

树脂吸附法处理农药废水

张全兴 陈金龙 何炳林*

(江苏省化工学院 常州)

一、概 述

治理农药废水的方法文献报道很多,归纳起来主要有物理法、物理化学法、化学法和生化法等。其中生化法的应用比较普遍、有效,但生化法的工程投资高,日常操作费用大(尤其电耗较高),在中小型企业 and 乡镇企业中难以普遍使用。其它方法也各有千秋,在实际使用上都存在着一定的局限性。因此,为了有效地治理各种农药废水并达到排放标准,近十年来国内外的农药厂逐渐采用两种或两种以上的方法进行综合治理,从而使各项废水指标达到排放标准。

自七十年代以来,随着大孔离子交换树脂的发展,大孔吸附树脂应运而生,研究和采用树脂吸附法处理农药等有机物废水首先在欧美各国获得实际应用,并日益受到世界各国的重视。

我国自七十年代末开展了吸附树脂的合成和应用的研究,虽起步较晚,但发展很快,南开大学等单位先后研制成功十余种新型吸附树脂,其性能有的已达到了国际先进水平。用于处理含有酚、芳香胺、芳香羧酸、脂肪羧酸、有机氯、有机磷以及杂环化合物等有机物废水方面已取得了多项研究成果,并在苯酚生产厂和煤气厂等企业首先实现了处理含酚废水的工业化应用。树脂吸附法处理农药废水的工作虽开始不久,还处于科研和中试阶段,但它是有效的治理方法之一。将对治理各种农药废水发挥出重要作用。

二、国外简况

在七十年代,国外出现了各种商品化的大孔吸附树脂,其中美国 Rohm—Haas 公司生产的 Amberlite XAD 系列和日本三菱化成株式会社生产的 Diaion Hp 系列以及法国 Dia-Prosium 公司生产的 Duolite Ex 系列等吸附树脂性能较佳、品种齐全,已分别在处理农药等有机物废水方面获得了良好的应用效果。

吸附树脂是一种不带有离子交换功能基的不溶、不熔的多孔性网状结构的合成高分子材料。按其基本结构可分为非极性、中性、极性和强极性四种类型,见表一。

* 中国科学院学部委员,江苏化工学院兼职教授。

表 1 国内外部分吸附树脂

牌 号	化 学 结 构	极 性	Pr (克/毫 升)	P (%)	Vp (毫升/ 克)	S (米 ² /克)	\bar{d} (Å)	生 产 单 位
Amberlite	XAD-1	St/DVB	非极性	1.07	37	100	200	Rohm-Haas (美)
	XAD-2	St/DVB	非极性	1.07	42	330	90	
	XAD-3	St/DVB	非极性			526	44	
	XAD-4	St/DVB	非极性	1.08	51	750	50	
	XAD-5	St/DVB	非极性			415	68	
	XAD-6	丙烯酸酯/EDMA	中极性			498	63	
	XAD-7	甲基丙烯酸酯/EDMA	中极性	1.24	55	450	80	
	XAD-8	甲基丙烯酸酯/EDMA	中极性	1.23	52	140	250	
	XAD-9	含亚砷基	极 极	1.26	45	250	80	
	XAD-10	丙烯酰胺	极 性			69	352	
	XAD-11	含氧化氨基	强极性	1.18	41	170	210	
	XAD-12	含氧化氨基	强极性	1.17	45	25	1300	
Chromo- sorb	101	St/DVB	非极性			50	3500	Johns-man -ville (美)
	102	St/DVB	非极性			300~400	85	
	103	St/DVB	非极性			15~25	3500	
	104	丙烯腈	极 性			100~200	600~800	
	105	聚芳族	非极性			600~700	400~600	
	106	St	非极性			700~800		
	107	丙烯酸酯	中极性			400~500		
Porapak	P	St	非极性			120	10 ⁴	Waters Associates (美)
	PS	硅烷化 P	非极性					
	Q	EVB	非极性			840		
	R	乙烯吡咯烷酮	极 性			780	76	
	QS	硅烷化 Q	非极性			840		
	S	乙烯吡啶	强极性			670	76	
	N	乙烯吡咯烷酮	极 性			437		
Diaion	T	EDMA	中极性			450	91	Organo (日)
	HP-10	St/DVB	非极性		0.46	400	300	
	HP-20	St/DVB	非极性		1.16	600	460	
	HP-30	St	非极性		0.87	500~600	250	
	HP-40	St	非极性		0.6	600~700	250	
	HP-50	St	非极性		0.8	400~500	900	上海试剂一厂
	401	St	非极性					
	402	St	非极性					
	403	St	非极性					
	404	St	非极性					天津试剂二厂
	GDX-101	St/DVB	非极性			330		
	GDX-102	St/DVB	非极性			680		
	GDX-103	St/DVB	非极性			670		
	GDX-104	St/DVB	非极性			590		
	GDX-105	St/DVB	非极性			610		
	GDX-201	St/DVB	非极性			510		
	GDX-202	St/DVB	非极性			480		

