

玉米芯发酵法生物制氢

张淑芳¹, 潘春梅^{1,2}, 樊耀亭¹, 侯红卫¹

1 郑州大学化学系, 郑州 450052

2 郑州牧业工程高等专科学校生物工程系, 郑州 450011

摘要: 在批式培养试验中, 以牛粪堆肥为天然产氢菌源, 玉米芯为底物, 通过厌氧发酵生产氢气。系统考察了底物预处理条件、初始 pH 值和底物浓度对玉米芯产氢能力的影响。在初始 pH 8.0, 1.0% 盐酸预处理底物 30 min, 底物浓度 10 g/L 的最佳产氢条件下, 玉米芯最大产氢能力〔每克 TVS (总挥发性固体物) 产氢量〕和最大产氢速率 (每克 TVS 每小时产氢量) 分别为 107.9 mL/g、4.20 mL/g·h⁻¹。玉米芯经酸预处理后半纤维素含量由 42.2% 下降至 3.0%, 而酸预处理的玉米芯产氢前后纤维素、半纤维素和木质素含量只有少量变化。产氢菌主要用酸预处理产生的可溶性糖产氢, 故底物的酸预处理对玉米芯的发酵产氢非常重要。用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析显示酸预处理和产氢过程中玉米芯的特征峰发生变化, 酸预处理过程降解了底物纤维素的无定形区和半纤维素, 产氢微生物对纤维素的结晶区有破坏作用。

关键词: 玉米芯, 预处理, 生物制氢, 厌氧发酵, 红外光谱

Conversion of Corncob into Biohydrogen by Anaerobic Fermentation

Shufang Zhang¹, Chunmei Pan^{1,2}, Yaoting Fan¹, Hongwei Hou¹

1 Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

2 Department Biotechnology of Zhengzhou College of Animal Husbandry Engineering, Zhengzhou 450011, China

Abstract: Biohydrogen production from corncob by dark fermentation was reported for the first time. The effects of the pretreatment condition, substrate concentration and initial pH on the hydrogen production were investigated in batch cultivations. The maximum hydrogen yield of 107.9 mL/g-TVSS and hydrogen production rate of 4.2 mL/g-TVSS·h⁻¹ were obtained under the condition of 1% HCl pretreating substrate for 30 min, 10 g/L substrate concentration and initial pH 8.0. The content of hemicellulose in corncob decreased significantly from 42.2% to 3.0% after HCl pretreatment. The contents of cellulose, hemicellulose and lignin in the acid pretreated corncob decreased slightly in hydrogen producing process. The results indicate that the acid pretreatment of the substrate plays a key role in the conversion of corncob into biohydrogen. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the changes in the corncob composition during the treatment of chemical-microbial process. It was shown that the amorphous domains of cellulose and hemicellulose were hydrolyzed into fermentable asaccharides through HCl pretreatment and the microorganisms had a devastating effect on the crystallinity of the cellulose.

Keywords: corncob, pretreatment, biohydrogen, anaerobic fermentation, FT-IR.

Received: March 15, 2008; **Accepted:** April 10, 2008

Supported by: the National Key Basic Research Special Funds (No. 2005CB214500 and 2006CB708407) and the National Natural Science Foundation of China (No. 90610001).

Corresponding author: Yaoting Fan. Tel/Fax: +86-371-67766017. E-mail: yt.fan@zzu.edu.cn

国家重点基础研究发展规划(973)项目(No. 2005CB214500, 2006CB708407)和国家自然科学基金项目(No. 90610001)资助。

能源供应和环境保护是全球经济实现可持续发展所面临的两个关键性问题。目前 80% 以上的能源消费皆来自于正日渐枯竭的化石燃料, 而大量使用化石燃料导致全球变暖、环境恶化, 并威胁了人类的健康^[1]。近年来氢气作为新型清洁可再生能源受到了极大的重视。

