Research Article

Iranian Journal of Wood and Paper Science Research
Vol. 39, No. 2, Page 121-132 (2024) DOI: 10.22092/IJWPR.2024.364731.1767

Identification and comparison of the phenolic chemical components in *Populus nigra* and *Populus deltoides* wood by GC-MS Methods

Ramin Vaysi

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

Received: January 2024 Revised: March 2024 Accepted: May 2024

Abstract

Background and aim: As a result of population growth, paper and wood products consumption has increased, and restrictions on using forest wood raw materials initiated the utilization poplar trees as fast-growing spices. The aim of this study was to focus on identification and comparison of the phenolic chemical components in poplar woods (*Populus nigra* and *Populus deltoides*).

Materials and methods: In this study, three trees from each poplar tree were randomly felled in plantation near Nowshar, Iran. Then three discs were cut from each log. At first, wood was grounded and then wood flour extractive were measured using TAPPI standard procedure. Wood flour was extracted by acetone and extractives residue was added to BSTFA reactor and samples were kept in constant temperature bath at 70^{o}C for an hour. The extractive samples were then analyzed by GC/MS. The compounds were identified using GC diagram which shows abundance and retention time of each compound, and calculation of quartz index and Adams table.

Results: The result of GC-MS showed that there exist 68 and 105 compounds in wood of *Populus nigra* and *Populus detoides*, respectively. di-Limonene (30.26%), bis (2-ethylhexyl) phthalate (10.07%), Gamma-Sitosterol (1.06%), Hexadecanoic acid (2.0%), gamma-Terpinene (4.02%) and 4-Hydroxy-Benzoic acid (3.62%) were the most important compounds in wood of *Populus detoides*. There were the Limonene (25.62%), Anymol (5.29%), gamma-Terpinene (3.38%), 1, 2-Benzandicarboxylic acid (2.00%) and bis (2-ethylhexyl) phthalate (0.68%) as the most important compounds in wood of *Populus nigra*.

Conclusion: The gas chromatographs showed that Limonene, Benzene methanol, alpha-Terpineol, beta-Bisabolene, Hexadecanoic acid and bis (2-ethylhexyl) phthalate were the 7 common compounds in the wood of *Populus nigra* and *Populus deltoides*. These compounds can play an important role in the durability and consumption of these woods.

Keywords: Black poplar, poplar, retention time, BSTFA, gas chromatography, mass spectrometry.

شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی موجود در چوب تبریزی (*Populus nigra*) و صنوبر دلتوییدس (*P. deltoides*) با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی

رامین ویسی

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

تاریخ دریافت: دی ۱۴۰۲ تاریخ اصلاح نهایی: اسفند ۱۴۰۲ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۳

چکیده

سابقه و هدف: امروزه با افزایش جمعیت، افزایش تقاضای مصرف کاغذ و فراوردهای چوبی و محدودیت بیشتر مواد اولیه مصرفی، زراعت چوب با گونه‌های تند رشد مانند صنوبرها و تبریزی جایگاه ویژه و طرفداران خاص خود را پیدا کرده است. این تحقیق باهدف شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی و اجزاء شیمیایی مواد استخراجی موجود در چوب تبریزی و صنوبر انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق تعداد سه اصله درخت صنوبر دلتوییدس و تبریزی دست کاشت به‌صورت تصادفی از منطقه نوشهر انتخاب و قطع گردید. از هر درخت سه دیسک تهیه شد و طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI ابتدا آرد چوب و بعد درصد مواد استخراجی آنها اندازه‌گیری شد. سپس مواد استخراجی توسط حلال استن از آرد چوب جداسازی و باقیمانده مواد استخراجی به داخل یک ویال شیشه‌ای منتقل و به آن واکنش‌گر BSTFA اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در حمام بن ماری و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و برای آنالیز به دستگاه GC-MS تزریق شدند. شناسایی ترکیبات با توجه به دیاگرام زمان بازداری، محاسبه ضریب کواتز و جدول آدامز انجام شد.

یافته‌های تحقیق: نتایج این تحقیق نشان داد که در مواد استخراجی چوب صنوبر دلتوییدس ۶۸ ترکیب قابل شناسایی است، به‌طوری که دی- لیمونن (۳۰/۲۶٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱۰/۰۷٪)، گاما- سیتوسترول (۱/۰۶٪)، هگزادکانوئیک اسید (۲/۰۰٪)، گاما- ترپن (۴/۰۲٪) و ۴-هیدروکسی-بنزوئیک اسید (۳/۶۸٪) مهم‌ترین ترکیبات هستند. در چوب تبریزی نیز ۱۰۵ ترکیب شناسایی شد، به‌طوری‌که لیمونن (۲۵/۶۲٪)، آنیمول (۵/۲۹٪)، گاما- ترپینن (۳/۳۸٪)،۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۲/۰۰٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۰/۸۶٪) مهم‌ترین ترکیبات می‌باشند.

