



دانشگاه گیلان، دانشکده علوم و فنون

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و پنجم، شماره اول، ۱۳۹۷

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تأثیر آنزیم استراز بر کاهش مواد استخراجی عامل ایجاد قیر در خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) رنگبری شده و رنگبری نشده

*محمد‌هادی آریائی‌منفرد^۱، حسین رسالتی^۲، رضا دشتبانی خضری^۳، علی‌اصغر تاتاری^۳ و

محمد قلی‌نژاد^۳

^۱استادیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۲استاد بازنشسته دانشکده منابع طبیعی،

^۳دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ^۴دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و

منابع طبیعی گرگان، ^۵دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، شیمی گیاهی، دانشگاه گلستان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۹

چکیده

سابقه و هدف: یکی از مشکلات متداول در فرآیند کاغذسازی، وجود ترکیبات و فرآورده‌های جانبی ناخواسته از قبیل قیر، مواد چسبناک و آلودگی‌های خارجی در کاغذ می‌باشد، که هر یک از این مواد ممکن است از منابع مختلفی به وجود آیند. وجود مواد آبریز مانند موم‌ها، چربی‌ها، اسیدهای چرب، اسیدهای رزینی، هیدروکربن‌ها و ... در چوب به‌عنوان ماده اولیه برای خمیرسازی عامل چنین مشکلاتی می‌باشد. قیر واژه‌ای است که در ضمن فرآیند کاغذسازی به‌وجود می‌آید و می‌تواند مشکلات قابل توجهی را به‌همراه داشته باشد. عمده‌ترین تأثیرات مخرب قیرها شامل مسدود شدن نمد آبرگیری و چسبیدن به توری یا سیلندرهای خشک کن است که در نهایت موجب توقف‌های مکرر در ماشین کاغذ و یا لکه‌های چسبناک در محصول نهایی شود. امروزه نیز برخی از مواد برای رفع این مشکلات در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، ابتدا دو نمونه خمیر CMP رنگبری نشده و رنگبری شده به‌عنوان نمونه شاهد توسط سه حلال تولوئن، اتانول و دی‌کلرو متان استخراج شده و ترکیبات استخراجی موجود در آن به لحاظ کمی و کیفی اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد دو نمونه دیگر از خمیرهای ذکر شده توسط ۰/۲ واحد آنزیم استراز به‌ازاء هر گرم خمیر در محیط آبی (H_2O) و ۸ درصد خشکی و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۴۵ دقیقه همراه با عمل هم‌زدن مکانیکی تیمار شد. تیمار آنزیمی برای هر یک از خمیرهای رنگبری‌شده و رنگبری‌نشده به‌صورت جداگانه انجام شد و سپس تأثیرات ایجاد شده در خمیرها با استفاده از کروماتوگرافی گازی/طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)، مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: به‌طور کلی نتایج این تحقیق نشان داد که در تیمار استفاده شده با حلال اتانول، فرآیند رنگ‌بری سبب افزایش مقدار آلکان‌ها، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، الکل‌ها، ترکیبات سیلیس‌دار و به مقدار جزئی آلدهیدها شده و همچنین کاهش استر اسیدهای چرب، مشتقات فنولی و کتون‌ها را در پی داشته است. روند فوق در حضور آنزیم نیز وجود دارد، با این استثناء که کتون‌ها مشاهده نشده‌اند و ترکیبات سیلیس‌دار و اسیدهای چرب افزایش داشته‌اند. افزایش ترکیبات سیلیس‌دار به‌خاطر سه ترکیب حاصل از آنزیم است. در تیمار استفاده شده با حلال دی‌کلرو متان، رنگبری موجب افزایش آلکان‌ها، کتون‌ها و ترکیبات سیلیس‌دار و کاهش اسیدهای چرب، استر اسیدهای چرب، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، آلکن‌ها،

*مسئول مکاتبه: Hadiaryaie@gmail.com

آلدهیدها و مشتقات فنولی شده است. روند فوق برای حضور آنزیم نیز وجود دارد به استثنای آلدهیدها، الکل‌ها، مشتقات فنولی، کتون‌ها و آمیدها که در هیچ‌کدام از دو خمیر مشاهده نشده‌اند که نشان از تخریب آن‌ها دارد. در تیمار استفاده‌شده با حلال تولوئن، اثر رنگبری به صورت افزایش هالوآلکان‌ها، استر اسیدهای چرب، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید و آلدهیدها و کاهش مقدار آلکان‌ها و مشتقات فنولی مشاهده شده است. در اثر استفاده از آنزیم در این حلال و در خمیر رنگبری‌نشده، مقادیر بیشتری از مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، آلدهید و الکل وجود دارد.

نتیجه‌گیری: باتوجه به نتایج به‌دست آمده از تأثیر تیمار آنزیمی بر خمیر CMP به کمک ستگاه GC/MS، می‌توان ادعان داشت که آنزیم استراز عملکرد قابل توجهی در تغییر ترکیبات شیمیایی استخراج شده با حلال‌های مورد استفاده داشته است.

عمده ترکیبات فرار قیر در غیاب آنزیم و با حلال اتانول و تولوئن، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید هستند. در حضور آنزیم و در حلال اتانول نیز این ترکیبات عمده بودند. در حضور آنزیم و در حلال تولوئن، آلدهیدها بیشترین درصد نسبی را دارا هستند. آلکان‌ها، در خمیر رنگبری شده و در حلال دی‌کلرومتان شاخص بودند. نتایج نشان داد در تیمار استفاده شده با حلال اتانول، فرآیند رنگبری سبب افزایش مقدار آلکان‌ها، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، الکل‌ها، ترکیبات سیلیسیم‌دار و به مقدار جزئی آلدهیدها شده و همچنین کاهش استر اسیدهای چرب، مشتقات فنولی و کتون‌ها را در پی داشته است. همین روند در حضور آنزیم نیز وجود دارد با این استثناء که کتون‌ها مشاهده نشده‌اند و ترکیبات سیلیسیم‌دار و اسیدهای چرب افزایش داشته‌اند. افزایش ترکیبات سیلیسیم‌دار به‌خاطر سه ترکیب حاصل از آنزیم است. در تیمار استفاده شده با حلال دی‌کلرومتان، رنگبری موجب افزایش آلکان‌ها، کتون‌ها و ترکیبات سیلیسیم‌دار و کاهش اسیدهای چرب، استر اسیدهای چرب، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، آلکان‌ها، آلدهیدها و مشتقات فنولی شده است.

واژه‌های کلیدی: آنزیم استراز، خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی، قیر، طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی گازی

مقدمه

واقع، بسته به شرایط و در صورت لزوم و تحت تأثیر عوامل اقتصادی، فناوری‌های جدید به صنایع تولید خمیر و کاغذ وارد شده است (۹). رقابت‌پذیری یک کارخانه، با قابلیتش برای تحقیق و پیاده‌سازی فرصت‌های نوین برای غلبه بر موانع فنی مرتبط می‌باشد (۴). استفاده از آنزیم‌ها به‌طور غیرمستقیم به حفظ محیط‌زیست نیز کمک می‌کند. همچنین کاهش هزینه‌های فرآیندی به دلیل کاهش نیاز به مواد شیمیایی در نتیجه استفاده از آنها میسر شده است (۲۶ و ۲۸).

نمونه‌هایی از کاربرد تجاری آنزیم‌ها به‌منظور کاهش هزینه‌های تولید و بهبود کیفیت محصول نهایی در برخی از کشورهای پیشرو وجود دارد. در فرآیند تولید خمیر کاغذ به روش مکانیکی و همچنین سولفیت از چوب کاج که درصد رزین آن زیاد است، استفاده از آنزیم لپاز می‌تواند منجر به کاهش تجمع

فناوری زیستی برای تأمین و افزایش کیفیت مواد اولیه صنایع خمیر و کاغذ، کاهش هزینه‌های تولید و معرفی محصولات جدید با ارزش افزوده زیاد، دارای پتانسیل مناسبی است. فناوری‌های آنزیمی جدید قادرند مشکلات زیست‌محیطی را کاهش داده و ویژگی‌های الیاف سلولزی را بهبود دهند (۱، ۱۵، ۳۰، ۳۱). توسعه صنعت خمیر و کاغذ در آینده و قابلیت رقابت در بازار، مستلزم تحقیق بر روی آنزیم‌ها به‌منظور استفاده از آن‌ها در مراحل مختلف تولید خمیر و کاغذ است (۳۲ و ۳۳). از دیدگاه مزایای فنی و زیست‌محیطی، در حالی‌که ایجاد تغییرات فنی در فرآیند تولید خمیر و کاغذ امر مشکلی است، این صنایع بسته به مورد، خود را با دغدغه‌های زیست‌محیطی و شرایط اقتصادی تطبیق داده‌اند. در

شده است که به واسطه مشکلات حاصل از قیر، سالانه ۱ تا ۲ درصد کل ارزش فروش کاغذ در آمریکا کاهش داشته و به مقدار ۳ تا ۵ میلیارد دلار به صنایع خمیر و کاغذ این کشور ضرر وارد می‌شود. رسوبات قیر از تجمع مواد رزینی آزاد شده از چوب در فرآیند خمیرسازی نشأت می‌گیرند (۲۲). ترکیبات استخراجی چوب حتی هنگامی که مقدار بسیار کمی باشند می‌توانند یک نقش بسیار مهمی در فرآیند صنعتی برای خمیرهای رنگبری شده و تولید کاغذ داشته باشند (۲۸).