发酵法生物制氢在生物质废弃物的清洁能源转化中扮演着至关重要的角色, 它不仅可将糖和淀粉类碳水化合物及其相应的有机废水转化为清洁氢能, 还可以利用诸如农作物秸秆、玉米芯和酒糟等廉价的纤维质废弃物作为产氢原料^[2-3]。纤维素类物质是世界上存在最广泛的可再生生物质资源, 仅我国每年的农林废弃物就有近 10 亿吨, 其中玉米芯产量约为 0.4 亿吨。这些纤维素类物质大部分被用于制成廉价的饲料或者焚烧还田等, 利用效率极低, 不但浪费了大量的生物质资源, 还污染环境^[4]。如能将其中一部分转化为清洁氢能, 则可对解决能源不足的难题做出巨大贡献。

迄今为止的发酵法生物制氢研究, 所用的底物大多局限在可溶性糖、淀粉及其相应的有机废水^[5,6], 关于含纤维素类生物质的发酵产氢研究最近亦有几例文献报道^[7,8], 而以玉米芯为原料的发酵产氢研究未见国内外文献报道。本研究尝试以牛粪堆肥作为天然产氢菌源, 以预处理的玉米芯为产氢底物, 通过厌氧发酵生产氢气。考察了底物浓度、初始 pH 等重要因素对玉米芯发酵产氢的影响, 并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析技术对玉米芯酸处理-产氢过程进行研究, 分析探讨了玉米芯降解产氢的化学机理, 取得了有意义的研究成果。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

牛粪堆肥取自郑州郊区牛奶场; 玉米芯产自郑州郊区, 粉碎粒度 80 目, 经分析其主要成分如下: 总固体物(TS), 93.89%; 总挥发性固体物(TVS), 90.12%; 灰分, 3.77%。

营养液组成 (g/L): NH_4HCO_3 2.0; KH_2PO_4 1.0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1; NaCl 0.01; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01; $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.015; FeCl_2 0.00278。

1.2 主要仪器

HP-4890 气相色谱仪(美国安捷伦仪器公司); 德国 Bruker Tensor 27 型红外光谱仪; THZ-82B 型气浴

恒温振荡器; 微波密封消解仪, 6219 型精密酸度计。

1.3 实验方法

将经过处理的牛粪堆肥与玉米芯、营养液和水按一定配比加入 140 mL 批式反应器中, 用稀酸或稀碱溶液调节至一定初始 pH 值, 用 N_2 吹扫剩余空间的氧气, 用医用橡胶塞密封, $36(\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温震荡。定时检测产气量, 分析气相产物中氢气、二氧化碳和甲烷的浓度以及液相中挥发性脂肪酸和醇的浓度。

1.4 分析方法

按一定时间间隔用排饱和食盐水法排出发酵瓶内气体, 测量气体体积。累积产氢量按下述公式计算:

$$V = V_0 \gamma_i + \sum V_i \gamma_i \quad (1)$$

其中: V = 累积产氢量 (mL); V_0 = 反应器液面上空的体积 (mL); V_i , 第 i 次抽出气体的体积 (mL); γ_i , 第 i 次抽出气体中氢气浓度。

生物气中氢气和二氧化碳含量及液相中乙酸、丁酸、乙醇、丙醇和丁醇的含量用气相色谱法测定^[2]。pH 值用 pH 计测定, 还原糖含量采用 DNS 法测定^[9], 纤维素、半纤维素和木质素含量测定方法参照文献^[10]。红外光谱解析: 将 1 mg 玉米芯样品与 400 mg (光谱纯)KBr 磨细混匀, 在 $10 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下压成薄片并维持 1 min, 用 FTIR 光谱仪测定并记录其光谱, 扫描波长范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.5 产氢动力学模型

使用修正的 Gompertz 方程式描述产氢过程, 经过方程式拟合, 测定出氢气的反应延迟时间、产氢潜势和产氢速率:

$$H = P \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (2)$$

式中: H , 累积产氢量(mL); λ , 产氢延迟时间(h); P , 产氢潜势 (mL); R_m , 产氢速率 (mL/h); e , 2.718281828; 在本研究中, 使用 Excel 2000 中的规划求解对数据进行分析处理计算, 通过牛顿运算法则, 经过 100 次迭代, 使实验值和方程式预测值之间的误差平方和与关联因子 R^2 趋于最小。 P_s 和 R_s 分别定义为 mL/(g)、mL/g · h⁻¹^[11] (g 为 TVS 的量)。