نتیجه‌گیری: مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که ۷ ترکیب لیمونن، بنزن متانول، گاما- ترپینن، آلفا ترپینول، بتا- بیس آبولن، هگزا دکانوئیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در چوب صنوبر دلتوییدس و تبریزی به‌صورت مشترک وجود دارند. این ترکیبات می‌تواند نقش زیادی در دوام و مصارف این چوب‌ها داشته باشد و به‌عنوان مهم‌ترین ترکیبات شناسایی شدند.

واژه‌های کلیدی: تبریزی، صنوبر، زمان ماندگاری، BSTFA، کروماتوگرافی گازی، طیف‌سنجی جرمی.

مقدمه

با افزایش جمعیت و تقاضای مصرف چوب و فراورده‌های آن از یک سو و محدودیت سطح جنگل‌های تجاری از سوی دیگر، توجه ویژه به صنایع چوب و کاغذ را در تولید، اشتغال و رشد اقتصادی کشور به یک ضرورت تبدیل کرده است. اگرچه بعضی از این منابع لیگنوسلولزی مانند چوب سوزنی‌برگان و پهن‌برگان، باگاس (تفاله نیشکر) و الیاف بازیافتی به‌عنوان ماده اولیه سلولزی در صنایع چوب و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما کمبود مواد اولیه لیگنوسلولزی برای تولید فرآورده‌های چوبی و سلولزی در

داخل کشور و رقابت سایر صنایع چوبی همانند صنایع خمیر و کاغذ، تخته خرده چوب و صنایع فیبری (MDF و S_1S) برای تأمین مواد اولیه مورد نیاز آن‌ها، صنایع چوب و کاغذ کشور را با یک چالش جدی مواجه کرده است. کشت گونه‌های تند رشد ازجمله صنوبر در شمال و غرب کشور و طرح توسعه و کشت نیشکر و استفاده از باگاس در جنوب غرب کشور، توجه به جمع‌آوری و بازیافت کاغذهای باطله و استفاده بهینه از آنها در برخی از صنایع مربوطه، می‌تواند بخش قابل‌توجهی از کمبود مواد خام سلولزی را در این صنایع به‌صورت رضایت‌بخشی جبران کند.

با عنایت به طرح تنفس جنگل‌های شمال کشور در سال‌های اخیر که خود موجب جلوگیری از قطع بی‌رویه درختان در این جنگل‌های ارزشمند شده است تا گونه‌های با ارزش این جنگل‌ها همانند راش، ممرز، انجیلی، بلوط، توسکا، افرا و غیره که خود به‌عنوان یک ذخیره‌گاه بیولوژیکی و میراث عصر یخبندان هستند، همانند نگینی سبز از آستارا تا گلیداغی برای ما به یادگار و افتخار باقی‌بماند. اما اجرای این طرح، از سویی خود باعث محدودیت‌ها، کاهش عرضه چوب آلات مورد نیاز صنایع چوب و کاغذ کشور و افزایش قیمت‌ها، کمبود و مشکلات مربوطه به آن‌ها خواهد شد. البته وجود بنادر مهم و فعال در جنوب و به‌ویژه در شمال کشور، می‌تواند امیدها و ظرفیت‌های زیادی برای دسترسی و جبران بخشی از این کمبودها از طریق واردات چوب و یا خرده چوب از جنگل‌های وسیع سیبری روسیه، برای تأمین بخشی از مواد اولیه سلولزی این صنایع را به همراه داشته باشد. دراین‌ارتباط، صنایعی که مواد خام و اولیه چوبی خود را تأمین می‌کنند در آینده نزدیک با کمبود این مواد روبرو خواهند شد. در کشور ایران نیز کاهش سطح جنگل‌های طبیعی، رشد روزافزون واردات چوب و به ظرفیت کار نکردن برخی صنایع چوبی همانند صنایع تولید MDF، به دلیل نداشتن مواد اولیه مورد نیاز، بیانگر بخش مهمی از این مشکلات است. یکی از گزینه‌های رفع کمبود چوب در کشور، اولویت‌بندی در زراعت چوب، جنگل‌کاری با گونه‌های تند رشد در اراضی خارج از جنگل و یا در برخی از اراضی جنگلی تخریب شده است (Jalili, 2008). از میان گونه‌های چوب‌ده و تندرشدی مانند تبریزی و صنوبرها به دلیل ویژگی‌های ممتازی که دارند، همواره در بین تولیدکنندگان چوب جایگاه ویژه‌ای داشته‌اند. در سال‌های اخیر، زراعت و کشت صنوبرها، به‌عنوان درختان تندرشد، برای تأمین بخش مهمی از مواد اولیه چوبی کشور و کاهش تخریب و نابودی جنگل‌ها، رواج خوبی یافته است. صنوبر کاری ها می‌تواند از پیامدهای منفی افزایش قیمت چوب، قاچاق چوب، ورود چوب‌های آلوده و بیمار کنترل نشده به‌طور غیرقانونی از مرزهای کشور و بروز نابسامانی در تأمین چوب و کاهش تولید در صنایع چوب و کاغذ کشور جلوگیری کند (Aminpour, 2009). امروزه افزایش تقاضا برای چوب و کاهش فراورده‌های چوبی قابل‌دسترس، سبب توجه بیشتر به کاشت گونه‌های چوبی مناسب با دوره‌های کوتاه مدت چوب‌دهی شده است (Mohamadzadeh, 2013).

