

MÉTODOS RADIOISOTÓPICOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE FERTILIZANTES FOSFORICOS NO MARCADOS *

R. A. Ghelfi, M. C. Quitegui y A. Bujan

División Aplicaciones Agropecuarias, Comisión Nacional de Energía Atómica

RESUMEN

Para estudiar la utilidad de dos metodologías radioisotópicas que miden la eficiencia de fertilizantes fosfóricos que no se pueden marcar, se llevaron a cabo tres experimentos en invernáculo y uno a campo en el Centro Atómico Ezeiza.

La técnica de la "dilución isotópica inversa" (DII) consistió en medir el aprovechamiento de un fertilizante común en base a la relación de las actividades específicas (radioactividad/mg P) en plantas crecidas en macetas con suelo marcado, fertilizado y no fertilizado.

El otro método, de invernáculo y a campo, basa el cálculo de la eficiencia en la relación de las actividades específicas en plantas crecidas en suelo más fertilizante marcado y en suelo más fertilizante marcado más otro fertilizante no marcado (método de las tres fuentes).

La medición directa de la eficiencia, método universalmente aceptado en el cual el fertilizante en estudio se utiliza marcado, sirvió de base para verificar estadísticamente la validez de los resultados obtenidos por la DII y una vez hecha esta comprobación, estos últimos sirvieron para controlar los resultados del método de las tres fuentes.

Palabras Clave: Fósforo 32; Métodos radioisotópicos; Eficiencia del uso de fertilizantes fosfóricos; Fertilizantes fosfóricos marcados y no marcados.

RADIOISOTOPE METHODS FOR MEASURING THE UNLABELLED PHOSPHATE FERTILIZERS USE EFFICIENCY

ABSTRACT

In order to study the usefulness of two radioisotope methods for measuring the efficient use of phosphate fertilizers that cannot be labelled, there were made three greenhouse experiments and one in field conditions (Ezeiza Atomic Center).

The "inverse isotope dilution" (IID) allowed the estimation of the named purpose in basis to the relation of the specific activities (radioactivity/mg P) obtained in plants grown in pots containing labelled soil with and without fertilizer.

In the other method (for greenhouse and field experiments) the efficiency is also calculated relating specific activities, but in this case belonging to plants grown in "soil + labelled fertilizer" and in "soil + labelled fertilizer + unlabelled fertilizer".

The widely accepted "direct measurements method", where the fertilizer under study is a labelled compound, was used to check statistically the results obtained with the IID method. Proved its validity, the latter method was used like a reference to appreciate the reliability of the results attained by the three sources method employed.

Key words: Phosphorus 32; Radioisotope methods; Phosphate fertilizers use efficiency; Labelled and unlabelled phosphate fertilizers.

* Trabajo presentado en el X Congreso Argentino y VIII Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata. 1983

INTRODUCCION

El uso de fertilizantes fosfóricos marcados con ^{32}P , o con ^{33}P , posibilita medir en forma directa y precisa la absorción que las plantas efectúan del elemento provisto por el compuesto agregado al suelo.

Pero el hecho de que existan fertilizantes fosfóricos cuya marcación resulta imposible o de muy difícil concreción, constituye una mermá a las posibilidades de aplicación del método directo. Este sólo se puede emplear con aquellos compuestos que es posible sintetizar en el laboratorio (como ser fosfato monoamónico, fosfato diamónico, fosfato monocálcico, etc.) y con los que es factible reproducir su marcha de producción industrial en pequeña escala (superfosfato simple, superfosfato triple) sin recurrir a medios extraordinarios de costos prohibitivos.

En los casos citados como posibles, el fósforo radioactivo es introducido en un momento oportuno de la síntesis o de la preparación del producto, participando así en las reacciones químicas (con las mismas propiedades y características que las del fósforo no radioactivo) y en consecuencia constituyendo parte del producto que finalmente se obtiene (Ghelfi, 1979).

Entre los casos de imposible o muy difícil marcación se pueden citar respectivamente el de la roca fosfórica de depósitos naturales de origen biológico (cuya reproducción por síntesis es impracticable) y el de las escorias básicas.

