

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全长克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究

张翔凌^{1,2}, 郭露¹, 陈俊杰¹, 刘小婷¹, 徐璐¹, 陈巧珍¹, 王晓晓¹

(1. 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学城镇供水与水污染控制技术研究中心, 武汉 430070)

摘要: 选取垂直流人工湿地无烟煤基质, 采用不同类型金属化合物 (CaCl_2 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3) 两两组合方式, 在碱性环境下共沉淀生成 9 种不同类型的层状双金属氢氧化物 LDHs 并覆膜于基质表面; 构建基质试验柱, 分别对未改性及 9 种 LDHs 覆膜改性无烟煤基质进行模拟垂直流人工湿地脱氮效果研究. 结果表明, 9 种不同组合方式生成的 LDHs 均能有效地进行无烟煤基质覆膜改性; Mg^{2+} 参与合成的改性基质对 TN 和氨氮均有很好的去除效果, 其中 MgCo-LDHs 改性基质对 TN 的平均去除率超过 80%, 对氨氮的平均去除率达到了 85%; Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 参与合成的改性基质对氨氮的去除效果优良, 其中 CaFe-LDHs 和 MgFe-LDHs 改性基质的平均去除率达到了 85% 以上.

关键词: 垂直流人工湿地; 无烟煤基质; 覆膜改性; 脱氮效果; MgCo-LDHs ; 组合方式

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3012-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.08.025

Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies

ZHANG Xiang-ling^{1,2}, GUO Lu¹, CHEN Jun-jie¹, LIU Xiao-ting¹, XU Lu¹, CHEN Qiao-zhen¹, WANG Xiao-xiao¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Research Center of Urban Water Supply and Contaminated Water Control Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: As one kind of vertical-flow constructed wetlands substrates, anthracite was selected in this experiment. LDHs (layered double hydroxides) were synthesized in alkaline conditions by co-precipitation of different kinds of metal compounds, such as CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , CoCl_3 . The synthesized LDHs were in-situ coated onto the surface of anthracite substrate to achieve the aim of modification. Simulated test columns were constructed to study the nitrogen removal efficiency of the urban sewage using the original anthracite substrates and 9 kinds of modified anthracite substrates. The results showed that: LDHs synthesized by all the 9 different kinds of methods could effectively modify the anthracite substrate by in-situ coating. With Mg^{2+} involved in the synthesis of modified substrates, good TN and ammonia nitrogen removal efficiencies were observed. The modified anthracite substrates coated with MgCo-LDHs had the optimal performance with average TN and ammonia nitrogen removal efficiencies of higher than 80% and 85%, respectively. The ammonia nitrogen removal efficiencies by the modified anthracite substrates coated by LDHs reacted with Mg^{2+} and Fe^{3+} were also high. The ammonia nitrogen removal efficiencies by modified anthracite substrates coated with CaFe-LDHs and MgFe-LDHs were higher than 85%.

Key words: vertical-flow constructed wetlands; anthracite substrate; coated modification; nitrogen removal efficiencies; MgCo-LDHs ; different metal combinations

作为新型的污水处理技术, 人工湿地在世界各国受到高度重视, 特别是近十年来, 人工湿地发展迅速, 应用范围不断扩大^[1]. 基质作为人工湿地系统重要组成部分, 其对去除水体中的污染物, 特别是有机污染物及氮磷等物质起着重要的作用; 基质种类、级配、组合方式等因素直接影响着物理拦截过滤、化学吸附、生物膜附着等作用的效果^[2~10]. 随着研究的深入, 无烟煤、沸石、生物陶粒、蛭石、钢渣等天然矿物材料陆续地被用作人工湿地基质, 以提高污染物的去除效率, 但因天然基质对污染物的去除具有

一定的容量, 当其饱和时去除效率将会下降.

