شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در ساقه برنج به روش کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی

مجید کیائی[1*] و رامین ویسی[2]

۱) دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران. *یارانامه نویسنده مسئول:
mjd_kia59@yahoo.com
۲) دانشیار گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۸/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۹/۲۰

چکیده

در این پژوهش، ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه سه رقم مختلف برنج هاشمی، امراللهی و ندا در شالیزارهای استان مازندران با استفاده از کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های برنج بر اساس استاندارد TAPPI به آرد تبدیل شده و از روش سوکسله و با استفاده از حلال استن جهت تعیین مواد استخراجی استفاده گردید. ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی توسط روش کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ۸ ترکیب برای رقم‌های امرالهی و هاشمی و ۱۴ ترکیب برای رقم ندا شناسایی شد که فراوان‌ترین مقدار ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه برنج با رقم‌های امرالهی، هاشمی و ندا به‌ترتیب مربوط به ان-بوتیل فرامید، ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانون و ۲-پنتانون است. سه ترکیب بنزن، تترادکان و ۱-۲ بنزن دی کربوکسیلک اسید ترکیبات مشترک در ساقه سه رقم برنج مورد مطالعه بود. به طوری که مقدار سه ترکیب اخیر در رقم هاشمی نسبت به سایر ارقام بیشتر بود. علاوه بر سه ترکیب یاد شده، ترکیب ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانون در رقم‌های امراللهی و هاشمی مشترک بوده که درصد این ترکیب در رقم هاشمی بیشتر از رقم امراللهی است. همچنین دو ترکیب اسید استیک و ان-هگزادکانوئیک در ارقام هاشمی و ندا مشترک است. ترکیب مشترک در مواد استخراجی ساقه برنج با ارقام امراللهی و ندا وجود نداشته است.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات شیمیایی، ساقه برنج، طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی گازی.

مقدمه

محصول برنج یکی از تولیدهای مهم کشاورزی محسوب می‌شود. سطح زیرکشت برنج کشور ۵۳۴ هزار هکتار است که معادل ۰/۴ درصد از سطح زیرکشت برنج دنیا را تشکیل می‌دهد. ۷۵ درصد از اراضی شالیزاری در استان‌های مازندران، گیلان و گلستان (نواحی شمالی کشور) قرار دارد. بیشترین سطح زیرکشت برنج کشور به‌ترتیب مربوط به استان‌های مازندران با ۲۰۲ هزار هکتار و استان گیلان با مقدار ۱۹۰ هزار هکتار می‌باشد. این سه استان به همراه استان خوزستان، فارس و گلستان حدود ۹۲ درصد از سطح زیرکشت برنج کشور را به خود اختصاص داده‌اند (اله‌قلی‌پور و همکاران، ۱۳۸۳).

مواد استخراجی به‌عنوان ترکیبات غیرساختاری آبگریزی هستند که از جرم مولکولی کمتری نسبت به سایر ترکیبات پلیمری برخوردار هستند. این مواد شامل اسیدهای رزینی، اسیدهای چرب، گلسیریدها، استروئیدها و پلی‌فنول‌ها می‌باشند که در حلال‌های آلی مانند اتانول، استن و آب قابل استخراج و حل می‌باشند. مقدار و

ترکیبات مواد استخراجی بستگی به نوع گونه چوبی دارد. ترکیبات موجود در مواد استخراجی باعث ایجاد مشکلاتی در فرآیند کاغذسازی (مانند رسوب قیر، افزایش سمیت پساب و بی‌رنگی خمیر) و در نهایت آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌شود (Hillis & Sumimoto, 1989). روش‌های کروماتوگرافی یکی از تکنیک‌های مهم در جداسازی و تشخیص ترکیبات اختصاصی در مواد استخراجی محسوب می‌شود. چون مواد استخراجی، به‌طور عمده از ترکیباتی با جرم مولکولی پایین تشکیل شده، کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی یک تکنیک ایده‌آل به‌شمار می‌آید. قدرت تفکیک بالای ستون‌های مویین در این سیستم، این روش را تبدیل به روشی بسیار کارآمد و موثر در آنالیز و تعیین مقدار نسبی ترکیبات پیچیده مواد استخراجی تبدیل کرده است (Xiao *et al*., 2001; Kovats, 1958).

در ایران پژوهش‌های زیادی درباره شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی به وسیله حلال‌های مختلف در چوب با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی– طیف‌سنجی جرمی صورت گرفته است.

