

## تعیین مقدار گونه‌های بوزای آب در سد امیر کبیر با استفاده از روش ریز استخراج با فاز جامد اصلاح شده - کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی

امیر سالمی<sup>۱\*</sup>، پگاه فلاحی<sup>۲</sup>، عبدالرضا کرباسی<sup>۳</sup>

۱-استادیار گروه آلاینده‌های محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی

۲-کارشناس ارشد مدیریت محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، دانشگاه شهید بهشتی pefaenviro@yahoo.com

۳-استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران akarbas@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۸۸/۱۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۸۹/۳/۱۸

### چکیده

در این مقاله روش ریز استخراج با فاز جامد درون لوله‌ای اصلاح شده همراه با کروماتوگرافی گازی با آشکارساز طیف سنجی جرمی (GC-MS) برای اندازه‌گیری ترکیبات بوزای آب معرفی و استفاده شده است. ژئوسمین، ۲-متیل ایزو بورنئول، ۲-ایزوپروپیل-۳-متوکسی پیرازین، ۲-ایزوبوتیل-۳-متوکسی پیرازین و ۲ و ۶-تری کلروآنیزول از مهم‌ترین ترکیبات بوزای آب هستند که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در روش مورد استفاده، جذب گونه‌ها از طریق عبور گسسته حجم‌های کوچکی از فضای فوقانی محلول نمونه از لوله‌های موبینه هم مرکز با سطح داخلی پوشیده از جاذب صورت گرفت و پس از جذب با حلال مناسب ۲ میکرولیتر از نمونه جذب شده به دستگاه GC-MS تزریق شد. شناسایی گونه‌های جداسازی شده بوسیله تطابق زمان بازداری و هم چنین الگوی طیف جرمی (فراوانی نسبی یون‌های برگزیده) انجام شد. مقدار کمی گونه‌ها با استفاده از کروماتوگرام جرمی استخراج شده بر اساس پرشدت‌ترین یون اختصاصی هر گونه، تعیین شد. مهم‌ترین مشخصه‌های مؤثر بر کیفیت استخراج بررسی و با روشهای دیگر مقایسه شدند. تکرار پذیری به دست آمده بر اساس انحراف استاندارد نسبی ۵ بار تکرار بین ۳/۶ تا ۹/۵٪ بود. محدوده خطی مطلوب (از غلظت ۵ تا  $1000 \text{ ng L}^{-1}$ ) و حساسیت مناسب (حد تشخیص از ۰/۹ تا  $2/4 \text{ ng L}^{-1}$ )، کم هزینه بودن، سهولت ساخت و استفاده از ابزار استخراج را می‌توان از مزایای این روش برشمرد.

### کلید واژه

تجزیه زیست محیطی، آب، ترکیبات بوزای آب، ریزاستخراج، کروماتوگرافی گازی

### سر آغاز

طعم و بوی آبهای سطحی و بویژه مخازن آب آشامیدنی از جمله مهم‌ترین مشکلاتی است که در این چنین محیط‌هایی وجود دارد. ژئوسمین<sup>۱</sup>، GSM و ۲-متیل ایزوبورنئول<sup>۲</sup>، MIB مهم ترین عوامل ایجاد بوی ماندگی و همچنان بوی خاک هستند که از آبهای راکد به مشام می‌رسد (Mallevalle and Suffet, 1987). GSM و MIB با باکتری‌هایی از خانواده اکتینوماست‌ها<sup>۳</sup> و همچنین برخی از جلبک‌های آبی-سبز<sup>۴</sup> تولید می‌شوند که در بسیاری از منابع آب وجود دارند. در کنار این دو ماده، ۴،۴،۲-تری کلرو آنیزول<sup>۵</sup>، TCA، ۲-ایزوپروپیل-۳-متوکسی پیرازین<sup>۶</sup> IPMP و ۲-ایزوبوتیل-۳-متوکسی

پیرازین<sup>۷</sup> IBMP، هم به عنوان عوامل ایجاد بو در آب معرفی شده‌اند (Shin and Ahn, 2004). منشاء اصلی TCA متیله شدن زیستی<sup>۸</sup> تری کلروفنل<sup>۹</sup> است (Nystrom, et al., 1992) و IPMP و BMP متابولیت‌های<sup>۱۰</sup> اکتینوماست‌ها و باکتری‌های خاک هستند (Bagheri and Salemi, 2006).

