

Plumbum-210 dalam Sistem Marin dengan Kaedah Resin Anion

Che Abd. Rahim Mohamed¹, Tan Hee Peng¹,
Mohamed Ab Rahman¹ & Zaharrudin Ahmad²

¹Program Sains Laut, Pusat Pengajian Sains Sekitaran dan Sumber Alam,
Fakulti Sains Dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 Bangi, Selangor

²Institut Penyelidikan Telnologi Nuklear Malaysia (MINT),
43000 Kajang, Selangor

E-mail: carmohd@pkrisc.cc.ukm.my

ABSTRAK

Kajian ini bertujuan untuk menentukan kandungan ^{210}Pb dalam air laut, jumlah pepejal terampai (TSS) dan sedimen di Kuala Selangor, Selangor dengan menggunakan kaedah resin anion. Kaedah ini melibatkan penurasan air laut, penulenan dengan resin anion, pemendakan PbSO_4 dan pengiraan- β dengan pembilang beta. Kaedah ini diuji dengan sampel piawai (IAEA-300) dengan perolehan semula yang berjulat 75 - 79%. Manakala aktiviti ^{210}Pb yang dikaji di dalam turus air adalah tidak berbeza mengikut kedalaman. Julat aktivitinya di air permukaan, air dasar, jumlah pepejal terampai permukaan dan dasar ialah masing-masing 0.26 - 0.57 dpm/L, 0.24 - 0.47 dpm/L, 2.31 - 29.83 dpm/g dan 1.30 - 17.49 dpm/g. Manakala julat aktiviti di permukaan sedimen ialah 2.06 - 4.42 dpm/g.

ABSTRACT

The aim of the study is to determine the activity of ^{210}Pb in seawater, total suspended sediment and sediment at Kuala Selangor, Selangor by using anion resin method. This method is included the filtration of seawater, purification with anion resin, coprecipitation of PbSO_4 and counting with β -counter. This method has been tested with Standard Material (IAEA-300) with the recovery ranged from 75 - 79%. Thus, the activity of ^{210}Pb in water column showed no drastic difference with increasing water depth. Their activity in surface water and bottom water layer, surface suspended sediment and bottom suspended sediment ranged from 0.26 - 0.57 dpm/L, 0.24 - 0.47 dpm/L, 2.31 - 29.83 dpm/g and 1.30 - 17.49 dpm/g, respectively. Meanwhile, the activity in the surface sediment ranged from 2.06 - 4.42 dpm/g.

Kata kunci: Pb-210; anion resin; water column; total suspended solid; sediment

Pendahuluan

Kajian kepekatan nuklid dalam sistem marin melalui teknik penentuan radionuklid merupakan salah satu kaedah yang popular dalam mengkaji sistem peredaran jasad air di lautan, atmosfera atau dasar laut. Radionuklid semula jadi seperti ^{226}Ra , ^{234}Th , ^{210}Pb dan ^{210}Po di dalam air laut adalah penyurih yang sangat berguna dalam kajian osenografi (Keczy 1958; Rama et al. 1963; Bhar et al. 1969; Tsunogai & Harada 1985). Ketidakseimbangan radioaktif dalam pelbagai fasa (partikel terampai, air laut dan sedimen dasar) dalam sistem marin adalah disebabkan oleh perbezaan keadaan kimia unsur tersebut (Cochran 1982).