در حال حاضر، کاشت صنوبر و تبریزی در نقاط مختلف ایران به دلیل افزایش سطح جنگل‌کاری، جلوگیری از روند تخریب جنگل‌های موجود، ایجاد درآمد، اشتغال و توسعه فضای سبز مورد توجه خاصی قرار گرفته است (Azadfar, 2006). مناطق جلگه‌ای گیلان، مازندران و گلستان در نوار شمالی کشور و آذربایجان غربی و شرقی، کردستان، کرمانشاه، همدان و اردبیل در شمال غربی و غرب کشور نیز از مناطق بسیار مستعد ایران برای زراعت صنوبر و تبریزی هستند (Jalili, 2008).

با عنایت به موارد گفته‌شده، شناسایی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی گونه‌های مختلف چوبی و به‌ویژه گونه‌های صنعتی شمال کشور از اهمیت ویژه‌ای برخورداراست. دراین‌ارتباط، صنوبر، با نام علمی (*Populus deltoids*)، و تبریزی با نام علمی (*Populus nigra* var. Italica)، درختی است از راسته مالپیگیالس(*Malpighiales*)، تیره بیدیان(Salicaceae)، به‌ترتیب با نام‌های انگلیسی Poplar و black Poplar است. گاهی به درخت صنوبر، سپیدار و یا تبریزی هم گفته می‌شود. صنوبر و تبریزی در ظاهر همسان‌اند، ولی زاویه شاخه‌ها در

صنوبر بازتر و تقریباً عمود بر تنه بوده، درحالی‌که در تبریزی شاخه‌ها نزدیک به تنه و به موازات تنه هستند. چوب هر دو گونه همگن و پراکنده آوند است، چوب صنوبر و تبریزی گاهی اوقات درون‌چوب مشخص دارد. حفره‌های آوندی به‌طور مجزا و یا به هم چسبیده ۲ تا ۳ تایی دیده می‌شوند. پارانشیم‌ها پراکنده هستند و حد دوایر سالانه نمایان است. اشعه چوبی تک‌سلولی و با بلندی ۵ تا ۲۰ سلولی در تغییر و خیلی ظریف است. عناصر آوندی دارای دریچه منفرد هستند. منافذ بین آوندی فراوان و درشت هستند. اشعه چوبی همگن می‌باشند. بافت فیبری منحصراً از فیبر تراکئید تشکیل شده است(Parsapagouh,1993). چوب صنوبر و تبریزی مصارف صنعتی زیادی دارد، به همین دلیل در صنایع کاغذسازی، کبریت‌سازی، جعبه‌سازی و ساخت ادوات کشاورزی کاربرد زیادی دارد. درخت صنوبر ازجمله درختان تندرشد بوده و تا ۶ سالگی می‌تواند به بازده مطلوب برای برداشت چوب برسد و در ۱۵ سال ارتفاع آن حدوداً به ۲۵ متر می‌رسد. درخت صنوبر به‌طور متوسط بین ۱۰ تا ۱۵ برابر دیگر درختان جنگلی چوب تولید می‌کند که همین موجب شده تا مورد توجه بیشتر تولیدکنندگان چوب باشد. صنوبرها دارای ریشه‌های پهن هستند. درخت‌های صنوبر جوان دارای پوست تنه سفید یا سبزرنگ می‌باشند که با افزایش سن درخت رنگ پوست درخت صنوبر (*Populus deltoids*) تیره‌تر می‌شود و شیارهای عمیق درروی آن ایجاد می‌گردد. درخت صنوبر دارای برگ‌های پهن است و در زمان گل‌دهی، گل‌های منفرد و کرک‌دار دارد. تنه صاف و بدون شاخه و گره صنوبر و قدرت جذب آب این نوع چوب باعث شده است، برای تولید پوشال کولر از صنوبر استفاده کنند. علاوه بر تولید خمیر و کاغذ، از چوب درخت صنوبر نیز در ساخت نئوپان استفاده می‌شود. همچنین می‌توان چوب درخت صنوبر را رنگ کرده و مانند چوب‌های خاص و گران‌قیمت به‌عنوان کابینت در آشپزخانه استفاده کرد. چوب صنوبر و تبریزی با دانسیته حدود ۰/۳۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب، به‌اندازه‌ای محکم است که مناسب کابینت باشد و آن‌قدر نرم است که به‌خوبی رنگ می‌شود. یکی از بهترین مصارف این چوب‌ها، استفاده از آن برای ستون‌بندی‌های تزیینی است. قیمت مناسب در کنار رنگ‌پذیری بالای این درخت موجب شده تا یکی از بهترین گزینه‌ها برای تبدیل‌شدن به ستون‌بندی سقف باشد.

