

مدل‌سازی تشکیل تری‌هالومتان‌ها در اثر کلرزنی به آب رودخانه

انته‌بخش جاوید^۱

علی‌اکبر رودباری^۲

سعید ناظمی^۳

(دریافت ۹۲/۵/۲)

پذیرش ۹۲/۱۱/۱۶)

چکیده

هدف از این مطالعه، ارائه مدلی برای برآورد تولید تری‌هالومتان‌های ناشی از کلزنی آب رودخانه بود. برای این منظور، پس از طراحی آزمایش‌ها، نسبت‌های مختلف کلر به کربن آلی در نمونه‌ها ایجاد شد و غلظت‌های متفاوتی از بروماید نیز به نمونه‌ها اضافه شد. بعد از انکوباسیون، مقدار ترکیبات آلی طبیعی، TOC و DOC توسط آنالایزرها اندازه‌گیری و داده‌ها وارد نرم‌افزار SPSS شد و رگرسیون چند متغیره انجام و مدل آماری متناسب استخراج شد. در این مطالعه، چهار رابطه برای پیش‌بینی تولید تری‌هالومتان‌ها به دست آمد و مشخص شد که عوامل اصلی تشکیل تری‌هالومتان‌ها، زمان واکنش و غلظت بروماید در آب است. خطر سرطان‌زایی ناشی از تری‌هالومتان‌ها در این نمونه آب نیز، در غلظت بروماید ۲۰۷ تا ۲۴۶ میکروگرم در لیتر به حداکثر رسید. روابط حاصل شده در این مطالعه می‌تواند به عنوان ابزاری ساده در برآورد اولیه پتانسیل تولید تری‌هالومتان‌ها در منابع آبی به کار برده شود.

واژه‌های کلیدی: تری‌هالومتان‌ها، کلرزنی، مدل‌سازی

Modeling Trihalomethane (THM) Formation due to River Water Chlorination

A.B. Javid¹

A.A. Roodbari²

S. Nazemi³

(Received July 24, 2013

Accepted Feb. 5, 2014)

Abstract

The aim of this study was to develop a model for estimation of major THMs produced as a result of river water disinfection. Experiments were designed for this purpose and different ratios of Cl_2 to DOC were created in water samples to which were then added different concentrations of bromide ions. After the incubation period, analyzers were used to measure natural organic compounds, TOC, and DOC in the samples and the data thus obtained were fed into the SPSS software. Moreover, multivariate regression analysis was performed to extract the relevant statistical model. Four different formulas were obtained for predicting the rate of each of the THMs produced. Reaction time and bromide ion concentration were identified as the main factors involved in the production of THMs in the water supply investigated. In addition, the carcinogenicity of THMs in water samples reached its maximum with bromide concentrations between 207 and 246 $\mu g/l$. The formulas obtained in this study can be used as a simple and accurate tool for the initial estimation of THMs production in different water supplies.

Keywords: THMs, Chlorination, Modeling.

1. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran
2. Assist. Prof., Faculty of Public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran (Corresponding Author), (+98) 9127732149, roodbari@shmu.ac.ir.
3. Instructor, Faculty of Public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran

- ۱- استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، ایران
- ۲- استادیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۱۲۷۳۲۱۴۹ roodbari@shmu.ac.ir
- ۳- مربی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، ایران

تری هالومتان‌ها وقتی تشکیل می‌شوند که مواد آلی طبیعی موجود در آب با کلر در تصفیه‌خانه آب و یا با کلر باقیمانده در سیستم‌های توزیع واکنش دهند [۱۱ و ۱۲]. به دلیل متغیر بودن کیفیت منابع آب و همچنین متفاوت بودن نوع فرایندهای تصفیه در شبکه‌های مختلف، پارامترهای اصلی کنترل کننده تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی، ممکن است از محلی به محل دیگر متفاوت باشد. علاوه بر این، پایش فرآورده‌های جانبی گندزداها معمولاً زمانبر و مستلزم به‌کارگیری روش‌های آزمایشگاهی پیچیده نظیر آنالیز کروماتوگرافی گازی است [۱۳]. بنابراین در سالیان اخیر توجه به سمت توسعه مدل‌هایی برای برآورد تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی به‌عنوان جایگزین روش‌های پایش در محل، معطوف شده است. جدول ۱، هشت مدل پیش‌بینی تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی را نشان می‌دهد [۱۴ و ۱۵]. این مدل‌ها مجموعاً از ۱۲ پارامتر کیفی آب، برای برآورد مقدار ترکیبات جانبی استفاده می‌کنند؛ اما هر مدل به‌تنهایی معمولاً از ۳ تا ۸ پارامتر استفاده می‌کند. این مدل‌ها هم می‌توانند در تعیین پارامترهای اصلی راهبری و پارامترهای کیفی آب به‌کار روند و هم می‌توانند به تعیین پتانسیل تولید فرآورده‌های جانبی گندزدایی کمک کنند. با این حال در تدوین این مدل‌ها به اثر واکنش بین پارامترهای مؤثر، توجه نشده است. به‌عبارتی دیگر، به اثر ترکیبی پارامترها در اکثر مدل‌ها توجه نشده است [۱۶]. همچنین تلاش‌هایی نیز صورت گرفته است تا پتانسیل تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی را فقط بر اساس یک پارامتر مثل ترکیبات آلی طبیعی که می‌تواند برحسب UV_{254} ، TOC یا DOC اندازه‌گیری شود، مدل‌سازی کنند. بنابراین قابلیت کاربرد این مدل‌ها اغلب محدود به یک محل یا یک منبع آبی است که این مدل برای اولین بار در آن منبع، پیاده‌سازی شده است [۱۷ و ۱۸].

