

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放 何吉成(1)

北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)

2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子 朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)

广东东江流域多氯萘的大气沉降研究 王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)

塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征 段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)

紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究 王灿,席劲瑛,胡洪管,姚远(32)

春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征 丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)

春季胶州湾海水汞的形态研究 许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)

丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素 蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)

塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化 陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)

某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟 马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)

北京市城市降雨径流水质评价研究 侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)

重庆市路面降雨径流特征及污染源解析 张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)

沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究 陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)

Pd/TiO₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究 张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)

pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响 冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)

给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究 陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)

安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价 宋大平,庄大方,陈巍(110)

染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析 曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)

间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究 谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)

硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究 吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)

农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用 徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)

高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究 廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)

活性污泥对四环素的吸附性能研究 陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究 贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)

生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法 宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)

利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数 王晓玲,尹军,高尚(175)

数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响 董峰,张捍民,杨凤林(181)

不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响 刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)

间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究 曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)

鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究 陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)

北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估 陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究 杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)

赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建 朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究 别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)

纳米 TiO₂ 对短裸甲藻的毒性效应 李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)

苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险 李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)

电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析 王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)

洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险 刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)

湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价 刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)

广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律 项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)

缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究 吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)

可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复 付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)

胡敏酸对汞还原能力的测定和表征 江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)

Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响 黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)

油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究 张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)

利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构 满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)

黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究 封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)

鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析 张健,关连珠,颜丽(323)

杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响 赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

《环境科学》征稿简则(7) 《环境科学》征订启事(19) 信息(47,70,202,304)

pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响

庞会玲, 杨桂朋*, 高先池, 曹晓燕

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 采用批量平衡法系统考察了 pH 值和 4 种表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响。结果表明, 不同 pH 值下, 诺氟沙星在海洋沉积物上的吸附行为均可以较好地用 Freundlich 等温式拟合。 Freundlich 常数 K_F 与诺氟沙星的平衡吸附量均随 pH 值的增大而减小, 且在 pH 值为 8.10 时, 出现最小值; 研究发现, pH 值为 6.01 时, 诺氟沙星以阳离子交换为主要机制吸附在海洋沉积物上; pH 值为 8.10 时, 诺氟沙星在海洋沉积物中的吸附以范德华力、疏水作用、静电作用为主。加入表面活性剂后, 其吸附行为能较好地用吸附二级动力学方程拟合。加入表面活性剂对诺氟沙星的平衡吸附量 Q_e 有影响, 饱和吸附量 Q_e 由小到大依次为: $Q_e(\text{Tween80}) < Q_e(\text{Tween20}) < Q_e(\text{无}) < Q_e(\text{CTAB}) < Q_e(\text{SDBS})$ 。

关键词: 诺氟沙星; 吸附; 海洋沉积物; 表面活性剂; pH

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0129-06

Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments

PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, CAO Xiao-yan

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: The adsorption behaviors of norfloxacin (NOR) on marine sediments at different pH values and in the presence of four different surfactants were systematically investigated by a batch equilibrium method. The results indicated that Freundlich adsorption isotherms fitted the adsorption behavior of NOR on marine sediments very well at different pH values. The Freundlich constant K_F and the equilibrium adsorption amount of NOR reduced with the increase of pH values, and the minimum appeared at pH 8.10. The results suggested that cation exchange was the main adsorption mechanism of NOR at pH 6.01, while Van der Waals' force, hydrophobic effects, electrostatic force were the major adsorption mechanism of NOR on marine sediments at pH 8.10. The adsorption process fitted well with pseudo-second-order kinetic equations with the addition of surfactants. Our study also indicated that the addition of surfactants had the significant influence on the saturated adsorption amount of adsorption of NOR. The equilibrium adsorption amount (Q_e) of NOR exhibited the following sequence: $Q_e(\text{Tween80}) < Q_e(\text{Tween20}) < Q_e(\text{No}) < Q_e(\text{CTAB}) < Q_e(\text{SDBS})$.

