Identification of Wood Vinegar Compounds Extracted from Wood Pyrolysis as a Natural Pesticide

Faramarz Rostami Charati [1*], *Parastoo Erfanmenesh* [2], *Fathollah Niyazi* [2]

1*.Associate Professor. Research Institute of Cultural Heritage & Tourism, RCCCR, Tehran, Iran

2.Research Staff, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, RCCCR. Tehran, Iran

Abstract

In this research, the chemical and antimicrobial analysis of the essential oil extracted from coal smoke was investigated. The operation of collecting wood vinegar by condensing the smoke exhaust gases resulting from pyrolysis of citrus and lemon trees in the coal production process in the north of the country was carried out in three stages. By performing the necessary chemical analyzes on these extractive materials, the presence of various organic compounds such as saturated and unsaturated hydrocarbons and aromatic compounds is visible. At the end, checking the anti-micron effects of these extracted substances with samples of fungi and bacteria available in the laboratory has been tested initially. The use of plant compounds, especially plant extracts, is one of the most promising alternatives to chemical pesticides. Plant extracts have a wide range of secondary metabolites that play an important role in plant-pest interactions. which due to its antimicrobial, antioxidant, anti-inflammatory and anti-cancer properties can be considered a suitable alternative in the field of agricultural food and medicine. They are produced from plant or microbial sources that have less risks for the environment and human health and can be used in two ways. The use of natural pesticides as an environmentally friendly approach in preserving cultural heritage can be considered as an innovation in this field. be considered Essential oils such as peppermint oil, rosemary oil and other oils with antimicrobial and sunscreen properties can be used to preserve cultural works against the growth of microbes and insect spawning. It is important that when using natural pesticides to preserve cultural works, it is important to be careful and know the characteristics of each substance and how to use them correctly to ensure of prevent any damage to cultural historical monuments. The wood species considered for the preparation of vinegar was lemon tree from the north of the country. The organic solvents used in the extraction process were dichloromethane, ethyl acetate, diethyl chloroform, and THF, which were obtained from the Indian company Loba Chem. The devices used in this research are NMR, FTIRGC-Mass and TLC.

Knowledge of Conservation and Restoration

Vol. 6(3) No.17
December 2023
https://kcr.richt.ir

Pages: 2 to 15

Corresponding Author

Faramarz Rostami Charati1
Associate Professor.
Research Institute of Cultural Heritage & Tourism, RCCCR, Tehran, Iran

Email
f.rostami@richt.ir

Copyright © 2020,Knowledge of Conservation and Restoration. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0. International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

Microbial tests are performed with two types of strains. The fungus was Spexillus niger and Penicillium. In this experiment, the pyrolysis process of lemon tree wood has been tested in the coal production furnace in the north of the country. During the entire production process, a batch of production was carried out in a controlled manner. The wood was collected with three different cuts. The first cut was watery and transparent, which was not the target of the study. The middle cut was the target composition that was collected. It is mainly composed of organic materials and its investigation is not included in this project. The composition of the red colored liquid of the wood extracted from the middle section was transferred to the laboratory in the next step with organic solvents such as dichloromethane and other pairs of organic solvents into two phases. Aqueous and organic were purified and separated. After that each of the extracted phases have been subjected to necessary chemical and microbial analyses. The use of extractive materials of natural compounds is of particular importance due to its environmental friendliness. Essential oils and plant extracts can be used as natural and safe pesticides. Since ancient times, producing charcoal from wood as a heat source has been a very common method. However, the extraction and burning of coal smoke has not been addressed until many applications of coal smoke have been reported in the present era. The use of essential oil from coal smoke in agricultural industries is also possible because it can be used as a fertilizer due to the rich source of organic carbon. However, in many articles, this essential oil has been mentioned as a control agent for biological and anti-fungal and bacterial agents. Based on this, the current research has been designed to extract aromatic and essential oils with a natural base, especially from waste materials such as charcoal smoke, which is a valuable branch in the direction of extracting and using biocompatible materials to control fungal and microbial factors in the field of heritage. Based on the investigations and the results of chemical and analytical analyzes as well as microbial tests, the targeted essential oil (from lemon tree charcoal) has aliphatic and aromatic compounds that are effective in controlling microbial agents. The effectiveness of this test is different for different types of wood and different microbial strains. Depending on the concentration of the extracted smoke sample, different results will be output. It is likely that charcoal essential oil is more effective at higher concentrations and should be tested.

Keywords: Wood Pyrolysis, Wood Vinegar, Isolation, GC-Mass Analysis, Antimicrobial Properties

شناسایی ترکیبات سرکه چوب استحصال شده از پیرولیز چوب به‌عنوان آفت‌کش طبیعی

فرامرز رستمی چراتی[1*]، پرستو عرفان‌منش[2]، فتح اله نیازی[2]

۱*. دانشیار، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی- فرهنگی، تهران، ایران

۲. کارشناس ارشد، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی-فرهنگی، تهران، ایران

چکیده

هدف از این پژوهش استفاده از ترکیبات طبیعی به‌جای سموم شیمیایی به‌عنوان یک عامل دافع و کنترل‌گر حشرات در حوزه میراث فرهنگی با رویکرد جایگزینی به‌جای مواد شیمیایی پرخطر باشد. در این پژوهش از مواد ضایعات و دور ریز دود ناشی از کوره‌های تولید زغال استفاده می‌شود. لذا بدین منظور در این تحقیق آنالیز شیمیایی و ضد میکروبی مواد حاصل از اسانس استخراج شده از دود زغال مورد بررسی قرار گرفت. عملیات جمع‌آوری سرکه چوب با میعان شدن گازهای خروجی دود حاصل از فرایند پیرولیز چوب درختان مرکبات (درخت لیمو) در فرایند تولید زغال در شمال کشور طی سه مرحله انجام شد. در دوازده ساعت اول، فرایند پیرولیز شامل بخارات آب به‌صورت شفاف و بی‌رنگ بوده است و مرحله دوم شامل خروج ترکیبات شکسته شده پلیمری و اولیگومری مواد لیگنینی بود که طی زمانِ بیست ساعت به‌صورت مایع استحصالی دارای رنگ مایل به قرمز و عمدتا محلول در آب جمع‌آوری شد. مرحله سوم ترکیبات قیری سیاه مشتمل بر مخلوطی از ترکیبات آلی از مشتقات لیگنینی- اولیگومری بوده است. برش اصلی مورد هدف، مواد جمع‌آوری شده در مرحله میانی است که از نظر سمیت برای انسان ایمن است، اما این ترکیب بسته به نوع چوب و شرایط کوره، با توجه به مقالات مختلف دارای فعالیت ضدمیکروبی و قارچی است. در این بررسی نمونه ترکیب استخراجی برش میانی مربوط به دود حاصل از فرایند پیرولیز با حلال دی کلرومتان استخراج و به دو فاز آلی و آبی تفکیک شد. با انجام آنالیزهای شیمیایی لازم بر روی این مواد استخراجی، وجود ترکیبات آلی مختلفی مانند هیدروکربن‌های اشباع‌شده و نشده و نیز ترکیبات آروماتیک نمایان است. در انتها، بررسی اثرات ضدمیکروبی این مواد استخراج شده با نمونه قارچ‌ها و باکترهای در دسترس در آزمایشگاه مورد سنجش اولیه قرار گرفته است

واژگان کلیدی: پیرولیز چوب، سرکه چوب، جداسازی، آنالیز GC-Mass، خواص ضدمیکروبی

فصلنامه دانش حفاظت و مرمت

سال ششم، شماره۳، شماره پیاپی ۱۷

پاییز ۱۴۰۲

https://kcr.richt.ir

صفحات: ۲ تا ۱۵

نویسنده مسئول

فرامرز رستمی چراتی

دانشیار، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی- فرهنگی، تهران، ایران

رایانامه

f.rostami@richt.ir

مقاله منتخب سیزدهمین همایش دو سالانه حفاظت و مرمت اشیاء تاریخی - فرهنگی و آرایه‌های معماری

دسترسی به این مقاله برای همگان آزاد است. هرگونه استفاده غیرتجاری از آن در صورت ارجاع مناسب، مجاز شناخته می‌شود.

