

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КАТИОНАМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© *А.В. Савельева**, *А.А. Иванов*, *Н.В. Юдина*

*Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, 634021
(Россия), e-mail: anna@ipc.tsc.ru*

В работе рассмотрено взаимодействие модифицированных гуминовых кислот торфа с солями тяжелых металлов при различных рН. Показано изменение структурных характеристик гуминовых кислот в процессе механоактивации в восстановительных условиях. Механоактивация независимо от условий проведения способствует незначительному увеличению степени ароматичности за счет возможных реакций конденсации. При механоактивации торфа без реагентов в среде воздуха отмечается окисление периферических углеводных фрагментов в структуре ГК. Модификация в среде аргона приводит к снижению в составе ГК количества карбоксильных, карбонильных групп, фенольных гидроксильных, окисленных ароматических фрагментов и «лигнинных» компонентов и соответственно увеличению доли алкильных заместителей.

Выявлено, что модифицированные гуминовые кислоты, обогащенные кислородсодержащими группами, обладают наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам меди и никеля. Вероятность и устойчивость образующихся металлгуминовых комплексов определяется составом и количеством кислородсодержащих ионогенных групп и кислотно-основным равновесием. Сорбционная способность ГК по отношению к иону никеля ниже, чем к иону меди.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, механоактивация, сорбция поливалентных металлов.

Введение

Одной из важных экологических функций гуминовых кислот (ГК) в биосфере является аккумуляция органических и минеральных токсикантов. Способность ГК вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия определяется наличием значительного количества карбоксильных и гидроксильных групп в качестве преобладающих заместителей в ароматическом кольце [1–3]. Наличие гидрофобных участков в макромолекулах ГК обеспечивает связывание неполярных органических токсикантов. Результатом реакции связывания или комплексообразования может быть уменьшение подвижности ионов металлов при образовании нерастворимых комплексов с ГК или же, наоборот, увеличение подвижности при взаимодействии с низкомолекулярными фракциями ГК. В работах [4, 5] показано, что иммобилизация ионов металлов в нерастворимых комплексах органических токсикантов способствует снижению токсического действия их высоких концентраций на живые организмы.

Однако до сих пор многие вопросы по взаимодействию гуминовых кислот с тяжелыми металлами остаются нерешенными в связи со сложностью состава и свойств данного объекта. Исходя из определения фундаментальных свойств ГК, таких как нестехиометрический состав, нерегулярность строения, полидис-

Савельева Анна Викторовна – старший научный сотрудник, кандидат биологических наук,
e-mail: anna@ipc.tsc.ru

Иванов Александр Анатольевич – старший научный сотрудник, кандидат химических наук,
e-mail: ivanov@ipc.tsc.ru

Юдина Наталья Васильевна – старший научный сотрудник, кандидат технических наук,
e-mail: natal@ipc.tsc.ru

перность, высокая молекулярная масса, возможные конформационные изменения в структуре макромолекулы, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, приводящие к агрегации и снижению количества свободных функциональных групп, участвующих в комплексообразовании с ионами поливалентных металлов.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Кроме того, характер и прочность связи ГК с ионами поливалентных металлов определяется видом катиона и кислотно-основным равновесием. С увеличением pH ионизация функциональных групп растет, что повышает электроотрицательность отдельных звеньев макромолекул и обуславливает их отталкивание, распрямление и доступность групп. В условиях щелочной среды (pH 7,5–11,5) ГК хорошо связывают ионы меди, цинка, железа, марганца, кобальта [3]. Но следует учитывать, что для этих ионов в указанном интервале pH характерно образование и выпадение в осадок соответствующих гидроксидов. Поэтому не следует исключать возможность протекания наряду с обменными взаимодействиями ГК с катионами металлов, взаимодействий металлов с образованием соединений хелатного типа и процессов физической адсорбции.

Цель данной работы – изучение влияния особенностей структуры ГК, их концентрации и pH среды на связывание ионов меди и никеля.

Экспериментальная часть

Механоактивацию (МА) торфа проводили в мельнице-активаторе АГО-2 без реагентов в среде аргона и в среде воздуха с добавлением 0,5% мас. ультрадисперсного порошка цинка (УДП Zn) и 5% мас. аскорбиновой кислоты (АК), частота вращения – 1850 об/мин, время пребывания обрабатываемого материала в зоне воздействия – 2 мин [6].

