

활성탄을 이용한 다성분계 페놀산 용액의 고정층 흡착

이원영 · 최용희*

경북대학교 농업과학기술연구소 · 경북대학교 식품공학과*

Fixed-bed Adsorption of Phenolic Acids
on Charcoal in Multi Solutes System

Won-Young LEE, Yong-Hee CHOI*

Institute of Agriculture Science and Technology, Kyungpook National University
Dept. of Food Science and Technology, Kyungpook National University*

Abstract

Phenolic acids are regarded as harmful materials in food and environment science. But recently, regarded as useful materials by their characteristics which bind metal ions and have pharmaceutical effect. It was necessary to remove or recover phenolic acids from solution containing phenolic acids. Continuous fixed-bed adsorption was adapted in order to separate phenolic acids from diluted solution and the breakthrough curve was predicted by nonlinear curve fitting method. The larger bed length showed the longer breakpoint time and the slow mass transfer coefficient. Ferulic acid among the phenolic acids was passed through the breakpoint first and the second and third were p-coumaric acid and gallic acid. These orders were caused by not only ionic strength between adsorbent and adsorbate but also molecular weights.

Key words : phenolic acid, fixed-bed adsorption, breakthrough curve

서 론

페놀 화합물이란 넓은 의미에서 방향족

고리에 수산기를 갖고 있으며 기타 기능기를 갖고 있는 물질들을 말한다.¹⁾

식품 분야에서 tannin류라 부르는 페놀

성 물질은 분자량이 500 ~ 3,000 사이의 수용성 polyphenolic 화합물을 의미한다.²⁾

페놀성 물질은 식품계에 널리 분포되어 있는 2차 대사산물의 하나로서 다양한 구조와 분자량을 가지며 지금까지 알려진 바에 의하면 페놀성 물질들은 단백질이나 금속이온과 쉽게 결합하며 polyphenol peroxidase에 의해 쉽게 산화되는 성질을 지니고 있다. 이러한 성질들은 식품에서 효소적 갈변이나 쓴맛의 원인물질로서 작용하거나 Fe 등의 이용률을 저하시키는 영양저해인자로서 인식되어 왔으며 어떤 페놀성 물질들은 동물체에서 변이원성과 발암성과 같은 심한 독성을 일으키는 것으로 인식되어 왔다.^{3 - 8)} 그러나 최근 들어 이들 페놀성 화합물이 단백질과 결합하는 성질 때문에 미생물 세포와 작용하여 성장저해를 유발시킴으로써 항미생물 효과를 나타내고 항산화 작용에 의한 항암성 효과가 제안되고 있으며, 항돌연변이원성 그리고 HIV의 CD4 단백질 결합을 저해하는 등의 여러 가지 약리 효과가 알려지면서 이들 물질의 성격과 응용에 새롭게 관심이 모아지고 있다.^{9 - 10)}

식품의 이용성과 안전성을 향상시키기 위해서 혹은 환경오염의 원인물질이 되는 페놀성 물질들은 제거되어야 할 필요성이 있다.¹¹⁾

식품산업에서는 가공공정 중에 물을 많이 이용하고 있으므로 이들 페놀성 물질들이 수용액 중에 존재하게 된다. 유용성분의 페놀성 물질이나 유해성 페놀물질이 용매상에 미량 존재할 때 이를 분리하기 위하여 이용될 수 있는 가장 효과적인 공정은 연속식 흡착공정이라 할 수 있다. 흡착공정이 이용되는 분야로서는 화학공정이나 식품공정에서 색이나, 맛 혹은 악취를 없애는 공정이나, 폐수중의 유해성 물질의 제거 등에 다양

하게 이용되고 있으나 국내에서 활성탄의 이용에 관한 식품분야에서의 연구사례는 찾아볼 수 없어 식품분야에서의 흡착제의 응용 기술에 대한 연구가 필요한 시점이라 할 수 있다.

