한국환경과학회지 제15권(제11호), 1053~1059, 2006
Journal of the Environmental Sciences

폐슬러지와 폐굴껍질의 중금속 흡착특성

전대영 · 이경심 · 신현무* · 오광중**
부산광역시 보건환경연구원, *경성대학교 건설환경공학부, **부산대학교 환경공학과
(*2005*년 5월 *19*일 접수; *2006*년 *9*월 *30*일 채택)

Adsorption Characteristics of Heavy Metals for Waste Sludge and Oyster Shell

Dae-Young Jeon, Kyung-Sim Lee, Hyun-Moo Shin* and Kwang-joong Oh**
Institute of Health & Environment, Busan Metropolitan City, Busan 613-806, Korea
**Department of Civil & Environmental Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea*
***Department of Environmental Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea*
(Manuscript received 19 May, 2005; accepted 30 September, 2006)

This study was performed to investigate the possible uses of waste sludge for the removal of heavy metal ions. The adsorption experiments were conducted with wastes such as sewage treatment sludge, water treatment sludge and oyster shell to evaluate their sorption characteristics. Heavy metals selected were cadmium, copper and lead. In the sorption experiments on the sewage treatment sludge, water treatment sludge, oyster shell and soil, sorption occurred in the beginning and it reached equilibrium after 40 minutes on the oyster shell and 4 hour on the sewage treatment sludge and water treatment sludge. Results of Freundlich isotherms indicated that sewage treatment sludge could be properly used as an adsorbent for heavy metals and sorption strength of heavy metals was in the order of Pb > Cu > Cd. In the influence of pH on the adsorbents, sorption rate was more than 80% in pH 4 and most of heavy metals were adsorbed in pH 9. Adsorption rate of Cd decreased with decreasing pH and then adsorption rate of Cu was lower in soil.

Key Words : Heavy metals, Sewage treatment sludge, Water treatment sludge

1. 서 론

2003년 말 기준으로 전국 242개 하수처리장에서 발생하는 하수 슬러지는 하루 6,664톤으로, 이중 73.3%가 해양 배출되어 왔고 그 다음으로 소각(11.5%), 매립(4.5%) 및 자원화(10.7%) 등으로 처리되어 왔다. 부산의 경우는 2004년 9월 현재, 매월 107,769톤(361톤/일)의 하수슬러지가 발생되고 있으며, 발생되는 대부분의 하수슬러지는 해양투기로 처리하고 있는 실정이다[1].

하수슬러지는 일반적으로 다량의 수분과 유기물로 구성되어 있어 하수슬러지에 함유된 수분을 적정수준까지 낮출 경우에는 고농도의 유기물 덩어리가 되며, 수분을 낮춘 이후에 적용되는 자원화기술에 따라 산업시설의 보조연료, 농경지 토지 개량제, 폐수처리시설 처리보조제 등으로 사용할 수 있어 자원으로서의 가치가 높은 것으로 알려져 있다[2].

미국에서는 하수슬러지를 biosolid로 정의, 자원의 개념으로 인식하여 하수슬러지를 유기비료 등으로 광범위하게 사용하고 있으며, 1998년말 기준, 퇴비화 및 농지주입(47%), 고형화 및 건조화(6%)로 약 53%를 자원화로 이용하고 있다. 일본의 경우 1997년 기준, 하수슬러지가 년 170만 여톤 발생, 그중 33%가 자원화되며 자원화되는 양의 41%가 녹 · 농지에 이용되고 있으며, 하수슬러지를 비료화 및 농경지 환원시 각각의 처리기준을 설정하고 이 기준에 적합하면 처리가능한 체계를 유지하고 있다. 유럽은 통상 각국별로 40~50% 정도가 녹 · 농지로 환원처리되고 있으며, 그 다음 육상매립, 소각 및 건설자재화 등으로 시험운영중에 있다.

정수슬러지의 경우도 부산에서만 2004년 9월 현재,

Corresponding Author : Dae-Young Jeon, Institute of Health & Environment, Busan Metropolitom City, Busan 613-806, Korea
Phone: +82-51-757-7504
E-mail: jeon-2nd@hanmail.net

매월 49,620톤(181톤/일)이 발생되고 있으며, 발생되는 대부분의 정수슬러지는 해양투기로 처리하고 있는 실정이다. 국내에서 하수 및 정수슬러지를 대부분 해양투기로 처리하고 있으나, 2003년 7월 이후 유기물 함량이 5% 이상인 유기성 폐기물은 직매립이 금지되고 있어 런던협약에 따른 해양환경보전법의 시행규칙이 곧 시행되면 해양투기가 금지되며 또한 그 처리방안이 더욱 어렵게 될 것으로 전망된다[3].

