

شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی موجود در چوب آزاد، اوجا و ملج با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی

رامین ویسی^۱، مجید کیایی^۲، سید سجاد اشرفی^۳ و امین جوربندیان^۴

۱- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران، پست الکترونیک: vaysi_r452@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران

۳- کارشناسی ارشد صنایع چوب و کاغذ، ساری، ایران

۴- دانشجوی دکتری صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: فروردین ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: آذر ۱۴۰۱

چکیده

این تحقیق با هدف شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی و اجزاء شیمیایی مواد استخراجی موجود در چوب آزاد، اوجا و ملج انجام شد. به همین منظور تعداد سه اصله درخت آزاد، اوجا و ملج به صورت تصادفی از منطقه جنگل‌داری نوشهر انتخاب و قطع گردید. از هر درخت سه دیسک تهیه و طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI ابتدا آرد چوب تهیه و بعد مواد استخراجی توسط حلال استن از آرد چوب جداسازی شد. باقیمانده مواد استخراجی به داخل یک ویال شیشه‌ای منتقل و به آن واکنش‌گر BSTFA اضافه گردید. شناسایی ترکیبات با توجه به دیگرام‌های GC، فراوانی و زمان بازداری هر ترکیب، محاسبه ضریب کوارتز و جدول آدامز انجام شد. نتایج نشان داد که در چوب‌های آزاد، اوجا و ملج به ترتیب ۱۱۶، ۴۱ و ۱۸ ترکیب شناسایی گردید، به طوری که ۵- هیدروکسی-کالامن (۲۱/۲۳٪)، ۱- نفتالن کریوکسیلیک اسید (۱۵/۴۱٪)، نفتالن (۰/۹۶٪) و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱/۰۰٪) مهمترین ترکیبات در چوب آزاد هستند. همچنین ۵، ۶، ۷، ۸- ترا هیدرو-۵، ۲- دی متیل-۸- (۱- متیل اتیل)-۱- نفتالنول (۱۸/۵۹٪)، گاما- سیتوسترول (۱۳/۴۴٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱۲/۲۸٪) و ۱- نفتالن کریوکسیلیک اسید (۵/۷۳٪) مهمترین ترکیبات در اوجا می‌باشند. در چوب ملج نیز بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۹۳/۴۰٪)، ۴-N - ایزوویرویل آمینو-۶- فیل (۱/۸۹٪)، ۵، ۶، ۷، ۸- ترا هیدرو-۱- نفتالنول (۱/۸۰٪) و ۸- متوکسی-۱- استونفتانول (۰/۲۷٪) مهمترین ترکیبات بودند. علاوه بر آن، نتایج نشان داد که ۶ ترکیب ۱۲، ۹- اکتا دکانویک اسید، هگزادکان، دودکان، تترادکان، ۱- نفتالن کریوکسیلیک اسید و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات در چوب آزاد و اوجا به صورت مشترک می‌باشد. در چوب آزاد و ملج ۴ ترکیب کوئین ایندولین، ترا دکان، هگزا دکانویک اسید و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات به صورت مشترک وجود دارند. در چوب ملج و اوجا نیز ۳ ترکیب ترا دکان، هگزا دکانویک اسید و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات مشترک بودند. مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که ترکیبات ترا دکان و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات به صورت مشترک در هر سه گونه نارون وجود دارد. این ترکیبات می‌توانند نقش زیادی در دوام و مصارف این چوب‌ها داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: آزاد، اوجا، ملج، زمان ماندگاری، BSTFA، کروماتوگرافی گازی، طیف‌سنجی جرمی.

مقدمه

است از گیاهان رطوبت‌پسند جنگلی پوشیده شده است. خاستگاه اصلی این گیاهان بسیار قدیمی بوده و به دوران سوم

دامنه شمالی رشته‌کوه‌های عظیم البرز که رو به دریای خزر

باغ خان بین سنندج و مریوان و در جنگل‌های جنوب‌غربی کشور نمونه‌هایی از آن دیده می‌شود و به‌طور کلی مخصوص نواحی جلگه‌ای و کم ارتفاع و میان‌بند شمال است، ولی تا ارتفاعات زیاد هم بالا می‌رود. پایین‌ترین نمونه‌های آن در سواحل مختلف نوشهر و آستارا دیده می‌شود و در گدوک مازندران به ۱۳۰۰ متر ارتفاع و در کردستان تا ارتفاع بیشتری بالا می‌رود (Sabeti, 1994). ارتفاع درخت اوجا به ۳۰ متر و قطر آن به حدود یک متر می‌رسد. اوجا دارای رشد زیاد و تاج مخروطی شکل و تنه آن شیاردار است. در این گونه جوانه‌ها کوچک و تخم‌مرغی شکل و سیاه‌رنگ می‌باشد. برگ آن تخم‌مرغی شکل و نامتقارن با نوکی تیز و سطحی زبر است، همچنین دارای دندانه‌های مضاعف می‌باشد. ملج درختی است نورپسند به ارتفاع ۳۰ متر و قطر یک متر که دارای رشد زیاد و تاج مخروطی شکل و تنه شیاردار می‌باشد. جوانه‌های کوچک و سیاه و تخم‌مرغی شکل دارد. برگ‌های تخم‌مرغی شکل و نامتقارن با نوکی تیز و سطح زبر و دارای دندانه‌های مضاعف است. میوه آن بالدار و بیضی‌شکل و گل‌هایش دارای پایک کوتاه بوده و ۴ تا ۵ پرچم دارد. گونه آزاد در شمال ایران درختی بلندقامت است، پوست رنگ سیمانی دارد و برگ‌های آن کوچک دندانه‌دار هستند.

