

بررسی امکان شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب افرا پلت و افرا شیردار با استفاده از فنون جذب اتمی و کروماتوگرافی گازی- طیفسنجی جرمی

رامین ویسی

- دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، پست الکترونیک: vaysi_r452@yahoo.com

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۸

چکیده

این تحقیق با هدف شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب افرا پلت و شیردار انجام شد. به همین منظور نمونه‌های آزمونی از چوب افرا پلت و شیردار منطقه جنگل‌داری نوشهر بهصورت تصادفی انتخاب گردید. سپس طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI از چوب این دو گونه آرد چوب و خاکستر تهیه شد. برای تعیین یون‌های فلزی، ابتدا با کمک اسید نیتریک ۶۵ درصد، مواد محلول موجود در خاکستر نمونه‌ها جداسازی و برای شناسایی از دستگاه جذب اتمی استفاده گردید. نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که بیشترین میزان جذب یون فلزی مربوط به یون پتاسیم (۲ ppm) در چوب افرا پلت و کمترین آن نیز مربوط به یون فلزی منگنز (۰/۰۹۴ ppm) در چوب افرا پلت مشاهده شد. همچنین نتایج مربوط به یون‌های فلزی نشان داد که چوب افرا شیردار نسبت به چوب افرا پلت دارای منگنز، کبالت، آهن، روی و مس بیشتر ولی دارای پتاسیم کمتر می‌باشد. سپس مواد استخراجی توسط حلال استن از آرد چوب جداسازی گردید و با قیمانده مواد استخراجی به داخل یک ویال شیشه‌ای منتقل و به آن واکنشگر BSTFA اضافه شد. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی به دستگاه GC-MS تزریق شدند. برای شناسایی ترکیبات نیز از دیاگرام زمان بازداری، محاسبه ضریب کواتس و جدول آدامز استفاده گردید. نتایج حاصل از GC-MS نشان داد که در چوب افرا پلت ۳۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که بنزآلدئید، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات، جبرلین^۳ A و ۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید مهمترین ترکیبات هستند. در چوب افرا شیردار ۲۴ ترکیب شناسایی شد که دی-لیمونن بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات، α-ترین و -α-پینن به عنوان مهمترین ترکیبات می‌باشند. مقایسه کروماتوگرام‌های نمونه‌های مذکور نیز نشان داد که ۲ ترکیب دی-لیمونن و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در چوب افرا پلت و افرا شیردار به صورت مشترک وجود دارند. برخی از این ترکیبات می‌توانند اهمیت زیادی در مصارف و دوام چوب افرا پلت و شیردار داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: افرا پلت، شیردار، یون فلزی، جذب اتمی، طیفسنجی جرمی، کروماتوگرافی گازی، ترکیبات آلی.

غرب و جنوب ایران نیز می‌رویند. جنس افرا در جهان دارای

۱۰۰ گونه است، این جنس در ایران در مجموع دارای گونه است که اغلب عناصر اصلی رویشگاه‌های جنگلی را تشکیل می‌دهند. گونه‌های مختلف افرا به صورت درخت یا درختچه‌های کوتاه در کنار سایر گونه‌های جنگلی قرار دارند. درختان این تیره در نواحی جنگل و در خاک‌های گچی

مقدمه

امروزه شناسایی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی گونه‌های مختلف چوبی و صنعتی کشور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در این میان افرا گونه‌ای است از جنس افرا (Acer) و تیره Aceraceae که گونه‌های مختلف آن در جنگل‌های شمال تا ارتفاع ۲۰۰۰ متری و در جنگل‌های

افرا پلت (Acer insigne) نیز تقریباً در جلگه‌های ساحلی دریای خزر تا ارتفاع ۲۰۰۰ متر از سطح دریا بالا می‌رود و در سرتاسر شمال ایران از آستارا تا مینودشت گرگان انتشار یافته است و اغلب در جنگل پراکنده است، ولی گاهی اجتماعات انبوه‌تری را تشکیل می‌دهد. نمونه‌های جلگه‌ای آن در سواحل آستارا و حد فوچانی آن در ارتفاعات نور دیده شده است. درختی با ارتفاع بیش از ۲۵ متر، با تنداهی به قطر حدود یک متر، شاخه‌های آن ابتدا ارغوانی و صاف، برگ‌هایش بزرگ با ابعاد ۲۵ سانتی‌متر و با لوب‌های مثلثی محدب و حاشیه دندانه‌دار کمانی غیرمنظم، با نوک تیز یا کند و با قاعده قلبی شکل، روی آن سبز و پست آن کبود است و در رگبرگ‌های اصلی آن کرک‌های مخلعی دیده می‌شود. طول دم برگ زیاد و گاهی به نیم متر می‌رسد. گل آذین آن دارای تعداد زیادی گل و میوه می‌باشد. سامارهای آن با یکدیگر زاویه‌ای حاده تشکیل می‌دهد و ابعاد آن $4/5 \times 1/5$ سانتی‌متر است و دانه آن گرد و کرکدار است.

