

## 오존산화에 의한 매립지 침출수내 용존성 유기화합물의 분해 특성

정승현 · 이현모\* · 정병곤\*\*

(주)이엔텍 · 동의공업대학 환경정보시스템과\* · 군산대학교 환경공학과\*\*

## Decomposition Characteristics of Dissolved Organic Compounds in the Landfill Leachate by Ozone Oxidation

Seung-Hyun Jeong · Heon-Mo Lee\* · Byung-Gon Jeong\*\*

*E&TECH Co., Ltd*

*Dep't of Environmental System Eng., Donggeui Institute of Technology\**

*Dep't of Environmental Eng., Kunsan National University\*\**

### Abstract

The effect of ozone oxidation on bio-degradability of leachate was studied. Ozone oxidation process was used as pre-treatment process to enhance performance of biological process in treating landfill leachate. Optimum ozone injection rate and contact time in this experiment was 160 mg O<sub>3</sub>/ℓ · hr and 45 minutes, respectively. Bio-degradability was enhanced 5.08% by ozone oxidation. The ratio of ozone demand/DOC concentration was 0.049~0.091 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. The increase of bio-degradability depending on ozone injection rate(D) and contact time(T) can be expressed as follows ;

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{0.800}$$

The rate of bio-degradation of DOC was increased proportionally with the increase of ozone injection rate and contact time irrespective of landfill site age. The increase of bio-degradability by ozone addition was not satisfactory. It is hard to expect significant increase in bio-degradability by ozone treatment only. Thus, it is evaluated that ozone oxidation can not increase biodegradability significantly in concentrated wastewater composed of complex organic compound such as leachate.

key word : biodegradability, leachate, ozone oxidation, DOC

## I. 서 론

침출수는 구성물질이 다양할 뿐만 아니라, 난분해성 유기물질을 다량 함유하고 있기 때문에 기존의 생물학적처리 방법만으로는 효과적인 처리가 어렵다<sup>1, 2, 3)</sup>. 따라서 고가의 수처리 비용에도 불구하고, 화학적 산화공정과 생물학적 공정을 조합하여 유기물 제거를 위한 최적 조건과 경제적 비용의 최소화에 유용하게 사용될 수 있는 연구가 진행되었으며, 이들의 연구는 주로 화학적 산화를 거친 폐수를 생물학적 공정을 이용하여 처리하거나<sup>4-7)</sup>, 펜톤공정이나 오존산화 같은 고급산화법을 후처리 공정으로 도입하여 침출수 중의 난분해성 유기물을 제거하고자 하였다<sup>8-12)</sup>. 그러나, 이러한 연구의 대부분은 난분해성 유기물질의 화학적 산화에 의한 제거를 목적으로 하였으며, 난분해성 유기물질의 생분해 가능한 유기물질로의 전환을 체계적으로 고찰한 경우는 매우 드물다.

침출수는 매립연령이 증가할 수로 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 비가 낮아질 뿐만 아니라 거대 분자의 부식질로 구성되어 있기 때문에 이의 효율적인 처리를 위해서도 적절한 화학적 산화법을 전처리 공정으로 적용하여 난분해성 유기물질의 생분해 가능한 물질로의 전환을 피하여 후속공정인 생물학적 공정의 효율을 증대시켜야 할 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 강력한 산화제로 알려진 오존의 침출수 처리에의 적용가능성을 판단하기 위하여 침출수 중의 난분해성 유기물질의 처리를 위해 오존 전처리후 회분식 혐기성 생분해 실험에서의 DOC(Dissolved organic compound) 생분해율을 검토하였으며 오존 주입 속도 및 접촉시간에 따른 향상된 생분해율의 복합적 상관성을 조사하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같이 아크릴 원통으로 제작한 오존접촉조를 사용하였으며, 접촉조 본체의 규격은 내경 11cm, 높이 100 cm 로써 10 l 용량의 회분식 반응조이다. 오존발생장

치는 챔프정수산업(Model No. CPO-0003, O<sub>3</sub> Cap. : 3g/hr)에서 제작한 것으로 공기를 주입하여 무성방전으로 오존을 발생시켜 사용하였다. 이때 공기 유량은 오존발생기에 부착되어 있는 공기 유량계(0~5 l/min)를 이용하여 2 l/min으로 고정하였다. 또한 배관 및 밸브는 오존에 의한 부식을 막기 위해 내경 0.5cm 스테인레스강(SUS 304)을 사용하였으며, 오존접촉조 하부에 설치된 직경 5 cm의 구형 산기석을 통한 침출수의 역류를 막기 위하여 오존접촉조 보다 약 30cm 정도 높게 U자형으로 배관하였다.

