

شناسایی و مقایسه ترکیبات روغنی حاصل از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)

سعید حسنی^{۱*}، سید خلیل حسینی هاشمی^۲، رامین فارسی^۳ و احمد جهان لثیاری^۴

۱- نویسنده مسئول، فارغ‌التحصیل مقطع کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، البرز

پست الکترونیک: Saeed_hasani70@yahoo.com

۲- استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، البرز

۳- استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد، بروجرد

۴- استاد علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، البرز

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: آذر ۱۳۹۳

چکیده

از بین امراض جنگل، قارچ‌ها از مهمترین عواملی هستند که ضایعات جبران‌ناپذیر به چوب درختان سرپا و افکنده وارد می‌کنند. قارچ‌ها باعث آلودگی و فساد درختان سرپا، چوب‌آلات قطع شده در جنگل یا انبار کارخانه می‌شوند. چوب‌های پوسیده یکی از منابع زیست‌توده به‌شمار می‌آیند و حجم زیادی از چوب‌های پوسیده‌ای که در جنگل وجود دارند، غیرقابل استفاده هستند. در این تحقیق به‌منظور بررسی تأثیر پوسیدگی قارچ رنگین‌کمان (*Coriolus versicolor*) بر روی ترکیبات حاصل از پیرولیز چوب راش (*Fagus orientalis L.*) و تهیه مواد شیمیایی متنوع و ارزشمند، آزمایش‌هایی انجام گردید. جداسازی و شناسایی ترکیبات شیمیایی چوب راش سالم و پوسیده با استفاده از روش پیرولیز در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و در جو نیتروژن انجام شد. جداسازی و شناسایی ترکیبات شیمیایی استخراج شده از طریق سایلبل‌دار کردن این ترکیبات توسط ماده واکنش‌گر O، N- بیس تری متیل سایلبل تری فلئوئورو استامید (BSTFA) و با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) انجام شد. در مجموع در چوب راش سالم ۲۳ ترکیب شناسایی شد که بیشترین ترکیبات در این دما مربوط به ۶،۲ دی متوکسی فنل و ۳- هیدروکسی ۴- متوکسی بنزوئیک اسید بود و در چوب راش پوسیده ۳۱ ترکیب شناسایی شد که بیشترین ترکیبات مربوط به سیکلو نونا سیلوکسان- اکتا دکا متیل و ۴- (۳، ۴- دی متوکسی بنزیلیدین)- ۱- (۴- نیترو فنیل) بود، همچنین ۱۷ ترکیب هم به‌صورت مشابه در چوب راش سالم و پوسیده مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پیرولیز، چوب راش سالم، چوب راش پوسیده، کروماتوگرافی گازی، طیف‌سنجی جرمی، BSTFA.

مقدمه

گذاشت. همچنین نگرانی‌های زیست‌محیطی نیز سبب شده که به چوب و تبدیل شیمیایی آن به سوخت و سایر مواد شیمیایی توجه بیشتری شود. فناوری پیرولیز به‌طور فعالی مورد مطالعه قرار گرفته و

افزایش رو به رشد جمعیت، افزایش تقاضا برای مصرف انرژی را به دنبال دارد. نباید فراموش کرد که منابع نفتی و فسیلی پایان‌پذیر بوده و قیمت آنها نیز رو به افزایش خواهد

گفت پیرولیز به فرایندی گفته می‌شود که مواد را در جو گاز بی اثر (فاقد اکسیژن)، در اثر حرارت تجزیه می‌کند و محصولاتی شیمیایی که از پیرولیز چوب حاصل می‌شود شامل ترپانتین، استون، فنل‌ها، اسید استیک، قطران چوب، سیرینجیل، رزورسینول و غیره است (Mirshokraei, 2008).

در تحقیقاتی که بر روی پیرولیز چوب بلوط سفید و کاج تدا با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی و اسپکترومتری جرمی (GC/MS) انجام شد، از تجزیه حرارتی لیگنین کاج تدا محصولاتی از قبیل گویاکول، ۴- متیل گویاکول، ۴- وینیل گویاکول، کانیرآلدهید، کانیریل الکل، وانیلین و از تجزیه حرارتی لیگنین بلوط سفید محصولاتی از قبیل گویاکول، ۲- ۶-دی متوکسی فنل، ۴- متیل ۲-۶ متوکسی فنل، سیرینگ-آلدهید و سیناپ‌آلدهید شناسایی شدند (Obst, 1983).

لیگنین بیشترین مقاومت در برابر پیرولیز را در میان ترکیبات دیگر موجود در چوب دارد. طبق تحقیقات انجام شده، بیشترین نسبت کاهش وزن بین دمای ۳۶۰ تا ۴۰۷ درجه سانتی‌گراد برای لیگنین چوب آسیاب شده نوئل، راش و بامبو به‌دست آمد (Faix et al, 1988; Gardner et al, 1985).

قدرت تفکیک بسیار بالای ستون‌های موئین در سیستم GC، این روش را به فنی بسیار کارآمد در آنالیز ترکیبات پیچیده آلی از قبیل ترکیبات حاصل از پیرولیز چوب، کراکینگ مشتقات نفتی و همچنین مواد استخراجی و شیمیایی حاصل از چوب تبدیل کرده است. ترکیب دو روش کروماتوگرافی گازی (GC) و طیف‌سنجی جرمی (MS) یک روش فوق‌العاده مؤثر و کارآمد برای تشخیص ترکیبات موجود در مخلوط‌های پیچیده محسوب می‌شود (Mirshokraei, 2008).

در تحقیقی که بر روی جداسازی و شناسایی ترکیبات موجود در روغن‌های پیرولیزی چوب گردو در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد در راکتور بستر ثابت و در جو گاز نیتروژن، با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) انجام شد. در مجموع ۱۰ ترکیب شناسایی شدند که فراوان‌ترین ترکیبات موجود مربوط به لووگلوکوزان و آلفا ال گالاکتوفورانوزید به میزان ۴۹ درصد بود که این ترکیبات از پیرولیز سلولز و همی سلولز

در سراسر جهان گسترش یافته و با گسترش علم بر پایه اقتصاد زیستی پیوند خورده است. همچنین اهمیت و فشار اجتماعی فناوری‌های پیرولیز افزایش خواهند یافت، زیرا یک فن قابل اجرا در استفاده پایدار از مواد زائد و زیست‌توده است (Tiilikkala et al, 2010).

