

超声-微波协同作用制备玉米羟丙基淀粉的研究

胡爱军^{1,2} 秦志平² 郑捷² 杨飞¹ 东丽¹

¹(天津天隆农业科技有限公司 天津 300457)

²(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 食品营养与安全省部共建教育部重点实验室 天津 300457)

摘要 首先研究了超声处理时间、功率和淀粉浓度对玉米淀粉糊的黏度影响和超声处理后淀粉颗粒表面的变化, 再将经超声处理的玉米淀粉与环氧丙烷在微波下进行醚化反应。与常规方法制备的羟丙基淀粉相比, 超声-微波协同作用制备的玉米羟丙基淀粉(HPS)的摩尔取代度(MS)大大提高, 反应时间明显缩短。超声处理淀粉后, 淀粉的颗粒表面遭到一定程度的破坏, 淀粉颗粒变得松散, 更易于环氧丙烷与淀粉颗粒接触发生醚化反应。随着微波反应时间的增长, 环氧丙烷用量的增加, 淀粉的羟丙基摩尔取代度都有很大提高。并且增加淀粉浓度和微波的功率, 淀粉的摩尔取代度先增大后减小。超声-微波协同作用制备羟丙基淀粉的优化工艺为: 超声功率 600 W, 超声时间 25 min; 微波功率 100 W, 微波时间 14 min, 淀粉乳浓度 35%, 环氧丙烷用量 6.4%。

关键词 超声波, 微波, 羟丙基玉米淀粉(HPS), 摩尔取代度(MS)

中图分类号 TS236.9

淀粉是自然界中存在数量仅次于纤维素的碳水化合物, 它的粒度、分子质量、形状等会因植物种类、生长环境和基因类型等的不同而有较大区别。为了适合于连续化加工, 需通过物理、化学或酶修饰技术改变淀粉性质以强化其加工适应性^[1]。玉米羟丙基淀粉(HPS)是一种重要的化学改性淀粉, 其改性以后的性质, 优于淀粉本身, 而且应用领域扩大到医药、食品、纺织、印染、洗涤剂、印刷、造纸、冶金、石油钻井等行业。HPS的传统合成方法是淀粉与环氧丙烷在碱性条件下反应生成。

超声波、微波、捏合等物理方法符合食品工业绿色加工要求, 是目前淀粉物理化学改性的研究热点^[2]。超声波是一种在弹性介质中的机械振荡, 频率范围为 $2 \times 10^6 \sim 10^9$ Hz。研究发现, 超声波作用于淀粉后, 淀粉颗粒的表面形成许多微小的孔洞, 淀粉糊的黏度下降^[3-5]。超声波对淀粉化学反应的影响, 至今鲜有报道。微波具有内部加热特性, 可使淀粉膨化, 能加速化学反应过程。

以环氧丙烷为醚化剂, 通过超声波法、微波法协同作用, 合成羟丙基玉米淀粉, 至今尚未见任何报道, 本研究旨在探索一种新的淀粉改性技术, 为淀粉深加工以及超声、微波的应用提供有益的借鉴。

1 实验材料和方法

1.1 实验药品和仪器

玉米淀粉(购于天津塘沽乐购超市)、氢氧化钠(AR 天津江天化工技术公司生产)、无水硫酸钠(AR 天津江天化工技术公司生产)、环氧丙烷(AR 天津江天化工技术公司生产)、浓硫酸(AR 天津江天化工技术公司生产)、盐酸(AR 天津江天化工技术公司生产)、水合茚三酮(AR 天津江天化工技术公司生产)。

超声细胞粉碎机(型号 KS-C 型, 宁波荣顺科技仪器厂)、真空抽滤泵(型号 GM-0.50, 上海仪先仪器有限公司)、电子鼓风干燥箱(型号 101A, 长春博盛量子科技有限公司)、摇床(型号 6-S 型, 姜堰市天仪电子仪器有限公司)、可调功率微波反应器(型号 TCMC-206, 南京旋光科技有限公司)、紫外可见分光光度计(型号 UV2501-PC, 日本岛津)、流变仪(型号 DV-II+Pro, 美国 Brookfield)

