

بررسی امکان شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست بلوط بلندمازو با استفاده از فنون جذب اتمی، کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی

رامین ویسی

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

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۶

چکیده

این تحقیق باهدف شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در چوب و پوست بلوط بلندمازو انجام شد. به همین منظور نمونه‌های آزمون از گونه بلوط بلندمازوی منطقه جنگلداری نوشهر به صورت تصادفی انتخاب گردید. سپس طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI از درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو 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 نشان داد که چوب بلوط نسبت به پوست آن دارای میزان جذب یون‌های آهن، روی و مس بیشتر و منگنز 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 دیگرام زمان بازداری، محاسبه ضریب کواتز و جدول آدامز استفاده گردید. نتایج حاصل از GC-MS نشان داد که در درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به ترتیب ۱۰، ۴۲ و ۱۰ ترکیب شناسایی گردید. 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. این ترکیبات می‌توانند اهمیت زیادی در مصارف و دوام چوب بلوط داشته باشند.

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

مقدمه

بالایی جنگل‌ها پراکنده است. این درخت از انواع دیگر تیره بلوط فراوان‌تر است و وسعت زیادی از پایین‌بند جنگل‌های شمال ایران را به‌عنوان گونه غالب به خود اختصاص داده است. بلوط بلندمازو در شمال ایران با نام‌های مازومیری، موزی، سیاه‌مازو، اشپر و پالوت نیز شناخته می‌شود. جنگل‌های بلندمازو، پس از راشستان‌ها، با ارزش‌ترین تیپ جنگلی شمال ایران به شمار می‌آیند و به‌دلیل مصارف

امروزه شناسایی ویژگی‌های آناتومیکی، شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی گونه‌های مختلف چوبی و صنعتی کشور ضروری بوده و دارای اهمیت و جایگاه ویژه‌ای می‌باشد. در این میان بلوط بلندمازو یکی از گونه‌های مهم جنگل‌های قفقاز و جنگل‌های شمال ایران می‌باشد که از گلی‌داغی در گلستان تا آستارای گیلان، از جلگه‌های ساحلی تا ارتفاعات

کارآمد در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیبات پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است. به‌منظور اطمینان از اندازه‌گیری‌های کمی، مشتق‌سازی ترکیبات در روش کروماتوگرافی گازی الزامیست (Balaban, 2001; Tunalier, 2003). بدین‌منظور از واکنشگرهای سایلیل‌دارکننده مانند N, O- بیس (تری متیل سایلیل) برای سایلیل‌دار کردن کامل الکل‌های ترینی، استرول‌ها و فنول‌ها استفاده می‌شود (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 بخصوص بلوط بلندمازو که دارای چوبی بادوام و مقاوم است می‌تواند نقش بسیار مهمی بر پایداری و مصارف مناسب چوب این گونه داشته باشد. البته تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی اجزاء شیمیایی چوب درون، چوب برون و پوست بلوط بلندمازو 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 را مانند گردو، بلوط، توسکا، ممرز و راش 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 فنلی گونه‌های مذکور ۲۶/۳، ۲۱/۲، ۱۲/۶، ۱۳/۶، ۱۲/۹، ۱۴ درصد می‌باشد. همچنین در این گونه‌ها اسیدهای چرب بنزوئیک اسید، اولئیک اسید و لینگوسریک اسید شناسایی شد.

Khazraie (۲۰۰۶) در تحقیقی دیگر مواد استخراجی چوب و پوست گونه راش جنگل‌های شمال ایران را مورد آنالیز شیمیایی قرار داد. از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به‌طور مشترک در چوب و پوست این گونه با درصد‌های متفاوت وجود دارد و فراوان‌ترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدروسینمات بود که در چوب به میزان ۳۲/۳۸ درصد و در پوست ۱۹/۳۹ درصد مشاهده شد. این