چوب یک پلیمر طبیعی است و یک ماده آلی بیولوژیک که دارای ساختار متخلخل است و هر ماده بیولوژیک دستخوش عوامل تخریب حیوانی و گیاهی ویژه‌ای قرار می‌گیرد. عوامل مخرب بیولوژیک (جانوری و گیاهی) مهمترین عوامل تخریب چوب هستند و به علت نیاز به هوا، هوازی محسوب شده و در نتیجه در محیط‌های اتمسفری شرایط برای فعالیت این گونه عوامل مخرب مناسب‌تر است. البته در محیط‌های آبی کمتر شاهد حضور عوامل مخرب قارچی و حشرات چوب‌خوار هستیم.

مهمترین عواملی که ضایعات جبران‌ناپذیر به چوب درختان سرپا و افکنده وارد می‌کنند، قارچ‌ها می‌باشند که این موجودات گیاهی دارای ساختمانی ابتدایی هستند و در راسته نهان‌زادان قرار دارند (Wilkinson, 1979).

به‌منظور انجام آزمون دوام چوب‌ها، قارچ مولد پوسیدگی سفید (رنگین‌کمان) به‌عنوان یکی از سه منبع قارچی برای ارزیابی دوام طبیعی چوب طبق استاندارد اروپایی E350 AFNOR 1994 برگزیده شد. این قارچ به علت استفاده دو ماده سلولز و لیگنین برای گونه‌های پهن-برگ مهلک و کشنده ارزیابی شده است (Schultz and Nicholas, 1977).

مشکلات و پارامترهای مربوط به مطالعات آزمایشگاهی بر روی دوام طبیعی گونه‌های مختلف چوبی بررسی گردید و نتیجه گرفته شد که عمومی‌ترین روش، روش تعیین درصد کاهش جرم قطعات کوچک چوبی است که هم در روش آمریکایی آزمون بلوک چوبی در تماس با خاک (Soil block test) و هم در روش اروپایی آزمون بلوک چوبی در تماس با آگار (Agar block test) از آن استفاده می‌شود (Willeitner, 1984).

اگر بخواهیم یک تعریف کلی از پیرولیز داشته باشیم باید

۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کیفیت روغن زیستی حاصل از پیرولیز بهبود می‌یابد که این به دلیل کاهش در مقدار آب و اسیدهاست (Dobele et al, 2007).

این تحقیق به منظور بررسی کارایی روش پیرولیز در تبدیل چوب، خصوصاً استفاده از چوب‌های پوسیده‌ای که قابل استفاده در سایر موارد نیستند، به ترکیبات شیمیایی مهم با ارزش افزوده قابل توجه انجام شد. نظر به این که در حال حاضر منبع اصلی تهیه مواد شیمیایی، منابع فسیلی می‌باشند و با افزایش رو به رشد جمعیت و به دنبال آن افزایش تقاضا برای مصرف انرژی، این منابع خواه ناخواه روزی به اتمام می‌رسند. همچنین نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از افزایش پسماندهای زیست‌توده، همه این عوامل سبب شده که به چوب و دیگر مواد لیگنوسلولوزی توجه بیشتری شود. از طرفی هیچ تحقیقی تاکنون در مورد پیرولیز چوب پوسیده و مقایسه ترکیبات روغنی آن با گونه چوبی سالم انجام نشده است و از آنجایی که چوب پوسیده موجود در جنگل از مهمترین منابع آلودگی درختان سرپای جنگل هستند، برای این منظور می‌توان با استفاده از پیرولیز چوب‌های پوسیده و استخراج ترکیبات روغنی آن بیشترین بهره اقتصادی را از آن برد.

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه

گونه چوبی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت چوب راش (*Fagus orientalis L.*) بود که از جنگل‌های حوزه استحفاظی اداره منابع طبیعی شهرستان کلاردشت تهیه شد. بینه‌های راش برای تبدیل به الوار به کارگاه انتقال داده شدند، سپس الوارهایی با ابعاد (۱۰۰۰×۳۰۰×۳۰) میلی‌متر از آنها تهیه گردید. الوارها برای رسیدن به رطوبت تعادلی با محیط، به مدت ۲۰ روز در کارگاه نگهداری شدند تا به رطوبت محیط کارگاه برسند. بخشی از الوارها به صورت تصادفی انتخاب و برای انجام آزمون پوسیدگی برش داده شده و نمونه‌هایی با ابعاد (۵۰×۲۵×۱۵) میلی‌متر از آنها تهیه گردید. سپس

دیواره چوبی به دست آمدند (Farsi et al, 2011). گلیکول آلدئید که در شرایط معمول قابل شناسایی نیست و به هنگام تزریق کروماتوگرافی گازی به ترکیبات دیگر تبدیل می‌شود، با روش سایلبل‌دار کردن ترکیبات روغنی چوب توسط N، O- بیس تری متیل سایلبل تری فلئورو استامید (BSTFA)، این ترکیب مورد شناسایی قرار گرفت که این روش به عنوان یکی از مناسب‌ترین فن‌ها برای بررسی ترکیبات حاصل از پیرولیز چوب معرفی شد (Hosoya et al, 2006). در تحقیقاتی که بر روی پیرولیز چوب و پوست گونه غان به صورت مخلوط انجام شد، با جداسازی روغن‌های حاصل از پیرولیز با روش تقطیر با آب و شناسایی ترکیبات روغنی به دست آمده با استفاده از روش GC/MS، این ترکیبات مورد ارزیابی قرار گرفتند (Murwanashyaka et al, 2001).