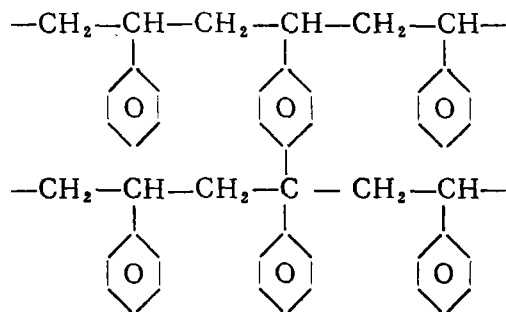
(续表)

牌 号	化 学 结 构	极 性	Pr (克/毫 升)	P (%)	V _p (毫升/ 克)	S (米 ² /克)	\bar{d} (Å)	生 产 单 位
GDX-203	St/DVB	非极性				800		天津试剂二厂
GDX-301	三氯乙烯, EVB/DVB	非极性				60		
GDX-401	乙烯吡啶/DVB	强极性				370		
GDX-403	乙烯吡啶/DVB	强极性				280		
GDX-501	含氮极性化合物	极 性				80		
GDX-601	带强极性基团	强极性				90		
3520	St/DVB	非极性						南开大学化学 系、化工厂
D ₁	EVB/DVB	非极性	1.003	73.6				
D ₂	EVB/DVB	非极性	0.996	55.6		382	113	
D ₃	EVB/DVB	非极性	1.005	46.6				
D ₄	EVB/DVB	非极性	1.048	65.5				
D ₅	EVB/DVB	非极性	0.968	55.2				
D ₆	EVB/DVB	非极性	0.993	45		466	73	
D ₈	EVB/DVB	非极性	1.007	55.7		712	66	
D _{S2}	St/DVB	非极性	0.995	39.3		462	59	
D _{S5}	St/DVB	非极性	0.943	50.4		415	104	
D _{M2}	α -甲基苯乙烯	非极性	1.031	63.2		266	24	
D _{M4}	α -甲基苯乙烯	非极性	1.112	78.8		413	32	
H-103	St/DVB	非极性	1.22	57	1.10	~1000	89	
H-105	St/DVB	非极性	1.15	40	0.58	900~1000	109	
H-107	St/DVB	非极性	1.37	64	1.27	1100~1300		
H-108	St/DVB	非极性	1.31	58	1.12	1100~1300	41	
X ₆	St/DVB	非极性	1.05	56	1.20	500~600	316	
M ₃₆	St/MA/DVB	弱极性	1.02		0.75	492	136	
NKA	St/DVB, 含酚基	弱极性	1.16		0.52	450~500	250	
NKA-9	AN/DVB	极 性						

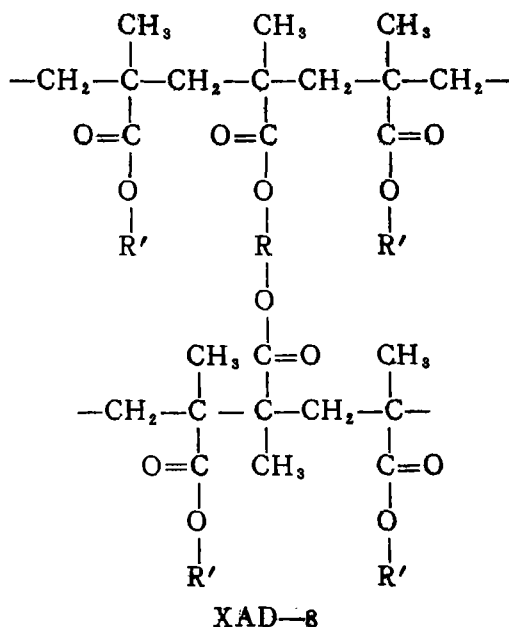
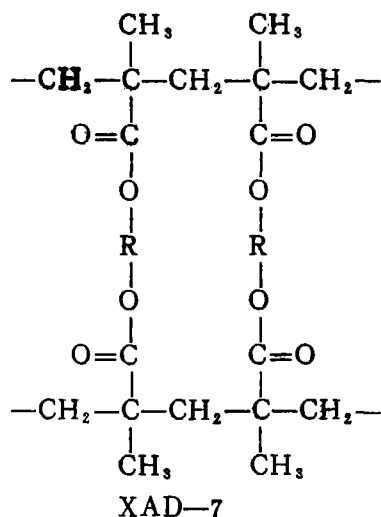
* 表中符号说明: Pr 为骨架密度, V_p 为孔体积, S 为比表面积, \bar{d} 为平均孔径, St 为苯乙烯, DVB 为二乙烯苯, EDMA 为双(α -甲基丙烯酸)乙二醇酯, EVB 为乙基苯乙烯, 下同。

