Journal of Research on
ARCHAEOMETRY
A Peer-Reviewed Academic Journal of Archaeological and Conservation Science Studies

Tabriz Islamic Art University

Review Paper

A Review of Identification, Measurement, and Classification Methods for Environmental Pollutants Affecting the Erosion of Stone Heritage

Hamid Fadaei [1,*], **Amir Ismailzadeh**[2]

1. Assistant Professor, Research Centre for Conservation of Cultural Relics, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Tehran- Iran
2. Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran
* Correspondence: hfadaii@yahoo.com

Abstract

With the expansion of industries and the emergence of new technologies, the amount and diversity of environmental pollutants have increased significantly. Consequently, the erosion of historical artifacts near pollution sources has become more complex, and their deterioration—particularly in open spaces—is expected to intensify in the future. Given the importance of cultural heritage, a considerable portion of environmental monitoring efforts worldwide is devoted to identifying and assessing pollutants, evaluating their effects on historical artifacts, and developing effective strategies to mitigate their damage. A lack of sufficient knowledge regarding the impact of contaminants on stone artifacts can create serious challenges in designing and implementing conservation strategies. Therefore, understanding and classifying the pollutants that contribute to the erosion of historical artifacts, along with the methods used for their measurement, are of particular importance. The primary objective of this review is to establish a classification framework for different types of environmental pollutants that contribute to the deterioration of historical stone sites and to examine the methods employed for their measurement. Drawing on approximately 90 reputable research sources, this study categorizes environmental pollutants into 13 main groups and qualitatively analyzes the relevant data. The findings indicate that the nature of each pollutant determines the most suitable identification and measurement techniques. Accordingly, gas sensors and detectors are among the most common and efficient tools for monitoring certain air pollutants. Moreover, separation devices equipped with chromatography columns are widely used for identifying and quantifying pollutant ions.

Keywords: Environmental pollutants, Stone heritage, Erosion, Pollutant classification, Identification and measurement.

Received: 2024/12/22
Revised: 2025/5/21
Accepted: 2025/6/8
Published: 2025/6/30

Copyright: ©2025 by the Authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)

https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

Introduction

Environmental pollutants are among the challenges of modern life that, in addition to causing ecological crises, particularly in developing countries, have also exposed cultural heritage to erosion and threat (Rizzo et al., 2007). The increasing concentration of pollutants, especially in urban centers and industrial areas adjacent to monuments and heritage sites, also damages works of art. Therefore, identifying and classifying various types of environmental pollutants and examining the methods for their detection and measurement near historical monuments is of particular importance. Through accurate identification and monitoring of pollutants in the vicinity of stone heritage assets, more effective decisions can be made to reduce environmental risks and ensure optimal conservation. These assessments, which aim at the continuous monitoring of environmental conditions and reducing the erosion of historical sites, play a significant role in the development of conservation guidelines (Barbaro et al., 2007). The main objective of this research is to provide a comprehensive classification of environmental pollutants that contribute to the deterioration of stone heritage and to examine the methods for their

assessment and measurement. The key research questions include the following: Which environmental pollutants contribute to the erosion of stone heritage? How are these pollutants categorized? What methods exist for assessing and measuring pollutants that affect the erosion of stone heritage?

Materials and Methods

Extensive research has been conducted on the identification and measurement of environmental pollutants, such that in the past two decades, more than 60% of analytical chemistry studies have been devoted to this field. Based on these studies, various methods for the separation, sample preparation, identification, and quantification of pollutants have been introduced (Song et al., 1997; Baig & Sajid, 2017). In the present study, by reviewing approximately 90 reputable research sources, environmental pollutants have been classified into 13 main categories, and the related data have been analyzed qualitatively. The pollutants examined exhibit a high potential for damaging limestone, which is one of the primary components of stone heritage. It should be noted, however, that the classification of all chemical pollutants is extremely difficult, and at times impossible, due to the complexity of their compounds and the technological limitations in their detection and measurement. Some pollutants, such as nuclear waste and long-lived radioactive compounds, due to their limited distribution, are typically not found in the vicinity of historical monuments, and therefore their monitoring is not relevant in this context.

Results

A review of studies published in reputable international journals allows for the categorization of the most well-known and hazardous types of environmental pollutants that significantly contribute to the degradation of stone structures as follows: light acidic gases, volatile chemical compounds, chemical solvents, persistent environmental pollutants, polycyclic aromatic compounds, halogenated aromatic structures, low-vapor-pressure oxidizing and reducing agents, chemical surfactants, toxins, agricultural fertilizers and pesticides, fatty acids and oils, catalytic metal oxides, heterocyclic species, carbazide structures, and mercaptans. These compounds can lead to the erosion of limestone, which constitutes the primary material in many stone monuments within historical sites. Light acidic gases, such as sulfur dioxide, nitrogen monoxide and dioxide, and carbon monoxide and dioxide, are key contributors to acid rain. Volatile compounds and chemical solvents, through the generation of reactive species, lead to the degradation of carbonate matrices. Persistent environmental pollutants, over time, result in the depletion of carbonate components from stone structures. Aromatic compounds, in the presence of sunlight and moisture, release hydrochloric and hydrobromic acids, further accelerating the erosion of historical monuments. Oxidizing and reducing agents can substitute structural components within limestone, rendering it more brittle. Additionally, chemical surfactants can, through their polar groups, extract calcium cations from carbonate structures. Agricultural fertilizers and pesticides are also among the most destructive pollutants, as they can directly generate corrosive acids that damage limestone matrices (Valentini et al., 2025; Lamichhane et al., 2016; Buurma, 2017).

Discussion

To date, a wide range of methods have been developed for the separation, sample preparation, analyte identification, and instrumental measurement of environmental pollutants. Among these, sensor-based monitoring has emerged as one of the most common and effective techniques for detecting light acidic gases such as nitrogen, sulfur, and carbon oxides. These technologies are continuously evolving. With advancements in gas sensor technology, it is now possible to identify and measure the concentrations of these compounds in real time and on-site, without the need for laboratory equipment (Zhang et al., 2018). Current research in this field is directed toward the development of sensors that offer faster response times, smaller dimensions, lower cost, higher sensitivity, and improved reproducibility (Dong et al., 2018). The progress achieved thus far has led to the incorporation of various nanostructures as sensor substrates, including single-walled and multi-walled carbon nanotubes, metal oxides such as zinc, tin, tungsten, and nickel, gold nanoparticles, and carbon-based nanocomposites (Wan et al., 2017). Some researchers have modified the basis of sensor detection to enable the measurement of gaseous pollutants in aqueous environments. Instead of directly monitoring gases such as CO_2, SO_2, and NO_2 in the air, they detect their corresponding ions—CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, and NO_3^-—in water samples (Ammam et al., 2010). Numerous studies have reported the successful application of potentiometric, voltammetric, and amperometric sensors for this purpose (Mahajan et al., 2017). Other advanced methods for the simultaneous identification and measurement of pollutant ions are based on separation using chromatographic columns. In addition, several analytical methods have been developed to identify pesticides, fertilizers, and agricultural toxins, allowing for the quantification of their anionic functional groups (Crompton, 1989). Among these, potentiometric

methods are widely used for the detection and quantification of the anions in such compounds (Telting-Diaz & Qin, 2006).

Conclusion

The findings of this study indicate that the various types of pollutant compounds that directly or indirectly contribute to the degradation of limestone can be classified into 13 main categories. The selection of an appropriate method for pollutant measurement depends on the nature of each specific pollutant. In many cases, multiple techniques may be used for the identification and quantification of a single analyte. Factors such as analytical cost, instrument precision and sensitivity, the physical state of the analyte (solid, liquid, or gas), and the complexity of the sample matrix play a critical role in determining the most suitable method. For gas measurement, sensor-based monitoring is recognized as one of the most common and efficient techniques. Gas sensors are continuously evolving, and today, modified nanostructures at the nanometer scale are utilized in their design. Sensor monitoring enables the direct, real-time, and location-independent detection and measurement of airborne pollutants. In addition, ion-selective sensors, which are also applicable in aqueous environments, can detect and quantify airborne pollutants that have entered water sources. Among the techniques used in this field are potentiometric, voltammetric, and amperometric methods. Besides sensor monitoring, separation-based methods such as chromatography also play a significant role in the identification and measurement of pollutant ions. Gas Chromatography (GC), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Thin Layer Chromatography (TLC), and Paper Chromatography (PC) are among the commonly used techniques in this area, allowing for precise and simultaneous analysis of pollutants. A wide range of organometallic compounds and metal oxides, which act as catalysts in organic chemical reactions and have harmful effects on carbonate stones, can be identified and quantified using conventional analytical techniques such as Atomic Absorption Spectroscopy (AAS).

Author Contributions: The first and second authors contributed equally (50% each) to the conceptualization, data collection, and data analysis for this article. Both authors also participated equally in reviewing and approving the final manuscript prior to submission and accept full responsibility for the accuracy and originality of the content

Funding: This research was financially and spiritually supported by the Pasargadae World Heritage Site. The funders had no role in study design, data collection, analysis or interpretation, manuscript writing, or the decision to publish the results.

Data Availability Statement: All data generated or analyzed during this study are included in this published article.

Acknowledgments: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

پژوهه باستان‌سنجی
دانشگاه هنر اسلامی تبریز

مقاله مروری

مروری بر روش‌های شناسایی، سنجش و دسته‌بندی آلاینده‌های زیست‌محیطی تأثیرگذار در فرسایش میراث سنگی

حمید فدایی [۱*]، امیر اسماعیل‌زاده [۲]

۱. استادیار، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی ـ فرهنگی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، تهران، ایران
۲. گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران
* مسئول مکاتبات: hfadaii@yahoo.com

چکیده

با گسترش صنایع و ظهور فناوری‌های نوین، میزان و تنوع آلاینده‌های محیطی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. در نتیجه، فرسایش آثار تاریخی در مجاورت مراکز آلاینده با پیچیدگی‌های بیشتری همراه شده و روند تخریب آن‌ها، به‌ویژه در فضاهای باز که از چند دهه اخیر آغاز شده است، در آینده شدت خواهد یافت. ازاین‌رو، با توجه به اهمیت میراث فرهنگی، بخش قابل‌توجهی از پایش‌های زیست‌محیطی در سراسر جهان به شناسایی و ارزیابی آلاینده‌ها، بررسی تأثیرات آن‌ها بر آثار تاریخی و ارائه راهکارهای مؤثر برای کاهش آسیب‌های ناشی از این آلاینده‌ها اختصاص یافته است. عدم آگاهی کافی از تأثیر آلاینده‌ها بر آثار سنگی می‌تواند چالش‌های جدی در تدوین و اجرای راهکارهای حفاظتی ایجاد کند؛ بنابراین، شناخت و دسته‌بندی آلاینده‌های مؤثر بر فرسایش آثار تاریخی و روش‌های سنجش آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هدف اصلی این پژوهش مروری، ارائه یک چارچوب دسته‌بندی برای انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی مؤثر در تخریب محوطه‌های سنگی تاریخی و بررسی روش‌های سنجش این آلاینده‌هاست. در این مطالعه، با بررسی و مرور حدود ۹۰ منبع پژوهشی معتبر، دسته‌بندی آلاینده‌های زیست‌محیطی در ۱۳ گروه اصلی ارائه شده و داده‌های مرتبط به‌صورت کیفی تحلیل شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که ماهیت هر آلاینده، تعیین‌کننده روش‌های مناسب برای شناسایی و اندازه‌گیری آن است. بر این اساس، استفاده از حسگرهای گازی از متداول‌ترین و کارآمدترین روش‌ها در سنجش برخی آلاینده‌های هوا به‌شمار می‌رود. علاوه بر این، روش‌های مبتنی بر دستگاه‌های جداسازی مجهز به ستون‌های کروماتوگرافی، در شناسایی و اندازه‌گیری یون‌های آلاینده کاربرد گسترده‌ای یافته است.

