

CAMERA SEPARATORIA *previously POSTĘPY CHROMATOGRAFII*

Volume 3, Number 2 / December 2011, 273-282

**Grzegorz BOCZKAJ<sup>1\*</sup>, Mariusz JASZCZOŁT, Marian KAMIŃSKI<sup>2</sup>**

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com<sup>1\*</sup>, mknkj@chem.pg.gda.pl<sup>2</sup>

## **Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS – GC – MS)**

A research on emission of volatile organic compounds (VOC) from road bitumen by dynamic headspace gas chromatography mass spectrometry (DHS – GC – MS)

**Streszczenie:** *Asfalty drogowe pochodzenia naftowego są wytwarzane z pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej. Ze względu na częściowy kraking termiczny mający miejsce na etapie destylacji próżniowej oraz jej utleniania (oksydacji) prowadzącego do powstania finalnego produktu, w gotowej masie bitumicznej występują lotne związki organiczne. Podczas dalszego wykorzystania asfaltu, na etapie jego ekspedycji oraz budowy dróg, z gorącej masy bitumicznej ma miejsce częściowe uwalnianie rozpuszczonych w niej LZO.*

*Od wielu lat prowadzone są badania nad oceną oddziaływania budowy dróg asfaltowych na środowisko, w tym głównie na zdrowie ludzi pracujących podczas budowy. Głównie badany jest skład mgły asfaltowej, z ukierunkowaniem na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). W mniejszym stopniu analizuje się skład powietrza na zawartość LZO. Ze względu na wysoką złowonność emitowanych składników, a także ich toksyczność, konieczne jest opracowanie standardowych procedur dedykowanych oznaczaniu wielkości emisji LZO oraz kluczowych grup związków tj. związki z grupy BTEX, pirydyna i jej pochodne.*

*W pracy przedstawiono wyniki badań nad składem fazy lotnej asfaltów drogowych. Porównano zawartość zidentyfikowanych związków w fazie nadpowierzchniowej czterech próbek mas bitumicznych – pozostałości próżniowej oraz trzech asfaltów utlenionych o różnym stopniu przetworzenia. Wyniki badań wykazały znaczne różnice w składzie oraz zawartości LZO.*

**Słowa kluczowe:** *asfalty, lotne związki organiczne LZO, analiza fazy nadpowierzchniowej, chromatografia gazowa, spektrometria mas*

**Abstract:** *The petroleum based road bitumen is produced from the residuum of the crude oil vacuum distillation. A volatile organic compounds are present in the road bitumen regarding to the thermal cracking which takes place during the vacuum distillation and especially in the oxidation reactors. While later use of the bitumen i.e. the expedition stage as well as road paving stage, a partial emission of VOC from hot bituminous material takes place.*

*For many years a results of the researches on the environmental impact of the bitumen road paving processes are published. Most of the studies relates to the impact of such processes on human health, especially on the exposure of the workers, which are employed during road paving. The most part of the researches relates to the composition of the bitumen fumes, in which the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the target group of compounds. The*

