

Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungal agents on the production of natural rubber sheets

Baimark, Y., & Niamsa, N. (2009). Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungal agents on the production of natural rubber sheets. *Biomass and Bioenergy*, 33(6–7), 994–998. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.04.001>.

Nghiên cứu về việc sử dụng giấm gỗ làm chất đông tụ và kháng nấm trong sản xuất cao su tờ

Yodthong Baimark*, Noi Niamsa

Khoa Hóa học và Trung tâm Xuất sắc về Đổi mới trong Hóa học, Trường Khoa học, Đại học Mahasarakham, Mahasarakham 44150, Thái Lan

E-mail liên hệ: yodthong.b@msu.ac.th, yodthong.b@gmail.com (Y. Baimark)

Tóm tắt

Nghiên cứu này đánh giá và so sánh khả năng đông tụ và kháng nấm của giấm gỗ trong quá trình sản xuất cao su tờ từ *Hevea brasiliensis*, đối chiếu với hai loại chất đông tụ thường dùng là axit formic và axit acetic. Giấm gỗ được sản xuất từ các nguồn sinh khối khác nhau gồm gạo dứa, tre và gỗ bạch đàn.

Kết quả cho thấy, chỉ số duy trì độ dẻo, độ nhớt Mooney và các tính chất cơ học của cao su đông tụ bằng giấm gỗ tương đương với axit acetic, tốt hơn axit formic. Hiệu quả kháng nấm (được đánh giá qua diện tích nấm phát triển trên bề mặt tấm cao su) giảm dần theo thứ tự: giấm gỗ gạo dứa > giấm gỗ tre ≈ giấm gỗ bạch đàn > axit acetic ≈ axit formic.

Hiệu quả này phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng hợp chất phenolic có trong giấm gỗ, và được khẳng định qua thử nghiệm ức chế sự phát triển của chủng nấm chủ đạo *Penicillium griseofulvum* trên môi trường thạch khoai tây (PDA).

1. Giới thiệu

Mủ cao su thiên nhiên (*Hevea brasiliensis*) thường được đông tụ bằng axit để chế biến thành cao su tờ phục vụ sản xuất. Trong quá trình này, điện tích âm của phức hợp phospholipid-protein trên bề mặt hạt cao su dạng keo được trung hòa bởi ion hydro mang điện tích dương từ axit. Hai loại axit thương mại phổ biến nhất cho mục đích này là axit formic và axit acetic.

Do đây đều là hóa chất có nguồn gốc từ dầu mỏ, nhu cầu tìm kiếm các vật liệu thay thế thân thiện và bền vững hơn ngày càng gia tăng, đặc biệt khi giá dầu liên tục leo thang. Trong bối cảnh đó, giấm gỗ – sản phẩm phụ dạng axit thu được trong quá trình sản xuất than củi – được xem là một lựa chọn tiềm năng thay thế axit formic và axit acetic trong sản xuất cao su tờ.

Giấm gỗ thô là chất lỏng ngưng tụ, hình thành khi gỗ được nhiệt phân hoặc than hóa trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ khoảng 400–500 °C. Thành phần hóa học của giấm gỗ rất đa dạng, trong đó axit acetic chiếm tỷ lệ lớn. Để dùng trong nông nghiệp, phần hắc ín trong giấm gỗ thô thường được loại bỏ bằng phương pháp đông tụ, vì hắc ín có thể bám phủ lên lá cây, cản trở quang hợp. Phần dịch lỏng còn lại sau khi tách hắc ín được gọi là giấm gỗ đã tách hắc ín.

Một số nghiên cứu trước đây đã đề cập đến việc sử dụng giấm gỗ làm chất đông tụ trong sản xuất cao su tờ, nhưng chưa so sánh chi tiết hiệu quả của các loại giấm gỗ khác nhau. Nghiên cứu này bổ sung thêm dữ liệu phân tích về hàm lượng tạp chất, hàm lượng bay hơi, chỉ số duy trì độ dẻo và mô đun của cao su lưu hóa.

