



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0132377
 (43) 공개일자 2011년12월07일

(51) Int. Cl.
A01N 57/20 (2006.01) *A01N 25/22* (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7021504
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2010년02월01일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년09월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/051194
 (87) 국제공개번호 WO 2010/105872
 국제공개일자 2010년09월23일
 (30) 우선권주장
 61/160,540 2009년03월16일 미국(US)

(71) 출원인
로디아 오퍼레이션스
 프랑스 93306 오버빌리어스 튀 데 라 하이에 코크 40
 (72) 발명자
존스 크리스
 영국 더블유에스6 7비에스 스테퍼드셔 채슬린 헤이 서덜랜드 로드 110
에드먼즈 스테파니
 영국 더블유브이13 1이디 웨스트 미들랜드 윌렌홀 세인트 앤스 로드 18
펠로우스 앨런
 영국 비26 1티더블유 버밍엄 야들리 모트 레인 133
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 안정화된 살생물 조성물

(57) 요약

본 발명은 인-함유 화합물 수성 조성물의 안정화 방법으로서, 상기 조성물에 암모니아, 암모늄 염, 유기 아미노산, 펩티드 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물을 첨가하는 단계를 포함하고; 금속 술폰아이드 스케일을 임의로 포함하거나 또는 이에 접촉되는 수성 시스템을 처리하기 위한 안정화된 조성물의 적용으로서, 상기 방법이 상기 시스템에 개별적으로 또는 함께 항-스케일 유효량의 안정화된 수성 조성물을 첨가하는 것을 포함하거나, 또는 미생물에 적용되거나 또는 억제 유효량의 안정화된 수성 조성물을 제자리 형성하는 것을 포함하는, 미생물의 성장을 살상 또는 억제하기 위한 수 시스템의 처리 방법에 관한 것이다.

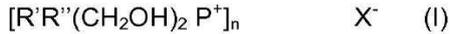
특허청구의 범위

청구항 1

인-함유 화합물 수성 조성물의 안정화 방법으로서, 상기 조성물에 암모니아, 암모늄 염, 유기 아미노산, 펩티드 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 인-함유 화합물이 불순물로서 비소를 갖는 포스포늄 화합물, 특히 테트라키스(히드록시오르가노)포스포늄 염 또는 하기식 (I) 의 화합물인 방법:



[식 중:

n 은 X 의 원자가이고;

R' 및 R'' 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 알킬, 히드록시알킬, 알케닐 또는 아릴 잔기로부터 선택되고, X 는 음이온임].

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 식 (I) 에서, R' 및 R'' 가 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖고, X 가 클로라이드, 술페이트, 포스페이트, 아세테이트, 옥살레이트 및 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 포스포늄 화합물이 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 염인 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 포스포늄 화합물이 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 클로라이드, 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 브로마이드, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 포스페이트, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 아세테이트, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 옥살레이트 또는 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 술페이트인 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 포스포늄 화합물이 안정화될 수성 조성물 중에 5 내지 75%, 바람직하게는 20 내지 70% 의 중량농도를 갖는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 인-함유 화합물 수성 조성물이 1 내지 100 ppm, 더 구체적으로는 5 내지 50 ppm 및 심지어는 상기 언급된 것 이상인 비소의 중량농도를 나타내는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 안정화될 수성 조성물 중에 포스포늄 화합물의 중량농도가 5 내지 75, 바람직하게는 20 내지 70% 인 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 유효한 비소 안정화 화합물이 암모니아, 암모늄 염, 유기 아미노산, 펩티드 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 수성 조성물 중에 40 내지 10 000, 바람직하게는 75 내지 5 000 ppm 의 농도로 존재하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 비소 안정화 화합물을 안정화될 수성 조성물에 첨가하기 이전에, 상기 조성물의 pH 를 7 미만, 바람직하게는 6 내지 3 의 수치로 설정하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 비소 안정화 화합물이 염화암모늄, 브롬화암모늄, 알라닌, 베타-알라닌, 시스타티오닌, 시스틴, 히스티딘, 글리신, 류신, 이소류신, 히스티딘, 리신, 메티오닌, 프롤린, 사르코신, 세린, 티로닌, 티로신, 발린, 글루타티온, 아스파르탐 또는 알리탐인 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 방법에 의해 안정화되는 인-함유 화합물 수성 조성물.