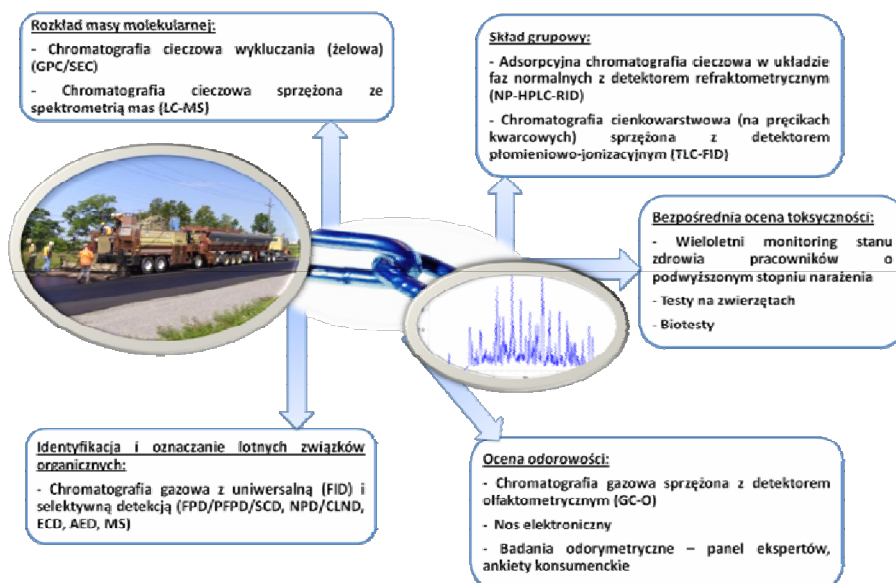
minor issue is the evaluation of VOC emitted during the use of hot bitumen. Regarding to the high malodourness and toxicity of some groups of VOC i.e. BTEX, pyridine and its derivatives, the development of standardized procedures for VOC determination is an important challenge.

The paper presents a results of the research on composition of volatile phase of road bitumen. The content of identified compounds in the headspace phase was compared for four samples of bitumen – vacuum residuum and three oxidized road bitumen of different rate of oxidation. The results of the research revealed a difference of composition and content of VOC.

**Key words:** Bitumen, asphalt, volatile organic compounds VOC, headspace analysis, gas chromatography, mass spectrometry

## 1. Wstęp (Introduction)

Badania emisji mgły asfaltowej są tematem wielu prac naukowych. Analiza składu mgły wykazała, że składa się ona z mikrokropel asfaltu, pary wodnej oraz lotnych związków organicznych [1]. Występowanie wielu grup związków chemicznych, o szerokim zakresie masy molekularnej, powoduje że analiza składu oparów asfaltu, w celu uzyskania kompleksowej informacji, musi być wykonywana z zastosowaniem różnych technik analitycznych. Na poniższym rysunku 1 przedstawiono podział metod monitorowania i oceny emisji oparów asfaltu.



Rys. 1. Metody monitorowania i oceny emisji oparów asfaltu

Fig. 1. A comparison of methods for monitoring and evaluation of the emission of bitumen fumes

Ze względu na trudności wykonywania oznaczeń w warunkach rzeczywistych, prowadzone są badania nad opracowaniem metod symulacyjnych, pozwalających na wykorzystanie zależności korelacyjnych wyników

