

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.01.015

枣果中重金属镍来源途径探究

Study on the sources of nickel in jujube fruit

闫巧俐^{1,2,3,4} 华震宇^{2,3,4} 何伟忠^{2,3,4} 陶永霞¹ 王成⁵YAN Qiao-li^{1,2,3,4} HUA Zhen-yu^{2,3,4} HE Wei-zhong^{2,3,4} TAO Yong-xia¹ WANG Cheng⁵

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 新疆 乌鲁木齐 830091; 3. 新疆农业科学院农业农村部农产品质量安全风险评估实验室, 新疆 乌鲁木齐 830091; 4. 新疆农产品质量安全实验室, 新疆 乌鲁木齐 830091; 5. 新疆农业科学院科研管理处, 新疆 乌鲁木齐 830091)

(1. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China; 2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi, Xinjiang 830091, China; 3. Agricultural Product Quality and Safety Risk Assessment Laboratory, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi, Xinjiang 830091, China; 4. Xinjiang Agricultural Product Quality and Safety Laboratory, Urumqi, Xinjiang 830091, China; 5. Scientific Research Management Office of Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi, Xinjiang 830091, China)

摘要:通过对土壤、农药、化肥、农家肥、大气降尘样品中重金属镍的总含量分析,明确典型区域红枣中重金属镍的外源性输入途径。利用电感耦合等离子体质谱仪技术手段分析了样品中的重金属镍含量,结果表明:受试土壤、肥料样品中均含有重金属镍,含量范围分别在17.194~67.279,0.450~26.800 mg/kg,镍总含量较高的化肥(农家肥中)类型集中在鸡粪,生物有机肥、氨基酸水溶肥、磷酸盐肥中;同一区域内大气降尘中镍总含量随时间推移呈下降趋势,同一区域内不同乡镇间大气降尘镍含量无显著差异;不同种类农药中镍总含量由高至低依次为:A类、B类、C类、D类;15个枣园土壤镍含量随灌溉水流呈整体上升趋势。综合以上分析,可以得出:土壤、肥料、大气降尘、农药、灌溉水均为红枣中重金属镍的外源输入途径。

关键词:镍;外源性;输入途径

Abstract: Through the analysis of the total content of heavy metal nickel in soil, pesticide, fertilizer, farmyard manure and

atmospheric dust samples, the exogenous input pathway of heavy metal nickel in jujube in typical areas was determined. ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) was used to analyze the content of heavy metal nickel in the samples. The results showed that the tested soil and fertilizer samples contained heavy metal nickel in the range of 17.194 ~ 67.279 and 0.450 ~ 26.800 mg/kg, respectively. The total content of nickel in chicken manure, bioorganic fertilizer, amino acid water-soluble fertilizer and phosphate fertilizer was relatively high. In the same region, the total content of nickel in the atmospheric dust decreased with time, but there was no significant difference among different villages and towns in the same region. The total content of nickel in different kinds of pesticides from high to low was: A, B, C and D. The total content of nickel in 15 jujube garden soil increased with irrigation water flow. Based on the above analysis, it could be concluded that soil, fertilizer, atmospheric dust, pesticide and irrigation water were all exogenous input ways of heavy metal nickel in jujube.

Keywords: nickel; exogenous; input pathway

基金项目:国家自然科学基金地区基金项目(编号:31760491);新疆维吾尔自治区天山雪松计划(编号:2017XS07)

作者简介:闫巧俐,女,新疆农业大学在读硕士研究生。

通信作者:陶永霞(1979—),女,新疆农业大学副教授,在读博士研究生。E-mail:taoyongxia2010@163.com
何伟忠(1981—),男,新疆农业科学院副研究员,硕士。E-mail:hewei198112@126.com

收稿日期:2019-11-03

重金属镍是典型的致敏性金属,具有诱发癌症、致畸和致突变等毒害作用^[1]。有研究^[2-3]表明,雷州半岛农产品及北京地区蔬菜中的镍对人体健康具有一定潜在风险。王彩霞等^[4]的研究结果显示陕西省居民日常膳食镍对暴露人群存在较大的健康风险。赵凤霞等^[5]的研究发现作为油脂制品氢化剂的镍,过量投入影响人体中枢神