청구항 13

금속 숄파이드 스케일 (scale) 을 포함하거나 또는 이에 접촉되는 수성 시스템의 처리 방법으로서, 상기 방법이 상기 시스템에 개별적으로 또는 함께 항-스케일 유효량의 제 12 항에 정의된 바와 같은 안정화된 수성 조성물을 첨가하고, 상기 스케일을 상기 수성 조성물과 접촉시킴으로써, 상기 수성 조성물 중에 상기 스케일의 적어도 일부를 용해시키고, 상기 용해된 스케일을 그 시스템으로부터 빼내는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

억제 유효량의 제 12 항에 정의된 바와 같은 안정화된 수성 조성물을 미생물에 적용하거나 또는 제자리 형성하는 것을 포함하는, 미생물의 성장을 살상 또는 억제하기 위한 수 시스템의 처리 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 포스포늄 화합물의 안정화된 수성 조성물이 필요에 따라 수 시스템에 지속적으로 투여되거나 또는 배치 (batch) 식으로 투여되는 방법.

청구항 16

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서, 포스포늄 화합물의 안정화된 수성 조성물이 적용 전에 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량% 의 농도로 희석되는 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 비소 안정화 화합물이 글리신인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 안정화된 살생물 조성물에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 인-함유 화합물 (특히, 포스포늄 염) 을 포함하는 안정화된 살생물 조성물, 이러한 인-함유 화합물, 특히 트리스(히드록시메틸) 포스핀의 포스포늄 염의 제조 방법 및 미생물의 성장을 살상 또는 억제하기 위해 수 시스템 (water system) 을 처리하고, 황화철과 같은 금속 숄파이드의 침착과 통상 관련있는 문제를 예방 또는 경감시키기 위한 그 용도에 관한 것이다.

[0002] 따라서, 트리스(히드록시메틸) 포스핀 및 그 염 (본원에서는 총칭하여 THP 로 지칭) 은 착색된 수용성 착물을 형성함으로써 황화철을 용해시킬 수 있는 것으로 공지되어 있다. THP 기재 생성물, 특히 숄페이트 염 (THPS) 은 통상 살생물제로서 유정에 첨가된다. THP 기재 생성물은 숄페이트 환원 세균을 방제하는데 매우 유효하며, 그 활성은 황화철 침착물의 고유의 형성에 관여할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 인암은 유기 인 화합물의 제조에 사용되는 인의 주요 공급원이고, 전형적으로 인암은 비소와 같은 불순물을 포함한다. 인암에서의 비소 함량은 지리학적으로 가변적이다. 매우 낮은 수준으로는, 전형적으로 인광 중에서 10 ppm 미만인 비소의 존재는 임의의 가공 문제 또는 다운스트림 (downstream) 배합 생성물과의 "최종-용도/적용" 문제를 유도하지 않는다. 다운스트림 가공에 따라, 다양한 양의 비소가 최종 인 화합물/생성물에 여전히 존재할 것이다. 그러나, 그 고유의 인암에서 더 높은 수준의 비소가 다운스트림 가공을 통해 수행될 수 있고, 생성물 불안정성 및 변색 및/또는 침전을 야기할 수 있다.