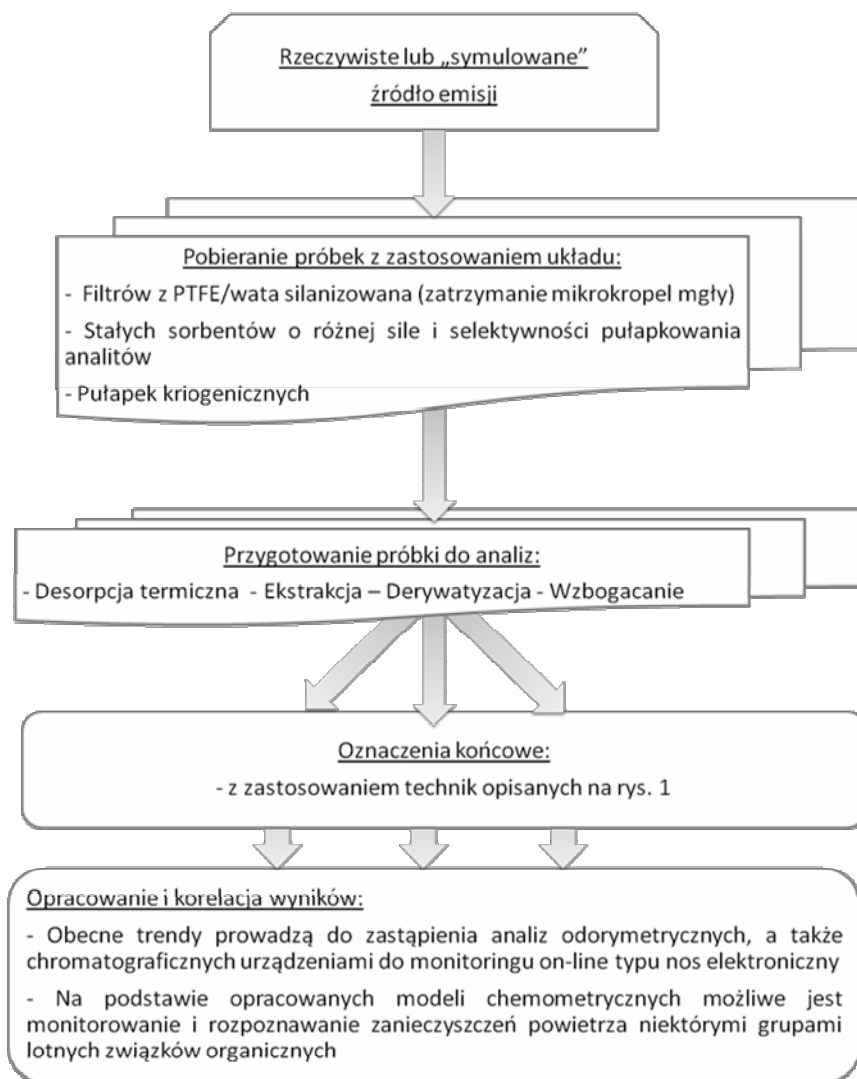
uzyskiwanych dla próbek asfaltu w warunkach laboratoryjnych, dla oszacowania emisji w warunkach rzeczywistych.

Niezależnie od warunków analiz – rzeczywistych [2] lub symulowanych [3-4], procedury analityczne wykazują duże podobieństwo. Różnica polega głównie na typie emitera/medium z którego pobierana jest próbka powietrza z oparami. Ogólny schemat postępowania przedstawiono na poniższym rysunku 2. W celu identyfikacji i oznaczenia zawartości LZO w oparach asfaltu z reguły stosuje się techniki wzbogacania próbki, głównie z zastosowaniem rurek sorpcyjnych. Rurki sorpcyjne wypełnione są jednym lub kilkoma typami sorbentów (głównie układy jedno-, dwu- i trój-złożowe). Pozwala to na selektywne pułapkowanie analitów w szerokim zakresie lotności i polarności, przy jednoczesnym zapewnieniu ilościowego uwolnienia analitów na etapie desorpcji. Obecnie powszechnie stosuje się desorpcję termiczną z bezpośrednim dozowaniem desorbentu do kolumny, lub z zastosowaniem dodatkowego ogniskowania desorbentu na mikropułapkach sorpcyjnych lub kriogenicznych. Na etapie pobierania próbki oparów, należy stosować filtry zatrzymujące niskolotne i nielotne składniki oparów. W ich skład wchodzi głównie mikrokrople asfaltu. Jako filtry stosuje się warstwę waty silanizowanej lub filtr teflonowy. Filtry po etapie pobierania ekstrahuje się rozpuszczalnikiem, a ekstrakt poddaje analizie w celu oznaczenia zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz w określenia składu grupowego. W przypadku oznaczania związków z grupy WWA w próbkach o skomplikowanej matrycy, tj. ciężkie produkty naftowe, procedura przygotowania próbki składa się z co najmniej dwóch etapów [5, 8].