کلر یکی از متداول‌ترین گندزداهای مورد استفاده در جهان است [۱]. هدف از گندزدایی آب، حفاظت از آن در سیستم‌های توزیع، در برابر آلودگی میکروبی و جلوگیری و کنترل رشد مجدد میکروارگانیسم‌ها در سیستم توزیع است [۲]. مهم‌ترین عیب فرایند کلرزنی، تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی^۱ نظیر تری هالومتان‌ها^۲ است که شامل کلروفرم، برموفرم، دی‌کلروبرموفرم و دی‌برموکلروفرم است [۳]. تشکیل تری هالومتان‌های بالقوه خطرناک، به‌هنگام استفاده از کلر به‌عنوان یک گندزدا در منابع آب شرب، منجر به تشدید قوانین کنترلی و نیاز به مدل‌های بهتری برای مدیریت تری هالومتان‌ها شده است [۴ و ۵]. این محصولات جانبی گندزدایی، مشکوک به اثرات منفی بر سلامت انسان به‌ویژه از نظر سرطان‌زایی و ناهنجاری‌های جنینی هستند. پیش‌بینی غلظت تری هالومتان‌ها، به دلیل پیچیده بودن این ترکیبات و متغیر بودن رژیم‌های شیمیایی و هیدرودینامیکی در تصفیه‌خانه‌های آب و سیستم‌های توزیع، بسیار مشکل است [۶ و ۷]. کینگ و مارت گزارش کرده‌اند که ۱۴ تا ۱۸ درصد از سرطان‌های مثانه در انتاریو کانادا با ترکیبات جانبی گندزدایی ناشی از کلرزنی آب آشامیدنی مرتبط است [۸]. به حداقل رساندن کاربرد گندزداها می‌تواند منجر به کاهش تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی شود؛ اما این کار از طرفی دیگر می‌تواند باعث افزایش میزان بیماری‌های انتقال‌یافتنی از راه آب، به دلیل افزایش احتمال تماس با میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا شود و بنابراین باعث ایجاد خطر برای سلامت انسان‌ها می‌شود [۹ و ۱۰].

¹ Disinfection By-Products

² Trihalometanes (THM)

جدول ۱- تعدادی از مدل‌های برآورد فرآورده‌های جانبی گندزدایی

شماره	مدل	مرجع	تعداد پارامتر
۱	$TTHM = 0.0283(DOC \cdot UVA)^{0.0421} (Cl_2)^{0.145} (Br^-)^{0.041} (T)^{0.614} (pH)^{1.606} (t)^{0.261}$	[۱]	۷
۲	$TTHM = 0.42(UVA)^{0.482} (Cl_2)^{0.339} (Br^-)^{0.023} (T)^{0.617} (pH)^{1.601} (t)^{0.261}$	[۳]	۶
۳	$TTHM = 10^{-1.385} (DOC)^{1.098} (Cl_2)^{0.152} (Br^-)^{0.068} (T)^{0.609} (pH)^{1.601} (t)^{0.26}$	[۳]	۶
۴	$THMs = 0.0001(D)^{3.14} (pH)^{1.56} (TOC)^{0.69} (t)^{0.175}$	[۶]	۴
۵	$TTHM = \alpha C_0 [1 - fe^{-kt}] - (1-f)e^{-kst}$	[۷]	۶
۶	$TTHM = f(PC, Cl_2, Br^-, T, t)$	[۹]	۵
۷	$TTHM = D [CA_0 - (CA_0(1-k) \div 1 - Ke^{-ut})]$	[۱۰]	۶
۸	$TTHM = a(OH^-)^j (Co(1 - e^{-kt}))^m (UV_{254})^n (algae)^p$	[۱۱]	۶

DOC ترکیبات آلی محلول، t مدت زمان مواجهه، k ثابت تجزیه، f فاکتور تشکیل، C_A غلظت در زمان‌های مختلف و Ke ثابت تجزیه نهایی است.

شماره ۴۱۵/۳ سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱، اندازه‌گیری شد. آزمایش‌های کلرزنی در یک سری بطری شیشه‌ای درب‌دار ۲۵ سی‌سی، با درب تفلون صورت گرفت. در این مطالعه از الگوی متعامد^۲، با تعداد تکرار سه بار استفاده شد که اجازه می‌دهد مقدار یک پارامتر در یک زمان تغییر کند، در حالی که مقدار سایر پارامترها ثابت است (جدول ۲). بر این اساس، الگوی طراحی شده در این مطالعه شامل اضافه کردن کلر باقیمانده آزاد به ظروف دوازده گانه (روش SM ۴۵۰۰) با نسبت کلر به کربن آلی محلول به مدت ۶ تا ۱۶۸ ساعت بود (جدول ۲). یک میلی‌مول بافر فسفات به ظروف اضافه شد، تا pH در ظروف مختلف به ترتیب در حد ۶، ۷ و ۸ حفظ شود. دمای انکوباسیون نیز به ترتیب ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درجه سلسیوس بود (جدول ۲). همچنین غلظت‌های متفاوتی از بروماید شامل ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکروگرم در لیتر، به نمونه‌های آب اضافه شد (روش SM ۴۵۰۰-۲۰۱۱). نسبت Cl₂/DOC برابر با ۱ (غلظت DOC در آب رودخانه برابر با ۲/۰۲ میلی‌گرم در لیتر بود)، مقدار pH برابر با ۷/۵، دمای ۲۱ درجه سلسیوس و غلظت بروماید برابر با ۸/۵ میکروگرم در لیتر به‌عنوان شرایط پایه و آزاد، در محل رودخانه ثبت شده بود.

این پژوهش با هدف مدل‌سازی تشکیل تری‌هالومتان‌ها در اثر کلرزنی به آب رودخانه تجن ساری انجام شد. برای این منظور، مجموعه‌ای از مطالعات آزمایشگاهی کلرزنی با استفاده از آب رودخانه تجن که منبع اصلی تأمین آب شرب شهروندان ساری است، صورت گرفت. پارامترهای کلیدی مرتبط با شرایط کلرزنی تعیین شد و مدل‌های رگرسیون چندگانه برای برآورد تری‌هالومتان‌ها انجام شد. علاوه بر این، اثرات میزان یون بروماید بر تشکیل تری‌هالومتان‌ها و نوع تری‌هالومتان غالب نیز مشخص شد و در نهایت، خطر نسبی سرطان مرتبط با تری‌هالومتان‌ها در این منبع آبی محاسبه شد.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این مطالعه، نمونه‌های آب در فاصله زمانی شهریور ۱۳۹۰ تا شهریور ۱۳۹۱ از ایستگاه نمونه‌برداری مستقر در رودخانه تجن ساری برداشت شد. این رودخانه مهم‌ترین منبع تأمین آب شرب شهروندان ساری است. انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، در مجاورت یخ صورت گرفت و آنالیزهای فیزیکوشیمیایی مورد نیاز حداکثر ظرف یک روز بر روی نمونه‌ها انجام شد. DOC به‌وسیله آنالیزر TOC مدل ژانگ فو TOC5000 مطابق دستورالعمل