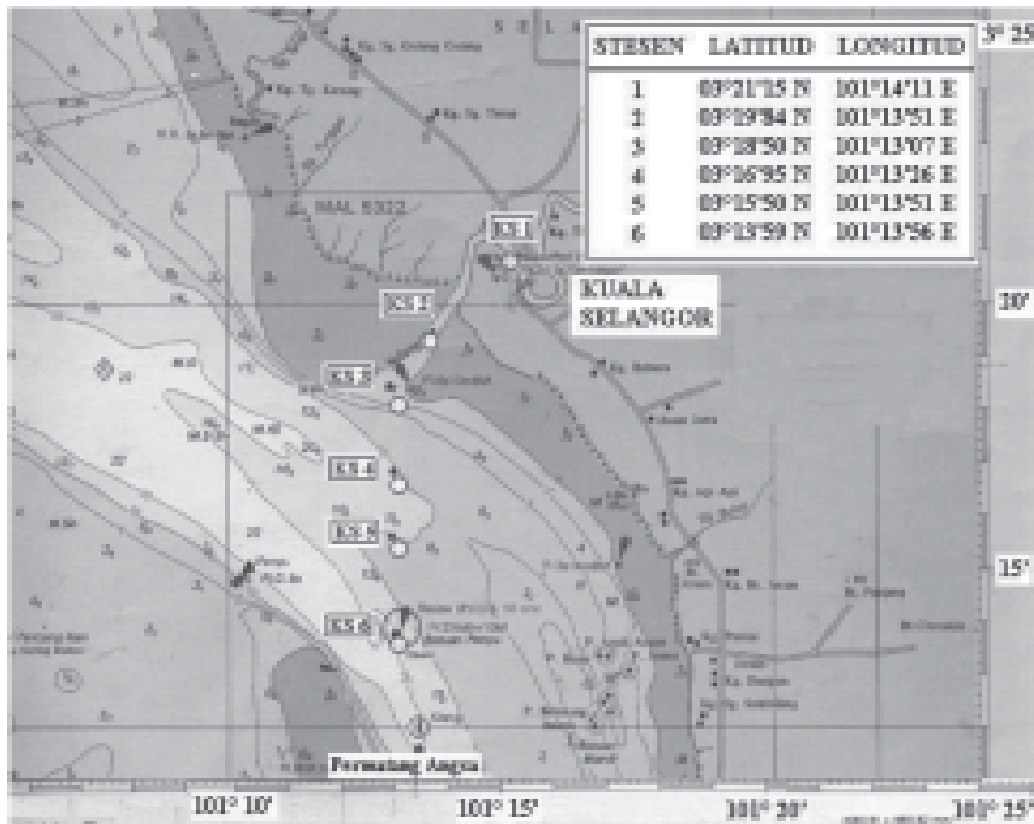
Didapati ^{210}Pb dan ^{210}Po adalah merupakan sebahagian daripada siri pereputan radioaktif uranium-238 di mana kedua-duanya adalah merupakan penyurih yang paling berguna dalam mempelajari proses biogeokimia yang berlaku di persekitaran semula jadi (Sanchez et al. 1998; George et al. 1985/86). Sifat ketidaklarutan relatif ^{210}Pb dalam turus air dan juga separuh hayatnya ($t_{1/2} = 22.3$ tahun) telah menjadikan ia sesuai bagi mempelajari mengenai pencampuran air dan sedimen di persekitaran marin, estuari dan lakustrin (Sanchez et al. 1998; George et al. 1985/86; Romero et al. 1991). Disebabkan oleh sifat semula jadinya, kedua-duanya adalah sangat reaktif dan cenderung berasosiasi dengan fasa partikulat (Yang & Lin 1992). Aktiviti ^{210}Pb juga boleh dihasilkan dalam turus air oleh pereputan ^{226}Ra (Yang & Lin 1992). Di kawasan yang cetek, sumber ^{210}Pb yang prakedominan adalah melalui pemendapan reputan ^{222}Rn melalui atmosfera, di mana ^{222}Rn adalah hasil lepasan daripada permukaan bumi ke atmosfera (Yang & Lin 1992; Benniger 1978; Ivanivich & Harmon 1982).

Menurut Ivanivich & Harmon (1982) prosedur analisis yang umum dalam penentuan unsur radionuklid terbahagi kepada 3 langkah penting iaitu: i) pemekatan atau pengekstrakan ii) pemisahan dan, iii) persediaan untuk pengukuran radioaktif. Kaedah penentuan ^{210}Pb dalam kajian ini adalah melalui kaedah pertukaran resin ion. Pertukaran resin ion adalah polimer organik sintetik yang mengandungi berat molekul yang tinggi di mana mempunyai bilangan kumpulan berfungsi yang banyak sama ada dalam bentuk ionik atau labil Ivanivich & Harmon (1982). Ion-ion ini adalah cekap dalam proses pertukaran ion di medium persekitaran tanpa mengakibatkan perubahan fizikal struktur yang major. Justeru itu tujuan kajian ini adalah untuk memastikan kaedah resin anion boleh berfungsi dan untuk melihat taburan ^{210}Pb di kawasan yang dipilih.

