

刘丽芬, 张晓文, 李密, 等. 两种螯合剂单独和复合浸提土壤重金属效果的研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 75-79.

LIU Li-fen, ZHANG Xiao-wen, LI Mi, et al. Extraction of heavy metals from polluted soil by Na₂EDTA and STPP [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 75-79.

两种螯合剂单独和复合浸提土壤重金属效果的研究

刘丽芬¹, 张晓文^{2*}, 李密², 唐东山², 姚娅², 彭莹²

(1.南华大学城市建设学院, 湖南 衡阳 421001; 2.南华大学放射性三废处理与处置重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要:为揭示土壤重金属的浸出规律,采用振荡浸提方法,研究了三聚磷酸钠(STPP)和乙二胺四乙酸钠(Na₂EDTA)对土壤中Pb、Cd和Cu的浸出效果,重点考察混合液浓度、振荡时间、pH对土壤重金属浸出率的影响,并比较浸提前后重金属的存在形态。结果表明:Na₂EDTA和STPP均能将土壤中重金属离子浸出,其中STPP的浸出能力较小;浸提剂浓度为5 mmol·L⁻¹时,混合液对Pb、Cd和Cu的浸出率均高于同浓度的Na₂EDTA、STPP单独浸提的浸出率;当浸提剂浓度大于10 mmol·L⁻¹时,混合液对Pb、Cu的浸出率低于同浓度的Na₂EDTA、STPP单独浸提的浸出率;混合浸提剂对重金属的浸出率随pH的升高有所降低,浓度为10 mmol·L⁻¹、振动时间为2 h较为适宜;混合浸提剂主要浸出酸可交换态、还原态、氧化态的重金属,能较大幅度地降低土壤中重金属的含量。

关键词:三聚磷酸钠;Na₂EDTA;铅;镉;铜;复合浸提

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)01-0075-05 doi:10.11654/jaes.2016.01.010

Extraction of heavy metals from polluted soil by Na₂EDTA and STPP

LIU Li-fen¹, ZHANG Xiao-wen^{2*}, LI Mi², TANG Dong-shan², YAO Ya², PENG Ying²

(1.College of Urban Construction, University of South China, Hengyang 421001, China; 2.Key Laboratory of Radioactive Waste Treatment and Disposal, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Remediation of heavy metal polluted soils is critical to ensuring food and ecological security. In this study, the performance of sodium phosphate(STPP) and ethylenediamine sodium oxalate(Na₂EDTA) alone and in combination on Pb, Cd and Cu extraction from soil was examined by batch extraction method. The effects of extractant concentration, reaction time and pH on the extraction efficiencies of heavy metals were also investigated. The changes of heavy metal fractions in soil before and after extraction were determined. Results indicated that both Na₂EDTA and STPP had positive effects on extraction of heavy metal ions from polluted soil. The extraction capacity of heavy metals was lower for STPP than Na₂EDTA, but was higher for combined extractant than single extractants at 5 mmol·L⁻¹. However, the Pb and Cu extraction efficiencies were lower for combined than single extractants at concentration over 10 mmol·L⁻¹. Raising pH decreased the extraction efficiency of combined extractant. The optimum extraction efficiency for combined extractant was found to be 5 mmol·L⁻¹ of mixture concentration and 2 h vibration. The combined extractant reduced soil heavy metals through removing acid-exchangeable, reductable, and oxidizable fractions of heavy metals.