مقادیر زیاد مواد استخراجی موجود در منابع چوبی مشکلاتی را ایجاد می‌کند. زیرا این مواد استخراجی، مصرف مواد شیمیایی را در طی خمیرسازی و فرآیندهای رنگبری افزایش داده و ممکن است منجر به رسوب قیر در ماشین آلات کارخانه و در خمیر و کاغذ شود. ترکیبات استخراجی چربی دوست می‌توانند مسئول تشکیل رسوبات چسبناک بر روی ماشین‌آلات باشند و از عملکرد نرمال تجهیزات بکاهد و لکه‌های چسبناکی را در کاغذ نهایی حاصل از خمیرهای رنگبری شده ایجاد نمایند (۶). در ارتباط با بررسی ترکیبات استخراجی موجود در چوب و خمیر کاغذ بررسی‌های متعددی صورت گرفته است.

حسینی هاشمی و همکاران (۲۰۰۶) ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی چوب‌درون‌گردو را با استفاده از حلال اتانول-تولون به روش کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی بررسی کردند. میانگین درصد مواد استخراجی ۱۰ درصد تعیین گردید. در مجموع ۱۳ ترکیب شناسایی شد که با درصد‌های متفاوتی در چوب‌درون وجود داشتند (۱۰). رحمتی و همکاران (۲۰۱۰) پس از استخراج و شناسایی رزین‌های موجود در خمیر کاغذ کرافت، آنها را در مراحل مختلف خمیر کاغذسازی با بهره‌گیری از

قیر^۱ در خمیر کاغذ شود (۸ و ۹). همچنین حذف مواد استخراجی چوب قبل از خمیرسازی، یک فناوری نوین و دوست‌دار محیط‌زیست جهت جلوگیری از تشکیل قیر می‌باشد (۱۹). آنزیم‌ها می‌توانند از تجمع چسب و قیر که اصطلاحاً مواد چسبناک نامیده می‌شوند، در ماشین‌های کاغذساز جلوگیری نمایند. آنزیم‌ها همچنین قادرند مرحله رنگبری در فرآیند بازیافت کاغذ را تسهیل نموده و هنگامی که مقدار الیاف بازیافتی تغذیه شده به فرآیند زیاد باشد، آبیگری از خمیر کاغذ را بهبود بخشند (۲۹). بر اساس نتایج به‌دست آمده از تحقیقات آزمایشگاهی، سایر موارد استفاده از آنزیم‌ها شامل عدم نیاز به مواد شیمیایی مورد استفاده برای حذف لجن و رسوب در ماشین کاغذسازی، افزایش بازدهی در فرآیند تولید خمیر به روش کرافت، کاهش زمان پالایش، تغییر خواص الیاف، افزایش انعطاف‌پذیری الیاف و ایجاد پیوند بین زنجیرهای جانبی یا گروه‌های عاملی می‌باشد (۲۶).

ترکیبات چربی‌دوست موجود در مواد استخراجی چوب سبب ایجاد رسوبات چسبناک معروف به قیر طی فرآیندهای تولید خمیر و کاغذ می‌شوند. رسوب قیر یک مشکل جدی در این صنایع می‌باشد چرا که باعث کاهش سطح تولید، افزایش هزینه‌های نگهداری تجهیزات و هزینه‌های عملیاتی و افزایش نقص و عیب در فرآورده نهایی می‌باشد که نهایتاً کیفیت و سود را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، پساب فرایند حاوی ترکیبات استخراجی چوب، ممکن است سمی بوده و برای محیط زیست خطرناک باشد (۸). از زمانی که الیاف مکانیکی در ساخت کاغذ مورد استفاده قرار گرفته‌اند، رسوبات قیر به یک مشکل مهم برای صنایع خمیر و کاغذ تبدیل شده است. برآورد

قبیل استروئیدها و ترپن‌ها نشات می‌گیرد، آنزیم لیپاز تأثیر کم‌تری دارد. برای کنترل مؤثرتر قیر می‌توان از فارچ‌های پوسیدگی سفید و آنزیم‌های مربوطه استفاده کرد. آن‌ها هم‌چنین آنزیم استراز را به‌عنوان عاملی مؤثر برای مرکب‌زدایی کاغذهای باطله ارائه نمودند (۸).

مارکوز و همکاران (۲۰۱۱)، پتانسیل استفاده از آنزیم لیپوکسی ژناز را برای حذف مواد استخراجی چربی‌دوست از خمیرهای کتان و اکالیپتوس مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد تیمار با این آنزیم در حضور لینولئیک اسید، مواد استخراجی چربی‌دوست عمده در خمیر اکالیپتوس از قبیل استرول‌های مزدوج و آزاد، به‌ترتیب تا ۴۰ درصد و تا ۷ درصد کاهش یافتند. هم‌چنین الگوهای تخریبی متفاوتی در میان ترکیبات چربی‌دوست موجود در خمیر کتان مشاهده شد (۱۸). جگانتان و نیلسون (۲۰۱۲)، در مطالعه مروری خود بیان کردند که آنزیم استراز برای کنترل مواد چسبناک کاربرد دارد و باعث کاهش گسترده‌ای در مصرف انرژی، حلال و مواد شیمیایی در صنعت می‌شود. این آنزیم، پلی وینیل استات را در چسب هیدرولیز می‌کند. این محققان برای کنترل قیر، آنزیم لیپاز را پیشنهاد نمودند. استفاده از این آنزیم، مواد چربی‌دوست در خمیر را هیدرولیز کرده و باعث کاهش مصرف تالک و مواد پاک‌کننده و کاهش مصرف انرژی خالص در صنعت کاغذسازی می‌شود (۱۲). هدف از انجام این تحقیق بررسی میزان کمی و کیفی ترکیبات استخراجی موجود در خمیر مکانیکی- شیمیایی پهن برگان به کمک دستگاه کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی است. هم‌چنین با توجه به وجود پیوندهای استری در ساختار مواد استخراجی عامل ایجاد قیر تأثیر تیمار با آنزیم استراز بر تغییرات مواد استخراج عامل ایجاد قیر مورد بررسی قرار گرفته است.

دستگاه پیرولیز کننده متصل به کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی تجزیه و تحلیل نمودند. نتایج نشان داد که رزین‌های شناسایی شده را می‌توان با بهره‌گیری از افزودن مواد شیمیایی از قبیل مواد فعال کننده سطح حذف کرد (۲۴).

موری و همکاران (۲۰۰۹)، جذب مستقیم قیر را بر روی الیاف خمیر بررسی کردند و دریافتند این روش نتایج ضعیفی برای کنترل قیر در کاغذسازی دارد که علت آن میل ترکیبی بسیار کم مواد شیمیایی قیر برای سطوح پلی ساکاریدها است. آن‌ها در این مطالعه به این نتیجه رسیدند که قیر، میل ترکیبی قوی‌تری به سطوح پوشیده از قیر نسبت به پلی‌ساکاریدها دارد و نخست به‌عنوان کلویید جذب می‌شود، نه به‌عنوان مولکول‌های منحصر به فرد اسید رزینی یا اسید چرب (۲۲).

گوتیرز و همکاران (۲۰۰۵)، ساختار رسوبات قیر موجود در خمیر حاصل از الیاف پوست شاهدانه را در طی خمیرسازی سودا- آنتراکینون بررسی و پس از استخراج با استون، توسط کروماتوگرافی گازی/ طیف‌سنجی جرمی آنالیز نمودند. نتایج نشان داد که مواد استخراج شده توسط استون (که ۱۵ تا ۲۵ درصد رسوبات قیر بودند) حاوی عوامل کف‌زدای مورد استفاده در کارخانه و مواد استخراجی چربی‌دوست الیاف گیاه شاهدانه بودند. مواد حل شده در استون نیز (که ۷۵ تا ۸۵ درصد رسوبات قیر بودند) توسط کروماتوگرافی گازی آنالیز شدند و در برگرفته نمک‌های اسید چرب، کلسیم، منیزیم و آلومینیوم بودند که در این رسوبات شناسایی شدند (۷). گوتیرز و همکاران (۲۰۰۹)، در مطالعه مروری خود، کنترل آنزیمی قیر در صنایع خمیر و کاغذ را ارائه نمودند. آنها اظهار داشتند تری‌گلیسیریدها سبب ایجاد رسوباتی در خمیرسازی مکانیکی سوزنی‌برگان می‌شوند و هنگامی که قیر از چربی‌های دیگری از

مواد و روش‌ها

ممرز) از محل کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران مستقر در استان مازندران، شهرستان ساری تهیه و پس از آبگیری، در هوای آزاد خشک شد (جدول ۱).

مواد اولیه: برای انجام این تحقیق، خمیر کاغذ رنگبری شده و رنگبری نشده (تولید شده از گونه‌های چوبی پهن برگ شمال ایران شامل صنوبر، راش و

جدول ۱- مشخصات خمیر CMP مخلوط پهن برگان کارخانه چوب و کاغذ مازندران.