اثر نامطلوب این مواد تنها شامل آب نیست و گزارش‌های متعددی از حضور آنها در نمونه‌های جامد و مایع دیگری از قبیل نوشیدنی‌ها<sup>۱۱</sup> (Aung and Jenner, 2004 and Lizarraga, et al., 2004)، آب میوه (Zierler, et al., 2004)، گوشت گربه ماهی<sup>۱۲</sup> (Grimm, et al., 2004) و چغندر قند<sup>۱۳</sup> (Marsili, et al., 1994) منتشر شده است. غلظت‌های متعددی به عنوان آستانه بوزایی<sup>۱۴</sup> این مواد گزارش شده

بسیار مناسبی را (به طور همزمان) در اختیار می‌گذارد، پرکاربردترین بوده است. با وجود این سایر آشکارسازهای GC از قبیل FID (Lloyd, Riu, et al., 1998)، AED (Campillo, et al., 2004) و ECD (Riu, et al., 2000) نیز برای تشخیص و اندازه‌گیری ترکیبات بوزا به کار رفته‌اند.

برخلاف روش جداسازی ترکیبات بوزای آب که منحصر به GC است، اغلب روش‌های آماده‌سازی و استخراج در اندازه‌گیری این ترکیبات استفاده شده‌اند.

به طور کلی می‌توان گفت که هر روش تجزیه‌ای که برای اندازه‌گیری، یا شناسایی این ترکیبات به کار می‌رود باید امکان تشخیص مقادیری در حد  $ng L^{-1}$  را فراهم کند. طی سه دهه ۷۰ تا ۹۰ میلادی، عربان‌سازی در حلقه بسته  $^{17}C$ ، CLSA، متداول‌ترین و فراوان‌ترین روش گزارش شده برای استخراج و تغلیظ گونه‌های بوزای موجود در آب و بویژه GSM و MIB بوده است (Grob and Zurcher, 1976) و امروزه نیز در اندازه‌گیری‌های روزمره کاربرد فراوانی دارد.

استخراج مایع-مایع  $^{18}LLE$ ، از جمله‌ی قدیمی‌ترین فنون استخراج است که در تجزیه گونه‌های بوزا نیز استفاده شده است (Lundgren, et al., 1989). سهولت انجام، تکرارپذیری مناسب و حساسیت بالا از مزایای عمده این روش هستند. استخراج با فاز جامد  $^{19}$ ، SPE نیز از جمله‌ی روش‌های توانمند و معتبر شیمی تجزیه است که در استخراج گونه‌های بوزا از آب استفاده شده است (Wigilius, et al., 1987). سایر روش‌های استخراج و تغلیظ گونه‌های بوزا عبارتند از: ریزاستخراج با فاز جامد  $^{20}$ ، SPME (Diaz, et al., 2005)، تهی کردن و به دام انداختن  $^{21}$ ، PT (Salemi, et al., 2006)، استخراج با میله همزن دارای پوشش جاذب  $^{22}$ ، SBSE (Benanou, et al., 2003) و در نهایت ریزاستخراج با حلال  $^{23}$ ، SME (Bagheri and Salemi, 2006).

هر یک از روش‌های فوق ویژگی‌های منحصر به فردی دارد که با توجه به مواردی از جمله کارایی، هزینه، مهارت و دانش کاربر، سهولت فراهم کردن وسایل و انجام استخراج، می‌تواند به عنوان نقطه ضعف، یا قوت آن به حساب آید و در انتخاب روش مؤثر باشد.

در این مقاله روشی نو برای استخراج، شناسایی و تعیین مقدار مهم‌ترین گونه‌های بوزا در آب ارائه شده است. عوامل مؤثر بر کارایی استخراج مطالعه و بهینه شده‌اند. همچنین مهم‌ترین مشخصه‌های تجزیه‌ای آن بررسی شده‌اند. از جمله مشخصات کیفی و کمی مورد انتظار از این روش می‌توان به حساسیت کافی برای شناسایی و

است. با این حال، تأثیر (نامطلوب) این مواد کاملاً به حساسیت انسان وابسته است و از سویی دیگر نه فقط حساسیت افراد نسبت به این مواد متفاوت است بلکه حساسیت فردی خاص نیز در زمان‌ها و مکان‌های متفاوت یکسان نیست. بنابراین نمی‌توان یک غلظت معین یا گستره بسیار محدودی از غلظت را به عنوان آستانه بوزایی در نظر گرفت.