مقدمه

استفاده از ترکیبات گیاهی به‌خصوص عصاره‌های گیاهی یکی از نوید بخش‌ترین راه‌حل‌های جایگزین آفت‌کش‌های شیمیایی است. عصاره‌های گیاهی دارای طیف وسیعی از متابولیت‌های ثانویه هستند که در روابط متقابل گیاه و آفات، نقش مهمی را ایفا می‌کنند. این ترکیبات برای زنده ماندن سلول‌های گیاهی ضروری نیستند، ولی برای اعمال واکنش موجود زنده در برابر محیط کاربرد دارند و تأمین‌کننده بقا موجود در اکوسیستم است (سیدی بادلی و همکاران، ۱۳۹۵)

اسانس‌های طبیعی گیاهی، ترکیبات معطری هستند که در اندام‌های مختلف گیاه یافت می‌شوند در دمای محیط به علت تبخیر در اثر مجاورت هوا، آن‌ها را روغن‌های فرار، اتری یا اسانس‌های روغنی می‌نامند. اسانس‌ها به‌خصوص هنگامی که تازه تولید شده باشند بی‌رنگ هستند، ولی به‌مرور زمان به علت اکسیداسیون رنگ آن‌ها تیره می‌شوند. اسانس‌ها بسته به نوع تیره‌های گیاهی، ممکن است در اندام‌های ترشحی، گلبرگ‌ها، برگ‌ها یا تمام سلول‌های گیاه وجود داشته باشد. بر اساس نظریه استانداردسازی بین‌المللی، ترکیبات شیمیایی اسانس‌ها به‌عنوان محصولات استخراجی از منبع گیاهی، بر اساس عواملی مانند نوع گیاه، محیط و روش استخراج بسیار متفاوت است که به دلیل ویژگی‌های ضدمیکروبی، ضد اکسیدانی، ضدالتهابی و ضد سرطانی می‌توانند جایگزین مناسب در زمینه غذا و دارو، کشاورزی در نظر گرفته شوند. (عالی و همکاران، ۱۳۹۶)

روش‌های اسانس گیری متفاوت است، اما بهترین روش آن است که بتوان ترکیبات اسانسی را بدون تغییر شکل ساختار مولکولی آن‌ها استحصال نمود. تقطیر با آب (Hydro Distillation) و بخار آب، استخراج با حلال‌های آلی و ترکیبات روغنی و نیز با CO_2 مایع از روش‌های مهم هستند. محصولات به‌دست آمده با استخراج با سیال فوق بحرانی دی‌اکسید کربن بسیار طبیعی است و شکست مولکولی اتفاق نمی‌افتد، اما فرایند آن هزینه بالاتری نسبت به بقیه روش‌ها دارد. ازاین روش معمولاً برای تهیه اسانس‌های بهداشتی و دارویی با خلوص بالا بیشتر استفاده می‌شود

استفاده از آفت‌کش‌های طبیعی در حفظ آثار میراث فرهنگی

استفاده از آفت‌کش‌های طبیعی می‌تواند یک رویکرد مؤثر برای محافظت از آثار میراث فرهنگی باشد. آفت‌کش‌های طبیعی اغلب از منابع گیاهی یا میکروبی تولید می‌شوند که خطرات کمتری برای محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها دارند و می‌توانند به دو گونه مورد استفاده قرار بگیرند: استفاده غیرمستقیم و گاهی مستقیم بر روی آثار فرهنگی، مثل استفاده از گیاهان دارویی با خواص آفت‌کشی برای جلوگیری از حمله حشرات و میکروب‌ها به آثار فرهنگی مختلف. موارد دیگر استفاده به‌عنوان مواد فرعی در محیط‌های نگهداری آثار فرهنگی به‌عنوان آفت‌کش‌های طبیعی مورد استفاده قرار بگیرند. استفاده از آفت‌کش‌های طبیعی به‌عنوان یک رویکرد سازگار با محیط‌زیست در حفظ میراث فرهنگی می‌تواند به‌عنوان یک نوآوری در این حوزه مدنظر باشد. ترکیبات استخراجی مانند عصاره‌ها و روغن‌های اسانسی گیاهان، مواد مستخرج شده از میکرو ارگانیزم‌ها و میکروب‌های خاص و نیز مواد استحصالی از بافته‌ای جانوری و حیوانی از قبیل این ترکیبات هستند. روغن‌های اسانسی مانند روغن نعناع، روغن روزماری و روغن‌های دیگر با خواص ضدمیکروبی و ضد آفتاب می‌توانند برای حفظ آثار فرهنگی در برابر رشد میکروب‌ها و تخم‌ریزی حشرات مورد استفاده قرار گیرند. بسیاری از میکروب‌ها که به‌صورت طبیعی در طبیعت یافت می‌شوند، نیز می‌توانند به‌عنوان آفت‌کش طبیعی مورد استفاده قرار گیرند. این میکروب‌ها معمولاً قادرند در برابر دیگر میکروب‌ها و حشرات مؤثر بوده و درعین‌حال ایمن برای محیط‌زیست باشند. بسیاری از آن‌ها ضد باکتری و قارچی بوده و می‌توانند برای حفظ آثار فرهنگی مورد توجه باشند. در خصوص خواص آفت‌کشی گیاهان دارویی، عصاره‌های گیاهانی همچون نرگس، زنبق و خارشتر قابل‌ذکر هستند. مهم است که در زمان استفاده از آفت‌کش‌های طبیعی برای حفظ آثار فرهنگی، از دقت و شناخت دقیق نسبت به خصوصیات هر ماده و نحوه استفاده صحیح از آن‌ها برای جلوگیری از هرگونه آسیب جانبی به آثار اطمینان حاصل شود

ترکیبات اسانسی دارای مواد فراری هستند که شامل هیدروکربن‌ها (پنین، لیمونن و بیسابولن)، الکل‌ها (سانتالول و لینولول)، اسیدها (بنزوئیک اسید)، آلدئیدها (مانند سیترال)، آلدئیدها (کومینال)، کتون‌ها (مانند کامفور)، لاکتون‌ها (برگایتن)، فنول (اوژنول)، فتولتیک اترها (آنتول) و استرها (گرانیل استات) هستند (De Sousa, 2011). همه این مواد به‌طور کلی در دو دسته تقسیم می‌شوند: ترپنوییدها و فنیل پروپانوییدها (Ben-Arye, 2011; Andrade, 2011) و همچنین در تقسیم‌بندی دیگر به دو دسته هیدروکربن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار تقسیم‌بندی می‌شوند(Machado, 2011).

