



## FTIR-ATR spectroscopy: The method for identifying and separating the fibers of non-woody plants such as flax, hemp, kenaf and cotton

Mohadeseh Hosseini Someah<sup>1\*</sup>, Mehrnaz Azadi Boyaghchi<sup>2</sup>, Kambiz Pourtahmasi<sup>3</sup>, Maryam Afsharpour<sup>4</sup>, Samad Nejad Ebrahimi<sup>5</sup>

- 1- Corresponding author, PhD Conservation Department, Art University of Isfahan, Iran. Email: [m.h.somea@gmail.com](mailto:m.h.somea@gmail.com)
- 2- Conservation Department, Art University of Isfahan, Iran
- 3- Professor, Department of wood and paper science and technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture & Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran
- 4- Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
- 5- Phytochemistry Department, Shahid Beheshti University of Tehran, Iran

Received: April 2024

Accepted: December 2024

### Abstract

**Problem definition and objectives:** The Non-woody plant fibers such as Flax, Hemp, and Kenaf are always investigated due to their morphological similarities and sometimes variable values obtained from microchemical tests. This study aims to evaluate the chemical composition ratio between the amounts of lignin, cellulose, and organic compounds and to investigate the differences between wood and bast fibers, bast fibers, and lignin extracted from flax, hemp, and kenaf and cotton fibers.

**Methodology:** For this purpose, in addition to library studies, laboratory and instrumental methods were also used. Four flax, hemp, kenaf, and cotton plants were collected from different regions of Iran and were classified and tested in four groups: a) stem (total wood and bast fibers), b) bast fibers, c) lignin, and d) cotton fibers. To obtain lignin from three flax, hemp, and kenaf plants, wood flour was prepared using the MWL method. These flours were extracted separately with a dioxane:water solution (V/V 1:9, mL/g 10) containing 0.2 M/L HCL in 3 stages for 24h by immersion method at 40 °C in a shaker. The solution was concentrated after filtration in a vacuum environment at 60 °C to a volume of 20 mL. The precipitated lignin was washed several times with distilled water, first in an oven at 60 °C and then in a freeze dryer. Finally, all four groups were examined using FTIR-ATR spectroscopy method and compared with the Garside diagram.

**Results:** The findings from the FTIR-ATR method have shown the same structures for the four plants above. But there is only the intensity factor in these compounds that shows their difference. Therefore, the ratio of the intensity values of the aromatic vibrations of the C=C bonds of lignin in the region of 1595 cm<sup>-1</sup> to the intensity values of the vibrations of the ether glyoxyde bonds C-O-C in the region of 1105 cm<sup>-1</sup>, which are representative of polysaccharides (abundant amount of cellulose), and the intensity of the C-H stretching vibrations in the region of 2900 cm<sup>-1</sup>, which is representative of all organic materials, was evaluated. The study of the ratio of lignin to the amount of cellulose and the same amount of lignin to the amount of organic compounds in the fibers of

flax, hemp, kenaf and cotton plants determines unique points for each plant that are separate even with the amounts of bast fibers separated from the stems of flax, hemp and kenaf plants and have an upper trend along the diagonal axis. So that the fibers with the lowest amount of lignin are closer to the center of intersection of the two axes and have a lower height from the two horizontal and vertical axes and are observed among cotton fibers and flax bast fibers. On the other hand, with increasing height from the two axes, the amount of lignin increases and the plant fibers move more towards lignification, which is observed in the kenaf stem and its bast fibers. The points on the graph show that the decrease in the amount of lignin of the bast fibers is relative to the total stem fibers (wood fiber + skin + companion cells) of each plant, and only the bast fibers of the kenaf plant do not follow this rule and show a higher amount of lignin compared to the small amounts of cellulose and organic compounds equal to this plant. Also, the amounts of lignin-rich extracts in each plant produce specific and distinct points from each plant, which are in order from the lowest to the highest amount of lignin for cotton, flax, hemp, and finally kenaf.

**Conclusion:** The results show that there are few differences between cellulose fibers of flax, hemp, and kenaf in these two destructive and non-destructive methods. however, the comparison between the ratio of lignin absorption intensity to organic compounds and the ratio of lignin absorption intensity to cellulose in the ATR method for each plant, including the total stem fibers, bast fibers, fiber from the seed (cotton), and lignin-rich extract belonging to each plant gives a separate point that is distinct from each other. Therefore, this non-destructive spectroscopic method can be used to identify and separate fibers of flax, hemp, kenaf, and cotton plants.

**Keywords:** FTIR-ATR, Non-Woody plants fibers, Flax, Hemp, Kenaf, Cotton.

## طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز روشی برای شناسایی و تفکیک الیاف گیاهان غیرچوبی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه

محدثه حسینی صومعه<sup>۱</sup>، مهرانز آزادی بویاچی<sup>۲</sup>، کامبیز پورطهماسی<sup>۳</sup>، مریم افشارپور<sup>۴</sup>، صمد نژاد ابراهیمی<sup>۵</sup>

۱- نویسنده مسئول، دکتری مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران. پست الکترونیک: [m.h.somea@gmail.com](mailto:m.h.somea@gmail.com)

۲- دانشیار، گروه مرمت آثار، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران.

۳- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۴- دانشیار، گروه شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۵- استادیار، گروه فیتوشیمی، پژوهشگاه گیاهان و مواد اولیه دارویی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

تاریخ پذیرش: دی ۱۴۰۳

تاریخ دریافت: فروردین ۱۴۰۳

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** الیاف گیاهان غیرچوبی کتان، شاهدانه و کنف به دلیل شباهت‌های مورفولوژیکی (ریخت‌شناسی)، بیومتری و مقادیر مشابه کمی و بعضاً متغیر حاصل از آزمایشات میکروشیمیایی همواره مورد بحث و بررسی هستند. این پژوهش بر آن است تا نسبت ترکیبات شیمیایی میان مقادیر لیگنین، سلولز و ترکیبات آلی را ارزیابی و تفاوت میان فیبرهای چوبی و پوستی، فیبرهای پوستی و لیگنین استخراج شده از الیاف گیاهان کتان، شاهدانه و کنف و پنبه را امکان‌سنجی نماید.

**مواد و روشها:** برای این منظور، علاوه بر مطالعات کتابخانه‌ای از روش‌های آزمایشگاهی و دستگاهی نیز استفاده شد. چهار گیاه کتان، شاهدانه، کنف و پنبه از مناطق مختلف ایران جمع‌آوری شد و در چهار گروه: الف) ساقه (مجموع فیبرهای چوبی و پوستی)، ب) الیاف پوستی جدا شده، ج) لیگنین و د) الیاف دانه پنبه از این گیاهان دسته‌بندی و مورد آزمون قرار گرفت. برای تهیه لیگنین حاصل از سه گیاه کتان، شاهدانه و کنف از روش چوب آسیاب شده (MWL) آرد چوب تهیه گردید. این آزدها به طور مجزا با محلول دی‌اکسان: آب (۱:۹ V/V)، حاوی کلریدریک اسید (M/L ۰/۲ طی ۳ مرحله ۲۴h به روش غوطه‌وری در دمای ۴۰°C در شیکر استخراج گردید. محلول حاصل پس از فیلتراسیون در محیط خلاء و در دمای ۶۰°C تا حجم ۲۰ mL تغلیظ گردید. لیگنین رسوب شده، پس از چندین بار شستشو با آب مقطر ابتدا در آون با دمای ۶۰°C و سپس با خشک‌کن انجمادی خشک شد. در نهایت هر چهار گروه با استفاده از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و همزمان روش غیرتخریبی طیف‌بینی بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR) به لحاظ کمی و کیفی بررسی و با نمودار گارسید مقایسه شدند.

**نتایج:** یافته‌های حاصل از روش دستگاهی FTIR-ATR ساختارهای یکسانی برای چهار گیاه فوق‌الذکر ظاهر نموده‌اند. اما تنها عامل شدت در این ترکیبات وجود دارد که تفاوت آنان را نشان می‌دهد. بنابراین نسبت کسرهای حاصل از مقادیر شدت ارتعاشات آروماتیکی پیوندهای C=C لیگنین در ناحیه ۱۵۹۵ cm<sup>-1</sup> به مقادیر شدت ارتعاشات پیوندهای اتیری گلوکسید C-O-C در ناحیه ۱۱۰۵ cm<sup>-1</sup> که نماینده پلی‌ساکارید (مقدار فراوان سلولز) هستند و میزان شدت ارتعاشات کششی C-H در ناحیه ۲۹۰۰ cm<sup>-1</sup> که نماینده همه مواد آلی است ارزیابی شد. بررسی نسبت لیگنین به میزان سلولز و همین مقدار لیگنین به نسبت ترکیبات آلی موجود در الیاف گیاهان کتان، شاهدانه، کنف و پنبه نقاط منحصر به فردی را برای هر گیاه تعیین می‌نماید که حتی با مقادیر فیبرهای پوستی جدا شده از ساقه گیاهان کتان، شاهدانه و کنف نیز مجزا هستند و در راستای محور مورب روندی صعودی را دارند. به طوری که الیاف با کمترین میزان لیگنین به مرکز تقاطع دو محور نزدیک‌تر و ارتفاع کمتری از سطح دو محور افقی و عمودی دارند و در میان الیاف پنبه و الیاف پوستی کتان مشاهده

می‌شود. از طرف دیگر با افزایش ارتفاع از سطح دو محور، میزان لیگنین افزایش یافته و بیشتر به سمت چوبی شدن الیاف گیاهی پیش می‌رود که در ساقه کنف و الیاف پوستی آن مشاهده می‌گردد. آنچه نقاط روی نمودار نشان می‌دهند، کاهش مقدار لیگنین در میان الیاف پوستی، نسبت به مجموع فیبرهای ساقه (فیبر چوبی + پوستی + سلول‌های همراه) هر گیاه است و تنها الیاف پوستی گیاه کنف از این قانون تبعیت نکرده و مقدار لیگنین بیشتر را نسبت به مقادیر اندک سلولز و ترکیبات آلی برابر با این گیاه را نشان می‌دهند. همچنین مقادیر عصاره‌های غنی از لیگنین در هر گیاه نقاط مشخص شده و متمایزی را از هر گیاه حاصل می‌آورد که به ترتیب از کمترین تا بیشترین مقدار لیگنین برای پنبه، کتان، شاهدانه در نهایت کنف است.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان می‌دهند که تمایزات اندکی میان ترکیبات شیمیایی الیاف مشابه در یک گروه، مانند الیاف سلولزی پوستی کتان، شاهدانه و کنف در این دو روش تخریبی و غیر تخریبی وجود دارد؛ اما مقایسه میان نسبت شدت جذب‌های لیگنین به ترکیبات آلی و نسبت شدت جذب لیگنین به سلولز در روش دستگاهی ATR برای هر گیاه اعم از مجموع فیبرهای ساقه، فیبر پوستی، فیبر حاصل از دانه (پنبه) و عصاره غنی از لیگنین متعلق به هر گیاه، نقطه‌ای مجزا را می‌دهد که از یکدیگر متمایز هستند؛ بنابراین این روش طیف‌سنجی غیر تخریبی می‌تواند در شناسایی و تفکیک الیاف گیاهان کتان، شاهدانه، کنف و پنبه مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، گیاهان غیرچوبی، کتان، شاهدانه، کنف، پنبه.