Por las razones expuestas, el objetivo del presente trabajo fue aplicar y probar técnicas con ^{32}P , que pudieran ampliar el número de fertilizantes fosfóricos cuyo comportamiento fuera posible estudiar por vía radioisotópica, logrando de esta manera datos no obtenibles por métodos convencionales. Como el método de medición directa no podía aplicarse ya que el propósito era poder evaluar la eficiencia de fertilizantes no marcados, se ensayaron otras dos técnicas: la dilución isotópica inversa en invernáculo y la de utilización conjunta de un fertilizante marcado y otro no marcado en invernáculo y a campo, incorporados al sistema suelo-planta, al que se denomina método de las tres fuentes.

MATERIALES Y METODOS

Se llevaron a cabo tres experimentos en invernáculo y una prueba a campo.

Los experimentos en invernáculo respondieron a los siguientes diseños y tratamientos:

Experimento 1

En macetas con suelo Argiudol típico (Tabla 1) (0-25 cm; Baradero - Pcia. de Buenos Aires). Como cultivo se utilizó soja (*Glycine max* L. Cv. Cerrillos W 65) sembrada en una hilera.

Tratamientos (6 repeticiones)

- I) Suelos marcado con ^{32}P prácticamente sin portador. Sin fertilización (testigo).
- II) Suelo marcado con ^{32}P + superfosfato triple cálcico.
- III) Suelo marcado con ^{32}P + roca fosfórica.
- IV) Suelo marcado con ^{32}P + escorias básicas.
- V) Arena - sin fertilización.
- VI) Suelo no marcado + superfosfato - ^{32}P .

Se aplicó fertilizante fosfórico a razón de 30 kg P/ha en dos bandas a 3,5 cm de la hilera. El suelo se marcó con ^{32}P prácticamente sin portador a razón de 25 microCi/maceta y 0,25 mg de P/kg de suelo.

La variante V tuvo por objeto determinar la cantidad de fósforo aportada por la semilla a la parte aérea de las plantas para sustraerlo al realizar los cálculos; la uniformidad de los resultados obtenidos en las repeticiones hicieron confiable su aplicación.

En las variantes II a IV la eficiencia del fertilizante fue determinada por el método de la dilución isotópica inversa (Mekhael et al, 1965) modificado por los autores quienes marcaron la tierra mediante distribución de la solución radioactiva por goteo sobre la masa extendida en capa delgada (1 cm de espesor) y posterior mezclado de la misma.

La medición de la radioactividad de un número representativo de alicuotas de cada maceta permitió comprobar la uniformidad de la marcación.

La variante VI fue incluida con el objeto de controlar los resultados de la variante II utilizando el "método directo" (Fried and Dean, 1952; Merzari y Ghelfi, 1971).

No se pudieron controlar con el mismo método las variantes III y IV por no ser marcables los fertilizantes empleados.

Experimento 2

En macetas con suelo (0-25 cm) de Ezeiza, Pcia. de Buenos Aires, Argiudol típico (Tabla 1). Se utilizó semilla de cebada cultivar 102 INTA, dejando cuatro plantas por maceta (1 kg de tierra).

Tratamientos (3 repeticiones)

- I) Suelo marcado con ^{32}P prácticamente sin portador. Sin fertilización (testigo).

- II) Suelo marcado con ^{32}P más superfosfato triple de calcio.
 III) Suelo marcado con ^{32}P más roca fosfórica.
 IV) Arena, sin fertilización.
 V) Suelo no marcado más superfosfato ^{32}P .
 VI) Suelo no marcado más superfosfato ^{32}P más roca fosfórica.
- II) Superfosfato — ^{32}P .
 III) Superfosfato — ^{32}P más roca fosfórica.
 IV) Roca fosfórica.

Todos los fertilizantes fueron utilizados a razón de 60 kg P/ha, como gránulos de 1 mm de diámetro y mezclados en toda la masa de tierra.

La eficiencia de los fertilizantes se determinó en la misma forma que en el experimento 1, excepto para la variante VI en la que se utilizó la ecuación propuesta por Fried (1954) que se trata más adelante.

Experimento 3

Se utilizó el mismo diseño experimental y metodología que en el 2, pero utilizando una muestra superficial (0-25 cm) de suelo rojizo de Gobernador Virasoro (provincia de Corrientes), (Tabla 1). Se efectuaron cuatro repeticiones por variante.