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 اهمیت زیادی دارد. به‌ویژه در چوب صنوبر و تبریزی می‌تواند نقش مهمی بر پایداری و مصارف مناسب چوب این گونه‌ها داشته باشد. به همین منظور، تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی و مقایسه اجزاء شیمیایی چوب صنوبر و تبریزی انجام نشده است. دراین‌ارتباط، مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل‌های شمال ایران آنالیز شیمیایی شد. از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به‌طور 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 است، نقش مهمی دارد (Khazraie, 2006).

تحقیقاتی بر روی اجزای شیمیایی مواد استخراجی چوب و پوست بلوط محلی ترکیه با استفاده از حلال اتانول – بنزن، اتانول و سیکلوهگزان 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 که ۱۳ درصد از عصاره به‌دست‌آمده از پوست، خاکستری است (Balaban, 2001).

شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست بلوط نشان داد که در درون‌چوب، برون‌چوب و پوست بلوط بلند مازو به ترتیب ۱۰، ۴۲ و ۱۰ ترکیب وجود دارد. مقایسه کروماتوگرام ها نیز نشان داد که ۴ ترکیب دکان، دودکان، تترادکان وبیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در پوست، برون‌چوب و درون‌چوب بلوط و ترکیبات اسید و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در برون‌چوب و پوست بلوط بلند

مـازو بـــه‌صـورت مشتـرک وجـــود 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- تترااِیمینونفتالن (۰/۲۷ -۰/۹۲٪) به‌عنوان مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی موجود در چوب انجیلی و در سه رده ارتفاعی ۵۰۰، ۱۰۰ و ۷۰۰ متری از سطح دریا هستند (Kiaei, 2016).

اجزای شیمیایی مواد استخراجی درون‌چوب گردو شمال ایران بررسی شد و نشان داد که از ۱۳ ترکیب شناسایی شده، بنزوییک 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) به‌عنوان سمی‌ترین ترکیبات می‌باشند (Hosseini, 2009).

نتایج تحقیقات قبلی حاصل از GC-MS نشان داد که در چوب افرا پلت ۳۹ ترکیب وجود دارد، به‌طوری‌که بنزآلدئید، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات، جبرلینA_3 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 - ترپن و α- پینن به‌عنوان 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 به‌صورت مشترک وجود دارند (Vaysi, 2019). به همین منظور، این تحقیق نیز باهدف استخراج، شناسایی و مقایسه ترکیبات فنولی و اجزاء شیمیایی مواد استخراجی موجود چوب صنوبر و تبریزی انجام شد.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی

برای انجام این تحقیق تعداد سه اصله درخت صنوبر و تبریزی دست‌کاشت به‌صورت تصادفی از منطقه جنگل‌داری نوشهر انتخاب، قطع و از هر اصله درخت (جداگانه) سه دیسک تهیه شد.

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب صنوبر و تبریزی ابتدا طبق آزمون شماره T ۲۵۷ – om–۸۵ استانداردTAPPI آرد نمونه‌ها تهیه شد. سپس درصد مواد استخراجی با استفاده از محلول استن به دست آمد. اندازه‌گیری مقدار خاکستر طبق آزمون شماره T ۲۱۱ – om–۸۵ استاندارد TAPPI انجام شد (Tunalier, 2003; Holmbom, 1977; Balaban, 2001; Barzan, 2002; Rahmani, 2010). به‌منظور جداسازی اجزاء شیمیایی آرد تهیه شده ابتدا الک شد و نمونه‌های باقی‌مانده برروی الک مش ۸۰ جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استن مواد عصاره‌ای نمونه‌های چوب صنوبر و تبریزی به‌صورت جداگانه استخراج شد.

