

ESPECIACION QUIMICA DE ZINC Y CADMIO EN SUELOS DE CULTIVO

V. Cala, A. M. Alvarez, R. Vigil de la Villa y M. Gasca

*Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid. 28049-Madrid.*

RESUMEN

Se estudian las diversas formas químicas de zinc y cadmio en 21 muestras de suelos de cultivo de la Vega del río Manzanares al sur de la provincia de Madrid, mediante la aplicación de técnicas de extracción química secuencial en cinco fases: soluble y/o de cambio, asociadas a carbonatos y/o extraíbles a pH 5, asociadas a oxihidróxidos de hierro y manganeso, asociadas a materia orgánica y fracción residual.

La caracterización química y mineralógica de la fracción arcilla de los suelos del área de estudio define claramente dos zonas. Dichas zonas muestran una diferencia de asociación de zinc y cadmio a las distintas fases sólidas de estos suelos. Se observa una tendencia de asociación de zinc a los oxihidróxidos de hierro pobremente cristalinos, que adquiere mayor importancia en una de las zonas. El cadmio aparece, en general, en formas poco lábiles en estos suelos, incluido principalmente en la fracción residual, apreciándose una tendencia de asociación secundaria de este elemento hacia la fase carbonatada.

Palabras clave: Metales pesados. Especiación. Extracción secuencial. Zinc. Cadmio.

SUMMARY

CHEMICAL SPECIATION OF ZINC AND CADMIUM IN CULTIVATED SOILS

The various chemical forms of Zn and Cd in 21 soil samples belonging to a cultivated area along the river Manzanares plain, to the south of the province of Madrid, were studied through the application of a five phase sequential chemical extraction procedure.

The mineralogical and chemical characterization of the clay fraction, clearly define two zones which also showed a different association of these elements with the solid soil phase. The tendency of Zn to associate with the amorphous iron oxides is noted. Cadmium generally appears as forms more strongly held, probably occluded in the mineral crystalline lattices; it shows a secondary association tendency towards the carbonated phase.

Key words: Heavy metals. Speciation. Sequential extraction. Zinc. Cadmium.

INTRODUCCION

Los metales pesados pueden estar presentes en los suelos en diferentes formas químicas y aparecen asociadas a diversos componentes de los mismos, tanto de naturaleza mineral como orgánica.

Es precisamente esta heterogeneidad, junto con la incompleta comprensión de los procesos físico-químicos asociados con la movilidad de los metales pesados en los suelo y sus interacciones en la interfase disolución del suelo-raíz, la que plantea serios problemas a la hora de intentar establecer un procedimiento analítico adecuado que evalúe la disponibilidad de estos metales por las plantas.

Una dificultad adicional en este tipo de estudios, aparece cuando se efectúa en suelos agrícolas sometidos a diversos factores no siempre conocidos, que pueden afectar tanto

a las propiedades intrínsecas de los suelos como a los contenidos y formas de los metales pesados en los mismos por aplicación de fertilizantes (Chaudrhy and Loneragan, 1970), pesticidas (Jones and Jarvis, 1981), aguas y lodos residuales (Quinn and Syers, 1978; Davis and Coker, 1979; El Bassan and Tietjean, 1979; Purves, 1979; Brown and Thomas, 1983).

Con el presente trabajo se pretende contribuir al conocimiento del grado de disponibilidad potencial hacia las plantas de dos metales pesados, zinc y cadmio, en suelos de la Vega del río Manzanares. Para ello, se aplica un procedimiento de extracción secuencial química capaz de identificar y cuantificar las asociaciones entre dichos elementos y los principales constituyentes minerales y orgánicos del suelo.

MATERIAL Y METODOS

La zona de estudio está ubicada en la Vega del río Manzanares, al sur de Madrid, ocupando una extensión aproximada de unos 20 km², dentro de los límites marcados por las hojas geológicas (escala 1:50.000) números 559 (Madrid) y 582 (Getafe).

