

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران
دوره ۶۸، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۴

ص ۹۰۳-۹۱۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۱۰

تأثیر افزودن پلی‌اکسی اتیلن سوربیتان مونوآلئات 80 Tween در مرحله پیش‌استخراج قلیایی کاه گندم بر ترکیبات استخراج‌شده از آن

❖ علی قاسمیان*؛ دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
❖ محمدتقی اسداله‌زاده؛ دانشجوی دکتری رشته صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

چکیده

بهینه‌سازی روش‌های جداسازی و به‌کارگیری قندهای موجود در مایعات حاصل از عملیات پیش‌هیدرولیز مواد مختلف لیگنوسلولزی، برای تولید مواد شیمیایی جدید و انرژی، جزء عملیات نوین در فناوری زیست پالایشگاه است. در پژوهش حاضر، اثر دما (۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، غلظت هیدروکسید پتاسیم (۲، ۴، ۶٪)، و مقدار ماده فعال سطحی غیر یونی پلی‌اکسی اتیلن سوربیتان مونوآلئات، با نام تجاری Tween 80، (۰٫۳ و ۰٫۵٪) در مرحله پیش‌استخراج قلیایی کاه گندم بر ترکیبات استخراج‌شده از آن بررسی شد. از اسید سولفوریک ۴ درصد، دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد، و زمان ۶۰ دقیقه برای هیدرولیز الیگومرهای موجود در مایع استخراج‌شده به قندهای مونومری استفاده شد. نتایج نشان داد، با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم، وزن خرده‌های کاه گندم کاهش و مقدار مواد جامد حل‌شده در مایع استخراج‌شده افزایش می‌یابد؛ یعنی با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم خروج قندها از کاه گندم بیشتر می‌شود و مقدار قندهای کل موجود در مایع استخراج‌شده افزایش می‌یابد. همچنین، افزودن Tween 80 سبب افزایش مقدار خروج قند از خرده‌های کاه گندم شد؛ طوری که در غلظت یکسان مصرف هیدروکسید پتاسیم افزودن Tween 80 افزایش مقدار قندهای کل را در پی داشت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت افزودن Tween 80 می‌تواند بازده قندهای حاصل از استخراج همی سلولزها را بدون افزایش غلظت ماده قلیایی بهبود بخشد و از این طریق موجب کاهش آلودگی زیست‌محیطی شود.

واژگان کلیدی: پیش‌استخراج، قندهای کل، کاه گندم، ماده فعال سطحی، همی سلولزها.

مقدمه

اخیراً، در صنعت خمیر و کاغذ، مفهوم زیست‌پالایشگاه مجتمع بر پایه محصولات جنگلی^۱ (IFBR) رونق پیدا کرده است. زیست‌پالایشگاه مجتمع بر پایه محصولات جنگلی در کنار تولید خمیر کاغذ از منابع تجدیدپذیر، مانند همی سلولزها، به منظور تولید محصولات با ارزش افزوده بیشتر— همچون اتانول، پلیمرها، مواد شیمیایی، سوخت دیزلی— استفاده می‌کنند. در یک روش IFBR مقداری از همی سلولزهای مواد لیگنوسلولزی قبل از خمیرسازی پیش‌استخراج می‌شوند؛ که نه تنها به منزله یک ماده اولیه جدید برای تولید سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی پیشنهاد می‌شوند، بلکه همچنین برخی مشکلات عملیاتی را در کارخانه‌های خمیر و کاغذ برطرف می‌کنند [۱-۳].

خروج و بازیابی همی سلولزها مرحله اصلی فرایندهای پیش‌تیمار یا پیش‌استخراج برای تبدیل بیولوژیکی آن به اتانول یا فرآورده‌های دیگر است [۱]. انواع گوناگونی از روش‌های پیش‌تیمار مانند اسید رقیق، استخراج با آب داغ، انفجار بخار-اسید رقیق، استخراج قلیایی، استخراج با مایع سبز یا مایع سفید کرافت، جزء جزء سازی با ارگانوسول، دی‌اکسید کربن فوق بحرانی، و مایعات یونی جهت هیدرولیز و استخراج ترکیبات همی سلولزها به طور مفصل مطالعه شده‌اند [۱].

پیش‌استخراج همی سلولزها می‌تواند ماده اولیه کاملاً جدیدی برای تولید سوخت زیستی/ بیواتانول یا فرآورده‌های دیگر فراهم کند؛ که باعث افزایش درآمد

کل صنعت خمیر و کاغذ می‌شود. از این رو، مطلوب است یک فرایند پیش‌تیمار مؤثر توسعه داد، که بتواند قندهای همی سلولزها را با حداقل تشکیل عوامل بازدارنده تخمیر، با حفظ یکپارچگی الیاف، حل کند [۱]. فرایند قلیایی مبتنی بر استفاده از بازهای رقیق در پیش‌تیمار مواد لیگنوسلولزی است. هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم، کلسیم، و آمونیوم مواد قلیایی مناسبی برای پیش‌تیمارند؛ که از میان این مواد هیدروکسید سدیم در اکثر موارد مطالعه شده است [۴]. فرایندهای پیش‌تیمار قلیایی از دماها و فشارهای کمتری نسبت به سایر فناوری‌های پیش‌تیمار استفاده می‌کنند [۴] و [۵]. کارایی و راندمان این روش به مقدار لیگنین زیست‌توده وابسته است و از این رو برای پسماندهای کشاورزی، مانند کاه گندم، روشی مناسب است [۴]. در مقایسه با عوامل اسیدی یا اکسیدکننده، پیش‌تیمار قلیایی مؤثرترین روش جهت شکستن پیوندهای استری بین پلی‌ساکاریدها و لیگنین است [۵]. پیش‌تیمار قلیایی می‌تواند قابلیت هضم آنزیمی سلولز را بسیار بهبود ببخشد و تخریب قندها در این فرایند نسبت به پیش‌تیمار اسیدی کمتر است [۴]. پیش‌تیمار اسیدی موجب گسستگی تصادفی زنجیر سلولز و همی سلولزها می‌شود. محصولات حاصل درجه پلیمریزاسیون کمتر و گروه‌های انتهایی کاهنده بیشتری دارند [۶]. به علاوه، پیش‌تیمار با اسید رقیق منجر به مشکلات خوردگی می‌شود و در دماهای بیشتر ترکیبات سمی تولید می‌کند که سبب کاهش بازده قند می‌شود [۴]. اما هزینه زیاد قلیاها و بازیابی آن‌ها به کارگیری این روش را محدود می‌کند. استفاده از هیدروکسید کلسیم (آهک) به منزله ماده قلیایی ارزان قیمت و به سبب بازیابی و تولید مجدد آن یا