合成各种吸附树脂的主要单体通常是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈等, 主要交联剂是二乙烯苯、双(α -甲基丙烯酸)乙二醇酯等。

几种吸附树脂的骨架结构如下:



XAD-2 和 XAD-4



国外文献报道,采用 Amberlite XAD 系列吸附树脂处理各种农药废水取得了很好的效果;对于饮用水或天然水中含微量的多种农药成分(PPm 至 PPb 级)也可用 XAD 系列吸附树脂进行净化,富集和回收;对于空气中的农药蒸汽也可用吸附树脂进行有效的吸附。

XAD 系列吸附树脂能净化处理农药废水^[1-4]。如 XAD-1 可从废水中吸附林丹(Y-666),滴滴涕(DDT)、马拉赛昂;XAD-2 和 XAD-4 可从废水中有效地吸附阿特拉津(Atrazine)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、DDT、DDE、1605(Parathion)和西维因(Sevin or Carbaryl)等。其中 XAD-4 的吸附效果更为显著。吸附后一般可用极性有机溶剂(如甲醇、乙醇、异丙醇和丙酮等)进行脱附,含氯农药即可定量回收。

如 Amberlite XAD-4 与颗粒活性炭对含氯农药的吸附与脱附见图 1、2。

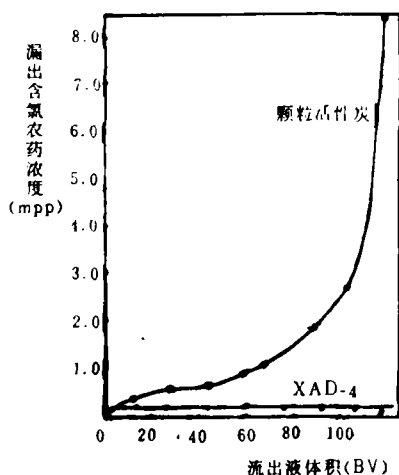


图1 XAD-4 和颗粒活性炭对含氯农药的吸附曲线
($C_0=33.5\text{ppm}$, 流速=0.125 加仑/分/尺²)

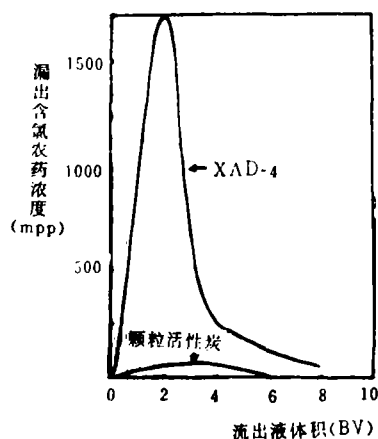


图2 XAD-4 和颗粒活性炭的脱附曲线
(异丙醇为脱附剂, 流速=0.125 加仑/分/尺²)

由上图可知: XAD-4 对含氯农药的吸附效果明显地优于颗粒活性炭, 而且以异丙醇为脱附剂时, 高峰集中, 易脱附完全。

Sergeant D.B. 指出废水中的有机磷农药也可用吸附树脂吸附回收, 效果很好^[5]。

Kunin R. 提出^[6] Amberlite XAD-2 和 XAD-7 可以从水中有效地除去各种有机物, 见表二。

表二 XAD-2 和 XAD-7 从水中除去的有机物

正己醇	双酚 A	烷基-2, 3-二羟基萘
甲基异丁酮	苯	2, 3-二羟基萘
丁酸乙酯	乙 苯	萘
苯甲酸	异丙苯	萘 烷
苯 酚	多氯代联苯	苯 胺
邻甲苯酚	萘	苯二胺
对硝基苯酚	甲基萘	烷基苯并噻吩
2, 4-二甲基苯酚	萘	苯并噻吩
4-氨基-3-甲基苯酚	甲基萘	