Ngoài ra, do cao su tờ chứa hàm lượng ẩm cao, đây là môi trường thuận lợi cho nấm mốc phát triển, ảnh hưởng nghiêm trọng đến điều kiện sản xuất và chất lượng sản phẩm cuối cùng. Vì vậy, các chất kháng nấm thường được bổ sung trong quá trình sản xuất. Tuy nhiên, phần lớn chất kháng nấm thương mại hiện nay có độc tính cao và không thân thiện môi trường. Trong khi đó, axit acetic và các hợp chất phenolic trong giấm gỗ đã được chứng minh có khả năng ức chế sự nảy mầm của bào tử nấm và diệt mối. Nhờ vậy, giấm gỗ từ cây *Guayle* hay bùn sinh khối không chỉ có tính kháng nấm, kháng mối mà còn được ứng dụng làm chất bảo quản gỗ.

Xuất phát từ những đặc tính này, nghiên cứu tiến hành đánh giá hiệu quả đông tụ của các loại giấm gỗ khác nhau trong sản xuất cao su tờ, so sánh với axit formic và axit acetic. Các tính chất vật lý, hóa học và cơ học của cao su tờ được xác định theo các tiêu chuẩn quốc tế. Đồng thời, khả năng kháng nấm của giấm gỗ cũng được kiểm chứng thông qua diện tích nấm phát triển trên bề mặt cao su tờ và khả năng ức chế chủng nấm chính trên môi trường thạch khoai tây (PDA).

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Giấm gỗ đã tách hắc ín, sản xuất từ gáo dừa, tre và gỗ bạch đàn, được cung cấp bởi Hiệp hội Công nghệ Thích hợp (Thái Lan) và sử dụng trực tiếp, không qua tinh chế thêm. Tất cả các loại giấm gỗ này đều có màu nâu đỏ, pH khoảng 3,0. Axit formic (94%) và axit acetic (99,7%) được mua từ BSH và Labscan.

Mủ cao su thiên nhiên tươi được thu hoạch từ dòng vô tính RRIM 600 của *Hevea brasiliensis* tại tỉnh Mahasarakham, Thái Lan. Hàm lượng chất khô tổng (TSC) của mủ tươi được xác định theo phương pháp bốc hơi ẩm số D1076:1988 của ASTM (Hiệp hội Vật liệu và Thử nghiệm Hoa Kỳ). Để xác định hàm lượng cao su khô (DRC), mủ tươi được đông tụ bằng dung dịch axit acetic 5% (v/v). Kết quả cho thấy %TSC và %DRC của mủ tươi lần lượt là $31,2 \pm 0,5\%$ và $27,5 \pm 0,7\%$.

2.2. Chuẩn bị cao su tờ

Mỗi mẻ cao su tờ được chuẩn bị bằng cách pha loãng 2.000 mL mủ cao su thiên nhiên tươi đã lọc với 3.000 mL nước, sau đó bổ sung chất đông tụ. Với axit formic và axit acetic, sử dụng 300 mL dung dịch 2% (v/v). Với giấm gỗ, sử dụng 300 mL dung dịch 50% (v/v).

Hỗn hợp mủ pha loãng và chất đông tụ được để yên 2 giờ để đông tụ hoàn toàn. Các khối cao su sau đó được ép qua hai trục thép, rửa sạch bằng nước rồi phơi ở nhiệt độ phòng, độ ẩm tương đối 50–60% trong một tuần. Sản phẩm thu được gọi là “cao su tờ bán khô” (pre-drying sheet) và tiếp tục sấy ở 50–60 °C trong 2 ngày để thu cao su tờ khô.

Ngoài ra, các mẫu cao su tờ cũng được chuẩn bị bằng hỗn hợp axit formic và giấm gỗ (3 mL axit formic + 75 mL giấm gỗ + 222 mL nước cho mỗi mẻ) để so sánh hiệu quả kháng nấm. pH của tất cả dung dịch chất đông tụ nằm trong khoảng 2,6 - 3,1.