Występowanie w produktach uzyskiwanych z pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej lotnych związków organicznych, jest konsekwencją krakingu termicznego. Rozkład związków obecnych w pozostałości próżniowej na skutek ich przegrzewania na elementach grzejnych instalacji destylacji próżniowej oraz reaktorów oksydacji asfaltu, powoduje powstawanie lotnych związków o charakterze nienasyconym – olefin oraz związków aromatycznych, tj. związki z grupy BTEX, aromatyczne związki azotu (pirydyna), a także lotne związki siarki (siarkowodór, merkaptany, tiofen). W wyniku ich utleniania gorącym powietrzem podczas oksydacji asfaltów, powstają inne lotne związki m.in. ketony, tioketony, aldehydy, kwasy karboksylowe. Część z powstałych LZO jest usuwana z reaktora oksydacji wraz z gorącym powietrzem, reszta LZO pozostaje rozpuszczona w asfalcie i może być uwalniana do atmosfery podczas ekspedycji asfaltu cysternami samochodowymi lub kolejowymi, ale przede wszystkim podczas wykorzystywania gorącej masy bitumicznej do budowy nawierzchni drogowej [6, 7, 9]. Stąd konieczna jest procedura kontroli ilości generowanych LZO w asfalcie oraz identyfikacji poszczególnych związków chemicznych. Do analizy próbek asfaltów w zakresie lotnych związków organicznych w warunkach laboratoryjnych, można zastosować technikę analizy fazy nadpowierzchniowej (ang. *headspace analysis*).

W pracy przedstawiono wyniki badań, w zakresie identyfikacji i porównania zawartości lotnych związków organicznych, dla czterech próbek

materiałów bitumicznych – pozostałości próżniowej oraz trzech asfaltów utlenionych.



Rys. 2. Schemat procedur analitycznych stosowanych do monitoringu i oceny emisji oparów asfaltu

Fig. 2. A scheme of the analytical procedures used for monitoring and evaluation of the emission of the bitumen fumes

## 2. Część ekperymentalna (*Experimental*)

### **Materiały** (*Materials*)

- Próbkki pozostałości próżniowej oraz asfaltów 35/50, 50/70 i 160/220 otrzymano z Grupy LOTOS S.A.;
- Hel (Linde Gas, Polska) czystości 5,0 N;

### **Aparatura** (*Apparatus*)

- Chromatograf gazowy HP 5890 (Hewlett-Packard, USA) sprzężony ze spektrometrem mas (HP 5972A), z kolumną kapilarną do chromatografii gazowej 60,0 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m DB5ms (Agilent, USA), oprogramowanie Chemstation (Agilent, USA);
- System do dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej Hewlett Packard (USA) Purge & Trap Concentrator, model G1901-60502, pułapka wypełniona 150 mg sorbentu Tenax TA;

### **Metody postępowania** (*Methods*)

#### *Dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej i chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)* *(Dynamic headspace analysis and gas chromatography coupled with mass spectrometry (DHS-GC-MS))*

Próbkę materiału bitumicznego (ok. 100 mg) umieszczono w 15 ml fiołce do analizy fazy nadpowierzchniowej, którą następnie zamknięto kapslem z membraną. Przez membranę wprowadzono dwie kapilary z topionej krzemionki – jedną doprowadzającą gaz (hel) omywający lustro materiału bitumicznego i drugą, którą odbierano gaz z uwalnianymi analitami. Próbkę umieszczono w bloku grzejnym i termostatowano przez 20 minut w temperaturze 200°C. Następnie włączono przepływ gazu, którym wymywano uwalniane z masy bitumicznej anality do pułapki sorpcyjnej utrzymywanej w temperaturze 30°C. Wymywanie prowadzono przez 11 minut. Pułapkę podgrzewano do 260°C, desorpcję analitów z pułapki prowadzono w temperaturze 270°C przez 4 minuty. Desorbat kierowano przy pomocy ogrzewanego połączenia (200°C) z topionej krzemionki (ang. *Fused silica*) bezpośrednio do chromatografu gazowego. Warunki analizy chromatograficznej oraz parametry spektrometru zestawiono poniżej.

