

不同土壤钝化剂对土壤镉生物有效性的影响

李婧, 陈森, 周艳文, 高小杰 (南京市环境保护科学研究院, 江苏南京 210013)

摘要 [目的]寻找有效控制Cd污染土壤上小白菜对重金属Cd吸收的技术方法。[方法]2015年进行小白菜盆栽试验,选取生物质炭、凹凸棒石、石灰石作为土壤Cd钝化剂。于小白菜收获时,取样分析小白菜产量、株高,以及小白菜和土壤中Cd含量。[结果]施用3种钝化剂均增加土壤速效钾含量,提高土壤pH,促进小白菜生长;施用3种钝化剂可显著增加土壤对Cd的吸持固定,降低土壤生物有效性Cd含量,显著降低小白菜地上部Cd含量和小白菜对Cd的富集系数;3种钝化剂对Cd污染土壤的治理效果表现为:石灰石>凹凸棒石>生物质炭。[结论]该研究可为污染土壤上农作物的安全生产提供参考。

关键词 Cd污染;生物有效性Cd;钝化剂;小白菜

中图分类号 S157.9;X53 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)36-0094-04

Effects of Different Passivators on Bio-availability of Cd in Soil

LI Jing, CHEN Sen, ZHOU Yan-wen et al (Nanjing Research Institute of Environmental Protection, Nanjing, Jiangsu 210013)

Abstract [Objective] To find an effective technical method to control the absorption of Cd in soil by Chinese cabbage. [Method] A pot experiment was carried out, in which biochar, attapulgite and limestone was used as passivators of Cd in soil. The output, plant height of Chinese cabbage, and Cd content in plant and soil were analyzed. [Result] All of the three passivators increased the available potassium content, the cadmium content and pH in soil, and promoted the growth of Chinese cabbage; while reduced the bio-available Cd content in soil, the Cd content in over-ground part of Chinese cabbage and the enrichment factor of Cd by Chinese cabbage. The governance effects of three passivators in this experiment showed limestone > attapulgite > biochar. [Conclusion] The research can provide reference for crop producing safely in polluted soil.

Key words Cd contaminant; bio-available Cd; Passivators; Chinese cabbage

近年来,随着工业化、城市化和交通运输业等的发展,土壤环境受到日益严重的重金属污染^[1]。据我国环境保护部和国土资源部联合开展的全国土壤污染状况调查情况显示,我国部分地区土壤污染较重,耕地土壤环境质量堪忧,耕地土壤污染点位超标率为19.4%,主要污染物为镉、镍、铜、砷、汞、铅、滴滴涕和多环芳烃,其中Cd污染物点位超标率最高,为7.0%^[2]。土壤重金属不仅造成农作物减产,同时还降低作物的卫生品质,并通过食物链最终危害人体健康^[3-4]。因此,如何修复重金属污染土壤、减少作物对重金属的吸收、保障食品安全和农业的可持续发展已成为我们当前的重要工作。

土壤原位钝化修复技术是一种适合于大面积推广利用的重金属污染治理方法,它是一种基于添加外源修复剂,与重金属发生系列反应,改变重金属在土壤中的赋存形态,以降低其在土壤中移动性和生物有效性的技术^[5]。目前,常用的重金属钝化修复剂主要包括石灰类物质、黏土矿物、有机物料、生物炭等。已有的研究表明,施用相应的钝化剂能够增强土壤对重金属的吸持固定,降低土壤重金属的生物有效性,减少植物对重金属的吸收和积累,降低土壤重金属的生态风险^[6]。但不同钝化剂对土壤重金属的修复效果差异显著,其修复效果与土壤性质、重金属污染种类和程度、钝化剂种类和用量等密切相关^[7-8]。因此,该研究通过Cd污染土壤的盆栽试验,选用生物质炭(biochar, BC)、凹凸棒石(attapulgite clay, AC)、石灰石(limestone, LS)作为外源修复剂,以小白菜为指示植物,研究其对土壤pH、有效态Cd含量以

及对小白菜生物量及其Cd含量的影响,探讨不同钝化剂对Cd污染土壤的治理效果,筛选出具有较好治理效果的钝化剂,以期对当地Cd污染土壤的原位钝化修复及小白菜的安全生产提供科学依据,该研究结果对于在污染土壤上开展的其他农作物的安全生产也具有一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 供试材料 试验盆栽用土取自某地农田的表层土壤(0~20 cm)。将采集的土壤风干、粉碎、过2 mm筛,备盆栽试验用。供试土壤的基本理化性质:pH 6.96,有机碳14.54 g/kg,总氮1.68 g/kg,碱解氮96.18 mg/kg,有效磷141 mg/kg,速效钾269 mg/kg,总Cd 0.465 mg/kg,生物有效Cd 0.169 mg/kg,具体检测过程见王成等^[9]的研究。