ساختار شیمیایی اسانس‌ها با توجه به موقعیت جغرافیایی، محل رشد گیاه، نوع خاک، آب‌وهوا، ارتفاع از سطح دریا و میزان آب موجود می‌توانند متفاوت باشد. گاهی حتی فصول مختلف بر ساختار شیمیایی اسانس‌ها اثرگذار هستند. عامل مهم اثرگذار دیگر ساختار ژنتیکی گیاه است ازاین‌رو تمام عوامل مشتمل بر ژنتیکی یا محیطی بر بیوسنتز اسانس‌ها در یک گیاه خاص اثر می‌گذارد. بدین‌صورت که یک گونه گیاهی در شرایط مختلف محیطی می‌تواند اسانس‌هایی با ترکیبات مؤثره مختلف با فعالیت دارویی گوناگون را تولید کند (Ristaino, 2021).

امروزه شیوع بیماری‌های مختلف در گیاهان در حال افزایش است که این عامل عمدتاً ناشی از تغییرات آب‌وهوا و شرایط استرس ایجاد شده در نباتات است (Malhi, 2021; Desaint, 2021; Balla, 2021; Belbahri, 2017). پیامدهای اصلی شیوع این نوع از بیماری‌های اضطراری، تهدیدی بزرگ به ثبات اکوسیستم‌های کشاورزی، به خطر افتادن امنیت غذایی و از دست دادن تنوع زیستی بومی است (Prospero, 2013; Corredor-Moreno, 2020; Shahzad, 2021) استفاده از آفت‌کش‌های سنتزی به‌عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌ها در ایران بسیار مطرح است. مدیریت این دسته آفت‌کش‌ها و کنترل‌گری عوامل بیماری‌زا (Umetsu, 2020). به دلیل کارایی پایین آن‌ها در برابر گونه‌های جدید بیماری‌زا و استفاده بی‌رویه و غلظت بالای آن‌ها منجر به آلودگی خاک و آب و تأثیر نامطلوب بر سلامت انسان را سبب شده‌اند. لذا جهت مرتفع شدن این مشکل این ترکیبات به‌طورجدی مورد رسیدگی قرارگرفته است. با بررسی‌های انجام‌شده، آفت‌کش‌های متعددی به دلیل خطرات زیست‌محیطی حذف می‌شوند(Cherrad, 2018; Zhu, 2020; Solla, 2021)

استفاده از عصاره و اسانس‌های گیاهی جهت جایگزینی راهکار مناسبی است. یکی از ترکیبات اسانسی که به‌عنوان مواد ضایعاتی محسوب می‌شود سرکه چوب است. سرکه چوب یا اسید پیرولیگنیوز Pyroligneous Acid (PA) یک بخار آلی تغلیظ شده محلول در آب است و از کربنیزه شدن یا پیرولیز آهسته چوب تولید می‌شود. قابل‌ذکر است فرایند پیرولیز یا تجزیه حرارتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و در غیاب یا تقریباً عدم وجود اکسیژن صورت می‌گیرد (Arshad, 2020; Thines, 2014; Larousse et al., 2017) این مایع جداسازی شده از فرآیند تولید زغال چوب دارای نام‌های متفاوتی است که عبارتند از: اسید پیرولیز(Larousse, 2017)، نفت خام زیستی (Tiilikkala, 2010)، روغن چوب (Grewal, 2018)، روغن زیستی (Mathew, 2015)، قطران پیرولیز، روغن پیرولیز، تقطیرهای چوب، بیو نفت کوره، دود مایع (Souza, 2015) و چوب مایع نیز (Balat, 2009).

اسید پیرولیگنیوز تا ۹۰ درصد از آب و مخلوطی از ترکیبات شیمیایی با ارزش افزوده شامل سیرنگول، لووگلوکوزان، کتکول، استول، اسید استیک، اسید فرمیک، اسید پروپیونیک، اسید والریک، پیران، فوران، کتون‌ها، متانول، فرمالدئید، اسیدهای بوتانول، استن، فورفورال، والرو-لاکتون و فنولیک (تا ۲۰ درصد) (Mansur, 2013; Araujo, 2017) تشکیل شده است که بسته به گونه چوب و شرایط حرارتی اعمال شده در فرایند پیرولیز متفاوت است. این ترکیبات اسانسی در فعالیت علف‌کشی و آفت‌کشی ایفای نقش می‌کنند و قادرند از رشد میکروارگانیسم‌ها (مانند قارچ‌ها، باکتری‌ها، اوومیست‌ها و غیره) جلوگیری کنند. فعالیت‌های محرک زیستی(Fedeli, 2023; Fanfarillo, 2022) آفت‌کش(Fedeli, 2022) و علف‌کش(Liu, 2021; Chu, 2021) به غلظت‌های اعمال شده بستگی دارد. اسید Pyroligneous

همچنین دارای فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی، ضد موریانه و ضدالتهابی است(Wititsiri, 2011). علاوه بر موارد ذکرشده، سرکه چوب به‌عنوان کود آلی در خاک مورد استفاده است. این ماده ترکیبی به دلیل دارا بودن کربن آلی می‌تواند تنوع میکروبی در خاک را افزایش دهد و در نتیجه کیفیت خصوصیات شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی خاک و محصولات را بهبود بخشد؛ بنابراین، PA می‌تواند به‌طور مؤثر به‌عنوان کود غیر شیمیایی با فعالیت‌های آفت‌کشی استفاده شود (Wei, 2010 ;Mohan, 2006; Steiner, 2006). در سال‌های اخیر امکان استفاده از اسید پیرولیز برای کنترل موریانه‌ها و قارچ‌های عامل پوسیدگی در حفاظت از چوب نیز مورد توجه قرارگرفته است(Noor Azrieda, 2015). و همکاران به بررسی اثر سرکه چوب بر روی مقاومت به پوسیدگی چوب در برابر قارچ‌های پوسیدگی سفید شامل Coriolus versicolor و Pycnoporus sanguineus و پوسیدگی قهوه‌ای شامل Lentinus sajor و Coniophora puteana پرداختند (2007 ,Nakai) و همکاران نیز به بررسی ترکیب شیمیایی و اثرگذاری اسید پیرولیز حاصل از چوب خام و چندسازه‌های چوبی حاوی رزین‌های مختلف اوره و فنول فرمالدهید بر روی رشد قارچ رنگین کمان پرداخته و اعلام نمودند که تفاوت معنی‌داری بین اثرگذاری زیستی و ترکیبات شیمیایی اسید پیرولیز حاصل از چوب خام و چندسازه‌های چوبی وجود دارد. سرکه چوب با pH اسیدی حاصل از فرایند پیرولیز چوب، بر روی کنترل رشد قارچ اثر بیشتری داشتند. Temiz و همکاران (۲۰۱۳) نیز روغن زیستی حاصل از پیرولیز نی جدا نموده و با آن، چوب برون کاج جنگلی را با غلظت‌های ۱۰% و ۲۰ % اشباع نمودند. نتایج نشان داد که تیمار چوب با روغن حاصل از پیرولیز به‌طور قابل توجهی باعث افزایش ماندگاری این چوب در مقابل حمله قارچ‌ها شده است

مواد و روش‌ها

گونه چوبی مدنظر برای تهیه سرکه چوب درخت لیمو از شمال کشور بوده است. حلال‌های آلی فرایند استخراج، دی کلرومتان، اتیل استات، کلروفرم، دی اتیل اتر، استن و THF بوده است که از شرکت هندی (Loba chem) تهیه شده است. دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق، GC–Mass، NMR, FTIR و TLC و آزمون‌های میکروبی انجام شده با دو نوع سویه قارچی (آسپژیلوس نایجر و پنیسیلیوم) بوده است

