

# 混合纤维素酯型微孔滤膜的制备及其应用

上海医药工业研究院树脂室 微孔滤膜专题组

## 一、概述

早在三十年代,人们就已利用火棉胶制备微孔滤膜了。随着高分子材料和制膜技术日新月异的发展,才使微孔滤膜能以崭新的面貌出现。在1970年前后,可以说是微孔滤膜的全盛时期,美、英、苏、捷等国都有自己的牌号纷纷在国际市场上竞争。仅美国 Millipore 公司,就生产有硝酸纤维素、聚酰胺、聚四氟乙烯、聚氯乙烯等7个品种滤膜,根据孔径、厚度、尺寸大小等的不同,划分成470个规格<sup>[1]</sup>。目前微孔滤膜已经渗透到医药工业、公共卫生、临床化验以及科学研究许多领域中,起到普通滤材(或称过滤介质)所不能起的作用。微孔滤膜的优异性能参见表1。

微孔滤膜在制药工业中之所以引起极大的兴趣,一个主要原因是,大输液和各种注射剂的产量日渐增加,药液污染问题对生产造成很大威胁。药液被微粒和细菌污染,给受药者很大危害,轻者局部发炎、肿痛,重者导致组织坏死损伤,引起血管肉芽瘤、肺动脉瓣闭锁不全等疾患,可危及生命。这些问题已经引起一些国家药政管理部门的注意,例如美国食品药品监督管理局已提出,自1976年9月起,禁止使用石棉板过滤药液<sup>[2]</sup>。为此,不少厂家转而使用微孔滤膜,并取得成效,所以近年来美国药典(19版第1部增刊)和英国药典(1973年版)都对注射药液的过滤提出规定指标(包括微粒大小和数目)。

鉴于微孔滤膜在医药工业中的重要作用,我们于1974年开展微孔滤膜的研究工作,目前已经进入试生产阶段。我国制药部门为保障人民健康和提高药品质量,这几年来,不少厂家已经采用国产混合纤维素酯型微孔滤膜,解决了药液的澄明度和细菌污染问题<sup>[3]</sup>。微孔滤膜也被广泛使用于临床化验、科学研究、电子工业等方面。虽然混合纤维素酯型滤膜在应用中已经取得良好效果,但它的耐酸、碱和抗热性能还不十分理想。

表1 普通滤材\*和微孔滤膜主要性能比较

项 目	普 通 滤 材	微 孔 滤 膜
膜中孔径	分布不够均一	分布均一
孔隙率	约60%左右	高达80%
厚 度	1~2毫米,甚至更厚些	100~150微米
液流阻力	阻力大,滤速慢	阻力小,滤速快**
滤液吸附量	吸附量多,造成滤液损失,不适于微量溶液过滤	吸附量很少,适于微量溶液过滤
效 能	滤除微粒效能差,不能滤除细菌	能滤除微粒和细菌。孔径0.025微米的膜能滤除病毒
染菌问题	深层易受细菌侵袭和繁殖	不易受细菌侵袭
细屑脱落问题	膜体结构为非均一整体,易脱屑污染滤液	膜体结构为均一整体,无脱屑现象,滤液质量高

