

بررسی امکان شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی با استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی

رامین ویسی^{۱*} و فرزاد یوسفی^۲

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

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، ایران

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۶

چکیده

این تحقیق باهدف شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی انجام شد. به همین منظور، نمونه‌های آزمونی توسکا بیلاقی و قشلاقی از منطقه جنگل‌داری نوشهر به صورت تصادفی انتخاب گردید. به طوری که ابتدا طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI از چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی آرد چوب تهیه شد و بعد مواد استخراجی توسط حلال استون جداسازی گردید. سپس 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 شد. برای شناسایی ترکیبات نیز از دیاگرام زمان بازداری، محاسبه ضریب کواتس و جدول آدامز استفاده گردید. نتایج مربوط به دستگاه GC/MS نشان داد که در چوب توسکا بیلاقی ۹۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که دی‌بوتیل فتالات (۹/۱۵٪)، ۲، ۲-اکسی بیس‌اتانول (۶/۶۲٪)، ۲، ۱-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک اسید (۲/۶۳٪) و اسکوالن (۰/۴۶٪) مهمترین ترکیبات هستند. در چوب توسکا قشلاقی، از ۱۲۷ ترکیب شناسایی شده، بوتان‌دی‌اوتیک اسید مونومتیل استر (۱۰/۸۸٪)، ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول (۸/۸۲٪)، ۵، ۳-دی‌اکسان دکان (۷/۷۳٪)، گاما-سیتوسترول (۳/۵۳٪) و وانیلین (۰/۳۹٪) به عنوان مهمترین ترکیبات می‌باشند. مقایسه کروماتوگرام‌های نمونه‌های مذکور نیز نشان داد که ۱۲ ترکیب مشترک در چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی وجود دارد که مهمترین آنها تترادکان، هگزادکان، هپتادکان، ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول و بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات می‌باشد. بعضی از این ترکیبات می‌توانند نقش زیادی در مصرف و دوام چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: توسکا بیلاقی، توسکا قشلاقی، طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی گازی، ترکیبات آلی.

مقدمه

امروزه مناطق جلگه‌ای مازندران، گیلان و گلستان با داشتن شرایط مناسب اقلیمی و خاکی، از توان بالایی برای تولید چوب برخوردارند. اگرچه در این اراضی محصولاتی مانند برنج، مرکبات، کیوی و چای نیز تولید می‌شود، اما توجه به درختان سریع‌الرشد و بومی منطقه نیز ضروری به نظر می‌رسد. در این میان درختانی مانند توسکا (بیلاقی و

قشلاقی)، لرگ، صنوبر، کاج و ... مورد توجه بوده و خواهند بود. توسکا از درختان پر ارزش جنگل‌های شمال کشور به‌شمار می‌رود و نقش اساسی در تولید چوب و احیا جنگل‌های مخروطه در شمال کشور ایفا می‌کند و همیشه درصد موفقیت این گونه در مقایسه با سایر پهن‌برگان بالاتر است و از نظر فرم تنه، مرغوبیت و تولید چوب درختی با ارزش محسوب می‌گردد. درختان توسکا با حدود ۷/۶

انجام می‌گیرد. مقاومت توسکا در برابر سرما زیاد است، ولی نهال‌های آن نسبت به سرمای بهاره حساس می‌باشد و آسیب می‌بیند. در مناطقی که خاک به هم می‌خورد پیشرو است، مخصوصاً در کنار جاده‌ها که به خوبی مستقر می‌گردد (Asadolahi, 1984).

چوب توسکا ابتدا سفید است و پس از قطع، قرمز و بعد از خشک شدن صورتی یا سرخ کم‌رنگ می‌شود. توسکا دارای چوبی همگن، پراکنده آوند و بدون چوب درون مشخص است. حفرات آوندی آن در جهت شعاعی به هم چسبیده‌اند، قطر آنها متوسط است و به شکل بیضی می‌باشند و در چوب بهاره فراوان‌ترند. در این چوب اشعه کاذب دیده می‌شود و ممکن است در بخش زیادی از چوب ناپدید شود. حد دواير سالیانه به علت بافت پارانشیمی متراکم که در انتهای چوب تابستانه است واضح دیده می‌شود و در برخورد با اشعه چوبی کاذب برآمدگی نشان می‌دهد. پهنای اشعه چوبی تک‌سلولی است، بندرت دوسلولی هم دیده می‌شود، که در این حالت در کنار اشعه چوبی کاذب وجود دارند. آوندها دارای دریچه نردبانی شکل هستند، منافذ بین آوندی متعدد می‌باشند و در ردیف‌های افقی قرار گرفته‌اند. اشعه چوب همگن می‌باشد. گاهی اشعه ناهمگن هم دیده می‌شود، بافت فیبری معمولاً از فیبر لیبری فرم تشکیل شده است و بندرت فیبر تراکتیده دیده می‌شود (Parsapagouh, 1993).