2 结果与讨论

2.1 预处理对玉米芯产氢能力的影响

2.1.1 预处理方式对玉米芯产氢能力的影响

玉米芯中木质纤维素结构紧密, 不经过水解预

处理很难被产氢微生物直接降解利用。对底物进行预处理是发酵产氢的一个重要环节,可以改善底物的产氢能力。在发酵产氢前用不同浓度的 HCl 或 NaOH-H₂O₂ 对玉米芯进行煮沸预处理,考察其对玉米芯产氢能力的影响,其试验条件如下:底物浓度为 15 g/L,煮沸 30 min,初始 pH=7.0,结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,玉米芯经过不同浓度 HCl 预处理后产氢能力均有不同程度的提高。当 HCl 浓度在 0.1%~1.0% 范围内变化时,玉米芯的产氢能力随着 HCl 浓度的增大而显著提高。当 HCl 浓度为 1.0% 时底物的产氢能力达到最大值 67.9 mL/g,与未处理玉米芯相比提高了 4.2 倍。其后,进一步提高 HCl 浓度,玉米芯的产氢能力呈逐渐下降趋势。这是由于用高浓度 HCl 对底物进行预处理后,发酵产氢体系中 Cl⁻ 浓度就会增大,从而

抑制了发酵产氢菌的产氢活性^[2],使玉米芯的产氢量降低。利用 NaOH-H₂O₂ 对玉米芯进行预处理时,固定 H₂O₂ 浓度为 0.5%,控制 NaOH 浓度在 0.1%~4.0% 范围内。当使用 2.0%NaOH 时,产氢潜势最大为 14.3 mL/g,与未处理时的 13.1 mL/g 相比产氢能力提高幅度很小,远小于盐酸预处理的最大值。

糖类是发酵产氢微生物的最好底物,它们能被直接被产氢微生物利用生产氢气。由于玉米芯的主要成份为纤维素、半纤维素和木质素等,很难直接被产氢菌利用,导致其产氢能力很低。玉米芯经稀酸预处理后,由于底物中的半纤维素等有机质部分转化为可溶性糖,从而提高了发酵产氢菌对底物的利用率。以上可说明稀酸预处理在玉米芯发酵产氢中起重要作用,这与我们此前的研究麦草秸秆发酵产氢结论是相似的^[12]。

表 1 化学预处理对玉米芯的产氢能力的影响

Table 1 The influences of various chemical pretreatment of corncob on hydrogen production

HCl pretreated corncob		NaOH-H ₂ O ₂ pretreated corncob		Raw corncob
HCl (%)	Ps (mL/g)	NaOH(%)	Ps (mL/g)	Ps (mL/g)
0.1	20.9	0.1	0.22	
0.2	44.5	0.2	0.27	
0.4	53.9	0.5	0.62	
0.8	62.2	1.0	12.0	13.1
1.0	67.9	2.0	14.3	
2.0	58.1	4.0	9.23	

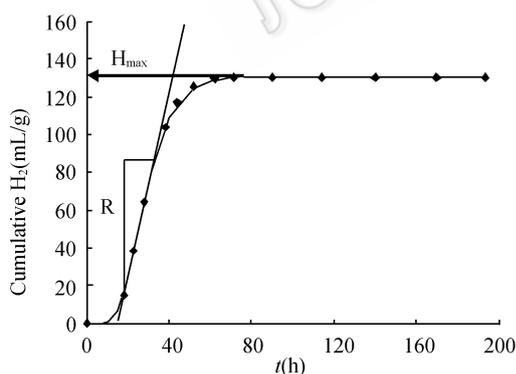


图 1 累积产氢动力学模型曲线

Fig. 1 Typical cumulative hydrogen production curve fitted by the Modified Gompertz equation

