصد)، ۷۶ (۶۵ درصد)، ۱۰۷ (۹۲ درصد) و ۱۱۱ (۹۵ درصد) نمونه برای اطفال، کودکان، نوجوانان و بزرگسالان در رده کیفی بی‌خطر قرار دارند. سایر نمونه‌ها نیز دارای HI کمتر از ۵ هستند و به این ترتیب، در رده کم‌خطر قرار می‌گیرند (شکل S25).

باید توجه داشت که برخی از نمونه‌هایی که برای رده‌های سنی مختلف در رده کم‌خطر یا خطر متوسط قرار می‌گیرد، از مدار خارج شده و از توزیع آنها در شبکه جلوگیری شده است. بنابراین مراقبت‌های قابل قبولی از نظر حفظ سلامت آب آشامیدنی در بازه زمانی مورد مطالعه صورت گرفته است.

### نتیجه‌گیری

تعیین مقدار و دامنه تغییرات NBL متغیرهای فیزیکوشیمیایی منابع آب شرب می‌تواند در بهبود مدیریت منابع آب و جلوگیری از عواقب ناگوار برای سلامت ساکنین از طریق مصرف آب بسیار موثر باشد. بنابراین، در این مطالعه NBL ۱۱ متغیر فیزیکوشیمیایی شامل EC, TDS, SO<sub>4</sub>, F, Cl, NO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, Ca, K, Mg, Na با استفاده از روش‌های آزمون رفع داده پرت تکراری شامل Iterative 2σ, CDF و IGT محاسبه شده است. فرایند پیش‌انتخاب دسته داده‌ها بر اساس NO<sub>3</sub> و Cl انجام شده است. به دلیل عدم ایجاد توزیع نرمال توسط روش‌های احتمالاتی Iterative 2σ و CDF، مقدار NBL برای متغیرهای SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده بوئین-میاندشت و متغیرهای EC, TDS, NO<sub>3</sub> و Na در دسته داده فریدونشهر را نمی‌توان با استفاده از آنها محاسبه کرد. بنابراین، برای این متغیرها از روش قطعی (۹۵ درصد داده‌های باقیمانده) به عنوان NBL استفاده شده است. محاسبات نشان می‌دهد که مقادیر NBL تعیین شده توسط روش IGT بزرگتر از مقادیر بدست آمده از روش‌های Iterative 2σ و CDF است.

ارزیابی ریسک سلامت انسان از طریق مصرف آب شرب و تماس پوستی با تأکید بر غلظت نیترات نشان می‌دهد که اغلب نمونه‌های مورد مطالعه در رده بی‌خطر و کم‌خطر قرار دارند و این بیانگر کیفیت بسیار خوب نمونه‌ها برای مصرف شرب است. نتایج محاسبه HI برای دسته داده محدود بوئین-میاندشت نشان می‌دهد که به ترتیب ۴۲، ۴۸، ۸۴ و ۸۷ درصد از نمونه‌ها برای اطفال، کودکان، نوجوانان و بزرگسالان در رده کیفی بی‌خطر قرار دارند. به استثنای یک نمونه با HI بزرگتر از ۵ برای رده سنی اطفال، سایر نمونه‌ها نیز دارای HI کمتر از ۵ هستند و به این ترتیب، در رده کم‌خطر تا خطر متوسط قرار می‌گیرند. نتایج محاسبه HI برای دسته داده فریدونشهر نشان می‌دهد که به ترتیب ۶۱، ۶۵، ۹۲ و ۹۵ درصد از نمونه‌ها برای اطفال، کودکان، نوجوانان و بزرگسالان در رده کیفی بی‌خطر قرار دارند. سایر نمونه‌ها نیز دارای HI کمتر از ۵ هستند و به این ترتیب، در رده کم‌خطر و خطر متوسط قرار می‌گیرند.