چوب توسکا نرم و نسبتاً سبک بوده و متوسط وزن مخصوص آن در رطوبت ۱۲٪، 0.54 g/cm^3 (بین ۰/۴۶ تا ۰/۶۳) است. الیاف چوب توسکا مستقیم و کار با آن آسان می‌باشد. به خوبی رنده شده و قابلیت پرداخت و لاک‌پذیری متوسطی دارد. به لحاظ مناسب بودن ابعاد و سبکی آن، از این چوب برای تیرهای محلی تلفن و برق، جعبه سازی، حمل مرکبات، ماهی و نوشابه، ساخت قسمت‌های داخلی مبل، تهیه ذغال و هیزم، تهیه تراورس و برخی لوازم خانگی نیز استفاده می‌شود. پوست توسکا نیز تانن دارد و به همین دلیل در چرم‌سازی برای آماده کردن چرم مصرف می‌شود - (Golpoor, 1999).

با توجه به گستردگی انواع مواد استخراجی موجود در

درصد از حجم سر پای جنگل‌های شمال ایران، پس از راش، ممرز و بلوط، چهارمین درخت تجاری کشور به‌شمار می‌روند. توسکا گونه بومی شمال ایران بوده و به صورت خالص و آمیخته با درختان دیگر جوامع جنگلی متنوعی را تشکیل می‌دهد. علاوه بر آن توسکا در کاشت آمیخته با صنوبر و بر روی خاک‌های آبرفتی کم‌عمق سالیانه حدود ۱۲ مترمکعب چوب تولید می‌کند (Asadolahi, 1984).

توسکا درختی است از تیره غان (Betulacea) و جنس *Alnus* شامل سی گونه که در نیمکره شمالی پراکنده‌اند و گونه‌هایی از آن به نام‌های توسکا قشلاقی (*Alnus Alnus glutinosa*) و توسکا بیلاقی (*Alnus Subcordata*) در جنگل‌های شمال ایران توسعه یافته است (Asadolahi, 1984). بیشتر مردم شمال ایران با نام این درخت آشنا هستند و نام‌های محلی آن در شمال ایران عبارت‌اند از: توسکا، تسکا، توسه، توسا، زردار، سفید توسه، سیاه توسه، قل آغاج. توسکا به علت پراکنش وسیع در جنگل‌های هیرکانی در تمام طبقات جنگل‌های شمال از آستارا تا گلستان یافت می‌شود (Golpoor, 1999).

توسکا قشلاقی (*Alnus glutinosa*) به ارتفاع ۲۰ تا ۳۰ متر و قطر آن نیز حدود ۷۰ تا ۹۰ سانتیمتر می‌باشد، برگ‌های آن تخم‌مرغی معکوس و در انتها گرد یا کمی فرورفته، ولی در قاعده گونه‌ای شکل است. در توسکا بیلاقی (*Alnus Subcordata*) برگ‌ها تخم‌مرغی کشیده، نوک تیز و در قاعده قلبی شکل است. بهترین راه تشخیص این گونه از طریق برگ‌های آن می‌باشد. توسکا قشلاقی معمولاً خاک‌های شنی مرطوب را خوب می‌پسندد، زادآوری آن توسط بذر و ریشه‌جوش انجام می‌گردد. توسکا بیلاقی در بیشتر خاک‌ها می‌روید، ولی خاک‌های گرانیتی و شنی مرطوب را می‌پسندد، به همین دلیل در جنگل‌های شمال بیشتر در اطراف رودخانه‌ها و دره‌ها می‌روید. از سوی دیگر چون روشنایی پسند است و دره‌های جنگل معمولاً تاریک و کم‌نور است، به ناچار برای دستیابی به نور بلندقد می‌شود و در بعضی مواقع ارتفاع آن تا ۴۰ نیز متر می‌رسد. زادآوری توسکا بیلاقی توسط بذر، پاجوش و ریشه‌جوش و به آسانی

با درصدهای متفاوت وجود داشت و فراوانترین ترکیب موجود در مخلوط، پروپیل هیدروسینامات بود که در چوب به میزان ۳۲/۳۸ درصد و در پوست ۱۹/۳۹ درصد مشاهده شد. این ترکیب در بیوسنتز سیناپیل الکل که پیش ترکیب اصلی لیگنین پهن‌برگان می‌باشد، نقش مهمی دارد.

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

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

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی

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

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی (جداگانه)، ابتدا طبق آزمون شماره ۸۵-om - ۲۵۷ T استاندارد TAPPI آرد چوب تهیه شد. به منظور جداسازی اجزاء شیمیایی نمونه‌ها، آرد تهیه‌شده ابتدا الک شد و نمونه‌های باقی‌مانده بر روی الک با اندازه ۸۰ مش

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 به‌ویژه توسکا بیلاقی و قشلاقی که دارای چوبی با جایگاه مناسب در صنعت نیز است می‌تواند نقش بسیار مهمی بر دوام و مصارف مناسب چوب این‌گونه داشته باشد.