مختلف صنعتی و سنتی، از دیرباز مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند. بنا بر آمار سازمان جنگل‌ها و مراتع، در سال ۱۳۶۵ بلندمازو ۸/۵ درصد حجم جنگل‌های شمال را تشکیل می‌داد، این مقدار در سال ۱۳۷۵ به ۸ درصد کاهش یافته است. در گرگان بلندمازو مناطق وسیعی را پوشانده، ولی در غرب گیلان به علت اسیدی بودن خاک تعداد این درختان کمتر است. بلندای این درخت به ۳۵ متر می‌رسد و تنه آن تا ۲/۵ متر قطور می‌شود. پوست تنه درخت بلندمازو و حتی برگ‌های آن دارای مقدار زیادی تانن است که مقدار آن در ۸ تا ۲۵ سالگی به حدود ۱۶ درصد می‌رسد. تانن بلندمازو در چرم‌سازی نیز کاربرد دارد و در قدیم و در هنگام قحطی، ساکنان مناطق کوهستانی ایران از بذر این درخت نوعی نان درست می‌کردند. چوب بلوط بلندمازو سخت و نفوذناپذیر است و برای تهیه تخته بشکه و در مصارف روستایی نیز برای ساخت در و پنجره، ستون و تیر ساختمان به‌کار می‌رود. بلوط بلندمازو دارای چوبی ناهمگن، بخش روزنه‌ای و با درون‌چوب مشخص است. حفره‌های آوندی آن در جهت شعاعی به شکل شعله یا مشعل آتش کشیده شده‌اند و همیشه به‌صورت مجزا هستند. چوب بلوط دارای اشعه چوبی خیلی نازک و خیلی پهن می‌باشد. سلول‌های اشعه چوبی معمولاً همگن است. عناصر آوندی دارای دریچه منفرد تخم‌مرغی شکل هستند. بافت فیبری از فیبر لیبری فرم و فیبر تراکتید تشکیل شده است (Parsapagouh, 1993).

نتایج سایر تحقیقات نشان داد که اجزاء عمده رزین پهن‌برگان و اجزای عمده التوزرین سوزنی‌برگان بخصوص اسیدهای رزینی و ترین‌ها با روش سوکسوله استخراج و با کمک طیف‌سنجی جرمی-کروماتوگرافی گازی شناسایی می‌شود (Vaysi, 2013). چون مواد استخراجی، عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی پایین تشکیل شده است، از این‌رو کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک تکنیک ایده‌آل به‌شمار می‌آید (Mirshokraie, 2002). قدرت تفکیک بالای ستون‌های موئین در سیستم کروماتوگرافی گازی، این روش را به روشی بسیار مؤثر و

شماره ۸۵-om - ۲۵۷ T استاندارد TAPPI آرد چوب تهیه شد. اندازه‌گیری مقدار خاکستر طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۱۱ T استاندارد TAPPI انجام شد. به منظور جداسازی اجزاء شیمیایی نمونه‌ها، آرد تهیه‌شده ابتدا الک شد و نمونه‌های باقی‌مانده بر روی الک مش ۸۰ جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استن مواد عصاره‌ای برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط (جداگانه) استخراج شد (TAPPY, 2009).

۳- آماده‌سازی نمونه‌ها برای شناسایی عناصر معدنی و یون‌های فلزی

به منظور جداسازی عناصر معدنی آرد نمونه‌های آزمونی برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط (جداگانه)، مقدار ۵ گرم خاکستر در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتر قرار داده و ۲۰ سی‌سی اسید نیتریک ۶۵ درصد بر روی خاکستر ریخته و هر ۱۵ دقیقه ۲-۳ مرتبه مخلوط محتوی بشر به آرامی هم زده شد، بعد از مدت یک ساعت خاکستر و اسید نیتریک محتوی بشر را از یک صافی گذرانده، سپس انحلال حاصل از خاکستر بر روی کاغذ صافی با ۲۰ سی‌سی آب مقطر شستشو داده شد (Vaysi, 2011 و Barzan, 2002). عناصر معدنی حل‌شده 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 به‌کمک آشکارساز، نوع و درصد عناصر شناسایی و معرفی گردید.

۴- جداسازی و شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراج بلوط بلندمازو

بعد از استخراج مواد عصاره‌های چوب برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط (جداگانه)، حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی‌اثر از سطح ظرف تبخیر کرده و از باقیمانده که در واقع همان مواد استخراجی درخت می‌باشد برای انجام آزمایش استفاده شد. گام بعدی سایلبل‌دار کردن ترکیبات استخراجی برای بررسی

ترکیب در بیوستز سیناپیل الکل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن‌برگان می‌باشد، نقش مهمی دارد. Holmbom (۱۹۹۷) تحقیقاتی بر روی اجزای شیمیایی مواد استخراجی چوب و پوست بلوط محلی ترکیب با استفاده از حلال اتانول- بنزن، اتانول و سیکلوهگزان به روش سوکسله انجام و گزارش داد که در چوب درون‌گونه مذکور ۵/۶ درصد مواد استخراجی، ۲۵ درصد لیگنین و ۶۲ درصد پلی‌ساکارید وجود دارد، همچنین خاکستر به‌دست آمده از پوست این گونه نیز ۱۳ درصد می‌باشد.