Keywords: STPP; Na₂EDTA; lead; cadmium; copper; combined extraction

我国的土壤环境污染形势日趋严重,以南方重金属矿区的土壤环境尤为突出。重金属的开采/冶炼过

收稿日期:2015-07-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51074093);青年科学基金项目(51404141)

作者简介:刘丽芬(1990—),女,湖南娄底人,硕士研究生,从事土壤重金属控制研究。E-mail:liulifen1225@163.com

*通信作者:张晓文 E-mail:shawn_zhang@sina.com

程以及其后产生的重金属尾矿、矿渣都会造成土壤重金属污染。土壤中的重金属可以直接对地表水、地下水、空气造成污染^[1],更为严重的是土壤重金属污染具有长期性、滞后性等特点,可以通过多种途径进入食物链累积放大,严重影响人类健康,威胁人类的生命安全^[2-3]。根据调查,在我国南方的一些矿区,重金属污染较严重,甚至超过了国家三级质量标准。化

学浸提修复被认为是一项高效、彻底治理土壤重金属污染的技术^[4]。目前常用的浸提剂有无机酸^[5]、螯合剂^[5-7]、表面活性剂^[8]、盐^[9-10]等。研究表明无机酸、螯合剂、表面活性剂等对重金属的浸出效果存在较大的差异,因此应当针对不同污染程度的土壤采用适用的浸提剂。

EDTA能与大多数有毒重金属相互作用,形成稳定的络合物^[11],但不易被降解,其产生的环境风险可能会持续很长时间^[12]。三聚磷酸钠(STPP)是一种无机助洗剂,被广泛应用于轻工、日化、食品加工等领域^[13]。有学者从环境友好的角度,采用EDTA与另一种提取剂复合修复污染土壤,达到减少EDTA用量的目的。邓红侠等^[14]研究表明,EDTA浓度为0.5、1.0 mmol·L⁻¹时与不同质量浓度皂昔复合振荡淋洗Cu、Pb时表现为协同作用,对Pb的协同作用尤为明显;EDTA浓度大于5.0 mmol·L⁻¹时,与不同质量浓度皂昔复合淋洗Cu、Pb则表现为拮抗作用。Chaiyaraksa等^[15]采用0.1 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₅和0.01 mol·L⁻¹ Na₂EDTA混合淋洗镉污染的土壤和污泥,结果表明Na₂S₂O₅和Na₂EDTA复合作用对土壤中可交换态镉的去除率高达93%。目前关于STPP修复污染土壤中重金属的报道较少,将STPP与Na₂EDTA复合用于土壤修复的研究更加少见。

本研究对比两种螯合剂STPP、Na₂EDTA及其混合溶液对重金属严重污染土壤中Pb、Cd和Cu的浸出效果,同时探讨混合液浓度、振荡时间、pH等对浸出效果的影响及不同浓度浸提液对重金属形态的影响,旨在探讨STPP和Na₂EDTA复合浸提污染土壤中重金属的可行性,试图为受多种重金属严重污染的土壤修复提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 土壤和土壤分析

实验土壤采自衡阳市水口山某铅锌冶炼厂附近(500 m内)常年用于种植蔬菜的农家菜地。采集0~20 cm表层土壤,经风干、研磨、过2 mm筛后装瓶备用。称取0.3 g土壤样品于聚四氟乙烯消解罐中,加少许去离子水湿润,加入7 mL浓HNO₃、2 mL HF后置于微波消解仪(MARS6)中,待完全消解后,赶酸,冷却,移入50 mL容量瓶中定容。采用原子吸收分光光度计(PE-900H)测定铅、镉和铜的浓度。土壤性质如下:pH6.1,有机质含量2.33%,铅1 115.58 mg·kg⁻¹,镉25.05 mg·kg⁻¹,铜121.22 mg·kg⁻¹。

1.2 试剂与仪器

试剂:三聚磷酸钠(STPP)、Na₂EDTA购自上海埃彼化学试剂有限公司,分析纯。醋酸、盐酸羟胺、双氧水、醋酸铵、硝酸、氢氟酸等,均为分析纯。

仪器:原子吸收分光光度计PE-900H(美国PE公司);微波消解仪MARS6(美国CEM公司);电热鼓风干燥箱101-2AB(上海洪纪仪器设备有限公司);高速台式离心机TGL-10C(上海安亭);数显恒温水浴锅HH-6D(上海市百典仪器厂);电子天平BSA224S(德国Sartorius)。