جدول شماره (۱) مقادیر پذیرفته شده آستانه بوزایی که اعتبار و مقبولیت بیشتری دارد گرد آورده است (Fors, 1988; Ohloff, 1978; Buttery, et al., 1969, Takken, et al., 1975; Sung, et al., 2005, Watson, et al., 2000).

### جدول شماره (۱): ساختار شیمیایی و آستانه بوزایی

#### ترکیبات بوزا در آب

نام اختصاری	آستانه‌ی بوزایی ( $ng L^{-1}$ )	ساختار شیمیایی
IPMP	2	
IBMP	2	
MIB	9-29	
TCA	0.03	
GSM	4-10	

با در نظر گرفتن خواص فیزیکی - شیمیایی این گونه‌های نیمه فرار، GC یگانه دستگاه مورد استفاده در تجزیه آنها بوده است. این تجزیه گاه شامل تنها یک گونه (Bagheri and Salemi, 2006) و گاه چند گونه است (Ochiai, et al., 2001). همچنین این ترکیبات گاهی به همراه برخی گونه‌های فرار، یا نیمه فرار دیگر مورد تجزیه قرار گرفته‌اند.

از بین آشکارسازهای GC طیف سنجی جرمی، MS با تجزیه‌گر جرمی چهار قطبی  $^{15}$  (Benanou, et al., 2003) و تله یونی  $^{16}$  (Sung, et al., 2005) که حساسیت و گزینش پذیری

شدن استخراج و واجذب، ابزار استخراج ۳ بار و هر بار با ۱۰۰  $\mu\text{L}$  متانول شسته می‌شد. ۲  $\mu\text{L}$  از این محلول به GC تزریق می‌شد.

### شرایط کروماتوگرافی

دستگاه کروماتوگراف گازی مدل ۶۸۹۰ ساخت شرکت Agilent، مجهز به محفظه تزریق انشعابی - غیر انشعابی<sup>۲۵</sup> با آشکارساز طیف‌سنج جرمی مدل ۵۸۷۳ استفاده شد. از آشکار ساز جرمی در حالت یونش الکترونی با انرژی ۷۰ eV نیز استفاده شد. گاز حامل (فاز متحرک کروماتوگرافی گازی)، هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ و سرعت جریان ۱  $\text{mL min}^{-1}$  بود.

جدا سازی با استفاده از ستون موبینه با ابعاد ۳۰ m  $\times$  ۰/۲۵ mm از جنس سیلیکای گداخته شده و با فاز ساکن پلی دی متیل سایلوکسان با ۵٪ فنیل جایگزین (DB-5) و با ضخامت ۰/۲۵  $\mu\text{m}$ ، صورت پذیرفت.

دمای اولیه ۴۰ °C و به مدت ۴ دقیقه بود. دما با سرعت ۱۰ °C  $\text{min}^{-1}$  تا ۲۸۰ °C به عنوان دمای پایانی افزایش می‌یافت و ستون ۱۵ دقیقه در این دما باقی می‌ماند. به این ترتیب زمان کل کروماتوگرافی ۳۱ دقیقه بود. یونش الکترونی با انرژی ۷۰ eV انجام شد و دمای منبع یونش و حد واسط کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی به ترتیب ۲۵۰ °C و ۲۴۰ °C تنظیم شد.

جمع‌آوری داده‌ها در حالت جریان یون کل<sup>۲۶</sup>، در گستره ۴۰ amu تا ۳۰۰ برای شناسایی گونه‌ها و در حالت نمایش یون برگزیده<sup>۲۷</sup>، طبق جدول شماره (۲) به انجام رسید.

### جدول شماره (۲): جزئیات آشکارسازی در حالت نمایش

#### یون برگزیده

یون‌های برگزیده	نام ماده
124, 137 <sup>۱</sup> , 152	IPMP
94, 124, 151	IBMP
95, 108	MIB
195, 197, 210	TCA
112, 125	GSM

(اعدادی که با قلم ضخیم نوشته شده‌اند، یون‌های مورد استفاده در

اندازه‌گیری کمی را نشان می‌دهند.)

اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم گونه‌ها، دقت بالا، کم هزینه بودن، سرعت و سهولت انجام اشاره کرد.

### مواد و روش بررسی

#### مواد و تجهیزات

محلول‌های استاندارد IBMB, IPMB, TCA, MIB, GSM محلول در متانول با غلظت ۱۰۰  $\text{mg l}^{-1}$  از ساپلکو (Supelco، امریکا) تهیه شدند. استاندارد کاری مخلوط گونه‌های فوق به صورت هفتگی با غلظت ۱۰۰  $\mu\text{g l}^{-1}$  در متانول تهیه شد و نمونه‌های آب پیش از انجام استخراج با حجم‌های معینی از این محلول اسپایک شدند. متانول و آب مورد استفاده با درجه خلوص<sup>۲۴</sup> HPLC و GC و محصول شرکت مرک (Merck، آلمان) بودند.

#### مراحل استخراج

طراحی، ساخت و طرز کار ابزار استخراج پیش از این معرفی شده‌اند (Bagheri and Salemi, 2004). لوله‌های موبینه مورد استفاده، قطعه‌هایی با طول متفاوت از ستون موبینه کروماتوگرافی گازی با نام تجاری DB-5 MS ساخت شرکت Agilent (Agilent J&W، امریکا) بودند. ابعاد و مشخصات لوله‌های موبینه به قرار زیر است:

- لوله داخلی: قطر درونی ۰/۲۵ mm، قطر بیرونی ۰/۳۹ mm، ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵  $\mu\text{m}$ .  
- لوله خارجی: قطر درونی ۰/۵۳ mm، ضخامت فاز ساکن ۰/۱۰  $\mu\text{m}$ .

فاز ساکن هر دو ستون (لوله) موبینه پلی‌دی‌متیل سایلوکسان با ۵٪ فنیل جایگزین بود. ۲۰ mL از محلول آبی نمونه به ظرفی با در سپتوم دار که از قبل با استون شسته و خشک شده منتقل می‌شد. محلول به وسیله همزن مغناطیسی به هم خورده، سپس لوله‌های نوک موبینه پس از عبور از سپتوم وارد آن می‌شود. حجم معینی از فضای فوقانی محلول نمونه به آرامی و با سرعت جریان ثابت از طریق لوله‌های موبینه به داخل سرنگ کشیده شده و با همان سرعت جریان به ظرف نمونه بازگردانده می‌شد.

با توجه به حجم سرنگ مورد استفاده، حداکثر حجم قابل انتقال ۱۰۰  $\mu\text{l}$  بود. پس از اتمام استخراج، به آرامی ۵۰  $\mu\text{L}$  متانول به داخل سرنگ کشیده شده پس از مدت کوتاهی به ظرف نمونه منتقل شد. این کار ۲ بار تکرار می‌شد. پس از کامل

## نتایج و بحث

### الف) بهینه سازی

برای بررسی عملکرد روش معرفی شده، مشاهده تأثیر سطوح مختلف مهم‌ترین عوامل شناخته شده مؤثر بر کارایی استخراج و همچنین به دست آوردن بهترین شرایط استخراج از نظر حساسیت و زمان، موارد ذیل در نظر گرفته شدند.

#### اثر سرعت هم‌زدن محلول نمونه

در استخراج از فضای فوقانی نمونه‌های آبی، مسیر انتقال آنالیت‌ها به ترتیب از توده محلول به سطح آن، از سطح به فضای فوقانی و در نهایت از فضای فوقانی به سطح جاذب، در نظر گرفته می‌شود.

با توجه به ضریب نفوذ بالای گونه‌ها در فاز بخار (گازی) و مقدار بسیار کمتر این مشخصه در حالت محلول، مشخص است که سرعت جابه‌جایی گونه‌ها از توده محلول به سطح آن تعیین‌کننده سرعت کل فرایند استخراج است. بنابراین سرعت هم‌زدن محلول با هم‌زن مغناطیسی در بیشترین مقدار ممکن آن قرار داده شد.