واژگان کلیدی: آلاینده‌های زیست‌محیطی، میراث سنگی، فرسایش، دسته‌بندی آلاینده‌ها، شناسایی و سنجش

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲
آخرین اصلاح: ۱۴۰۴/۲/۳۱
پذیرش: ۱۴۰۴/۳/۱۸
انتشار: ۱۴۰۴/۴/۹

Copyright: ©2025 by the Authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)

https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، شرایط محیطی و تأثیر آلودگی هوا در بسیاری از مناطق شهری به‌تدریج تهاجمی‌تر شده و این روند باعث تسریع تخریب آثار تاریخی و فرهنگی شده است (Rizzo et al., 2007). افزایش غلظت آلاینده‌ها، به‌ویژه در مراکز شهری و مناطق صنعتی مجاور با یادمان‌ها و محوطه‌های میراث فرهنگی، به آثار هنری نیز آسیب وارد می‌کند. ازاین‌رو، شناخت و دسته‌بندی انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی و بررسی روش‌های شناسایی و سنجش آن‌ها در نزدیکی آثار تاریخی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این اطلاعات نه‌تنها به تصمیم‌گیری بهتر در زمینه حفاظت از آثار کمک می‌کند، بلکه روند صیانت از میراث فرهنگی را نظام‌مندتر و کارآمدتر می‌سازد. این ارزیابی‌ها که در راستای کنترل مداوم شرایط محیطی و کاهش فرسایش محوطه‌های تاریخی انجام می‌شود، نقش مهمی در تدوین دستورالعمل‌های حفاظتی مبتنی بر داده‌های علمی ایفا می‌کند (Barbaro et al., 2007). هدف اصلی این پژوهش، ارائه یک دسته‌بندی جامع از آلاینده‌های زیست‌محیطی مؤثر در تخریب میراث سنگی و بررسی روش‌های

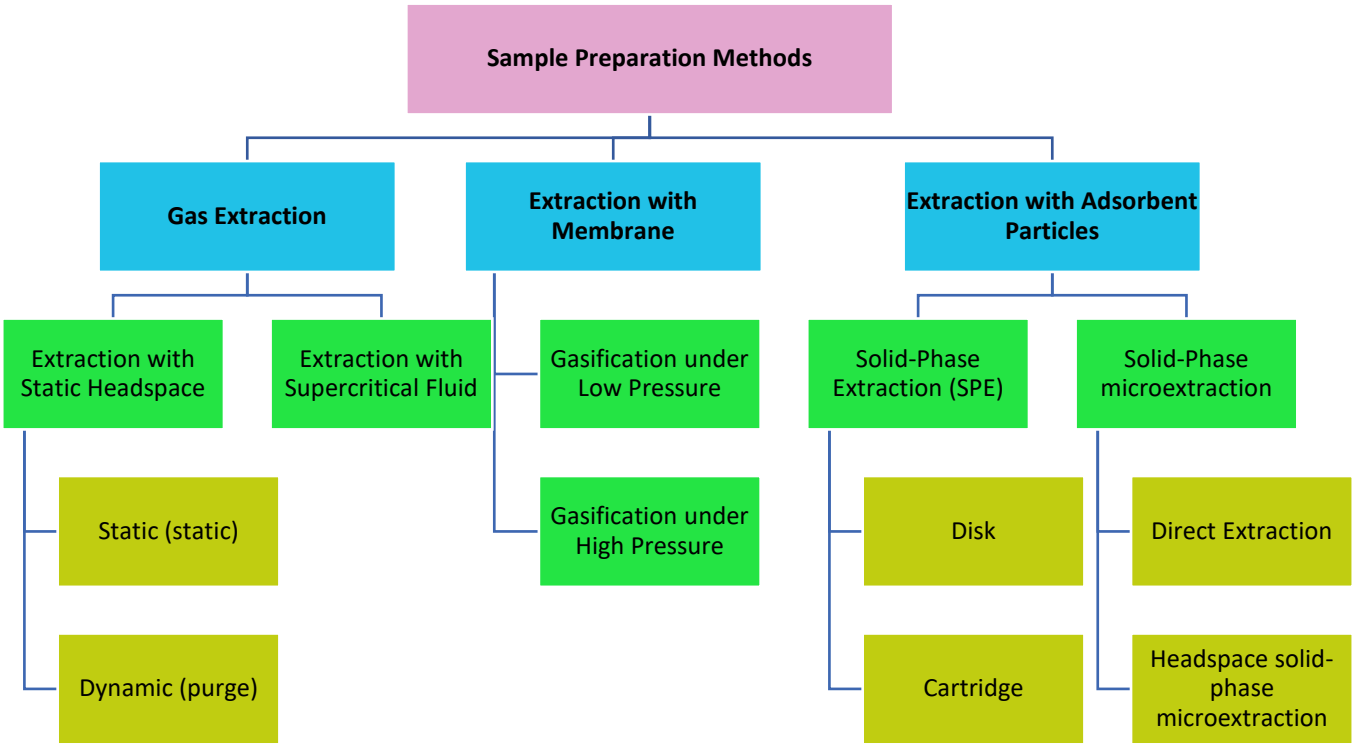
https://doi.org/10.61882/jra.2025.11.112

سنجش و اندازه‌گیری آن‌هاست. در همین راستا، پرسش‌های کلیدی تحقیق شامل موارد زیر است: ۱-کدام آلاینده‌های زیست‌محیطی در فرسایش میراث سنگی نقش دارند؟ ۲- این آلاینده‌ها چگونه دسته‌بندی می‌شوند؟ و ۳- چه روش‌هایی برای سنجش و اندازه‌گیری آلاینده‌های مؤثر بر فرسایش میراث سنگی وجود دارد؟

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست‌محیطی انجام شده است، به‌طوری‌که در دو دهه گذشته بیش از ۶۰٪ از مطالعات شیمی تجزیه را به خود اختصاص داده‌اند. در این راستا، روش‌های متنوعی برای جداسازی، آماده‌سازی نمونه، شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌ها معرفی شده است (Song et al., 1997; Baig & Sajid, 2017). شکل ۱ دسته‌بندی روش‌های بدون حلال در آماده‌سازی نمونه را نمایش می‌دهد.

ازآنجاکه آلاینده‌های زیست‌محیطی از نظر ساختار شیمیایی متنوع‌اند، تأثیر آن‌ها بر بافت‌های مختلف نیز به ماهیت گروه‌های عاملی (Functional group) و بخش‌های فعال آن‌ها بستگی دارد. به‌عنوان‌مثال، ترکیباتی مانند رزورسینول‌ها (Resorcinol) ازجمله آلاینده‌هایی هستند که موجب تغییر رنگ شدید (نارنجی) در آب‌های سطحی و رودخانه‌ها می‌شوند (Porras et al., 2018). این تغییر رنگ، حیات بسیاری از گونه‌های زنده را به خطر می‌اندازد، اما از نظر شیمیایی خاصیت خورندگی نداشته و مستقیماً به ساختارهای فیزیکی آسیب نمی‌رساند. بااین‌حال، تغییر رنگ برخی از سطوح، ازجمله سازه‌های سنگی، موجب کاهش جلوه‌های بصری آثار تاریخی می‌شود (Aghav et al., 2011).

بر همین اساس، این تحقیق به بررسی آلاینده‌های زیست‌محیطی در ۱۳ دسته مختلف می‌پردازد که ظرفیت بالایی در آسیب‌رسانی به سنگ‌های آهکی که از اجزای اصلی سازنده میراث سنگی هستند، دارند. البته باید توجه داشت که طبقه‌بندی تمامی آلاینده‌های شیمیایی به دلیل پیچیدگی ترکیبات آن‌ها و محدودیت‌های فناوری در شناسایی و اندازه‌گیری، بسیار دشوار و حتی ناممکن است. برخی از این آلاینده‌ها، مانند ضایعات هسته‌ای و ترکیبات پرتوزا با نیمه‌عمر بالا، به دلیل پراکندگی محدود، معمولاً در نزدیکی آثار تاریخی یافت نمی‌شوند و پایش آن‌ها در این زمینه موضوعیت ندارد.



شکل ۱: دیاگرام دسته‌بندی روش‌های عاری از حلال برای آماده‌سازی نمونه (Li et al., 2007)

Figure 1: Diagram of Solvent-Free Methods for Sample Preparation (Li et al., 2007)

۲. آلاینده‌های زیست‌محیطی در مواجهه با میراث سنگی

آلودگی هوا، یکی از معضلات اجتناب‌ناپذیر زندگی مدرن، نتیجه فعالیت‌های انسانی مداوم است که منجر به تولید انواع پسماندها می‌شود. این آلاینده‌ها حاصل فرایندهایی همچون تولیدات صنعتی، کشاورزی گسترده، مصرف انرژی، احتراق ناقص و حتی تولید مواد غذایی و کالاهای مختلف هستند (Yıldız, 2018; Wang, 2018). ازآنجاکه این ترکیبات بر سلامت موجودات زنده و محیط‌زیست اثرات نامطلوب دارند، از آن‌ها به‌عنوان آلاینده‌های هوا یاد می‌شود (Donahue, 2018). به‌طورکلی، آلاینده‌های آلی، ترکیبات شیمیایی‌ای هستند که پس از ورود به اکوسیستم، می‌توانند به‌صورت موقت یا دائمی منجر به آلودگی محیط شوند. ازجمله مهم‌ترین آلاینده‌های هوا می‌توان به اکسیدهای گوگرد(SOx) ، ترکیبات نیتروژن‌دار (NOx)، آمونیاک(NH_3) ، ازن(O_3) ، گازهای کربنی نظیر دی‌اکسید کربن (CO_2)و مونوکسید کربن(CO) ، ترکیبات آلی فرار (VOCs) و همچنین ذرات معلق و گردوغبار اشاره کرد.

بنابراین، یک آلاینده آلی به ترکیب شیمیایی رها شده در اکوسیستم گفته می‌شود که می‌تواند به‌طور موقت یا دائمی باعث آلودگی محیط شود. از مهم‌ترین آلاینده‌های هوا می‌توان به اکسیدهای گوگرد(SOx) ، ترکیبات نیتروژن‌دار(NOx) ، گاز آمونیاک(NH_3) ، ازن(O_3) ، گازهای کربنی مانند دی‌اکسید کربن (CO_2) و مونوکسید کربن(CO) ، ترکیبات آلی فرار (VOCs)و همچنین ذرات معلق و گرد و غبار اشاره کرد.