زمین‌شناسی برمی‌گردد. گونه‌های جنگلی این رویشگاه غنی و با ارزش بوده و از جایگاه علمی و صنعتی بسیار مهمی برخوردار است، از این رو شناسایی ویژگی‌های چوب آنها نیز اهمیت ویژه‌ای دارد. در این ارتباط، گونه‌های درختی اوجا با نام علمی *Ulmus glabra* و آزاد با نام علمی *Zelkova carpinifolia* در شمال ایران به‌صورت بومی وجود دارند و همگی از خانواده *Ulmaceae* هستند. هر سه گونه درختی از خانواده یا تیره نارون‌ها هستند، اوجا و ملج از جنس نارون (*Ulmus*) و گونه آزاد از جنس آزاد (*Zelkova*) است. درخت اوجا بومی جنگل‌های اروپا است و در جنگل‌های شمال ایران و در جلگه‌های ساحلی دریای خزر تا میان‌بند انتشار دارد و از ارسباران و آستارا تا گرگان دیده می‌شود و نیز در نقاط استیپی کشور و در جنگل‌های غرب امتداد می‌یابد. درخت ملج بومی جنگل‌های اروپا و آسیای شمالی تا ژاپن می‌باشد و در ارتفاعات متوسط و فوقانی جنگل‌های شمال ایران وجود دارد و در بیشتر جنگل‌های خزر از ارسباران و آستارا و طولش تا نور و کجور مازندران و گرگان امتداد می‌یابد. درخت آزاد در تمام جنگل‌های شمال از آستارا تا گلی‌داغ و جنگل‌های بجنورد وجود دارد و نیز در جنگل‌های کردستان در اطراف



شکل ۱- پراکنش گونه ملج (راست)، اوجا (وسط) و آزاد (چپ) (Parsapajouh, 1993; Sabeti, 1994)

Fig.1. Dispersion of Siberian elm (right), Common elm (middle) and Mountain elm (left) (Parsapajouh, 1993 and Sabeti, 1994).

دارند. چوب بخش روزنه‌ای ملج از دو تا چهار ردیف آوندهای درشت منفرد تشکیل شده و برخی به‌صورت دو تا سه تایی به هم چسبیده‌اند. پارانشیم همراه آوندی فراوان در

چوب گونه‌های اوجا، ملج و آزاد، همگی دارای چوب درون مشخص هستند، در دسته چوب‌های بخش روزنه‌ای (چوب با آوندهای ناهمسان) قرار می‌گیرند و چوبی ناهمگن

۰/۷۵ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد. چوبی نیمه سخت با قابلیت جذب رطوبت زیاد و قابلیت شکاف خوری کم دارد، هم کشیدگی آن کم و نسبتاً بادوام می باشد. چوب آزاد نیمه سنگین و با وزن مخصوص ۰/۶۵ تا ۰/۸۵ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد، چوبی نیمه سخت است و به علت داشتن رشته های پارانشیمی فراوان، حالت الاستیکی (قابل ارتجاع) دارد. قابلیت شکاف خوری متوسط و هم کشیدگی آن نسبتاً کم بوده و چوب با دوامی دارد.

چوب اوجا در میل سازی، روکش سازی و وسایل ورزشی، تخته لایه سازی و مصارف نجاری استفاده می شود. چوب ملج در نجاری و میل سازی، تهیه وسایل کشاورزی، پلکان سازی، تخته لایه سازی و روکش گیری استفاده می گردد. چوب آزاد در میل سازی، نجاری، گاری سازی، ساخت وسایل کشاورزی، پاروی قایق، تخته اسکی، خانه های روستایی و در گیلان از آن چان چو می سازند که برای حمل بار به کار می رود.

با توجه به گستردگی انواع مواد استخراجی موجود در چوب و نقشی که این مواد در خواص فیزیکی، دوام طبیعی و فرایندهای صنایع چوب و کاغذ دارند، شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراجی گونه های چوبی اهمیت زیادی دارد. به ویژه در چوب آزاد، اوجا و ملج که می تواند نقش مهمی بر پایداری و مصارف مناسب چوب این گونه ها داشته باشد. به همین منظور، تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی و مقایسه اجزاء شیمیایی چوب آزاد، اوجا و ملج انجام نشده است. در این ارتباط، مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل های شمال ایران آنالیز شیمیایی شد. از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به طور مشترک در چوب و پوست این گونه با درصد های متفاوت وجود دارد و فراوان ترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدروسیانامات بود که در چوب به میزان ۳۲/۳۸ درصد و در پوست ۱۹/۳۹ درصد مشاهده شد. این ترکیب در بیوسنتز سینایل الکل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن برگان می باشد، نقش مهمی دارد (Khazraie, 2006).