После механоактивации торф обрабатывали горячей водой для удаления водорастворимых веществ. Гуминовые кислоты из верхового торфа получены экстракцией 0,1 н раствором NaOH и выделением их в осадок при добавлении соляной кислоты до pH 2. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили в вакуумном шкафу.

Регистрацию ИК спектров ГК проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в таблетках KBr в соотношении 1 : 300.

Фрагментный состав ГК определен ЯМР ^{13}C спектроскопией на радиоспектрометре Bruker 300 (Германия) при рабочей частоте 100 МГц с использованием методики Фурье-преобразования с накоплением. Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0,6 с, интервал между импульсами (Td) 8 сек при ширине импульса 90° , длительность накопления спектра 24 ч. Навеску препарата 50–70 мг растворяли в $0,7\text{ см}^3$ 0,3 М раствора дейтерированного NaOD [7].

Для оценки адсорбционного взаимодействия ГК с солями металлов использовались водные растворы сульфата меди (II) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в концентрации 0,02–0,002 моль/ см^3 . ГК в концентрации 1,0 и 0,1 г/л растворяли в NH_4OH и доводили дистиллированной водой до pH 7–7,5 и 9,5–10. Растворы ГК и солей металлов перемешивали на магнитной мешалке в течение 20 мин при температуре 20°C до полного выпадения в осадок темноокрашенного вещества. Осадок отделяли центрифугированием, промывали и анализировали ИК спектроскопией.

Концентрацию ионов меди и никеля в растворах после взаимодействия с ГК определяли фотоколориметрическим методом путем измерения оптических плотностей с помощью фотометра КФК-3 при длине волны 450 нм. Степени извлечения меди и никеля рассчитывали по разности исходной и остаточной концентраций. Содержание меди и никеля анализировали на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе BRA-18.

Результаты и обсуждение

В работе исследовалось влияние условий механоактивации торфа на структурные характеристики и комплексообразующую способность выделенных ГК. Фрагментный состав ГК определялся методом ЯМР ^{13}C спектроскопией. Для выявления закономерностей в структурных фрагментах ГК после механоактивации рассчитаны следующие показатели: степень ароматичности $\Sigma\text{Car-H,C} + \text{CarO}$; степень окисленности ароматических $\text{CarO}/\text{Car-H,C} + \text{CarO}$ и алкильных фрагментов CalkO/Calk ; содержание карбоксильных – COOH и гидроксильных групп (табл. 1). На основании фрагментного состава по разности интегральных интенсивностей в диапазонах $\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$ - и CH_3O -фрагментов в спектрах ЯМР ^{13}C ГК рассчитано содержание атомов углерода в фенольных группах.

Общей закономерностью в составе ГК после механоактивации независимо от ее условий является незначительное увеличение степени ароматичности за счет возможных реакций конденсации. При механоактивации торфа без реагентов отмечается окисление периферических углеводных фрагментов в структуре ГК за счет кислорода воздуха. Известно, что продуктами окислительной деструкции гуминовых веществ являются ароматические соединения с различным числом заместителей, определяемых природой одно- или двухэлектронного окислителя.

Таблица 1. Структурная характеристика гуминовых кислот по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии

Условия обработки	$\Sigma\text{Car} + \text{CarO}$	CalkO/Calk	CarO/Car + CarO	Содержание атомов углерода, % отн.	
				COOH, CO	OH-
Без МА	25,6	0,78	0,45	14,5	8,5
МА	28,5	0,82	0,39	12,2	8,9
МА в среде аргона	26,3	0,62	0,21	8,8	2,8
МА + 0,5 % УДП Zn	30,9	0,56	0,36	15,5	4,2
МА + 5 % АК	29,8	0,68	0,70	16,0	11,5

Отличительная особенность механоактивации торфа в среде аргона заключается в резком снижении в составе ГК количества карбоксильных, карбонильных групп, фенольных гидроксидов, окисленных ароматических фрагментов и «лигнинных» компонентов и соответственно увеличение доли алкильных заместителей.

В работах [8, 9], посвященных химической модификации ГК, описано обогащение гидрохинонными, пирокатехиновыми, орто- и пара-бензохинонными и другими хиноидными фрагментами. Фенольные фрагменты являются одним из основных структурных звеньев ГК, восстановление которых осуществить довольно сложно. Из литературных данных известно, что фенол может восстанавливаться до углеводорода при перегонке в присутствии цинковой пыли. Химическая модификация ГК путем восстановления в присутствии SnCl_2 и NaBH_4 позволяет повысить содержание карбоксильных групп и сорбционную способность [10].