Bahan dan Kaedah

Kawasan Persampelan

Kuala Selangor (03° 21 U, 101° 13 T), Selangor merupakan kawasan persisir pantai dan estuari yang penting dalam penternakan kerang. Sebanyak enam tapak persampelan (KS 1 hingga KS 6) dikenal pasti iaitu dari estuari Kuala Selangor menuju ke kawasan persisir pantai (Rajah 1). Persampelan telah dijalankan sebanyak dua kali untuk air laut dan jumlah pepejal terampai (TSS) dan sekali untuk persampelan sedimen.



RAJAH 1: Peta Menunjukkan Kawasan Persampelan di Kuala Selangor, Selangor

Kaedah Penganalisaan / Penurasan

i. Air Laut

Semua peralatan yang diguna dicuci dengan detergen serta direndam di dalam larutan asid nitrik 2 M. Di lapangan sampel air diambil menggunakan alat pensampelan Van Dorn dan dimasukkan ke dalam botol plastik dengan isipadu 10 liter. Di makmal, 5 L sampel air laut dituras dengan menggunakan kertas turas bersaiz 0.45 μm yang telah diketahui beratnya. Baki penurasan (TSS) dikering dan disimpan untuk langkah selanjutnya.

Sampel air yang dituras diasidkan dengan asid nitrik pekat, HNO_3 sehingga pH 2-4. Kemudian sebanyak 20 mg/ml plumbum pembawa, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dan 50 mg/ml ferum pembawa, FeCl_3 ditambah. Campuran dikacau dan dibiarkan selama beberapa jam supaya pemendapan berlaku. Menurut Nozaki & Tsunogai (1976), plumbum dan polonium akan mendak secara kuantitatif dari larutan pada pH 8.5. Jadi ammonium hidroksida pekat, NH_4OH ditambah ke dalam campuran tersebut sehingga pH 8-9. Mendakan kemudiannya diambil dan diemparkan. Hasil emparan dilarutkan dengan asid hidroklorik 2M, HCl sebanyak 30 ml. Larutan yang terhasil telah sedia untuk dialirkan melalui turas yang mengandungi resin anion.

ii. Jumlah Pepejal Terampai (TSS)

Jumlah pepejal terampai dan kertas turas yang diketahui beratnya dimasukkan ke dalam bikar 100 ml. Kemudian sebanyak 30 ml HNO_3 pekat, 3 ml asid perklorik pekat, HClO_4 dan 20 mg/ml plumbum pembawa dimasukkan. Menurut Anderson & Fleer (1982), HNO_3 dan HClO_4 masing-masing bertujuan mengoksidakan dan memusnahkan bahan organik yang terkandung di dalam sampel. Campuran kemudian dipanas bersama penutup kaca selama satu jam bagi membolehkan penghadaman sempurna berlaku.

Sampel kemudiannya disejukkan pada suhu bilik dan diemparkan. Larutan supernatan diambil dan ditambah dengan HCl 2 M sebanyak 30 ml. Larutan yang terhasil sedia untuk dialirkan melalui turas yang mengandungi resin anion.

iii. Sedimen

Di lapangan sampel sedimen diambil dengan mengguna turus graviti. Kemudian ia dipotong setiap 3 cm mengikut kedalaman dan dimasukkan ke dalam beg plastik berlabel secara berasingan dan disimpan dalam peti pendingin. Di makmal, sampel dikeringkan dan ditapis dengan menggunakan penuras $< 125 \mu\text{m}$. Kira-kira 0.5 - 2.0 g sampel sedimen kering diguna untuk dianalisis. Sebanyak 20 mg/ml pembawa plumbum, 10 ml HNO_3 dan 2 ml HClO_4 ditambah. Penghadaman dilakukan pada suhu $< 200^\circ\text{C}$ selama 1-2 jam. Sebanyak 10 ml asid hidrofluorik, HF ditambah selepas sampel dibiarkan sejuk dan dihadam selama 2 - 3 jam lagi. Sampel kemudiannya diemparkan dan supernatan dikeringkan dan dicairkan dengan 2M HCl . Larutan kemudian dibawa ke peringkat turus resin anion.

