



11. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

„**DOCENT DR MILENA DALMACIJA**“

zajedno sa

1. PROLEĆNOM ŠKOLOM UNAPREĐENIH TRETMANA
OTPADNIH VODA - **SMARTWATERTWIN**

KNJIGA RADOVA

01-04.04.2024.

Novi Sad



Organizatori



Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet



**Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu
životne sredine**

Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



SmartWaterTwin HE Project



**Podrška Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku
delatnost AP Vojvodine, RS**



KNJIGA RADOVA

IZDAVAČ

GLAVNI UREDNIK

11. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine
„Docent dr Milena Dalmacija“
Prirodno-matematički fakultet, UNS
dr Đurđa Kerkez, dr Dunja Rađenović,
dr Dragana Tomašević Pilipović

CIP - Katalogizacija u publikaciji

Библиотеке Матице српске, Нови Сад

502.17(082)

МЕМОРИЈАЛНИ научни skup из заштите животне средине "Доцент др Милена Далмација" (11 ; 2024 ; Нови Сад)

Knjiga radova [Elektronski izvor] / 11. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija" zajedno sa 1. prolećnom školom unapređenih tretmana otpadnih voda - SmartWaterTwin, 01. - 04. 04. 2024, Novi Sad ; [glavni urednik Đurđa Kerkez, Dunja Rađenović, Dragana Tomašević Pilipović]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2024. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tiraž 100. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7031-664-5

1. Пролећна школа унапређених третмана отпадних вода - SmartWaterTwin (1 ; 2024 ; Нови Сад)
а) Животна средина -- Заштита -- Зборници

COBISS.SR-ID 141598729



Naučni odbor:

- dr Miladin Gligorić, redovni profesor u penziji, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- dr Jasmina Agbaba, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Srđan Rončević, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragan Radnović, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dušan Mrđa, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Milena Bečelić-Tomin, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Miljana Prica, redovna profesorka, FTN, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Snežana Maletić, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dejan Krčmar, redovni profesor PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Tubić, redovna profesorka PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vladimir Beškoski, redovni profesor, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu
- dr Nataša Đurišić Mladenović, vanredna profesorka, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Organizacioni odbor:

- dr Đurđa Kerkez, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Anita Leovac Mačerak, docentkinja, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vesna Pešić, docentkinja PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Slijepčević, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Duduković, asistentkinja sa doktoratom, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dunja Rađenović, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jasmina Nikić, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Tijana Marjanović, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jovana Pešić, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Slaven Tenodi, asistent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- Nada Popsavin, stručna saradnica za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

Sadržaj



Sekcija: Voda (V)

V-1. Nataša Đurišić-Mladenović, Igor Antić, Jelena Živančev: *Konvencionalni i napredni analitički pristupi pri određivanju prisustva organskih mikropolutanata u uzorcima iz životne sredine (Predavanje po pozivu - Laureati)*

V-2. Tajana Simetić: *Degradacija organskih zagađujućih materija u vodi: poređenje UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻- i UV/H₂SO₅- procesa (Predavanje po pozivu - Laureati)*

V-3. Katarina Tošić, Sara Mijaković, Anđela Mitrović Rajić, Jasmina Grbović Novaković, Nenad Filipović, Vladimir Rajić, Bojana Paskaš Mamula: *Primena ultrazvučnog tretmana u poboljšanju sorpcionih svojstava prirodne rude pirofilit*

V-4. Dragana Lukić, Vesna Vasić, Nenad Popov, Ivana Čabarkapa: *Biosorpcija teških metala ljušturama invazivnih rakova *faxonius limosus*: efikasnost i potencijal*

V-5. Nebojša Vasiljević, Sanja Panić, Mirjana Petronijević, Slavko Smiljanić, Zoran Petrović, Jelena Živančev, Nataša Đurišić-Mladenović: *Mogućnosti primene katalizatora na bazi hidrouglja za aktivaciju persulfata u cilju eliminacije organskih mikropolutanata - kratki pregled*

V-6. Milica Mišić, Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić: *Modelovanje disperzije azotnih jedinjenja u površinskim vodama prilikom akcidentnih situacija*