본 실험에서는 유해성 혹은 유용성 페놀 화합물들이 미량으로 존재하는 수용액으로부터 이들 물질들을 제거 또는 회수하고자 천연 식품 소재에 널리 분포하고 있는 페놀산인 *p*-coumaric, gallic, ferulic acid를 선정하여 모사계를 구성하고 활성탄을 이용한 고정층 흡착을 실시하였으며 bed의 길이에 따른 파과점, 파과곡선 및 물질전달 계수를 구하여 산업화를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 흡착재료 및 시약

본 연구에서 흡착제로 사용된 활성탄(국산, D사)은 이등¹²⁾의 방법에 준하여 16-20 mesh 체로 입상활성탄을 분취하고 탈이온수로 4시간 동안 끓이고 다시 탈이온수로 3-5회 세척하여 활성탄 내 불순물을 제거하였으며 105℃에서 48시간 동안 건조시켜 데시케이터에 보관하면서 사용하였다. 실험에 사용된 활성탄의 total pore area는 26.227 m²/g, 고정층 흡착의 파과점에 이용되는 물성치인 bulk density는 0.8093 g/ml 그리고 흡착의 정도에 가장 영향을 많이 주는 요인인 표면적과 직접적인 관련이 있는 porosity는 26.02 %였다. 흡착질로 사용된 페놀산은 밤이나 땅콩 등 천연식품에 흔히 분포하는 페놀산 물질 중 *p*-coumaric, gallic, ferulic acid를 이용하여 모사계를 구성하였으며 이들의 분석을 위해서 bis-trimethylsilic acetamide와 acetonitrile을 사용하였고 *p*-hydroxyl

benzoic acid를 내부 표준 물질로 사용하였다. 이때 모든 시약은 Sigma제(Sigma co. st. Louis, USA)를 사용하였다.

2. 연속식 흡착실험장치

흡착파과곡선을 작성하기 위한 것으로 Fig.1에 나타낸 바와같이 일정한 유량을 유지할 수 있도록 저장탱크에 by-pass를 만들어 overflow되는 용액을 재순환되도록 하였다. 또한 column은 2중관으로 제작하고 순환식 water bath를 이용하여 jacket에 25°C 항온수가 흐르게 하여 column의 온도를 일정하게 유지되도록 하였다. 이때 유량은 10ml/min로 하였으며, bed의 높이에 따른 유량의 변화는 저장탱크 높이에 변화를 주어 일정 유량을 유지하였다. Bed column은 높이 50cm, 내경 0.6cm인 glass column을 사용하였다.

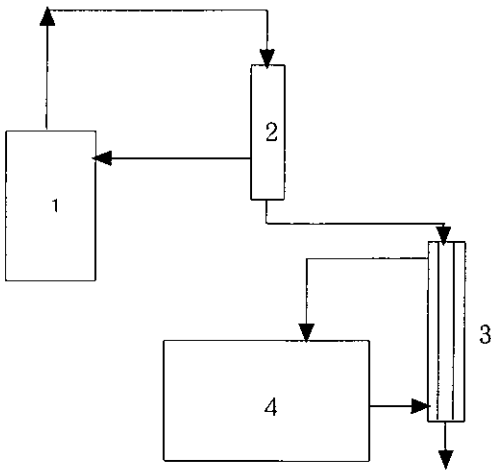


Fig. 1. Schematic diagram for adsorption in fixed bed.
1. Circulation pump
2. Storage tank 3. Fixed bed
4. Water bath

3. 흡착 파과곡선

활성탄 충전층의 길이변화와 파과곡선과의 관계를 알아보기 위하여 충전층 높이를 7cm, 14cm 및 21cm로, 유입속도는 10cm³/min으로 그리고 유입 수용액농도는 100ppm으로 하여 탑상부로부터 수용액을 유입시켜 탑하부로 유출되게 조작하였다. 이때 유출액의 농도변화를 각 시간별로 측정하여 흡착파과곡선을 작성하였다.