Esta zona se caracteriza por una importante antropización, dada la proximidad de zonas industriales y la utilización desde antiguo de estos suelos aluviales con fines agrícolas. Hay una gran variedad de huertas que están expuestas a la influencia de diversos agentes contaminantes y

poseen distintas características geoquímicas dado que sus suelos, situados en el aluvial del río, presentan influencias de coluvionamientos procedentes de formaciones geológicas próximas (arcillas, margas, yesos, carbonatos...) (Fig. 1).

Se tomaron 21 muestras superficiales de suelos (0-15 cm) cuya ubicación aparece en la figura 1. Las muestras 1 a 11 corresponden a suelos de huertas próximas a la estación depuradora de la China, presentando como característica común el riego con aguas de muy bajo nivel de depuración. Las muestras 12 a 19

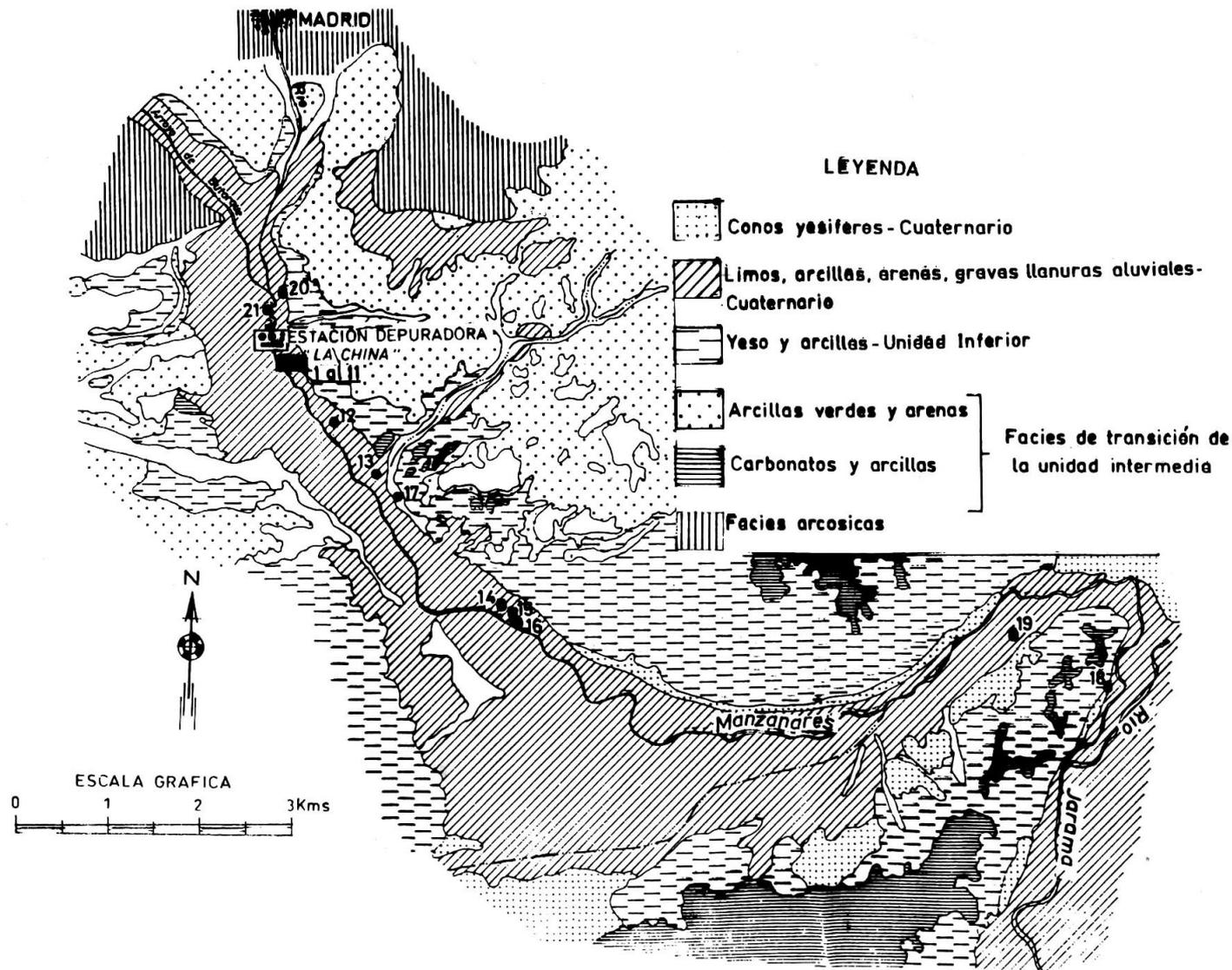


FIG. 1.—Localización de muestras.