经健康。刘艳^[6]的研究则认为过量的镍会阻滞植物生长,且镍容易在植物体内蓄积通过食物链进入人体,从而危害人类健康。因此开展重金属镍来源途径的研究探讨,可为红枣中重金属镍安全调控技术提供一定理论依据。目前国内外也有学者针对农产品中重金属镍的输入途径展开探讨,如郑袁明等^[7-8]认为土壤中的镍会进入植物果实从而影响人体健康。许欧泳等^[9]则认为大气颗粒物中有重金属镍的存在,而且工业聚集区附近大气中镍含量可能更高。Bove 等^[10]和 Khan 等^[11]分别对 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的大气颗粒物中污染物进行分析研究,结果显示两种直径的大气颗粒物中均有不同种类重金属检出。穆虹宇等^[12]的研究结果说明畜禽粪便中重金属镍含量均值达 21.8 mg/kg,按照德国腐熟堆肥标准存在一定的超标情况,超标率为 0.59%。Mapanda 等^[13]则认为长期使用地下水灌溉会增加蔬菜中的重金属含量。结合上述研究现状可以看出,现有重金属镍的研究报道多集中于土壤或其他单一输入途径中镍对农产品与食品的危害进行探讨。

在明确重金属镍为红枣中高风险重金属的研究基础上^[14-15],在典型区域,选择代表性品种,结合红枣种植过程中投入品使用种类调研结果,针对所有可能的来源途径包括土壤、农药、化肥、农家肥、大气降尘样品,通过 ICP-MS 分析样品中的重金属镍含量,对镍外源性输入途径进行综合性的探究,旨在明确红枣中重金属镍的外源输入途径,以期为相应调控技术的研究构建提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

土壤、农家肥、化肥、农药及大气降尘:当地采集;

镍标准溶液:国家标准物质中心;

硝酸:优级纯,德国默克股份有限公司;

氢氟酸:优级纯,西安化工厂;

试验用水均为实验室制备的超纯水。

1.2 仪器设备

电子天平:BSA223S 型,德国赛多利斯公司;

微波消解仪:Mars 6 型,美国 CEM 公司;

电感耦合等离子体质谱仪:iCAPQC 型,美国 Thermo 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 土壤样品采集 将 15 个枣园作为探究灌溉水与土壤重金属镍含量关系的目标枣园,并按照进水口位置、中部、远水口位置采样,依次标记为 a、b、c 点,共计 45 份样品,用于分析不同灌溉水位点土壤重金属镍含量的差异;其他 16 个枣园依据 NY/T 1121.1—2006 进行土壤样品的采集,具体方式是:每个枣园按照蛇形采集 3 个样点,每个样点用木铲取枣园中 0~30 cm 的表层土壤,混

合后按照四分法留取 1 kg,装入洁净布袋内,置于室温(25 ℃)下晾干,挑出杂物后过 100 目尼龙筛后备用。

1.3.2 农家肥样品采集 采集到的农家肥共计 4 份(含鸡粪 2 份,羊粪 2 份)随机编号为 F-1、F-2、F-3、F-4。样品按照 NY/T 1121.1—2006 进行采集,具体操作方式是:用木铲取样后装入洁净自封袋,置于室温下(25 ℃)晾干,挑出杂物后过 100 目尼龙筛备用。

1.3.3 化肥与农药样品采集 根据前期走访以及结合实际使用情况,共采红枣种植期间常用农药 42 种以及化肥 10 种。将农药按照作用分为保花保果类、除草类、着色膨大、杀菌杀虫类农药,4 类农药随机编号为 A、B、C、D 类;10 种化肥按照 F-5、F-6、…、F13、F-14 依次编号。

1.3.4 大气降尘样品采集 在主产乡镇选取当地典型的红枣种植区域 A、B、C 3 个乡镇,按照不同月份进行样品收集,降尘缸布设在枣园附近农户屋顶,放置时间为 6 月 13 日~8 月 13 日,间隔 25 d 进行降尘缸的更换与放置。样品采集针对缸内丙二醇完全蒸发的样品进行,共采集到 B 地 3 份样品(6 月 13 日~9 月 13 日),以及 A 地 1 份(6 月 13 日~7 月 13 日)、C 地 2 份样品(6 月 13 日~8 月 13 日),其中 B 地 6~9 月的 3 份样品作为探讨同一地点的不同时间段镍总含量的研究对象,而后选取 6 月 13 日~7 月 13 日的 A、B、C 3 地的大气降尘样品作为探讨同一时间不同地点镍总含量的样品。大气降尘依据 GB/T 15265—1994 标准进行采集,缸内加入一定比例的丙二醇与水,防止微生物滋生;并及时针对取下的降尘缸,用刷子收集缸内大气降尘,挑出杂物后,过 100 目尼龙筛并装入洁净自封袋内备用。