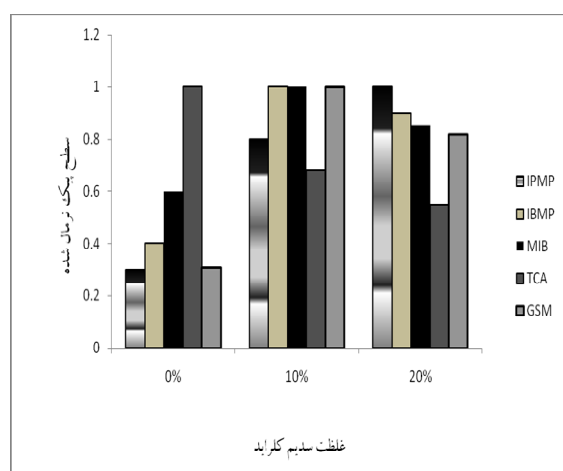
#### اثر قدرت یونی

تغییر در غلظت نمک معدنی محلول در آب، و یا به عبارت دیگر تغییر قدرت یونی محلول نمونه، تأثیر چشمگیری بر انحلال‌پذیری گونه‌های آلی موجود در محیط دارد. این موضوع در بسیاری موارد منجر به کاهش تمایل گونه‌ها به ماندن در فاز آب و افزایش بازده انتقال آنها به فاز استخراج کننده می‌شود.

گزارش‌های متعددی از به‌کارگیری این پدیده در استخراج از نمونه‌های آبی وجود دارد. شکل شماره (۱) تأثیر غلظت‌های متفاوت نمک سدیم کلراید را بر بازده استخراج از محلول با غلظت تقریبی  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  نشان می‌دهد.

شایان ذکر است که با توجه به مقدار عددی متفاوت سیگنال آنالیت‌ها، برای فراهم کردن امکان مقایسه بهتر، در تمام نمودارها سطح پیک هر یک از گونه‌ها نسبت به بیشترین مقدار سطح آن گونه نرمال شده است. گرچه در مورد اثر قدرت یونی، به طور کلی این پیش فرض وجود دارد که با افزایش قدرت یونی، خروج گونه‌های آلی از آب تسریع و تسهیل می‌شود، با این حال چنان‌که در شکل مشاهده می‌شود، در بین گونه‌های مورد بررسی با افزایش غلظت نمک، فقط بازده استخراج MIB به طور پیوسته افزایش می‌یابد.

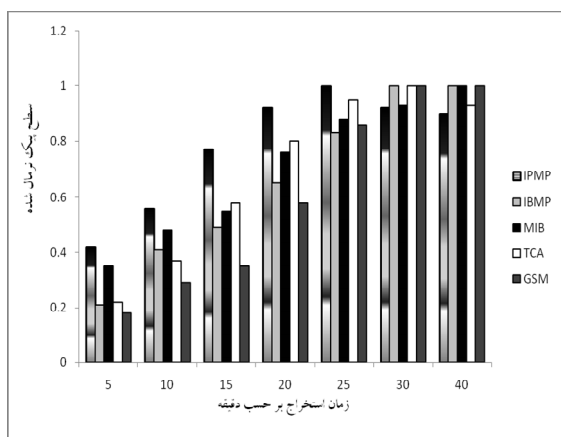
از سوی دیگر TCA روندی معکوس دارد و بازده استخراج آن با افزایش قدرت کاهش می‌یابد. سه گونه دیگر یعنی IBMP، IPMP و GSM در غلظت ۱۰٪ سدیم کلراید بیشترین سیگنال را نشان می‌دهند. این تفاوت در روند تغییرات سیگنال، عمدتاً به میزان بیشترگونه‌ها و حلال پوشی متفاوت آنها با مولکول‌های آب بستگی دارد. بنابراین برای ادامه کار غلظت ۱۰٪ سدیم کلراید برای محلول نمونه در نظر گرفته شد.