مواد استخراجی، عمدتاً از ترکیباتی با وزن مولکولی پایین تشکیل شده است، کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) یک فن ایدئال به‌شمار می‌آید (Mirshokraie, 2002; Holmbom, 1977). قدرت تفکیک بالای ستون‌های موئین در سیستم کروماتوگرافی گازی، این روش را به روشی بسیار مؤثر و 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. بدین‌منظور از واکنشگرهای سایلیل‌دار کننده مانند O, N- بیس (تری متیل سایلیل) برای سایلیل‌دار کردن کامل الکل‌های تریپنی، استرول‌ها و فنولها استفاده می‌شود (Hossieni, 1991; Meszarose, 2006).

با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی مجزا در مورد شناسایی اجزاء شیمیایی چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی انجام نشده است، اما در مورد مواد استخراجی گونه‌های مختلف چوبی تحقیقاتی مشابه انجام شده است. Torkmam (۱۹۹۲) اجزای شیمیایی مواد استخراجی پوست ۵ گونه از درختان پهن‌برگ ایران را مانند گردو، بلوط، توسکا، مرز و راش بررسی کرد. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان ترکیبات فنولی گونه‌های مذکور به ترتیب ۲۶/۳، ۲۱/۲، ۱۲/۶، ۱۳/۶، ۱۲/۹ و ۱۴ درصد می‌باشد. همچنین در این‌گونه‌ها 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 قرارداد. به‌طوری‌که از ۲۴ ترکیب شناسایی شده، ۱۰ ترکیب به‌طور مشترک در چوب و پوست این‌گونه

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

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

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

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

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 °C به ازای هر دقیقه ۶ °C افزایش دما و انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می‌کنند ۷۰ الکترون ولت می‌باشد.

با توجه به اینکه اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب موجود در مواد استخراجی چوب با سرعت مناسب با واکنش‌گرها سایلیل‌دار می‌شوند، می‌توانند به خوبی به استرهای سایلیل‌دار شده تبدیل شده و در دستگاه کروماتوگرافی گازی از هم جدا و بعد شناسایی گردند. به دلیل پایداری اندک ترکیبات سایلیل‌دار شده، ضروری است که عمل سایلیل‌دار کردن، ۲۴ ساعت قبل از آنالیز توسط دستگاه GC/MS انجام شود (Xiao, 2001).

نتایج

نتایج مربوط به کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نشان داد که در چوب توسکا بیلاقی ۹۹ ترکیب وجود دارد، به طوری که دی بوتیل فتالات (۹/۱۵٪)، ۲، ۲-اکسی بیس اتانول (۶/۶۲٪)، ایزوپروپیل اکسی پروپان ۲- اول (۳/۹۵٪)، ۷-متوکسی-۶-پروپانوئیل کوماری (۳/۷۶٪)،

جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استون، مواد عصاره‌ای چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی (جداگانه) استخراج گردید (Barzan, 2002; TAPPI, 2009).