1.3.5 镍含量分析 参照 GB 5009.268—2016 进行测定。具体操作为:

(1) 称取样品 0.1 g,加入 10 mL 硝酸,静置 10 min 后,加入 4 mL 氢氟酸,静置 10 min 后,进行消解。

(2) 微波消解:第 1 阶段温度 120 ℃,保温时间 3 min;第 2 阶段温度 150 ℃,保温时间 3 min;第 3 阶段 180 ℃,保温时间 3 min;第 4 阶段温度 200 ℃,保温时间 25 min。

(3) ICP-MS 仪器条件:RF 功率 1 350 W,雾化器流量 0.8 L/min,辅助气流量 1.2 L/min,冷却气流量 14 L/min,冲洗泵速 100 r/min,分析泵速 50 r/min,分析时间 25 s,冲洗时间 5 s。

1.4 统计分析

所有数据均为 3 组平行试验后所得平均数值,并采用 SPSS 19.0 软件,通过四分位差法对数据进行统计分析;用 Origin 9.0 软件制图。

2 结果分析

2.1 土壤中镍含量

2.1.1 不同乡镇土壤中的镍含量 表 1 为 A、B、C 3 个乡

表 1 不同乡镇土壤镍含量分布[†]

Table 1 Soil nickel content distribution in different townships mg/kg

采集乡镇	极大值	极小值	平均值	P ₂₅	P ₅₀	P ₇₅
A	67.28	31.50	47.92	33.40	40.45	65.20
B	40.22	27.02	33.72	30.57	33.32	37.24
C	25.72	17.19	20.71	17.59	20.13	23.38

[†] P₂₅、P₅₀、P₇₅ 分别为 25%、50%、75% 位置上的样本所对应的镍含量的数值。

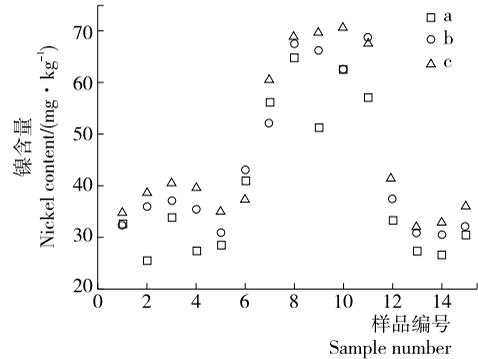
镇 31 个枣园 0~30 cm 土壤重金属镍含量分布情况。由表 1 可知:从样品极大值来看三地土壤镍含量表现出 A 地>B 地>C 地的规律性,同时极小值、平均值分布也符合该规律。数值分布表明,不仅不同乡镇样本镍含量有所差异,且同一乡镇样品镍含量也存在较大差异性,说明土壤重金属镍存在受人为因素影响的可能性。

李晓念^[16]对川穹中重金属镉的来源途径进行研究,结果发现产出川穹镉含量高的园地,栽培土壤中重金属镉的含量也高,证明土壤是川穹中重金属镉的引入途径之一。红枣生长过程中土壤为其提供所需的水分、无机盐等,而重金属也可能通过土壤进入植物体内。试验所有土壤样品均含有重金属镍,因此可以初步推断土壤是红枣外源性输入重金属镍的途径之一。

2.1.2 不同灌溉水位点土壤中的镍含量 在对土壤进行采集布点时,选取了 15 个枣园作为探讨灌溉水对土壤镍含量的影响的目标枣园。并依据每个枣园灌溉水方向按照进水口、中部和远水口 3 处取样,并对不同点位采集到的土样进行镍含量测定,结果见图 1。

如图 1 所示,45 个样本中镍总含量整体呈现出远水口土壤>中部土壤>进水口土壤的规律。当地枣园使用的灌溉水来源为当地河流通过水渠分流后引入各个枣园。灌溉水在引入枣园的过程中,水中泥沙含量会逐渐增加,且泥沙会在水流的冲击作用下,多淤积在远水口位置,可能是不同灌溉位点土壤镍含量差异性的原因。