Существенных изменений в химическом составе ГК, приводящих к увеличению содержания в них функциональных групп, можно достичь при механохимической обработке. Из таблицы 1 видно, что МА в присутствии УДП Zn приводит к существенному увеличению ароматических структур и снижению количества фенольных гидроксидов.

Механохимические превращения ГК с добавками АК характеризуются повышением окисленных ароматических фрагментов за счет реакций гидроксидирования и карбоксидирования (табл. 1).

В спектрах ПМР ГК наблюдаются две группы сигналов С–Н протонов, соответствующих алифатическим и ароматическим структурам, при этом интенсивность сигналов последних значительно ниже. Диапазон химических сдвигов протонов О-замещенных алифатических фрагментов $\text{CH}_n\text{--O}$ 3–4,5 м.д. относится к карбогидратным структурам.

По результатам ПМР спектроскопии механохимические превращения ГК сопровождаются деструкцией длинных алкильных заместителей и повышением доли CH_3 -групп (табл. 2). В случае механообработки торфа с УДП Zn существенно повышается содержание протонов в ароматических структурах. Содержание карбогидратных структур в механоактивированных образцах ГК снижается, что согласуется с результатами, полученными методом ЯМР ^{13}C спектроскопии.

Для механоактивированных образцов ГК анализировалась комплексобразующая способность с катионами меди и никеля (табл. 3, 4). При добавлении растворов солей в насыщенный раствор ГК (1 г/л) происходило образование темно-бурого осадка. Значение рН раствора при этом снижалось на 1–2 единицы. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Наличие ГК в растворе проверялось добавлением соляной кислоты. Во всех экспериментах выделения осадка не наблюдалось.

Таблица 2. Содержание атомов водорода в структурных фрагментах гуминовых кислот

Условия механоактивации	Содержание атомов водорода в структурных фрагментах, % отн.				
	CH _n	-OCH _n	α -CH _n	β -CH _n	γ -CH ₃
Без МА	32,7	36,3	15,2	10,0	5,8
МА в среде аргона	27,8	29,6	7,0	11,5	10,3
МА + 0,5 % УДП Zn	44,3	18,6	6,2	22,4	8,5
МА + 5 % АК	37,7	21,5	19,0	12,8	9,0

Таблица 3. Влияние структурных характеристик ГК на их сорбционную способность ионов меди

Образец	Количество, % мас. при рН 7–7,5		Количество, % мас. при рН 9,5–10	
	осадка	Cu^{2+}	осадка	Cu^{2+}
Без МА	41,2	24,2	36,1	19,2
МА	40,7	25,5	37,8	21,4
МА + 0,5 % УДП Zn	43,6	29,7	39,1	23,3
МА + 5 % АК	49,5	38,2	46,0	33,1

Таблица 4. Влияние структурных характеристик ГК на их сорбционную способность ионов никеля

Образец	Количество, % при pH 7–7,5		Количество, % при pH 9,5–10	
	осадка	Ni ²⁺	осадка	Ni ²⁺
Без МА	28,2	5,0	29,1	6,3
МА	30,6	6,5	29,8	6,4
МА + 0,5% УДП Zn	30,5	8,1	32,5	10,7
МА + 5% АК	33,2	12,6	37,6	17,5

Рентгенофлуоресцентным методом в образующихся осадках определено содержание связанных катионов металлов. Из таблицы 3 видно, что количество гуматов меди и содержание ионов меди в осадке зависит от структурных характеристик ГК и pH среды. Максимальное связывание ионов меди отмечается в интервале pH 7–7,5 для механоактивированных ГК с АК, что может объясняться увеличением в их составе функциональных групп.

Сорбционная способность ГК по отношению к иону никеля ниже, чем к иону меди (табл. 4). Известно, что сорбционная способность ионов сильно зависит от их радиуса и плотности заряда. Ионы большего радиуса сильнее поляризованы и лучше притягиваются заряженной поверхностью сорбента. Для ионов меньшего радиуса характерно формирование в водном растворе гидратной оболочки, снижающей электростатическое взаимодействие [11]. Однако данный фактор в этом случае не влияет на сорбционную способность, т.к. ионы меди и никеля имеют одинаковый заряд и мало отличающиеся радиусы – 0,073 и 0,069 нм, соответственно. Все заключается в степени ковалентности связи Me–O, более высокой для иона меди, чем для иона никеля, что определяет избирательность адсорбции на карбоксильных катионитах [3].

В таблице 4 показано влияние структурных характеристик ГК и pH среды на количество связанных ионов никеля в осадке. Процент связанных ионов никеля также повышается для механоактивированных образцов ГК.