실험시 발생하는 다량의 거품을 제거하기 위하여 오존접촉조 상부에 분사 nozzle을 설치하였으며, 소포액으로는 접촉조 하부에서 순환펌프(magnetic pump, LC-100)를 이용하여 반송되는 침출수를 사용하였다. 유입 오존주입량은 그림의 V2를 잠근 후 V1을 열고 공기 유량을 조절한 후 2 % (w/v) KI 용액에 오존을 흡수시켜 측정하였으며, 접촉조로 오존 주입시에는 V1을 잠그고 V2를 연 후 수압에 의한 공기 유량차를 재조절하였다. 잉여 오존은 접촉조 상부로 배출하게 하여 역시 2 % KI 용액에 흡수시켰으며, 매 접촉시간에 따른 실험이 끝난 후 잉여 오존배출량을 측정하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 오존접촉실험

본 연구에서 침출수의 오존산화 전처리가 생분해도 향상에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 침출

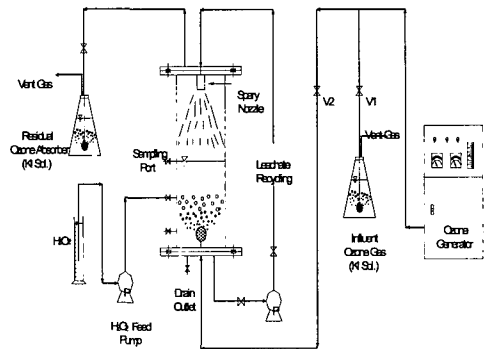


Fig. 1 Schematic diagram of experimental unit.

수 5 l에 대하여 오존 주입량을 40, 80, 120, 160 및 200 mg O<sub>3</sub>/l · hr로 증가시켰으며 각 오존 주입량에 대하여 접촉시간을 15, 30, 45 및 60분으로 하였다. 접촉시간의 선정은 폐수 처리 현장에서 일반적으로 약 1 시간을 적용하고 있기 때문에 보다 경제적인 처리를 검토하기 위하여 60분 이내로 설정하였다. 그리고, 침출수의 높은 alkalinity로 인하여 pH 변화에 따른 실험은 경제성이 없어 행하지 않았다.

### 2) 생분해도 실험

모든 생분해도 실험은 회분식으로 하였으며, F/M비를 약 0.08kg DOC/kg · VS로 수행하였다. 실험조건은 35℃ 중온 혐기성 조건으로 하였으며, VS 량은 약 2g으로 하였고, 250ml serum bottle에 액상 용량을 200ml로 하여 실험하였다.

### 3) 수질분석

시료의 성상을 분석하기 위하여 오존처리 전 · 후의 시료를 채취하여 pH 및 alkalinity를 측정하였으며, 생분해도를 위한 실험의 유입시료는 전처리 전 · 후의 시료를 0.45µm membrane filter로 여과하여 그 여액을 사용하여 DOC 및 COD<sub>Cr</sub>를 측정하였다. 생분해도 실험은 24 시간 동안 행하였으며, 2 시간 간격으로 시료를 채취하여 DOC와 소화 가스량 및 메탄함량을 측정하였다. 메탄함량은

가스 크로마토그래프(Hewlett- Packard, HP-5890 series II)로 측정하였으며, 운전 조건은 Table 1에 나타나어 놓았다. 생분해 실험 후의 시료에 대해서도 DOC, COD<sub>Cr</sub>, pH, alkalinity 및 VS를 측정하였다. 본 실험의 모든 분석은 Standard Methods<sup>13)</sup>와 수질오염공정시험방법<sup>14)</sup>에 따라 실험하였다.