تقسیم می‌شوند. مواد فعال سطحی غیر یونی عملکرد بهتری دارند و مؤثرترین نوع مواد فعال سطحی اند. استرهای اسید چرب پلی‌اتوکسیلات‌های سوربیتان (Tween 20 و Tween 80) و پلی‌اتیلن گلایکول از جمله این موادند [۸ و ۱۰]. کی و همکاران [۱۱] گاه گندم را با استفاده از ترکیب غلظت‌های مختلف اسید سولفوریک (۰ تا ۳٪ w/v) و ماده فعال سطحی Tween 20 (۰ تا ۱٪) پیش‌تیمار کردند و به بررسی اثر پیش‌تیمار بر هیدرولیز و تخمیرپذیری پرداختند. بازده هیدرولیز آنزیمی گلوکان و زایلان و تولید اتانول به وسیله تخمیر و قندسازی هم‌زمان (SSF) گاه گندم تیمار شده به طور قابل ملاحظه متأثر از مقدار Tween 20 اضافه‌شده طی پیش‌تیمار اسیدی بود. وی و همکاران [۱۲] اثر ماده فعال سطحی را بر تبدیل بیوشیمیایی و گرمایی همی سلولزها به سوخت‌های زیستی و محصولات جنبی با ارزش افزوده بیشتر بررسی کردند. آن‌ها با افزودن ماده فعال سطحی (۰٫۴٪ وزنی/ وزنی) به مرحله پیش‌تیمار با اسید رقیق بهبود قابل توجهی در استخراج همی سلولزها مشاهده کردند. به علاوه، در حضور ۰٫۴ درصد ماده فعال سطحی غلظت نهایی اتانول از $7,45 \pm 1,18$ گرم بر لیتر به $10,68 \pm 0,26$ گرم بر لیتر افزایش یافت.

با افزودن مواد فعال سطحی طی مرحله هیدرولیز فرایند تولید بیواتانول، این مواد بر سطح عوامل بازدارنده، از جمله لیگنین و فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال، قرار می‌گیرند و جذب این ترکیبات می‌شوند و از اتصال آنزیم‌ها به عوامل بازدارنده، که نوعی اتصال غیر بارور (غیر تولیدکننده) هستند، جلوگیری می‌کنند. در نتیجه به قابلیت تولید بیشتر

آمونیاک، که به علت فراریت قابل بازیابی است، می‌تواند راه‌حلی برای این مشکل باشد [۴]. به علاوه، از آنجا که اثر مخرب زیست‌محیطی پساب هیدروکسید پتاسیم نسبت به هیدروکسید سدیم کمتر است، می‌توان از هیدروکسید پتاسیم به منزله قلیا استفاده کرد [۷]. رملی و همکاران [۵] اثر پیش‌تیمار قلبی با NaOH, KOH, Ca(OH)₂ و NaOCl را در دماها و غلظت‌های مختلف بر تولید قندها، تغییر ساختار مورفولوژیکی، و ترکیب شیمیایی گاه برنج ارزیابی کردند. نتیجه تحقیق آن‌ها نشان داد پیش‌تیمار گاه برنج با ۲ درصد NaOH یا KOH در دمای زیاد می‌تواند یک روش پیش‌تیمار امیدبخش برای تولید قند باشد. همچنین، بازده تولید قند با استفاده از KOH بیشتر از NaOH بود.

با به‌کارگیری مواد فعال سطحی به منزله مواد افزودنی خمیرسازی، کشش سطحی بین مایع پخت و مواد لیگنوسلولزی کاهش می‌یابد که به نفوذ سریع‌تر مایع و پخت یکنواخت‌تر همراه عدد کاپا و پس‌زده‌های کمتر منجر می‌شود [۸]. مواد فعال سطحی می‌توانند همچون عامل گسست پیوند عمل کنند و گسستن پیوند بین الیاف باعث افزایش اندازه منفذ می‌شود [۹]. با توجه به آثار یادشده، انتظار می‌رود، با افزودن مقدار کمی ماده فعال سطحی در مرحله پیش‌تیمار یا پیش‌استخراج، نفوذ مواد شیمیایی به داخل مواد لیگنوسلولزی راحت‌تر صورت گیرد و ترکیبات بیشتری استخراج شود. مواد فعال سطحی معمولاً ترکیباتی آلی اند که به وسیله گروه‌های باردار به چهار گروه مواد فعال سطحی آنیونی (دارای بار منفی)، کاتیونی (دارای بار مثبت)، غیر یونی (بدون بار)، و آمفوتریک (دارای هر دو بار منفی و مثبت)

کاه گندم به ترتیب در محدوده ۳۳ تا ۴۰ و ۲۰ تا ۲۵ و ۱۵ تا ۲۰ درصد (وزنی/وزنی) است [۴].

با توجه به تأثیر مثبت افزودن ماده فعال سطحی در فرایند خمیرسازی و تولید بیواتانول، هدف این تحقیق افزودن ماده فعال سطحی غیر یونی Tween 80 در مرحله پیش استخراج با هیدروکسید پتاسیم کاه گندم و تأثیر آن بر ترکیبات استخراج شده حاصل از آن است.

مواد و روش‌ها

به منظور پیش استخراج کاه گندم به وسیله هیدروکسید پتاسیم و ترکیب هیدروکسید پتاسیم و ماده فعال سطحی، نمونه برداری از مزارع شهر چمستان به صورت تصادفی انجام شد. نمونه‌ها در هوای آزاد تا رسیدن به رطوبت تعادل خشک شدند. نمونه‌های هواخشک به صورت دستی به ابعاد ۲ تا ۳ سانتی‌متر بریده شدند.