Table 1. Characteristics of hard wood mixture CMP pulp from Mazandaran Wood and Paper Company.

نام خمیر	مراحل آماده سازی	درجه روشنی (ISO%)	بازده (درصد)	درجه زردی	ماتی
Solvent	Process Steps	Brightness	Yield	Yellowness	Opacity
رنگبری نشده CMP	تیمار با SO ₂	48	81	30	88
Unbleached CMP pulp	پالایش خمیر				
خمیر رنگبری شده	رنگبری با توالی QPEP	70	75	20	75
Bleached CMP pulp					

از ترکیبات ممکن شود. مشخصات حلال‌های مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است.

به منظور انحلال و خروج ترکیبات استخراجی موجود در این خمیر از سه حلال با ویژگی‌های متفاوت استفاده شده تا امکان استخراج طیف وسیعی

جدول ۲- مشخصات حلال‌های مورد استفاده.

Table 2. Characteristics of used solvents.

نام حلال	فرمول	نقطه جوش	ثابت دی‌الکتریک	شرکت سازنده
Solvent	Molecule formula	Boiling point	Dielectric constant	Supplier company
دی کلرومتان (di-chloromethane)	CH ₂ Cl ₂	39.6 °C	8.93	مرک آلمان
اتانول (ethanol)	CH ₂ OH	78.24 °C	24.5	مرک آلمان
تولون (toluene)	C ₆ H ₅ CH ₃	111 °C	2.38	مرک آلمان

مشخصات آنزیم استراز مورد استفاده به منظور تیمار خمیر کاغذ CMP نیز در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- مشخصات آنزیم مورد استفاده.

Table 3. Characteristics of used enzyme.

نام آنزیم	منشاء	فعالیت (U/g)	شکل ظاهری	شرکت سازنده
Enzyme	Source	Activity	Appearance	Supplier company
استراز Esterase	<i>Rhizopus oryzae</i>	≥20	قهوه‌ای روشن مایل به زرد	سیگما آلدریچ آلمان
			Light brown to yellow	Sigma Aldrich, Germany

رنگبری شده و نشده ابتدا معادل ۱۰ گرم خمیر خشک در کارتوش ریخته و کارتوش درون سوکسوله گذاشته شد.

تعیین درصد مواد استخراجی: برای اندازه‌گیری درصد مواد استخراجی از روش ذکر شده طبق استاندارد ۹۷ cm-۲۰۰۴ TAPPI آیین‌نامه استفاده گردید. بدین منظور پس از توزین خمیرهای

آنزیم در محیط آبی (H_2O) و درصد خشکی ۸ درصد و دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۵ دقیقه همراه با عمل هم‌زدن مکانیکی تیمار شد. در انتهای زمان تیمار، سوسپانسیون آبی تا دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد گرما داده شد تا آنزیم استراز غیرفعال شود. مراحل استخراج نیز مانند مرحله قبل تکرار گردید. مشخصات فنی دستگاه کروماتوگرافی مورد استفاده برای ارزیابی مواد استخراج شده در جدول ۴ ارائه شده است.

تیمار آنزیمی خمیر: هریک از خمیرها با آنزیم استراز تیمار شده و مجدداً خمیرهای تیمار شده توسط حلال‌ها مورد استفاده استخراج گردید و محلول حاصل برای تعیین درصد مواد استخراجی و انجام آنالیز توسط دستگاه GC/MS استفاده شد. هدف از انجام این مرحله، بررسی تأثیرات ایجاد شده در مواد استخراجی خمیر پس از تیمار با آنزیم بود. بدین ترتیب که مقدار ۱ گرم خمیر کاغذ بر مبنای وزن خشک را با ۰/۲ واحد آنزیم استراز معادل ۰/۰۰۱ گرم

جدول ۴- مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی.

Table 4. Characteristics of chromatography and mass spectrometric systems.

مدل: N, AGILENT 6890	
نوع ستون: موین، طول: ۳۰ متر، قطر درونی: ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فیلم: ۰/۲۵ میکرون	
دستگاه GC	دمای تزریق: ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد و حجم تزریق: ۱ میکرولیتر
	گاز حامل: هلیوم، نرخ جریان گاز: ۱ میلی‌لیتر در دقیقه
	برنامه دمایی: $60^{\circ}C \times (min\ 2) 10^{\circ}C \times 280\ min^{-1}$
دستگاه MS	مدل: 5975 C, MODE EI

غیر قطبی‌ترین حلال می‌باشد. با افزایش قطبیت حلال، میزان مواد استخراجی افزایش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد مواد قطبی بیشتری قابل استخراج هستند.

نتایج و بحث

درصد مواد استخراجی: جدول ۵ نتایج مربوط به محاسبه درصد مواد استخراجی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در بین این موارد اتانول قطبی‌ترین حلال به کار برده شده و تولوئن نیز

جدول ۵- مقدار مواد کمی استخراجی موجود در خمیر CMP ارزیابی شده توسط حلال‌های مختلف.

Table 5. Results of the CMP pulp extractive quantitative analyzes by different solvents.

خمیر رنگبری نشده (Unbleached pulp)			خمیر رنگبری شده (Bleached pulp)		
تولوئن (toluene)	دی‌کلرومتان (di-chloromethane)	اتانول (ethanol)	تولوئن (toluene)	دی‌کلرومتان (di-chloromethane)	اتانول (ethanol)
0.3	1.3	2.3	0.5	0.4	1.1
مواد استخراجی (درصد) Extractive, %					

دارای اتم‌های با جفت الکترون آزاد و نزدیک به حلقه‌های آروماتیک یا پیوندهای دوگانه مزدوج هستند. بیشتر این ترکیبات دارای مقداری قطبیت

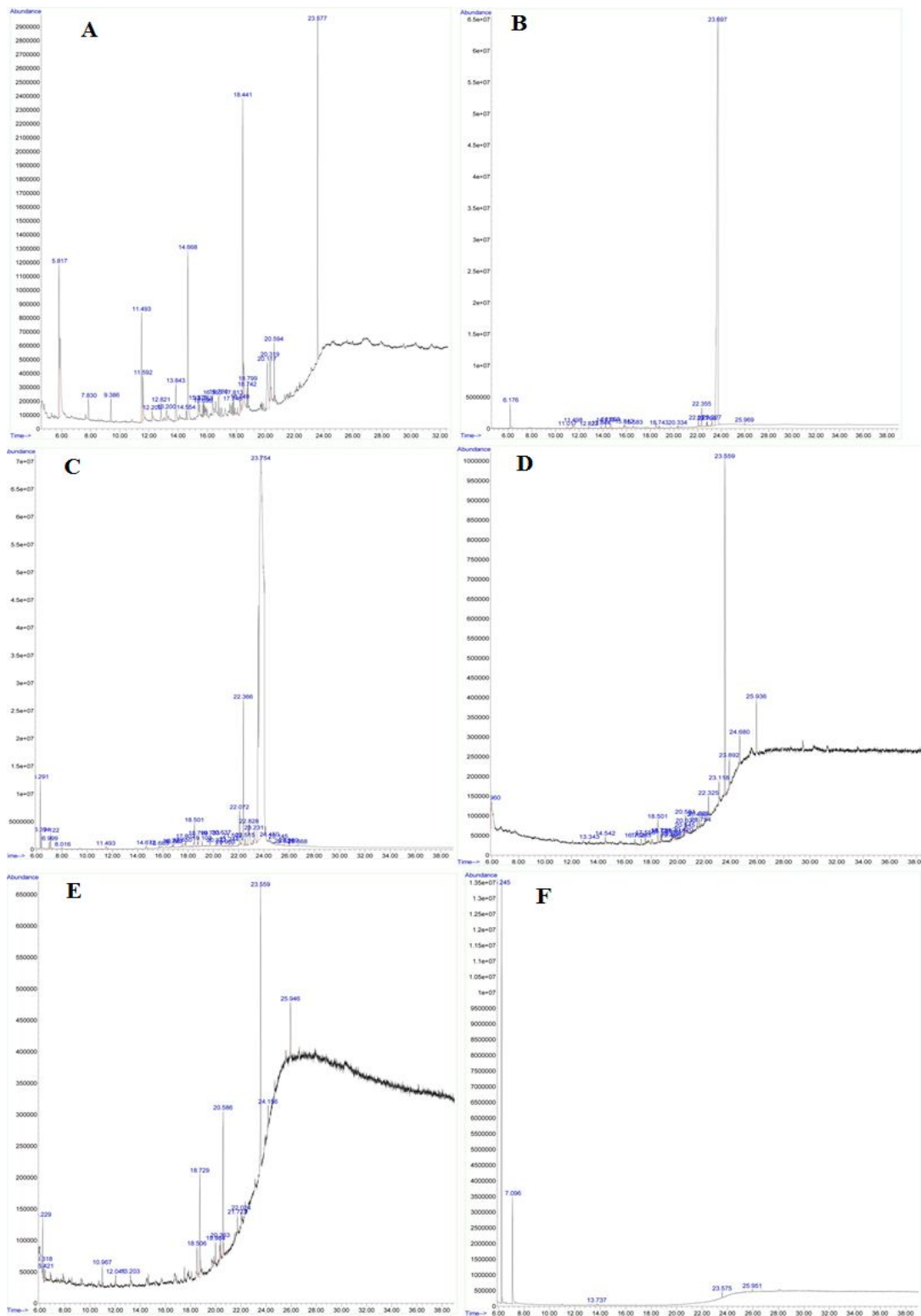
میزان ماده استخراجی از نمونه رنگبری شده کم‌تر می‌باشد. در فرآیند رنگبری، بخشی از ترکیبات عامل ایجاد رنگ از خمیر حذف می‌گردند. ترکیبات رنگی