## III. 결과 및 고찰

Buys와 Reynolds<sup>15)</sup>는 석유화학 공장폐수를 생물학적 공법으로 처리한 다음 오존(39.9mg O<sub>3</sub>/l)으로 처리한 결과 생물학적 처리수의 유기물 농도가 감소하고 미생물에 의하여 분해되지 않는 유기물이 생물학적으로 분해 가능한 물질로 산화된다고 보고하였다. 그러나 Medley와 Stover<sup>16)</sup>의 연구에 의하면 난분해성 유기물을 오존 처리한다고 해서 모두 생분해도가 향상되는 것이 아니므로 각각의 유기물별로 확인이 필요하다고 하였다. 뿐만 아니라, 고농도 폐수의 오존 산화시 오존이 과도하게 주입되면 다량의 거품이 발생하여 운전상의 여러 문제점이 나타나고 있어 적정 오존 주입속도 및 접촉 시간의 선정이 무엇보다 선행되어야 할 것이라고 판단된다. Table 3은 난분해성 유기물질이 다량 함유된 침출수 L-B, L-C 및 L-D의 오존 전처리후 회분식 혐기성 생분해 실험에서의 DOC 생분해율을 나타낸 것이다.

오존 접촉 후 원수의 DOC 농도의 변화는 거의 없었으며, 오존은 40, 80, 120, 160 및 200mg O<sub>3</sub>/l · hr에서 접촉시간을 15, 30, 45 및 60분까지 증가시키며 반응시켰다. 오존 주입속도 200mg O<sub>3</sub>/l · hr, 접촉시간 45분까지는 잉여오존이 배출되지 않았으나 200mg O<sub>3</sub>/l · hr, 60 분에서 약 1mg/l의 오존이 배출되었다. 따라서, 200mg O<sub>3</sub>/hr 및 접촉시간 45분까지는 주입된 오존이 침출수와 전량 반응하는 것으로 판단된다.

생분해 실험에서 세 침출수 모두 초기 DOC 농도를 약 800mg DOC/l로 조절하였다. 오존 전처리에 비하여 L-B(52.6%), C(34.9%) 및 D(34.7%)의 생분해율이 각각 0.65~7.03, 0.54~6.04 및 0.57~6.0% 정도 증가하였으며, 이는 오존 주입속도 및 접촉시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나

Table 1 Operating conditions of gas chromatograph

|                  |                 |  |
|------------------|-----------------|--|
| Column           | Type            | Poropak Q (25 m×i.d. 0.53 mm×0.2µm film) |
| Carrier gas      | Type            | Nitrogen                                 |
|                  | Flowrate        | 40 ml/min                                |
| Standard         | Type            | Scott, Can. Mix. 218 (1%)                |
| Detector         | Type            | TCD                                      |
| Temperature      | Oven            | 38 °C                                    |
|                  | Increasing Rate | Iso-thermal                              |
|                  | Injector        | 80 °C                                    |
|                  | Detector        | 150 °C                                   |
| Sample Injection | By sylinger     | Depend on concentration                  |

Table 3 Enhanced biodegradation efficiencies by ozonation

| Item     |                    | Ozone Dosage<br>(mg O <sub>3</sub> /ℓ · hr) |      |      |      |      |
|----------|--------------------|---|------|------|------|------|
|          |                    | 40  | 80   | 120  | 160  | 200  |
| Leachate | Contact Time (min) | Enhanced Biodegradation Efficiencies (%)    |      |      |      |      |
|          | L-B                | 15  | 0.65 | 1.23 | 1.70 | 2.21 |
| 30       |                    | 1.25  | 2.23 | 3.25 | 3.83 | 4.68 |
| 45       |                    | 1.77  | 3.29 | 4.32 | 5.35 | 5.97 |
| 60       |                    | 2.32  | 3.95 | 5.41 | 6.02 | 7.03 |
| L-C      | 15                 | 0.54  | 1.22 | 1.71 | 2.22 | 2.63 |
|          | 30                 | 1.26  | 2.26 | 3.18 | 3.70 | 4.39 |
|          | 45                 | 1.76  | 3.24 | 4.07 | 5.24 | 5.55 |
|          | 60                 | 2.39  | 3.82 | 4.53 | 5.83 | 6.04 |
| L-D      | 15                 | 0.57  | 1.22 | 1.73 | 2.23 | 2.63 |
|          | 30                 | 1.23  | 2.24 | 3.21 | 3.72 | 4.41 |
|          | 45                 | 1.74  | 3.27 | 4.28 | 5.02 | 5.52 |
|          | 60                 | 2.35  | 3.86 | 5.27 | 5.72 | 6.00 |

Period of biodegradation experiment : 24 hrs  
 Landfill ages : L-B(1 year), L-C(4 years), L-D(Treated effluent of landfill leachate A)

타내었다.