پیش استخراج

پیش استخراج خرده‌های کاه گندم به وسیله دیگ پخت آزمایشگاهی تحت شرایط متغیر دما (۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، مقدار هیدروکسید پتاسیم (۲ و ۴ و ۶٪ بر اساس وزن خشک خرده‌های کاه گندم)، و مقدار Tween 80 (۰/۳ و ۰/۵٪ بر اساس وزن خشک خرده‌های کاه گندم) انجام شد. مقدار کاه گندم، زمان ماند، و نسبت مایع پیش استخراج به خرده‌های کاه گندم به ترتیب ۶۰ گرم، ۶۰ دقیقه، و ۸ به ۱ ثابت در نظر گرفته شد. در مرحله پیش استخراج از آب یونزدایی شده استفاده شد. بعد از پیش استخراج، جزء مایع از خرده‌های کاه گندم

آنزیم‌ها و افزایش بازده تولید اتانول منجر می‌شوند [۱۰]. کی و همکاران [۱۱] با تعیین جذب سطحی سلولازها طی هیدرولیز نشان دادند محلول کاه تیمارشده با اسید همراه Tween 20 حاوی سلولازهای آزاد بیشتر نسبت به محلول کاه تیمارشده با اسید تنهاست. این موضوع نشان می‌دهد احتمالاً اصلاح یا تغییر سطح لیگنین به وسیله Tween 20 اضافه شده طی پیش تیمار اتفاق افتاده است. از این رو، ماده فعال سطحی باقی مانده در مایع پیش استخراج شده ممکن است با مکانیسم جذب سطحی بر عوامل بازدارنده کارایی و عملکرد آنزیم‌های هیدرولیتیک و میکروارگانیزم‌های تخمیرکننده را در فرایند تخمیر قند به اتانول افزایش دهد [۱۲].

با توجه به کمبود منابع چوبی جنگلی، استفاده از گیاهان غیر چوبی به منزله جایگزین بخشی از مواد چوبی در صنایع خمیر کاغذ و کاغذ امری بدیهی است. استفاده از پسماندهای کشاورزی، مانند کاه گندم، مزایای زیست محیطی دارد؛ مانند کاهش فشار بر منابع جنگلی، جلوگیری از سوزاندن بقایای گیاهی، و جلوگیری از فرسایش خاک و کاهش مواد مغذی آن. استفاده از این مواد خام مزایای اقتصادی نیز دارد؛ مانند افزایش درآمد کشاورزان و تقویت اقتصاد محلی [۷]. اجزای شیمیایی کاه گندم، مانند هر زیست توده لیگنوسلولزی دیگر، ترکیبی پیچیده از سلولز و همی سلولزها و لیگنین، به منزله سه ترکیب اصلی، و مقدار کمی مواد محلول (مواد استخراجی) و خاکستر است. ترکیب شیمیایی کلی کاه گندم بسته به گونه‌های گندم و خاک و شرایط آب و هوایی تا حدی متفاوت است. مقدار سلولز و همی سلولزها و لیگنین

(مایع استخراج‌شده و مایع حاصل از هیدرولیز) با استفاده از اسپکتروفوتومتر PerkinElmer/Lambda UV/VIS Spectrophotometer 25 اندازه‌گیری شد. مقدار لیگنین با اندازه‌گیری جذب نور در طول موج ۲۸۰ نانومتر به دست آمد. با توجه به رابطه ۱، غلظت لیگنین به کمک ضریب جذب ۱۷/۸ l/g.cm محاسبه شد [۱۵ و ۱۶]:

(۱)

$$(g/L) = \frac{A}{b * a} * df$$

غلظت تخمینی لیگنین محلول در اسید

A جذب در ۲۸۰ نانومتر، b طول مسیر نور یا پهنای سل ۱ سانتی‌متر، a ضریب جذب ۱۷/۸ l/g.cm، و df فاکتور رقت است.

مقدار قندهای کل، فورفورال، و هیدروکسی

متیل فورفورال

طی مرحله هیدرولیز، مقدار قند کل موجود در مایع حاصل از هیدرولیز با روش رنگ‌سنجی، که البلازما و همکاران [۱۷] پیشنهاد کرده‌اند، اندازه‌گیری شد. در این روش، از منحنی کالیبراسیون مبتنی بر گلوکز استفاده شد. برای اندازه‌گیری فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال از روش تو و همکاران [۱۸] استفاده شد.

تجزیه و تحلیل آماری

همه محاسبات آماری به کمک نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ و بر اساس تجزیه واریانس دوطرفه انجام شد. آزمون دانکن نیز به منظور مقایسه چندگانه میانگین‌ها به کار رفت.

پیش‌استخراج‌شده جدا شد و خرده‌های کاه گندم پیش‌استخراج‌شده روی الک با مش ۱۵۰ به وسیله آب شیر به خوبی شسته شد. بعد از شست‌وشو، نمونه‌ها هواخشک شدند تا کاهش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شود. از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) به منظور جداسازی مواد جامد معلق از مایع استخراج‌شده استفاده شد. سپس، مایع‌های صاف‌شده برای هیدرولیز اسیدی، تعیین مقدار مواد جامد حل‌شده، pH، و مقدار لیگنین محلول در اسید در یخچال نگهداری شدند. برای تعیین مقدار مواد جامد حل‌شده از استاندارد NREL/TP-510-42621 آزمایشگاه ملی انرژی تجدیدپذیر^۱ استفاده شد [۱۳].

هیدرولیز اسیدی

به منظور هیدرولیز الیگومرهای موجود در مایع استخراج‌شده به قندهای مونومری و نیز رسوب لیگنین، ۱ میلی‌لیتر مایع استخراج‌شده و ۲۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۴ درصد داخل ویال‌های درپوش‌دار ریخته شد. سپس ویال‌ها در اتوکلاو آزمایشگاهی، با دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶۰ دقیقه، قرار گرفتند [۱۴]. بعد از هیدرولیز، نمونه‌ها دوباره به وسیله کاغذ صافی (واتمن ۴۲) صاف شدند و از مایع زیر صافی حاصل از هیدرولیز برای اندازه‌گیری مقدار لیگنین محلول در اسید، مقدار قند کل، و مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال استفاده شد.

روش‌های آنالیز

مقدار لیگنین محلول در اسید

غلظت لیگنین محلول در اسید در نمونه‌های مختلف

یافته‌ها و بحث

کاهش وزن خرده‌های کاه گندم

پیش‌استخراج شده

هنگامی که خرده‌های کاه گندم پیش‌استخراج می‌شوند، انتظار می‌رود وزن‌های (بازده‌های) آن‌ها، به علت ترکیبات حل و پخش شده از کاه گندم به داخل محیط استخراج، کاهش یابد. کاهش وزن خرده‌های کاه گندم اندازه‌گیری شده بعد از پیش‌استخراج کارآبی کل فرایند استخراج استفاده شده را نشان می‌دهد. بنابراین، می‌تواند یکی از پارامترهای مهم کنترل فرایند به حساب آید، که دقیقاً به عملیات IFBR مربوط است [۲، ۱۹، ۲۰]. جدول ۱ کاهش وزن خرده‌های کاه گندم و pH اولیه و مایع استخراج شده را تحت شرایط مختلف پیش‌استخراج

