

沉降法处理紫胶洗色废水的工艺研究^{*}

陈佩佩^{1,2} 李坤¹ 张弘^{1#} 郑华¹ 孙彦琳² 潘正东¹ 葛双双¹

(1.中国林业科学研究院资源昆虫研究所,云南 昆明 650224;2.昆明理工大学化学工程学院,云南 昆明 650500)

摘要 采用单因素优化试验和响应曲面优化试验对紫胶洗色废水的沉降法处理工艺进行了优化,筛选出最佳沉降剂和最佳处理工艺条件。结果表明,CaO为最佳沉降剂。最佳处理工艺条件为:CaO投加量 5.7 g/L,pH=7,搅拌速率 270 r/min、反应温度 50 ℃、反应时间 30 min。经最佳处理工艺处理后,悬浮物由 211.8 mg/L 降至 7.3 mg/L,COD 由 4 019 mg/L 降至 853 mg/L,BOD₅ 由 3 800 mg/L 降至 670 mg/L,总有机碳(TOC)由 4 392 mg/L 降至 680 mg/L,紫胶红色素由 16.95 mg/L 降至 0.25 mg/L,说明绝大部分有机物发生了沉降,特别是紫胶洗色废水中相对含量较高的肉豆蔻油酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、棕榈酸、油酸、香叶基异戊酸 6 种有机酸得到了很大程度的去除。

关键词 紫胶 洗色废水 沉降

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2017.01.008

Research on the sedimentation method for the treatment of lac washing wastewater CHEN Peipei^{1,2}, LI Kun¹, ZHANG Hong¹, ZHENG Hua¹, SUN Yanlin², PAN Zhengdong¹, GE Shuangshuang¹. (1. Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming Yunnan 650224; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan 650500)

Abstract: Single factor optimization experiment and response surface optimization experiment were used to select the best sedimentation agent and process. Results showed that CaO was the best sedimentation agent. The optimum process conditions were as follows: CaO dosage of 5.7 g/L, pH=7, stirring rate of 270 r/min, reaction temperature of 50 ℃ and reaction time of 30 min. After the optimum CaO sedimentation treatment, suspended solid decreased to 7.3 mg/L from 211.8 mg/L, COD decreased to 853 mg/L from 4 019 mg/L, BOD₅ decreased to 670 mg/L from 3 800 mg/L, total organic carbon (TOC) decreased to 680 mg/L from 4 392 mg/L, and haematochrome decreased to 0.25 mg/L from 16.95 mg/L. Therefore, most organic pollutants could be sedimented under the optimum process conditions, especially 6 organic acids of myristoleic acid, myristic acid, palmitoleic acid, palmitic acid, oleic acid and geranyl isovaleric acid.

Keywords: lac; washing wastewater; sedimentation

紫胶是一种具有较高经济价值的林副产品和重要的工业原料,在原胶加工为颗粒胶的过程中,需水洗脱除其中的水溶性色素和各种杂质(如水溶性蛋白、无机盐和糖等)^[1-3]。被洗脱的水溶性色素经回收用于食品、医药、化妆品及纺织品等的着色^[4-6],但回收利用后的紫胶洗色废水中仍含有一定量的色素,废水的色度大、观感差、COD 高,对水体的污染较严重。

我国的紫胶加工企业主要分布于云南、广西、四川等地区,一般规模小而分散,对洗色废水的处理方式比较粗放^[7],排放水质远未达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。考虑到紫胶加工企业的特点,对于其洗色废水处理的方法选择应兼顾效果与成本。工业废水的脱色方法总的来说可分为物理、

化学和生物 3 大类方法^[8-9]。沉降法是一种操作简便、成本较低、见效较快等的化学方法^[10-11]。沉降法脱色效果的影响因素主要有沉降剂的种类、废水本身的化学组成、pH、反应温度、反应时间和搅拌速率等^[12-14]。本研究选用市场上廉价易得的沉降剂对紫胶洗色废水进行前处理,筛选出处理效果好且成本较低的沉降剂,以期为工业应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

CaO、FeSO₄、BaCl₂、无水Na₂SO₄、MgO、AlCl₃、CaCl₂、二氯甲烷、甲醇、浓H₂SO₄、NaOH、Mg(CH₃COO)₂,均为分析纯。

第一作者:陈佩佩,女,1989 年生,硕士研究生,研究方向为自然资源的化学与利用。[#] 通讯作者。

* 国家“863 计划”项目(No.2014AA021801);中央级公益性科研院所基本科研业务专项(No.riricaf2014005M)。

德国 WTW 公司的 OxiTop IS 6/12 型 BOD_5 测定仪;美国贝克曼库尔特公司的 DU800 型紫外—可见光分光光度计;FD-1C-50 型真空冷冻干燥机;美国赛默飞世尔科技公司的 Flash 2000 型元素分析仪;美国 Perkin Elmer 公司的 Clarus 600/Clarus 600T 型气相色谱/质谱联用(GC/MS)仪。