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

² Orthogonal Design

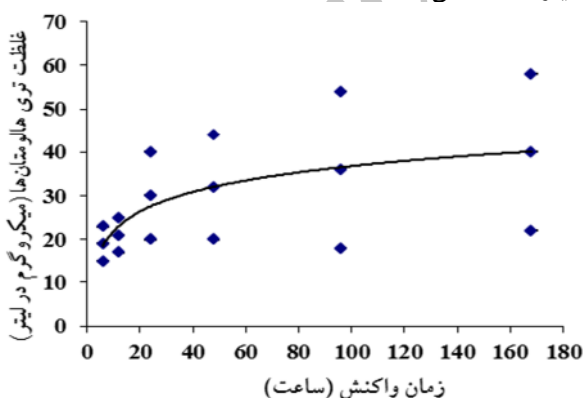
جدول ۲- الگوی متعامد مورد استفاده در مطالعه برای آزمایش‌های کلرزنی آب رودخانه تجن

شماره آزمایش	Cl ₂ /DOC (میلی‌گرم بر گرم)	pH	دما (درجه سلسیوس)	غلظت یون برم (میلی‌گرم در لیتر)	زمان تماس (ساعت)
۱	۰/۵	۷	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۲	۱	۷	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۳	۱/۵	۷	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۴	۲	۷	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۵	۳	۷	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۶	۱	۶	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۷	۱	۸	۲۰	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۸	۱	۷	۱۵	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۹	۱	۷	۲۵	۸/۵	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۱۰	۱	۷	۲۰	۱۰۰	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۱۱	۱	۷	۲۰	۲۰۰	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸
۱۲	۱	۷	۲۰	۳۰۰	۱۲ و ۲۴ و ۴۸ و ۹۶ و ۱۶۸

این پژوهش، از مدل رگرسیون چند متغیره^۵ با استفاده از نرم افزار SPSS₁₆ استفاده شد. برای این منظور، غلظت تری هالومتان به عنوان پارامتر وابسته (Y) و پارامترهای مرتبط با کیفیت آب خام و شرایط کلرزنی، شامل زمان تماس، pH، Cl₂/DOC، دما و غلظت یون بروماید، به عنوان پارامترهای مستقل در نظر گرفته شد. با قرار دادن متغیرهای مستقل در رابطه رگرسیون، ضرایب تعیین جزئی هر پارامتر (rpt) و در نتیجه، مؤثرترین پارامترها در پیش بینی مقدار تری هالومتانها مشخص شدند. سپس از راه رابطه تجربی $Y = 10^{b_0} X_1^{b_1} X_2^{b_2} \dots X_i^{b_i}$ که معادل رابطه لگاریتمی $\text{Log}_{10} Y = \log_{10} b_0 + b_1 \text{Log}_{10} X_1 + b_2 \text{Log}_{10} X_2 / 4 + b_i \text{Log}_{10} X_i$ است، مدل های پیش بینی مقدار تری هالومتانها تولید شد. همچنین در بخش پایانی مطالعه، خطر نسبی سرطان ناشی از تری هالومتانها بر اساس فاکتورهای قدرت سرطان برآورد شد [۲۳].

۳- نتایج و بحث

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش های کلرزنی را نشان می دهد. شکل ۱ منحنی تشکیل تری هالومتان را نشان می دهد. شکل ۲- الف تا د، نمودارهای رگرسیون بین مقادیر پیش بینی شده با استفاده از روابط ۱ تا ۴ را در برابر مقادیر اندازه گیری شده، با حدود اطمینان ۹۵ درصد، نشان می دهد. شکل ۳- الف، اثر یون بروماید بر توزیع مولی تری هالومتانها را نشان می دهد و شکل ۳- ب اثر یون بروماید بر خطر نسبی سرطان تری هالومتانها به عنوان تابعی از نسبت مولی Br/DOC را نشان می دهد. روابط شماره ۱ تا ۴ نیز، روابط پیش بینی مقدار تولید انواع تری هالومتانها را به عنوان تابعی از زمان تماس برابر با ۶ تا ۱۶۸ ساعت، pH بین ۰/۵ تا ۳، Cl₂/DOC بین ۰/۵ تا ۲۵، دمای بین ۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس و غلظت یون بروماید بین ۱۰ تا ۳۰۰ میکروگرم در لیتر را نشان می دهد.



شکل ۱- منحنی تشکیل تری هالومتانها (دمای ۱۵ تا ۲۵ درجه سلسیوس، pH بین ۶ تا ۸، غلظت یون بروماید بین ۰/۵ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر و نسبت Cl₂/DOC بین ۰/۵ تا ۳)

⁵ Stepwise

بطری های آزمایش قبل از استفاده، به مدت ۳۰ دقیقه در یک کوره مافلی محصول شرکت هچ^۱ با دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس خشک شد. مطابق روش ۵۵۱/۱ کتال روش های استاندارد، بعد از پایان مدت زمان مواجهه، واکنشها با افزودن ۱۲ میلی گرم کلرید آمونیوم متوقف و سپس از هر بطری، ۵۰ میلی لیتر نمونه برای آنالیز تری هالومتان برداشته شد و با افزودن ۳ میلی لیتر متیل ترشیری بوتیل اتر^۲ و ۲۰ میلی گرم سولفات سدیم نسبت به استخراج ترکیبات تری هالومتان اقدام شد [۲۰، ۲۱]. در ادامه، محلول دکا فلورو بی فیل به نمونه اضافه شد تا غلظت محلول نهایی به ۱۰ میکروگرم در لیتر برسد. مصرف این ماده بیانگر عملکرد آنالیز بود. اندازه گیری مقدار تری هالومتانها، حداکثر یک هفته بعد از جمع آوری، انجام شد (روش ۵۵۱/۱ EPA). در این آنالیز، دو میکرولیتر از تری هالومتان استخراج شده وارد دستگاه گروماتوگراف گازی مجهز به ستون سیلیس (۲۵/۰ میلی متر در ۳۰ سانتی متر) و دتکتور مهارکننده میکروالکترون شد [۲۲]. برای تعیین مقدار تری هالومتانها در این مطالعه از روش مستقل^۳ استفاده شد (روش ۵۵۱/۱ EPA). برای این منظور، ابتدا محلول های استاندارد تری هالومتان تهیه و دستگاه با آنها کالیبره شد. سپس نسبت به ورود نمونه ها به دستگاه و گرفتن نتایج اقدام شد. در این مطالعه، مقدار مواد آلی طبیعی توسط یک دستگاه اسپکتروفتومتر واریان^۴، با استفاده از ظرفیت جذب اشعه UV در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری شد و مقدار TOC و DOC نیز با استفاده از یک آنالایزر 5000A TOC تعیین شد که مجهز به دتکتور دی اکسید کربن از نوع دتکتور مادون قرمز خطی غیرنشری بود. برای تعیین مقدار TOC ابتدا مقدار کل کربن و سپس مقدار کربن غیر آلی تعیین شد و در نهایت مقدار کربن آلی از اختلاف بین آن دو به دست آمد (روش ۵۳۱۰ SM). برای اندازه گیری مقدار DOC، نمونه ها ابتدا از یک صافی غشایی ۰/۴۵ میکرون عبور داده و سپس وارد آنالیز شدند. اندازه گیری pH نیز توسط دستگاه pH متر مدل pH 200 ساخت شرکت هچ، با سه نقطه کالیبراسیون ۴ و ۷ و ۱۰ انجام شد.