دستورالعمل استخراج سرکه چوب

در این آزمایش فرایند پیرولیز چوب درخت لیمو در کوره تولید زغال در شمال کشور آزمایش‌شده است. در تمام مدت، مراحل تولید یک بچ تولید به‌صورت کنترل‌شده انجام شد. سرکه چوب با سه برش متفاوت جمع‌آوری شد. برش اول به‌صورت آبکی و شفاف بوده که مورد هدف مطالعه نبوده است. برش میانی به‌عنوان ترکیب هدف بود که جمع‌آوری شود. برش سوم ماده ویسکوز سیاه رنگ و قیری شکل است که به‌صورت نامحلول در آب بوده و عمدتاً از مواد آلی تشکیل شده است و بررسی آن در این طرح نمی‌گنجد. ترکیب مایع قرمزرنگ سرکه چوب از برش میانی استخراج شده، به آزمایشگاه انتقال یافت. در مرحله بعدی با حلال‌های آلی از جمله دی کلرومتان و دیگر زوج حلال‌های آلی به دو فاز آبی و آلی خالص‌سازی و جداسازی شد. بعد آن هر یک از فازهای استخراج شده مورد آنالیزهای شیمیایی و میکروبی لازم قرارگرفته‌اند

نتایج و بحث

فرآیند استحصال سرکه چوب به‌عنوان یک ماده ضایعاتی درعین‌حال با منشأ مواد طبیعی در کوره‌های سنتی تولید زغال در شمال کشور انجام شد. در مرحله دوم جداسازی اولیه مایع خام میعان شده انجام شد (شکل ۱)

طیف‌سنجی FTIR ترکیب استخراجی فاز آلی از سرکه چوب اولیه

با آنالیز ترکیبات استخراج شده سرکه چوب به دو فاز آلی و آبی با طیف‌سنجی FTIR مشخص شد که ترکیبات آلی و آبی دارای ترکیبات آلی مختلف با گروه‌های

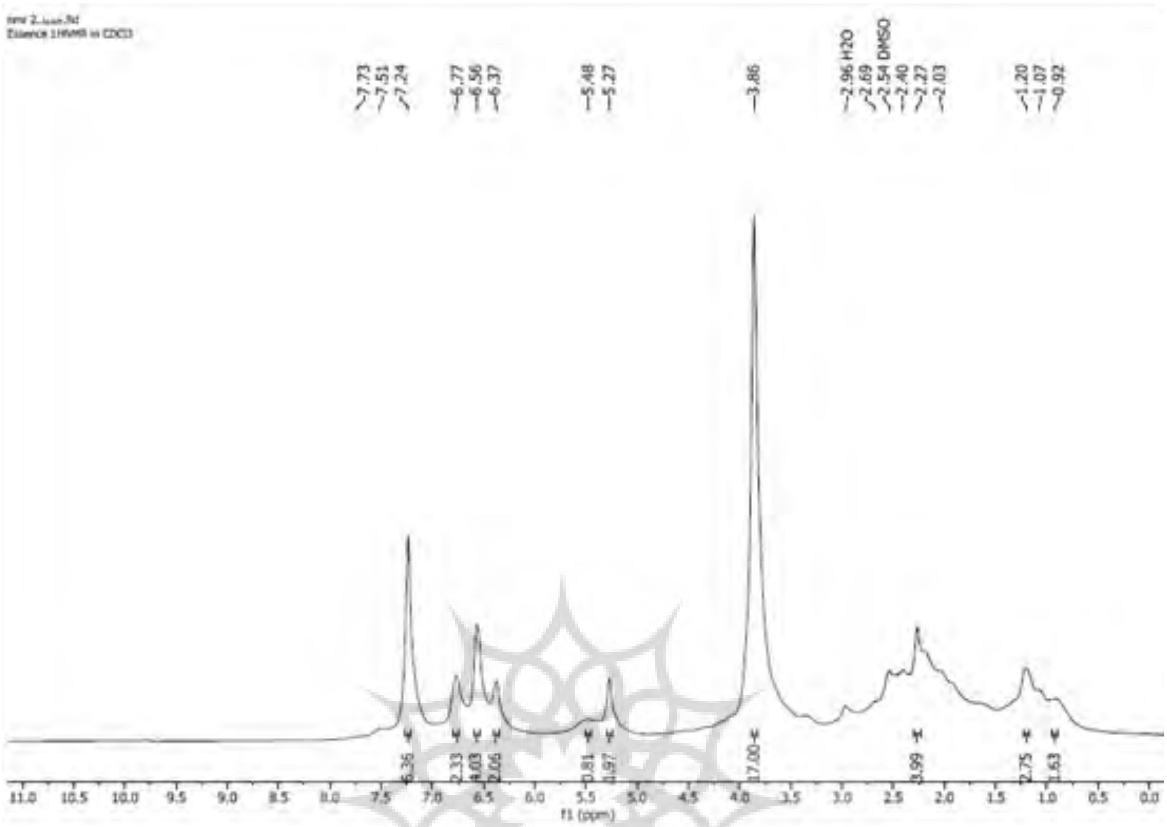
شکل۱. الف) سمت راست: محلول دود یا سرکه چوب خام و استخراج با DCM.
ب) سمت چپ: دو برش جداسازی شده با حلال دی‌کلرومتانی مشتمل بر فاز آلی به رنگ قرمز و فاز محلول آبی به رنگ مشکی.

عاملی متفاوتی هستند. از جمله با طیف‌سنجی FTIR از فاز آلی استخراج شده با حلال آلی کلرومتان (DCM) وجود پیک‌های نواحی Cm^{-1} 1670-1708نمایانگر ترکیبات دارای گروه‌های کربونیل استری و آلدئیدی و کتونی است (شکل ۲). پیک‌های پهن در انتهای طیف بالای Cm^{-1} 3000 دلالت بر وجود ترکیبات الکلی دارد که بر روی مولکول‌های مواد فرار آلی قرارگرفته‌اند

طیف‌سنجی 1HNMR برای ترکیب استخراجی با فاز آلی از سرکه چوب خام اولیه

طیف NMR هیدروژن ماده استخراجی فاز آلی به‌صورت زیر است. با بررسی طیف‌سنجی HNMR ترکیبات استخراجی فاز آلی، همانطور که در طیف 1HNMR مشخص است نمونه دارای ترکیبات زیادی است و همپوشانی هیدروژن‌ها در نواحی آلیفاتیک در

شکل ۲. طیف‌سنجی FTIR از فاز آلی استخراجی از سرکه چوب



شکل۳. طیف‌سنجی 1HNMR مربوط به مخلوط استخراج شده درکلرومتان (فاز آلی استخراج شده از دود خام)

جابه‌جایی شیمیایی ناحیه 0.5-3.5 بسیار بالا بوده و فقط به‌صورت کیفی بیانگر وجود ترکیبات با هیدروژن‌های آلیفاتیک و هیدروکربنی است. ضمناً هیدروژن‌های نواحی ۶,۵ تا ۷ از جابه‌جایی شیمیایی مؤید هیدروژن‌های ترکیبات غیراشباع آروماتیکی است (شکل ۳)