نشان می‌دهد. کاهش وزن خرده‌های کاه گندم، تحت شرایط مختلف پیش‌استخراج، متفاوت است و از تقریباً ۳/۵ درصد در ملایم‌ترین شرایط پیش‌استخراج تا حدود ۹/۵ درصد در شدیدترین شرایط متغیر است. این تحقیق تا دمای حداکثر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد محدود شد تا به مخازن پرفشار نیازی نباشد و واکنش‌های تغییر و تخریب کربوهیدرات به حداقل برسد. pH مایع استخراج شده از نزدیک خشتی (۷/۱۷) تا قلیایی (۱۰/۱۷) متناسب با مقدار هیدروکسید پتاسیم مصرفی و شرایط پیش‌استخراج متفاوت بود. افت pH طی پیش‌استخراج قلیایی به علت اسید استیک تشکیل شده به وسیله هیدرولیز گروه‌های استیل موجود در همی سلولزهاست. اسید استیک تولید شده می‌تواند سرعت هیدرولیز همی سلولزها را افزایش دهد [۲، ۱۹، ۲۰].

جدول ۱. کاهش وزن خرده‌های کاه گندم بعد از پیش‌استخراج و pH اولیه و مایع استخراج شده

تیمار	دما (درجه سانتی‌گراد)	مقدار ماده فعال سطحی (%)	مقدار هیدروکسید پتاسیم (%)	pH اولیه	pH نهایی	کاهش وزن (%)
۱			۲	۱۱٫۹۲	۷٫۱۷	۳٫۶۳۳
۲	۹۰		۴	۱۲٫۲۲	۷٫۴۲	۴٫۶۷۱
۳			۶	۱۲٫۳۶	۱۰٫۱۷	۶٫۵۸۷
۴			۲	۱۱٫۹۲	۷٫۳۳	۳٫۵۶۴
۵	۱۰۰		۴	۱۲٫۲۲	۷٫۷۶	۵٫۲۳۳
۶			۶	۱۲٫۳۶	۹٫۱۸	۷٫۷۷۹
۷			۲	۱۱٫۹۳	۷٫۳۴	۴٫۳۴۳
۸		۰٫۳	۴	۱۲٫۲۰	۸٫۳۴	۵٫۸۳۳
۹	۱۰۰		۶	۱۲٫۳۷	۹٫۴۹	۹٫۵۸۵
۱۰			۲	۱۱٫۹۳	۷٫۹۸	۴٫۹۰۶
۱۱		۰٫۵	۴	۱۲٫۲۰	۸٫۸۴	۶٫۴۴۲
۱۲			۶	۱۲٫۳۷	۹٫۵۷	۹٫۲۰۹

بیشتر و راحت‌تر قلیا به داخل خرده‌های کاه گندم در اثر کاهش کشش سطحی بین مایع قلیایی و خرده‌های کاه گندم باشد. به لحاظ آماری، اثر جداگانه و متقابل ماده فعال سطحی و غلظت بر کاهش وزن خرده‌های کاه گندم معنادار بود.

آنالیز مایع به‌دست‌آمده بعد از پیش‌استخراج

جدول ۲ درصد مواد جامد حل‌شده، مقدار خاکستر، و غلظت لیگنین محلول در اسید مایع به‌دست‌آمده بعد از پیش‌استخراج را نشان می‌دهد.

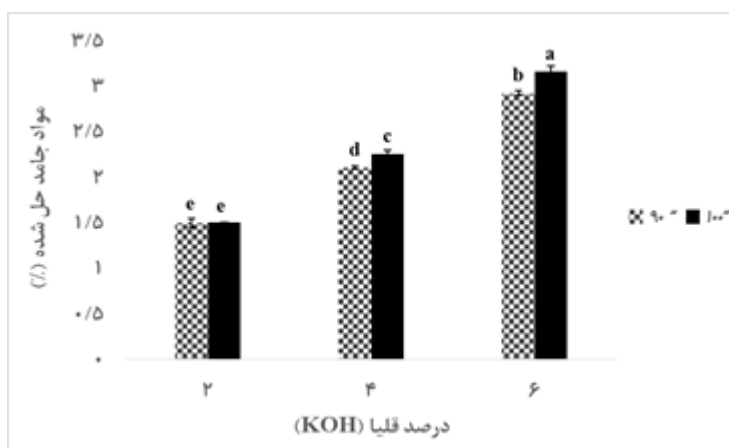
با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم، به منزله عوامل تسریع‌کننده سرعت واکنش و هیدرولیز، مقدار کاهش وزن خرده‌های کاه گندم افزایش یافت و بیشترین مقدار کاهش وزن مربوط به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار هیدروکسید پتاسیم ۶ درصد بود. جدول تجزیه واریانس اثر جداگانه و متقابل دما و غلظت را بر کاهش وزن خرده‌های کاه گندم معنادار نشان داد. با توجه به جدول ۱، افزودن ماده فعال سطحی باعث افزایش مقدار کاهش وزن خرده‌های کاه گندم می‌شود که علت آن می‌تواند نفوذ

جدول ۲. درصد مواد جامد حل‌شده، خاکستر، و غلظت لیگنین محلول در اسید مایع بعد از پیش‌استخراج

