

Organic Pollutants of Sewage Sludge, Fate in Soil and their Analytical Methods

ALI ATAEE^{1*}, NADERGHOLI EBRAHIMI², HOSSEIN ASADI³, MANOUCHEHR GORJI³

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2. Soil Conservation and Watershed Management Research Institute (SCWMRI), Tehran, Iran.

3- Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

(Received: Oct. 8, 2020- Revised: Dec. 31, 2020- Accepted: Jan. 9, 2021)

ABSTRACT

Sewage sludge is a semisolid residual material resulting from the sedimentation of the suspended solid during the wastewater-treatment processes. Since large amounts of sludge are being produced, different ways of disposal have been introduced. One tempting option is to use it as fertilizer in agricultural fields due to its high contents of inorganic nutrients and organic materials. However, the presence of contaminants considerably restricts the application of sewage sludge for the fertilisation and reclamation of soils. Because of the high toxicity of organic pollutants and their irreparable effects on the environment, the aim of this study was to investigate the diversity of organic pollutants in sewage sludge, their limit values for agricultural lands, and the fate of them in the soil. Also methods of analysis of organic trace compounds have been compiled. Some of the most frequently detected contaminants in sewage sludge are polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, di-ethylhexylphthalate, nonylphenol and nonylphenol ethoxylates, linear alkylbenzene sulphonates, adsorbable organic halides, polychlorinated dibenzodioxins and furans. These pollutants in the soil may undergo sorption by mineral particles, degradation by soil organisms or transportation with water or soil particles over long distances. Extraction of the sludge sample, subsequent clean-up of the extract and final analysis by either gas or liquid chromatography are methodologies for determining the concentration of organic pollutants in sewage sludge. Novel techniques in extraction such as ultrasonic extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction require less solvents reagents and smaller sample size, are more automated and reduce the number of analytical steps. This study shows a better understanding of variety of organic pollutants in sewage sludge, their analytical methods and limit values that is imperative to restricting legislation and specification suitable properties of sludge for land application.

Keywords: Emerging Contaminants, Instrumental Analysis, Limitation Value. Organic Compounds.

سرشت، سرنوشت و روش‌های اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی لجن فاضلاب در خاک

علی عطایی^{۱*}، نادرقلی ابراهیمی^۲، حسین اسدی^۳، منوچهر گرجی^۳

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. پژوهشکده حفاظت خاک و آبخیزداری، تهران، ایران.

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۷/۱۷ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۱۰/۱۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۱۰/۲۰)

چکیده

لجن فاضلاب مواد نیمه جامد حاصل از ترسیب ذرات معلق در جریان تصفیه فاضلاب‌ها است. به دلیل حجم بسیار زیاد لجن تولیدشده، روش‌های مختلفی برای دفع آن‌ها پیشنهاد شده است و از آنجایی که غلظت عناصر غذایی این مواد زیاد است، استفاده به‌عنوان کود در زمین‌های کشاورزی یک راهکار موردتوجه است. با این وجود حضور آلاینده‌های مختلف به‌طور قابل توجهی باعث محدودیت استفاده از لجن به‌عنوان کود و اصلاح‌کننده خاک شده است. با توجه به سمیت زیاد آلاینده‌های آلی و عوارض جبران‌ناپذیر حضور آن‌ها در محیط‌زیست، هدف این مقاله، بررسی تنوع آلاینده‌های آلی موجود در لجن و حدود مجاز آن برای استفاده در اراضی کشاورزی، سرنوشت این آلاینده‌ها در خاک و انواع روش‌های اندازه‌گیری آن است. هیدروکربن‌های حلقوی چندحلقه‌ای، بی‌فنیل‌های چندکلره، دی‌اتیل‌هگزیل‌فتالات، نونیل‌فلت و نونیل‌فلت اتوکسیلات، آلکیل‌بنزن سولفونات خطی، هالیدهای آلی، دی‌بنزو دی‌اکسین‌ها و فوران‌های چند کلره از مهم‌ترین آلاینده‌های آلی شناخته‌شده در لجن فاضلاب هستند. این آلاینده‌ها می‌توانند توسط ذرات جامد خاک جذب، توسط موجودات خاکزی تجزیه، یا همراه با آب یا ذرات خاک در مسافت‌های طولانی انتقال یابند. عصاره‌گیری از نمونه لجن، پاکسازی عصاره و اندازه‌گیری آن‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی یا مایع، مراحل تعیین غلظت آلاینده‌های آلی در لجن است. استفاده از روش‌های جدید در عصاره‌گیری همانند اولتراسونیک، شرایط تحت‌فشار و ماکروویو، باعث افزایش سرعت استخراج و کاهش مصرف حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز و تعداد مراحل آزمایش شده است. این تحقیق ضمن معرفی انواع آلاینده‌های آلی و روش‌های آزمایشگاهی اندازه‌گیری آن در لجن فاضلاب به بررسی حدود مجاز آلاینده‌های آلی در محیط‌زیست و اراضی کشاورزی می‌پردازد، بطوریکه برای تصویب و وضع قوانین و مقررات مرتبط با کیفیت لجن و کاربرد آن در بخش کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های نوظهور، آنالیز دستگاهی، حد مجاز، ترکیبات آلی.

مقدمه

سالانه حجم بسیار زیادی از فاضلاب در مناطق شهری و صنعتی تولید می‌شود که بایستی قبل از ورود به محیط‌زیست تصفیه شوند. یکی از تبعات حاصل از تصفیه فاضلاب، تولید سالانه میلیون‌ها تن لجن فاضلاب در دنیا است (Naji Rad et al., 2018). مقدار سالانه لجن تولیدشده در اتحادیه اروپا از ۵/۵ میلیون تن ماده خشک در سال ۱۹۹۲ به ۹ میلیون تن در سال ۲۰۰۶ رسیده است. طبق گزارش Mailler et al., (2014) مقدار لجن خشک تولیدشده در کارخانجات تصفیه فاضلاب کشورهای آلمان، انگلستان و فرانسه سالانه به ترتیب در حدود ۲/۲، ۱/۸ و ۱ میلیون تن و در مجموع اتحادیه اروپا ۱۱ میلیون تن است. در کشور ایران در رابطه با میزان لجن تولیدشده هنوز اطلاعات کاملی در دسترس نیست. بنا به گزارش Shayegan and

نیازهای اساسی بشر امروزی با توسعه فناوری به مرزهایی فراتر از نیازهای اولیه رسیده است که تأمین آن‌ها مستلزم ابداع مواد و روش‌های نوین است. دستگاه‌های ارتباط جمعی، پردازنده‌های فوق پیشرفته، طیف‌گسترده داروها، لوازم آرایشی بهداشتی، سهولت و تنوع در تأمین نیاز غذایی، سازه‌های آسمان‌خراش، نهاده‌های کشاورزی جدید و غیره، هریک علی‌رغم ارتقاء کیفیت زندگی انسان، با کشف و تولید مواد شیمیایی جدیدی همراه بوده که پیش از این در طبیعت حضور نداشت یا حداقل در غلظت‌های بسیار کمی مشاهده شده بود. استفاده از این مواد در کنار ارتقاء سطح رفاه عمومی، منجر به افزایش دفع ضایعات حاصله در فاضلاب‌ها شده است.

توجه به این موضوع از ضروریات جامعه است. امید است که با مشخص شدن اهمیت و حدود مجاز انواع آلاینده‌های آلی برای مواد مورد استفاده در محیط‌زیست و افزایش اطلاعات در زمینه سرنوشت این آلاینده‌ها در خاک و چگونگی اندازه‌گیری آن‌ها، تحقیقات بیش‌تری برای شناسایی، کنترل و تصویب قوانین در این زمینه صورت گیرد.

منشأ و انواع آلاینده‌های آلی موجود در لجن فاضلاب

از اواخر قرن گذشته مشاهده شده است که تولیدات صنایع شیمیایی و داروسازی‌ها همانند داروها، مواد ضد عفونی‌کننده، مواد حاجب پزشکی، شوینده‌ها و پاک‌کننده‌ها، سورفاکتنت‌ها، نگهدارنده‌ها، افزودنی‌های خوراکی، مواد آرایشی بهداشتی، مواد مورد استفاده در الیاف، رنگ‌ها و چسب‌ها، انواع پلاستیک‌ها، مواد حاصل از سوختن ناقص که در خودروها و سیستم گرمایش خانه‌ها و کارخانجات رخ می‌دهد، موجب پیدایش و گسترش نوع جدیدی از آلودگی‌های محیطی شده و منبعی برای به خطر انداختن سلامت مصرف‌کنندگان گردیده است (Zuloaga *et al.*, 2012; Inglezakis *et al.*, 2014). ترکیبات آلی زئوبیوتیک^۱، یکی از اصلی‌ترین نگرانی‌های مدیریت آب شهری است. چراکه منبع تامین آب مصرفی، سامانه زهکشی شهری، و سامانه مدیریت فاضلاب‌ها شدیداً و اساساً برای حل سایر مسائلی از قبیل تامین آب شرب، جلوگیری از روناب و سیلاب و امور بهداشتی طراحی شده‌اند (Harrison *et al.*, 2006). سرنوشت مواد شیمیایی که به کارخانجات تصفیه فاضلاب می‌رسند، به نوع ماده شیمیایی و فرایند تصفیه بستگی دارد. ممکن است مواد شیمیایی آلی از طریق هوادهی و فرار شدن^۲ (طی فرایندهای زیستی و غیر زیستی) تجزیه شوند؛ جذب لجن شده، یا به محلول آبی خروجی تخلیه شوند. علاوه بر این، تجزیه و تخریب مواد اولیه می‌تواند منجر به ایجاد محصولات ثانویه شود که ممکن است از ماده اولیه سمی‌تر باشند. بنابراین محیط‌زیست در معرض هزاران نوع "آلاینده نوظهور"^۳ قرار دارد که به دلیل عدم کارآمدی کارخانجات تصفیه فاضلاب در حذف آن‌ها، همراه با آب‌های خروجی وارد منابع آب طبیعی می‌شوند یا همراه با لجن فاضلاب به محیط‌های حاکی منتقل می‌شوند (Lamastra *et al.*, 2018). محدوده غلظت و تنوع آلاینده‌های آلی موجود در لجن گسترده و بسیار زیاد است. در جدول (۱)، فهرستی از مهم‌ترین آلاینده‌ها و غلظت آن‌ها در لجن از سرتاسر جهان گردآوری شده است (Smith, 2009).

(Afshari, 2004) از میزان ۳/۹ میلیارد مترمکعب فاضلاب شهری ایجادشده، تنها ۹ درصد آن تصفیه و ۹۱ درصد دیگر بدون تصفیه وارد چاه‌های جذبی، رودخانه‌ها و یا زمین‌های کشاورزی می‌شود. به گزارش اقتصاد آنلاین، از حدود ۴/۵ میلیارد مترمکعب فاضلاب شهری در کشور هرساله حدود ۷۰۰ میلیون مترمکعب تصفیه و تبدیل به پساب می‌شود. به بیان دیگر، فقط ۱۵ درصد از فاضلاب شهری تصفیه می‌شود (Eghtesad online, 2018). همین میزان تصفیه نیز منجر به تولید هزاران تن لجن می‌شود که این حجم عظیم نیازمند توجه و مدیریت است. در گذشته دفع لجن در دریاها و مراتع و جنگل‌ها روش مرسوم حذف این مواد بود (Laternus *et al.*, 2007). در حال حاضر، سه روش اصلی برای دفع لجن، شامل مصرف کشاورزی به عنوان کود، دفع در اراضی بایر و سوزاندن است. از دیدگاه محیط زیستی استفاده کشاورزی از لجن فاضلاب، بهترین روش مدیریت این مواد جانبی حاصل از تصفیه فاضلاب است، چرا که باعث بازیافت عناصر غذایی آلی و غیر آلی موجود در آن می‌شود (Fijalkowski *et al.*, 2017).