V-7. Ivana Jevtić, Sandra Jakšić: *Primena direktne fotolize za uklanjanje mikotoksina iz vodene sredine*

V-8. Marija Šobić, Mirjana Petronijević, Sanja Panić, Nataša Đurišić-Mladenović: *Uklanjanje farmaceutski aktivnih jedinjenja iz vode primenom imobilisane lakaze*

V-9. Nataša Sarap, Marija Janković, Stefana Dejković: *Zaštita životne sredine - značaj monitoringa radioaktivnosti*

V-10. Marija Janković, Nataša Sarap, Bojan Janković, Ivana Jelić, Milica Ćurčić, Stefana Dejković, Maja Rajković, Marija Šljivić-Ivanović: *Značaj merenja tricijuma u vodenom matriksu*

Sekcija: Sediment (S)

S-1. Vladimir Beškoski: *(Bio)razgradnja "večnih hemikalija"- izazov per- i polifluorovanih jedinjenja (Predavanje po pozivu - Laureati)*

S-2. Anđelić M., Slijepčević N., Rađenović D., Tenodi S., Krčmar D., Pejin Đ., Tomašević Pilipović D: *Potencijal fosfogipsa za stabilizaciju/solidifikaciju rečnog sedimenta*

S-3. Panta Krstić: *Sediment kao građevinski materijal*

Sekcija: Vazduh (Vaz)

Vaz-1. Danka Kostadinović, Marina Jovanović, Vukman Bakić: *Uticaj zelenog krova na koncentraciju suspendovanih čestica i azot dioksida (Predavanje po pozivu - Laureati)*

Vaz-2. Nenad Popov, Milica Živkov Baloš, Sandra Jakšić, Miloš Pelić, Nataša Varga, Stefan Đorđievski, Srđan Rončević: *Skladištenje ugljen-dioksida primenom tehnike ubrzane karbonizacije*

Vaz-3. Maja Rajković, Ivana Jelić, Marija Janković, Marija Šljivić-Ivanović: *Softverski alati za procenu koncentracija zagađujućih materija u vazduhu poreklom iz saobraćaja*

Vaz-4. Isidora Lazić, Sofija Forkapić, Jovana Knežević Radić, Jan Hansman, Danijel Velimirović: *Poređenje metoda merenja radona u boravišnom prostoru na teritoriji Novog Sada*

Sekcija: Otpad (O)

O-1. Teodora Cvanić: *Primena vodenog sistema micelarne ekstrakcije za izolovanje bioaktivnih jedinjenja iz kore rogate dinje*

O-2. Jelena Dimitrijević, Sanja Jevtić, Marija Koprivica, Aleksandar Marinković, Marija Simić, Jelena Petrović: *Imobilisana otpadna ovsena slama kao efikasan adsorbent jona bakra*

O-3. Tijana Adamov, Mladenka Novaković, Ivana Mihajlović, Maja Petrović: *Procena potencijala kontaminacije procednih voda selektovanih deponija komunalnog otpada u AP Vojvodina*

Sekcija: Održivi razvoj (OR)

OR-1. Anđela Mitrović Rajić, Katarina Tošić, Sara Mijaković, Sanja Milošević Govedarović, Ana Vujačić Nikezić, Bojana Paskaš Mamula, Jasmina Grbović Novaković: *Mehanohemijska i termička modifikacija pirofilita za primenu u elektrohemijskim senzorima i membranama (Predavanje po pozivu - Laureati)*

OR-2. Milica Ćurčić, Jelena Dinić, Slavko Dimović: *Očuvanje životne sredine i resursa kao nacionalni interes Republike Srbije*

Sekcija: Zemljište (Z)

Z-1. Dušan Rakić, Zita Šereš, Igor Antić, Maja Buljovčić, Jelena Živančev, Nataša Đurišić-Mladenović: *Ispitivanje efikasnosti ekstrakcione metode za analizu zemljišta na prisustvo zagađujućih supstanci koje izazivaju zabrinutost*