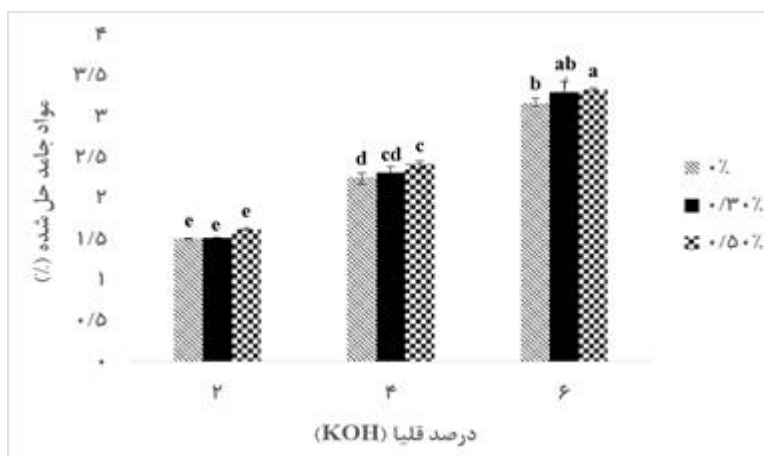
لیگنین محلول در اسید (گرم بر لیتر)	خاکستر (بر اساس درصد مواد جامد حل‌شده)	مواد جامد حل‌شده (بر اساس درصد مایع استخراج‌شده)	مقدار هیدروکسید پتاسیم (%)	مقدار ماده فعال سطحی (%)	دما (درجه سانتی‌گراد)	تیمار
۰٫۰۴۲۹	۳۰٫۷۶۲	۱٫۴۹۸	۲			۱
۰٫۰۷۵۸	۳۲٫۳۲۶	۲٫۱۱۴	۴		۹۰	۲
۰٫۱۳۲۵	۳۳٫۱۰۷	۲٫۹۲۶	۶			۳
۰٫۰۴۲۴	۳۱٫۹۲۱	۱٫۵۰۶	۲			۴
۰٫۰۸۳۹	۳۳٫۷۲۳	۲٫۲۶۱	۴		۱۰۰	۵
۰٫۱۳۹۴	۳۴٫۵۴۲	۳٫۱۶۴	۶			۶
۰٫۰۴۱۳	۳۱٫۵۰۹	۱٫۵۱۹	۲			۷
۰٫۰۸۲۶	۳۳٫۱۸۴	۲٫۳۱۶	۴	۰٫۳		۸
۰٫۱۳۶۴	۳۵٫۴۷۸	۳٫۳۰۲	۶			۹
۰٫۰۴۵۱	۳۱٫۰۹	۱٫۶۲۴	۲		۱۰۰	۱۰
۰٫۰۹۰۵	۳۳٫۳۹۹	۲٫۴۲۵	۴	۰٫۵		۱۱
۰٫۱۴۳۱	۳۵٫۵۳۸	۳٫۳۳۲	۶			۱۲

طی استخراج افزایش می‌یابد. زیرا مقدار مواد جامد حل شده متأثر از درصد کاهش وزن خرده‌های کاه گندم است و با آن ارتباط مستقیم دارد. جدول تجزیه واریانس اثر جداگانه و متقابل دما و غلظت را بر مقدار مواد جامد حل شده معنادار نشان داد. با توجه به اثر مثبت ماده فعال سطحی نسبت به خروج ترکیبات از خرده‌های کاه گندم، مقدار مواد جامد حل شده با افزودن ماده فعال سطحی افزایش یافت که در شکل ۲ این تغییر به خوبی دیده می‌شود. به لحاظ آماری، اثر جداگانه ماده فعال سطحی و غلظت بر مقدار مواد جامد حل شده معنادار شد؛ اما اثر متقابل آن معنادار نشد.

شکل ۱ اثر دما و مقدار هیدروکسید پتاسیم و شکل ۲ اثر مقدار ماده فعال سطحی (Tween 80) و هیدروکسید پتاسیم را بر مواد جامد حل شده در نمونه‌های مایع بعد از پیش‌استخراج نشان می‌دهند. مواد جامد حل شده مواد آلی و معدنی حل شده را در بر می‌گیرند. مواد آلی شامل همی سلولزهای حل شده، لیگنین، اسید استیک، اسید گلوکورونیک، فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال، محصولات تخریبی آلی، و مواد معدنی- شامل عناصر معدنی، مانند عنصر پتاسیم و سیلیس استخراج شده- است [۶]. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم مقدار مواد جامد حل شده



شکل ۱. اثر دما و مقدار هیدروکسید پتاسیم بر مواد جامد حل شده



شکل ۲. اثر مقدار ماده فعال سطحی (Tween 80) و هیدروکسید پتاسیم بر مواد جامد حل شده

مقدار خاکستر در مایع استخراج‌شده می‌تواند با خروج سیلیس از کاه گندم مرتبط باشد. خروج سیلیس ممکن است در افزایش دسترس‌پذیری آنزیم‌ها بر سطح کاه گندم و در نتیجه سرعت بیشتر هیدرولیز آنزیمی برای تولید بیواتانول و بهبود عملکرد خمیرسازی بسیار مؤثر باشد. تحقیقات نشان می‌دهد طی فرایند پیش‌استخراج قلیایی مقدار زیادی سیلیس خارج می‌شود. افزایش غلظت قلیا و دمای استخراج انحلال سیلیس را طی فرایند پیش‌استخراج تسریع می‌کند [۵ و ۲۱]. به لحاظ آماری، اثر جداگانه دما و غلظت بر مقدار خاکستر معنادار شد؛ اما اثر متقابل آن معنادار نشد. افزودن ماده فعال سطحی تأثیر معناداری بر مقدار خاکستر نداشت. اما اثر جداگانه غلظت و اثر متقابل ماده فعال سطحی و غلظت بر مقدار خاکستر معنادار شد.

به علت وجود کمپلکس لیگنین- کربوهیدرات در مواد لیگنوسلولزی، لیگنین می‌تواند هم‌زمان همراه همی سلولزها استخراج شود [۲]. ترکیبات فنولی تخریب‌شده لیگنین عوامل بازدارنده در فرایند تخمیر برای تولید بیواتانول‌اند. این ترکیبات باید قبل از فرایند تخمیر از مایع استخراج‌شده خارج شوند. اما همین ترکیبات می‌توانند مواد اولیه مناسبی برای تولید محصولات با ارزش دیگر باشند [۶]. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم مقدار لیگنین محلول در اسید افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار لیگنین محلول در اسید مربوط به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار هیدروکسید پتاسیم ۶ درصد است. اما اثر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر خروج لیگنین بیشتر از دماست. طی تیمار با قلیا، دیواره سلولی مواد لیگنوسلولزی،

نظیر کاه گندم، با انحلال همی سلولزها و لیگنین و سیلیس به وسیله هیدرولیز کردن استرهای اورانیک و استیک و با واکنشید کردن و کاهش کریستالیت سلولز گسیخته و تخریب می‌شود. به علاوه، این تیمار پیوندهای α - اتر بین لیگنین و همی سلولزها و پیوندهای استر بین لیگنین یا همی سلولزها و هیدروکسی سینامیک اسیدها، مانند p - کوماریک و فرولیک اسیدها، را می‌شکافد [۲ و ۲۱]. بنابراین، در دمای حداکثر هر چه مقدار هیدروکسید پتاسیم بیشتر باشد خروج لیگنین بیشتر اتفاق می‌افتد. لیگنین حل شده در تخمیر اتانول یا تبدیل زیستی مواد لیگنوسلولزی تأثیر منفی خواهد داشت. بنابراین، پیش‌استخراج قلیایی انجام شده در مقدار هیدروکسید پتاسیم کمتر قابل توصیه است. جدول تجزیه واریانس اثر جداگانه و متقابل دما و غلظت را بر مقدار لیگنین محلول در اسید معنادار نشان داد. به لحاظ آماری، افزودن ماده فعال سطحی تأثیری معنادار بر مقدار لیگنین محلول در اسید داشت؛ که علت آن می‌تواند نفوذ راحت‌تر قلیا به درون ساختار خرده‌های کاه گندم باشد. اما اثر متقابل ماده فعال سطحی و غلظت بر مقدار لیگنین محلول در اسید معنادار نشد.