Vaysi (۲۰۱۳) با بررسی و شناسایی ترکیبات آلی موجود در چوب اقاچیا و لیلکی گزارش کرد که دو ترکیب ۱ و ۲- بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید و رزورسینول در چوب این دو گونه به صورت مشترک وجود دارند. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به مقادیر بالای رزورسینول (۱۹/۷۴٪) در اقاچیا و ۱ و ۲- بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید (۹۰/۳۸٪) در لیلکی، این ترکیبات از عوامل مهمی در دوام و مصرف این چوب‌ها باشند.

Hosseini (۲۰۰۹) اجزای شیمیایی مواد استخراجی درون‌چوب گردو شمال ایران را بررسی کرد و گزارش داد که از ۱۳ ترکیب شناسایی شده، بنزوئیک اسید ۴،۳،۵- تریس (تری متیل سایلوکسی) (گالیک اسید) با ۴۴/۵۷ درصد فراوان‌ترین، ژوگلان (۵/۱۵ درصد) و ۲،۷- دی‌متیل فناترن (۵/۸۱ درصد) به‌عنوان سمی‌ترین ترکیبات می‌باشند.

مواد و روش‌ها

۱- تهیه نمونه‌های آزمونی

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

۲- اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط (جداگانه)، ابتدا طبق آزمون

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

۵- 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 ۲۶۰-۶۰ °C به ازاء هر دقیقه ۶ °C افزایش دما و انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می‌کنند ۷۰ الکترون‌ولت می‌باشد.

۶- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های مربوط به یون‌های فلزی چوب برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام گردید. از 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 خاکستر و یون‌های فلزی موجود در چوب درون، چوب برون و پوست بلوط بلندمازو توت براساس آزمون دانکن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه مشخصه در سطح ۱٪ اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

در دستگاه گاز کروماتوگرافی بود، برای این منظور 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 سایلایل) تری فلور استامید (BSTFA) به نمونه اضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته شده و دور آن فویل آلومینیمی پیچیده و آن را داخل یونولیت قرار داده تا از فرو رفتن ویال در آب جلوگیری شود. برای انجام واکنش بین مواد استخراجی و BSTFA، ویال را 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 همیلتون به بخش Injetion دستگاه GC/MS تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کواتر (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 برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط (جداگانه) اقدام شد. برای ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت مورد نیاز است. برای محاسبه ضریب کواتر 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 کواتر - t_{rn} = زمان بازداری آلکان نرمال

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

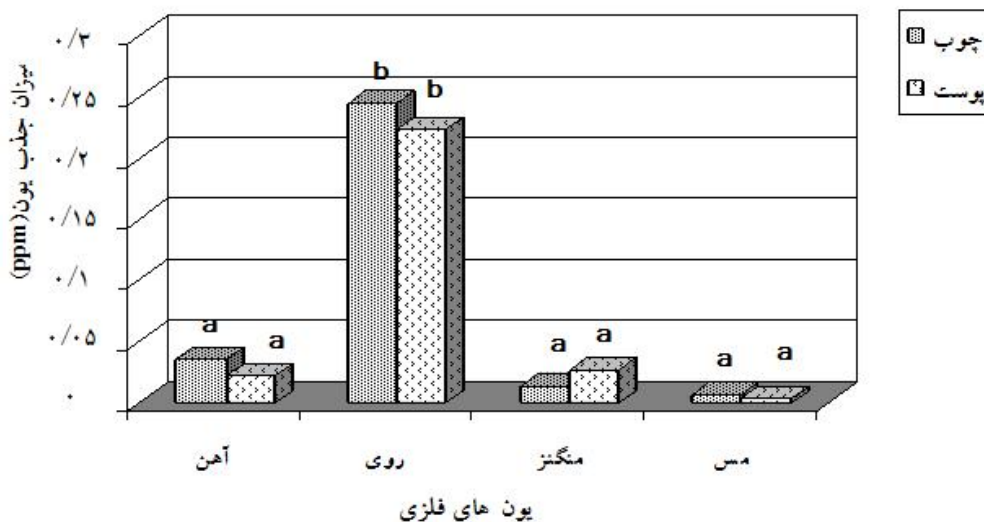
بازداری مادر مجهول

جدول ۱- تجزیه واریانس یک طرفه یون‌های فلزی برون‌چوب، درون‌چوب و پوست بلوط بلندمازو