2.3. Phân tích đặc tính của cao su tờ

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo từ màng cao su bằng máy quang phổ FTIR Perkin-

Elmer Spectrum GX. Màng cao su được chuẩn bị theo phương pháp đúc bay hơi từ dung dịch 2% (w/v) cao su thiên nhiên trong toluen. Dung môi được để bay hơi ở nhiệt độ phòng trong một tuần, sau đó phần dung môi còn lại được loại bỏ bằng cách sấy chân không ở nhiệt độ phòng thêm một tuần nữa trước khi phân tích. Phổ FTIR được quét 32 lần với độ phân giải 4 cm^{-1} .

Các chỉ tiêu gồm hàm lượng tạp chất, hàm lượng bay hơi, chỉ số duy trì độ dẻo (PRI) và độ nhớt Mooney của cao su tờ bán khô và cao su tờ khô được xác định theo tiêu chuẩn của Standard Malaysian Rubber (SMR).

Thời gian lưu hóa hay thời gian đạt 90% liên kết ngang (t_{90}) [công thức ACS#1, máy ODR TECH PRO, góc dao động $1,5^\circ$ ở 150°C] của cao su tờ khô được xác định theo tiêu chuẩn của Tổ chức Tiêu chuẩn hóa Quốc tế (ISO). Các tính chất cơ học của cao su lưu hóa được xác định bằng thử nghiệm độ bền kéo (ISO 37, loại 1).

2.4. Đánh giá khả năng kháng nấm của chất đông tụ

Khả năng kháng nấm của các chất đông tụ được xác định dựa trên diện tích nấm phát triển trên bề mặt cao su tờ bán khô sau khi để ở điều kiện tự nhiên trong một tuần. Tỷ lệ diện tích nấm được tính theo công thức:

$$\% \text{ diện tích nấm} = \frac{A_{NR}}{A_{fungi}} \times 100$$

Trong đó:

- A_{fungi} : Diện tích nấm phát triển trên bề mặt cao su tờ (cm^2)
- A_{NR} : Tổng diện tích bề mặt cao su tờ (cm^2)

Hàm lượng hợp chất phenolic trong giấm gỗ được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 25 ở bước sóng hấp thụ 268–273 nm.

Chủng nấm chính phát triển trên bề mặt cao su tờ được phân lập và nuôi cấy thuần ba lần trên môi trường thạch khoai tây (PDA) trước khi đo. Khả năng kháng nấm của chất đông tụ đối với chủng nấm này được đánh giá bằng cách trộn chất đông tụ vào môi trường PDA.

Trong thí nghiệm này, sử dụng 2 mL dung dịch 2% (v/v) đối với axit formic và axit acetic, và 50% (v/v) đối với giấm gỗ. Sự phát triển của nấm trên môi trường PDA được quan sát sau khi ủ ở 25°C trong vòng một tuần.

2.5. Phân tích thống kê

Dữ liệu được biểu diễn dưới dạng giá trị trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn (S.D.). Phân tích thống kê được thực hiện bằng phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (one-way ANOVA). So sánh giá trị trung bình giữa các nhóm được thực hiện bằng phép thử Duncan, với mức ý nghĩa thống kê $p < 0,05$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất vật lý và hóa học của cao su tờ

Phổ FTIR của các màng cao su thiên nhiên đông tụ bằng các chất đông tụ khác nhau được thể hiện ở Hình 1. Các dải hấp thụ tại 835 , 1374 và 1446 cm^{-1} lần lượt tương ứng với dao động biến dạng