آنالیز مایع به دست آمده بعد از هیدرولیز

اسیدی

جدول ۳ غلظت لیگنین محلول در اسید، قندهای کل، فورفورال، و هیدروکسی متیل فورفورال مایع به دست آمده بعد از هیدرولیز اسیدی را نشان می‌دهد.

جدول ۳. غلظت لیگنین محلول در اسید، قندهای کل، فورفورال، و هیدروکسی متیل فورفورال فرآورده هیدرولیزی

تیما	دما (درجه سانتی‌گراد)	مقدار ماده فعال سطحی (%)	مقدار هیدروکسید پتاسیم (%)	لیگنین محلول در اسید (گرم بر لیتر)	قندهای کل (گرم بر لیتر)	فورفورال (میلی‌گرم بر لیتر)	هیدروکسی متیل فورفورال (میلی‌گرم بر لیتر)
۱			۲	۰,۰۰۱۱	۰,۷۲۵	۷,۴۹۸	۵,۸۰۲
۲	۹۰		۴	۰,۰۰۱۴	۰,۹۶۹	۱۰,۷۸۷	۶,۷۳۵
۳			۶	۰,۰۰۱۹	۱,۲۲۶	۱۶,۰۰۱	۷,۴۷۶
۴		۰	۲	۰,۰۰۰۱	۰,۶۶۵	۷,۸۴۵	۵,۸۱۴
۵	۱۰۰		۴	۰,۰۰۱۵	۱,۱۴۴	۱۲,۶۰۷	۶,۸۰۸
۶			۶	۰,۰۰۰۲	۱,۳۰۹	۲۰,۹۵۰	۷,۸۰۴
۷			۲	۰,۰۰۱۱	۰,۷۲۴	۷,۴۸۴	۵,۸۴۷
۸		۰,۳	۴	۰,۰۰۱۶	۱,۱۹۲	۱۳,۷۲۹	۶,۹۴۵
۹			۶	۰,۰۰۲۲	۱,۳۸۱	۲۱,۲۲۶	۷,۹۹۳
۱۰	۱۰۰		۲	۰,۰۰۱۲	۰,۸۵۴	۷,۷۸۱	۵,۸۱۴
۱۱		۰,۵	۴	۰,۰۰۱۹	۱,۳۷۷	۱۳,۹۶۴	۶,۸۷۰
۱۲			۶	۰,۰۰۲۳	۱,۵۶۱	۲۲,۰۷۹	۷,۹۴۹

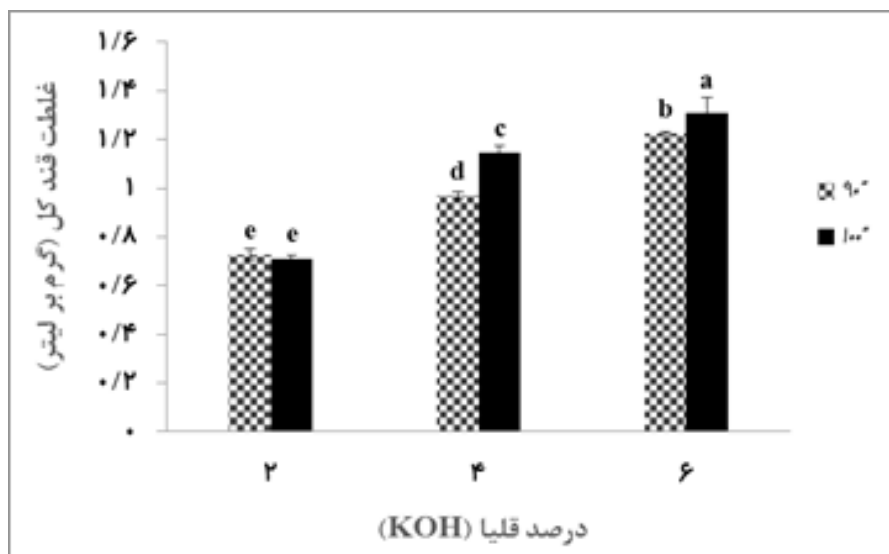
مونومری و الیگومری وجود دارند. پیش‌هیدرولیز فرایندی دینامیک است که در آن شکست همی سلولزها، انحلال الیگومرها، و هیدرولیز بیشتر الیگومرها در آن واحد اتفاق می‌افتد و اسید استیک، که منبع اسید برای هیدرولیز و انحلال همی سلولزهاست، هم‌زمان تولید می‌شود [۱۴]. همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم خروج قندها از گاه گندم بیشتر می‌شود و مقدار قندهای کل موجود در فرآورده هیدرولیزی افزایش می‌یابد. نیز بیشترین

شکل ۳ اثر دما و مقدار هیدروکسید پتاسیم و شکل ۴ اثر مقدار ماده فعال سطحی (Tween 80) و هیدروکسید پتاسیم را بر قندهای کل موجود در فرآورده هیدرولیزی نشان می‌دهند. در شرایط هیدرولیز اسیدی برابر، تغییر مقادیر ترکیبات اندازه‌گیری شده فرآورده هیدرولیزی به مقادیر متفاوت این ترکیبات در مایع استخراج شده مربوط می‌شود. بنابراین، هر گونه تغییر در غلظت این ترکیبات به شرایط پیش‌استخراج وابسته است. تحقیقات نشان می‌دهند قندها در مایع پیش‌استخراج به هر دو شکل