se tomaron en huertas a lo largo del río Manzanares, hasta su confluencia con el río Jarama. Las muestras número 20 y 21 pertenecen a huertas cercanas al polígono industrial de Villaverde y próximas a la autopista M-30.

En estos suelos se realizaron las siguientes determinaciones analíticas: pH en agua y en KCl N (relación suelo-solución 1:2,5), conductividad eléctrica (relación suelo-solución 1:5), análisis mecánico (método Boyoucos), carbonatos mediante neutralización ácida, capacidad de cambio total (Soil Conservation Service, 1972), óxidos de hierro y manganeso amorfos y libres (Duchaufour

and Souchier, 1966). Se realizó la caracterización de los minerales de la fracción arcilla mediante difracción de rayos X.

El fraccionamiento de zinc y cadmio se efectuó mediante un procedimiento de extracción secuencial en cinco fases, basado en el método propuesto por Tessier *et al.* (1979), partiendo de 2 g de muestra, con las condiciones experimentales que se resumen en la Tabla 1.

En todos los casos, los contenidos de zinc y cadmio, así como de hierro y manganeso se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

El marcado carácter antrópico de estos suelos dificulta su estudio. A grandes rasgos, las características edáficas, expuestas en la Tabla 2, permiten diferenciar dos grandes zonas (Tabla 3): la zona A que comprende las muestras 1 a 11, caracterizadas por presentar los menores valores de pH, de conductividad eléctrica y arcilla, con escasa a nula presencia de carbonatos, y contenidos altos de arena y mayores valores de capacidad de cambio que los suelos de la zona B. La zona B, muestras 13 a 19, ofrecen una gran heterogeneidad en algunos parámetros (conductividad, carbonatos, capacidad total de cambio...) debido fundamentalmente a la influencia de los materiales evaporíticos del entorno sobre algunos de sus suelos.

El análisis mineralógico de la fracción arcilla confirma las diferencias entre ambas zonas. La zona A apare-

ce caracterizada por esmectitas (45 %), illita (45 %) y caolinita (10 %). En la zona B destaca la ausencia o muy bajos contenidos en esmectita, contenidos en illita superiores al 80 % y de caolinita de 10 a 15 %. Las muestras 12, 20 y 21 presentan una mineralogía de la fracción arcilla similar a los suelos de la zona A.

Los contenidos en óxidos de hierro y manganeso, en estado amorfo y libre, tanto en fracción $< 2 \text{ mm}$ como $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ (Tabla 4), caracterizan los suelos de la zona A como aquella que presenta muy altos contenidos en óxidos de hierro en estado amorfo, que, según Cavallaro and McBride (1984), pueden ofrecer importantes superficies de adsorción catiónica incluso a los pH de estos suelos.

Los resultados del fraccionamiento de zinc y cadmio en los suelos de la zona aparecen en las Tablas 5 y

TABLA 1

Procedimiento analítico de extracción secuencial.

FRACCION	SOLUCION	mL SOLUCION EXTRACTANTE	CONDICIONES
I. Soluble y de cambio	Mg Cl ₂ M (pH: 7)	16	Agitación 30 minutos
II. Asociada a carbonatos y/o extraí- ble pH 5	NaOAc / HOAc (pH: 5)	16	Agitación 5 horas
III. Asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn	NH ₄ OH.HCl 0.04 M en HOAc 25 %	40	Baño agua 6 horas
IV. Asociada a materia orgánica.	a) HNO ₃ 0.02 M + H ₂ O ₂ 30 %	6-10	Baño agua 2 horas
	b) H ₂ O ₂ 30 %	6	Baño agua 3 horas
	c) NH ₄ OAc 3.2 M en HNO ₃ 20 %	10	Agitación 30 minutos
V. Residual	HF conc. - HClO ₄ conc.		