以水滑石为代表的阴离子型层状双羟基氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs), 是由相互平行且带有正电荷的层板组成, 层间为平衡的带正电荷的阴离子及水分子; 其基本结构式可以表示为:

收稿日期: 2013-12-30; 修订日期: 2014-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31270573, 51272201); 中央高校基本科研业务费专项 (2013-IV-060)

作者简介: 张翔凌 (1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制工程、水环境生态修复, E-mail: ZXLC1@126.com

[$M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_{2x}(\text{A}^{n-})_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$], 其中 M^{2+} 是二价金属离子, 包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等, M^{3+} 代表三价金属离子, 包括 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等^[11~16]. LDHs 因其具有层间阴离子可交换性、结构坍塌记忆效应、主层板可自组装性等特点, 已广泛用于高分子复合材料、催化材料、环境治理、污水处理等领域^[17~23].

在前期对不同种类天然基质以及 MgFe-LDHs 覆膜改性基质的净化效果初步试验基础上^[5,7,17,24], 本研究首次尝试通过采用 CaCl_2 、 ZnCl_2 、 MgCl_2 与 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3 的两两组合方式生成 9 种不同金属化合物组成 LDHs, 并将其覆膜于常用的垂直流人工湿地无烟煤基质, 研究其脱氮效果, 以期达到筛选合适的金属化合物, 有针对性的进行基质 LDHs 覆膜改性, 增强改性基质及垂直流人工湿地脱氮效果的目的.

1 材料与方法

1.1 改性试验方法

1.1.1 原始基质

进行改性及净化试验的基质为无烟煤基质, 均为球形颗粒状, 经粗筛后供试基质粒径为 1~3 mm; 所有基质均采购自河南郑州.

1.1.2 改性药剂

二价金属化合物: CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 ; 三价金属化合物: FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3 . 改性试验中各种改性方式的二价与三价金属化合物搭配组合形式如表 1 所示.

表 1 无烟煤基质改性方式						
Table 1 Modification methods of anthracite						
基质编号	FeCl_3	CoCl_3	AlCl_3	CaCl_2	ZnCl_2	MgCl_2
1	√			√		
2	√				√	
3	√					√
4		√		√		
5		√			√	
6		√				√
7			√	√		
8			√			√
9			√		√	
10	未改性的原始无烟煤基质					

1.1.3 基质改性试验方法

取无烟煤基质若干, 洗净后置于装有 2 L 蒸馏水的烧杯中, 加热至水温稳定在 80℃; 按表 1 所示搭配方式分别取一种二价金属化合物和一种三价金属化合物, 按 $M^{2+}:M^{3+}=2:1$ 的比例, 配制 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 M^{2+} 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 M^{3+} 溶液, 同时投加到装有无烟煤基质的烧杯中, 并不断加入 10% 的 NaOH 溶液调节 pH 值, 使其恒定在 11~12 左右, 剧烈搅拌 4 h; 取出搅拌后的基质混合物, 在 $1\,000\sim1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心分离 10 min; 将得到的固体基质洗涤至 pH 值为中性, 置于烘箱中干燥 16 h 后取出, 即得 LDHs 覆膜改性的垂直流人工湿地无烟煤基质.

1.1.4 改性基质 LDHs 覆膜的表征

基质化学成分: 荷兰 PANalytical 公司生产的 Axios advanced X 射线荧光光谱仪; 基质表观特性: 德国蔡司 (Zeiss) ULTRA PLUS-43-13 场发射扫描电镜 (SEM).

1.2 供试原水特性

净化试验中所用原水为武汉市龙王嘴污水处理厂细格栅前进水与武汉市洪山区南湖湖水的混合水, 混合比为 (污水厂进水): (湖水) = 1:2. 供试混合原水水质检测结果如表 2 所示.

1.3 净化试验

1.3.1 净化试验装置

净化试验装置采用内径 8 cm 的 PVC 管 10 根, 高度均为 40 cm, 其中基质填充高度为 35 cm 左右; 原水由管顶进入基质柱, 由管底排出. 净化试验装置采用间歇进出水方式.

1.3.2 运行管理方式

基质净化试验系统的运行方式为间歇运行, 每个净化试验周期的水力负荷为 $250\text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 水力停留时间 (HRT) 为 12 h. 基质试验装置运行时间从 2013 年 2 月~2013 年 8 月止, 共历时 7 个月.