## مقدمه

کتان، شاهدانه و کنف جزء گیاهان دولپه‌ای غیرچوبی قرار دارند که به‌طور عمده الیاف پوستی آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. الیافی که نرم و انعطاف‌پذیرتر از سایر الیاف گروه‌های برگ و میوه هستند. الیاف گروه پوست (لیف نرم) از الیاف برگ (لیف سخت) به‌واسطه ساختار شیمیایی‌شان قابل تفکیک می‌باشند. لیف‌های سخت دارای لیگنین سنگین‌تر و بیشتری در دیواره‌های الیاف خود هستند و به همین علت سخت‌تر و غیرقابل انعطاف‌تر هستند (مانند مقایسه میان الیاف پوستی شاهدانه و الیاف برگ در سیسال). همچنین در مقایسه میان الیاف گروه پوست، لیف‌های کنف و چتایی (جوت) نسبت به لیف‌های کتان و شاهدانه از انعطاف کمتری برخوردار می‌باشند [۱]. کتان یکی از باستانی‌ترین کشت‌های ایران است [۲] و سابقه تاریخی و مناطق جغرافیایی کشت در جنوب غربی ایران را دارد [۳]. از شاهدانه در قرن پنجم ه.ق (۱۱ م) در سمرقند استفاده شده است [۴]. ساقه ماده این گیاه، ضخیم‌تر، کوتاه‌تر و دوره زندگی طولانی‌تری نسبت به گیاه نر شاهدانه دارد [۵]. کنف در مکان‌های جغرافیایی همچون گرگان، مازندران و گیلان کاشته شده است [۶] و به نظر می‌رسد الیاف این گیاه به سبب زمختی و درشتی

رشته‌های الیافش در صنعت کشتی‌سازی و در تهیه طناب‌های آن کاربرد داشته است [۷]. پنبه در دوره ساسانیان وجود داشته و در دایرة‌المعارف عهد ساسانی " بُندَهش " یا " بُنْدَهشِن " از آن سخن گفته شده و از هند به ایران آمده است. ابن وحشیه در اوایل قرن دهم میلادی (قرن چهارم ه.ق) از آن بسیار سخن گفته است زیرا در این قرن تقریباً در تمام نقاط قلمرو اسلامی وجود داشته است [۸]. همه الیاف گیاهی دارای ساختار سلولی و متشکل از مقادیر فراوان سلولز، به همراه همی‌سلولز، پکتین، لیگنین و سایر مواد جزئی مانند؛ آب، پروتئین باقیمانده، موم‌ها و رنگ‌دانه‌ها و مواد معدنی هستند. سلولز اصولاً رشته‌ای شکل بوده که در دیواره‌های سلولی الیاف یافت می‌شود و ساختار کریستالی در هم آمیخته با مناطق آمورف را دارد. همی‌سلولزها از جمله پلی‌ساکاریدهای ناهمگن هستند که مسیر بیوسنتز آن‌ها با مسیر بیوسنتز سلولز متفاوت است و همچون سلولز به‌عنوان ماده ساختمانی در دیواره سلول عمل می‌کنند [۹].

روش‌های تجزیه‌ای مختلفی برای مطالعه ترکیب شیمیایی و ساختاری الیاف استفاده شده است، مانند؛ تجزیه و تحلیل کروماتوگرافی گازی قندهای مشتق شده که با این حال، نمونه‌های زیادی مورد نیاز است و زمان و هزینه‌های زیادی برای انجام چنین آزمایش‌هایی صرف

### نمونه الیاف گیاهی

چهار نمونه از الیاف گیاهی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه به ترتیب از دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده فیتوشیمی دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده چوب و کاغذ دانشگاه کشاورزی کرج و پنبه از شهرستان تربت حیدریه استان خراسان رضوی تهیه شد. الیاف از کل ساقه (مجموع فیبرهای چوبی و پوستی) کتان (F)، شاهدانه (H) و کنف (K)، الیاف پوستی جدا شده از گیاهان کتان (bf)، شاهدانه (bh) و کنف (bk) و عصاره غنی از لیگنین حاصل از این سه گیاه کتان (Ligf)، شاهدانه (Lig H) و کنف (Lig K) به روش یورکمن (MWL) که تاکنون نمایانگر لیگنین موجود در چوب شناخته شده است و متداول ترین لیگنین ها برای مطالعات ساختاری هستند [۱۳] و [۱۴] فراهم شدند.

### روش آنالیز با طیفسنجی FTIR-ATR

طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریجه مجهز به طیفبینی بازتاب کلی تضعیف شده (FTIR-ATR) جهت مطالعه ساختار الیاف گیاهی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه استفاده شد. برای این منظور از دستگاه FTIR Spectrometer مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker آلمان در دانشگاه هنر تهران، با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به روش انعکاس کلی ضعیف شده، استفاده گردید. جهت مقایسه و کاربرد هم زمان دو روش طیفسنجی تخریبی و غیر تخریبی؛ ابتدا نمونه‌های الیاف گیاهی کل ساقه برای آزمون با روش طیفسنجی تخریبی FTIR آماده شدند. برای این منظور آنان ابتدا با برومید پتاسیم (KBr) مخلوط و در دمای آون خشک شدند. نمونه‌ها در هر دو روش در محدوده  $400 \text{ cm}^{-1}$  الی  $4000 \text{ cm}^{-1}$  مورد آنالیز قرار گرفتند و طیف‌ها حاصل  $32 \text{ cm}^{-1}$  پیمایش  $4 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شدند. در روش غیر تخریبی ATR سه دسته نمونه الف) الیاف کل ساقه (مجموع فیبرهای چوبی، پوستی و سلول‌های همراه)، ب) فیبرهای پوستی (مجزا) و ج) لیگنین استخراج شده با روش (MWL) از سه گیاه غیرچوبی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه مستقیماً بر روی سطح کریستال از جنس الماس با قطر حدود  $2 \text{ mm}$  قرار گرفت و با یک گیره پیچ‌دار محکم شد تا کاملاً روی سطح مماس شود. پس از هر آنالیز، دستگاه کالیبره شده و

می‌شود [۱۰]. در این میان طیفسنجی‌های ارتعاشی از جمله طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریجه معمولی (FTIR)<sup>۱</sup>، رامان و طیفسنجی دقیق نمایی بازتاب کلی (ATR)<sup>۲</sup> برای مطالعه الیاف نساجی و نه تنها برای شناسایی خود الیاف و وضعیت تخریب آن‌ها، بلکه برای تأیید عملیات پردازش و رنگ استفاده شده‌اند. این روش‌های طیفسنجی در تشخیص صحیح دسته‌های وسیعی از الیاف طبیعی سلولزی، پروتئینی و بازسازی شده و بسیاری از انواع مختلف الیاف مصنوعی استفاده شده است [۱۱]. طیفسنجی فوریجه مادون قرمز یک آنالیز سریع است که اتصالات گروه‌های عملکردی اجزای دیواره سلولی را از بین نمی‌برد و اطلاعات ساختار را در پیکوگرام<sup>۳</sup> یا حتی فمتوگرام<sup>۴</sup> ماده به دست می‌دهد [۱۰]. در این میان، طیفسنجی مادون قرمز میانی (mid-IR) فناوری ایده‌آلی برای آنالیز مواد شیمیایی است. از این گذشته، طیفسنجی IR تنها روش تحلیلی است که هم عملکرد دمای محیط و هم توانایی نظارت مستقیم بر ارتعاشات گروه‌های عاملی را که ساختار مولکولی را مشخص می‌کنند و سیر واکنش‌های شیمیایی را کنترل می‌کنند، فراهم می‌کند و علیرغم جذابیت آشکار آن، در سال‌های اخیر و خصوصاً در آثار تاریخی کاربرد گسترده‌ای در تجزیه و تحلیل یافته است [۱۲].

از آنجا که شباهت‌های مورفولوژیکی (ریخت‌شناسی)، بیومتری و مقادیر مشابه کمی و متغیر از ترکیبات شیمیایی اصلی در ساختار الیاف این گیاهان مشاهده شده است، این پژوهش قصد دارد تا به بررسی پتانسیل کمی و کیفی روش طیفسنجی FTIR و ATR در تخمین و مقایسه ترکیبات شیمیایی الف) الیاف کل ساقه (مجموع فیبرهای چوبی، پوستی و سلول‌های همراه)، ب) فیبرهای پوستی (مجزا) و ج) لیگنین استخراج شده با روش لیگنین چوب آسیاب شده (MWL) از سه گیاه غیرچوبی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه پردازد و تمایز و تفاوت میان این سه دسته (الف تا ج) را ارزیابی و مقایسه نماید.

### مواد و روش‌های آزمون

<sup>1</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>2</sup> Attenuated total reflectance

<sup>3</sup> Picogram

<sup>4</sup> Femtogram

<sup>5</sup> Milled wood lignin

1-  $2921\text{cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات کششی باندهای C-H سلولز و همی‌سلولز و در پنبه با دو باند پیوسته و با شدت متوسط در نواحی  $1-2917\text{cm}^{-1}$  و  $1-2850\text{cm}^{-1}$  حضور یافته‌اند که بر کشش‌های متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلنی (-CH<sub>2</sub>-) در زنجیره‌های بلند آلکیل دلالت می‌کنند. به‌طور کلی پهنای باندهای کششی C-H از  $1-\text{cm}^{-1}$   $2800-3000$  رخ می‌دهند [۱۸].

حضور باندی نسبتاً باریک در شکل ۱ در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $1736$  پیوندهای C=O را در ترکیب مولکولی کتان نشان می‌دهد. این پیک می‌تواند ناشی از پیوندهای موجود در لیپیدها (وکسها) باشد که احتمال آن ضعیف گزارش شد؛ بنابراین سایر ترکیبات موجود در گیاه کتان که دارای این پیوند باشند از جمله؛ بنیان کربوکسیلیک اسیدها، اترها در پکتین‌ها و فرکانس حاصل از گروه‌های استیل موجود در همی‌سلولزها محتمل‌تر به نظر می‌رسند. این ترکیبات به دلیل داشتن باندهای کششی C=O محدوده  $1-\text{cm}^{-1}$   $1735-36$  طیف جذبی از خود نشان می‌دهند. در الیاف شاهدانه جایجایی قابل‌توجهی در نوار جذبی ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $1740$  به چشم می‌خورد که ناشی از شدت پیک‌های C=O در گروه‌های کربوکسیل در گیاه شاهدانه گزارش شده است [۱۹]. همچنین این پیک همان‌طور که برای گیاه کتان نیز بیان گردید، می‌تواند به ارتعاشات باندهای کششی C=O در لیپیدها (وکسها) متعلق باشد؛ اما احتمال ارتعاشات این گروه‌های عاملی بنابر گزارش‌های در پکتین‌ها قوی‌تر به نظر می‌رسد [۲۰]. در گیاه کنف  $1-\text{cm}^{-1}$   $1739$  باندهای نسبتاً قوی و قابل‌توجهی را نشان داده‌اند که به ترتیب؛ به ارتعاشات کششی باندهای C-H سلولز و همی‌سلولز و حضور گروه‌های C=O در همی‌سلولز و ارتعاشات ناشی از کشش آنان در جذب مربوط می‌گردد. در برخی از گزارش‌های حضور باند در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $1739$  علاوه بر متعلق بودن به باندهای کششی C=O در آلدئیدها و کتون‌ها به اشباع شدن از ترکیبات آلیفاتیک نیز مرتبط شده‌اند [۱۶]. نکته قابل‌توجه عدم حضور نوار جذبی در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $1730$ ، برای الیاف پنبه در مقایسه با سه گیاه دیگر کتان، کنف و شاهدانه است که در شکل ۵ نشان داده شده است. در سایر گزارش‌های محققین نیز، این پیک در الیاف پنبه که مشخصه گروه‌های کربوکسیلات و باندهای کششی C=O ناشی از آنان است گزارش نشده است و این مؤید

شدت نوارهای جذبی از طریق برآورد شاخص‌های مربوط به ساختارهای غیرچوبی گیاهان کتان، کنف، شاهدانه از طریق محاسبه فاکتورهای اصلی مربوط به تغییرات پلی ساکاریدها، لیگنین و سایر ساختارها مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت تعیین نقاط دقیق شدت طول‌موج‌های حاصله از نرم‌افزار OMNIC استفاده شد. نقاط حاصل شده در نرم‌افزار Origin Pro ترسیم و با یکدیگر مقایسه شدند.

