

## شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست توت با استفاده از فنون جذب اتمی شعله و کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی

رامین ویسی<sup>۱</sup>، بهروز ملکیان<sup>۲</sup> و مسیح مسعودی‌فر<sup>۳</sup>

۱- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، پست الکترونیک: vaysi\_r452@yahoo.com

۲- دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس، ایران

۳- دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، ایران

تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۹

### چکیده

این تحقیق با هدف شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست توت انجام شد. به همین منظور نمونه‌های آزمون از گونه توت منطقه جنگل‌داری نوشهر به صورت تصادفی انتخاب گردید. سپس طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI از چوب و پوست این گونه آرد 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 یون‌های فلزی نشان داد که چوب توت نسبت به پوست آن دارای میزان جذب یون روی بیشتر، مس مشابه، ولی منگنز و آهن کمتر می‌باشد. سپس مواد استخراجی توسط حلال استن از آرد چوب جداسازی گردید و باقیمانده 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 کوآتس و جدول آدامز استفاده گردید. نتایج حاصل از GC-MS نشان داد که در پوست توت ۳۰ ترکیب قابل شناسایی است، به طوری که بتا-توکوفرول (۴۰/۸۶٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۱۱/۲٪)، ۹ و ۱۲-اکتادکانوئیک اسید (۹/۱۲٪) و تری فنیل فسفین (۹/۸۲٪) به عنوان مهمترین ترکیبات هستند. همچنین در درون چوب توت ۹۳ ترکیب وجود دارد، به طوری که ریزورسینول (۷۹/۴۷٪)، متیل دی فنیل متان (۱۲/۰۶٪)، p-زایلان (۰/۰۶٪) و جیرلین A<sub>3</sub> (۰/۱۵٪) به عنوان مهمترین ترکیبات می‌باشند. البته برخی از این ترکیبات می‌توانند اهمیت زیادی در مصارف و دوام چوب توت داشته باشند. مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز نشان داد که ترکیب ۱ و ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید به صورت مشترک در چوب و پوست توت وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: توت، یون فلزی، جذب اتمی، طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی گازی، ترکیبات آلی.

### مقدمه

گونه قدیمی و یا تاریخی، در اصل بومی چین و آسیای شرقی بوده است. گونه توت از تیره گزنه‌ها (*Morus alba*) است که خود شامل ده تا شانزده گونه می‌باشد. شاه‌توت یکی از انواع این درخت است. توت سیاه با وجود اینکه کاملاً شبیه شاه‌توت است، برخلاف آن میوه‌اش شیرین و تا حدی لزج است. توت

برای به‌کارگیری کیفی و مناسب چوب‌ها در صنایع چوب و کاغذ کشور، شناسایی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی گونه‌های صنعتی و چوبی از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در این میان، توت به‌عنوان یک

از املاح معدنی، تانن، مواد چربی و ویتامین‌های D و C می‌باشد؛ اما در ایران توت در مناطق مرطوب جنگلی شمال و بسیاری از مناطق معتدله دنیا کاشته می‌شود (شکل ۱). درختی است مقاوم و کم‌نیاز که در بیشتر مناطق و آب‌وهوا رشد می‌کند و حتی می‌تواند به ارتفاع ۲۵ متر نیز برسد. بعضی از درختان توت فقط گل‌های نر تولید نموده، بنابراین میوه نمی‌آورند. این نوع درختان توت به‌عنوان یک درخت زینتی سایه‌دار بسیار مناسب و مورد توجه هستند.

سفید در چین مرکزی و شرقی به‌صورت بومی وجود دارد. این درخت قرن‌ها پیش به اروپا برده شد، این درخت در آمریکا به‌عنوان منبع غذایی برای کرم ابریشم در اوایل دوران استقلال این کشور مورد استفاده قرار گرفت. البته نوعی از توت که به آن "توت قرمز" گفته می‌شود در آمریکا به‌صورت بومی وجود داشته که از ایالت ماساچوست تا ایالت کانزاس دیده می‌شود. توت سیاه نیز که در آسیای غربی وجود داشته قبل از دوران رومی‌ها به اروپا برده شده است. توت سفید سرشار



شکل ۱- پراکنش گونه توت (Parsapajouh, 1993)