\* 包括帆布、砂棒、烧结玻璃、烧结高分子材料以及石棉板等。

\*\* 处理相同溶液滤速较普通滤材快5~10倍。

## 二、混合纤维素(酯)型微孔滤膜的制备

制备这种类型膜采用的主要原料是硝酸纤维素。为提高膜的强度，还加入少量醋酸纤维素。以原料名称命名，故简称混合纤维素酯型(或称为混合纤维素型)。

纤维素用硝酸酯化，有各种中间程度，通常用含氮量表示。我们采用的硝酸纤维素，含氮量一般在 10.7~13.1%，也可以用粘度控制规格，为 15~120 秒。

醋酸纤维素，有三醋酸、二醋酸纤维素之别，结合酸分别为 60~62%，52~57%。因为前者不能溶于丙酮(能溶于氯仿)，故在工业中多采用二醋酸纤维素。

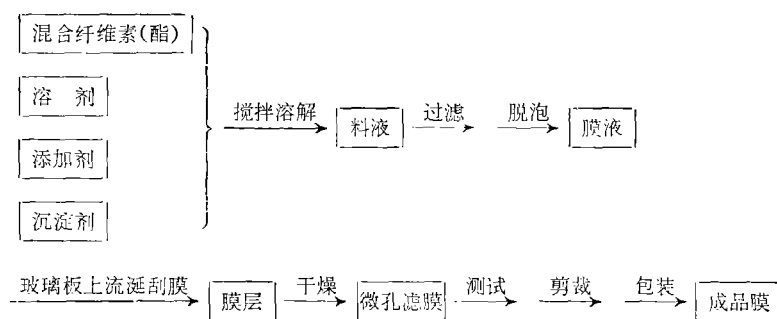
微孔滤膜的制法较为简单，即将混合纤维素溶解在溶剂中，加入适量添加剂和沉淀剂，经流涎和干燥而成。操作时，先将混合纤维素放在丙酮或醋酸乙酯中溶解。为了在膜中造成微孔，需要加入沸点较高的添加剂，如醇类和酮类。又为使铸膜溶液凝胶成膜，还需加入甘油、水、乙二醇或乳酸等。这些原料均可采用工业品。硝酸纤维素易燃易爆，且许多溶剂都容易燃烧，故特别应注意防爆和防火。

虽然膜的成型方法比较简单，但用一种配料制备一系列孔径规格的膜却非易事，表 2 所列为影响膜性能的若干主要因素，供参考。

表 2 影响膜性能的主要因素

影 响 因 素	膜 的 孔 径	膜 的 强 度
硝酸纤维素原料的粘度高	小	好
膜液粘度大	小	好
添加剂和沉淀剂的比例大	大	差
膜成型温度高(即凝胶时间短)	小	好
膜成型湿度大(即凝胶时间长)	大	差

### 1. 工艺流程



### 2. 配方和操作方法

硝酸纤维素	70~90% (w/w, 下同)	} 5~20%
醋酸纤维素	10~30%	
溶剂		30~50%
添加剂		30~50%
沉淀剂		1~5%

按照配方称取硝酸纤维素和醋酸纤维素,依次在溶剂中溶解,不断搅拌下加入添加剂和沉淀剂至料液透明。继用二层涤纶滤布(或其他适当滤布)加压过滤,除去机械杂质,静置脱泡,即得膜液备用。

在刮膜前需作如下准备:擦净流涎用玻璃板(或钢带),调节操作室温度为10~30℃。湿度为30~70%及调节流涎嘴的吐层厚度等。尔后将脱泡的铸膜溶液缓缓倾入流涎斗,在玻璃板上流涎,即得透明膜层。经1~2小时后,膜层渐呈白色,此时可打开操作室的排气口,加热干燥,除净溶剂后,剥取薄膜,在暗室借灯光检查针孔或半透明孔,经测试、剪裁,即得微孔膜成品。

### 3. 膜的主要性能(见表3)

表3 混合纤维素酯型微孔滤膜的主要性能

项 目	性 能
外 观	平整、光洁,为不透明白色,无针孔和半透明孔
厚度(微米)	100~150±10
强 度	用手弯曲对折,不断裂
孔径(微米)	5.0, 3.0, 1.2, 0.8, 0.65, 0.45, 0.30, 0.22, 0.15等9种
尺寸(直径,毫米)	150, 60, 50, 35, 25, 13等6种
孔隙率(%)	~80
孔径收缩率(%)	热压消毒前后孔径收缩3.5~4.0%,浸水后能恢复原状
耐 热 性	夹在滤器中于120℃蒸汽加压灭菌30分钟无损坏
耐 酸 性	仅耐5%醋酸、硼酸。不耐无机酸
耐 碱 性	仅耐氨水,不耐碱
耐 溶 剂 性	在热水中略有卷曲,不耐有机溶剂
耐 燃 性	易燃烧(运输和储放应注意安全)
适用范围和用法	水溶液、油类、酒类、空气等,作微粒和细菌过滤。对病毒有吸附作用,但不能去病毒和热原,用前在水中浸透或经消毒即可使用

### 4. 膜的孔径与水的流量、孔隙率、气泡压力的关系(见对照表4)

## 三、滤器

因为微孔滤膜较薄,强度较差,故不能采用一般滤纸的滤器。微孔滤膜所用滤器必须具有良好的密封性能;膜的支撑板应为多孔材料(如不锈钢多孔板或工程塑料多孔板,板材应富有刚性);所有部件都应耐温(热压消毒),耐酸、碱;为便于更换滤膜,要求结构简单,易于拆装。