۲-۱ پارامترهای مورد مطالعه

در مطالعات مدل سازی انجام شده در دنیا مجموعاً ۲۲ پارامتر بررسی شده است (جدول ۱). اما این پژوهش، بر مهم ترین و پرکاربردترین پارامترها معطوف شده است که عبارت اند از: دز کلر، مقدار کلر مورد نیاز، کل کلر، TOC، DOC، UV₂₅₄، pH، زمان تماس و غلظت یون بروماید. برای به دست آوردن مدل تجربی در

¹ Hatch

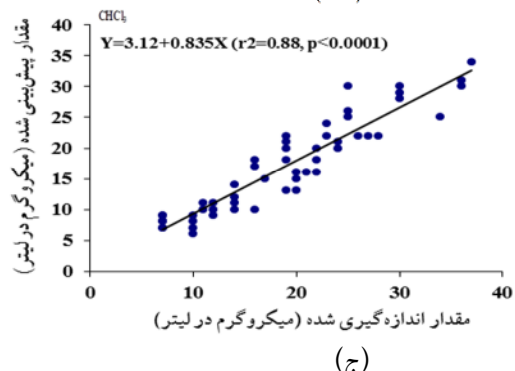
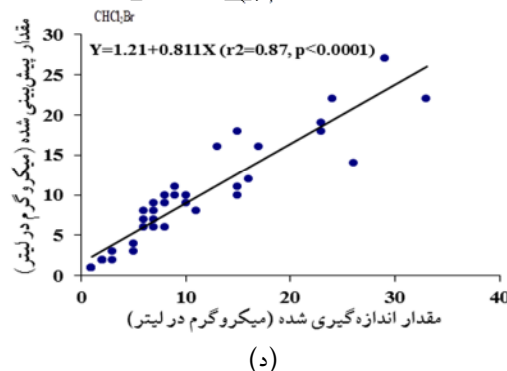
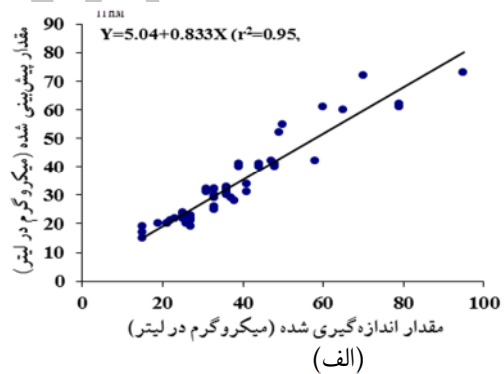
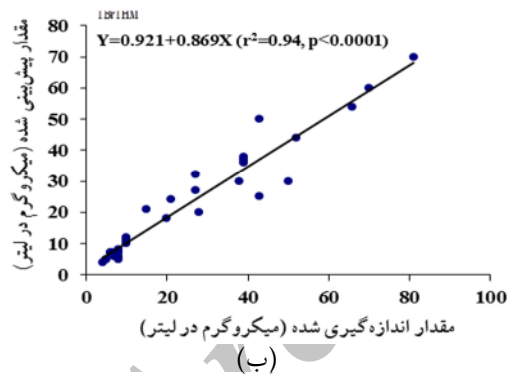
² Tert-Butyl Methyl Ether (MTBE)

³ Stand Alone

⁴ Varian\lan 235

جدول ۳- میانگین، انحراف معیار و محدوده غلظت تری‌هالومتان‌ها در آزمایش‌های کلرزی (در زمان تماس بین ۶ تا ۱۶۸ ساعت)