ارزش کودی لجن فاضلاب مدت‌ها است که به‌خوبی شناخته شده است. با وجود مزایای متعدد، باید در استفاده از لجن فاضلاب در کشاورزی احتیاط کرد، زیرا ممکن است دارای فلزهای سنگین، آلاینده‌های آلی پایدار و جانداران بیماری‌زا باشد که علاوه بر آلوده کردن خاک و صدمه به گیاه، ممکن است توسط گیاهان جذب شده و وارد زنجیره غذایی شوند (Düring and Gäch, 2002; Singh and Agrawal, 2008). تا کنون مطالعات متعددی در ارتباط با حدود مجاز و غلظت فلزات سنگین (Salehi *et al.*, 2013; Dadban Shahamat *et al.*, 2017) و آلودگی زیستی (Ghoreishi *et al.*, 2016; Asgari Lajayer *et al.*, 2016) لجن فاضلاب در داخل کشور صورت گرفته است، اما در مورد انواع آلاینده‌های آلی و حدود مجاز آن‌ها در لجن فاضلاب هیچ گزارشی وجود ندارد. با توجه به ماهیت بسیار سمی و اثرات زیان‌بار این آلاینده‌ها در محیط‌زیست و بر روی انسان، در این مطالعه ابتدا انواع و منها آلاینده‌های آلی موجود در لجن فاضلاب، دامنه غلظت مشاهده‌شده، و حدود مجاز برای استفاده در خاک و کشاورزی بیان می‌گردد. سرنوشت آلاینده‌ها در خاک، فرایندهای تثبیت و انتقال در بخش دوم، مورد بررسی قرار گرفته و در آخر به انواع روش‌های عصاره‌گیری و اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی به‌طور خلاصه پرداخته می‌شود. با توجه به غفلت موجود در مورد آلاینده‌های آلی و رهاسازی فاضلاب و ضایعات شهری در طبیعت،

جدول ۱- خلاصه‌ای از ترکیبات آلی نوظهور در لجن فاضلاب و دامنه غلظت آن‌ها (میلی‌گرم بر کیلوگرم ماده خشک به استثناء موارد ذکر شده) (Smith, 2009)

ترکیب شیمیایی	حداقل غلظت	حداکثر غلظت	متوسط
آروماتیک‌های تک حلقه‌ای غیر هالوژنه	۰/۰۲۵	۲۲/۱	۲/۲۹
آروماتیک‌های تک حلقه‌ای (آنیلین‌های کلره و نیتراته)	۰/۰۰۰۱	۱۹۲۰۰۰	۱۲۵/۸۳
آروماتیک‌های تک حلقه‌ای	۰/۰۰۰۴	۲/۶	۰/۱۴۲۷
آمین‌های آروماتیک و آلکیل	۰/۰۱	۳/۸	۱/۳۴
آلیفاتیک‌های هالوژنه	۰/۰۰۰۰۲	۱۶/۶	۱/۰۱۷۸
کربونیل	۱/۴	۲۳	۱۰/۱
مجموع PAHs	۶/۴	۷۲	۱۳
مجموع PCBs	۰/۰۵۴	۰/۹۳	۰/۲۲
PCDD/PCDF	۲/۴ pg.kg ⁻¹	۸۰۰۰۰ ng.kg ⁻¹	۲۱۷۸ ng.kg ⁻¹
سهم تعادل سمیت ^۱ مرتبط با PCDD/PCDF ها	۰/۷	۶۸۰	۳۶/۵
مخلوط آروکلور ^۲	۰/۰۰۰۰۲	۲۳/۱	۰/۰۲۳
آفت‌کش‌های ارگانوکلره	۰/۰۰۰۰۱	۲/۲	۰/۰۳۵
LASها (برای لجن تیمار شده به صورت بی‌هوازی)	۲۱۰۰	۱۰۵۰۰	۵۵۶۰
DEHP	۰/۳	۱۰۲۰	۱۱۰
NP/NPE ها	۲۵۶	۸۲۴	۳۵۱
پارافین‌های کلره	۰/۹	۶۰۰۰	۱۷۱
ماسک‌های چند حلقه‌ای	۲	۹۷	۳۲
فنل‌های کلره	۰/۰۹	۵۲/۶	تعیین نشده
PCNها	۰/۰۵	۰/۱۹	۰/۰۸۳
n آلکان‌های چندکلرینه C ₁₀ - C ₁₃	۶/۹	۲۰۰	۴۲
n آلکان‌های چندکلرینه C ₁₄ - C ₁₇	۳۰	۹۷۰۰	۱۸۰۰
PBDE ها	۱۲/۵ μg.kg ⁻¹	۲۸۸ μg.kg ⁻¹	۱۰۸ μg.kg ⁻¹
تری‌کلوسان ^۳	۰/۰۹	۱۶/۸	۲/۳
تری‌کلوربان	۳۶	۶۶	۵۱

PAHs: هیدروکربن‌های حلقوی چند هسته‌ای^۴، PCBs: بی‌فنیل‌های چندکلره^۵، PCDD/PCDF: دی‌بنزو دی‌اکسین‌ها و فوران‌های چند کلره^۶، DEHP: دی اتیل

گزیل فتالات^۷، NP/NPE: نونیل فنل و نونیل فنل اتوکسیلات^۸، PCN: نفتالن‌های چند کلره^۹، PBDEها: دی‌فنیل اترهای چند برم^{۱۰}

7 Di (2-Ethylhexylphthalate)

8 Nonylphenol

9 Nonylphenol Ethoxylates

10 Polychlorinated naphthalenes

11 Polybrominated diphenyl ethers

1 Toxic Equivalents

2 Aroclor Mixtures

3 Triclosan

4 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

5 Polychlorinated Biphenyls

6 Polychlorinated Dibenzodioxins and Furans

- نونیل فنل (NP) و نونیل فنل اتوکسیلات با یک یا ۲ گروه اتوکسی (NP1EO + NP2EO)
 - آلکیل‌بنزن سولفونات خطی^{۱۰} (LAS) با یک زنجیره آلکیل از ۱۰ تا ۱۳ اتم کربن
 - هالیدهای آلی قابل جذب^{۱۱} (AOX) ها
 - دی‌بنزو دی‌اکسین‌ها و فوران‌های چند کلره (PCDD/PCDF)
 در ادامه هریک از ترکیبات فوق به‌طور خلاصه معرفی می‌شوند:

PAHها

به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت و پتانسیل خطر زیاد برای سلامتی انسان موردتوجه قرار گرفته‌اند (Durães et al., 2018). این ترکیبات در محیط‌زیست بسیار پایدار هستند، زیست

با توجه به تنوع بسیار زیاد ترکیبات شیمیایی و آلاینده‌های آلی در لجن فاضلاب، متخصصان در سومین پیش‌نویس سند کاری لجن اتحادیه اروپا، مهم‌ترین ترکیبات آلی که بایستی تحت کنترل باشند، را در قالب گروه‌های زیر دسته‌بندی کردند (EC, 2000; Inglezakis et al., 2014):

- هیدروکربن‌های حلقوی چند هسته‌ای (PAHs): شامل جمع ترکیبات آسنافتن^۱، فنانترن^۲، فلئورن^۳، فلئورنتن^۴، پیرین^۵، بنزو فلئورنتن^۶، بنزو پیرین^۷، بنزو پرلین^۸ و ایندوپیرین^۹
 - بی‌فنیل‌های چندکلره (PCBs) شامل مجموع PCB های ۲۸، ۵۲، ۱۰۱، ۱۱۸، ۱۳۸، ۱۵۳ و ۱۸۰
 - دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP):

7 Benzo(A)Pyrene
 8 Benzo(Ghi)perylene
 9 Indeno(1,2,3-C,D)Pyrene
 10 Linear Alkylbenzene Sulphonates
 11 Adsorbable Organic Halides

1 Acenaphthene
 2 Phenanthrene
 3 Fluorene
 4 Fluoranthene
 5 Pyrene
 6 Benzo (B+J+K) fluoranthene

از دلایل اصلی لزوم جلوگیری از مصرف این ترکیبات است (Tajik et al., 2013; Wu et al., 2005).

فتالات‌ها

ترکیبات سنتزی هستند که به‌عنوان عامل نرم‌کننده^۱ و روان‌کننده در بسیاری از محصولات شامل بسته‌بندی مواد غذایی، مواد آرایشی-بهداشتی، اسباب‌بازی کودکان، تجهیزات پزشکی، مصالح ساختمانی، تولید حشره‌کش‌ها، صنایع اتومبیل‌سازی، داروها، منسوجات، عوامل ویسکوز کننده، پایدارکننده، حلال‌های آلی، شوینده‌ها و غیره استفاده می‌شود (Sun et al., 2013; Hassanzadeh and Malvandi, 2018). استرهای فتالات هیچ نوع پیوند شیمیایی با مواد اولیه تولید پلاستیک ندارند و به همین دلیل پس از تولید، رهاسازی این آلاینده‌ها در محیط‌زیست به راحتی در مراحل مختلف تولید، توزیع، حمل و نقل و مصرف انجام می‌شود (Moore, 2000; Kamrin, 2009). استرهای اسید فتالیک که به‌طور متداول به آن‌ها فتالات گفته می‌شود ترکیبات صنعتی با وزن مولکولی کم هستند و شامل دی‌متیل فتالات، دی‌اتیل فتالات، دی‌ان-بوتیل فتالات، بوتیل بنزیل فتالات، دی‌اتیل هگزیل فتالات و دی‌ان-اکتیل فتالات می‌باشند (Zare Jeddi et al., 2010; Cao, 2015). DEHP حدود ۴۰ درصد از کل تولید جهانی فتالات را به تنهایی به خود اختصاص داده است (Hassanzadeh et al., 2014). این ترکیب کاربرد وسیعی در تولید پلیمرها و انعطاف‌پذیری در PVC دارد و در ساخت مصالح ساختمانی، اسباب‌بازی، کفپوش، لوازم پزشکی و غیره به کار می‌رود (Koch et al., 2006). این ترکیبات برای موجودات خاک‌زی سمی بوده و اظهار شده است که برخی از فتالات‌ها در از بین بردن غدد ترشحاتی موثر هستند. برخی از استرهای فتالات توانایی ایجاد اختلال در غدد درون‌ریز بدن را دارند، گمان می‌رود تماس طولانی با این ترکیبات در بروز انواع سرطان‌های مرتبط با سیستم درون‌ریز بدن از جمله سرطان پستان در بانوان و سرطان پروستات در آقایان موثر باشد (Zare Jeddi et al., 2015; Hassanzadeh and Malvandi, 2018). علاوه بر این، اتصال این ترکیبات به گیرنده‌های هورمون تیروئید، باعث اختلال در متابولیسم بدن و ریتم قلبی می‌شود (Ghisari & Bonefeld, 2009). سامانه‌های وابسته به مراجع قانون‌گذاری در زمینه سلامت انسان در سازمان EPA، از میان استرهای فتالات فقط DEHP را در گروه احتمالاً سرطان‌زا بودن برای انسان طبقه‌بندی کرده‌اند (Zare Jeddi et al., 2015).

تجزیه‌پذیری کمی داشته و میل شدیدی به جذب و متصل شدن به ذرات معلق و کلونیدی دارند (Khan et al., 2013; Suci et al., 2015). PAHها گروهی از ترکیبات آلی چربی دوست هستند که از دو حلقه بنزن به هم جوش خورده یا بیش‌تر تشکیل شده‌اند و به‌طور عمده در نتیجه فعالیت‌های انسانی وارد محیط‌زیست می‌شوند. ترکیبات PAH از طریق فرآیندهای مختلفی از جمله، تخلیه فاضلاب‌های صنعتی و شهری، نشت‌های نفتی، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، آتش‌سوزی جنگل‌ها، انفجار آتشفشان‌ها، آگزوز اتومبیل‌ها و منابع غیرنقطه‌ای مانند آسفالت جاده‌ها و ته-نشست‌های اتمسفری وارد رواناب‌های شهری و در نهایت فاضلاب می‌شوند (Gomez-Rico et al., 2007; Lukić et al., 2017). سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا، از ۱۰۰ ترکیب پلی‌آروماتیک حلقوی شناسایی شده، ۱۶ ترکیب را که دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی در حیوانات و انسان هستند به‌عنوان آلاینده‌های دارای اولویت معرفی کرده است (Smith, 2009).

PCBها

یک بخش از ترکیبات شیمیایی هستند که از ترکیب کلر با بی‌فیل تولید می‌شود و از محصولات صنعتی متنوعی به صورت ترکیبات متجانس مخلوط^۲ آزاد می‌شوند. این ترکیبات جزو ترکیبات آروماتیک هستند و جزء آلاینده‌های شغلی و زیست‌محیطی بسیار خطرناک محسوب می‌شوند (Mitra et al., 2007; Gomez-Rico et al., 2019). PCBها به‌طور گسترده به‌عنوان روان‌کننده‌ها، مایعات، عایق‌ها از جمله عایق مقاوم در برابر حرارت در ترانسفورماتورها و دی‌الکتریک در خازن‌ها، مایعات هیدرولیک در ابزارهای هیدرولیکی، مواد پوشش‌دهنده سطح، چسب‌ها، آفت‌کش‌ها، کاغذهای کپی بدون کربن، جوهرها، موم‌ها و رنگ‌ها در صنعت مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند (Tajik et al., 2005; Wu et al., 2013). این ترکیبات به‌طور گسترده از دهه ۱۹۳۰ تا ۱۹۹۰ در حجم بسیار زیادی تولید و مورد استفاده قرار گرفته است. اگرچه در حال حاضر استفاده از این ترکیبات در صنعت ممنوع شده است، اما همچنان در طبیعت حضور دارند. تجزیه‌ناپذیری PCBها نشان داد که آن‌ها برای سالیان سال در مکانی که دفن شده‌اند (آب و خاک) باقی می‌مانند (Gomez-Rico et al., 2007). مقاومت زیاد در برابر تجزیه زیستی، جذب از طریق پوست، تنفس و گوارش در انسان و سایر موجودات زنده، تجمع در بافت‌های چربی و وارد شدن به زنجیره غذایی در کنار سرطان‌زا بودن و ایجاد مشکلات کبدی، التهاب پوست و سرگیجه،

آلکیل فنول اتوکسیلاتها

سورفاکتانتها در غلظت‌های بیش از میزان استاندارد به طرق مختلف بر محیط‌زیست تأثیر مخرب می‌گذارند، به‌طور مثال، در پژوهشی مشاهده شد که LAS در غلظت ۰/۰۲ تا ۱ میلی‌گرم در لیتر موجب تخریب سیستم تنفسی و کاهش تنفس ماهی‌ها می‌شود و همچنین مقادیر ۴۰ تا ۶۰ میلی‌گرم از LAS در خاک موجب کاهش میزان رشد و تولیدمثل در کرم‌های خاکی می‌گردد (Venhuis and Mehrvar, 2004). LAS از بزرگ‌ترین گروه سورفاکتانت‌های آنیونی است که در انواع شوینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و با ۹۷-۹۹ درصد تجزیه به‌عنوان یک سورفاکتانت با قابلیت تجزیه زیستی در نظر گرفته شده است (García et al., 2005).