در آزمایشی که بر روی پیرولیز سه گونه گردو، کاج اسکات و ممرز تحت تأثیر نمک‌های معدنی انجام شد، روغن‌های حاصل توسط روش‌های کروماتوگرافی گازی و اسپکترومتری جرمی (GC/MS) و کروماتوگرافی گازی و زایل شونده القایی (GC/FID) و ترموگراویمتری (TGA) آنالیز شدند. نتایج نشان دادند که نمک‌های پتاسیم مقدار لووگلوکزان در روغن‌های پیرولیزی را کاهش می‌دهد (Hagedorn et al, 2002).

تحقیقاتی بر روی ترکیبات شیمیایی حاصل از پیرولیز باگاس با استفاده از روش GC/MS انجام شد. محصولات مختلف بر اساس گروه‌های عاملی تقسیم‌بندی شدند. در اثر پیرولیز آرام باگاس، افزایش دما تأثیرات کمی را بر روی روغن‌های پیرولیزی، قطران و گازهای به دست آمده از پیرولیز گذاشت. همچنین در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین ترکیبات مشاهده شده را اسیدهای آلی تشکیل می‌دادند (Zandersons, 1999).

ترکیب و ویژگی‌های محصولات پیرولیز سریع گونه‌های پهن‌برگ با استفاده از یک رآکتور با محفظه دوتایی (خشک کردن و تجزیه پیرولیزی) در دمای محدوده ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. این نتیجه دیده شد که به محض خشک کردن بیش از حد چوب در دمای

درصد به مدت یک هفته کشت داده شد. سپس نمونه‌ها در مجاورت این قارچ به داخل دستگاه انکوباتور با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد به مدت ۱۴ هفته انتقال داده شدند. طبق روش آزمایشگاهی Kolleschale پس از گذشت ۱۴ هفته، نمونه‌های چوبی مورد بررسی قرار گرفتند و میسیلیوم از سطح نمونه‌های چوبی پاک شد. سپس وزن خشک نمونه‌ها تعیین گردید و درصد کاهش وزن نمونه‌ها طبق معادله زیر محاسبه شد.

نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای $2 \pm$ ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا وزن خشک نمونه‌های مورد نظر تعیین گردد.

نمونه‌ها با اتانول و تولوئن به نسبت حجمی (۱ به ۲) به مدت ۶ ساعت عصاره‌گیری شدند. نمونه‌های عصاره‌گیری شده در داخل دستگاه اتوکلاو مرطوب در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و با فشار ۱/۲ بار به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شدند تا نمونه‌ها استریلیزه شوند. قارچ رنگین‌کمان (*Coriolus versicolor*) در پتری‌دیش حاوی مالت اکستراکت آگار ۳

$$100 \times \frac{\text{وزن خشک نمونه بعد از پوسیدگی} - \text{وزن خشک نمونه قبل از پوسیدگی}}{\text{وزن خشک نمونه قبل از پوسیدگی}} = \text{درصد کاهش وزن}$$

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی با استفاده از استانداردهای TAPPI بشرح زیر انجام شد:

- اندازه‌گیری سلولز طبق استاندارد ۸۸ om-۲۶۴T
- اندازه‌گیری مواد استخراجی طبق استاندارد ۹۷ om-۲۰۷T
- اندازه‌گیری لیگنین کلاسون طبق استاندارد ۹۸ om-۲۲۲T
- اندازه‌گیری خاکستر طبق استاندارد ۹۳ om-۲۱۱T

تعیین مواد استخراجی

مواد استخراجی بر اساس استاندارد ۹۷ om-۲۶۴T اندازه‌گیری شد. آرد چوب آسیاب شده و الک شده با مش ۸۰-۶۰ به مدت ۴ ساعت در دستگاه سوکسله با ترکیب اتانول - استون به نسبت حجمی (۱ به ۱) عصاره‌گیری شد. مواد باقی‌مانده به مدت ۱۲ ساعت در هوای آزاد قرار گرفت. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای 2 ± 103 درجه سانتی‌گراد در داخل دستگاه اتوکلاو قرار داده شد تا به حجم ثابت برسد. آرد چوب عصاره‌گیری شده به مدت یک ساعت در مجاورت با آب جوش قرار گرفت، سپس با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر سرد شده شستشو داده شد. آرد چوب به منظور خشک شدن، به دستگاه اتوکلاو با دمای 2 ± 103 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت انتقال یافت.

تعیین دمای پیرولیز

برای تعیین دمای پیرولیز، آزمایش گرماوزن‌سنجی انجام شد که این آزمایش با شدت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه و با اندازه ذرات ۴۰-۲۰ در محیط هلیوم و تا دمای پیک ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با دستگاه گرماوزن‌سنجی انجام گردید که از دستگاه TGA با مدل Tga-pl از کمپانی Polymer Laboratories ساخت کشور انگلستان واقع در پژوهشکده پلیمر و پتروشیمی ایران استفاده شد. آزمون‌های پیرولیز

شرایط انجام آزمون‌های پیرولیز بشرح زیر است:

فشار کلی داخل راکتور کمتر از ۰/۴ کیلو پاسکال و دمای نهایی پیرولیز ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و با شدت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه و در مجاورت با گاز نیتروژن بود. روند

تواونن یا دتیل اتر اضافه گردید. قبل از آنالیز GC/MS، ترکیبات به مدت ۲ ساعت در داخل حمام آب گرم با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.

آنالیزها با دستگاه GC مدل (HP ۶۸۹۰) مجهز به یک شناساگر جرمی مدل (HP-s ۹۷۳) انجام شدند. نمونه با یک ستون موئین مدل (HP-SMS) آنالیز شد. دمای اترکتور ۷۰ درجه سانتی گراد بود و برنامه دمایی-زمانی برای نمونه، ۳ دقیقه در ۶۰ درجه سانتی گراد تعیین شد. سپس دما افزایش پیدا کرد تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد با شدت ۶ درجه سانتی گراد در دقیقه، سپس ۲۸۰ درجه سانتی گراد با شدت ۲۰ درجه سانتی گراد در دقیقه و بعد به مدت ۳ دقیقه در دمای ۲۸۰ درجه سانتی گراد باقی ماند.