گروهی و به‌هم چسبیده هستند. توده بافت فیبری متراکم و کدر است، پارانشیم‌ها عموماً کم، همراه آوندی و در پایان فصل رویش دیده می‌شوند. پارانشیم‌ها گاهی دارای ذرات درشت بلوری شکل می‌باشند. عناصر آوندی درجه منفرد دارند، دیواره آنها دارای ضخامت ماریچی است. اشعه چوبی معمولاً همگن و گاهی ناهمگن و محتوای دانه‌های بلوری شکل هستند. بافت فیبری از نوع فیبر لیبری فرم با منافذ کم هستند. در مجموع چوب توت چوبی سخت، سنگین، راست تار و بادوام است که در ساخت روکش، ابزار چوبی منزل، خاتم‌کاری و ساخت سازهای موسیقی کاربرد دارد. رنگ چوب از بیرون سفید و از درون زرد طلایی است. چوب توت سفید در ساخت روکش، ابزار چوبی منزل، خاتم‌کاری و ساخت سازهای موسیقی کاربرد دارد (Parsapagouh, 1993).

شاخه‌های جوان توت کرکدار یا بدون کرک، برگ‌ها به طول ۵-۱۵ سانتیمتر، در تعدادی از نمونه‌ها تا ۲۰-۲۵ سانتیمتر، با طولی بیش از عرض آن، تخم‌مرغی تا تخم‌مرغی پهن، با رأس نوک تیز یا نوک‌دار کوتاه، با قاعده گرد یا سربریده یا کم و بیش قلبی و دندان‌های درشت می‌باشند. دم برگ کرکدار توت به طول ۱-۵ سانتیمتر، گوشواره‌ها سرنیزه‌ای بسرعت ریزان، گل‌آذین دم‌گره‌ای نر به طول ۱۰-۱۵ میلی‌متر با دم‌گل‌آذین کرک پتویی کوتاه، گل‌آذین دم‌گره‌ای ماده آن کوچک‌تر به طول ۵-۱۰ میلی‌متر، خامه‌ها بدون کرک، میوه‌های توت به طول ۱۰-۲۵ میلی‌متر، اغلب سفید یا گاهی قرمز، ارغوانی یا تقریباً سیاه، گوشت‌دار، شیرین، گاهی بی‌مزه، شفت‌چه‌ها قهوه‌ای کم‌رنگ و در حدود ۲ میلی‌متر است. چوب توت ناهمگن، بخش روزنه‌ای و با درون چوب مشخص است. حفره‌های آوندی به صورت

و ۱۰ ترکیب وجود دارد. مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز نشان داد که ۴ ترکیب دکان، دودکان، تترادکان و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در پوست، برون چوب و درون چوب بلوط و همچنین ترکیبات سالیسیک اسید و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به صورت مشترک وجود دارد.

Khazraie (۲۰۰۶) در تحقیقی دیگر، مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل‌های شمال ایران را مورد آنالیز شیمیایی قرار داد. به طوری که از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به طور مشترک در چوب و پوست این گونه با درصد‌های متفاوت وجود دارند و فراوان‌ترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدروسینامات بود که در چوب به میزان ۳۲/۳۸ درصد و در پوست ۱۹/۳۹ درصد مشاهده شد. این ترکیب در بیوسنتز سیناپیل الکل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن‌برگان می‌باشد، نقش مهمی دارد.

Hosseini Hashemi و همکاران (۲۰۰۷) اجزای شیمیایی مواد استخراجی درون چوب گردو شمال ایران را بررسی کرده و گزارش نمودند که از ۱۳ ترکیب شناسایی شده، بنزویک اسید ۳، ۴، ۵-تریس (تری متیل سایلوکسی) (گالیک اسید) با ۴۴/۵۷ درصد فراوان‌ترین، ژوگلون (۵/۱۵ درصد) و ۲، ۷-دی متیل فنانترن (۵/۸۱ درصد) به عنوان سمی‌ترین ترکیبات هستند.

### مواد و روش‌ها

#### تهیه نمونه‌های آزمونی

برای انجام این تحقیق، تعداد سه اصله درخت از گونه توت به صورت تصادفی و از منطقه جنگل‌داری نوشهر انتخاب، قطع و از هر اصله درخت (جداگانه) سه دیسک تهیه شد.

#### اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب و پوست توت (جداگانه)، ابتدا طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۵۷ T استاندارد TAPPI آرد چوب تهیه شد. اندازه‌گیری مقدار

از سوی دیگر، مواد استخراجی عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی کم تشکیل شده است. کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک تکنیک ایدئال به نظر می‌رسد (Mirshokraie, 2002). قدرت تفکیک بالای ستون‌های موئین در سیستم‌های کروماتوگرافی گازی، این روش را به روشی بسیار مؤثر و کارآمد در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیبات پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است. به منظور اطمینان از اندازه‌گیری‌های کمی، مشتق‌سازی ترکیبات در روش کروماتوگرافی گازی الزامیست. بدین منظور از واکنشگرهای سایلبل کننده مانند O, N- بیس (تری متیل سایلبل) برای سایلبل‌دار کردن کامل الکل‌های تری، استرول‌ها و فنول‌ها استفاده می‌شود (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 گونه‌های چوبی به ویژه توت که دارای چوب با ارزشی است، می‌تواند نقش بسیار مهمی بر پایداری و مصارف مناسب چوب این دو گونه داشته باشد. البته تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی اجزاء شیمیایی چوب و پوست توت انجام نشده است؛ اما در مورد مواد استخراجی گونه‌های مختلف چوب تحقیقاتی مشابه انجام شده است، در این ارتباط Torkmam (۱۹۹۲) اجزای شیمیایی مواد استخراجی پوست ۵ گونه از درختان پهن‌برگ ایران مانند گردو، بلوط، توسکا، مرز و راش را بررسی کرد. درصد کل مواد استخراجی پوست این درختان به ترتیب ۲۹/۸، ۲۳/۲۵، ۱۷/۹، ۱۶/۸۳ و ۱۶/۷ درصد بوده و میزان ترکیبات فنولی گونه‌های مذکور ۲۶/۳، ۲۱/۲، ۱۲/۶، ۱۳/۶، ۱۲/۹ و ۱۴ درصد می‌باشد. همچنین در این گونه‌ها اسیدهای چرب بنزویک اسید، اولئیک اسید و لینگوسریک اسید شناسایی شد.

Vaysi (۲۰۱۷) با بررسی و شناسایی ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست بلوط گزارش کرد که در درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به ترتیب ۱۰، ۴۲

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  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت زمان، نمونه‌ها به منظور آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه‌ها توسط سرنگ همپلتون به بخش تزریق دستگاه تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها ( $T_R$ )، شاخص بازداری کوتاه (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 و پوست توت (جداگانه) اقدام شد. به منظور ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت مورد نیاز است. برای محاسبه ضریب کوتاه از جدول زمان‌بندی بازداری آلکان‌های نرمال و فرمول آن استفاده شد (Meszaros, 2006).

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

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

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

ماده مجهول

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

#### مشخصات دستگاه GC

- نوع ستون: HP-5 MS به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر، نوع گاز حامل: هلیوم با سرعت ۱ mm در دقیقه، مدل دستگاه GC: HP6890 Series، مدل دستگاه MS: Hp 5973 Mass Selective Detector، برنامه دمایی: بین  $60^{\circ}\text{C}$  به ازاء هر دقیقه  $6^{\circ}\text{C}$  افزایش دما و انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه

خاکستر طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۱۱ T استاندارد TAPPI انجام گردید. به منظور جداسازی اجزای شیمیایی نمونه‌ها، آرد تهیه شده ابتدا الک و بعد نمونه‌های باقی‌مانده بر روی الک مش ۸۰ جمع‌آوری شد. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استن مواد عصاره‌ای چوب و پوست توت (جداگانه) استخراج گردید.

آماده‌سازی نمونه‌ها برای شناسایی عناصر معدنی و یون‌های فلزی

به منظور جداسازی عناصر معدنی آرد نمونه‌های آزمون چوب و پوست توت (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 ۲-۳ 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 محلول حاصل از خاکستر بر روی کاغذ صافی با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد (Razi, 2011) و (Barzan, 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 چوب و پوست توت

بعد از استخراج مواد عصاره‌ای چوب و پوست توت (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 بعدی سایلبل‌دار کردن ترکیبات استخراجی برای بررسی در دستگاه کروماتوگرافی 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 (تری متیل سایلبل) تری فلورو

آزمون تجزیه واریانس یک طرفه 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 و پوست توت بر اساس آزمون دانکن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه مشخصه‌ها (به جز یون مس) در سطح ۱٪ اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

برخورد می‌کنند ۷۰ الکترون ولت می‌باشد.