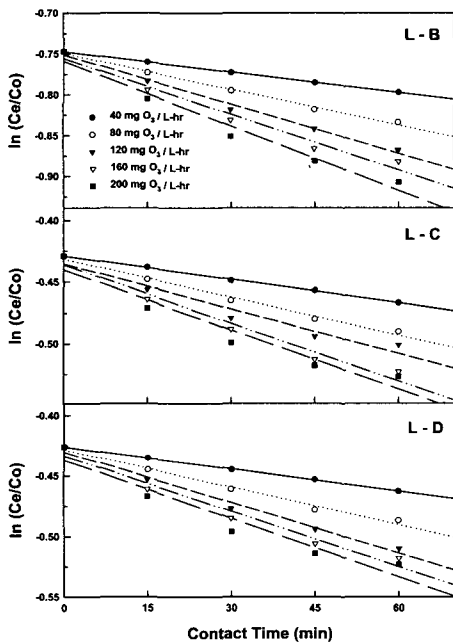


Fig. 2 Variation of DOC removal efficiency in treated leachate by ozonation.

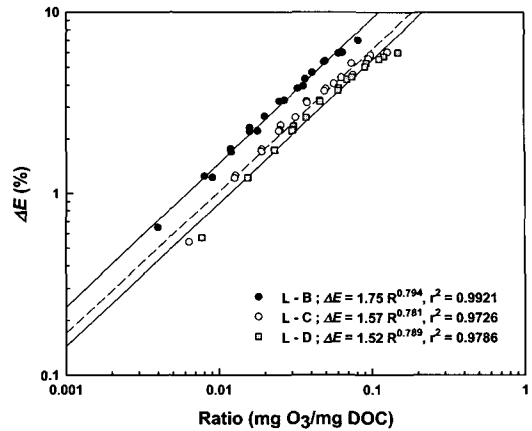


Fig. 3 Relationship of ozone concentration and enhanced biodegradation efficiencies.

DOC 생분해율은 Fig 2에 나타난 바와 같이 온 주입량 및 접촉시간이 증가함에 따라 침출수가 배출된 매립지의 연령과는 무관하게 거의 비슷한 증가율을 나타내었다.

Fig. 3은 DOC 생분해 증가율을 침출수 원수의 DOC 농도에 따른 오존 요구량으로 표현한 것이다. 매립 연령이 증가함에 따라 DOC 농도는 감소 하였지만, 동일 생분해율의 증가를 위한 오존 요구량은 매립 연령이 증가함에 따라 지수적으로 증가 하는 경향으로 나타났다.

이것은 매립 연령이 증가함에 따라 침출수 중에 생물학적 난분해성유기물질의 함량이 증가함을 간접적으로 나타내는 것이며, 지수적으로 증가한다는 것은 오존 주입 농도와 생분해도의 증가는 비선형적이며 경제성 결여의 가능성이 있다는 것을 의미한다. 오존 농도는 오존 주입속도와 접촉 시간과의 함수이므로 침출수의 생분해도의 증가 역시, 오존 주입속도와 접촉시간에 따라 변하므로 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta E = aD^bT^a$$

여기서, ΔE : 생분해도 향상율 (%)