1.3 试验设计

1.3.1 浸提试验

以下所有实验均重复三次。

(1)单独浸提:分别配制5、10、20、40、80 mmol·L⁻¹5个浓度的STPP和Na₂EDTA,称取5.000 0 g污染土壤于250 mL锥形瓶中,分别加入50 mL上述溶液,保持固液比1:10,以160 r·min⁻¹振荡2 h,然后以5200 r·min⁻¹离心15 min。取上清液,用0.45 μm的微孔滤膜过滤,用原子吸收分光光度计测定滤液中Pb、Cd和Cu的浓度。

(2)复合浸提:将配置好的上述两种溶液按体积比1:1混合作为复合浸提液,称取5.000 0 g污染土壤于250 mL锥形瓶中,分别加入50 mL复合浸提液,按上述方法操作,用原子吸收分光光度计测定滤液中Pb、Cd和Cu的浓度。

1.3.2 浸提条件影响试验

(1)混合液pH值对浸出效果的影响:称取5.000 0 g污染土壤于250 mL锥形瓶中,加入50 mL 5 mmol·L⁻¹(实验结果表明此时两种试剂协同作用较适宜)的混合液,分别用0.1 mol·L⁻¹的HCl和NaOH调节pH值至4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0,后续操作同上,采用原子吸收光分光光度计测定上清液中Pb、Cd和Cu的浓度。

(2)振荡时间对复合浸出效果的影响:称取5.000 0 g污染土壤于250 mL锥形瓶中,加入50 mL 5 mmol·L⁻¹的混合液,保持固液比1:10,置于振荡器上,以160 r·min⁻¹分别振荡1、2、3、4、5、6 h后测定溶液中Pb、Cd和Cu的浓度。

1.3.3 浸出百分率的计算

$$\text{浸出百分率} = \frac{\text{重金属的浸出量}}{\text{土壤重金属总量}} \times 100\%$$

$$Q=CV \quad (2)$$

式中:Q为浸出液中Pb、Cd和Cu的浸出量,mg;C为

浸出液中 Pb、Cd 和 Cu 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为浸出液的体积, L 。

1.4 重金属形态分析

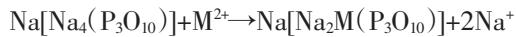
将不同浓度混合液处理 2 h 后的土壤样品风干,称取 1.000 0 g,采用改进的 BCR 法^[16]进行形态分析。每个样品进行三次平行处理。

2 结果与分析

2.1 STPP、Na₂EDTA 单一浸提液对 Pb、Cd 和 Cu 的浸出效果

Na₂EDTA 单独浸提污染土壤中重金属,浓度低于 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Pb、Cd 和 Cu 的浸出率随浸提液浓度的增加大幅提高,浓度大于 20 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Pb、Cd 和 Cu 的浸出率基本保持稳定(图 1)。Na₂EDTA 与三种重金属形成络合物的稳定常数依次为 Cu>Pb>Cd,在水溶液中络合物稳定常数大者先络合^[17]。土壤中重金属的浸出效果受土壤金属离子的形态等多种因素影响,使得浸出率表现为 Pb>Cd>Cu,与稳定常数大小顺序不一致。Pb 的浸出效果最好,最大浸出率为 78.20%,Cu 的浸出效果最差,最大浸出率为 33.73%。这是由于土壤中酸溶态和还原态的 Pb 所占比例较大(图 4)所致。

STPP 也能与金属离子形成络合物,络合过程为:



STPP 与金属离子形成的络合物稳定常数比 Na₂EDTA 小,络合能力较 Na₂EDTA 弱。STPP 对污染土壤中 Pb、Cd 和 Cu 浸出率的变化趋势与 Na₂EDTA 大致相同,STPP 对 Pb、Cd 和 Cu 的最大浸提百分率分别为 17.5%、38.2% 和 9.6%。当 STPP 浓度达到 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,土壤中 Pb、Cu 的浸出率基本不变。与 Na₂EDTA 不同的是,浓度达到 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后 STPP 对 Cd 的浸出率呈缓慢上升的趋势。