شماره آزمایش	TTHM	CHBr ₃	CHClBr ₂	CHCl ₂ Br	CHCl ₃	TBrTHM
۱	۱۹±۵/۰۴ (۱۳/۹۶-۲۴/۰۴)	غیر قابل تشخیص	۰/۱۱۳±۰/۳۴ (۰/۰-۰/۴۵۳)	۴/۳۲±۱/۲۴ (۳/۰۸-۵/۵۶)	۱۵/۳±۳/۱۱ (۱۲/۱۹-۱۸/۴۱)	۵/۰۱±۱/۲۲ (۳/۷۹-۶/۲۳)
۲	۲۱±۵/۵۴ (۱۵/۴۶-۲۶/۵۴)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۴/۵۱±۱/۲۳ (۳/۲۸-۵/۷۴)	۱۷/۲±۴/۱۵ (۱۳/۰۵-۲۱/۳۵)	۴/۱۳±۱/۴۳ (۲/۷-۵/۵۶)
۳	۲۳/۵±۸/۱۴ (۱۵/۳۶-۳۱/۶۴)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۴/۱۱±۱/۱۰ (۳/۰۱-۵/۲۱)	۲۲/۳۴±۵/۱۱ (۱۷/۲۴-۲۷/۴۵)	۴/۳۶±۱/۱۸ (۳/۱۸-۵/۵۴)
۴	۲۳/۴±۱۱/۳ (۱۲/۱-۳۴/۷)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۳/۸۷±۱/۵۴ (۲/۳۳-۵/۴۱)	۲۰/۱۴±۷/۲۱ (۱۲/۹۳-۲۷/۳۵)	۴/۹۸±۱/۱۲ (۳/۸۶-۶/۱)
۵	۳۵/۲±۶/۱۴ (۲۹/۰۶-۴۱/۳۴)	غیر قابل تشخیص	۰/۲۲±۰/۲۴ (۰/۰-۰/۴۶)	۶/۵۶±۰/۷۵ (۵/۸۱-۷/۳۱)	۲۹/۶±۵/۴۱ (۲۴/۱۹-۳۵/۰۱)	۴/۳۹±۰/۸۷ (۳/۵۲-۵/۲۶)
۶	۱۶/۸۹±۳/۴۱ (۱۳/۴۸-۲۰/۳۰)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۳/۴۴±۱/۶۵ (۱/۷۹-۵/۰۹)	۱۴/۲±۳/۵۸ (۱۰/۶۲-۱۷/۷۸)	۳/۸۴±۱/۲۳ (۲/۶۱-۵/۰۷)
۷	۳۰/۱±۱۰/۰۴ (۱۹/۷-۴۰/۵)	غیر قابل تشخیص	۰/۷۱۲±۰/۴۲ (۰/۲۹-۱/۱۳)	۵/۹۸±۲/۴۶ (۳/۵۲-۸/۴۴)	۲۶/۳±۷/۹۶ (۱۸/۳۴-۳۴/۲۶)	۶/۵۳±۲/۹۸ (۳/۵۵-۹/۵۱)
۸	۲۰/۶±۵/۰۲ (۱۵/۵۸-۲۵/۶۲)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۳/۸۷±۱/۰۲ (۲/۸۵-۴/۸۹)	۱۶/۵±۳/۸۷ (۱۲/۶۳-۲۰/۳۷)	۳/۹۷±۰/۸۹ (۳/۰۸-۴/۸۶)
۹	۲۸/۷±۶/۲۳ (۲۲/۴۷-۳۴/۹۳)	غیر قابل تشخیص	غیر قابل تشخیص	۴/۳۲±۱/۰۲۵ (۳/۲۹-۵/۳۵)	۲۱/۰۸±۵/۱۴ (۱۵/۹۴-۲۶/۲۲)	۶/۵۵±۱/۹۹ (۴/۵۶-۸/۵۷)
۱۰	۴۸/۶±۲۰/۰۴ (۲۸/۲-۶۹)	۲/۲۱±۲/۰۱ (۰/۲-۴/۲۲)	۱۳/۵±۵/۲۸ (۸/۲۲-۱۸/۷۸)	۱۷/۵±۶/۳ (۱۱/۲-۲۳/۸)	۱۴/۹±۳/۲۵ (۱۱/۶۵-۱۸/۱۵)	۳۲/۵±۱۲/۳ (۲۰/۲-۴۴/۸)
۱۱	۴۴/۳±۲۰/۸۹ (۲۳/۴۱-۶۵/۱۹)	۳/۲۵±۱/۰۸ (۲/۱۷-۴/۳۳)	۱۵/۳۶±۶/۳۵ (۹/۰۱-۲۱/۷۱)	۱۸/۶±۸/۲۵ (۱۰/۳۵-۲۶/۸۵)	۹/۹۶±۲/۴۵ (۷/۵۱-۱۲/۴۱)	۳۵/۲±۱۶/۳ (۱۸/۹-۵۱/۵)
۱۲	۵۰/۲±۲۶/۳ (۲۳/۹-۷۶/۵)	۶/۸۷±۲/۱۱ (۴/۷۶-۸/۹۸)	۲۰/۱±۹/۷۸ (۱۰/۳۲-۲۹/۸۸)	۱۵/۲±۶/۳۲ (۸/۸۸-۲۱/۵۲)	۹/۲۱±۱/۱۲ (۸/۰۹-۱۰/۳۳)	۴۴/۳±۲۰/۱۲ (۲۴/۱۸-۶۴/۴۲)



شکل ۲- الف- رگرسیون مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از رابطه ۱ در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده، با حدود اطمینان ۹۵ درصد، ب- رگرسیون مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از رابطه ۲ در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده، با حدود اطمینان ۹۵ درصد، ج- رگرسیون مقادیر پیش‌بینی شده به‌دست آمده از رابطه ۳ در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده، با حدود اطمینان ۹۵ درصد و د- رگرسیون مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از رابطه ۴ در برابر مقادیر اندازه‌گیری شده، با حدود اطمینان ۹۵ درصد

$$\text{CHCl}_3 = 10^{-0.712(t) - 0.231(\text{Cl}_2/\text{DOC}) - 0.242(\text{pH}) - 1.324(\text{Temp})} \times 0.511 \times ([\text{Br}^-])^{0.156} \quad (R^2_{\text{adj}} = 0.85, p < 0.0001, n = 72) \quad (4)$$

بررسی روابط چهارگانه بالا نشان می‌دهد که:

الف- مقدار تولید کل تری‌هالومتان‌ها، رابطه مستقیمی با تمامی متغیرهای مربوط به کیفیت آب و شرایط کلرزنی دارد، شامل زمان تماس، دز کلر، pH، دما و غلظت یون بروماید.

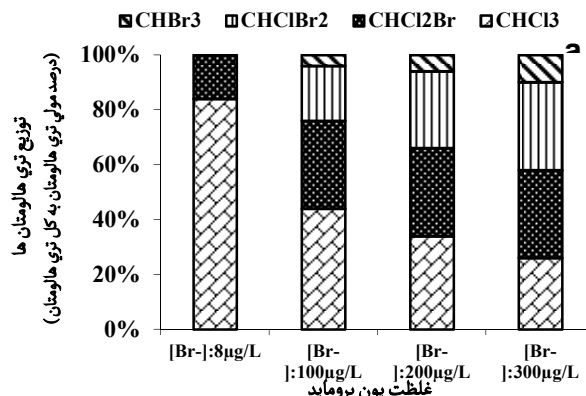
ب- مقدار تولید کل تری‌هالومتان‌های برومینه و منوبرمودی کلرومتان، رابطه مستقیمی با متغیرهای مربوط به شرایط کلرزنی دارد؛ اما رابطه معنی‌داری با نسبت Cl_2/Br ندارد.

پ- مقدار تولید تری‌کلرومتان، رابطه مستقیمی با متغیرهای مربوط به شرایط کلرزنی دارد؛ اما رابطه عکس با غلظت یون بروماید دارد.