Frity, J.S^[4] 指出采用 Amberlite XAD 系列吸附树脂可以从水中除去和回收痕量(10—100 ppb 级)的多种有机物。见表三。

表三 XAD 系列树脂从水中富集和回收痕量有机物

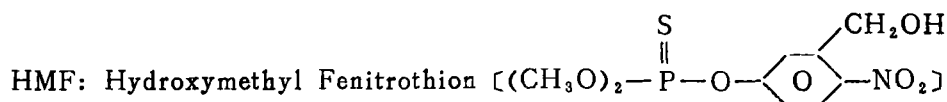
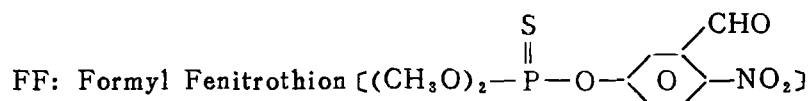
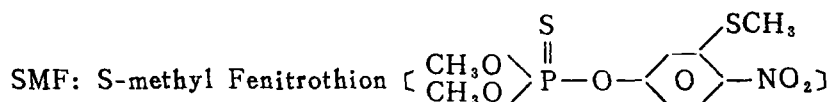
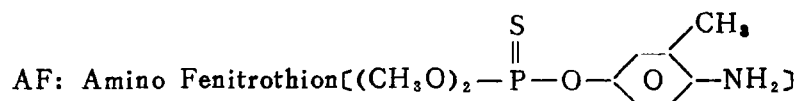
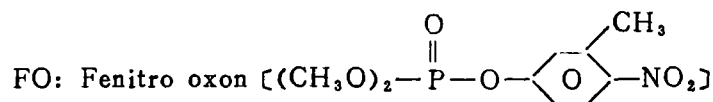
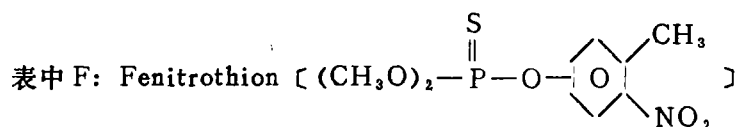
化 合 物	回收率 (%)	化 合 物	回收率 (%)	化 合 物	回收率 (%)
醇		醛和酮		酯	
正己醇	93	α -十一烷醛	88	醋酸苄酯	100
2-乙基己醇	99	苯乙酮	92	邻苯二甲酸二甲氧	94
2-辛醇	100	二苯甲酮	93	基乙酯	
癸醇	91	二苯基乙二酮	97	邻苯二甲酸二甲酯	91
十二烷醇	93	苯甲醛	101	邻苯二甲酸二乙基酯	92
苄 醇	91	水杨醛	100	邻苯二甲酸二丁酯	90
肉桂醇	85			邻苯二甲酸二(2-乙基己基)	
2-苯氧基乙醇	102	农药和除莠剂		酯	88
稠环化合物		阿特拉津 (Atrazine)	83	富马酸二乙酯	86
萘	98			酸	
2-甲基萘	95	林 丹 (Lindan)	95	辛 酸	108
1-甲基萘	87	艾氏剂 (Aldrin)	47	癸酸	90
联 苯	101	狄氏剂 (Dieldrin)	93	十六烷酸	101
芴	84			油酸	100
萘	83			苯甲酸	107
酚	92				
		DDT	96		
苯酚	40	DDE	81		
邻甲苯酚	73				
3, 5-二甲酚	79				
邻氯苯酚	96				
对氯苯酚	95				
2, 4, 6-三					
氯酚	99				
α -萘酚	91				

Volpe. G.G 指出^[7]: Amberlite XAD-7 可从水体中吸附微量的 (PPb 级) 有机磷农药, 其吸附回收率大都可达 90% 以上。见表四。

表四 XAD-7 从水体中吸附微量的有机磷杀虫剂*

杀 虫 剂 名 称 水 中 含 量 (PPb) 实 数 次 数	F	AF	FO	SMF	FF	HMF
	5	10	50	50	25	50
1	99	100	98	84	28	26
2	103	100	100	85	26	21
3	97	97	96	81	23	22
平 均 (X)	100	99	98	83	26	23

*注: 表四中数据均为百分率。



国外采用树脂吸附法处理含酚废水(如苯酚、甲酚、对硝基苯酚等)的文献报道很多。国内一些农药生产厂也经常排放各种含酚废水, 其处理方法与效果见综述文章^[8]。

此外, 还可采用吸附树脂吸附空气中的农药, 达到净化空气的目的。如用 Amberlite XAD-4 可有效地吸附空气中的 DDT、2,4-D、2,4,5-T、溴苯腈、野麦畏、氟乐灵等, 吸附后可用 1:1 的丙酮——己烷溶剂脱附^[9,10]。