### منابع

- Amiri, V., Ali, S., Sohrabi, N. (2023a). Estimating the spatio-temporal assessment of GRACE/GRACE-FO derived groundwater storage depletion and validation with in-situ water quality data (Yazd province, central Iran). *Journal of Hydrology*, 620, 129416. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129416>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Lak, R., Tajbakhsh, G. (2024). Estimation of natural background levels of heavy metals and major variables in groundwater to ensure the sustainable supply of safe drinking water in Fereidan, Iran. *Environment, Development and Sustainability*, 26, pp 19807-19832. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03438-z>

- Amiri, V., Ali, S., Sohrabi, N., Amiri, F. (2023b). Hydrogeochemical evaluation with emphasis on nitrate and fluoride in urban and rural drinking water resources in western Isfahan province, central Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, pp 108720-108740. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30001-0>
- Amiri, V., Berndtsson, R. (2020). Fluoride Occurrence and Human Health Risk from Groundwater Use at the West Coast of Urmia Lake, Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 921 <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05905-7>
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., Li, P. (2021). An integrated statistical-graphical approach for the appraisal of the natural background levels of some major ions and potentially toxic elements in the groundwater of Urmia aquifer, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 80, 432. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09733-0>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Li, P., Amiri, F. (2023c). Groundwater Quality for Drinking and Non-Carcinogenic Risk of Nitrate in Urban and Rural Areas of Fereidan, Iran. *Exposure and Health*, 15, pp 807-823. <https://doi.org/10.1007/s12403-022-00525-w>
- Biddau, R., Cidu, R., Lorrain, M., Mulas, M.G. (2017). Assessing background values of chloride, sulfate, and fluoride in groundwater: A geochemical-statistical approach at a regional scale. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, pp 243-255. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.08.002>
- Bulut, O.F., Duru, B., Çakmak, O., Günhan, O., Dilek, F.B., Yetis, U. (2020). Determination of groundwater threshold values: A methodological approach. *Journal of Cleaner Production*, 253, 120001. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120001>
- Cruz, J.V., Andrade, C. (2015). Natural background groundwater composition in the Azores archipelago (Portugal): a hydrogeochemical study and threshold value determination. *Science of the Total Environment*, 520, pp 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.057>
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., Charlesworth, S. (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66, pp 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.065>
- Duan, M., Du, X., Peng, W., Zhang, S., Yan, L. (2019). A Revised Method of Surface Water Quality Evaluation Based on Background Values and Its Application to Samples Collected in Heilongjiang Province, China. *Water*, 11, 1057. <https://doi.org/10.3390/w11051057>
- Ducci, D., De Melo, M. T. C., Preziosi, E., Sellerino, M., Parrone, D., Ribeiro, L. (2016). Combining natural background levels (NBLs) assessment with indicator kriging analysis to improve groundwater quality data interpretation and management. *Science of The Total Environment*, 569-570, pp 569-584. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.184>
- Edmunds, W.M., Shand, P., Hart, P., Ward, R.S. (2003). The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Science of the Total Environment*, 310(1-3), pp 25-35. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00620-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00620-4)
- European Community (2006). Groundwater directive 2006/118/CE. Directive of the European Parliament and the Council on the Protection of Groundwater Against Pollution and Deterioration, OJ L372, 27/12/2006, pp 19–31.