하수슬러지는 식물생장에 필요한 유용한 영양성분과 유기물을 함유하고 있어 식물의 생육 촉진과 토양의 물리적 성질 개선 및 농지의 생산성 향상에 기여할 수 있다[4]. 그러나 직접적인 활용에 있어서는 부패가능성이 높고[5], 인체에 유해한 병원균을 가지고 있으며 중금속과 같은 유해한 물질을 함유하고 있어 그 이용은 극히 제한적이며, 지나친 시용(施用)은 토양 및 지하수의 오염가능성을 높게 한다[6].

또한 대표적인 어업계부산물인 폐굴껍질은 굴 생산을 통해 발생되는 폐기물로 남해 청정해역에서 대량으로 발생하고 있지만 대부분은 처리하지 못하고 야적되고 있어 그 처리에 골머리를 앓고 있는 실정이다. 굴껍질은 자연계에서 생성된 탄산칼슘($CaCO_3$)이 주성분으로서 구성되어 있으며 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체로서 비표면적이 커서 오염물질의 흡착효율이 높을 것으로 예상할 수 있다[7,8].

본 연구에서는 산업폐기물인 하수슬러지, 정수슬러지 및 폐굴껍질의 재활용 가능성을 위한 기초자료로 제시하고자 이들에 대하여 Cd, Cu, Pb의 흡착특성을 평가하기 위한 기초실험을 실시하여 각각의 흡착특성을 비교 · 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 하수슬러지

본 실험에 사용한 하수슬러지(STS, Sewage Treatment Sludge)는 주로 생활하수를 처리하는 부산시의 S 하수종말처리장의 탈수기를 거친 후 최종 처분되는 슬러지를 이용하였다. 채취된 시료는 20일 이상 풍건 후 분쇄하여 입경 100 mesh의 체로 친 후 실험에 사용하였다.

2.1.2. 정수슬러지

본 실험에 사용한 정수슬러지(WTS, Water Treatment Sludge)는 부산시의 H정수처리장의 탈수기를 거친 후 최종 처분되는 슬러지를 이용하였다. 채취된 시료는 20일 이상 풍건 후 분쇄하여 입경 100 mesh의 체로 친 후 실험에 사용하였다.

2.1.3. 굴껍질

본 실험에 사용한 굴껍질(Oyster Shell)은 부산시 강서구 녹산동과 가덕도 일대에서 대량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질을 수거하여 세척한 후 충분히 자연건조 시켰다. 각각의 시료들은 풍건후 분쇄하여 입경 100 mesh의 체로 친 후 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 회분식 흡착실험

회분식 흡착실험에 사용된 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질은 풍건 시킨 후, 0.15 ㎜ (100 mesh) 표준체를 통과시켜 균질화한 것을 사용하였다. 폐금속광산의 주된 오염물질인 Cd, Cu, Pb 등의 중금속을 선정하여 하수슬러지 및 정수슬러지와 굴껍질에 대한 중금속의 흡착능을 알아보기 위하여 평형시간, pH에 따른 흡착능, 중금속 농도에 따른 흡착능을 평가하였다. 흡착 실험이 끝난 후 시료의 분석은 먼저 초고속원심분리기(SIGMA 3K30, 20,000 rpm)를 이용하여 1차 적인 고액 분리를 한 다음, 5B 여과지(Adventec)를 사용하여 2차 고액분리를 실시한 다음 시행하였다. 여과된 시료는 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrometer (Varian SpectrAA 220))로 분석하였으며 실험과정은 Fig. 1과 같다.