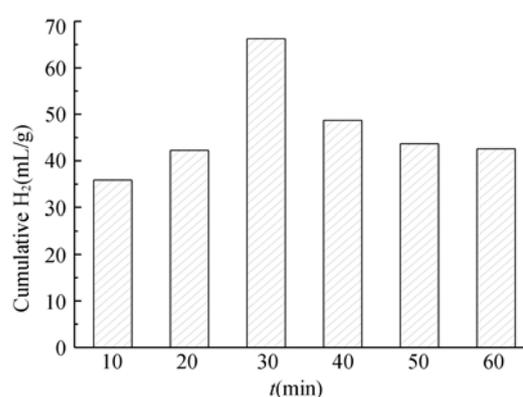


图 2 煮沸时间对产氢能力的影响

Fig. 2 The influence of heating time on hydrogen production

2.1.2 煮沸时间对产氢能力的影响

在预处理 HCl 浓度 1.0%, 底物(玉米芯)浓度 15 g/L, 初始 pH = 7.0 的固定实验条件下, 预处理时间对玉米芯的产氢能力的影响如图 2 所示。由图 2 可

知, 当煮沸加热预处理时间从 10 min 增加到 30 min 时, 产氢能力从 35.9 mL/g 增至 66.3 mL/g。随着煮沸时间的进一步增加, 玉米芯的产氢能力呈明显的下

降趋势。虽然延长煮沸时间可促进玉米芯的充分水解,但过长的煮沸预处理时间会导致糖类的降解转化以及发酵抑制剂的生成^[13],从而抑制产氢。由上可见,玉米芯产氢的煮沸预处理时间应控制在 30 min。

2.2 底物浓度的影响

在批式实验中考察底物浓度对玉米芯产氢能力的影响,固定其它试验条件:初始 pH=7.0, 1.0% HCl 加热煮沸预处理底物 30 min,结果如图 3 所示。由图 3 可知,当底物浓度从 5 g/L 增加到 10 g/L 时,玉米芯产氢能力从 9.7 mL/g 增至最大值 90.7 mL/g。其后随着底物浓度的增加,玉米芯的产氢能力开始下降并维持在到 63 mL/g 附近。结果表明,底物浓度对玉米芯发酵产氢有显著的影响。

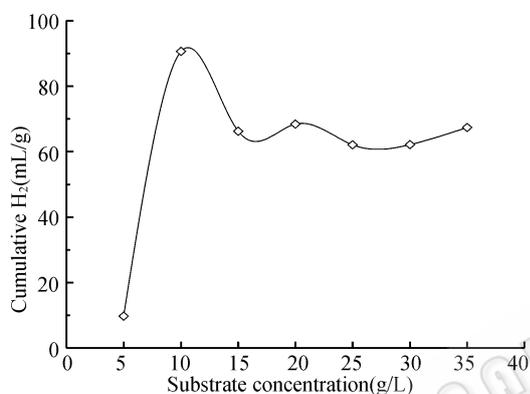


图 3 底物浓度对玉米芯产氢能力的影响

Fig. 3 Effect of corncob concentration on hydrogen production

2.3 初始 pH 值的影响

在预处理 HCl 浓度为 1.0%, 煮沸时间 30 min, 底物浓度为 10 g/L 的恒定实验条件下,考察初始 pH 值在 4.0~9.0 范围内对玉米芯产氢能力的影响,结果如图 4 所示。

用修正的 Gompertz 方程描述产氢过程,计算不同初始 pH 值下玉米芯的最大产氢速率和最大产氢潜势。由图 4 可以看出在初始 pH 值等于 4.0 时,几乎没有氢气产生。当初始 pH 值在 5.0~8.0 范围内变化时,玉米芯的产氢潜势和产氢速率随着初始 pH 值的提高而增加,分别从 pH 5.0 时的 53.0 mL/g、1.68 mL/g · h⁻¹ 增至 pH 8.0 时的 107.9 mL/g、4.20 mL/g · h⁻¹,其相关系数 R² 均大于 0.99。尔后,进一步提高初始 pH 值,玉米芯的产氢潜势和产氢速率迅速下降。上述现象是由于当反应器的初始 pH 值过