ورود ترکیبات شیمیایی به محیط‌زیست زمانی نگران‌کننده می‌شود که غلظت آن‌ها از حد معینی فراتر رود و به آستانه بحرانی برسد. افزایش این ترکیبات می‌تواند اثرات زیان‌باری به همراه داشته باشد، زیرا بسیاری از آن‌ها در محیط باقی‌مانده و با فرآیندهای طبیعی قابل حذف نیستند. این دسته از ترکیبات که به آلاینده‌های آلی پایدار (Persistent organic pollutants-POPs) معروف‌اند، به دلیل مقاومت بالا در برابر تجزیه، به‌راحتی در محیط تجمع می‌یابند (Lorenzo et al., 2018). این آلاینده‌ها می‌توانند در فازهای گازی، مایع یا جامد وارد محیط شوند و تأثیرات درازمدتی بر ساختارهای زیستی و غیرزیستی برجای بگذارند.

شرایط محیطی آلوده و افزایش غلظت آلاینده‌ها، وضعیت آثار فرهنگی و تاریخی، به‌ویژه یادمان‌های سنگی را بحرانی‌تر کرده است (Rovella et al., 2020). آلاینده‌های هوا، به‌ویژه ترکیبات اسیدی، نقش کلیدی در فرسایش سطوح سنگ‌های آهکی دارند که جزء اصلی سازنده بسیاری از آثار تاریخی محسوب می‌شوند. این تخریب عمدتاً زمانی رخ می‌دهد که ترکیبات اسیدی مانند دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و اکسیدهای نیتروژن (NO_x) در حضور رطوبت، تشکیل باران اسیدی داده و با سطوح سنگی واکنش می‌دهند. اسیدکربنیک ناشی از ترکیب بخار آب با CO_2، کربنات کلسیم را به بی‌کربنات محلول تبدیل می‌کند و ساختار سنگی را تضعیف می‌نماید. همچنین، واکنش SO_2 با کلسیت موجود در سنگ‌های کربناته منجر به تشکیل گچ ($CaSO_4.2H_2O$) می‌شود که در طول زمان باعث لایه‌لایه شدن و تخریب سطوح سنگی می‌گردد. در حضور رطوبت بالا، SO_3می‌تواند با آب ترکیب شده و اسید سولفوریک تولید کند که اثرات مخرب‌تری به همراه دارد (Amoroso & Vasco, 1983).

در مناطق خشک، ترکیبات اسیدی ممکن است به ذرات گردوغبار یا دود متصل شده و بر روی بناها رسوب کنند. این رسوبات در تماس با رطوبت موجود در هوا، به اسیدهای خورنده تبدیل می‌شوند که موجب فرسایش تدریجی سطوح سنگی خواهند شد. فرایندهای شیمیایی دخیل در این واکنش‌ها پیچیده‌تر از آن هستند که صرفاً به یک عامل محدود شوند، زیرا ترکیبات گازی و جامد در تعامل با یکدیگر، می‌توانند آلودگی‌های ثانویه‌ای را نیز ایجاد کنند. آلاینده‌های جامد، به‌ویژه در ترکیب با گازهای آلاینده، مخلوطی پیچیده از ذرات گردوغبار، بخار و ترکیبات آلی فرار را تشکیل داده و نه‌تنها به تسریع فرسایش کمک می‌کنند (Singha et al., 2024)، بلکه با ایجاد لایه‌هایی از آلودگی، موجب سیاه یا سفید شدن سطح سنگ‌ها می‌شوند و جلوه بصری آثار تاریخی را تخریب می‌کنند (Hackney, 1984; Watt & Tidblad, 2009).

۳. دسته‌بندی انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی

با مرور تحقیقات انجام شده در نشریات معتبر جهان، می‌توان معروف‌ترین و پرخطرترین گونه آلاینده‌های زیست‌محیطی را که در تخریب ساختارهای سنگی تأثیر بسزایی دارند، به ۱۳ گروه اصلی به شرح زیر تقسیم نمود.

۳-۱. گازهای سبک با بنیان اسیدی

این دسته از آلاینده‌ها عمدتاً در لایه‌های فوقانی جو و تحت واکنش‌های پیچیده شیمیایی با مکانیسم‌های رادیکالی تشکیل می‌شوند و عامل اصلی ایجاد باران‌های اسیدی محسوب می‌شوند (Likens Gene, 2013). بیشتر این واکنش‌ها در مناطقی رخ می‌دهند که غلظت بالایی از ازن و یا تابش‌های کیهانی وجود داشته باشد. در چنین شرایطی، زنجیره واکنش‌های رادیکالی بدون داشتن یک مرز مشخص تا زمانی که ماده رادیکال‌ساز در دسترس باشد، ادامه می‌یابد (Gupta et al., 2016; Xin et al., 2023).

علاوه بر ترکیبات متداولی مانند دی‌اکسید گوگرد (SO_2) و اکسیدهای نیتروژن(NO_x) ، برخی از عناصر گروه هالوژن، مانند گاز کلر(Cl_2)، نیز می‌توانند در این واکنش‌ها مشارکت داشته و منجر به ایجاد گونه‌های جدیدی از باران اسیدی شوند. البته، گاز کلر در مقایسه با سایر آلاینده‌های آلی، با غلظت‌های بسیار کمتری در محیط رها می‌شود. از سوی دیگر،

واکنش‌پذیری بالای آن، مانع از انتقال مؤثر این گاز به لایه‌های بالایی جو می‌شود. به همین دلیل، در آزمون‌های سنجش pH و یون‌سنجی کروماتوگرافی باران اسیدی، ترکیباتی مانند اسید کلریدریک (HCl) و سایر اسیدهای هالوژنی (مانند اسید هیدروفلوئوریک، اسید هیدروبرو میک و اسید هیدرویدیک) معمولاً با فراوانی کمتری مشاهده می‌شوند (Toohey, 2015). بر این اساس، مهم‌ترین گونه‌هایی که در تشکیل باران اسیدی نقش دارند، به ترتیب عبارت‌اند از:

الف) دی‌اکسید سولفور هنگام تماس با آب باران، به‌سرعت به یون‌های سولفات یا سولفیت تبدیل شده و در نتیجه تشکیل اسید سولفوریک، همراه با بارندگی به سطح زمین منتقل می‌شود (Mathieu et al., 2013).

ب) ترکیباتی مانند مونوکسید و دی‌اکسید نیتروژن نیز در حضور رطوبت یا قطرات باران دستخوش تغییر شده، به یون نیترات تبدیل می‌شوند و با تولید اسید نیتریک، به همراه بارش‌ها به زمین بازمی‌گردند (Twigg, 2013; Valentini et al., 2025).

ج) مونوکسید و دی‌اکسید کربن از طریق واکنش‌های رادیکالی و همچنین نفوذ مستقیم در آب باران، منجر به شکل‌گیری اسید کربنیک شده و سهم عمده‌ای در ترکیب باران‌های اسیدی دارند (Schroot & Heggland, 2005).

۳-۲. ساختارهای شیمیایی آلی فرار

این دسته از آلاینده‌های شیمیایی آلی بسیار بزرگ بوده و قسمت عمده آلاینده‌های طبقات فوقانی جو را تشکیل می‌دهند. این ترکیبات بیشترین سهم را در تولید گازهای دی‌اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن در جو بر عهده دارند؛ زیرا ترکیبات آلی فرار هم در ساختار مولکولی خود بسیار غنی از هترواتم‌ها هستند و هم به واسطه داشتن فشار بخار پایین قابلیت این را دارند که هترواتم‌های ناشی از احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی را به لایه‌های بالایی جو انتقال دهند (Wallace, 1993). ساختارهای آروماتیک تک حلقه‌ای همچون ترکیبات بنزن از جمله عمده ساختارهای شیمیایی فرار هستند. ساختارهای شیمیایی فرار تأثیرات زیست‌محیطی بسیار مخربی برجای گذاشته و با ایجاد گونه‌های مختلف شیمیایی در محیط به ویژه ساختارهای اکسنده آروماتیک و رادیکال‌های هتروژن (Armarego, 2017) موجب تخریب آثار با ساختار کربناتی و آهکی می‌گردند.

۳-۳. حلال‌های شیمیایی

حلال‌های شیمیایی از جمله آلاینده‌های مهم محیطی محسوب می‌شوند و کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. این ترکیبات معمولاً دارای ساختارهای کوچک و فشار بخار پایین هستند (Cseri et al., 2018) که امکان انتقال آسان آن‌ها به جو را فراهم می‌کند. برخی از پرکاربردترین این حلال‌ها شامل متانول (Methanol)، اتانول (Ethanol)، استن (Aceton)، استونیتریل (Acetonitrile)، تتراهیدروفوران (Tetra hydro furan)، دی متیل سولفوکسید (Dimethyl sulfoxide-DMSO)، دی متیل فرم آمید (Dimethyl formamide-DMF)، ۱و۴-دی اکسان (1,4-Dioxane)، نرمال هگزان (N-hexane)، سیکلو هگزان (Cyclohexane)، دی کلرومتان (Dichloromethane)، تتراکلرید کربن (Carbon tetrachloride) هستند (Ayas, 2018). نکته قابل توجه این است که این ترکیبات از قدرت بالایی در حل کردن مواد معدنی و آلی برخوردارند و به‌راحتی می‌توانند گروه‌های هیدروکسیدی و کربناتی موجود در بافت سنگ را حل کرده و موجب تخریب آثار سنگی شوند (Linert et al., 2014).

۳-۴. ترکیبات شیمیایی پایدار محیطی

این ترکیبات شیمیایی خاص به دلیل پایداری ترمودینامیکی بالا، می‌توانند برای مدت‌های طولانی در محیط باقی بمانند، به‌طوری که نیمه‌عمر تخریبی هر یک از آن‌ها بیش از ۲۰۰ سال است (Johnson, 2005). این ساختارها عمدتاً از طریق واکنش‌های فوتوکاتالیتیکی با مکانیسم‌های رادیکالی در محیط تشکیل شده یا در برخی موارد برای مصارف صنعتی خاص تولید می‌شوند (Tondeur & Hart, 2009). بسیاری از سازمان‌های جهانی استفاده از این ترکیبات را ممنوع کرده و مقررات سخت‌گیرانه‌ای برای کنترل آن‌ها وضع کرده‌اند. این مواد که اغلب دارای ساختارهای هالوژن‌دار هستند، در شرایط مناسب یک زنجیره طولانی از واکنش‌های رادیکالی را طی کرده و در بلندمدت باعث تخریب بخش‌های کربناتی و هیدروکسیلی ساختارهای سنگی می‌شوند (Starek-Świechowicz et al., 2017). از جمله این ترکیبات می‌توان به آلدرین (Aldrin)، کلوردان (Chlordane)، دیلدرین (Dieldrin)، اندرین (Endrin)، هپتاکلر (Heptachlor)، هگزاکلروبنزن (Hexachlorobenzene)، میرکس (Mirex)، توکسافن (Toxaphene) ددت، لیندان (Lindane)، کلودراکون (Chlordecone) اشاره کرد (Miniero et al., 2015).