Key words: norfloxacin (NOR); sorption; marine sediments; surfactants; pH

第三代氟喹诺酮类, 代表产品有氧氟沙星、左氧氟沙星、环丙沙星、诺氟沙星(又称氟呱酸)、加替沙星、洛美沙星^[1], 已广泛应用于我国畜牧水产养殖业、人体临床和牲畜疾病预防, 近年来发现某些氟喹诺酮类药物具有潜在的致癌性^[1]。此类药物在我国近年来发展较快, 其中, 诺氟沙星、环丙沙星、氧氟沙星生产量最大, 约占国内氟喹诺酮类抗菌素总产量的 98%, 如 2002 年诺氟沙星年产量约为 3 600 t、环丙沙星产量约为 1 800 t、氧氟沙星约为 1 200 t^[2]。研究表明, 氟喹诺酮类药物在固相基质中同样强烈吸附并可能在环境中积累^[3,4]。Thiele 等^[5] 2000 年发现, 表层土壤矿物质对氟喹诺酮类抗生素有一定的吸附能力, 易在土壤中蓄积, 由于难以被降解微生物获得, 一般都具有较低的降解率^[6]。Hektoen 等^[7] 报道

噁喹酸、沙拉沙星等氟喹诺酮类药物在海水养殖渔场底泥中半衰期达 300 d, 并且在养殖场附近捕捉的野生鱼体内也检测出这类药物。

已有文献选取诺氟沙星作为一种典型的氟喹诺酮类药物, 对其在土壤及其他吸附剂中的吸附行为进行了研究。结果发现, 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附能力差异较大且为非线性吸附过程, 同时吸附量数值与土壤吸附平衡溶液 pH 值之间显著负相关^[8]。这可能主要是由于土壤溶液中诺氟沙星以兼性离子形态存在, 其 pK_a 值分别为 6.3 和 8.38^[9]。

收稿日期: 2011-03-19; 修订日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(40876037); 教育部“长江学者”奖励计划项目; 山东省“泰山学者”建设工程专项

作者简介: 庞会玲(1986~), 女, 硕士, 主要研究方向为海洋界面化学, E-mail: pang.huiling@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

土壤溶液中的其他阳离子也可能对诺氟沙星的吸附存在竞争性作用^[10]. 张劲强等^[11]的研究说明, 诺氟沙星的土壤吸附过程的反应动力学用 Elovich 方程和双常数方程拟合结果最好. 诺氟沙星的土壤吸附过程与多种因素有关, 如诺氟沙星本身的理化性质, 土壤有机质、pH、阳离子交换量等以及温度等外界环境因素^[12]. X 射线衍射表明氟喹诺酮类药物的蒙脱石吸附发生在矿物层间并导致层间距扩大; 傅立叶红外和微热量计测定结果证实了氟喹诺酮与黏土矿物间的静电吸附作用^[13]. 张从良等^[14]发现, 改性粉煤灰对水中诺氟沙星的吸附为自发、放热的熵减过程, 能较好地服从 Freundlich 模型. 目前, 出现一些土壤等对诺氟沙星的吸附研究, 但海洋沉积物对诺氟沙星的吸附研究尚鲜见文献报道, 而沉积物的吸附作用是海洋环境中去除诺氟沙星的主要途径. 本研究通过模拟实验, 考察了 pH 值和 4 种表面活性剂作为共存污染体系对诺氟沙星吸附行为的影响, 以期了解诺氟沙星在海洋环境中的迁移转化规律提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 沉积物样品的采集

实验用沉积物样品取自中国东海站位 (29°N, 122°E), 沉积物的理化性质见表 1. 阳离子交换容量 (CEC) 由 EDTA 醋酸铵法^[15] 测得, 有机碳含量由 PE2400 Series II CHNS/O (USA) 分析仪测得, 无机成分含量由 D/max-rb X-ray (Rigaku, Japan) 衍射分析仪测得.

1.2 沉积物样品的处理

沉积物用 H₂O 处理, 见文献^[16]. 具体方法如下.

表 2 诺氟沙星的物化性质

Table 2 Physicochemical properties of NOR

分子式	相对分子质量	溶解度 /mg·L ⁻¹	lgK _{ow}	pK _a
C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	319.33	161 000 (pH 5)	-1.7 (pH 5)	6.22 (pK _{a1})
		400 (pH 7)	-1.0 (pH 7)	8.51 (pK _{a2})
		910 (pH 9)	-1.63 (pH 9)	

1.4 吸附平衡实验

选取 150 ~ 250 目水处理沉积物, 用人工海水将诺氟沙星标准溶液稀释到 10 mg·L⁻¹, 探讨诺氟沙星的吸附平衡时间.