با عنایت به اینکه تحقیقات محدودی درباره شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ضایعات کشاورزی و باغی وجود دارد؛ پژوهشی تحت عنوان شناسایی و بررسی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ضایعات سرشاخه‌های کیوی صورت پذیرفت. ۱۴ ترکیب مهم در مواد استخراجی چوب سرشاخه کیوی شناسایی گردید، به طوری که بالاترین و مهمترین ترکیب مربوط به هگزنول بود (Vaysi, 2011). همچنین ۱۱ ترکیب شیمیایی در مواد استخراجی ساقه توتون واریته کوکر ۳۴۷ با استفاده از حلال تولوئن- الکل در منطقه آستارا گیلان استخراج گردید که ترکیبات P -پریدین، ۱-تری متیل سایلیل، ۲،۱ بنزن دی کربوکسیل اسید، آلفا-دی-گلوگو پیرانوز، ۸، ۱۱-دی متیل-۱۳- (۴-اکسو-۱-متیل) و تری فلوئور متیل ایزوپروپیل سولفید دارای بیشترین مقادیر هستند (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۳).

با توجه به وسعت کشت برنج در کشور به خصوص در استان‌های شمالی، ارقام مختلفی از برنج (هاشمی، ندا، امراللهی، خزر و غیره) وجود دارد که پس از برداشت، حجم زیادی از ضایعات برنج (کاه) به‌دست می‌آید که نقش مهمی در تولیدات صنعتی ندارد.

بیشتر این ضایعات به‌عنوان غذای دام و حیوانات مورد مصرف قرار می‌گیرد. همچنین طبقه‌بندی مختلفی از نظر دانه و طول ساقه وجود دارد که می‌توان به گروه چمپا، صدری و کرده اشاره نمود. ارقام برنج ندا از گروه چمپا و ارقام هاشمی و امراللهی در گروه صدری قرار دارند (اله-قلی‌پور و همکاران، ۱۳۸۳). میانگین خاکستر، مواد استخراجی محلول در استن، سلولز و لیگنین ساقه برنج هاشمی به‌ترتیب ۱۵، ۴/۵، ۵۰/۵ و ۲۰/۵ درصد تعیین گردید (مشکور و سراییان، ۱۳۹۱). برخی از خصوصیات بیومتری، عناصر فلزات سنگین و مواد معدنی موجود در ارقام مختلف برنج (هاشمی، ندا و امراللهی) در شالیزارهای استان مازندران (شهرستان بابل) انجام پذیرفته است.

نتایج بررسی خصوصیات بیومتری نشان داد که مقدار طول الیاف، قطر الیاف، ضخامت دیواره سلولی و قطر حفره سلولی در رقم هاشمی بیشتر از سایر ارقام برنج است. مقدار طول الیاف و ضخامت دیواره سلولی در رقم امراللهی و مقدار قطر الیاف و قطر حفره در رقم ندا کمتر است. به‌طور کلی آزمون تجزیه واریانس نشان داد که ارقام برنج تاثیر معنی‌داری بر خصوصیات بیومتری ساقه برنج داشته است (Kiaei & Veylaki, 2011).

همچنین پژوهش‌های بررسی عناصر مواد معدنی و فلزات سنگین با استفاده از جذب اتمی در سه ارقام یاد شده نشان داد که مقدار پتاسیم، منیزیم، نیکل و آهن در

رقم ندا، مقدار مس و کادمیوم در رقم هاشمی و مقدار سرب و روی در رقم امراللهی بیشتر از سایر ارقام برنج است (Kiaei, 2014). مقدار سیلیس موجود در ساقه برنج با مقدار ۱۴/۹ درصد (گلبابایی و همکاران، ۱۳۹۲) بیشتر از چوب پهن‌برگان و سوزنی‌برگان با میزان کمتر از یک درصد (Alén, 2000) می‌باشد. درصد بالایی از این عناصر فلزات سنگین و مواد معدنی به‌خصوص سیلیس در ضایعات کشاورزی وجود دارد که معایبی همچون فرسودگی و خورندگی تجهیزات، کاهش کیفیت اتصال چسب و تشکیل گروه‌های رنگ‌ساز در صنایع مختلف چوب و کاغذ را ایجاد می‌کند (Kiaei, 2014).

به‌طور عمده از فرآیندهای سودا، سودا-آنتراکینون و سولفیت قلیایی برای تولید کاغذ از ضایعات برنج که اخیرا به‌عنوان ماده اولیه خام مناسب برای تولید این کالا مهم و راهبردی در جهان به‌خصوص در چین و پاکستان محسوب می‌گردد، استفاده می‌شود.

برای مطالعه بیشتر بر نقش مواد استخراجی در فرآیندهای یاد شده نیاز به یک روش سریع و موثر برای آنالیز ترکیبات موجود در مواد استخراجی ضایعات برنج به‌منظور حل مشکلات ایجاد قیر یا کاهش اثر آن بر محیط‌زیست است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه سه رقم برنج (ندا، هاشمی و امراللهی) در شالیزارهای استان مازندران با استفاده از تکنیک طیف-سنجی جرمی- کروماتوگرافی گازی بوده که توسط حلال استن استخراج شده است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه آزمونی و اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

در این پژوهش، سه رقم مختلف از ساقه برنج (ندا، هاشمی و امراللهی) از شالیزارهای شهرستان بابل واقع در استان مازندران (شمال ایران) به‌منظور شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی آن انتخاب گردید. هر یک از ارقام مورد مطالعه با استفاده از قیچی به قطعات کوچک‌تر تقسیم شد و سپس با آب سرد جهت حذف گل و لای آن شستشو شدند.