Rattan 等^[17]以蔬菜、谷物、饲料作物为研究对象,试验组使用预处理后的工业废水作为主要的灌溉水来源与



a. 进水口位置 b. 中部位置 c. 远水口位置

图 1 不同灌溉水位点对应土壤镍含量

Figure 1 Soil nickel content corresponding to different irrigation water levels

地下水交替灌溉进行试验,对照组则单一使用地下水进行灌溉,结果显示所有试验组对象中重金属含镍、铜含量相较单一使用地下水作为灌溉水源的对照组有增加趋势,同时上述结果也进一步说明灌溉水也可能是重金属镍的来源途径之一。

2.2 农药中镍含量

根据前期调研结果,对红枣种植期间施用的农药种类,依照其作用大致将农药分为保花保果类、着色膨大类、杀菌杀虫类、除草类。对 4 类农药随机编号为 A、B、C、D 对其重金属镍含量进行分析后,结果见表 2。

农药作为农业生产中必要的技术手段,是人为引入的金属来源途径。苏如强^[18]对甘肃省常规农药例如杀虫剂、杀菌剂、除草剂中的铬、铅、镉、砷、汞的含量进行了分析测定,结果显示 3 种农药中的铬、镉相较其他元素含量较高。张宝强^[19]的研究也认为农药施用可能会引入铅、镉、汞、砷等重金属元素。试验采集到的农药样品中有重金属镍检出,也反映出农药是红枣中重金属镍来源途径之一。

2 份农药样品中镍总含量最高样本归属为 A 类,同时 A 类农药重金属镍含量的极小值和均值也高于其他类农药的,且 A 类农药的 P₂₅、P₅₀、P₇₅ 数值分布也均大于其

表 2 42 种农药中镍含量[†]

Table 2 Nickel content in 42 pesticides

药品类别	检出率/%	极小值/ (mg·kg ⁻¹)	极大值/ (mg·kg ⁻¹)	平均值/ (mg·kg ⁻¹)	P ₂₅ / (mg·kg ⁻¹)	P ₅₀ / (mg·kg ⁻¹)	P ₇₅ / (mg·kg ⁻¹)
A	100	0.013	28.500	6.270	1.389	3.198	6.427
B	100	0.015	4.140	0.787	0.059	0.336	0.993
C	100	0.084	0.350	0.217	0.084	0.217	0.350
D	88	ND	2.628	0.656	0.045	0.136	1.543

[†] P₂₅、P₅₀、P₇₅ 分别为 25%、50%、75% 位置上的样本所对应的镍含量的数值。

他 2 类;说明 4 类农药中,A 类农药中重金属镍含量相对较高。同样根据含量范围和含量分布,可以得出 B 类农药重金属镍含量大于 C 类农药的,D 类农药重金属镍含量最低。由此分析 A、B、C 3 类农药是开展红枣重金属镍来源途径研究需要重点关注的。

2.3 化肥及农家肥镍含量

由图 2 可知,14 种化肥(农家肥)中均含有重金属镍。其中农家肥重金属镍含量整体高于化肥。化肥中(F-5~F-14)重金属镍含量较高的化肥类型由高至低依次为:生物有机肥、磷酸盐肥、氨基酸水溶肥。

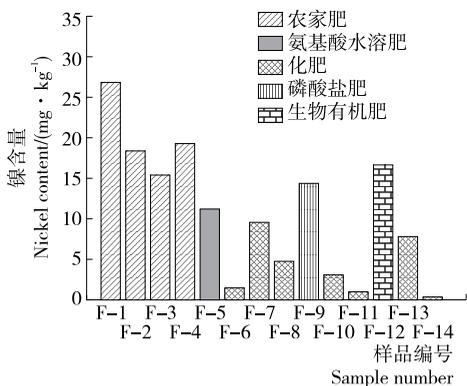


图 2 化肥、农家肥样品镍含量分布

Figure 2 Distribution of nickel content in fertilizer and farmhouse fertilizer samples

李林海^[20]的研究结果显示中国商品鸡粪中镍的含量均值为 20.5 mg/kg,而牛粪、猪粪、羊粪含量均值范围在 12.0~16.0 mg/kg,鸡粪中重金属镍的总量均值普遍大于其他有机肥类型。试验采集的有机肥样品中镍总含量最高的样本为鸡粪,达 26.8 mg/kg,与上述研究结果基本一致。因此认为有机肥是重金属镍的来源途径之一,后续针对有机肥中重金属镍的研究,应当主要围绕鸡粪进行。