1.2 超声-微波羟丙基淀粉的制备

1.2.1 制备工艺 将玉米淀粉配成一定浓度的淀粉乳, 置于超声细胞粉碎机里, 超声作用一段时间, 经抽滤并烘干, 再将超声作用过的淀粉与催化试剂氢

第一作者: 胡爱军, 男, 1968年9月出生, 2003年于华南理工大学获得工学博士学位, 制糖工程专业, 研究方向: 物理场技术在食品科学与工程中的应用, hajpapers@163.com

收稿日期: 初稿 2008-07-09, 修回 2008-10-20

氧化钠、抑制膨胀剂无水硫酸钠、环氧丙烷按一定比例混合制成淀粉乳，在摇床上摇匀 30 min，最后放置在微波反应器里反应。反应完毕，取出用 1 mol/L 的 HCL 中和至 pH=5.5~6.0，经抽滤烘干即可得产品。

1.2.2 HPS 摩尔取代度 (MS) 和淀粉黏度的测定方法 摩尔取代度测定采用分光光度法测定，具体见文献[6]：(1)准确称取 1g 丙二醇溶液于容量瓶中，加蒸馏水定容至 1000 mL，然后分别吸取，1、2、3、4、5 mL 于五个容量瓶中，加水定容至 100 mL，配成丙二醇含量分别为 10、20、30、40、50 μg 的系列标准溶液。分别量取上述 5 种丙二醇标液 1 mL 于 25 mL 具塞的比色管中，将管插入水中，沿管壁缓慢加入 8 mL 浓硫酸混匀，拧紧管塞，在沸水浴中准确加热 3 min 后立即置于冰浴至试样冷却到 5℃。准确量取水合茚三酮 0.6 mL，小心沿管壁加入，摇匀，放入 25℃ 水浴上恒温 100 min，使之显色，然后用浓硫酸定容至体积为 25 mL，反转至均匀勿摇动，静置 5 min，放入 1 cm 比色皿中，用分光光度计在 595 nm 下测定溶液的吸光度。

(2)精确称取 0.07 g 的样品于 100 mL 容量瓶中，加入 25 mL 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液，置于沸水浴中加热至样品溶解呈透明溶液，冷却、蒸馏水定容，用同样方法处理原淀粉，准确量取上述原淀粉溶液、样品溶液 1 mL 于 25 mL 具塞的样品管中，将管插入水中，沿管壁缓慢加入 8 mL 浓硫酸混匀，拧紧管塞，在沸水浴中准确加热 3 min，立即置于冰浴内至试液冷却到 5℃。准确量取水合茚三酮 0.6 mL，小心沿管壁加入，摇匀，放入 25℃ 水浴上恒温 100 min，使之显色，然后用浓硫酸定容至体积为 25 mL，反转至均匀勿摇动，静置 5 min，放入 1 cm 比色皿中，用分光光度计在 595 nm 下测定溶液吸光度。以丙二醇浓度和吸光度作标准曲线，丙二醇转换成羟丙基含量的转换值定为 0.7763。

$$MS = 2.79H / (100 - H)$$

$$H = F \times (M_{\text{样}}/W_{\text{样}} - M_{\text{原}}/W_{\text{原}}) \times 0.7763 \times 100$$

式中， H 为羟丙基百分含量 (%)； F 为试样或空白样稀释倍数； $M_{\text{样}}$ 为在标准曲线上查得的试样中的丙二醇质量 (g)； $M_{\text{原}}$ 为在标准曲线上查得的原淀粉空白样中的丙二醇质量 (g)； $W_{\text{样}}$ 为试样质量 (g)； $W_{\text{原}}$ 为原淀粉质量 (g)；0.7763 为丙二醇含量转换成羟丙基含量的转换系数；2.79 为羟丙基百分含量转换成取代度的转换系数。

粘度测定：将淀粉配成 6% 的淀粉乳液，加热

糊化后，放于室温下冷却，用流变仪测定其粘度。

1.3 超声波对玉米原淀粉的处理

1.3.1 淀粉浓度对超声波处理淀粉的研究 把淀粉按质量比配成 10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45% 浓度的淀粉乳，置于超声细胞粉碎机里，功率调节到 500 W，全程处理 20 min，体系最高处理温度 50℃，处理结束，将淀粉于 50℃ 烘干制成预处理淀粉。再将淀粉配制成 6% 的淀粉乳进行糊化后，用流变仪测其黏度。