چوب افرا پلت و شیردار از لحاظ آناتومی به سختی از هم تشخیص داده می‌شود. در مقطع عرضی دارای چوبی همگن، پراکنده آوند، بدون درون چوب مشخص است، حفره‌های آوندی آن منفرد، متعدد، دایره‌ای شکل و با قطر متوسط هست و به طور منظم در دوایر سالیانه پراکنده‌اند. بهندرت در پلت ۲ تا ۴ تایی و در شیردار ۲ تا ۵ تایی به هم چسبیده‌اند. پهنی اشعه چوبی متغیر است و تعداد آنها چندان زیاد نیست. حد دوایر سالیانه به علت وجود یک ردیف سلول فشرده‌تر اندکی مشخص است. سلول‌های پارانشیمی به صورت پراکنده و یا گروه- گروه دیده می‌شود. اشعه چوبی معمولاً همگن است. پهنی آنها در پلت ۱ تا ۶ و در شیردار از ۱ تا ۴ سلول تغییر می‌کند. بلندی اشعه به ۱۰ تا ۴۰ سلول می‌رسد. اشعه چوبی در پلت در دو انتهای گرد و حاوی سلول‌های درشت‌تر ولی در شیردار اشعه نوک تیز و سلول‌های ریزتر می‌باشد. عناصر آوندی دارای دریچه منفرد و دیواره مزین به نوارهای مارپیچی هستند. بافت فیبری از بافت لیبری فرم تشکیل شده است. گاهی فیبر تراکتیید هم دیده می‌شود. سلول‌های پارانشیمی آن کم هستند (Parsapagouh, 1993).

می‌رویند و بهویژه در جنگل‌های شمال ایران فراوان و گونه‌هایی از آنها در باغها و پارک‌ها برای زینت فضای سبز شهری کاشته می‌شوند. برگ‌های افرا مرکب شانه‌ای یا ساده پنجه‌ای بدون گوشوارک و مقابله گاهی نیز برگ دارای یهنه کامل است. در بعضی از گونه‌های افرا مواد قندی بسیاری وجود دارد، همانند افرای قندی که برگ آن نماد پرچم کشور کانادا می‌باشد. میوه‌های افرا در تابستان می‌رسند. افراها به بیشتر خاک‌ها و شرایط قلیمی مقاوم هستند و نام علمی درختان افرا و واژه لاتین آن نیز به معنای تیز و سخت می‌باشد.

در این ارتباط درخت شیردار (Acer leatum) در سرتاسر جنگل‌های شمال و در ارتفاعات مختلف جنگل از جلگه‌های ساحلی تا ارتفاعات فوقانی وجود دارد. در آستارا، طوالش و دیلمان، پل زنگوله، کلاردشت، نور و گرگان تا گلی‌داغ انتشار یافته است، هرچند گاهی در جلگه نیز دیده می‌شود. افرا شیردار درختی است به ارتفاع ۲۰ متر، با تنۀ صاف، شاخه‌های جوان آن کبود و کرکدار است که پس از چندی برگ قهوه‌ای سبز در می‌آید. برگ‌هایش قلبی شکل، ۵-۷ لوب تخم مرغی و مثلثی نوک کشیده و باریک و ابعاد آن به $6-16 \times 4-10$ سانتی‌متر می‌رسد و دم برگ آن دارای شیرابه سفیدرنگ است، دی‌سامار آن دارای زاویه باز و نزدیک به افقی و دانه آن فشرده، تخم مرغی و صاف به ابعاد $4-12 \times 10-25$ میلی‌متر می‌باشد. چوب شیردار سفید است و از لحاظ مصارف روتاستایی مانند سایر گونه‌های افرا است، ولی برگ آن بیشتر از سایر گونه‌ها مورد توجه دامداران است و به مصرف تعییف دام می‌رسد. علاوه بر استفاده‌های مختلف صنعتی، مبل‌سازی، روکار و غیره در مصارف روتاستایی چوب آن را برای تهیه لت، برای پوشش خانه‌ها و تیر و تخته‌های کندوچ (انبار برنج)، دسته بلو و فوکا به کار می‌برند. چوب افرا سبک و سفید است، ولی رشتۀ‌های آن سنگین و فشرده می‌باشد و برای ساختن مبل و قالب کفشن، ادوات موسیقی، دسته شلاق و قنداق تفنگ نیز به کار می‌رود. افراها کوچک بیشتر به مصرف سوخت می‌رسد و هیزم و زغال چوب افرا خوب است و بسیار خواهان دارد.

شده، ۱۰ ترکیب به طور مشترک در چوب و پوست این گونه با درصد های متفاوت وجود دارند و فراوان ترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدرو سینامات بود که در چوب به میزان $32/38$ درصد و در پوست $19/39$ درصد مشاهده شد. این ترکیب در بیوسنتر سیناپیل الكل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن برگان می باشد، نقش مهمی دارد.

مواد استخراجی چوب و پوست بلוט محلی ترکیه با استفاده از حلال اتانول - بنزن، اتانول و سیکلوهگزان به روش سوکسله انجام داد و گزارش کرد که در چوب درون گونه مذکور $5/6$ درصد مواد استخراجی، 25 درصد لیگنین و 62 درصد پلی ساکارید وجود دارد. همچنین خاکستر به دست آمده از پوست این گونه نیز 13 درصد می باشد.