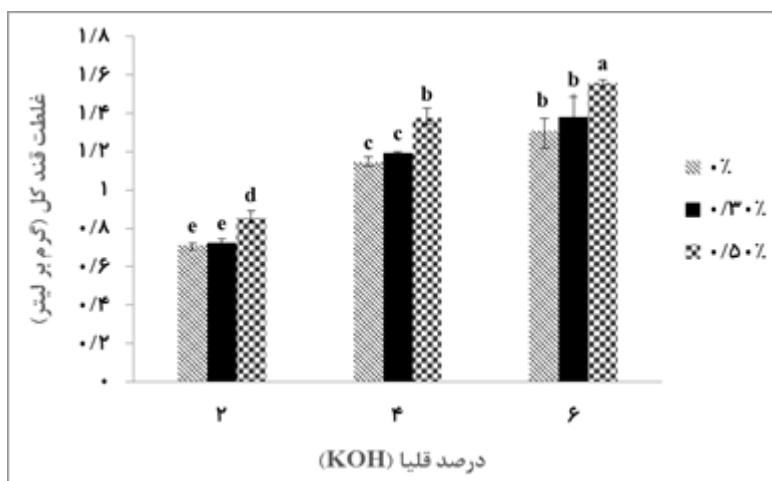
و استخراج همی سلولزها را بهبود بخشد. شکل ۴ نشان می‌دهد در اثر افزودن ماده فعال سطحی مقدار قندهای کل افزایش می‌یابد؛ طوری که در غلظت قلیای ۴ درصد با افزودن ۰٫۵ درصد ماده فعال سطحی ۱٫۳۷۷ گرم بر لیتر قند کل به دست آمد، در حالی که مقدار قندهای کل در غلظت قلیای ۶ درصد بدون افزودن ماده فعال سطحی ۱٫۳۰۹ گرم بر لیتر است. با این نتیجه، می‌توان پیشنهاد کرد افزودن ماده فعال سطحی می‌تواند استخراج همی سلولزها و بازده قندها را بدون افزایش غلظت قلیا بهبود بخشد. وی و همکاران [۱۲] دریافتند که افزودن ماده فعال سطحی (Tween 80)، در محدوده ۰ تا ۰٫۴ درصد (وزنی/وزنی) در حضور ۰٫۴ درصد اسید سولفوریک، منجر به افزایش قندهای قابل حل از ۸٫۱۴ گرم به ۱۰٫۱۵ گرم بر اساس ۱۰۰ گرم خرده‌چوب می‌شود. به لحاظ آماری، اثر جداگانه ماده فعال سطحی و غلظت بر مقدار قندهای کل معنادار شد. اما اثر متقابل آن معنادار نشد.

مقدار قندهای کل مربوط به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار هیدروکسید پتاسیم ۶ درصد است. جدول تجزیه واریانس اثر جداگانه و متقابل دما و غلظت را بر مقدار قندهای کل معنادار نشان داد. چنگ و همکاران [۲۱] با استخراج قلیایی همی سلولزها از علوفه ذرت مغززدایی‌شده نتیجه گرفتند انحلال زایلوز (همی سلولز غالب در علوفه ذرت) با افزایش غلظت قلیا به طور قابل ملاحظه افزایش می‌یابد. زمانی که از هیدروکسید سدیم با غلظت ۱۰ درصد استفاده کردند، بیش از ۹۰ درصد زایلوز از ماده اولیه جامد خارج شد.

در خمیرسازی سنتی و رایج افزودن یک ماده افزودنی بر پایه مواد فعال سطحی نفوذ و پخش مایع پخت را به داخل خرده‌چوبها افزایش می‌دهد. نفوذ سریع‌تر مایع پخت به داخل ماده لیگنوسلولزی به لیگنین‌زدایی بهتر منجر می‌شود [۱۲]. با این استدلال، فرض شد افزودن ماده فعال سطحی می‌تواند نفوذ هیدروکسید پتاسیم را به داخل کاه گندم افزایش دهد



شکل ۳. اثر دما و مقدار هیدروکسید پتاسیم بر قندهای کل موجود در فرآورده هیدرولیزی



شکل ۴. اثر مقدار ماده فعال سطحی (Tween 80) و هیدروکسید پتاسیم بر قندهای کل موجود در فرآورده هیدرولیزی

اختلاف چشمگیری بین درصدهای مختلف ماده فعال سطحی وجود ندارد. اثر متقابل ماده فعال سطحی و غلظت بر مقدار فورفورال معنادار شد؛ اما بر مقدار هیدروکسی متیل فورفورال معنادار نشد. نتایج تحقیق وی و همکاران [۱۲] نشان داد ماده فعال سطحی Tween 80 هیچ‌گونه تأثیری بر تولید فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال طی فرایند استخراج همی سلولزها ندارد.

نتیجه‌گیری

استخراج همی سلولزها از مواد لیگنوسلولزی مختلف، قبل از خمیرسازی، و تبدیل آنها به محصولات با ارزش افزوده بیشتر یکی از روش‌های کلیدی و مدرن فناوری پالایش زیستی بر پایه مواد لیگنوسلولزی است. در همین زمینه، محققان به معرفی روش‌های مؤثر پیش‌استخراج همی سلولزها و بهینه‌سازی این روش‌ها بسیار توجه کرده‌اند. در این تحقیق، تأثیر متغیرهای مرحله پیش‌استخراج خرده‌های کاه گندم از جمله دما (۹۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد)، مقدار هیدروکسید پتاسیم (۲، ۴، و ۶٪ بر اساس وزن

فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال، که نتیجه آب‌زدایی قندهای ۵ کربنی و ۶ کربنی‌اند، تأثیر منفی بسیار زیادی بر میکروارگانیزم‌های تولیدکننده بیواتانول دارند. فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال می‌توانند طی استخراج همی سلولزها و هیدرولیز اسیدی از طریق واکنش آب‌زدایی اسیدی در دما یا فشار بیشتر تولید شوند [۱۱ و ۱۲]. مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال در مایع‌های استخراج‌شده به عوامل استخراج به‌کاررفته و شرایط استخراج بستگی دارد [۲]. همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال موجود در فرآورده هیدرولیزی افزایش می‌یابد؛ اما این تغییر برای فورفورال محسوس‌تر است. جدول تجزیه واریانس اثر جداگانه و متقابل دما و غلظت بر مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال را معنادار نشان داد. آنالیز آماری اثر افزودن ماده فعال سطحی را بر مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال معنادار نشان می‌دهد. اما به لحاظ عددی

اما اثر غلظت هیدروکسید پتاسیم بر خروج لیگنین بیشتر از دما بود. افزودن ماده فعال سطحی تأثیری معنادار بر مقدار لیگنین محلول در اسید داشت که علت آن می‌تواند نفوذ راحت‌تر قلیا به درون ساختار خرده‌های کاه گندم و خروج بیشتر لیگنین باشد. با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم خروج قندها از کاه گندم بیشتر شد و مقدار قندهای کل موجود در فرآورده هیدرولیزی افزایش یافت. بیشترین مقدار قندهای کل مربوط به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و مقدار هیدروکسید پتاسیم ۶ درصد بود. افزایش معنادار بازده قندهای کل در حضور ماده فعال سطحی Tween 80 نشان داد افزودن Tween 80 می‌تواند استخراج همی سلولزها و بازده قندها را بدون افزایش غلظت قلیا بهبود بخشد. با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم، مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال موجود در فرآورده هیدرولیزی افزایش یافت. اما این تغییر برای فورفورال محسوس‌تر بود. آنالیز آماری اثر افزودن ماده فعال سطحی بر مقدار فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال را معنادار نشان داد. اما به لحاظ عددی اختلاف چشمگیری بین درصدهای مختلف ماده فعال سطحی وجود ندارد.