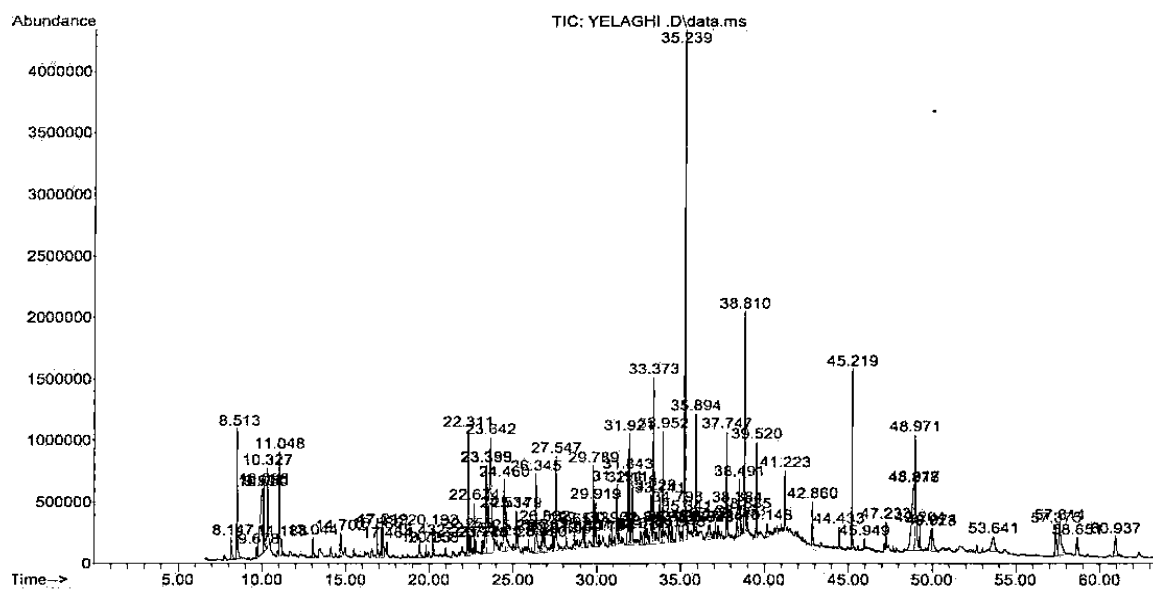
جداسازی و شناسایی اجزاء شیمیایی مواد استخراجی توسکا بعد از استخراج مواد عصاره‌ای چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی (جداگانه)، حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی‌اثر ازت، از سطح ظرف تبخیر داده و از مواد استخراجی باقیمانده برای انجام آزمایش استفاده شد. گام بعدی سایلیل‌دار کردن ترکیبات استخراجی برای بررسی در دستگاه کروماتوگرافی گازی بود، برای این منظور میزان ۰/۰۳ گرم از باقیمانده مواد استخراجی توزین گردید و به‌درون یک ویال شیشه‌ای منتقل گردید. سپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشگر بیس (تری متیل سایلیل) تری فلورو استامید (BSTFA) به نمونه اضافه شد. درب ویال شیشه‌ای بسته شده و دور آن فویل آلومینیومی پیچیده شد و برای جلوگیری از فرو رفتن آن به داخل آب، ویال در داخل یونولیت قرار داده شد. برای انجام واکنش بین مواد استخراجی و BSTFA، ویال درون حمام بن ماری با آب ۷۰°C و به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت زمان، نمونه‌ها به‌منظور آنالیز توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی متصل به طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) آماده گردید. نمونه‌ها توسط سرنگ همپلتون به بخش تزریق دستگاه تزریق شد. پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (TR)، شاخص بازداری کوآتس (I)، طیف جرمی و مقایسه این مؤلفه‌ها با ترکیب‌های استاندارد و یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (جدول آدامز)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده مواد استخراجی چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی (جداگانه) اقدام شد. به‌منظور ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه وقت مورد نیاز است. برای محاسبه ضریب کوآتس از جدول زمان‌بندی بازداری آلکان‌های نرمال و فرمول محاسبه آن استفاده شد (Meszaros, 2006; Ashrafi, 2011).

(۷/۷۳٪)، هگزادکانوئیک اسید (۳/۰۱٪)، ۱۲،۹-اکتادکادی نوئیک اسید (۴/۷۶٪)، گاما-سیتوسترول (۳/۵۳٪)، ارگواستانول (۳/۴۹٪)، استیگماست-۴-ان-۳-اون (۴/۲۳٪)، ۵-بتا-استیگماستان-۳-اون (۲/۴۲٪)، وانیلین (۰/۳۹٪) و بتا-سیتوسترول (۰/۵۱٪) به عنوان مهمترین ترکیبات شناسایی شده می‌باشند (شکل ۲ و جدول ۲).

مهمترین اسیدهای چرب اشباع شده و اشباع نشده شناسایی شده در چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی را می‌توان دودکانوئیک اسید، تترادکانوئیک اسید، اکتادکانوئیک اسید، ۹-اکتادکانوئیک اسید، ۹-پروپانویک اسید، هگزا دکانوئیک اسید، پنتانویک اسید، نونانیک اسید و هپتادکانوئیک اسید معرفی کرد.

آمینوگلوکوتایمید (۳/۵۵٪)، مونومتیل مونو بوتیل ترا اتیلن گلی گول (۳/۱۱٪)، اکتادکان (۳/۰۳٪)، ۲، ۲-دی متیل-۱، ۳-دی اکسالان-۴-متانول (۲/۰۲٪)، بیس (۲-اتیل هگزیل) فتالات (۲/۵۸٪)، ۲، ۱-بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۲/۶۳٪)، ۳، ۵-دی اکسی ان دکان (۲/۰۴٪) و اسکوالن (۰/۴۶٪) مهمترین ترکیبات هستند (شکل ۱ و جدول ۱).