Todos los ensayos en invernáculo tuvieron una duración de cuatro semanas.

TABLA 1: Datos analíticos de los suelos utilizados, correspondientes a profundidades 0-25 cm.

	Ezeiza	Baradero	Virasoro
Clase Textural	Franco	Franco-limoso	Franco-arcilloso
pH (1: 1 H ₂ O)	7,4	5,5	6,6
Mat. Org. (%)			
Walkley Black	6,20	2,9	4,10
P (ppm) (Bray y Kurtz N° 1)	11,2	23,9	11,0
N (%) (Kjeldahl)	0,342	0,165	0,239

Experimento 4

Consistió en el traslado de la variante VI de los ensayos 2 y 3 en invernáculo, a condiciones de campo.

Se instaló en un suelo Argiudol típico del campo experimental del Centro Atómico Ezeiza (Pcia. de Buenos Aires). El diseño fue en bloques al azar con seis repeticiones para los siguientes tratamientos:

- I) Testigo, sin fertilización.

$$\% \text{ de P en plantas derivado del fertilizante} = \frac{\text{P total en plantas fertilizadas} - \text{Radioactividad en plantas fertilizadas} \times \frac{\text{actividad específica en plantas testigo}}{\text{P total en plantas fertilizadas}}}{\text{P total en plantas fertilizadas}} \times 100$$

Todos los fertilizantes fueron utilizados a razón de 30 kg P/ha, aplicados en bandas laterales de 20 cm de ancho a 10 cm de profundidad, en forma aperdigonada y mezclados en la variante III.

Se sembró el 27 de noviembre de 1980, soja cultivar Asgrow 3127 a razón de 85 kg de semilla por hectárea, inoculada con inóculo CKC. en hileras distanciadas 0,70 m, en parcelas de 3 x 2,80 m.

Se usaron herbicidas e insecticidas para mantener al cultivo libre de malezas e insectos.

Se efectuaron dos tomas de muestras (parte aérea de las plantas) la primera tomando 10 plantas de la hilera central (12/1/81) y la segunda tomando cinco plantas de la misma hilera (10/2/81) en ambos casos al azar, las que procesadas y analizadas suministraron los datos para la aplicación de la ecuación propuesta por Fried (1954).

Para medir la producción de granos se cosechó la parte central de todas las parcelas (5,25 m²) el 12 de mayo de 1981.

El material vegetal se procesó y analizó de acuerdo con la técnica descrita por Jackson (1976) y por el I.A.E.A. (1964). Las determinaciones de radioactividad se efectuaron midiendo radiación Cerenkov (L'Annunziata, 1979) en contador de centelleo líquido Packard modelo 3002.

Los cálculos se realizaron de acuerdo a las ecuaciones que se incluyen a continuación.

1°) Dilución isotópica inversa:

La actividad específica de las plantas crecidas en suelo marcado sólo (testigo) indica que radioactividad corresponde por cada mg de P que provee el suelo.

La radioactividad total de las plantas crecidas en suelo marcado + fertilizante no marcado, permite conocer en base al dato anterior la cantidad de fósforo que en ellas proviene del suelo. Este último dato se calcula por la parte de la fórmula que se indica encerrada por la línea de puntos.

Restando del P total contenido en las plantas fertilizadas el P que en ellas proviene del suelo, se obtiene la cantidad de P en las plantas que proviene del fertilizante; el resto de las operaciones es para expresar este último dato en porcentaje.

2º) Metodo de medición directa:

$$\% \text{ de P en plantas derivado del fertilizante} = \frac{\text{actividad específica en plantas}}{\text{actividad específica del fertilizante}} \times 100$$

3º) Metodo de las tres fuentes:

$$x = 1 - \frac{\text{actividad específica en plantas "S + L + X"}}{\text{actividad específica en plantas "S + L"}}$$

donde "x" es la proporción del nutriente en plantas derivada del fertilizante no marcado; "L" es el fertilizante marcado y "X" es el fertilizante no marcado.

RESULTADOS Y DISCUSION

La validez de los resultados obtenidos mediante la aplicación del método de la "dilución isotópica inversa" fue probada al compararlos con los obtenidos mediante el método directo en la variante superfosfato - ^{32}P (Tabla 2). Esta fue la única posibilidad de cotejo por ser el fertilizante citado el que, entre los que se utilizaron, es el solamente el que ofrece la oportunidad de ser obtenido marcado en forma correcta, homogénea (Ghelfi *et al.*, 1971).