متغیر	مشخصه	یون آهن		یون منگنز		یون مس		یون روی	
		آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری
تیمارها		۵۹۳۷/۳	/۰۰۱	۵۸۶۱	۰/۰۰۰۱	۲۴۸۵۳۶	۰/۰۰۰۱	۷۰۹۲	۰/۰۰۰۱

(۱/۴۷٪) می‌باشد. چوب در مقایسه با پوست و برگ خاکستر کمتری دارد. نتایج این تحقیق نشان داد که اولاً برگ و بعد پوست در هر دو گونه نقش زیادی را در جذب یون‌های فلزی موجود در هوا دارند. همچنین اهمیت گونه کاج در جذب عناصر معدنی به دلیل همیشه سبز 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، در صورتی که اهمیت پوست در جذب سرب بیشترین مقدار می‌باشد (Ashrafi, 2011).

نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که بیشترین میزان جذب یون فلزی مربوط به یون روی (۰/۲۴۵ ppm) در چوب بلوط و کمترین آن مربوط به یون فلزی مس (۰/۰۰۶۵ ppm) نیز در چوب بلوط مشاهده شد. همچنین نتایج مربوط به یون‌های فلزی نشان داد که چوب بلوط نسبت به پوست آن دارای آهن، روی و مس بیشتر ولی دارای منگنز کمتر می‌باشد (شکل ۱). در این ارتباط بررسی یون‌های فلزی موجود در کاج و چنار نشان داد که بیشترین درصد خاکستر مربوط به پوست چنار (۱۲/۰۷٪) و کمترین آن در چوب چنار



شکل ۱- مقایسه میزان جذب یون‌های فلزی در چوب و پوست بلوط بلندمازو

(۳۲/۱۸٪)، دودکان (۱۳/۰۹٪)، پروپانویک اسید (۱۲/۸۱٪)، دکان (۱۲/۳۱٪)، سیکلوهپتاسیلوگزان (۷/۵۸٪) و دودکامتیل سیکلوهگزا سیلوگزان (۶/۸۷٪) از

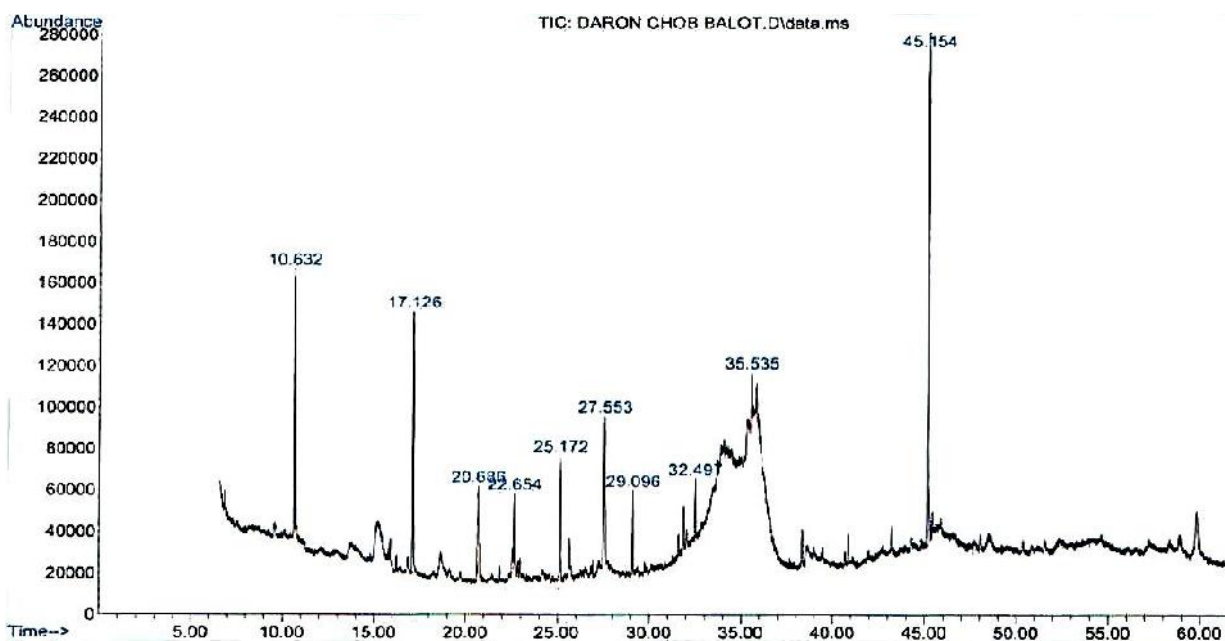
همچنین مربوط به کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نیز نشان داد که در درون‌چوب بلوط بلندمازو ۱۰ ترکیب وجود دارد، به طوری که بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات

سیکلوتترا سیلوگزان (۳/۸۴٪) به‌عنوان مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۴ و جدول ۴).

مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب و پوست بلوط بلندمازو را می‌توان پروپانویک اسید، هگزا دکانویک اسید، پنتانویک اسید، سالیسیک اسید و ۹- اکتا دکا دکانویک اسید معرفی کرد. اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب با سرعت مناسب با واکنشگرهای مذکور سایلبل‌دار شده و به‌خوبی به استرهای سایلبل‌دار شده تبدیل و در دستگاه کروماتوگرافی گازی از هم جدا می‌شوند. به دلیل پایداری اندک ترکیبات سایلبل‌دار شده، ضروری است که عمل سایلبل‌دار کردن، ۲۴ ساعت قبل از آنالیز توسط دستگاه GC/MS انجام شود (2001 Xiao).

مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۲ و جدول ۲). در برون‌چوب بلوط بلندمازو ۴۲ ترکیب قابل شناسایی شد که آلفا-آمیرین (۲۱/۰۳٪)، آریستولون (۱۳/۳۸٪)، لنوستریل استات (۱۲/۲۸٪)، گاما-سیتوسترول (۹/۹۶٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۳/۴۳٪) و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۰/۳) به‌عنوان مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۳ و جدول ۳).

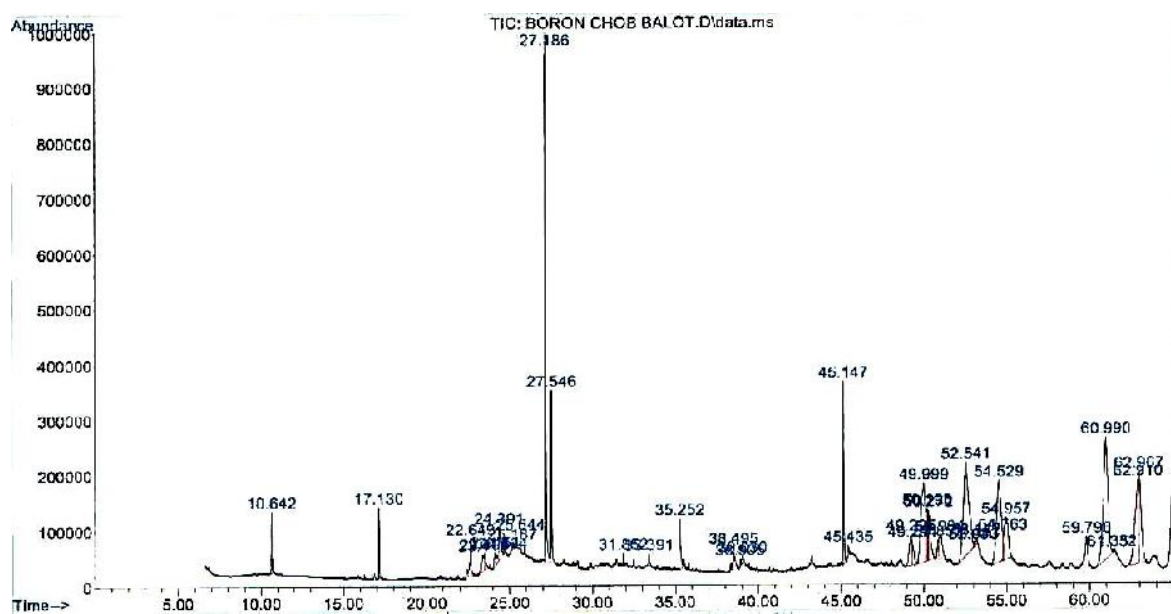
نتایج حاصل از کروماتوگرام گازی مواد استخراجی نشان داد که در پوست بلوط بلندمازو ۱۰ ترکیب وجود دارد، به‌طوری‌که بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۴۱/۱۵٪)، پروپانویک اسید (۱۲/۸۱٪)، دکان (۱۰/۶۵۶٪)، دودکان (۱۰/۶٪)، پنتانویک اسید (۱۰/۳۹٪)، ۲-اتیل اکریدین (۴/۶۹٪)، ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۴/۷۶٪) و