## نتایج و بحث

### نتایج طیف‌سنجی FTIR

آنالیز طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه نوارهای قوی تیز و گاهی پهن در محدوده‌های مشخص را نشان می‌دهند که به لحاظ کیفی ترکیبات مولکولی را تعیین می‌کنند. در طیف‌سنجی گیاه کتان، شدت باند قوی در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $3417$  متعلق به ارتعاشات کششی باندهای O-H سلولز و همی سلولز است. هر چند که این پیک از محدوده طول‌موج  $1-\text{cm}^{-1}$   $3400-3345$  متعلق به حضور گروه‌های هیدروکسیل گزارش شده در گیاهان غیرچوبی فراتر رفته است [۱۵] و [۱۶] و به محدوده گروه‌های عاملی O-H الکلی در چوب‌ها ( $1-\text{cm}^{-1}$   $3450-3400$ ) نزدیک‌تر شده است (شکل ۱). محدوده این ارتعاشات برای الیاف شاهدانه با شدت قوی در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $3430$ ، برای الیاف کنف با گستره باند نوار جذبی پهن در محدوده  $\text{cm}^{-1}$   $33831-3419$  و در الیاف پنبه باندی پهن و قوی در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $3423$  ظاهر نموده است. نوار جذبی باریک در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $2851$  در کتان با جایجایی اندک از محدوده  $1-\text{cm}^{-1}$   $2850$  مشخصه لیپیدها است و بنا به گزارش‌های محققین، فقط انواعی از لیپیدها (وکس، چربی) هستند که دارای ارتعاشات متقارن CH<sub>2</sub> در این ناحیه هستند. اگرچه باند C=O در لیپیدها نیز وجود دارد و در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $1732$  پیک می‌دهد، اما به نظر می‌رسد که این ترکیب در سایر ترکیبات کلیدی الیاف ساقه کتان نیز وجود دارند و تنها پیک مختص به لیپیدها همان پیک ظهور یافته در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $2850$  می‌باشد که تجمع موم (وکس‌های) بافت پاراننشیمی دسته‌جات الیاف گیاهی کتان در سطح ساقه و بافت اپیدرمال را نشان می‌دهد [۱۷]. این نوار جذبی مختص گروه‌های C-H آلکیل در شاهدانه در ناحیه  $1-\text{cm}^{-1}$   $2919$ ، در کنف با اندکی شیفت در ناحیه

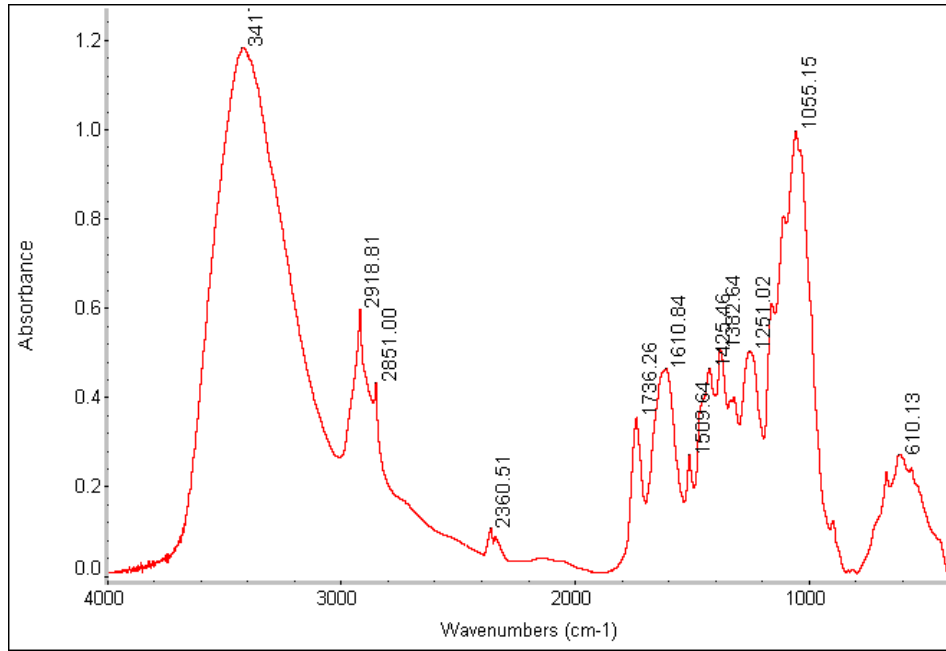
عدم وجود یا مقدار اندک همی سلولز در گیاه پنبه می‌باشد. حضور مولکول آب و یا کشش‌های نامتقارن ناشی از کربوکسیلات‌ها در محدوده  $1630-1650 \text{ cm}^{-1}$  پیک خواهند داشت [۱۸] که در نمونه حاضر در ناحیه  $1 \text{ cm}^{-1}$   $1636$  ظاهر شده است. در دسته‌جات الیاف کتان که دارای گروه‌های پکتین نزدیک به هم‌اند و پکتین یک هتروپولی ساکارید متشکل از ۱ و ۴ واحد به هم پیوسته از  $D-\alpha$  گالاکترونیك اسید با نسبت‌های مختلفی از متیل اتری شده و با زنجیره‌های به هم پیوسته جانبی مختلف می‌باشد، نمک کلسیم  $Ca^{+2}$  پلی  $D-\alpha$  گالاکترونیك اسید (نمک کلسیم اسید پکتیک) نیز در طیف جذبی پیک خواهد داشت که در نمونه کتان مطالعاتی، در نواحی  $1425$  و  $1610 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. هر چند که برخلاف گزارش‌های این باندها برای الیاف خام گیاه کتان گزارش نشده‌اند؛ زیرا نوارهای جذبی در این ناحیه تنها در ترکیبات خالص آشکار گشته‌اند و در الیاف خام کتان با اندکی تفاوت در ناحیه  $1432 \text{ cm}^{-1}$  گزارش شده‌اند [۱۰]. در شکل ۱ متعلق به طیف گیاه کتان، نوار جذبی باریک با شدت اندک در ناحیه  $1509 \text{ cm}^{-1}$  قابل توجه است که به مقادیر لیگنین در گیاه اشاره می‌کند. ترکیبات آروماتیک دو باند اصلی در نواحی  $1600$  و  $1500 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌کنند که باندهای جذبی  $1595$  و  $1510 \text{ cm}^{-1}$  نشانه مشخصی از حضور لیگنین است و ناحیه  $1 \text{ cm}^{-1}$   $1510$  مکان مطلوب تشخیص نوار جذبی هیدروکربن‌های آروماتیک لیگنین گزارش شده است. باید به این نکته توجه نمود که موقعیت مکانی این باند به ماهیت جانمایی حلقه آروماتیک وابسته است. به طوری که جانمایی اورتو و متا در حلقه بنزنی، نوار جذبی در ناحیه  $1500 \text{ cm}^{-1}$  و جانمایی دوتایی آنان در محدوده  $1508-1510 \text{ cm}^{-1}$  طیف می‌دهد. آنچه در بررسی طیف FTIR الیاف پوستی گیاه شاهدانه ماده (نوع لیفی) قابل توجه است حضور توامان دو باند جذبی متعلق به لیگنین در شکل ۲ و ۵ است. در این شکل نوارهای جذبی در نواحی  $1596 \text{ cm}^{-1}$  و  $1507 \text{ cm}^{-1}$  با جابجایی اندک مشخصه واحدهای آروماتیک لیگنین (خصوصاً ناحیه  $1507 \text{ cm}^{-1}$ ) هستند. ناحیه  $1507 \text{ cm}^{-1}$  کشش متقارن آروماتیک گروه‌های  $C=C$  تشخیص داده شد که بعضاً علاوه بر باندهای مذکور همراه با پیک‌های اضافی در نواحی  $1420$ ،  $1330$ ،  $1270$  و  $1230$  رخ می‌دهند و آنان نیز به ساختار

آروماتیک لیگنین متعلق می‌باشند که ناشی از جابجایی‌های مختلف متوکسی فنولیک در ساختار این ماکرو مولکول بوده‌اند. در شکل ۲، این پیک اضافی با جابه‌جایی اندک در ناحیه  $1-1242 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که ارتعاشات کششی حلقه گواسیل (G) و  $C=O$  لیگنین را آشکار می‌نماید [۱۹]. در الیاف کنف نیز همانند شاهدانه دو پیک متوالی در محدوده  $1-1506 \text{ cm}^{-1}$  و  $1-1596 \text{ cm}^{-1}$  به حضور لیگنین در ترکیبات ساختاری گیاه کنف اشاره می‌کنند. منابعی دیگری نیز حضور پیک مشخصه لیگنین را در ناحیه  $1-1465 \text{ cm}^{-1}$  گزارش داده‌اند و از حضور نوار جذبی دیگری که توامان با باندهای مذکور همراه می‌شوند، خبر داده‌اند که بر وجود ارتعاشات کششی  $C-O$  حلقه آروماتیک لیگنین دلالت می‌کنند [۲۱] که این پیک در تصویر ۳ در ناحیه  $1-1240 \text{ cm}^{-1}$  برآمده است و متعلق به این ماکرو مولکول دانسته شده است. این پیک با جابجایی قابل توجه در ناحیه  $1-2921 \text{ cm}^{-1}$  به‌عنوان پیک مشخصه لیگنین در کنف گزارش شده است [۱۶]. نوار جذبی بسیار کوچک و با شدت اندک در ناحیه  $1-1541 \text{ cm}^{-1}$  بر روی گراف الیاف پنبه مشخص گشته که در سایر الیاف پوستی، دارای باند پهن‌تر و با شدت بیشتر است (شکل ۴). عدم وجود پیک برجسته در این ناحیه (مختص ارتعاشات لیگنین‌ها) که فقط محل آن بر روی گراف عدد گذاری شده است، خود نماینده عدم حضور و یا میزان بسیار اندک لیگنین در الیاف پنبه می‌باشد [۲۲] که در شکل ۵ به وضوح مشخص است.

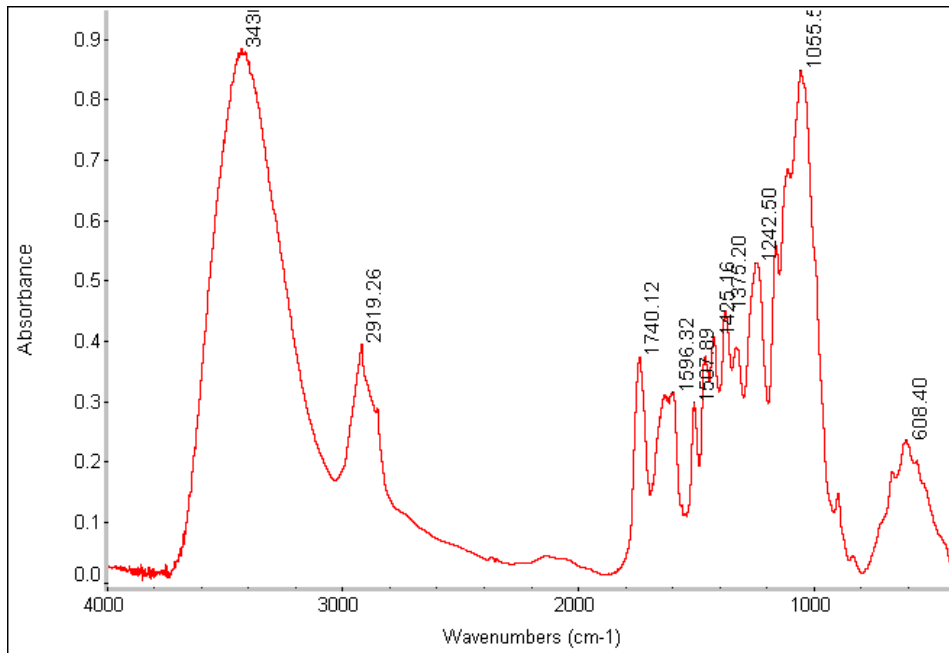
سه نوار جذبی در نواحی  $1-1370$ ،  $1 \text{ cm}^{-1}$   $1335$  و  $1-1320 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاشات ترکیبی اتم‌های سنگین گزارش شده است که به ساختار میکرو کریستالی سلولز اشاره می‌کند. در این میان، باند ایجاد شده در موقعیت  $1-1335 \text{ cm}^{-1}$  در تعیین سلولز تعریف شده است. نظریه‌ای نیز وجود دارد که چنین نوار جذبی در طیف‌سنجی FTIR که در ترکیبات کامپوزیتی بافت گیاهی کاملاً به سلولز اشاره کند، وجود ندارد. البته باید این را در نظر گرفت که سلولز موجود در بافت الیاف بلند ساقه کتان در طیف‌سنجی FTIR در مقایسه با ترکیبات خالص (ارزیابی طیف سلولز خالص) دارای شیفت و جابجایی نوار جذبی می‌باشند. دو طیف دیگر  $1 \text{ cm}^{-1}$   $1370$  و  $1-1320 \text{ cm}^{-1}$  برگرفته از طیف‌سنجی گزیلن، ترکیب اصلی از همی سلولز گیاهان یک‌ساله است را آشکار