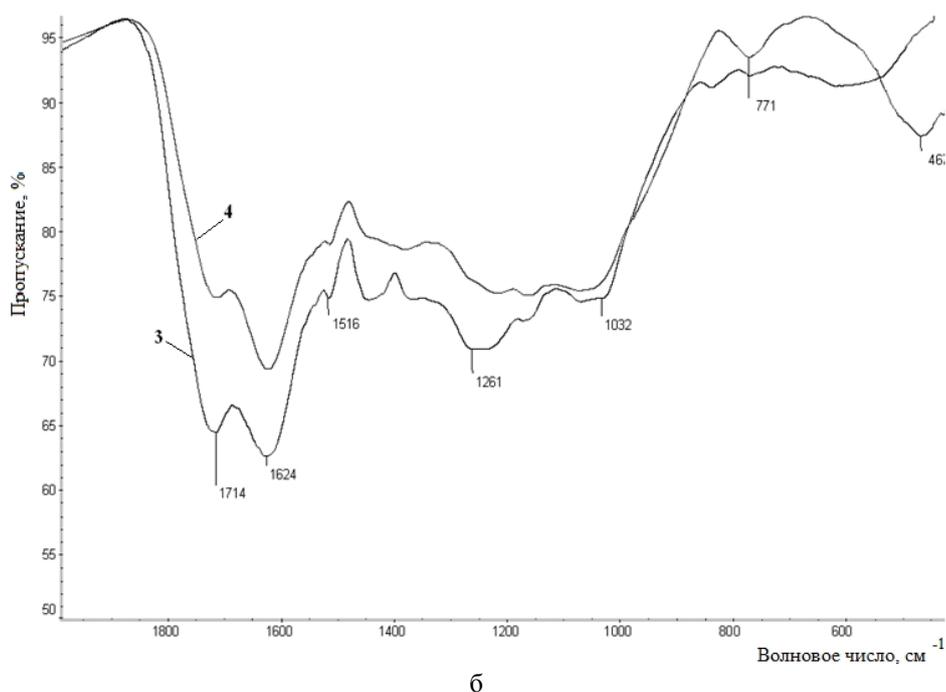
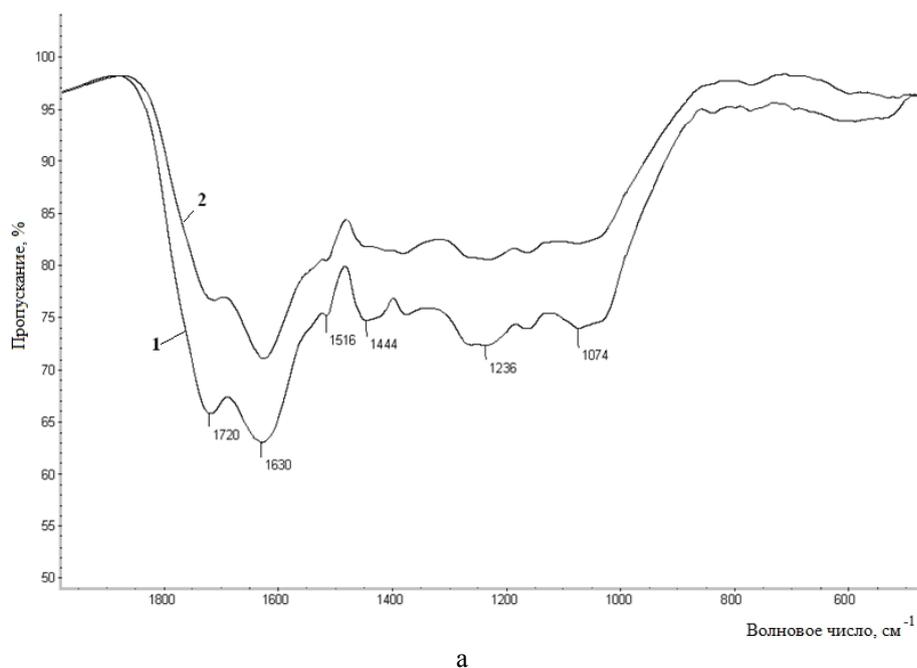
Роль ионообменных центров в ГК выполняют в основном карбоксильные и гидроксильные группы. Вероятность и устойчивость образующихся металлгуминовых комплексов определяется составом и количеством кислых ионогенных групп и кислотно-основным равновесием. Изучение механизма сорбции ионов меди проведено путем сравнения ИК-спектров ГК модифицированного торфа до и после взаимодействия с раствором сульфата меди. Анализ спектров ГК показывает наличие связанной OH-группы с максимумом поглощения 3400–3450 см⁻¹ и алифатических фрагментов (CH₃, CH₂) – в области 2920 см⁻¹. Карбонильная группа характеризуется полосой поглощения – 1715–1730 см⁻¹, двойные связи C=C, входящие в состав олефиновых, еноновых и ареновых фрагментов, проявляются при 1610–1630 см⁻¹. Наличие OH- и СО-групп в структуре ГК определяет поглощение в областях 1270–1220 и 1170–1040 см⁻¹.