- Falkenmark, M. (2005). Water Usability Degradation. *Water International*, 30(2), pp 136-146. <https://doi.org/10.1080/02508060508691854>
- Gao, Y., Qian, H., Huo, C., Chen, J., Wang, H. (2020a). Assessing natural background levels in shallow groundwater in a large semiarid Drainage Basin. *Journal of Hydrology*, 584, 124638. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124638>
- Gao, Y., Qian, H., Wang, H., Chen, J., Ren, W., Yang, F. (2020b). Assessment of background levels and pollution sources for arsenic and fluoride in the phreatic and confined groundwater of Xi'an City, Shaanxi, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp 34702-34714. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06791-7>
- Giri, S., Singh, A.K. (2015). Human health risk assessment via drinking water pathway due to metal contamination in the groundwater of Subarnarekha River Basin, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3), pp 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4265-4>
- Griffioen, J., Passier, H.F., Klein, J. (2008). Comparison of selection methods to deduce natural background levels for groundwater units. *Environmental Science & Technology*, 42(13), pp 4863-4869. <https://doi.org/10.1021/es703258g>
- Huan, H., Hu, L., Yang, Y., Jia, Y., Lian, X., Ma, X., Jiang, Y., Xi, B. (2020). Groundwater nitrate pollution risk assessment of the groundwater source field based on the integrated numerical simulations in the unsaturated zone and saturated aquifer. *Environment International*, 137, 105532 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105532>
- Huang, G., Pei, L., Li, L., Liu, C. (2022a). Natural background levels in groundwater in the Pearl River Delta after the rapid expansion of urbanization: A new pre-selection method. *Science of the Total Environment*, 813, 151890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151890>
- Jandu, A., Malik, A., Dhull, S.B. (2021). Fluoride and nitrate in groundwater of rural habitations of semiarid region of northern Rajasthan, India: a hydrogeochemical, multivariate statistical, and human health risk assessment perspective. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, pp 3997-4026. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00882-6>
- Jang, C.S., Liu, C.W., Lin, K.H., Huang, F.M., Wang, S.W. (2006). Spatial analysis of potential carcinogenic risks associated with ingesting arsenic in aquacultural tilapia (*Oreochromis Mossambicus*) in Blackfoot disease hyperendemic areas. *Environmental Science & Technology*, 40(5), pp 1707-1713. <https://doi.org/10.1021/es051875m>
- Karunanidhi, D., Aravinthasamy, P., Priyadarsi, D.R., Praveenkumar, R.M., Prasanth, K., Selvapraveen, S., Thowbeekrahman, A., Subramani, T., Srinivasamoorthy, K. (2020). Evaluation of non-carcinogenic risks due to fluoride and

- nitrate contaminations in the groundwater of an urban part (Coimbatore region) of south India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 102. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8059-y>.
- Karunanidhi, D., Aravinthasamy, P., Subramani, T., Kumar, M. (2021). Human health risks associated with multipath exposure of groundwater nitrate and environmentally friendly actions for quality improvement and sustainable management: a case study from Texvalley (Tiruppur region) of India. *Chemosphere*, 265, 129083. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129083>
- Kaur, L., Rishi, M.S., Siddiqui, A.U. (2020). Deterministic and probabilistic health risk assessment techniques to evaluate non-carcinogenic human health risk (NHHR) due to fluoride and nitrate in groundwater of Panipat, Haryana, India. *Environmental Pollution*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113711>
- Kelly, W.R., Panno S.V. (2008). Some Considerations in Applying Background Concentrations to Ground Water Studies. *Ground Water*, 46, 6. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2008.00467.x>
- Kim, K-H., Yun, S-T., Kim, H-K., Kim, J-W. (2015). Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, pp 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.10.001>
- Li, S., Zhang, Q. (2010). Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 181, pp 1051-1058. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.120>
- Li, X. et al. (2018). Evaluation and determination of soil remediation schemes using a modified AHP model and its application in a contaminated coking plant. *Journal of Hazardous Materials*, 353, pp 300-311. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.010>
- Linhua, S. (2019). Calculating Environmental Background Value: A Comparative Study of Statistical Versus Spatial Analyses. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(1), pp 197-203.