1.2 工艺条件的优化

1.2.1 沉降剂的选择

试验所用紫胶洗色废水取自昆明某生物公司。

在 6 组 100 mL 洗色废水中分别投加 CaO 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $FeSO_4$ 、 MgO 、 $AlCl_3$, 每组的沉降剂质量分别设为 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20、1.50 g, 调节 pH 为 7、反应温度为 25 °C、搅拌速率为 200 r/min, 反应 30 min 后过滤, 测定吸光度(490 nm 波长处, 下同)。

1.2.2 pH 对处理效果的影响

在 6 组 100 mL 洗色废水中分别投加 0.20 g CaO 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $FeSO_4$ 、 MgO 、 $AlCl_3$, 每组分别调节 pH 为 6.7、8.9、10.11、12, 控制反应温度为 25 °C、搅拌速率为 200 r/min, 反应 30 min 后过滤, 测定吸光度。

1.2.3 搅拌速率对处理效果的影响

300 mL 洗色废水中 CaO 的投加量为 4.0 g/L, 控制 pH 为 7、反应温度为 25 °C、反应时间为 30 min, 分别考察搅拌速率为 0、100、200、300、400、500 r/min 时的滤液吸光度。

1.2.4 反应温度对处理效果的影响

300 mL 洗色废水中 CaO 的投加量为 4.0 g/L, 控制 pH 为 7、搅拌速率为 300 r/min、反应时间为 30 min, 分别考察反应温度为 25、40、55、70、85 °C 时的滤液吸光度。

1.2.5 反应时间对处理效果的影响

300 mL 洗色废水中 CaO 的投加量为 4.0 g/L, 控制 pH 为 7、搅拌速率为 300 r/min、反应温度为 55 °C, 在反应时间分别为 1、2、3、4、5、10、15、20、40、60、80、100、160 min 时取样过滤, 测定吸光度。

1.2.6 响应曲面优化试验设计

在单因素试验的基础上, 选择 CaO 投加量(A)、反应温度(B)、搅拌速率(C)3 个主要因素进一步进行响应曲面优化试验设计, 使用 Design-Expert 8.0.6 软件按照 Box-Behnken 原理进行试验设计(见表 1)。

1.3 检测方法

pH、悬浮物、COD、 BOD_5 、TN、TP 的测定参考

表 1 因素与水平表
Table 1 List of factors and levels

因素	水平		
	-1	0	1
$A/(g \cdot L^{-1})$	2.0	4.0	6.0
$B/^\circ C$	25	40	55
$C/(r \cdot min^{-1})$	100	200	300

《水和废水监测分析方法》^[15], 过滤采用 200 目的纱布, 平行测定 3 次取平均值。吸光度用紫外—可见光分光光度计测定。

紫胶红色素的测定: 分别取 CaO 处理前的洗色废水 50 mL、处理后的 200 mL 于烧杯中, 置于水浴锅中蒸干, 而后用质量分数为 0.5% 的 $Mg(CH_3COO)_2$ 甲醇溶液显色剂定容, 于 540 nm 下测其吸光度^[16-17]。

参照常用工业废水的采样和分析步骤^[18], 取 500 mL 洗色废水, 将 pH 调至中性, 用 200 mL 二氯甲烷萃取, 待液体分层完全后分离; 水相继续用 2 mol/L 的 $NaOH$ 调 pH 至 12, 再加 200 mL 二氯甲烷萃取, 合并萃取液; 水相继续用质量分数为 20% 的 H_2SO_4 调 pH 至 2, 加 200 mL 二氯甲烷萃取, 合并萃取液。萃取液中加适量无水 Na_2SO_4 干燥, 置于旋转蒸发器上在 43 °C 下浓缩至 5 mL, 4 °C 保存, 用于 GC/MS 分析。

GC/MS 条件: 进样口温度 280 °C; 升温程序为初温 50 °C 保持 1 min, 然后以 8 °C/min 升温至 250 °C 保持 10 min, 再以 10 °C/min 升温至 280 °C 保持 5 min; 色谱柱为 HP-5 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 采用自动分流方式进样, 分流比为 10 : 1 (体积比), 进样量为 2 μL; 电子轰击(EI)电离源, 离子源温度为 280 °C; 接口温度 280 °C; 质量扫描范围为 50~650。