4. 페놀산 분석방법

시료 중에 포함된 페놀산들의 농도는 Hobert 등의 방법¹³⁾에 따라 10ml 수용액 중의 페놀산을 동량의 ethyl acetate로 재추출하고 이를 5ml 취하여 감압건고하고 1ml의 acetonitrile로 재용해한 뒤 이를 다시 E-tube로 옮겨 건고한다. 이를 100μl acetonitrile로 재용해하고 50μl의 BSA (N,O-bis-trimethylsilyl acetamide)용액과 내부 표준물질인 *p*-hydroxy benzoic acid를 25μl 가하여 90°C에서 5분간 TMS화 시킨 후 gas chromatography(Pye Unicam) 분석용 시료로 사용하였다. 이때 column은 Packed SE-30(1.5m, 4mm I.D.)을 이용하였으며 detector는 F.I.D.를 carrier gas는 N₂를 이용하였고 column의 온도는 180°C(5min)에서 240°C(2min)까지 분당 2°C 상승시키며 분석하였다. 주입구의 온도는 260°C, 검출부의 온도는 270°C로 각각 하였다.

5. 파과곡선 산정을 위한 이론적 배경

파과곡선을 예측하기 위하여 관내의 미소부분의 bed를 가정하여 식으로 나타내어 물질수지를 세워 보면, ¹⁴⁾

$$\text{Rate in} - \text{Rate out} = \text{Rate accum}$$

$$\text{In} = U_0 C M \quad \text{Out} = U_0 (C + dC) M$$

$$\text{Acc} = \text{Acc in partical} + \text{Acc in void}$$

volume

Acc in void volume

$$= \frac{\partial C}{\partial t} \rho_p S d L \varepsilon M \frac{1}{S}$$

Acc in particle

$$= \frac{\partial W}{\partial t} \rho_p S d L (1 - \varepsilon) M \frac{1}{S}$$

이때 ε 는 bed의 공극률, U_0 는 superficial velocity constant (미소량에 흡착하므로 일정하다고 생각함.), C 는 흡착질의 농도, W 는 흡착량을 나타낸다.

$$\rho_b = (1 - \varepsilon) \rho_p$$

ρ_b : bulk density ρ_p : particle density

위 식에서

$$\begin{aligned} & U_0 C M - U_0 (C + dC) M \\ &= \frac{\partial C}{\partial t} S d L \varepsilon M \frac{1}{S} + \frac{\partial W}{\partial t} \\ & S d L (1 - \varepsilon) M \frac{1}{S} \end{aligned} \quad (1)$$

공극에 축적되는 량을 무시하면

$$\begin{aligned} \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} &= - U_0 \frac{\partial C}{\partial L} \\ &= K_c a (C - C^*) \end{aligned} \quad (2)$$

1식에 대한 해식으로는 여러 가지가 있으나 대개 무차원의 τ 와 총괄전달수 N 을 정의하여 나타낸다.

$$\tau \equiv \frac{u_0 c_0 (t - L\varepsilon/u_0)}{\rho_p (1 - \varepsilon) L / (W_{sat} - W_0)} \quad (3)$$

$$N \equiv \frac{K_c a L}{u_0} \quad (4)$$

만약 물질전달저항이 없다면 흡착제는 흡착질을 완전히 제거할 수 있어 $\tau = 1.0$ 이 될 것이고 파과점을 지나면서 C/C_0 의 값은

그 수치가 0에서 1로 갑자기 변하게 될 것이다. 그러나 실제의 경우의 τ 값은 1.0보다 작아 파과곡선의 기울기는 N 의 값에 따라 달라지게 될 것이다. 일반적으로 파과점 산정과 파과곡선을 작성하기 위해서는 비가역흡착의 경우를 가정하여 작성하는데 이는 물질전달속도가 유체의 농도에만 의존하기 때문에 식을 간단화 할 수 있고 또한 실제적으로 strongly favorable 흡착의 경우에도 내부저항의 크기보다 외부저항의 크기가 워낙 크기 때문에 거의 비가역흡착의 파과곡선형태를 따르기 때문이다. 공극에 축적되는 량을 무시한 1식을 적분하면 4식이 된다.

$$\ln \frac{c}{c_0} = - \frac{K_c a L}{u_0} = N \quad (5)$$

고정층이 처음으로 포화되는 시간은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$t_1 = \frac{W_{sat} \rho_p (1 - \varepsilon)}{K_c a c_0} \quad (6)$$

결과 및 고찰

1. 파과곡선

Fig. 1~ 4는 시간의 변화에 따른 농도의 변화를 나타낸 파과곡선으로 bed의 길이가 길어짐에 따라 흡착질이 포화될 때까지의 시간이 증가함을 볼 수 있다.