平令文^[21]用重金属单因子指数法和内梅罗指数法评价有机肥和磷肥的重金属污染水平。结果显示:生物有机肥中的重金属汞含量比其他肥料中汞含量更为突出, Pi 值为 0.50;生物有机肥和磷肥中的铬平均含量都很高,污染水平接近于轻污染水平。试验通过数值比较发现,化肥中镍含量较高类型集中在氨基酸水溶肥、生物有机肥和磷酸盐肥中,也印证了化肥中的生物有机肥、磷酸盐肥类型是重金属镍的来源途径之一,也是后续应重点关注的研究对象。

2.4 大气降尘镍含量

B 乡不同月份大气降尘重金属镍含量分析结果如图 3 所示。由图 3 可知,不同时间段中,6 月 13 日~7 月 13 日采集大气降尘中镍含量的相对较高,并随着时间的推移呈下降趋势,可能与当地不同月份的大气条件有关。霍文^[22]研究表明,新疆沙尘暴呈现较为明显的季节性,

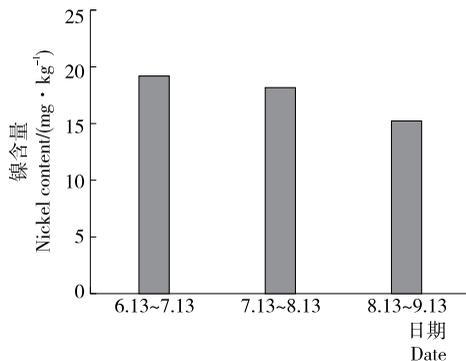


图 3 同一乡镇不同月份的大气降尘样品含量分布
Figure 3 Distribution of atmospheric dust samples in different months in the same town

4~6 月为多发期,随着月份递增呈现出沙尘暴频次和风力都减小的趋势。这可能是造成试验中 6 月 13 日~7 月 13 日样本镍含量高于其他月份的原因。

图 4 为同一月份不同乡镇的镍含量比较分析结果。从图 4 中可以看出:同一时间段,不同乡镇大气降尘中均含有镍,不同乡镇大气降尘重金属镍含量差别不大,说明大气降尘是红枣中重金属镍的来源途径之一,且同一时间段内的研究区域内乡镇间差别不大。

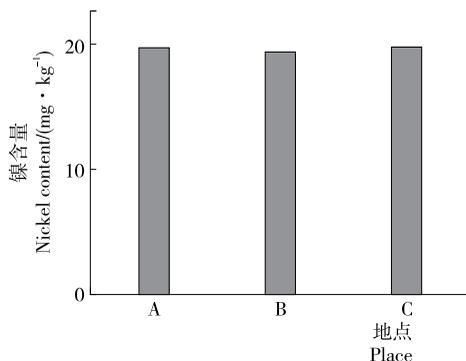


图 4 6~7 月份三地大气降尘样品镍含量分布
Figure 4 Distribution of nickel content in atmospheric dust samples from June to July

杨天伟等^[23]的研究显示野生牛杆菌中的汞主要来源于大气降尘;孔樟亮等^[24]的研究则表明茶园土壤当中的重金属铅、镉、汞的积累主要与大气降尘有关,王佳^[25]的研究认为大气降尘存在的重金属镍、铅会对种植的蔬菜产生影响,从而威胁人体健康,三者的研究结果都表明大气降尘是潜在的重金属镍来源途径之一。因此试验选取 A、B、C 3 地的大气降尘样品进行重金属镍的含量分析,并从时空因素和地域因素二者综合考虑,结果显示两个对比组中所有样品都有重金属镍检出,说明大气降尘是重金属镍的来源途径。但大气降尘中重金属镍总含量受时空因素影响,后续研究时应当注意。

3 结论

通过对土壤、灌溉水、农药等试验对象中重金属镍总含量分析,明确了土壤、灌溉水、农药、化肥(农家肥)、大气降尘为枣果中重金属镍的外源性输入途径的基础上,还明确了农药中 A、B、C 3 类,以及农家肥中的鸡粪,化肥中的氨基酸水溶肥、生物有机肥、磷酸盐肥是后续开展重金属镍研究的重点对象。同时还发现,从时空因素考虑,大气降尘中重金属镍总含量受季节性影响。因此,针对大气降尘中重金属镍的研究应结合不同季节性的气象条件具体分析。

试验针对新疆红枣中重金属镍的外源性输入途径进行了探究,但重金属镍含量并不能单一说明某种途径中的镍即为植物吸收利用镍的总量,二者不是对等关系,即不是所有的镍都可被植物吸收利用。因此在明确输入途径的基础上,进行各个输入途径详细的镍化学形态研究,探讨有效利用的化学形态是后续研究的重点。