1.3.3 净化试验分析指标及方法

供试混合原水水质指标见表 2. TN 为碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; NH_4^+-N 为钠氏试剂比色法; NO_3^--N 采用酚二磺酸分光光度法^[25].

表 2 供试混合原水水质指标/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
Table 2 Concentrations of pollutants/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					
主要指标	COD	TN	NH_4^+-N	NO_3^--N	总磷
质量浓度范围	78.83~175.81	10.30~42.71	9.71~19.24	0.50~3.01	0.94~3.91
平均值	119.89	18.99	15.14	1.31	2.10
标准偏差	33.70	8.45	2.93	0.64	0.73

2 结果与讨论

2.1 改性前后基质表观特性的变化

图 1 为 9 种改性无烟煤基质及原始无烟煤基质的 SEM 图谱. 对比图 1 中原始无烟煤基质 (10) 及

相对于改性前较为平滑的无烟煤基质表面,在经过不同方式改性处理后,基质表面均密布有一定数量的白色改性颗粒物质,且不同改性方式所生成的 LDHs 覆膜呈现出不同的形态. 其中 3 号 MgFe-LDHs 改性基质与 6 号 MgCo-LDHs 改性基质的 SEM 图谱中生成的覆膜物质明显.

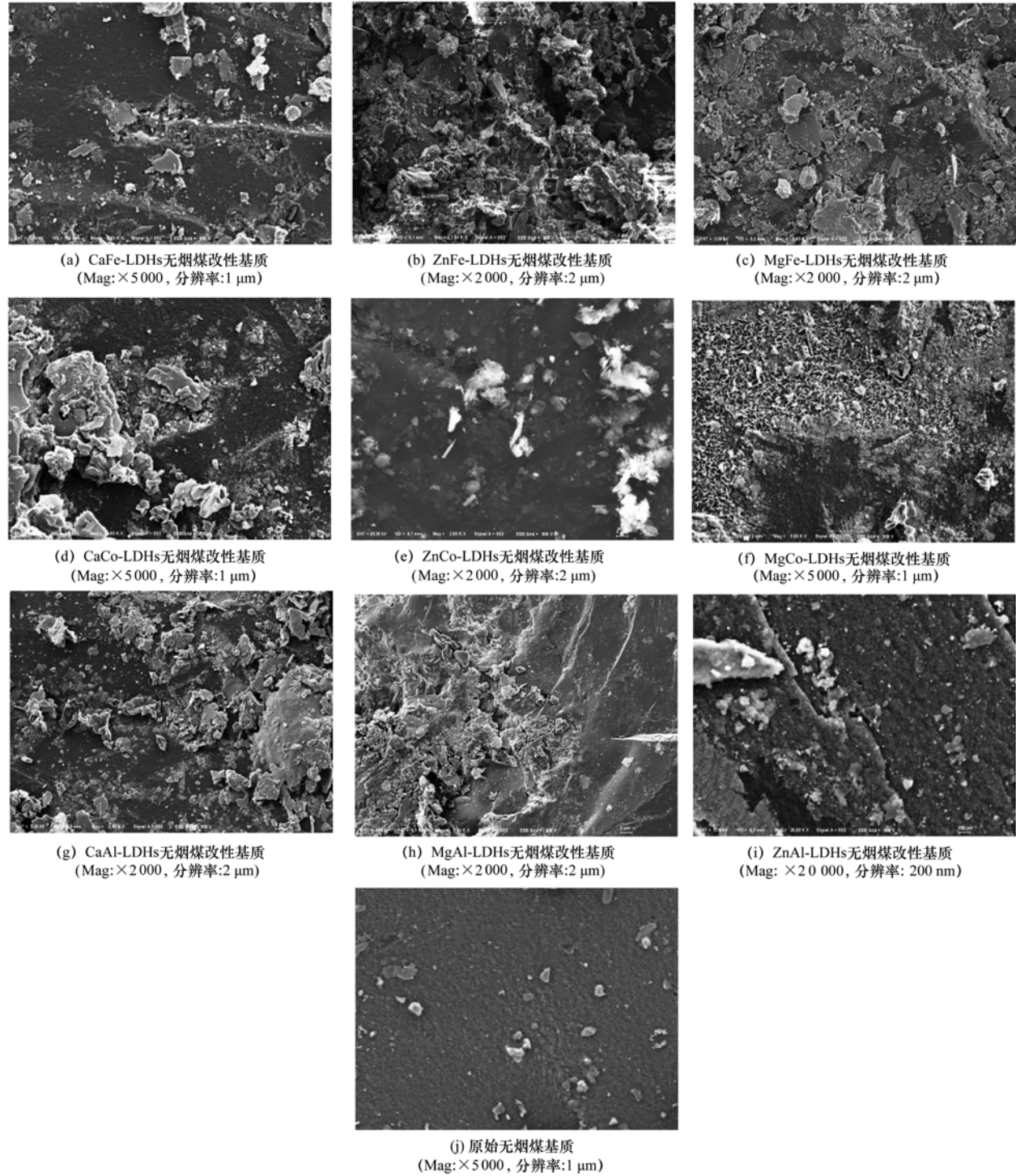


图 1 原始及改性无烟煤基质 SEM 图谱
Fig. 1 SEM image of original and modified anthracite

2.2 改性前后基质化学成分的变化

利用 Axios advanced X 射线荧光光谱仪对原始及各种改性无烟煤基质分别进行化学成分的分析,以验证 LDHs 覆膜改性的效果. 改性前后基质的主要化学组成成分如表 3 所示.

从表 3 中可以发现,除 4 号改性基质外,其它改性后的无烟煤基质,烧失量均比改性前低,说明改性对无烟煤的化学组成成分产生了影响和变化. 与改性所用金属化合物相对应,1、2、3 号改性基质中 Fe^{3+} 的质量分数高于原始无烟煤基质;4、5、6 号改

性基质中检测出 Co^{3+} ;而 1、2、8 号改性基质中,对应的 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 质量分数也均较原始基质高.