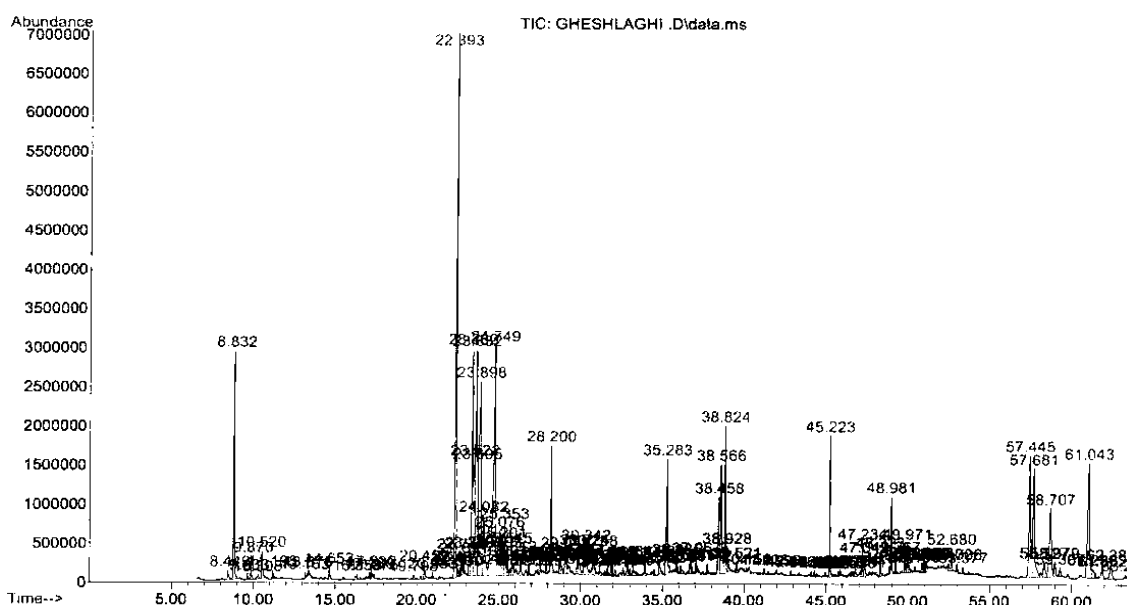
نتایج نشان داد که در چوب توسکا قشلاقی ۱۲۷ ترکیب وجود دارد، به طوری که ۲، ۲-دی متیل-۱، ۳-دی اکسالان-۴-متانول (۳/۹۶٪)، بوتان دی اوئیک اسید مونومتیل استر (۱۰/۸۸٪)، پروپانویک اسید دی متیل استر (۳/۹۰٪) دی استون الکل (۵/۷۲٪)، ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول (۸/۸۲٪)، ۵، ۳-دی اکسان دکان



شکل ۱- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی استونی چوب توسکا بیلاقی (جدول ۱)

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی شناسایی شده موجود در مواد استخراجی محلول در استون حاصل از چوب توسکا ییلاقی (شکل ۱)

نام ترکیبات	زمان بازداری (min)	سطح زیر منحنی (%)
۵،۲- هگزان دی اون	۸/۱۴۶	۰/۵۳
۲،۲- دی متیل-۱،۳- دی اکسالان-۴- متانول	۸/۵۱۵	۲/۰۲
۲،۲-اکسی بیس اتانول	۹/۹۹۶	۶/۶۲
دودکان	۱۷/۱۳۱	۰/۳۶
۱-متیل-نفتالن	۱۹/۷۹۶	۱/۲۸
تترادکان	۲۲/۶۷۴	۰/۸۹
ایزوپروپیل اکسی پروپان-۲- اول	۲۳/۳۶۰	۳/۹۵
۳،۵- دی اکسی ان دکان	۲۴/۴۶۰	۲/۰۴
۱-کلرو-۲- اتواکسی اتان	۲۴/۵۳۷	۱/۱۳
اکراسین	۲۶/۳۴۹	۱/۶۵
هگزادکان	۲۷/۵۴۵	۱/۷۶
هپتادکان	۲۹/۷۹۰	۱/۰۸
تترادکانوئیک اسید	۳۱/۱۹۴	۱/۲۹
p- متوکسی فنیل استات	۳۱/۸۴۰	۱/۳۶
اکتادکان	۳۱/۹۱۸	۳/۰۳
پنتادکانوئیک اسید	۳۳/۲۳۱	۱/۱۳
۱،۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید	۳۳/۳۷۴	۲/۶۳
نانودکان	۳۳/۹۴۹	۱/۵۵
۹-اکتادکانوئیک اسید	۳۴/۷۹۷	۱/۱۶
دی بوتیل فتالات	۳۵/۲۳۶	۹/۴۵
پنتادکان	۳۵/۸۹۶	۱/۶۷
هگزادکان	۳۷/۷۴۶	۱/۷۶
۹-اکتادکانوئیک اسید	۳۸/۴۹۰	۱/۳۲
مونومتیل مونو بوتیل ترا اتیلن گلی گول	۳۸/۸۰۷	۳/۱۱
دوکوسان	۳۹/۵۱۹	۱/۳۶
بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات	۴۵/۲۱۸	۲/۵۸
۷-متوکسی-۶- پروپانوئیل کوماری	۴۸/۸۷۹	۳/۷۶
آمینوگلو تاتیمید	۴۸/۹۶۹	۳/۵۵
اسکوالن	۴۹/۲۶۱	۰/۴۸
ارگواستانول	۵۷/۶۱۱	۱/۶۶