选取生物质炭、凹凸棒石、石灰石作为土壤重金属钝化剂,其基本性状分别为,生物质炭:pH 10.03,阳离子交换量3.41 cmol/kg,比表面积16.66 m²/g,全氮10.35 g/kg,全磷55.63 g/kg,全钾15.87 g/kg;凹凸棒石:pH 8.46,阳离子交换量219.6 mol/kg,比表面积369 m²/g, K₂O 3.49 mg/kg, P₂O₅ 50.2 mg/kg;石灰石:pH 9.13,各种钝化剂均过1 mm筛后备用。供试作物为小白菜。

1.2 试验设计 试验于2015年8月1日至9月14日在南京农业大学开展,试验周期为46 d。试验将钝化剂分别与供试土壤均匀混合,设4个处理:CK,不添加钝化剂;BC,添加生物质炭;AC,添加凹凸棒石;LS,添加石灰石。3次重复,钝化剂添加比例均为0.5%,施肥量相同。将混合均匀的土壤添加硝酸镉溶液调节土壤总Cd含量至1.5 mg/kg,然后装入直径30 cm、高30 cm的花盆中,每盆装土2.0 kg,每盆播种菜籽20粒,出芽均匀后保留长势相同的3棵小白菜,期间每日早晚以清水浇透土壤,每周一以1/4Hogland营养液代替清水进行浇灌,小白菜生长周期共46 d。

为了模拟大田环境下植物的生长情况,试验在露天环境下开展,手工除虫,未进行避雨遮阳等处理。

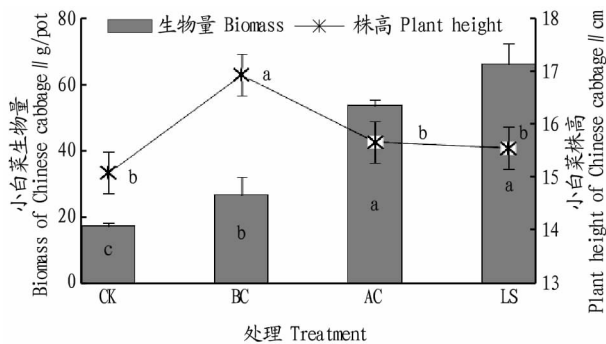
1.3 测定方法 在小白菜生长 46 d 后采样,量取植株最高点的高度作为株高,植株样品先用自来水冲洗干净,再用去离子水润洗,洗净后用吸水纸擦干,分为地上部和根部,称鲜重。在 105 ℃ 杀青 0.5 h,然后 75 ℃ 烘干至恒重,称干重,样品粉碎备用。在小白菜收获后采集盆中土样,风干后过筛备用。

土壤基本理化性质采用常规分析方法测定,小白菜重金属 Cd 含量测定采用 $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ 混合法消解,土壤重金属采用 $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$ 消解,土壤有效态 Cd 含量采用 DT-PA 提取,含量测定采用高频耦合等离子体原子发射光谱 (ICP - AES),样品测定结果以鲜重表示。在重金属分析测定过程中,以标准物质 GBW10011 和 GBW - 07404 为参照,对分析过程进行质量控制来确保分析结果的可靠性和准确性。

1.4 数据处理 采用 Microsoft Office 2010 Excel 进行数据整理和绘图,采用 SPSS 13.0 进行不同处理之间的差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同钝化剂对小白菜长势的影响 盆栽 46 d 后,收获并测定各处理中小白菜的株高及地上部鲜重,具体数据见图 1。方差分析表明,添加不同种类的钝化剂均对小白菜株高产生一定的影响,其中添加生物质炭后小白菜的株高显著增加,增幅达 12.29%,添加凹凸棒石处理和石灰石处理较 CK 处理分别增加 3.82%、3.09%,凹凸棒石处理和石灰石处理间没有显著差异。表明在 Cd 污染土壤上添加 3 种钝化剂均有利于小白菜株高的增长,其中生物质炭的增加效果最好。



注:不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences (LSD test, $N=3$)