به شرح موجود در شکل ۱ و ۲ حاصل گردید. نتایج نشان داد که در میان اسیدهای چرب استری شده ۱۶ تا ۳۰ کربنی، انواع ۲۰ و ۲۲ کربنی و در میان الکل‌های چرب استری شده ۱۸ تا ۳۸ کربنی، انواع ۲۲، ۲۴، ۲۶، ۲۸ و ۳۰ کربنی غالب‌تر هستند. متیل استر اسیدهای چرب دارای ۱۴ تا ۲۶ کربن و همچنین مجموعه‌ای از متیل استر α -متوکسی این اسیدهای چرب، عمدتاً در مواد استخراجی حاصل از خمیر CMP مشاهده می‌گردند. یکی از منابع عمده رسوبات قیر در طی تولید خمیر، ترکیبات چربی‌دوست هستند. مهم‌ترین ترکیبات شناسایی شده در ترکیب قیر، مجموعه‌ای از اسیدهای چرب، n -آلکان‌ها، استروئیدها، تری‌ترپنوئیدها و موم‌ها می‌باشند. در میان اسیدهای چرب، اسیدهای چرب هگزادکانوئیک^۱ (C₁₆)، اوکتادکادی‌نوئیک^۲ (C_{18:2})، اوکتادسنوئیک^۳ (C_{18:1})، اوکتادکانوئیک^۴ (C₁₈) و ایکوزانوئیک^۵ (C₂₀) دارای بیشترین مقدار می‌باشند. مجموعه‌ای از n -آلکان‌ها در گستره ۲۱ تا ۳۳ کربن مانند نوناکوزان^۶ (C₂₉) فراوان بودند (۷ و ۲۳).

هستند. مواد استخراجی چربی‌دوست از قبیل اجزای غیرقطبی قابل استخراج از چوب و سایر مواد لیگنوسولوزی اغلب به رزین‌های چوب از قبیل آلکان‌ها، الکل‌های چرب، اسیدهای چرب، اسیدهای رزینی، استرول‌ها، سایر ترپنوئیدها، استرول‌های مزدوج، تری‌گلیسیریدها و موم‌ها مربوط می‌شود (۲۰ و ۸). کم‌تر بودن درصد مواد استخراجی در حلال‌های کمی قطبی و قطبی را می‌توان به حذف این نوع مواد طی تیمار آنزیمی خمیر به دلیل شکست ساختار شیمیایی این ترکیبات نسبت داد. به بیان دیگر می‌توان گفت ترکیبات استخراجی باقی‌مانده، اجزای چربی‌دوستی با وزن مولکولی کم می‌باشند که در خمیر باقی مانده‌اند (۱۹). این ترکیبات طی فرآیندهای خمیرسازی از چوب استخراج می‌شوند و بسته به نوع گونه چوبی، ۲ الی ۸ درصد ساختار چوب را در بر می‌گیرند (۵). رسوب مواد استخراجی چوب مرتبط با الیاف، نمک‌های غیرآلی و مواد افزودنی به طور تکنیکی به ترکیبات قیر مربوط می‌شود (۱۹). ساختار مواد استخراجی بسته به نوع درخت و فصل برداشت چوب متفاوت است (۲۵). مواد استخراجی که به قیر نسبت داده می‌شود، اغلب از اسیدهای رزینی، اسیدهای چرب آزاد، تری‌گلیسیریدها، استرول‌ها و استرهای استریل تشکیل می‌شوند. اسیدهای چرب اشباع‌شده و اشباع‌نشده با ۱۶ الی ۲۴ اتم کربن، مهم‌ترین اسیدهای چرب در گیاهان چوبی هستند. فعل و انفعالات بین چربی و اسیدهای رزینی باعث ایجاد مشکلات قیر می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که اسیدهای رزینی از جمله ترکیبات عمده در رسوبات قیر می‌باشند (۲۸).

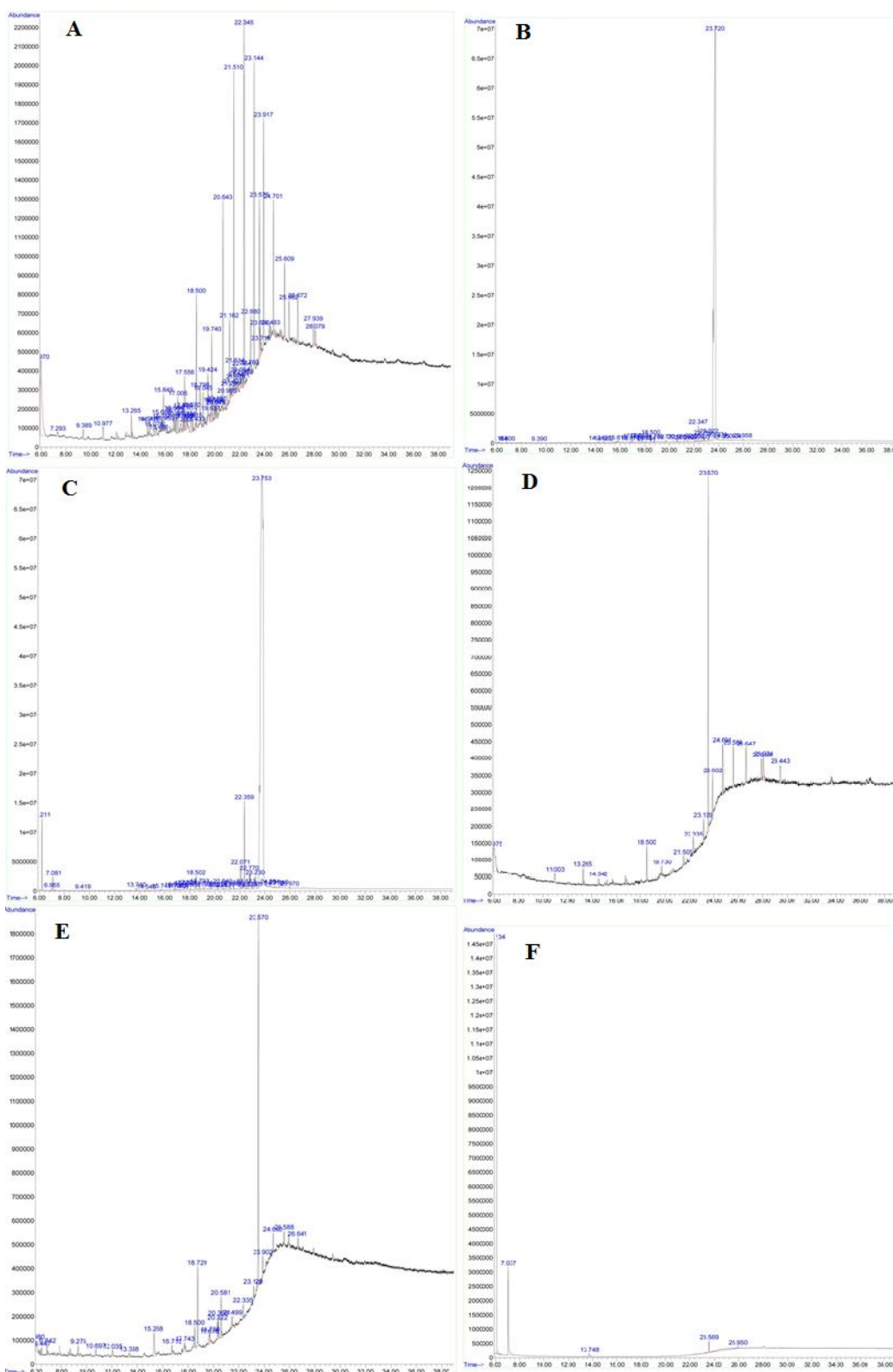
اثر حلال و آنزیم بر روی مواد استخراجی عامل ایجاد قیر: پس از تزریق نمونه‌ها به کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنج جرمی، کروماتوگرام‌هایی

- 1- Hexadecanoic
- 2- Octadecadienoic
- 3- Octadecenoic
- 4- Octadecanoic
- 5- Eicosanoic
- 6- Nonacosane



شکل ۱- کروماتوگرام قیر استخراجی از خمیر رنگبری‌نشده به وسیله حلال دی‌کلرومتان (A)، اتانول (B) و تولوئن (C)؛ کروماتوگرام قیر استخراجی از خمیر رنگبری‌نشده پس از اثردهی با آنزیم به وسیله حلال دی‌کلرو متان (D)، اتانول (E) و تولوئن (F).

Figure 1. Chromatography of the pitch extracted from unbleached pulp by different solvents: di-chloromethane (A), ethanol (B) and toluene (C); Chromatography of the pitch extracted from unbleached pulp after heating with enzyme by different solvents: di-chloromethane (D), ethanol (E) and toluene (F).