تحقیقاتی بر روی اجزای شیمیایی مواد استخراجی

آن دیده می شود که تشکیل نوارهای مماسی در چوب تابستانه را می دهد. بافت فیبری آن متراکم است. حد دوایر سالانه مشخص است و در برخورد با آوندهای درشت، کمان های کوچکی را تشکیل می دهد. در مقطع مماسی ملج نیز اشعه چوبی با بهنی متفاوتی وجود دارد، قبل از بهنی آنها به ۴ تا ۵ سلول می رسد و ارتفاع آن هم از ۲۰ تا ۶۰ سلول تغییر می کند (Parsapagouh, 1993). عناصر آوندی ملج دارای دریچه منفرد و دیوار تزئین شده با نوارهای ضخیم ماریچی هستند. بافت فیبری نیز قبل از فیبر لیبری فرم تشکیل شده است. در چوب بخش روزنه ای آزاد، حفره های آوندی در چوب بهاره درشت، مجزا از هم و در یک تا سه ردیف قرار گرفته اند. حفره های آوندی در چوب تابستانه با سلول های پارانشیمی تشکیل نوارهای مماسی سینوسی شکل به هم پیوسته را می دهند. بافت پارانشیم به صورت محوری دیده می شود. اشعه چوبی به تعداد تقریباً ۶ عدد در هر میلی متر وجود دارد. اشعه چوبی معمولاً در مقطع مماسی همگن بوده و در مقطع شعاعی این سلول ها گاهی ناهمگن هستند و گاهی سلول های حاوی بلور در حاشیه این اشعه دیده می شوند. حد دوایر سالانه بر اثر اختلاف قطر بین آوندهای بهاره و تابستانه مشخص است. آثار تیل در حفره های آوندی دیده می شود. عناصر آوندی دارای دریچه منفرد و دیواره آنها نیز مزین به ضخامت های ماریچی فشرده است.

گونه اوجا با چوب درون به رنگ قهوه ای روشن تا قهوه ای مایل به خرمایی دیده می شود. چوب برون کرم مایل به زرد دارد. گونه ملج با چوب درون به رنگ قهوه ای کم رنگ است. دارای رگه های روشن قهوه ای مایل به خاکستری و کرم رنگ است. چوب برون آن کرم مایل به خاکستری می باشد. گونه آزاد با چوب درون به رنگ قهوه ای مایل به نارنجی است، چوب برون آن کرم مایل به زرد یا خاکستری رنگ است. چوب اوجا چوبی نیمه سنگین با وزن مخصوص ۰/۶ تا ۰/۸ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد. اوجا دارای چوبی نیمه سخت با قابلیت شکاف خوری کم است، هم کشیدگی آن کم و نسبتاً بادوام می باشد. چوب ملج چوبی نیمه سنگین با وزن مخصوص ۰/۶ تا

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 دارد (Vaysi, 2019). به همین منظور، این تحقیق نیز با هدف استخراج، شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی و اجزاء شیمیایی مواد استخراجی موجود چوب اوجا، ملج و آزاد انجام شد.

مواد و روش‌ها

۱- تهیه نمونه‌های آزمونی

برای انجام این تحقیق تعداد سه اصله درخت اوجا، ملج و آزاد به صورت تصادفی از منطقه جنگل‌داری نوشهر در شمال ایران انتخاب، قطع و از هر اصله درخت سه دیسک تهیه شد.

۲- اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب اوجا، ملج و آزاد، ابتدا طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۵۷ T استاندارد TAPPI آرد نمونه‌ها تهیه شد. سپس درصد مواد استخراجی با استفاده از محلول استن بدست آمد. اندازه‌گیری مقدار خاکستر طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۱۱ T استاندارد TAPPI انجام شد (Tunalier, 2003, Holmbom, 1977, Balaban, 2001, Barzan, 2002, Rahmani, 2010). به منظور جداسازی اجزاء شیمیایی، آرد تهیه شده ابتدا الک شد و نمونه‌های باقی‌مانده بر روی الک مش ۸۰ جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استن مواد عصاره‌ای نمونه‌های چوب اوجا، ملج و آزاد به صورت جداگانه استخراج گردید.

۳- جداسازی و شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراجی اوجا، ملج و آزاد

بعد از استخراج مواد عصاره‌های چوب اوجا، ملج و آزاد، حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی اثر ازت از سطح ظرف تبخیر کرده و از باقیمانده که در واقع همان مواد استخراجی درخت هستند، برای انجام آزمایش استفاده شد. گام بعدی سایلبل‌دار کردن ترکیبات استخراجی برای بررسی در دستگاه گاز کروماتوگرافی بود، برای این منظور

چوب و پوست بلوط محلی ترکیه با استفاده از حلال اتانول - بنزن، اتانول و سیکلوهاگزان به روش سوکسله انجام شد و نشان داد که چوب درون گونه مذکور ۵/۶ درصد مواد استخراجی، ۲۵ درصد لیگنین و ۶۲ درصد پلی‌ساکارید دارد، همچنین خاکستر بدست آمده از این گونه نیز ۱۳ درصد است (Balaban, 2001).

شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست بلوط نشان داد که در درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به ترتیب ۱۰، ۴۲ 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 ترکیبات سالیسیلیک اسید و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به صورت مشترک وجود دارد (Vaysi, 2017).

بررسی نسبت بین مواد استخراجی و دانسیته چوب انجیلی در منطقه نوشهر نشان داد که ترکیبات ۱، ۲-دی بنزن کربوکسیلیک اسید (۹۶/۴-۹۹/۶٪) و ۱-متیل-۵،۸-دی متوکسی-۱،۲،۳،۴-تتراایمینونفتالن (۰/۲۷ - ۰/۹۲٪) به‌عنوان مهمترین ترکیبات شیمیایی موجود در چوب انجیلی در سه رده ارتفاعی ۱۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ متری از سطح دریا هستند (Kiaei, 2016).

اجزای شیمیایی مواد استخراجی درون چوب گردو شمال ایران بررسی شد و نشان داد 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 فناترن (۵/۸۱ درصد) به‌عنوان سمی‌ترین ترکیبات می‌باشند (Hosseini, 2009).

نتایج تحقیقات قبلی حاصل از GC-MS نشان داد که در چوب افرا پلت ۳۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که بنزآلدئید، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات، جیبرلین A₃ و ۲،۱-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 به‌عنوان مهمترین ترکیبات

GC/MS از آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی قائم شهر تهیه شد.