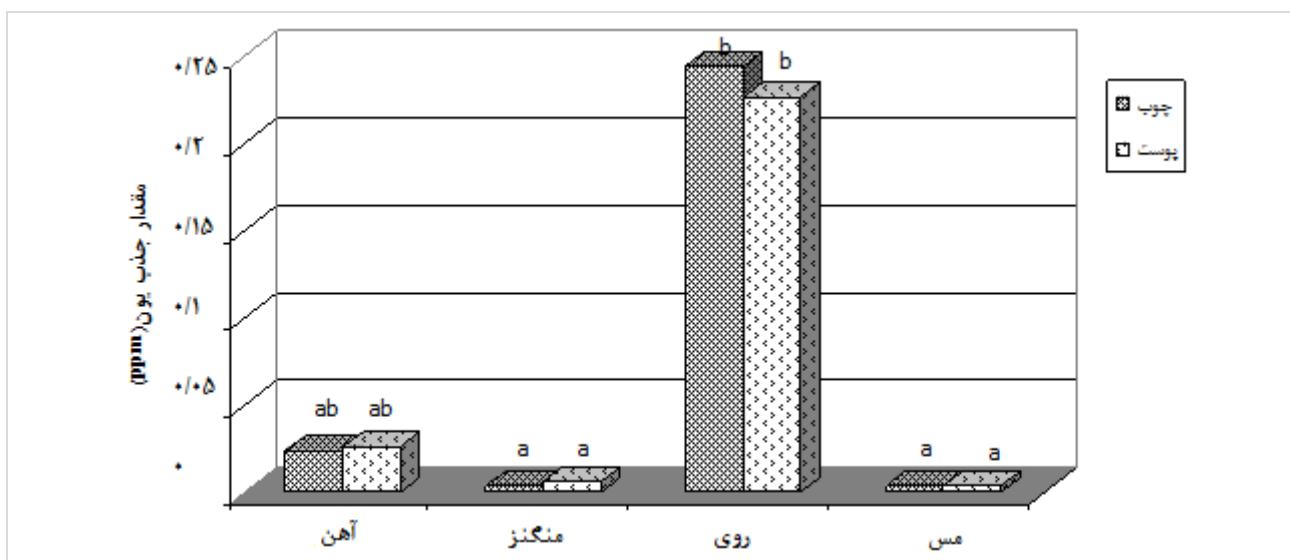
با توجه به اینکه اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب با سرعت مناسب با واکنش-گرهای مذکور سایلبل دار شده و می‌توانند به‌خوبی به استرهای سایلبل دار شده تبدیل و در دستگاه کروماتوگرافی گازی از هم جدا شوند. بنابراین به دلیل پایداری اندک ترکیبات سایلبل دار شده، ضروری است که عمل سایلبل‌دار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

### تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

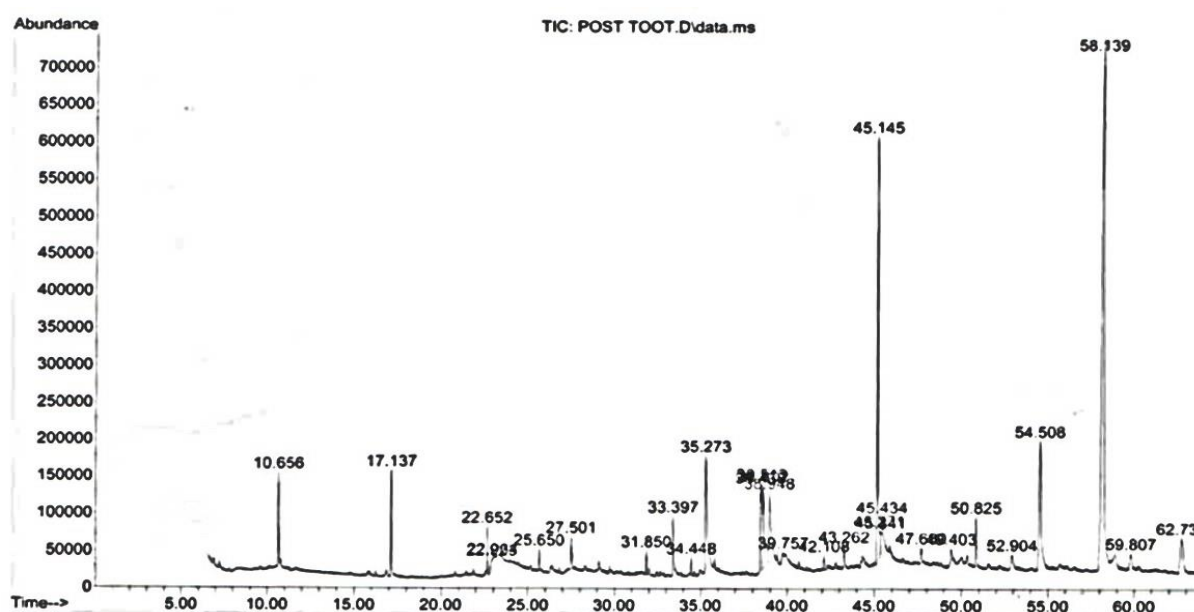
تجزیه و تحلیل داده‌های مربوط به یون‌های فلزی چوب و پوست توت با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شد. از