جداسازی و شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراجی چوب صنوبر و تبریزی

بعد از استخراج مواد عصاره‌های چوب صنوبر و تبریزی حلال حاوی مواد ا ستخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی اثر ازت از ســطح ظرف تبخیر کرده و از باقیمانده که درواقع همان مواد ا ستخراجی درخت می‌با شند، برای انجام آزمایش اســتفاده شــد. گام بعدی ســایلیل‌دار کردن ترکیب های ا ستخراجی برای برر سی در د ستگاه گاز کروماتوگرافی بود، برای این منظور میزان ۰/۰۰۳ گرم از بـاقیمـانـده مواد ا ستخراجی توزین شده و به درون یک ویال شیشه‌ای منتقل گردید. ســپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشــگر بیس (تری متیل ســایلیل) تری فلور اســتامید (BSTFA) به نمونه تهیه شده ا ضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته شده و دور آن فویل آلومینیمی پیچیده وآن را داخل یونولیت قرار داده تا از فرو رفتن ویال در آب جلوگیری شــود. ســپس برای انجام واکنش بین مواد استخراجی و BSTFA، ویال را درون حمام بن ماری با آب $70^{o}C$ به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشــت این مدت، نمونه‌ها برای آنالیزتوســط دســتگاه گروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه ها توســط ســرنگ همیلتون به بخش

Injetion دستگاه GC/MS تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده اززمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کواتس (kI)، طیف جرمی و مقایسه این مؤلفه‌ها با ترکیب‌های ا ستاندارد و یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (جدول آدامز)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های ت شکیل‌دهنده مواد ا ستخراجی صنوبر و تبریزی اقدام شد. برای ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت موردنیاز است. برای محاسبه ضریب کواتز از جدول زمان‌بندی بازداری آلکان‌های 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 کواتز T_{rn} - = زمان بازداری آلکان نرمال

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

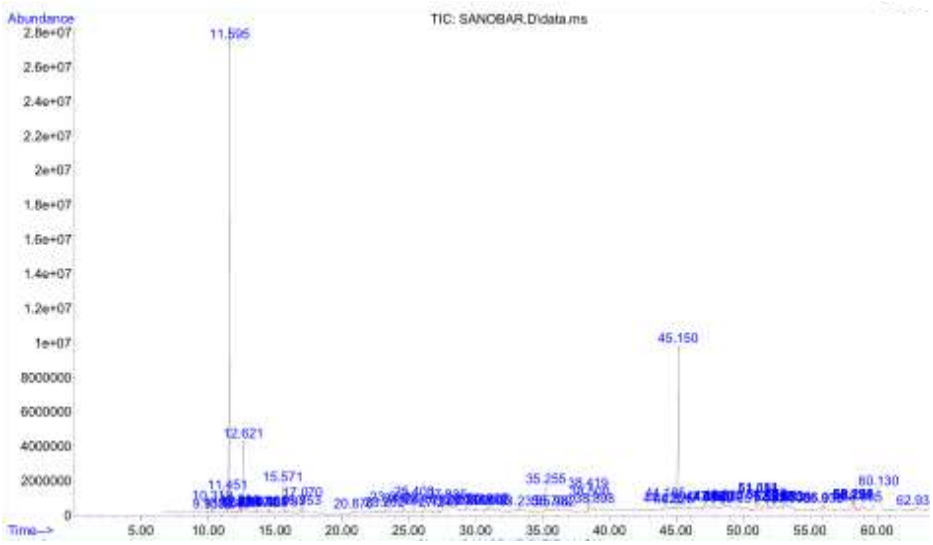
همچنین شاخص‌های کواتز استخراج شده با جدول آدامز تطبیق داده شد که به دو صورت الفبایی و صعودی – نزولی بودن ضرایب کواتز تنظیم شده است. از سوی دیگر مواد استخراجی، به‌ویژه ترکیبات فنولی و ترکیبات آلیفاتیک عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی کم تشکیل شده است. کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک تکنیک ایدئال به نظر می‌رسد (Mirshokraie, 2002, Torkman, 1992). دراین‌ارتباط، کروماتوگرام‌های GC/MS از آزمایشگاه شیمی تجزیه دانشگاه آزاد اسلامی قائم‌شهر تهیه شد.

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 ۶۰-۲۶۰°c به ازای هر دقیقه ۶ °c افزایش دما
- انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می کنند ۷۰ الکترون‌ولت است.

نتایج

نتایج کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نیز نشان داد که اجزای شیمیایی موجود در مواد استخراجی محلول در حلال استن (حلال آلی) چوب صنوبر ۶۸ ترکیب قابل شناسایی است. به‌طوری‌که دی- لیمونن (۳۰/۲۶٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱۰/۰۷٪)، استیگماست-۴-ان-۳-اون (۱۰/۴۸٪)، گاما- ترپینن (۴/۰۲٪)، ۹ و ۱۲- اکتادکانوئیک اسید (۳/۵۰٪)، گاما- سیتوسترول (۱/۰۶٪)، هگزادکانوئیک اسید (۲/۰۰٪)، اولین-۱۲-ان (۳/۲۳٪)، پنتیل استر، استیک اسید (۳/۲۹٪) و ۴-هیدروکسی-بنزوئیک اسید (۳/۶۸٪) مهم‌ترین ترکیب‌ها هستند (شکل ۱ و جدول ۱).