AOXها

ترکیبات ارگانو هالوژن هستند که به صورت محلول در فاضلاب‌ها حضور دارند، و عمدتاً از سفیدکننده‌ها (آب ژاول) منشا می‌گیرند. صنایع تولید کاغذ و خمیر کاغذ که برای سفید کردن محصولات تولیدی نیاز به مقادیر زیادی سفیدکننده دارند اصلی‌ترین منبع این آلاینده‌ها هستند. ۵۰۰ نوع مختلف از ترکیبات کلرینه شناخته شده‌اند که کلروفرم، کلراید، رایزن اسید، هیدروکربن‌های کلرینه، فنل‌ها، سایرینگل^۴، وانیلین‌ها و... را شامل می‌شود. این ترکیبات در فاضلاب‌ها مجموعاً به‌عنوان ترکیبات ارگانو هالوژنه شناخته می‌شوند. اثرات سمی AOXها از سرطان-زایی، جهش‌های ژنتیکی تا سمیت حاد و مزمن را در بر می‌گیرد (Savant et al., 2006).

PCDD/PCDFها

به صورت غیرعمدی از ترکیبات آلی کلرینه مثلاً در نتیجه فرایند ناقص احتراق حاصل می‌شود. در بیش‌تر موارد آلودگی PCDD/PCDF به صورت محصولات جانبی فرایندهای صنعتی، یا در نتیجه سوزاندن ضایعات شهری و صنعتی، یا آتش‌سوزی‌های تصادفی روی می‌دهد. همچنین تشکیل این ترکیبات می‌تواند در نتیجه فرایندهای طبیعی باشد (Bruns-Weller et al., 2010; Vassiliadou et al., 2009). این ترکیبات بخشی از PCBها بوده و مشابه با آنها در مقابل تجزیه بسیار مقاوم می‌باشند. واژه دی-اکسین از نظر ساختاری و شیمیایی به ۲۱۰ هیدروکربن حلقوی کلرینه مربوط می‌شود که شامل ۷۵ گونه شیمیایی PCDD و ۱۳۵ گونه شیمیایی PCDF می‌باشد. میزان سمیت این اشکال مختلف به درجه کلرینه بودن و موقعیت اتم‌های کلر در حلقه‌های آروماتیک بستگی دارد (Bruns-Weller et al., 2010).

به‌عنوان سورفاکتنت‌های غیر یونی در مواد شوینده، رنگریزی‌ها، لیاف، لوازم آرایشی بهداشتی و آفت‌کش‌ها وجود دارند. این ترکیبات به‌عنوان امولسیون کننده^۱ و حل‌کننده در فرمولاسیون‌های دارویی و مواد شیمیایی کشاورزی، مواد آرایشی و فرآیندهای مختلف زیست‌فناوری مورد استفاده قرار می‌گیرند (Jamshidi et al., 2013; Chokwe et al., 2017). مشاهده شده است که این ترکیبات در کارخانجات تصفیه فاضلاب به ترکیبات سمی دیگری همانند نونیل‌فنول‌ها (NPs)، نونیل فنل منو اتوکسیلاتها (NP1EO)، نونیل فنل دی اتوکسیلاتها (NP2EO) تبدیل می‌شوند (Gomez-Rico et al., 2007). این ترکیبات اثراتی استروژنی بر بدن انسان دارند و به زناستروژن معروف هستند. مواد زناستروژنی و سایر مختل‌کننده‌های اندورسین، ترکیباتی هستند که هم در انسان و هم در موجودات حیات‌وحش، اثراتی مشابه هورمون دارند (Liu et al., 2013). علاوه بر اثرات هورمونی، ایجاد اختلالاتی در سیستم ایمنی و شبکه عصبی بدن نیز گزارش شده است (Acir and Guenther, 2018). به دلیل اثرات زیست‌محیطی و بیماری‌زای این ترکیبات، قوانین متعددی در کشورهای مختلف برای حدود مجاز غلظت این‌ها در آب و لجن و محیط‌زیست تصویب شده است. با این‌وجود، به دلیل هزینه پایین تولید، این مواد همچنان در مقادیر قابل توجهی تولید و در موارد صنعتی و سازمانی^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرند (Acir and Guenther, 2018).

LAS

سورفاکتنت‌های آنیونی هستند که به صورت گسترده در شوینده‌های مورد استفاده در مصارف صنعتی و خانگی حضور دارند و از طریق داشتن گروه‌های آب‌دوست و آبگریز شناسایی می‌شوند. آلکیل بنزن خطی به ترکیباتی گفته می‌شود که شامل یک حلقه بنزنی و یک گروه آلکیل متصل به آن است (Jardak et al., 2016). این ترکیبات به آسانی در شرایط هوایی تجزیه می‌شوند، اما تجزیه آنها در شرایط غیرهوایی به کندی صورت می‌گیرد و گاهی حتی تجزیه نمی‌شوند. بنابراین LAS در مقایسه با سایر آلاینده‌های آلی در لجن فاضلاب در غلظت بالایی حضور دارند و در نتیجه مصرف لجن فاضلاب می‌توانند وارد خاک‌ها شوند (Gomez-Rico et al., 2007). LAS به دلیل طبیعت آمفیفیلیک^۳ خود می‌توانند جذب سطوح ذرات خاک شوند، یا در حضور یون‌های فلزی (عمدتاً کلسیم و منیزیم) از محلول خاک خارج شده و ته‌نشین گردند. طبق بررسی‌های انجام‌شده،

انسان، حیوان و دام و یا گیاه در نتیجه کاربرد لجن فاضلاب در زمین‌های کشاورزی گزارش نشده است. در نتیجه مفاد بخش‌نامه در جلوگیری از آلودگی‌های ناشی از کاربرد لجن فاضلاب مؤثر بوده است و از این رو تولید و پخش لجن در اراضی بایستی مورد پایش و سامان‌دهی قرار گیرد (Smith, 2009).

قوانین اروپایی به‌عنوان مثال در مورد ترکیبات پلی‌هالوژنه، حدود بسیار حساس و پیشگیرانه‌ای را در نظر گرفته‌اند که هیچ مبنای سم‌شناسی^۲ ندارد. برخی کشورها همانند انگلستان، آمریکا و کانادا، بر اساس نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه لجن فاضلاب که نشان دادند غلظت‌های موجود از آلاینده‌های آلی برای کیفیت خاک، سلامت انسان و یا محیط‌زیست خطرناک نیستند، با این عقیده موافقت می‌کنند که هیچ روش فنی برای تعیین حدود بحرانی آلاینده‌های آلی وجود ندارد (Garcia-Alonso and Perez, 2020). با این حال برخی از کشورها حدودی را برای انواع آلاینده‌های آلی تعیین کرده‌اند. به عنوان مثال، در کشور آلمان برای ترکیبات آلی PCBها، PCDD/Fها حد بحرانی تعیین شده است، اما برای PAHها هیچ مقادیری تعریف نشده است. در مقابل، در فرانسه برای PAHها و PCBها حد بحرانی تعیین شده است. حتی اتحادیه اروپا دیدگاه متفاوتی درباره نوع ترکیبات و حدود بحرانی آن‌ها دارند که در نسخه بازنگری شده بخشنامه 86/278/EEC ارائه شده است. نوع و حدود بحرانی تعیین شده برای آلاینده‌های آلی در کشورهای مختلف در جدول (۲) گزارش شده است.

مسمومیت‌های ناشی از این ترکیبات شامل آسیب‌های پوستی، سرطان‌زایی، آسیب به سیستم ایمنی بدن و تولیدمثل و رشد نمو است (Safe, 1986).

حدود مجاز آلاینده‌های آلی در محیط‌زیست و اراضی کشاورزی
در جوامع شهری مصرف مواد آرایشی و بهداشتی بالا بوده و ترکیبات NP/NPE و LAS در فاضلاب بیش‌تر مشاهده می‌شود. در مقابل در شهرک‌های صنعتی، بیش‌تر آلاینده‌هایی مانند PAH، PCB و DEHP در فاضلاب حضور دارند. با بزرگ‌تر شدن شهرها، انواع کسب و کارها (از جمله تولیدی‌ها و بیمارستان‌ها) در کنار مناطق مسکونی گسترش می‌یابد که این امر موجب افزایش تنوع و مقدار آلاینده‌های حاصله می‌گردد. در این شرایط تأسیسات لازم برای تصفیه فاضلاب‌ها پیچیده‌تر شده و استفاده از لجن تولیدشده نیز باید با حساسیت بیش‌تری صورت گیرد.

به منظور جلوگیری از اثرات زیست‌محیطی استفاده از لجن فاضلاب به ویژه در خاک‌های کشاورزی، بخش‌نامه شماره 86/278/EEC اتحادیه اروپا مقررات و قوانین لازم را تعیین کرده است. این بخش‌نامه بر اساس کیفیت لجن، خصوصیات خاک، مقدار مصرف لجن، و گیاهانی که در زمین تیمار شده کشت می‌شوند، شرایط و مقررات را تنظیم نموده است (Smith, 2009). در سال ۱۹۹۲، آلمان نخستین کشور اروپایی بود که قانون ملی را در این رابطه (به ویژه در مورد مواد آلی هالوژنه^۱) منتشر کرد و بعد از آن بقیه کشورها نیز کار مشابهی را انجام دادند. با پیروی از اصول بخش‌نامه 86/278/EEC، هیچ موردی مبنی بر آلودگی

جدول ۲- مقادیر حداکثر غلظت مجاز آلاینده‌های آلی در لجن فاضلاب (EC, 2000; Smith, 2009; Inglezakis et al., 2014)

PCDD/PCDFs	PCBs	PAHs	NP/NPEs	LASs	DEHP	AOX	
۱۰۰	۰/۸ ^c	۶ ^b	۵۰	۲۶۰۰	۱۰۰	۵۰۰	EC (2000) ^a
۱۰۰	۰/۸ ^c	۶ ^b	۴۵۰	۵۰۰۰			EC (2003) ^a
		۳ ^b	۱۰	۱۳۰۰	۵۰		دانمارک
	۰/۴ ^c	۳ ^d	۵۰				سودان
۱۰۰	۰/۳ ^e					۵۰۰	اتریش
۱۰۰	۰/۳ ^e					۵۰۰	آلمان
	۰/۸ ^{e,g}	۹/۵ ^f					فرانسه
۳۰۰ ^h							آمریکا

واحد تمام ترکیبات mg/kg ماده خشک جامدات زیستی (DS) است. به استثناء PCDD/PCDF که بر حسب ng/kg DS است.

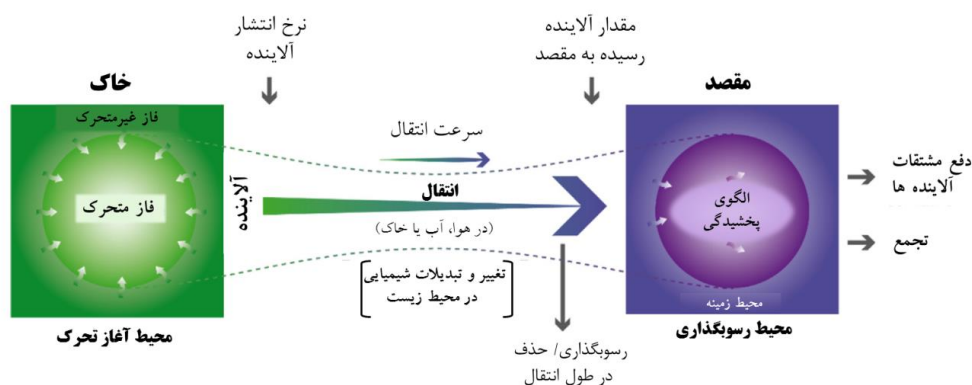
AOX: هالیدهای آلی قابل جذب؛ DEHP: دی اتیل هگزیل فتالات؛ LASs: آلکیلبنزن سولفاتان خطی؛ NP/NPEs: نونیل فنل و نونیل فنل اتوکسیلات؛ PAHs: هیدروکربن‌های حلقوی چندحسته‌ای؛ PCBs: بی‌فنیل‌های چندکلره؛ PCDD/PCDFs: دی‌بنزو دی اکسین‌های چند کلره و دی‌بنزو فوران‌های چند کلره؛ d: پیشنهاد شده اما قابل بازنگری و تغییر یا صرف‌نظر کردن است؛ b: مجموع ۹ ترکیب شامل acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo[b+j+k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene. جمع ۷ ماده شامل ۲۸، ۵۲، ۱۰۱، ۱۱۸، ۱۳۸، ۱۵۳، ۱۸۰؛ d: جمع ۶ ترکیب؛ e: هر یک از ۶ ترکیب؛ f: مجموع ۳ ترکیب شامل fluoranthene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene؛ g: برای مراتع حد مجاز ۰/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم ماده خشک است.