2.2.2. 흡착동력학 실험

시간의 경과에 따른 중금속의 흡착속도를 평가하기 위한 흡착동력학 실험은 시료 각 5 g과 초기농도가 각각 50 ㎎/L인 Cd, Cu, Pb의 혼합용액을 고액비 1 : 10으로 하여 100 ㎖ 삼각플라스크에 넣고, 하수슬러지 및 정수슬러지의 경우 진탕기에서 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24 시간 동안 200 rpm으로 교반 하였다. 굴껍질은 교반 시간을 10, 20, 30, 40, 50, 60 분으로 실험을 수

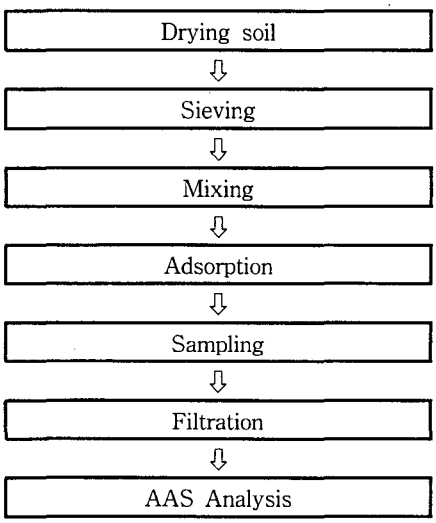


Fig. 1. Flowchart of experimental procedure of batch soil sorption.

행하였으며, 반응도중 각각 선정된 시간에 시료를 채취하여 고액분리한 후 잔류농도를 원자흡광광도계로 분석하였다.

2.2.3. 등온흡착실험

등온흡착실험은 각 농도에 따른 흡착량과 평형농도 간의 관계를 선형흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선으로 나타내었다. 시료 각 5 g에 Cd, Cu, Pb의 농도가 5, 10, 20, 50, 100 ㎎/L 등의 여러 농도로 만든 용액을 고액비 1 : 10으로 하여 100 ㎖ 삼각플라스크에 넣고 항온진탕기에서 30℃를 유지하면서 평형시간(4hr) 동안 200 rpm으로 교반 하였다. 흡착동력학 실험에서와 같은 방법으로 각 삼각플라스크의 용액을 분취하여 고액분리한 후 잔류농도를 원자흡광광도계로 분석하였다. 흡착량은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$S = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

여기서, S : 건조시료 단위질량당 흡착된 량(mg/kg)

C_i, C_e : 용액내 초기농도와 평형농도(mg/L)

V : 용액량(L)

M : 건조시료의 질량(kg)

2.2.4. pH 변화에 따른 흡착평형 실험

pH 변화에 따른 흡착능의 평가는 앞의 흡착 동력학 실험과 동일한 고액 비 조건에서 HNO_3 (1+2, 1+10, 1+100)과 NaOH (1+100)를 이용하여 초기의 pH를 1.5~12로 유지하고 수평 진탕기에서 24시간동안 반응을 시켰다.

또한 중금속의 농도변화에 대한 영향을 평가하기 위하여, Cd, Cu, Pb의 용액에 대하여 고액 비 1 : 10으로 하여 실험을 수행하였으며 반응전 초기 pH와 반응 종료후 최종 pH에 대한 측정을 수행하여 토양의 완충작용에 pH 변화의 영향에 대해서도 고려하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지, 굴껍질의 특성

본 실험에 사용된 하수슬러지, 정수슬러지 및 굴껍질의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 하수슬러지와 정수슬러지의 pH는 6.8과 6.3으로 거의 중성에 가까우며, 굴껍질은 pH 9.3으로 약알칼리성을 나타내었다. 중금속 함량은 각각의 시료에 대하여 토양오염공정시험법에 의한 결과와 폐기물공정시험법에 의한 결과를 비교하였다. 폐기물공정시험법에 의해서는 하수슬러지, 정수슬러지 및 굴껍질 모두 Cd, Cu, Pb은 검출되지 않았으나, 토양오염공정시험법에 의해서는 하수슬러지와 정수슬러지에서 미량 검출되었다. 하수슬러지가 정수슬러지에 비해 비교적 높은 편이나 농경지의 토양오염우려기준(Cd, Cu, Pb 각각 1.5, 50, 100 mg/kg) 보다는 훨씬 낮은 농도이다.