图 1 不同钝化剂对小白菜长势的影响

Fig. 1 Effect of different passivators on growth trend of Chinese cabbage

收获时不同处理中小白菜的地上部生物量(鲜重)见图 1。方差分析表明,添加不同钝化剂均对小白菜生物量产生显著影响,生物质炭处理、凹凸棒石处理、石灰石处理分别较 CK 处理小白菜增产 54.6%、212.57%、285.66%。不同钝化剂处理对小白菜产量的增产效果不同,凹凸棒石处理和石灰

石处理下小白菜产量显著高于生物质炭处理,凹凸棒石处理和石灰石处理间产量差异不显著。该试验中钝化剂对小白菜的增产效果呈以下规律:石灰石处理 \geq 凹凸棒石处理 $>$ 生物质炭处理 $>$ CK 处理。这是因为适量施用(0.5%,施用比例)生物质炭^[10]、凹凸棒石^[11-12]、石灰石^[13-14]均可调节土壤肥力,有利于小白菜的生长。因此,施用适量的 3 种钝化剂均能有效增加小白菜的产量,结合小白菜株高数据,石灰石处理小白菜生物量最高。

2.2 不同钝化剂对土壤养分的影响 小白菜收获后,采集各处理土壤样品,检测其养分含量,测定结果见表 1。土壤全氮测定结果表明,与 CK 处理相比较,仅石灰石处理下土壤全氮有明显的增加,生物质炭处理和凹凸棒石处理全氮含量略有降低,但没有显著差异性;碱解氮测定结果表明,施用钝化剂后,生物质处理下土壤碱解氮均有较明显的下降,凹凸棒石处理和石灰石处理略有下降。总体而言,施用石灰石处理下土壤氮素有所增加,凹凸棒石处理和生物质炭处理变化不明显或略有下降。这主要是因为酸性土壤上施用石灰石可以促进土壤氮素的释放^[15],而生物质炭和凹凸棒石均具有很强的吸附能力^[16-17],土壤氮素易被吸附固定,导致养分含量降低。速效磷测定结果表明,生物质炭处理和石灰石处理速效磷均有所降低,生物质炭处理中速效磷下降是由于生物质炭的吸附固定^[16],石灰石处理速效磷下降是因为施入石灰石后土壤 pH 上升产生的氢氧化铝胶体具有很强的吸附性能^[18]。土壤速效钾在 3 种钝化剂处理中含量均有所增加,生物质炭处理和凹凸棒石处理是因为材料本身含有一定量的钾素,且钾素易释放,从而导致土壤速效钾含量增加,石灰石处理速效钾含量增加,主要是因为施用石灰石增加了土壤中 Ca^{2+} 浓度, Ca^{2+} 对土壤吸附位的亲和力强于 K^{+} ,从而提高土壤溶液中 K^{+} 浓度^[19]。

表 1 不同钝化剂对土壤养分的影响

Table 1 Effect of different passivators on soil nutrition

处理 Treatment	全氮 Total N // g/kg	碱解氮 Available N // mg/kg	速效磷 Available P // mg/kg	有效钾 Available K // mg/kg	pH
CK	1.70 b	121.6 a	176.8 b	425 b	7.33 b
BC	1.67 b	115.9 b	166.6 c	427 ab	7.39 ab
AC	1.68 b	120.2 a	195.9 a	434 a	7.46 a
LS	1.81 a	120.2 a	165.5 c	434 a	7.35 ab

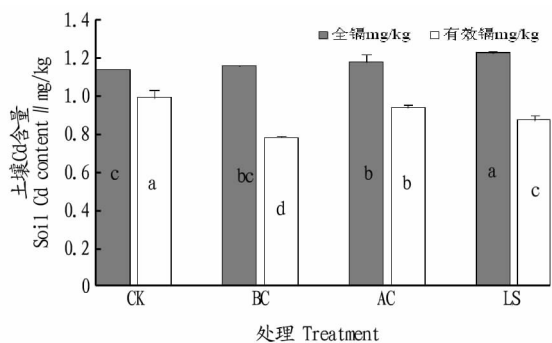
注:同列数据后不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences (LSD test, $N=3$)

测定结果表明,施用 3 种钝化剂后土壤 pH 均有所提高,生物质炭处理、凹凸棒处理、石灰石处理较 CK 处理 pH 增幅依次为 0.06、0.13、0.02,这是因为 3 种钝化剂本身呈碱性^[20-22],因此向酸性土壤中施用 3 种钝化剂均可提高土壤 pH,可有效抵抗土壤酸化。