شکل ۱- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی چوب صنوبر (جدول ۱)

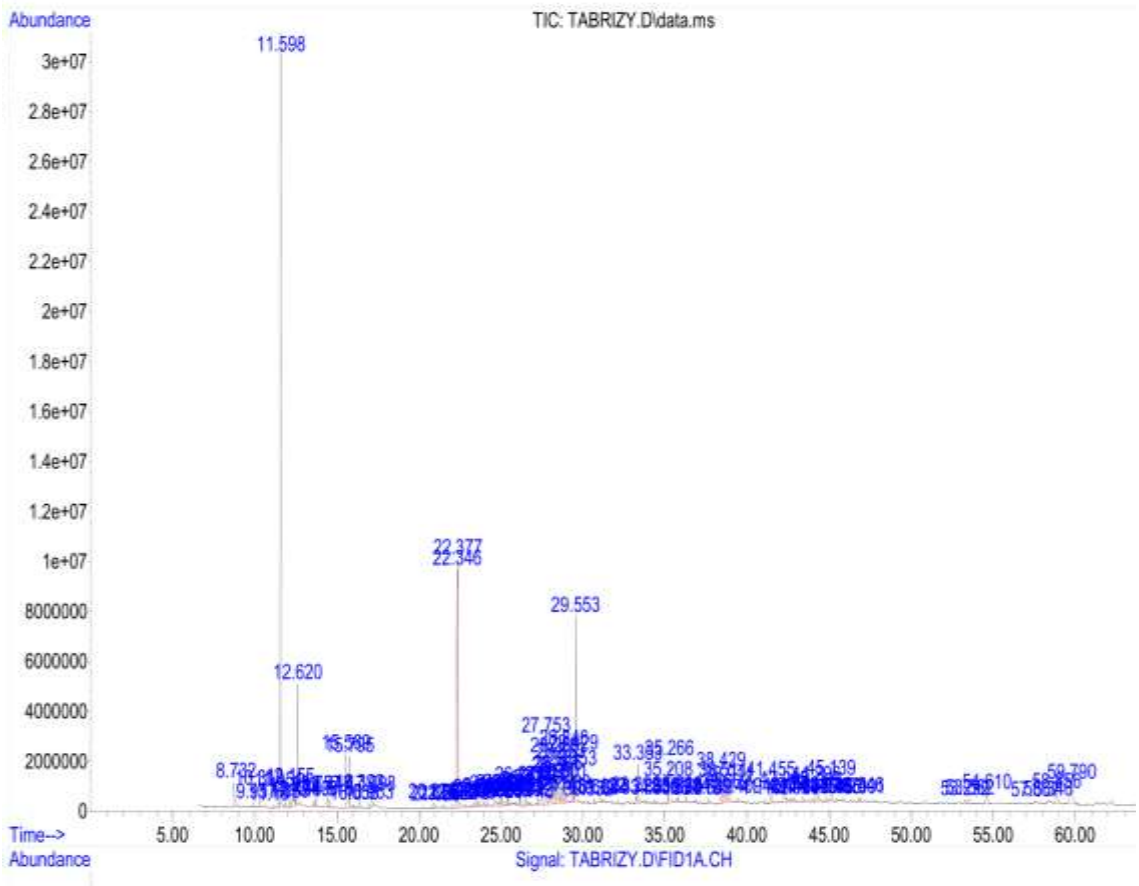
Fig. 1. Gas chromatograph of extractives chemical compounds in wood of Poplar

جدول ۱- برخی از مهم‌ترین ترکیبات شناسائی شده مواد استخراجی حاصل از چوب صنوبر (شکل ۱)

Table 1- Some of important extractives chemical compounds in wood of Poplar

Chemical Component	Retention time (min)	Area (%)
beta-Myrcene	10.313	0.58
O-Cymene	11.451	1.22
di-Limonene	11.594	30.26
Benzene methanol	12.312	1.07
Gamma-Terpinene	12.622	4.02
1H-Imidazol-2-amine	15.572	2.23
Alpha-Terpineol	16.956	0.26
5-methyl-3-heptanol	17.073	1.35
Beta- Bis abolene	25.404	0.73
4-Hydroxy-benzoic acid	27.836	3.68
Hexadecanoic acid	35.256	2.00
9,12-Octadecaienoic acid	38.419	3.50
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	45.153	10.07
Norolean-12-ene	47.760	0.57
Olean-12-ene	47.824	3.23
gamma-Sitosterol	48.517	1.06
Viminalol	51.085	3.01
Acetic acid, Pantyl ester	51.706	3.29
Alpha-Amyrin	52.967	0.94
Stigmast-4-en-3-on	60.128	10.48

نتایج کروماتوگرام های دستگاه GC/MS نیز نشان داد که اجزای شیمیایی موجود در مواد استخراجی محلول در حلال استن (حلال آلی) چوب تبریزی ۱۰۵ ترکیب قابل شناسایی است. به‌طوری‌که لیمونن (۲۵/۶۲٪)، آنیمول (۵/۲۹٪)، گاما- ترپینن (۳/۳۸٪)،۹ و ۱۲- اکتادکانوئیک اسید (۳/۰۴٪)، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۲/۰۰٪)، هگزادکانوئیک اسید (۱/۸۶٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۰/۸۶٪)، استیگماستن-۳ و ۵-دی ان (۲/۴۸٪) و آلفا-ترپینول (۰/۳۸٪) مهم‌ترین ترکیبات هستند (شکل ۲ و جدول ۲).