准确称量沉积物 (0.500 0 ± 0.000 1) g 若干份于 150 mL 磨口三角瓶中, 各加入 40 mL 10 mg·L⁻¹ 诺氟沙星溶液. 调节溶液 pH 值为 8.10 ± 0.03, 温度

表 1 沉积物的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the sediments

阳离子交换容量 CEC /mmol·(100·g) ⁻¹	主要成分的质量分数/%				
	石英	长石	方解石	黏土矿物	有机碳
9.42	50.69	30.30	5.26	13.39	0.36

H₂O 处理: 只用少量蒸馏水洗涤, 然后抽滤, 自然干燥, 研磨过筛取 150 ~ 250 目样品密封备用.

人工海水 (artificial seawater, ASW): 配制 954 mL 人工海水, 需 24.7 g NaCl, 9 g NaSO₄·10H₂O, 13 g MgCl·6H₂O. 盐度为 34, pH = 6.22^[17].

蒸馏水 (distilled water, DW): 盐度为 0, pH = 6.14.

pH 值皆调节到与天然海水相同 (pH 8.10).

1.3 标准溶液的配制与实验仪器

诺氟沙星 (≥99% 分析纯, 上海楷洋生物技术有限公司), 物理化学性质见表 2, 25℃ 时, 在水中的溶解度为 400 mg·L⁻¹^[18]. 采取直接称量加入法, 准确称量诺氟沙星 (0.125 0 ± 0.000 1) g, 溶于 500 mL 人工海水中, 配制浓度为 250 mg·L⁻¹ 的标准溶液, 然后用人工海水稀释到所需浓度. 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯包括吐温 20 (Tween20)、吐温 80 (Tween80), 均为 ≥99% 分析纯 (Sigma 公司), 其他试剂均为国产分析纯.

实验仪器主要有: SHZ-82 型气浴恒温振荡器 (常州国华电器有限公司); LG10-2.4A 型离心机 (北京医用离心机厂); UV-2550 型紫外可见分光光度计 (SHIMADZU Corporation, 日本); pHS-4CT 型酸度计 (上海大普仪器有限公司); QL-901 型旋涡混合器 (江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司).

控制在 (25 ± 0.5) °C, 样品在恒温振荡器中振荡, 速率为 150 r·min⁻¹. 定时取样后, 离心分离 5 min, 采用标准曲线法 (如图 1), 用 UV-2550 紫外可见分光光度计测诺氟沙星的浓度.

ASW 介质中诺氟沙星的最大吸附波长 (λ_{max}) 为 273 nm. 测定平衡前后溶液中诺氟沙星浓度的变化 (Δc = c₀ - c_e) 并扣除空白, 间接求出单位质量吸

附剂的平衡吸附量 Q_e . 通过平衡吸附量 Q_e 与平衡浓度 c_e 作吸附平衡曲线. 实验证明诺氟沙星的挥发、光解、微生物降解等均可忽略不计.

吸附等温线实验方法同上, 区别在于所加溶液浓度是变化的.

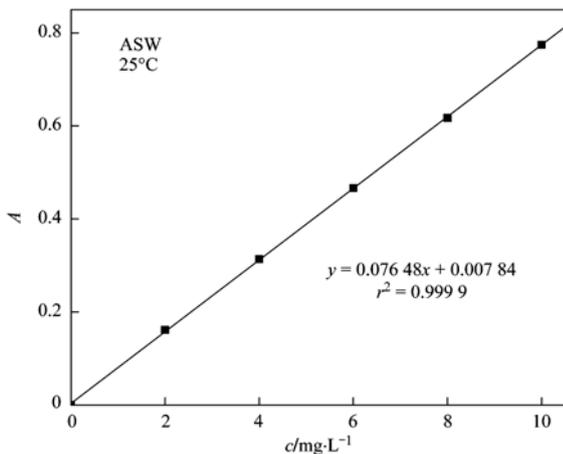


图 1 诺氟沙星的标准吸光度曲线

Fig. 1 Standard absorbency curve of NOR

2 结果与讨论

2.1 吸附平衡时间

如图 2 所示, 25 °C ASW 介质中, 诺氟沙星在海洋沉积物中的吸附过程约 4 h 后达到平衡. 为使吸附能够充分达到平衡, 本实验恒温振荡 6 h 后, 用标准曲线法确定其浓度.