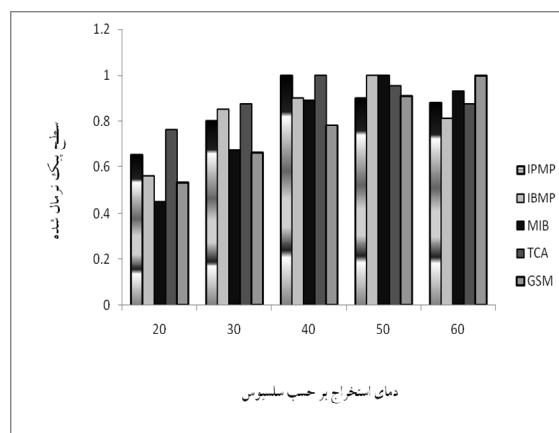
شکل شماره (۱): تأثیر قدرت یونی محلول آبی بر بازده استخراج از محلول  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  در زمان ۱۵ دقیقه در دمای ۳۰ درجه سلسیوس

#### اثر دمای استخراج

دمای محلول نمونه یکی از مهم‌ترین مشخصه‌های مؤثر بر کارایی استخراج و بویژه در استخراج از فضای فوقانی است. در این گونه استخراج‌ها، افزایش دما منجر به افزایش غلظت گونه‌ها در فاز بخار شده بازده استخراج را بالا می‌برد. از سوی دیگر در دماهای بالا تعادل گونه‌ها بین دو فاز بخار (فضای فوقانی) و جاذب نیز به سمت فضای فوقانی مایل می‌شود که به کاهش بازده استخراج منجر می‌شود. بنابراین پیش از انتخاب دمای استخراج باید تأثیر آن بر مقدار گونه‌های استخراج شده مطالعه شود. به همین منظور استخراج گونه‌ها در ۵ دمای متفاوت انجام شد که نتایج آن به صورت نمودار در شکل شماره (۲) آورده شده است. بجز GSM که روند افزایشی پیوسته‌ای دارد، سایرگونه‌ها در دمای ۴۰ (IPMP و TCA) یا ۵۰ درجه سلسیوس (IBMP و MIB) بیشترین بازده استخراج را نشان می‌دهند و پس از آن در دماهای بالاتر روندی نزولی دارند. با توجه به این مشاهدات دمای ۵۰ درجه سلسیوس به عنوان بهترین دمای استخراج انتخاب شد.



شکل شماره (۳): تأثیر زمان بر بازده استخراج از محلول با غلظت  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  و  $10\%$  سدیم کلراید در دمای  $50$  درجه سلسیوس



شکل شماره (۲): تأثیر دما بر بازده استخراج از محلول با غلظت  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  و  $10\%$  سدیم کلراید در زمان  $15$  دقیقه

### ب) کارایی روش

مقادیر عددی مشخصه‌های کارایی روش در جدول شماره (۳) نشان داده شده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده  $5$  تا  $1000 \text{ ng L}^{-1}$  کاملاً خطی بود. حد تشخیص<sup>۲۸</sup> و حد تعیین مقدار<sup>۲۹</sup> با استفاده از انحراف استاندارد خط زمینه (به ترتیب  $3$  و  $10$  برابر) محاسبه شدند. انحراف استاندارد نسبی نیز به عنوان معیاری از تکرارپذیری روش از داده‌های حاصل از  $5$  بار تکرار آنالیز روی نمونه با غلظت  $100 \text{ ng L}^{-1}$  به دست آمد.

### جدول شماره (۳): مقادیر عددی مشخصه‌های کارایی روش و نتایج

#### تجزیه و تحلیل نمونه واقعی

نام گونه	LOD ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LOQ ( $\text{ng L}^{-1}$ )	RSD % (n=5)	نمونه ۱ ( $\text{ng L}^{-1}$ )	نمونه ۲ ( $\text{ng L}^{-1}$ )
IPMP	۱٫۳	۳٫۹	۳٫۶	-	۴۳٫۰
IBMP	۱٫۱	۳٫۳	۸٫۶	-	۳۹٫۹
MIB	۲٫۴	۷٫۲	۷٫۰	۱۶٫۱	۸۷٫۲
TCA	۰٫۹	۲٫۷	۹٫۵	-	-
GSM	۱٫۸	۵٫۴	۴٫۷	۸٫۸	۶۱٫۱

### پ) نمونه واقعی

نمونه‌های واقعی آب از سد امیر کبیر و در دو نقطه جمع آوری شدند. یک نقطه پیش از ورود رودخانه کرج به مخزن سد (نمونه ۱) و دیگری از مخزن سد (نمونه ۲). هر دو نمونه در محل تا  $\text{pH} = 2$  اسیدی شده در مجاورت یخ و دور از نور به آزمایشگاه منتقل شدند. میانگین نتایج حاصل از آنالیز مضاعف این دو نمونه در جدول شماره (۳) نشان داده شده است.