T : 접촉시간 (min), T ≤ 60 min

D : 오존 주입속도 (mg O<sub>3</sub>/ℓ · hr), D ≤ 200 mg

O<sub>3</sub>/ℓ · hr

a, p, q : 상수

본 연구에서 수행한 오존 주입속도 및 접촉시간에 따른 향상된 생분해율의 복합적 상관성을 알아보기 위해 중회귀 분석법(multi-regression)으로 검토하였다. 분석은 Table 3의 자료를 이용하여 통계 처리 프로그램인 SPSS를 사용하였고 출력 결과는 Table 4에 나타내었다. 이 결과를 기초로 하여 볼 때, 오존 주입량 및 접촉 시간의 변화에 따른 생분해도의 증가율의 중상관도(multiregression coefficient : R)의 값은 0.992로서 높은상관성을 가지는 것으로 나타났으며, 분산도 분석 (analysis of variance)을 한 결과, F 값은 517.7으로서  $F(0.95; 2, 17)=3.59$  보다 훨씬 큰 값을 나타내어, 본 결과는 95 %의 F 테스트에서 상관성이 있음을 알 수 있었다.

따라서, 오존 주입속도(D)와 접촉 시간(T)에 따른 생분해도의 증가율에 대해 다음 식 과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{0.800}$$

이와 같은 결과식을 이용하여 오존 주입속도 및

Table 4 Statistical results of multi-regression

| **** MULTIPLE REGRESSION****          |        |                                  |             |                  |       |
|---------------------------------------|--------|----------------------------------|-------------|------------------|-------|
| Listwise Deletion of Missing Data     |        |                                  |             |                  |       |
| Equation Number 1.                    |        | Dependent Variable. Y            |             | LN( $\Delta E$ ) |       |
| Block Number 1.                       |        | Method: Enter                    |             | X1 X2            |       |
| Variable(s) Entered on Step Number    |        |                                  |             |                  |       |
| 1. X1                                 |        | LN(Ozone Dosage)                 |             |                  |       |
| 2. X2                                 |        | LN(Contact Time)                 |             |                  |       |
| Multiple R                            |        | 0.992                            |             |                  |       |
| R Square                              |        | 0.984                            |             |                  |       |
| Adjusted R Square                     |        | 0.982                            |             |                  |       |
| Standard Error                        |        | 8.401E-02                        |             |                  |       |
| Analysis of Variance                  |        |                                  |             |                  |       |
|                                       | DF     | Sum of Squares                   | Mean Square |                  |       |
| Regression                            | 2      | 7.323                            | 3.662       |                  |       |
| Residual                              | 17     | 0.121                            | 7.073E-03   |                  |       |
| F = 517.662                           |        | Signif F = 0.000                 |             |                  |       |
| ----- Variables in the Equation ----- |        |                                  |             |                  |       |
| Variable                              | B      | SE B                             | Beta        | T                | Sig T |
| X1                                    | 0.773  | 0.033                            | 0.722       | 23.407           | 0.000 |
| X2                                    | 0.800  | 0.036                            | 0.681       | 22.078           | 0.000 |
| (Constant)                            | -5.342 | 0.200                            |             | -26.706          | 0.000 |
| End Block Number 1                    |        | All requested variables entered. |             |                  |       |

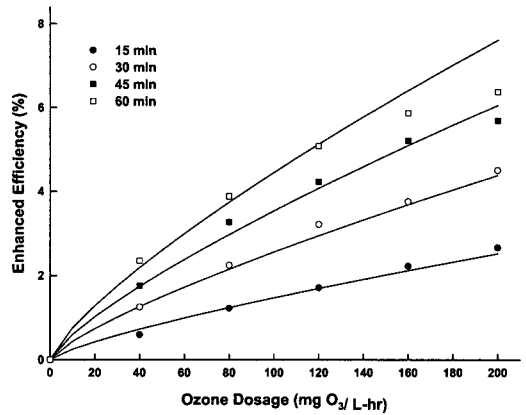


Fig. 4 Relationship of calculated and measured efficiency-enhanced at each ozone dosage.

접촉시간에 따른  $\Delta E$ 의 예측치와 실험치를 비교한 결과, Fig. 4 및 5에 나타난 바와 같이 잘 일치하고 있으며 이를 조합하면 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다.