三、国内应用研究的简况

采用树脂吸附法处理农药废水, 我国有关单位先后开展了研究, 已取得了几项小试或中

试研究成果。有些项目的研究还在进行之中。

(一) 树脂吸附法处理嘧啶氧磷生产污水的研究

嘧啶氧磷是一种高效低毒的有机磷杀虫剂,江西农药厂采用氰胺路线合成嘧啶氧磷。

其生产过程中排放两股废水,一股是在环化反应后分离出的含羟基嘧啶,氯化钠、三乙胺、铵盐、胍盐等物质的废水;另一股为缩合反应后的洗涤废水,其中含有羟基嘧啶、乙基氯化物、氯化钠、碳酸钠和嘧啶氧磷等。

江西农药厂对这两股混合废水采用 H-103 树脂吸附法与生化法配套处理,即用 H-103 树脂作为废水的前级处理,经吸附后再用甲醇脱附,脱附率达 100%,用此法除去并回收了废水中 93% 以上的羟基嘧啶和 40% 以上的有机磷物质。经树脂吸附后的废水,再进行生化法(活性污泥法)处理,当废水中羟基嘧啶含量为 1000~1200mg/L 左右,有机磷含量为 100~150mg/L 时,经两级处理后,羟基嘧啶的去除率达 97.4%(溶液中含量下降为 17.2mg/L),有机磷的去除率达 94.3%。(溶液中含量下降为 4.5mg/L),COD 去除率为 82.9%,BOD 去除率为 92.9%。取得了良好的中试效果,已于 1983 年 5 月通过了中试鉴定。

由于羟基嘧啶价格较高,仅用活性污泥法难以达到上述处理效果,故采用树脂吸附法处理嘧啶氧磷生产污水是具有明显的社会效益的。^[11,12]

(二) 树脂吸附法处理“7841”农药废水的研究

“7841”农药是植物生长调节剂,对大豆和花生等植物有显著的增产效果,它是一种具有弱碱性的杂环类化合物,由于它在水中有一定的溶解度,故在合成过程中排放出的废水中含有一定量的“7841”,不仅影响了收率,而且造成了污染,废水 pH 约为 8~9,其中“7841”含量为 5500 mg/L COD 含量约为 30000 mg/L,乙醇含量约为 0.9%,还有一定量的无机盐等。

南开大学高分子化学所和元素有机化学所合作采用 H-103 树脂进行吸附处理,它对“7841”的吸附性能优于美国 Amberlite XAD-4 和日本 Diaion HP-20 树脂,它对“7841”的吸附量为 70 mg/ml 以上,CO_{Dcr} 去除率达 90% 以上。以 50% 酒精为脱附剂。即可完全

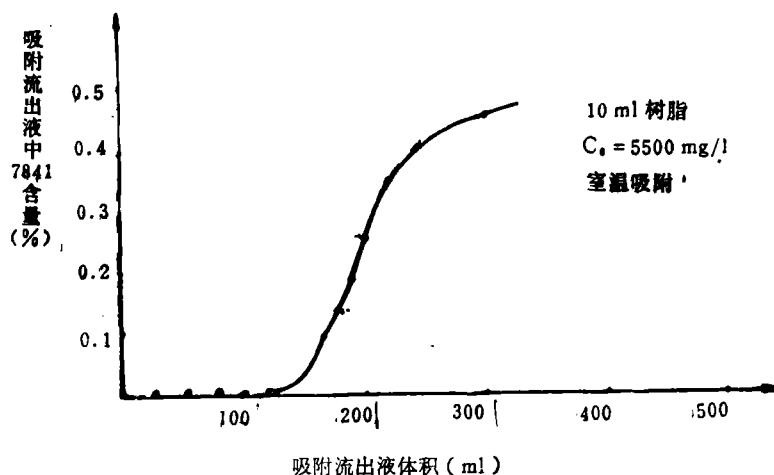


图 3 H₁₀₃ 树脂的吸附曲线

脱附, 脱附率达 95% 以上, 废水中的“7841”可绝大部分得到回收, 取得了可喜效果。H-103 树脂的吸附曲线与脱附曲线见图 3、4。

(三) 树脂吸附法处理甲基——1065 生产过程中对硝基苯酚废水

甲基——1605 是一种有机磷杀虫剂。其生产过程中有浓度为 3000~5000 mg/l 的对硝基苯酚废水排放出来。湖南农药厂采用天津制胶厂生产的 DA-201 吸附树脂进行处理, 效果良好^[13], 已完成日处理污水一吨的中试研究。通过 54 次重复试验, 树脂工作吸附量达 250 mg/g 干树脂。经吸附处理的废水已达到和接近排放标准。以 2% NaOH 为脱附剂, 可回收对硝基酚钠, 其纯度与收率均在 90% 以上。