به‌منظور تهیه آرد (مطابق با استاندارد تاپی T 257- om-85) از قطعات ساقه‌های برنج از دستگاه آسیاب چکشی استفاده گردید. آرد تهیه شده ابتدا الک و نمونه-های باقی‌مانده بر روی الک مش ۸۰ جمع‌آوری گردید. سپس با استفاده از روش سوکسله و حلال استن مواد عصاره‌ای ساقه‌های برنج به صورت جداگانه استخراج شد.

جداسازی و شناسایی اجزا شیمیایی مواد استخراجی ساقه برنج

بعد از استخراج مواد عصاره‌ای ساقه‌های برنج با ارقام مختلف ندا، هاشمی و امراللهی حلال حاوی مواد استخراجی را از طریق عبور دادن گاز بی‌اثر ازت از سطح ظرف تبخیر کرده و از باقی‌مانده که در واقع همان مواد استخراجی نمونه‌ها می‌باشند جهت انجام آزمایش استفاده گردید. گام بعدی سایلیل‌دار کردن ترکیبات استخراجی جهت بررسی در دستگاه کروماتوگرافی بود. برای این منظور میزان ۰/۰۰۳ گرم از باقی‌مانده مواد استخراجی توزین کرده و به یک ویال شیشه‌ای منتقل شدند. سپس به میزان ۹۰ میکرولیتر واکنشگر بیس (تری متیل سایلیل) تری فلور استامید[1] به نمونه تهیه شده اضافه گردید، درب ویال شیشه‌ای بسته و سپس جهت انجام آزمایش بین مواد استخراجی و BSTFA ویال درون حمام بن-ماری با آب ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت، نمونه‌ها جهت انجام کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) آماده گردیدند. نمونه‌ها توسط سرنگ همیلتون به بخش Injection دستگاه تزریق شدند.

[1] BSTFA

پس از تزریق نمونه‌ها، با استفاده از زمان بازداری ترکیب‌ها (T_R)، شاخص بازداری کوارتز (KI)، طیف جرمی و مقایسه این مولفه‌ها با ترکیب‌های استاندارد و یا با اطلاعات موجود در کتابخانه دستگاه (Adams, 1995)، نسبت به شناسایی ترکیب‌های تشکیل‌دهنده مواد استخراجی ساقه‌های برنج اقدام شد. البته به‌منظور ثبت کروماتوگرام و طیف جرمی مدت ۳۰ دقیقه زمان مورد نیاز بود. جهت محاسبه ضریب کوارتز از جدول زمان-بندی بازداری آلکان‌های نرمال و فرمول محاسبه آنها استفاده شد. همچنین شاخص‌های کوارتز استخراج شده با جدول آدام تطبیق داده شد (KI: شاخص بازداری کواتز؛ n: تعداد کربن‌های نرمال؛ Tr_X : زمان بازداری ماده مجهول و Tr_n : زمان بازداری آلکان نرمال).

رابطه (۱)

$$KI = 100n + 100\left[\frac{(\log(Trx)-\log(Trn))}{\log(Trn+1)-\log(Trn)}\right]$$

شایان ذکر است که ستون دستگاه GC-MS به طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر از HP-5 MS، نوع گاز حامل هلیوم با سرعت ۱ میلی‌متر در دقیقه، مدل دستگاه GC: HP6890 Series، مدل دستگاه MS، Hp 5973 Mass selective Detector، برنامه دمایی ۲۶۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد به ازای هر دقیقه، ۶ درجه افزایش دما با انرژی ذراتی که در دستگاه MS به نمونه برخورد می کنند ۷۰ الکترون ولت می‌باشد.