بحث و مذاکره بوده است، اما همچنان هیچ راهنمای کاملی در رابطه با این آلاینده‌ها وجود ندارد. در نتیجه هیچ آمایشی به

با وجود اینکه در اتحادیه اروپا نیز قوانین مربوط به آلاینده‌های آلی در جامدات زیستی به مدت بیش از ۱۵ سال مورد

آن‌ها در زنجیره‌های غذایی به خصوص در بافت‌های چربی موجودات زنده شده است. همچنین ویژگی نیمه‌فرار بودن این آلاینده‌ها باعث شده است تا بتوانند به مسافت‌های طولانی در اتمسفر منتقل شوند که این امر باعث توزیع مکانی گسترده آن‌ها و دور شدن از منبع اصلی می‌شود (Durães et al., 2018).

شکل (۱) یک مدل مفهومی فرایندهای مرتبط با آلاینده‌های آلی را ارائه می‌کند. این مدل مفهومی یک روش بسیار مناسب و واضح برای بیان تمام فرایندها و چرخه آلاینده‌ها در سیستم خاک است. این مدل تمام حوادث مرتبط با ویژگی‌های رایج آلاینده‌ها مانند الف) نوع آلاینده، ب) منبع آلاینده، ج) محیط انتقال (هوا، آب و خاک)، د) مقصد آلاینده (زیست‌بوم آبی، اتمسفر، موجودات زنده و انسان و حتی زیست‌بوم خاک)، ه) فرایند متحرک (غیرمتحرک) شدن که تعیین‌کننده شرایط انتقال آلاینده در هر یک از مراحل چرخه آلاینده است (منشاء، انتقال در اکوسیستم خاک، و حتی در مقصد نهایی اگر خاک باشد) را در نظر می‌گیرد. بر این اساس خاک می‌تواند به‌عنوان منشأ یا مخزن^۱ آلاینده‌ها عمل کند (Durães et al., 2018).



شکل ۱- مدل مفهومی و ساده‌سازی شده چرخه آلاینده در محیط‌زیست (Durães et al., 2018)

واکنش‌دهنده‌ها بستگی دارد. اگر آلاینده‌های آلی در خاک ترسیب نشوند، یا توسط موجودات زنده و یا نور تخریب نگردند، در نهایت جذب موجودات زنده شده و در بافت‌های آن‌ها تجمع می‌یابند. البته انتقال آلاینده‌ها به صورت ذره‌ای یا تسهیل شده توسط کلونیدها و سایر جریانات خاک از دیگر فرایندهای تأثیرگذار بر سرنوشت آلاینده‌ها است که با ورود آن‌ها به محیط جدید، فرایندهای پیشین مجدداً آغاز می‌گردد (Durães et al., 2018).

ویژگی‌های فیزیکی خاک نقش موثری در بهبود شرایط برهم‌کنش آلاینده‌ها و ذرات خاک و آب، و انتقال آن‌ها از درون خاک به بخش دیگری از محیط دارند (Ren et al., 2018). ساختار

صورت منظم برای مشخص کردن خصوصیات و مقدار آلاینده‌های آلی در جامدات زیستی انجام نشده است. به‌عنوان مثال، اگر قوانین مربوط به کشور دانمارک در سطح اتحادیه اروپا به اجرا در آید، جامدات زیستی بریتانیا از حداکثر غلظت مجاز برای PAH تجاوز می‌کند (Paz-Ferreiro et al., 2018). آخرین مطالعات در این زمینه اثبات کرد که مقدار PAHها در جامدات زیستی، حتی با در نظر گرفتن سخت‌گیرانه‌ترین قوانین، بایستی به‌عنوان عامل اصلی محدودکننده در قابلیت استفاده از این جامدات در مصارف کشاورزی مدنظر قرار گیرد (Suciu et al., 2015).

سرنوشت آلاینده‌های آلی در خاک

مهمترین عوامل موثر در درجه سمیت آلاینده‌های آلی شامل پایداری در محیط، حلالیت در آب و حلال‌های آلی، فرار بودن، و محصولات حاصل از تجزیه آن‌ها، است. آبگریزی آلاینده‌های آلی باعث جذب و ترسیب آن‌ها در بخش جامد خاک، به ویژه در مواد آلی (به دلیل داشتن ترکیبات چربی دوست) می‌شود. علاوه بر این، تمایل زیاد آلاینده‌های آلی به گروه‌های لیپیدی، باعث تجمع

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک بر شکل‌ها و تحرک آلاینده‌های آلی در خاک (در قالب محلول در آب خاک، جذب‌شده به سطوح و لبه‌های کانی‌ها و مواد آلی، یا تثبیت شیمیایی (ترسیب منفرد یا مشترک با سایر ترکیبات)) اثرگذار هستند (Ren et al., 2018). تجزیه میکروبی یکی از مهم‌ترین سازوکارهای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم از خاک است که به دلیل زیست‌فراهمی کم آن‌ها محدود می‌شود. بنابراین افزایش زیست‌فراهمی آلاینده‌های آلی به منظور تجزیه آن‌ها در فرایند احیای زیستی خاک ضروری است (Bajaj and Singh, 2015). تجزیه نوری^۲ نیز موجب تخریب ترکیبات آلی می‌شود که به ساختار ملکولی ترکیبات آلی، شدت نور و حضور سایر

مسئله حلالیت کم آلاینده‌های آلی، تشکیل لایه زیستی^۳، ترشح بیوسورفاکتنت یا تغییر ویژگی‌های دیواره سلولی از جمله پاسخ‌های میکروبی است (Pacwa-Płociniczak *et al.*, 2011).

بررسی روش‌های مختلف اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی در لجن فاضلاب

تا به امروز روش‌های آزمایشگاهی گزارش شده برای اندازه‌گیری آلاینده‌های نوظهور در محیط‌زیست، بیشتر بر محیط‌های آبی (مانند فاضلاب و رواناب‌های سطحی) تمرکز داشته‌اند. احتمالاً به دلیل پیچیدگی محیط‌های جامد، تعداد کمی از روش‌ها برای آنالیز این ترکیبات در مواد جامد توسعه یافته‌اند. از نقطه نظر آزمایشگاهی، لجن فاضلاب به دلیل اینکه از ترکیبات غیریکنواختی تشکیل شده است، یک محیط چالش برانگیز برای اندازه‌گیری است (Díaz-Cruz *et al.*, 2009; Zuloaga *et al.*, 2012). غلظت آلاینده‌های موجود در نمونه‌های لجن بسته به نوع و طبیعت مواد ورودی به کارخانجات تصفیه فاضلاب متغیر است. علاوه بر آلاینده‌های موردبحث، در لجن فاضلاب، شمار متعددی از ترکیبات شیمیایی وجود دارد که به صورت بالقوه با آلاینده‌های موردنظر از لحاظ آنالیز آزمایشگاهی تداخل دارند. برخی از این ترکیبات استخراج شده همراه با ترکیبات موردنظر شامل لیپیدها و سایر مواد طبیعی موجود در طبیعت است. این ترکیبات می‌توانند در تمام مراحل آماده‌سازی نمونه تداخل خود با ترکیب موردنظر را حفظ نمایند. بنابراین، حذف این مواد از عصاره‌های به‌دست‌آمده از نمونه ضروری است که با استفاده از روش‌های پاکسازی تعیین‌شده انجام می‌گردد (Piao *et al.*, 2014; Díaz-Cruz *et al.*, 2009).

لجن یک توده پیچیده است که آلاینده‌ها در غلظت‌های بسیار کم در آن مشاهده می‌شوند. در این شرایط، سیگنال‌های آشکارسازهای دستگاه‌های آزمایشگاهی ممکن است در تداخلات ناشی از ماتریکس پیچیده دچار اختلال شده و در نتیجه منجر به کم‌برآوردی غلظت‌های واقعی شود. در کنار این موضوع و غلظت کم ترکیبات موجود در لجن، توسعه روش‌های کارآمد برای عصاره‌گیری آلاینده‌های هدف یک موضوع بسیار چالش برانگیز است. بنابراین برای اندازه‌گیری طیف گسترده‌ی آلاینده‌های نوظهور در لجن فاضلاب، به تدوین روش‌های حساس و قابل اطمینان نیاز جدی وجود دارد (Garcia-Alonso and Perez, 2020). جنبه‌هایی از قبیل تکرارپذیری مشخص، دقت عمل، هزینه‌های مصرفی کم، تجهیزاتی قابل حمل، کاربری آسان و روش‌های گسترده در دسترس عموم همچنان در اولویت

ویژه کانی‌های خاک، آن را قادر ساخته است تا با ترکیب‌های مختلف و به خصوص ترکیبات بسیار قطبی برهم‌کنش یابد. با حذف تمام بخش ماده آلی خاک، جذب تری‌کلروبنزن غیرقطبی ۸۶٪ کاهش یافت در حالی که جذب تری‌نیتروبنزن قطبی ۳۴ تا ۵۴٪ کاهش را نشان داد. این نشان‌دهنده میل ترکیبی زیاد مواد معدنی خاک با ترکیبات قطبی است (Shi *et al.*, 2010). علاوه بر جذب سطحی، ریزساختارهای کانی‌ها نیز در نگهداری آلاینده‌های آلی مهم است. ساختار سطحی و گروه‌های عاملی منحصربه‌فرد، سایت‌های جذبی فعال مازادی فراهم می‌آورد که این ذرات را قادر به برقراری پیوندهای قوی با آلاینده‌های آلی می‌کند. به‌عنوان مثال، مونتموریلونایت (که یک فاز انبساط‌پذیر^۱ دارد) ریزمنافذ لایه درونی مکان‌های جذبی اضافی برای بنزن فراهم می‌کند، در صورتی که در کائولینایت تنها مکان‌های سطوح بیرونی برای بنزن در دسترس دارد (Deng *et al.*, 2017). به غیر از کانی‌های رسی، اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن آلومینیوم، جاذب‌های کارآمدی برای آلاینده‌های آلی هستند. مشاهده شده است که حذف اکسیدهای آهن باعث کاهش ۸۵ درصدی جذب پنتاکلروفنل در خاک شده است (Diagboya *et al.*, 2016).

فرایند زیست‌فراهمی به‌عنوان برهمکنش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی منحصربه‌فردی تعریف شده است که در معرض قرارگیری مواد شیمیایی موجود در خاک و رسوبات را در برابر موجودات زنده تعیین می‌کند. زیست‌فراهمی یک آلاینده شامل فرایندهای جذب سطحی و واجذب، انتقال و استخراج توسط ریزجانداران است (Rončević *et al.*, 2016). فرایند جذب سطحی محدود به تأمین سوبسترا و انتقال جرم آلاینده به سمت ریزجاندار است (Kickham *et al.*, 2012). بنابراین، آلاینده‌هایی که با نیروی زیادی جذب ذرات خاک می‌شوند، در برابر تجزیه مقاوم بوده و برای مدت طولانی باقی می‌مانند (Semple *et al.*, 2013). اگر آلاینده‌های آلی به منافذ داخلی خاکدانه‌ها یا ریز منافذ^۲ خاک جذب شوند، تنها روش دسترسی ریزجانداران به آن‌ها، فرایند انتقال آلاینده‌ها به بیرون یا انتقال موجود زنده به داخل منافذ باشد. علاوه بر فرایندهای فیزیکوشیمیایی، درک مکانیسم حمله ریزجانداران به آلاینده‌های آلی در فرایند زیست‌فراهمی مورد نیاز است. ریزجانداران با مشخصات ظاهری معین می‌توانند زیست‌فراهمی آلاینده‌ها در شرایط محدودیت فیزیکی را افزایش دهند. به‌عنوان مثال، ریزمنافذی که این آلاینده‌ها را جذب می‌کنند قادر به جذب ریزجانداران نخواهند بود (Fester *et al.*, 2014; Pacwa-Płociniczak *et al.*, 2011). برای روبه‌رویی با

انجام است. پتاسیم هیدروکسید (۰/۵ مول بر لیتر) در اتانول ۹۹٪ (Ricklund *et al.*, 2008) و ۰/۱ مول بر لیتر تترابوتیل آمونیوم^{۱۲} (TBA) هیدروژن سولفات اشباع شده با سدیم سولفیت (Svoboda *et al.*, 2007) و مس برای این اهداف استفاده شده‌اند. در بیشتر کارها این مواد قبل از روش عصاره‌گیری به نمونه‌ها افزوده می‌شود (Flotron *et al.*, 2003; Svoboda *et al.*, 2007)، اگرچه در برخی موارد نیز بعد از عصاره‌گیری اضافه شده است (Kupper *et al.*, 2008; Abad *et al.*, 2005).