유기물 함량은 하수슬러지>정수슬러지 >굴껍질 순으로 하수슬러지가 가장 높은 유기물을 포함하고 있었다. 양이온치환용량도 하수슬러지>정수슬러지>굴껍질 순으로 나타나 유기물 함유 정도와 깊은 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.2. 중금속의 흡착

3.2.1. 흡착평형실험

하수 및 정수슬러지, 굴껍질에 대한 중금속의 흡착특성을 파악하기 위하여 폐 광산 지역에 일반적으로 고농도로 분포하는 중금속(Cd, Cu, Pb)을 선정하여 흡착실험을 수행하였다. 시간에 따른 흡착농도 변화

Table 1. Physical properties of selected adsorbents

Characteristics		STS	WTS	Oyster shell
pH		6.8	6.3	9.3
Initial concentration of heavy metal† (mg/kg)	Cd	0.670	0.030	ND
	Cu	3.570	0.220	ND
	Pb	0.115	ND	ND
Initial concentration of heavy metal‡ (㎎/L)	Cd	ND	ND	ND
	Cu	ND	ND	ND
	Pb	ND	ND	ND
Organic contents		47.5%	15.6%	1.4%
Cation exchange capacity (meq/100g of dry soil)		52.88	24.19	2.69

† : Standard methods for the examination of soil pollutants

‡ : Standard methods for the examination of wastes

는 Fig. 2 ~ 4에 나타내었다. 실험 결과에 나타난 바와 같이 굴껍질의 경우 1시간 이내의 빠른 시간에 흡착평형에 도달하였으며, 하수 및 정수슬러지의 경우에도 흡착은 초기에 급격하게 일어나고 4시간 이후에는 거의 평형상태에 이르렀다. 각각의 중금속이온에 대한 흡착제의 최종적인 평형흡착량은 굴껍질>하수슬러지>정수슬러지 순으로 나타나, 굴껍질과 하수슬러지가 높은 흡착능을 가지고 있음을 알 수 있다. 특히 Pb의 경우 평형흡착량은 작으나 흡착속도가 크므로 반응시간이 제한되어 있는 경우엔 더 큰 제거효율을 나타낼 것이다. 흡착속도가 빠르다는 것은 Pb의 이동도(mobility)가 Cd나 Cu에 비해 그만큼 작다는 것을 의미한다. 토양이 중금속에 의해 오염이 되면 이동도에 관계없이 문제점을 유발하게 되는데 이동도가

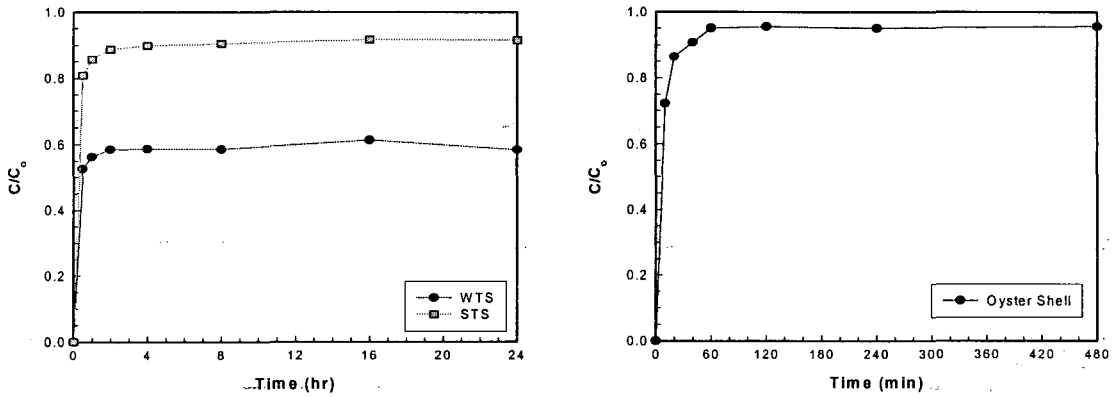


Fig. 2. The adsorption of Cd for various adsorbents in the lapse of reaction time.(C_o=50 mg/kg)