Proses Penulenan Resin Anion

Langkah penulenan dilakukan dengan mengguna turus resin anion. Melalui kaedah ini, unsur kajian diasingkan daripada unsur yang lain dan proses penentuan aktiviti radionuklid dilakukan tanpa gangguan (Anderson & Fleer 1982). Anion resin Dowex Ag-1 x 8 (100-200 mesh) terkandung dalam turus panjang 10 cm dan berdiameter 1 cm. Pada peringkat cucian, turus resin ini dialirkan dengan air suling, HCl 4M, air suling, HNO_3 4M dan air suling secara berturut-turut sebelum digunakan. Kemudian HCl 2M dialirkan untuk mewujudkan keadaan sesuai bagi langkah seterusnya.

Bagi penulenan plumbum, larutan dari prosedur air laut, TSS dan sedimen digunakan dan dialirkan ke dalam turus resin anion. Seterusnya asid hidroklorik 2M ditambahkan. Selepas semua larutan tadi melalui turus maka dialirkan pula air suling melalui turus berkenaan. Hasil daripada proses di atas diambil tetapi tidak digunakan untuk proses seterusnya. Asid nitrik 4M kemudiannya dialirkan. Hasil yang diperolehi dari turus resin anion ini yang diambil untuk langkah seterusnya.

Hasil tadi akan dipanaskan sehingga kering di atas plat pemanas. Proses pemanasan ini adalah bertujuan untuk menyejatkan asid nitrik secara beransur-ansur (Anderson & Fleer 1982). Apabila sampel menjadi kering, sebanyak 25 ml asid nitrik 1M ditambah. Larutan kemudiannya ditambah dengan asid sulfurik pekat, H_2SO_4 , sebanyak 2 ml. Selepas proses ini mendakan putih plumbum sulfat, PbSO_4 akan terbentuk.

Sepemendakan PbSO_4

Kertas turas bersaiz 0.45 μm dan berdiameter 25 mm yang dicatat beratnya digunakan untuk menuras mendakan PbSO_4 yang terhasil. Kemudian kertas turas bermendakan dikeringkan di dalam oven bagi mengurangkan ralat kelembapan atmosfera dan ditimbang selepas kering (McCave 1979). Berat PbSO_4 yang terhasil akan menentukan perolehan semula, yield Y%.

Sampel ini kemudian disimpan selama 30 hari dan bacaan aktiviti diprolehi melalui pengiraan- β dengan menggunakan pembilang- β .

Hasil dan Perbincangan

Aplikasi Turus Resin Anion

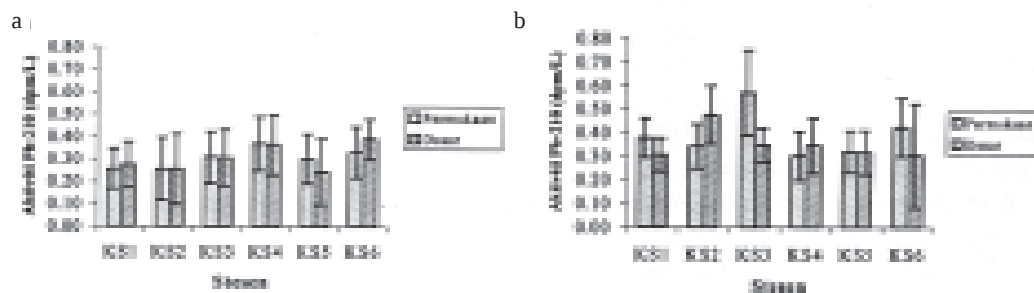
Kemasukan penyurih ke dalam sampel air laut, jumlah pepejal terampai dan sedimen adalah penting kerana peratus perolehan semula sesuatu pengolahan terutama di peringkat penyingkiran unsur-unsur dapat ditentukan dengan lebih mudah dan tepat. Min peratus perolehan semula bagi sampel piawai iaitu Baltic Sea Sediment (IAEA-300) adalah di antara 75.97%-78.29%. Faktor yang menyebabkan peratus perolehan semula adalah rendah mungkin disebabkan oleh dua proses iaitu, ketidakcekapan proses pemindahan sampel dari satu alat ke alat radas yang lain semasa menjalankan eksperimen dan juga ketidakcekapan proses-proses pertukaran ion 'ekstraksi pelarut' (Abdul Majid 1998).