TABLA 2

pH; conductividad eléctrica ($dS m^{-1}$); materia orgánica, arcilla, limo y arena, carbonatos ($CO_3^{=}$); capacidad total de cambio (T) $cmol_c kg^{-1}$

Muestra	pH (H ₂ O)	pH KCl	C. E.	% M. O.	% Arcilla	% Limo	% Arena	% CO ₃ ⁼	T	
Zona A	1	6.5	6.0	0.21	4.2	8.1	13.1	78.2	<1	48.0
	2	6.7	6.1	0.16	3.4	10.7	9.0	80.2	<1	59.9
	3	6.7	5.9	0.12	2.9	8.7	7.1	84.2	<1	42.7
	4	6.6	5.9	0.16	3.6	7.7	10.1	82.2	<1	47.4
	5	6.0	5.3	0.14	2.7	7.3	9.9	82.8	<1	38.8
	6	5.8	4.9	0.13	2.6	7.3	9.9	82.8	<1	26.2
	7	6.3	5.6	0.24	2.6	5.3	14.5	80.2	<1	24.0
	8	6.1	5.0	0.69	2.4	7.3	7.6	85.2	<1	24.0
	9	6.0	5.1	0.20	2.3	6.6	7.6	85.9	<1	19.7
	10	6.8	6.0	0.13	2.5	8.2	13.7	78.1	<1	31.4
	11	6.7	6.0	0.13	2.8	8.2	10.7	81.1	<1	30.2
Zona B	12	7.3	6.8	1.70	4.5	28.6	14.2	57.2	4.8	21.2
	13	7.9	6.9	0.26	2.7	39.0	10.7	50.3	7.5	16.5
	14	7.5	6.8	0.24	2.7	44.0	13.2	42.8	6.1	40.9
	15	7.5	6.9	0.24	3.2	44.0	3.2	52.8	7.2	51.3
	16	7.7	6.9	0.26	2.9	40.4	13.2	46.4	6.1	17.7
	17	7.6	6.9	0.26	2.7	35.4	13.2	51.4	6.7	31.5
	18	7.3	7.0	1.45	5.5	29.0	12.3	58.7	24.2	18.4
	19	7.9	7.2	0.42	2.6	34.0	8.2	57.8	20.8	11.1
	20	6.7	5.8	0.23	5.3	44.0	7.3	48.7	2.9	40.9
	21	6.5	5.9	0.22	0.8	20.4	10.7	68.9	1.5	11.1

TABLA 3
Características edáficas. Medias por zonas.

	Zona A (1 - 11)			Zona B (13 - 19)		
	\bar{X}	D. S.	C. V.	\bar{X}	D. S.	C. V. (%)
pH H ₂ O.	6.4	± 0.4	56	7.6	± 0.3	3
pH KCl	5.6	± 0.5	8	6.9	± 0.2	2
C. E.	0.20	± 0.16	78	0.45	± 0.45	100
CO ₃ ⁼	—	—	—	11.2	± 7.8	69
M. O.	2.9	± 0.6	20	3.2	± 1.0	33
Arcilla.	7.8	± 1.4	18	38.0	± 5.5	15
Limo.	10.3	± 2.5	25	10.6	± 3.7	35
Arena	81.9	± 2.6	3	51.5	± 5.7	11
T	35.7	± 12.7	35	27.6	± 15.4	56

TABLA 4

Contenidos en hierro y manganeso total, óxidos de Fe y Mn amorfos y libres (%) en fracciones < 2 mm y < 2 μm. Medias aritméticas por zonas.