2.2 STPP 和 Na₂EDTA 混合液对 Pb、Cd 和 Cu 的浸出效果

EDTA 被认为是浸出金属离子最有效的螯合剂,但其不易被生物降解,会对环境造成二次污染,STPP 是一种优异的无机螯合剂兼阴离子表面活性剂,将二者复合可综合两种浸提剂的优点,只用较少量的 Na₂EDTA 就能达到较好的浸出效果。从图 1 可以看出:混合液浓度为 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对 Pb、Cd 和 Cu 的浸出率分别为 56.66%、60.88% 和 19.58%,均大于单一浸提剂的浸出效果,此时两种浸提剂表现为协同增容的作用。主要是因为 STPP 对金属离子有一定的螯

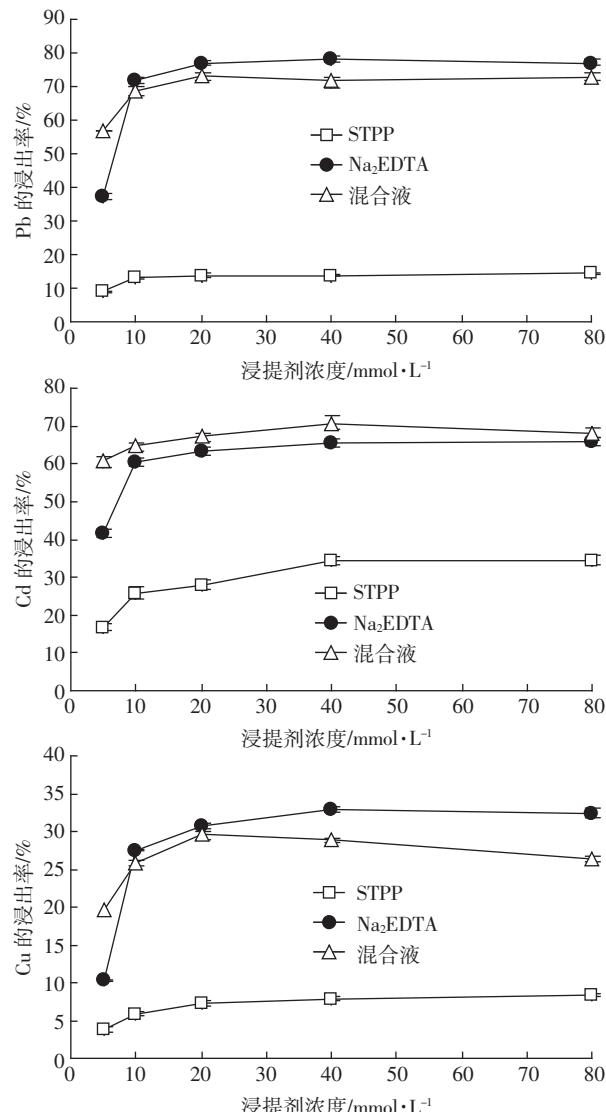


图 1 两种螯合剂单独和复合浸提对土壤 Pb、Cd、Cu 的浸出率
Figure 1 Extraction efficiency of Pb, Cd, Cu from soil by STPP, Na₂EDTA and their combination

合作用,STPP 呈碱性能调节溶液 pH,使溶液 pH 值上升,而混合液呈中性时最适合 Na₂EDTA 与金属离子形成螯合物^[18]。当混合液浓度大于 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对 Pb、Cd 和 Cu 的最大浸出率分别为 70.9%、68.5% 和 25.5%,小于 Na₂EDTA 单独浸提 Pb、Cu 的浸出率,表现为拮抗作用。此时,STPP 对 Na₂EDTA 浸提土壤重金属有抑制作用,因为随着阴离子表面活性剂浓度的增加,胶束会变得越来越大,其与金属离子结合后会产生沉淀^[4]。