Dari segi kajian pemilihan medium asid dan juga penyingkiran ferum yang dimasukkan (untuk air laut), pengolahan telah dibuat terhadap jenis asid dan kepekatan. Langkah yang diguna adalah dengan melarutkan mendakan atau larutan yang terhasil dari emparan dengan asid hidroklorik 2M. Ini bertujuan untuk mengeluarkan ferum terlebih dahulu sedangkan plumbum masih terjerap pada resin. Ivanivich & Harmon (1982) mendapati jerapan plumbum ke atas resin jenis anion klorid mempunyai jerapan maksimum pada larutan HCl 1.5 M dan berkurang apabila keasidan bertambah. Langkah terakhir dari turus anion resin adalah dengan mengalirkan 4M asid nitrik supaya hasil plumbum yang baik dan lebih tulen diprolehi.

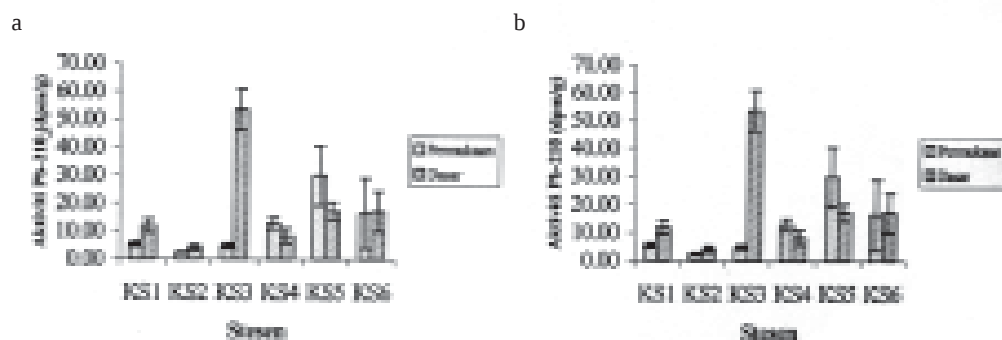
Aktiviti ^{210}Pb di dalam Sistem Kawasan Kajian

Berdasarkan kepada Rajah 2, didapati aktiviti ^{210}Pb dalam turus air tidak menunjukkan perbezaan yang ketara. ^{210}Pb adalah unik di antara ahli siri pereputan U- dan Th- di mana laluan utama ^{210}Pb ke lautan dan bahagian permukaan sedimen adalah daripada atmosfera (Ivanivich & Harmon 1982). Dengan itu aktiviti ^{210}Pb di permukaan sepatutnya lebih tinggi berbanding dengan air dasar. Walau bagaimanapun teori ini tidak ditepati mungkin kerana kawasan persampelan terletak di kawasan persisiran dan estuari serta terdapat percampuran antara air permukaan dan dasar oleh proses pasang-surut, dan juga percampuran pada kedalaman air yang terhad. Menurut Burton (1975) percampuran yang berlaku di kawasan persisiran pantai dan estuari biasanya disebabkan oleh arus pasang surut, arus janaan angin dan arus ketumpatan.

Aktiviti ^{210}Pb dalam TSS adalah lebih tinggi berbanding dengan turus air (Rajah 2 & Rajah 3). Ini menunjukkan ^{210}Pb yang dihasilkan samada daripada atmosfera atau dari turus air sendiri lebih cenderung membentuk partikulat. Menurut Rama et al. (1963) dan Ivanivich & Harmon (1982), kereaktifan tinggi ^{210}Pb dalam persekitaran menjadikan hampir keseluruhan unsumnya berasosiasi dalam bentuk partikulat menyebabkan ketidakhadiran unsur ini dalam turus air. Sebaliknya ^{210}Pb boleh dikesan peningkatannya sekiranya pH sungai adalah 4 atau kurang. Aktiviti ^{210}Pb dalam sedimen adalah kurang konsisten mengikut kedalaman disebabkan berlakunya percampuran oleh proses pasang-surut dan arus dalaman yang kuat (Rajah 4). Proses pengorekan dan penuaian hasil ternakan kerang-kerangan di kawasan berhampiran muara (KS1, KS2 & KS3) juga menjadi salah satu faktor percampuran berlaku. Walaubagaimanapun di kawasan persisiran (KS5 & KS6) mengalami gangguan percampuran yang minima membolehkan aktiviti ^{210}Pb menjadi lebih konsisten. Didapati aktiviti ^{210}Pb mengurang mengikut kedalaman dan beransur-ansur menjadi konsisten pada akhirnya. George et al. (1985/86) juga melaporkan penemuan ciri-ciri tersebut di bahagian selatan Chesapeake Bay. Akan tetapi perbezaan aktiviti antara lapisan permukaan dan dasar adalah kurang ketara. Menurut dan Ivanivich & Harmon (1982) aktiviti ^{210}Pb di permukaan sedimen di persisiran pantai adalah mantap sehingga kedalaman tertentu disebabkan oleh aktiviti biologi yang berlaku di situ mengurangkan perbezaan antara kedua-dua lapisan.