Las diferencias entre los datos correspondientes a las dos variables comparadas no resultaron significativas ni aún al nivel de P menor 0,10 (diferencia entre medias, método "t" de Student), (Lacey, 1953; Pimentel Gomes, 1979).

En base a esta comprobación es lícito asumir que sean válidos los resultados obtenidos con roca fosfórica.

TABLA 2: Materia seca, P total, P proveniente del superfosfato y del suelo, en plantas, determinado por método Directo y por DII (Experimentos de invernáculo).

Experimento	Método	Materia seca (gramos)	P total (mg)	P proveniente del superfosfato (mg)	P proveniente del suelo (mg)
1	DII	5,14	16,00	5,71	10,30
	Directo	5,29	15,78	6,01	9,77
2	DII	1,07	2,09	0,92	1,17
	Directo	1,23	2,33	1,02	1,31
3	DII	0,75	1,01	0,38	0,63
	Directo	0,73	0,96	0,38	0,58

TABLA 3: Materia seca, P total, P proveniente del superfosfato, Roca Fosfórica, Escorias básicas y del suelo, en plantas, determinado por el método de DII (Experimentos de invernáculo).

Experimento	Fertilizante	Materia seca (g)	P total (mg)	P proveniente del fertilizante (mg)	P proveniente del suelo (mg)
1	Superfosfato	5,14	16,00	5,71	10,30
	R. Fosfórica	4,82	12,38	3,04	8,35
	E. Básicas	4,93	12,04	2,87	9,17
2	Superfosfato	1,07	2,09	0,92	1,17
	R. Fosfórica	0,97	1,28	0,28	1,00
3	Superfosfato	0,75	1,01	0,38	0,63
	R. Fosfórica	0,49	0,67	0,08	0,59

ca y escorias básicas, a la vez que extensibles a cualquier otro fertilizante fosfórico que se utilizara.

En la Tabla 3 puede observarse que el aprovechamiento que las plantas efectuaron de la roca fosfórica y de las escorias básicas fue muy parecido entre ambas y muy inferior al del superfosfato.

Estas diferencias quedan categoricamente expresadas mediante la "relación de eficiencia de uso entre fertilizantes" (Fried, comunicación personal) que se considera en la Tabla 4. Los niveles básicos para establecer esta comparación entre dos fertilizantes, están

dados por las relaciones entre fósforo en plantas proveniente del fertilizante y del suelo en ambos casos. Los fertilizantes están aplicados en macetas separadas pero en el mismo suelo, la especie de plantas es la misma y el fósforo proveniente del fertilizante es no radiactivo (^{31}P) pues se trata de los ensayos con fertilizantes no marcados.

Comparando los resultados obtenidos en condiciones de invernáculo para roca fosfórica y superfosfato por el método de la dilución isotópica inversa, con los resultados obtenidos para los mismos fertilizantes por el método de las tres fuentes, estadísticamente no hay diferencia en las cantidades de fósforo en plantas provenientes de ambos fertilizantes que se registraron para las dos metodologías, habiendo ello ocurrido en un caso en macetas separadas y en el otro dentro de la misma maceta. El método de la DII no se intentó trasladarlo a campo por la profunda perturbación de la estructura que representa la marcación del suelo correspondiente a una cierta profundidad del perfil (Tablas 5 y 6).

TABLA 4: Relación de eficiencia de uso entre fertilizantes (Relación de Fried). Experimentos de invernáculo.

Experimento	Superfosfato/ roca fosfórica	Superfosfato/ Escorias básicas	Roca fosfórica/ Escorias básicas
1	1,69	1,76	1,04
2	2,90	—	—
3	4,28	—	—

TABLA 5: Datos promedio de P proveniente del superfosfato, de la Roca fosfórica y del suelo, en plantas, determinado por el método de DII y el de las tres fuentes (Experimentos de invernáculo).