۳-۵. ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای

ساختارهای آروماتیک بزرگ‌ترین گروه از ترکیبات شیمیایی را تشکیل می‌دهند و در این میان، ساختارهای چندحلقه‌ای آروماتیک (Poly aromatic hydro carbons-PAHCs) از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این ترکیبات می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی مختلف به‌سرعت به یکدیگر تبدیل شوند و علاوه بر تشکیل حلقه‌های درون‌سیستمی، به آروماتیک‌های سبک‌تر نیز تغییر یابند (Ifegwu & Anyakora, 2015). در هر دو حالت، این مواد پتانسیل آسیب‌رسانی به ساختارهای سنگی را دارند، زیرا در دسته هیدروکربن‌های سنگین قرار می‌گیرند (Lamichhane et al., 2016) و با

تجمع بر روی بافت‌های آهکی و کربناتی، زمینه تخریب مکانیکی سنگ را فراهم می‌کنند (Ricciardi et al., 2022). ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای عمدتاً در اثر احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی در سیستم‌های گرمایشی و موتوری ایجاد می‌شوند. از جمله معروف‌ترین این ترکیبات می‌توان به نفتالن، اسنافتیلن (Acenaphtylene)، فلورن (Fluorene)، فنانترن، آنتراسن، فلورانتران (Fluoranthene)، پایرن (Pyrene)، بنزوآنتراسن (Benzoanthracene)، کریسن (Chrysene) اشاره کرد.

۳-۶. ساختارهای آروماتیک هالوژن‌دار

به‌طور کلی، هر ترکیب شیمیایی که شامل هالوژن‌ها باشد، در دسته خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی قرار می‌گیرد. آروماتیک‌های هالوژن‌دار به دلیل خاصیت خورندگی و سمیت بالا، در طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی نظیر واکنش‌های رادیکالی، جانشینی، اکسایش و کاهش شرکت می‌کنند (Lowther, 1964). بسیاری از این ترکیبات، مانند برومو فنول (Bromophenol) و کلرو فنول (Chlorophenol)، قابلیت آزادسازی اسید هیدروکلریک و اسید هیدروبرومیک را در حضور نور خورشید و رطوبت دارند. این بازمانده‌های اسیدی نقش مخربی در تخریب ساختارهای کربناتی و آهکی ایفا کرده و موجب آسیب‌های جدی به سنگ‌های تاریخی می‌شوند. گروهی دیگر از این ترکیبات، ساختارهای هالوژن‌دار چندحلقه‌ای (Poly Halogenated Aromatic Hydrocarbons-PHAHs) هستند که به‌شدت فعال بوده و از نظر ترمودینامیکی سطح انرژی بسیار بالایی دارند (Sun et al., 2013).

۳-۷. ترکیبات اکسنده و یا کاهنده با فشار بخار پایین

این دسته از آلاینده‌ها قالب مولکولی مشخصی ندارند و طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلی ـ فلزی (Organometal)، نمک‌های عناصر واسطه و درشت مولکول‌های معدنی و آلی را شامل می‌شوند (Clarkson, 2001). بسیاری از این ساختارها از نظر چگالی مولکولی بسیار سنگین بوده و عمدتاً از طریق مکانیکی به سطوح سنگی منتقل می‌شوند. بااین‌حال، حرکت بادهای فصلی و فشار خروجی دودکش‌های کارخانه‌های می‌توانند این ذرات با چگالی بالا و ریزگردها را تا کیلومترها دورتر جابه‌جا کنند. اغلب ترکیبات اکسنده، یا رنگی هستند یا در فرآیندهای رنگ‌سازی کاربرد دارند و به همین دلیل، در کارگاه‌های رنگرزی و کارخانه‌های نساجی به میزان زیادی مصرف می‌شوند. ازجمله معروف‌ترین آلاینده‌های این گروه می‌توان به ساختارهای پیچیده آلی ـــ فلزی با محوریت فلز کروم، نمک‌های دو هسته‌ای آهن ـــ بیسموت، لیگاندهای کمپلکس‌ساز طبیعی و مصنوعی مانند رزورسینول و انواع مختلف محلول‌های پرمنگناتی با ظرفیت‌های اکسایش متفاوت اشاره کرد (Chollet et al., 2018).

ماهیت مخرب این ترکیبات زمانی آشکار می‌شود که نوع واکنش‌های جانشینی و اکسیداسیون بررسی گردد. بسیاری از نمک‌های اکسنده فلزات واسطه مانند بیسموت، مولیبدن و وانادیم، در صورت فراهم بودن شرایط مناسب از نظر انرژی و رطوبت، می‌توانند طی یک واکنش جانشینی، جایگزین کلسیم شوند و ساختارهای سخت آهکی و کربناتی را به ترکیبات شکننده‌تر تبدیل کنند. این واکنش‌ها دو مرحله‌ای بوده و قبل از جانشینی، ابتدا فرآیند اکسیداسیون کلسیم صورت می‌گیرد (Motherwell & Crich, 1992). افزون بر این، برخی کراون‌اترهای مورد استفاده در صنایع رنگرزی، در صورت داشتن ساختار کیلیت‌ساز (Chelate) مناسب، می‌توانند از طریق برهم‌کنش با یون کلسیم موجود در بافت سنگ، موجب تخریب ساختار آن شده و یک بافت آهکی یا کربناتی را به ترکیب آلی–فلزی ناپایدار یا محلول در آب تبدیل کنند (Okumura et al., 2015).

ترکیبات متنوعی مانند آب اکسیژنه و بنیان‌های پرمنگناتی قادرند با اکسید کردن کربنات‌ها و هیدروکسیل‌ها، بافت سنگ را تغییر دهند. این فرآیند می‌تواند به تبدیل هیدروکسید کلسیم به اکسید کلسیم منجر شده و یا در کره کئوردیناسیون، میزان آب موجود در ساختار سنگ را افزایش دهد که هر دو حالت موجب شکننده‌تر شدن سنگ می‌شوند. انواع مختلف سفیدکننده‌ها و شوینده‌های صنعتی نیز حاوی ترکیبات کاهنده‌ای هستند که اغلب دارای بنیان‌های پرکلراتی (Perchlorate) می‌باشند (Morrison et al., 1964). ویژگی اصلی پرکلرات‌ها توانایی احیا کردن عناصر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی است. به عنوان مثال، کلسیم موجود در بافت‌های آهکی و کربناتی که به‌صورت کاتیون کلسیم حضور دارد، می‌تواند در واکنش با بنیان‌های پرکلراتی به فلز کلسیم تبدیل شده و از ساختار منسجم سنگ جدا شود. با این حال، مقدار این کاهنده‌ها در محیط به دلیل واکنش‌پذیری بسیار بالا معمولاً اندک است و بنابراین تخریب ناشی از این ترکیبات در مقایسه با سایر آلاینده‌ها کمتر است (Anan'ev et al., 2014; Vega et al., 2018).

۳-۸. سورفکتنت‌های شیمیایی

سورفکتنت‌ها، یا به‌طور دقیق‌تر، میسل‌های سطحی، گروهی از ترکیبات آلیفاتیک با ماهیت دوگانه هستند که دارای زنجیره‌های طویل چربی‌دوست هیدروکربنی و یک سر آبدوست هتروژن می‌باشند. این ترکیبات به‌طور گسترده در صنایع مختلف، به‌ویژه در تولید مواد بهداشتی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله سورفکتنت‌های رایج می‌توان به سدیم دودسیل سولفات (Sodium dodecyl sulfate-SDS)، استیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (Cetyl trimethyl ammonium bromide-CTAB)، تریتون ایکس۱۰۰ (Triton X-100) و تگزاپون (Texapon) اشاره کرد (Gao et al., 2016). سورفکتنت‌ها هم در حلال‌های آبی و هم در محیط‌های چربی‌دوست به‌خوبی حل شده و دارای سر قطبی آنیونی، کاتیونی یا خنثی هستند. این

ترکیبات، اگرچه در توسعه شوینده‌ها و محصولات بهداشتی نقش مهمی ایفا کرده‌اند (Rao & Dube, 1996)، اما سرهای قطبی آن‌ها می‌توانند تهدیدی جدی برای کاتیون کلسیم در بافت‌های کربناتی و آهکی باشند. علاوه بر این، در مرحله همی‌میسلی (Hemimicelle) که در آن سورفکتنت‌ها در محیط‌های آبی در غلظت‌های بالا تجمع می‌یابند، این ترکیبات مقدار زیادی آب جذب می‌کنند (Marinovich et al., 1994). این فرآیند می‌تولند منجر به انبساط و ترک‌خوردگی ساختارهای سنگی شده و آسیب‌های قابل‌توجهی را در بسترهای آهکی و کربناتی ایجاد کند.

۳-۹. سموم، کودها و آفت کش‌های کشاورزی

رشد و توسعه صنعت کشاورزی منجر به افزایش چشمگیر انواع ترکیبات شیمیایی شده است که اگرچه در افزایش بازده محصولات کشاورزی مؤثرند، اما تقریباً تمامی این مواد اثرات زیست‌محیطی مخربی به همراه دارند (Zimdahl, 2018). تنوع این ترکیبات به قدری گسترده است که دسته‌بندی مشخصی برای آن‌ها وجود ندارد و تنها گروهی از آن‌ها در محافل علمی به‌عنوان ترکیبات شاخص شناخته شده‌اند. با این‌حال، برخی منابع علمی موفق به دسته‌بندی این ترکیبات شده‌اند؛ به‌عنوان‌مثال، کودهای شیمیایی به گروه‌هایی مانند کودهای نیترلته، فسفاته، هیدرلته، کربناته، سیلیکاته و آهن‌دار تقسیم می‌شوند (Innes, 2013).

در مورد سموم و آفت‌کش‌های سنتزی که به‌طور مداوم انواع جدیدی از آن‌ها وارد بازار می‌شود، دسته‌بندی پیچیده‌تری وجود دارد. این ترکیبات شامل گروه‌های مختلفی از علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و کرم‌کش‌ها هستند که هرکدام نیز به زیرمجموعه‌های متعددی تقسیم می‌شوند. برای مثال، حشره‌کش‌ها دارای ساختارهای شیمیایی متفاوتی هستند که برای مقابله با گونه‌های خاصی از آفات طراحی شده‌اند. برخی از رایج‌ترین انواع حشره‌کش‌های مورد استفاده در ایران عبارتند از حشره‌کش‌های ارگانوفسفره (Kumar et al., 2015)، ارگانوکلره (Ali et al., 2014) و کاربامات استری (Ecobichon, 2001).

این ترکیبات به‌طور کلی دیرپا بوده و تجزیه طبیعی آن‌ها سال‌ها به طول می‌انجامد، بنابراین در محیط تجمع یافته و به‌راحتی در جو پراکنده می‌شوند. وجود عناصری مانند گوگرد، فسفر، نیتروژن، کلر، ید و فلوئور در ساختار آن‌ها باعث افزایش خاصیت خورندگی و تمایل شدید آن‌ها به واکنش با عناصر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌شود (Gupta, 2018). بر اساس تخمین‌های شیمی‌سنجی، می‌توان ادعا کرد که کودها و سموم کشاورزی از مخرب‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی به‌شمار می‌روند. این ترکیبات می‌توانند مستقیماً اسیدهای خورنده مختلفی را در محیط آزاد کنند (Buurma, 2017) و با سرعتی بیشتر از باران‌های اسیدی، موجب تخریب آثار سنگی شوند.