1 L 废水样品置于 -23 °C 冰箱中冷冻 24 h 后, 置于真空冷冻干燥机(冷阱温度 -60 °C, 真空度 2.03 kPa)中至样品干燥完全。称取冷冻样品和标准样品 1~3 mg, 然后用锡舟包裹, 置于元素分析仪上, 在碳氢氮(CHN)模式下测定总有机碳(TOC)和总有机氮(TON)。测试条件如下: O_2 压力为 300 kPa, 氮气压力为 250 kPa, 载气流速为 140 mL/min, 氮气为参比, 流速为 100 mL/min, 炉温为 950 °C, 柱温为 65 °C。

2 结果与分析

2.1 工艺条件的优化结果

2.1.1 沉降剂

由图 1 可以看出, 不同投加量的 6 种沉降剂对洗色废水的处理效果明显不同。总体而言, CaO 的

处理效果最好, CaCl_2 、 BaCl_2 、 FeSO_4 的处理效果较好, 而 MgO 和 AlCl_3 的处理效果较差; 且当沉降剂投加量大于 2.0 g/L 时, CaO 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 FeSO_4 的处理效果较稳定, 而 AlCl_3 和 MgO 的处理效果不稳定, 尤其是 AlCl_3 随投加量的增加吸光度反而越来越高。这是因为 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ba^{2+} 易与紫胶洗色废水中的色素生成沉淀, 从而使废水色度降低; 而 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 对紫胶洗色废水有增色效益^[19]。因此, 确定最佳沉降剂为 CaO 。

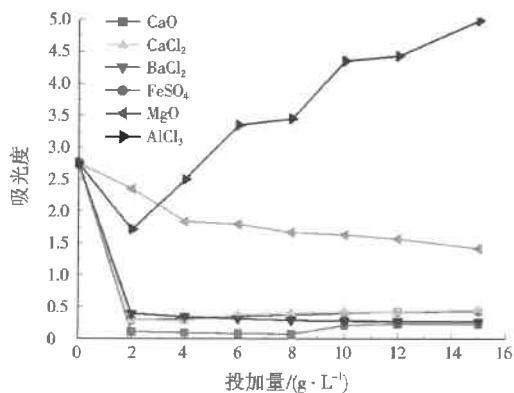


图 1 不同沉降剂投加量对洗色废水处理效果的影响
Fig.1 Effect of sedimentation agent dosage on the treatment of lac washing wastewater

2.1.2 pH 对洗色废水处理效果的影响

由图 2 可以看出, 与 2.1.1 节相同的是, 在相同 pH 条件下, CaO 的处理效果最好, CaCl_2 、 BaCl_2 、 FeSO_4 的处理效果也较好。对以上 4 种沉降剂而言, pH 为 6~12 时, pH 对洗色废水的处理效果几乎没有影响, 考虑到 pH 调节的方便, 选 pH=7 为最佳 pH。

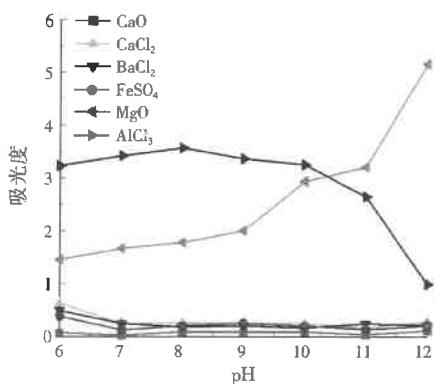


图 2 不同 pH 对洗色废水处理效果的影响
Fig.2 Effect of pH on the treatment of lac washing wastewater

2.1.3 搅拌速率对洗色废水处理效果的影响

由图 3 可知, 在搅拌速率 0~200 r/min 范围内, 随搅拌速率的加快, 洗色废水的吸光度逐渐减小, 当

搅拌速率大于 200 r/min 后, 吸光度几乎不再变化。分析原因可能是, 随搅拌速率的加快, 洗色废水中的紫胶红色素与 Ca^{2+} 碰撞结合的几率加大, 更利于其沉降, 但搅拌速率过大时 Ca^{2+} 含量成为了限制因素。因此, 搅拌速率 200 r/min 为单因素优化的最优条件。