حرارت دهی در سه مرحله انجام شد. مرحله اول در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد، مرحله دوم در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و مرحله سوم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد. در هر یک از مراحل پیرولیز حداقل به مدت ۱۵ دقیقه دما ثابت نگه داشته شد. به منظور تجزیه و تحلیل های بعدی، روغن پیرولیزی حاصل در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

سایلیل دار کردن و آنالیز GC/MS

به منظور سایلیل دار کردن روغن های پیرولیزی، یک نمونه ۱۰۰ میلی لیتری با ۱۰۰ میلی لیتر واکنش گر O,N- بیس تری متیل سایلیل تری فلورواستامید (BSTFA) ساخت شرکت آلمانی مرک ترکیب شد. سپس ۱ میلی لیتر

جدول ۱- مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی

مدل: HP-6890؛ ستون: HP-SMS (30m × 0.25 μ.m)؛ گاز حامل: He	دستگاه GC
جریان: 1 ml × min ⁻¹ ؛ برنامه دمایی: 250 °C × min ⁻¹ 6 °C (3min)؛ دمای پیرولیز: 250 °C	
مدل: HP-S973؛ Ei=70 ev	دستگاه MS

نتایج

کاهش وزن نمونه ها

بعد از ۱۴ هفته مجاورت نمونه های چوب راش با قارچ رنگین کمان (*Coriolus versicolor*) به منظور تعیین درصد کاهش وزن نمونه، طبق روش آزمایشگاهی Kolleschale بر اساس استاندارد B.S.838 و DIN 52176 : 1961 انجام شد. میانگین کاهش وزن

نمونه ها ۲۳/۷۴ درصد محاسبه گردید.

آنالیز ترکیبات شیمیایی

ترکیبات شیمیایی چوب راش سالم و پوسیده بر اساس آنالیز، با استفاده از روش های استاندارد TAPPI به دست آمد که نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

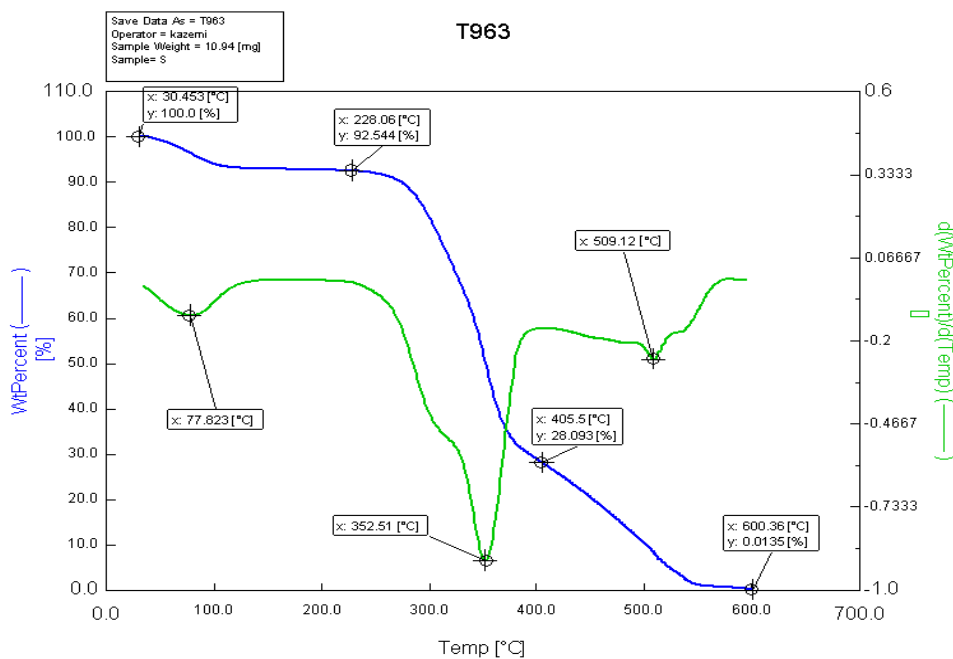
جدول ۲- درصد ترکیبات شیمیایی به دست آمده از چوب راش سالم و پوسیده

ترکیبات	سلولز	لیگنین کلاسون	مواد استخراجی	خاکستر
چوب راش سالم	۴۹/۸۳	۳۱	۴/۳۳	۲
چوب راش پوسیده	۵۳/۳۳	۲۸/۵	۲/۳	۲/۸

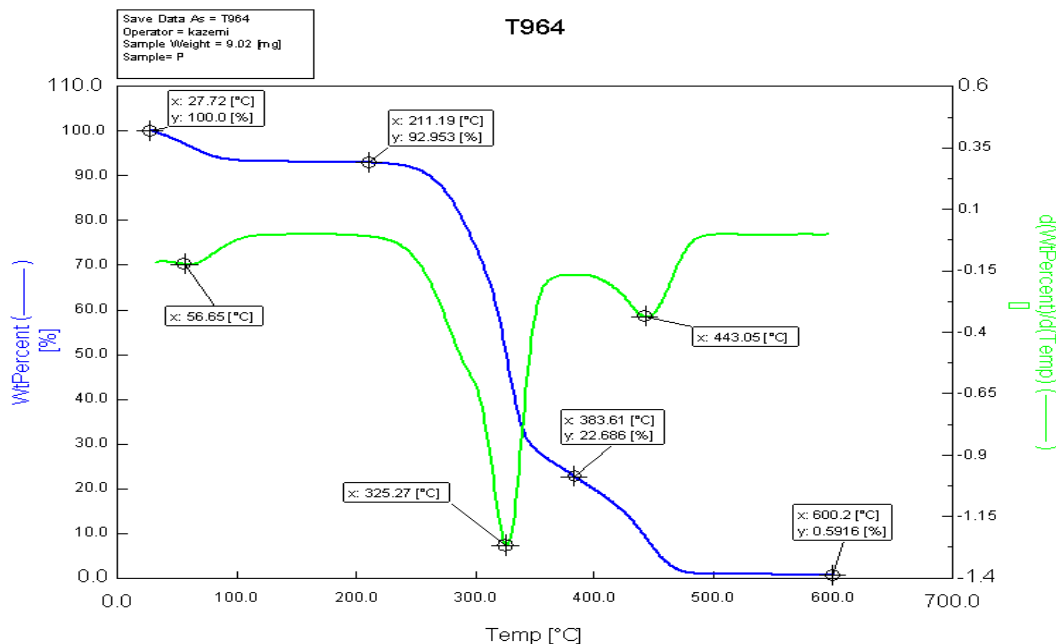
نتایج منحنی‌های تعیین دمای پیرولیز (TGA , DTGA)

همان‌طور که در منحنی‌های تعیین دمای پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده (شکل ۱ و ۲) آمده، در چوب راش سالم، تجزیه حرارتی سلولز در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد

و لیگنین در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و در چوب راش پوسیده، تجزیه حرارتی سلولز در دمای ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد و لیگنین در دمای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید.