图1为国产改性聚碳酸酯材料制成的封闭式滤器<sup>[4]</sup>,由上盖、底座、膜支撑多孔板,硅橡胶O形环,不锈钢螺母、螺栓和接头等部件组成。这种滤器无毒、无特殊气味,在酸中稳定性好,但不耐碱的腐蚀,热压消毒时间过长会开裂,可在一般条件下使用;为提高其稳定性,也可用不锈钢材料制造滤器,不过份量较重,价格较高。图2为国产漏斗式玻璃滤器,容积为250毫升,设有活动板紧栓便于膜的拆装。我院中试工厂现有一种封闭式(φ150毫米)不锈钢滤器;不久将提供其他材料的滤器八种(包括封闭式五种和漏斗式三种)供用户选用。

表 4 混合纤维素酯型微孔滤膜的孔径与相应性能

孔径 (微米)	水的流量* (毫升/厘米 <sup>2</sup> ·分)	孔隙率** (%)	气泡压力*** (公斤/厘米 <sup>2</sup> )
5.0	400	84	0.42
3.0	300	83	0.70
1.2	200	82	0.78
0.8	200	81	1.15
0.65	150	80	1.40
0.45	50	79	2.30
0.30	40	77	3.00
0.22	20	75	4.00
0.15	10	73	4.80

\* 100 毫升纯净水通过直径为 25 毫米的湿膜所需之时间(压力 700 毫米汞柱, 25°C)用秒表记录时间。

\*\* ① 计算式 孔隙率(%) =  $\frac{G_f - G_t}{F \cdot D} \times 100$

式中:  $G_f$ ——湿态膜重(克)  $G_t$ ——干态膜重(克)  $F$ ——膜的面积(厘米<sup>2</sup>)  $D$ ——膜的厚度(厘米)

② 为美国 millipore 公司的规格, 仅供参考

\*\*\* 以水作浸润剂, 压缩空气加压, 产生第一个空气泡时的压力(25°C)

计算式  $\gamma = 2K\sigma\cos\theta/P$

式中:  $\gamma$ ——膜孔半径(微米)  $K$ ——孔形修正系数  $\sigma$ ——液体表面张力(达因/厘米)

$P$ ——压力(达因/厘米<sup>2</sup>)  $\cos\theta$ ——接触角(取  $\cos\theta = 1$ )

\*\*\*\* 指压力 520 毫米汞柱(25°C)

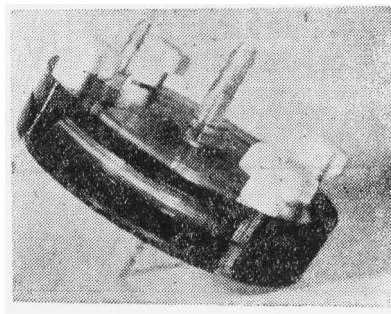


图 1 用聚碳酸酯材料制成的滤器

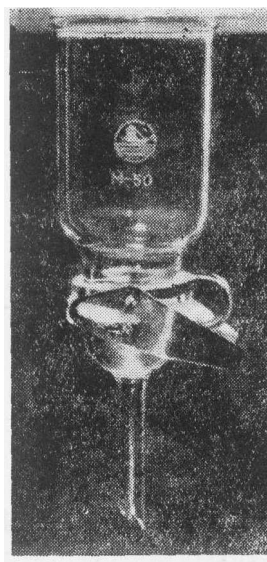


图 2 玻璃滤器

国外也有各种型号滤器, 如图 3 为针头滤器, 图 4 为封闭式滤器( $\phi 293$  毫米)<sup>[1]</sup>

#### 四、微孔滤膜在医药工业中的应用

由于微孔滤膜具有独特的性能, 加之使用极为方便(只需在水中浸透, 或根据要求夹在滤器中一起消毒后使用), 所以在制药工业、公共卫生、临床化验、科学研究等方面用途甚广。混合纤维素酯型微孔滤膜在国内制药工业中已应用在下列几个方面:

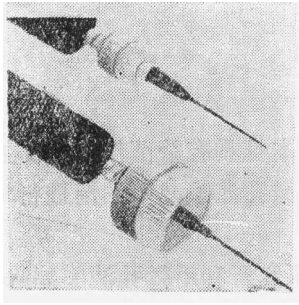


图 3 针头滤器

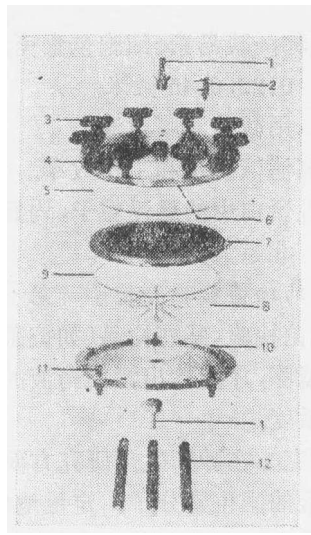


图 4 封闭式滤器(φ293毫米)组合图

1-接头; 2-通气口/安全阀; 3-旋转螺栓; 4-进口上盖板;  
5-圆形环; 6-布水槽; 7-滤膜支持网; 8-排水支撑板;  
9-圆形环; 10-出口下盖板; 11-定位螺栓; 12-尼龙垫支架

### 1. 各种注射液的过滤

针剂名称: 复方氯丙嗪、盐酸异丙嗪、双氢链霉素、乳糖酸红霉素、硫酸卡那霉素、庆大霉素、维生素类(B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>6</sub>、B<sub>12</sub>、C、K、复合维生素B)、维丙胺、呋喃硫胺、潘生丁、合成催产素、A.T.P.、喜树碱、磷酸氯喹、盐酸泰尔登、硫酸阿托平、安痛定、3-羟酪胺、乙酰谷酰胺、复方奎宁\*、葡萄糖氯化钠、等渗葡萄糖、10%葡萄糖大输液、右旋糖酐葡萄糖大输液等。

膜的孔径: 0.22, 0.45 微米(过滤细菌); 0.65, 0.8, 1.2 微米(过滤微粒)。

过滤方式: 为防止堵塞, 多采用砂棒、玻璃滤棒或滤板预滤, 和微孔滤膜串联。

效果: 能滤除微粒和细菌。提高滤液澄明度、合格率和劳动生产率。

应用厂家: 上海第十制药厂等<sup>[5]</sup>。

### 2. 生化制剂药液的过滤<sup>[6]</sup>

① 针剂名称: 水解蛋白注射液(含 5% 水解蛋白和 5% 葡萄糖)。

膜的孔径: 0.45 微米。

过滤方式: 由于酶法水解过程长达 20~24 小时, 很容易繁殖细菌而产生热原, 故在用微孔滤膜作精滤之前需对水解液灭菌处理。

效果: 提高澄明度, 无毒性, 合格率达 98% 以上。

应用厂家: 上海鱼品加工厂。

② 药液名称: 眼明、心肌宁、催产素、肝素钠、肝注射液。

膜的孔径: 0.45, 0.65 微米。

过滤方式: 石棉板预过滤和微孔滤膜串联。

效果: 除去微粒和细菌, 提高澄明度, 比布氏漏斗纸浆过滤快 3 倍, 比 6 号垂熔漏斗快 5 倍。减少药液在空气中受污时间。

应用厂家: 天津生物化学制药厂。

\* 滤膜变脆

③ 药液名称: 胰岛素、细胞色素丙。

膜的孔径: 0.22, 0.45 微米。

过滤方式: 用微孔滤膜过滤。

效果: 提高滤液质量和工作效率。利用微孔滤膜过滤激素、谷酰氨、人体转移因子(为一种蛋白质)、变性蛋白中的悬浮粒子, 均显示效果。

应用厂家: 北京大学制药厂。

### 3. 药液中的细菌检验和科学研究<sup>[7]</sup>

① 药品细菌检验: 某些检品(如抗菌素), 因为其本身具有杀菌作用, 故在进行检验时, 需预先将抗菌素滤除, 才能检出污染药液的细菌。利用微孔滤膜截留细菌进行培养鉴别, 能提高检出细菌的灵敏度。

② 科学研究: 在肿瘤生化研究方面, 上海肿瘤研究所利用微孔滤膜滤除影响放射性测定的杂质和未结合的同位素分子, 定量地检出待测定的环磷酸腺苷和专一的蛋白激酶复合物以及环磷酸鸟苷和专一蛋白激酶复合物。中国科学院生化研究所和上海第二医学院等单位都用国产滤膜进行类似的工作。