شکل ۲- کروماتوگرام گازی مواد استخراج چوب تبریزی (جدول ۲)

Fig. 2. Gas chromatograph of extractives chemical compounds in wood of black poplar

جدول ۲- برخی از مهم‌ترین ترکیبات شناسائی شده مواد استخراجی حاصل از چوب تبریزی (شکل ۲)

Table 2- Some of important extractives chemical compounds in wood of wood black poplar

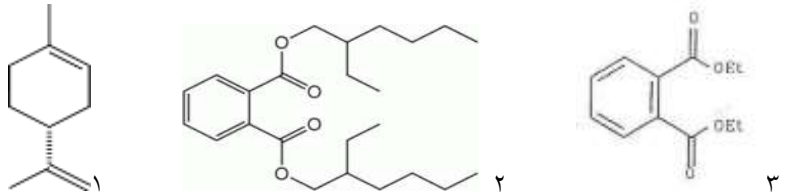
Chemical Component	Retention time (min)	Area (%)
Glycerol acetone	8.734	1.26
Limonene	11.600	25.62
Benzene methanol	12.312	0.94
Gamma-Terpinene	12.622	3.38
Alpha-Terpineol	16.963	0.38
Beta- Bis abolene	25.404	1.25
di-Isopropylidene mannitol	28.289	2.32
Agarospirol	28.464	0.91
Isoledene	28.845	1.84
Anymol	29.551	5.29
Tetradecanoic acid	231.245	0.1
1,2-Benzendicarboxylic acid	33.354	2.00
Hexadecaienoic acid	34.421	1.86
Hexadecan	37.643	0.16
9,12-Octadecaienoic acid	38.432	3.04
Octadecaienoic acid	38.911	0.78
Eicosane	41.110	0.82
Totarol	41.453	0.71
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	45.140	0.83
Stigmastan-3,5-dien	59.791	2.48

بحث

این تحقیق با هدف استخراج و شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب صنوبر و تبریزی انجام شد. نتایج کروماتوگرام های حاصل از دستگاه GC/MS نشان داد که در مواد استخراجی چوب صنوبر ۶۸ ترکیب قابل شناسایی است. به‌طوری‌که دی- لیمونن (۳۰/۲۶٪)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۱۰/۰۷٪)، گاما- ترپینن (۴/۰۲٪)، گاما- سیتوسترول (۱/۰۶٪)، هگزادکانوئیک اسید (۲/۰۰٪) و ۴-هیدروکسی-بنزوئیک اسید (۳/۶۸٪) مهم‌ترین ترکیبات هستند. در چوب تبریزی نیز ۱۰۵ ترکیب قابل شناسایی است، به‌طوری‌که لیمونن (۲۵/۶۲٪)، آنیمول (۵/۲۹٪)، گاما- ترپینن (۳/۳۸٪)،۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۲/۰۰٪) و بیس(۲- اتیل هگزیل) فتالات (۰/۸۶٪) مهم‌ترین ترکیبات هستند. بعضی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدتاً شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیب‌ها رزینی می‌باشند که در آب نامحلول هستند. این ترکیب‌ها با توجه به نوع مصرف چوب می‌توانند اثرهای منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب صنوبر داشته باشند. مقایسه کروماتوگرام‌های GC-MS دو گونه نیز نشان داد که در چوب صنوبر و تبریزی ۷ ترکیب لیمونن، بنزن متانول، گاما- ترپینن، آلفا ترپینول، بتا- بیس آبولن، هگزا دکانوئیک اسید و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات به‌صورت مشترک وجود دارند. دراین‌ارتباط نتایج سایر تحقیقات 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 به‌صورت مشترک در چوب و پوست ممرز و انجیلی وجود دارد (Vaysi, and Habib Porian, 2022). بررسی گروماتوگرام‌ها نشان داد که ترکیب بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات به‌صورت مشترک در چوب تبریزی و صنوبر وجود دارد. این ترکیب با وزن مولکولی ۳۹۰/۵۶ g/mol و نقطه ذوب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دمای جوش ۳۸۵ درجه سانتی گراد 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 تبریزی 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 مهم در دوام و مصرف این چوب‌ها هستند (Vaysi, 2013).