جدول ۱- تجزیه واریانس یک طرفه یون‌های فلزی موجود در چوب و پوست توت

مشخصه متغیر	یون روی	یون منگنز	یون آهن	یون مس
آماره F	۹۸۵	۱۵۶	۳۹۱	۱۶۸
معنی‌داری	۰/۰۰۱	۰/۰۱	۰/۰۰۱	۰/۵۲



شکل ۲- مقایسه میزان جذب یون‌های فلزی در چوب و پوست توت



شکل ۳- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی در پوست توت (جدول ۲)

شناسایی وجود دارد، به طوری که بتا-توکوفرول (۴۰/۸۶٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۱۱/۲٪)، ۹ و ۱۲-اکتادکانوئیک اسید (۹/۱۲٪)، H<sub>2</sub>-۱-بنزوپیران (۹/۲۷٪)، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۷/۰۹٪)، تری فنیل فسفین (۹/۸۲٪) و تری فنیل فسفین اکساید (۳/۵۷٪) به عنوان مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۲).

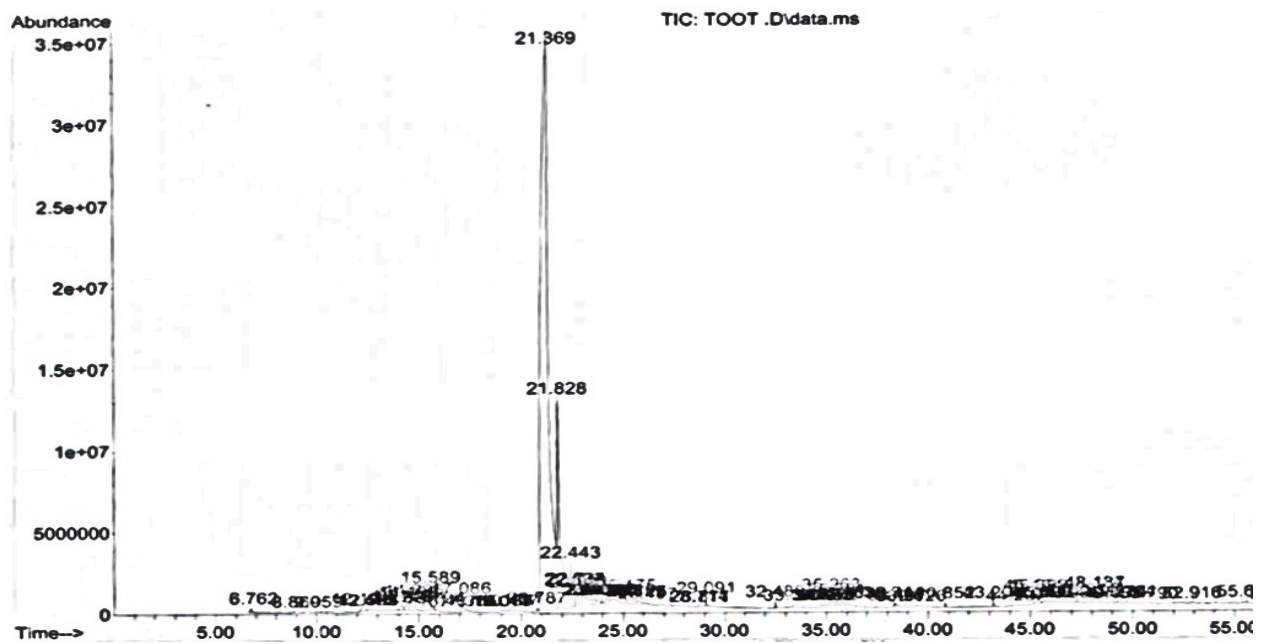
همچنین نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب توت نشان داد که ۹۳ ترکیب قابل شناسایی وجود دارد، به طوری که ریزورسینول (۷۹/۴۷٪)، متیل دی فنیل متان (۱۲/۰۶٪)، ۲- اتوکسی فنل (۰/۴۲٪)، هگزادکانوئیک اسید (۰/۴۴٪) - p، زایلان (۰/۰۶٪)، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۰/۱۵٪) و جبرلین A<sub>3</sub> (۰/۱۵٪)، به عنوان مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۴ و جدول ۳).

نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که بیشترین میزان جذب یون فلزی مربوط به یون روی (۰/۲۴۵ ppm) در چوب توت و کمترین آن نیز مربوط به یون فلزی مس (۰/۰۰۳۷ ppm) در چوب و پوست توت مشاهده شد. همچنین نتایج مربوط به یون‌های فلزی نشان داد که چوب توت نسبت به پوست آن دارای جذب یون روی بیشتر، ولی منگنز و آهن کمتر می‌باشد. همچنین در چوب و پوست توت، میزان جذب یون سرب صفر ولی میزان جذب یون مس در چوب و پوست توت مشابه بوده است (شکل ۲). نتایج مربوط به سایر تحقیقات نشان داد که چوب افرا شیردار نسبت به چوب افرا پلت دارای منگنز، کبالت، آهن، روی و مس بیشتر ولی دارای پتاسیم کمتر می‌باشد (Vaysi, 2019).

همچنین نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی مواد استخراجی پوست توت نشان داد که ۳۰ ترکیب قابل

جدول ۲- ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی در پوست توت (شکل ۳)

ردیف	ترکیب	زمان بازداری (min)	درصد (%)
۱	دکان	۱۰/۶۵۵	۲
۲	دودکان	۱۷/۱۳۷	۲/۵۷
۳	تترادکان	۲۲/۶۵۵	۱/۱۳
۴	۱ و ۳-بنزن دی اول	۲۲/۹۲	۰/۳۱
۵	اوکتادکان	۳۱/۸۴۷	۰/۴۶
۶	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	۳۳/۳۹۹	۷/۰۹
۷	پنتادکانوئیک اسید	۳۴/۴۴۷	۰/۵۹
۸	۹ و ۱۲-اکتادکانوئیک اسید	۳۸/۴۳۸	۹/۱۲
۹	تری فنیل فسفین	۳۸/۹۴۹	۴/۹۳
۱۰	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات	۴۵/۱۴۶	۱۱/۲
۱۱	تری فنیل فسفین اکساید	۴۵/۲۶۹	۳/۵۷
۱۲	اسکوئلن	۵۰/۸۲۶	۲/۰۸
۱۳	H <sub>2</sub> -۱- بنزوپیران	۵۴/۵۰۶	۹/۲۷
۱۴	بتا-توکوفرول	۵۸/۱۴۲	۴۰/۸۶



شکل ۴- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی در درون چوب توت (جدول ۳)

جدول ۳- ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی در درون چوب توت (شکل ۴)

ردیف	ترکیب	زمان بازداری (min)	درصد (%)
۱	p-زایلان	۶/۷۶۱	۰/۰۶
۲	بنزن متانول	۱۲/۴۶	۰/۰۶
۳	۳-اکتانول	۱۷/۰۸۵	۰/۰۴
۴	بنزوفوران	۱۹/۰۲	۰/۰۵
۵	۱ و ۲-بنزن دی اول	۱۹/۴۴	۰/۰۶
۶	ریزورسینول	۲۱/۳۶۸	۷۹/۴۷
۷	متیل دی فنیل متان	۲۱/۸۲۷	۱۲/۰۶
۹	۲- اتوکسی فنل	۲۵/۶۳۱	۰/۴۲
۱۰	هگزادکانوئیک اسید	۳۵/۲۶۲	۰/۴۴
۱۱	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید	۴۵/۱۶۶	۰/۱۵
۱۲	جبرلین A <sub>3</sub>	۶۰/۳۵۴	۰/۱۵

## بحث

این تحقیق با هدف استخراج، شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیب آلی موجود در مواد استخراجی چوب و پوست توت انجام شد. نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که چوب توت نسبت به پوست آن دارای میزان جذب یون روی بیشتر، ولی منگنز و آهن کمتر می‌باشد. 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 دارند. همچنین اهمیت گونه کاج در جذب عناصر معدنی به دلیل همیشه‌سبز بودن بیشتر از گونه چنار می‌باشد. چوب کاج و چنار کمترین اهمیت را در جذب عناصر سنگین نشان دادند (Ashrafi, 2011). همچنین نتایج کروماتوگرام گازی مواد استخراجی پوست توت نشان داد که از ۳۰ ترکیب شناسایی شده بتا-توکوفرول (۴۰/۸۶٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۱۱/۲٪) و تری فنیل فسفین (۹/۸۲٪) به‌عنوان مهمترین ترکیبات هستند. همچنین در درون چوب توت از ۹۳ ترکیب شناسایی شده ریزورسینول (۷۹/۴۷٪)، p-زایلان (۰/۰۶٪) و جبرلین A<sub>3</sub> (۰/۱۵٪) به‌عنوان مهمترین ترکیبات می‌باشد. مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز

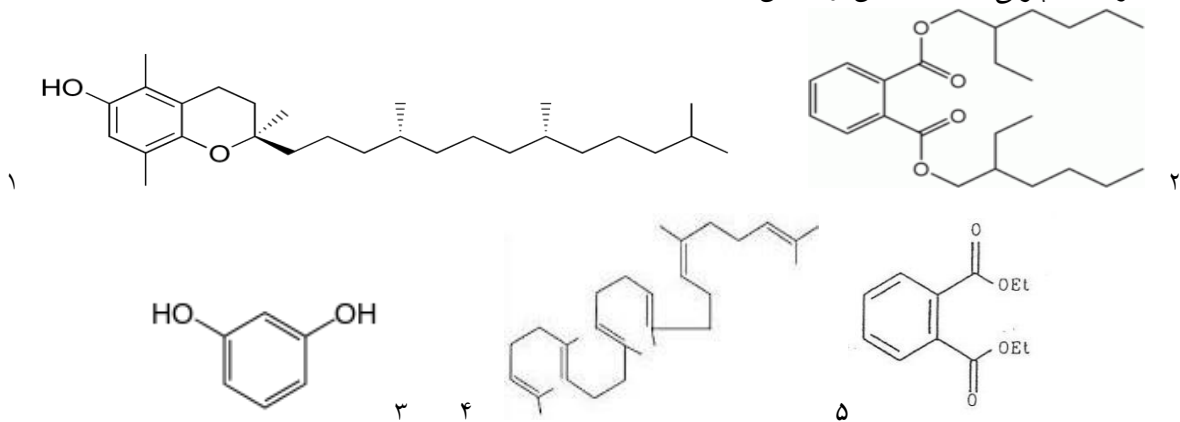
نشان داد که ترکیب ۱ و ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید به‌صورت مشترک چوب و پوست توت وجود دارد. در این ارتباط یکی از مهمترین ترکیبات در درون چوب توت ریزورسینول با فرمول عمومی C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد که وزن مولکولی آن ۱۱۰/۱g/mol، نقطه ذوب و نقطه جوش آن به ترتیب ۱۱۰ و ۲۷۷ درجه سانتی‌گراد و محلول در آب است. ریزورسینول به‌عنوان مهمترین اجزای چسب‌های ریزورسینال فرم‌آلدیید (RF) و فنل ریزورسینال فرم‌آلدیید (PRF) می‌باشد که در تیرهای لایه‌ای و تخته‌های ضد آب کاربرد مؤثر و بهینه دارد. ریزورسینول به‌عنوان یک ماده ضد عفونی‌کننده در محصولات دارویی موضعی برای درمان اختلالات پوستی و عفونت‌هایی مانند آکنه، درماتیت سبورئیک، اگزما، پسوریازیس و زگیل مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده دارای فعالیت لایه‌برداری است. ریزورسینول به‌عنوان واسطه در ساخت برخی ترکیبات کاربرد دارد و سبب حذف قسمت‌های سخت، ضخیم و آسیب‌دیده پوست می‌شود. نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که مقادیر بالای ریزورسینول (۱۹/۷۴٪) در افاقیا و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۹۰/۳۸٪) در لیلکی از عوامل مهمی در دوام و مصرف این



آنتی‌اکسیدانی دارد و از بافت‌های بدن در مقابل اثرهای مخرب رادیکال آزاد برخی از ترکیب‌های شیمیایی محافظت می‌کند. این ترکیب در گیاهان و بیشتر در دانه‌ها و مغزهای روغنی یافت می‌شود. ویتامین E برای نخستین بار در سال ۱۹۲۰ میلادی کشف شد و بعد در سال ۱۹۳۶ میلادی از جوانه گندم جدا گردید و آلفا-توکوفرول نام گرفت. بعدها دو گونه دیگر به نام بتا-توکوفرول و گاما-توکوفرول نیز کشف شدند که اثرشان نسبت به آلفا-توکوفرول کمتر بوده است، این ویتامین در لایه چربی دیواره سلول و داخل سلول قرار می‌گیرد و از تخریب دیواره سلول جلوگیری می‌کند. همچنین ویتامین E یک نام برای گروهی از مولکول‌ها است که اثرهایی شبیه آلفا-توکوفرول دارند. هرچند ویتامین E مهمترین عامل برای داشتن سیستم ایمنی قوی، پوست سالم و چشم‌های سالم است، اما همه فواید و خطرات ویتامین E هنوز خیلی مشخص نیست (شکل ۵).