- Lonati, G., Zanoni, F. (2012). Probabilistic health risk assessment of carcinogenic emissions from an MSW gasification plant. *Environment International*, 44,80-91. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.01.013>
- Masetti, M., Poli, S., Sterlacchini, S., Beretta, G.P., Facchi, A. (2008). Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater. *Journal of Environmental Management*, 86, pp 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.023>
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C. (2000). Geochemical background Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), pp 990-1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>
- Mencio, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Regas, O., Boy-Roura, M., Puig, R., Bach, J., Domenech, C., Zamorano, M., Brusi, D., Folch, A. (2016). Nitrate pollution of groundwater; all right..., but nothing else? *Science of the Total Environment*, 539, pp 241-251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.151>
- Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., Guadagnini, A. (2019). Geostatistical Multimodal approach for the assessment of the spatial distribution of natural background concentrations in large-scale groundwater bodies. *Water Research*, 149, pp 522-532. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.049>
- Muller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Wendland, F. (2006). Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. Report to the EU project "BRIDGE" 2006, Deliverable D18.
- Nacic, Z., Posavec, K., Bacani, A. (2007). A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, 45(5), pp 642-647. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x>
- Parrone, D., Ghergo, S., Preziosi, E. (2019). A multi-method approach for the assessment of natural background levels in groundwater. *Science of the Total Environment*, 659, pp 884-894. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.350>
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F. (1991). Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, 27, pp 2027-2045. <https://doi.org/10.1029/91WR00989>
- Preziosi, E., Parrone, D., Del Bon, A., Ghergo, S. (2014). Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, pp 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.015>
- Rahman, A., Mondal, N.C., Fauzia, F. (2021). Arsenic enrichment and its natural background in groundwater in the proximity of active floodplains of Ganga River, Northern India. *Chemosphere*, 265, 129096. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129096>
- Reimann, C., Garrett, R.G. (2005). Geochemical background-concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350, pp 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>
- Rodrigues, A.S.L., Malafaia, G., Costa, A.T., Júnior, H.A.N. (2013). Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo Do Norte River Basin, Mg, Brazil. *Revista De Ciências Ambientais*, Canoas, 7, 2
- Rotiroti, M., Di Mauro, B., Fumagalli, L., Bonomi, T. (2015). COMPSEC, a new tool to derive natural background levels by the component separation approach: application in two different hydrogeological contexts in northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 158, pp 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.06.017>
- Saha, N., Safiur Rahman, M., Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W. (2017). Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. *Journal of Environmental Management*, 185, pp 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.023>

- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Júnior, J.S.F., Silva, M.S., Filho, P.W.M.S., Berrêdo, J.F., Nascimento Junior, W.R., Costa, M.F. (2018). Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 32(2), pp 180-198 <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2018322180>
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Filho, C.A.M., Costa, M.F., Angélica, R.S. (2019). Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil –implication for risk assessment. *Journal of South American Earth Sciences* 92, pp 151-166 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.03.014>
- Sellerino, M., Forte, G., Ducci, D. (2019). Identification of the natural background levels in the Phlaegrean fields groundwater body (Southern Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 200, pp 181-192. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.007>
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 52, 591
- Sohrabi, N., Kalantari, N., Amiri, V., Saha, N., Berndtsson, R., Bhattacharya, P., Ahmad, A. (2021). A probabilistic-deterministic analysis of human health risk related to the exposure to potentially toxic elements in groundwater of Urmia coastal aquifer (NW of Iran) with a special focus on arsenic speciation and temporal variation. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 35, pp 1509-1528. <https://doi.org/10.1007/s00477-020-01934-6>
- Solgi, E., Jalili, M. (2021). Zoning and human health risk assessment of arsenic and nitrate contamination in groundwater of agricultural areas of the twenty-two villages with geostatistics (Case study: Chahardoli Plain of Qorveh, Kurdistan Province, Iran). *Agricultural Water Management*, 255, 107023. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.107023>
- Subba Rao, N., Srihari, Ch., Deepthi Spandana, B., Sravanthi, M., Kamalesh, T., Abraham Jayadeep, V. (2019). Comprehensive understanding of groundwater quality and hydrogeochemistry for the sustainable development of a suburban area of Visakhapatnam, Andhra Pradesh, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(1-2), pp 52–80. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1571403>
- Tian, R., Wu, J. (2019). Groundwater quality appraisal by improved set pair analysis with game theory weightage and health risk estimation of contaminants for Xuecha drinking water source in a loess area in northwest China. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(1-2), pp 176-190. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1573035>
- Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Vadillo-Perez, I., Jimenez-Gavilan, P. (2013). Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: a methodological proposal applied to a Mediterranean River Basin. *Journal of Environmental Management*, 117, pp 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.042>
- USEPA (2011). *Exposure Factors Handbook*, 2011 edition. U.S. 2011 Editi. Ed.