شکل ۲- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی در درون‌چوب بلوط بلندمازو (جدول ۲)

جدول ۲- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی در درون چوب بلوط بلندمازو (شکل ۲)

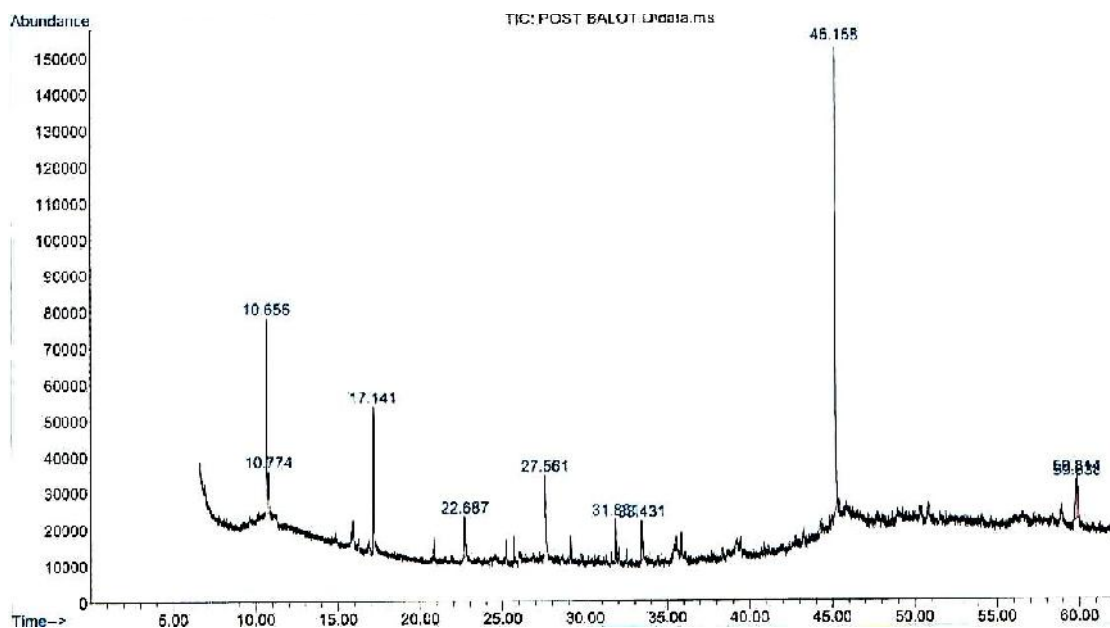
نام ترکیبات	زمان بازداری (min)	سطح زیر منحنی (%)
دکان	۱۰/۶۳۰	۱۲/۳۱
دودکان	۱۷/۱۲۴	۱۳/۰۹
دودکامتیل سیکلوهگزا سیلوگزان	۲۰/۶۸۹	۶/۸۷
تترادکان	۲۲/۶۵۵	۵/۳۰
سیکلوهپتاسیلوگزان	۲۵/۱۷۱	۷/۵۸
پروپانویک اسید	۲۷/۵۵۲	۱۲/۸۱
۶-آزا-۵ و ۷ و ۱۲ و ۱۴-تتراتیپنتاسن	۲۹/۰۹۸	۴/۱۸
مورفین سیلی لیبرت	۳۲/۴۹۴	۳/۲۵
بیس (۲-اتیل هگزریل) فتالات	۴۵/۱۵۳	۳۲/۱۵



شکل ۳- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی برون چوب بلوط بلندمازو (جدول ۳)

جدول ۳- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی حاصل از برون‌چوب بلوط بلندمازو (شکل ۳)

سطح زیر منحنی (%)	زمان بازداری (min)	نام ترکیبات
۰/۹۵	۱۰/۶۴۳	دکان
۱/۰۷	۱۷/۱۳۱	دودکان
۱/۱۸	۲۲/۶۴۹	تترادکان
۹/۸۲	۲۷/۱۸۳	۵ و ۸- دی هیدروکسی-...-تتراهیدرو-۹ و ۱۰-آنتراکینون
۳/۲۷	۲۷/۵۴۵	۱ و ۳-دی (ایزوبوتوکسی کربونیل)-۲ و ۴ و ۴-تری متیل پنتانن
۰/۳	۳۳/۳۹۳	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید
۱/۶۱	۳۵/۲۴۹	هگزادکانوئیک اسید
۰/۲۹	۳۸/۴۹۷	۹-اکتا دکانوئیک اسید
۳/۴۳	۴۵/۱۴۷	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات
۹/۹۶	۴۹/۹۹۸	گاما-سیتوسترول
۲/۵۹	۵۰/۲۷	تاراگراسترول
۲/۱۰	۵۰/۹۶۲	بتا-آمیرین
۱۲/۳۲	۵۲/۵۴۰	آلفا-آمیرین
۲/۱۵	۵۹/۷۹۸	سالیسیک اسید
۲/۱۵	۵۹/۷۹۸	سالیسیک اسید
۱۳/۳۸	۶۰/۹۸۸	آریستولون
۱۲/۲۸	۶۲/۹۰۹	لنوستریل استات