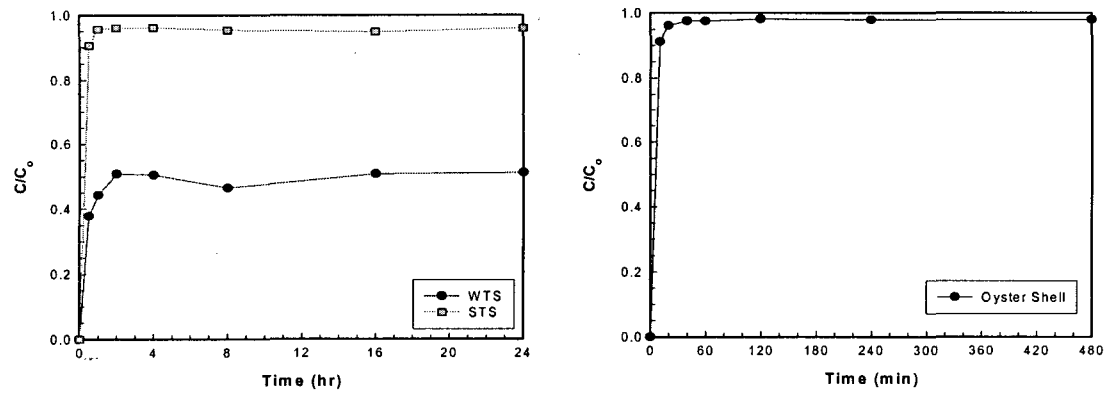


Fig. 3. The adsorption of Cu for various adsorbents in the lapse of reaction time.(C_o=50 mg/kg)

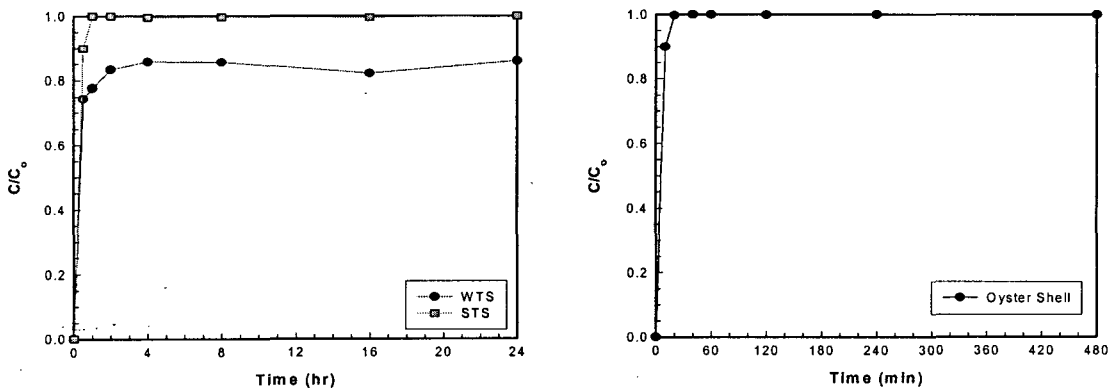


Fig. 4. The adsorption of Pb for various adsorbents in the lapse of reaction time.(C_o=50 mg/kg)

높은 경우에는 지하수가 중금속에 의해 오염될 우려가 있으며, 이동도가 낮은 경우에는 중금속이 상부토양에 축적되어 생태계에 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다.

3.2.2. 등온흡착실험

Fig. 5는 하수슬러지, 정수슬러지와 굴껍질의 흡착평형관계를 Freundlich 모델과 선형모델에 적용한 것으로 일반적으로 흡착반응은 Langmuir나 Freundlich 등온흡착모델로 해석이 가능하나 본 연구에서는 Freundlich 모델을 적용하여 구한 각각의 parameter값인 K_F와 1/n을 Table 2에 정리하였다. Langmuir나 Freundlich 등온흡착모델은 농도가 증가함에 따라 곡선의 기울기가 감소하는 특성을 보이고 있으며, 이는 흡착제의 표면이 점차 피흡착물질로 채워져 비어있는 흡착영역이 감소하기 때문이다. 실험결과에 두가지 형태의 모델을 적용한 결과, Langmuir 모델보다는 Freundlich 모델에서 결정계수의 값이 높게 나타나 Freundlich 모델 결과를 나타내었다. Freundlich식에서 K_F값은 흡착능과 관련된 함수이고 1/n은 입자와 오염물질간의 흡착강도의 함수를 의미하며, 1/n이 작아질수록 흡착에 의한 결합은 더 크다. 대부분의 흡착제에 있어서 Pb의 경우 작은 1/n값을 지니는데, 이는 다른 중금속에 비해 Pb의 흡착강도가 더 큰 것을 의미하므로 흡착제로부터 Pb 이온의 탈착이 적게 발생하는 것으로 예상된다. 일반적으로 1/n의 값이 $0.1<\frac{1}{n}<0.5$ 사이에 존재할 때, 피 흡착제는 흡착이 용이한 것으로 알려져 있고 흡착상수 K_F 의 값이 크면 클수록 흡착제의 흡착능이 증가하는 것으로 알려져 있다[9]. K_F값을 살펴보면 하수슬러지>굴껍질>정수슬러지>순으로 하수슬러지와 굴껍질이 상대적으로 높은 흡착능을 지니고 있는 것으로 판단된다. 하수슬러지의 흡착능이 큰 것은 Table 1의 결과에서와 같이 유기물 함량과 양이온교환능력의 관계에서와 같은 경향을 가진다. 즉 유기물 함량이 높을수록 양이온교환능력도 커지며, 이는 높은 중금속 흡착능을 나타내게 된다. 굴껍질의 경우 낮은 유기물 함량과 양이온교환능력에도 불구하고 높은 흡착능을 보이고 있는데 이는 굴껍질의 pH가 9.3으로 반응중 용액의 pH를 증가시켜 순수한 흡착보다는 알칼리 침전물을 형성하였기 때문으로 판단된다. 본 연구결과에서 각 시료에 대한 흡착능은 Pb>Cu>Cd 의 순으로 나타났다.