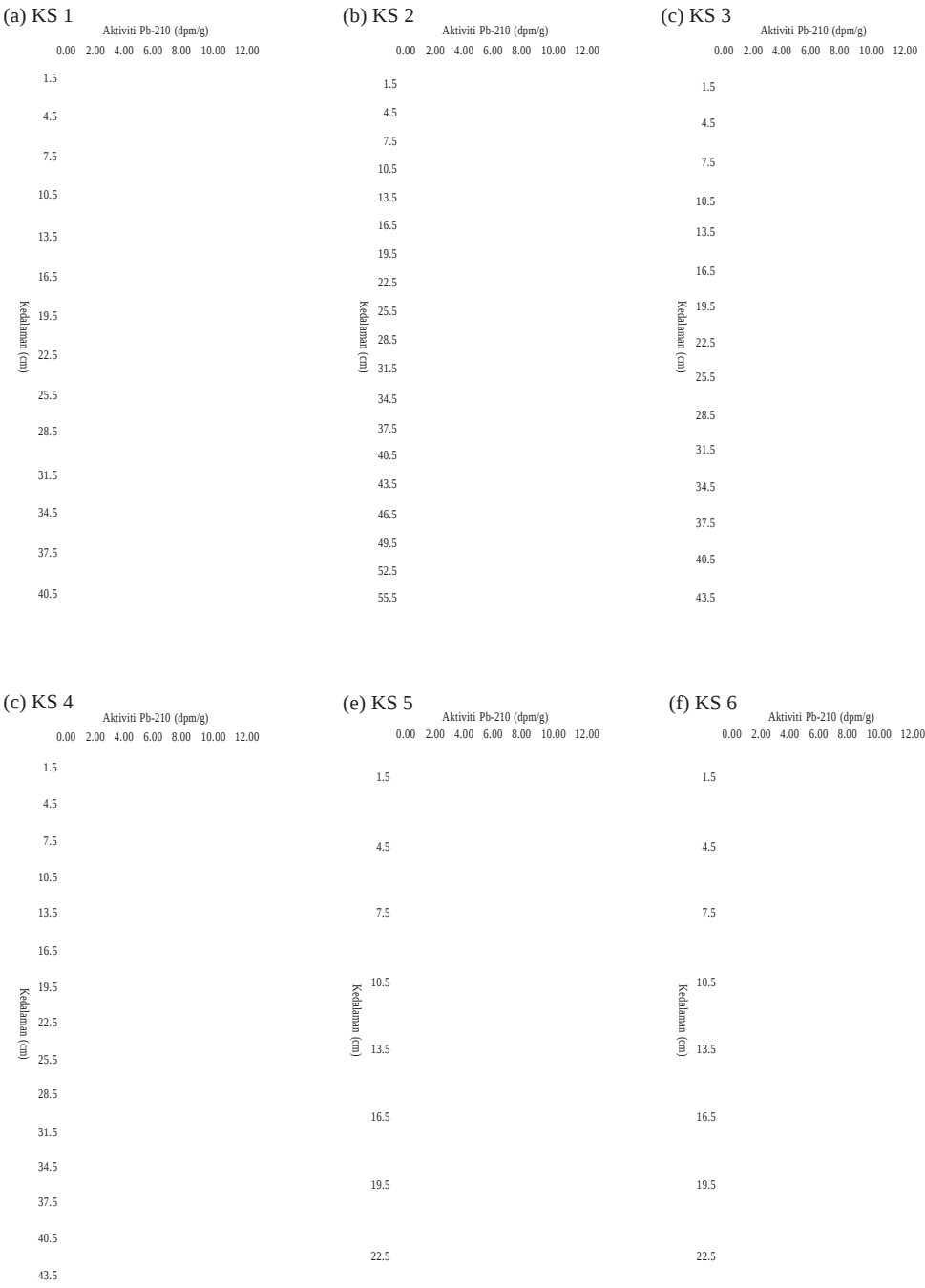


RAJAH 2: Aktiviti Pb-210 dalam Air Laut di Kuala Selangor, a) Persampelan Pertama & b) Persampelan Kedua.



RAJAH 3: Aktiviti Pb-210 dalam Jumlah Pepejal Terampai (TSS) di Kuala Selangor, a) Persampelan Pertama & b) Persampelan Kedua

PLUMBUM-210 DALAM SISTEM MARIN DENGAN KAEDAH RESIN ANION



RAJAH 4: Taburan Aktiviti Pb-210 Mengikut Kedalaman dalam Teras Sedimen Kuala Selangor

Walau bagaimanapun terdapat sedikit perbezaan corak aktiviti ^{210}Pb antara stesen di lapisan permukaan sedimen (0-3 & 3-6 cm). Didapati aktiviti ^{210}Pb mengurang secara umumnya dari kawasan estuari menuju ke kawasan persisiran (Jadual 1). Ini menunjukkan input kepada penghasilan ^{210}Pb dalam sedimen di kawasan muara yang cetek adalah melibatkan kemasukan melalui atmosfera ke turus air (melalui reputan ^{222}Rn) selain sumbangan daripada pereputan ^{226}Ra di dalam turus air. Manakala di kawasan persisiran yang agak dalam, input ^{210}Pb ke permukaan sedimen adalah kebanyakan berpunca daripada pereputan ^{226}Ra di dalam turus air. Ini kerana menurut Nozaki et al. (1980) dan Mohamed et al. (1996), aktiviti ^{210}Pb melebihi ^{226}Ra dalam turus air paling atas melalui sumbangan atmosfera manakala aktiviti ^{226}Ra lebih tinggi berbanding ^{210}Pb terutamanya di dasar air.