1.3.2 不同超声功率处理玉米淀粉的研究 将淀粉配成 20% 浓度的淀粉乳，置于超声细胞粉碎机里，全程处理时间设为 20 min，在功率为 400、500、600、700、800 W 下处理，将淀粉于 50℃ 下烘干制成预处理淀粉，黏度测定同上。

1.3.3 不同超声时间处理玉米淀粉的研究 将淀粉配成 20% 的淀粉乳置于超声细胞粉碎机里，超声功率 600 W，设定全程处理时间为 10、15、20、25、30、35 min。烘干淀粉，测淀粉黏度。

1.3.4 正交实验 在上述单因素实验的基础上，进行 $L_9(3^3)$ 正交实验。实验设计见表 1。

Table 1 Orthogonal experiment design

Factors level	A starch concentration / %	B ultrasound power / W	C ultrasound time / min
1	30	700	20
2	20	500	30
3	25	600	25

1.4 微波功率对羟丙基淀粉制备的研究

把超声处理过的淀粉于 50℃ 烘干后，加入 2.8% 无水硫酸钠、0.32% 氢氧化钠，配制成 40% 的淀粉乳，加入 4% 环氧丙烷，并于室温下，置于摇床上摇匀 30 min，使环氧丙烷与淀粉充分混匀，置于微波反应器里（每反应 2 min，间歇 15 min，以控制微波内反应温度不高于淀粉糊化温度 70℃），微波处理时间 14 min。微波功率分别选择 60、80、100、120、140 W。反应结束，烘干，测其取代度。

1.5 微波时间对羟丙基淀粉制备的研究

淀粉配制成 35% 的淀粉乳，微波功率选择 100W，微波处理时间 8、10、12、14、16 min。反应结束后烘干，并测其取代度。

1.6 淀粉乳浓度对羟丙基淀粉制备的研究

把超声处理过的淀粉烘干后，加入 2.8% 无水硫酸钠、0.32% 氢氧化钠，配制成 25%、30%、35%、

40%、45%、50% 的淀粉乳, 加入环氧丙烷 4%, 并在摇床上摇 30 min, 使环氧丙烷与淀粉充分混匀, 置于微波反应器里, 微波反应 14 min, 微波功率 100W。反应结束, 烘干测其取代度。

1.7 环氧丙烷用量对羟丙基化的研究

把超声处理过的淀粉烘干后, 加入 2.8% 无水硫酸钠、0.32% 氢氧化钠, 配制成 35% 的淀粉乳, 分别加入环氧丙烷 2.4%、3.2%、4%、4.8%、5.6%、6.4%, 并在摇床上摇 30 min, 使环氧丙烷与淀粉充分混匀, 置于微波反应器里, 微波反应 14 min, 微波功率 100W。反应结束, 烘干测其取代度。

1.8 正交实验

在上述单因素实验的基础上, 进行 L9 (3⁴) 正交实验。实验设计见表 2。

Table 2 Orthogonal experiment design

Factors level	A Microwave power/w	B Microwave time/min	C Starch concentration/%	D Propylene oxide amount /%
1	80	12	35	5.6
2	120	16	30	4.8
3	100	14	40	6.4

2 结果与讨论

2.1 超声作用对玉米淀粉的影响

本实验以 6% 质量分数的玉米淀粉糊液的黏度为指标, 研究超声波作用对玉米淀粉糊黏度的影响。

2.1.1 淀粉浓度对超声波处理效果的影响

由图 1 可知, 未经超声处理的玉米原淀粉黏度最高, 不同浓度的玉米淀粉经超声波处理后, 淀粉糊黏度均小于原玉米淀粉; 而且在相同超声处理条件下, 玉米淀粉配制成 20% 淀粉乳时, 超声处理后淀粉黏度最低。也就是说, 超声处理降低了淀粉糊的黏度, 不同浓度淀粉糊经过超声处理后, 其黏度降低的程度不同。另外, 由图 1 还可以看出, 随着淀粉浓度的提高, 超声处理后, 分别配成同样浓度的淀粉糊, 其黏度呈现先降低后升高的趋势。由此可见, 超声的处理效果受淀粉乳浓度的影响。

可能的原因: 超声波作用破坏了淀粉颗粒结构, 降解了支链淀粉, 使支链淀粉减少, 直链淀粉含量相对增加, 淀粉分子量相对降低, 聚合度降低, 因此淀粉糊黏度减小。超声作用的效果主要是由超声空化决定的, 超声空化能否发生及发生的强度, 与淀粉乳的浓度、表面张力等有关。不同的淀粉乳浓度导致超声空化的强度不同, 在 20% 淀粉乳浓度