- Gaz nośny: Hel, 1,1 ml/min,
- Program temperatury 40°C (5 min.) - narost 5°C/min - 250°C (15 min.),
- Warunki detekcji: GC-MS (tryb SCAN), Temp. linii łączącej GC-MS 310°C, Temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, Tryb SCAN od 34 do 250 m/z.

Dla każdej próbki wykonano trzy analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie widma masowego z wykorzystaniem bibliotek widm

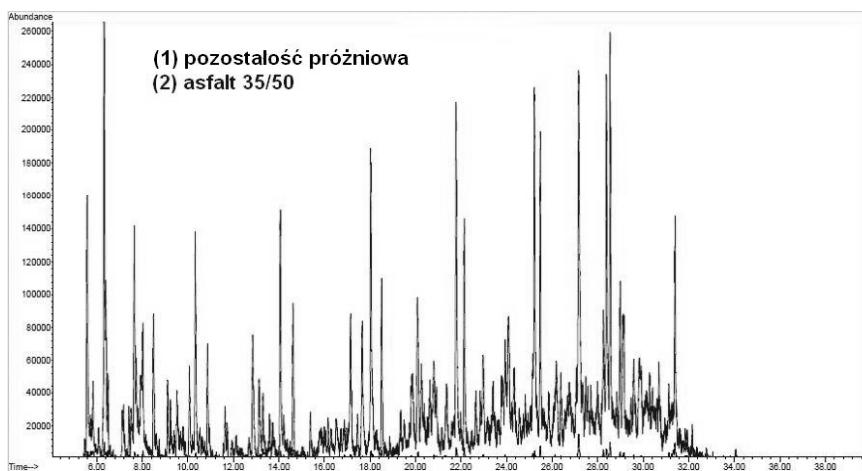
NIST i Wiley. Pole powierzchni pików zidentyfikowanych substancji obliczono dla wybranych jonów – charakterystycznych dla danej substancji.

### 3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

Utlenianie asfaltów drogowych ma na celu zmianę jego właściwości użytkowych, jako lepiscza stosowanego w nawierzchniach produkowanych z mieszanki mineralno asfaltowej. Dzięki utlenianiu pierwotnego surowca jakim jest pozostałość próżniowa uzyskuje się niższą wartość *penetracji* oraz wyższą wartość *temperatury mięknięcia* (PIK). Taki asfalt jest odporniejszy na eksploatację oraz warunki atmosferyczne – polepszają się jego właściwości w porównaniu z pierwotnym surowcem do pracy zarówno w niższych, jak również wyższych temperaturach.

Na poniższym rysunku 1 przedstawiono nałożenie chromatogramów GC-MS dla całkowitego prądu jonowego (TIC) zarejestrowanych dla próbek pozostałości próżniowej oraz najsilniej utlenionego asfaltu 35/50. Z zarejestrowanych chromatogramów wynika, że utleniony asfalt posiada znacznie większą zawartość lotnych związków organicznych. Zastosowane warunki badań pozwoliły na analizę lotnej frakcji w szerokim zakresie lotności związków – najcięższe zidentyfikowane składniki fazy lotnej to węglowodory n-C<sub>12</sub> i n-C<sub>13</sub>.

Porównanie jakościowe wykazało znaczne różnice w składzie fazy lotnej pozostałości próżniowej oraz słabo utlenionego asfaltu 160/220 w porównaniu z asfaltami silnie utlenionymi 50/70 i 35/50. Pozostałość próżniowa posiada niską zawartość lotnych związków organicznych, wśród których zidentyfikowano głównie węglowodory nasycone – alkany i cykloalkany oraz alkeny.