	Fracción < 2 mm			
	Zona A		Zona B	
		C. V. (%)		C. V. (%)
Fe ₂ O ₃ (total) . . .	1.48 ± 0.30	20	3.41 ± 1.17	34
Fe ₂ O ₃ (am)	0.42 ± 0.08	19	0.13 ± 0.05	38
Fe ₂ O ₃ (libre) . . .	0.62 ± 0.15	24	0.85 ± 0.45	53
MnO ₂ (total) . . .	0.027 ± 0.000	0	0.095 ± 0.019	21
MnO ₂ (am)	0.019 ± 0.000	0	0.096 ± 0.008	23
MnO ₂ (libre) . . .	0.024 ± 0.000	0	0.051 ± 0.011	24

	Fracción < 2 μm			
	Zona A		Zona B	
Fe ₂ O ₃ (total) . . .	5.60 ± 1.60	29	6.60 ± 1.30	20
Fe ₂ O ₃ (am)	1.04 ± 0.54	52	0.44 ± 0.15	34
Fe ₂ O ₃ (libre) . . .	2.00 ± 0.27	14	2.25 ± 0.62	28
MnO ₂ (total) . . .	0.108 ± 0.035	32	0.117 ± 0.021	18
MnO ₂ (am)	0.063 ± 0.019	31	0.062 ± 0.028	46
MnO ₂ (libre) . . .	0.079 ± 0.030	39	0.066 ± 0.019	30

TABLA 5

Contenidos de Zn y Cd en las distintas fracciones (I: soluble y/o de cambio a pH 7; II: asociada a carbonatos y/o extraíble a pH 5; III: asociada a oxihidróxidos de Fe y Mn; IV: asociada a materia orgánica; V: fracción residual) ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Número Muestra	I		II		III		IV		V	
	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	Cd
1	2.1	0.08	42.2	0.48	254	0.43	76	0.44	142	2.3
2	3.3	0.08	55.4	0.52	268	0.33	107	0.01	173	2.9
3	5.8	0.08	78.4	0.56	360	0.43	157	0.17	141	3.4
4	6.4	0.08	81.4	0.74	313	0.43	101	0.44	145	3.7
5	14.0	0.22	47.5	0.48	236	0.22	59	0.17	81	1.8
Zona A 6	27.1	0.17	61.5	0.61	220	0.43	61	0.35	126	1.5
7	11.7	0.04	114.0	0.65	261	0.43	83	0.17	111	1.6
8	24.3	0.22	48.8	0.69	212	0.54	62	0.17	96	1.7
9	51.6	0.48	263.0	0.53	240	0.40	178	0.32	68	1.8
10	13.9	0.37	99.7	0.64	252	0.53	93	0.32	79	1.7
11	8.9	0.43	82.2	0.64	231	0.67	76	0.32	72	1.5
12	0.5	0.37	13.4	0.59	140	0.27	88	0.43	57	2.8
13	0.5	0.27	17.8	0.80	72	0.67	25	0.53	149	2.5
14	8.1	0.43	173.5	0.85	295	0.53	96	0.53	139	2.4
15	0.9	0.32	22.1	1.01	111	0.93	25	0.53	113	3.6
Zona B 16	0.6	0.32	41.5	0.80	173	0.53	87	0.64	141	2.4
17	0.4	0.11	19.8	0.64	56	0.93	107	0.64	122	2.4
18	0.6	0.21	14.6	0.80	76	1.73	18	0.53	142	2.6
19	0.2	0.27	30.5	1.01	124	0.93	73	0.64	71	1.6
20	0.8	0.21	13.3	0.53	111	0.67	35	0.53	181	1.8
21	1.7	0.21	18.8	0.43	60	0.01	27	0.53	52	1.7

TABLA 6

Contenidos de Zn y Cd en las distintas fracciones (Medias por zonas).

	Zona A		Zona B	
		C. V. (%)		C. V. (%)
Zn I	15.4 ± 14.3	94	1.6 ± 2.9	176
Zn II	88.6 ± 62.2	70	45.7 ± 57.1	125
Zn III	258.8 ± 43.2	17	130.0 ± 82.9	64
Zn IV	95.7 ± 39.1	41	61.6 ± 37.9	61
Zn V	112.2 ± 35.5	32	125.3 ± 27.0	21
Cd I	0.20 ± 0.16	76	0.27 ± 0.10	36
Cd II	0.59 ± 0.08	14	0.84 ± 0.13	15
Cd III	0.44 ± 0.12	26	0.89 ± 0.41	46
Cd IV	0.26 ± 0.13	51	0.58 ± 0.05	10
Cd V	2.17 ± 0.80	37	2.50 ± 0.58	23