عصاره‌گیری فاز جامد (SPE)، یک روش رایج استفاده شده برای پاکسازی نمونه‌های محیط زیستی است. SPE به روش فاز معکوس، فاز نرمال و حالت ترکیبی به صورت ستونی یا کارتریج از روش‌های استفاده شده در پاکسازی عصاره‌های لجن و فاضلاب می‌باشند. SPE به روش فاز معکوس به صورت گسترده در لجن فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است. در SPE به فاز معکوس، مکانیسم نگهداری حاصل از برهم‌کنش گروه‌های غیر قطبی ترکیب شیمیایی مورد نظر و گروه عاملی غیرقطبی جاذب با انرژی واندروالس است. این برهم‌کنش در حلال‌هایی با خاصیت بسیار قطبی تسریع می‌گردد. بنابراین در بیشتر مواردی که این روش مورد استفاده قرار گرفته است، عصاره‌گیری در حلال قطبی صورت گرفته است (Göbel *et al.*, 2005; Lindberg *et al.*, 2011; Samaras *et al.*, 2005). علاوه بر این در بسیاری از موارد، قبل از مرحله پاکسازی، عصاره به دست آمده در ۱۰۰-۳۵ میلی‌لیتر آب رقیق می‌شوند (Bengoechea and Cantarero, 2009; Nie *et al.*, 2009).

در بین جاذب‌های استفاده شده برای فاز معکوس، C18 یا LC-NH₂ بر پایه سیلیسی و فازهای پلی‌مری همانند Oasis-HLB یا Isolute ENV از همان ابتدا مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب C18 به مقدار 500 mg برای پاکسازی ترکیبات NP، NP1EO، NP2EO و تریسکلون (Gatidou *et al.*, 2007) و LAS (Bengoechea and Cantarero, 2009) مورد استفاده قرار گرفته است.

SPE به روش فاز نرمال؛ سیلکا، آلومینا، سیلیکات منیزیم یا فلورسیل از رایج‌ترین جاذب‌های قطبی مورد استفاده برای مرحله پاکسازی فاز جامد به روش فاز نرمال، می‌باشند. جاذب‌های

آزمایشگاه‌ها قرار دارد. این امر به ویژه هنگامی که تعداد نمونه زیاد باشد (همانند برنامه‌های پایش و نظارت بر مطالعات محیطی)، بسیار مورد توجه قرار می‌گیرد. درکل، عصاره‌گیری از نمونه لجن، پاکسازی عصاره و در نهایت آنالیز آن‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی یا مایع جفت شده با آشکارساز طیفسنج جرمی، مراحل تعیین غلظت آلاینده‌های آلی در لجن است (Lindholm-Lehto *et al.*, 2017).

مرحله عصاره‌گیری

روش‌های عصاره‌گیری نمونه‌های جامد شامل روش‌های Soxhlet و Soxtec، عصاره‌گیری با استفاده از اولتراسونیک (USE)^۱ و اولتراسونیک متمرکز (FUSLE)^۲، عصاره‌گیری با مایع (PLE)^۳ و آب داغ تحت فشار (PHWE)^۴، استفاده از ماکروویو (MAE)^۵، پخشیدگی فاز جامد (MSPD)^۶، است. بسیاری از این روش‌ها بعد از استخراج به یک مرحله پاکسازی نیاز دارند تا تداخلات و آلودگی‌های سایر ترکیبات (غیر از ترکیب هدف) را به حداقل برسانند. آماده‌سازی نمونه در روش‌های قدیمی‌تر، مراحل زیادی داشته و به شمار متعددی از حلال‌ها و با حجم زیاد نیاز داشت. روش‌هایی که بعدها توسعه پیدا کردند، نیازمند حلال‌ها و مواد شیمیایی کم‌تری بوده، اندازه نمونه کوچک‌تر شده و بیش‌تر به صورت خودکار هستند و لذا تعداد مراحل آنالیز کاهش یافته است (Lindholm-Lehto *et al.*, 2017; Zuloaga *et al.*, 2012). در جدول (۳) چکیده‌ای از هر روش و مهم‌ترین نمونه کارهای انجام شده در هر روش آمده است.

مرحله پاکسازی

بیش‌تر تکنیک‌های جامد مایع که برای استخراج ترکیبات آلی از لجن فاضلاب استفاده می‌شوند، انتخابی عمل نمی‌کنند و از این رو برای حذف مواد تداخلگر از عصاره به دست آمده، یک مرحله پاکسازی ضروری است. حذف سولفور^۷، عصاره‌گیری فاز جامد^۸ (SPE)، کروماتوگرافی ژل تراوا^۹ (GPC)، مراحل عصاره‌گیری و پاکسازی ترکیبی^{۱۰} در عصاره‌گیری محلول تحت فشار انتخابی^{۱۱} (SPLE) اصلی‌ترین تیمارهای پاکسازی می‌باشند.

حذف سولفور؛ سولفور از آنجایی که به حد کافی در حلال‌های آلی محلول است، یکی از عناصر خاص مخرب در آنالیز لجن فاضلاب است، بنابراین همراه با ترکیب آلی هدف استخراج می‌شود. حذف سولفور با استفاده از عوامل شیمیایی مختلفی قابل

8 Solid phase extraction

9 Gel permeation chromatography

10 Combined extraction and clean-up

11 Selective pressurized liquid extraction

12 Tetrabutylammonium

1 Ultrasound assisted extraction

2 Focused ultrasound solid- liquid extraction

3 Pressurized liquid extraction,

4 Pressurized hot water extraction

5 Microwave-assisted extraction

6 Matrix solid-phase dispersion

7 Sulfur elimination

قطبی SPE معمولاً برای حذف تداخل محیط زمينه^۱ از عصاره‌های آلی محیط‌های جامد به کار رفته است. در حالی که

جدول ۳- انواع روش‌های عصاره‌گیری ترکیبات آلی از لجن و فاضلاب و مهمترین کارهای انجام‌شده در این زمینه

نام روش	معرفی روش	ترکیبات آلی هدف	حلال‌های مورد استفاده	شرایط آزمایش
Soxhlet	از روش‌های قدیمی استخراج ترکیبات آلی از محیط‌های جامد دارای عملیات آزمایشگاهی زیاد نیازمند حجم بالایی از انواع حلال‌های آلی استفاده از خاصیت قطبی مواد شیمیایی هدف در انتخاب حلال‌های آلی	PAHها (Miege et al., 2003; Flotron et al., 2003)، PCBها (Abad et al., 2005)، LAS (Abad et al., 2005)، BNGPEO (Bengochea and Cantarero, 2009)، NPها (Flotron et al., 2003; Stevens et al., 2003)؛ Fountoulakis et al., 2005	متانول (Fountoulakis et al., 2005)، اتیل استات (Bester, 2003)، دی‌کلرومتان (North, 2003)، تولوئن (Abad et al., 2004; Stevens et al., 2003)، MIEGE et al., 2003؛ (et al., 2005) و ترکیبی از این حلال‌ها (Kupper et al., 2008)	نیازمند ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی‌لیتر حلال و ۶ تا ۴۸ ساعت زمان
Soxtec	معرفی شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا به عنوان حالت استاندارد Soxhlet انجام عصاره‌گیری در سه مرحله جوشاندن، شست‌وشو و بازیابی محلول. روش سریع‌تر، اقتصادی‌تر و ایمن‌تر نسبت به Soxhlet	PAH، Phthalate esters، PCB (Sablayrolles et al., 2005; Helaleh et al., 2005)	دی‌کلرومتان، n-hexane (Sablayrolles et al., 2005) ترکیبی از این دو حلال (Helaleh et al., 2005)	نیازمند ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال و ۶ تا ۴۸ ساعت زمان
USE	استفاده گسترده از انرژی اولتراسونیک برای جداسازی و آبشویی ترکیبات آلی و غیر آلی از محیط جامد کاهش قابل توجه زمان عصاره‌گیری در نتیجه فرایند حفره‌سازی ^۲ ایجادشده توسط حمام اولتراسونیک ^۳	ترکیبات دارویی و ترشحات غددی (Nie et al., 2009)، آنتی‌بیوتیک‌ها (Dorival-García et al., 2013)، LASها و PAHها (Santos et al., 2007)، PCBها، NPها (Flotron et al., 2003; Santos et al., 2007)؛ Aparicio et al., 2007	تمام حلال‌های استفاده‌شده در روش‌های Soxhlet و Soxtec (Zuloaga et al., 2012)	۴ تا ۶۰ میلی‌لیتر حلال و ۱۰ تا ۳۰ دقیقه زمان
FUSLE	تمرکز انرژی امواج اولتراسونیک با استفاده از ریزلوله‌های ^۴ قرار گرفته در محلول عصاره‌گیری که منجر به ایجاد تعداد بسیار زیادی از حباب‌های کوچک هوا ^۵ و افزایش موضعی دمای بالا، فشار و جریان میکروجت می‌شود.	PAHها، NPها و NPEOها و بسیاری از آلاینده‌های آلی قطبی و غیرقطبی (Martínez-Moral and Tena, 2011; Villar et al., 2008)	استون، اتیل استات، متانول و دی‌کلرومتان (Zuloaga et al., 2012)	دامنه نوسانات ۷۵٪، تعداد چرخه‌ها ۰/۵ و زمان عصاره‌گیری ۲۰ ثانیه
PLE	افزایش فشار در محیط آزمایش امکان استخراج در دمای بالاتر از دمای معمول نقطه جوش حلال‌ها را ممکن می‌سازد. افزایش حلالیت ترکیبات شیمیایی را از طریق افزایش حلالیت و انتقال جرم و کاهش ویسکوزیته و کشش سطحی حلال موجب تسهیل افزایش سرعت عصاره‌گیری می‌شود.	آلاینده‌های آلی قطبی و غیرقطبی (Kinney et al., 2006) مواد دارویی (Radjenović et al., 2009)، PAHها (Helaleh et al., 2005)، NPها و NPEOها (Petrovic et al., 2003) الکل اتوکسیلات و آلکیل فنول اتوکسیلات و ماسک‌ها (Osemwengie, 2006؛ Andreu et al., 2007)	تولوئن (Miege et al., 2003)، ان-هگزان (Pena et al., 2010) ترکیب آب: استون یا ترکیب آب: الکل ایزوپروپیل (Kinney et al., 2006) ترکیب آب: متانول (Gago-Ferrero et al., 2011) ترکیب دی‌کلرومتان: ان-هگزان (Helaleh et al., 2005)	دامنه دمایی از ۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس فشار در دامنه ۶/۹ تا ۱۳/۸ مگاپاسکال زمان عصاره‌گیری ۱ تا ۱۵ دقیقه
PHWE	مشابه با PLE با این تفاوت که در آن از آب به‌عنوان حلال عصاره‌گیر در دما و فشار بالا استفاده می‌شود. در دماهای بسیار زیاد فشار بخار ترکیبات افزایش می‌یابد و واجد دمای از فاز جامد اتفاق می‌افتد.	داروهای غیراستروئیدی ضد حساسیت، کتوپروفن، نافروگزن، دیکلوفناک و ایبوپروفن (Saleh et al., 2011) انواع ترکیبات دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها و هورمون‌ها (Svahn & Björklund, 2019)	آب در فشار و دمای بالا (Farré et al., 2010; Mendiola et al., 2007)	بیشترین کارایی استخراج در دمای ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد
MAE	استفاده از انرژی امواج ماکروویو برای گرم کردن مجموعه نمونه - حلال محدود بودن فقط به حلال‌های یا قابلیت جذب امواج ماکروویو (حلال‌هایی با خاصیت دو قطبی دائمی) و امکان افزایش تنوع حلال‌ها با استفاده از ترکیب حلال-های قطبی و غیرقطبی	PAHها (Villar et al., 2004)، NPها و NPEOها (Fountoulakis et al., 2005)، LAS (Sanchez-Prado et al., 2010)، ترکیبات استروئیدی (Vega et al., 2011)، اسیدهای چرب کلسیم و منیزیم (Cantarero et al., 2010)	متانول (Sanchez-Prado et al., 2010)، پترولیوم ^۶ (Cantarero et al., 2010)، استون: ان-هگزان (Villar et al., 2004)؛ Fountoulakis et al., 2005؛ تولوئن: استون (Miege et al., 2003)	فشار ۷ مگاپاسکال دمای ۱۱۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد قدرت امواج ماکروویو ۱۵۰ تا ۱۶۰۰ وات
MSPD	در این روش مرحله پاکسازی نیز لازم نیست استفاده از جاذب مناسب و حلال معمولی، عدم نیاز به ابزار آزمایشگاهی گران‌قیمت از ویژگی‌های بارز این روش است. جاذب‌ها شامل شن، آلومینا، فلورسیل، فلورسیل فعال، آواسیز ماکس ^۷ ، آواسیز HLB و ترکیبی از این مواد است.	PAHها (Pena et al., 2008) ترکیبات ارگانوکلره (Sanchez-Brunete et al., 2008) داروها و ترکیبات آرایشی بهداشتی (Li et al., 2016)	دی‌کلرومتان و حلال ترکیبی دی‌کلرومتان: متانول (Sanchez-Brunete et al., 2008; Pena et al., 2008) هگزان استون، متیل استات یا متانول (Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 2020; Castro et al., 2018)	فشار و دما در شرایط اتاق

قرار گرفته و ۱ گرم فلوریسیل و ۰/۵ گرم سلفات سدیم بی‌آب به آن افزوده گردید. ترکیب حاصل برای به دست آوردن مخلوط یکنواخت هم زده شد. بعد از آن به منظور انجام پاکسازی در محل^۱، در ته ظرف دو فیلتر سلولزی قرار گرفت و لایه‌ی نازکی از شن همراه با ۱ گرم فلوریسیل و ۲ گرم سیلیکا اضافه شد. به طور مشابه (Nieto *et al.*, 2009) برای اندازه‌گیری آلاینده‌های آرایشی بهداشتی در لجن فاضلاب از روش پاکسازی درون سلولی با استفاده از اکسید آلومینیوم استفاده کردند.