۴- مشخصات دستگاه GC:

- نوع ستون: HP-5 MS به طول ۳۰ متر و قطر ۰.۲۵ میلی متر
- 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 ۲۶۰-۶۰°C به ازای هر دقیقه ۰C
- ۶ افزایش دما
- انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می کنند ۷۰ الکترون ولت می باشد.

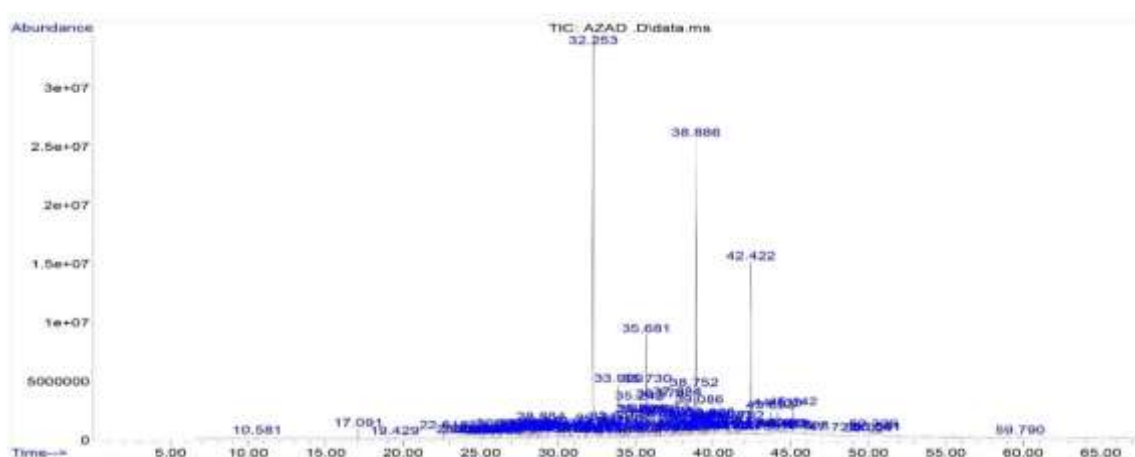
نتایج

در این تحقیق اجزای شیمیایی مواد استخراجی چوب آزاد، اوجا و ملج شناسایی شد. بررسی کروماتوگرام‌ها نشان داد که در چوب آزاد ۱۱۶ ترکیب وجود دارد، به طوری که ۵- هیدروکسی-کالامن (۲۳/۲۱٪)، ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید (۴۱/۱۵٪)، ۳،۴- دی هیدرو-۱۲،۷- دی متیل بنزن تراسن (۰۷/۹٪)، ۸-فلوئورو-۲- هیدروکسی نفتالن-۱-کربآلدئید (۵۸/۴٪)، ۴-هیدروکسی بنزوئیک اسید (۲۸/۳٪)، نفتالن (۹۶/۰٪) و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۱۰۰/۱٪) دارای بیشترین مقادیر بوده و مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۲ و جدول ۱). در چوب اوجا ۴۱ ترکیب شناسایی شد که ۸،۷،۶،۵-تترا هیدرو-۵،۲-دی متیل-۸-۱-متیل اتیل)-۱-نفتالنول (۵۹/۱۸٪)، گاما- سیتوسترول (۴۴/۱۳٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲۸/۱۲٪)، ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید (۷۳/۵٪)، ۹-اکتا دکانوئیک اسید (۵۶/۴٪)، هگزا دکانوئیک اسید (۱۹/۵٪) و ۲،۱-دی هیدرو-۷،۱۲-دی متیل بنزتراسن (۲۵/۲٪) دارای بیشترین مقادیر بوده و مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۲).

میزان ۰/۰۰۳ گرم از باقیمانده مواد استخراجی توزین شده و به درون یک ویال شیشه‌ای منتقل گردید. سپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشگر بیس (تری متیل سایلبل) تری فلور استامید (BSTFA) به نمونه تهیه شده اضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته شد و دور آن فویل آلومینیمی پیچیده شد و بعد آن را داخل یونولیت قرار داده تا از فرو رفتن ویال در آب جلوگیری شود. سپس برای انجام واکنش بین مواد استخراجی و BSTFA، ویال در درون حمام بن ماری با آب ۷۰°C و به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت، نمونه‌ها برای آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه‌ها توسط سرنگ همپلتون به بخش Injetion دستگاه GC/MS تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کوآتس (KI)، طیف جرمی و مقایسه این مؤلفه‌ها با ترکیب‌های استاندارد یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (جدول آدامز)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های تشکیل دهنده مواد استخراجی اوجا، ملج و آزاد اقدام شد. برای ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت نیاز است. برای محاسبه ضریب کوآتس از جدول زمان بندی بازداری آلکان های نرمال و فرمول محاسبه آن استفاده شد (Meszaros, 2006, Vaysi, 2011, Ashrafi, 2011).