结合改性前后通过 X 射线荧光光谱仪分析无烟煤基质的化学组成及场发射扫描电镜观测无烟煤基质的表面微观结构,可以初步判断几种改性方式均可用于无烟煤基质的 LDHs 覆膜改性;本试验中采用的不同金属化合物在碱性条件下共沉法生成双金属氢氧化物的各种改性方式,均有利于 LDHs 附着于无烟煤基质表面;基质表面物理特性及化学成分在改性前后发生了不同程度的变化.

表 3 改性前后无烟煤基质主要化学成分¹⁾/%

成分	编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	16.23	16.98	13.53	10.64	15.02	16.10	12.70	14.49	13.99	12.10
Al ₂ O ₃	12.39	13.06	10.90	8.74	12.32	13.15	9.98	11.48	11.37	10.14
Fe ₂ O ₃	3.98	3.29	3.40	2.53	4.03	3.72	2.63	2.52	2.30	2.59
CaO	1.34	1.28	1.65	0.82	1.14	1.17	0.83	0.68	0.69	0.73
MgO	0.24	0.30	0.27	0.14	0.22	0.22	0.17	0.30	0.19	0.19
ZnO	0.081	0.12	0.090	0.022	0.040	0.024	0.054	0.042	0.053	0.034
Co ₃ O ₄	未检出	未检出	未检出	0.019	0.023	0.031	未检出	未检出	未检出	未检出
SO ₃	5.15	4.38	4.41	4.25	5.39	5.14	4.26	4.84	4.05	4.60
烧失量	58.79	58.71	64.07	71.59	60.19	58.57	68.04	63.50	65.89	68.47

1) 表中编号数字对应表 1 中的基质编号

2.3 改性基质对 TN 的净化效果

原始基质及各改性基质对 TN 的平均去除率如图 2 所示. 所有基质试验柱对 TN 的平均去除率均在 50% 以上,其中 6 号(MgCo-LDHs)对 TN 的平均去除率最高,接近 82%;将其去除率与原始基质进行方差分析可以发现,改性对 TN 的去除率影响差异显著($P < 0.05$). 其次是 3 号(MgFe-LDHs)和 8 号(MgAl-LDHs)改性基质,两者对 TN 的去除率分别为 76.57%、72.92%;其它改性基质对 TN 的去除率在 60% ~ 70% 之间,但均高于原始无烟煤基质对 TN 的去除率.