На рисунке 1а показаны изменения в спектрах ГК из необработанного торфа после взаимодействия с ионами меди: уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1720 см⁻¹ по сравнению с полосой поглощения при 1630 см⁻¹. Кроме того, усиливаются полосы поглощения при 771 и 467 см⁻¹, соответствующие связи Me–O. В наибольшей степени эти изменения фиксируются для ГК, выделенных из торфа, механоактивированного в присутствии АК.

По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны соотношения оптических плотностей полос поглощения гидроксильных и карбоксильных групп к полосе поглощения 1630 см⁻¹. Из таблицы 5 видно, что при pH 7–7,5 для всех исследованных образцов в комплексе ГК с Cu⁺² снижается содержание наиболее активных в данном интервале pH карбоксильных групп независимо от условий механообработки, а при pH 9,5 – гидроксильных групп, что свидетельствует о взаимодействии ионов меди с данными группами. Из всех анионов в водной среде гидроксил-ион имеет наибольший адсорбционный потенциал по отношению к оксидным минералам и самую высокую подвижность.

Таблица 5. Соотношения оптических плотностей полос поглощения ГК до и после взаимодействия с CuSO₄ при определенных длинах волн по данным ИК-спектроскопии

Условия механоактивации	D ₃₄₀₀ /D ₁₆₃₀			D ₁₇₂₀ /D ₁₆₃₀		
	ГК исх	ГК + Cu ⁺² pH 7–7,5	ГК + Cu ⁺² pH 9,5	ГК исх	ГК + Cu ⁺² pH 7–7,5	ГК + Cu ⁺² pH 9,5
Без МА	1,20	1,28	1,06	0,96	0,78	0,90
МА	1,25	1,38	1,02	0,99	0,79	0,92
МА + 0,5% УДП Zn	1,25	1,20	1,10	1,01	0,81	0,93
МА + 5% АК	1,34	1,27	1,13	1,01	0,70	0,94



ИК-спектры гуминовых кислот (рН 7): а) 1 – ГК без МА; 2 – ГК без МА после взаимодействия с Cu^{+2} ; б) 3 – ГК после МА + 5% АК; 4 – ГК после МА + 5% АК и взаимодействия с Cu^{+2}

Выводы

1. Наибольшей сорбционной способностью по отношению к ионам меди и никеля обладают ГК, характеризующиеся максимальным содержанием кислородсодержащих групп, связанных с ароматическим углеродным скелетом $\text{C}_{ар}\text{O}$.

2. Результаты спектрального анализа функционального состава металлгуминовых комплексонов свидетельствуют о снижении в нейтральной среде содержания карбоксильных групп, в щелочной – гидроксильных групп и появления Me-O связи.

Список литературы

1. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 44 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992. 259 с.
3. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. Минск, 2009. 328 с.
4. Мальцева Е.В. Физико-химические свойства гуминовых кислот, модифицированных методом механоактивации каолинитов, и их взаимодействие с биоцидами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2010. 24 с.
5. Куликова Н. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 44 с.
6. Савельева А.В., Иванов А.А., Юдина Н.В., Ломовский О.И. Влияние условий механоактивации бурых углей на состав и сорбционные свойства выделенных из них гуминовых кислот // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, вып. 4. С. 592–597.
7. Бямбагар Д., Кушнарев Д.Ф., Федорова Т.Е., Новикова Л.Н., Яковлева Ю.Н., Островская Р.М., Пройдаков А.Г., Калабин Г.А. Взаимосвязь фрагментного состава гуминовых кислот с их физиологической активностью // Химия твердого топлива. 2003. №1. С. 83–90.
8. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50–55.
9. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М., 1983. 280 с.
10. Яркова И.Н. Химическая модификация торфяных гуминовых кислот, как метод повышения их комплексообразующих свойств и биологической активности : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2006. 22 с.
11. Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С. Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхового торфа Архангельской области // Вестник МГОУ. Сер. Естественные науки. 2011. №3. С. 132–139.