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

I = ضریب کوآتس- T_{rn} = زمان بازداری آلکان نرمال
 n = تعداد کربن‌های آلکان نرمال T_{rx} = زمان بازداری ماده مجهول
 همچنین شاخص‌های کوآتس استخراج شده با جدول آدامز تطبیق داده شد که به دو صورت الفبایی و صعودی - نزولی بودن ضرایب کوآتس تنظیم شده است. 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). در این ارتباط، کروماتوگرام‌های



شکل ۲- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب آزاد

Fig. 2. Gas chromatograph of extractives chemical compounds in wood of Siberian elm

جدول ۱- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی حاصل از چوب آزاد

Table 1. Some of important extractives chemical compounds in wood of Siberian elm

| نام ترکیبات Chemical Component | زمان بازداری Retention time (min) | سطح زیر منحنی Area (%) |
|---|--------------------------------------|---------------------------|
| دو دکان Dodecane | 17.092 | 0.32 |
| تترا دکان Tetradecane | 22.616 | 0.23 |
| نفتالن Naphthalene | 24.634 | 0.96 |
| آلفا- مورولن alpha-Muurolene | 25.223 | 0.18 |
| هگزادکان Hexadecane | 27.480 | 0.53 |
| ۴- هیدروکسی بنزوئیک اسید 4-Hydroxy benzoic acid | 27.636 | 3.28 |
| t- مورولول t-Muurolol | 28.884 | 1.13 |
| ۵- هیدروکسی-کالامنن 5-Hydroxy-calamenen | 32.254 | 21.23 |
| کوئینولین Quinoline | 35.243 | 1.58 |
| ایندولو[۳،۲-c] سینولین Indolo[3,2-c] cinnoline | 35.424 | 1.02 |
| ۸-فلوئورو-۲-هیدروکسی نفتالن-۱-کربآلدئید 8-Fluoro-2-hydroxynaphtalen-1-carbaldehyde | 35.728 | 4.58 |
| ۲-ایزوپروپیل-۷،۴-دی متیل-۱-نفتول 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-1-naphthol | 35.896 | 1.12 |

| نام ترکیبات Chemical Component | زمان بازداری Retention time (min) | سطح زیر منحنی Area (%) |
|--|--------------------------------------|---------------------------|
| ۱۲،۹-اکتا دکانوئیک اسید 9,12-Octadecanoic acid | 38.425 | 0.98 |
| ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید 1-Naphthalen carboxylic acid | 38.885 | 15.41 |
| کوئین ایندولین Quinindoline | 39.085 | 1.53 |
| هگزاتیل بنزن Hexaethyl benzene | 39.363 | 0.11 |
| ۴،۳-دی هیدرو-۱۲،۷-دی متیل بنزن تراسن 3,4-dihydro-7,12-dimethylbenzan thracene | 42.423 | 9.07 |
| ورتی سیلول Verticillol | 43.691 | 1.32 |
| اتنیل پنتا اتیل بنزن Ethenyl pentaethyl benzene | 44.131 | 1.30 |
| بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات Bis (2-ethylhexyl) phthalate | 45.140 | 1.00 |



شکل ۳- کروماتوگرام گازی مواد استخراج چوب اوجا

Fig. 3. Gas chromatograph of extractives chemical compounds in wood of Common elm

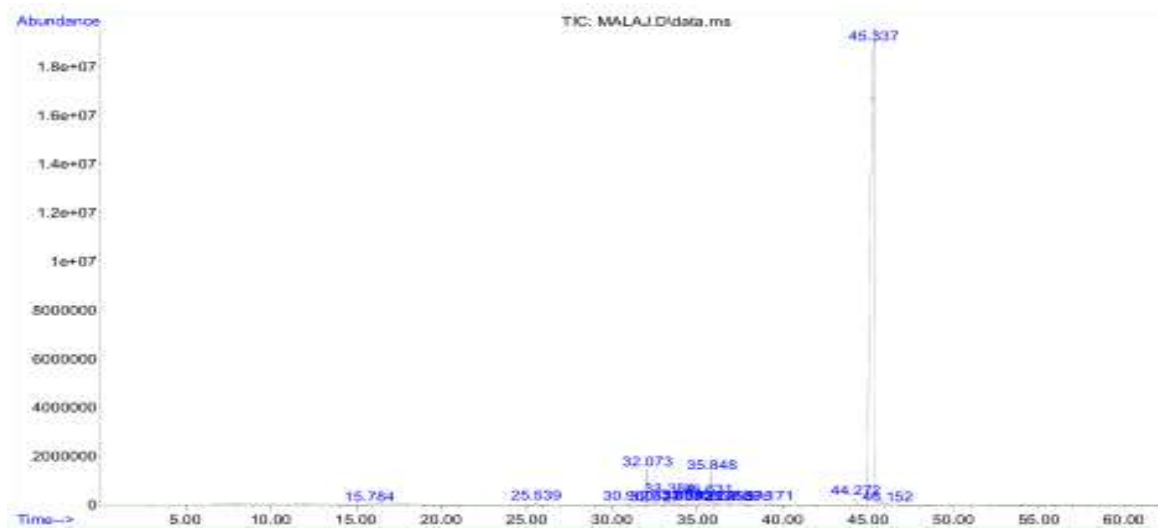
جدول ۲- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی حاصل از چوب اوجا

Table 2- Some of important extractives chemical compounds in wood of wood Common elm