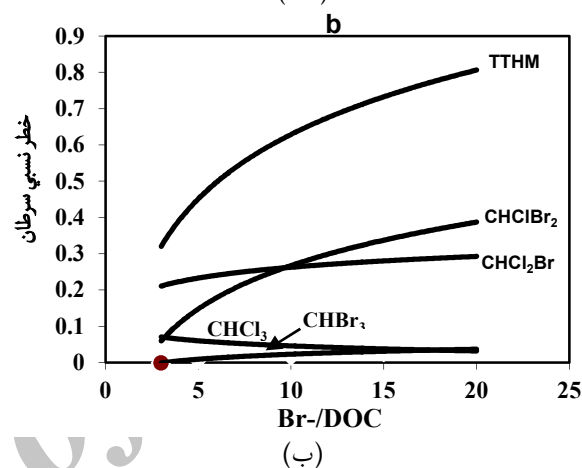
ت- بر اساس مقادیر ضرایب تعیین جزیی هر پارامتر، برای تعیین مقدار تولید کل تری‌هالومتان‌ها و تری‌کلرومتان، زمان تماس (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان برابر با ۰/۳۶۴ و برای تری‌کلرومتان برابر با ۰/۲۹۹) و غلظت یون بروماید (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان برابر با ۰/۳۵۷ و برای تری‌کلرومتان برابر با ۰/۳۹۲)، مؤثرترین عوامل بودند و در رده‌های بعدی، pH (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان برابر با ۰/۰۳۵۹ و برای تری‌کلرومتان برابر با ۰/۰۲۸۵) و نسبت Cl_2/DOC (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان برابر با ۰/۰۲۶۴ و برای تری‌کلرومتان برابر با ۰/۰۴۸۴) و در رده آخر، دما (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان برابر با ۰/۰۷۶ و برای تری‌کلرومتان برابر با ۰/۰۱۳۲) قرار داشتند.

ث- بر اساس مقادیر ضرایب تعیین جزیی هر پارامتر، مؤثرترین عامل برای تعیین مقدار تولید کل تری‌هالومتان‌های برومینه و منوبرومودی کلرومتان، غلظت یون بروماید (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان‌های برومینه برابر با ۰/۷۱۷ و برای منوبرومودی کلرومتان برابر با ۰/۴۸۳) و زمان تماس در رتبه دوم (مقدار R^2_{pt} برای کل تری‌هالومتان‌های برومینه برابر با ۰/۶۵ و برای منوبرومودی کلرومتان برابر با ۰/۲۱۰) قرار داشت.

شکل ۲- الف تا د، رابطه بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. نتایج آنالیزهای آماری، حاکی از رضایت‌بخش بودن ضریب تعیین و ارتباط موجود بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده بود، به طوری که مقدار ضریب R^2 بین ۰/۸۸ برای تری‌کلرومتان، تا ۰/۹۵ برای کل تری‌هالومتان بود. در حالی که در سایر روابط ارائه شده برای محاسبه غلظت این ترکیبات، مقدار R^2 بین ۰/۳۴ و ۰/۹۹ بوده که نشان دهنده صحت دقیق روابط به دست آمده در این مطالعه است [۲۴ و ۲۵].



(الف)



(ب)

شکل ۳- الف- اثر یون بروماید بر توزیع مولی تری‌هالومتان‌ها.

ب- اثر یون بروماید بر خطر نسبی سرطان تری‌هالومتان‌ها به‌عنوان تابعی از نسبت مولی Br/DOC

رابطه ۱ پیش‌بینی مقدار تولید کل تری‌هالومتان (TTHM) را نشان می‌دهد

$$\text{TTHM} = 10^{-1.246(t) - 0.231(\text{Cl}_2/\text{DOC}) - 0.147(\text{pH}) - 1.73(\text{Temp})} \times 0.456 \times ([\text{Br}^-])^{0.202} \quad (R^2_{\text{adj}} = 0.85, p < 0.0001, n = 72) \quad (1)$$

رابطه ۲ پیش‌بینی مقدار تولید کل تری‌هالومتان‌های برومینه

(TBrTHM) را نشان می‌دهد

$$\text{TBrTHM} = 10^{-3.567(t) - 0.245(\text{pH}) - 3.143(\text{Temp}) - 0.311 \times ([\text{Br}^-])} \times 0.546 \quad (R^2_{\text{adj}} = 0.92, p < 0.0001, n = 72) \quad (2)$$

رابطه ۳ پیش‌بینی مقدار تولید منوبرومودی کلرومتان

(CHCl_2Br) را نشان می‌دهد

$$\text{CHCl}_2\text{Br} = 10^{-3.985(t) - 0.282(\text{pH}) - 2.654(\text{Temp}) - 0.432 \times ([\text{Br}^-])} \times 0.342 \quad (R^2_{\text{adj}} = 0.85, p < 0.0001, n = 72) \quad (3)$$

رابطه ۴ پیش‌بینی مقدار تولید تری‌کلرومتان (CHCl_3) است

نتایج مطالعه، تطابق مناسبی با نتایج سایر پژوهشگران دارد. در مطالعه پارینت و همکاران، دما با توان $0/238$ در تشکیل کل تری هالومتان‌ها نقش داشت که با نتایج این پژوهش نیز همخوانی دارد. همچنین در مطالعه یوکای و همکاران نیز یون بروماید با توان $0/214$ در تشکیل کل تری هالومتان‌ها نقش داشت، که همخوانی مناسبی با نتایج این پژوهش دارد [۲] و [۲۶]. در مطالعه دینگ و همکاران مشخص شد که پتانسیل تشکیل تری هالومتان‌های برومینه با توان $0/220$ مدت زمان مواجهه، رابطه مستقیم دارد که در این مطالعه نیز عدد $0/231$ به دست آمد [۱۴]. در پژوهشی که توسط ریچاردسون و همکاران انجام شد، پتانسیل تشکیل منو برومو دی کلرومتان با توان $0/44$ مدت زمان مواجهه رابطه مستقیم داشت که با نتایج این مطالعه $0/432$ همخوانی دارد [۱۰].