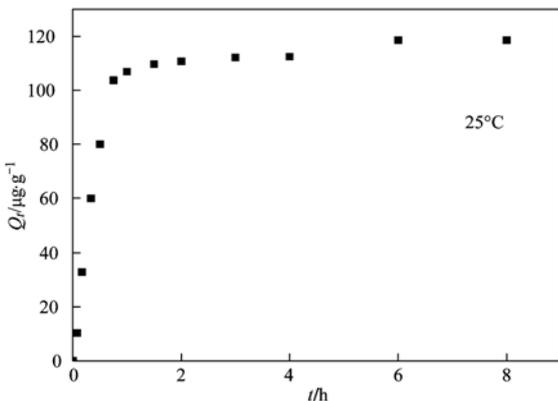


图 2 ASW 介质中诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附平衡时间

Fig. 2 Sorption equilibration time of NOR on H_2O -treated sediment in ASW

2.2 pH 值对诺氟沙星吸附行为的影响

用浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 或 NaOH 调节 pH 值, 使悬浮溶液的平衡 pH 值分别为 6.01、6.90、

8.10, 且保持诺氟沙星起始浓度为定值, 溶液最终体积为 40 mL, 并测定吸附平衡后溶液中诺氟沙星浓度, 计算相应的吸附参数.

不同 pH 值下, 诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附等温线见图 3. 从中可知, 诺氟沙星的平衡吸附量随 pH 值增加反而减小. 由表 3 可以看出, 不同 pH 值条件下, 诺氟沙星在海洋沉积物上的吸附行为均可以较好地用 Freundlich 等温式拟合, 拟合相关系数 $r_{6.01}^2$ 、 $r_{6.90}^2$ 、 $r_{8.10}^2$ 分别为: 0.9707、0.9894、0.9554. K_F 由小到大依次为: $K_{F(\text{pH}=8.10)} < K_{F(\text{pH}=6.90)} < K_{F(\text{pH}=6.01)}$, 即诺氟沙星在 pH 值为 6.01 时吸附能力最强, pH 值为 8.10 时吸附能力最弱. 当 pH 值为 6.01 时, 诺氟沙星主要以阳离子形态存在, 吸附主要通过阳离子交换、氢键作用等吸附到沉积物表面. 此时吸附能力最强, 表明阳离子交换可能是诺氟沙星在海洋沉积物上吸附的主要机制, 这与张劲强等^[11]提出的阳离子吸附可能是诺氟沙星土壤吸附的主要机制相一致. 当 pH 值为 6.90 时, 诺氟沙星主要以兼性离子形态存在同时还有部分阳离子形态, 吸附以范德华力、疏水作用等较弱的作用力为主以及与沉积物表面发生阳离子交换、氢键作用等的共同作用. pH 值为 8.10 时, 诺氟沙星以兼性离子形态存在, 吸附以较弱的范德华力、疏水作用、静电作用等为主. 由此得出结论, 诺氟沙星在海洋沉积物中的吸附行为与海水的 pH 值有关. 不同 pH 值下, 由于其存在形式不一样, 从而使得吸附机制有较大的差异. 因此, 海水的 pH 值是影响诺氟沙星在海洋环境中迁移转化的主要因素.

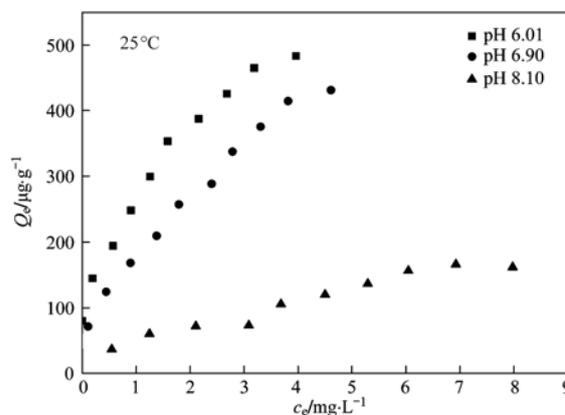


图 3 不同 pH 值下诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附等温线

Fig. 3 Sorption isotherms of NOR on H_2O -treated sediments at different pH values

2.3 表面活性剂对诺氟沙星吸附行为的影响

用 4 种表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯包括吐温 20 (Tween20)、吐温 80 (Tween80) 作为共存污染物来模拟复合污染体系, 研

究它们对于诺氟沙星吸附行为的影响, 并对机制进行了分析. 为了解不同种类的有机污染物在海洋环境中共存时的吸附行为提供了一定的理论依据.