شکل ۲- کروماتوگرام قیر استخراجی از خمیر رنگبری شده به وسیله حلال دی کلرومتان (A)، اتانول (B) و تولوئن (C)؛ کروماتوگرام قیر استخراجی از خمیر رنگبری شده پس از اثردهی با آنزیم به وسیله حلال دی کلرو متان (D)، اتانول (E) و تولوئن (F).

Figure 2. Chromatography of the pitch extracted from bleached pulp by different solvents: di-chloromethane (A), ethanol (B) and toluene (C); Chromatography of the pitch extracted from bleached pulp after heating with enzyme by different solvents: di-chloromethane (D), ethanol (E) and toluene (F).

می‌شود و پس از آن با افزایش جرم، کاهش مقدار مشاهده می‌شود.

- در بررسی اسیدهای چرب آزاد با یک استثنا $C_{18}H_{34}O_2$ ، بقیه در غیاب آنزیم و فقط در حلال دی‌کلرومتان مشاهده می‌گردند. در خمیر رنگبری نشده بیشترین مقدار مربوط به Hexadecanoic acid با ۱۷/۳ درصد است.

- استر اسیدهای چرب الگوی پیچیده‌ای را به نمایش گذاشته‌اند. دو متیل‌استر Hexadecanoic acid و Octadecanoic acid در خمیر رنگبری شده و در غیاب آنزیم با حلال‌های دی‌کلرومتان و تولوئن، تنها استرهای مشاهده شده هستند. با در نظر نگرفتن متیل‌استرها مشاهده می‌شود که اتیل‌استرها فقط در حلال اتانول و با تنوع کم‌تر در حلال دی‌کلرومتان وجود دارند. عدم وجود اتیل‌استرها در حالت رنگبری شده بدون آنزیم نشان می‌دهد که بخشی از آن‌ها در فرآیند رنگبری حذف شده‌اند. با مقایسه حالت آنزیمی خمیر رنگبری شده نسبت به سایر موارد، می‌توانیم از اثر آنزیم بر اجزایی که در فرآیند رنگبری اضافه شده‌اند اطلاع یابیم.

- در بررسی مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک‌اسید، لازم است بیان شود که $C_{24}H_{38}O_4$ مشاهده شده در حضور آنزیم، نمی‌تواند تنها به‌خاطر حضور آنزیم باشد زیرا از لحاظ درصد نسبی و همچنین حضور در بقیه حالت‌ها نتایج ملموسی وجود دارد که نشان‌دهنده وجود منابع دیگری از این ماده در نمونه‌های مورد آزمایش می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که $C_{24}H_{38}O_4$ می‌تواند حداقل از سه منبع آزاد شده باشد، یکی آنزیم که در مطالعه شاهد مشاهده می‌گردد، دیگری یک ترکیب بزرگتر قطبی که در غیاب آنزیم و در حلال اتانول موجب آزادی ماده شده است و دیگری جزء غیر قطبی که در حلال تولوئن مشاهده می‌شود. از

ترکیبات شناسایی شده در شرایط مختلف بر اساس ساختار شیمیایی در جدول ۶ ارائه شده است. باید توجه شود، پیک‌ها فقط مربوط به مواد فرار می‌باشند و ترکیبات مذکور به دلیل نسبیتهی که در شناسایی وجود دارد دارای مقداری عدم قطعیت به لحاظ کمی هستند. در بهترین شرایط نیز تطبیق ۱۰۰ درصد بین طیف جرمی حاصل و طیف جرمی کتابخانه‌ای به وجود نمی‌آید.

اطلاعات حاصل از دستگاه طیف سنجی جرمی نشان می‌دهد:

- آلکن‌ها فقط در تیمار خمیر با دی‌کلرومتان و در غیاب آنزیم مشاهده می‌شوند. در این میان فقط سه آلکن وجود دارد که در خمیر رنگبری شده دو آلکن Cyclohexadecane و 1,1-Bis(p-tolyl)ethane (مجموعاً به میزان ۰/۶ درصد) و در خمیر رنگبری نشده تنها (cis)-2-nonadecene (به مقدار ۱/۳ درصد) می‌باشد.

- هالوآلکان‌ها عمدتاً در حلال دی‌کلرومتان استخراج شده‌اند. البته در پیک‌ها، دی‌کلرومتان نیز مشاهده و شناسایی شد که در جداول قرار نگرفته است. هالوآلکان 1-chloro Hexadecane در خمیر رنگبری شده و در حلال تولوئن در غیاب آنزیم مشاهده گردید.

- در بررسی آلکان‌ها، روندها کمی پیچیده‌تر شده‌اند. ترکیبات Undecane، Octadecane و Heptacosane در تیمار شاهد مشاهده شده است. در تمام حالت‌ها به استثنای آزمایش انجام شده بر روی خمیر رنگبری شده با حلال اتانول در حضور آنزیم، Docosane بیشترین آلکان بود. روندی جالبی که در بیشتر موارد مشاهده می‌گردد، این است که به‌جز استثنای یادشده و چند نقطه جزئی دیگر با افزایش جرم تا Docosane ($C_{22}H_{46}$) افزایش مقدار مشاهده

- در میان ترکیبات سیلیسیم‌دار پس از حذف ترکیبات احتمالی ناشی از آنزیم تنها دو ترکیب dodecamethyl-Cyclohexasiloxane و dodecamethyl- Pentasiloxane در دو حالت مشاهده شده‌اند که آن هم مربوط به خمیر رنگبری شده است. ترکیبات سیلیس‌دار در حلال تولوئن اصلاً مشاهده نشده‌اند.

- دو نوع آمید، آن هم فقط در حلال دی‌کلرومتان و در دو حالت غیرمشابه مشاهده شده‌اند. پس از بررسی و جمع‌بندی توسط ترکیبات پیشنهادی جستجوگر کتابخانه‌ای طیف جرمی دستگاه، جدول ۶ به صورت زیر رسم گردید.

میان این دو قطعه تنها قطعه مربوط به اتانول در آنزیم مشاهده می‌گردد و ترکیب غیرقطبی تا حدودی در آنزیم تخریب شده و اثر آن به نسبت کاهش یافته است. $C_{24}H_{38}O_4$ مشاهده شده در دی‌کلرومتان می‌تواند مربوط به جزء غیرقطبی باشد. همچنین مقادیر بالای آن در آنزیم علاوه بر این قطعه، به آنزیم نیز می‌تواند مربوط باشد.

- از میان آلدئیدها، فقط Benzaldehyde در حضور آنزیم مشاهده می‌شود که به دلیل مشاهده آن در شاهد می‌توان به احتمال زیاد آن را جزئی از آنزیم دانست. با همین استدلال مشخص می‌شود که ترکیبات ایجادکننده آلدئیدها در محیط در اثر آنزیم تخریب می‌شوند. آلدئیدها در اتانول مشاهده نشده‌اند و این نشان از غیرقطبی بودن منبع آنها دارد.

- الکل‌ها تنها در حضور آنزیم مقادیر قابل توجهی دارند که آن هم به دلیل خود آنزیم است. بررسی پیک‌ها به نتایج مشابه آلدئیدها می‌انجامد، با این تفاوت که به دلیل تنوع کم‌تر، استدلال ضعیف‌تر است. - مشتقات فنولی به جز C_7HF_4NS تنها در غیاب آنزیم و به خصوص در خمیر رنگبری نشده مشاهده می‌گردند. ساختار این ترکیبات و همچنین عدم حضور متنوع آنها در خمیر رنگبری شده، نشان قاطعی از حذف آنها در فرآیند رنگبری دارد.

- ترکیبات کتونی تنها در عدم حضور آنزیم و در حلال‌های اتانول و دی‌کلرومتان مشاهده شده‌اند. در خمیر رنگبری نشده دو کتون 2-O-methyloxime و Nonadecanone و Benzophenone و در رنگبری شده کتون 3,4-Methylenedioxypropiofenone مشاهده شده‌اند و کتون 2,6-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone در هر دو خمیر و با حلال اتانول مشاهده گردیده است.

جدول ۶- درصد ترکیبات عمده شناسایی شده در شرایط مختلف آزمایش.

Table 6. Main detected compounds percent in various testing conditions.