Vaysi (۲۰۱۳) با بررسی و شناسایی ترکیبات آلی موجود در چوب افاقیا و لیلکی گزارش کرد که دو ترکیب $1,2$ -بنزن دی کربوکسیلیک اسید و رزورسینول در این دو گونه به صورت مشترک وجود دارد. به نظر می رسد با توجه به مقادیر بالای رزورسینول ($19/74\%$) در افاقیا و $1,2$ -بنزن دی کربوکسیلیک اسید ($90/38\%$) در لیلکی، این ترکیبات از عوامل مهمی در دوام و مصرف این چوبها باشند.

Hosseini Hashemi و همکاران (۲۰۰۷) اجزای شیمیایی مواد استخراجی درون چوب گرد و شمال ایران را بررسی کرده و گزارش دادند که از 13 ترکیب شناسایی شده، بنزوئیک اسید $3,4,5$ -تریس (تری متیل سایلولکسی) (گالیک اسید) با $44/57$ درصد فراوان ترین، ژوگلون ($5/15$ درصد) و $2,7$ -دی متیل فناتن (۵/۸۱ درصد) به عنوان سمی ترین ترکیبات می باشند.

مواد و روش ها

- تهییه نمونه های آزمونی

برای انجام این تحقیق تعداد سه اصله درخت از گونه های افرا پلت و شیردار به صورت تصادفی از منطقه جنگل داری نوشهر انتخاب، قطع و از هر اصله درخت (جداگانه) سه دیسک تهییه شد.

از سوی دیگر، مواد استخراجی عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی پایین تشکیل شده است. کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی (GC/MS) یک تکنیک ایدئال به شمار می آید (Mirshokraie, 2002). قدرت تفکیک بالای ستون های مویین در سیستم کروماتوگرافی گازی، این روش را به رو شی بسیار مؤثر و کارآمد در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیبات پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است. به منظور اطمینان از اندازه گیری های کمی، مشتق سازی ترکیبات در روش کروماتوگرافی گازی الزامیست. بدین منظور از واکنش گرهای سایلیل دار کننده مانند $N-O$ -بیس (تری متیل سایلیل) برای سایلیل دار کردن کامل الكل های ترپنی، استرول ها و فنول ها استفاده می شود (Hossieni, 1991, Meszarose, 2006).

با توجه به گستردگی انواع مواد استخراجی موجود در چوب و نقشی که این مواد در خواص فیزیکی، دوام طبیعی و همچنین فرایندهای صنایع چوب و کاغذ دارند، شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراجی گونه های چوبی به ویژه در افرا شیردار و افرا پلت که دارای چوبی با ارزشی هستند می تواند نقش بسیار مهمی بر پایداری و مصارف مناسب چوب این دو گونه داشته باشد. البته تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی اجزاء شیمیایی چوب افرا شیردار و افرا پلت انجام نشده است؛ اما در مورد مواد استخراجی گونه های مختلف چوب Torkmam (۱۹۹۲) تحقیقاتی مشابه انجام شده است. در این ارتباط (گالیک اسید) شیمیایی مواد استخراجی پوست 5 گونه از درختان پهن برگ ایران را مانند گرد و، بلوط، توسکا، مرز و راش بررسی کرد. درصد کل مواد استخراجی پوست این درختان به ترتیب $29/8, 22/25, 17/9, 16/83, 16/7$ و $26/3$ درصد بوده و میزان ترکیبات فنولی گونه های مذکور در این گونه ها اسیدهای چرب بنزوئیک اسید، اوکیک اسید و لینگوسریک اسید شناسایی شد.

Khazraie (۲۰۰۶) در تحقیقی دیگر، مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل های شمال ایران را مورد آنالیز شیمیایی قرار داد. به طوری که از 24 ترکیب شناسایی

بعدی سایلیل دار کردن ترکیبات استخراجی برای بررسی در دستگاه گروماتوگرافی گازی بود. برای این منظور میزان ۰/۰۰۳ گرم از باقیمانده مواد استخراجی توزین گردید و به درون یک ویال شیشه‌ای منتقل گردید. سپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشگر بیس (تری‌متیل سایلیل) تری فلورو استامید (BSTFA) به نمونه اضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته شده و دور آن فویل آلومینیومی پیچیده شد و برای جلوگیری از فرو رفتن آن به داخل آب، ویال در داخل یونولیت قرار داده شد. برای انجام واکنش بین مواد استخراجی و BSTFA، ویال درون حمام بن‌ماری با آب ۷۰°C به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت زمان، نمونه‌ها به منظور آنالیز توسط دستگاه گروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه‌ها توسط سرنگ همیلتون به بخش تزریق دستگاه تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کواتس (I)، طیف جرمی و مقایسه این مؤلفه‌ها با ترکیب‌های استاندارد و یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (جدول آدامز)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده مواد استخراجی چوب افرا پلت و شیردار (جداگانه) اقدام شد. به منظور ثبت گروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت مورد نیاز است. برای محاسبه ضریب کواتس از جدول زمان‌بندی بازداری آلکان‌های نرمال و فرمول محاسبه آن استفاده شد (Meszaros, 2006).

$$I = \frac{100n + 100(t_{rx} - t_{rn})}{t_{rn+1} - t_{rn}}$$

I = ضریب کواتس - t_{rn} = زمان بازداری آلکان نرمال

n = تعداد کربن‌های آلکان نرمال - t_{rx} = زمان بازداری ماده مجهول

همچنین شاخص‌های کواتس استخراج شده با جدول آدامز تطبیق داده شد که به دو صورت الفبایی و صعودی-نزولی بودن ضرایب کواتس تنظیم شده است.

- اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب افرا پلت و شیردار (جداگانه)، ابتدا طبق آزمون شماره om-۸۵ - ۲۵۷ T استاندارد TAPPI آرد چوب تهیه شد. آنگاه اندازه‌گیری مقدار خاکستر طبق آزمون شماره om-۸۵ - ۲۱۱ T استاندارد TAPPI انجام گردید. به منظور جداسازی اجزای شیمیایی نمونه‌ها، آرد تهیه شده ابتدا الک شد و نمونه‌های باقی‌مانده بر روی الک مش ۸۰ جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکله و حلال استن مواد عصاره‌ای چوب افرا پلت و شیردار (جداگانه) استخراج شد.

- آماده‌سازی نمونه‌ها برای شناسایی عناصر معدنی و یون‌های فلزی

به منظور جداسازی عناصر معدنی آرد نمونه‌های آزمونی چوب افرا پلت و شیردار (جداگانه)، مقدار ۵ گرم خاکستر در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتر قرار داده و ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد بر روی خاکستر ریخته شد و هر ۱۵ دقیقه ۳-۲ مرتبه مخلوط محتوای بشر به آرامی هم زده شد؛ بعد از مدت یک ساعت، خاکستر و اسید نیتریک محتوای بشر را از یک صافی گذرانده، سپس انحلال حاصل از خاکستر بر روی کاغذ صافی با ۲۰ میلی‌لیتر آب قطر شستشو داده شد (Razi, 2011 و 2002). عناصر معدنی حل شده در اسید نیتریک به صورت محلول حاصل به دستگاه جذب اتمی منتقل و با کمک سوزاندن محلول مذکور و گذراندن بخارات حاصل در دستگاه و در معرض لامپ‌های کاتدی عناصر معدنی و به کمک آشکارساز، نوع و درصد عناصر شناسایی و معرفی گردید.

- جداسازی و شناسایی اجزای شیمیایی مواد استخراج افرا پلت و شیردار

بعد از استخراج مواد عصاره‌ای چوب افرا پلت و شیردار (جداگانه)، حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی‌اثر ازت، از سطح ظرف تبخیر داده و از مواد استخراجی باقیمانده برای انجام آزمایش استفاده شد. گام

- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های مربوط به یون‌های فلزی چوب افرا پلت و شیردار با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شد. از آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه برای مقایسه میانگین صفات مورد بررسی و نیز از روش دانکن برای گروه‌بندی میانگین‌ها استفاده شد.

نتایج

مقایسه میانگین مشخصه‌های کمی در سطح متغیرها مقایسه میانگین مشخصه‌های یون‌های فلزی موجود در چوب افرا پلت و افرا شیردار براساس آزمون دانکن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه مشخصه‌ها در سطح ۱٪ اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

- مشخصات دستگاه GC

- نوع ستون: HP - 5 MS به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ mm میلی‌متر، نوع گاز حامل: هلیوم با سرعت ۱ mm در دقیقه، مدل دستگاه GC: HP6890 Series، برنامه دمایی: بین ۶۰°C ۵۹۷۳ Mass Selective Detector به ازای هر دقیقه ۶°C افزایش دما و انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می‌کند ۷۰ الکترون ولت می‌باشد.

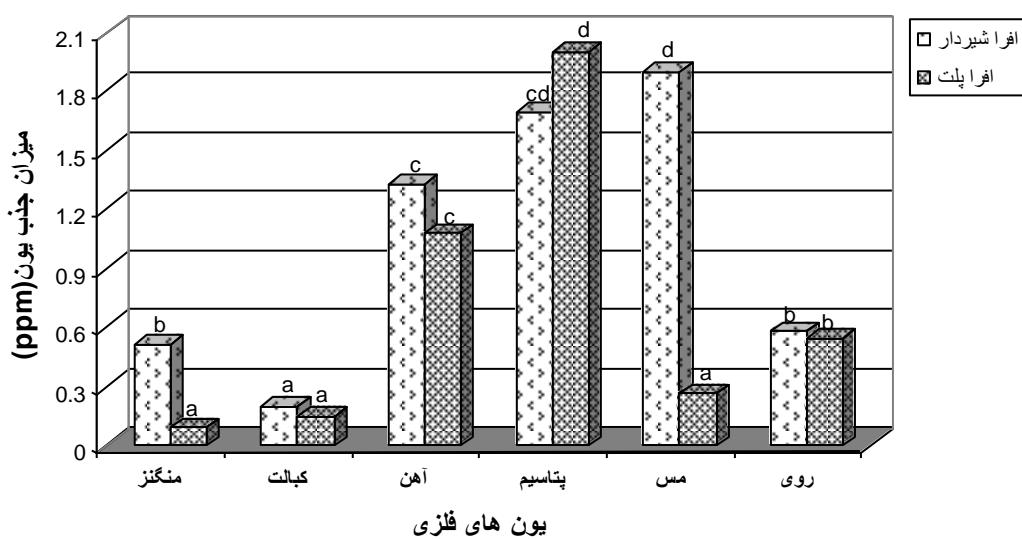
با توجه به اینکه اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب با سرعت مناسب با واکنشگرهای مذکور سایلیلدار شده و می‌توانند به خوبی به استرهای سایلیلدار شده تبدیل و در دستگاه کروماتوگرافی گازی از هم جدا شوند. به دلیل پایداری اندک ترکیبات سایلیلدار شده، ضروری است که عمل سایلیلدار کردن ۲۴ ساعت قبل از آنالیز توسط دستگاه GC/MS انجام شود (Xiao, 2001).