Experimento	Método	P del superfosfato (mg)	P de la R. fosfórica (mg)	Macetas c/ superfosfato P. del suelo	Macetas c/ R. fosfórica P. del suelo	Macetas c/ superfosfato + R. fosfórica P. del suelo
2	DII	0,92	0,28	1,17	1,00	—
	3 fuentes	0,94	0,29	—	—	1,20
3	DII	0,38	0,08	0,63	0,59	—
	3 fuentes	0,51	0,09	—	—	0,77

TABLA 6: P proveniente del superfosfato, de la Roca fosfórica, del suelo, en plantas, determinado por el método de la DII y el de las tres fuentes y relaciones entre el P proveniente de los fertilizantes y del suelo (Experimento de invernáculo 2).

DII				
	P del superfosfato	P del suelo	P de la R. fosfórica	P del suelo
mg	0,92	1,17	0,26	1,00
%	44,03	55,97	21,60	78,40
Relaciones		0,79		0,27
Método de las tres fuentes				
	P del superfosfato (L)	P del suelo (S)	P del superfosfato (L)	P de la Roca fosfórica (X) P del suelo (S)
mg	1,02	1,31	0,94	0,29
%	43,93	56,07	38,65	12,03
Relaciones		0,78	0,72	0,24

TABLA 7 A: Datos promedio de materia seca, P total, P proveniente del superfosfato, de la Roca fosfórica y del suelo en plantas de dos muestras a campo.

Muestra	Tratamiento	Materia Seca (g)	P total (mg)	P del superfosfato (mg)	P de la roca fosfórica (mg)	P del suelo (mg)
1	Superfosfato p ³² (S + L)	71,75	224,45	33,57 (a)	—	190,88
	Superfosfato p ³² + Roca fosfórica (S + L + X)	65,32	206,60	28,51 (a)	13,80	164,29
2	Superfosfato p ³² (S + L)	138,15	443,07	86,45 (b)	—	352,77
	Superfosfato p ³² + Roca fosfórica (S + L + X)	132,98	421,20	77,87 (b)	38,56	304,78

Letras iguales, indican diferencias no significativas.

TABLA 7 B: Relaciones P fertilizante/P suelo.

Muestra	Tratamiento	P superfosfato/ P suelo	P roca fosfórica/ P suelo
1	Superfosfato - p ³² (S + L)	0,17	—
	Superfosfato - p ³² + Roca fosfórica (S + L + X)	0,17	0,08
2	Superfosfato - p ³² (S + L)	0,25	—
	Superfosfato - p ³² + Roca fosfórica (S + L + X)	0,25	0,13

TABLA 8: Datos promedio de rendimiento en grano y de P total en plantas del experimento a campo.

Tratamiento	Rendimiento en grano (kg/ha)	P total (mg)
I	1.694 (c)	304,60 (a)
II	1.898 (c)	443,07 (b)
III	1.746 (c)	421,20 (b)
IV	1.707 (c)	333,23 (a)

Letras iguales indican que no hay diferencias significativas.

El experimento 4 representó el traslado del método de las "tres fuentes" a condiciones de campo, manteniendo intactos sus conceptos básicos pero con algunas variaciones lógicas de ejecución con respecto al invernáculo, debiéndose señalar entre ellas la del emplazamiento de los fertilizantes. Además se utilizó dosis menor de fósforo que en el invernáculo, procurando ajustarse más a las prácticas corrientes de fertilización.

Las determinaciones de aprovechamiento de los fertilizantes (Tabla 7a) demuestran para el superfosfato total coincidencia entre las obtenidas mediante el ampliamente aceptado método directo (S + L) y las obtenidas en la variante (S + L + X).

El similar comportamiento del superfosfato en ambas variantes permite aceptar como válidos los datos correspondiente a la roca fosfórica, cuya relación respecto al P proveniente del suelo es, para las dos recolecciones efectuadas, la mitad de la correspondiente al P proveniente del superfosfato con relación al P proveniente del suelo (Tabla 7b).

Cuando se aplicaron simultáneamente dos fertilizantes, no se registraron efectos adicionales de absorción de P por las plantas, lo cual podría explicarse por el bajo aporte de P hecho por la roca fosfórica, sin descartar la posibilidad de cierta interacción (incompatibilidad) entre los fertilizantes (Tabla 8). En la misma tabla puede apreciarse que no hubo ninguna diferencia significativa entre los valores de producción de grano, pero en lo que respecta a la finalidad de la metodología empleada (medición de la cantidad de P

en plantas proveniente de los fertilizantes) hay diferencia significativa a nivel del 5 por ciento entre las variantes (S + L) y (S + L + X) con respecto al testigo y a la Roca Fosfórica, para la segunda recolección. Estas interpretaciones estadísticas se hicieron con el método de la variancia y el Test de Tukey (Pimental Gomes, 1979).