| نام ترکیبات Chemical Component | زمان بازداری Retention time (min) | سطح زیر منحنی Area (%) |
|---|---|---------------------------|
| دودکان Dodecane | 17.092 | 1.12 |
| تترا دکان Tetradecane | 22.616 | 1.53 |
| هگز دکان Hexadecane | 27.481 | 1.63 |
| t-مورولول t-Muurolol | 28.884 | 0.60 |
| اکتادکان Octadecane | 31.841 | 0.74 |
| ۸،۷،۶،۵-تترا هیدرو-۵،۲-دی متیل-۸-(۱-متیل اتیل)-۱-نفتالنول 5,6,7,8-tetrahydro-2,5-dimethyl-8-(1-methylethyl)-1-Naphthalenol | 32.203 | 18.59 |
| ۹-سدرانون 9-Cedranon | 34.331 | 1.80 |
| هگز دکانوئیک اسید Hexadecanoic acid | 35.230 | 5.19 |
| ۱۲،۹-اکتا دکانوئیک اسید 9,12-Octadecanoic acid | 38.393 | 1.15 |
| ۹-اکتا دکانوئیک اسید 9-Octadecanoic acid | 38.477 | 4.56 |
| پنتا اتیل استایرن Pentaethyl styrene | 38.749 | 1.08 |
| ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید 1-Naphtalen carboxylic acid | 38.853 | 5.73 |
| ۲،۱-دی هیدرو-۷،۱۲-دی متیل بنز تراسن 1,2-dihydro-7,12-dimethyl benzthracene | 42.397 | 2.25 |
| گاما- سیتوسترول gamma-Sitosterol | 44.144 | 13.44 |
| بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات Bis (2-ethylhexyl) phthalate | 45.140 | 12.28 |

تحقیقات نیز نشان داد که ۴ ترکیب دکان، دودکان، تترادکان و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در پوست، برون چوب و درون چوب بلوط و ترکیبات سالیسیک اسید و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به صورت مشترک وجود دارد (Vaysi, 2017).

در چوب ملج نیز ۱۸ ترکیب شناسایی شد که بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۹۳/۴۰٪)، ۴-(N-ایزوپروپیل آمینو)-۶-فنیل (۱/۸۹٪)، ۸،۷،۶،۵-تتراهیدرو-۱-نفتالنول (۱/۸۰٪)، ۸-متوکسی-۱-استونفتانول (۰/۲۷٪)، ۲،۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۰/۳۴٪) و تترادکان (۰/۵۶٪) مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۴ و جدول ۳). نتایج سایر



شکل ۴- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب ملج

Fig.4. Gas chromatograph of extractives chemical compounds in wood of Mountain elm

جدول ۳- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی موجود در چوب ملج

Table 3- Some of important extractives chemical compounds in wood of Mountain elm

| نام ترکیبات Chemical Component | زمان بازداری Retention time (min) | سطح زیر منحنی Area (%) |
|--|--------------------------------------|---------------------------|
| ۴،۲- بیس (۱،۱- دی متیل اتیل) فنل 2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phenol | 25.54 | 0.12 |
| ۵،۶،۷،۸- تتراهیدرو-۱- نفتالنول 5,6,7,8-tetrahydro-1-naphthalenol | 32.073 | 1.80 |
| تترا دکان Tetradecane | 32.354 | 0.56 |
| ۳،۷- دی متیل-۶- اکتانیل استر پنتانوئیک اسید 3,7- dimethyl-6-octenylester Pentanoic acid | 33.81 | 0.22 |
| ۸- متوکسی-۱- استونفتانول 8-methoxy-1-acetonaphthone | 34.389 | 0.27 |
| هگزادکانوئیک اسید Hexadecanoic acid | 35.120 | 0.13 |
| ۴- (N- ایزوپروپیل آمینو)-۶- فنیل 4-(N-Isopropylamino)-6-phenyl | 35.851 | 1.89 |
| کوئین ایندولین Quinindoline | 39.169 | 0.14 |
| ۱،۲- بنزن دی کاربویلیک اسید 1,2-Benzenedicarboxylic acid | 44.273 | 0.34 |
| بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات Tetrapentacontane | 45.334 | 93.40 |
| ۲- هگزیل استر فتالیک اسید 2-hexylester phtalic acid | 46.149 | 0.01 |

بحث

این تحقیق با هدف شناسایی و مقایسه اجزاء شیمیایی مواد استخراجی موجود در چوب آزاد، اوجا و ملج انجام شد. بررسی و مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که در چوب‌های آزاد و اوجا به ترتیب ۱۱۶، ۴۱ و ۱۸ ترکیب شناسایی گردید، به طوری که ۵- هیدروکسی-کالامن (۲۱/۲۳٪)، ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید (۱۵/۴۱٪)، نفتالن (۰/۹۶٪) و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱/۰۰٪) دارای بیشترین مقادیر بوده و مهمترین ترکیبات در چوب آزاد است. همچنین ۵، ۶، ۷، ۸-تترا هیدرو-۲، ۵-دی متیل-۸- (۱-متیل اتیل)-۱-نفتالنول (۱۸/۵۹٪)، گاما- سیتوسترول (۱۳/۴۴٪) و ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید (۵/۷۳٪) دارای بیشترین مقادیر بوده و مهمترین ترکیبات در اوجا هستند. در چوب ملج نیز بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۹۳/۴۰٪)، ۵، ۶، ۷، ۸-تتراهیدرو-۱-نفتالنول (۱/۸۰٪) و ۸-متوکسی-۱-استونفتانول (۰/۲۷٪) مهمترین ترکیبات بودند. در این ارتباط میزان ترکیبات فنلی پوست ۵ گونه از درختان پهن برگ ایران مانند گردو، بلوط، توسکا، ممرز و راش ۲۶/۳، ۲۱/۲، ۱۲/۶، ۱۳/۶، ۱۲/۹، ۱۴ درصد است. در این گونه‌ها اسیدهای چرب بنزوئیک اسید، اولئیک اسید و لینگوئیک اسید شناسایی شد (Torkman, 1992). نتایج نشان داد که ۶ ترکیب ۹، ۱۲-اکتادکانوئیک اسید، هگزادکان، دودکان، تترادکان، ۱-نفتالن کربوکسیلیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در چوب آزاد و اوجا به صورت مشترک می‌باشد. در چوب آزاد و ملج ۴ ترکیب کوئین ایندولین، تترا دکان، هگزا دکانوئیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات به صورت مشترک وجود دارد. در چوب ملج و اوجا ۳ ترکیب تترا دکان، هگزا دکانوئیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات مشترک بودند. مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که تترا دکان و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات به صورت مشترک در ترکیب هر سه گونه نارون وجود دارد. نتایج حاصل از کروماتوگرام‌های GC-MS ممرز و انجیلی نشان داد که ترکیبات دکان، دو دکان، تترا دکان، هگزا دکان، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات ترکیبات مشترک بین چوب و پوست انجیلی

هستند. همچنین ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات به صورت مشترک در چوب و پوست ممرز و انجیلی وجود دارد (Vaysi, and Habib Porian, 2022).