时, 超声空化强度最大, 因此超声作用效果最明显, 淀粉糊黏度最低。

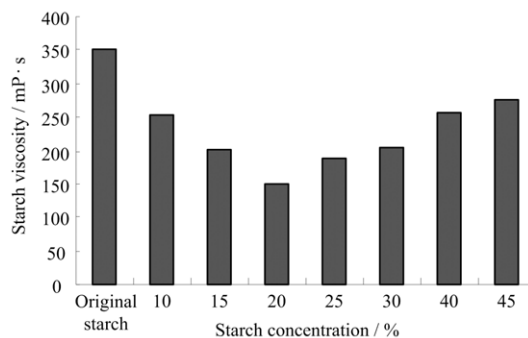


Fig. 1 Relationship of ultrasound-treated starch viscosity and starch concentration

2.1.2 超声波功率对淀粉糊黏度的影响

由图 2 可知, 随着超声波的功率的增大, 淀粉糊的黏度趋于减小, 但当功率超过 600 W, 淀粉糊的黏度不再下降, 甚至有增长的趋势。由图 2 还可知, 超声波的作用降低了原淀粉糊的黏度。这是因为超声空化强度是受超声功率的影响而变化的, 低功率超声的空化效果, 不如高功率的效果明显, 但超过 600 W 后, 功率再增大, 空化作用不再增强, 反而降低。说明超声空化作用在一定功率范围内效果最好。

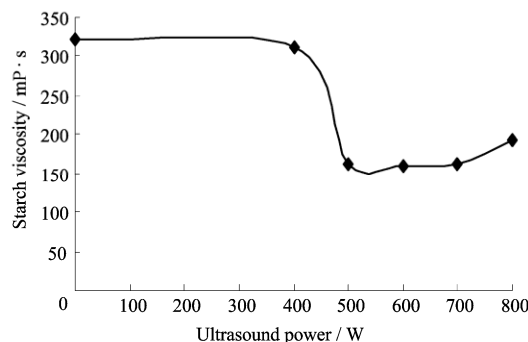


Fig. 2 Relationship of ultrasound-treated starch viscosity and ultrasound power

2.1.3 超声波处理时间对淀粉糊黏度的影响

由图 3 可知, 随着超声波处理时间的增长, 处理后的淀粉糊黏度先减小后增加, 超声处理时间为 25 min 的时候, 淀粉糊的黏度最小。这可能是长时间的超声波处理, 使破碎的淀粉支链重新聚合成大高分子的缘故。另外, 同样可以看出超声作用后的淀粉糊黏度也低于原淀粉粘度, 说明超声作用后, 淀粉的分子量减小。

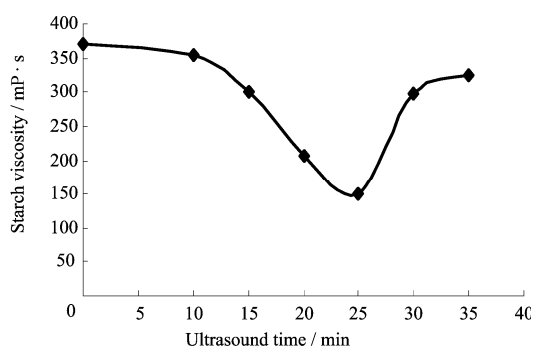


Fig. 3 Relationship of ultrasound-treated starch viscosity and ultrasound time

2.1.4 正交实验结果 通过实验结果（见表 3）可以看出，超声波的功率和淀粉浓度对淀粉糊黏度的影响较超声作用时间小。超声作用时间对淀粉黏度影响较大。超声作用时间 C 因素对处理的淀粉黏度影响最大，超声波处理的淀粉浓度 A 因素影响次之，超声功率 B 影响最小。各因素的水平最佳组合为 $A_2B_3C_3$ ，即淀粉浓度为 20%，超声波功率为 600 W，超声时间为 25 min。验证试验： $A_3B_3C_3$ 的淀粉糊的黏度为 98 mP·s，小于正交实验结果中任何一个淀粉糊的黏度。