2.3 不同钝化剂对土壤 Cd 含量的影响 小白菜收获后,测定土壤中重金属 Cd 全量及生物有效性 Cd 含量,结果见图 2。方差分析表明,不同处理间土壤 Cd 含量差异显著。表明

3种钝化剂对土壤Cd含量有显著的影响。CK处理中土壤Cd含量最低,为1.138 mg/kg,生物质炭处理、凹凸棒石处理、石灰石处理分别较CK处理含量增加1.58%、3.51%、7.73%。因此,从土壤Cd含量来看,3种钝化剂对Cd的钝化效果为:石灰石>凹凸棒石>生物质炭。土壤中生物有效性Cd含量变化趋势与全量相反,CK处理土壤中生物有效性Cd含量最高,为0.990 mg/kg,显著高于施用钝化剂处理。3种钝化剂处理土壤生物有效性Cd含量较CK处理分别降低21.21%、5.45%、11.92%,从土壤生物有效性Cd含量来看,3种钝化剂对土壤Cd的钝化效果不一致,这是因为在不同钝化剂处理中小白菜长势不一致,故小白菜在生育过程中吸收的土壤生物有效性Cd的量不同。

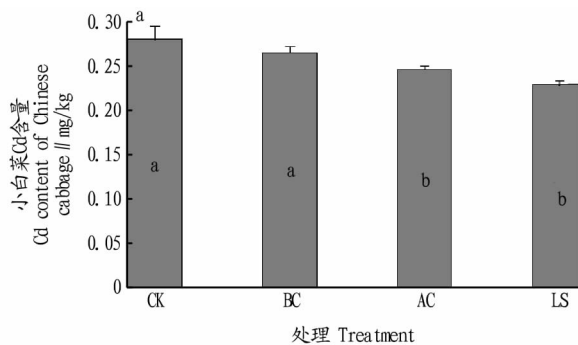


注:不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

Note: Different lowercase letters stand for significant differences (LSD test, $N=3$)

图2 不同钝化剂对土壤Cd含量的影响

Fig. 2 Effect of different passivators on soil Cd content



注:①a,小白菜Cd含量;b,Cd的富集系数。②不同字母表示不同处理间差异显著(LSD法检验, $N=3$)

Note: ①a, Cd content of Chinese cabbage; b, enrichment coefficient of Cd. ② Different lowercase letters stand for significant differences (LSD test, $N=3$)

图3 不同钝化剂下小白菜地上部对Cd的吸收

Fig. 3 Effect of different passivators on Cd absorption in Chinese cabbage's aboveground

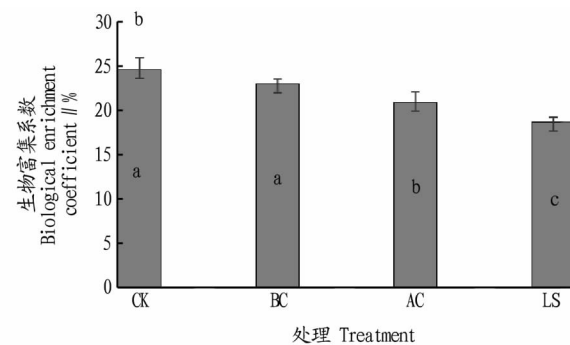
明,不同处理之间小白菜对重金属Cd的富集系数差异显著,施用钝化剂处理小白菜对Cd的富集系数均低于CK处理,其中凹凸棒石处理和石灰石处理的富集系数较CK显著下降。表明施用钝化剂能有效降低小白菜对重金属Cd的富集系数,3种钝化剂的降低效果为:石灰石>凹凸棒石>生物质炭。

上述结果表明,施用不同种类的钝化剂可有效降低小白菜地上部Cd含量和小白菜对Cd的富集系数,其中石灰石处理下降幅度最大,分别为18.15%和24.01%。这主要是因为

总体而言,3种钝化剂对土壤Cd均具有有效的钝化效果,施用后均可增加土壤对Cd的吸持固定,降低土壤生物有效性Cd含量。该研究认为生物质炭和凹凸棒石均具有较大的比表面积和吸附性能,能吸附固定土壤中的可溶性重金属,从而降低土壤中生物有效性Cd含量^[21,23],其次石灰石、凹凸棒石和生物质炭均属于碱性物质,施用这3种钝化剂后可有效提高土壤pH,降低土壤中 H^+ 浓度,增加土壤的阳离子交换量,促进土壤对重金属Cd的吸附固定^[6]。此外,土壤pH提高,有利于生成难溶性的Cd的氢氧化物或者碳酸盐沉淀,从而减少土壤中生物有效性Cd含量^[24-26]。