رنگبری نشده		رنگبری نشده				رنگبری شده			رنگبری شده			شاهد		فرمول شیمیایی	نام ترکیب		
آنزیمی		آنزیمی				آنزیمی			آنزیمی			آنزیمی					
تولون	دی کلرومتان	اتانول	تولون	دی کلرومتان	اتانول	تولون	دی کلرومتان	اتانول	تولون	دی کلرومتان	اتانول	تولون	دی کلرومتان				
--	1.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₉ H ₃₈	(cis)-2-nonadecene	آلکن	
--	--	--	--	--	--	--	0.3	--	--	--	--	--	--	C ₁₂ H ₂₄	Cyclododecane		
--	--	--	--	--	--	--	0.3	--	--	--	--	--	--	C ₁₈ H ₁₈	1,1-Bis(p-tolyl)ethane		
--	--	--	--	0.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₇ H ₃₁ F ₃ O ₂	4-Trifluoro acetoxypentadecane	هالوآلکان	
--	--	--	--	0.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₆ H ₂₉ F ₃ O ₂	4-Trifluoro acetoxytetradecane		
--	--	--	--	--	--	0.1	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₆ H ₃₃ Cl	1-chloro Hexadecane	آلکان‌های سده	
--	--	--	--	1.3	--	--	0.3	--	--	--	2.8	--	1.3	C ₁₁ H ₂₄	Undecane		
--	--	--	--	--	--	--	5.7	--	--	--	1.6	--	--	C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane		
0.1	1	--	--	4	--	0.1	7.13	--	--	1.6	1.5	--	3.2	C ₁₈ H ₃₈	Octadecane		
0.4	0.6	--	--	--	--	--	10.4	--	--	2.4	6.1	--	--	C ₂₁ H ₄₄	Henicosane		
0.8	1.5	--	--	2.6	1.7	0.3	12.3	0.5	--	2.5	2.1	--	--	C ₂₂ H ₄₆	Docosane		
--	--	--	--	--	--	--	0.6	--	--	0.4	--	--	--	C ₂₃ H ₄₈	2-Methyldocosane		
0.4	1.3	--	--	12.1	--	0.2	9.7	0.2	--	32.1	6.2	--	4.2	C ₂₇ H ₅₆	Heptacosane		
--	--	--	--	--	--	--	3.2	--	--	--	--	--	--	C ₂₈ H ₅₈	Octacosane		
--	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoic acid		اسیدهای چرب
--	17.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexadecanoic acid		
--	7.8	--	--	--	2.2	--	0.8	--	--	--	--	--	--	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	9-Octadecenoic acid		
--	3.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Octadecanoic acid	استرهای اسیدهای چرب	
--	--	--	--	--	--	0.1	1.1	--	--	--	--	--	--	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic acid methyl ester		
--	--	--	--	--	2.2	--	0.3	--	--	--	--	--	--	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	Octadecanoic acid, methyl ester		
--	0.8	0.1	--	1.3	14.1	--	--	--	--	--	7.5	--	--	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexadecanoic acid, ethyl ester		
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.4	--	--	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Tetradecanoic acid, ethyl ester		
--	--	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	1.7	--	--	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	Linoleic acid ethyl ester		
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2	--	--	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	Oleic acid, Ethyl ester		
--	2.6	--	--	2.5	16.4	--	--	--	--	3.9	--	--	1.5	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Octadecanoic acid, ethyl ester	مشتقات آروماتیک	
--	--	--	--	--	--	0.03	--	--	--	--	6	--	--	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	1,2-Benzene dicarboxylic acid, diethyl ester		
0.1	--	--	--	--	3.5	0.1	--	0.2	--	--	--	20.4	52.4	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	bis(8-methylnonyl) ester 1,2-Benzene dicarboxylic acid		
4.1	--	2	--	--	--	4.8	--	1.1	--	--	--	--	--	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	butyl phenylmethyl ester 1,2-Benzene dicarboxylic acid		
0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	1,2-Benzene dicarboxylic acid, dicyclohexyl ester		
1.3	--	0.5	--	--	--	1.2	--	--	--	--	--	--	--	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	1,2-Benzene dicarboxylic acid, diheptyl ester		
0.8	--	--	--	5.7	--	0.8	4.5	0.9	--	3.4	3	--	--	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1,2-Benzene dicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester		
90.1	17.3	93.8	1.4	49	31.7	91.5	4.2	95.8	1.3	35.5	41.3	1.5	6.1	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,2-Benzene dicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester		
0.9	--	--	72.5	--	--	1.5	--	--	--	63.6	--	--	--	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde		آلدئید
0.02	1.7	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₉ H ₁₈ O	Nonanal		
--	1.4	--	--	--	--	0.02	0.4	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₂₀ O	Decanal		

محمد هادی آریائی منفرد و همکاران

0.1	--	--	--	--	--	0.04	--	0.05	--	--	1.3	--	--	C ₈ H ₁₈ O	2-ethyl-1-Hexanol	الکل
0.3	--	--	24.4	--	--	0.4	--	--	21.6	--	--	16.7	--	C ₈ H ₁₀ O	Benzenemethanol	
0.2	10.9	1.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₆ H ₅ OH	Phenol	مشتقات فنول
0.2	7.6	0.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₈ H ₁₀ O ₃	2,6-dimethoxy Phenol	
0.1	3.1	0.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-methoxy-4-(2-propenyl) Phenol	
--	1.4	0.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2-methoxy-4-(1-propenyl) Phenol	
--	3.3	0.3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	2-methoxy-4-propylphenol	
--	1.3	1.2	--	--	--	--	--	0.4	--	--	--	--	--	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl) Phenol	کتون
--	--	--	--	--	4.9	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₇ HF ₄ NS	2,3,5,6-Tetrafluorophenyl isothiocyanate	
--	--	--	--	--	--	--	1.7	--	--	--	--	--	--	C ₂₀ H ₄₁ NO	O-methylxime 2-Nonadecanone	
--	--	--	--	--	--	--	0.4	--	--	--	--	--	--	C ₁₃ H ₁₀ O	Benzophenone	
--	1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	3,4-Methylenedioxypropionophenone	
--	--	0.4	--	--	--	--	--	0.1	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	2,6-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone	ترکیبات دارای سیلیسیم
--	--	--	--	--	--	--	1	--	--	--	--	--	--	C ₁₀ H ₁₈ Si	Triallylmethylsilane	
--	--	--	--	--	--	--	--	0.1	--	--	--	--	--	(C ₂ H ₅ O) ₂ Si	Tetraethyl silicate	
--	--	--	--	--	1.7	--	--	--	--	--	--	--	--	Si ₄ O ₄ C ₈ H ₂₄	octamethyl-Cyclotetrasiloxane	
--	--	--	--	--	2.3	--	0.8	--	--	1.8	--	--	4.68	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	dodecamethyl-Cyclohexasiloxane	
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3.75	C ₂₄ H ₇₂ O ₁₂ Si ₁₂	tetracosamethyl-Cyclododecasiloxane	آمید
--	--	--	--	--	1.6	--	0.7	--	--	1.8	--	--	6.5	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	Pentasiloxane, dodecamethyl-	
--	--	--	--	--	5.5	--	--	--	--	--	--	--	--		(H ₄ SiO ₄), tetraethyl ester	
--	--	--	--	2.1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₆ H ₃₃ NO	Palmitamide	
--	--	--	--	--	--	--	2.4	--	--	--	--	--	--		N,N-DIMETHYLPALMITAMIDE	
--	--	--	--	--	--	--	9.8	--	--	--	4.4	--	--		desethyl-15-S-methylcatharanthine	ماده ترکیبات
--	--	--	--	--	2	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₉ H ₁₂	2,4-Nonadiyne	
--	--	--	0.8	--	--	--	--	--	12.1	--	--	--	2.2		Methyl 3,5-bis(ethylamino)benzoate	
0.1	--	0.1	--	11.9	--	0.1	1.6	--	--	--	--	--	--	C ₃₀ H ₅₀	Squalene	
--	--	--	--	--	--	0.1	1.5	--	--	--	--	--	--		14B-PREGNANE	
--	--	--	--	--	--	--	1.3	0.1	--	--	--	--	--	C ₅ H ₁₃ BO	Methyldiethylborane	
--	--	--	--	--	--	0.1	--	0.1	--	--	--	--	--	C ₂₅ H ₄₂	2,6,10,14,18-Pentamethyl-2,6,10,14,18-eicosapentaene	
--	--	--	--	--	2.5	--	--	--	--	--	5.9	--	5.3	C ₁₅ H ₁₃ N	5-Methyl-2-phenylindole	
--	--	--	--	--	8	--	--	--	--	--	--	--	--	C ₁₅ H ₁₃ N	Indolizine, 2-(4-methylphenyl)-	

جدول ۷- ترکیبات شناسایی شده در شرایط مختلف بر اساس ساختار شیمیایی.

Table 7. Compounds identification in different conditions based on chemical structure.

رنگبری نشده		رنگبری نشده				رنگبری شده			رنگبری شده			
آنزیمی						آنزیمی						
پولر	دی کلرومتان	اتانول	پولر	دی کلرومتان	اتانول	پولر	دی کلرومتان	اتانول	پولر	دی کلرومتان	اتانول	
--	1.3	--	--	--	--	--	0.6	--	--	--	--	آلکن
--	--	--	--	1.3	--	0.1	--	--	--	--	--	هالوآلکان
1.7	4.4	--	--	20	1.7	0.6	49.3	0.7	--	39	20.3	آلکان‌های ساده
--	30.1	--	--	--	2.2	--	0.8	--	--	--	--	اسیدهای چرب
--	3.4	0.3	--	3.8	32.7	0.1	1.4	--	--	--	16.5	استرها یا اسیدهای چرب
96.6	17.3	95.3	1.4	54.7	35.2	98.5	8.7	98	1.2	38.9	50.3	مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی کربوکسیلیک اسید
0.9	3.1	--	72.5	--	--	1.5	0.4	0.05	63.6	--	--	آلدهید
0.4	--	--	24.4	--	--	0.4	--	0.05	21.6	--	0.3	الکل
0.5	36.6	3.4	--	--	4.9	--	--	0.4	--	--	--	مشتقات فنول
--	1	0.4	--	--	--	--	2.1	0.1	--	--	--	کتون
--	--	--	--	--	11.05	--	2.5	0.1	--	3.6	--	ترکیبات دارای Si
--	2.1	--	--	--	--	--	2.4	--	--	--	--	آمید
0.1	--	0.1	0.8	11.9	12.5	0.3	14.2	0.2	12.1	--	10.3	سایر ترکیبات عمده