Antara ketiga-tiga sistem, ^{210}Pb didapati meningkat mengikut urutan berikut: turus air < sedimen < TSS secara keseluruhannya. Aktiviti ^{210}Pb yang tinggi dalam TSS berbanding turus air disebabkan kereaktifan ^{210}Pb skaveng daripada bentuk larut kepada partikulat. Kekurangan aktiviti ^{210}Pb dalam sedimen berbanding dengan TSS mungkin disebabkan oleh kesan percampuran pasang-surut yang memanjangkan masa penempatan ^{210}Pb di dalam turus air.

JADUAL 1: Aktiviti ^{210}Pb di Bahagian Permukaan Sedimen (0-3 cm & 3-6 cm)

Lapisan sedimen (cm)	Min lapisan (cm)	Keaktifan ^{210}Pb (dpm/g sampel)					
		Turus					
		KS 1	KS 2	KS 3	KS 4	KS 5	KS 6
(0-3)	1.5	4.10 ± 0.52	4.42 ± 0.57	3.29 ± 0.59	2.69 ± 0.50	2.72 ± 0.49	2.06 ± 0.48
(3-6)	4.5	2.67 ± 0.44	3.45 ± 0.46	2.60 ± 0.44	1.61 ± 0.44	2.25 ± 0.49	1.40 ± 0.42

Kesimpulan

Kaedah resin anion didapati berkesan bagi memperolehi hasil plumbum yang baik dan lebih tulen. Kaedah ini sesuai diaplikasi dan memberikan hasil yang memuaskan. Didapati aktiviti ^{210}Pb di dalam turus air adalah tidak berbeza mengikut kedalaman disebabkan oleh percampuran air. Begitu juga dengan aktiviti ^{210}Pb dalam sedimen dan TSS. Walau bagaimanapun, secara umumnya dapat dikelaskan keaktifan ^{210}Pb meningkat dari turus air < sedimen < TSS berdasarkan kepada perbezaan aktiviti yang agak ketara.