Table 3 Orthogonal experiment results

Experiment number	A/%	B/W	C/min	Error term	Experiment results viscosity / mP · s
1	1	1	1	1	360.00
2	1	2	2	2	200.00
3	1	3	3	3	135.26
4	2	1	2	3	183.89
5	2	2	3	1	121.60
6	2	3	1	2	193.05
7	3	1	3	2	140.00
8	3	2	1	3	210.00
9	3	3	2	1	190.00
R1	231.753	227.963	254.350	223.867	—
R2	166.180	177.200	191.297	177.683	—
R3	180.000	172.770	132.287	176.383	—
Range	65.573	55.193	122.063	47.484	—

2.2 光学显微镜观察淀粉颗粒的形态结构

由图 4 玉米淀粉和图 5 超声处理后的玉米淀粉显微镜照片可以看出，超声波处理后，淀粉颗粒表面出现了皱裂、棱角和孔洞，颗粒不再呈现光滑的表面。由此得出，超声波处理对淀粉的颗粒表面造成了破坏，增大了环氧丙烷与淀粉颗粒的接触面积，使环氧丙烷更易进入到淀粉颗粒内部，有利于促进淀粉与环氧丙烷的化学反应，提高反应效率。



Fig. 4 Corn starch (40 ×)

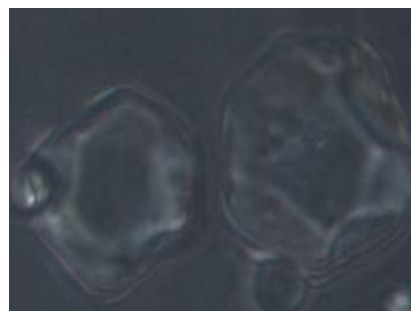


Fig. 5 Ultrasound-treated starch (40 ×)

2.3 微波功率对羟丙基淀粉取代度的影响

如图 6 可知，随着微波功率的增加，淀粉的取代度先增大后减小。当微波功率为 100 W 时，淀粉的摩尔取代度最高。还可看出，微波功率可以提高反应取代度，但超过一定功率，产物取代度不再提高，反倒降低。这是由于微波的功率增大到一定程度，其原本取代上的羟丙基基团又可能脱落，从而导致取代度降低。

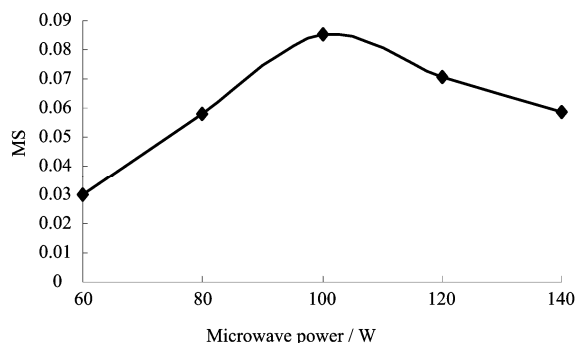


Fig. 6 Effect of microwave power on hydroxypropyl starch's MS

2.4 微波时间对羟丙基淀粉取代度影响

由图 7 可知, 随着微波作用时间的增长, 淀粉的取代度增加, 不过实验过程中发现, 当微波作用时间超过 14 min, 淀粉就会焦化。故反应时间在 14 min 以内为宜。考虑到 12 min 以后取代度增加并不明显, 从节省时间的角度, 选择微波反应时间为 12 min。

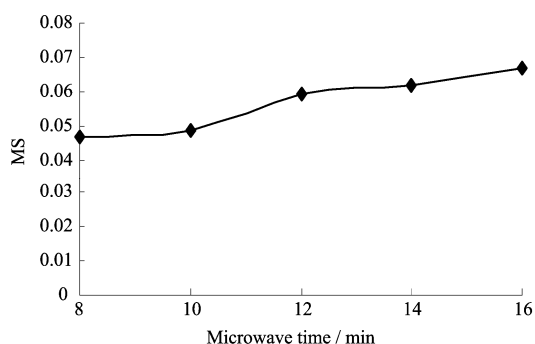


Fig. 7 Effect of microwave time on hydroxypropyl starch's MS

2.5 淀粉乳浓度对羟丙基淀粉取代度的影响

由图 8 可知, 随着淀粉乳浓度的增加, 淀粉的取代度先增大后减小, 淀粉浓度过低, 不宜于环氧丙烷与淀粉的充分反应, 淀粉浓度过高就会出现反应不均匀的状况, 当淀粉乳浓度在 35% 时, 羟丙基取代度最大, 因此反应过程中合适的淀粉乳浓度应为 35%。