Rys. 3. Nałożenie chromatogramów DHS-GC-MS próbek (1) pozostałości próżniowej i (2) asfaltu drogowego 35/50

Fig. 3. An overlay of DHS-GC-MS chromatograms of (1) vacuum residuum and (2) road bitumen 35/50 samples



**Tabela 1.** Zestawienie zidentyfikowanych LZO oraz porównanie zawartości w czterech próbkach materiałów bitumicznych**Table 1.** Identified VOC and comparison of its content in four samples of bituminous materials

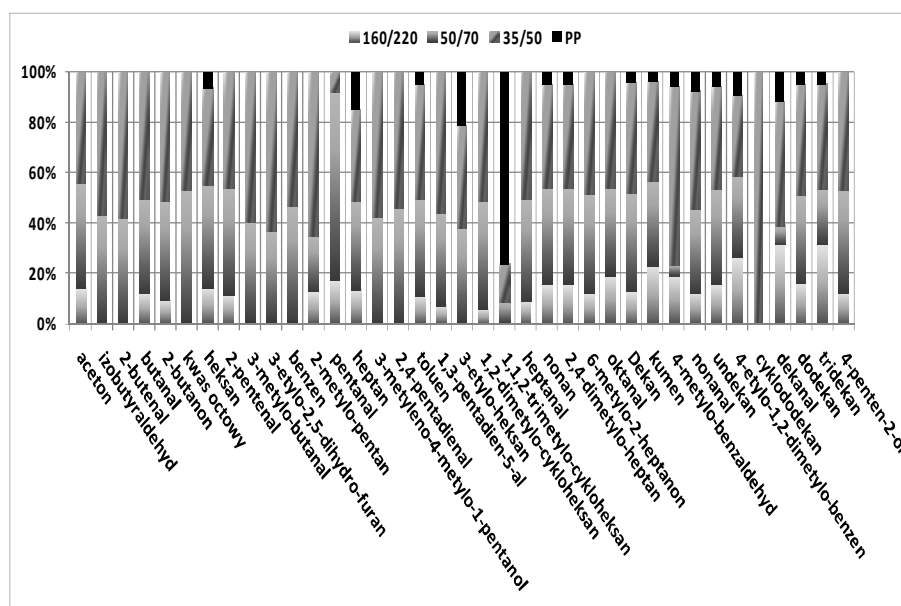
| Związek<br>(Compound)          | 50/70  | 35/50 | 160/220 | Pozostałość<br>próżniowa<br>(vacuum<br>residuum) |
|--------------------------------|--|-------|---------|--|
|                                | Pole powierzchni<br>[umowne jednostki powierzchni u.j.p.]<br>(Area)<br>[conventional area units] |       |         |  |
| aceton                         | 42912  | 45171 | 14450   | 0  |
| izobutyraldehyd                | 867  | 1142  | 0       | 0  |
| 2-butenal                      | 602  | 834   | 0       | 0  |
| butanal                        | 3099   | 4057  | 967     | 0  |
| 2-butanon                      | 1822   | 2349  | 451     | 0  |
| kwasy octowe                   | 9005   | 7939  | 0       | 0  |
| Heksan                         | 2023   | 1923  | 740     | 320  |
| 2-pentenal                     | 2422   | 2648  | 678     | 0  |
| 3-metylo-butanal               | 329  | 480   | 0       | 0  |
| 3-etylo-2,5-dihydro-furan      | 720  | 1238  | 0       | 0  |
| Benzen                         | 2176   | 2469  | 0       | 0  |
| 2-metylo-pentan                | 333  | 975   | 192     | 0  |
| pentanal                       | 1852   | 196   | 429     | 0  |
| heptan                         | 1522   | 1534  | 584     | 655  |
| 3-metyleno-4-metylo-1-pentanol | 367  | 486   | 0       | 0  |
| 2,4-pentadien                  | 2262   | 2621  | 0       | 0  |
| toluen                         | 3305   | 3887  | 963     | 458  |
| 1,3-pentadien-5-ol             | 786  | 1206  | 160     | 0  |
| 3-etylo-heksan                 | 2320   | 2467  | 0       | 1304   |
| 1,2-dimetylo-cykloheksan       | 654  | 761   | 86      | 0  |
| 1,1,2-trimetylo-cykloheksan    | 134  | 236   | 0       | 1177   |
| heptanal                       | 2842   | 3581  | 663     | 0  |
| nonan                          | 1730   | 1854  | 715     | 234  |
| 2,4-dimetylo-heptan            | 1730   | 1854  | 715     | 234  |
| 6-metylo-2-heptanon            | 1957   | 2422  | 604     | 0  |
| oktanal                        | 2102   | 2780  | 1159    | 0  |
| dekan                          | 1953   | 2198  | 640     | 212  |
| kumen                          | 3122   | 3608  | 2142    | 364  |
| 4-metylo-benzaldehyd           | 224  | 3738  | 1027    | 324  |
| nonanal                        | 1739   | 2436  | 650     | 406  |
| undekanal                      | 2366   | 2506  | 981     | 359  |
| 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen    | 18660  | 18184 | 15254   | 5301   |
| cyklododekan                   | 0  | 398   | 0       | 0  |
| dekanal                        | 234  | 1578  | 1022    | 386  |
| dodekan                        | 2762   | 3460  | 1274    | 401  |
| tridekan                       | 1233   | 2339  | 1765    | 263  |
| 4-penten-2-ol                  | 8769   | 10110 | 2746    | 0  |