- USEPA (2014). *Human Health Evaluation Manual, Supplemental Guidance: Update of Standard Default Exposure Factors-OSWER Directive 9200*, vols. 1-120, p. 6
- USEPA (2019). *Regional screening levels (RSLs)-generic tables*. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Accessed 20 February 2020
- Wendland, F., Hannappel, S., Kunkel, R., Schenk, R., Voigt, H.J., Wolter, R. (2005). A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Science & Technology*, 51(3-4), pp 249-257. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0598>
- World Health Organization (WHO) (2011). *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edn. World Health Organization, Geneva.
- WHO (2017). *Guidelines for Drinking Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*. World Health Organization, Geneva.
- Yan, Y., Han, L., Yu, R-L., Hu, G-R., Zhang, W-F., Cui, J-Y., Yan, Y., Huang, H-B. (2020). Background determination, pollution assessment, and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. *Catena*, 187, 104322. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104322>
- Zeng, G., Liang, J., Guo, S., Shi, L., Xiang, L., Li, X., Du, C. (2009). Spatial analysis of human health risk associated with ingesting manganese in Huangxing Town, Middle China. *Chemosphere*, 77(3), pp 368-375. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.020>

## References

### References (in English)

- Amiri, V., Ali, S., Sohrabi, N. (2023a). Estimating the spatio-temporal assessment of GRACE/GRACE-FO derived groundwater storage depletion and validation with in-situ water quality data (Yazd province, central Iran). *Journal of Hydrology*, 620, 129416. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129416>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Lak, R., Tajbakhsh, G. (2024). Estimation of natural background levels of heavy metals and major variables in groundwater to ensure the sustainable supply of safe drinking water in Fereidan, Iran. *Environment, Development and Sustainability*, 26, pp 19807-19832. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03438-z>
- Amiri, V., Ali, S., Sohrabi, N., Amiri, F. (2023b). Hydrogeochemical evaluation with emphasis on nitrate and fluoride in urban and rural drinking water resources in western Isfahan province, central Iran. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, pp 108720-108740. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30001-0>
- Amiri, V., Berndtsson, R. (2020). Fluoride Occurrence and Human Health Risk from Groundwater Use at the West Coast of Urmia Lake, Iran. *Arabian Journal of Geosciences*, 13, 921 <https://doi.org/10.1007/s12517-020-05905-7>
- Amiri, V., Nakhaei, M., Lak, R., Li, P. (2021). An integrated statistical-graphical approach for the appraisal of the natural background levels of some major ions and potentially toxic elements in the groundwater of Urmia aquifer, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 80, 432. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09733-0>
- Amiri, V., Sohrabi, N., Li, P., Amiri, F. (2023c). Groundwater Quality for Drinking and Non-Carcinogenic Risk of Nitrate in Urban and Rural Areas of Fereidan, Iran. *Exposure and Health*, 15, pp 807-823. <https://doi.org/10.1007/s12403-022-00525-w>
- Biddau, R., Cidu, R., Lorrain, M., Mulas, M.G. (2017). Assessing background values of chloride, sulfate, and fluoride in groundwater: A geochemical-statistical approach at a regional scale. *Journal of Geochemical Exploration*, 181, pp 243-255. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.08.002>
- Bulut, O.F., Duru, B., Çakmak, O., Günhan, O., Dilek, F.B., Yetis, U. (2020). Determination of groundwater threshold values: A methodological approach. *Journal of Cleaner Production*, 253, 120001. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120001>
- Cruz, J.V., Andrade, C. (2015). Natural background groundwater composition in the Azores archipelago (Portugal): a hydrogeochemical study and threshold value determination. *Science of the Total Environment*, 520, pp 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.057>
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordóñez, A., Charlesworth, S. (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66, pp 505-513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.065>
- Duan, M., Du, X., Peng, W., Zhang, S., Yan, L. (2019). A Revised Method of Surface Water Quality Evaluation Based on Background Values and Its Application to Samples Collected in Heilongjiang Province, China. *Water*, 11, 1057. <https://doi.org/10.3390/w11051057>