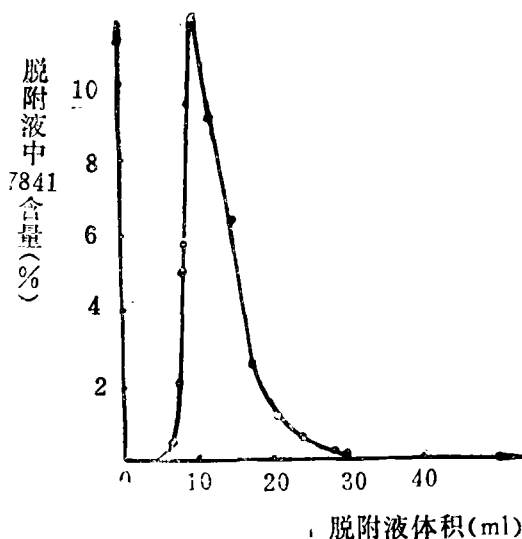


图 4 H₁₀₃ 树脂的脱附曲线

(四) 树脂吸附法回收对硝基苯乙醚生产废水中的对硝基酚钠

对硝基苯乙醚经还原后生成的对氨基苯乙醚是医药, 染料的重要原料, 泰兴县化工厂采用烷氧基化法生产对硝基苯乙醚,

由于副反应发生, 排放的工业废水中含有对硝基酚钠, 此外还有对硝基氯苯、氯化钠、氢氧化钠和少量的对硝基苯乙醚等。废水 pH 约为 14, 对硝基酚钠含量为 2500~5000 mg/l, 该厂曾采用浓缩结晶离心和生化法处理, 花费了大量工本, 但未能彻底有效治理。

江苏化工学院和泰兴县化工厂共同协作, 于 87 年春天开展了树脂吸附法回收废水中对硝基酚钠的研究, 经过小试工艺条件试验和公斤级树脂的放大试验, 取得了令人满意的结果, 已于 87 年 8 月完成了公斤级树脂放大试验的技术鉴定^[14]。目前正在工业生产装置上运行, 效果良好。

试验结果证明: 选用南开大学化工厂生产的 H-103 吸附树脂进行吸附, 用工业酒精进行脱附, 树脂的吸附和脱附性能优良, 树脂的吸附与脱附曲线见图 5、6。

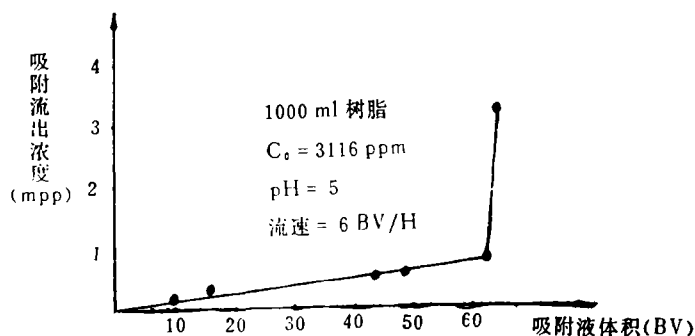


图 5 H₁₀₃ 树脂的吸附曲线

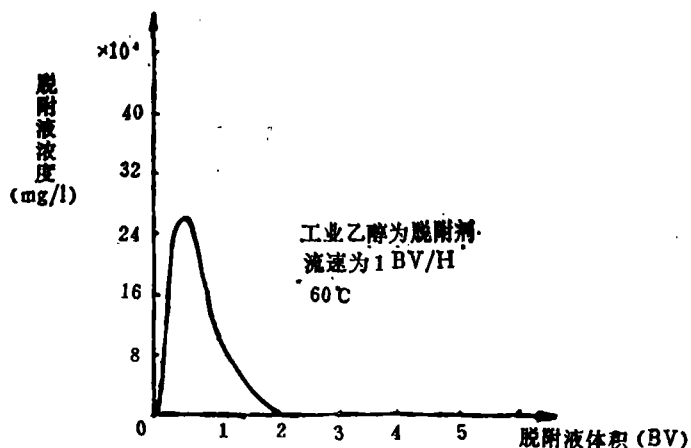


图 6 H₁₀₃ 树脂的脱附曲线

对于浓度为 2500~5000 mg/L 的对硝基酚钠废水，H-103 树脂的工作吸附量可达 150~200 mg/ml，湿树脂（即为 350~400 mg/g·干树脂），经处理后的废水中对硝基酚钠含量小于 5 ppm，一次可处理废水 40~70 BV。