흡착질이 plug flow로 흐르고 axial dispersion이나 vertical dispersion이 없는 경우의 이상 상태의 흡착의 경우에는 bed의 길이가 증가함에 따라 전형적인 sigmoid형의 곡선이 나타나고 또한 C/C_0 가 0.5일 때 sigmoid곡선의 아랫부분과 윗부분이 완전히 대칭되나 실제의 fixed bed의 흡착에 있어 이런 경우는 없다. 따라서 흡착질의 파과

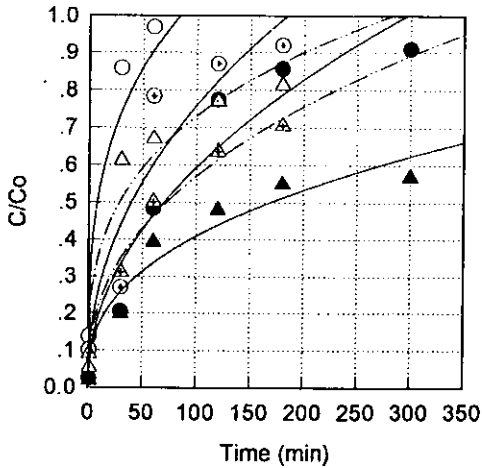


Fig. 2. Breakthrough curve fitting of *p*-coumaric acid/gallic acid on charcoal in bi-solutes system.

- *p*-Coumaric acid - 7cm △ Gallic acid - 7cm
- ⊙ *p*-Coumaric acid - 14cm ▲ Gallic acid - 14cm
- *p*-Coumaric acid - 21cm ▲ Gallic acid - 21cm

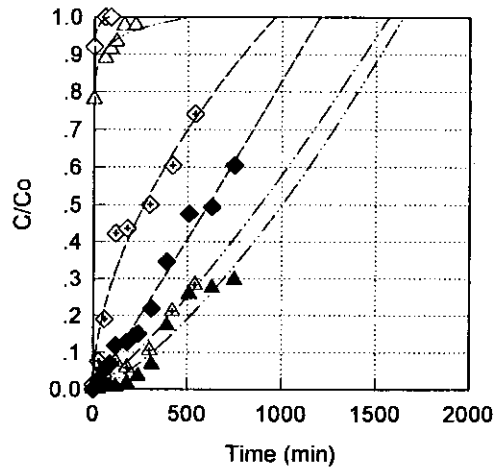


Fig. 3. Breakthrough curve fitting of gallic acid/ferulic acid on charcoal in bi-solutes system.

- △ Gallic acid - 7cm ◇ Ferulic acid - 7cm
- ▲ Gallic acid - 14cm ◇ Ferulic acid - 14cm
- ▲ Gallic acid - 21cm ◆ Ferulic acid - 21cm

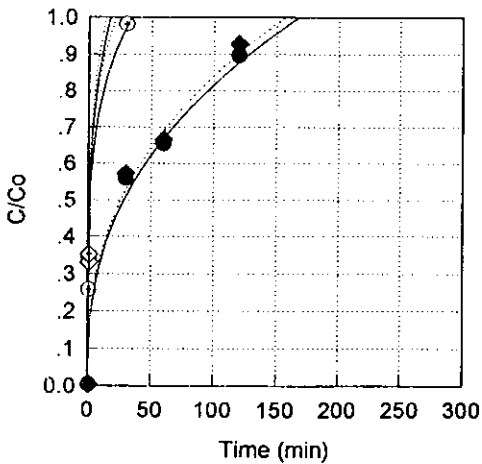


Fig. 4. Breakthrough curve fitting of *p*-coumaric acid/ferulic acid on charcoal in bi-solutes system.