گشته‌اند. همچنین حضور پیک‌های محدوده ۱-۶۰۰ cm به خمش‌های خارج از صفحه‌ای C-OH ماکرو مولکول سلولز اختصاص یافته است [۲۰] که در شکل ۲ این پیک در ناحیه ۱-۶۰۸ cm نمایان شده است. در الیاف کنف، باندهای مشاهده شده در نواحی ۱-۱۴۵۹، ۱۴۲۵ و ۱۳۲۶ cm ارتعاشات گروه‌های کربونیل در پکتین‌ها تعلق دارد و نوارهای جذبی ظهور یافته در ۱-۱۳۷۳ cm و ۱-۱۳۲۶ cm ارتباط داشته‌اند. مشابه به دو گیاه دیگر، نوار جذبی قوی در ناحیه ۱-۱۰۵۱ cm مشاهده می‌گردد که به ارتعاشات کششی باندهای C-O سلولز متگی است و ارتعاشات کششی گروه‌های تغییر شکل یافته‌ای از سلولز (COC)، CCO و CCH را در ناحیه ۱-۸۹۷ cm در شکل ۳ نشان می‌دهد. حضور باندهای جذبی در همین نواحی ۱-۱۴۳۰، ۱-۱۳۷۱ cm و ۱-۸۹۸ cm در الیاف پنبه که در سایر الیاف پوستی نیز مشاهده شدند به ترتیب؛ ساختار ارتعاشات خمشی متقارن CH<sub>2</sub> در سلولز، ارتعاشات گروه‌های C-H از حلقه‌های آروماتیک در پلی‌ساکاریدهای سلولزی و کشش‌های نامتقارن (C1-O-C4) خارج از حلقه β گلوکسید در اتصال با منوساکاریدها را حکایت می‌کنند [۲۳]. همچنین ارتعاشات ناشی از ارتعاشات پل‌های نامتقارن C-O-C و ارتعاشات کششی (CO) و (OH) از پلی‌ساکاریدها در سلولز گزارش شده است [۱۵] که در پنبه به ترتیب؛ در نواحی ۱-۱۱۶۱ cm و ۱-۱۰۵۹ cm آشکار شده است.

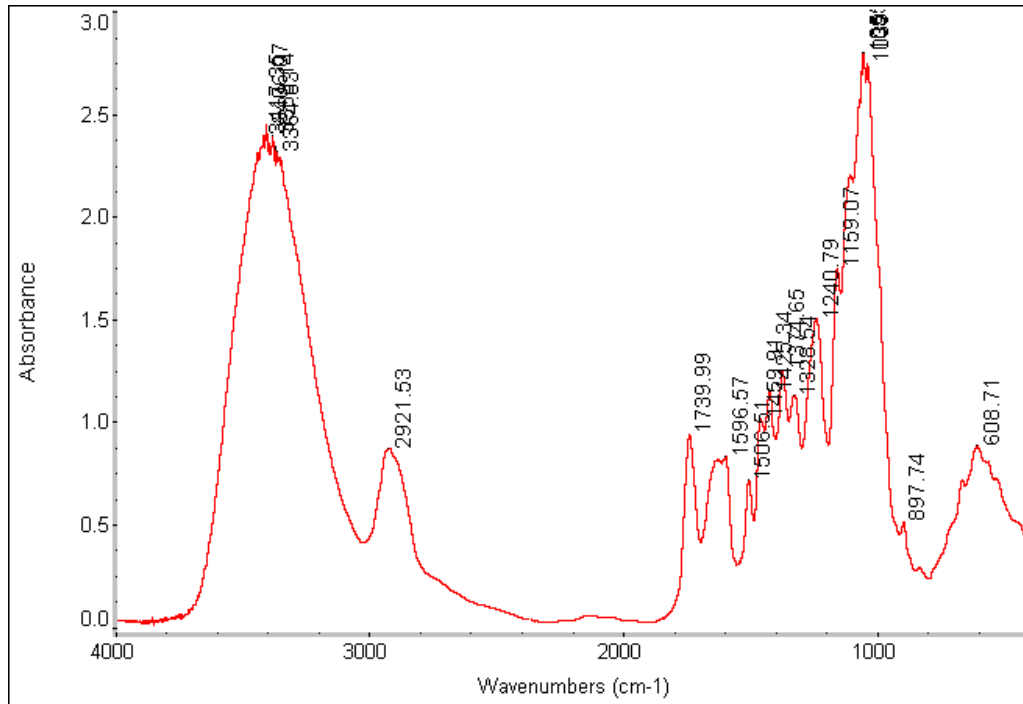
می‌نماید که در مطالعات انجام‌شده بر روی الیاف بلند کتان دارای شیفیت اندکی بوده و در نواحی ۱-۱۳۷۲ cm و ۱-۱۳۱۸ cm گزارش شده است [۱۰]. در شکل ۱ پیک ظهور یافته در این محدوده که به ساختار میکروکریستالی سلولز و همی‌سلولز اشاره می‌کند با جایجایی قابل توجه در ناحیه ۱-۱۳۸۲ cm با شدت متوسط و باندی نسبتاً باریک ظاهر شده است. نوار جذبی تصدیق کننده حضور پلی‌ساکارید همی‌سلولز الیاف کتان در ناحیه ۱-۱۲۵۱ cm مشاهده می‌شود که به ساختار گروه‌های استیل در این ماکرو مولکول اشاره دارد؛ بنابراین در طیف FTIR حاصل شده از گیاه کتان مورد مطالعه در این پژوهش، باندهای مشاهده شده با اعداد موجی در نواحی ۱-۱۷۳۶، ۱-۱۳۸۲ cm و ۱-۱۲۵۱ cm مشخصه حضور همی‌سلولزها هستند که با جایجایی‌های قابل توجه به ترتیب جذب باندهای C=O، C-CH<sub>3</sub>δ و as C-C-Oδ را نشان می‌دهند. از طرفی باند ظاهر شده در ناحیه ۱-۱۴۲۵۱ cm در نمونه گیاه شاهدانه به ارتعاشات باندهای خمشی HCH و OCH در سلولز اشاره می‌کند. به دنبال آن حضور نوار جذبی در ناحیه ۱-۱۳۷۵ cm در تصویر ۲ نیز موید ارتعاشات خمشی درون صفحه‌ای CH در سلولز و همی‌سلولزها است. باند قوی و پهن در ناحیه ۱-۱۰۵۵ cm همانند آنچه در گیاه کتان رخ داده است به وجود سلولز و همی‌سلولز در ترکیبات آلی گیاه شاهدانه مورد مطالعه دلالت می‌کند. این پیک ناشی از ارتعاشات گروه‌های جانبی و حلقه C-C، C-OH و C-H گزارش شده که ارتعاشات C-O در واحدهای پیرانوزی سلولز منجر به ظهور این پیک در طیف‌سنجی FTIR گیاه شاهدانه



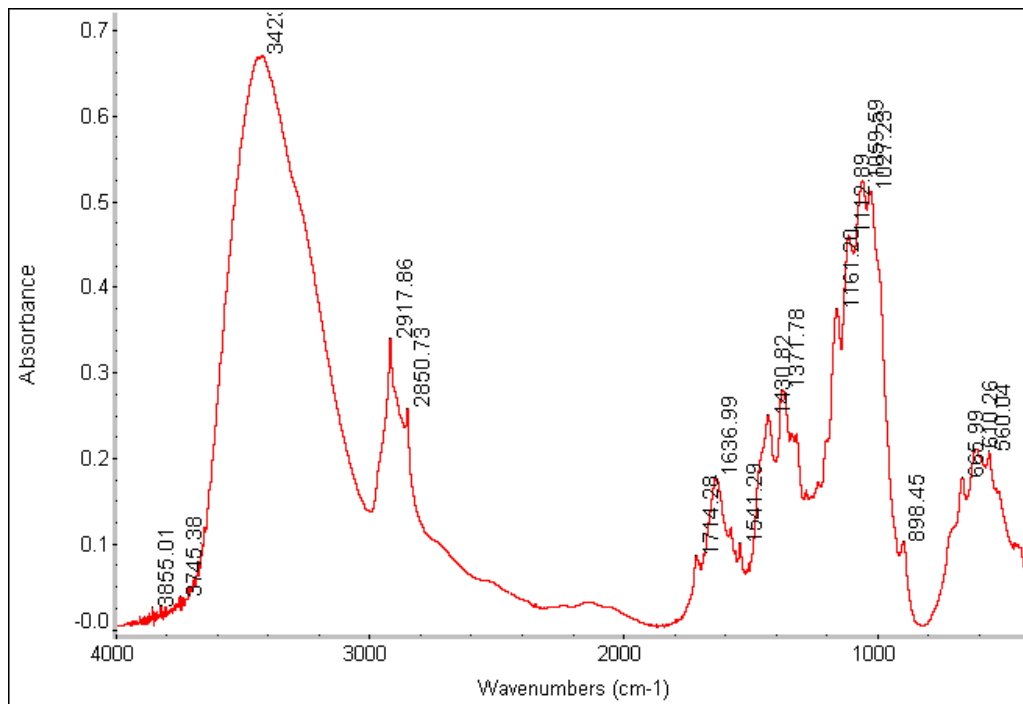
شکل ۱- طیف جذبی FTIR از الیاف گیاه کتان



شکل ۲- طیف جذبی FTIR از گیاه شاهدانه ماده (لیفی)



شکل ۳- طیف جذبی FTIR از الیاف گیاه کنف



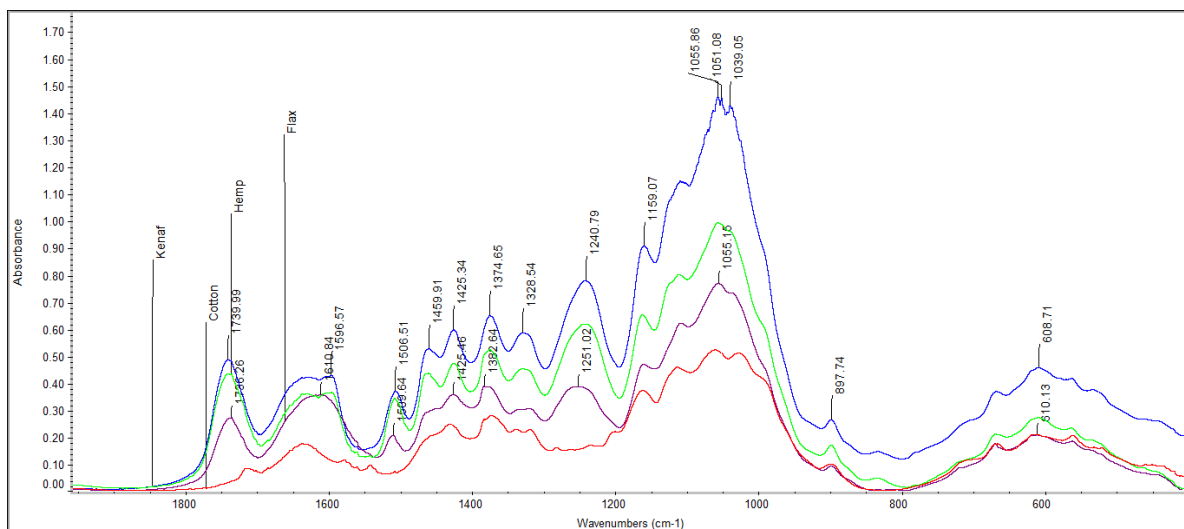
شکل ۴- طیف جذبی FTIR الیاف میوه گیاه پنبه