شکل ۴- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی در پوست بلوط بلندمازو (جدول ۴)

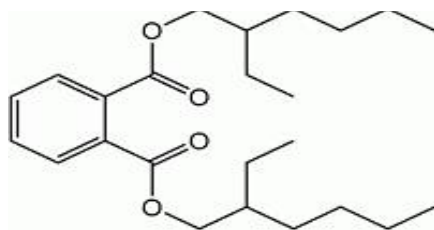
جدول ۴- برخی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده مواد استخراجی پوست بلوط بلندمازو (شکل ۴)

سطح زیر منحنی (%)	زمان بازداری (min)	نام ترکیبات
۱۳/۶۲	۱۰/۶۵۶	دکان
۳/۸۴	۱۰/۷۷۲	سیکلو تتراسیلوگزان
۱۰/۶	۱۷/۱۴۴	دودکان
۴/۳۴	۲۲/۶۸۷	تترادکان
۱۰/۳۹	۲۷/۵۵۸	پنتانویک اسید
۲/۹	۳۱/۸۶۰	۱۰-متیل نونادکان
۴/۷۶	۳۳/۴۳۲	۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید
۴۱/۱۵	۴۵/۱۵۳	بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات
۴/۶۹	۵۹/۸۱۷	۲-اتیل اکریلین
۳/۱۱	۵۹/۸۳۷	سالیسیک اسید

بحث

هستند. البته این ترکیبات با توجه به نوع مصرف چوب می-توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب بلوط داشته باشند.

با توجه به نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی یکی از مهمترین ترکیب شناسایی شده بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات است که در تمامی نمونه‌های چوب درون، چوب برون و پوست بلوط بلندمازو مشاهده گردید. این ترکیب با وزن مولکولی $390/56 \text{ g/mol}$ و نقطه ذوب 50 درجه سانتی‌گراد و دمای جوش 385 درجه سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی $C_{24}H_{38}O$ که در شکل ۵ نشان داده شده است.



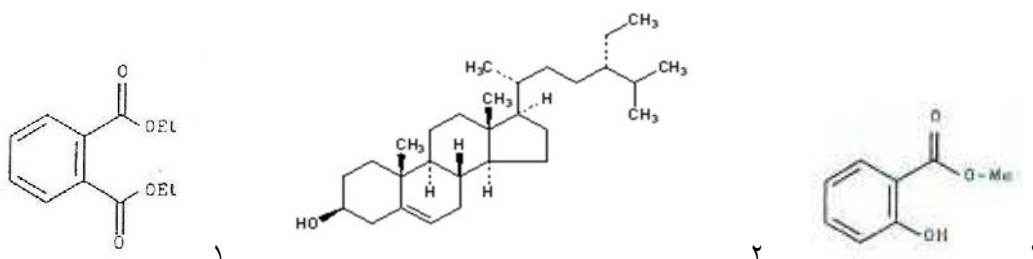
شکل ۵- ساختار شیمیایی بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در درون چوب، برون چوب و پوست بلوط

با توجه به کروماتوگرام‌ها، آلکان‌ها درصد زیادی از کل ترکیبات غیرقطبی محلول در استن را در چوب و پوست