常规污水处理中,氮素的去除主要靠微生物的硝化和反硝化作用,且只有在溶解氧浓度处于较高值时才能为严格好氧的硝化细菌提供环境,使硝化作用得以开始^[26]. 而垂直流人工湿地对氮的去除实质上是基质、植物、微生物的协同参与,通过挥发、氨化、硝化与反硝化、基质吸附等的共同作用^[27]. 由于 LDHs 覆膜改性过程中 Mg^{2+} 的加入,使得 6 号、3 号和 8 号改性基质相对于其它改性基质具有了更高的 TN 去除率,由此可以初步判断,有 Mg^{2+} 参与的 LDHs 覆膜改性促进了好氧硝化细菌的生长;且其覆膜效果较好,使其上附着的微生物量较其

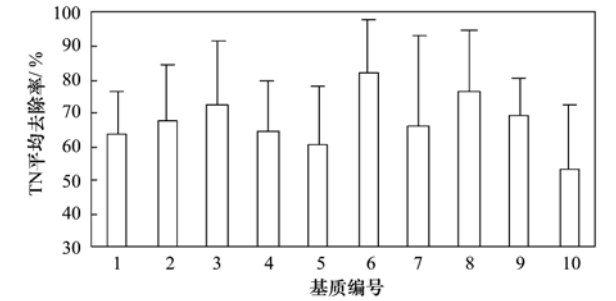


图 2 改性前后基质对 TN 的去除率

Fig. 2 Average removal rates of TN with original and different modified anthracite substrates

它改性方式大,因此提高了垂直流人工湿地对 TN 的去除率.

另外,LDHs 具有的多微孔结构,使得覆膜后的无烟煤基质表面特性发生了改变,促使更多进水中小粒径悬浮物被多孔结构吸附及物理拦截,同时基质表面光滑度的改变也利于微生物的附着,从而使 TN 净化能力得以增强.

2.4 改性基质对 NH_4^+-N 的净化效果

如图 3 所示,原污水经过 10 个基质试验柱后,氨氮的去除率均在 70% 以上;其中 1 号(CaFe-LDHs)、3 号(MgFe-LDHs)、6 号(MgCo-LDHs)改

基质的平均去除率达到了 85% 左右,这三者对氨氮的去除效果较其它基质柱更好;分别将 3 组数据与原始基质的氨氮去除率进行方差分析可以发现,这 3 种改性方式对氨氮净化效果的影响差异显著 ($P < 0.05$). 而 5 号 (ZnCo-LDHs) 改性基质对氨氮的平均去除率略差,但也达到了 70% 以上;较之未改性无烟煤基质 75% 的平均去除率,通过不同方式合成的 LDHs 覆膜改性无烟煤基质,氨氮去除率得到了不同程度的提高.

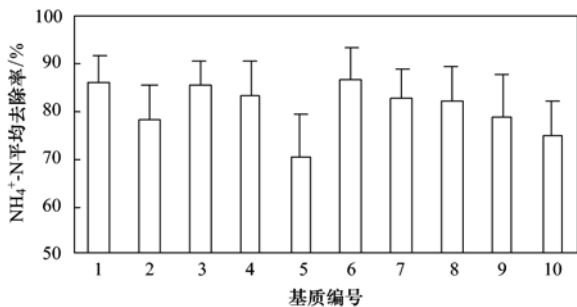


图 3 改性前后基质对氨氮的去除率

Fig. 3 Average removal rates of NH_4^+-N with original and different modified anthracite substrates