آنالیز با دستگاه GC-Mass

کروماتوگرافی گازی

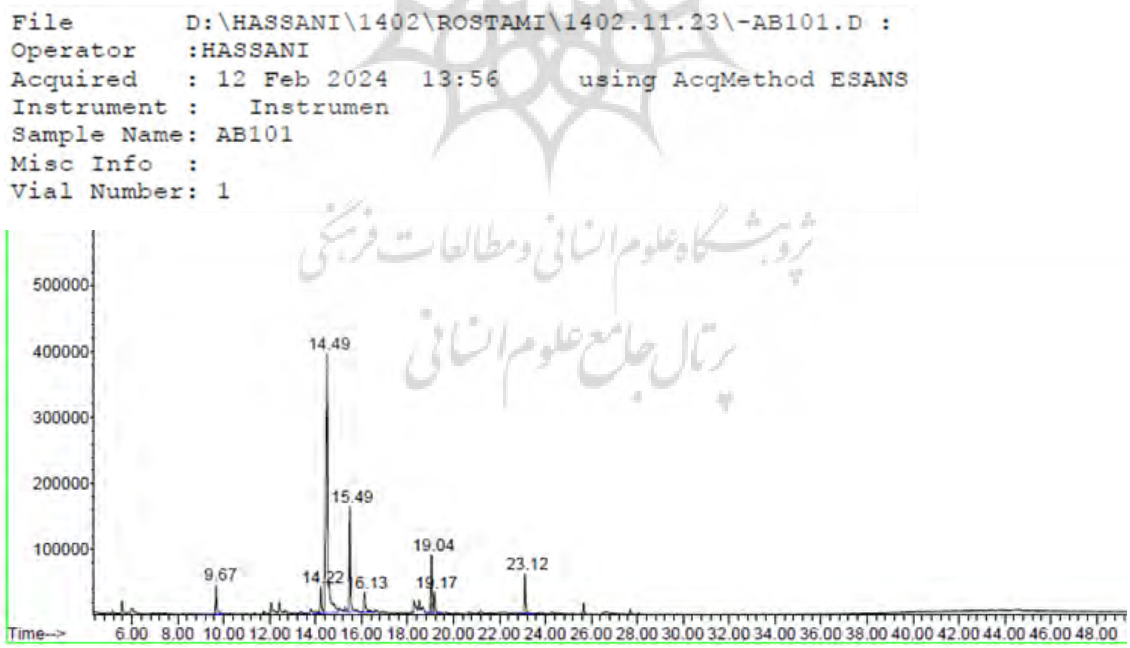
طیف‌سنجی جرمی روشی تجزیه‌ای است که از آن می‌توان اطلاعات کمی و کیفی درباره وزن مولکولی و ساختار مولکولی ترکیبات آلی و معدنی به دست آورد ازاین روش می‌توان در تجزیه کیفی و شناسایی و تعیین مواد مختلف آلی موردنظر محققین استفاده کرد. همچنین می‌توان مخلوط گازها یا مایعات و در برخی از حالت‌ها جامدات را به‌طور کمی تجزیه کرد. این روش تجزیه کمی را با غلظت‌های در سطح ppb در اختیار می‌گذارد به دلیل سرعت بالا و قابل اعتماد بودن روش طیف‌سنجی جرمی محققین به‌خصوص شیمیدانان تجزیه تمایل زیادی به کارکردن با این دستگاه آنالیز را دارند. نکته اصلی در کنترل دمایی نمونه در داخل ستون است که اگر دما از حد معقولی (حدوداً ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به بالا) بالاتر برود باعث تجزیه شدن ساختار اصلی مولکول‌های نمونه می‌شود (James W Robinson, 1923). رایج‌ترین و ارزان‌ترین نوع تجزیه‌گر جرمی تجزیه‌گر چهار قطبی است تجزیه‌گر چهار قطبی از چهار میله استوانه‌ای موازی که دوبه‌دو مقابل یکدیگر قرار دارند تشکیل شده است. با اعمال ترکیبی از پتانسیل‌های DC و رادیوفرکانسی روی میله‌های چهار قطبی می‌توان شرایط عبور یک یون با mz مشخص را فراهم کرد

سایر یون‌ها که مسیر پایداری برای عبور از میان میله‌های چهار قطبی را ندارند به آن‌ها برخورد کرده و به شناساگر نمی‌رسند (Douglas, 1998). آنالیز دو فاز آبی و آلی استخراج شده دود خام (سرکه چوب) با دستگاه GC-Mass-Ajilent انجام شد. در این مطالعه آنالیز اسانس سرکه چوب توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent 6890 series و با مدل:Mass model Network, Mass selective detector 5973 Agilent با ستون موئینه سیلیسی GC column: AGILENT, 5MS-HP و آشکارساز یونش شعله‌ای (Flame Ionization Detector (FID روش معمول جهت آنالیز دستگاهی اسانس‌ها است. مشخصه انژکتور دستگاه GC با پاشش Split Ratio: 1:50، با دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و حجم یک میکرولیتر به همراه گاز حامل هلیم با فلوی 1ml/min با مشخصه طیف‌سنج جرمی چهار قطبی مدل یونی با Electron impact(EI) انرژی ۷۰ الکترون–ولت و با دمای پایه ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. با تفسیر طیف GC-Mass عمده ترکیبات آشکارشده در دو نمونه فاز آلی و آبی استخراج شده به‌شرح ذیل است (اشکال ۴، ۵)

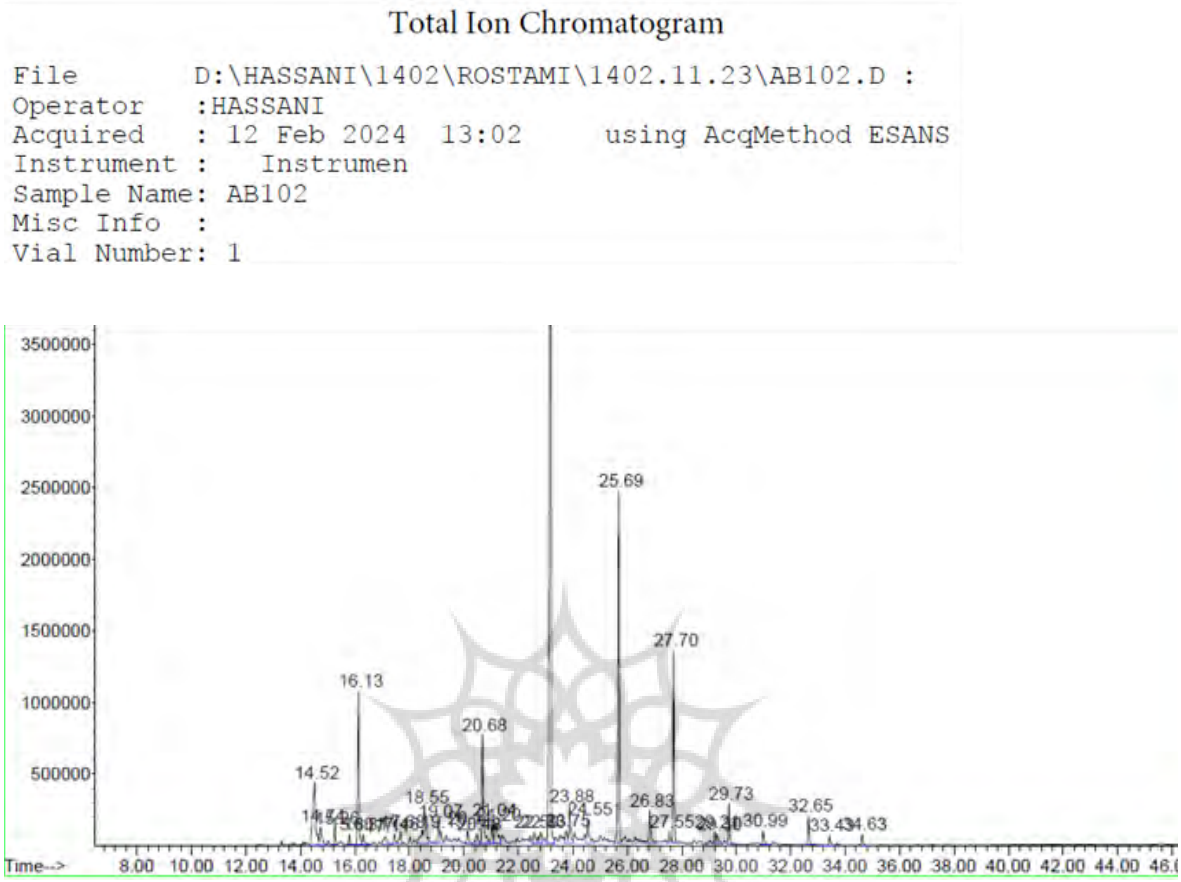
الف: فاز آبی استخراج شده از نمونه سرکه چوب خام