W asfaltach utlenionych zidentyfikowano szereg związków, których występowanie w asfalcie wynika z częściowego krakingu termicznego pozostawionego

stałości próżniowej oraz utleniania powstałych i obecnych w pozostałości próżniowej olefin. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie zidentyfikowanych lotnych związków organicznych w czterech próbkach materiałów bitumicznych oraz porównanie pól powierzchni pików.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, największą grupę związków powstałych w wyniku krakingu termicznego stanowią związki karbonylowe – aldehydy i ketony. Ich występowanie w oparach asfaltu przyczynia się do większej odorowości, a zatem uciążliwości miejsc emisji oparów dla otoczenia.

W fazie lotnej zidentyfikowano także trzy ważne, punktu widzenia oceny toksyczności oparów asfaltu, związki aromatyczne – benzen, toluen oraz 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen. Benzen zidentyfikowano jedynie w asfaltach silnie utlenionych tj. 35/50 i 50/70, stąd ten związek oprócz konieczności jego monitorowania z powodu potwierdzonej kancerogenności, może być także dobrym wskaźnikiem stopnia krakingu termicznego zachodzącego na etapie oksydacji asfaltów. W identycznych warunkach, wykonano także analizę fazy nadpowierzchniowej pustej zakapslowanej fiolki, co pozwoliło na sprawdzenie sygnału tła. Na chromatogramie fazy gazowej z pustej fiolki nie stwierdzono żadnych lotnych związków. Graficzne podsumowanie powyższej tabeli przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Graficzne porównanie zawartości zidentyfikowanych związków chemicznych w próbkach materiałów bitumicznych. 160/220, 50/70, 25/50 – utleniane asfalty drogowe, PP – pozostałość próżniowa

Fig. 4. A graphical comparison of the content of identified compounds in bituminous materials. 160/220, 50/70, 35/50 – oxidized road bitumen, PP – vacuum residuum



#### 4. Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad składem lotnej frakcji pozostałości próżniowej oraz zmian wywołanych jej utlenianiem w celu uzyskania asfaltów drogowych. Badania wykazały, że zarówno podczas destylacji próżniowej (powstają głównie olefiny i węglowodory aromatyczne, a także siarkowodór), jak i podczas procesu oksydacji (powstają głównie lotne związki tleno-organiczne takie jak alkohole, aldehydy, ketony i kwasy organiczne oraz związki siarko- i azoto-organiczne) ma miejsce kraking termiczny, w wyniku czego powstaje szeroka gama lotnych związków organicznych. Obecność benzenu w fazie lotnej jedynie silnie utlenionych asfaltów 35/50 i 50/70 predysponuje ten związek jako jeden ze wskaźników stopnia krakingu termicznego.