Penghargaan

Penghargaan diberikan kepada peruntukan geran (no. IRPA : 09-02-02-0121) dalam menjayakan kajian ini. Ucapan ribuan terima kasih dihulurkan kepada Dr Che Abd Rahim Mohamed selaku penyelia yang banyak membantu dan memberi bimbingan nasihat sehingga projek penyelidikan ini berjaya disiapkan. Penghargaan juga ditujukan kepada Dr Zaharudin Bin Ahmad selaku penyelia bersama yang banyak memberi bantuan dan nasihat. Terima kasih juga kepada Pn Zainab Pa'wan serta pembantu makmal lain di

MINT kerana sudi membantu sepanjang proses penggunaan pembilang-β. Tidak lupa juga diucapkan kepada rakan seperjuangan yang bersama menjayakan projek ini.

Rujukan

- Abdul Majid bin Rais. 1998. Taburan Uranium Dan Torium Pada Sedimen Permukaan Estuari Tanjung Karang, Selangor. Tesis Sm Sn. Universiti Kebangsaan Malaysia.
- Anderson, R. F. & Fleer, A. P. 1982. Determination of Natural Actinides and Plutonium in Marine Particulate Matter. *Anal.Chem.*, **54**: 1142-1147.
- Benninger, L. K. 1978. Pb balance in Long Island Sound. *Geochi. Cosmochim. Acta*, **42**: 1165-1174.
- Bhat, S. G., Krishnaswami, S., Rama, D. L. & Moore, W.S. 1969. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios in the ocean. *Earth Planetanary Science Letters*, **5**: 483-491.
- Burton, J. D. 1975. Radioactive Nuclides in the Marine Environment. Dalam Riley, J. P. & Skirrow, G. (pnyt.). *Chemical Oceanography*. London and New York.
- Cochran, J. K. 1982. The Ocean Chemistry of U- and Th-series Nuclides. Dalam Ivanovich, M. & Harmon R. S. (pnyt.). *Uranium Series Disequilibrium: Applications To Environmental Problem*. Oxford University Press: New York.
- George, R. H., George, H. S., Adriana, Y. C. & Willard, S. M. 1985/86. Processes controlling the regional distribution of ^{210}Pb , ^{226}Ra and anthropogenic zinc in estuarine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **76**: 23-34.
- Ivanivich, M. & Harmon, R. S. 1982. *Uranium Series Disequilibrium: Applications to environmental problems*. Clarendon Press, Oxford: Great Britain.
- Koczy, F.F. 1958. Natural radium as a tracer in the ocean. *Proc 2nd U. N. Conf. On Peachful Uses of Atomic Energy*, **18**: 351-357.
- McCave, I. N. 1979. Suspended Sediment. Dalam Dyer, K. R. (pnyt.). *Estuarine Hydrography and Sedimentation*. London: Cambridge University Press.
- Mohamed, C. A. R., Narita, H., Harada, K. & Tsunogai, S. 1996. Sedimentation of natural radionuclides on the seabed across the northern Japan Trench. *Geochemical Journal*, **30**: 217-229.
- Nozaki Y., Turekian K. K. & Von Damm K.. 1980. ^{210}Pb in GEOSECS water profiles from the north Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**: 393-400.
- Nozaki, Y. & Tsunogai, S. 1976. Ra-226, Pb-210 and Po210 disequilibria in the western north Pasific. *Earth Planately Science Letters*, **32**: 313-321.
- Rama, Koide M. & Taubota H. 1963. A new method for the chemical determination of radium in seawater. *Journal of Mareine Resources*, **21**: 74-80.
- Romero, L., Lobo, A. M., Holm, E. & Sanchez-Cabeza, J. A. 1991. In Kershaw, P. J. & Woodhead, D. S. (pnyt.) *Radionuclides in the study of marine processes*. London: Eisevier Applied Science.
- Sanchez-Cabeza, J. A., Masqué P. & Ani-Ragolta I.. 1998. ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **227**: 19-22.
- Tsunogai, S. & Harada, K. 1985. A Practical method for the simultaneous determination of ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in seawater. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, **41**: 98-104.
- Yang, C.Y. & Lin, H.C. 1992. Lead-210 and Polonium-210 across the frontal region between the Kuroshio and the East china Sea, Northeast of Taiwan. *TAO*, **3**: 379-394.