ترکیبات فاز آلی نمایان شده در طیف‌سنجی GC-Mass شامل ترکیبات ذیل است. قابل‌ذکر است ترکیبات فاز آلی نسبت به فاز آبی دارای قطبیت متوسط و فاز هیدروکربنی بیشتر است. در این ترکیبات مواد با گروه‌های عاملی شدیداً قطبی کمتر مشاهده می‌شود. مواد قطبی در فاز آبی قرار دارند

2-Furanmethanol, tetrahydro، Phenol,
3-methyl، 2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl،
2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6-trime، Maltol،
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-،Phenol,
2,5-dimethyl،Benzenecarboxylic acid،
Phenol, 3,4-dimethyl، 1,2-Benzenediol،
3-Cyclopropylcarbonyloxydodecane،
Mequinol، Phenol, 3,4-dimethoxy-, acetate،



شکل۴. فاز آلی استخراج شده با حلال آلی DCM از نمونه سرکه چوب خام عمده ترکیبات در نمونه مشتمل بر
،Butanoic acid, 4-hydroxy- 4577 000591-81-1 83، 2H-Pyran-2-one, tetrahydro، 2-Furanmethanol, tetrahydro،
1,3-Propanediamine, N-methyl، Maltol، 4-Cyclopropylcarbonyloxydodecane، Z,Z-7,11-Hexadecadien-1-ol، Phenol,
2,6-dimethoxy

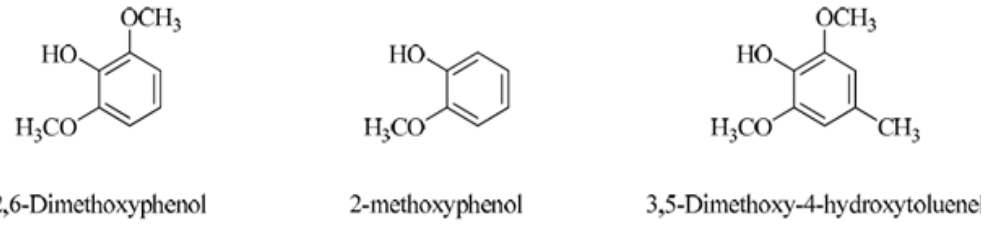


شکل۵. فاز آبی استخراج شده از نمونه سرکه چوب خام

1,2-Benzenediol, 3-methyl، 1,2-Benzenediol, 3-methoxy، Imidazole, 5-fluoro-2-methyl، Benzenethiol, o-isopropyl، Benzoic acid, 2,6-dihydroxy، 1,2,4-Trimethoxybenzene، Phenol, 2,6-dimethoxy، 2-Hexene, 2-methyl، 4-Isoxazolemethanol, 3,5-dimethyl، 1,2,3-Trimethoxybenzene،)Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methox، Benzoic acid, 4-hydroxy-3-metho، Hydroquinone mono-trimethylsily، 1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzene، 2,4'-Dihydroxy-3'-methoxyacetop،4-Propyl-1,1'-diphenyl، Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dim، Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dime)، Benzoic acid, 4-hydroxy-3,5-dim، Acetonitrile, (3-chloro-5,5-dimethyl)

ب: فاز آلی استخراج شده از سرکه چوب خام

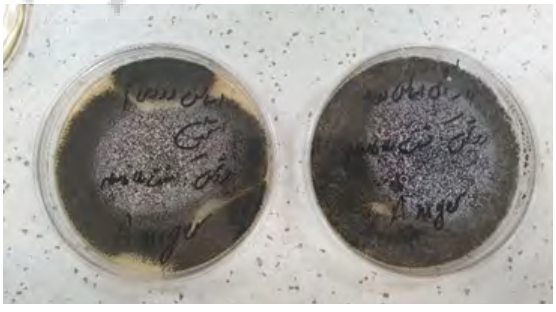
در این فاز، تنوع ترکیبات آلی بسیار بیشتر از فاز آبی می باشد. طبق مقالات مختلف بررسی‌های به عمل آمده در نتیجه آزمایشات مختلف از جمله GC-Mass و IR می‌توان دریافت که عمده ترکیبات موجود در فاز آلی سرکه چوب استحصالی از چوب لیمو دارای ترکیبات آروماتیک با مشتقات فنولی، بنزوفوران و دیگر مشتقات هیدروکربنی است که عمدتا مواد با ساختار غیر اسید آلی هستند؛ اما در فاز آبی استخراج شده مواد اسیدهای آلی درصد بالایی دارد و مواد با قطبیت بالا در فاز آبی موجود است و در تست pH متری خاصیت اسیدیته ضعیف دارد که با مواد به‌دست‌آمده در گونه‌های دیگر چوبی نیز روند مشابهی دارد (شکل ۶)



شکل۶. ترکیبات مشخص شده سرکه چوب با آنالیز
GC-Mass، (Molecules 2016, 21, 1150; doi:10.3390/molecules21091150)

نتایج میکروبی

جهت بررسی اثربخشی و نقش بازدارندگی در برابر عوامل میکروبی ناشی از این سرکه چوب استحصالی، یک نمونه در محیط کشت SC به‌عنوان شاهد انتخاب شد تا اینکه خود ترکیبات اسانسی سبب آلودگی محیط نشود. عصاره آبی و فاز آلی اسانس استخراج شده از کوره‌های زغال چوب (درخت لیمو) که با فرایند پیرولیز انجام شد مورد آزمایش قرار گرفت. دو نوع سوش قارچی (آسپژیلوس نایجر و پنیسیلیوم) انتخاب و در ابتدا به محیط‌های کشت از اسانس دود خام و اسانس استخراجی فاز آلی تلقیح گردید. بعد آن سوش‌های قارچی به محیط اضافه شد. در انتها نمونه‌های وارد شده به محیط کشت در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد انکوباتور قرار گرفتند و به مدت یک هفته در این شرایط تثبیت گردیدند. در این مدت زمان هر بار محیط‌های کشت چک شدند. بعد از یک هفته محیط‌ها از انکوباتور خارج شده و موردبررسی قرار گرفتند. با توجه به شواهد موجود؛ هر