- *p*-Coumaric acid - 7cm ◇ Ferulic acid - 7cm
- ⊙ *p*-Coumaric acid - 14cm ◇ Ferulic acid - 14cm
- *p*-Coumaric acid - 21cm ◆ Ferulic acid - 21cm

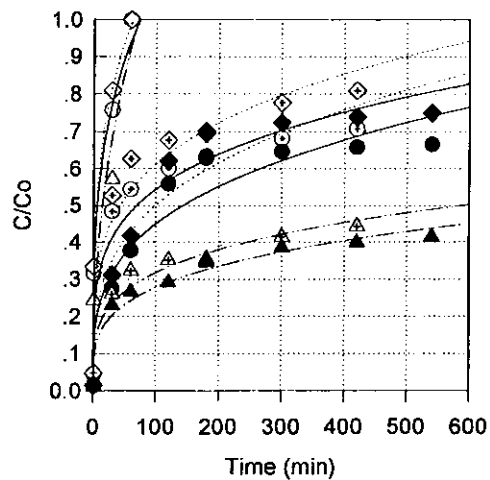


Fig. 5. Breakthrough curve fitting of *p*-coumaric acid/gallic acid/ferulic acid on charcoal in tri-solutes system.

- *p*-Coumaric acid - 7cm ⊙ *p*-Coumaric acid - 14cm
- *p*-Coumaric acid - 21cm △ Gallic acid - 7cm
- ▲ Gallic acid - 14cm ▲ Gallic acid - 21cm
- ◇ Ferulic acid - 7cm ◇ Ferulic acid - 14cm
- ◆ Ferulic acid - 21cm

Table 1. Parameters of regression equation at various bed height in bi- and tri-solute system.

Mixture type	Phenolic acid	Bed height	$y = a x^{1/b}$		Correlation coefficient	
			a	b		
Bi-solute	<i>p</i> -Coumaric acid/ Gallic acid	7cm	2.77E-1/ 1.82E-1	3.45E+0/ 3.31E+0	0.87/ 0.93	
		14cm	9.57E-2/ 8.73E-2	2.22E+0/ 2.45E+0	0.87/ 0.98	
		21cm	6.56E-2/ 6.97E-2	3.32E-5/ 6.83E-4	0.93/ 0.96	
	Gallic acid/ Ferulic acid	7cm	7.70E-1/ 9.20E-1	2.40E+1/ 5.19E+1	0.91/ 0.97	
		14cm	1.39E-4/ 2.37E-2	8.02E-1/ 1.83E+0	0.83/ 0.93	
		21cm	3.30E-5/ 6.87E-5	7.15E-1/ 9.70E-1	0.84/ 0.96	
	<i>p</i> -Coumaric acid/ Ferulic acid	7cm	5.19E-1/ 5.80E-1	4.33E+0/ 4.81E+0	0.81/ 0.73	
		14cm	4.47E-1/ 5.53E-1	4.72E+0/ 5.19E+0	0.79/ 0.70	
		21cm	1.34E-1/ 1.48E-1	2.54E+0/ 2.58E+0	0.92/ 0.93	
	Tri-solute	<i>p</i> -Coumaric acid/ Gallic acid/ Ferulic acid	7cm	2.97E-1/ 1.56E-1/ 3.28E-1	3.45E+0/ 2.29E+0/ 3.70E+0	0.99/ 0.97/ 0.97
			14cm	1.86E-1/ 9.77E-1/ 2.03E-1	4.28E+0/ 3.90E+0/ 4.18E+0	0.73/ 0.77/ 0.73
			21cm	1.14E-1/ 8.08E-2/ 1.26E-1	3.37E+0/ 3.72E+0/ 3.34E+0	0.63/ 0.45/ 0.91

Table 2. Values of t_1 , break point and Kc calculated by regression equation.