- Ducci, D., De Melo, M. T. C., Preziosi, E., Sellerino, M., Parrone, D., Ribeiro, L. (2016). Combining natural background levels (NBLs) assessment with indicator kriging analysis to improve groundwater quality data interpretation and management. *Science of The Total Environment*, 569-570, pp 569-584. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.184>
- Edmunds, W.M., Shand, P., Hart, P., Ward, R.S. (2003). The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Science of the Total Environment*, 310(1-3), pp 25-35. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00620-4](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00620-4)
- European Community (2006). Groundwater directive 2006/118/CE. Directive of the European Parliament and the Council on the Protection of Groundwater Against Pollution and Deterioration, OJ L372, 27/12/2006, pp 19–31.
- Falkenmark, M. (2005). Water Usability Degradation. *Water International*, 30(2), pp 136-146. <https://doi.org/10.1080/02508060508691854>
- Gao, Y., Qian, H., Huo, C., Chen, J., Wang, H. (2020a). Assessing natural background levels in shallow groundwater in a large semiarid Drainage Basin. *Journal of Hydrology*, 584, 124638. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124638>
- Gao, Y., Qian, H., Wang, H., Chen, J., Ren, W., Yang, F. (2020b). Assessment of background levels and pollution sources for arsenic and fluoride in the phreatic and confined groundwater of Xi'an City, Shaanxi, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, pp 34702-34714. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06791-7>
- Giri, S., Singh, A.K. (2015). Human health risk assessment via drinking water pathway due to metal contamination in the groundwater of Subarnarekha River Basin, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3), pp 1-14. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4265-4>
- Griffioen, J., Passier, H.F., Klein, J. (2008). Comparison of selection methods to deduce natural background levels for groundwater units. *Environmental Science & Technology*, 42(13), pp 4863-4869. <https://doi.org/10.1021/es703258g>
- Huan, H., Hu, L., Yang, Y., Jia, Y., Lian, X., Ma, X., Jiang, Y., Xi, B. (2020). Groundwater nitrate pollution risk assessment of the groundwater source field based on the integrated numerical simulations in the unsaturated zone and saturated aquifer. *Environment International*, 137, 105532 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105532>
- Huang, G., Pei, L., Li, L., Liu, C. (2022a). Natural background levels in groundwater in the Pearl River Delta after the rapid expansion of urbanization: A new pre-selection method. *Science of the Total Environment*, 813, 151890. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151890>

- Jandu, A., Malik, A., Dhull, S.B. (2021). Fluoride and nitrate in groundwater of rural habitations of semiarid region of northern Rajasthan, India: a hydrogeochemical, multivariate statistical, and human health risk assessment perspective. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, pp 3997-4026. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00882-6>
- Jang, C.S., Liu, C.W., Lin, K.H., Huang, F.M., Wang, S.W. (2006). Spatial analysis of potential carcinogenic risks associated with ingesting arsenic in aquacultural tilapia (*Oreochromis Mossambicus*) in Blackfoot disease hyperendemic areas. *Environmental Science & Technology*, 40(5), pp 1707-1713. <https://doi.org/10.1021/es051875m>
- Karunanidhi, D., Aravinthasamy, P., Priyadarsi, D.R., Praveenkumar, R.M., Prasanth, K., Selvapraveen, S., Thowbeekrahman, A., Subramani, T., Srinivasamoorthy, K. (2020). Evaluation of non-carcinogenic risks due to fluoride and nitrate contaminations in the groundwater of an urban part (Coimbatore region) of south India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 102. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8059-y>
- Karunanidhi, D., Aravinthasamy, P., Subramani, T., Kumar, M. (2021). Human health risks associated with multipath exposure of groundwater nitrate and environmentally friendly actions for quality improvement and sustainable management: a case study from Texvalley (Tiruppur region) of India. *Chemosphere*, 265, 129083. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129083>
- Kaur, L., Rishi, M.S., Siddiqui, A.U. (2020). Deterministic and probabilistic health risk assessment techniques to evaluate non-carcinogenic human health risk (NHHR) due to fluoride and nitrate in groundwater of Panipat, Haryana, India. *Environmental Pollution*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113711>