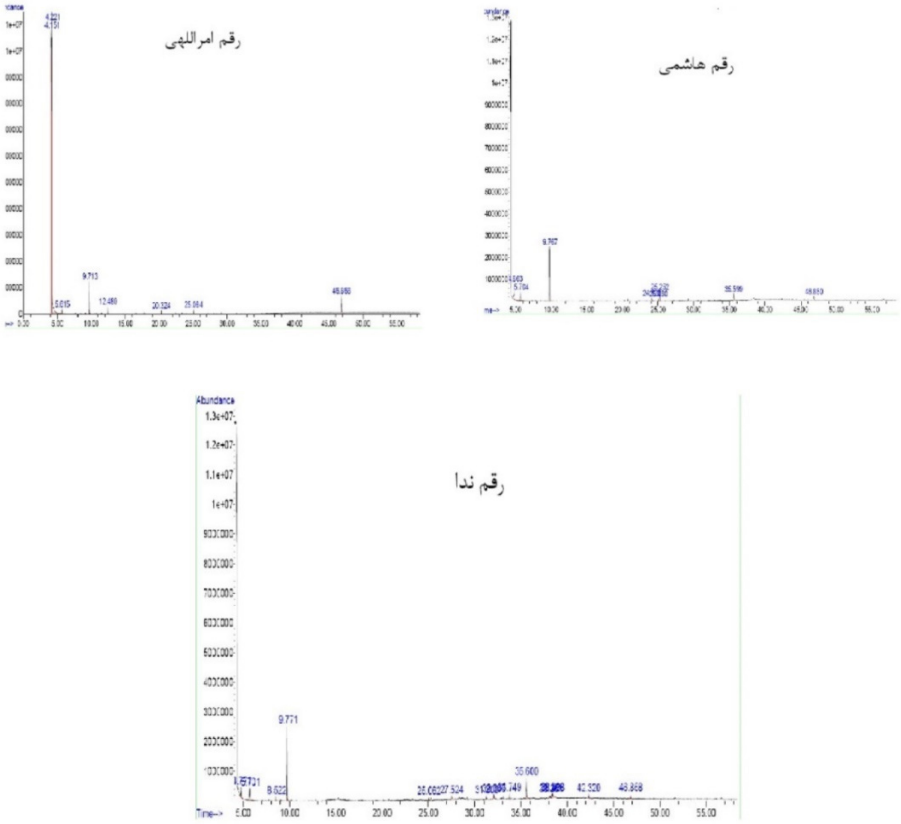
نتایج

کروماتوگرام گازی مواد استخراجی محلول در استن موجود در ارقام مختلف برنج (امراللهی، هاشمی و ندا) در شکل ۱ نشان داده شده است. هشت ترکیب شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه برنج رقم امراللهی شناسایی گردید که مهمترین ترکیب آن شامل ان-بوتیل فرمایید و تری متیلن اکسید به‌ترتیب ۶۵/۷۹ و ۲۶/۵۰ و ترکیبات دودکان و تترا دی‌کان به‌ترتیب ۰/۳۱ و ۰/۳۳ درصد دارای کمترین مقادیر هستند (جدول ۱). هشت ترکیب شیمیایی در مواد استخراجی ساقه برنج هاشمی وجود داشت که بیشترین مقدار متعلق به ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانون، اسید استیک و بنزن به‌ترتیب با مقدار ۴۶/۷۵، ۱۲/۶۲ و ۱۱/۳۹ درصد و کمترین مقدار متعلق به ترکیب تترادکان با مقدار ۲/۱۱ درصد است (جدول ۲).

جدول ۱. مهمترین ترکیب شیمیایی موجود در مواد استخراجی محلول در استن ساقه برنج امراللهی

ترکیب شیمیایی *	زمان بازداری (دقیقه)	سطح زیرمنحنی (درصد)
ان- بوتیل فرمامید	۴/۱۵۰	۶۵/۷۹
تری متیلن اکسید	۴/۲۲۰	۲۶/۵۰
بنزن	۵/۶۱۷	۰/۴۵
۴- هیدروکسی – ۴- متیل -۲ – پنتانون	۹/۷۱۲	۲/۹۹
متیل اتیل – بنزن	۱۲/۴۷۸	۰/۷۰
دودکان	۲۰/۳۲۱	۰/۳۱
تترادکان	۲۵/۰۶۳	۰/۳۳
۱-۲- بنزن دی کربوکسیل اسید	۴۶/۸۷۰	۲/۹۴

*اطلاعات مندرج در جدول فوق مربوط به شکل (۱) است.



شکل ۱. کروماتوگرام گازی مواد استخراجی حاصل از ارقام مختلف ساقه برنج

جدول ۲. مهمترین ترکیب شیمیایی موجود در مواد استخراجی محلول در استن ساقه برنج هاشمی

ترکیب شیمیایی*	زمان بازداری (دقیقه)	سطح زیرمنحنی (درصد)
اسید استیک	۴/۸۶۱	۱۲/۶۲
بنزن	۵/۷۰۴	۱۱/۳۹
۴- هیدروکسی – ۴- متیل -۲ – پنتانون	۹/۷۶۴	۴۶/۷۵
بنزالدئید	۲۴/۱۲۱	۴/۰۹
تترادکان	۲۵/۰۵۷	۲/۱۱
وانیلین	۲۵/۲۵۳	۹/۹۵
ان- هگزادکانوئیک اسید	۳۵/۵۹۷	۷/۷۲
۱-۲- بنزن دی کربوکسیل اسید	۴۶/۸۵۹	۵/۳۸

*اطلاعات مندرج در جدول فوق مربوط به شکل (۱) است.