۳-۱۰. اسیدهای چرب و روغن‌ها

بخش قابل‌توجهی از آلاینده‌های زیست‌محیطی مربوط به گروهی از ترکیبات هیدروکربنی غیراشباع است که به اسیدهای چرب و روغن‌ها شهرت دارند. این ترکیبات به‌راحتی توسط جریان‌های ضعیف هوا جابه‌جا شده و به دلیل وجود پیوندهای ترانس غیراشباع (هرچند برخی از آن‌ها در حالت اشباع نیز وجود دارند) به‌سرعت بر روی سطوح مختلف رسوب می‌کنند (List et al., 2017). بخش عمده‌ای از این روغن‌های سبک در دسته اسیدهای ضعیف آلی قرار می‌گیرند (Kohlmeier, 2015) و به مرور زمان با ایجاد چسبندگی و کدری، سطوح سنگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. کارخانه‌های تولید روغن و صنایع غذایی از منابع اصلی انتشار این ترکیبات هستند و به‌طور مداوم اسیدهای چرب مختلفی مانند پروپیونیک اسید (Propionic acid, C_3)، ایزوبوتیریک اسید (Iso-butyric acid, i-C_4)، والریک اسید (Valeric acid, n-C_5)، هگزانوئیک اسید (Hexanoic acid, n-C_6)، هپتانوئیک اسید (Heptanoic acid, n-C_7) را به محیط آزاد می‌کنند.

۳-۱۱. اکسیدهای فلزی کاتالیزوری

در طبیعت، ساختارهای اندکی دارای خاصیت کاتالیزوری هستند و فرآیندهایی که از این مکانیسم بهره می‌برند، معمولاً سینتیک سریع‌تری داشته و محصولات پایدارتری از نظر ترمودینامیکی تولید می‌کنند. برخی اکسیدهای فلزی مانند مس، سرب، نیکل، کبالت، تالیم و کروم از جمله موادی هستند که خاصیت کاتالیزوری شدیدی دارند و اغلب دارای شبکه‌های بلوری منظم و نظام‌یافته‌ای می‌باشند (Omidvar, 2018). این ساختارهای بلوری منظم، بستری مناسب برای انجام واکنش‌های ناخواسته و نامتعارف ایجاد کرده و می‌توانند اثرات زیست‌محیطی مخربی داشته باشند. به‌عنوان مثال، تجمع اکسید سرب بر روی یک سطح می‌تولند باعث تشدید مکانیسم‌های رادیکالی و واکنش‌های اکسیداسیون-احیا شود (Busca, 2014-a; Zhou et al., 2016).

بسیاری از فرآیندهای مخرب زیست‌محیطی، به دلیل داشتن سینتیک کند، در شرایط عادی به زمان زیادی برای تکمیل نیاز دارند، اما در حضور کاتالیزورهای اکسید فلزی، این واکنش‌ها می‌توانند تنها در عرض چند روز اتفاق بیفتند. از نمونه‌های بارز این فرآیندها، اکسیداسیون گاز سولفید هیدروژن است که حتی در تولید صنعتی اسید سولفوریک نیز کاربرد دارد. بدون حضور کاتالیست، اکسیداسیون سولفید هیدروژن تقریباً غیرممکن است، اما ترکیبات گوگردی و مرکاپتان‌های (Mercaptan) کوچک در حضور اکسیدهای فلزی مانند سرب، کروم، مس و کبالت، به‌سرعت به اسیدهای قوی تبدیل می‌شوند و در مراحل پیشرفته‌تر حتی ترکیبات اسیدی دودکننده نیز ایجاد می‌گردند (Busca, 2014-b). علاوه بر این، اکسیدهای فلزی

می‌توانند به‌طور مستقیم نیز موجب تخریب شوند. در شرایط محیطی مناسب، این ترکیبات با جذب رطوبت و از طریق مکانیسم‌های جابه‌جایی، می‌توانند جایگزین کلسیم در ساختار سنگ‌های آهکی شوند و به این ترتیب، بافت سخت سنگ را به ساختاری شکننده و ترد تبدیل نمایند.

۳-۱۲. گونه‌های هتروسیکل (Heterocycles)

ساختارهای هتروسیکل شامل حلقه‌های آروماتیک یا غیرآروماتیکی هستند که در ترکیب خود عناصر غیرکربنی مانند اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، بور و فسفر دارند. این ترکیبات طیف وسیعی را شامل می‌شوند، از مولکول‌های کوچک گرفته تا درشت‌مولکول‌هایی با جرم مولکولی بالا. هتروسیکل‌ها نه‌تنها از نظر زیست‌محیطی موجب تغییر pH محیط، ایجاد اثرات خورنده، تشدید فرآیندهای اکسیداسیون و توسعه مکانیسم‌های رادیکالی می‌شوند، بلکه ویژگی مخربی دارند که در بسیاری از دیگر ساختارهای شیمیایی مشاهده نمی‌شود (Smid, 1977). یکی از ویژگی‌های منحصربه‌فرد و آسیب‌زای این ترکیبات، نقش آن‌ها در رشد بی‌رویه میکروارگانیسم‌ها است. در واقع، مقادیر بالای هتروسیکل‌ها در یک منطقه می‌توانند به‌عنوان منبع اولیه تأمین انرژی برای گونه‌های مختلفی از باکتری‌ها عمل کنند و موجب تکثیر غیرقابل‌کنترل آن‌ها شوند (Hegazi & Andersson, 2016). رشد و متابولیسم این میکروارگانیزم‌ها بر روی سطوح سنگی، به‌ویژه سنگ‌های کربناتی و آهکی، موجب ایجاد حفره‌ها و تخریب مکانیکی ساختارهای سنگی می‌شود. یکی از مهم‌ترین منابع تولیدکننده این ترکیبات، صنایع نفتی و پتروشیمی هستند که در فرآیندهای پالایش و تولید سوخت‌های فسیلی، مقادیر قابل‌توجهی از هتروسیکل‌ها را وارد محیط می‌کنند. در نتیجه، بالاترین غلظت این ترکیبات معمولاً در مناطق صنعتی و حاشیه‌ای تأسیسات نفتی و پتروشیمیایی مشاهده می‌شود (Polák & Janáček, 1989).

۳-۱۳. ساختارهای کاربازیدی و مرکاپتان‌ها

ساختارهای هتروژن مانند مرکاپتان‌ها و ترکیبات کاربازیدی از تجزیه، آتش‌سوزی و یا زوال طبیعی سایر ساختارهای آلی به وجود می‌آیند. این ترکیبات که معمولاً بوی نامطبوعی دارند، طیف وسیعی از مولکول‌های سبک تا ترکیبات سنگین با جرم مولکولی بالا را شامل می‌شوند. فعالیت‌هایی نظیر آتش زدن بقایای محصولات کشاورزی، زوال تدریجی این محصولات، یا رها کردن فضولات حیوانی می‌توانند مقادیر قابل‌توجهی از مرکاپتان‌ها (Mannervik, 1982) و ترکیبات کاربازیدی (Sandler & Karo, 1986) را در محیط آزاد نمایند. این ترکیبات معمولاً در نزدیکی دامداری‌ها و زمین‌های کشاورزی در نمونه‌های آبی و خاکی به‌وفور یافت می‌شوند. اهمیت این ساختارها از این جهت است که پس از آزاد شدن در محیط، می‌توانند به‌عنوان شبه کود عمل کرده و پوشش گیاهی را گسترش دهند. در نتیجه، رشد بی‌رویه علف‌های هرز و سایر گیاهان ریشه‌دار تسریع می‌شود (Fahim et al., 2010). این مسئله علاوه بر ایجاد عدم تعادل زیستی در منطقه، باعث آسیب‌رسانی جدی به ساختارهای سنگی می‌شود. ریشه این گیاهان با نفوذ به باریک‌ترین شیارها و ترک‌های موجود در بافت‌های کربناتی و آهکی، با رشد خود موجب اعمال فشار مکانیکی بر ساختارهای سنگی شده و به‌مرور زمان منجر به تخریب آن‌ها می‌گردد. در بلندمدت، این فرایند مکانیکی می‌تواند تخریب گسترده‌ای در آثار سنگی ایجاد کند، به‌ویژه در مناطقی که رشد پوشش گیاهی کنترل نمی‌شود.

٤. بحث و تحلیل روش‌های سنجش آلاینده‌ها

به‌طور کلی، ماهیت هر آنالیت تعیین می‌کند که از چه روشی برای شناسایی و اندازه‌گیری آن استفاده شود. بااین‌حال، در بسیاری از موارد می‌توان از چندین روش مختلف برای این منظور بهره برد. تاکنون، روش‌های گوناگونی برای شناسایی و اندازه‌گیری اکسیدهای نیتروژن، گوگرد و کربن در مقالات علمی منتشر شده است. از میان این روش‌ها، پایش‌های سنسوری به‌عنوان یکی از رایج‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای سنجش این گازهای سبک با خاصیت اسیدی شناخته می‌شوند و به‌طور مداوم در حال توسعه هستند. پیشرفت فناوری حسگرهای گازی به حدی رسیده است که امکان شناسایی و اندازه‌گیری غلظت این ترکیبات را به‌صورت بلادرنگ و در محل، بدون نیاز به تجهیزات آزمایشگاهی، فراهم می‌سازد (Zhang et al., 2018).

نمونه‌های تجاری حسگرهای گازی در شهرهای بزرگ جهان مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج حاصل از آنالیز آن‌ها به‌صورت گرافیکی از طریق بیلبوردهای بزرگ به شهروندان نمایش داده می‌شود. اساس کار این حسگرها بر یک واکنش ویژه شیمیایی استوار است که به‌طور مستقیم از طریق یک کمیت فیزیکی مانند تغییر جریان الکتریکی یا میزان کدورت سیستم اندازه‌گیری می‌شود. هر حسگر گازی دارای بخشی به نام پذیرنده است که در آن، یک برهم‌کنش اختصاصی شیمیایی با یک گونه مشخص رخ می‌دهد. در نتیجه این برهم‌کنش، یک تغییر فیزیکی درون ساختمان حسگر اتفاق می‌افتد که عمدتاً به روش‌های الکتریکی قابل اندازه‌گیری است (Pang et al., 2018).

در بیشتر حسگرها، گونه‌های گازی موردنظر مانند اکسیدهای نیتروژن، گوگرد و کربن با نفوذ به الکترولیت موجود در حسگر، موجب وقوع یک واکنش شیمیایی می‌شوند که نتیجه آن تغییر پتانسیل، تغییر جریان یا تغییر یک کمیت فیزیکی قابل اندازه‌گیری است (Regtien & Dertien, 2018). در بسیاری از موارد، واکنش شیمیایی درون حسگر برگشت‌پذیر بوده و سیستم می‌تواند با احیا شدن به حالت اولیه بازگردد. روش‌های مختلفی برای

احیای حسگر بسته به نوع آنالیت و ساختمان حسگر وجود دارد، ازجمله شویش حسگر، برهم‌کنش با یک واکنشگر، حرارت دادن یا قرار دادن آن در خلأ (Francioso, 2014). در برخی موارد، حسگرها به‌صورت یک‌بارمصرف طراحی شده و پس از اشباع شدن با آنالیت، قابلیت شناسایی و اندازه‌گیری خود را از دست می‌دهند. این حسگرها معمولاً ارزان‌تر هستند. از آنجا که طراحی یک حسگر نیازمند داشتن یک الگوی الکتروشیمیایی دقیق است و حسگر گازی باید دارای یک پیل الکتروشیمیایی میکرومتری باشد، نوآوری‌های انجام‌شده در سال‌های اخیر عمدتاً بر بهبود ساختمان این سل‌های الکتروشیمیایی متمرکز بوده است. تحقیقات در این حوزه به سمت تولید حسگرهایی با پاسخ سریع‌تر، ابعاد کوچک‌تر، قیمت ارزان‌تر، حساسیت بالاتر و تکرارپذیری بهتر هدایت شده است (Dong et al., 2017; Lee et al., 2018).