خشک خرده‌های کاه گندم)، و مقدار ماده فعال سطحی Tween 80 (۰٫۳ و ۰٫۵٪ بر اساس وزن خشک خرده‌های کاه گندم) بر ترکیبات استخراج‌شده حاصل از آن بررسی شد. فرایند پیش‌استخراج تحت شرایط ملایم، دما و مقدار قلیای کم، انجام شد تا ضمن خروج مناسب همی سلولزها کاه گندم پیش‌استخراج‌شده با حداقل تغییرات فیزیکی و شیمیایی همراه باشد.

با توجه به نتایج تحقیق، محدوده کاهش وزن خرده‌های کاه گندم تحت شرایط مختلف پیش‌استخراج ۳٫۵ تا ۹٫۵ درصد (بر اساس وزن خشک خرده‌های کاه گندم) و مقدار مواد جامد حل‌شده در مایع استخراج‌شده در حدود ۱٫۵ تا ۳٫۳۳ درصد (بر اساس وزن مایع استخراج‌شده) بود. افزودن ماده فعال سطحی Tween 80 باعث افزایش مقدار کاهش وزن خرده‌های کاه گندم و مواد جامد حل‌شده شد؛ که علت آن می‌تواند نفوذ بیشتر و راحت‌تر قلیا به داخل خرده‌های کاه گندم در اثر کاهش کشش سطحی بین مایع قلیایی و خرده‌های کاه گندم باشد. با افزایش دما و غلظت هیدروکسید پتاسیم مقدار لیگنین محلول در اسید موجود در مایع استخراج‌شده و مایع بعد از هیدرولیز افزایش یافت؛

References

- [1]. Bajpai, P. (2013). *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry*, Academic Press, London, UK.
- [2]. Fišerová, M., Opálená, E., and Maholányiová, M. (2013). Kraft pulping combined with green liquor pre-extraction of Beech wood. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47(7-8): 583-593.
- [3]. van Heiningen, A. (2006). Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. *Journal Pulp and Paper Canada*, 107(6): 141-146.
- [4]. Talebnia, F., Karakashev, D., and Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(13): 4744-4753.
- [5]. Remli, M. N. A., Md Shah, U. K., Mohamad, R., and Abd-Aziz, S. (2014). Effects of chemical and thermal pretreatments on the enzymatic saccharification of rice straw for sugars production. *BioResources*, 9(1): 510-522.
- [6]. Sarwar Jahan, M., Shamsuzzaman, M., Mostafizur Rahman, M., Iqbal Moeizb, S. M., and Ni, Y. (2012). Effect of pre-extraction on soda-anthraquinone (AQ) pulping of rice straw. *Industrial Crops and Products*, 37(1): 164- 169.
- [7]. Zabihzadeh, S. M., Asadollahzade, M. T., Ahmadi, M., and Kermanian, H. (2011). Environmentally friendly wheat straw pulping with KOH. *Environmental Sciences*, 8(4): 1- 10.
- [8]. Hamzeh, Y., Abyaz, A., Mirfatahi Niaraki, M., and Abdulkhani, A. (2009). Application of surfactants as pulping additives in soda pulping of bagasse. *BioResources*, 4(4): 1267-1275.
- [9]. Ghafarzade Mollabashi, O., Saraeian, A. R., and Resalati, H. (2011). The effect of surfactants application on soda pulping of wheat straw. *BioResources*, 6(3): 2711-2718.
- [10]. Jørgensen, H., Kristensen, J. B., and Felby, C. (2007). Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Journal of Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(2):119-134.
- [11]. Qi, B., Chen, X., and Wan, Y. (2010). Pretreatment of wheat straw by nonionic surfactant-assisted dilute acid for enhancing enzymatic hydrolysis and ethanol production. *Bioresource Technology*, 101(13): 4875-4883.
- [12]. Wei, L., Shrestha, A., Tu, M., and Adhikari, S. (2011). Effects of surfactant on biochemical and hydrothermal conversion of softwood hemicellulose to ethanol and furan derivatives. *Process Biochemistry*, 46(9): 1785-1792.
- [13]. Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., and Wolfe, J. (2008). Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. Laboratory Analytical Procedure (LAP), National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA.
- [14]. Li, H., Saeed, A., Sarwar Jahan, M., Ni, Y., and van Heiningen, A. (2010). Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30(1): 48-60.
- [15]. Caesar, M. (2011). Separation of lignocellulosic material in wheat straw using steam explosion and ultrafiltration. Ph.D Thesis of Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden.
- [16]. Lin, S. Y. and Dence, C. W. (1992). *Methods in Lignin Chemistry*, T.E. Timell (ed.), Springer-Verlag, Berlin, Germany.

- [17]. Albalasmeh, A. A., Asefaw Berhe, A., and Ghezzehei, T. A. (2013). A new method for rapid determination of carbohydrate and total carbon concentrations using UV spectrophotometry. *Carbohydrate Polymers*, 97(2): 253–261.
- [18]. Tu, D., Xue, S., Meng, Ch., Espinosa-Mansilla, A., de la Pena, A. M., and Lopez, F. S. (1992). Simultaneous Determination of 2-Furfuraldehyde and 5-(Hydroxymethyl)-2-furfuraldehyde by Derivative Spectrophotometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(6): 1022-1025.
- [19]. Al-Dajani, W. W. and Tschirner, U. W. (2008). Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping. Part I: alkaline extraction. *Tappi Journal*, 7(6): 3–8.
- [20]. Yoon, S-H. and van Heiningen, A. (2010). Green liquor extraction of hemicelluloses from southern pine in an integrated forest biorefinery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1): 74–80.
- [21]. Cheng, H., Zhan, H., Fu, Sh., and Lucia, L. A. (2010). Alkali extraction of hemicellulose from depithed corn stover and effects on soda-aq pulping. *BioResources*, 11(1): 196-206.