Mixture type	Phenolic acid	Bed height	Value (min)		Overall mass transfer coefficient	
			t_1	Break point (C/Co=0.05)	Kc (C/Co=0.5)	Kc (C/Co=1)
Bi-solute	<i>p</i> -Coumaric acid/ Gallic acid	7cm	8.39E+1/ 2.81E+2	2.68E-3/ 1.35E-2	8.70E-5/ 2.36E-5	1.15E-7/ 3.41E-8
		14cm	1.83E+2/ 4.01E+2	2.36E-1/ 2.54E-1	1.69E-5/ 9.12E-6	5.23E-8/ 2.39E-8
		21cm	2.10E+3/ 1.01E+3	4.65E-1/ 4.21E-1	2.22E-6/ 3.96E-6	4.57E-9/ 9.43E-9
	Gallic acid/ Ferulic acid	7cm	5.19E+2/ 7.42E+1	2.92E-29/ 2.03E-66	2.18E+1/ 3.85E10	1.85E-8/ 1.29E-7
		14cm	1.56E+3/ 9.61E+2	1.31E+2/ 3.92E+0	7.54E-7/ 2.47E-6	6.13E-9/ 1.00E-8
		21cm	1.64E+3/ 1.19E+3	1.91E+2/ 6.49E+1	6.66E-7/ 1.09E-6	5.85E-9/ 8.02E-9
	<i>p</i> -Coumaric acid/ Ferulic acid	7cm	1.70E+1/ 1.36E+1	3.91E-5/ 7.56E-6	7.80E-4/ 1.30E-3	5.64E-7/ 7.02E-7
		14cm	3.38E+1/ 2.17E+1	2.40E-5/ 3.74E-6	5.21E-4/ 1.13E-3	2.84E-7/ 4.42E-7
		21cm	1.67E+2/ 1.39E+2	8.00E-2/ 6.70E-2	2.33E-5/ 2.56E-5	5.74E-8/ 6.87E-8
Tri-solute	<i>p</i> -Coumaric acid/ Gallic acid/ Ferulic acid	7cm	0.11E+0/ 0.08E+0/ 0.12E+0	2.12E-3/ 7.27E-2/ 0.93E-3	1.11E-4/ 4.61E-5/ 1.41E-4	1.46E-7/ 1.35E-7/ 1.55E-7
		14cm	6.59E+1/ 7.10E+1/ 6.19E+1	3.50E-3/ 7.33E-2/ 2.80E-3	9.61E-6/ 1.14E-6/ 1.56E-5	7.09E-9/ 1.11E-9/ 1.24E-8
		21cm	1.35E+3/ 9.39E+7 .72E+2	6.00E-2/ 1.67E-1/ 4.45E-2	4.66E-6/ 7.54E-7/ 6.73E-6	6.49E-9/ 8.25E-10/ 9.55E-9

곡선에서 흡착질의 saturation time을 찾기 위해서는 흡착을 장시간 진행시켜야 하며 흡착을 장시간 진행시켜 bed가 포화되었다 하여도 포화에 이르는 순간의 시간을 실험적으로 측정하기는 불가능하다. 따라서 본 실험에서는 시간에 따른 C/Co의 변화를 $(y)=ax^{1/b}$ 함수로 curve fitting하여 계수값을 구하고 함수식으로부터 C/Co가 1일때의 파과곡선의 포화시간을 산정하고 파과점과 C/Co=0.5, 1일때의 총괄물질전달계수를 구하였다. 이때 파과 지점은 C/Co=0.05로 정하여 계산하였다. Fig. 1 ~ 4는 saturation time을 예측하기 위하여 이성분일때와 삼성분일때의 curve fitting한 결과이다. 회귀식의 적합성 여부는 Table 1에 나타내었다. 이때 상관계수값은 혼합물질의 수가 증가할수록 예측능은 떨어지는 것으로 나타났다.

2. 파과점 및 물질전달 계수

회귀식에 의해 계산된 t_1 의 값과 break point 그리고 총괄물질전달 계수는 Table 2에 나타내었으며 bed의 길이가 길어짐에 따라 파과점의 시간은 길어지며 물질전달 속도도 느려짐을 알 수 있다. 또한 흡착속도를 볼때 gallic acid가 가장 빨리 파과점을 지나고 ferulic acid, *p*-coumaric acid의 순으로 나타나고 있다. 이는 연속식 단일성분 흡착의 경우와 달리 다성분계에서는 활성탄에 대한 흡착질간의 이온적 친화도와 분자량의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 hydroxyl기를 3개 지닌 gallic acid의 경우에는 활성탄과의 ionic strength가 다른 페놀산들보다 강하게 작용하여 가장 늦게 파과점을 지나게 되며 동일한 수의 hydroxyl기를 지닌 ferulic acid와 *p*-coumaric acid의 경우에는 분자량이 훨씬 적은 *p*-coumaric acid가 활성탄의 공극사이로 통과하는 경로

의 길이가 ferulic acid보다 길어지기 때문인 것으로 생각된다.