می‌دهند علیرغم گزارش‌هایی که برخی نواحی ظاهر شده در طیف‌سنجی FTIR را همچون؛ کشش متقارن (  $\text{cm}^{-1}$  )  $2918$  و نامتقارن (  $\text{cm}^{-1}$  )  $2850$  در زنجیره‌های بلند آلکیل در وکس ها و پکتین‌ها، کشش  $\text{C}=\text{C}$  در

جزئیات مقایسه شباهت و تفاوت بین این گونه‌های غیرچوبی، در طیف FTIR آنان در ناحیه اثرانگشتی  $\text{cm}^{-1}$   $1700-700$  که با حرکات مولکولی سایر پلیمرها همراه است، در شکل ۵ و جدول ۱ آورده شده‌اند. یافته‌ها نشان

مقارن گروه  $\text{CH}_3$  پلیمرهای اصلی اختصاص دارند، تفاوت چندانی در شدت و فرکانس در الیاف کتان، شاهدانه و کنف ندارند اما در پنبه تنها در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۵۴ ظاهر شده است. همچنین نوار نسبتاً قوی در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۳۸ که با بیشترین شدت در کنف و شاهدانه ظاهر شده و در کتان کمتر و در پنبه حذف شده است به خمش گروه  $\text{OH}$  که با ارتعاشات گروه  $\text{CH}_2$  و خمش هیدروژن‌های حلقه فنیل همراه است. نوارهای قوی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۵۰-۱۰۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{C-C}$  و  $\text{C-O}$  پلیمرهای تشکیل دهنده چوب است و اختلاف شدت این نوارها در این گونه‌های غیرچوبی، مربوط به اختلاف مقدار نسبی سلولز و همی سلولز در چوب می‌باشد که در ابتدا در پنبه و سپس در طیف کتان بیشترین مقدار را نشان می‌دهد؛ بنابراین تنها در دو محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۳۰-۱۷۵۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۴۰-۱۵۹۵ در الیاف پنبه تفاوت آشکار به چشم می‌خورد که به ترتیب ناحیه اول، در عدم وجود یا مقدار اندک همی سلولز دلالت می‌کند و در ناحیه دوم، فقدان و کمبود لیگنین را در الیاف پنبه تأیید می‌نماید؛ اما سایر نواحی در همه این گیاهان، قطعیتی در مورد ساختار شیمیایی متمایز کننده برای هر گیاه در ناحیه‌ای مشخص با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی FTIR نشان نمی‌دهند. همچنان که در سایر گزارش‌های محققین آورده شده است [۲۴].

حلقه‌های آروماتیک لیگنین ( $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۵، ۱۵۱۰) کشش  $\text{C-O}$  در گروه‌های الکلی نوع اول و دوم در سلولز ( $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۵۵) و کشش‌های مقارن خارج از صفحه در حلقه بتاگلوکزید ( $\text{C1-O-C4}$ ) در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۸۹۵-۹۰۰ را نقاط تثبیت و تعیین کننده تفاوت گذاری میان الیاف شاهدانه، کتان و پنبه بیان کرده‌اند [۲۳]؛ اما در پژوهش حاضر ترکیبات آلی سازنده در همه این گیاهان یکسان و با جابجایی‌های اندک در عدد موج‌ها برای این گیاهان مشاهده می‌شود اما ساختار کلی در محدوده‌های گزارش شده برای این ماکرو مولکول‌ها یکسان ظهور یافته است. برای مثال؛ مقایسه میان نتایج حاصله از ماکرو مولکول لیگنین گیاه شاهدانه که در این پژوهش در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۶ و در سایر تحقیقات- $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۳ [۱۶] و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۶۵ [۲۱] گزارش شده است. حتی نوار مشخصه لیگنین (ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۰۶) در الیاف شاهدانه و کنف برابر و در کتان به عدد موج بالاتر انتقال یافته است که علت آن ساختار متفاوت منومر لیگنین آن‌ها می‌باشد و در طیف پنبه مشاهده نمی‌شود. گروه‌های کربونیل متعلق به پلیمر همی سلولز که در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۴۰ ظاهر می‌شوند با اختلاف اندکی در عدد موج بیشتر به ترتیب در کنف، شاهدانه و سپس در کتان ظاهر شدند و در الیاف پنبه حضور ندارند. سه نوار با شدت متوسط  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۵۴، ۱۴۱۸ و ۱۳۷۱ که به ترتیب به خمش نامتقارن گروه متیل، حرکت قیچی گروه  $\text{CH}_2$  و خمش



شکل ۵- مقایسه طیف‌های FTIR الیاف گیاهان کتان (بنفش)، شاهدانه (سبز)، کنف (آبی) و پنبه (قرمز) در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۰۰-۷۰۰

جدول ۱- مقایسه طول موج‌های جذبی الیاف گیاهان کتان، شاهدانه، کنف و پنبه در طیف‌سنجی FTIR (نویسندگان)

محدوده طول موج $\text{cm}^{-1}$	مشخصه مولکولی	کتان شاهدانه کنف پنبه $\text{cm}^{-1}$
۳۴۰۰-۲۳۴۵	ارتعاشات کششی باندهای O-H در سلولز و همی سلولز	۳۴۲۳ ۳۲۸۳.۳۴۱۹ ۳۴۳۰ ۳۴۱۷
۲۹۲۵-۲۸۵۱	ارتعاشات باندهای کششی CH <sub>2</sub> در انواعی از لیپیدها (وکس‌ها)	۲۸۵۰.۲۹۱۷ ۲۹۲۱ ۲۹۱۹ ۲۹۱۸.۲۸۵۱
۱۷۴۰-۱۷۳۵	ارتعاشات کششی باندهای C=O کربوکسیلیک اسید یا اتری موجود در پکتین‌ها و گروه‌های استیل موجود در همی سلولز	- ۱۷۳۹ ۱۷۴۰ ۱۷۳۶
۱۶۳۶-۱۶۱۰	جذب مولکول آب و کشش‌های نامتقارن کربوکسیلات	۱۶۳۶ - - ۱۶۱۵
۱۵۹۹-۱۵۰۶	هیدروکربن‌های آروماتیک لیگنین	- ۱۵۰۶.۱۵۹۶ ۱۵۹۶ ۱۵۰۹ ۱۵۰۷
۱۴۶۰-۱۴۲۵	باندهای متقارن CH <sub>2</sub> از سلولز	۱۴۳۰ ۱۴۲۵ ۱۴۲۵ ۱۴۲۵
۱۳۸۲-۱۳۲۶	ارتعاشات باندهای خمشی C-H سلولز و همی سلولزها	۱۳۷۱ ۱۳۷۳.۱۳۲۶ ۱۳۷۵ ۱۳۸۲
۱۲۵۱-۱۲۴۰	گروه‌های استیل و خمش درون صفحه‌ای OH در پلی‌ساکارید همی سلولز	۱۲۵۱ ۱۲۴۰ ۱۲۴۲ ۱۲۵۱
۱۱۶۱-۱۰۵۱	ارتعاشات پل‌های گلیکوزید و حضور باند C-H در سلولز	۱۰۵۹ ۱۰۵۱.۱۱۵۸ ۱۰۵۵.۱۱۶۱ ۱۰۵۵
۸۹۸-۸۹۴	کشش‌های نامتقارن (C1-O-C4) خارج از حلقه β گلوکسید در اتصال با منوساکاریدها	۸۹۸ ۸۹۷ ۸۹۷ ۸۹۷
۶۶۵-۶۰۸	ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ای C-OH در سلولز	- ۶۰۸ ۶۰۸ ۶۱۰

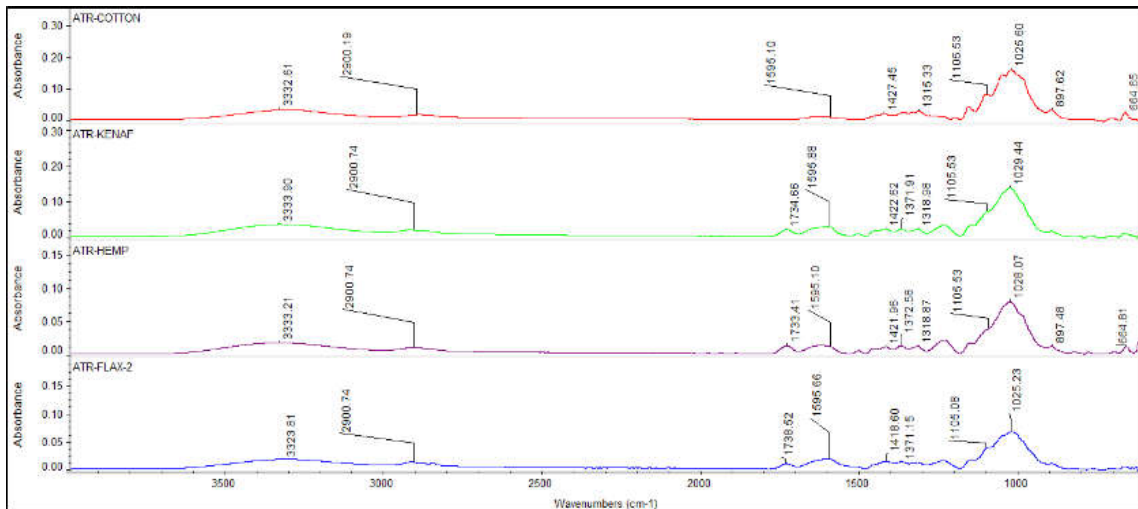
## نتایج طیف‌سنجی ATR

مشابه طیف‌های حاصل از آنالیز FTIR، طیف‌های غیر تخریبی ATR به لحاظ کیفی ترکیبات ساختاری یکسانی را نشان می‌دهند (شکل ۶) و همگی به حضور سلولز، همراه با همی‌سلولز، پکتین، لیگنین و دیگر ترکیبات درجه دوم مانند آب، باقی‌مانده پروتئین، وکس، رنگدانه‌ها و مواد غیرآلی در نوارهای جذبی اشاره می‌کنند؛ اما شدت این ترکیبات در گراف‌ها متفاوت است و مقادیر لیگنین به سلولز در این الیاف گیاهی قابل قیاس و اندازه‌گیری است؛ بنابراین نسبت میان شدت سه پیک اصلی به صورت کسرهای R1 و R2 در نواحی  $\text{cm}^{-1}$

۲۹۰۰،  $1595\text{cm}^{-1}$  و  $1105\text{cm}^{-1}$  که به ترتیب؛ نماینده همه مقادیر آلی، مقدار لیگنین و مقدار سلولز هستند سنجیده می‌شود. در این محاسبه R1 کسری است که به برآورد شدت میان نوارهای جذبی لیگنین هر گیاه در ناحیه  $1595\text{cm}^{-1}$  بر شدت نوار جذبی ترکیبات پلی‌ساکارید (فراوانی سلولز) در ناحیه  $1105\text{cm}^{-1}$  می‌پردازد و در مقابل کسر R2 شدت پیک‌های حاصله از نواحی مختص لیگنین بر باندهای جذبی کل ترکیبات آلی ناحیه  $2900\text{cm}^{-1}$  را اندازه‌گیری می‌کند [۲۵]. در جدول ۲، مشخصات این سه پیک اصلی بیان شده است.