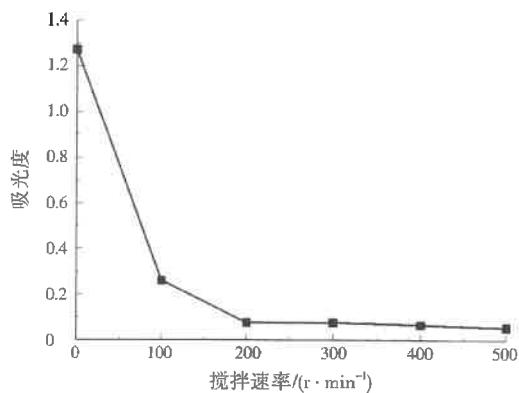


图 3 搅拌速率对洗色废水处理效果的影响
Fig.3 Effect of stirring rate on the treatment of lac washing wastewater

2.1.4 反应温度对洗色废水处理效果的影响

由图 4 可知, 当反应温度 $\leq 55^\circ\text{C}$ 时, 吸光度随反应温度的升高而降低, 但当反应温度 $> 40^\circ\text{C}$ 后, 吸光度随反应温度升高的降幅大大减小; 当反应温度 $> 55^\circ\text{C}$ 时, 吸光度几乎不再随反应温度的升高而降低。这是由于反应温度升高, Ca^{2+} 热运动加剧, 碰撞机会增加, 从而有利于沉降, 但当反应温度过高时由于 Ca^{2+} 浓度的限制对沉降不再有明显效果。因此, 反应温度 40 ℃ 为单因素优化的最佳条件。

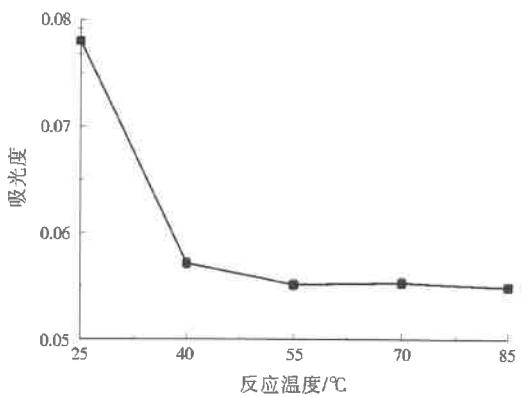


图 4 反应温度对洗色废水处理效果的影响
Fig.4 Effect of reaction temperature on the treatment of lac washing wastewater

2.1.5 反应时间对洗色废水处理效果的影响

虽然沉降反应是瞬时反应, 但由于固体 CaO 需溶解到溶液中生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再电离出 Ca^{2+} , 而后才能与色素反应, 属于非均相反应, 加上 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度较小, 溶液中的 Ca^{2+} 浓度有限, 因此 Ca^{2+} 的消耗

实际上是不断电离的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与色素发生沉淀的平衡。由图 5 可见,在反应时间 0~160 min 范围内,随着反应时间的延长吸光度逐渐减小。从趋势分析,30 min 以后,吸光度降幅随反应时间延长而趋于缓和,因此后续响应曲面优化试验的反应时间设为 30 min。

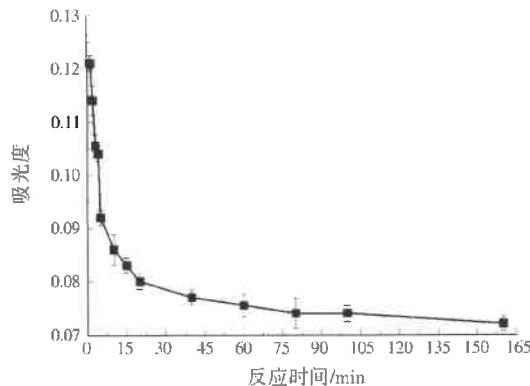


图 5 反应时间对洗色废水处理效果的影响
Fig.5 Effect of reaction time on the treatment of lac washing wastewater

2.1.6 响应曲面优化试验

响应曲面优化试验设计及相应的吸光度结果见表 2,以吸光度(Y)为因变量得到二次回归方程如式(1)所示,并进行方差分析(见表 3)。

表 2 响应曲面优化试验设计及结果
Table 2 Response surface optimization design and results

编号	因素			吸光度
	A	B	C	
1	0	0	0	0.061
2	0	0	0	0.059
3	1	-1	0	0.070
4	0	-1	1	0.070
5	0	-1	-1	0.070
6	-1	-1	0	0.083
7	-1	1	0	0.070
8	0	0	0	0.062
9	0	1	-1	0.054
10	1	0	-1	0.054
11	0	0	0	0.056
12	0	0	0	0.060
13	1	0	1	0.044
14	1	1	0	0.044
15	0	1	1	0.047
16	-1	0	1	0.062
17	-1	0	-1	0.075