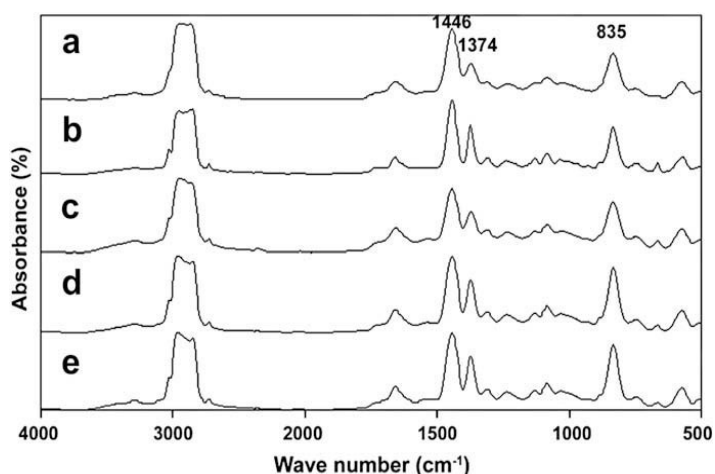
của nhóm =CH, CH₃ và CH₂ trong cấu trúc cis-1,4-polyisopren, phù hợp với các báo cáo trước đây. Cao su thiên nhiên, chủ yếu gồm cis-1,4-polyisopren thu được từ *Hevea brasiliensis*, đều thể hiện các dải hấp thụ này.

Kết quả FTIR cho thấy các loại chất đông tụ khác nhau đều tạo ra cao su có cấu trúc và hình thái tương tự nhau.

Khối lượng cao su tờ thu được khi dùng giấm gỗ không khác biệt so với khi dùng axit formic hay axit acetic. Khối lượng của cao su tờ bán khô dao động trong khoảng 550–580 g, và cao su tờ khô khoảng 510–525 g.

Hình 1. Phổ FTIR của màng cao su thiên nhiên đông tụ bằng:

- (a) axit formic,
- (b) axit acetic,
- (c) giấm gỗ gáo dừa,
- (d) giấm gỗ tre, và
- (e) giấm gỗ bạch đàn.



Các tính chất vật lý – hóa học của cao su tờ bán khô và khô được trình bày trong Bảng 1. Tất cả các loại chất đông tụ đều cho ra cao su tờ có hàm lượng tạp chất và hàm lượng bay hơi tương đương nhau. Nhiều thành phần trong giấm gỗ không ảnh hưởng đến hai chỉ tiêu này.

Bảng 1. Các tính chất vật lý – hóa học và diện tích nấm phát triển trên bề mặt cao su tờ bán khô và cao su tờ khô.

Thuộc tính	Axit formic	Axit acetic	Giấm gỗ gáo dừa	Giấm gỗ tre	Giấm gỗ bạch đàn
Cao su tờ bán khô					
Hàm lượng tạp chất (%)	0,043 ± 0,006	0,050 ± 0,004	0,044 ± 0,004	0,043 ± 0,007	0,049 ± 0,003
Hàm lượng bay hơi (%)	0,77 ± 0,04	0,80 ± 0,04	0,77 ± 0,04	0,79 ± 0,03	0,82 ± 0,04
Chỉ số duy trì độ dẻo (PRI)	95,4 ± 3,0	110,8 ± 1,7	111,0 ± 1,4	111,8 ± 1,2	110,0 ± 3,0
Độ nhớt Mooney	50,3 ± 0,3	51,8 ± 0,4	52,3 ± 0,5	52,2 ± 0,6	52,9 ± 0,4
Cao su tờ khô					
Hàm lượng tạp chất (%)	0,031 ± 0,006	0,038 ± 0,004	0,036 ± 0,004	0,035 ± 0,004	0,035 ± 0,004
Hàm lượng bay hơi (%)	0,43 ± 0,06	0,48 ± 0,05	0,42 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,47 ± 0,04
Chỉ số duy trì độ dẻo (PRI)	90,3 ± 4,2	104,6 ± 2,5	106,3 ± 1,3	106,3 ± 0,7	104,7 ± 2,5
Độ nhớt Mooney	55,8 ± 1,0	59,2 ± 0,3	59,0 ± 0,3	59,6 ± 0,4	59,0 ± 0,2
Thời gian lưu hóa (phút)	19,1 ± 2,0	14,8 ± 1,9	15,0 ± 0,6	14,8 ± 0,3	16,5 ± 1,8