그러나, 본 결과식으로 계산한 결과, 오존 주입량 200mg O<sub>3</sub>/l · hr, 접촉시간 45 분에서 약 6.04 %, 160mg O<sub>3</sub>/l · hr 및 60 분에서는 약 6.39 %의 생분해도가 증가하였으나, 오존 주입량 200mg O<sub>3</sub>/l · hr 및 각 오존 주입량에 대한 접촉 시간 60 분에서는 발생된 다량의 거품이 잉여가스와 함께 유출되어 원활한 오존 접촉을 할 수 없어 현장 적용시 많은 문제점을 유발시킬 것으로 판단된다. 따

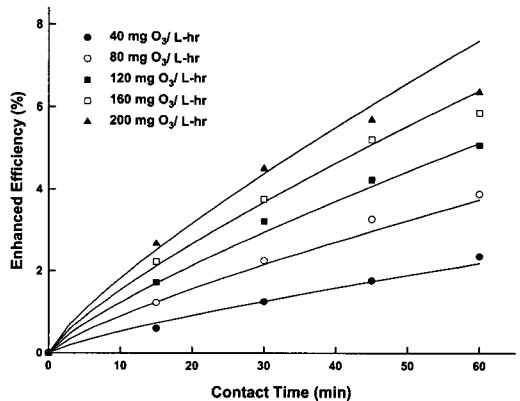


Fig. 5 Relationship of calculated and measured efficiency-enhanced at each contact time.

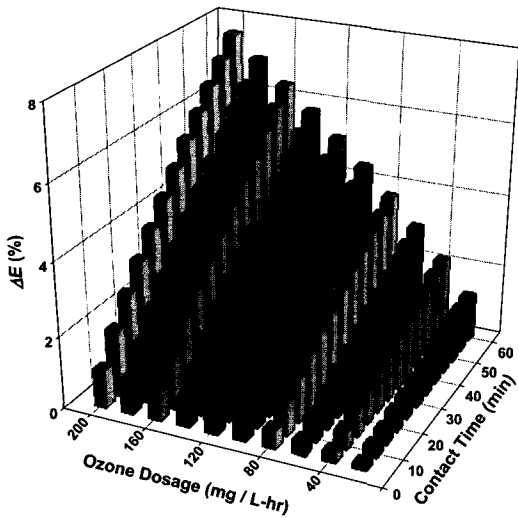


Fig. 6 Variation of enhanced biodegradation efficiencies to ozone dosage and contact time.

라서, 본 연구에서는 적정 오존 주입량 및 접촉 시간을 160 mg O<sub>3</sub>/l · hr 및 45 분으로 결정하였다. 이 때 향상된 생분해율은 평균 5.08 %로 계산되었으며, L-B, C 및 D의 DOC 농도에 대한 오존 요구량의 비는 각각 평균 0.049, 0.074 및 0.091mg O<sub>3</sub>/mg DOC였다.

그러나, 오존에 의한 생분해 향상율은 매우 낮은 값으로 나타나 오존 처리만으로는 높은 생분해율의 증대를 기대할 수 없을 것으로 판단된다. 왜냐하면 오존에 의해 산화되는 유기물로는 불포화 결합을 가지는 올레핀계와 아세틸렌계 화합물, 방향족 단환축합화합물, 탄소-질소 이중 결합을 가지는 화합물, 아민 화합물 등의 구핵(求核)류, 알콜, 에틸, 알데히드 등으로 알려져 있으며, 오존은 강력한 산화제이지만 어떤 물질과는 전혀 반응을 하지 않으며 유기물을 물과 탄산가스로 완전히 분해할 수도 없기 때문이다. 실제의 오존 처리 조건에서는 산 생성 단계에서 그치는 경우도 많으므로<sup>17)</sup>, 침출수와 같이 복잡한 유기물로 구성되어 있는 고농도 폐수에서 오존산화에 의한 높은 생분해율의 증대는 크게 나타나지 않을 것으로 판단된다

#### IV. 결 론

침출수의 효율적 처리를 위하여 생물학적 처리 공정과 연계하여 오존산화 전처리 공정으로 사용하였다. 본 연구에서 적정 오존 주입량 및 접촉 시간은 160 mg O<sub>3</sub>/l · hr 및 45 분으로 나타났다. 이 때 향상된 생분해율은 평균 5.08 %로 계산되었으며, DOC 농도에 대한 오존 요구량의 비는 0.049 ~ 0.091 mg O<sub>3</sub>/mg DOC로 나타났다.