表 4 紫胶洗色废水处理前后各指标检测结果
Table 4 Results of index detected for lac washing wastewater before and after treatment

项目	pH	悬浮物 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	COD $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	BOD_5 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TOC $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	紫胶红色素 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TN $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TP $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	TON $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
处理前	6	211.8	4 019	3 800	4 392	16.95	378	25	332
处理后	11	7.3	853	670	680	0.25	154	13	71

$$Y = (59.000 - 9.750A - 9.937B - 3.938C - 3.375AB + 0.625AC - 1.750BC + 2.625A^2 + 4.500B^2 - 3.500C^2) \times 10^{-3} \quad (1)$$

表 3 方差分析结果
Table 3 Results of variance analysis

项目	平方和	自由度	均方	F	P
A	7.605×10^{-4}	1	7.605×10^{-4}	80.74	<0.000 1
B	7.900×10^{-4}	1	7.900×10^{-4}	83.87	<0.000 1
C	1.240×10^{-4}	1	1.240×10^{-4}	13.17	0.008 4
AB	4.556×10^{-5}	1	4.556×10^{-5}	4.84	0.063 8
AC	1.563×10^{-6}	1	1.563×10^{-6}	0.17	0.696 0
BC	1.225×10^{-5}	1	1.225×10^{-5}	1.30	0.291 6
A^2	2.901×10^{-5}	1	2.901×10^{-5}	3.08	0.122 7
B^2	8.526×10^{-5}	1	8.526×10^{-5}	9.05	0.019 7
C^2	5.158×10^{-5}	1	5.158×10^{-5}	5.48	0.051 8
模型	1.895×10^{-3}	9	2.105×10^{-4}	22.35	0.000 2
失拟项	3.844×10^{-5}	3	1.281×10^{-5}	1.86	0.276 5
残差	6.594×10^{-5}	7	9.420×10^{-6}		
纯误差	2.750×10^{-5}	4	6.875×10^{-6}		
总误差	1.961×10^{-3}	16			

由表 3 可以看出,根据 $P < 0.05$ 为显著性水平判断标准,一次项对洗色废水处理效果的影响均达到显著水平,其中 CaO 投加量和反应温度对处理效果的影响程度最为显著;平方项中仅反应温度对处理效果的影响呈显著水平;交互项对处理效果的影响都不显著。模型 $P = 0.000 2$,失拟项 $P = 0.276 5 > 0.05$, $R^2 = 0.966 4$,因此模型的拟合度良好。

由响应曲面优化试验得到最优工艺条件为: CaO 投加量 5.7 g/L、搅拌速率 273 r/min、反应温度 49 °C。

考虑试验条件控制方便的需要,确定最终工艺条件为 CaO 投加量 5.7 g/L、 $\text{pH} = 7$ 、搅拌速率 270 r/min、反应温度 50 °C、反应时间 30 min。在此工艺条件下,紫胶洗色废水沉降后的吸光度为 0.049,可以满足实际应用的需要。

2.2 CaO 沉降法处理紫胶洗色废水的效果

由表 4 可知,在 2.1 节优化得到的 CaO 处理工艺条件下后,悬浮物由 211.8 mg/L 降至 7.3 mg/L,COD 由 4 019 mg/L 降至 853 mg/L, BOD_5 由 3 800 mg/L 降至 670 mg/L,TOC 由 4 392 mg/L 降至 680 mg/L,紫胶红色素由 16.95 mg/L 降至 0.25 mg/L,说明多数有机物已发生沉降。TN 和 TP 也有所降

低,但降幅不大,说明氮和磷主要以可溶物形式存在于洗色废水中。

由于紫胶洗色废水中的有机物主要是肉豆蔻油酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、棕榈酸、油酸、香叶基异戊酸等有机酸,因此进一步用GC/MS检测有机酸的变化,结果如表5所示。处理前洗色废水中6种有机酸,其总的相对质量分数为86.1678%,而处理后降到了13.0252%,其中肉豆蔻酸不再检出。说明加入的CaO对废水中有机酸类物质具有较好的处理效果。

表5 处理前后的洗色废水中的有机物
Table 5 Organics in lac washing waste water before and after treatment