表 3 不同 pH 下诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附等温式

Table 3 Sorption isotherms of NOR on H₂O-treated sediments at different pH values

pH	Linear 模型	r^2	Freundlich 模型	r^2	Langmuir 模型	r^2
6.01	$Q_e = 155.1726c_e$	0.5063	$Q_e = 277.4774c_e^{0.4190}$	0.9707	$Q_e = 503.860c_e / (1 + 0.8045c_e)$	0.9368
6.90	$Q_e = 111.4828c_e$	0.7951	$Q_e = 185.4079c_e^{0.5679}$	0.9894	$Q_e = 235.5738c_e / (1 + 0.3323c_e)$	0.9666
8.10	$Q_e = 24.387c_e$	0.8277	$Q_e = 45.4521c_e^{0.6437}$	0.9554	$Q_e = 42.7451c_e / (1 + 0.1267c_e)$	0.9423

2.3.1 4 种表面活性剂对诺氟沙星吸附动力学的影响

从不同表面活性剂存在下诺氟沙星的吸附动力学曲线可以看出, 加入表面活性剂对诺氟沙星吸附平衡时间几乎无明显影响, 而对其吸附量的影响不同表面活性剂有较大差异, 结果如图 4 所示. 加入 Tween20、Tween80 都使诺氟沙星吸附量减小, 这是由于 Tween20、Tween80 是非离子型表面活性剂, 主要以有机质分配为主吸附在沉积物上^[19]. 较低浓度时, 其对诺氟沙星吸附行为的影响机制由吸附态和溶解态的 Tween20、Tween80 分别对诺氟沙星的吸附作用和增溶作用决定. 由于增溶作用大于吸附作用, 使诺氟沙星倾向于溶解在溶液中, 从而使其吸附量减小. 而可能由于 Tween20 的竞争吸附能力或增溶作用比 Tween80 强, 使诺氟沙星吸附量减小得更多. CTAB、SDBS 都使诺氟沙星吸附量增大, 由于 SDBS 是一种阴离子型表面活性剂, 临界胶束浓度为 $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[21], 当表面活性剂的浓度低于临界胶束浓度时, SDBS 呈单体形式存在于溶液中^[22], 其作为一种有机化合物通过有机分配、静电、氢键等作用吸附在沉积物上^[23]. 这样, SDBS 与诺氟沙星便会竞争沉积物的吸附位, 从而降低了诺氟沙星在沉积物中的吸附. 而 SDBS 在沉积物表面吸附后, 又会进一步吸附诺氟沙星, 从而加强了诺氟沙星在沉积物中的吸附. 另外, 许多非分配理论证明, 共存的有机化合物之间存在着竞争作用^[24]. 在临界胶束浓度以下时, 未形成胶束的表面活性剂 SDBS 会降低诺氟沙星的溶解度^[21], 影响其吸附行为, 使其在沉积物的吸附量增大, 所以, SDBS 使诺氟沙星在海洋沉积物中的吸附量增加是几种作用竞争的结果. CTAB 是一种阳离子型表面活性剂, 因沉积物表面本身带有负电荷, 导致 CTAB 带正电荷的亲水基团极易通过静电作用大量吸附在沉积物表面上^[25], 使得其在沉积物上的含量远大于溶液中的含量, CTAB 的增多可以提高沉积物对诺氟沙星的亲和力. 同时 CTAB 提高了沉

积物中的有机碳含量, 由于吸附态阳离子表面活性剂在沉积物上形成的有机质比沉积物本身的有机质吸附能力强, 从而提高了沉积物的吸附能力. 李克斌等^[28]发现, 阳离子表面活性剂的土壤最大吸附量与土壤阳离子交换容量呈线性相关, 则 CTAB 可能是通过阳离子交换作用吸附在沉积物上. 在此过程中, 沉积物总的吸附位点可能变化不大, 但由于空间位阻效应, 则可能严重影响吸附量, 从而使诺氟沙星吸附量减小. 因此, 除作用基团和吸附作用力外, 基团的空间位阻效应对诺氟沙星的吸附也有影响. 同时 SDBS 对沉积物的分散作用强, 而 CTAB 促进沉积物凝聚, 最终使得其促进吸附作用不如 SDBS 强.