شکل ۱- منحنی تعیین دمای پیرولیز چوب راش سالم (TGA , DTGA)



شکل ۲- منحنی تعیین دمای پیرولیز چوب راش پوسیده (TGA , DTGA)

جدول ۳- پارامترهای انجام آزمایش پیرولیز و وزن محصولات به دست آمده

گونه	دما (سانتی گراد)	زمان (دقیقه)	وزن اولیه آرد چوب (گرم)	ذغال (درصد)	گاز (درصد)	قطران (درصد)
راش سالم	۵۰۰	۳۰	۵	۲۳/۵	۱۸/۳	۵۸/۲
راش پوسیده	۵۰۰	۳۰	۵	۱۱/۳	۲۶/۲	۶۲/۵

با توجه به آزمایش‌های انجام شده در مورد تعیین دما و زمان پیرولیز، نتایج و پارامترهای مربوط برای انجام پیرولیز مطابق با جدول ۳ به دست آمد (جدول ۳).

جداسازی و شناسایی ترکیبات

ترکیبات روغنی به دست آمده از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بعد از خالص‌سازی و مشتق‌سازی توسط BSTFA، به منظور جداسازی و شناسایی به دستگاه GC/MS تزریق شدند. همان‌طور که در جدول ۴ و ۵ نشان داده شده، از

پیرولیز چوب راش سالم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ۲۳ ترکیب شناسایی شد که بیشترین ترکیبات در این دما مربوط به ۶،۲ - دی متوکسی فنل و ۳ - هیدروکسی - ۴ - متوکسی بنزویک اسید است و از پیرولیز چوب راش پوسیده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ۳۱ ترکیب شناسایی شد که بیشترین ترکیبات مربوط به سیکلونونا سیلوکسان - اکتا دکا متیل و ۴ - (۳، ۴) - دی متوکسی بنزیلیدین - ۱ - (۴ - نیترو فنیل) است. در جدول ۴ و ۵ بعضی از ترکیبات شیمیایی مهم حاصل از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده آمده است.

جدول ۴- ترکیبات شناسایی شده حاصل از پیرولیز چوب راش سالم در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد

شماره ترکیب	نام ترکیب	درصد فراوانی	زمان ماندگاری	وزن مولکولی	فرمول مولکولی
۱	۲- سیکلوپنتن-۱-وان، ۲- هیدروکسی-۳- متیل	۱/۴۲	۷/۶۵	۱۱۲/۱۲۶۲	C ₆ H ₈ O ₂
۲	گوایاکول	۳/۶۰	۸/۷۳	۱۲۴/۱۳۷۲	C ₇ H ₈ O ₂
۳	نفتالین	۴/۴۱	۱۰/۲۷	۱۲۸/۱۷۰۵	C ₁₀ H ₈
۴	کرنوزول	۳/۰۸	۱۰/۳۴	۱۳۸/۱۶۳۸	CH ₃ OC ₆ H ₃ (CH ₃)OH
۵	۴،۱ : ۶،۳- دیان هیدرو- بتا-دی- گلوکو پیرانوز	۱/۸۸	۱۰/۵۵	۱۴۴/۱۲۵۳	C ₆ H ₈ O ₄
۶	پنتادکان، ۱۰، ۶، ۲- تری متیل سایلبل	۰/۹۱	۱۰/۷۱	۲۵۴/۴۵۴۳	C ₁₈ H ₃₈
۷	۳، ۲- ان هیدرو- دی- مانوزان	۱/۵۶	۱۰/۸۱	۱۴۴/۱۲۵	C ₆ H ₈ O ₄
۸	بنزن اتانون، ۲- متوکسی	۱/۲۳	۱۱/۶۱	۱۵۲/۱۹۰۴	C ₉ H ₁₂ O ₂
۹	۲- متوکسی-۴- وینیل فنل	۱/۸۸	۱۲/۱۰	۱۵۰/۱۷۴۵	C ₉ H ₁₀ O ₂
۱۰	۶، ۲- دی متوکسی فنل	۱۴/۸۶	۱۲/۵۸	۱۵۴/۱۶۳۲	C ₈ H ₁₀ O ₃
۱۱	تترادکان	۲/۸۸	۱۳/۲۳	۱۹۸/۳۸۸۰	C ₁₄ H ₃₀
۱۲	۳- هیدروکسی-۴- متوکسی بنزویک اسید	۱۲/۵۲	۱۳/۸۵	۱۶۸/۱۴۶۷	C ₈ H ₈ O ₄
۱۳	فنل، ۲- متوکسی-۴- (۱- پروفنیل)	۳/۱۷	۱۳/۹۲	۱۶۴/۲۰۱۱	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
۱۴	۲، ۳، ۵- تری متوکسی تولوئن	۵/۳۱	۱۴/۸۶	۱۸۲/۲۱۶	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
۱۵	اتانون، ۱- (۲، ۶- دی هیدروکسی-۴- متوکسی فنیل)	۵/۳۱	۱۴/۸۶	۱۸۲/۱۷۳۳	C ₉ H ₁₀ O ₄
۱۶	هگزادکان	۲/۳۱	۱۵/۷۱	۲۲۶/۴۴۱۲	C ₁₆ H ₃₄
۱۷	فنل، ۲، ۶- دی متوکسی-۴- (۲- پروفنیل)	۶/۵۹	۱۵/۷۸	۱۹۴/۲۲۷۱	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
۱۸	بنزن استیک اسید، آلفا، ۳، ۴- تری متیل سایلبل	۱/۸۳	۱۶/۵۲	پیدا نشد	پیدا نشد
۱۹	اتانون، ۱- ۴- هیدروکسی-۳، ۵- دی متوکسی فنیل	۱/۴۶	۱۷/۲۸	۱۹۶/۱۹۹۹	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
۲۰	۴، ۲- بیس تری متیل سایلبل، بنزویک اسید	۱/۲۶	۲۱/۲۶	۳۷۰/۶۶۳	C ₁₆ H ₃₀ O ₄ Si ₃
۲۱	۴- (۳، ۴- دی متوکسی بنزیلیدین)-۱- (۴- نیتروفنیل)	۱/۳۲	۲۲/۵۶	پیدا نشد	پیدا نشد
۲۲	بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات	۱/۲۷	۲۴/۷۵	۳۹۰/۵۵۶۱	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
۲۳	۴، ۱- بیس (تری متیل سایلبل) بنزن	۰/۴۵	۲۷/۰۲	۲۲۲/۴۸	C ₁₂ H ₂₂ Si ₂