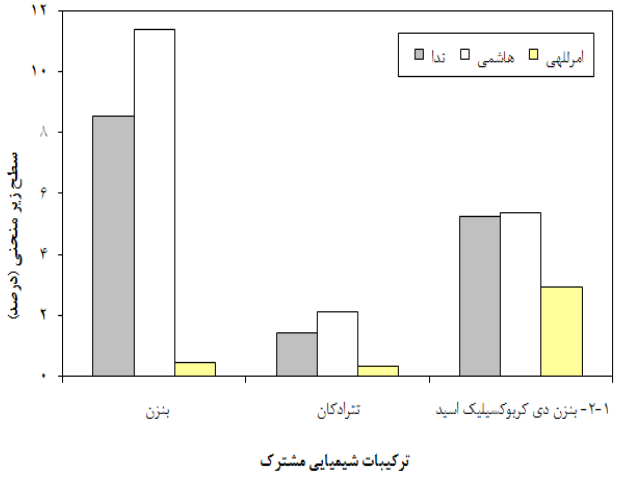
ساقه برنج ندا دارای بیشترین ترکیب شیمیایی نسبت به سایر ارقام برنج بود که فراوان‌ترین ترکیب مربوط به ۲-پنتانون با سطح زیرمنحنی ۳۸/۸۱ درصد، ان–هگزا دکانوئیک اسید با سطح زیرمنحنی ۱۷/۴۱ درصد و بنزن با سطح زیرمنحنی ۸/۵۳ درصد می‌باشد. کمترین ترکیب مربوط به ترا دکان با سطح زیرمنحنی ۱/۴۴ درصد، ۴-(۳-هیدروکسی-۱-پروپینل) – فنول با مقدار ۱/۸۱ درصد می باشد (جدول ۳).

جدول ۳. مهمترین ترکیب شیمیایی موجود در مواد استخراجی محلول در استن ساقه برنج ندا

ترکیب شیمیایی*	زمان بازداری (دقیقه)	سطح زیرمنحنی (درصد)
اسید استیک	۴/۷۶۸	۲/۷۲
بنزن	۵/۶۹۸	۸/۵۳
۴- متیل - ۳- پنتن – ۲ - وان	۸/۵۲۲	۱/۹۳
۲- پنتانون	۹/۷۷۰	۳۸/۸۱
تترادکان	۲۵/۰۶۳	۱/۴۴
۱- دودکانامین	۲۷/۵۲۳	۵/۶۱
۱- هگزانول	۳۱	۲/۴۴
۴- (۳- هیدروکسی-۱- پروپینیل)- فنول	۳۲/۰۶۲	۱/۸۱
۶ و ۱۰و ۱۴ – تری متیل - ۲- پنتادکانون	۳۳/۷۴۹	۲/۸۳
ان- هگزادکانوئیک اسید	۳۵/۶۰۳	۱۷/۴۱
۲- متیل پروپیل - بنزن	۳۸/۲۵۴	۱/۹۶
۹ و ۱۲ – اکتادکادنوئیک اسید	۳۸/۴۲۴	۶/۲۷
هگزادکانوئیک اسید، ۲- پروپنیل استر	۴۲/۳۱۹	۲/۹۷
۱-۲- بنزن دی کربوکسیلک اسید	۴۶/۸۵۹	۵/۲۶

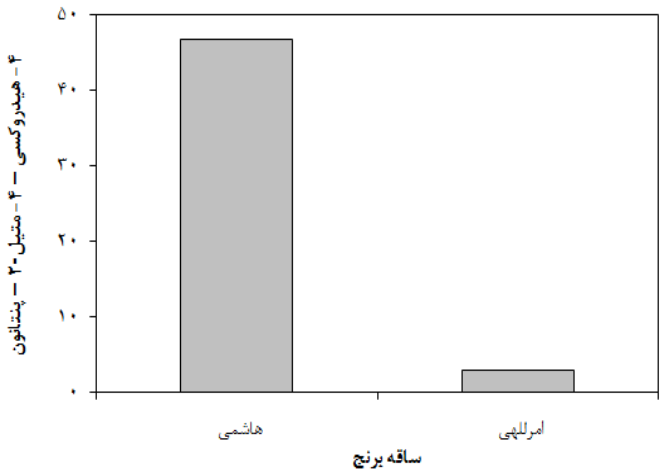
*اطلاعات مندرج در جدول فوق مربوط به شکل (۱) است.