Chỉ số duy trì độ dẻo (PRI) và độ nhớt Mooney của cao su tờ đông tụ bằng giấm gỗ tương đương với mẫu đông tụ bằng axit acetic, có thể do axit acetic là thành phần chính của giấm gỗ. Tuy nhiên, các giá trị này ở mẫu giấm gỗ cao hơn so với mẫu dùng axit formic. Nguyên nhân có thể là do mẫu cao su thường bị nhiễm khuẩn trong quá trình khai thác và thu gom, làm suy giảm chất chống oxy hóa thông qua quá trình phân hủy protein. Khi đó, các phân tử cao su dễ bị oxy hóa, dẫn tới giảm giá trị PRI và độ nhớt Mooney. Kết quả này cho thấy cả axit acetic và giấm gỗ đều có thể đóng vai trò như chất kháng khuẩn.

Trước khi được sử dụng làm sản phẩm, các phân tử cao su cần được liên kết ngang để tăng độ đàn hồi. Thông thường, sản phẩm cao su đạt 90% liên kết ngang được coi là đã lưu hóa hoàn chỉnh. Thời gian để đạt mức 90% này được gọi là thời gian lưu hóa (t_{90}). Giá trị t_{90} của các mẫu cao su tờ khô trong nghiên cứu không có sự khác biệt đáng kể (Bảng 1).

3.2. Tính chất cơ học của cao su tờ lưu hóa

Bảng 2 trình bày các tính chất cơ học của cao su tờ lưu hóa. Độ bền kéo đứt và tỷ lệ giãn dài khi đứt của các mẫu đông tụ bằng axit acetic và giấm gỗ cao hơn so với mẫu dùng axit formic, phù hợp với các giá trị PRI và độ nhớt Mooney của cao su tờ khô. Tuy nhiên, tỷ lệ giãn dài khi đứt và mô đun 300% của tất cả các mẫu lưu hóa không có sự khác biệt đáng kể.

Bảng 2. Đặc tính cơ học của cao su tờ lưu hóa

Thuộc tính	Axit formic	Axit acetic	Giấm gỗ gáo dừa	Giấm gỗ tre	Giấm gỗ bạch đàn
Độ bền kéo đứt (MPa)	4,5 ± 0,7	6,0 ± 0,4	6,2 ± 0,3	6,3 ± 0,3	6,0 ± 0,4
Độ giãn dài khi đứt (%)	625 ± 26	655 ± 30	682 ± 11	685 ± 9	686 ± 22
Mô đun 300% (MPa)	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1

3.3. Hiệu quả kháng nấm của chất đông tụ

Hiệu quả kháng nấm của các chất đông tụ được đánh giá dựa trên diện tích nấm phát triển trên bề mặt cao su tờ bán khô, tính theo Công thức (1). Kết quả cho thấy, ở các mẫu đông tụ bằng axit formic và axit acetic, diện tích nấm phủ bề mặt đạt 100% (Hình 2 – phần trên). Ngược lại, các mẫu đông tụ bằng giấm gỗ hoàn toàn không xuất hiện nấm (Hình 2 – phần dưới). Điều này cho thấy giấm gỗ có hiệu quả kháng nấm cao hơn hẳn so với axit formic và axit acetic.

Hình 2. Cao su tờ bán khô (trái) và bề mặt của nó (phải) - đông tụ bằng axit formic và giấm gỗ gáo dừa.

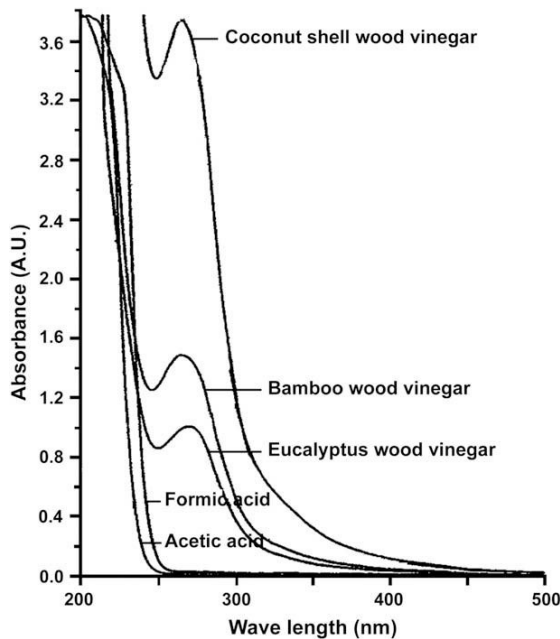


Khi dùng hỗn hợp axit formic và giấm gỗ để đông tụ, diện tích nấm trên bề mặt cao su tờ bán khô lần lượt là:

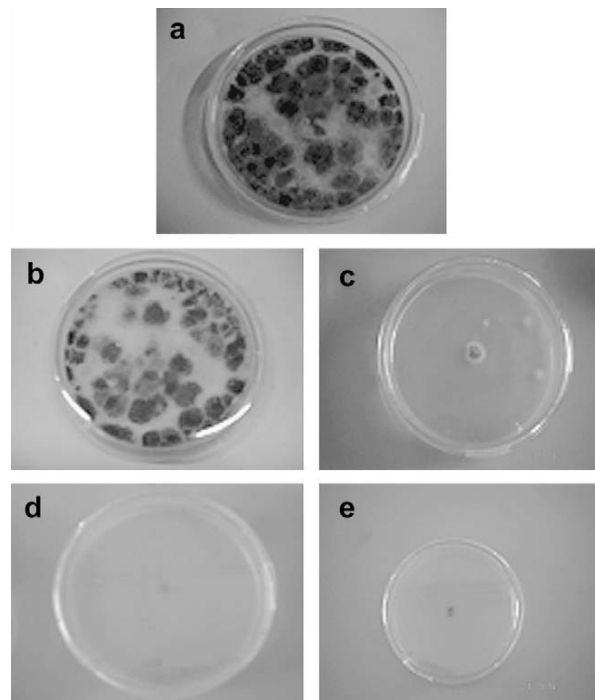
- Giấm gỗ gáo dừa: $4 \pm 2\%$
- Giấm gỗ tre: $16 \pm 4\%$
- Giấm gỗ bạch đàn: $22 \pm 2\%$

Từ đó, có thể kết luận thứ tự hiệu quả kháng nấm của các loại giấm gỗ như sau:
Giấm gỗ gáo dừa > Giấm gỗ tre $\approx$ Giấm gỗ bạch đàn

Các hợp chất phenolic có trong giấm gỗ có thể là yếu tố góp phần tạo hiệu quả này. Phổ UV-Vis của các chất đông tụ (Hình 3) cho thấy tất cả giấm gỗ đều chứa hợp chất phenolic, trong khi axit formic và axit acetic thì không. Hàm lượng hợp chất phenolic trong các loại giấm gỗ giảm dần theo thứ tự: gáo dừa > tre > bạch đàn, tương ứng với khả năng ức chế nấm trên bề mặt cao su tờ. Điều này khẳng định các hợp chất phenolic trong giấm gỗ chính là tác nhân kháng nấm.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của axit formic, axit acetic và các loại giấm gỗ.



Hình 4. Sự phát triển của nấm *Penicillium griseofulvum* sau 7 ngày ủ trên môi trường PDA trộn thêm với: (a) axit formic, (b) axit acetic, (c) giấm gỗ bạch đàn, (d) giấm gỗ tre, (e) giấm gỗ gáo dừa.

Cuối cùng, hiệu quả kháng nấm cũng được kiểm chứng bằng thử nghiệm ức chế sự phát triển của loài nấm chính trên môi trường PDA. Loài nấm này, phân lập từ cao su tờ bán khô, được xác định là *Penicillium griseofulvum* [16]. Hình 4 cho thấy các mẫu PDA trộn với giấm gỗ đều ức chế mạnh sự phát triển của nấm sau một tuần ủ ở 25 °C, với hiệu quả vượt trội so với axit formic và axit acetic.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy tất cả các loại giấm gỗ từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau đều có thể được sử dụng làm chất đông tụ và chất kháng nấm thay thế cho axit formic và axit acetic. Hiệu quả đông tụ của các loại giấm gỗ tương đương với axit acetic và tốt hơn so với axit formic. Về khả năng kháng nấm, giấm gỗ đều vượt trội hơn cả axit formic và axit acetic. Thứ tự hiệu quả kháng nấm giảm dần như sau: giấm gỗ gáo dừa > giấm gỗ tre ≈ giấm gỗ bạch đàn, phù hợp với hàm lượng hợp chất phenolic trong từng loại.