چرب اشباع نشده (از قبیل اوکتادکادی‌نوئیک و اوکتادسنوئیک اسید) که در ترکیبات استخراجی خمیر CMP پهن برگان برجسته بودند، قابل توجه می‌باشد. طبق نتایج گوتیرز و همکاران (۲۰۰۵) مقدار مواد استخراجی چربی‌دوست موجود در الیاف شاهدانه در رسوبات قیر نسبتاً اندک می‌باشد. همچنین در مواد استخراجی چربی‌دوست، موم‌ها، استرول‌ها و استرها تری‌تر فنول شناسایی شده‌اند (۷). مواد شیمیایی مختلفی برای مقابله با رسوبات قیر و مواد چسبناک در فرآیندهای کاغذسازی موجود است. مواد جاذب، نمک‌های غیرآلی حاصل از کاتیون‌های چند بنیانی، پلی‌الکترولیت‌ها، پراکنده‌سازها، عوامل فعال‌ساز سطحی و حتی تجزیه‌کننده‌ها برای مقابله با مشکلات قیر و مواد چسبناک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این

اطلاعات مربوط گروه‌بندی ترکیبات شیمیایی شناسایی شده بر اساس ساختار شیمیایی در جدول ۷ ارائه شده است.

در این بررسی، مقادیر اندک ترکیبات اکسیدشده اولئیک اسید و دو نوع از مشتقات سیتوسترول که در ماده اولیه وجود نداشتند، در رسوبات قیر شناسایی شدند. در مقابل، لیپیدهای اشباع شده (از قبیل اسیدهای چرب اشباع شده و استرول‌ها) نسبت به اکسیدشدن مقاوم بوده و به همین دلیل در رسوبات قیر یافت می‌شوند. فراوانی نسبتاً بیشتر الکل‌های چرب در مقایسه با آلکان‌ها در رسوبات قیر بیانگر این است که الکل‌های چرب آزادشده در هیدرولیز موم‌ها در رسوبات قیر تجمع می‌یابند. در میان اسیدهای چرب موجود در رسوبات قیر، عدم وجود اسیدهای

حال مواد جاذب، هنوز یکی از عوامل اصلی کنترل کننده قیر و مواد چسبناک می‌باشند (۱۷). با استفاده از آنزیم استراز به منظور کنترل قیر، سطح گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی در ماده چسبناک افزایش می‌یابد. به همین دلیل، این احساس ایجاد می‌شود که نیاز به افزودن ترکیب یا ترتیبی از افزودن مواد افزودنی شامل پلیمرهای کاتیونی با شارژ زیاد یا سطوح معدنی دارای بار مثبت وجود دارد (۱۱).

نتیجه گیری

عمده ترکیبات فرار قیر در غیاب آنزیم و با حلال اتانول و تولوئن، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید هستند پس از تیمار آنزیمی و در حلال اتانول نیز این ترکیبات عمده بودند. پس از تیمار آنزیمی و در حلال تولوئن، آلدهیدها بیشترین درصد نسبی را دارا هستند. آلکان‌ها، در خمیر رنگ‌بری شده و در حلال دی‌کلرومتان شاخص بودند. نتایج نشان داد در تیمار استفاده شده با حلال اتانول، فرآیند رنگ‌بری سبب افزایش مقدار آلکان‌ها، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، الکل‌ها، ترکیبات سیلیس‌دار و به مقدار جزئی آلدهیدها شده و همچنین کاهش استر اسیدهای چرب، مشتقات فنولی و کتون‌ها را در پی داشته است. همین روند پس از تیمار آنزیمی نیز وجود دارد با این استثنا که کتون‌ها مشاهده نشده‌اند و ترکیبات سیلیسیم‌دار و اسیدهای چرب افزایش داشته‌اند. افزایش ترکیبات سیلیس‌دار به خاطر سه ترکیب حاصل از آنزیم است. در تیمار استفاده شده با حلال دی‌کلرومتان، رنگ‌بری موجب افزایش آلکان‌ها، کتون‌ها و ترکیبات سیلیسیم‌دار و کاهش اسیدهای چرب، استر اسیدهای چرب، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، آلکان‌ها، آلدهیدها و مشتقات فنولی شده است. همین روند پس از تیمار آنزیمی نیز وجود دارد به استثنای آلدهیدها، الکل‌ها، مشتقات

فنولی، کتون‌ها و آمیدها که در هیچ کدام از دو خمیر مشاهده نشده‌اند که نشان از تخریب آن‌ها دارد. در تیمار استفاده شده با حلال تولوئن، اثر رنگ‌بری به صورت افزایش هالوآلکان‌ها، استر اسیدهای چرب، مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید و آلدهیدها و کاهش مقدار آلکان‌ها و مشتقات فنولی مشاهده شده است. پس از تیمار آنزیمی در این حلال و در خمیر رنگ‌بری نشده، مقادیر بیشتری از مشتقات ۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، آلدهید و الکل وجود دارد (۱۳ و ۲۳). ضمناً آلکان‌های ساده و مشتقات فنولی مشاهده نشدند. با توجه به آنچه که ذکر شد:

- مواد شناسایی شده می‌توانند از منابع مختلف باشند که برخی از منابع را می‌توان حدس زد. به طور مثال می‌توان حالات زیر را مفروض دانست:

- اگر یک ترکیب تنها پس از تیمار آنزیمی مشاهده شود می‌تواند مربوط به یک ترکیب بزرگتر باشد که از طریق شکستن اتصالات استری در محیط آزاد شده است.

- اگر ترکیب پس از تیمار آنزیمی مشاهده نگردد، می‌توان این‌گونه فرض کرد که ترکیب در اثر آنزیم تخریب شده یا منبع ایجاد ترکیب، توسط آنزیم از بین رفته است.

- اگر یک ترکیب فقط در خمیر رنگ‌بری شده مشاهده شود، می‌تواند به دلیل مواد استفاده شده در فرآیند رنگ‌بری خمیر باشد.

- اگر فقط در نمونه رنگ‌بری نشده ترکیب مشاهده گردد به احتمال زیاد جزء موادی است که در فرآیند رنگ‌بری از محیط نمونه خارج می‌گردد.

- اگر ماده‌ای در هر دو روش پس از تیمار آنزیمی و بدون تیمار آنزیمی با مقادیری مشابه مشاهده گردد می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب تحت اثر آنزیم قرار ندارد و بخشی که این ترکیب از آن جدا شده پیوندی ضعیف با آن داشته است.

آنزیمی بیشتر دیده شود می‌توان حدس زد بر اثر فعالیت آنزیم جزئی بزرگتر شکسته شده و این ماده علاوه بر منبع دیگر از این طریق نیز در محیط آزاد گردیده است.

چنانچه امکان استفاده از آنزیم‌ها در یک سیستم موجود بدون نیاز به ایجاد تغییرات اساسی در تجهیزات میسر باشد، پذیرش آن توسط تولیدکنندگان آسان‌تر خواهد بود. این واقعیت، لزوم انجام تحقیق به منظور ایجاد نوآوری در روش‌های به‌کارگیری آنزیم‌ها به گونه‌ای که هر چه بیشتر در فرآیندهای موجود قابل استفاده باشند، را توجیه می‌کند.

- اگر ترکیب مشاهده شده در حالت رنگبری شده و رنگبری نشده دیده شود، ممکن است فرآیند رنگبری بر آن ماده تأثیرگذار نبوده است.

- مشاهده یک ماده در یک حلال خاص نشان‌دهنده این است که آن ماده و یا ترکیب ایجاد کننده آن به خوبی در آن حل می‌شود. شاید ترکیبی نه چندان قطبی تنها در حلال قطبی مشاهده گردد که می‌تواند به دلیل قطبیت ترکیب بزرگتر باشد و یا بالعکس.

- مشاهده یک پیک در نمونه شاهد به دلیل خود آنزیم است.