ترکیب بنزن، تترا دی کان، ۱-۲-بنزن دی کربوکسیلک اسید در ساقه سه رقم برنج هاشمی، ندا و امراللهی مشترک است که درصد بسیار کمی از کل ترکیبات مواد استخراجی در هر یک از ساقه‌های برنج یاد شده را تشکیل می‌دهد. مقدار درصد بنزن در ترکیب ندا ۸/۵۳ درصد، در هاشمی ۱۱/۳۹ درصد و در رقم امراللهی ۰/۴۵ درصد است. مشاهده گردید که میزان سطح زیرمنحنی ترکیب بنزن در رقم هاشمی نسبت به ساقه برنج با رقم‌های ندا و امراللهی بیشتر است. در مورد تترا دکان مشاهده شد که میزان سطح زیرمنحنی این ترکیب در رقم هاشمی بیشتر از رقم‌های امراللهی و ندا است. میزان سطح زیرمنحنی تترا دکان در رقم ندا ۱/۴۴ درصد، رقم هاشمی ۲/۱۱ درصد و رقم امراللهی ۰/۳۳ محاسبه گردید. همچنین ترکیب ۱-۲-بنزن دی کربوکسیلک اسید در رقم هاشمی، ۵/۳۸ درصد نسبت به رقم امراللهی (۲/۹۴ درصد) و رقم ندا (۵/۲۶ درصد) بیشتر است (شکل ۲).



شکل ۲. ترکیبات مشترک موجود در مواد استخراجی سه ارقام مختلف برنج هاشمی، ندا و امراللهی

یک ترکیب شیمیایی مشترک در مواد استخراجی ساقه برنج با دو رقم امراللهی و هاشمی به نام ۴-هیدروکسی-۴- متیل-۲-پنتانون وجود داشت. مقدار سطح زیرمنحنی ترکیب ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانون در رقم هاشمی بیشتر از رقم امراللهی است. به طوری که میزان این ترکیب در رقم هاشمی با مقدار ۴۶/۷۵ بیشتر از رقم امراللهی با مقدار ۲/۹۹ درصد است (شکل ۳).

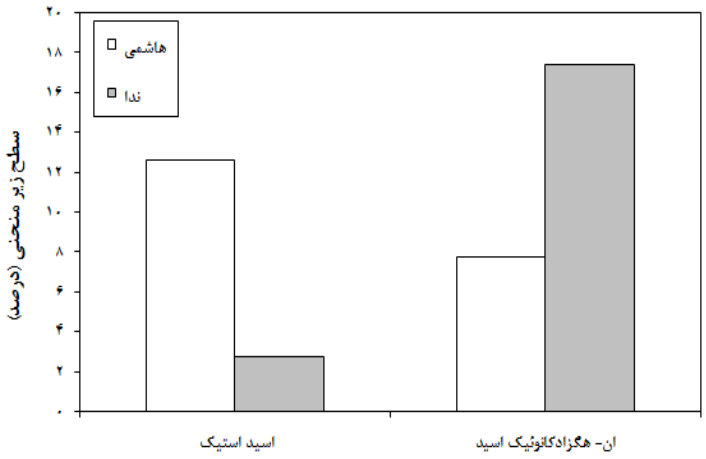


شکل ۳. ترکیبات مشترک موجود در مواد استخراجی ارقام مختلف برنج امراللهی و هاشمی

اسید استیک و ان-هگزادکانوئیک اسید ترکیبات شیمیایی مشترک موجود در مواد استخراجی ساقه‌های برنج ندا و هاشمی هستند که میزان n-هگزادکانوئیک اسید در رقم هاشمی در مقایسه با رقم ندا کمتر است، به طوری که سطح زیرمنحنی آن در رقم هاشمی ۷/۷۲ درصد و در رقم ندا ۱۷/۴۱ درصد محاسبه گردید. همچنین مقدار اسید استیک موجود در مواد استخراجی

ساقه برنج ندا با سطح زیرمنحنی ۲/۷۲ درصد بیشتر از سطح زیرمنحنی ساقه برنج هاشمی (۱۲/۶۲) بوده است.

در نهایت هیچ ترکیب مشترکی در مواد استخراجی ساقه‌های برنج امراللهی و ندا مشاهده نشده است (شکل۴).