BIOSORPCIJA TEŠKIH METALA LJUŠTURAMA INVAZIVNIH RAKOVA *FAXONIUS LIMOSUS*: EFIKASNOST I POTENCIJAL

Dragana Lukić¹, Vesna Vasić¹, Nenad Popov², Ivana Čabarkapa³

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija,
dkukic@uns.ac.rs

²Naučni institut za veterinarstvo "Novi Sad", Rumenački put 20, Novi Sad, Srbija

³Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija

Izvod

Faxonius limosus se smatra najrasprostranjenijom invazivnom vrstom raka koji predstavlja pretnju za autohtone vrste rakova širom Evrope, zbog čega je potrebno sprečiti njegovo širenje u rečnim tokovima. Jedan od održivih načina prevencije je izlovljavanje i iskorišćenje mesa i ljuštura rakova u skladu sa principima cirkularne ekonomije. Meso rakova ima visoku nutritivnu vrednost zbog čega se može iskoristi za dobijanje prehrambenih proizvoda, dok se ljuštura, koja nastaje kao otpad iz ovih procesa, može primeniti u tretmanu otpadnih voda sa povišenom koncentracijom jona teških metala. U ovom radu je ispitan potencijal primene sirovih i kuvanih ljuštura rakova *Faxonius limosus* kao biosorbenata za uklanjanje jona bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma iz jednokomponentnih rastvora. Preliminarni rezultati su pokazali da je kapacitet adsorpcije za jone cinka i kadmijuma značajno veći u odnosu na jone bakra, dok se hrom vrlo slabo vezuje za ove ljuštore. Efikasnost vezivanja cinka i kadmijuma je vrlo visoka, preko 90%. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije. Razdvajanje ljuštura pojedinih delova oklopa rakova (ljuštore tela, glave i klješta) takođe nije pokazalo razlike u efikasnosti adsorpcije jona cinka i kadmijuma.

Ključne reči: invazivni rakovi, *Faxonius limosus*, ljuštore, biosorpcija, teški metali.

Uvod

Rečni rak *Faxonius limosus* je autohtona vrsta raka Severne Amerike kojom su rečni tokovi u Evropi prvi put naseljeni krajem 19. veka u Poljskoj, a do danas je pronađen u više od 20 evropskih zemalja. Na području Republike Srbije otkriven je 2002. godine u reci Dunav u okolini Apatina (1, 2). Ova vrsta aktivno migrira, opstaje u vodama sa salinitetom do 10%, brže se reprodukuje, agresivnija je od autohtonih evropskih vrsta i toleranatnija na promene uslova okoline. Osim toga, prenosilac je gljivice *Aphanomyces astaci* koja izaziva račju kugu koja je pogubna za autohtone vrste rakova (1). *Faxonius limosus* se smatra najrasprostranjenijom nautohtonom vrstom raka i uvršten je na listu invazivnih stranih vrsta (IAS) koje izazivaju zabrinutost u EU (2).

Zbog pretnje koju predstavlja autohtonim rakovima, potrebno je vršiti monitoring i prevenciju širenja u rečnim tokovima. Jedan od održivih načina na koji se to može postići je iskorišćenje mesa i ljuštura ovih rakova nakon izlovljavanja. Meso rakova ima visok sadržaj proteina, nizak sadržaj masti i bogato je omega-3 masnim kiselinama (2), zbog čega bi meso *Faxonius limosus* moglo da se primeni za dobijanje proizvoda za ljudsku ishranu i hrane za životinje. Ljuštore rakova koje bi zaostajale kao otpad mogle bi imati primenu u obradi otpadnih voda kao adsorbent za uklanjanje jona teških metala.