از ۳۰ سال گذشته تاکنون، تحقیقات گسترده‌ای پیرامون طراحی و اصلاح حسگرهای گازی انجام شده است. در سال ۱۹۹۳، نخستین حسگر گازی برای شناسایی و اندازه‌گیری مستقیم اکسیدهای گوگرد (SOx) توسط گالدیکاس (Galdikas) و همکارانش طراحی شد. این حسگر با استفاده از فیلم اکسید قلع و افزودنی‌های پلاتین و آنتیموان، حساسیت بالایی در شناسایی این گازها به دست آورد (Ambrazevičien et al., 1993). در همان سال، یان و همکارانش اولین حسگر اکسید گوگرد مبتنی بر فلز زیرکونیوم (Zirconia) و نمک‌های سولفات فلزی به‌عنوان الکترولیت را طراحی کردند که دقت و کارایی بالایی داشت (Yan et al., 1993). در سال ۱۹۹۴، پاتل و همکارانش یکی از نخستین حسگرهای گازی برای شناسایی و اندازه‌گیری دی‌اکسید کربن را توسعه دادند. در این حسگر از یک فیلم نازک اکسید ایندیم/قلع به‌عنوان بستر استفاده شد که دقت اندازه‌گیری را بهبود بخشید (Patel et al., 1994). همچنین در سال ۱۹۹۴، ویگلب نخستین حسگرهای گازی مبتنی بر نیمه‌رساناها را معرفی کرد که عملکرد موفقی در شناسایی و اندازه‌گیری اکسیدهای نیتروژن داشت. در این نوع حسگر از بسترهای نیمه‌رسانایی مانند: گالیم و سیلیسیوم، آلاییده با مقادیر اندکی از فلزاتی مانند پلاتین، استفاده شد (Wiegleb & Heitbaum, 1994).

بسیاری از حسگرها برای بهبود عملکرد از مایعات یونی به‌عنوان الکترولیت اصلاح‌شده یا از پلیمرهای مصنوعی به‌عنوان بستر سل استفاده کرده‌اند. پیشرفت‌های انجام‌شده در این حوزه به‌اندازه‌ای بوده که نانوساختارهای متنوعی به‌عنوان بستر حسگرها به کار رفته‌اند، ازجمله نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره و چنددیواره، اکسیدهای فلزی مانند روی، قلع، تنگستن و نیکل، نانوذرات طلا و نانوکامپوزیت‌های کربنی (Wan et al., 2018; Cichosz et al., 2018; Villarreal et al., 2017). پایش سنسوری، با امکان آنالیز مستقیم نمونه‌های گازی و شناسایی در لحظه و در محل، از مزایای مهم این روش محسوب می‌شود. با این‌حال، هزینه بالا و عمر کوتاه سطوح حسگرها که نیاز به تعویض یا احیا دارند، از چالش‌های اصلی این فناوری است و هزینه‌های نگهداری را افزایش می‌دهد (Jiang et al., 2018; Gao et al., 2017).

به دلیل محدودیت‌های موجود، دانشمندان روش‌های دیگری برای شناسایی و اندازه‌گیری این آلاینده‌ها ارائه کرده‌اند. برخی محققان با تغییر مبنای شناسایی سنسوری، امکان اندازه‌گیری آلاینده‌های گازی در محیط‌های آبی را فراهم کرده‌اند و به‌جای سنجش مستقیم گازهایی مانند CO_2، SO_2و NO_2 در هوا، یون‌های معادل آن‌ها مانند CO_3^{2-}، SO_4^{2-} و NO_3^-را در نمونه‌های آبی شناسایی می‌کنند (Ammam et al., 2010). این حسگرها زیرمجموعه حسگرهای یون‌گزین بوده و به‌طور اختصاصی به یون‌های خاصی پاسخ می‌دهند. مطالعات متعددی موفقیت حسگرهای پتانسیومتری، ولتامتری و آمپرومتری را در این زمینه گزارش کرده‌اند (Mahajan et al., 2017). علاوه بر پایش سنسوری، روش‌های دیگری نیز توسعه یافته که به دلیل توانایی شناسایی و اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های آلاینده، توجه بسیاری از دانشمندان را جلب کرده است. این روش‌ها عمدتاً مبتنی بر جداسازی با ستون‌های کروماتوگرافی هستند. برخلاف بسیاری از روش‌های تجزیه‌ای که تحت تأثیر پیچیدگی ماتریس نمونه و مزاحمت‌های آنالیزی قرار می‌گیرند، کروماتوگرافی با اعمال شرایط خاص بر ستون، این مشکلات را برطرف کرده و امکان شناسایی و اندازه‌گیری چندین گونه را در یک آزمایش فراهم می‌کند. به همین دلیل، استفاده از یون–کروماتوگرافی در تحقیقات علمی به‌طور گسترده رواج یافته است (Nesterenko & Paull, 2017).

هر دستگاه کروماتوگرافی یونی دارای یک ستون تبادل‌گر یونی است که پس از هر بار آنالیز، به‌راحتی بازیابی شده و به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. در این ستون، گونه‌های یونی با فاز ساکن برهم‌کنش داده و در نتیجه بازداری می‌شوند (Srinivasan, 2017). در مقابل، گونه‌های بدون بار یا دارای بار مشابه فاز ساکن، بدون بازداری از ستون خارج می‌شوند. به همین دلیل، دو نوع ستون تبادل‌گر یونی طراحی شده است: ستون‌های آنیونی برای جداسازی یون‌های باردار مثبت و ستون‌های کاتیونی برای بازداری و جداسازی یون‌های باردار منفی (Zhang et al., 2017). شناسایی و اندازه‌گیری سورفکتنت‌های شیمیایی چالشی پیچیده بوده و تنها با روش‌های تجزیه‌ای محدودی قابل انجام است. این ترکیبات به دلیل ناپایداری حرارتی، برای کروماتوگرافی گازی مناسب نیستند و از آنجا که در اغلب حلال‌ها و محیط‌ها انحلال‌پذیری بالایی دارند، تشخیص آن‌ها با کروماتوگرافی مایع نیز دشوار است. با این حال، روش‌های تجزیه‌ای مدرن امکان شناسایی غیرمستقیم این ترکیبات را فراهم کرده‌اند. از جمله این روش‌ها می‌توان به

روش‌های پالس پلاروگرافی (Pulse polarography) و پتانسیومتری (Potentiometry) اشاره کرد (Jacobsen & Lindseth, 1976; Krouská et al., 2017).

روش‌های تجزیه‌ای متعددی برای شناسایی سموم، کودها و آفت‌کش‌های کشاورزی توسعه یافته‌اند که امکان اندازه‌گیری بنیان‌های آنیونی را فراهم می‌سازند (Crompton, 1989). با این حال، روش‌هایی که هزینه کمتر و عملکرد ساده‌تری دارند، رایج‌تر هستند. در این میان، روش‌های پتانسیومتری به طور گسترده برای شناسایی و اندازه‌گیری آنیون‌های این ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند (Telting-Diaz & Qin, 2006). از سال ۱۹۵۹ تاکنون، تحقیقات گسترده‌ای پیرامون شناسایی و اندازه‌گیری اسیدهای چرب و روغن‌ها در محیط‌های زیستی و صنعتی انجام شده است؛ اما نقطه عطف این پژوهش‌ها در سال ۱۹۶۷ رخ داد، زمانی که روش‌های خودکار آنالیز تجزیه‌ای با استفاده از تکنیک آنالیز تزریق جریان (Flow Injection Analysis-FIA) معرفی شدند. این روش که برای تعیین مقادیر اسیدهای چرب زنجیره کوتاه کارآمد بود، به‌سرعت در مراکز صنعتی و محافل علمی مورد توجه قرار گرفت و به‌عنوان یک تکنیک ویژه در کروماتوگرافی توسعه یافت (Grütz, 1967). طیف وسیعی از ترکیبات آلی-فلزی و اکسیدهای فلزی که در واکنش‌های شیمیایی آلی نقش کاتالیزوری داشته و تأثیرات مخربی بر سنگ‌های کربناتی می‌گذارند، با استفاده از روش‌های معمول تجزیه‌ای مانند طیف‌سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy-AAS) قابل شناسایی و سنجش هستند.

۵. جمع‌بندی

مسئله آلاینده‌های زیست‌محیطی یکی از چالش‌های زندگی مدرن است که علاوه بر ایجاد بحران‌های زیستی، به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه، میراث فرهنگی را نیز در معرض فرسایش و تهدید قرار داده است. ورود ترکیبات شیمیایی به محیط زیست زمانی اهمیت می‌یابد که غلظت آن‌ها از حد مشخصی فراتر رفته و به آستانه بحرانی برسد. آلاینده‌های محیطی در سه حالت گاز، مایع و جامد می‌توانند اثرات مخربی داشته باشند. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که انواع ترکیبات آلاینده‌ای که به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم در تخریب سنگ‌های آهکی نقش دارند، در ۱۳ دسته اصلی قرار می‌گیرند: گازهای سبک با بنیان اسیدی، ترکیبات شیمیایی فرار، حلال‌های شیمیایی، ترکیبات پایدار محیطی، ترکیبات آروماتیک چندحلقه‌ای، ساختارهای آروماتیک هالوژن‌دار، ترکیبات اکسنده و کاهنده با فشار بخار پایین، سورفکتانت‌های شیمیایی، سموم، کودها و آفت‌کش‌های کشاورزی، اسیدهای چرب و روغن‌ها، اکسیدهای فلزی کاتالیزوری، گونه‌های هتروسیکل و ساختارهای کاربازیدی و مرکاپتان‌ها.

این ترکیبات می‌توانند باعث فرسایش سنگ‌های آهکی شوند که ماده اصلی سازنده بسیاری از آثار سنگی در محوطه‌های تاریخی است. گازهای سبک با بنیان اسیدی مانند دی‌اکسید گوگرد، مونو و دی‌اکسید نیتروژن و مونو و دی‌اکسید کربن از عوامل اصلی باران اسیدی هستند. ترکیبات فرار و حلال‌های شیمیایی، با تولید گونه‌های واکنش‌پذیر، موجب تخریب بافت‌های کربناتی می‌شوند. ترکیبات پایدار محیطی، در طولانی‌مدت، باعث حذف بخش‌های کربناتی از سنگ‌ها می‌شوند. ترکیبات آروماتیک نیز در حضور نور خورشید و رطوبت، اسید هیدروکلریک و اسید هیدروبرومیک آزاد کرده و به فرسایش آثار تاریخی کمک می‌کنند. ترکیبات اکسنده و کاهنده می‌توانند با جانشینی در ساختارهای سخت آهکی، آن‌ها را به موادی شکننده‌تر تبدیل کنند. علاوه بر این، سورفکتانت‌های شیمیایی از طریق بخش‌های قطبی خود می‌توانند کاتیون کلسیم را از ساختارهای کربناتی جدا کنند. کودها و سموم کشاورزی نیز از مخرب‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شوند که می‌توانند مستقیماً اسیدهای خورنده تولید کرده و به بافت‌های آهکی آسیب برسانند.