- Kelly, W.R., Panno S.V. (2008). Some Considerations in Applying Background Concentrations to Ground Water Studies. *Ground Water*, 46, 6. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2008.00467.x>
- Kim, K-H., Yun, S-T., Kim, H-K., Kim, J-W. (2015). Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches. *Journal of Geochemical Exploration*, 148, pp 196-205. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.10.001>
- Li, S., Zhang, Q. (2010). Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 181, pp 1051-1058. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.120>
- Li, X. et al. (2018). Evaluation and determination of soil remediation schemes using a modified AHP model and its application in a contaminated coking plant. *Journal of Hazardous Materials*, 353, pp 300-311. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.010>
- Linhua, S. (2019). Calculating Environmental Background Value: A Comparative Study of Statistical Versus Spatial Analyses. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28(1), pp 197-203.
- Lonati, G., Zanoni, F. (2012). Probabilistic health risk assessment of carcinogenic emissions from an MSW gasification plant. *Environment International*, 44,80-91. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.01.013>
- Masetti, M., Poli, S., Sterlacchini, S., Beretta, G.P., Facchi, A. (2008). Spatial and statistical assessment of factors influencing nitrate contamination in groundwater. *Journal of Environmental Management*, 86, pp 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.023>
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C. (2000). Geochemical background Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), pp 990-1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>
- Mencio, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Regas, O., Boy-Roura, M., Puig, R., Bach, J., Domenech, C., Zamorano, M., Brusi, D., Folch, A. (2016). Nitrate pollution of groundwater; all right..., but nothing else? *Science of the Total Environment*, 539, pp 241-251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.151>
- Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., Guadagnini, A. (2019). Geostatistical Multimodal approach for the assessment of the spatial distribution of natural background concentrations in large-scale groundwater bodies. *Water Research*, 149, pp 522-532. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.049>
- Muller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Wendland, F. (2006). Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. Report to the EU project "BRIDGE" 2006, Deliverable D18.
- Nakic, Z., Posavec, K., Bacani, A. (2007). A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, 45(5), pp 642-647. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x>
- Parrone, D., Ghergo, S., Preziosi, E. (2019). A multi-method approach for the assessment of natural background levels in groundwater. *Science of the Total Environment*, 659, pp 884-894. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.350>
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F. (1991). Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: Water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resources Research*, 27, pp 2027-2045. <https://doi.org/10.1029/91WR00989>
- Preziosi, E., Parrone, D., Del Bon, A., Ghergo, S. (2014). Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method. *Journal of Geochemical Exploration*, 143, pp 43-53. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.03.015>
- Rahman, A., Mondal, N.C., Fauzia, F. (2021). Arsenic enrichment and its natural background in groundwater in the proximity of active floodplains of Ganga River, Northern India. *Chemosphere*, 265, 129096. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129096>
- Reimann, C., Garrett, R.G. (2005). Geochemical background-concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350, pp 12-27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>
- Rodrigues, A.S.L., Malafaia, G., Costa, A.T., Júnior, H.A.N. (2013). Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo Do Norte River Basin, Mg, Brazil. *Revista De Ciências Ambientais, Canoas*, 7, 2

- Rotiroti, M., Di Mauro, B., Fumagalli, L., Bonomi, T. (2015). COMPSEC, a new tool to derive natural background levels by the component separation approach: application in two different hydrogeological contexts in northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 158, pp 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.06.017>