6. Se aprecia una tendencia de asociación preferente del zinc a la fracción III (oxihidróxidos de hierro y manganeso) lo que está de acuerdo con lo observado por diversos autores (Harrison *et al.*, 1981; Kabata Pendias and Pendias, 1984; Caballero and McBride, 1984). Este fraccionamiento confirma una vez más una cierta diferencia entre zonas, ya que mientras en la zona A la fracción III aparece como aquella en que el zinc tiene una mayor tendencia de asociación, probablemente mediante adsorciones sobre la superficie de estos óxidos metálicos, en la zona B los mayores contenidos de zinc en las distintas fases sólidas del suelo parecen repartirse entre la citada fracción III y la fracción residual (V) que está constituida principalmente por los metales albergados en las redes cristalinas de silicatos, y por tanto no fácilmente liberables a la solución del suelo.

Dada la importancia que los oxihidróxidos de hierro y manganeso parecen mostrar sobre la asociación preferente de zinc en estos suelos, se calcularon los coeficientes de correlación entre los contenidos de zinc extraídos en esta fracción y los de hierro y manganeso en forma de óxidos amorfos y libres, tanto en la fracción < 2 mm como en la fracción < 2 μ m (Tabla 7). Los resultados indican que en estos suelos existe una afinidad del zinc hacia la fase de óxidos de hierro más pobremente cristalizados.

Con respecto al cadmio, se aprecia una asociación preferente en todos los suelos a la fracción (V) residual, lo que está de acuerdo con Tessier *et al.* (1979); Cruz *et al.* (1986). La tendencia de asociación en segundo lugar para la zona A reside en la fracción II (asociada a carbonatos y/o extraíble a pH 5), lo cual, dada la casi total ausencia de carbonatos en

TABLA 7

Coefficientes de correlación entre contenidos de Zn extraídos en la fracción III y contenido en óxidos de hierro y manganeso amorfos y libres.

	Zn - Ox. Fe (am)	Zn - Ox. Fe (libre)	Zn - Ox. Mn (am)	Zn - Ox. Mn (libre)
Fracción < 2 mm	r = 0.790 (*)	r = 0.200 NS	r = -0.195 NS	r = -0.150 NS
Fracción < 2 μm	r = 0.766 (*)	r = 0.307 NS	r = 0.158 NS	r = 0.120 NS

(*) Significativos a $P < 0.001$.

NS: No significativos.

esta zona (Tabla 2), indicaría que se trata de formas de cadmio asociadas a otras fases de los suelos extraíbles por el NaOAc/HOAc a pH 5, dado que este reactivo, como indican Tessier *et al.* (1979) citando a otros autores, tiene capacidad de disolver parcialmente óxidos de hierro y manganeso y por tanto parte de las fracciones de metales asociados a estos componentes del suelo.

El cadmio, en los suelos de la zona B, presenta una tendencia hacia formas de mayor labilidad, ya que los contenidos de este metal son superiores en las fracciones I a IV, ambas inclusive, mientras que las formas más retenidas (ocuidas en redes de silicatos, fracción V), son menores (Tabla 6), mostrando una mayor tendencia de asociación con las fracciones II y III, hecho que está de acuerdo con diversos autores (Harrison *et al.*, 1981; Soon and Bates, 1982; Kabata Pendias and Pendias, 1984; Cruz *et al.*, 1986).

Las correlaciones más significativas (a nivel $P < 0.001$), entre los contenidos de cadmio extraídos en las distintas fracciones y las diversas características edáficas estudiadas, aparecen precisamente entre las correspondientes a las fracciones II y III y los contenidos en carbonatos ($r = 0.654$, $r = 0.810$, respectivamente). Este hecho parece evidenciar una falta de especificidad en el método analítico empleado, puesto de manifiesto por otros autores, entre ellos, Msaky *et al.* (1986), ya que, al menos teóricamente, es la fracción II y no la III la que define las formas metálicas asociadas a la fase de carbonatos (Tessier *et al.*, 1979; Hong and Forstner, 1983). Una posible explicación a este hecho ra-

dicaría en los altos contenidos en carbonatos de algunos suelos (Tabla 2), que pueden reaccionar con el reactivo empleado en la extracción de la fracción II (NaOAc/HOAc pH 5) impidiendo la perfecta extracción del cadmio asociado a esta fracción.