در روشهای SPME رایج، جاذب در سطح بیرونی فیبر نگهدارنده قرار دارد و به همین دلیل گونه‌های موجود در فاز بخار براحتی به سطح جاذب دسترسی دارند. اما در روش مورد بررسی، جاذب درون لوله‌های موئینه است و بی‌شک انتقال گونه‌ها به سطح جاذب بسیار کند انجام می‌شود. از این رو برای بهبود سرعت و کارایی استخراج به طور پیوسته بخشی از فضای فوقانی به درون لوله‌های موئینه کشیده شده، سپس به محیط استخراج بازگردانده می‌شود. با توجه به این که این عمل با سرعت ثابت و با استفاده از یک موتور الکتریکی متصل به سرنگ استخراج انجام می‌شود (پر و خالی شدن سرنگ در  $10$  ثانیه)، زمان کل فرایند استخراج را می‌توان با مقدار آنالیتی که با جاذب در تماس است، در ارتباط مستقیم دانست. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که با افزایش زمان استخراج و افزایش تعداد دفعات پر و خالی شدن سرنگ مقدار آنالیت استخراج شده نیز افزایش یابد.

نتایج بررسی عملی این موضوع که در شکل شماره (۳) مبین آن است که سیگنال IPMP در زمان  $25$  دقیقه، IBMP، TCA و GSM در  $30$  دقیقه و MIB در  $40$  دقیقه به بیشترین مقدار خود می‌رسند. هم‌چنین گونه‌های IPMP و TCA در زمانهای به ترتیب بیشتر از  $25$  و  $30$  دقیقه کاهش سیگنال نشان می‌دهند. این احتمال وجود دارد که در صورت انجام استخراج در زمان‌های طولانی‌تر سایر گونه‌ها نیز چنین روندی داشته باشند. با در نظر گرفتن نکات فوق، زمان  $30$  دقیقه به عنوان بهترین زمان استخراج برگزیده شد.

4-Blue-Green Algae  
 5-2,4,6-Trichloroanisole  
 6-2-Isopropyl-3-Methoxypyrazine  
 7-2-Isobutyl-3-Methoxypyrazine  
 8-Biomethylation  
 9-Trichlorophenol  
 10-Metabolites  
 11-Wine  
 12-Cat Fish  
 13-Beet Sugar  
 14-Odor Threshold  
 15-Quadrupole Mass Analyzer  
 16-Ion Trap  
 17-Closed loop Stripping Analysis  
 18-Liquid-Liquid Extraction  
 19-Solid phase Extraction  
 20-Sold phase Micro Extraction  
 21-Purge and Trap  
 22-Stir-bar Sorptive Extraction  
 23-Solvent Micro Extraction  
 24-High Performance Liquid Chromatography  
 25-Split-Splitless Injection port  
 26-Total ion Current  
 27-Selected Ion Monitoring  
 28-Limit of Detection, LOD  
 29-Limit of Quantification, LOQ

### نتیجه گیری

روش ریز استخراج با فاز جامد اصلاح شده که در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است، به حجم کمی از نمونه نیاز دارد (20 mL برای هر استخراج) که موارد تعدد نمونه‌ها، جمع‌آوری، انتقال و نگهداری آنها را آسان می‌کند. همچنین در مراحل استخراج، حجم قابل چشم‌پوشی از حلال‌های آلی استفاده می‌شود. با توجه به کارایی قابل قبول روش معرفی شده در این مقاله (جدول شماره ۳)، کاربرد آن برای انجام نمونه‌های واقعی کاملاً مناسب و قابل مقایسه با سایر روشهای ارزیابی می‌شود.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله تشکر و قدردانی خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی که ما را در انجام این پژوهش حمایت نمودند اعلام مینماییم.