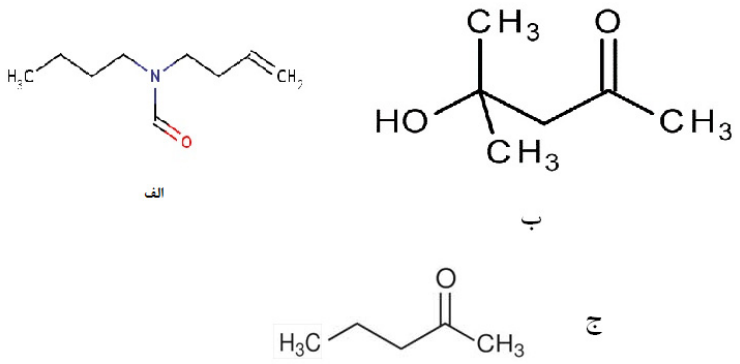


شکل ۴. ترکیبات مشترک موجود در مواد استخراجی ارقام مختلف برنج ندا و هاشمی

بحث و نتیجه‌گیری

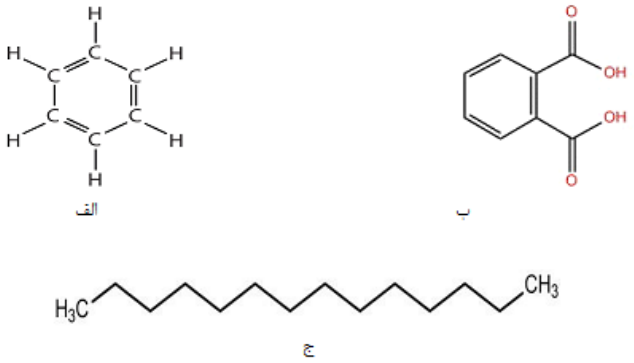
این پژوهش با هدف شناسایی و مقایسه ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه سه رقم برنج هاشمی، امراللهی و ندا در شالیزارهای مازندران انجام شد. نتایج مربوط به کروماتوگرام‌های دستگاه GC/MS نشان داد که ۱۵ ترکیب در رقم ندا و ۸ ترکیب در ارقام برنج امراللهی و هاشمی وجود داشت. مقایسه کروماتوگرام‌ها نشان داد که فراوان‌ترین ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه برنج با رقم‌های امرالهی، هاشمی و ندا به‌ترتیب مربوط به ان- بوتیل فرمامید، ۴- هیدروکسی-۴- متیل-۲- پنتانون و ۲- پنتانون است. سه ترکیب بنزن، تترادکان و ۱-۲ بنزن دی کربوکسیلک اسید ترکیبات مشترک در ساقه سه رقم برنج مورد مطالعه بود. به طوری که مقادیر سه ترکیب اخیر در رقم هاشمی نسبت به سایر ارقام بیشتر بود.

علاوه بر سه ترکیب یاد شده، ترکیب ۴-هیدروکسی-۴-متیل-۲-پنتانون در رقم‌های امراللهی و هاشمی مشترک بوده که درصد این ترکیب در رقم هاشمی بیشتر از رقم امراللهی است. همچنین دو ترکیب اسید استیک و ان-هگزادکانوئیک در ارقام هاشمی و ندا مشترک می‌باشد و ترکیب مشترک در مواد استخراجی ساقه برنج با ارقام امرللهی و ندا وجود نداشته است (شکل‌های ۵ و ۶).



شکل ۵. مهمترین ترکیبات شیمیایی موجود در مواد استخراجی ساقه‌های مختلف برنج: - بوتیل فرمامید (الف)، - هیدروکسی - ۴- متیل- ۲- پنتانون (ب) و ۲- پنتانون (ج)

نتایج نشان داد که برخی از این ترکیبات غیرقطبی و عمدتا شامل ترکیبات آلی اسیدهای چرب و ترکیبات رزینی می باشند که در آب نامحلول هستند. این ترکیبات بسته به نوع مصرف ساقه‌های لیگنوسلولزی برنج می‌توانند اثرات منفی یا مثبتی روی کاربردهای صنعتی آن داشته باشند. در این ارتباط بنزن با فرمول شیمیایی C_6H_6 یک محصول فرعی هیدروکربنی است که به‌عنوان حلال و ماده خام در صنایع مختلف از جمله صنعت رنگ-سازی، پلاستیک، چرم‌سازی، نایلون، نقره‌کاری و غیره کاربرد دارد (Scherer *et al*., 1998).



شکل ۶. فرمول شیمیایی ترکیبات مشترک در ساقه‌های برنج: بنزن (الف)، ۲-۱ بنزن دی کربوکسیلک اسید (ب) و تترادکان (ج)

با توجه به کروماتوگرام‌های گازی، آلکان‌ها درصد زیادی از کل ترکیبات غیرقطبی محلول در استن ساقه‌های برنج را تشکیل می‌دهند. فراوان‌ترین این ترکیبات آلکان‌های سبک تا نسبتا سنگین هستند که می‌توان ترکیبات دکان، دودکان و تترادکان را در این خصوص نام برد. تترادکان با فرمول مولکولی $C_{14}H_{30}$ هیدروکربنی اشباع از خانواده آلکان‌ها، مایعی بیرنگ و قابل احتراق است که نقش حلال را دارد. از ترکیبات اسیدهای آلی شناسایی شده موجود در سه ارقام مختلف برنج، ۱-۲ بنزن دی کربوکسیلک اسید با فرمول شیمیایی $C_8H_6O_4$ می‌باشد (هاشمی و همکاران، ۱۳۹۳). در صنایع تولید خمیر کاغذ به روش‌های اسیدی، انحلال کم

این ترکیبات در محیط اسیدی، مشکلاتی را در تولید خمیر و کاغذ ایجاد می‌کند که مهمترین آنها مشکل قیر (Pitch) در تولید کاغذ است. در این حالت، این ترکیبات از طریق پلیمر شدن، ترکیبات تیره رنگ و سنگینی را ایجاد می‌کنند که به صورت لکه‌های سیاه در کاغذ تولیدی دیده می‌شوند (Vaysi, 2011).