Prisustvo teških metala u vodama u prirodi u povišenim koncentracijama predstavlja značajan ekološki problem zbog njihove toksičnosti, ali i perzistentnosti i bioakumulacije, usled čega mogu dospeti u lanac ishrane. Najčešće potiču iz industrijskih procesa, a u prirodu dospevaju ispuštanjem neprečišćenih otpadnih voda. Konvencionalne metode za uklanjanje ovih polutanata iz otpadnih voda uključuju hemijsko taloženje, jonsku izmenu, membransku filtraciju i adsorpciju aktivnim ugljem, ali su ove metode često skupe i podrazumevaju generisanje otpadnih tokova sa visokom koncentracijom jona teških metala (3, 4). Kako bi se prevazišli neki od nedostataka konvencionalnih metoda, decenijama se ispituju različiti biološki materijali kao potencijalni biosorbenti zbog mogućnosti vezivanja metala, desorpcije i ponovne upotrebe (3). Kao jedan od efikasnih biosorbenata pokazale su se ljuštore rakova koje u svom sastavu sadrže hitin, CaCO_3 , proteine i lipide, a nastaju u velikim količinama kao otpad iz prehrambene industrije (5).

U ovom radu ispitana je mogućnost primene ljuštura invazivnih rakova *Faxonius limosus* za uklanjanje jona bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma iz jednokomponentnih rastvora. Ljuštore su primenjene kao sirove i kuvane (u zavisnosti od tretmana koji je neophodan za pripremu prehrambenih proizvoda). Takođe je ispitana i efikasnost adsorpcije ljušturama pojedinih delova oklopa rakova (ljuštore tela, glave i klješta).

Eksperimentalni deo

Biosorbent

Sakupljanje jedinki invazivnog raka vrste *Faxonius limosus* sprovedeno je dužinom toka Dunava na potezu Begeč - Sremski Karlovci. Sirove ljuštore su nakon odvajanja mesa osušene na sobnoj temperaturi i samlevene u laboratorijskom mlinu, dok su kuvane odvojene od mesa nakon kuvanja rakova i takođe osušene i samlevene u laboratorijskom mlinu. Obe vrste ljuštura su prosejane, a u ogleđima je korišćena frakcija manja od 0,5 mm.

Ogledi šaržne adsorpcije

Rastvori teških metala početne koncentracije oko 50 mg/l pripremani su iz sledećih soli: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a u ovim rastvorima pH je podešen rastvorom azotne kiseline (1:1) na 4, 5, 5 i 2, respektivno.

Postupci šaržne adsorpcije izvedeni su na sobnoj temperaturi mešanjem 5 g/l biosorbenta sa rastvorima teških metala na mehaničkoj tresilici IKA KS 260. Nakon 24 h kontakta, ljuštore rakova su odvojene filtracijom kroz membrane MN 85/70 BF sa otvorima pora 0,45 μm . U filtratima su određene preostale koncentracije jona bakra, cinka i kadmijuma metodom ISO 17294-2:2023 koja se zasniva na ICP-MS analizi ICP-MS (Agilent 7700x ICP-MS) (6), dok je šestovalentni hrom određivan oksido-redukcionom titracijom (7).

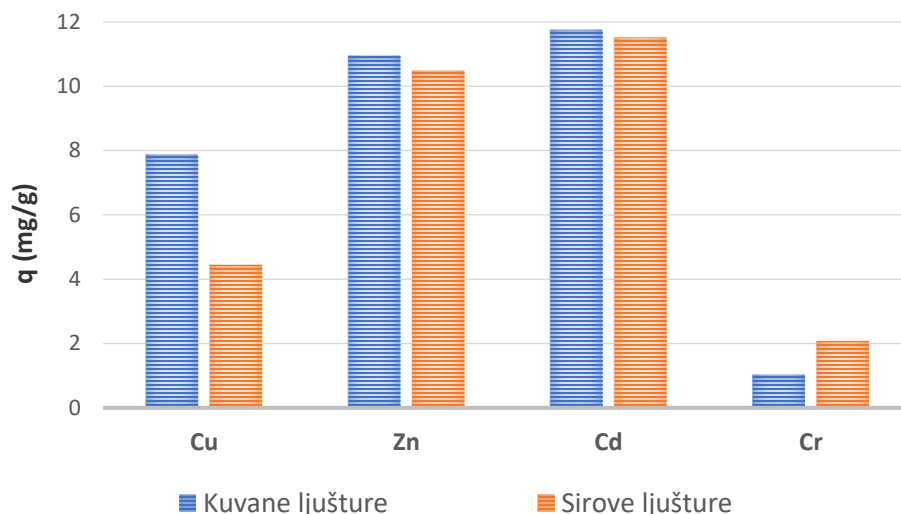
Adsorpcioni kapacitet biosorbenata je izračunat na osnovu vrednosti koncentracija jona teških metala u rastvorima pre i posle adsorpcije:

$$q = (C_0 - C) / m$$

gde je q kapacitet adsorpcije (mg/g), C_0 i C početna i rezidualna koncentracija jona metala, a m masa adsorbenta (g/l).