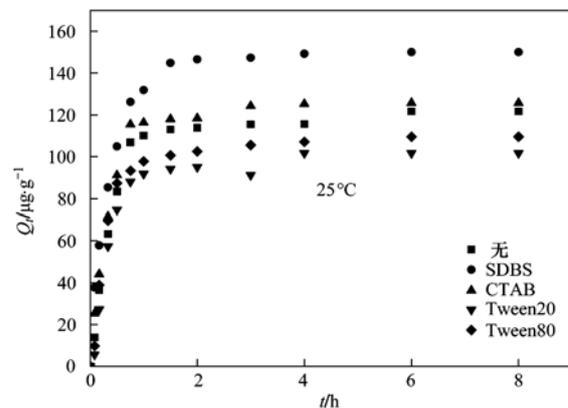


图 4 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表面活性剂存在下诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附动力学曲线

Fig. 4 Sorption kinetics of NOR on H₂O-treated sediments with $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ surfactant

由表 4 可知, $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 不同表面活性剂存在下, 诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附能较好地符合二级动力学方程. 诺氟沙星的平衡吸附量 Q_e 由小到大依次为: $Q_e(\text{Tween80}) < Q_e(\text{Tween20}) < Q_e(\text{无}) < Q_e(\text{CTAB}) < Q_e(\text{SDBS})$, 同时加入表面活性剂对其初始速率 h 和平衡吸附速率常数 k_2 也有一定影响.

表 4 40 mg·L⁻¹ 表面活性剂存在下诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附伪二级动力学方程拟合

Table 4 Pseudo-second-order kinetic equations of NOR on H₂O-treated sediments with 40 mg·L⁻¹ surfactant

表面活性剂	伪二级动力学方程	r ²	k ₂ /g·(μg·h) ⁻¹	Q _e /μg·g ⁻¹	h/μg·(g·min) ⁻¹
无	Q _t = 415.6819t / (1 + 3.167t)	0.9685	0.0241	131.25	6.93
SDBS	Q _t = 615.9822t / (1 + 3.8212t)	0.9916	0.0237	161.20	10.27
CTAB	Q _t = 514.5728t / (1 + 3.7872t)	0.9771	0.0279	135.87	8.58
Tween20	Q _t = 346.7620t / (1 + 3.1499t)	0.9542	0.0286	110.09	5.78
Tween80	Q _t = 405.9903t / (1 + 3.8070t)	0.9652	0.0357	106.64	6.77

2.3.2 4 种表面活性剂对诺氟沙星吸附热力学的影响

不同浓度表面活性剂存在时,诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附等温线如图 5 所示.可以看出,随着 SDBS 和 CTAB 浓度增加,诺氟沙星的平衡吸附量增加,说明离子型表面活性剂促进其吸附.随着

Tween20、Tween80 浓度增加,诺氟沙星的平衡吸附量减小,即非离子型表面活性剂抑制其吸附.由表 5 可知,加入表面活性剂后,诺氟沙星的吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 吸附等温式, Freundlich 常数 K_F 由小到大依次为: K_F (Tween80) < K_F (Tween20) < K_F (CTAB) < K_F (SDBS).