جدول ۱ - تجزیه واریانس یک‌طرفه یون‌های فلزی چوب افرا پلت و افرا شیردار

متغیر	مشخصه		یون پتابسیم		یون منگنز		یون آهن		یون مس	
	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری
تیمارها	۸۳۷/۱	/۰۰۱	۲۶۱	/۰۰۱	۴۸۹	/۰۰۰۱	۳۷۶	/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱

نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که بیشترین میزان جذب یون فلزی مربوط به یون پتابسیم (۲ ppm) در چوب افرا پلت و کمترین آن نیز مربوط به یون فلزی منگنز (۰/۰۹۴ ppm) در چوب افرا پلت مشاهده شد. همچنین نتایج مربوط به یون‌های فلزی نشان داد که چوب افرا شیردار نسبت به چوب افرا پلت دارای منگنز، کبالت، آهن، روی و مس بیشتر ولی دارای پتابسیم کمتر می‌باشد. نتایج نشان داد که چوب افرا شیردار دارای میزان جذب یون مس، پتابسیم و آهن بیشتر و کبالت کمتر می‌باشد. درصورتی که چوب افرا پلت دارای میزان جذب یون‌های پتابسیم و آهن بیشتر ولی یون‌های

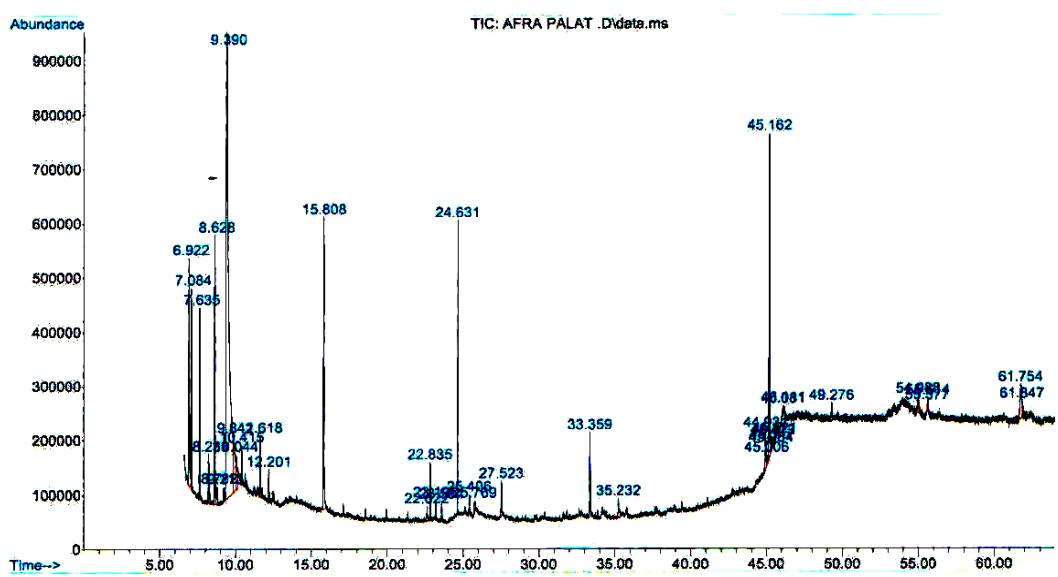
منگنز، کبالت و مس کمتر می‌باشد (شکل ۱). در این ارتباط نتایج بررسی یون‌های فلزی موجود در کاج و چنار نشان داد که ابتدا برگ و بعد پوست در هر دو گونه نقش زیادی در جذب یون‌های فلزی موجود در هوا دارند. همچنین اهمیت گونه کاج در جذب عناصر معدنی به دلیل همیشه‌سیز بودن بیشتر از گونه چنار می‌باشد. چوب کاج و چنار کمترین اهمیت را در جذب عناصر سنگین نشان دادند. حتی جذب عناصر با اهمیت مانند سرب در چوب صفر بوده، درصورتی که اهمیت پوست در جذب سرب دارای بیشترین مقدار می‌باشد (Ashrafi, 2011).



شکل ۱- مقایسه میزان جذب یون‌های فلزی در چوب افرا پلت و افرا شیردار

هستند (شکل ۲ و جدول ۲). در چوب افرا شیردار نیز ۲۴ ترکیب شناسایی شد که دی-لیمونن (٪۰/۰۳)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (٪۳/۲۵)، زایلن (٪۳/۳۴)، گاما- ترین (٪۲/۸۴)- بینن (٪۰/۳۲) و -α ترین (٪۰/۳۷) به عنوان مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۳).