2.3 pH 值对浸出效果的影响

pH 值是影响浸出效果的一个重要因素,图 2 所示,当 pH 值为 4~5 时,混合液对重金属的浸出率最大。随着 H⁺浓度增加,土壤颗粒表面质子化而带正

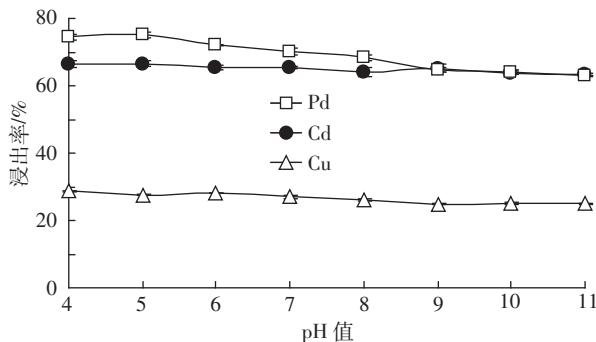


图 2 pH 值对浸出效率的影响

Figure 2 Effects of pH values on metal extraction efficiencies

电,降低了对阳离子的吸附力从而使阳离子(重金属)得到解吸^[19]。碱性条件下,金属离子会形成氢氧化物沉淀析出从而不易被螯合。 Na_2EDTA 和 STPP 混合液对重金属的浸提率随 pH 的升高而下降,尤其对 Pb 的浸出影响较大。

2.4 振荡时间对浸出效果的影响

振荡作用时间是影响浸出率的重要因素之一, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合液对污染土壤中 Pb、Cd 和 Cu 的浸出效果随振荡时间的变化情况见图 3。土壤中 Pb、Cd 和 Cu 的浸出率先随振荡时间的增加而显著增加,1 h 后

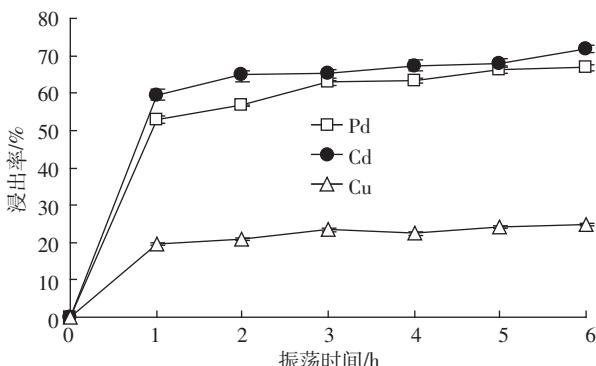


图 3 振荡时间对浸出率的影响

Figure 3 Effects of oscillating time on metal extraction efficiencies

变化已不明显。在最初的 1 h 内浸出 Pb、Cd 和 Cu 的浓度分别达到 59.00 、 1.49 、 $2.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。浸出时间从 1 h 延长到 6 h, 金属离子浓度变化不大, 说明时间不是影响浸提率的最主要因素。浸出 Pb 的浓度远大于 Cd 和 Cu, 主要因为污染土壤中 Pb 的含量远大于 Cd 和 Cu, 土壤中初始重金属离子浓度也是影响重金属离子解吸和迁移的重要因素之一^[20]。

2.5 重金属形态分析

改进的 BCR 法将土壤中重金属分为四种形态(酸溶态、还原态、氧化态、残渣态), 不同形态的重金属具有不同的迁移能力和生物可利用性^[21]。图 4 为处理前后重金属的形态变化。处理前 Pb 以还原态(70.62%)为主, 其次是酸可交换态(15.24%)和残渣态(12.05%), 氧化态(2.06%)的含量最少。Cd 以酸可交换态(38.04%)为主, 还原态(23.96%)、氧化态(22.02%)、残渣态(16.00%)相对较少。Cu 则以还原态(36.91%)和残渣态(37.70%)的形式存在, 其次为酸可交换态(12.37%)和氧化态(13.02%)。浸提后 Pb 和 Cu 主要以还原态和残渣态的形式存在, Cd 主要为残渣态。