- [0004] 인광의 주요 공급원 중 하나인 중국산 인암은 전형적으로 20-60 ppm 비소를 포함하고, 수많은 사례에서 이는 인-함유물의 수용액의 허용가능하지 않는 변색 및/또는 불품없고 시판가능하지 않는 원소 비소 또는 비소 화합물을 포함하는 문제의 적색/갈색 고체의 침전을 초래하기에 충분하다. 이러한 침전물은 필터를 막고, 탱크에 축적되고, 슬러지 (sludge) 를 형성한다. 인-함유 화합물 수성 조성물에서 비소의 중량농도 1 ppm 초과, 전형적으로는 5 ppm 초과, 확실하게는 15 ppm 초과는 상기 언급된 문제를 발생시킬 수 있으며, 이러한 중량농도는 50 ppm 및 심지어는 그 이상에 도달할 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 따라서, 수성 안정화된 인-함유 화합물, 더 구체적으로는 비소 불순물을 제거하거나 또는 적어도 전체 또는 부분적으로 경감시키는 조성물을 갖는 것에 대한 필요성이 끈임 없이 존재한다.
- [0006] 본 발명은 상기 기재된 필요성 중 하나 이상을 만족시킨다.
- [0007] 사실상, 예의 연구 및 개발 작업 후, 출원인은 놀랍게도 수성 안정화된 포스포늄 조성물로부터의 비소 또는 비소 기체 화합물의 침전을 예방하거나 또는 적어도 최소화시킬 수 있는 해결책을 발견하였고 개발하였다.
- [0008] 본 발명은 인-함유 화합물, 더 구체적으로는 포스포늄 염 수성 조성물을 안정화시키는 방법에 관한 것이며, 상기 조성물에 암모니아, 암모늄 염, 유기 아미노산, 펩티드 (-CO-NH- 단위를 포함하는 화합물) 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물을 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0009] 본 발명은 또한 인-함유 화합물, 더 구체적으로는 비소를 포함하는 포스포늄 염, 및 암모니아, 암모늄 염, 유기 알파-아미노산, 펩티드 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물을 포함하는 안정화된 수성 조성물에 관한 것이다.
- [0010] 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 억제 유효량의 본 발명의 안정화된 수성 조성물을 미생물에 적용하거나 또는 제자리 형성하는 것을 포함하는, 미생물의 성장을 살상 또는 억제하기 위한 수 시스템의 처리 방법에 관한 것이다. 수 시스템은, 예를 들어 유전 생성수, 분사수, 굴착 유체, 또는 관로, 제지 공장 썬 스택 (thin stock) 또는 후미의 수압 시험용수, 공업용수 또는 냉각수, 지열수 또는 담수, 또는 공급 스트림, 또는 살균된 표면일 수 있다.
- [0011] 하나 이상의 양태에 있어서, 본 발명은 금속 슬라이드 스케일 (scale) 을 포함하거나 또는 이에 접촉되는 수성 시스템의 처리 방법으로서, 상기 방법이 상기 시스템에 개별적으로 또는 함께 항-스케일 유효량의 본 발명의 안정화된 수성 조성물을 첨가하고, 상기 스케일을 상기 수성 조성물과 접촉시킴으로써 상기 수성 조성물 중에 상기 스케일의 적어도 일부를 용해시키고, 상기 용해된 스케일을 그 시스템으로부터 빼내는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 바람직하게는, 인-함유 화합물은 불순물로서 비소를 갖는 포스포늄 화합물, 특히 테트라키스(히드록시오르가노)포스포늄 염 또는 하기식 (I) 의 화합물이다:



[0014] [식 중:

[0015] n 은 X 의 원자이고;

[0016] R' 및 R'' 는 동일 또는 상이할 수 있으며, 알킬, 히드록시알킬, 알케닐 또는 아릴 잔기로부터 선택되고, X 는 음이온임].

- [0017] R' 및 R" 는 바람직하게는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는다.
- [0018] X 는 바람직하게는 클로라이드, 술페이트, 포스페이트, 아세테이트, 옥살레이트 및 브로마이드로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0019] 가장 바람직하게는, 포스포늄 화합물은 본원에서 THPS 로 하기 언급되는 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 술페이트이다. 일반적으로 말하자면, 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 염은 본원에서 THP+ 로 하기 언급된다.
- [0020] 대안적으로, 포스포늄 화합물은, 예를 들어 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 클로라이드, 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 브로마이드, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 포스페이트, 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 아세테이트 또는 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 옥살레이트일 수 있다.
- [0021] 대안적으로, 인-함유 화합물은 알킬-치환된 포스핀, 예를 들어 하기식 (II) 에 나타낸 바와 같은 트리스(히드록시메틸) 포스핀일 수 있다:
- [0022] $(\text{CH}_2\text{OH R}_2) \text{P} \quad (\text{II})$
- [0023] [식 중:
- [0024] 각 R 은 동일 또는 상이할 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20 의 알킬, 히드록시알킬, 알케닐 또는 아릴 잔기로부터 선택됨].
- [0025] 전형적으로, 인-함유 화합물에서의 비소 함량은 5 ppm 초과로서, 이는 인-함유 화합물 수성 조성물 중에 중량농도 1 ppm 초과, 전형적으로 5 ppm 초과, 확실하게는 15 ppm 초과,의 비소를 유도할 수 있고, 50 ppm 및 심지어는 상기 언급된 것 이상에 도달할 수 있다. 평균적으로, 인-함유 화합물을 포함하는 수성 조성물은 1 내지 100 ppm, 더 구체적으로는 5 내지 50 ppm 및 심지어는 그 이상의 중량농도의 비소를 갖는다.
- [0026] 전형적으로, 안정화된 수성 조성물에서의 포스포늄 화합물의 중량농도는 5 내지 75, 바람직하게는 15 내지 70 이다. 암모니아, 암모늄 염, 유기 아미노산, 펩티드 (-CO-NH- 단위를 포함하는 화합물) 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물은 통상적으로 상기 수성 조성물 중에 농도가 40 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 75 내지 5000 ppm, 가장 바람직하게는 100 - 1000 ppm 의 비소 안정화 화합물을 나타낸다.
- [0027] 안정화된 수성 조성물의 pH 를 희석 무기산 (예를 들어, 황산, 인산, 질산 또는 수소 할라이드) 또는 유기산 (예를 들어, 포름산 또는 아세트산) 을 사용하여 7 미만, 바람직하게는 6 내지 3 의 수치로 설정하는 것이 권고된다. 이후, 비소 안정화 화합물은 상기 조성물에 첨가된다. 암모늄 염으로서, 염화암모늄 또는 브롬화암모늄을 사용하는 것이 권고된다. 유기 아미노산으로서, 알라닌, 베타-알라닌, 시스타티오닌, 시스틴, 히스티딘, 글리신, 류신, 이소류신, 히스티딘, 리신, 메티오닌, 프롤린, 사르코신, 세린, 티로닌, 티로신 및 발린을 사용하는 것이 권고된다.
- [0028] 펩티드 및 폴리펩티드로서, 글루타티온, 아스파르탐 및 알리탐을 사용하는 것이 권고된다.
- [0029] 본 발명은 또한 인-함유 화합물, 더 구체적으로는 비소를 포함하는 포스포늄 염, 및 암모니아, 암모늄 염, 유기 알파-아미노산, 펩티드 및 폴리펩티드로 이루어진 군으로부터 선택된 비소 안정화 유효량의 화합물을 포함하는, 본 발명의 방법에 의한 안정화된 수성 조성물에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명의 안정화된 수성 조성물은 비소의 어떠한 침전도 나타내지 않고, 예를 들어 농도 1000 ppm 의 글리신으로 안정화시키는 경우, 수개월 및 심지어는 6 개월 초과 동안 저장시에도 안정하다.
- [0031] 본 발명의 안정화된 수성 조성물은 미생물에 오염되거나 또는 오염되기 쉬운 호기성 또는 혐기성 수 시스템을 처리하는데 유용하다. 예를 들어, 이들은 유전 수 시스템, 냉각수 시스템, 공업용수, 종이 가공 시스템, 지열수, 중앙 난방 및 에어컨 시스템에서 일반적인 종속영양 세균과 같은 문제의 유기체에 대해, 공업용수 시스템, 호수, 개울, 수로 및 저수지에서 조류 (algae) 를 통제하는데 및 발전 설비에서 냉각수를 처리하는데 및 선박용 엔진에 효과적이다. 안정화된 수성 조성물은 상기 시스템에서의 술페이트 환원 세균 살상에 및 특히 유전 생성수, 분사수, 굴착 유체 또는 수압 시험용수에 특히 유용하다. 이들은 또한 예컨대 비튜멘 및 타르 에멀전, 종이 사이징제 (paper size), 접착제, 페인트, 펄프 썬 스택을 포함하는 셀룰로오스 펄프 및 역세정 재순환액과 같은 수성계 배합물 중에 보존제로서 유용하다. 안정화된 수성 조성물은 농가용, 가정용 및

외과용 살균제를 포함하는 살균제에 유용하다. 이들은 곡물저장기, 농작물 및 농작물 저장 공간의 훈증에 사용될 수 있다. 안정화된 수성 조성물은 식물에 및/또는 식물이 성장하고 있거나 또는 성장할 토양에 적용함으로써 진균류, 세균, 바이러스 및 기타 미생물성 식물 병원체에 대하여 식물을 보호하는데, 또는 종자분의 (seed dressing) 의 용도에 유용하다. 안정화된 수성 조성물은 약 5 내지 75 중량농도% 의 중량농도의 농축물로 공급되고, 임의로는 기타 기능성 첨가제, 예컨대 소포제, 계면활성제 및 공-살생물 화합물, 예컨대 알데히드와 배합될 수 있다.