CONCLUSIONES

- 1) Para la evaluación de fertilizantes fosfóricos que no se pueden marcar es posible, mediante métodos radioisotópicos, obtener resultados similares a los que se logran empleando fertilizantes marcados con ^{32}P , pudiéndose trabajar en condiciones de invernáculo y a campo.
- 2) La aplicación del método de la DII, únicamente usado en invernáculo, produjo resultados de buena repetibilidad con los tres fertilizantes probados y su validez quedó demostrada cuando se confrontaron con los obtenidos por método directo en el caso de superfosfato - ^{32}P .
- 3) No obstante algunas posibles limitaciones consideradas por separado, el hecho de que el método de las tres fuentes sea utilizable en condiciones de campo y que cuando fue aplicado tanto en invernáculo como a campo dió resultados satisfactoriamente coincidentes, confiere a esta técnica un innegable valor orientativo para la evaluación de fertilizantes no marcables en condiciones corrientes de laboratorio.
- 4) La no aparición de un efecto de adición cuando se agregaron dos fertilizantes simultáneamente podrían significar indicios sobre algún fenómeno de incompatibilidad que se recomienda tener en cuenta.
- 5) La modificación introducida en la forma de marcación del suelo en el método de la DII y el empleo de la variante "arena" para determinar los aportes de P por parte de las semillas, permitieron lograr mayor exactitud en los resultados de aprovechamiento de fertilizantes.

REFERENCIAS

- Cornell University, 1959. FAO/IAEA International Training course on radioisotopes in agricultural research. Report. Chapter: Plant and soil studies with radioisotopes. 141 pp.
- Fried, M., 1954. Quantitative evaluation of processed and natural phosphates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2: 241-244.
- Fried, M. and L. A. Dean, 1952. A concept concerning the measurement of available soil nutrients. *Soil Science*, 73: 263-271.
- Ghelfi, R. A., 1979. Utilización del fósforo radioactivo en la evaluación de fertilizantes. Conferencia. III Reunión Nacional de Fertilidad y Fertilizantes, Buenos Aires, 28/11 - 1/12 de 1977. Facultad de Agronomía (U.B.A.): 113-123.
- Ghelfi, R. A.; J. C. Estevez y F. V. Laguna, 1971. Una técnica para marcación de superfosfato con P - 32. Comunicación presentada al II Congreso Argentino de Biología y Medicina Nuclear "Dr. Jorge E. Varela", San Martín de los Andes, Pcia. de Neuquén, 5-9 de octubre. No publicada.
- International Atomic Energy Agency, 1964. Technical Reports Series No 29. Laboratory training manual on the use of isotopes and radiation in soil-plant relations research: 154 I.A.E.A., Vienna 165 pp.
- Jackson, M. L., 1976. Análisis químico de suelos. Capítulo 12: pág. 453. Ediciones Omega S.A., Barcelona, 662 pp.
- Lacey, O. L., 1953. Statistical methods in experimentation. Chapter 9: 101-131. The Macmillan Company, New York. 249 pp.
- L'Annunziata, M. F., 1979. Radiotracers in agricultural chemistry. Chapter 4: 105-112. Academic Press, London. 536 pp.
- Mekhael, D.; F. Amer and L. Kadry, 1965. Comparison of isotope dilution methods for estimation of plant available soil phosphorus. *Isotopes and Radiation in Soil-Plant Nutrition Studies, Proceedings Series*: 437-448. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Merzari, A. H. y R. A. Ghelfi, 1971. Utilización de fertilizantes "marcados" con ^{32}P y ^{15}N en ensayos de invernáculo y a campo. Actas de la 6ta. Reunión Argentina de la Ciencia del Suelo (20-26/9/71). Córdoba. Tomo I: 226-232.
- Pimental Gomes, F., 1979. Iniciación a la estadística experimental. Capítulo 10 167-178. Hemisferio Sur, Buenos Aires. 211 pp.