如图 6 所示, 经处理后 Pb 的形态变化明显, 混合液浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 还原态降低 45.63%, 其次为酸溶态 9.68%。随着混合液浓度的增加还原态最大降低量可达 61.58%, 残渣态和氧化态随混合液浓度的增加无明显变化, 表明混合液可以显著减少还原态和酸溶态的 Pb, 极大地降低土壤中 Pb 的活性及其对土壤的污染。STPP 与 Na_2EDTA 的共同作用也能很大程度改变 Cd 的形态, 混合液浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 酸溶态、还原态和氧化态分别减少 28.94%、17.00% 和 13.16%, 导致土壤中 Cd 的有效性发生变化, 减轻了 Cd 的污染。STPP 和 Na_2EDTA 的共同作用对 Cu 的影响最小, 残渣态的 Cu 随混合液浓度的增加反而增加, 说明有少量其他形态的 Cu 变为残渣态。原土中残渣

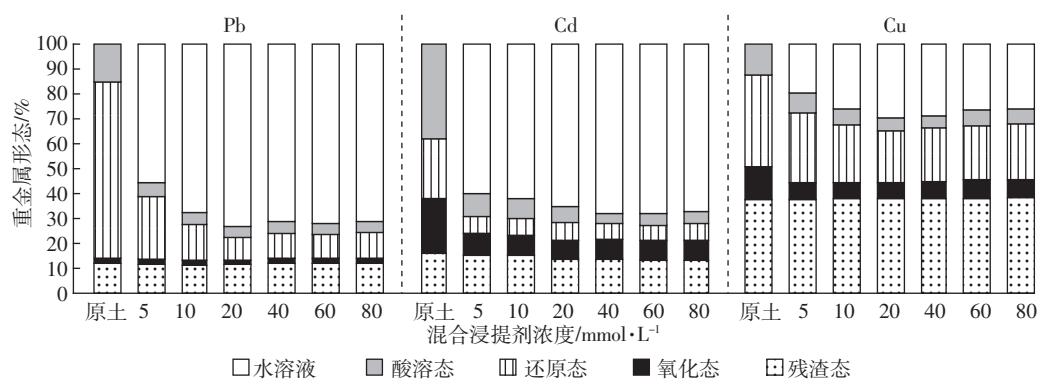


图 4 土壤中重金属形态随混合物浓度的变化趋势

Figure 4 Fractions of heavy metals in soil as influenced by extractant concentrations

态的 Cu 占总量的 37.70%，且残渣态的 Cu 不易被浸提，直接影响混合液对 Cu 的浸出率。

混合液浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时，土壤中各种形态的重金属快速降低。当浓度大于 10 mmol·L⁻¹ 时，各个形态的百分比随浓度的变化幅度较小，表明混合液浓度较大时，浓度对重金属形态的影响不明显。

3 结论

(1) Na₂EDTA 是浸出土壤金属离子最有效的螯合剂之一，浸出效率高。STPP 对土壤重金属的浸出效果较差，不适合单独用于浸出上述重金属污染的土壤。Na₂EDTA 对 Pb 的浸出效果好于 Cd 和 Cu，STPP 对 Cd 的浸出效果最好。

(2) STPP 与 Na₂EDTA 联合用于浸出土壤中的重金属，浓度较低时 STPP 能够促进 Na₂EDTA 对重金属的浸出，随着浓度的增加，STPP 会抑制 Na₂EDTA 对土壤中重金属的浸出。两种螯合剂的联合作用对重金属的浸出率随着混合液浓度、时间的增加而增加，随 pH 值的增加而降低。