جدول ۵- ترکیبات شناسایی شده حاصل از پیرولیز چوب راش پوسیده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد

شماره ترکیب	نام ترکیب پیشنهادی	درصد فراوانی	زمان ماندگاری	وزن مولکولی	فرمول مولکولی
۱	متیل تولوئن	۰/۹۰	۶/۵۹	۱۲۰	C ₉ H ₁₂
۲	۴،۲،۱- تری متیل سایلبل بنزن	۰/۷۷	۷/۱۵	۱۲۰	C ₉ H ₁₂
۳	۴- متیل -۲- تری متیل سایلبل بنزویک اسید	۰/۷۶	۷/۲۰	-	-
۴	۲- هیدروکسی-۳- متیل -۲-سیکلوپنتن -۱- آن	۰/۶۴	۷/۶۵	۱۱۲	C ₆ H ₈ O ₂
۵	گوایاکول	۱/۲۶	۸/۷۲	۱۲۴	C ₇ H ₈ O ₂
۶	فورفورال الکل	۰/۴۱	۹/۰۷	۹۸	C ₅ H ₆ O ₂
۷	فتالین	۱/۸۴	۱۰/۲۶	۱۲۸	C ₁₀ H ₈
۸	کرتوزول	۱/۳۲	۱۰/۳۴	۱۳۸	C ₈ H ₁₀ O ₂
۹	۲- تری متیل سایلبل اکسی فنل	۰/۶۶	۱۰/۴۷	-	C ₉ H ₁₄ O ₂ Si
۱۰	۴،۱ : ۶،۳- دیان هیدرو- بتا-دی- گلوکو پیرانوز	۰/۷۹	۱۰/۵۶	۱۴۴	C ₆ H ₈ O ₄
۱۱	۳،۲- آن هیدرو- دی- مانوزان	۰/۳۸	۱۰/۸۱	۱۴۴	C ₆ H ₈ O ₄
۱۲	پی- اتیل گوایاکول	۰/۶۹	۱۱/۶۱	۱۵۲	C ₉ H ₁₂ O ₂
۱۳	۲- فنیل- آن- متیل آنیلین	۱/۸۳	۱۲/۰۸	-	-
۱۴	۶،۲- دی متوکسی فنل	۴/۲۱	۱۲/۵۸	۱۵۴	C ₈ H ₁₀ O ₃
۱۵	تترادکان	۱/۸۱	۱۳/۲۳	۱۹۸	C ₁₄ H ₃₀
۱۶	متیل-۲- آن- بوتیل- ۱- سیکلو هگزان کربوکسیلات	۱/۲۰	۱۳/۳۰	-	-
۱۷	۴،۳- دی متوکسی- تری متیل سایلبل بنزن استیک اسید	۰/۸۰	۱۳/۳۷	۱۹۶	C ₁₀ H ₁₂ O ₄
۱۸	۳- هیدروکسی-۴- متوکسی بنزویک اسید	۶/۳۲	۱۳/۸۵	۱۶۸	C ₈ H ₈ O ₄
۱۹	۲- متوکسی-۴- (۱- پروپیل) فنل	۰/۸۳	۱۳/۹۲	۱۶۴	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
۲۰	تری متیل سایلبل استراکتا دکانویک اسید	۲/۱۳	۱۴/۶۳	۳۵۶	C ₂₁ H ₄₄ O ₂ Si
۲۱	۱- (۶،۲- دی هیدروکسی-۴- متوکسی فنیل)، اتانول	۱/۱۱	۱۴/۸۶	۱۸۲	C ₉ H ₁₀ O ₄
۲۲	۱- متیل اتیل استر نونانویک اسید	۱/۰۶	۱۵/۰۱	۲۰۰	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
۲۳	هگزادکان	۱/۱۸	۱۵/۷۱	۲۲۶	C ₁₆ H ₃₄
۲۴	۲-۶- دی متوکسی- (۲- پروپیل) فنل	۱/۶۷	۱۵/۷۸	۱۹۴	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
۲۵	۴- هیدروکسی-۵،۳- دی متوکسی بنزآلدئید	۰/۸۴	۱۶/۴۵	۱۸۲	C ₉ H ₁₀ O ₄
۲۶	اکتادکان	۰/۴۶	۱۷/۹۴	۲۵۴	C ₁₈ H ₃₈
۲۷	اکتادکا متیل سیکلونونا سیلوکسان	۱۵/۰۹	۱۸/۲۷	۶۶۷	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉
۲۸	هگزا دکانویک اسید	۰/۳۶	۱۹/۵۶	۲۵۲	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
۲۹	۱،۲ بنزن دی کربوکسیلیک اسید	۱/۱۵	۲۱/۱۱	۱۶۶	C ₈ H ₆ O ₄
۳۰	۴- (۳،۴- دی متوکسی بنزیدین)-۱- (۴- نیتروفنیل)	۱۰/۹۱	۲۲/۵۶	-	-
۳۱	بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات	۱/۷۷	۲۴/۷۵	۳۹۰	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

تعدادی از ترکیبات شیمیایی شناسایی شده حاصل از پیرولیز، در چوب راش سالم و پوسیده به صورت مشترک موجود می‌باشند. همان‌طور که در جدول ۶ نشان داده شده، ۱۷ ترکیب شیمیایی به صورت مشترک دیده شد. از جمله این ترکیبات گواپیاکول، کرئوزول و ۲-متوکسی فنل می‌باشند که از تجزیه سلولز و لیگنین حاصل شده‌اند.