名称	处理前相对质量分数/%	处理后相对质量分数/%
肉豆蔻油酸	2.525 0	2.641 9
肉豆蔻酸	22.274 1	nd ^①
棕榈油酸	18.515 6	0.515 1
棕榈酸	17.678 5	3.705 9
油酸	25.022 2	4.325 6
香叶基异戊酸	0.152 4	1.836 7

注:^①nd为未检出。

3 结 论

(1) 通过单因素优化试验和响应曲面优化试验得到紫胶洗色废水的最佳处理工艺条件:CaO投加量5.7 g/L,pH=7,搅拌速率270 r/min,反应温度50 °C,反应时间30 min。该工艺条件可以满足实际应用的需要。

(2) CaO沉降法最佳处理工艺处理紫胶洗色废水,悬浮物由211.8 mg/L降至7.3 mg/L,COD由4 019 mg/L降至853 mg/L,BOD₅由3 800 mg/L降至670 mg/L,TOC由4 392 mg/L降至680 mg/L,紫胶红色素由16.95 mg/L降至0.25 mg/L,多数有机物发生了沉降,特别是紫胶洗色废水中相对含量较高的肉豆蔻油酸、肉豆蔻酸、棕榈油酸、棕榈酸、油酸、香叶基异戊酸6种有机酸得到了很大程度的去除。

参考文献:

- [1] 陈又清,姚万军.世界紫胶资源现状与利用[J].世界林业研究,2007,20(1):61-65.
- [2] 王进玉.中国古代对紫柳的开发利用[J].中国科技史料,2000,21(3):222-227.
- [3] 陈晓鸣,陈又清,张弘,等.紫胶虫培育与紫胶加工[M].北京:中国林业出版社,2008.
- [4] 张弘,房桂干,郑华,等.大孔吸附树脂精制紫胶红色素的研究[J].食品科学,2010,31(22):232-236.
- [5] KRAJČINOVIC M. Quantitative determination of sodium carbonate and sodium hydrocarbonate in the presence of other components in soap powders[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 1957, 59(9): 753-755.
- [6] 郑华,张弘,张忠和.天然动植物色素的特性及其提取技术概况[J].林业科学,2003,16(5):628-635.
- [7] WANG Yuanfang, GAO Baoyu, YUE Qinyan, et al. Effect of viscosity, basicity and organic content of composite flocculant on the decolorization performance and mechanism for reactive dyeing wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(10): 1626-1633.
- [8] 刘成波,李发生.紫外—可见分光光度法用于染料废水沉降脱色效果测定的研究[J].中国环境监测,2001,17(3):22-24.
- [9] RIERA TORRES M, GUTIÉRREZ BOUZÁN C, CRESPI M. Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents [J]. Desalination, 2010, 252(1): 53-59.
- [10] 彭振华,徐灏龙.新型脱色沉降剂在印染废水处理中的应用研究[J].中国给水排水,2015,31(5):83-86.
- [11] 郑冀鲁,范娟,阮复昌.印染废水脱色技术与理论述评[J].环境污染防治技术与设备,2000,1(5):29-35.
- [12] COUTO S R, MOLDES D, SANROMAN M A. Optimum stability conditions of pH and temperature for ligninase and manganese-dependent peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*. Application to *in vitro* decolorization of Poly R-478 by MnP[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2006, 22(6): 607-612.
- [13] 卢建杭,刘维屏,张刚,等.印染废水混凝脱色与染料结构及混凝剂种类间的关系[J].工业水处理,1999,19(4):28-30,46.
- [14] YANG Zhen, WU Hu, YUAN Bo, et al. Synthesis of amphoteric starch-based grafting flocculants for flocculation of both positively and negatively charged colloidal contaminants from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 209-217.
- [15] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.
- [16] KOLEKAR Y M, PAWAR S P, GAWAI K R, et al. Decolorization and degradation of Disperse Blue 79 and Acid Orange 10, by *Bacillus fusiformis* KMK5 isolated from the textile dye contaminated soil[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8999-9003.
- [17] ZHANG Hong, FANG Guigan, ZHENG Hua, et al. Determination of anthraquinone content in lac dye through combined spectrophotometry and HPCE [J]. Procedia Engineering, 2011, 18: 86-94.
- [18] 刘云娣,李得堂,任结梅,等.紫外分光光度法测定大承气冲剂中大黄总蒽醌的含量[J].中医药导报,2010,16(7):108-110.
- [19] 张弘,房桂干,郑华,等.紫胶红色素稳定性研究[J].食品科学,2009,30(23):65-69.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2016-01-22)