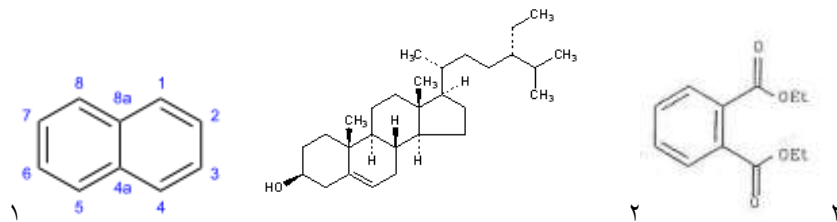
بررسی کروماتوگرام‌ها نشان داد که ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در چوب آزاد، اوجا و ملج وجود دارد. این ترکیب با وزن مولکولی ۳۹۰/۵۶ g/mol و نقطه ذوب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای جوش ۳۸۵ درجه سانتی‌گراد و با فرمول شیمیایی $C_{24}H_{38}O$ است (شکل ۶)، (Vaysi, 2017). علاوه بر موارد ذکر شده، وجود ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در چوب آزاد، اوجا و ملج نیز بسیار با ارزش و مهم به نظر می‌رسد. نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که مقادیر بالای ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۹۰/۳۸٪) در لیلکی از عوامل مهمی در دوام و مصرف این چوب‌ها هستند (Vaysi, 2013).

یک ترکیب مهم شناسایی شده دیگر نفتالن است، نفتالین یا نفتالن (با نام ترجیحی آیوپاک) که به نام‌های «آلبوکرین»، «کافور قیر» یا «قیر سفید» نیز شناخته می‌شود، یک هیدروکرین آروماتیک است که به شکل گلوله‌های کوچک به بازار می‌آید و حالت جامد و رنگ سفیدی دارد (شکل ۵). نفتالین به تندی تصعید می‌شود و بخاری بسیار آتش‌زا دارد. مولکول نفتالین از دو حلقه جوش خورده بنزن ساخته شده است، از زغال سنگ به دست می‌آید و با فتالیک انیدرید برای ساخت پلاستیک‌ها، رنگ‌ها و حل‌کننده‌ها به کار می‌رود. نفتالین برای گندزدایی و حشره‌کشی (بیشتر حل شده در متانول) کاربرد فراوانی دارد. نفتالین را برای جلوگیری از بید زدن فرش و پارچه‌های پشمی نیز به کار می‌برند. نفتالین خاصیت حشره‌کشی بسیار ضعیفی دارد، گرچه در قدیم برای این منظور زیاد استفاده می‌شده است.

با توجه به کروماتوگرام‌ها، مهمترین آلکان‌های موجود در چوب اوجا، آزاد و ملج را می‌توان ترکیبات دودکان، تترادکان، هگزادکان و اکتادکان نام برد. مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب اوجا، آزاد و ملج را می‌توان هگزا دکانوئیک اسید، ۹، ۱۲-اکتادکانوئیک اسید و ۹-اکتادکانوئیک اسید معرفی کرد. در صنایع

و فراوان‌ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب اقاچیا نیز تترادکان و هگزادکان گزارش شده است (Vaysi, 2013; Hossieni, 1991). مقایسه کروماتوگرام‌ها نیز نشان داد که در پوست و چوب کاج الداریکا ۱۱ ترکیب مشترک وجود دارد که ترکیباتی مانند فینان‌ترین کربوکسیلیک اسید، رزین اسیدهای رزینی، گاما-سیتوسترول، دکانوئیک اسید، دودکان و هگزادکان می‌تواند نقش زیادی در دوام و مصرف چوب کاج الداریکا داشته باشد (Vaysi, 2016).

تولید خمیرکاغذ به روش‌های اسیدی، به دلیل انحلال کم این ترکیبات در محیط اسیدی، مشکلاتی را در تولید خمیر و کاغذ ایجاد می‌کنند که مهمترین آنها مشکل قیر (Pitch) در تولید کاغذ است (Mirshokraei, 2002).
دیگر ترکیب مهم گاما-سیتوسترول می‌باشد که وزن مولکولی آن $414/71 \text{ g/mol}$ و نقطه ذوب آن $136-140$ درجه سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ است. مهمترین اسیدهای چرب اشباع نشده ۹، ۱۲-اکتادکانوئیک اسید



شکل ۵- ساختار شیمیایی نفتالن (۱)، گاما سیتوسترول (۲) و ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۳) شناسایی شده در چوب آزاد، اوجا و ملچ

Fig. 5. Chemical Structure of Naphthalene (1), gamma-cytosterol (2) and 1, 2-benzene d-carboxylic acid (3) identified in wood of Siberian elm, Common elm and Mountain elm.