Rezultati i diskusija

Mogućnost vezivanja jona teških metala iz jednokomponentnih rastvora kuvanim i sirovim ljušturama rakova je ispitana za jone bakra, cinka, kadmijuma i šestovalentnog hroma (slika 1).



Slika 1. Kapacitet adsorpcije jona teških metala ljušturama rakova

Rezultati su pokazali da sirove ljušture rakova imaju značajno veći adsorpcioni kapacitet za vezivanje jona kadmijuma i cinka (10,5 i 11,5 mg/g, respektivno) u odnosu na bakar (4,4 mg/g), a posebno hrom (2,1 mg/g), i to bez obzira na prethodni tretman biosorbenta. Zheng i sar. (8) su ispitivali vezivanje jona cinka i kadmijuma kuvanim ljušturama raka tretiranim hlorovodoničnom kiselinom pri čemu su dostignuti kapaciteti od 115 mg/g i 58 mg/g. An i sar. (9) su utvrdili da vrednosti adsorpcionog kapaciteta kuvanih ljuštura rakova za različite jone metala ima sledeći redosled: Cd > Pb > Cr > Cu, te da je veći za jone Pb, Cd i Cr u odnosu na kapacitet katjonske jonoizmenjivačke smole, zeolita, granulovanog i aktivnog uglja u prahu, a efikasnost se kretala između 93 i 100%.

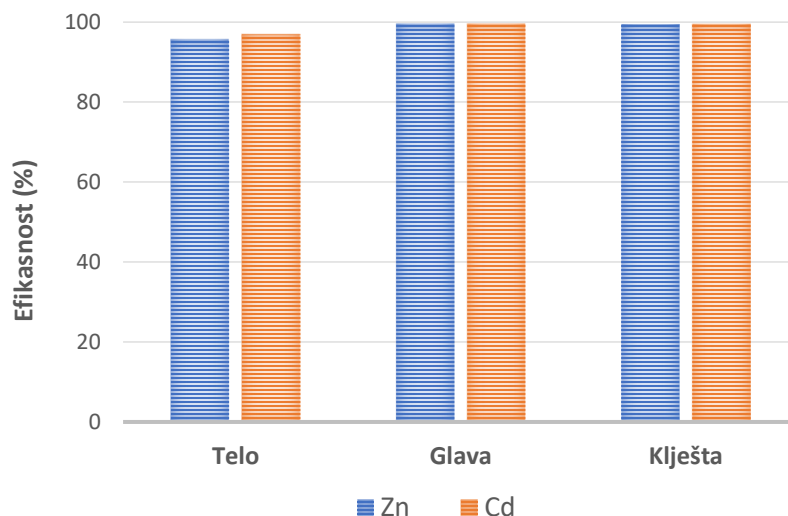
Ako se zasebno posmatra uklanjanje ovih jona kuvanim i sirovim ljušturama, primećuje se sličan trend u usvajanju jona metala i neznatno veći kapacitet kuvanim ljušturama. Takođe je i vrlo mala razlika u kapacitetu vezivanja jona kadmijuma u odnosu na jone cinka (bez obzira na predtretman biosorbenta). Kako se ove razlike mogu smatrati i greškom merenja, može se reći da ljušture rakova imaju podjednak kapacitet za usvajanje jona kadmijuma i cinka, ta da ovde prikazani predtretman nema uticaj na količinu jona koji se adsorbuju po jedinici mase biosorbenta. To potvrđuju i podaci o efikasnosti procesa prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Efikasnost adsorpcije jona teških metala ljušturama rakova

	Efikasnost (%)			
	Cu	Zn	Cd	Cr
Kuvane ljušture	76,6	96,4	97,4	9,4
Sirove ljušture	43,3	92,4	95,4	18,7

Pri primenjenim uslovima, uklanja se preko 92% jona cinka i kadmijuma. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije, dok su se kapacitet i efikasnost adsorpcije za jone bakra povećali.