2.4 不同钝化剂对小白菜地上部吸收Cd的影响 小白菜收获后,测定小白菜地上部中重金属Cd含量,测定结果见图3a。方差分析表明,不同处理间小白菜地上部Cd含量差异显著,说明3种钝化剂均显著影响小白菜对重金属Cd吸收。CK处理中小白菜Cd含量最高,为0.281 mg/kg,生物质炭处理、凹凸棒石处理、石灰石处理中小白菜Cd含量均低于CK处理,降幅分别为5.34%、12.10%、18.15%,石灰石处理小白菜地上部重金属含量最低。从小白菜地上部重金属Cd含量降低效果来看,3种钝化剂对Cd的钝化效果为:石灰石>凹凸棒石>生物质炭。这与钝化剂对土壤重金属Cd含量的影响基本一致。

小白菜对重金属Cd的富集系数见图3b。由图3b可见,不同处理间小白菜对Cd的富集系数呈以下规律:石灰石处理<凹凸棒石处理<生物质炭处理<CK。小白菜Cd富集系数CK最高,为24.69%,生物炭处理、凹凸棒处理、石灰石处理较CK分别降低6.81%、14.79%、24.01%。方差分析表



生物质炭、凹凸棒石、石灰石的施用加强了土壤对土壤Cd的吸持固定,降低了土壤生物有效性Cd含量^[21,23-26];其次施用石灰石增加土壤中 Ca^{2+} 浓度, Ca^{2+} 对土壤溶液中的Cd离子产生拮抗作用,有效抑制植物对重金属Cd的吸收^[27]。

3 结论

该研究基于小白菜的盆栽试验,分析小白菜产量、株高及其地上部和土壤重金属含量的变化,探索相关原因,得到以下结论:

(1)施用生物质炭、凹凸棒石、石灰石等钝化剂对小白菜

的生长具有促进作用,均能增加小白菜的产量,该试验中,在 Cd 污染土壤中施用石灰石处理小白菜产量最高,凹凸棒石次之。

(2)施用 3 种钝化剂均可提高土壤的 pH,同时增加土壤速效钾含量。

(3)施用生物质炭可以降低土壤生物有效 Cd 含量 21.21%、小白菜地上部 Cd 含量 5.34%,小白菜对 Cd 富集系数 6.81%,施用凹凸棒石分别降低 5.45%、12.10%、14.79%,施用石灰石分别降低 11.92%、18.15%、24.01%;3 种钝化剂对该试验中 Cd 污染土壤的治理效果表现为:石灰石 > 凹凸棒石 > 生物质炭。

参考文献

- [1] 周启星,宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[J]. 中国环境报,2014(5):10-11.
- [3] 雷鸣,曾敏,王利红,等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价[J]. 环境科学学报,2010,30(11):2314-2320.
- [4] MORENO-CASELLES J, MORAL R, PÉREZ-ESPINOSA A, et al. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant [J]. Journal of plant nutrition, 2000, 23(2):243-250.
- [5] BASTA N T, MCGOWEN B S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. Environmental pollution, 2004, 127(1):73-82.
- [6] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23):72-80.
- [7] 孙晓锋,黄益宗,钟敏,等. 沸石、磷矿粉和石灰对土壤铅锌化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(9):1693-1699.
- [8] 谢霏,余海英,李廷轩,等. 几种矿物材料对 Cd 污染土壤中 Cd 形态分布及植物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1):61-66.
- [9] 王成,李文青,李婧,等. 长江下游南京段典型潮土镉富集以及生物有效性影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(2):274-281.
- [10] 陆文龙,李智伟,任凯,等. 镉胁迫下生物质炭对小白菜生长特性的影响[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(21):335-338.
- [11] 赵美芝,邵宗臣,邓友军,等. 有机粘土的特性及其对肥料养分的缓释

作用[J]. 矿物学报, 2001, 21(2):189-195.