منابع

الهقلی‌پور، م.، عبادی، ا.ا. و صالحی، م. (۱۳۸۳) بررسی تنوع ژنتیکی و طبقه‌بندی ارقام مختلف برنج. مجله علوم کشاورزی، ۳۵(۴): ۹۷۳-۹۸۱.

گلبابایی، ف.، حسین‌خانی، ح.، حاجی‌حسنی، ر. و رشنو، ا. (۱۳۹۲) بررسی ویژگی‌های چوب سیمان تهیه شده از پسماندهای کشاورزی. مجله تحقیقات علوم چوب و کاغذ، ۲۸(۳): ۵۸۳-۵۹۶.

مشکور، م. و سرابیان، ا. (۱۳۹۱) مقایسه مورفولوژی الیاف و ترکیبات شیمیایی ساقه برنج. مجله چوب و جنگل، ۱۸(۳): ۱۸۵-۱۹۰.

هاشمی، پ.، هاشمی، پ. و طبری، ا. (۱۳۹۳) شناسایی ترکیبات شیمیایی مواد استخراجی موجود در ساقه تنباکو با استفاده از طیف سنجی جرمی- کروماتوگرافی گازی. مجله تحقیقات چوب و کاغذ ایران، ۲۹(۱): ۶۶-۵۷.

Adams, R.P. (1995) Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry (1st Ed.). Allured Publishing Co., Illinois, USA. ISBN, 0-931710-42-1.

Alén, R. (2000) Structure and chemical composition of wood, in Forest Products Chemistry. In: P. Stenius (Ed.). FAPET/TAPPI, Helsinki, pp: 11–57.

Hillis, W.E. and Sumimoto, M. (1989) Effect of extractives on pulping in natural products of woody plants II. J. W. Rowe (Ed.). Springer-Verlag, Berlin. pp. 880-920.

Kiaei, M. (2014) Investigation on biometrical properties and mineral content of rice residues and its application in pulp and paper production. Advances in Environmental Biology, 8(13): 952-959

Kiaei, M. and Tajik, M. (2013) Identification of Acetone Extractable Component from Iranian Elm (*Ulmus glabra* huds) Wood. Lignocellulose, 2(2): 363-368.

Kiaie, M. and Veylaki, M. (2011) Biometry features in three types of rice residues. Middle-East Journal of Scientific Research, 9(3): 367-371.

Kovats, E. (1958) Characterization of organic compounds by gas chromatography, Part 1. Retention, indices of aliphatic halides, alcohols, aldehydes, and ketones, Helvetica Chimica Acta, 41(1958): 1915-1932.

Scherer, G., Renner, T. and Meger, M. (1998) Analysis and evaluation of Trans, trans-muconic acid as a biomarker for benzene exposure. Journal of Chromatography, 717(1998): 179-199.

TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). (1994) Tappi Test Methods. Tappi press, Atlanta.

Vaysi, R. (2011) Identification of the extractives chemical compounds in kiwi residues by GC/MS methods. Asian Journal of Chemistry, 23(11): 5153-5154.

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(4): 397-411.

Identification of Chemical Compounds in Three Rice Cultivars Using GC/MS

Majid Kiaei[1]*, Ramin Vaysi[2]

1) Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran. *Corresponding Authors Email Address: mjd_kia59@yahoo.com
2) Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran.

Date of submission: 2016/11/08 Date of Acceptance: 2016/12/10

Abstract

In this study, chemical compounds in the extractives of three rice cultivars (Hashemi, Amrollahi, and Neda) in Mazandaran province were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The milled rice stems were prepared and extracted based on TAPPI standard. The results showed that 8 chemical compounds were identified for Amrollahi and Hashemi cultivars and 4 chemical compounds for Neda cultivar. The most abundant chemical compounds measured in extractives of Amrollahi, Hashemi, and Neda cultivars were N-butyl-formamide, 4-hydroxy-4-methyl-2-pantanone and 2-pantanone, respectively. Three compounds of Benzene, Tetradecane and 1-2-Benzendicarboxylic acid were common compounds in the rice cultivars studied. The amount of the 3 recent compounds in Hashemi were higher than other cultivars. In addition to three mentioned compounds, the combination of 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone was common in Amrullahi and Hashemi cultivars, so that the percentage of this compound in Hashemi cultivar was more than Amrollahi cultivar. Acetic acid and N-Hexadecanoic acid are also common in Hashemi and Neda cultivars. There was no common composition in extractives of rice stems with Amrollahi and Neda cultivars.

Keywords: Chemical compounds, GC/MS spectroscopy, Rice stem.