Kako bi se utvrdilo da li postoji razlika u adsorpcionom kapacitetu jona cinka i kadmijuma različitih delova ljuštura rakova, pri odvajanju mesa razdvojene su kuvane ljuštura tela, glave i klješta rakova i izvedeni ogledi adsorpcije. Rezultati su prikazani na slici 2.



Slika 2. Efikasnost adsorpcije jona cinka i kadmijuma ljušturama tela, glave i klješta kuvanih rakova

U slučaju odvajanja ljuštura tela, glave i klješta rakova za ogled adsorpcije, utvrđeno je da nema razlike u efikasnosti adsorpcije (veća od 95% za sve slučajeve), te da se ovaj otpad može zajedno prikupljati i uspešno primenjivati za uklanjanje jona cinka i kadmijuma bez obzira na prethodni tretman koji je neophodan za primenu mesa rakova za ljudsku ishranu i pripremu hrane za životinje.

Zaključak

Rezultati ovog rada su pokazali da je kapacitet adsorpcije sirovih ljuštura za jone cinka i kadmijuma veći (10,5 i 11,5 mg/g, respektivno) u odnosu na jone bakra (4,4 mg/g) i hroma (2,1 mg/g). Efikasnost vezivanja cinka i kadmijuma je vrlo visoka, preko 92%, dok za jone bakra iznosi 43,3%. Kuvanje ljuštura nije doprinelo promeni kapaciteta vezivanja ovih jona kao ni promeni efikasnosti adsorpcije, dok su se kapacitet i efikasnost adsorpcije za jone bakra povećali. Razdvajanje ljuštura pojedinih delova oklopa rakova (ljuštura tela, glave i klješta) takođe nije pokazalo razlike u efikasnosti adsorpcije jona cinka i kadmijuma.

Preliminarni rezultati adsorpcije teških metala pokazali su da sirove ljuštura raka *Faxonius limosus*, kao otpad iz prehrambene industrije, imaju značajan potencijal kao biosorbenti za uklanjanje jona cinka i kadmijuma iz vodenih rastvora.

Zahvalnica: Istraživanje sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, broj projekta: 7417, Smanjenje negativnog uticaja invazivnih rakova *Faxonius limosus* u Dunavu pametnom eksploatacijom njihovog mesa i ljuštura, DANUBECare.

Literatura

- [1] Kaldre, K., Paaver, T., Hurt, M., Gross, R. (2020). Continuing expansion of non-indigenous crayfish species in Northern Europe: first established spinycheek crayfish *Faxonius limosus* (Refinesque, 1817) population in Estonia. *BioInvasions Records* 9(1), 127–132.
- [2] Lazarević, J., Čabarkapa, I., Rakita, S., Banjac, M., Tomičić, Z., Škrobot, D., Radivojević, G., Kalenjuk Pivarski, B., Tešanović, D. (2022). Invasive Crayfish *Faxonius limosus*: Meat Safety, Nutritional Quality and Sensory Profile. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(24), 16819.
- [3] Shamim, S. (2018). Biosorption of Heavy Metals. *Biosorption*: InTech.
- [4] Beni, A.A., Esmaili A. (2020). Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 17, 100503.
- [5] Niu, H., Volesky, B. (2003). Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 71, 209–215.
- [6] ISO 17294-2:2023. Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes.
- [7] Lide, D.R. (2006). CRC Handbook of Chemistry and Physics; Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- [8] Zheng, X., Li, B., Zhu, B., Kuang, R., Kuang, X., Xu, B., Ma, M. (2010). Crayfish Carapace Micro-powder (CCM): A Novel and Efficient Adsorbent for Heavy Metal Ion Removal from Wastewater. *Water*, 2, 257-272.
- [9] AN, H.K., PARK, B.Y., KIM, D.S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*, 35, (15), 3551–3556.