در این مطالعه اثر کیفیت آب خام و شرایط کلرزنی، بر میزان تشکیل ترکیبات جانبی و خطر نسبی سرطان پیش‌بینی شد. دماهای بالاتر می‌تواند سرعت واکنش‌های کلرزنی را افزایش دهد و زمان واکنش‌های طولانی‌تر نیز می‌تواند منجر به تولید بیشتر تری هالومتان‌ها شود [۲۷ و ۲۸]. به‌طور کلی، دز بالای کلر و غلظت زیاد یون بروماید در آب، پیش‌سازهای غیرآلی بیشتری برای واکنش با کربن‌های آلی موجود در آب فراهم می‌کند. هرچند نوع کربن آلی موجود در آب، نظیر اسید هیومیک و فلویک نیز نقش عمده‌ای در تعیین میزان و نوع تری هالومتان تشکیل شده، ایفا می‌کنند [۲۹ و ۳۰]. شکل ۳- الف، نوع و غلظت تری هالومتان‌های تشکیل شده (درصد نسبت مولی) در غلظت‌های مختلف یون بروماید، بین ۸ تا ۳۰۰ میکروگرم در لیتر را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش غلظت یون بروماید، غلظت تری هالومتان‌های برومینه، افزایش و غلظت تری کلرومتان، کاهش یافت؛ زیرا در طی عملیات کلرزنی، یون بروماید توسط کلر به اسیدهیپوبرومو (HOBr) اکسید می‌شود که عامل هالوژنه‌کننده قوی تری نسبت به اسید هیپوکلرو (HOCl) است [۲۶ و ۳۱]. مطالعات انجام شده توسط چانگ و همکاران نشان داد حداکثر غلظت دی بروم مونوکلرومتان در مقدار یون بروماید ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکروگرم در لیتر به دست می‌آید که نتایج این پژوهش را تأیید می‌کند [۳۲]. از آنجایی که تری هالومتان‌هایی که دارای دو هالوژن مختلف هستند، فاکتور قدرت سرطان آنها با $10^{-2} \times 6/2$ بزرگ‌تر از تری کلرومتان با $10^{-3} \times 6/1$ و تری برومومتان با $10^{-3} \times 7/9$ است، میزان خطر کل سرطانزایی ناشی در آب ممکن است بسته به نوع تری هالومتان‌های موجود تغییر کند. با استفاده از نتایج این مطالعه و با به‌کارگیری اطلاعات موجود در سایر مقالات، خطر نسبی سرطان و روند آن نیز محاسبه شد که در شکل ۳- ب قابل مشاهده است [۳۳، ۳۴ و ۳۵]. همان‌طور که در شکل مشخص

است روند خطر سرطان در درجه اول تابعی از میزان تری هالومتان‌های چند هالوژنه است، به‌طوری که میزان خطر کل با افزایش نسبت Br^-/DOC تا ۵ میلی‌مول بر میلی‌مول، به‌میزان زیادی افزایش یافت و بعد از این نسبت تا عدد ۱۰، سرعت افزایش مقدار خطر کل، روند نزولی پیدا کرد. همچنین هنگامی که نسبت Br^-/DOC بین ۱۴ تا ۱۷ میلی‌مول بر میلی‌مول بود، مقدار خطر در حد نسبتاً بالایی ثابت ماند و با نسبت Br^-/DOC بیشتر از ۱۷ به دلیل کاهش سریع واکنش تشکیل دی کلروبرومومتان، میزان خطر کل کاهش پیدا کرد. با این وجود، بر اساس مدل‌های تولید شده در این مطالعه، خطر نسبی سرطان ناشی از مصرف آب کلرزنی شده رودخانه تجن خیلی کم است، که علت این امر، غلظت اندک یون بروماید در این آب یعنی ۸ میکروگرم در لیتر، در مقایسه با غلظت این یون در آب‌های دیگر با ۶۰ تا ۱۴۰۰ میکروگرم در لیتر است [۳۳، ۳۴ و ۳۵].

برای اعتبارسنجی نتایج به دست آمده از مدل، از روش Cross-Validation استفاده شد و نتایج آن نشان داد که میانگین انحراف معیار نتایج به دست آمده از مدل، کمتر از میانگین انحراف معیار نتایج واقعی است.

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج این مطالعه، مدت زمان واکنش و غلظت یون بروماید در آب، بیشترین تأثیر را در تشکیل تری هالومتان‌ها در طی فرایند کلرزنی آب رودخانه تجن دارند. روابط بین مقادیر پیش‌بینی شده به‌وسیله مدل‌های به دست آمده در این مطالعه و مقادیر اندازه‌گیری شده واقعی، رضایت‌بخش و حاکی از همبستگی بالا بود، به‌طوری که مقدار R^2 بین $0/88$ برای تری کلرومتان تا $0/95$ برای کل تری هالومتان بود. غلظت یون بروماید در آب، پارامتر کلیدی کنترل ترکیب شدن یون بروماید با تری هالومتان‌ها و تشکیل تری هالومتان‌های برومینه است. به‌طوری که غلظت‌های بالاتر این یون منجر به تولید تری هالومتان‌های چند هالوژنه با خطر نسبی سرطانزایی بیشتر می‌شود. در این مطالعه، روند افزایش خطر نسبی سرطان در برابر نسبت Br^-/DOC رسم شد و نتایج آن نشان داد که وقتی مقدار نسبت اخیر بین ۱۴ و ۱۷ باشد مقدار خطر نسبی سرطان بیشتر است. با این حال خطر نسبی سرطان ناشی از کلرزنی آب رودخانه تجن، به دلیل غلظت اندک یون بروماید خیلی کم است. مدل‌های ارائه شده در این مطالعه، با لحاظ نمودن خصوصیات تجزیه‌ای کلر و میزان تولید تری هالومتان، یک ابزار ساده و قدرتمند برای پیش‌بینی سریع و دقیق پتانسیل تشکیل تری هالومتان‌ها و همچنین مقایسه اولیه خطرات ناشی از کل تری هالومتان‌ها در منابع آبی مختلف ارائه می‌کند.