شکل ۲- کروماتوگرام گازی مواد استخراجی استونی چوب توسکا قشلاقی (جدول ۲)

بحث

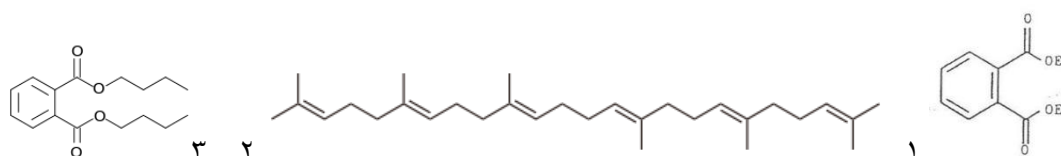
توسکا بیلاقی و قشلاقی به صورت مشترک وجود دارند. بعضی از این ترکیبات غیر قطبی‌اند و عمدتاً شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی می‌باشند که در آب نامحلول هستند. این ترکیبات با توجه به نوع مصرف چوب می‌توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی چوب داشته باشند (Balaban, 2001; Vaysi, 2010).

یکی از مهمترین ترکیبات شناسایی شده اسکوالن می‌باشد، اسکوالن که پیش ترکیب تری ترپنویدها و استروئیدهاست از دیمر شدن دم به دم فارنزیل پیروفسفات سنتز می‌شود. این ترکیب مهم دارای فرمول شیمیایی $C_{30}H_{50}$ ، چگالی 0.858 g/cm^3 ، دمای ذوب -75°C ، دمای جوش 285°C و نقطه اشتعال 110°C می‌باشد (Mirshokraie, 2002). دی‌بوتیل فتالات نیز دارای وزن مولکولی $278/34 \text{ g/mol}$ ، فرمول شیمیایی $C_{16}H_{22}O_4$ ، چگالی $1/05 \text{ g/cm}^3$ و دمای ذوب آن -35°C می‌باشد. شکل ظاهری این ترکیب، مایع روغنی بی‌رنگ است و به‌عنوان یک افزودنی به چسب و یا جوهر برای چاپ استفاده می‌شود و محلول در حلال‌های آلی مثل الکل، اتر و بنزن می‌باشد (شکل ۳).

این تحقیق باهدف استخراج، شناسایی و مقایسه ترکیبات آلی موجود در مواد استخراجی چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی انجام شد. نتایج مربوط به دستگاه GC/MS نشان داد که در چوب توسکا بیلاقی ۹۹ ترکیب وجود دارد، به‌طوری‌که دی‌بوتیل فتالات (۹/۱۵٪)، ۲، ۲-اکسی بیس اتانول (۶/۶۲٪)، ۲، ۱- بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید (۲/۶۳٪) و اسکوالن (۰/۴۶٪) مهمترین ترکیبات هستند. در چوب توسکا قشلاقی، از ۱۲۷ ترکیب شناسایی شده، بوتان دی‌اوئیک اسید مونومتیل استر (۱۰/۸۸٪)، ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول (۸/۸۲٪)، گاما- سیتوسترول (۳/۵۳٪) و وانیلین (۰/۳۹٪) به‌عنوان مهمترین ترکیبات می‌باشند. مقایسه کروماتوگرام‌های نمونه‌های مذکور نیز نشان داد که ۱۲ ترکیب ۵، ۲- هگزان دی‌اون، ۲، ۲- دی‌متیل-۱، ۳- دی‌اکسالان-۴- متانول، دودکان، تترادکان، ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول، هگزاکان، هپتادکان، ۱۲، ۹- اکتادادی نوئیک اسید، مونومتیل مونو بوتیل ترا اتیلن گلی گول، ارگواستانول، استیگماست-۴-ان-۳-اون و بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات در چوب

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی شناسایی شده موجود در مواد استخراجی محلول در استون حاصل از چوب توسکا قشلاقی (شکل ۲)