جدول ۲- کسرهای حاصل از برآورد شدت سه پیک اصلی در آنالیز ATR [۲۵]

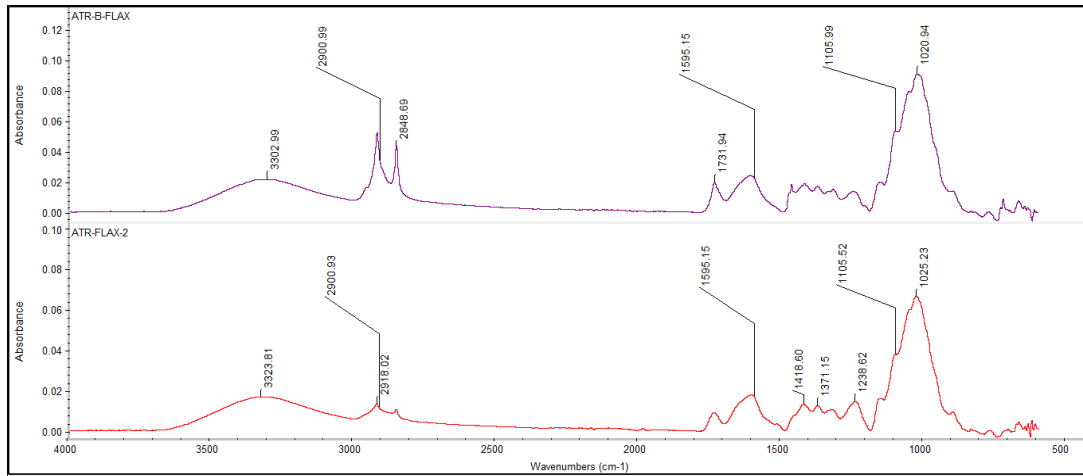
طول موج $\text{cm}^{-1}$	مشخصه مولکولی	کسرها (نسبت شدت‌ها)
۲۹۰۰	ارتعاشات کششی C-H نماینده همه مواد آلی	$1105/1595R1=I$
۱۵۹۵	ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه C=C نماینده لیگنین	
۱۱۰۵	ارتعاشات اتری گلوکسید C-O-C نماینده پلی‌ساکارید (مقدار فراوان سلولز)	$2900/1595R2=I$



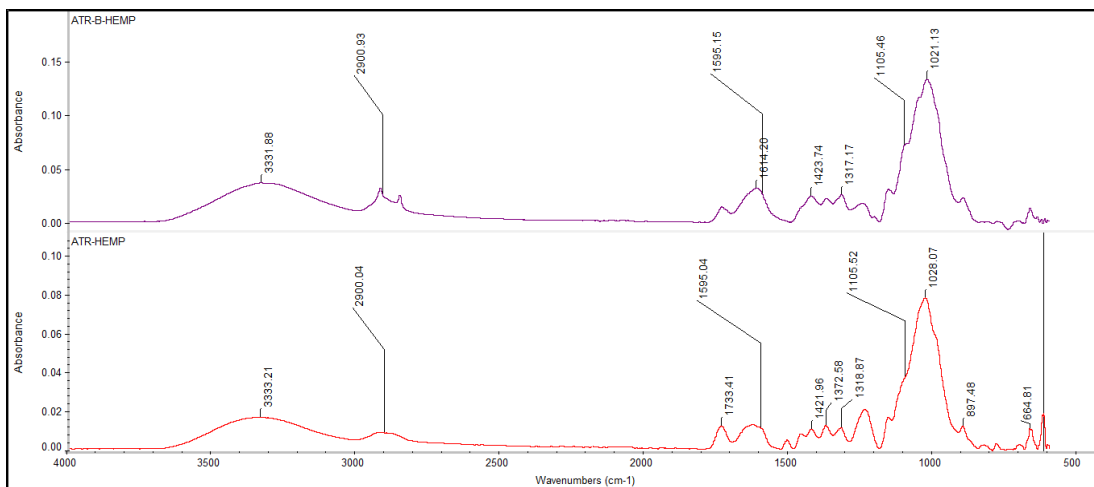
شکل ۶- مقایسه طیف‌های الیاف به ترتیب از پایین به بالا: کتان، شاهدانه، کف و پنبه در طیف‌سنجی ATR

در الیاف گیاه کتان با شدت  $0.103$  و در الیاف پوستی با شدت بیشتری به مقدار  $0.028$  را نشان می‌دهند. همان‌طور که گراف الیاف پوستی کتان در بالای شکل ۷ نشان می‌دهند، شدت پیک‌های سه ناحیه مذکور در این نمونه بیشتر از الیاف کتان ظاهر شده است. محاسبه کسرهای حاصل از اندازه‌گیری نسبت مقدار لیگنین به سلولز R1 در الیاف کتان میزان  $0.45$  و در الیاف پوستی آن  $0.4$  برآورد می‌شود که در مقایسه با مقدار همین میزان لیگنین به نسبت کل مواد آلی R2 در الیاف کتان  $0.162$  و در الیاف پوستی‌اش  $0.7$  محاسبه می‌گردد. این نشان می‌دهند که نسبت مقدار لیگنین به سلولز و مواد آلی در هر دو نمونه کتان (الیاف کلی ساقه و پوستی) از هم متفاوت‌اند و الیاف پوستی کتان در مقایسه با الیاف کلی‌اش از مقدار لیگنین کمتری برخوردار می‌باشد. این تفاوت در شدت‌ها، دونقطه ترسیمی متفاوت از الیاف این گیاه را در نمودار شکل ۱۴ تعیین می‌کند. به همین ترتیب سایر محاسبات برای الیاف پنبه (c) و الیاف کل ساقه شاهدانه و کف در مقایسه با الیاف پوستی آنان اندازه‌گیری و کسر حاصل از آنان محاسبه و در جدول ۴ آورده شده است.

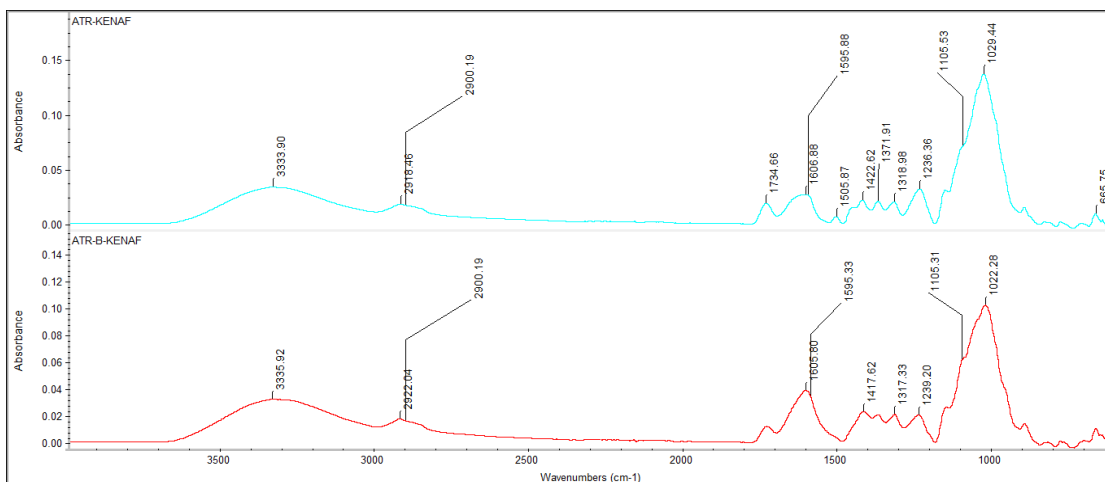
گراف‌های حاصل از طیف‌سنجی غیر تخریبی الیاف گیاهی کتان که در شکل ۷ آمده است نشان می‌دهند که الیاف پوستی کتان (bf) به آسانی از الیاف کتان (F) قابل تفکیک نیستند و طیف هر دو نمونه ظاهری مشابه به یکدیگر را نشان می‌دهند که این امر بدیهی، ناشی از ساختار مشابه و حضور بخش اعظمی از سلولز و دیگر ترکیبات اصلی در این دو نمونه است. این شباهت در میان سایر الیاف شاهدانه (H) و الیاف پوستی آن (bh) و کف (K) در شکل ۸ و الیاف پوستی آن (bk) در شکل ۹ مشاهده می‌گردد؛ اما مقایسه میان مقدار لیگنین به سلولز در الیاف پوستی و کل ساقه این گیاه متفاوت از یکدیگر می‌باشد و شدت پیک‌ها در گراف‌های ظاهر شده متفاوت است. پیک شاخص لیگنین در ناحیه  $1595\text{cm}^{-1}$  در الیاف کتان با شدت  $0.167$  و در الیاف پوستی آن به میزان بیشتر  $0.216$  رسیده است. از طرفی مشخصه پیک حضور پلی‌ساکاریدها (سلولز) که در ناحیه  $1025\text{cm}^{-1}$  رخ می‌دهد به ترتیب در گیاه کتان با شدت  $0.368$  و در الیاف پوستی باز هم با شدت بیشتری به میزان  $0.506$  ظاهر شده است. کلیه ترکیبات مواد آلی که نوار جذبی در ناحیه  $1290\text{cm}^{-1}$  را آشکار می‌کنند



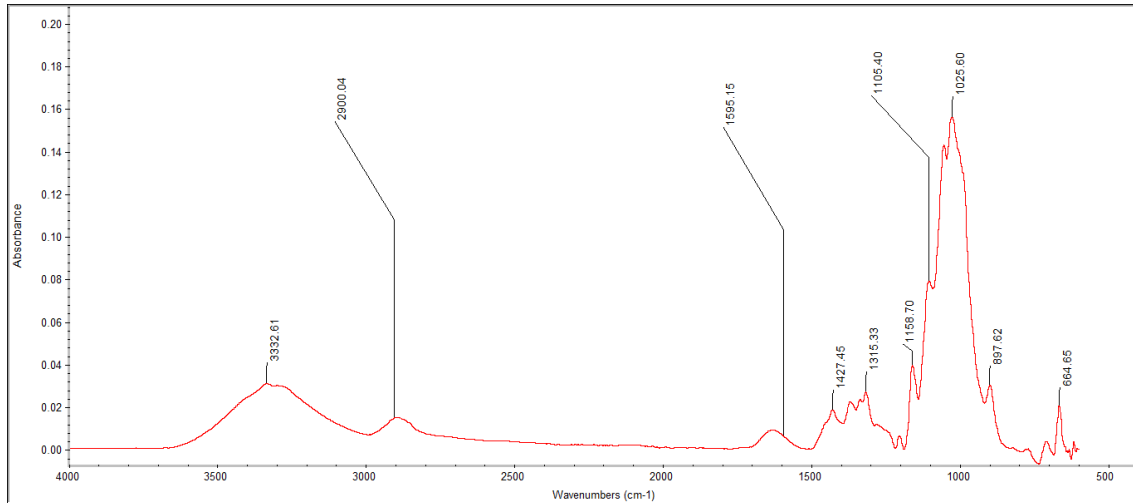
شکل ۷- مقایسه طیف‌های جذبی حاصل از آنالیز ATR: پایین، ساقه کتان (فیبر چوبی + پوستی + سلول‌های همراه) و بالا، فقط فیبرهای پوستی کتان



شکل ۸- مقایسه طیف‌های جذبی حاصل از آنالیز ATR: پایین، ساقه شاهدانه ( فیبرهای چوبی + فیبرهای پوستی + سلول‌های همراه) و بالا، فقط فیبرهای پوستی شاهدانه