2.6 环氧丙烷用量对羟丙基化的影响

由图 9 可知, 随着环氧丙烷用量的增加, 淀粉的取代度增加。但环氧丙烷加入量大于 4.8% 时, 取代度随环氧丙烷用量的增加几乎不再增加, 因此从经济的角度考虑环氧丙烷取 4.8% 最为合适。

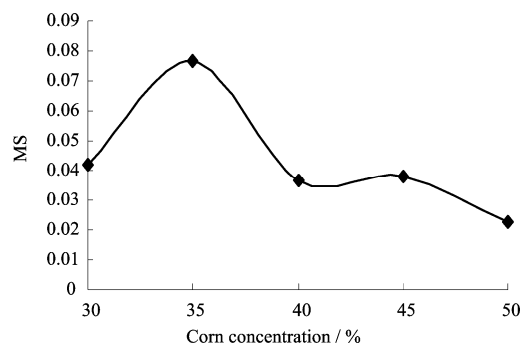


Fig. 8 Effect of starch concentration on hydroxypropyl starch's MS

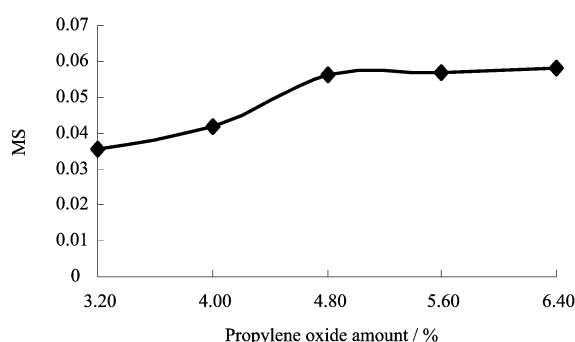


Fig. 9 Effect of propylene oxide amount on hydroxypropyl starch's MS

2.7 正交实验结果分析

由正交实验结果极差分析 (见表 4) 可知, 各个因素对产品取代度影响的大小顺序是, A 因素最大, 其次是 B 因素, C 因素影响最小。各因素的水平最佳组合为 $A_3B_3C_1D_3$, 即微波功率 100 W, 微波时间 14 min, 淀粉浓度 35%, 环氧丙烷用量 6.4%。验证实验得到的淀粉取代度为 0.200, 大于正交实验结果表 4 中任一淀粉的取代度。

由表 5 方差分析可知, 微波的功率对 HPS 的制备影响最为显著, 微波时间和环氧丙烷用量对 HPS 的制备也有很大的影响。

2.8 超声-微波联用法制备羟丙基淀粉与普通方法制备羟丙基淀粉差别

由表 6 知, 与文献[7]和文献[8]相比, 本法氢氧化钠用量小, 反应起始温度低, 反应时间显著减少, 由 9 h、24 h 缩短到了 14 min, 淀粉的羟丙基取代度大大增大, 由 0.040 增大到 0.200。由此可见, 超声-微波法制备 HPS 效果显著。

Table 4 Orthogonal experiment results

Experiment number	A/w	B/min	C/%	D/%	Experiment results MS×100
1	1	1	1	1	10.00
2	1	2	2	2	11.45
3	1	3	3	3	15.18
4	2	1	2	3	9.19
5	2	2	3	1	4.30
6	2	3	1	2	11.10
7	3	1	3	2	12.96
8	3	2	1	3	12.60
9	3	3	2	1	12.88
R1	12.21	10.71667	11.23333	9.06	—
R2	8.196667	9.45	11.17333	11.83667	—
R3	12.81333	13.05333	10.81333	12.32333	—
Range	4.616667	3.603333	0.42	3.263333	—

Table 5 Variance analysis

Factor	Square of deviation	Degree of Freedom	Freedom ratio	F critical-values ($\alpha=0.01$)	F critical-values ($\alpha=0.05$)	Significant
Microwave power	37.854	2	120.554	99.000	19.000	**
Microwave time	20.128	2	64.102	99.000	19.000	*
Starch concentration	0.314	2	1.000	99.000	19.000	—
Propylene oxide	18.516	2	58.968	99.000	19.000	*
Amount range	0.31	2	—	—	—	—