오존 주입속도(D)와 접촉 시간(T)에 따른 생분해도의 증가율은 아래와 같이 나타낼 수 있었다.

$$\Delta E = 0.00479 \cdot D^{0.773} \cdot T^{0.800}$$

DOC 생분해율은 오존 주입량 및 접촉시간이 증가함에 따라 침출수가 배출된 매립지의 연령과는 무관하게 거의 비슷한 증가율을 나타내었다. 오존에 의한 생분해 향상율은 매우 낮은 값으로 나타나 오존 처리만으로는 높은 생분해율의 증대를 기대할 수 없을 것으로 판단되었다. 따라서 침출수와 같이 복잡한 유기물로 구성되어 있는 고농도 폐수에서 오존산화에 의한 생분해율의 증대는 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. Lema, J. M., Mendez, R. and Blazquez, R. : Characteristics of Landfill Leachate and Alternatives for their Treatment: a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 40, 223~250, 1988.
2. Ragle, N., Kissel, J., Ongerth, J. E. and Dewalle, F. B. : Composition and Variability of Leachate from Recent and Aged Areas within a Municipal Landfill, *Wat. Environ. Res.*, 67(2), 238~243, 1995.
3. Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P. and Verom J. : Fractionation of the Organic Matter of a Landfill Leachate before and after Aerobic or Anaerobic Biological Treatment, *Wat. Res.*, 23(2), 167~173, 1989, 1989.
4. Randall, T. L. and Knopp, P. V. : Detoxifi-

- cation of Specific Organic Substances by Wet Oxidation, *J. WPCF*, 52(8), 2117~2130, 1980.
5. Adams, C. D., Scanlon, P. A. and Secrist, N. D. : Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone. *Environ. Sci. Tech.*, 28(11), 1812~1818, 1994.
  6. Cozzens, R. A. and Adams, C. D. : Effects of Oxidative Pre-treatment on the Aerobic Biodegradability of Model Phenolic Compounds. presented at the AIChE Summer National Meeting, Denver, CO., 1994.
  7. Eckstein, T. : Sequential Advanced Oxidation Biodegradation of Simple Aqueous Solutions of Aromatic Compounds, Ph.D. Dissertation, 1994.
  8. 이동수, 박성진, 윤계용 : 펜톤 반응에 따른 수도권 매립지 쓰레기 침출수의 부식질 분자량 분포의 변화와 부식질 OH Radical 반응속도 상수의 결정, *대한환경공학회지*, 18(18), 999~1008, 1996.
  9. 허인량, 김영란 : Fenton 산화와 완전혼합형 혐기성/호기성 고정 생물막 공정에 의한 매립지 침출수의 유기물 및 색도의 제거, *한국폐기물학회지*, 13(2), 121~128, 1997.
  10. 이정식, 변종각, 조광명 : 도시 쓰레기 매립지 침출수의 오존 처리, *한국폐기물학회지*, 10(1), 49~55, 1994.
  11. Ho, S. W., Boyle, W. C. and Ham, R. K. : Chemical Treatment of Leachates from Sanitary Landfills, *J. WPCF*, 46(7), 1776~1791, 1974.
  12. 신항식, 임재림 : 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유폐수의 처리(I) (O3/High pH, O3 /H2O2 처리 중심으로), *대한환경공학회지*, 17(11), 1079~1088, 1995.
  13. APHA, AWWA, WPCF : *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 19th Ed., APHA, AWWA, WPCF, 1995.
  14. 환경부, *수질오염공정시험방법*, 1996.
  15. Buys R. E. and Reynolds, T. D. : Effect of Mean Cell Residence Time and Ozonation on Carbon Adsorption, *Proc. of the 36th Ind Waste Conf., Purdue Univ., Ann Arbor Science*, 29~35, 1981.
  16. Medley, D. R. and Stover, E. L. : Effects of Ozone on the Biodegradability of Biorefractory Pollutants, *J. WPCF*, 55(5), 489~494, 1983.
  17. 이석헌, 박주석 : 오존 이용 수처리 기술, *대한상수도학회지*, 7(2), 58~83, 1993.