آنالیز دستگاهی

پیش از آنالیز ترکیبات آلی فرار و نیمه‌فرار که عموماً در لجن فاضلاب یافت می‌شوند، کروماتوگرافی گازی (GC) پرکاربردترین روش مورد استفاده در زمینه تفکیک ترکیبات آلی است (Zuloaga *et al.*, 2012). در این خصوص GC برای اندازه‌گیری PAHها و هیدروکربن‌های آلفاتیکی، PBDEها (Kupper *et al.*, 2008)، آفت‌کش‌ها (Sánchez-Brunete *et al.*, 2008)، داروهای ویتامینه (Díaz-Cruz and Barceló, 2006)، فیلترهای UV (Plagellat *et al.*, 2006)، ماسک‌های سنتزی (Osemwengie, 2006)، PBBها (Öberg *et al.*, 2002)، PCDDها (de Souza, 2005) و سایر ترکیبات آلی (Pereira and Kuch, 2005) (Zuliani *et al.*, 2010) مورد استفاده قرار گرفته است.

پرکاربردترین آشکارسازهای جفت‌شده با GC شامل الکترون گیراندازی^۳ (ECD)، یون شعله‌ای^۴ (FID)، طیف‌سنج جرمی^۵ (MS)، و طیف‌سنج جرمی متوالی^۶ (MS/MS) است. اگرچه آشکارساز FID می‌تواند برای اندازه‌گیری PAHها و هیدروکربن‌های الوفاتیکی مورد استفاده قرار گیرد، اما آشکارساز MS و MS/MS به دلیل قابلیت شناسایی در محدوده‌های پایین غلظت (نانوگرم در گرم) بیشتر ترجیح داده می‌شوند. این مطلب در مورد اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها، ماسک‌ها، فیلترهای UV، PEها، داروهای دامپزشکی^۷، PBBها، PCDDها، OTCها و OWCهای غیرقطبی صادق است (Zuloaga *et al.*, 2012).

کروماتوگرافی مایع^۸ (LC) معمولاً برای جداسازی تعداد زیادی از ترکیبات موجود در لجن فاضلاب به کار می‌رود (Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 2020). مشابه با GC در LC نیز

ترکیبات شیمیایی مورد آزمایش به وسیله یک حلال غیرقطبی از جاذب شست‌وشو می‌شوند، ترکیبات آب‌دوست محیط زمینه به وسیله جاذب‌های قطبی نگهداری می‌شوند. پاکسازی فاز نرمال SPE از مدت‌ها قبل برای پاکسازی نمونه‌های لجن فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است (Zuloaga *et al.*, 2012). SPE Villar *et al.* (2004) از مخلوط دی‌کلرومتان: n-pentane با نسب حجمی ۲:۳ برای شست و شوی PAHها استفاده کردند. در تحقیق دیگری ان‌هگزان و ترکیب ان‌هگزان: دی‌کلرومتان (با نسبت جمی ۱:۱) در پاکسازی PAHها به روش فاز نرمال SPE استفاده شده است (Flotron *et al.*, 2003). مشابه با روش فاز معکوس، عصاره تغلیظ شده به دست آمده از روش USE قبل پاکسازی به روش ترکیبی SPE در آب رقیق می‌شود (Kimura *et al.*, 2007; Ternes *et al.*, 2005).

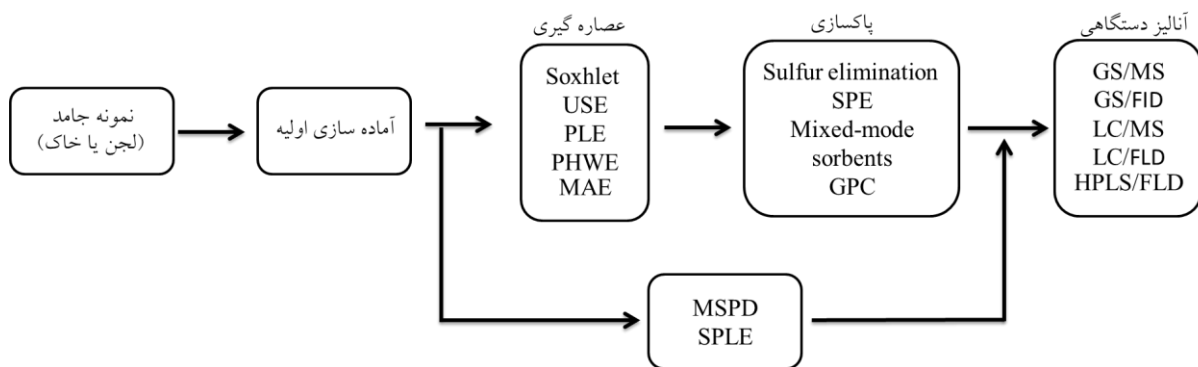
کروماتوگرافی ژل تراوا برای حذف لیپیدها، پروتئین‌ها، سولفور و ترکیبات با وزن ملکولی بالا از نمونه‌های مورد آزمایش توصیه می‌شود. این روش برای مواد شیمیایی قطبی و غیر قطبی مناسب است. Osemwengie (2006) روش پاکسازی GPC برای اندازه‌گیری ماسک‌های سنتزی با استفاده از دو ستون Envirogel بعد از عصاره‌گیری به روش PLE به کار بردند. در بیشتر منابع GPC به‌عنوان یک روش واحد برای پاکسازی به کار نرفته است، و در ترکیب با فاز نرمال SPE مورد استفاده قرار گرفته است (Kupper *et al.*, 2008; Helaleh *et al.*, 2005).

عصاره‌گیری و پاکسازی مرکب در عصاره‌گیری مایع تحت فشار؛ یک روش مورد توجه در PLE پاکسازی درون سلولی نمونه است که به PLE انتخابی (SPLE) معروف است. در SPLE محیط زمینه نمونه با یک جاذب مناسب (فلوریسیل، آلومینا، سیلیکا و غیره) یا عامل پاک‌کننده (هیدروکسید پتاسیم، مس، Na₂EDTA و غیره) ترکیب می‌شود و عصاره‌گیری برای شست‌وشوی انتخابی ماده هدف در شرایط بهینه صورت می‌گیرد. این در شرایطی است که تداخل‌های موجود در جاذب متوقف می‌گردد (Zuloaga *et al.*, 2012). (Pena *et al.*, 2010) از روش SPLE برای آنالیز PAHها استفاده کردند. در این مورد نمونه در متانول همراه با ۱ میلی‌لیتر از محلول اشباع پتاسیم هیدروکسید

1 in situ clean-up
2 Gas chromatography (GC)
3 Electron capture
4 Flame ionization
5 Mass spectrometry
6 Tandem MS
7 Veterinary drugs
8 Liquid chromatography

شده با MS برای آنالیز بسیاری از ترکیبات که در غلظت‌های پایین (نانوگرم بر گرم) در لجن حضور دارند، از جمله انواع محصولات آرایشی بهداشتی، هورمون‌های استروئیدی، برخی سورفاکتنت‌ها و انواع مواد دارویی استفاده شده است (Zuloaga et al., 2012; Garcia-Alonso and Perez-Pastor, 2020).

در شکل (۲) خلاصه‌ای از مراحل مختلف اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی در محیط جامد آمده است که دید روشنی از مهم‌ترین روش‌های مورد استفاده تا کنون را ارائه می‌نماید.



شکل ۲- خلاصه روش‌های مختلف اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی در لجن و فاضلاب

شناخته‌شده‌ترین مورد استفاده از این روش، استخراج و اندازه‌گیری PAHها و ترکیبات ارگانوکلره می‌باشد. انتخاب دستگاه مناسب برای تشخیص ترکیبات آلی بیشتر تابع غلظت ترکیب در محلول، فرار بودن و قطبیت ترکیب مورد نظر است. کروماتوگرافی گازی روش رایج تشخیص ترکیبات آلی فرار و نیمه فرار است. در صورت استفاده از GS برای ترکیبات آلی غیر فرار لازم است که ابتدا یک مرحله اشتقاق^۴ برای روی نمونه‌ها انجام شود که برای این منظور سیلیلاسیون^۵ انجام می‌شود. این عمل زمان‌بر بوده و ممکن است گاهی برخی خطاها و واکنش‌های جانبی در حین عملیات رخ دهد. در مورد ترکیبات قطبی و غیر فرار استفاده از کروماتوگرافی مایع جامعیت بیشتری دارد. همچنین تشخیص غلظت‌های بسیار پایین برای ترکیبات آلی با استفاده از LC یک امر عادی است. HPLC که دقت بسیار بالایی دارد بیشتر برای ترکیبات فرار و قطبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در کل آشنایی با انواع دستگاه‌های اندازه‌گیری موجود و خصوصیات ترکیبات مورد اندازه‌گیری می‌تواند باعث انتخاب روش‌های کم‌هزینه و دقیق در اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی گردد.

MS و MS/MS پرکاربردترین آشکارسازها هستند. همچنین در تعداد زیادی از کارهای انجام‌شده از آشکارساز فلورسانس^۱ (FLD) استفاده شده است (Zuloaga et al., 2012). در واقع FLD در بیشتر موارد برای آنالیز PAHs (Flotron et al., 2003; Santos et al., 2007; Barrado et al., 2012; Bengoechea et al., 2007) و LAS (et al., 2007; Cantarero, 2009; Santos et al., 2007) انتخاب شده است. به دلیل غلظت بالای LAS در لجن فاضلاب الکتروفورز مویینه^۲ جفت شده با آشکارساز آرایه دیود^۳ (CE-DAD) در اندازه‌گیری‌های مورد استفاده قرار گرفته است (Villar et al., 2009). LC جفت

قدیمی‌ترین روش عصاره‌گیری که به Soxhlet معروف است حداقل به یک روز زمان برای استخراج آلاینده از محیط جامد نیاز داشت که با اندکی تغییرات و معرفی نسبت و ترکیب مناسب حلال‌ها در روش Soxtec زمان به دو ساعت کاهش یافت. استفاده از ابزارهایی همانند اولتراسونیک و ماکروویو باعث کاهش زمان استخراج به زیر ۱۰ دقیقه شد. اما همچنان این روش‌ها نیاز داشتند که بعد از عصاره‌گیری مرحله پاکسازی نیز بر روی آنها صورت گیرد. در ادامه متخصصان مشاهده کردند که با استفاده از جاذب‌های مناسب و عبور دادن نمونه از روی یک محیط مشخص می‌توان با کمترین هزینه و زمان و با دقت مناسب ترکیب آلی هدف را استخراج کرد. روش MSPD بعد از آنکه بسترهای مناسبی برای ترکیبات مختلف شناسایی شد بیشتر مورد توجه و کاربرد قرار گرفت. در این روش انتخاب حلال بر اساس قطبیت آنالیت هدف است. به عنوان نمونه برای ترکیباتی که قطبیت کمتری دارند حلال‌های هگزان یا دی‌کلرومتان استفاده شده است. در مقابل برای ترکیباتی با خاصیت قطبیت زیاد حلال‌های استون، متیل استات یا متانول مورد استفاده قرار می‌گیرد.