(3) 两种螯合剂联合作用能有效浸出酸可交换态、还原态、氧化态的重金属，但混合液浓度较大时，浓度对重金属形态的影响不明显。

参考文献：

- [1] Conte P, Agretto A, Spaccini R, et al. Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 135(3):515–522.
- [2] 周永章, 宋书巧, 杨志军, 等. 河流沿岸土壤对上游矿山及矿山开发的环境地球化学响应[J]. 地质通报, 2005, 24(10/11):945–951.
ZHOU Yong-zhang, SONG Shu-qiao, YANG Zhi-jun, et al. Environmental geochemical response of soils along banks of a river to mines and mining activity in the upper reaches of the river[J]. *Geological Bulletin of China*, 2005, 24(10/11):945–951.
- [3] 刘春阳, 张宇峰, 滕洁. 土壤中重金属污染的研究进展[J]. 污染防治技术, 2006, 19(4):42–45.
LIU Chun-yang, ZHANG Yu-feng, TENG Jie. Advances on pollution soils by heavy metal[J]. *Pollution Control Technology*, 2006, 19(4):42–45.
- [4] 刘霞, 王建涛, 张萌, 等. 融合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染土壤的浸提修复[J]. 环境科学, 2013, 34(4):1590–1597.
LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, et al. Remediation of Cu-Pb-contaminated Loess Soil by leaching with chelating agent and biosurfactant[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4):1590–1597.
- [5] Metka U, Domen L. EDTA and HCl leaching of calcareous and acidic soils polluted with potentially toxic metals: Remediation efficiency and soil impact[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(6):718–724.
- [6] Voglar D, Lestan D. Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215/216:32–39.
- [7] David V, Domen L. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(1):76–82.
- [8] Mulligan C N. Environmental application for biosurfactants[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 133(2):183–198.
- [9] Makino T, Takano H, Kamiya T, et al. Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification[J]. *Chemosphere*, 2007, 70(6):1035–1043.
- [10] Makino T, Kazuo S, Sakurai Y, et al. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(1):2–10.
- [11] Dermont G, Bergeron M, Mercier G, et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1):1–31.
- [12] Hauser L, Tandy S, Schulin R, et al. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17):6819–6824.
- [13] 榆嘉. 三聚磷酸钠的性能和应用[J]. 四川丝绸, 1996, 64(4):39–41.
RONG Jia. Properties and applications of sodium phosphate[J]. *Sichuan Silk*, 1996, 64(4):39–41.
- [14] 邓红侠, 李珍, 杨亚莉, 等. 皂苷与 EDTA 复合淋洗污染土壤中 Cu、Pb 的效果研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, 34(3):461–470.
DENG Hong-xia, LI Zhen, YANG Ya-li, et al. Leaching of copper and lead in contaminated Lou soil with combined saponin and EDTA [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(3):461–470.
- [15] Chaiyaraksa C, Sriwiriyapuphan N. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of Na₂S₂O₃ and Na₂EDTA[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11):1129–1135.
- [16] Sutherland R A, Tack F M G. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure[J]. *Advances in Environmental Research*, 2002, 8(2):37–50.
- [17] Eligenir A, Mohamedm A, Fievet P, et al. Reusing chelating agents to wash metal-contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, 1(3):448–452.
- [18] 可欣, 张昀, 李培军, 等. 利用乙二胺四乙酸浸提修复重金属污染的土壤及其动力学[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3):601–606.
KE Xin, ZHANG Yun, LI Pei-jun, et al. Heavy metals removal and its kinetics in contaminated soil under effects of EDTA washing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(3):601–606.
- [19] Peters R W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66(1/2):151–210.
- [20] 陈春乐, 王果, 王珺玮. 3 种中性盐与 HCl 复合浸提剂对 Cd 污染土壤浸提效果研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5):205–210.
CHEN Chun-le, WANG Guo, WANG Jun-wei. Leaching effect of three composite neutral salt solutions with hydrochloride acid on removing Cd from a Cd-contaminated soil[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(5):205–210.
- [21] Anju M, Banerjee D K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(11):1393–1402.