شکل۷. اسپرژیلوس نایجر در دو محیط
از مواد اسانسی متفاوت

دو سوش قارچی بر روی محیط‌های کشتی رشد نسبی اما کنترل‌شده‌ای داشته‌اند به‌طوری که در این غلظت به کار رفته این اسانس‌ها در روند رشد قارچ‌های مورد آزمایش تأثیر محسوسی نداشته‌اند. قابل‌ذکر است با توجه به مقالات متعدد، کاملاً مشهود است که اثرات ضد قارچی و میکروبی اسانس‌های سرکه چوب درختان مختلف بالا است. در این تحقیق از نمونه اسانسی چوب درخت لیمو مورد آزمایش قرارگرفته است. غلظت اسانس به کار رفته نسبت به مایع اسانس خام اولیه هشت بار رقیق شده است، لذا به نظر می‌رسد که این موضوع، دلیلی بر نقش کنترلی اندک این اسانس باشد. تکرار این آزمایش با غلظت‌های بالاتر ضروری است تا بتوان نتایج نهایی آن را تخمین زد. لذا پیشنهاد می‌شود این روند در دوره‌ها و غلظت‌های مختلف انجام شود

نتیجه‌گیری

به‌کارگیری از مواد استخراجی ترکیبات طبیعی به دلیل دوستدار بودن محیط‌زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اسانس‌ها و عصاره‌های گیاهی می‌توانند در کاربردهای گوناگون به کار گرفته شوند. راه‌های متنوعی برای استحصال مواد استخراجی گیاهان وجود دارد. از جمله روش‌های تقطیری، استخراج با روغن و نیز با حلال‌های آلی قابل‌ذکر است. امروزه از فنّاوری بسیار کارآمد استفاده از سیال فوق بحرانی با CO_2 تحت فشار نیز استفاده می‌شود. از دوران باستان تاکنون تولید زغال از چوب به‌عنوان منبع گرمایی بسیار روش متداولی بوده است، اما استخراج و بدام انداختن دود زغال به آن پرداخته نشده تا اینکه در عصر حاضر

کاربردهـای زیـادی از دود زغـال گـزارش شـده اسـت. همچنـان کـه در نـواحی مختلـف از ایـن دود بـرای دودی کـردن غذاهـا، مـواد پروتئینـی و نشاسـته‌ای بخصـوص در شـمال کشـور بسیـار اسـتفاده شـود. به‌کارگیـری اسـانس نـاشی از دود زغـال در صنایـع کشـاورزی هـم حائـز اسـت کـه به‌دلیـل غـنی بـودن منبـع کربـنی آلی می‌توانـد به‌عنـوان کـود اسـتفاده شـود، امـا در مقـالات متعـدد از ایـن اسـانس به‌عنـوان مـاده کنتـرل عوامـل بیولوژیـکی و ضـد قـارچی و باکتریـایی اشـاره شـده اسـت. بر این اسـاس، پژوهـش حاضـر در جهـت اسـتحصال مـواد رایحـه‌ای و اسـانسی بـر پایـه طبیـعی بخصـوص از مـواد ضایعـاتی مثل دود زغـال چـوب طـرح شـده اسـت کـه شـاخه ارزشـمندی را در جهـت اسـتحصال و به‌کارگیـری مـواد زیسـت سـازگار جهـت کنتـرل عوامـل قـارچی و میکـروبی در حـوزه میـراث فرهنـگی معـرفی می‌نمایـد. بـا بررسی‌هـای به‌عمـل آمـده و نتایـج حاصـل از آنالیزهـای شیمـایی و تجزیـه‌ای و نیـز آزمون‌هـای میکـروبی، اسـانس مـورد هـدف (از زغـال درخـت لیمـو) دارای ترکیبـات آلیفاتیـک و آروماتیـک مؤثـر بـر کنتـرل عوامـل میکـروبی را دارا اسـت. اثربخـشی ایـن سـنجش بـرای انـواع چوب‌هـا و نیـز سـوش‌های میکـروبی مختلـف، متفـاوت اسـت. بسـته به غلظـت نمونه دود اسـتخراجی نتایـج مختلـفی به‌عنـوان خـروجی خواهـد بـود. بـرای ایـن نمونـه بـا یـک غلظـت مشـخص، بـرای سـوش‌های قارچی(آسـپژیلوس نایجـر و پنیسیلیـوم) چنـدان کارا و مؤثـر نبـوده اسـت. محتمـل بـر ایـن اسـت کـه اسـانس زغـال چـوب در غلظت‌هـای بالاتـر مؤثرتـر باشـد و بایـد مـورد آزمایش‌هـای لازم قـرار گیـرد. قابل‌ذکـر اسـت ایـن نتایـج بـرای مراحـل ۱ و ۳ سـرکه‌گیری نیـز قابـل بـررسی اسـت. نکتـه حائـز اهمیـت ایـن اسـت کـه اسـانس‌های ترکیـبی از گیاهـان مختلـف بـا سـرکه چـوب بـا درصدهـای متفـاوت بـرای بهینـه شـدن تأثیـرات ایـن مـواد طبیـعی قابـل از موضوعـات قابل‌بحـث در اهـداف آتی اسـت

تشکر و قدردانی

ازمعاونـت محتـرم پـژوهی پژوهشـگاه میـراث فرهنـگی و گردشـگری جهـت حمایـت مـالی در اجـرای ایـن طـرح تشـکر بعمـل می آیـد.

منابع

Aali, A., Mahmoudi and Kazemihai M., Khabarti, R., & Azarbi, F.)2017(. Plant essential oils as natural medicinal compounds, a review article. Journal of Faculty of Medicine, Tehran University of Medical Sciences, 75(7), pp. 480-489. [in Persion].

Amiri Nesheli, B., Seyyedi Badely, S.M.R., & Ahmadi, E. (2016). The effect of Maclura pomifera extract on Helicella candeharica, Parmacella valencienni, Tribolium confusum and Sitophilus oryzae [in Persion].

Andrade, EHA., Alves, CN., Guimarǿes, EF., Carreira, LMM., & Maia JGS. (2011). Variability in essential oil composition of Piper dilatatum LC Rich. Biochem Syst Ecol, 39(4):669-75.

Araujo, E.S., Pimenta, A.S., Feiji, F.M.C., Castro, R.V.O., Fasciotti, M., Monteiro, TV.C., & Lima, K.M.G. (2017). Antibacterial and antifungal activities of pyroligneous acid from wood of Eucalyptus urograndis and Mimosa temiflora. J. Appl. Microbiol. 124, 85-96.

Arshad, U., Naveed, M., Javed, N., Gogi, MD., & Ali, M.A. (2020). Biochar Application from Different Feedstocks Enhances Plant Growth and Resistance against Meloidogyne incognita in Tomato. Int. J. Agric. Biol, 24, 961-968.

Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. Energy Convers. Manag., 50, 3147-3157.

Balla, A., Silini, A.m Cherif-Silini, H., Chenari Bouket, A., Moser, W.K., Nowakowska, J.A., Oszako, T., Benia, F, & Belbahri, L. (2021). The Threat of Pests and Pathogens and the Potential for Biological Control in Forest Ecosystems, Forests, 12, 1579.

Belbahri, L., Chenari Bouket, A., Rekik, L., Alenezi, F.N., Vallat, A., Luptakova, L., Petrovova, E., Oszako, T., Cherrad, S., & Vacher, S. (2017). Comparative Genomics of Bacillus amyloliquefaciens Strains Reveals a Core Genome with Traits for Habitat Adaptation and a Secondary Metabolites Rich Accessory Genome. Front. Microbiol., 8, 1438.