با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی طیف‌سنجی جرمی، یکی از مهم‌ترین ترکیب شناسایی شده در چوب تبریزی و صنوبر، لیمونن (Limonene) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_{16}$ است که جرم مولی آن ۱۳۶/۲۴ g/mol است. لیمونن یک مایع بی‌رنگ هیدروکربنی از کلاس سیکلوترپن است. معمولاً ایزومر D آن بوی قوی مانند پرتقال دارد. در سنتزهای شیمیایی به‌عنوان یک حلال تجدیدپذیر در شوینده‌ها به‌کار می‌روند. لیمونن از نام لیمو (Lemon) گرفته شده است. پوست لیمو بمانند دیگر مرکبات حاوی مقادیر قابل‌توجهی از این ترکیب است که منجر به بوی آن می‌گردد. لیمونن یک مولکول کایرال است و منبع بیولوژیکی تولید یک انانتیومر است، همچنین لیمونن راسمیک به‌عنوان دیپنتن (dipentene) شناخته می‌شود. دی لیمونن (D-Limonene) به‌صورت تجاری از طریق دو روش اولیه تقطیر بخار و یا جداسازی گریز از مرکز از مرکبات به‌دست می‌آید. در حال حاضر تولید لیمونن در دنیا حدود بیش از ۶۰۰۰۰ تن در سال است. لیمونن راست‌گرد به علت ارزانی در سنتز ترکیبات ناقرینه آلی به‌کار می‌رود (شکل ۳).



شکل ۳- ساختار دی- لیمونن (۱)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۲)، ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۳) شناسایی شده در چوب صنوبر و تبریزی

Fig. 3. Chemical Structure of di-limonene (1), Bis(2-ethylhexyl) phthalate (2) and 1, 2-benzene d-carboxylic acid (3) identified in wood of poplar and black poplar.

با توجه به کروماتوگرام های گازی، ترکیب مهم شناسایی شده دیگر در صنوبر و تبریزی شامل هگزادکانوئیک اسید، گاما-ترپینن، آلفا-ترپینول، آلفا-آمیرین، بنزن متانول، بتا-بیس آبولن، آنیمول و توتارول است. دراین‌ارتباط، مهم‌ترین اسیدهای چرب شناسایی شده در چوب افرا شیردار را هگزا دکانوییک اسید و مهم‌ترین اسیدهای چرب اشباع نشده ۹، ۱۲- اُکتا دکا دی‌انوییک اسید و فراوان‌ترین آلکان های شناسایی شده در چوب اقاقیا نیز تترادکان و هگزادکان گزارش شده است (Vaysi, 2013, Vaysi, 2011). با توجه به کروماتوگرام‌ها، مهم‌ترین آلکان‌های موجود در چوب تبریزی و صنوبر را می‌توان ترکیبات دودکان، تترادکان، هگزادکان و اکتادکان نام برد. مهم‌ترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب تبریزی و صنوبر را می‌توان هگزا دکانوییک اسید، ۹، ۱۲- اُکتا دکا دی‌انوییک اسید و ۹- اُکتا دکانوییک اسید معرفی کرد. در صنایع 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; Xiao, 2001). دیگر ترکیب مهم گاما-سیتوسترول است که وزن مولکولی آن ۴۱۴/۷۱g/mol و نقطه ذوب آن ۱۴۰-۱۳۶ درجه سانتی گراد با فرمول شیمیایی $C_{29}H_{5O}O$ است. مهم‌ترین اسیدهای چرب اشباع نشده ۹، ۱۲- اُکتا دکا دی‌انوییک اسید و فراوان-ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب اقاقیا نیز تترادکان و هگزادکان گزارش شده است (Vaysi, 2013; Hossieni, 1991).

منابع مورد استفاده

-Aminpour, T., 2009. Opportunities and Risks for poplar farming, the second congress of poplar planting potentials, Forest and Rangeland Research Institute. Pp: 381-386. (In Persian).

-Azadfar, D., 2006. Genetic polymorphism of Peroxidase enzymes in poplar genes. Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Report of Research Plan, Pp: 21-33. (In Persian).

-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 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).

-Jalili, A., 2008. Strategy of sustainable supply of lignocellulosic materials in Iran, The Research Institute of Forests and Rangelands. Pp: 321-332. (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 components of Robinia pseudoacacia, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 79: 61-70.

-Mohamadzadeh, K., 2013. The socio-economic development of the plantation of poplar and providing the solutions, MSC thesis, natural resources faculty. University of Tehran 112p. (In Persian)

-Parsapajouh, D., 1993. Atlas of Iranian northern woods. Tehran Univ. Press, 48 and 106 p. (In Persion).

-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).

-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. 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 Wood and Paper Sci. and Technology 28(4), 755-762. (in Persian).

-Vaysi, R. and Kord, B., 2013. The effects of H_2O_2 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 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).

-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: 39