用 4 BV 的工业酒精为脱附剂，脱附率为 95% 以上，经精馏，工业酒精的回收率可达 95% 以上，对硝基酚钠的总回收率为 90%，回收产品的质量较好，已达到用户的要求。

对硝基酚钠和对硝基氯苯也是生产除草醚、草枯醚、一六〇五等农药的主要原料，用 H-103 树脂处理此类农药的废水同样是行之有效的。

（五）树脂吸附法处理多菌灵及其中间体工业废水^{〔16〕}

多菌灵是一种广谱内吸性杀菌剂，国内均采用石炭氮路线合成的氰胺基甲酸甲酯与邻苯二胺缩合生产多菌灵，在生产过程中排放大量的多菌灵母液、大苏打压滤水和双效冷凝水，在混合水中含邻苯二胺 2000~3500 mg/l，还含有大量硝基物、苯胺类有机物和钙盐等无机物，COD_{cr} 高达 3~4 × 10⁴ mg/l。由于长期没有可行的治理方法，造成了极大的污染和大量化工原料的流失。

江阴农药厂为治理废水，近十年来先后同国内廿多个单位协作，并同多家外国公司洽谈和咨询都未能有效解决。国内外专家普遍认为该生产废水不可生化，除焚烧法外，别无它法，是我国农药工业急待解决的难题。

1987 年以来江苏化工学院、江苏省农药所和江阴农药厂协作，开展了“树脂吸附——生物接触氧化法处理多菌灵及其中间体工业废水”的研究，经过探索试验和小试，于 1988 年 12 月完成了中试和通过了省级鉴定。专家们一致认为这是我国农药工业废水治理的重大突破，不仅填补了国内空白，也未见国外的报道，属国际首创。

混合废水经予处理后采用 H-103 树脂吸附，废水中邻苯二胺去除率达 95% 以上，COD_{cr} 去除率达 40~50%，用稀酸可脱附回收邻苯二胺，总回收率达 90% 以上，回收产品可回用，制得多菌灵产品含量达 95% 以上。树脂吸附后的废水再经生物接触氧化处理，则废水 COD_{cr} 可下降到 200 mg/l 以下，BOD 小于 60 mg/l，其他各项指标均达到国家工业废水排放标准。