جدول ۶- ترکیبات شیمیایی مشترک، حاصل از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده

شماره	ترکیبات مشترک
۱	بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات
۲	۱- (۴- هیدروکسی - ۳،۵ - دی متوکسی فنیل) اتانول
۳	هگزادکان
۴	۲- متوکسی فنل
۵	۲- سیکلوپنتن - ۱- وان، ۲- هیدروکسی - ۳- متیل
۶	تترادکان
۷	نفتالین
۸	بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات
۹	کرئوزول
۱۰	۱- (۶،۲- دی هیدروکسی - ۴- متوکسی فنیل)، اتانول
۱۱	۴- (۳،۴- دی متوکسی بنزیلیدین) - ۱- (۴- نیترو فنیل)
۱۲	۴،۱ : ۶،۳- دیان هیدرو - بتا - دی - گلوکو پیرانوز
۱۳	۳،۲- آن هیدرو - دی - مانوزان
۱۴	۳- هیدروکسی - ۴- متوکسی بنزویک اسید
۱۵	۶،۲- دی متوکسی فنل
۱۶	۲- ۶- دی متوکسی - ۴- پروپیل فنل
۱۷	۲- متوکسی - ۴- (۱- پروپیل) فنل

جدول ۷- درصد ترکیبات شیمیایی به دست آمده از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده

چوب	دما (°C)	اسیدها	الکلها	کتونها	آلدهیدها	فنلها	آلکانها	آلکنها	آلکینها	فنیلها
راش سالم	۵۰۰	۱۵/۶۱	۲/۴۶	۶/۷۷	۳/۴۴	۳۹/۷۶	۶/۰۱	۱/۸۷	۴/۴۱	۱/۳۲
راش پوسیده	۵۰۰	۱۵/۰۸	۰/۴۱	۱/۱۱	۲/۰۱	۱۲/۴۱	۱۹/۷۴	۲/۳۱	۱/۸۴	۱۲/۷۴

همان‌طور که در جدول ۷ نشان داده شده، درصد ترکیبات شیمیایی حاصل از پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده آمده که می‌توان به بعضی از این ترکیبات مثل فنلها، فنیلها، آلکانها، آلکینها و اسیدها اشاره کرد.

بحث

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده شد، در اثر پوسیدگی چوب راش در مدت زمان ۱۴ هفته مقدار لیگنین و مواد استخراجی کاهش می‌یابد. در مورد سلولز هم به همین صورت است چون که پوسیدگی توسط قارچ، باعث تخریب سلولز هم می‌شود.

در جدول ۲ این‌گونه نشان داده شده که درصد سلولز راش سالم کمتر از راش پوسیده است. با توجه به این‌که در چوب پوسیده، مقدار تجزیه لیگنین توسط قارچ، بیشتر از سلولز است. به همین دلیل لیگنین بیشترین کاهش را نسبت به سلولز دارد و نسبت سلولز به لیگنین افزایش پیدا می‌کند. پس آن مقدار آرد چوب پوسیده‌ای که طبق استاندارد برای تعیین درصد سلولز استفاده شد، مقدار سلولز بیشتری نسبت به آرد چوب سالم داشت. به همین دلیل در جدول ۲ درصد سلولز راش پوسیده، بیشتر از درصد سلولز راش سالم نشان داده شد.

همان‌طور که در منحنی‌های تعیین دمای پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده (شکل ۱ و ۲) مشاهده شد. در چوب راش سالم، تجزیه حرارتی سلولز در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و لیگنین در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد، درحالی‌که در چوب راش پوسیده تجزیه حرارتی سلولز در دمای ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد و لیگنین در دمای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید و این تفاوت دمای پیرولیز، در چوب راش سالم و پوسیده به این دلیل بود که چوب وقتی مورد حمله قارچ قرار می‌گیرد، پوسیده می‌شود و این پوسیدگی سبب می‌شود که سلولز و لیگنین آن تا حدی تخریب گردد و هنگامی‌که آزمایش تعیین دمای پیرولیز انجام شد دمای پیرولیز چوب پوسیده کمتر از چوب سالم نشان داده شد.

با توجه به جدول ۷، مهمترین ترکیبات شیمیایی به‌دست‌آمده در این دما مربوط به فنل‌ها و فنیل‌ها است که از تجزیه حرارتی لیگنین حاصل شده است. این نتیجه با نتایج به‌دست‌آمده توسط Zandersons و همکاران (1999)، Faix و همکاران (1988) و Farsi و همکاران (2011) مطابقت

دارد. بر طبق مطالعات Faix و همکاران لیگنین بیشترین مقاومت در برابر پیرولیز را در بین ترکیبات دیگر موجود در چوب دارد و Zandersons بیان می‌کند که در دماهای کم بیشتر ترکیبات پلی‌ساکارید است که مورد تجزیه قرار می‌گیرند ولی با افزایش دما، ترکیبات فنلی در محصولات به‌دست‌آمده از واکنش مشاهده می‌گردند که ناشی از تجزیه آرام لیگنین است. همچنین در آزمایشی که Farsi بر روی پیرولیز چوب گردو در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام داده بود بیشتر ترکیبات پلی‌ساکاریدی مورد تجزیه قرار گرفتند و ترکیبات شیمیایی به‌دست‌آمده حاصل از تجزیه حرارتی سلولز و همی سلولز دیواره چوبی بود و ترکیبات فنلی در بین محصولات به‌دست‌آمده از واکنش کمتر مشاهده می‌شد.