- [12] 魏荣道,崔峰. 甘肃临泽凹凸棒石粘土矿开发应用研究[J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(3):43-45.
- [13] 蔡东,肖文芳,李国怀. 施用石灰改良酸性土壤的研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(9):206-213.
- [14] 孟赐福. 红壤旱地施用石灰石粉的降酸增产效应[J]. 中国农学通报, 1991, 7(3):43-44.
- [15] 肖文芳. 施用石灰和磷矿粉对桃园土壤养分和树体营养的影响[D]. 武汉:华中农业大学, 2009.
- [16] 邢英,李心清,王兵,等. 生物炭对黄壤中氮淋溶影响:室内土柱模拟[J]. 生态学杂志, 2011, 30(11):2483-2488.
- [17] 袁惠君,刘左军,张旭霞,等. 凹凸棒石粘土对灌溉土养分含量及小麦生长的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2008, 34(6):82-84.
- [18] 王光火,朱祖祥. pH 对土壤吸持磷酸根的影响及其原因[J]. 土壤学报, 1991, 28(1):1-6.
- [19] 张效朴,郑家宝. 连续施石灰对作物生长及其养分吸收的影响[J]. 土壤学报, 1987, 24(4):343-351.
- [20] AHMAD M, RAJAPAKSHA A U, LIM J E, et al. Biochar as adsorbent for contaminant management in soil and water: A review [J]. Chemosphere, 2014, 99(3):19-33.
- [21] 廖启林,刘聪,朱伯万,等. 凹凸棒石调控 Cd 污染土壤的作用及其效果[J]. 中国地质, 2014, 41(5):1693-1704.
- [22] HOULE D, DUCHESNE L, MOORE J D, et al. Soil and tree-ring chemistry response to liming in a sugar maple stand [J]. J Environ Qual, 2002, 31(6):1993-2000.
- [23] BIEDERMAN L A, HARPOLE W S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis [J]. Global change biology bioenergy, 2013, 5(2):202-214.
- [24] 王展,张玉龙,虞娜,等. 不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因素分析[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(4):708-713.
- [25] LOMBI E, HAMON R E, MCGRATH S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques [J]. Environmental science & technology, 2003, 37(5):979-984.
- [26] DEROME J. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilization [J]. Environmental pollution, 2000, 107(1):79-88.
- [27] 陈涛,吴燕玉,张学询,等. 张士灌区镉土改良和水稻镉污染防治研究[J]. 环境科学, 1980(5):9-13.

(上接第 51 页)

露广泛。包括宜君的 7 个乡 84 个行政村 322 个村民小组,总面积 722.0 km²,水土流失面积为 638.0 km²,占区总土地面积的 67.9%,侵蚀模数为 1 219 t/(km²·a)。泥沙主要来自陡坡耕地,其次是裸露的风化岩层。

水土保持方向:保持现有林草资源,就地拦蓄地面径流,有计划地逐步开发利用,做到合理使用;加强基本农田建设,积极退耕还林还草;实行综合治理,植物措施与工程措施相结合,治坡和治梁相结合。

示范典型:庭院经济模式。以村庄为主体,注重原面、坡面径流的层层拦蓄,发展村庄集雨池,沟边埂;以家庭庭院为单元,建好庭院微水池、微水窖、庭院小菜园、小花园、小果园、小药园等,发挥庭院特色,在治理水土流失的同时,建设中国特色美丽乡村。

6 结论

突出当地自然条件和国民经济发展方向,以市场经济为引领,突出水土保持的社会效益、经济效益、生态效益,将会更加体现小政府、大社会、大市场、大生态的人类文明发展方向。

参考文献

- [1] 毕华兴,刘立斌,刘斌. 黄土高原水土保持综合治理模式与范式初探[J]. 中国水土保持, 2008(5):14-16.
- [2] 张喜荣,蔡艳蓉,赵磊,等. 黄土高原水土流失造成的危害及其综合治理措施[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(28):15776-15781.
- [3] 赵诚信,常茂德,李建宇,等. 黄土高原不同类型区水土保持综合治理模式研究[J]. 水土保持学报, 1994, 8(4):25-30.
- [4] 铜川市统计局. 铜川市 2015 年国民经济和社会发展统计公报[R]. 2016.
- [5] 黄广宇,王继增,陈楚龙,等. 珠江三角洲地区人类活动造成的水土流失及危害:以广州市为例[J]. 土壤与环境, 2001, 10(2):104-107.
- [6] 蒋定生. 黄土高原水土流失与治理模式[M]. 北京:中国水利水电出版社, 1997.