Table 6 Comparison of HPS prepared with different methods

Methods	Ultrasound-microwave method	Reference [7]	Reference [8]
Raw material	Corn starch	Corn starch	Corn starch
Reaction parameters	6.4% propylene oxide, beginning temperature 25℃, 0.32%NaOH, microwave power 100 W, microwave time 14min	4.8% propylene oxide, reaction temperature 50℃, reaction time 9h	3.2% propylene oxide, 0.6% NaOH, reaction temperature 40℃, reaction time 24 h
MS	0.200	0.040	0.044

3 结论

超声波处理对淀粉的颗粒表面造成了破坏,使淀粉颗粒变得松散,增大了环氧丙烷与淀粉颗粒的接触面积,使环氧丙烷更容易进入到淀粉颗粒内部,使环氧丙烷更容易与淀粉颗粒接触发生醚化反应,提高了反应效率。提高环氧丙烷用量、反应时间,都能加速反应和提高摩尔取代度。增加微波功率、和淀粉浓度都能加速反应进行,但当增加到一定程度时摩尔取代度又会降低。与没有超声作用的常规方法相比,超声微波法制备玉米 HPS 时,反应时间显著缩短,摩尔取代度明显增加。

参考文献

- 1 Narp I S, Jasp R S, Love D K, *et al.* Food Chem (in China), 2003, **81**(3): 219-231
- 2 陆冬梅, 杨连生. 化工科技. 2005, **13** (1): 26-29
LU Dongmei, YANG Liansheng. Sci Technol Chem Ind. 2005, **13** (1):26-29
- 3 Sona Y, Kumagai T. Biosci Biotech Bio-chem, 1994, **58**(10): 1799-1802
- 4 张永和. 食品工业(台湾), 2001, **33**(6): 19-31
ZHANG Yonghe. Food Ind (Taiwan), 2001, **33**(6): 19-31
- 5 Seguchi M, Hignsa T. Cereal Chem, 1994, **71**(6): 639-641
- 6 张燕萍. 变性淀粉制造与应用. 北京: 化学工业出版社,

- 2001: 120-128
ZHANG Yanping. Manufacture and application of modified starch. Beijing: Chemical Industry Press. 2001: 120-128
- 7 李光磊, 王忠诚, 刘继华. 粮油食品科技. 2001, 9(2): 7-9
- LI Guanglei, WANG Zhongcheng, LIU Jihua. Sci Technol Cereal oil Foods. 2001, 9(2): 7-9.
- 8 赵前程, 李新华, 张凯, 等. 食品研究与开发, 2005, 26(4): 44-47
- ZHAO Qiancheng, LI Xinhua, ZHANG Kai, *et al.* Food Res Dev, 2005, 26(4): 44-47

Study on preparation of corn hydroxypropyl starch under ultrasound-microwave irradiation

HU Aijun^{1,2} QIN Zhiping² ZHENG Jie² YANG Fei¹ DONG Li¹

¹(Tianjin Tianlong Agricultural Science & Technology Co., Ltd, Tianjin 300457, China)

²(Key Laboratory of Nutrition and Safety, Ministry of Education, Faculty of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT In this article, some factors, such as ultrasound time, ultrasound power and starch concentration, affecting corn starch paste's viscosity and morphology of starch particle are studied by use of ultrasound. The starch treated by ultrasound is used to prepare corn hydroxypropyl starch (HPS) with propylene oxide under microwave. Compared with conventional methods, ultrasonic-microwave method can improve HPS's degree of molar substitution (MS) and sharply shorten reaction time. It is found that ultrasound can destruct surface morphology of starch particle, which can increase reaction efficiency as the particle becomes relax and easily to react with propylene oxide. HPS's MS increases along with the reaction time and concentration of propylene oxide. With the increment of starch concentration and microwave power, the HPS's MS increases at beginning and then decreases. The optimal parameters for HPS by use of ultrasonic-microwave irradiation are as followings: ultrasound power is 600 W, ultrasound-treated time is 25 min, microwave power is 100 W, microwave-treated time is 14 min, starch concentration is 35% and concentration of propylene oxide is 6.4%.

KEYWORDS Ultrasound, Microwave, Corn hydroxypropyl starch(HPS), Degree of molar substitution (MS)

CLC TS236.9