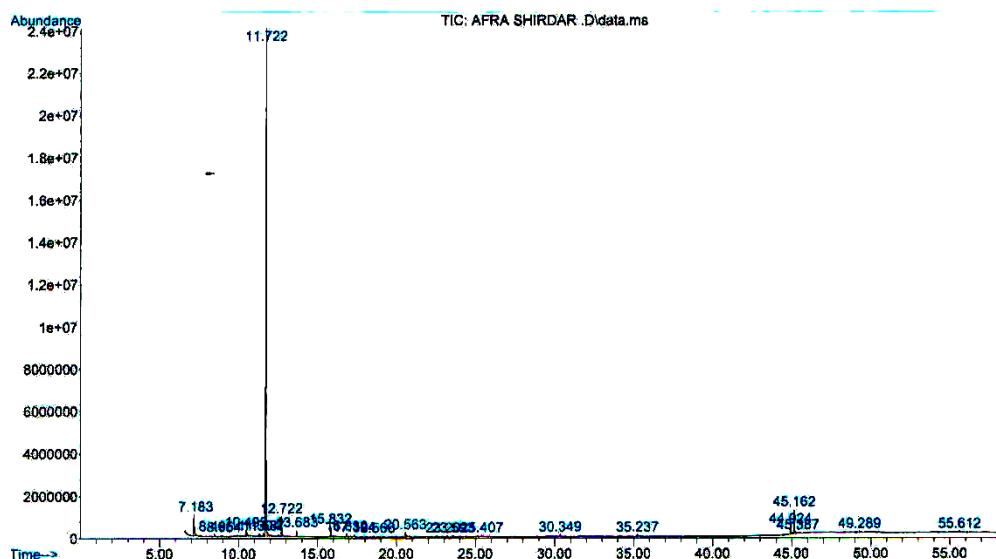
همچنین نتایج مربوط به کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نیز نشان داد که در چوب افرا پلت ۳۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که بنزالدئید (٪۰/۴۸)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (٪۶/۷۵)، ۳،۱- دی متیل- بنزن (٪۵/۵۹)، دی- لیمونن (٪۱/۴۸)، ۲،۱- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (٪۱/۹۱) و جیرلین A₃ (٪۱/۹۲) از مهمترین ترکیبات



شکل ۲- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب افرا پلت (جدول ۲)

جدول ۲ - ترکیبات شیمیایی شناسایی شده موجود در مواد استخراجی حاصل از چوب افرا پلت (شکل ۲)

ردیف	نام ترکیبات	زمان بازداری (min)	سطح زیر منحنی (%)
۱	۳،۱-دی متیل - بنزن	۶/۹۲۳	۵/۵۹
۲	تری متیل سایلی لوکسی سیکلوپینتان	۷/۶۳۵	۳/۸۷
۳	بنزآلدئید	۹/۳۸۸	۴۸/۰۳
۴	دی - لیمون	۱۱/۶۲۰	۱/۴۸
۵	ایزولانگی فولن	۲۲/۸۳۶	۱/۲۶
۶	بنا - بیس آبولن	۲۵/۴۰۴	۰/۵۷
۷	۱،۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	۳۳/۳۶۱	۱/۹۱
۸	p - نیترو سینامت متیل	۴۴/۹۳۳	۱/۱۳
۹	بیس (۲ - اتیل هگریل) فتالات	۴۵/۱۰۹	۶/۷۵
۱۰	جیبرلین A ₃	۶۱/۷۵۱	۱/۹۲



شکل ۳ - کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب افرا شیردار (شکل ۳)

جدول ۳- ترکیبات شیمیایی شناسایی شده موجود در مواد استخراجی حاصل از چوب افرا شیردار (شکل ۳)

ردیف	نام ترکیبات	زمان بازداری (min)	سطح زیر منحنی (%)
۱	زايلن	۷/۱۸۲	۲/۳۴
۲	- پین	۸/۴۶۳	.۰/۳۲
۳	- ترین	۱۱/۳۰۳	.۰/۳۷
۴	۴،۱-دی متیل- بنزن	۱۱/۵۸۷	.۰/۳۶
۵	دی- لیمونن	۱۱/۷۲۳	۸۱/۰۳
۶	گاما- ترین	۱۲/۷۱۹	۲/۸۴
۷	۲- فنیل- N- متیل آنیلین	۲۰/۵۶۶	۱/۱۵
۸	ترنس- کاریوفیلن	۲۳/۱۹۸	.۰/۲۰
۹	هگزا دکانوئیک اسید	۳۵/۲۳۶	.۰/۲۸
۱۰	بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات	۴۵/۱۵۹	۲/۳۵

پلت و افرا شیردار به صورت مشترک وجود دارند. علاوه بر آنها ۳،۱-دی متیل- بنزن و جبرلین^۳ A در چوب افرا پلت و زايلن، گاما- ترین، ۲- اتیل- ۱،۴-دی متیل- بنزن و -α- ترین در افرا شیردار را می توان به عنوان ترکیبات مهم نام برد. بعضی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدهاً شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی می باشند که در آب نامحلول هستند. این ترکیبات با توجه به نوع مصرف چوب می توانند اثرهای منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب افرا پلت و افرا شیردار داشته باشند. در این ارتباط بنزآلدهید یک ترکیب شیمیایی است که از حلقه بنزنی (که یک هیدروژن آن با یک آلدھید جایگزین شده است) ساخته شده است. بنزآلدهید ساده‌ترین آلدھید آروماتیک بوده و یکی از پرکاربردترین ماده‌های شیمیایی در صنعت است. بنزآلدهید در دمای اتاق مایعی بی‌رنگ به فرمول C₇H₆O درجه سانتیگراد، دمای جوش ۱۰۶/۱۳ درجه سانتیگراد، با بوی خوش‌آیند مانند بوی ۱۷۸/۱ درجه سانتیگراد، با بوی خوش‌آیند مانند بوی بادام‌زمینی می باشد. بنزآلدهید مایع با بوی بادام تلخ است و جزء ماده‌های سازنده روغن بادام تلخ است. هرچند که از چشم‌های نیادی (منبع‌های طبیعی) دیگر نیز بدست می آید.