3.2.3. 흡착에 대한 pH의 영향

중금속의 토양흡착에 대한 pH의 영향을 알아보고자 하수 및 정수슬러지, 굴껍질에 대하여 흡착 실험을 수행하였으며, 최종 pH에 따른 흡착 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. 3가지 중금속 모두 pH 4 이상에서 중금속의 흡착율이 80% 이상으로 높게 나타났으며, pH 9 에서 대부분의 중금속이 흡착되었다.

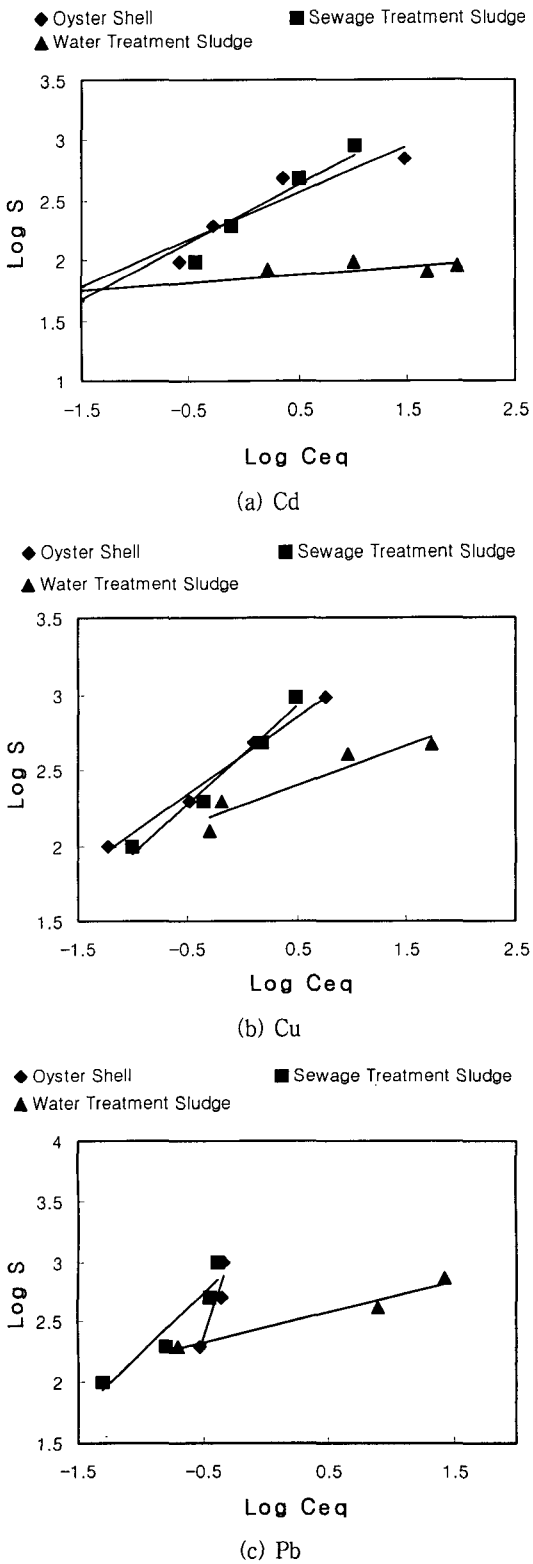


Fig. 5. Freundlich adsorption isotherms for heavy metals on various adsorbents.