شکل ۹- مقایسه طیف‌های جذبی حاصل از آنالیز ATR: بالا، ساقه کنف ( فیبرهای چوبی + فیبرهای پوستی + سلول‌های همراه) و پایین، فقط الیاف پوستی کنف

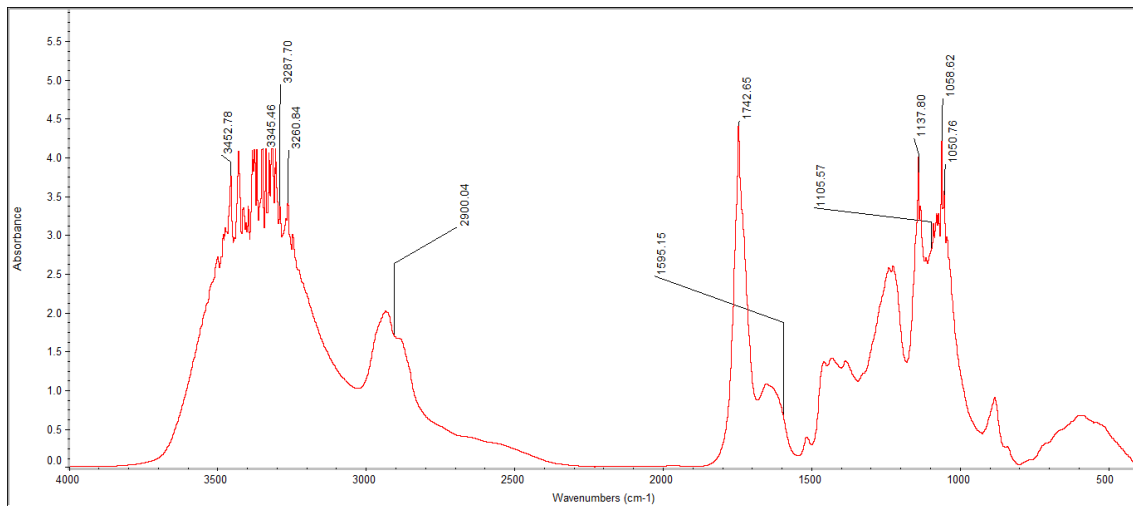


شکل ۱۰- طیف جذبی حاصل از آنالیز ATR الیاف میوه پنبه

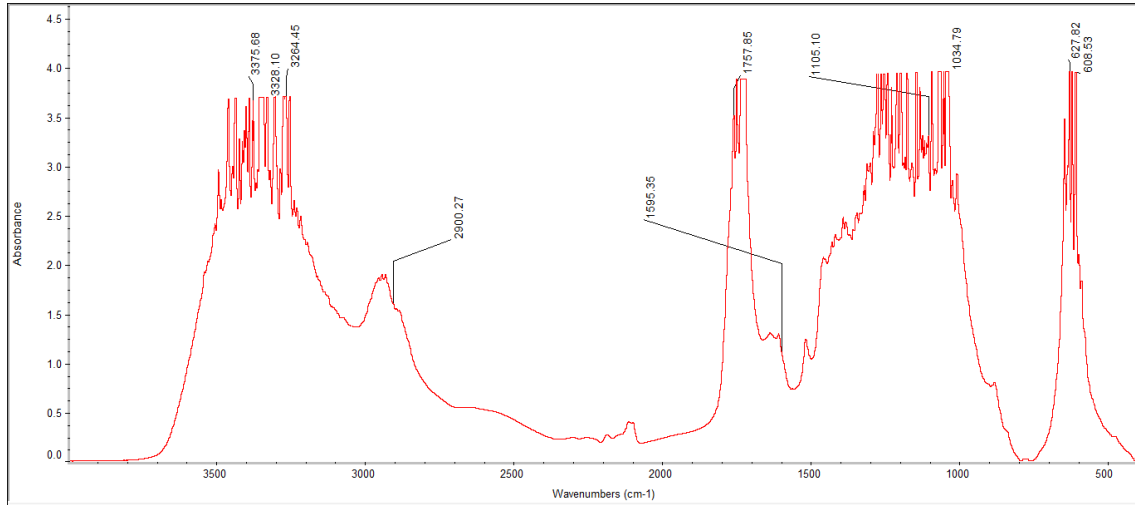
۳/۲۲۳ در لیگنین گیاه کنف را دارا می‌باشد. ارتعاشات پیوندهای کششی C-H در لیگنین گیاهان کتان، شاهدانه و کنف به ترتیب شدت‌هایی به میزان ۱/۱،۵۶۵/۶۷ و ۱/۱۷۵ را نشان می‌دهند؛ بنابراین نسبت کسرهای حاصل از مقادیر شدت ارتعاشات آروماتیکی پیوندهای C=C به ارتعاشات پیوندهای C-O-C (R1) و C-H (R2) به ترتیب؛ مقادیری با شدت ۰/۲۳ و ۰/۳۵ برای لیگنین کتان، ۰/۳ و ۰/۶ برای لیگنین شاهدانه و ۱/۷۴ را برای لیگنین گیاه کنف حاصل آورده است. این نقاط از یکدیگر مجزا بوده و داده‌های متفاوت برای هر گیاه پوستی را فراهم آورده‌اند که در نمودار شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند.

### نتایج مقایسه لیگنین استخراج شده از سه گیاه

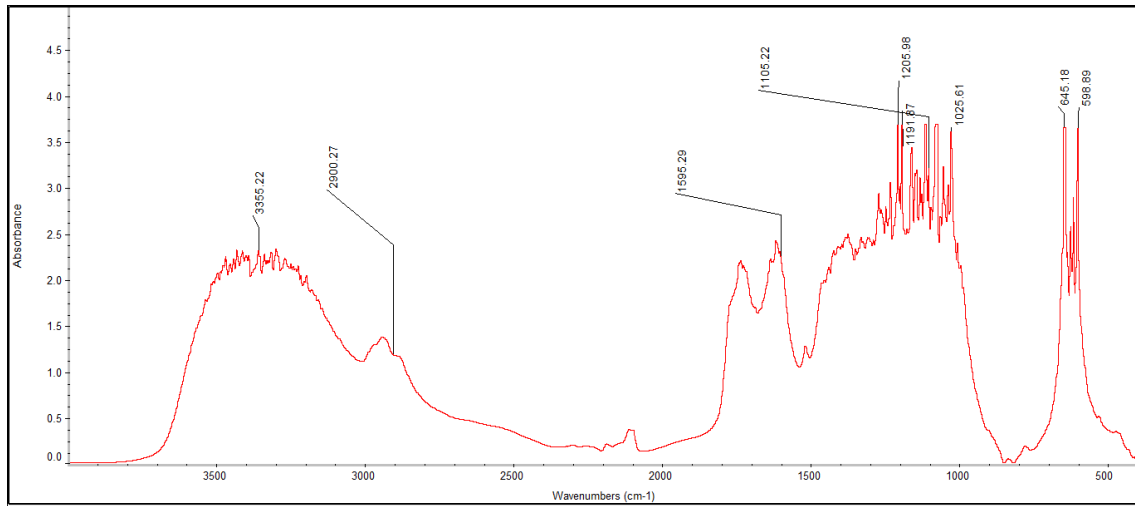
محاسبه مقادیر شدت جذب در طیف‌های ATR لیگنین گیاهان مطالعاتی که به روش چوب آسیاب شده (MWL) و حلال دی‌اکسان تهیه شدند در جدول ۳ و در شکل‌های ۱۱ تا ۱۳ نشان داده شده است. شدت ناحیه مربوط به ارتعاشات درون صفحه‌ای حلقه آروماتیک C=C، در لیگنین گیاهان کتان (Lig F)، لیگنین شاهدانه (Lig H) و لیگنین کنف (Lig K) به ترتیب به میزان ۱/۰،۰۱۷/۶۴۵ و ۲/۰۵۲ محاسبه شده است. نوارهای جذبی باندهای اتری C-O-C گلیکوزیدی که از ترکیبات پلی‌ساکاریدی ناشی می‌شود، شدتی به میزان ۲/۸۰۱ در لیگنین گیاه کتان، ۳/۲۲۶ در لیگنین گیاه شاهدانه و



شکل ۱۱- طیف جذبی حاصل از آنالیز ATR لیگنین کتان



شکل ۱۲- طیف جذبی حاصل از آنالیز ATR لیگنین شاهدانه



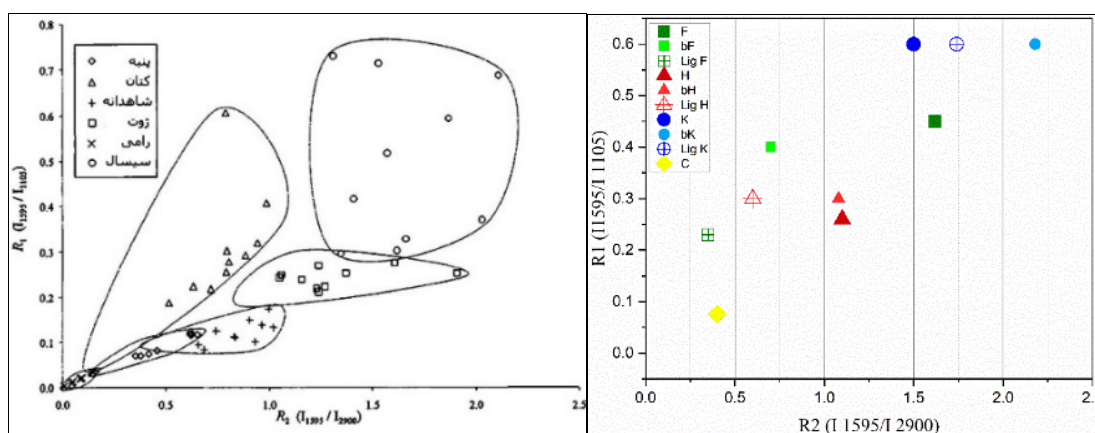
شکل ۱۳- طیف جذبی حاصل از آنالیز ATR لیگنین کف

جدول ۳- محاسبه شدت طیف برای هر نمونه از الیاف کلی، فیبرهای پوستی، مخلوط‌های گیاهی و لیگنین آنان

نمونه‌های الیاف	کد	۱۱۰۵/۱۱۵۹۵R۱=I	۲۹۰۰/۱۱۵۹۵R۲=I
کتان	F	$0.167 / 0.368 = 0.45$	$0.167 / 0.103 = 1.62$
پوستی کتان	bF	$0.216 / 0.506 = 0.43$	$0.216 / 0.28 = 0.77$
شاهدانه	H	$0.095 / 0.360 = 0.26$	$0.095 / 0.086 = 1.10$
پوستی شاهدانه	bH	$0.27 / 0.70 = 0.39$	$0.27 / 0.23 = 1.17$
کف	K	$0.24 / 0.69 = 0.35$	$0.24 / 0.16 = 1.50$
پوستی کف	bK	$0.35 / 0.57 = 0.61$	$0.35 / 0.16 = 2.19$
پنبه	C	$0.06 / 0.78 = 0.08$	$0.06 / 0.15 = 0.40$
لیگنین کتان	Lig F	$0.645 / 3.180 = 0.20$	$0.645 / 1.67 = 0.39$
لیگنین شاهدانه	Lig H	$1.07 / 3.226 = 0.33$	$1.07 / 1.565 = 0.68$
لیگنین کف	Lig k	$1.02 / 3.222 = 0.32$	$1.02 / 1.125 = 0.91$

ساقه) آن اثبات می‌نمایند؛ اما در گیاه کنف، الیاف پستی کنف نه تنها نسبت به الیاف پستی کتان و شاهدانه مقدار لیگنین بیشتری دارند بلکه نسبت به الیاف کل ساقه نیز دارای مقادیر لیگنین بیشتری هستند و در ارتفاع بالاتری از دو محور نمودار شکل ۱۴ قرار گرفته است و بیشتر به سمت چوبی شدن پیش رفته است. در این گیاه همچنان الیاف ساقه کنف و الیاف پستی آن دارای دونقطه مجزا از یکدیگر هستند که قابل شناسایی و تفکیک از یکدیگرند. کسرهای حاصله از تقسیم میزان شدت لیگنین بر سلولز R1 و میزان تقسیم شدت لیگنین بر ترکیبات آلی موجود در الیاف گیاه پنبه R2 نشان می‌دهند که در مقایسه با سه گیاه کتان و کنف و شاهدانه، پنبه دارای کمترین میزان لیگنین می‌باشد. الیاف پنبه متعلق به گروه دانه (میوه) نیز در نمودار شکل ۱۴ دارای نقطه منحصربه‌فرد و متمایز از سایر الیاف گروه پوست است.