4 Derivatization
5 Silylation

1 Fluorescence detection
2 Capillary electrophoresis
3 Diode array detector

نتیجه‌گیری

MSPD که به ابزارهای گران‌قیمتی برای عصاره‌گیری نیاز ندارند می‌تواند باعث کاهش هزینه‌ها شود. همچنین آگاهی از وضعیت آلاینده‌های غالب در لجن فاضلاب می‌تواند در انتخاب روش و دستگاه‌های مورد استفاده مؤثر باشد که این نیازمند مطالعات برنامه‌ریزی‌شده و گسترده است. شرایط توسعه‌یافتگی جوامع و امکانات در دسترس، در کنار رعایت اصول فرهنگی و فنی تأثیر بسیاری بر نوع و ترکیب مواد مصرفی دارد و این نیز به نوبه خود منجر به ورود ترکیبات آلی متفاوت به شبکه فاضلاب و در نهایت توده لجن می‌شود، لذا پیشنهاد می‌شود مطالعاتی برای تعیین غلظت و ترکیب مهمترین آلاینده‌ها در لجن تولیدی شهرهای با جمعیت و صنایع مختلف صورت گیرد تا بتوان با تیمارهای مناسب، لجن‌های تولیدی را در اراضی کشاورزی با اطمینان مورد استفاده قرار داد.

ترکیب شیمیایی فاضلاب وارد شده به شبکه فاضلاب از مرحله ورود تا اتمام تصفیه، بسته به تیمارهای انجام شده، شدت و مدت هریک، مدام در حال تغییر است. اندازه‌گیری نوع و مقادیر آلاینده‌های آلی در هر یک از مراحل تصفیه فاضلاب می‌تواند نقش مؤثری در شناخت عملکرد تیمارهای مختلف تصفیه داشته و در طراحی کارخانجات با بازده بالا بسیار مؤثر باشد. همچنین اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی در خاک و گیاه تیمار شده با لجن فاضلاب، از موارد تحقیقاتی بسیار مهمی است که برای تعیین حدود مجاز غلظت آلاینده‌ها در لجن فاضلاب، تعیین سرنوشت آلاینده‌ها پس از ورود به خاک و اطمینان از سلامت محصولات کشاورزی و دامی بایستی صورت گیرد. این مطالعات و نتایج حاصله پیش‌نیاز وضع و تصویب قوانین و مقررات تعیین کیفیت لجن جهت مصارف مختلف کشاورزی، دفع در زمین بایر و سوزاندن به منظور جلوگیری از عواقب زیست‌محیطی است.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., & Rivera, J. (2005). Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61(9), 1358-1369.
- Acir, I. H., & Guenther, K. (2018). Endocrine-disrupting metabolites of alkylphenol ethoxylates—A critical review of analytical methods, environmental occurrences, toxicity, and regulation. *Science of the Total Environment*, 635, 1530-1546.
- Andreu, V., Ferrer, E., Rubio, J.L., Font, G. & Picó, Y. (2007). Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 378(1-2), 124-129.
- Aparicio, I., Santos, J.L. & Alonso, E. (2007). Simultaneous sonication-assisted extraction, and determination by gas chromatography–mass spectrometry, of di-(2-ethylhexyl) phthalate, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polychlorinated biphenyls in sludge from wastewater treatment plants. *Analytica Chimica Acta*, 584(2), 455-461.
- Asgari Lajayer, H., Najafi, N. & Moghiseh, E. (2016). Application of Ionizing Radiation Effects on Physical, Chemical and Biological Properties of Effluent Wastewater. *Journal of Land Management*. 4 (1), 79-96.
- Bajaj, S. & Singh, D. K. (2015). Biodegradation of persistent organic pollutants in soil, water and pristine sites by cold-adapted microorganisms.

افزایش اطلاعات در زمینه آلاینده‌های آلی و چگونگی پایش آن‌ها به دلیل سمیت بسیار زیاد این آلاینده‌ها و گسترش استفاده از لجن فاضلاب تولیدشده در کشور برای اهداف کشاورزی، ضروری است. این تحقیق قدمی مؤثر در راستای بیان اهمیت مسئله و پرداختن به آن است. مطالعات منابع نشان می‌دهد که PAHs, PCBs, DEHP, NP, NPEO, LAS, AOX و PCDD/PCDF مهمترین آلاینده‌هایی هستند که به دلیل داشتن اثرات زیست‌محیطی و بیماری‌زایی بایستی مورد پایش قرار گیرند و از این رو قوانین متعددی برای حدود مجاز غلظت آن‌ها در آب، لجن و محیط‌زیست تصویب شده است.

با توجه به غلظت‌های بسیار کم آلاینده‌های آلی در محیط بسیار پیچیده لجن فاضلاب، توسعه روش‌های کارآمد برای عصاره‌گیری آلاینده‌های هدف، یک موضوع بسیار چالش‌برانگیز است، از این رو تا به حال روش‌های گوناگونی برای عصاره‌گیری و تعیین غلظت آلاینده‌ها در لجن مورد استفاده قرار گرفته است. عصاره‌گیری با استفاده از حلال‌های متنوع در شرایط آزمایشگاهی معین انجام می‌شود، و سرعت و دقت آزمایش با استفاده از ابزار اولتراسونیک، ماکروویو و شرایط تحت فشار ارتقا یافته است. پاکسازی عصاره‌های به دست آمده و حذف تداخلات ناشی از انواع ترکیبات آلی و غیرآلی با استفاده از انواع حلال‌های شیمیایی یا جاذب‌های مناسب صورت می‌گیرد؛ و در نهایت قرائت غلظت ترکیبات هدف با دستگاه کروماتوگرافی گازی یا مایع جفت شده با آشکارسازهای مختلف انجام می‌شود که در این بین طیف‌سنج جرمی و یون شعله‌ای از پرکاربردترین آشکارسازها می‌باشند. شناخت و تعیین یک روش قابل اطمینان، سریع و اقتصادی برای اندازه‌گیری آلاینده‌های آلی اولین قدم در پایش مداوم کیفیت لجن و تعیین موارد کاربرد آن است. روش‌هایی مانند

- mini review. *International biodeterioration & biodegradation*, 100, 98-105.
- Barrado, A. I., Garcia, S., Castrillejo, Y. & Perez, R. M. (2012). Hydroxy-PAH levels in atmospheric PM10 aerosol samples correlated with season, physical factors and chemical indicators of pollution. *Atmospheric Pollution Research*, 3(1), 81-87.
- Bengoechea, C. & Cantarero, A. S. (2009). Analysis of linear alkylbenzene sulfonate in waste water and sludge by high performance liquid chromatography: an exercise of validation. *Journal of surfactants and detergents*, 12(1), 21-29.
- Bester, K. (2003). Triclosan in a sewage treatment process—balances and monitoring data. *Water research*, 37(16), 3891-3896.
- Bruns-Weller, E., Knoll, A. & Heberer, T. (2010). High levels of polychlorinated dibenzo-dioxins/furans and dioxin like-PCBs found in monitoring investigations of sheep liver samples from Lower Saxony, Germany. *Chemosphere*, 78(6), 653-658.
- Cantarero, S., Zafra-Gómez, A., Ballesteros, O., Navalón, A., Vílchez, J.L., Crovetto, G., Verge, C. & De Ferrer, J.A. (2010). Improved sample treatment for the determination of insoluble soap in sewage sludge samples by liquid chromatography with fluorescence detection. *Talanta*, 82(4), 1548-1555.
- Cao, X.L. (2010). Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(1), 21-43.
- Castro, G., Carpinteiro, I., Rodríguez, I. & Cela, R. (2018). Determination of cardiovascular drugs in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410(26), 6807-6817.
- Chokwe, T.B., Okonkwo, J.O. & Sibali, L.L. (2017). Distribution, exposure pathways, sources and toxicity of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in the environment. *Water Sa*, 43(4), 529-542.
- Dadban Shahamat, Y., Sangbari, N., Zafarzadeh, A. & Beirami, S. (2017) Heavy Metal Contamination in the Effluent and Sludges of Wastewater Treatment Plant in Gorgan, Iran. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27(150), 158-169. Farsi
- De Souza Pereira, M. & Kuch, B. (2005). Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, 60(7), 844-853.
- Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Annabi-Bergaya, F., Zhou, J., Chen, F. & Liu, Z. (2017). Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 143, 184-191.
- Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I. & Adebowale, K.O. (2016). Distribution and interactions of pentachlorophenol in soils: the roles of soil iron oxides and organic matter. *Journal of contaminant hydrology*, 191, 99-106.
- Díaz-Cruz, M.S. & Barceló, D. (2006). Highly selective sample preparation and gas chromatographic-mass spectrometric analysis of chlorpyrifos, diazinon and their major metabolites in sludge and sludge-fertilized agricultural soils. *Journal of chromatography A*, 1132(1-2), 21-27.
- Díaz-Cruz, M.S., García-Galán, M.J., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C., Eljarrat, E., Farré, M., De Alda, M.L., Petrovic, M. & Barceló, D. (2009). Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1263-1275.
- Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Camino-Sánchez, F.J., Navalón, A. & Vílchez, J.L. (2013). Analysis of quinolone antibiotic derivatives in sewage sludge samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: comparison of the efficiency of three extraction techniques. *Talanta*, 106, 104-118.
- Durães, N., Novo, L.A., Candeias, C. & da Silva, E.F. (2018). Distribution, Transport and Fate of Pollutants. In Soil Pollution. *Academic Press*.
- Düring, R.A. & S. Gäth. (2002). Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where do we stand, where will we go? *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165(4), 544-556.
- Eghtesad online. (2018). Only 15% of Iran's municipal sewage is treated. Online at; <https://www.eghtesadonline.com/n/1QVZ>
- Farré, M., Pérez, S., Gonçalves, C., Alpendurada, M.F. & Barceló, D. (2010). Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(11), 1347-1362.
- Fester, T., Giebler, J., Wick, L.Y., Schlosser, D. & Kästner, M. (2014). Plant-microbe interactions as drivers of ecosystem functions relevant for the biodegradation of organic contaminants. *Current opinion in biotechnology*, 27, 168-175.
- Fijalkowski, K., Rorat, A., Grobelak, A., & Kacprzak, M. J. (2017). The presence of contaminations in sewage sludge—The current situation. *Journal of environmental management*, 203, 1126-1136.
- Flotron, V., Houessou, J., Bosio, A., Delteil, C., Bermond, A. & Camel, V. (2003). Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using microwave-assisted solvent extraction: comparison with other extraction methods. *Journal of Chromatography A*, 999(1-2), 175-184.
- Fountoulakis, M., Drillia, P., Pakou, C., Kampioti, A., Stamatelatou, K. & Lyberatos, G. (2005). Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 1089(1-2), 45-51.

- Gago-Ferrero, P., Díaz-Cruz, M.S. & Barceló, D. (2011). Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 84(8), 1158-1165.
- García, M.T., Campos, E., Ribosa, I., Latorre, A. & Sánchez-Leal, J. (2005). Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: biodegradation kinetics and metabolite analysis. *Chemosphere*, 60(11), 1636-1643.
- Garcia-Alonso, S. & Perez-Pastor, R.M. (2020). Organic Analysis of Environmental Samples Using Liquid Chromatography with Diode Array and Fluorescence Detectors: An Overview. *Critical Reviews In Analytical Chemistry*, 50(1), 29-49.
- Gatidou, G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S. & Lekkas, T.D. (2007). Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1138(1-2), 32-41.
- Ghisari, M. & Bonefeld-Jorgensen, E. C. (2009). Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions. *Toxicology letters*, 189(1), 67-77.
- Ghoreishi, B., Shaker khatibi, M., Aslani, H., Dolatkah, A., Abdoli Seilabi, A. & Mosafieri, M. (2016) Evaluation of Microbial Quality in Biosolids Generated from Municipal Wastewater Treatment Plants. *Iranian Journal of Health and Environment*, 9 (1), 81-90. Farsi
- Göbel, A., Thomsen, A., McArdeell, C.S., Joss, A. & Giger, W. (2005). Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 3981-3989.
- Gomez-Rico, M.F., Font, R., Aracil, I. & Fullana, A. (2007). Analysis of organic pollutants in sewage sludges from the Valencian Community (Spain). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52(3), 306-316.
- Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M. & Hay, A. (2006). Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the Total Environment*, 367(2-3), 481-497.
- Hassanzadeh, N. & Malvandi, H. (2018). Investigation of Toxicological Effects of di-2-ethylhexyl with Fish Embryo Test (FET) in Zebrafish (Danio rerio). *Journal of Aquatic Ecology*, 8(1), 30-40. Farsi.
- Hassanzadeh, N., Esmaili Sari, A., Khodabandeh, S. & Bahramifar, N. (2014). The Concentrations of Di (2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Di-n-Butyl Phthalate (DnBP) in the Surface Waters of Anzali Wetland in May 2013. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 24 (117), 204-213. Farsi.
- Helaleh, M.I., Al-Omair, A., Nisar, A. & Gevao, B. (2005). Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1083(1-2), 153-160.
- Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Karagiannidis, A., Samaras, P., Voukkali, I. & Sklari, S. (2014). European Union legislation on sewage sludge management. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(2 A), 635-639.
- Jamshidi, S.H., Kalbassi, M.R., Sadeghizadeh, M. & YazdaniSadati, M. (2013). Detection of vitellogenin gene expression changes in liver of juvenile Persian sturgeon (Acipenser persicus) exposed with nonylphenol Xenoestrogen compound. *Journal of Genetics*. 8(2),131-138. Farsi.
- Jardak, K., Drogui, P. & Daghrir, R. (2016). Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3195-3216.
- Kamrin, M.A. (2009). Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12(2), 157-174.
- Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A. & Cai, C. (2013). Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental pollution*, 175, 64-68.
- Kickham, P., Otton, S.V., Moore, M.M., Ikonomou, M.G. & Gobas, F.A. (2012). Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments. *Environmental toxicology and chemistry*, 31(8), 1730-1737.
- Kimura, K., Hara, H. & Watanabe, Y. (2007). Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors. *Environmental science & technology*, 41(10), 3708-3714.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Burkhardt, M.R., Werner, S.L., Cahill, J.D. & Jorgensen, G.R. (2006). Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental science & technology*, 40(23), 7207-7215.
- Koch, H.M., Preuss, R., & Angerer, J.D. (2006). Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP): human metabolism and internal exposure—an update and latest results. *International Journal of Andrology*. 29(1), 155-165.
- Kupper, T., de Alencastro, L.F., Gatsigazi, R., Furrer, R., Grandjean, D. & Tarradellas, J. (2008). Concentrations and specific loads of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 71(6), 1173-1180.
- Lamastra, L., Suci, N.A. & Trevisan, M. (2018). Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as