- Saha, N., Safiur Rahman, M., Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W. (2017). Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. *Journal of Environmental Management*, 185, pp 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.023>
- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Júnior, J.S.F., Silva, M.S., Filho, P.W.M.S., Berrêdo, J.F., Nascimento Junior, W.R., Costa, M.F. (2018). Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 32(2), pp 180-198 <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2018322180>
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Filho, C.A.M., Costa, M.F., Angélica, R.S. (2019). Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil –implication for risk assessment. *Journal of South American Earth Sciences* 92, pp 151-166 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.03.014>
- Sellerino, M., Forte, G., Ducci, D. (2019). Identification of the natural background levels in the Phlaegrean fields groundwater body (Southern Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 200, pp 181-192. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.02.007>
- Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 52, 591
- Sohrabi, N., Kalantari, N., Amiri, V., Saha, N., Berndtsson, R., Bhattacharya, P., Ahmad, A. (2021). A probabilistic-deterministic analysis of human health risk related to the exposure to potentially toxic elements in groundwater of Urmia coastal aquifer (NW of Iran) with a special focus on arsenic speciation and temporal variation. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 35, pp 1509-1528. <https://doi.org/10.1007/s00477-020-01934-6>
- Solgi, E., Jalili, M. (2021). Zoning and human health risk assessment of arsenic and nitrate contamination in groundwater of agricultural areas of the twenty-two villages with geostatistics (Case study: Chahardoli Plain of Qorveh, Kurdistan Province, Iran). *Agricultural Water Management*, 255, 107023. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2021.107023>
- Subba Rao, N., Srihari, Ch., Deepthi Spandana, B., Sravanthi, M., Kamalesh, T., Abraham Jayadeep, V. (2019). Comprehensive understanding of groundwater quality and hydrogeochemistry for the sustainable development of a suburban area of Visakhapatnam, Andhra Pradesh, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(1-2), pp 52–80. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1571403>
- Tian, R., Wu, J. (2019). Groundwater quality appraisal by improved set pair analysis with game theory weightage and health risk estimation of contaminants for Xuecha drinking water source in a loess area in northwest China. *Human and Ecological Risk Assessment*, 25(1-2), pp 176-190. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1573035>
- Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Vadillo-Perez, I., Jimenez-Gavilan, P. (2013). Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: a methodological proposal applied to a Mediterranean River Basin. *Journal of Environmental Management*, 117, pp 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.042>
- USEPA (2011). *Exposure Factors Handbook*, 2011 edition. U.S. 2011 Editi. Ed.
- USEPA (2014). *Human Health Evaluation Manual, Supplemental Guidance: Update of Standard Default Exposure Factors-OSWER Directive 9200*, vols. 1-120, p. 6
- USEPA (2019). *Regional screening levels (RSLs)-generic tables*. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Accessed 20 February 2020
- Wendland, F., Hannappel, S., Kunkel, R., Schenk, R., Voigt, H.J., Wolter, R. (2005). A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Science & Technology*, 51(3-4), pp 249-257. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0598>
- World Health Organization (WHO) (2011). *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edn. World Health Organization, Geneva.
- WHO (2017). *Guidelines for Drinking Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*. World Health Organization, Geneva.
- Yan, Y., Han, L., Yu, R-L., Hu, G-R., Zhang, W-F., Cui, J-Y., Yan, Y., Huang, H-B. (2020). Background determination, pollution assessment, and source analysis of heavy metals in estuarine sediments from Quanzhou Bay, southeast China. *Catena*, 187, 104322. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104322>
- Zeng, G., Liang, J., Guo, S., Shi, L., Xiang, L., Li, X., Du, C. (2009). Spatial analysis of human health risk associated with ingesting manganese in Huangxing Town, Middle China. *Chemosphere*, 77(3), pp 368-375. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.020>.