این مقادیر لیگنین در گیاه کتان و شاهدانه روند کاهشی را برخلاف گیاه کنف دارند و همچنان نقاط متمایز از یکدیگر را در محدوده گیاهی که گارسید برای آنان تخمین زده است از خود نشان می‌دهند (مقایسه با نمودار گارسید در سمت چپ شکل ۱۴). بررسی شدت مقادیر ترکیبات اصلی در ساختار گیاهان در این روش طیف‌سنجی به تفکیک گیاهان گروه پوست و میوه، الیاف پستی و لیگنین هر گیاه منجر می‌شود و نقطه منحصربه‌فردی را برای آنان ارائه می‌دهد که موید گزارش‌های سایر محققین از مقدار لیگنین کل‌زون است [۲۶]. همان‌طور که در نمودار سمت راست شکل ۱۴ آمده است نقاط حاصل از محاسبه کسرها، تفاوت الیاف گیاه شاهدانه را با توجه به میزان نسبت لیگنین به سلولز و به ترکیبات آلی در این گیاه نشان می‌دهند و مقدار لیگنین کمتر در الیاف پستی این گیاه را نسبت به الیاف کلی



شکل ۱۴- نمودار حاصل از نسبت شدت‌های R1 و R2 در طیف‌سنجی ATR از الیاف مجموع ساقه، فیبرهای پستی و عصاره غنی لیگنین (نویسندگان) در مقایسه با محدوده مشخص هر گیاه در نمودار گارسید [۲۴].

تنها عامل شدت در این ترکیبات وجود دارد که تفاوت آنان را توجیه می‌کند. بررسی نسبت لیگنین به میزان سلولز و همین مقدار لیگنین به نسبت ترکیبات آلی موجود در الیاف گیاهان کتان، شاهدانه، کنف و پنبه نقاط منحصربه‌فردی را برای هر گیاه تعیین می‌نماید که حتی با مقادیر فیبرهای پستی جدا شده از ساقه گیاهان کتان، شاهدانه و کنف نیز مجزا و دارای نقاط داده‌ای مختص به خود هستند که در راستای محور مورب روندی صعودی را دارند. به طوری که الیاف با کمترین میزان لیگنین به مرکز

### نتیجه‌گیری

با وجود شباهت‌های ظاهری (ویژگی‌های کیفی) که در میان همه الیاف گیاهان غیرچوبی گروه پوست کتان، شاهدانه و کنف و گروه میوه (پنبه) به چشم می‌خورد، طیف‌سنجی ATR تفاوت میان الیاف گیاهان غیرچوبی کتان، شاهدانه، کنف و پنبه را نشان می‌دهد. از آنجا که حضور فراوان سلولز، همی‌سلولز، پکتین، لیگنین و دیگر ترکیبات فرعی در میان گیاهان دولپه‌ای، ساختارهای یکسان را برای این الیاف در طیف‌ها ظاهر ساخته است،

- Afshar. Tehran: Written Heritage Research Center pub. (in Persian).
- [3] Petrushevsky E. p., 1965. Agriculture and land relations in Iran in Mongol era (centuries 13 & 14). Tr. Keshavarz K., Tehran: social research and studies institute of Tehran University pub. (in Persian)
- [4] Al-Biruni, A. A., 1996. Al-Jamahir Fi Al-Jawahir (362-440 AH). According to the research of Youssef Al-Hadi. Tehran: Scientific and Cultural Publications. (in Persian).
- [5] Laleh, S., Al-Ahmadi, M., J., and Parsa, S., 2016. Effect of different levels of organic and chemical fertilizers on the yield, harvest index and percentage of medicinal Hemp extract (*Cannabis sativa* L.). Iranian Agricultural Research Journal. 15(4), pp.823-837. (in Persian).
- [6] Hosseini S., M., Azadi Boyaghchi, M., Pourtahmasi, K., Afsharpour, M., and Samad Nejad Ebrahimi, S., 2021. Cultivation historical regions of ancient plants used in Iranian papermaking (flax, hemp, kenaf and cotton). Treasure of documents publication. 21(4), pp.150-175. (in Persian).
- [7] Webber, C., Bledsoe, L., and Venita, K., 2002. Kenaf yield Components and Plant Composition. Reprinted from: Trends in new crops and new uses. pp. 348-357.  
([https://www.researchgate.net/publication/255586402\\_Kenaf\\_Yield\\_Components\\_and\\_Plant\\_Composition](https://www.researchgate.net/publication/255586402_Kenaf_Yield_Components_and_Plant_Composition))
- [8] Watson A. M., 1995. Agricultural innovations in the early centuries of Islam. Tr. Naseri F., Kouchaki A. Mashhad: Astan-e-Qods Razavi Pub. (in Persian).
- [9] Sjostrom, Eero, 2002. Wood Chemistry: fundamentals and applications, Tr. Mirshokraei S.A., Tehran: Aeigh. (in Persian).
- [10] Titok, V, Leontiev, V., Yurenkova, S., Nikitinskaya, T., Barannikova, T., and Khotyleva, L., 2010. Infrared Spectroscopy of fiber Flax. Journal of Natural Fibers 7, pp.61-69.
- [11] Peets, P., Kaupmees K., Vahur S. and Leito I., 2019. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification, Heritage Science 7(93), pp. 2-10.
- [12] Doyle Walter M., 2017. Principles and applications of fourier transform infrared (FTIR) process analysis, technical note AN-906, pp.1-24.
- [13] Abdulkhani, A., Mirshkorai, S., A., Hamzeh, Y., Hejazi, S., and Nouri, A., 2012. Study of the chemical structure of lignin by dissolving wood in 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic solvent. Journal of Polymer Science and Technology 24(4), pp. 289-279. (in Persian).
- [14] Sadeghi Far, H., and Mirshkarai S., A., 2014. Investigation of poplar wood lignin, 2- Determination of properties by FTIR and UV-Vis spectroscopy

تقاطع دو محور نزدیک‌تر و ارتفاع کمتری از سطح محور افقی و عمودی را دارند که در میان الیاف پنبه و الیاف پوستی کتان مشاهده می‌شود. از طرف دیگر با افزایش ارتفاع از سطح دو محور، میزان لیگنین افزایش یافته و بیشتر به سمت چوبی شدن الیاف گیاهی پیش می‌رود که در ساقه کنف و الیاف پوستی آن مشاهده می‌گردد. آنچه نقاط روی نمودار نشان می‌دهند، کاهش مقدار لیگنین در میان الیاف پوستی، نسبت به مجموع فیبرهای ساقه (فیبر چوبی + پوستی + سلول‌های همراه) هر گیاه است و تنها الیاف پوستی گیاه کنف از این قانون تبعیت نکرده و مقدار لیگنین بیشتر را نسبت به مقادیر اندک سلولز و ترکیبات آلی برابر با این گیاه را نشان می‌دهند. همچنین مقادیر عصاره‌های غنی از لیگنین در هر گیاه نقاط مشخص شده و متمایزی را از هر گیاه حاصل می‌آورد که به ترتیب از کمترین تا بیشترین مقدار لیگنین برای پنبه، کتان، شاهدانه و در نهایت کنف است.

### سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری نویسنده اول (نویسنده مسئول) با عنوان "کاربرد روش غیر تخریبی فتولومینسانس در شناسایی الیاف کاغذهای تاریخی در نسخ خطی" در دانشگاه هنر اصفهان است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از همکاری و همراهی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران و اساتید بزرگواری همچون؛ جناب دکتر داود افهامی سیسی برای در اختیار قرار دادن آزمایشگاه، جناب دکتر علی عبدالخانی و جناب دکتر رضا پوربابا برای تهیه لیگنین از گیاهان مورد استفاده در این پژوهش صمیمانه تشکر نمایند. همچنین سپاس فراوان خود را از جناب مهندس علی هم‌رنگ مسئول آزمایشگاه دانشگاه هنر تهران (ایران) برای آنالیزهای FTIR\_ATR ابراز می‌دارند.

### منابع

- [1] Ilvessalo-Pfäffli, S. M., 1995. Fiber atlas identification of papermaking fibers. College of environmental science and forestry Syracuse, New York.
- [2] Birjundi, A. A., 2008. Knowledge of farming (twelve chapters on agriculture). Through the efforts of Iraq

- chemical changes on the surface of kenaf fiber during degumming process using Infrared Micro Spectroscopy. *Scientific Reports* 7(1240), pp. 1-8.
- [22] Khaleequr, R., Arshiya, S. and Shafeequr, R., 2012. *Gossypium Herbaceum* Linn: An ethnopharmacological review. *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation* 1(5), pp. 1-5.
- [23] Kostadinovska, M., Spirovskaa, Z. J. and Taylor, T., 2016. A procedure for identifying cellulose fibers in paper artifacts Differentiating between flax, hemp and cotton. *The 4th International Virtual Conference on Advanced Scientific Results* 10, pp. 162-156.
- [24] Espejo, T., Duran, A., Lopez-Montes, A. and Blanc R., 2010. Microscopic and spectroscopic techniques for the study of paper supports and textile used in the binding of hispano-arabic manuscripts from Al-Andalus: A transition model in the 15th century. *Journal of Cultural Heritage* 11(1), pp.50-58.
- [25] Garside, P., and Wyeth, P., 2003. Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy (Thread and single fiber analysis by attenuated total reflectance). *Study in conservation* 48, pp. 269-275.
- [26] Marques, G., Rencoret, J., Gutierrez, A. and del Rio, J. C., 2010. Evaluation of the chemical composition of different non-woody plant fibers used for pulp and paper manufacturing. *The Open Agriculture Journal* 4, pp. 93-101.
- methods. *Journal of Agricultural Sciences*. 11(3), pp. 24-36. (in Persian).
- [15] Portellaa, E. H., Romanzinib,D., Angrizanib, C. C., Amicob, S.C. and Zatteraa, A.J., 2016. Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of Cotton/Glass fiber reinforced polyester composites. *Materials Research* 1-7.
- [16] Omenna, E. Ch., and Ailenokhuoria, B., V., 2017. FTIR Characterisation and chemo-mechanical distinction of retted kenaf fibers. *Sustainability, Agri, Food and Environmental Research* 5(4), pp. 66-81.
- [17] Kostadinovska, M., 2015. Implementation of methods for examination op paper- based library materials. *Vjesnik bibliotekara Hrvatske* 58 (3-4), pp. 119-133.
- [18] Chung, Ch., Lee, M., and Choe, E. K., 2004. Charecterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR. Spectroscopy, *Carbohydrate Polymers* 58, pp. 417-420.
- [19] Doradoa, J., Almendrosa, G., Fieldc, J. A. and Sierra-Alvarezb R., 2001. Infrared spectroscopy analysis of hemp (*Cannabis sativa*) after selective delignification by *Bjerkandera* sp. at different nitrogen levels. <https://www.researchgate.net/> (accessed July 10, 2020).
- [20] Dasong, D. and Fan M., 2010. Characteristic and performance of elementary Hemp fibre. *Materials Sciences and Applications* 1, pp.336-342.
- [21] Jiang, W., Han, G., Zhang, Y., Liu, S., Zhou1, C., Song, Y., Zhang, X. and Xia, Y., 2017. Monitoring