Do nông dân trồng cao su có thể tự sản xuất giấm gỗ thông qua quá trình đốt than, chi phí sản xuất cao su tờ có thể giảm đáng kể. Điều này giúp giấm gỗ trở thành một yếu tố quan trọng trong ngành cao su thiên nhiên, nhất là khi chi phí nguyên liệu hóa dầu ngày càng tăng.

Nghiên cứu này cũng là bằng chứng đầu tiên cho thấy giấm gỗ có khả năng ức chế sự phát triển của nấm trên cao su tờ, mở ra một giải pháp thay thế thân thiện môi trường cho các chất kháng nấm độc hại.

Từ kinh nghiệm thực tế, nhóm nghiên cứu khuyến nghị: nên thay thế axit formic và axit acetic bằng giấm gỗ trong sản xuất cao su tờ.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Chương trình Nghiên cứu Nhỏ về Cao su (SPR), Dự án Nghiên cứu Quốc gia về Cao su, Quỹ Nghiên cứu Thái Lan và Trung tâm Xuất sắc về Đổi mới trong Hóa học (PERCH-CIC), Ủy ban Giáo dục Đại học, Bộ Giáo dục Thái Lan.

Tài liệu tham khảo

Paiphansiri U, Tangboriboonrat P. Pre Vulcanisation of skim latex: morphology and its use in natural rubber based composite material. Colloid and Polymer Sciences 2005;284: 251–7.

Yatagai M, Nishimoto M, Hori K, Ohira T, Shibata A. Termiticidal activity of wood vinegar, its components and their homologues. Journal of Wood Sciences 2002;48:338–42.

Ferreira VS, Rego INC, Pastore JF, Mandai MM, Mendes LS, Santos KAM, et al. The use of smoke acid as an alternative coagulating agent for natural rubber sheets' production. Bioresource Technology 2005;96:605–9.

Mu J, Uehara T, Furuno T. Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radical growth of seed plants II: composition of moso bamboo vinegar at different collection temperature and its effects. Journal of Wood Sciences 2004;50:470–6.

Nakayama FS, Vinyard SH, Chow P, Bajwa DS, Youngquist JA, Muehl JH, et al. Guayule as a wood preservative. Industrial Crops and Products 2001;14:105–11.

Kartal SN, Imamura Y, Tsuchiya F, Ohsato K. Evaluation of fungicidal and termiticidal activities of hydrolysates from biomass slurry fuel production from wood. Bioresource Technology 2004;95:41–7.

SMR bulletin no. 7, part B. 4. Dirt; 1992.

SMR bulletin no. 7, part B. 4. Volatile matter; 1992.

SMR bulletin no. 7, part B. 8. Rapid plasticity and plasticity retention index; 1992.

SMR bulletin no. 7, part B. 9. Mooney viscosity; 1992.

ISO 3417-1977 (E). Rubber-measurement of vulcanization characteristics with the oscillating disc curemeter.

ISO 37. Rubber, vulcanized or thermoplastic-determination of tensile stress-strain properties; 2005.

Santos KAM, Suarez PAZ, Rubim JC. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. *Polymer Degradation and Stability* 2005;90:34-43.

Marinho JRD, Monterio EEC. Structural characterization of wild rubbers, microstructure of the rubber extracted from *Ficus elastica* by C-13-NMR. *Polymer Testing* 2000;19: 667-72.

John CK. A novel method of stabilizing Hevea latex. *Journal of Rubber Research Institute of Malaysia* 1974;24:111-7.

Barnett HI, Hunter BB. *Illustrated general of imperfect fungi*. USA: Macmillan; 1987. p. 95-6.