۶- مراجع

1. Al-Omari, A., Fayyad, M., and AbdelQader, A. (2005). "Modeling trihalomethane formation for Jabal-Amman water supply in Jordan." *J. of Environ. Model. Assess.*, 9(4), 245-252.
2. Uyak, V., Toroz, I., and Meric, S. (2005). "Monitoring and modeling of trihalomethanes (THMs) for a water treatment plant in Istanbul." *J. of Desalination*, 176(1/3), 91-101.
3. Sun, Y.X., Wu, Q.Y., Hu, H.Y., and Tian, J. (2009). "Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination." *J. of Hazard. Mater.*, 168(2/3), 1290-1295.
4. Goslan, E.H., Krasner, S.W., Bower, M., Rocks, S.A., Holmes, P., and Levy, L.S. (2009). "A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking water in Scotland." *J. of Water Res.*, 43(18), 4698-4706
5. Francis, R.A., Small, M.J., and Vanbrissen, J.M. (2009). "Multivariate distributions of by-products in chlorinated drinking water." *J. of Water Res.*, 43(14), 3453-3468.
6. Hong, H.C., Liang, Y., Han, B.P., Mazumder, A., and Wong, M.H. (2007). "Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water)." *J. of Sci. Total Environ.*, 385, 48-54.
7. Kanan, A., and Karanfil, T. (2011). "Formation of by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids." *J. of Water Res.*, 45(2), 926-932.
8. Moncayo-Lasso, A., Rincon, A.G., Pulgarin, C., and Benitez, N. (2012). "Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH." *J. of Photoch Photobio A.*, 229(1), 46-52.
9. Rodriguez, M.J., Serodes, J.B., and Levallois, P. (2004). "Behavior of trihalomethanes and Halo acetic acids in a drinking water distribution system." *J. of Water Res.*, 38(20), 4367-4382.
10. Richardson, S.D. (2011). *Disinfection by-products: formation and occurrence in drinking water*, USEPA.
11. Panyakapo, M., Soontornchai, S., and Paopuree, P. (2008). "Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water." *J. of Environ. Sci.*, 20(3), 372-378.
12. Amjad, H., Hashmi, I., Saif Ur Rehman, M., Awan, A., and Ghaffar, S. (2013). "Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan." *J. of Ecotox Environ Safe*, 91, 25-31.
13. Chowdhury, S., Champagne, P., and McLellan, J. (2009). "Models for predicting disinfection byproduct formation in drinking waters: A chronological review." *J. of Sci. Total Environ.*, 407(14), 4189-4206.
14. Ding, G.Y., Zhang, X.R., Yang, M.T., and Pan, Y. (2013). "Formation of new brominated disinfection by-products during chlorination of saline sewage effluents." *J. of Water Res.*, 47(8), 2710-2718.
15. Tardif, R., Haddad, S., Catto, C., Hamelin, G., and Rodriguez, M.J. (2011). "Modeling exposure to disinfection by-products in drinking water for an epidemiological study of adverse birth outcomes." *J. of Expo. and Environ. Epidemiol.*, 15(2), 138-146.
16. Zhang, X.I., Yang, H.W., Wang, X.M., Fu, Jing., and Xie, Y.F. (2013). "Formation of disinfection by-products: Effect of temperature and kinetic modeling." *J. of Chemosphere*, 90(2), 634-639.

17. Kohler, S.J., Buffam, I., Seibert, J., Bishop, K.H., and Laudon, H. (2009). "Dynamics of stream water TOC concentrations in a boreal headwater catchment: Controlling factors and implications for climate scenarios." *J. of Hydrol.*, 373(1/2), 44-56.
18. Kim, J.K. (2009). "Fate of THMs and HAAs in low TOC surface water." *J. of Environ. Res.*, 109(2), 158-165.
19. Fabbriano, M., and Korshin, G.V. (2009). "Modeling disinfection by-products formation in bromide-containing waters." *J. of Hazard. Mater.*, 168(2/3), 782-786.
20. USEPA. (2012). *Chlorine residual measurement in aquatic solution*, USEPA press. DOC: 4562153/258. USA.
21. Singh, K.P., and Gupta, S. (2012). "Artificial intelligence based modeling for predicting the disinfection by-products in water." *J. of Chemometr Intell Lab.*, 114, 122-131.
22. Kawasaki, N., Matsushige, K., Komatsu, K., Kohzu, A., and Nara, F.W. (2011). "Fast and precise method for HPLC-size exclusion chromatography with UV and TOC (NDIR) detection: Importance of multiple detectors to evaluate the characteristics of dissolved organic matter." *J. of Water Res.*, 45(18), 6240-6248.
23. Brenner, A., Shacham, M., and Cutlip, M.B. (2005). "Applications of mathematical software packages for modeling and simulations in environmental engineering education." *J. of Environ Modell Softw.*, 20(10), 1307-1313.
24. Rutqvist, J., Chijimatsu, M., Jing, L., Millard, A., and Nguyen, T.S. (2005). "A numerical study of THM effects on the near-field safety of a hypothetical nuclear waste repository-BMT1 of the DECOVALEX III project. Part 3: Effects of THM coupling in sparsely fractured rocks." *Int. J. of Rock Mech. Min. Sci.*, 42(5-6), 45-755.
25. Elshorbagy, W.E., Abu-Qadis, H., and Elsheamy, M.K. (2000). "Simulation of THM species in water distribution systems." *J. of Water Res.*, 34(13), 3431-3439.
26. Parinet, J., Tabaries, S., Coulomb, B., Vassalo, L., and Boudenne, J.L. (2012). "Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine." *J. of Water Res.*, 46(3), 828-836.
27. Chen, B.Y., and Westerhoff, P. (2010). "Predicting disinfection by-product formation potential in water." *J. of Water Res.*, 44(13), 3755-3762.
28. Uyak, V., Ozdemir, K., and Toroz, I. (2007). "Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs." *J. of Sci. Total Environ.*, 378(3), 269-280.
29. Delarubia, A., Rodriguez, M., Leon, V.M., and Prats, D. (2008). "Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water." *J. of Water Res.*, 42(3), 714-722.
30. Jones, D.B., Song, H., and Karanfil T. (2012). "The effects of selected pre-oxidation strategies on I-THM formation and speciation." *J. of Water Res.*, 46(17), 5491-5498.
31. Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., and Golfinopoulos, S.K. (2004). "Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters." *Chem. Eng. J.*, 100(1/3), 139-148.
32. Fan, A.M. (2005). *Cancer potency factor, Encyc Toxicol*, 2nd Ed., EPA, California.
33. Chiu, H.F., Tsai, S.S., Wu, T.N., and Yang, C.Y. (2010). "Effect modification of the association between trihalomethanes and pancreatic cancer by drinking water hardness: Evidence from an ecological study." *J. of Environ. Res.*, 110(5), 513-518.
34. Adamowicz, W., Dupont, D., Krupnick, A., and Zhang, J. (2011). "Valuation of cancer and microbial disease risk reductions in municipal drinking water: An analysis of risk context using multiple valuation methods." *J. of Environ. Econ. Manag.*, 61(2), 213-226.
35. Kavacar, P., Sofuoglu, A., and Sofuoglu, S.C. (2009). "A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway." *Int. J. of Hyg. Environ. Heal.*, 212(2), 216-227.