低或过高时,微生物控制 H⁺ 进出细胞能力受限,细胞内环境很难控制在中性,由此抑制了细胞的产氢活性。由上可见,玉米芯产氢的最适初始 pH 值应控制在 8 附近。实验结果表明:在发酵产氢过程,初始 pH 值是影响底物产氢的重要因素。pH 值不仅影响产氢微生物的生理条件和细胞内 NADH/NAD⁺ 的动态平衡,另外 pH 值的变化也会影响混合培养基中优势微生物种类和数量。

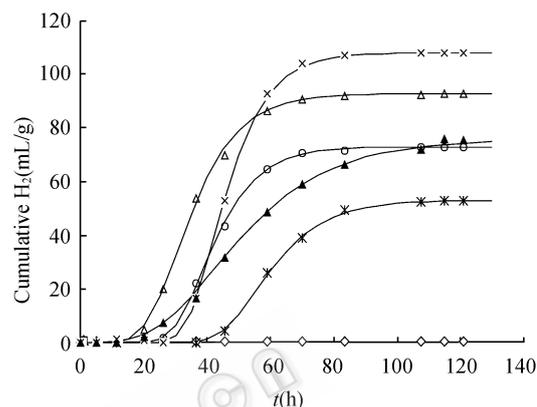


图 4 初始 pH 值对玉米芯产氢能力的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on hydrogen production using corncob

◇ pH4.0; * pH5.0; ○ pH6.0; △ pH7.0; × pH8.0; ▲ pH9.0

2.4 玉米芯降解产氢的机理

2.4.1 玉米芯成份分析

为了探讨酸预处理对玉米芯产氢能力提高的机理,本文分析了玉米芯盐酸预处理前后可溶性糖含量的变化,同时也分析了 RS(玉米芯)、PS(酸预处理玉米芯)以及 PSH(发酵产氢后玉米芯)中半纤维素、纤维素和木质素的含量,如图 5 所示。结果显示经过酸预处理后水解液中可溶性糖含量由 1.8% 提高至 38.0%。由图 5 可知,酸处理前后半纤维素含量变化量最大,由 RS 的 42.2% 降至 PS 的 3.0%,而纤维素含量由 38.9% 降至 34.0%,木质素含量变化幅度最小。以上实验结果说明经过酸预处理后溶液中多糖的增加主要是因为半纤维素的水解,部分是因为纤维素的水解。产氢前后玉米芯中半纤维素、纤维素和木质素含量有少量变化,说明产氢微生物能少量降解纤维质产氢,但是酸处理后玉米芯产氢能力的提高主要是来自于生成的可溶性糖。

2.4.2 玉米芯红外光谱分析

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种被广泛使用

的表征生物质性质的手段^[14]。本文采用 FTIR 对 RS、PS 和 PSH 进行了光谱学分析, 由图 6 和图 7 所示。

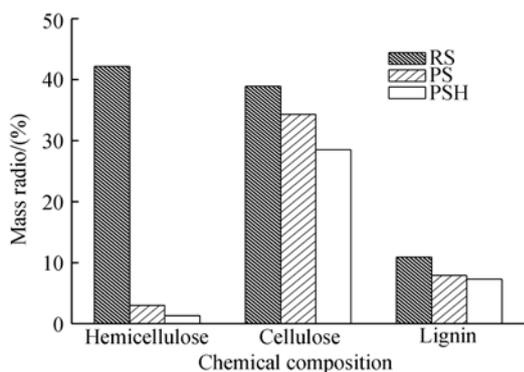


图 5 RS、PS 和 PSH 样品中纤维素、半纤维素、木质素的含量

Fig. 5 The contents of hemicellulose, cellulose and the lignin in RS, PS and PSH

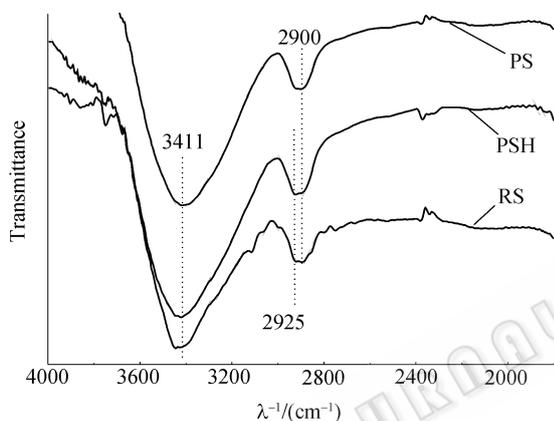


图 6 RS、PS 和 PSH 在 4000~1800 cm⁻¹ 范围内的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra (4000~1800 cm⁻¹) of cellulose samples: RS, PS and PSH