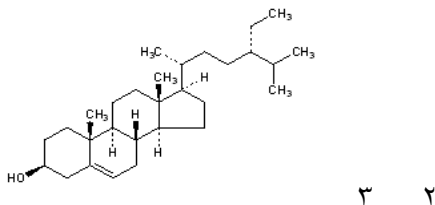
نام ترکیبات	زمان بازداری (min)	سطح زیر منحنی (%)
۵،۲- هگزان دی اون	۸/۴۵۰	۰/۲۱
۲، ۲- دی متیل-۱، ۳- دی اکسالان-۴- متانول	۸/۹۳۱	۳/۹۶
بوتان دی اوئیک اسید مونومتیل استر	۱۲/۳۹۰	۱۰/۸۸
دودکان	۱۷/۱۳۱	۰/۰۷
تترادکان	۲۲/۶۷۴	۰/۲
وانیلین	۲۲/۷۴۶	۰/۳۹
پروپانوئیک اسید دی متیل استر	۲۳/۳۷۹	۳/۹۰
۲، ۲- O-ایزو پروپیل ایدن-D-گلوکز	۲۳/۵۲۲	۳
دی استون الکل	۲۳/۶۳۲	۵/۷۲
ایزوپروپان اکسی پروپان-۲-اول	۲۳/۸۹۷	۸/۸۲
۲، ۲، ۴- تری متیل-اکس پن	۲۴/۰۸۵	۱/۸۹
۵، ۳- دی اکسان دکان	۲۴/۷۵۱	۷/۷۳
۲- اتیل ایندان	۲۵/۳۵۲	۱/۰۹
هگزادکان	۲۷/۵۴۵	۰/۱۴
دی ایزوپروپیل ایدن مانیتول	۲۸/۱۹۹	۱/۹۰
هگزادکانوئیک اسید	۳۴/۸۰۳	۳/۰۱
۱۲، ۹- اکتادکادی نوئیک اسید	۳۸/۴۵۸	۴/۷۶
مونومتیل مونو بوتیل ترا اتیلن گلی گول	۳۸/۸۲۷	۱/۸۸
بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات	۴۵/۲۲۴	۱/۷۳
فلکسول	۴۸/۹۸۲	۱/۰۰
گاما- سیتوسترول	۵۷/۴۴۳	۳/۵۳
ارگواستانول	۵۷/۶۸۳	۳/۴۹
بتا-سیتوسترول	۵۸/۳۲۹	۰/۵۱
۵-بتا-استیگماستان-۳-اون	۵۸/۷۰۵	۲/۴۲
استیگماست-۴-ان-۳-اون	۶۱/۰۴۶	۴/۲۳



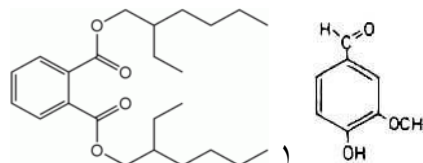
شکل ۳- ساختار ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید (۱)، اسکوالن (۲) و دی بوتیل فتالات

(۳) شناسایی شده در چوب توسکا بیلاقی

که در تمامی نمونه‌های چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی مشاهده گردید. این ترکیب دارای وزن مولکولی $390/56 \text{ g/mol}$ ، نقطه ذوب 50 درجه سانتی‌گراد، دمای جوش 385 درجه سانتی‌گراد و فرمول شیمیایی $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}$ می‌باشد (شکل ۴).



دیگر ترکیب مهم شناسایی شده گاما-سیتوسترول می‌باشد که وزن مولکولی آن $414/71 \text{ g/mol}$ ، نقطه ذوب آن $136-140$ درجه سانتی‌گراد و دارای فرمول شیمیایی $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ می‌باشد (شکل ۴). همچنین یکی از مهمترین ترکیب شناسایی شده بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات است



شکل ۴- ساختار وانیلین (۱)، بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات (۲) و گاما-سیتوسترول

(۳) شناسایی شده در چوب توسکا قشلاقی

می‌شوند (Vaysi, 2011; Rahmani, 2010).

منابع مورد استفاده:

- Ashrafi, S., 2011. Identification and comparison of chemical components in wood and bark of planted elder pine and plane tree by GC-MS methods, graduated of master science, Islamic Azad University of Chalous Branch, 92-93, (In Persian).
- Asadolahi, F., 1984. Alder forest societies, Ecological characteristics and their role in afforestation, Iranian organization of science researches and industrial, p: 1-25.
- Barzan A. and Soraki, S. 2002. Procedure for pulp and paper testing and experiment, Mazandaran Wood and Paper Industries, Sari, Iran, 111-121, (In Persian).
- Balaban, M., 2001. The extractives and its structural in wood and bark of oak, *Holzforschung*, 55(1), 478-486.
- Golpoor lasaki, M.R., 1999. Variation of physical properties and fiber length and bark of *Alnus glutinosa*, Thesis of master science, Tarbiatmodares University, Tehran, Pp:6-19.
- 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).