从氨氮的去除机制上看,除去物理拦截外,主要依赖于生化反应与化学吸附;硝化细菌通过硝化反应,将氨氮转化为硝态氮,因此硝化细菌的多少以及基质是否能为其提供足够多的空间和适宜的环境使其附着,成为影响氨氮去除率的一个重要因素. 在本试验中, Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 参与合成的 1 号 (CaFe-LDHs) 和 3 号 (MgFe-LDHs) 改性基质具有较高的氨氮去除率. 针对 3 号 (MgFe-LDHs) 改性基质的效果,结合前期试验结果^[17] 分析发现,两次试验中处理效果的差异主要来源于原始无烟煤基质的粒径不同,而粒径大小直接影响到微生物的附着量与化学吸附量,因此初步分析此差异的出现可能与微生物的附着有关. 前期试验中采用的小粒径无烟煤基质比表面积较大,因而生成了致密的 LDHs 颗粒,影响了硝化菌在基质表面的附着与生长;而本次试验采用的中粒径无烟煤基质,覆膜程度虽不及小粒径无烟煤基质,但反而使微生物附着性得以提高,使得其对氨氮的净化效果增强.

2.5 改性基质对 NO_3^--N 的净化效果

从图 4 可以明显发现,10 个基质试验柱出水的硝态氮质量浓度均有不同程度的增长,且改性基质的增长率均要高于原始无烟煤基质.

污水中的氮在氨化菌与硝化菌的作用下好氧反

应生成硝态氮,并在厌氧环境下被反硝化菌降解生成氮气,是典型的生物脱氮流程,即总氮去除率应高于氨氮去除率. 而本试验结果显示,氨氮去除率均高于总氮去除率,说明氨氮被大部分转化为硝酸盐形态,而反硝化反应尚未进行,因此造成了硝态氮的积累,使得试验中硝态氮的去除率均为负值. 分析其主要原因,应是由于受到试验系统水力停留时间等因素的影响,使得基质试验柱中缺乏厌氧环境,厌氧反硝化菌难以生长,导致反硝化反应进行不完全或尚未进行,而氨氮又在不断的转化为硝态氮,因此系统中硝态氮质量浓度升高,进而总氮的去除率低于氨氮的去除率. 值得一提的是,未改性无烟煤基质出水中的硝态氮增长率是 10 个基质试验柱最小的,这也进一步验证了本试验中的 LDHs 覆膜改性方式有利于水中氨氮向硝态氮的转化.

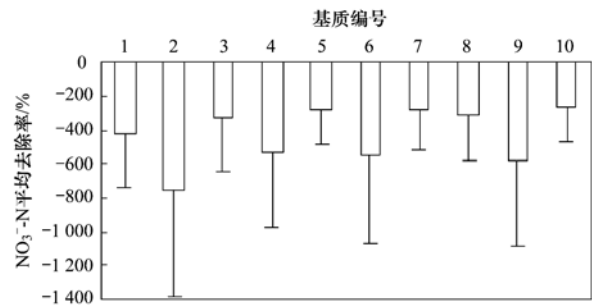


图 4 改性前后基质对硝态氮的去除率

Fig. 4 Average removal rates of NO_3^--N with original and different modified anthracite substrates

3 结论

(1) 以无烟煤为原始基质,在两种金属摩尔比 ($\text{M}^{2+} : \text{M}^{3+}$) 为 2:1 的条件下,分别采用 CaCl_2 、 MgCl_2 、 ZnCl_2 和 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CoCl_3 一一对应的方式碱性共沉淀反应,可以生成 LDHs 并能有效对无烟煤基质进行覆膜改性.

(2) 不同类型 LDHs 覆膜改性无烟煤基质对氮素净化效果的强化功能各异;其中, Mg^{2+} 参与合成的改性基质对 TN 和氨氮的净化效果明显增强; Fe^{3+} 的加入对改性基质去除氨氮效果产生影响; MgCo-LDHs 改性无烟煤基质的脱氮性能优良.

(3) 垂直流人工湿地无烟煤基质的 LDHs 覆膜改性对氨氮转化为硝态氮具有促进作用.