参考文献

- [1] 韦友欢, 黄秋婵, 苏秀芳. 镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J]. 环境科学与管理, 2008(9): 45-48.
- [2] 关卉, 王金生, 万洪富, 等. 雷州半岛农业土壤与作物镍含量及其潜在健康风险[J]. 农业环境科学学报, 2007(4): 1 411-1 416.
- [3] 陈同斌, 宋波, 郑袁明, 等. 北京市菜地土壤和蔬菜镍含量及其健康风险[J]. 自然资源学报, 2006(3): 349-361.
- [4] 王彩霞, 胡佳薇, 程国霞, 等. 陕西省食品中镍含量调查分析与健康风险评估[J]. 卫生研究, 2016, 45(6): 993-997.
- [5] 赵凤霞, 王正平, 宋学立, 等. 我国与欧盟主要农产品的重金属限量标准比较[J]. 贵州农业科学, 2014, 42(3): 161-166.
- [6] 刘艳. 重金属镍污染土壤的生态风险评价[D]. 北京: 北京林业大学, 2007: 1-2.
- [7] 郑袁明, 陈同斌, 陈煌, 等. 北京市近郊区土壤镍的空间结构及分布特征[J]. 地理学报, 2003, 58(3): 470-476.
- [8] GENONI P, PARCO V, SANTAGOSTINO A. Metal bio-monitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy [J]. Chemosphere, 2000, 41(5): 729-733.
- [9] 许欧泳, 严蔚芸, 王晓蓉, 等. 渡口市大气中重金属的分布特征[J]. 环境化学, 1984(5): 35-42.
- [10] BOVE M C, BROTTTO P, CALZOLAI G, et al. PM10 source apportionment applying PMF and chemical tracer analysis to ship-borne measurements in the Western Mediterranean[J]. Atmospheric Environment, 2016, 125(1): 140-151.
- [11] KHAN Md Firoz, LATIF Mohd Talib, LIM Chee Hou, et al. Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5[J]. Atmospheric Environment, 2015, 106(4): 178-190.
- [12] 穆虹宇, 庄重, 李彦明, 等. 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析[J/OL]. 环境科学. [2019-12-18]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxk.201903078>.
- [13] MAPANDA F, MANGWAYANA E N, NYAMANGARA J, et al. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare Zimbabwe[J]. Agriculture, Environment, 2005, 107(3): 151-165.
- [14] 何伟忠, 王成, 杨莲, 等. 危害新疆红枣质量安全的主要重金属研究[J]. 新疆农业科学, 2016, 53(1): 156-162.
- [15] 何伟忠, 闫巧俐, 郑力, 等. 新疆红枣镍含量差异分析及来源[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 111-115.
- [16] 李晓念. 川芎中重金属元素来源途径研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2011: 6-7.
- [17] RATTAN R K, DATTA S P, CHHONKAR P K, et al. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater: A case study[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2005, 109(3/4): 310-322.
- [18] 苏加强. 甘肃省常规农药产品中 Cr、Pb、Cd、As、Hg 重金属元素分析研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2015: 13-15.
- [19] 张宝强. 我国重金属污染物的分布特征及来源分析[J]. 中国金属通报, 2019(5): 241-242.
- [20] 李林海. 畜禽粪便中的主要养分和重金属含量分析[J]. 南方农业, 2018, 12(23): 126-128.
- [21] 平令文. 典型北方菜园常用肥料中重金属含量分析与评价[D]. 济南: 山东农业大学, 2018: 19-21.
- [22] 霍文. 新疆沙尘暴天气演变特征及成因分析[D]. 乌鲁木齐: 新疆师范大学, 2011: 35-38.
- [23] 杨天伟, 张霁, 刘鸿高, 等. 云南山区野生牛肝菌中重金属汞和镉来源分析及食用安全评估[J]. 生态毒理学报, 2016(2): 762-770.
- [24] 孔樟良, 谢国雄. 杭州市典型茶园土壤与茶叶中重金属的积累与来源分析[J]. 中国农学通报, 2015(10): 226-231.
- [25] 王佳. 大气降尘中重金属的时空分布及其对土壤和蔬菜的影响研究: 以重庆主城区为例[D]. 重庆: 重庆大学, 2018: 35-37.