در شرایط حفاظت چوب، ترکیبات اسیدهای رزینی، گاما-سیتوسترول و بنزیل ایزوسیانات و غیره می‌توانند نقش زیادی در دوام و مصرف چوب این گونه‌ها داشته باشند (Vaysi, 2013; Tunalier, 2003). با توجه به کروماتوگرام‌های گازی، آلکان‌ها درصد زیادی از کل ترکیبات غیرقطبی محلول در استون چوب توسکا بیلاقی و قشلاقی را تشکیل می‌دهند. فراوان‌ترین این ترکیبات آلکان‌های سبک تا نسبتاً سنگین هستند که می‌توان ترکیبات هگزادکان، هپتادکان، اکتادکان، نونادکان، دکان، دودکان و تترادکان را نام برد. نتایج سایر تحقیقات نیز نشان داد که ۹، ۱۲- اکتادکان، دی‌انویک اسید به‌عنوان مهمترین اسید چرب اشباع نشده و تترادکان و هگزادکان فراوان‌ترین آلکان‌های شناسایی شده در چوب افاقیا می‌باشند (Vaysi, 2013). در صنایع تولید خمیرکاغذ به روش‌های اسیدی، انحلال کم بعضی از این ترکیبات در محیط اسیدی، می‌تواند مشکلاتی را در تولید خمیر و کاغذ ایجاد کنند که مهمترین آنها مشکل قیر (Pitch) در تولید کاغذ است. در این حالت، این ترکیبات از طریق پلیمر شدن، ترکیبات تیره‌رنگ و سنگینی را ایجاد می‌کنند که به‌صورت لکه‌های سیاهی در کاغذ تولیدی دیده

- Atlanta, GA. USA.
- Torkman, J., 1992. Analyzing of bark extractives in fives species of Iranian hard woods trees, Thesis of master science, Tarbiat Modares Univ. Tehran, pp:1-2.
 - Tunalier, Z.K., 2003. Wood essential oils of Junipers foetidissima willd, Forshung, 57(1), 140-144.
 - Vaysi, R., 2010. Identification and comparison the extractives chemical components in natural and planted cypress tree by GC-MS methods, Journal of sciences and techniques in natural resources, Chalous, Iran, 4(1), 79-80. (In Persian).
 - Vaysi, R., 2013. Identification and comparison of chemical components in sweet locust and false acacia wood extractions by GC-MS methods, Iranian J. of Wood and Paper Sci. Research, 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.
 - Hosseini Hashemi, S. K., Parsapajouh, D., Khademi Eslam, H., Mirshokraie, S.A., and Hemmasi, A.H., 2007. Identification of extractives chemical components in Iranian walnut by GC/MS methods, Journal of Agriculture Science, Tehran, Iran, 12(4), 126-132, (In Persian).
 - Khazraie, L., 2006. Separating and Identification of lipophilic compounds in wood and bark extractives in beech by GC-MS methods, Thesis of master science, Payame- noor Univ. Tehran, Pp:1.
 - Mirshokraei, S.A., 2002. Wood chemistry, Aieg edition. Tehran, press, 194 p. (Translated in Persian)
 - Meszaros, E., Jakab, E., and Varhegyi, G., 2006. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79: 61-70.
 - Parsapajouh, D., 1993. Atlas of Iranian northern woods, Tehran Univ. Press, 48 and 106 p. (In Persian).
 - Rahmani, H. and Abdolkhani, A., 2010. Characterization and removal of resins from mixed tropical hardwoods, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 1(1), 45-46, (In Persian).
 - Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI), 2009. Standard Test Methods, Tappi Press,

Archiv

A study on the possibility of identification and comparison of chemical components in *Alnus Subcordata* and *Alnus Glotinosa* wood using GC-MS methods

R. Vaysi^{1*} and F. Yosofi²

1*-Corresponding author, Associate Prof., Islamic Azad University of Chalous, Iran, Email:vaysi_r452@yahoo.com.

2-Graduated in Wood and Paper Technology, Islamic Azad University of Chalous, Iran

Received: June, 2017

Accepted: Dec., 2017

Abstract

The aim of this study was to investigate the identification and comparison of chemical compounds in *Alnus subcordata* and *Alnus glotinosa* wood. For this purpose, the samples were chosen randomly from *Alnus subcordata* and *Alnus glotinosa* wood in Nowshahr's forest region. First, flour and acetone extractives were prepared using TAPPI standard test methods. Then, extractives were transferred to glass vial and was added BSTFA reactive agent was added. Then, samples were injected to the GC/MS device for analysis. Identification of compounds was based on retention time of each compound, calculation of Quats index and Adams table. The result of GC-MS showed that there exist 99 compounds in *Alnus subcordata*, including dibutyl phthalate (9.15%), 2, 2-oxybis-ethanol (6.62%), 1, 2-benzendicarboxylic acid (2.63%) and squalene (0.48%) were important compounds. In *Alnus glotinosa*, among 127 indentified compounds, butanedioic, monomethyl ester (10.88%), isopropenoxypropan-2-ol (8.82%), 3, 5-dioxaundecane (7.73%), gamma-sitosterol (3.53%) and vanillin (0.39%) were important compounds. Comparison of chromatograms of the samples showed that there are 12 common components in *Alnus subcordata* and *Alnus glotinosa*, consisting of tetradecane, hexadecane, heptadecane, isopropenoxypropan-2-ol and bis (2-ethylhexyl) phthalate were important components. Some of these compounds can very important in durability and consumption *Alnus subcordata* and *Alnus glotinosa* wood.

Keywords: *Alnus subcordata* and *Alnus glotinosa*, mass spectrometry, gas chromatography, organic compounds.

Al