参考文献:

- [1] 赵凤岐, 盛辛辛. 中国人工湿地构建和运行中需要深入研究的问题[J]. 生态环境学报, 2012, 21(12): 2042-2049.
- [2] 聂志丹, 年跃刚, 金相灿, 等. 3 种类型人工湿地处理富营养化水体中试比较研究[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1675-

- 1680.
- [3] 袁东海, 景丽洁, 高士祥, 等. 几种人工湿地基质净化磷素污染性能的分析[J]. 环境科学, 2005, **26**(1): 51-55.
- [4] 陈迪, 郑祥, 魏源送, 等. 四种人工湿地填料的 ρ 噬菌体吸附特性[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3904-3911.
- [5] 张翔凌, 张晟, 贺峰, 等. 不同填料在高负荷垂直流人工湿地系统中净化能力的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(5): 1905-1910.
- [6] 朱夕珍, 崔理华, 温晓露, 等. 不同基质垂直流人工湿地对城市污水的净化效果[J]. 农业环境科学学报, 2003, **22**(4): 454-457.
- [7] Zhang X L, Zhang S, He F, *et al.* Differentiate performance of eight filter media in vertical flow constructed wetland: Removal of organic matter, nitrogen and phosphorus [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, **16**(11): 1468-1473.
- [8] Korkusuz E A, Beklioğlu M, Demirel G N. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey [J]. *Ecological Engineering*, 2005, **24**(3): 185-198.
- [9] Wu J M, He F, Xu D, *et al.* Phosphorus removal by laboratory-scale unvegetated vertical-flow constructed wetland systems using anthracite, steel slag and related blends as substrate [J]. *Water Science and Technology*, 2011, **63**(11): 2719-2724.
- [10] 张翔凌, 武俊梅, 王荣, 等. 垂直流人工湿地系统中不同组合填料净化能力研究[J]. 中国给水排水, 2009, **25**(19): 1-4.
- [11] 曹阳, 秦军, 谢普, 等. 三种方法制备 HDPE/LDHs 复合材料的性能比较[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, **28**(10): 63-66, 71.
- [12] 马莺, 陈玉萍, 徐林, 等. 一些层状纳米复合材料的制备和应用[J]. 无机化学学报, 2010, **26**(4): 551-559.
- [13] 施惠生, 章萍, 钱光人, 等. 有机钙铝层状双氢氧化物材料的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(4): 689-693.
- [14] Palmer S J, Frost R L, Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, **253**(1-2): 250-267.
- [15] Hsueh H B, Chen C Y. Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites [J]. *Polymer*, 2003, **44**(4): 1151-1161.
- [16] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. *Catalysis Today*, 1991, **11**(2): 173-301.
- [17] 张翔凌, 刘小婷, 徐璐, 等. 垂直流人工湿地 MgFe-LDHs 覆膜改性基质净化效果研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(8): 1407-1412.
- [18] 潘国祥, 曹枫, 唐培松, 等. 缓冲溶液法合成镁铝水滑石及其 Cr(VI) 吸附性能[J]. 矿物学报, 2012, **32**(2): 244-248.
- [19] 陈虹芸, 徐赛龙, 陈旭, 等. 层状双羟基复合金属氧化物薄膜的研究进展[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(8): 659-667.
- [20] Jin S, Fallgren P H, Morris J M, *et al.* Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(1-2): 67-70.
- [21] Legroui A, Lakraimi M, Barroug A, *et al.* Removal of the herbicide 2, 4- dichlorophenoxyacetate from water to zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides [J]. *Water Resource*, 2005, **39**(15): 3441-3448.
- [22] 瞿保钧, 陈伟, 邱龙臻, 等. 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望[J]. 自然科学进展, 2005, **15**(3): 272-281.
- [23] 俞卫华, 倪哲明, 郭志强, 等. LDHs 材料制备技术研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2004, **32**(3): 306-310.
- [24] 张翔凌. 不同基质对垂直流人工湿地处理效果及堵塞影响研究[D]. 武汉: 中国科学院水生生物研究所, 2007.
- [25] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 210-285.
- [26] Wu H M, Zhang J A, Li P Z, *et al.* Nutrient removal in constructed microcosm wetlands for treating polluted river water in northern china [J]. *Ecological Engineering*, 2011, **37**(4): 560-568.
- [27] 王世和. 人工湿地污水处理理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行