- می‌توان تفاوت درصد نسبی را به ترکیبی از موارد فوق نسبت داد. به‌طور مثال اگر ماده‌ای پس از تیمار

منابع

1. Bajpai, P. 2013, Biorefinery in the pulp and paper technology. Elsevier academic press. ISBN: 978-0-12-409508-3.
2. Bartle, K.N., and Myers, P. 2002. History of gas chromatography. Trends in analytical chemistry. 21(9-10): 547-557.
3. Burman, S., Breslow, E., Chait, B.T., and Chaudhary, T. 1988. Application of high performance liquid chromatography in neurophysin disulfide assignment. Journal of chromatography. 443: 258-298.
4. Demuner, B.J., Junior, N.P., and Antunes, A.M.S. 2011. Technology prospecting on enzymes for the pulp and paper industry. Journal of technology management and innovation. 6(3): 148-158.
5. Farrell, R.L., Hata, K., and Wall, M.B. 1997. Solving pitch problems in pulp and paper processes by the use of enzymes or fungi. Advances in biochemical engineering/biotechnology. 57: 197-212.
6. Freire, C., Silvestre, A., Pascoal Neto, C., and Evtuguin, D. 2006. Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of *Eucalyptus globulus* kraft pulps. Bioresource Technology. 97(3): 420-428.
7. Gutiérrez, A., and del Río, J.C. 2005. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers. Bioresource Technology. 96(13): 1445-1450.
8. Gutiérrez, A., del Río, J.C., and Martínez, A.T. 2009. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. Application of microbial and biotechnology. 82: 1005-1018.
9. Hemmasi, A.H. 2005. Applications of biotechnology in pulp and paper industry. Journal of agricultural sciences (Islamic Azad University). 11(1): 105-119. (In Persian)
10. Hosseini Hashemi, KH., Parsapajouh, D., Khademi Eslam, H., Mirshokraie, A., and Hemmasi, A.H., 2006. Identification of chemical compounds within north of Iran's walnut heart wood extractives by GC/MS method. Journal of agricultural sciences (Islamic Azad University). 12(4): 939-947. (In Persian)
11. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., and Venditti, R.A. 2006. Control of tacky deposits on paper machines – A review. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 21: 154- 171.
12. Jegannathan, K.R., and Nielsen, P.H. 2012. Environmental assessment of enzyme uses in industrial production—a literature Review. Journal of cleaner production. DOI: 10.1016/j.jclepro.11.005.
13. Kamali zadeh, A. 1988. Gas Chromatography Principles, university publication center, first edition, Tehran. 285p. (translated in Persian)
14. Kilulya, K.F., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., Ngila, J.C., and Bush, T. 2011. Imidazolium ionic liquids as dissolving solvents for chemical grade cellulose in the determination of fatty acids using gas chromatography mass spectrometry. BioResources. 6: 3272-3288.

15. Kumar, S.A., Sharma, S.K., and Ankush, G. 2012. Fiber modification with enzymes for improving refining and drainage. *IPPTA J.* 24: 161-165.
16. Leisola, M., Jokela, J., Pastinen, O., and Turunen, O. 2009. Industrial use of enzymes. *Journal of physiology and maintenance.* 2: 161-185.
17. Li, G., and Liu, W. 2011. Adsorption of pitch and stickies on magnesium aluminum hydroxides treated at different temperatures. *BioResources.* 6(2): 1972-1987.
18. Marques, G., Molina, S., D. Babot, E., Lund, H., C.del Rio, J., and Gutiérrez, A. 2011. Exploring the potential of fungal manganese-containing lipoxygenase for pitch control and pulp delignification. *Bioresource Technology.* 102: 1338-1343.
19. Martínez-Iñigo, M.J., Immerzeel, P., Gutierrez, A., Carlos del Río, J., Alvarez, R.S. 1999. Biodegradability of extractives in sapwood and heartwood from scots pine by sapstain and white rot fungi. *Holzforschung.* 53: 247-252.
20. McNair, Harold M., Miller, James M. 2009. *Basic Gas Chromatography.* 2nd Edition, Wiley publication, 256p.
21. Matisova, E., and Domotorova, M. 2003. Fast gas chromatography and its use in trace analysis. *Journal of chromatography A.* 1000(1-2): 199-221.
22. Murray, G., Stack, K., McLean, D.S., Shen, W., Garnier, G. 2009. Dynamics of colloidal pitch adsorption at the solid-liquid interface by surface plasmon resonance. *Colloids and Surfaces.* 341(1-3): 127-133.
23. Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., and Vyvyan, J. 2008. *Introduction to spectroscopy,* 4e. Brooks Cole publication. 745p.
24. Rahmati, H., Abdolkhani, A., and Hamzeh, Y. 2010. Characterization and removal of resins from mixed tropical hardwoods kraft pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries.* 1(1): 45-56. (In Persian)
25. Su, Y.C., Ho, C.L., Hsu, K.P., and Chang, H.M. 2011. Screening of ophiostoma species for removal of eucalyptus extractives. *Journal of wood chemistry and technology.* 31: 282-297.
26. Thakur, V.V., Jain, R.K., and Mathur, M. 2012. Studies on xylanase and laccase enzymatic prebleaching to reduce chlorine-based chemicals during CEH and ECF bleaching. *BioResources.* 7(2): 2220-2235.
27. Tolan, J.S., and Collins, J. 2004. Use of xylanase in the production of bleached, unrefined pulp at marathon pulp Inc. *Pulp and Paper Canada.* 105(7): 167-169.
28. Vercoe, D., Stack, K., Blackman, A., and Richardson, D. 2003. Interactions of pitch components at A molecular level. *Pulp and Paper Science and Technology: Pulping, Bleaching and Pitch Control.* 127-133.
29. Woolridge, E.M. 2014. Mixed enzyme systems for delignification of lignocellulosic biomass. *Journal of catalysts.* 4: 1-35. DOI: 10.3390/catal4010001.
30. Wu, W., Wang, Z., Jin, Y., Matsumoto, Y., and Zhai, H. 2014. Isolation of cellulolytic enzyme lignin from rice straw enhanced by LiCl/DMSO dissolution and regeneration. *BioResources.* 9(3): 4382-4391.
31. Xu, S., Xiong, C., Tan, W., and Zhang, Y. 2015. Microstructural, thermal, and tensile characterization of banana pseudo-stem fibers obtained with mechanical, chemical, and enzyme extraction. *BioResources.* 10(2): 3724-3735.
32. Yasmeen, Q., Asgher, M., Sheikh, M.A., and Nawaz, H. 2013. Optimization of ligninolytic enzymes production through response surface methodology. *BioResources.* 8(1): 944-968.
33. Zhang, Z., Yue, J., Zhou, X., Jing, Y., Jiang, D., and Zhang, Q. 2014. Photo-fermentative bio-hydrogen production from agricultural residue enzymatic hydrolyzate and the enzyme reuse. *BioResources.* 9(2): 2299-2310.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 24 (4), 2017
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Effect of esterase enzyme on reduction of pitch producer extractives in unbleached and bleached chemical- mechanical pulp (CMP)

*M.H. Aryaie Monfared, H. Resalati², R. Dashtbani Khezri³, A. Asghar Tatari³ and M. Gholinejad³

¹Assistant Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Emirate Prof., Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³M.Sc. Graduated, Pulp and Paper Industry, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ⁴M.Sc. Graduated in phytochemistry, Golestan University

Received: 06/26/2016; Accepted: 12/20/2017

Abstract

Background and objectives: One of the common problems in the papermaking process is compounds and unwanted by-products such as pitch, sticky and foreign pollution in paper that each of these materials may come from various sources. The wood as raw material for pulping is an agent of these problems; because wood have contained hydrophobic materials such as wax, lipids, fatty acids, resin acids, hydrocarbons and etc. Pitch is the term that produces in the papermaking process and leads to considerably problems. The main destructive impacts of pitch, including blocking and hang lace to felt dewatering or drying cylinders occur that creates holes in the paper. Nowadays, some of the material to removal these problems on an industrial scale are used.

Material and methods: In this study, after obtaining extractive compounds from bleached and unbleached CMP pulp, pulps were treated by 0.2 units, equivalent of 0.001 g of esterase enzyme in the water condition (H₂O) and consistency of 8% at 50 °C for 45 min with mechanical mixing. Enzyme treatment for the unbleached and bleached pulp was done as separation stage; therefore, the effect of enzyme treatments in pulps using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) was studied.

Results: Generally, results of this study showed that treatment use with ethanol solvent, bleaching process leads to increasing the amount alkanes, 1 and 2 benzene di-carboxylic acid derivatives, alcohols, silica compounds and minor amounts of aldehydes and as well as lower the esters fatty acids, phenolic and ketones derivatives. There is also a trend in the presence of the enzyme except that ketones were not in pulp and fatty acids increased. Increase of silica compounds is due to three combinations of enzymes. In treatment with use of di-chloromethane solvent, bleaching process leads to increase of alkanes, ketones and silica compounds and reducing the fatty acids, esters of fatty acids, 1 and 2 benzene di-carboxylic acid derivatives, alkenes, aldehydes and phenolic derivatives. There is also a trend for the enzymes with the exception of aldehydes, alcohols, phenolic derivatives, ketones and amides not observed in any of the two pulp that of their destruction. In treatment with use of toluene solvent, the impact of bleaching as increasing of halo-alkanes, esters of fatty acids, 1 and 2 benzene di-carboxylic acid derivatives and aldehydes and reducing of alkanes and phenolic derivatives not observed. The use of enzymes in this solvent and in the unbleached pulp, high amounts of 1 and 2 benzene di-carboxylic acid derivatives, aldehydes and alcohols were presence in pulp.

Conclusion: According to the results obtained from GC/MS, it can be said that esterase enzyme has good performance relatively compared to solvents. As previously mentioned the deposition of extractives in pulp and paper equipment leads to reduce the run-ability of the papermaking machine, causing a tear in the paper and eventually disability of operations and is involved in major economic losses. Triglycerides wood, especially in the factories that used softwoods as raw material, play an important role in the formation of pitch deposits. Therefore, the use of enzyme systems could have a key role in controlling of pitch.

Keywords: Esterase enzyme, Chemical-mechanical pulp, Pitch, Mass spectrometry, Gas chromatography

*Corresponding author: Hadiaryaie@gmail.com