Zastosowanie techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej w opcji przedstawionej w pracy, tj. ciągłe wymywanie lotnych składników uwalnianych z termostowanego gorącego materiału bitumicznego pozwala na uzyskanie szerokiej informacji analitycznej, bez potrzeby wykonywania skomplikowanych, a często także „odczynniki – chłonnych” operacji przygotowania próbki do analizy.

Prezentowana w pracy procedura jest możliwa do pełnej automatyzacji, co jest korzystne z punktu widzenia analityki procesowej realizowanej w laboratoriach przemysłowych.

#### Summary

*The paper presents a results of the research on the composition of volatile fraction of the vacuum residuum and changes made by the oxidation of the residuum, which is used for production of the road bitumen. The research revealed, that during the vacuum distillation (a olefins and aromatic hydrocarbons and hydrogen sulfide are formed) as well as during the oxidation process (mostly the oxygen-containing volatile organic compounds i.e. aldehydes, ketones and carboxylic acids, sulfur- and nitrogen-containing VOCs are formed) the thermal cracking takes place. That results in formation of wide variety of volatile organic compounds. The presence of benzene only in the volatile phase of strong oxidized bitumen i.e. 35/50 and 50/70 predispose this compound to be an good indicator of the thermal cracking rate.*

*The use of dynamic headspace technique in the type described in the paper i.e. continuous purging of volatiles emitted form thermostated hot bituminous bulk allows to achieve wide analytical information, without the need of using of the sophisticated, and often also reagent-consuming, procedures of sample preparation.*

*Presented procedure can be fully automated, what is preferable for process analytics made in industrial laboratories.*

## 5. Podziękowania (Acknowledgements)

Praca realizowana dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego Nr N N209 761740.

Praca współfinansowana przez Unie Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn. „InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów”, II edycja.

## Literatura (Literature)

1. G. Boczkaj, M. Kamiński, Problem emisji oparów podczas ekspedycji materiałów bitumicznych oraz budowy dróg asfaltowych, *A bitumen fumes emmission during expedition of the bitumen materials and road paving*, Jakość powietrza a jakość życia **1**(2011)23.
2. I. Burstyn, H. Kromhout, C. Johansen, S. Langard, T. Kauppinen, J. Shaham, G. Ferro, P. Boffetta, *Bladder cancer incidence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons among asphalt pavers*, Ann. Occup. Hyg., **1**(2000)43.
3. J. Wang, D.M. Lewis, V. Castranova, D.G. Frazer, T. Goldsmith, S. Tomblyn, J. Simpson, S. Stone, A. Afshari, P.D. Siegel, *Characterization of asphalt fume composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow LC/Quadrupole time of flight MS*, Anal. Chem., **73**(2001)3691.
4. P.R. Heikkila, V. Vaananen, M. Hameila, K. Linnainmaa, *Mutagenicity of bitumen and asphalt fumes*, Toxicology in Vitro, **17**(2003)403.
5. E. Gilgenast, G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen*, Anal. Bioanal. Chem. **401** (2011)1059.
6. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi w analityce lotnych związków siarki i azotu*, Camera Separatoria **3**(2011)51.
7. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Badania korelacji retencji z właściwościami fizykochemicznymi wybranych grup organicznych związków siarki w podziałowej chromatografii gazowej*, Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania **2**(2010)29.
8. G. Boczkaj, E. Gilgenast, P. Nowicka, A. Przyjazny, M. Kamiński., *Procedura przygotowania próbki do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w produktach technicznych. I. Produkty z destylacji próżniowej ropy naftowej*, Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania **2**(2010)38.
9. G. Boczkaj, M. Gołębiowski, M. Kamiński, P. Stepnowski, *Identyfikacja lotnych składników ścieków z instalacji oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS)*, Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania **2**(2010) 130.