CONCLUSIONES

La forma química de zinc predominante en estos suelos es la asociada a la fase de oxihidróxidos de hierro con menor grado de cristalinidad.

Los suelos regados con aguas residuales, de bajo nivel de depuración (zona A), presentan contenidos en zinc asimilables por la planta, mayores que el resto de los suelos estudiados (zona B).

El cadmio aparece principalmente ocluido en redes de silicatos, con una tendencia de asociación secundaria hacia la fracción carbonatada y/o extraíble a pH 5. Se aprecian deficiencias en el método analítico relativas a la caracterización de las formas de este metal asociadas a la fase carbonatada propiamente dicha.

BIBLIOGRAFIA

- BROWN, K. W. and THOMAS, J. C., 1983. The movement of metals applied to soils in sewage effluent. *Water, Air, Soil Pollution*, 19: 43-54.
- CAVALLARO, N. and McBRIDE, M. B., 1984. Zn and Cu sorption and fixation by an Acid Soil Clay: Effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 1050-1054.
- CHAUDRHRY, F. M. and LONERAGAN, J. F., 1970. Effects of N, Cu and Zn fertilizers on the copper and zinc nutrition of wheat plants. *Austral. J. Agric. Res.*, 21: 88-95.
- CRUZ, R., SANCHIDRIAN, J. R. and CALA, V., 1986. Distribución de Pb, Cd, Cu y Cr entre distintas fases sólidas en algunos tipos de suelos. *An. Edafol. Agrobiol.*, 45: 613-630.
- DAVIS, R. D. and COKER, E. C., 1979. Cadmium in sewage used as fertilizer: a review of agricultural effects. *Int. Conf. Management & Control of Heavy Metals in the Environment*, 553-556. London.
- DUCHAUFOR, P. and SOUCHIER, B., 1966. Note sur one méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer dans les sols. *Sci. du Sol*, 1: 17-31.
- EL BASSAN, N. and TIETJEAN, C., 1979. Long-term studies on application of urban waste of heavy metals input and crop ecology. *Int. Conf. Management & Control of Heavy Metals in the Environment*. 521-556. London.
- HARRISON, R. M., DUNCAN, R. and LAXEN, T., 1981. Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in the street dusts and roadside soils. *Env. Sci. Tech.*, 15: 1378-1382.
- HONG, Y. T. and FORSTHER, U., 1983. Speciation of heavy metals in Yellow river sediments. *Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, 2: 872-875. Heidelberg.
- JONES, L. H. P. and JARVIS, S. C., 1981. The fate of heavy metals. *The Chemistry of Soil Process*. John Wiley & Sons Eds. New York.

- KABATA PENDIAS, A. and PENDIAS, H., 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Florida.
- MSAKY, J. J., BERMOND, A., BOURGEOIS, S. and CALVET, R., 1986. Etude des associations entre le Cu et le Zn et les constituants du sol pour différentes procédures d'extraction. XIII Congress of Int. Soc. Soil Sci., 2: 399-400. Hamburgo.
- PURVES, D., 1979. Trace element contamination of soils from sewage sludge applications. Int. Conf. Management & Control of Heavy Metals in the Environment, 485-488. London.
- QUINN, B. F. and SYERS, J. K., 1978. Surface irrigation of pasture with treated sewage effluent. New Zealand J. Agric. Res., 21: 435-442.
- SOIL CONSERVATION SERVICE, 1972. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. U. S. Department of Agriculture.
- SOON, Y. K. and BATES, T. G., 1982. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indicators of their availability to plants. J. Soil Sci., 33: 477-488.
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C. and BISSON, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51: 844-850.

Recibido: 23-5-91.

Aceptado: 10-1-92.