### یادداشت‌ها

1-Geosmin  
 2-Methyl Isoborneol  
 3-Actinomycetes

### منابع مورد استفاده

- Aung, L.H., J.F., Jenner. 2004. Detection of 2,4,6-trichloroanisole in microorganism-free irradiated raisins by solid-phase microextraction and GC-MS. *J. Stored Products Res.*, 40, 451-459.
- Bagheri, H., A., Salemi. 2004. Coupling of a Modified In-Tube Solid Phase Micro extraction Technique with High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection for the Ultra-Trace Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples. *Chromatographia*, 59, 501-505.
- Bagheri, H., A., Salemi. 2006. Headspace solvent micro extraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media. *J. Sep. Sci.*, 29, 57 – 65.
- Benanou, D. 2003. Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC-MS-olfactometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376. 69-77.
- Buttery, R.G. 1969. Characterization of some volatile constituents of bell peppers. *J. Agric. Food Chem.* 17. 1322-1327.
- Campillo, N. 2004. Purge-and-trap preconcentration system coupled to capillary gas chromatography with atomic emission detection for 2,4,6-trichloroanisole determination in cork stoppers and wines, *J. Chromatogr. A*, 1061, 85-91.
- Diaz, F., F., Ventura, M.T., Galceran. 2005. Determination of odorous mixed chloro-bromoanisoles in water by solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass detection. *J. Chromatogr. A*, 1064. 97-106.

- Fors, S., in: G.R., Waller, M.S., Feather (Eds.). 1988. The Maillard Reaction in Foods and Nutrition (ACS Symposium Series, No. 215), Washington, DC, American Chemical Society, p. 185.
- Grimm, C.C.; S.W., Lloyd, P.V., Zimba. 2004. Instrumental versus sensory detection of off-flavors in farm-raised channel catfish. *Aquaculture*, 236. 309-319.
- Grob, K. and F., Zurcher. 1976. Stripping of trace organic substances from water. Equipment and procedure *J. Chromatogr.*, 117. 285-294.
- Lizarraga, E. 2004. Determination of chloroanisole compounds in red wine by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1052. 145-149.
- Lloyd, S.W. 1998. Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. *Wat. Res.*, 32. 2140-2146.
- Lundgren, V. 1989. Isolation of off-flavour compounds in water by chromatographic sniffing and preparative gas chromatography. *J. Chromatography*, 482. 23-34.
- Mallevalle, J., I.H., Suffet. 1987. Identification and Treatment of Tastes and odors in Drinking water, American Water Works Association and Lyonnaise des Eaux, American Water Works Association.
- Marsili, R.T. 1994. Identification and quantitation of the primary chemicals responsible for the characteristic malodor of beet sugar by purge and trap GC-MS-OD techniques. *J. Chromatogr. Sci.*, 32. 165-171.
- Nystrom, A. 1992. Drinking water off-flavour caused by 2,4,6-trichloroanisole. *Wat. Sci. Technol.*, 25. 241-249.
- Ochiai, N. 2001. Determination of trace amounts of off-flavor compounds in drinking water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS. *Analyst*, 126. 1652-1657.
- Ohloff, G. 1978. Recent Developments in the Field of Naturally Occurring Aroma Components. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 35. 431-527.
- Riu, M. 2000. Determination of 2,4,6-trichloroanisole in wines by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 977. 1-8.
- Salemi, A. 2006. Automated trace determination of earthy-musty odorous compounds in water samples by on-line purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1136. 170-175.
- Shin, H.S. and H.S., Ahn. 2004. Simple, Rapid, and Sensitive Determination of Odorous Compounds in Water by GC-MS. *Chromatographia*, 59. 107 – 113.
- Sung, Y.H.; T.Y., Li, and S.D., Huang. 2005. Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Talanta*, 65. 518-524.
- Takken, H. 1975. Olfactive properties of a number of polysubstituted pyrazines. *J. Agric. Food Chem.* 23. 638-642.

---

Watson,S.B. 2000. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. *Water Res.* 34. 2818-2828.

Wigilius,B. 1987. Systematic approach to adsorption on XAD-2 resin for the concentration and analysis of trace organics in water below the  $\mu\text{g/L}$  level. *J. Chromatogr.*, 391. 169-182.

Zierler,B.; B.,Siegmond, and W.,Pfannhauser.2004. Determination of off-flavour compounds in apple juice caused by microorganisms using headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 520. 3-11