با شناخت دقیق انواع آلاینده‌ها و سنجش آن‌ها در مجاورت آثار تاریخی سنگی، می‌توان تصمیمات مؤثرتری برای کاهش مخاطرات زیست‌محیطی و حفاظت بهینه از این آثار اتخاذ کرد. این اقدام نه‌تنها به کاهش آسیب‌های ناشی از آلاینده‌ها کمک می‌کند، بلکه به صیانت از میراث فرهنگی نیز روند معقول‌تری می‌بخشد. تاکنون تحقیقات گسترده‌ای برای شناسایی و اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست‌محیطی انجام شده و روش‌های متنوعی برای جداسازی، آماده‌سازی نمونه، شناسایی آنالیت و اندازه‌گیری دستگاهی معرفی شده است. انتخاب روش مناسب برای اندازه‌گیری آلاینده‌ها به ماهیت هرگونه آلاینده بستگی دارد. در بسیاری از موارد، چندین تکنیک مختلف برای شناسایی و اندازه‌گیری یک آنالیت قابل استفاده است. عواملی همچون هزینه آنالیز، دقت و حساسیت دستگاه، ماهیت فیزیکی آنالیت (جامد، مایع یا گاز) و میزان پیچیدگی ماتریس نمونه در تعیین روش مناسب نقش اساسی دارند.

در سنجش گازها، پایش سنسوری به‌عنوان یکی از متداول‌ترین و کارآمدترین روش‌ها شناخته می‌شود. حسگرها و حس‌گرهای گازی به‌طور مداوم در حال توسعه هستند و امروزه از نانوساختارهای اصلاح‌شده با ابعاد نانومتری در طراحی آن‌ها استفاده می‌شود. پایش سنسوری این امکان را فراهم می‌آورد که آلاینده‌های منتشره در هوا به‌صورت مستقیم، لحظه‌ای و در هر مکانی شناسایی و اندازه‌گیری شوند. علاوه بر این، حسگرهای یون‌گزین که در محیط‌های آبی نیز کاربرد دارند، می‌توانند آلاینده‌های هوایی که وارد منابع آبی شده‌اند را شناسایی و اندازه‌گیری کنند. ازجمله روش‌های مورد استفاده در این حوزه، می‌توان به روش‌های پتانسیومتری، ولتامتری و آمپرومتری اشاره کرد. علاوه بر پایش سنسوری، روش‌های

جداسازی مبتنی بر کروماتوگرافی نیز در شناسایی و اندازه‌گیری یون‌های آلاینده نقش مهمی ایفا می‌کنند. کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography-GC)، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High Performance Liquid Chromatography-HPLC)، کروماتوگرافی لایه نازک (Thin Layer Chromatography-TLC) و کروماتوگرافی کاغذی (Paper Chromatography-PC) از جمله روش‌های پرکاربرد در این زمینه هستند که امکان تجزیه‌وتحلیل دقیق و هم‌زمان آلاینده‌ها را فراهم می‌سازند.

مشارکت نویسندگان: در این مقاله نویسنده اول و دوم هر یک به میزان ۵۰ ٪ مسئول ایده‌پردازی، جمع آوری و تحلیل داده‌ها بودند. همچنین نویسندگان به‌طور مساوی در خواندن و تأیید نسخه نهایی مقاله پیش از ارسال به مجله مشارکت داشتند و مسئولیت کامل در قبال صحت و اصالت مطالب را می‌پذیرند.

حامیان مادی و معنوی: این پژوهش با حمایت مالی و معنوی پایگاه میراث جهانی پاسارگاد به انجام رسیده است و تامین کنندگان در طراحی مطالعه، در جمع‌آوری، تجزیه و تحلیل یا تفسیر داده‌ها، در نوشتن مقاله یا در تصمیم‌گیری برای انتشار نتایج نقشی نداشتند.

تضاد منافع: نویسندگان هیچ گونه تضاد منافع را اعلام نمی کنند

دسترسی به داده ها و مواد: داده‌های خام پشتیبانی کننده نتایج این مقاله در صورت درخواست، توسط نویسندگان در دسترس قرار خواهد گرفت.

References

Aghav, R. M., Kumar, S., & Mukherjee, S. N. (2011). Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. *Journal of Hazardous Materials, 188*(1), 67. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.067

Ali, U., Syed, J. H., Malik, R. N., Katsoyiannis, A., Li, J., Zhang, G., & Jones, K. C. (2014). Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review. *Science of The Total Environment, 476–477*, 705. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.107

Ambrazevičien, V., Galdikas, A., Grebinskij, S., Mironas, A., & Tvardauskas, H. (1993). Gas-sensing properties of chemically deposited SnOx films doped with Pt and Sb. *Sensors and Actuators B: Chemical, 17*(1), 27. https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85180-I

Ammam, M., Keita, B., Nadjo, L., & Fransaer, J. (2010). Nitrite sensor based on multilayer film of Dawson-type tungstophosphate α-K7[H4PW18O62]·18H2O immobilized on glassy carbon. *Talanta, 80*(5), 2132. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.11.020

Amoroso, G. G., & Vasco, F. (1983). *Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation, and protection*. Elsevier.

Anan'ev, V., Miklin, M., & Kriger, L. (2014). Reactions of atomic oxygen with the chlorate ion and the perchlorate ion. *Chemical Physics Letters, 607*, 39. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.05.038

Armarego, W. L. F. (2017). *Chapter 3 - Purification of organic chemicals*. In *Purification of laboratory chemicals* (8th ed., pp. 95). Butterworth-Heinemann.

Ayas, N. (2018). *Solvent materials*. In I. Dincer (Ed.), *Comprehensive energy systems* (Vol. 2, p. 368). Elsevier.

Baig, N., & Sajid, M. (2017). Applications of layered double hydroxides based electrochemical sensors for determination of environmental pollutants: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry, 16*, 1. https://doi.org/10.1016/j.teac.2017.10.003

Barbaro, S., Caracausi, R., Chaix, B., Chisesi, R. M., Cognata, G., & Lorusso, L. C. (2007). Setting up of a protocol of environmental research for the preservation and right exploitation of the cultural heritage. *Conservation Science in Cultural Heritage: Historical Technical Journal, 7*(1).

Busca, G. (2014-a). Metal catalysts for hydrogenations and dehydrogenations. In *Heterogeneous catalytic materials* (pp. 297). Elsevier.

Busca, G. (2014-b). Metal oxides as acid-base catalytic materials. In *Heterogeneous catalytic materials* (pp. 103). Elsevier.

Buurma, N. J. (2017). Aggregation and reactivity in aqueous solutions of cationic surfactants and aromatic anions across concentration scales. *Current Opinion in Colloid & Interface Science, 32*, 69. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.10.005

Chollet, A., Maveyraud, L., Lherbet, C., & Bernardes-Génisson, V. (2018). An overview on crystal structures of Inh A protein: Apo-form, in complex with its natural ligands and inhibitors. *European Journal of Medicinal Chemistry, 146*, 318. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.01.047

Cichosz, S., Masek, A., & Zaborski, M. (2018). Polymer-based sensors: A review. *Polymer Testing, 67*, 342. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.024

Clarkson, T. W. (2001). Inorganic and organometal pesticides. In R. I. Krieger (Ed.), *Handbook of pesticide toxicology* (2nd ed., p. 1357). Academic Press.

Crompton, T. R. (1989). Analysis for anions and cations. In *Analysis of seawater* (pp. 31). Butterworth-Heinemann.

Cseri, L., Razali, M., Pogany, P., & Szekely, G. (2018). Organic solvents in sustainable synthesis and engineering. In *Green chemistry* (pp. 513). Elsevier.

Donahue, N. M. (2018). Air pollution and air quality. In *Green chemistry* (pp. 151). Elsevier.

Dong, H., Wang, L., Zhou, L., Hou, T., & Li, Y. (2017). Theoretical investigations on novel SiC5 siligraphene as gas sensor for air pollutants. *Carbon, 113*, 114. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.029

Ecobichon, D. J. (2001). Carbamate insecticides. In R. I. Krieger (Ed.), *Handbook of pesticide toxicology* (2nd ed., p. 1087). Academic Press.

Fahim, M. A., Alsahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2010). Acid gas processing and mercaptans removal. In *Fundamentals of petroleum refining* (pp. 377). Elsevier.

Francioso, L. (2014). Chemiresistor gas sensors using semiconductor metal oxides. In K. C. Honeychurch (Ed.), *Nanosensors for chemical and biological applications* (pp. 101). Woodhead Publishing.

Gao, H., Wei, D., Lin, P., Liu, C., Sun, P., Shimanoe, K., Yamazoe, N., & Lu, G. (2017). The design of excellent xylene gas sensor using Sn-doped NiO hierarchical nanostructure. *Sensors and Actuators B: Chemical, 253*, 1152. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.177

Gao, Q., Chen, W., Chen, Y., Werner, D., Cornelissen, G., Xing, B., Tao, S., & Wang, X. (2016). Surfactant removal with multiwalled carbon nanotubes. *Water Research, 106*, 531. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.027

Grütz, P. W. E. (1967). Volatile fatty acid determination by automatic analysis. *Water Research, 1*(5), 319. https://doi.org/10.1016/0043-1354(67)90029-2

Gupta, P. K. (2018). Pesticides (agrochemicals). In *Illustrated toxicology* (p. 165). Academic Press.

Gupta, P., Lakes, A., & Dziubla, T. (2016). A free radical primer. In *Oxidative stress and biomaterials* (p. 1). Academic Press.

Hackney, S. (1984). The distribution of gaseous air pollution within museums. *Studies in Conservation, 29*(3), 105.

Hegazi, A. H., & Andersson, J. T. (2016). Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as source diagnostics of petroleum pollutants in the marine environment. In S. A. Stout & Z. Wang (Eds.), *Standard handbook oil spill environmental forensics* (2nd ed., p. 313). Academic Press.

Ifegwu, O. C., & Anyakora, C. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Exposure. In G. S. Makowski (Ed.), *Advances in clinical chemistry* (Vol. 72, p. 277). Elsevier.

Innes, R. (2013). Economics of agricultural residuals and overfertilization: Chemical fertilizer use, livestock waste, manure management, and environmental impacts. In J. F. Shogren (Ed.), *Encyclopedia of energy, natural resource, and environmental economics* (p. 50). Elsevier.

Jacobsen, E., & Lindseth, H. (1976). Effects of surfactants in differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta, 86*, 123. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83025-7

Jiang, Y., Liang, P., Huang, X., & Ren, Z. J. (2018). A novel microbial fuel cell sensor with a gas diffusion biocathode sensing element for water and air quality monitoring. *Chemosphere, 203*, 21. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.169

Johnson, D. (2005). Pollutants | Persistent organic (POPs). In D. Hillel (Ed.), *Encyclopedia of soils in the environment* (p. 264). Elsevier.

Kohlmeier, M. (2015). Fatty acids. In *Nutrient metabolism* (2nd ed., p. 111). Academic Press.