Table 2. Results of Freundlich adsorption isotherm for heavy metals

	heavy metals	K_F	1/n	r^2
Oyster Shell	Cd	227.5	0.387	0.9292
	Cu	391.4	0.507	0.9891
	Pb	558.7	0.850	0.8832
Sewage Treatment Sludge	Cd	242.7	0.473	0.9408
	Cu	400.0	0.658	0.9749
	Pb	659.2	0.991	0.9094
Water Treatment Sludge	Cd	60.1	0.161	0.9125
	Cu	166.6	0.298	0.9244
	Pb	288.2	0.255	0.9634

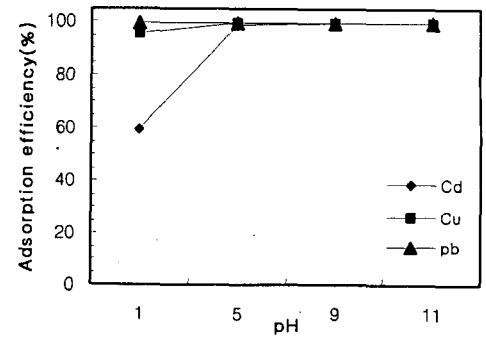
하수슬러지에서는 Cu와 Pb은 pH의 변화에 따른 변화는 거의 없으며 Cd은 pH가 높을수록 흡착율은 높게 나타났다. 정수슬러지 Cd, Cu, Pb 모두 정도의 차이는 있으나 pH가 높을수록 흡착율도 높게 나타났다. 굴껍질은 하수슬러지와 유사한 결과를 나타내었다.

중금속 흡착의 정도에 영향을 주는 요인에는 오염물질의 특성, 토양표면의 특성, 오염물질이 포함된 용액의 특성 등이 있다. 특히, 낮은 pH 영역에서는 일반적으로 주입된 H^+ 에 의해 전하 역전이 일어나며 또한, 이러한 pH 영역에서는 양이온 상태로 수용액 중에 존재한다. 따라서 동일한 전하 상태인 입자와 이온간에 반발력이 작용하여 중금속의 흡착 정도는 줄어든다. 그러나 pH가 증가함에 따라 OH^- 이온의 형성에 의하여 더욱 높은 음(-)전하 밀도를 띠게 된다[10].

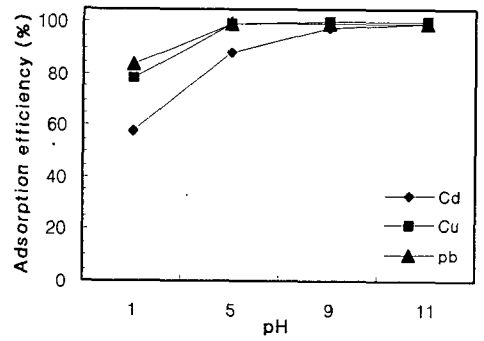
아울러 중금속은 가수분해 반응을 거쳐 수산화물 침전에 따른 용해도 한계를 나타내는 pH 까지는 높은 흡착을 하게 된다. 즉, 높은 pH 영역에서는 중금속 이온과 H^+ 간의 경쟁 감소 및 OH^-에 의한 중금속의 수산화물로의 전환 때문에 높은 중금속 제거율을 나타낸다. 그러나, 높은 pH 영역에서는 흡착과 침전과정이 동시에 일어나기 때문에 중금속의 흡착과 침전을 구별하기는 사실상 어렵다[11].

굴껍질이 용액중에서 높은 pH값을 가지는 것은 식(2)와 같이 굴껍질의 주성분인 $CaCO_3$의 용해에 의하여 Ca^{2+}이온의 석출과 CO_3^{2-}이온농도의 증가와 함께 pH가 상승하게 되는 것으로 판단된다. 높은 pH에서는 식(3)의 형태로 산화물에 의한 수착화물의 형성으로 침전을 생성하게 되고 낮은 pH에서는 이온교환이나 표면침착 등에 흡착현상이 일어나게 될 것이므로 보다 우수한 중금속이온의 제거제로서 활용될 수 있다고 판단된다.