- 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 structural in wood and bark of oak, J. of Holzforshug, 55, 478-486.
- Holmbom, B., 1977. Improve gas chromatographic analysis of fatty and resin acid mixtures with special reference to tall oil. J. of oil chemistry, 54,284-243.
- Hossieni, S.V., 1991. Chromatography methods, Center of edition, Tehran, Pp, 29-38, (in Persian).
- Hosseini, S.Kh., 2009. Identification of extractives chemical components in Iranian walnut by GC/MS methods, J. 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.
- Kiaei, M., 2016. The relationship between extractive components and density of Persian Ironwood, Journal of Lignocellulose 5(1), 59-65.
- 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

نتایج سایر تحقیقات نشان داد که مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در برون چوب بلوط، به ترتیب شامل هگزادکانوئیک اسید، ۹-اکتادکانوئیک اسید و سالیسیک اسید است (Balaban, 2001, Vaysi, R., 2017). ترکیبات مانند پنتادکانوئیک اسید، هگزادکانوئیک اسید، اولئیک اسید، لینوئیک اسید، دکانوئیک اسید و p-ایزوپروپیل فنول را به عنوان روغن‌های اصلی حاصل از عصاره چوب درون، چوب برون، ریشه و ساقه گونه Juniperus potidissima و زربین گزارش کرده‌اند (Tunalier, 2003, Vaysi, 2010).

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).

- Wood and Paper Sci. and Technology 28(4), 755-762. (in Persian).
- Vaysi, R. and Kord, B., 2013. The effects of H₂O₂ bleaching and DTPA spraying on the brightness stability of hornbeam CMP pulp following accelerated irradiation aging, *BioResource Journal* 8(2), 1909-1917.
- 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 persian 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).
- Vaysi, R., and Habib Porian, M. H. 2022. A study on the possibility of identification and comparison of organic chemical components in wood and bark of hornbeam and iron wood trees by GC-MS methods, *Iranian J. of Wood and Paper Sci. and Technology* 37(2), 150-165, (in Persian).
- Xiao, B., sun, X.F., and sun, R.C. 2001. Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw chemical composition, *J. of wood chemistry and technology*, 21: 397-411.
- components of *Robinia pseudoacacia*, *J. of Analytical and Applied 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 J. of Wood and Paper Industries*, 1(1), 45-46, (in Persian).
- Sabeti, H., 1994. Forest, trees and shrubs of Iran. Yazd Univ. Press, 754 and 755 p. (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 five 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. *J. of Holzforshug*, 57, 140-144.
- Vaysi, R., 2017. A study on the possibility of identification and comparison of metallic ions and chemical components in wood and bark of oak by atomic adsorption and GC-MS, *Iranian J. of Wood and Paper Sci. and Technology* 32(2), 275-286. (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*

Identification and Comparison of the Phenolic Chemical Components in Wood of Siberian elm, Common elm and Mountain elm trees by GC-MS Methods

R. Vaysi^{1*}, M. Kiaie², S.S. Ashrafi³ and A. Jourbandian⁴

1*-Corresponding author, Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Chalous Islamic Azad University, Chalous, Iran, Email:vaysi_r452@yahoo.com.

2-Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Chalous Islamic Azad University, Chalous, Iran

3-M.Sc., Wood and Paper Technology Sari, Iran

4-Ph.D. candidate in wood industry and cellulosic products, Tehran University, Karaj, Iran

Received: Nov., 2022

Accepted: April, 2023

Abstract

The aim of this study was to identify and compare the phenolic components in wood of Siberian elm, Common elm and Mountain elm woods. For this purpose, the samples were randomly selected from of Siberian elm, Common elm and Mountain elm woods in Nowshahr's forest region. Then, flour and ash were prepared from these woods separately using TAPPI procedures. Then the wood flour were extracted by acetone solvent and extractives were transferred to glass vial and BSTFA reactive agent was added. Extracted 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 were 116, 41 and 18 compounds in wood of Siberian elm, Common elm and Mountain elm tree, respectively. 5-Hydroxy-calamenen (21.23%), 1-Naphthalen carboxylic acid (15.41%), Naphthalene (0.96%) and phthalate (1.00%) were the most important compounds in wood of Siberian elm. The 5,6,7,8-tetrahydro-2,5-dimethyl-8-(1-methylethyl)-1-Naphthalenol(18.59%), Gamma-Sitosterol (13.44%), bis (2-ethylhexyl) phthalate (12.28%) and 1-Naphthalen carboxylic acid (5.73%) were the most important compounds in wood of Common elm,. There were the bis (2-ethylhexyl) phthalate (93.40%), 4-(N-Isopropylamino)-6-phenyl (1.89%), 5, 6, 7, 8-tetrahydro-1-naphthalenol (1.80%) and 8-methoxy-1-acetonaphthone (0.27%) as the most important compounds in wood of Mountain elm tree. In addition, the results showed that 9,12-Octadecanoic acid, Hexadecane, Dodecan, Tetradecan, 1-Naphthalen carboxylic acid and bis (2-ethylhexyl) phthalate were the six common compounds in the wood of Siberian elm and Common elm tree woods. Quinindolin, Tetradecan, Hexadecanoic acid and bis (2-ethylhexyl) phthalate were the four common compounds in the wood of Siberian elm and Mountain elm tree woods. Tetradecan, Hexadecanoic acid and bis (2-ethylhexyl) phthalate were the three common compounds in the wood of Common elm and Mountain elm tree. The gas chromatographs showed that Tetradecan and bis (2-ethylhexyl) phthalate were the two common compounds in three species of elm trees wood. These compounds can play an important role in the durability and consumption of these woods.

Keywords: Siberian elm, Common elm, Mountain elm, Retention time, BSTFA, Gas Chromatography, Mass Spectrometry.