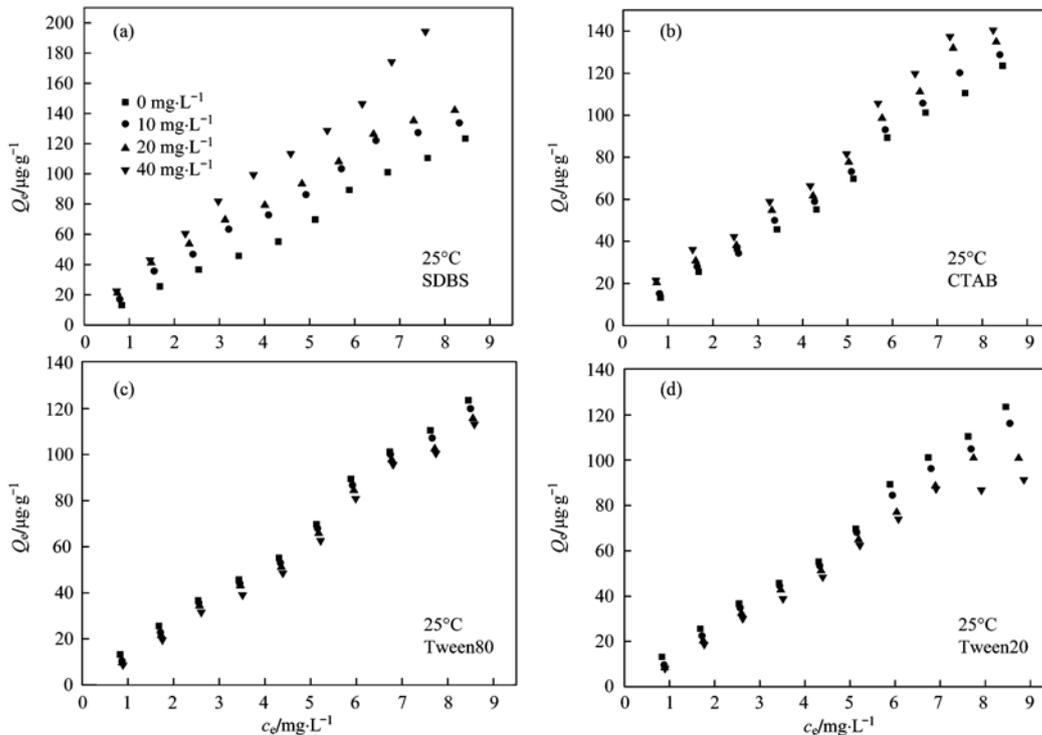


图 5 不同浓度表面活性剂对诺氟沙星在水处理沉积物上吸附的影响

Fig. 5 Effects of surfactants with different concentrations on sorption of NOR on H₂O-treated sediments

表 5 40 mg·L⁻¹ 表面活性剂存在下诺氟沙星在水处理沉积物上的吸附等温式

Table 5 Sorption isotherms of NOR on H₂O-treated sediments with 40 mg·L⁻¹ surfactant

表面活性剂	Linear 模型	r ²	Freundlich 模型	r ²	Langmuir 模型	r ²
SDBS	Q _e = 25.183c _e	0.9894	Q _e = 28.1257c _e ^{0.9366}	0.9916	Q _e = 26.6884c _e / (1 + 0.0100c _e)	0.9904
CTAB	Q _e = 17.83c _e	0.9761	Q _e = 18.9718c _e ^{0.9658}	0.9767	Q _e = 18.149c _e / (1 + 0.0028c _e)	0.9762
Tween80	Q _e = 12.914c _e	0.9805	Q _e = 9.7579c _e ^{1.1499}	0.9895	Q _e = 11.0070c _e / (1 + 0.0217c _e)	0.9883
Tween20	Q _e = 11.3157c _e	0.9738	Q _e = 12.4018c _e ^{0.9514}	0.9751	Q _e = 12.5722c _e / (1 + 0.0162c _e)	0.9775

3 结论

(1) 在所研究浓度范围内,诺氟沙星在海洋沉

积物中的吸附过程约 6 h 后完全达到平衡.诺氟沙星在海洋沉积物中的吸附行为受海水 pH 值的影响.不同 pH 值下,诺氟沙星的吸附行为均可较好地

用 Freundlich 吸附等温式拟合. 其平衡吸附量随 pH 值增加反而减小, pH 8.10 时, 诺氟沙星主要以兼性离子存在, 不利于其在海洋沉积物中的吸附.

(2) 加入表面活性剂后, 诺氟沙星的吸附等温线均可较好地符合 Freundlich 吸附等温式, K_F 由小到大依次为: $K_F(\text{Tween80}) < K_F(\text{Tween20}) < K_F(\text{CTAB}) < K_F(\text{SDBS})$, 平衡吸附量由小到大依次为: $Q_e(\text{Tween80}) < Q_e(\text{Tween20}) < Q_e(\text{无}) < Q_e(\text{CTAB}) < Q_e(\text{SDBS})$. 离子型表面活性剂促进沉积物对诺氟沙星的吸附, 阴离子型表面活性剂 SDBS 比阳离子型表面活性剂 CTAB 促进作用强; 非离子型表面活性剂抑制其吸附, Tween20 比 Tween80 抑制作用强. 但表面活性剂对诺氟沙星的吸附平衡时间无明显影响.