این تحقیق باهدف استخراج، شناسایی و مقایسه یون‌های فلزی و ترکیبات آلی موجود در مواد استخراجی درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو انجام شد. نتایج مربوط به دستگاه جذب اتمی نشان داد که چوب بلوط نسبت به پوست آن دارای میزان جذب یون‌های آهن، روی و مس بیشتر و منگنز آن کمتر است. نتایج مربوط به دستگاه GC/MS نیز نشان داد که در درون چوب، برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به ترتیب $42,10$ و 10 ترکیب شناسایی گردید. مقایسه کروماتوگرام‌های نمونه‌های مذکور نیز نشان داد که ۴ ترکیب دکان، دودکان، تترادکان و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات در پوست، برون چوب و درون چوب بلوط به صورت مشترک شناسایی شدند. علاوه بر آنها ترکیبات سالیسیک اسید و ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید در برون چوب و پوست بلوط بلندمازو به صورت مشترک وجود دارد. همچنین نتایج مطالعات قبلی در مورد شناسایی ترکیبات موجود در مواد استخراجی محلول در استن چوب اقاویا و لیلکی نشان داده است که دو ترکیب ۱ و ۲-بنزن دی کربوکسیلیک اسید و رزورسینول بین چوب این دو گونه مشترک هستند (Vaysi, 2013). بعضی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدتاً شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی بوده که در آب نامحلول

طریق پلیمر شدن، ترکیبات تیره‌رنگ و سنگینی را ایجاد می‌کنند که به صورت لکه‌های سیاهی در کاغذ تولیدی دیده می‌شود (Vaysi, 2010; Mrshokraie, 2002). دیگر ترکیب مهم گاما-سیتوسترول می‌باشد که وزن مولکولی آن $414/71 \text{ g/mol}$ و نقطه ذوب $136-140$ درجه سانتی‌گراد با فرمول شیمیایی $C_{29}H_{50}O$ می‌باشد (شکل ۶).

بلوط بلندمازو را شامل می‌شوند. فراوان‌ترین این ترکیبات آلکان‌های سبک تا نسبتاً سنگین هستند که می‌توان ترکیبات دکان، دودکان و تترادکان را در این مورد نام برد. 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 (Rahmani, 2010). در این حالت، این ترکیبات از



شکل ۶- ساختار ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۱)، گاما- سیتوسترول (۲) و سالیسیلیک اسید

(۳) شناسایی شده در چوب و پوست بلوط بلندمازو

- Balaban, M., 2001. The extractives and its structural in wood and bark of oak, *Journal of Holz forschung*, 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, S. Kh., 2009. 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).

تحقیقات قبلی نشان داد که فراوان‌ترین ترکیب موجود در چوب درون اقاچیا، هگزا دکانویک اسید و تری متیل سالیسیل استر به میزان $13/39$ درصد می‌باشد. مهمترین اسیدهای چرب اشباع نشده ۹، ۱۲- اکتا دکا دی‌انویک اسید و فراوان‌ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب اقاچیا نیز تترادکان و هگزا دکان گزارش شده است (Vaysi, 2013). در شرایط حفاظت چوب، ترکیبات فینان‌ترین کربوکسیلیک اسید، رزین اسید، گاما- سیتوسترول، بنزیل ایزوسیانات و غیره می‌توانند نقش زیادی در دوام و مصرف چوب داشته باشند (Vaysi, 2013; Hosseini, 2009).

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., Soraki, S., 2002. Procedure of experimental for pulp and paper, *Mazandaran Wood and Paper Industries*, Sari, Iran, 111-121, (in Persian).

- 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
 - 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 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, 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

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 methods

R. Vaysi

-Associate Professor, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran, Email: vaysi_r452@yahoo.com

Received: Dec, 2016

Accepted: May, 2017

Abstract

The aim of this study was identification and comparison of chemical compounds in wood and bark of oak wood. For this purpose, the samples were selected randomly from oak wood in Nowshahr forest region. Then, flour and ash were prepared from heart wood, sap wood and bark of oak by TAPPI standards. For the measurement of metallic ions, first the mineral compound of ash was dissolved by 65% nitric acid and then identified by atomic adsorption method. The results showed that Fe, Zn and Cu ions in wood of oak were more than its bark and Mn ion was lower. Then extractives were separated from wood flour by acetone and these extractives were transferred to glassy vial and BSTFA was added to the reactor. The samples was injected to GC/MS for analyze. Identification of compounds was done by retention time of each compound, calculation of quartz index and Adams table. The result of GC-MS showed that there are 10, 42 and 10 compounds in heart wood, sap wood and bark of oak, respectively. Comparison of chromatograms showed that Decan, Dodecan, Tetradecane and Bis(2-ethylhexyl)phthalate exist as four common components in bark, sap wood and heart wood of oak and silicic acid and 1,2-Benzenedicarboxylic acid exist as 2 common components in bark and sap wood of oak. These compounds are very important in durability and consumption of oak wood.

Keywords: Oak, atomic adsorption, metallic ions, mass spectrometry, gas chromatography, organic compounds.