چوب‌ها می‌باشند (Vaysi, 2013).

با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی، یکی از ترکیبات مهم شناسایی شده بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات است که در پوست توت مشاهده گردید، این ترکیب با وزن مولکولی  $390/56 \text{ g/mol}$  و نقطه ذوب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای جوش ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی  $C_{24}H_{38}O$  در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه کروماتوگرام‌های گونه‌های دیگر 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 (Vaysi, 2019). همچنین بتا-توکوفرول (Beta-Tocopherol) به عنوان یکی از مهمترین ترکیبات است که در پوست توت وجود دارد، این ترکیب با وزن مولکولی  $416/68 \text{ g/mol}$  و فرمول شیمیایی  $C_{28}H_{48}O_2$  بوده و نام دیگر آن ویتامین E می‌باشد. ویتامین E یکی از ویتامین‌های محلول در چربی است. این ویتامین خاصیت



شکل ۵- ساختار بتا-توکوفرول (۱)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲)، ریزورسینول (۳)، اسکوتلن (۴) و ۱، ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۵) شناسایی شده در چوب و پوست توت

سرم‌سازی برای از بین بردن بیماری‌های ویروسی حیوانات از آن استفاده می‌شود. اسکوتلن پیش‌ترکیب تری‌ترینویدها و استروئیدهاست که از طریق دیم‌شدن دم به دم فارتزیل پیروفسفات (FPP) سنتز می‌شود (Mirshokraei, 2002). بعضی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدتاً شامل ترکیبات آلی

از مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب و پوست توت می‌توان هگزا دکانویک اسید و ۱، ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید را معرفی کرد. اسکوتلن یکی از روغن‌های هیدروکربنی خالص و معدنی شناسایی شده به میزان ۱/۱۷ درصد بوده است که در صنعت

- 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 (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.
- Vaysi, R., 2019. 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, Iranian J. of Wood and Paper Sci. and Technology, 34(3), 361-371. (in Persian).
- 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.
- اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی می‌باشند که در آب نامحلول هستند. این ترکیبات با توجه به نوع مصرف چوب می‌توانند اثرهای منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب و پوست توت داشته باشند.

### 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.
- 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

## Identification and Comparison of Metallic Ions and Chemical Components in Wood and Bark of Mulberry tree by Atomic Absorption and GC-MS Methods

R. Vaysi<sup>1\*</sup>, B. Malakian<sup>2</sup> and M. Masoudifar<sup>3</sup>

1\*-Corresponding Author, Associate Prof., Dept. Wood and Paper Technology, Islamic Azad University of Chalous, Iran, Email:vaysi\_r452@yahoo.com.

2- Faculty of Natural Resources, Tarbiat-Modares University, Noor, Iran

3- Faculty of Natural Resources, Zabol University, Zabol, Iran

Received: July, 2020

Accepted: Oct., 2020

### Abstract

The aim of this study was to identify and compare the chemical compounds in heart wood and bark of mulberry tree. For this purpose, the samples were randomly selected from heart wood and bark of mulberry tree in Nowshahr's forest region. Then, wood powder and ash were prepared using TAPPI standards test methods. For metallic ions measurement, first the mineral compound of ash was dissolved in 65% nitric acid and for identification by atomic absorption method. The results showed that zinc ion in heart wood of mulberry tree was more than bark, but manganese and iron ions were lower and copper ion was the same. Then extractives were separated from wood powder by acetone and extractives residue were transferred to glass vial and BSTFA reactive agent was added. After samples were prepared, these samples were injected to GC/MS device for its 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 exist 30 compounds in bark of mulberry tree, that beta-Tocopherol(40.86%), bis (2-ethylhexyl)phthalate(11.2%), 9,12-Octadecadienoic acid(9.12%) and Triphenyl phosphine(9.82) were among important components. 93 components were identified in heart wood of mulberry tree among them resorcinol(79.47), methyl diphenyl methane(12.06%), p-xylene(0.06%) and gibberlin A<sub>3</sub> (0.15%) di-limonene, were important components. These compounds can be very important in durability of this wood. Comparison of chromatograms showed that 1,2-benzenedicarboxylic acid exists as a common components in heart wood and bark of mulberry tree.

**Keywords:** Mulberry tree, metallic ions, atomic absorption, mass spectrometry, gas chromatography, organic compounds.