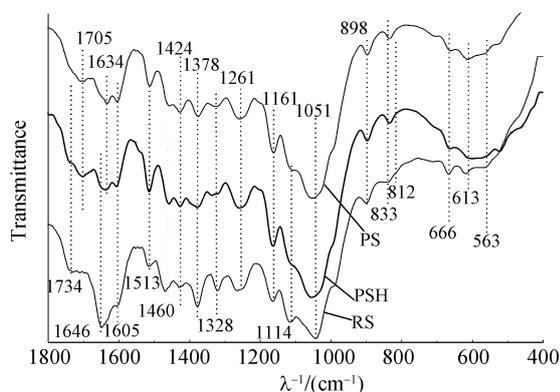


图 7 RS、PS、PSH 和 RSH 在 1800~400 cm⁻¹ 范围内的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra (1800~400 cm⁻¹) of cellulose samples: RS, PS and PSH

从图 6、7 可见, 在 4000~1800 cm⁻¹ 和 1800~400 cm⁻¹ 范围内, 玉米芯酸预处理 - 产氢前后的红外光谱均表现相似的红外特征。RS、PS 和 PSH 在 3411 cm⁻¹ 附近有一个大宽谱带, 代表了碳水化合物中 -O-H 的氢键伸缩振动峰, 在 2900~2925 cm⁻¹ 范围内有 -C-H 伸缩振动小宽峰^[15]。1605 和 1513 cm⁻¹ 为与木质素相关的芳环骨架振动吸收峰。如图 7 中所示的三个样品的红外光谱中这两个峰几乎没有什么变化, 这说明在酸处理及产氢作用下木质素的芳环结构几乎没有发生变化。1700~1742 cm⁻¹ 的吸收峰代表有纤维素和半纤维素的醚、醛、酮中 C=O 的伸缩振动。其中, 1735 cm⁻¹ 代表的是聚木糖的 C=O 伸缩振动峰, 这是半纤维素的特征吸收峰^[16]。由图 7 可见, 在 RS 的图谱中能观察到 1735 cm⁻¹ 吸收, 但在 PS 和 PSH 中此峰不可见, 而是移到 1705 cm⁻¹ 处, 这说明在酸预处理作用下, 半纤维素结构被破坏, 羰基自由度比 RS 高因而聚木糖峰不明显, 即酸预处理对于半纤维素的降解效果很明显。RS 谱图中的 1646 cm⁻¹ 处的吸收峰在 PS 和 PSH 谱图中被转移到 1634 cm⁻¹ 处, 这些吸收峰代表了纤维素吸附水的弯曲振动^[17,18]。吸收峰的移动被推测可能是由水分子进入到纤维素结晶区内部引起的, 故纤维素的无定形区和结晶区结构可能已遭到一定程度的破坏。此外, RS 中纤维素、半纤维素的 C-O-H 面外弯曲振动峰 666 cm⁻¹ 和 613 cm⁻¹^[19] 在其他样中分别移到 613 cm⁻¹ 和 563 cm⁻¹ 处。这些峰的移动说明无论是酸预处理中 H⁺ 的作用还是微生物的作用, 都能使纤维素和半纤维素分子间氢键发生解缔。氢键数目减少的同时, 更多区域内的结构被打开, H⁺ 和微生物更易接近结晶区表面, 最终纤维素结构被破坏。

3 结论

主要结论如下:

(1) 在批式培养试验中, 以牛粪堆肥为天然产氢菌源, 以玉米芯为产氢底物, 通过厌氧发酵实现了生物制氢。

(2) 底物的稀酸预处理在玉米芯的发酵产氢中扮演了重要角色。当使用 1.0% 盐酸预处理时, 最大产氢能力达到 67.9 mL/g, 与未经酸处理的玉米芯相比提高了 4.2 倍。

(3) 玉米芯产氢的适宜条件为: 盐酸预处理浓度 1.0%, 煮沸 30 min, 底物浓度 10 g/L, 初始 pH 8.0。在此条件下, 玉米芯最大产氢能力和最大产氢速率分别为 107.9 mL/g、4.20 mL/(g · h⁻¹)。

(4) 玉米芯经酸预处理后绝大多数半纤维素被降解, 而酸预处理的玉米芯产氢前后纤维素、半纤维素和木质素含量只有少量变化。产氢菌主要是利用酸预处理产生的可溶性糖产氢。FTIR 分析技术进一步证实酸预处理和产氢过程使玉米芯的化学结构发生变化, 酸预处理过程降解了底物纤维素的无定形区和半纤维素, 产氢微生物对纤维素的结晶区也有一定的破坏作用。

REFERENCES

- [1] Li CC, Fang HHP. Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed culture. *Crit Rev Env Sci Technol*, 2007, **37**: 1–39.
- [2] Fan YT, Zhang GS, Guo XY. Biohydrogen-production from beer lees biomass by cow dung compost. *Biomass. Bioeng*, 2006, **30**: 493–496.
- [3] Hussy I, Hawkes FR, Dinsdale R, *et al.* Continuous fermentative hydrogen production from sucrose and sugar beet. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, **30**: 471.
- [4] Gao XZ, Ma WQ, Ma CB, *et al.* Analysis on the Current Status of Utilization of Crop Straw in China. *Journal of Huazhong Agricultural*, 2002, **21**(3): 242–247.
高祥照, 马文奇, 马常宝, 等. 中国作物秸秆资源利用现状分析. 华中农业大学学报, 2002, **21**(3): 242–247.
- [5] Zhang T, Liu H, Fang HHP. Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. *J Environ Manage*, 2003, **69**(2): 149–156.
- [6] Fang HHP, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour Technol*, 2002, **82**: 87–93.
- [7] Sébastien B, Francois B, Frédéric BB, *et al.* Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, **31**: 2179–2192.
- [8] Fan YT, Zhang YH, Zhang SF, *et al.* Efficient conversion Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem*, 1959, **31**: 420.
- [9] Van-soest PJ, Robertson J. Methods for dietary fibre, neutral detergent fibre, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Dair Sei*, 1991, **74**: 3579–3583.
- [10] Lay JJ, Li YY, Noike T. The influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Res*, 1997, **31**(6): 1518–1524.
- [11] Xing Y, Zhao JA, Fan YT, *et al.* Biohydrogen production of biomass containing cellulose by anaerobic fermentation from digested sludge. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2006, **27**(7): 656–660.
杏艳, 赵金安, 樊耀亭, 等. 含纤维素类生物质的生物制氢. 太阳能学报, 2006, **7**: 656–660.
- [12] Mussatto SI, Roberto IC. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. *Bioresource Technology*, 2004, **93**: 1–10.
- [13] Toole GA, Kacurakova M, Smith AC, *et al.* FTIR study of the Chara corallina cell wall under deformation. *Carbohydrate Research*, 2004, **339**: 629–635.
- [14] Oh SY, Yoo DH, Shin Y, *et al.* Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 2005, **40**: 2376–2391.
- [15] El-Hendawy AA. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation carbonization and oxidation conditions. *J Anal App Pyrolysis*, 2006, **75**: 159–166.
- [16] Sun XF, Xu F, Sun RC, *et al.* Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Research*, 2005, **340**: 97–106.
- [17] Yildiz S, Gumuskaya E. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hard wood. *Building and Environment*, 2007, **42**: 62–67.
- [18] Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites: Part A*. 2005, **36**: 1110–1118.
- [19] Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Composites: Part A*. 2005, **36**: 1110–1118.