- fertilizer. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 5(10), 1-6.
- Laternus, F., von Arnold, K. & Grøn, C. (2007). Organic contaminants from sewage sludge applied to agricultural soils. False alarm regarding possible problems for food safety?. *Environmental Science and Pollution Research*, 14(1), 53-60.
- Li, M., Sun, Q., Li, Y., Lv, M., Lin, L., Wu, Y., Ashfaq, M. & Yu, C. P. (2016). Simultaneous analysis of 45 pharmaceuticals and personal care products in sludge by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(18), 4953-4964.
- Lindberg, R.H., Wennberg, P., Johansson, M.I., Tysklind, M. & Andersson, B.A. (2005). Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environmental science & technology*, 39(10), 3421-3429.
- Lindholm-Lehto, P.C., Ahkola, H.S. & Knuutinen, J.S. (2017). Procedures of determining organic trace compounds in municipal sewage sludge—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4383-4412.
- Liu, Y., Dai, X. & Wei, J. (2013). Toxicity of the xenoestrogen nonylphenol and its biodegradation by the alga *Cyclotella caspia*. *Journal of Environmental Sciences*, 25(8), 1662-1671.
- Lukić, B., Huguenot, D., Panico, A., van Hullebusch, E.D. & Esposito, G. (2017). Influence of activated sewage sludge amendment on PAH removal efficiency from a naturally contaminated soil: application of the landfarming treatment. *Environmental technology*, 38(23), 2988-2998.
- Mailler, R., Gasperi, J., Chebbo, G. & Rocher, V. (2014). Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. *Waste management*, 34(7), 1217-1226.
- Martínez-Moral, M.P. & Tena, M.T. (2011). Focused ultrasound solid-liquid extraction and selective pressurised liquid extraction to determine bisphenol A and alkylphenols in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 34(18), 2513-2522.
- Mendiola, J.A., Herrero, M., Cifuentes, A. & Ibañez, E. (2007). Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications. *Journal of Chromatography A*, 1152(1-2), 234-246.
- Miege, C., Dugay, J. & Hennion, M.C. (2003). Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995(1-2), 87-97.
- Mitra, S., Corsolini, S., Pozo, K., Audy, O., Sarkar, S.K. & Biswas, J.K. (2019). Characterization, source identification and risk associated with polyaromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India. *Chemosphere*, 221, 154-165.
- Moore, N.P. 2000. The oestrogenic potential of the phthalate esters. *Reproductive Toxicology*, 14(3), 183-192.
- Naji Rad, S., Ghavidel, A., Alikhani, H.A. & Soltnai Toolarood, A.A. (2018). The investigation of heavy metal content and their chemical forms in tehran sewage sludge for agricultural application. *Journal of Environmental Science and Technology*. 20(1), 1-13.
- Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H. & Adams, C. (2009). Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(42), 7071-7080.
- Nieto, A., Borrull, F., Marcé, R.M. & Pocurull, E. (2009). Determination of personal care products in sewage sludge by pressurized liquid extraction and ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(30), 5619-5625.
- North, K.D. 2004. Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California. *Environmental science & technology*, 38(17), 4484-4488.
- Öberg, K., Warman, K. & Öberg, T. (2002). Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere*, 48(8), 805-809.
- Osemwengie, L.I. (2006). Determination of synthetic musk compounds in sewage biosolids by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(9), 897-903.
- Pacwa-Plóciniczak, M., Płaza, G.A., Piotrowska-Seget, Z. & Cameotra, S.S. (2011). Environmental applications of biosurfactants: recent advances. *International journal of molecular sciences*, 12(1), 633-654.
- Paz-Ferreiro, J., Nieto, A., Méndez, A., Askeland, M.P.J. & Gascó, G. (2018). Biochar from biosolids pyrolysis: a review. *International journal of environmental research and public health*, 15(5), 956.
- Pena, M.T., Casais, M.C., Mejuto, M.C. & Cela, R. (2008). Development of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge samples. *Analytica Chimica Acta*, 626(2), 155-165.
- Pena, M.T., Casais, M.C., Mejuto, M.C. & Cela, R. (2010). Development of a sample preparation procedure of sewage sludge samples for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on selective pressurized liquid extraction. *Journal of Chromatography A*, 1217(4), 425-435.
- Petrovic, M., Barceló, D., Diaz, A. & Ventura, F. 2003. Low nanogram per liter determination of halogenated nonylphenols, www.SID.ir

- carboxylates, and their non-halogenated precursors in water and sludge by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 14(5), 516-527.
- Piao, C., Chen, L. & Wang, Y. (2014). A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens. *Journal of Chromatography B*, 969, 139-148.
- Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., De Alencastro, L.F., Grandjean, D. & Tarradellas, J. (2006). Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere*, 62(6), 915-925.
- Radjenović, J., Jelić, A., Petrović, M. & Barceló, D. (2009). Determination of pharmaceuticals in sewage sludge by pressurized liquid extraction (PLE) coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393(6-7), 1685-1695.
- Ren, X., Zeng, G., Tang, L., Wang, J., Wan, J., Liu, Y., Yu, J., Yi, H., Ye, S. & Deng, R. 2018. Sorption, transport and biodegradation—an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment*, 610, 1154-1163.
- Ricklund, N., Kierkegaard, A. & McLachlan, M.S. (2008). An international survey of decabromodiphenyl ethane (deBDethane) and decabromodiphenyl ether (decaBDE) in sewage sludge samples. *Chemosphere*, 73(11), 1799-1804.
- Rončević, S., Spasojević, J., Maletić, S., Jazić, J.M., Isakovski, M.K., Agbaba, J., Grgić, M. & Dalmacija, B. (2016). Assessment of the bioavailability and phytotoxicity of sediment spiked with polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(4), 3239-3246.
- Sablayrolles, C., Montrejeud-Vignoles, M., Benanou, D., Patria, L. & Treilhou, M. (2005). Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. *Journal of Chromatography A*, 1072(2), 233-242.
- Safe, S. H. (1986). Comparative toxicology and mechanism of action of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans. *Annual review of pharmacology and toxicology*, 26(1), 371-399.
- Saleh, A., Larsson, E., Yamini, Y., & Jönsson, J. Å. (2011). Hollow fiber liquid phase microextraction as a preconcentration and clean-up step after pressurized hot water extraction for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1218(10), 1331-1339.
- Salehi, A., Mirghaffari, N., Koohejad, H. & Mahmoudi, F. (2013). Evaluating the role of industrial sludge as a source of heavy metal pollution. *KAUMS Journal (FEYZ)*, 16(7), 719-720. Farsi.
- Samaras, V.G., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S. & Lekkas, T.D. (2011). An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(7), 2549-2561.
- Sanchez-Brunete, C., Miguel, E. & Tadeo, J.L. (2008). Determination of organochlorine pesticides in sewage sludge by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 74(5), 1211-1217.
- Sanchez-Prado, L., Garcia-Jares, C. & Llompert, M. (2010). Microwave-assisted extraction: Application to the determination of emerging pollutants in solid samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2390-2414.
- Santos, J.L., Aparicio, I. & Alonso, E. (2007). A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination. *Analytica Chimica Acta*, 605(1), 102-109.
- Savant, D.V., Abdul-Rahman, R. & Ranade, D.R. (2006). Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, 97(9), 1092-1104.
- Semple, K.T., Riding, M.J., McAllister, L.E., Sopena-Vazquez, F. & Bending, G.D. (2013). Impact of black carbon on the bioaccessibility of organic contaminants in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 808-816.
- Shayegan, J. & Afshari, A. (2004). The treatment situation of municipal and industrial wastewater in Iran. *Journal of Wastewater*. 15 (1), 58-69.
- Shi, X., Ji, L. & Zhu, D. (2010). Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. *Environmental pollution*, 158(1), 319-324.
- Singh, R.P. & Agrawal, M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*, 28(2), 347-358.
- Smith, S.R. (2009). Organic contaminants in sewage sludge (biosolids) and their significance for agricultural recycling. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 367(1904), 4005-4041.
- Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T. & Jones, K.C. (2003). PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in UK sewage sludge: survey results and implications. *Environmental Science & Technology*, 37(3), 462-467.
- Suciu, N.A., Lamastra, L. & Trevisan, M. (2015). PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer. *Waste Management*, 41, 119-127.
- Sun, J., Huang, J., Zhang, A., Liu, W. & Cheng, W. (2013). Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference

- with urbanization and river flow regime. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 142-149.
- Svahn, O. & Björklund, E. (2019). Extraction efficiency of a commercial espresso Machine compared to a stainless-steel column pressurized hot water extraction (PHWE) system for the determination of 23 pharmaceuticals, antibiotics and hormones in sewage sludge. *Applied Sciences*, 9(7), 1509.
- Svoboda, M.L., Yang, J.J., Falletta, P. & Lee, H.B. (2007). A Microwave-assisted Extraction Method for the Determination of Synthetic Musks in Sewage Sludge. *Water Quality Research Journal of Canada (Canadian Association on Water Quality)*, 42(1), 11-19.
- Tajik, R., Asilian Mohabadi, H., & Soleimani, A. (2013). Decomposition of persistent organic pollutants of environment (PCB compounds) using microwave radiation and H₂O₂/TiO₂. *Journal of Arak University of Medical Sciences*, 15(8), 35-44.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Löffler, D., Keller, E., Lacida, B.B. & Alder, A.C. (2005). Determination of pharmaceuticals, iodinated contrast media and musk fragrances in sludge by LC tandem MS and GC/MS. *Journal of Chromatography A*, 1067(1-2), 213-223.
- Vassiliadou, I., Papadopoulos, A., Costopoulou, D., Vasiliadou, S., Christoforou, S. & Leondiadis, L. (2009). Dioxin contamination after an accidental fire in the municipal landfill of Tagarades, Thessaloniki, Greece. *Chemosphere*, 74(7), 879-884.
- Vega-Morales, T., Sosa-Ferrera, Z. & Santana-Rodríguez, J.J. (2011). Determination of various estradiol mimicking -compounds in sewage sludge by the combination of microwave-assisted extraction and LC-MS/MS. *Talanta*, 85(4), 1825-1834.
- Venhuis, S.H. & Mehrvar, M. (2004). Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water. *International Journal of Photoenergy*, 6(3), 115-125.
- Villar, M., Callejón, M., Jiménez, J.C., Alonso, E. & Guiraúm, A. (2009). New rapid methods for determination of total LAS in sewage sludge by high performance liquid chromatography (HPLC) and capillary electrophoresis (CE). *Analytica Chimica Acta*, 634(2), 267-271.
- Villar, M., Fernández-Torres, R., Callejón, M., Villar, P. & Jiménez, J.C. (2008). Application of probe sonication extraction for the determination of linear alkylbenzene sulfonates from sewage sludge. Comparison with other extraction methods. *Microchemical Journal*, 90(2), 164-170.
- Villar, P., Callejón, M., Alonso, E., Jiménez, J.C. & Guiraúm, A. (2004). Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 524(1-2), 295-304.
- Wu, W., Xu, J., Zhao, H., Zhang, Q. & Liao, S. (2005). A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil. *Chemosphere*, 60(7), 944-950.
- Zare Jeddi, M., Rastkari, N., Ahmadkhaniha, R., Alimohammadi, M., & Yunesian, M. (2015). Carcinogenic and non-carcinogenic assessment of phthalates exposure through consumption of bottled water during the storage time. *Iranian Journal of Health and Environment*, 8(1), 97-108.
- Zuliani, T., Lespes, G., Milačič, R. & Ščančar, J. (2010). Development of the extraction method for the simultaneous determination of butyl-, phenyl- and octyltin compounds in sewage sludge. *Talanta*, 80(5), pp.1945-1951.
- Zuloaga, O., Navarro, P., Bizkarguenaga, E., Iparraguirre, A., Vallejo, A., Olivares, M., & Prieto, A. (2012). Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: a review. *Analytica Chimica Acta*, 736, 7-29.