Ben-Arye, E., Dudai, N., Eini A., Torem, M., Schiff, E., & Rakover, Y. (2011). Treatment of upper respiratory tract infections in primary care: a randomized study using aromatic herbs. Evid Based Complement Alternat Med 2011:690346.

Cherrad, S., Charnay, A., Hernandez, C., Steva, H., Belbahri, I., & Vacher, S. (2018), Emergence of boscalid-resistant strains of Erysiphe necator in French vineyards. Microbiol., Res., 216,79-84.

Chu, L. Liu, H., Zhang, Z., Zhan, Y., Wang, K., Yang, D., Liu, Z., & Yu, J. (2022). Evaluation of Wood Vinegar as an Herbicide for Weed Control. Agronomy, 12, 3120.

Corredor-Moreno, P., & Saunders, D.G.O. (2020). Expecting the unexpected: Factors influencing the emergence of fungal and oomycete plant pathogens. New Phytol., 225, 118-125.

De Sousa, DP. (2021). Analgesic-like activity of essential oils constituents. Molecules,16(3):2233-52.

Desaint, H., Aoun, N., Deslandes, L., Vailleau, E., Roux, E., & Berthome, R. (2021). Fight hard or die trying: When plants face pathogens, 229, 712-734.

Fanfarillo, E., Fedeli, R., Fiaschi, T., de Simone, L., Vannini, A., Angiolini, C., Loppi, S., & Maccherini, S. (2022). Effects of Wood Distillate on Seedling Emergence and First-Stage Growth in Five Threatened Arable Plants. Diversity, 14, 669.

Fedeli, R., Vannini, A., Celletti, S., Maresca, V., Munzi, S., Cruz, C., Alexandrov, D., Guarnieri, M., & Loppi, S. (2023). Foliar application of wood distillate boosts plant yield and nutritional parameters of chickpea. Ann. Appl. Bid., 182, 57-64.

Fedeli, R., Vannini, A., Guarnieri, M., Monaci, F., & Loppi, S. (2022). Bio-Based Solutions for Agriculture: Foliar Application of Wood Distillate Alone and in Combination with Other Plant-Derived Corroborants Results in Different Effects on Lettuce (Lactuca sativa L.). Biology, 11, 404.

Grewal, A., Abbey, L., & Gunupuru, L.R. (2018). Production, Prospects and Potential Application of Pyroligneous Acid in Agriculture. 1. Anal. Appl. Pyrolysis. 135, 152-159.

Larousse, M., Rancurel, C., Syska, C., Palero, F., Etienne, C., Industri, B., Nesme, X., Bardin, M., & Galiana, E. (2017). Tomato root microbiota and Phytophthora parasitica-associated disease. Microbiome, 5, 56.

Liu, X., Zhan, Y., Li, X., Li, Y., Feng, X., Baghavathiannan, M., Zhang, C., Qu, M., & Yu, J. (2021). The use of wood vinegar as a non-synthetic herbicide for control of broadleaf weeds. Ind. Crops Prod., 73, 114105.

Machado, M., Dinis, A.M., Salgueiro, L., Custúdio, J.B., Cavaleiro, C., & Sousa M.C. (2011). Anti-Giardia activity of Syzygium aromaticum essential oil and eugenol: effects on growth, viability, adherence and ultrastructure. Exp Parasitol,127(4):732-9.

Malhi, G.S., Kaur, M., & Kaushik, P. (2021). Impact of Climate Change on Agriculture and Its Mitigation Strategies: A Review. Sustainability, 13, 1318.

Mansur, D., Yoshikawa, T., Norinaga, K., Hayashi, J., Tago, T., & Masuda, T. (2013). Production of ketones from pyroligneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. Fuel, 103, 130-134.

Mathew, S., & Zakaria, Z.A. (2015). Pyroligneous acid-The smoky acidic liquid from

plant biomass. Appl. Microbiol. Biotechnol. 99, 611-622.

Mohan, D., Pittman, C.U., & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy Fuels, 848-889.

Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T., & Imamura, Y. (2007). Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio- efficiency. Building and Environment, 42(3): 1236- 1241.

Noor Azrieda, A.R., & Salmiah, U. (2015). The potential of wood vinegar as wood repellent obtained from pyrolysis of rhizophora sp. against brown rot and white rot fungi. Conference Paper at CFFPR, Kuala Lumpur, Malaysia, September.

Prospero, S., Vercauteren, A., Heungens, K., Belbahri, L., & Rigling, D. (2013). Phytophthora diversity and the population structure of Phytophthora ramorum in Swiss ornamental nurseries. Plant Pathol. 62, 1063-1071.

Ristaino, J.B., Anderson, P., Brauman, K.A., Cunniffe, N.J., Federoff, N., Garrett, K.A., Gilligan, C., Holmes, T., Martin, M., & MacDonald, G.K. (2021). The Persistent Threat of Emerging Plant Diseases to Global Food Security, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 118, e2022239118.

Shahzad, A., Ullah, S., Dar, A.A., Sardar, M.E., Mehmood, T., Tufail, M.A., Shakoor, A., & Haris, M. (2021). Nexus on climate change: Agriculture and possible solution to cope future climate change stresses. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 28, 14211-14232.

Solla, A., Moreno, G., Malewski, T., Jung, T., Klisz, M., Tkaczyk, M., Siebyla, M., Přrez, A., Cubera, E., & Hrynyk, H.(2021). Phosphite Spray for the Control of Oak Decline Induced by Prytophthora in Europe. For. Ecol. Manag., 485, 118938.

Souza, J.B.G., Re-Poppi, N., & Raposo, J.I. (2021). Characterization of pyroligneous acid used in agriculture by gas chromatography-mass spectrometry. J. Bruz. Chem. Soc., 23, 610-617.

Steiner, C., Das, KC., Garcia, M., Fůrster, B., & Zech, W. (2008). Charcoal and smoke extract stimulate the soil microbial community in a highly weathered xanthic Ferralsol. Pedobiologia, 51, 359-366.

Temiz, A., Akbas, S., Panov, D., Terziev, N., Alma, M. H., Parlak, S., & Kose, G. (2013). Chemical composition and efficiency of bio-oil obtained from giant cane (Arundo donax L.) as a wood preservative. BioResources, 8(2), 2084-2098.

Thines, M. (2014). Phylogeny and evolution of plant pathogenic oomycetes-A global overview. Eur. J. Plant Pathol. 138, 431-447

Tiilikkala, K., Fagernas, L., & Tiilikkala, J. (2010). History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product. Open Agric. J., 4, 111-118.

Umetsu, N., & Shirai, Y. (2014). Development of novel pesticides in the 21st century. J. Pest. Sci. 2020, 45, 54-74.

Van West, P., Beakes, G.W. Animal pathogenic Oomycetes. Fungal Bil., 118, 525-526.

Wei, Q., Ma, X., & Dong, J. (2010). Preparation, chemical constituents and antimicrobial activity of pyroligneous acids from walnut tree branches. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 87, 24-28.

Wititsiri, S. (2011). Production of wood vinegars from coconut shells and additional materials for control of termite workers, Odontotermes sp. and striped mealy bugs, Ferrisia virgata. Songklanakarin J. Sci. Technol., 33, 349-354

Zhu, Q., Yang, Y., Zhong, Y., Lao, Z., O'Neill, P., Hong, D., Zhang, K., & Zhao, S. (2020). Synthesis, insecticidal activity, resistance, photodegradation and toxicity of pyrethroids (A review). Chemosphere, 254, 126779.