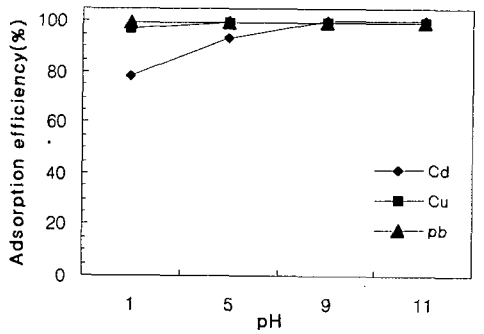
$$CaCO_3 + H2O \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$CO_3^{2-} + H2O \rightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (2)$$
$$M^{n+} + n(OH)^- \rightarrow M(OH)n \quad (3)$$



(a) Sewage Treatment Sludge



(b) Water Treatment Sludge



(c) Oyster Shell

Fig. 6. Changes in pH for Cd, Cu and Pb adsorption on different adsorbents.(C_o=50 mg/kg)

4. 결 론

본 연구에서는 이젠 버리기도 어려운 폐기물인 하수슬러지 및 정수슬러지, 폐굴껍질의 중금속 제거제 등 재활용 가능성을 위한 기초실험으로 각각에 대하여 중금속의 흡착특성실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 하수슬러지와 정수슬러지, 굴껍질에 대한 흡착평형실험 결과 흡착은 초기에 매우 빠르게 일어나며, 흡착평형에 도달하는 시간은 굴껍질의 경우 40분, 하수슬러지와 정수슬러지은 4시간 이후에 흡착평형에

도달하였다.

2) Freundlich 식의 적용결과 대부분의 흡착제에 있어서 Pb의 흡착강도가 더 크게 나타났으며, 중금속 이온에 대한 전반적인 제거효과는 굴껍질을 제외하고는 하수슬러지가 상대적으로 우수한 흡착능을 지니고 있으며, Pb > Cu > Cd 순으로 흡착능이 우수하였다.

3) 중금속의 흡착에 대한 pH의 영향을 알아본 결과 Cd, Cu, Pb 모두 pH 4 이상에서 중금속의 흡착율이 80% 이상으로 높게 나타났으며, pH 9 에서 대부분의 중금속이 흡착되었다. pH가 낮을수록 Cd의 흡착율은 낮게 나타났다.

4) 하수슬러지와 폐굴껍질은 양호한 흡착능으로 인하여 중금속제거제로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1) 환경부, 2004, 하수도통계.
2) 박미현, 이승헌, 류순호, 김계훈, 1998, 하수오니의 화학적 조성과 토양중 질소 무기화, 한국토양비료학회지, 31(2), 189-196.
3) 해양수산부, 2004, 하수오니 해양배출 평가체제 개발 연구용역, 45-47.
4) Boyle, M., W. T. Frankenberger, Jr. and L. H. Stolzy, 1989, Influence of organic ma-tter on soil aggregates and water infiltration, J. Prod. Agric, 2(4), 290-299.
5) Tester, C. F., L. J. Sikora, J. M. Tylor and J. F. Parr, 1982, Nitrogen utilization by tall fescue from sewage sludge compost amended soils, Agron. j., 74, 1013-1017.
6) Higgins, A. J., 1984, Land application of sewage sludge with regard to cropping systems and pollution potential, J. Environ. Qual., 13, 441-448.
7) 박홍재, 이봉헌, 2001, 폐재첩과 굴패각의 재활용에 관한 기초연구, 한국폐기물학회지, 18(4), 319-325.
8) 권용삼, 이기호, 박준범, 2003, 굴패각과 플라이애쉬에 대한 중금속 흡착특성, 한국폐기물학회지, 20(4), 337-345.
9) 류정홍, 1982, 吸着劑・吸着操作の 設計.
10) Bedient, P. B., H. S. Rifai and C. J. Newell, 1994, Groundwater contamination trans-port and remediation, PTR Prentice Hall, 541.
11) Benschoten, J. E., M. R. Matsumotol and W. H. Young, 1997, Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils, J. of Environ. Eng., 123, 217-224.