적 요

페놀성 화합물들은 단백질이나 금속 이온들과 결합하는 성질을 지녀 식품분야에서는 영양 저해물질 혹은 갈변의 원인물질로 알려져 있으며 또 이들물질이 상수원에 유입시 염소와 결합하여 악취나 발암물질을 형성하는 등 환경적으로 유해한 물질로 알려져 있다. 그러나 최근에는 이들 물질들의 항미생물 효과, 항암효과 등이 밝혀짐에 따라 유용한 물질로 이용될 가능성이 매우 높아졌다. 이들 물질들의 제거 또는 회수는 곧 유해물질의 제거 혹은 유용성분의 분리의 의미가 된다. 따라서 본 실험에서는 연속식 고정층 흡착을 다성분계 페놀산 용액에서 행하여 실제 흡착공정에 적용시 필수적인 자료인 파과곡선 및 파과점을 nonlinear curve fitting방법을 이용하여 산정하였다. 흡착질의 종류가 증가할수록 파과곡선의 적합성은 점점 낮아졌으며 흡착속도에 있어서는 gallic acid가 가장 빨리 파과점을 지나고 ferulic acid, *p*-coumaric acid의 순으로 나타났다. 이들 결과로부터 다성분계에서의 연속식 고정층 흡착은 흡착제와 흡착질간의 ionic strength와 흡착질간의 분자량의 차이가 흡착량과 파과속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Hui, Y. H. 1991, Encyclopedia of food science and technology, (Phenolic compounds), Wiley In-

- terscience, vol. 3 pp. 2055-2061.
2. Hui, Y. H. 1991, Encyclophedia of food sicence and technology, (Tannins), Wiley Interscience, vol. 4 pp. 2505-2509.
 3. 이정희, 이서래. 1994, 국내산 식물성 식품중 페놀성 물질의 함량 분석, 한국 식품 과학회지 26(3) : 310-316.
 4. 이정희, 이서래. 1994, 식물성 식품중 페놀성 물질의 몇 가지 생리활성, 한국 식품과 학회지, 26(3) : 317-323
 5. Bruda, S., Oleszek, W., and Lee, C. Y. 1990, Phenolic compounds and their changes in apples during maturation and cold storage, J. Agric. Food Chem., 38 : 945-948.
 6. Amiot, M. J., Aubert, S., and Nicolas, J. 1992, Phenolic composition and browning susceptibility of various apple cultivars at maturity, Journal of Food Science, 57(4) : 958-962.
 7. Coseteng, M. Y., and Lee, C. Y. 1987, Changes in apple polyphenol oxidase and polyphenol concentrations in relation to degree of browning, Journal of Food Science, 52(4) : 985-989.
 8. Golan, A., Kahn, V., and Sadovski, A. Y. 1997, Relationship between polyphenols and browning in avoca mesocarp. comparison between the fuerte and lerman cultivars. J. Agric. Food Chem., 25(6) : 1253-1259.
 9. Sakagami, H., Nakashima, H., Murakami, T., Yamamoto, N., Hatano, T., Yoshida, T., and Okuda, T. 1991, Structures and activities of tannins in crude drugs (4). Proceedings of the 8th symposium on the studies and application of naturally curing drugs, July 25, Tokyo.
 10. Wright, C. W. 1995, Natural products in the fight against aids, The pharmaceutical journal, 254 : 583-587.
 11. 강선태. 1996, Pseudomonas sp. B3 에 의한 페놀 함유폐수의 처리 박사학 위논문. 경산대. : 1-5
 12. Lee, J. J., Chang, Y. H, and Cho, B. R. 1985, Adsorption characteristics of Cd-chelate compounds on activated carbon, Hwahak Konghak, 23(5) : 313-320.
 13. Hobert, R. J., and Senter, S. D. 1980, A gas-liquid chromatographic method for analysis of phenolic acids in plants, J. Agric. Food Chem., 28 : 1292-1295.
 14. MaCabe, W. L., Smith, J. C. and Horriott P. 1993, Unit operation of chemical engineering (Adsorption), 5th ed. McGraw-Hill pp. 810-837.