بحث

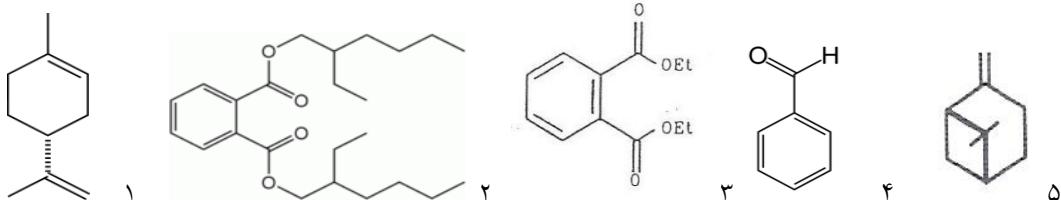
این تحقیق با هدف استخراج، شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیب آلی موجود در مواد استخراجی چوب افرا پلت و افرا شیردار انجام شد. نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی و جذب یون‌های فلزی نشان داد که چوب افرا شیردار نسبت به چوب افرا پلت دارای منگنز، کبالت، آهن، روی و مس بیشتر ولی دارای پتاسیم کمتر می باشد. نتایج نشان داد که چوب افرا شیردار دارای میزان جذب یون مس، پتاسیم و آهن بیشتر و کبالت کمتر می باشد. در صورتی که چوب افرا پلت دارای میزان جذب یون‌های پتاسیم و آهن بیشتر ولی یون‌های منگنز، کبالت و مس کمتر می باشد. همچنین نتایج مربوط به کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نیز نشان داد که در چوب افرا پلت ۳۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که بنزآلدهید، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات و ۲،۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید از مهمترین ترکیبات هستند. در چوب افرا شیردار ۲۴ ترکیب شناسایی شد که دی- لیمونن بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات و -α- پین به عنوان مهمترین ترکیبات می باشند. مقایسه کروماتوگرام‌های نمونه‌های مذکور نیز نشان داد که ۲ ترکیب دی- لیمونن و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات در چوب افرا

ایزومر D آن بوی قوی‌ای مانند پرتقال دارد. در سنتزهای شیمیایی به عنوان یک حلal تجدیدپذیر در شویندها به کار می‌رود. لیمونن از نام لیمو (Lemon) گرفته شده است. پوست لیمو مانند دیگر مرکبات حاوی مقدادی قابل توجهی از این ترکیب است که منجر به بوی آن می‌گردد. لیمونن یک مولکول کایرال است و منبع بیولوژیکی تولید یک اناتیوم است، همچنین لیمونن راسمیک به عنوان دیپنتن (dipentene) شناخته می‌شود. دی لیمونن (D-Limonene) به صورت تجاری از طریق دو روش اولیه تقطیر بخار و یا جداسازی گریز از مرکز از مرکبات به دست می‌آید. امروز در دنیا تولید لیمونن در حدود بیش از ۶۰۰۰۰ تن در سال می‌باشد. لیمونن راست‌گرد به علت ارزانی در سنتز ترکیبات ناقرینه آلی به کار می‌رود. موارد استفاده‌های بیولوژیک این ماده به عنوان دارا بودن خاصیت حشره‌کشی، ضدقارچ و باکتریایی مطرح شده است.

برای نمونه زردآلو، گیلاس، برگ بوفا و هلو را می‌توان برشمرد.

با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سننجی جرمی یکی از مهمترین ترکیب‌های شناسایی شده بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات است که در چوب افرا پلت و افرا شیردار به صورت مشترک مشاهده گردید. این ترکیب با وزن مولکولی g/mol $390/56$ و نقطه ذوب 50 درجه سانتی‌گراد و دمای جوش 385 درجه سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی $C_{24}H_{38}O$ است که در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به کروماتوگرام‌های گازی، ترکیب مهم دیگر دی-لیمونن، α -پین و گاما-ترین می‌باشد (شکل ۴).

ترکیب مهم دیگر لیمونن (به انگلیسی Limonene) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_{16}$ است که یک ترکیب شیمیایی است و جرم مولی آن $136,24$ g/mol می‌باشد. لیمونن یک مایع بی‌رنگ هیدروکربنی از کلاس سیکلوترین است. معمولاً



شکل ۴- ساختار دی-لیمونن (۱)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲)، ۱، ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۴)، بنزآلدئید (۴) و α -پین (۵) شناسایی شده در چوب افرا پلت و افرا شیردار

منابع مورد استفاده

- Ashrafi, S., 2011. Identification and comparison of chemical components in wood and bark of planted elder pine and plane tree by GC-MS methods, graduated of master science, Islamic Azad University of Chalous Branch, 92-93, (In Persian).
- Barzan A. and Soraki, S., 2002. Procedure of experimental for pulp and paper, Mazandaran Wood and Paper Industries, Sari, Iran, 111-121, (In Persian).
- Balaban, M., 2001. The extractives and its structural in wood and bark of oak. Holzforschung, 55(1), 478-486.
- Holmbom, B., 1977. Improve gas chromatographic analysis of fatty and resin acid mixtures with special reference to tall oil. JAM Oil Chemistry, 54(1), 284-243.

مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب افرا شیردار را می‌توان هگزا دکانویک اسید و ۲،۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید را در چوب افرا پلت معرفی کرد. نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که فراوان ترین ترکیب موجود در چوب درون افاقیا، هگزا دکانویک اسید و تری متیل سایلیل استر به میزان $13/39$ درصد می‌باشد. مهمترین اسیدهای چرب اشباع نشده $9-12$ -اکتا دکا دی-انویک اسید و فراوان ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب افاقیا نیز تترادکان و هگزادکان گزارش شده است (Vaysi, 2013).

- (TAPPI), 2009. Standard Test Methods, Tappi Press, Atlanta, GA. USA.
- Torkman, J., 1992. Analyzing of bark extractives in fives species of Iranian hard woods trees, Thesis of master science, Tarbiat Modares Univ. Tehran, pp:1-2.
 - Tunalier, Z.K., 2003. Wood essential oils of Junipers foetidissima willd, Forshung, 57(1), 140-144.
 - Vaysi, R., 2010. Identification and comparison the extractives chemical components in natural and planted cypress tree by GC-MS methods, Journal of sciences and techniques in natural resources, Chalous, Iran, 4(1), 79-80. (In Persian).
 - Vaysi, R., 2013. Identification and comparison of chemical components in sweet locust and false acacia wood extractions by GC-MS methods, Iranian J. of Wood and Paper Sci. and Technology 28(4), 755-762. (in Persian).
 - Vaysi, R., 2011. Identification of the extractives chemical compounds in newsprints by GC-MS methods, Asian journal of chemistry, 23(11), 5155-5156.
 - Xiao, B., Sun, X.F., and Sun, R.C., 2001. Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw chemical composition, Journal of wood chemistry and technology, 21(1), 397-411.
 - Hossieni, S.V., 1991. Chromatography methods, Center of edition, Tehran, Pp:29-38, (in Persian)..
 - Hosseini Hashemi, S.K., Parsapajouh, D., Khademi Eslam, H., Mirshokraie, S.A. and Hemmasi, A.H., 2007. Identification of extractives chemical components in Iranian walnut by GC/MS methods, Journal of Agriculture Science, Tehran, Iran, 12(4), 126-132, (In Persian).
 - Khazraie, L., 2006. Separating and Identification of lipophilic compounds in wood and bark extractives in beech by GC-MS methods, Thesis of master science, Payame-noor Univ. Tehran, Pp:1.
 - Mirshokraei, S.A., 2002. Wood chemistry. Aieg edition.Tehran, press. 194 p. (Translated in Persian)
 - Meszaros, E., Jakab, E. and Varhegyi, G., 2006. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79: 61-70.
 - Parsapajouh, D., 1993. Atlas of Iranian northern woods. Tehran Univ. Press, 48 and 106 p. (In Persian).
 - Rahmani, H. and Abdolkhani, A., 2010. Characterization and removal of resins from mixed tropical hardwoods, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 1(1), 45-46, (In Persian).
 - Technical Association of Pulp and Paper Industry

A study on the possibility of identification and comparison of metallic ions and chemical components in wood of persuan maple and caucasian maple wood by atomic absorption and GC-MS methods

R. Vaysi

- Associate Prof., Islamic Azad University of Chalous,Iran.Email:vaysi_r452@yahoo.com.

Received: March, 2019 Accepted: Sep., 2019

Abstract

The aim of this study was the identification and comparison of chemical compounds in wood of maple tree. For this purpose, the samples were selected randomly from persuan maple and Caucasian maple tree in Nowshahr forest region. Then, flour and ash were provided from heartwood, sapwood of maple tree using TAPPI standards test procedures. First the mineral compounds of ash were dissolved in 65% nitric acid and then the metallic ions were identified by atomic absorption method. The results showed that most of potassium (2 ppm) ion and lowest of MN (0.094 ppm) were present in wood of Acer insigne. The ions results showed that MN, CO, FE, ZN, and CU ions in Caucasian maple were more than persuan maple, but K ion was lower. Then the wood flours were extracted by acetone and extractives residue was transferred to glass vial and BSTFA reactive agent was added to it. The samples were injected to the GC/MS device for analysis. Identification of compounds was done by retention time of each compound, calculation of Quats index and Adams table. The result of GC-MS showed that there are 39 compounds in persuan maple, that benzaldehyde, bis (2-ethylhexyl) phthalate, gibberllin A₃ and 1, 2-benzenedicarboxylic acid were important components. 24 components identified in Acer leatum that di-limonene, bis (2-ethylhexyl) phthalate, alpha- terpen and alpha-pinene as important components. Comparison of chromatograms showed that di-limonene and bis (2-ethylhexyl) phthalate exist as 2 common components in both persuan maple and Caucasian maple woods. These compounds are important in durability and utilization of these woods.

Keywords: Persuan maple tree, caucasian maple tree, atomic absorption, metallic ions, mass spectrometry, gas chromatography, organic compounds.