树脂的吸附和脱附曲线见图 7、8。

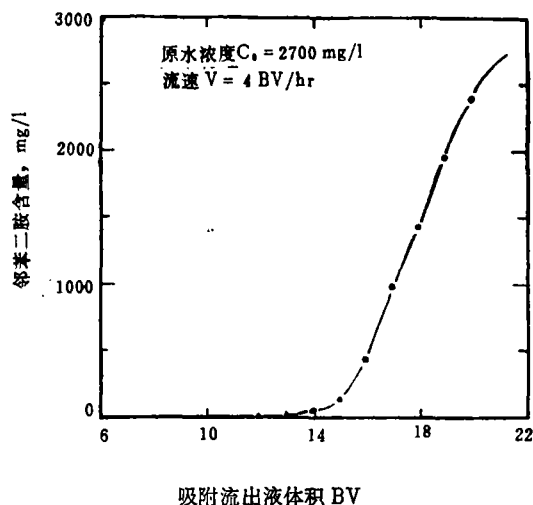


图 7 H103 树脂处理多菌灵废水的吸附曲线 1 BV = 1000 ml

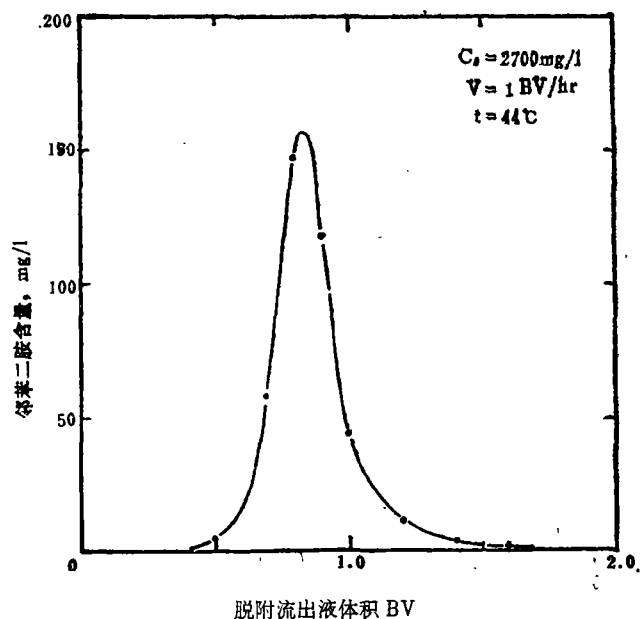


图 8 稀烯溶液回收邻苯胺的脱附曲线 1 BV = 1000 ml

四、树脂吸附的特点与展望

我国工业，特别是化学工业正迅速发展，各地的“三废”污染问题日趋严重，如何防治污染，化害为利，保护环境，造福人民已引起党政领导、各界人士的关注。我省的工业发展在全国处于领先的地位，但“三废”尚未很好的治理，农药、染料、医药、香料、各种助剂等精细化工厂家所产生的“三废”种类多，数量大，污染尤为严重。工业“三废”弃之为害，

用之为宝。因此,开展“三废”治理和综合利用已成为当代科学研究和推广应用的一个重要课题。

随着我国新型吸附树脂的不断涌现和吸附技术的迅速发展,采用吸附树脂处理农药等有机物废水将是一种深受欢迎的有效方法之一。由于农药废水种类多,组分复杂,因此不是农药废水的所有组份都可用树脂吸附法处理解决的,而要具体分析和开展探索试验,往往有效处理农药废水尚需多种技术配套使用,才能达到彻底治理目的,其关键在于如何选择性能优良,经济合理的吸附树脂和研究确定最佳的吸附——脱附工艺条件。

由于吸附树脂具有活性炭那样的吸附能力。又比活性炭和离子交换树脂容易再生,而且其物理化学稳定性好。因此在使用过程中具有以下一些特点:

1. 适用范围宽,实用性好

废水浓度从几个至几千个均可应用此法,且吸附不受溶液中所含的无机盐的影响,在非水体系中也可应用。

2. 吸附效率高,脱附再生容易

对于农药废水,经吸附后一般均可达到或接近排放标准,树脂吸附率通常可达99%以上,不产生二次污染物,并能使COD值明显降低。脱附常用酸碱或有机溶剂,脱附率一般可达92%。

3. 性能稳定,使用寿命长

树脂有较高的耐氧化、耐酸碱、耐有机溶剂的性能,可在150℃以下长期使用,在正常情况下,树脂年损耗率小于5%。

4. 有利于综合利用,变废为宝

废水中存在的原料中间体或产品一般价格较高。采用该法能大部分回收使用,将会产生可观的经济效益。通常回收价值与日常操作费用相当,有的尚有盈余。

5. 操作方便,能耗低

使用该项技术,工艺简单、不需特殊设备,技术容易掌握,在运行中热能与电能消耗较低。

参 考 文 献

- [1] 何炳林, 石油化工, 6(3), 275(1977).
- [2] Kennedy, D.C, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 12(1), 59(1973).
- [3] Simpsom, R.M. "Progrors in Hagarious Chemicals Handling and Disporal", 82(1972).
- [4] Frity, T.S. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev 14(2), 94(1975).
- [5] Sergeant, D.B. Mar. Tech. Rep. Fish. Mar. Serv, (Can.) 886(1979).
- [6] Kunin, R. Polym. Eng. Sci, 17(1), 58(1977).
- [7] Volpe, G, G, Intern. J. Envir. Anal. Chem. 8(4), 291(1980).
- [8] 张全兴, 何炳林等, 江苏化工, (3), (1987).
- [9] Andersson, K.K., Chemosphere, 10(2), 143(1981).
- [10] Grover, R., and Kerr. L.A., J. Environ Sci. [Health, B 13(3), 311

(1978).

- 〔11〕 余梦云等, 中国化工学会农药学会第三次年会论文摘要集 (1984 年 4 月于南宁).
- 〔12〕 江西农药厂, 30 吨/年, 嘧啶氧醚 (氰胺路线), 中间试验的鉴定会材料 (1983 年 5 月于南昌).
- 〔13〕 李世林、蔡祖炎等, 全国第一届离子交换与吸附科学技术讨论会预印集, P 133 (1985.11 于宜宾).
- 〔14〕 江苏化工学院, 泰兴县化工厂, “树脂吸附法回收废水中对硝基酚钠”技术鉴定会材料 (1987.8.26 于泰兴县).
- 〔15〕 江苏化工学院、江苏省农药所、江阴农药厂, “树脂吸附——生物接触氧化法处理多菌灵及其中间体工业废水”中试鉴定会材料 (1988.12. 于江阴).