参考文献:

- [1] 魏东, 李振华, 张乃生. 氟喹诺酮类药物特性及其常用兽药 [J]. 中国兽药杂志, 2007, **41**(4): 37-40.
- [2] 梁诚. 含氟中间体及其精细化学品现状与发展 [J]. 中国石油和化工经济分析, 2003, (14): 40-45.
- [3] 吕咏梅. 氟喹诺酮类药物市场分析与发展前景 [J]. 化工文摘, 2004, (5): 23-23, 25.
- [4] Golet E M, Strehler A, Alder A C, *et al.* Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction [J]. Analytical Chemistry, 2002, **74**(21): 5455-5462.
- [5] Thiele S. Adsorption of the antibiotic pharmaceutical compound sulfapyridine by a long-term differently fertilized loess Chernozem [J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2000, **163**(6): 589-594.
- [6] Jensen J. Veterinary medicines and soil quality: the danish situation as an example [A]. In: Daughton C G, Jones-Lepp T, (eds.). Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Scientific and regulatory issues [M]. Washington DC: American Chemical Society, 2001. 282-302.
- [7] Hektoen H, Berge J A, Hormazabal V, *et al.* Persistence of antibacterial agents in marine sediments [J]. Aquaculture, 1995, **133**(3-4): 175-184.
- [8] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征 [J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 2134-2140.
- [9] Ross D L, Riley C M. Aqueous solubilities of some variously substituted quinolone antimicrobials [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1990, **63**(3): 237-250.
- [10] 陈迪云, 谢文彪, 吉莉, 等. 混合有机污染物在土壤中的竞争吸附研究 [J]. 环境科学, 2006, **27**(7): 1377-1382.
- [11] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星的土壤吸附热力学与动力学研究 [J]. 土壤学报, 2008, **45**(5): 979-985.
- [12] Picó Y, Andreu V. Fluoroquinolones in soil-risks and challenges [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, **387**(4): 1287-1299.
- [13] Nowara A, Burhenne J, Spitteller M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, **45**(4): 1459-1463.
- [14] 张从良, 李保莹, 王岩. 改性粉煤灰吸附水中诺氟沙星的热力学研究 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2010, **31**(2): 80-82.
- [15] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 3-4, 142-150, 169-176.
- [16] Zhao X K, Yang G P, Wu P, *et al.* Study on adsorption of chlorobenzene on marine sediment [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, **243**(2): 273-279.
- [17] 张正斌, 刘莲生. 海洋物理化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1989. 811.
- [18] Wang F A, Cao T Z, Zhao T Y, *et al.* The solubility model of pharmaceutical fluoroquinolones [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 1996, **47**(5): 615-618.
- [19] Yang G P, Li X X, Cao X Y. Sorption behaviors of Tween-20 on marine sediments [J]. Periodical of Ocean University of China, 2008, **38**(2): 309-314.
- [20] Yang G P, Chen Q, Li X X, *et al.* Study on the sorption behaviors of Tween-80 on marine sediments [J]. Chemosphere, 2010, **79**(11): 1019-1025.
- [21] 曹罡, 莫汉宏, 安凤春. 阴离子表面活性剂对 2,4-D 在土壤中吸附的影响 [J]. 环境化学, 2002, **21**(4): 356-359.
- [22] 戴树桂, 董亮, 王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为 [J]. 中国环境科学, 1999, **19**(5): 392-396.
- [23] Li X X, Yang G P, Cao X Y. Sorption behaviors of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) on marine sediments [J]. Water Air Soil Pollution, 2008, **194**(1-4): 23-30.
- [24] McGinley P M, Katz L E, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects [J]. Environmental Science and Technology, 1993, **27**(8): 1524-1531.
- [25] Shen Y H. Preparation of organobentonite using nonionic surfactants [J]. Chemosphere, 2001, **44**(5): 989-995.
- [26] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, **138**(1): 24-58.
- [27] Alkan M, Karadas M, Doğan M, *et al.* Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **291**(2): 309-318.
- [28] 李克斌, 刘惠君, 马云, 等. 不同类型表面活性剂在土壤中的吸附特征比较研究 [J]. 应用生态学报, 2004, **15**(11): 2068-2071.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, YIN Jun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