Поступило в редакцию 23 апреля 2015 г.

После переработки 26 ноября 2015 г.

*Savelyeva A.V.**, *Ivanov A.A.*, *Yudina N.V.* THE INFLUENCE OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS ON THE EFFICIENCY OF INTERACTION WITH THE CATIONS OF POLYVALENT METALS

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634021 (Russia), e-mail: anna@ipc.tsc.ru

The paper considers the interaction of modified peat humic acids with salts of heavy metals under various pH. It was shown the change of structural characteristics of humic acids in the process of mechanical activation under reducing conditions. Regardless of the conditions mechanical activation slightly increases the degree of aromaticity due to possible condensation reactions. At mechanical activation of peat in the air without any reagents one observes oxidation of the peripheral carbohydrate fragments in the structure of humic acids. Modification in argon reduces the number of carboxyl and carbonyl groups, phenolic hydroxyls; oxidized aromatic fragments and "lignin" components in the composition of humic acids and naturally increases a proportion of alkyl substituents

It is revealed that modified humic acids enriched oxygen-containing groups have the highest sorption capacity in relation to ions of copper and nickel. Probability and stability of the forming chelate complexes are determined by the composition and the number of oxygen-containing ionogenic groups and acid-base balance. Sorption capacity of the humic acids with respect to a nickel ion is lower than that to a copper ion.

Keywords: humic acids, mechanical activation, sorption of polyvalent metals.

References

1. Perminova I.V. *Analiz, klassifikatsiia i prognoz svoystv gumusovykh kislot : avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk.* [Analysis, classification and prediction of properties of humic acids: the Dissertation of the doctor of chemical sciences]. Moscow, 2000, 44 p. (in Russ.).
2. Orlov D.S. *Khimiia pochv.* [Soil Chemistry]. Moscow, 1992, 259 p. (in Russ.).
3. Tomson A.E., Naumova G.V. *Torf i produkty ego pererabotki.* [Peat and its products]. Minsk, 2009, 328 p. (in Russ.).
4. Mal'tseva E.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva guminovykh kislot, modifitsirovannykh metodom mekhanoaktivatsii kaustobiolitov, i ikh vzaimodeistvie s biotsidami : avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Physico-chemical properties of humic acids, modified by mechanical activation caustobiolites, and their interaction with biocides: the dissertation author's candidate of chemical science]. Tomsk, 2010, 24 p. (in Russ.).
5. Kulikova N. *Zashchitnoe deistvie guminovykh veshchestv po otnosheniiu k rastenijam v vodnoi i pochvennoi sredakh v usloviakh abioticheskikh stressov : avtoref. dis. ... d-ra khim. nauk.* [The protective effect of humic substances to the plant in the water and soil environments under abiotic stresses: the Dissertation of the doctor of chemical sciences]. Moscow, 2000, 44 p. (in Russ.).
6. Savel'eva A.V., Ivanov A.A., Iudina N.V., Lomovskii O.I. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2013, vol. 86, issue 4, pp. 592–597. (in Russ.).
7. Biambagar D., Kushnarev D.F., Fedorova T.E., Novikova L.N., Iakovleva Iu.N., Ostrovskaya R.M., Proidakov A.G., Kalabin G.A. *Khimiia tverdogo topliva*, 2003, no. 1, pp. 83–90. (in Russ.).
8. Perminova I.V. *Khimiia i zhizn'*, 2008, no. 1, pp. 50–55. (in Russ.).
9. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М., 1983. 280 с. (in Russ.).
10. Iarkova I.N. *Khimicheskaya modifikatsiia torfiannykh guminovykh kislot, kak metod povysheniia ikh kompleksoobrazuiushchikh svoystv i biologicheskoi aktivnosti : avtoref. dis. ... kand. khim. nauk.* [Chemical modification of peat humic acids, as a method to increase their complexing properties and biological activity: the dissertation author's candidate of chemical science]. Moscow, 2006, 22 p. (in Russ.).
11. Bogolitsyn K.G., Boitsova T.A., Kuznetsova I.A., Larionov N.S., Palamarchuk I.A., Aksenov A.S., Brovko O.S. *Vestnik MGOU. Ser. Estestvennye nauki*, 2011, no. 3, pp. 132–139. (in Russ.).

Received April 23, 2015

Revised November 26, 2015

* Corresponding author.