[0032] 안정화된 수성 조성물은 필요에 따라 수 시스템에 지속적으로 투입되거나 또는 배치 (batch) 식으로 투입될 수 있다. 대안적으로, 이는 적용 전에 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량% 의 농도로 희석될 수 있다. 또 다른 양태에 있어서, 본 발명은 금속 슬퍼이드 스케일을 포함하거나 또는 이에 접촉되는 수성 시스템의 처리 방법으로서, 상기 방법이 상기 시스템에 개별적으로 또는 함께 항-스케일 유효량의 본 발명의 안정화된 수성 조성물을 첨가하고, 상기 스케일을 상기 수성 조성물과 접촉시킴으로써 상기 수성 조성물 중에 상기 스케일의 적어도 일부를 용해시키고, 그 시스템으로부터 상기 용해된 스케일을 빼내는 것을 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0033] 이러한 특정 적용에 있어서, 포스포늄 화합물의 안정화된 수성 조성물은 필요에 따라 수 시스템에 지속적으로 처리함으로써 또는 배치식으로 투입됨으로써 사용될 수 있다. 대안적으로, 이는 적용 전에 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량% 의 농도로 희석될 수 있다.

[0034] 황화철 침착물은 오일 산업에서의 경제적 손실의 주요한 원인이다. 이들 침착물은 주로 슬페이트 환원 세균에 의한 대사성 부산물로서 종종 생성되는 황화수소와, 및 철 금속 유전 장치 및/또는 철 화합물 사이의 반응의 결과 형성된다. 이들은 인접한 지층에서 및 또한 관로에서, 및 가공 및 정제 공장에서의 정 (well) 을 통한 오일의 흐름을 막는다. 황화철 입자는 또한, 특히 2 차 오일 회수시 종종 형성되고 오일 제조업체에 주요 문제를 제공하는 오일-물 에멀전을 안정화시키는 경향이 있다. 이러한 특정 적용에 있어서, 본 발명의 안정화된 수성 조성물은 또한 기타 수처리 생성물, 예컨대 음이온성, 양이온성, 양쪽성 및 비-이온성 계면활성제 및 습윤제를 포함할 수 있다. 배합물은 추가로 살생물제 (예를 들어, 포름알데히드 또는 글루타르알데히드), 분산제, 유착제, 소포제, 용매, 스케일 억제제, 부식 억제제, 가스 히드레이트 억제제, 아스팔텐 억제제, 나프테네이트 억제제, 탈산소제 및/또는 응집제를 포함할 수 있다. 상기 조성물은 또한 W099/33345 에 기재된 것들 중 어느 하나를 포함하는 비-계면활성제 생침투제를 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명은 하기 실시예로 추가로 예시된다.

[0036] 실시예 1-4 및 비교예 5:

[0037] 모든 실시예에 있어서, 포스포늄 화합물이 테트라키스(히드록시메틸) 포스포늄 슬페이트 (THPS) 인 동일한 인-함유 화합물 수성 조성물을 상이한 비소 안정화 화합물로 안정화시킨다.

[0038] 수성 조성물은 THPS 농도 50 중량% 및 비소 농도 30 중량ppm 이다.

[0039] 4 개의 샘플 (실시예 1-4) 은 상이한 농도의 안정화 화합물로 안정화되고, 마지막 하나는 안정화되지 않는다.

[0040] 비소 안정화 화합물의 유효성을 비소 화합물 침전이 관찰될 수 있는 시간을 측정함으로써 결정한다.

[0041] 그 침전을 주위 온도 (25 °C) 에서 시간의 경과에 따라 육안 관찰로 평가한다.

[0042] 무처리의 경우, 50% THPS 배합물은 5 일 이내에 적색 침전을 생성시킨다. 그 결과가 본원에 하기표 1 에 요약되어 있다.

표 1

예	비소 안정화 화합물	비소 안정화 화합물의 농도 %	유효성
1	글리신	0.1	> 6 개월
2	글리신	0.02	2 개월 이상
3	글루타민	0.2	5 개월 이상
4	염화암모늄	0.1	5 개월 이상
5	무	0	5 일 미만

[0043]

[0044] 무처리의 경우, 50% THPS 배합물 비교예 5 는 5 일 이내에 적색 침전을 생성시킨다.