Krouská, J., Pekař, M., Klučáková, M., Šarac, B., & Bešter-Rogač, M. (2017). Study of interactions between hyaluronan and cationic surfactants by means of calorimetry, turbidimetry, potentiometry and conductometry. *Carbohydrate Polymers, 157*, 1837. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.069

Kumar, P., Kim, K.-H., & Deep, A. (2015). Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. *Biosensors and Bioelectronics, 70*, 469. https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066

Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C., & Sarukkalige, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere, 148*, 336. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036

Lee, S. W., Lee, W., Lee, D., Choi, Y., Kim, W., Park, J., Lee, J. H., Lee, G., & Yoon, D. S. (2018). A simple and disposable carbon adhesive tape-based NO2 gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical, 266*, 485. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.161

Li, J.-D., Cai, Y.-Q., Shi, Y.-L., Mou, S.-F., & Jiang, G.-B. (2007). Determination of sulfonamide compounds in sewage and river by mixed hemimicelles solid-phase extraction prior to liquid chromatography–spectrophotometry. *Journal of Chromatography A, 1139*(2), 178–184.

Likens, G. E. (2013). Acid rain. In *Fundamentals of ecosystem science* (p. 259). Academic Press.

Linert, W., Holzweber, M., & Schmid, R. (2014). Solvent effects on chemical reactivity. In G. Wypych (Ed.), *Handbook of solvents* (2nd ed., p. 753). ChemTec Publishing.

List, G. R., Kenar, J. A., & Moser, B. R. (2017). History of fatty acids chemistry. In M. U. Ahmad (Ed.), *Fatty acids* (p. 1). AOCS Press.

Lorenzo, M., Campo, J., & Picó, Y. (2018). Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 103*, 137. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003

Mahajan, R. K., Kaur, R., Miyake, H., & Tsukube, H. (2007). Zn(II) complex-based potentiometric sensors for selective determination of nitrate anion. *Analytica Chimica Acta, 584*(1), 89. https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.11.011

Mannervik, B. (1982). Mercaptans. In W. B. Jakoby, J. R. Bend, & J. Caldwell (Eds.), *Metabolic basis of detoxication* (p. 185). Academic Press.

Marinovich, M., Viviani, B., & Galli, C. L. (1994). The predominant role of surfactants in the modulation of toxicity of detergent products: An in vitro analysis of shampoos. *Toxicology in Vitro, 8*(1), 91. https://doi.org/10.1016/0887-2333(94)90212-7

Mathieu, Y., Tzanis, L., Soulard, M., Patarin, J., Vierling, M., & Molière, M. (2013). Adsorption of SOx by oxide materials: A review. *Fuel Processing Technology, 114*, 81. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019

Miniero, R., Iamiceli, A. L., & De Felip, E. (2015). Persistent organic pollutants. In *Reference module in earth systems and environmental sciences*. Elsevier.

Morrison, R. D., Vavricka, E. A., & Duncan, P. B. (1964). Perchlorate. In *Environmental forensics* (p. 167). Academic Press.

Motherwell, W. B., & Crich, D. (1992). Substitution reactions. In *Free radical chain reactions in organic synthesis* (p. 29). Academic Press.

Nesterenko, P. N., & Paull, B. (2017). Ion chromatography. In S. Fanali, P. R. Haddad, C. F. Poole, & M.-L. Riekkola (Eds.), *Liquid chromatography* (2nd ed., p. 205). Elsevier.

Okumura, S., Umehara, S., Fujii, Y., Nomura, M., Kaneshiki, T., Ozawa, M., & Kishimoto, T. (2015). Separation of calcium-48 isotope by crown ether chromatography using ethanol/hydrochloric acid mixed solvent. *Journal of Chromatography A, 1415*, 67. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.057

Omidvar, A. (2018). Catalytic role of transition metals supported on niobium oxide in O2 activation. *Applied Surface Science, 434*, 1239. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.239

Pang, X., Shaw, M. D., Gillot, S., & Lewis, A. C. (2018). The impacts of water vapour and co-pollutants on the performance of electrochemical gas sensors used for air quality monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical, 266*, 674. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.144

Patel, N. G., Makhija, K. K., & Panchal, C. J. (1994). Fabrication of carbon dioxide gas sensor and its alarm system using indium tin oxide (ITO) thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical, 21*(3), 193. https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01247-4

Polák, J., & Janáček, L. (1989). Application of polarography in petrochemical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 8*(4), 145. https://doi.org/10.1016/0165-9936(89)85025-3

Porras, S. P., Hartonen, M., Ylinen, K., Tornaeus, J., Tuomi, T., & Santonen, T. (2018). Environmental and occupational exposure to resorcinol in Finland. *Toxicology Letters*. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.03.027

Rao, N. N., & Dube, S. (1996). Photocatalytic degradation of mixed surfactants and some commercial soap/detergent products using suspended TiO2 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 104*(3), L197. https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00259-6

Regtien, P., & Dertien, E. (2018). Inductive and magnetic sensors. In *Sensors for mechatronics* (2nd ed., p. 145). Elsevier.

Ricciardi, M., Faggiano, A., Pironti, C., Motta, O., Carotenuto, M., Comite, V., Fermo, P., & Proto, A. (2022). Analysis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) and other main components in black crusts collected from the Monumental Cemetery of Milan (Italy). *Journal of Physics: Conference Series, 2204*, 012027. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2204/1/012027

Rizzo, G., D'Agostino, F., Megna, B., Parlapiano, M., & Ercoli, L. (2007). Assessment of the conservation state of stone materials in relation to the level of environmental pollution in the conservation place. *Conservation Science in Cultural Heritage, 7*(1).

Rovella, N., Aly, N., Comite, V., Randazzo, L., Fermo, P., Barca, D., Alvarez de Buergo, M., & La Russa, M. F. (2020). The environmental impact of air pollution on the built heritage of historic Cairo (Egypt). *Science of the Total Environment*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142905

Sandler, S. R., & Karo, W. (1986). Semicarbazides. In *Organic functional group preparations* (2nd ed., p. 213). Academic Press.

Schroot, B., & Heggland, R. (2005). Natural gas migration to the near-surface environment as an analogue to potential leakage of CO2—detection and mechanisms. In *Greenhouse gas control technologies 7* (p. 2289). Elsevier Science Ltd.

Singha, A., Arfin, T., Mathew, N., & Tirpude, A. (2024). The significance of air pollution in the process of stone deterioration. *Innovation of Chemistry & Materials for Sustainability, 1*(1), 066–075. https://insuf.org/journal/icms

Smid, J. (1977). Solute binding to polymers containing macro heterocyclic rings. In S. Penczek (Ed.), *Polymerization of heterocycles (ring opening)* (p. 343). Pergamon.

Song, L., Xu, Z., Kang, J., & Cheng, J. (1997). Analysis of environmental pollutants by capillary electrophoresis with emphasis on micellar electrokinetic chromatography. *Journal of Chromatography A, 780*(1), 297. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00365-8

Srinivasan, K. (2017). Ion chromatography instrumentation for water analysis. In S. Ahuja (Ed.), *Chemistry and water* (p. 329). Elsevier.

Starek-Świechowicz, B., Budziszewska, B., & Starek, A. (2017). Hexachlorobenzene as a persistent organic pollutant: Toxicity and molecular mechanism of action. *Pharmacological Reports, 69*(6), 1232. https://doi.org/10.1016/j.pharep.2017.06.013

Sun, J.-L., Zeng, H., & Ni, H.-G. (2013). Halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment. *Chemosphere, 90*(6), 1751. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.094

Telting-Diaz, M., & Qin, Y. (2006). Potentiometry. In S. Ahuja & N. Jespersen (Eds.), *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 47, p. 625). Elsevier.

Tondeur, Y., & Hart, J. (2009). Ultratrace extraction of persistent organic pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, 28*(10), 1137. https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.009

Toohey, D. (2015). Stratospheric chemistry topics: Halogens. In G. R. North, J. Pyle, & F. Zhang (Eds.), *Encyclopedia of atmospheric sciences* (2nd ed., p. 215). Academic Press.

Twigg, M. V. (2013). Advanced integrated exhaust aftertreatment systems and the mechanisms of NOx emissions control. In *Internal combustion engines: Performance, fuel economy and emissions* (p. 219). Woodhead Publishing.

Valentini, F., Allegrini, I., Colasanti, I., Zaratti, C., Macchia, A., Barandoni, C., & Neri, A. (2025). Preliminary assessment of air pollution in the Archaeological Museum of Naples (Italy): Long-term monitoring of nitrogen dioxide and nitrous acid. *Preprints*. https://doi.org/10.20944/preprints202502.1737.v1

Vega, M., Nerenberg, R., & Vargas, I. T. (2018). Perchlorate contamination in Chile: Legacy, challenges, and potential solutions. *Environmental Research, 164*, 316. https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.02.034

Villarreal, C. C., Pham, T., Ramnani, P., & Mulchandani, A. (2017). Carbon allotropes as sensors for environmental monitoring. *Current Opinion in Electrochemistry, 3*(1), 106. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.004

Wallace, L. A. (1993). Volatile organic chemicals. In M. Corn (Ed.), *Handbook of hazardous materials* (p. 713). Academic Press.

Wan, H., Yin, H., Lin, L., Zeng, X., & Mason, A. J. (2018). Miniaturized planar room temperature ionic liquid electrochemical gas sensor for rapid multiple gas pollutants monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical, 255*, 638. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.109

Wang, Z. (2018). Energy and air pollution. In I. Dincer (Ed.), *Comprehensive energy systems* (p. 909). Elsevier.

Watt, J., Tidblad, J., Kucera, V., & Hamilton, R. (2009). *The effects of air pollution on cultural heritage* (Vol. 6). Springer.

Wiegleb, G., & Heitbaum, J. (1994). Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic. *Sensors and Actuators B: Chemical, 17*(2), 93. https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87035-7

Xin, K., Chen, J., & Soyol-Erdene, T. (2023). Formation mechanism and source apportionment of nitrate in atmospheric aerosols. *APN Science Bulletin, 13*, 102. https://doi.org/10.30852/sb.2023.2225

Yan, Y., Shimizu, Y., Miura, N., & Yamazoe, N. (1993). Characteristics and sensing mechanism of SOx sensor using stabilized zirconia and metal sulphate. *Sensors and Actuators B: Chemical, 12*(2), 77. https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)80001-R

Yıldız, İ. (2018). Fossil fuels. In I. Dincer (Ed.), *Comprehensive energy systems* (p. 521). Elsevier.

Zhang, K., Cao, M., Lou, C., Wu, S., Zhang, P., Zhi, M., & Zhu, Y. (2017). Graphene-coated polymeric anion exchangers for ion chromatography. *Analytica Chimica Acta, 970*, 73. https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.015

Zhang, Y., Chen, D., Wang, S., & Tian, L. (2018). A promising trend for field information collection: An air-ground multi-sensor monitoring system. *Information Processing in Agriculture, 5*(2), 224. https://doi.org/10.1016/j.inpa.2018.02.002

Zhou, L., Li, C., Zhao, L., Zeng, G., Gao, L., Wang, Y., & Yu, M. (2016). The poisoning effect of PbO on Mn-Ce/TiO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature. *Applied Surface Science, 389*, 532. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.136

Zhu, R., Zhu, J., Ge, F., & Yuan, P. (2009). Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Management, 90*(11), 3212. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.015

Zimdahl, R. L. (2018). Herbicides and the environment. In *Fundamentals of weed science* (5th ed., p. 557). Academic Press.

Fadaei, H. & Ismailzadeh, A. (2025). A Review of Identification, Measurement, and Classification Methods for Environmental Pollutants Affecting the Erosion of Stone Heritage. *Journal of research on Archaeometry, 11*(1), 447. DOI: 10.61882/jra.2025.11.112