به دلیل تجزیه لیگنین توسط قارچ مولد پوسیدگی، درصد لیگنین در چوب راش پوسیده کاهش می‌یابد، به همین دلیل مجموع ترکیبات فنلی و فنیلی که حاصل از پیرولیز لیگنین می‌باشد، در چوب راش پوسیده کمتر از چوب راش سالم است.

با توجه به نوع ترکیبات و تعداد ترکیبات به‌دست‌آمده در جدول‌های ۴ و ۵، این نتیجه به دست آمد که پوسیدگی در چوب و تخریب سلولز و لیگنین توسط قارچ مولد پوسیدگی باعث تغییر در ساختار چوب می‌گردد. از این‌رو با توجه به شرایط یکسان آزمایش، تعداد ترکیبات و نوع ترکیبات به‌دست‌آمده توسط پیرولیز در چوب راش سالم و پوسیده با هم تفاوت دارند.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که پیرولیز چوب راش سالم و پوسیده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند روش مناسبی برای تولید ترکیبات شیمیایی مختلف و متنوع از جمله ترکیبات فنلی و گویاکول به‌عنوان ترکیبات شیمیایی ارزشمند از نظر جنبه‌های اقتصادی باشد و اینکه با استفاده از این روش می‌توان از چوب‌های پوسیده‌ای که قابل استفاده در سایر موارد نیستند با تبدیل آنها به ترکیبات شیمیایی مهم با ارزش افزوده قابل توجه استفاده بهینه کرد.

- منابع مورد استفاده**
- Murwanashyaka, J. N., Pakdela, H., Roy, C., 2001. Separation of of syringol from birch wood – deride vacuum Pyrolysis oil. Separation and Purification Technology Journal, 24(1-2): 155-156.
 - Obst, R. j., 1983. analytical Pyrolysis of hardwood and softwood lignins and its use in lignin type determination of hardwood vessel elements. Journal of Wood chemistry and Technology, 3 (4): 377 – 397.
 - Schultz, T., Nicholas, P., 1977. Susceptibility of angiesperm sapwood to whit-rot fungal colonization and subsequent degradation , International research group on wood preservation . IRG/WP97-10211.
 - Tiilikkala, K., Fagernas, L., Tiilikkala, J., 2010. History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product. The Open Agriculture Journal, 4: 111-118.
 - Wilkinson, J. G., 1979. Industrial timber preservation. Associated Business Press, London, p 532.
 - Willeitner, H.,1984. Laboratory tests on the natural durability of the timber methods and problems. Document international research group on wood preservtion . IRG/WP/2217.
 - Zandersons, J., Gravitisb, J., Kokorevicsa, A., Zhurinsha, A., Bikovensaa, B., Tardenakaa, A., Spincea, B., 1999. Studies of the Brazilian sugarcane bagasse carbonization process and products properties. Biomass and Bioenergy journal, 17: 209-219.
 - Dobele, G., Urbanovich, I., Volpert, A., 2007. Fast pyrolysis- Effect of wood drying on the yield and properties of bio-oil. Bioresources, 2(4): 699-70.
 - Faix, o., Jakab, E., Till, F., 1988. Study on low mass thermal degradation products of mill wood lignin by thermogravimetry – mass spectrometry. Wood Science and Technology Journal, 22(4): 323-334.
 - Farsi, R., Mirshokraei, S.A., 2011. Identification of Compounds obtained from Pyrolysis of juglans regia wood at 350°C by using GC/MS. Studies of wood and forest Science and Technology Journal, 18(2): 117-128.
 - Gardner, D. J., Schultz, T. P., Meginnis, G. D., 1985. The pyrolytic behavior of selected lignin preparation. Journal of Wood chemistry and Technology, 5(1): 85-110.
 - Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., 2006. Oxime – trimethylsilylation method for analysis of wood pyrolystate. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 77(2): 121-126.
 - Hagedorn- Muller, M., Bockhorn, H., Krebs, L., Mu'ller, U., 2002. Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass. Proceedings of the Combustion Institute, 29: 399-406.
 - Mirshokraei, S.A.,2008. Wood chemistry Fundamentals and Applications (edit by Sjostrom). Aeezh publication, Tehran, 195 p.

Identification and comparison of oil compounds derived from pyrolysis of beach sound wood and decayed wood using Gas Chromatography and Mass Spectrometry (GC/MS)

S. Hassani ^{1*}, S.Kh. Hosseini Hashemi ², R. Farsi ³ and A. Jahan Latibari ⁴

1* - Corresponding author, M.Sc., Wood and Paper Science and ITechnology Department, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran. Email: Saeed_hasani70@yahoo.com

2- Associate Professor, Wood and Paper Science and ITechnology Department, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

3- Assistant Professor, Wood and Paper Science and Technology Department, Borujerd Branch, Islamic Azad University, Borujerd, Iran

4- Professor, Wood and Paper Science and ITechnology Department, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

Received: July, 2014 Accepted: Dec., 2014

Abstract

Among the forest diseases, fungi are the most important that causes extensive deterioration to the wood in standing tree and logs. Fungi cause contamination and decays trees and timbers in forest as well as in the mill yards. Decayed woods are the source of biomass and a great amount of decayed wood is present at the forests as un-used material. In this study, experiments were conducted to investigate the effect of *Coriolus versicolor* decay on chemical compounds obtained from beech wood (*Fagus orientalis L.*) pyrolysis. Separation and identification of chemical compounds in beach sound wood and decayed wood was conducted using pyrolysis at 500 °C and in nitrogen atmosphere. Separation and identification of extracted chemical compounds was carried out using silylation of these compounds by N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide and Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Totally, 23 compounds were identified in sound beech wood and most of these compounds, at this temperature, are related to 2,6-dimethoxyphenol and 3-hydroxy-4-methoxy benzoic acid; and 31 compounds were detected in decayed beech wood which most of them are related to Cyclononasiloxane octadecamethy and 4-(3,4-Dimethoxybenzylidene)-1-(4-nitrophenyl) and 17 compounds were detected in both sound and decayed wood.

Keywords: Pyrolysis, sound wood, decayed wood, gas chromatography, mass spectrometry, BSTFA.