此外, 为便于读者了解微孔滤膜的各种用途<sup>[1]</sup>, 列出下表(见表 5)供参考。

表 5 微孔滤膜在医药、卫生、临床化验等方面的应用

应用部门	用途	目的和效果	应用部门	用途	目的和效果
医药工业	1. 热敏性药物、组织培养的培养基、疫苗、血清的过滤(用 0.45 微米孔径的滤膜)	除去细菌	医院和临床	1. 化验用水净化	除去微粒和细菌
	2. 工业发酵空气无菌净化(用圆筒疏水性滤膜, 孔径 0.45, 0.5 微米, 应事先除去水和油滴)	除去细菌		2. 热敏性培养基、血清过滤	除去细菌
	3. 安瓶与药瓶洗涤水过滤(膜孔径 0.45 微米)	除去微粒和细菌		3. 菌血症患者血液(加溶剂溶解血球后)过滤(膜孔径 0.45 微米)	细菌检查
	4. 注射药液灌装前过滤(膜孔径 0.22 微米)	滤除细菌		4. 脑脊液过滤	细菌检查
	5. 无菌室的空气过滤(用疏水性滤膜, 膜孔径 0.45 微米)	除去微粒和细菌		5. 对胸水、腹水、尿液中癌细胞分离过滤(癌细胞固定在膜上, 滴加二甲苯使膜透明)	早期诊断
	6. 离子交换树脂去离子水的净化(膜孔径 0.45 微米)	除去微粒		6. 痰液(加消化酶消化后)过滤, 细菌在滤膜上进行 7 天培养(膜孔径 0.8 微米)	检出结核菌
	7. 溶剂或药液装瓶前过滤	除去微粒和细菌		7. 新配静脉注射液(药房临时配制)过滤, 或在为病者注射过程中, 需临时加注新药液(用小型或针头过滤器过滤, 膜孔径 0.45 微米)	除去微粒和细菌
	8. 检查滤膜上被阻留细菌数目	控制药物质量		8. 抽取脑脊液操作中, 用滤膜防止污染的空气进入脊髓腔(用针头过滤器, 膜孔径 0.22 微米)	阻止微粒和细菌
	9. 分析滤膜上被截留微粒大小和数目	控制药物质量		9. 眼药水过滤(膜孔径 1.2 微米)	除去微粒、纤维或树脂粒等
公共卫生	1. 饮用水过滤	鉴别细菌数目, 保证饮水卫生	化验	10. 人工呼吸器进口处空气净化	除去微粒和细菌
	2. 河水、池塘水过滤, 分离大肠杆菌、霍乱弧菌	判断污染程度, 防止传播疾病		11. 饲养无菌动物(作研究试验用)所用的水和空气的净化过滤(膜孔径 0.22 微米)	除去细菌
	3. 游泳地区水质检验	防止疾病传染		12. 用滤膜监测链霉素车间的空气有无青霉素污染(用滤膜过滤器采集链	防止青霉素过敏病人
	4. 工矿地区粉尘微粒过滤分离检验	空气污染监测			

应用部门	用途	目的和效果	应用部门	用途	目的和效果
医院和临床化验	霉菌车间的空气,然后将膜贴放在敏感菌层琼脂培养基上进行培养,尔后计抑菌点数目,从而得出链霉素车间被青霉素污染程度)	过敏反应	其他	1. 半导体器件和集成电路车间的空气净化和洗涤用高纯水的制备	空气无尘埃,高纯水达18兆欧·厘米以上
	13. 血清电泳分析:①用示波器显示血清中的alb. $\alpha_1$ , $\alpha_2$ , $\beta$ , $\gamma$ 的数量,②脊髓液尿蛋白分析(用醋酸纤维素托板结合血清电泳装置)	诊断分析		2. 航空燃料中微粒监测	防止飞机在航行时爆炸
	14. 血清中脂蛋白分析(用琼脂糖薄膜层析板)	诊断冠心病		3. 各种液体如液压油、燃料油等的过滤	除微粒净化或作分析检查
	15. 过滤性病毒的分析(膜孔径0.024微米)	分离鉴别			

### 参 考 文 献

- [1] U. S. Millipore Corp., Millipore Catalogue & Purchasing Guide (1978).
- [2] Drugs Made in Germany 1976 No. 3.
- [3] 上海医药工业研究院、上海制药十厂、上海延安制药厂,混合纤维素酯微孔滤膜技术总结(1979年4月)。
- [4] 上海医药工业研究院、上海制药十厂,  $\phi 150$  m/m 聚碳酸酯微孔膜过滤器(1979年2月)。
- [5] 上海制药十厂、上海长征制药厂、上海制药一厂、天津和平制药厂、济南第二制药厂等,微孔滤膜应用报告(1979年)。
- [6] 天津鱼品加工厂、天津生物化学制药厂、北京大学制药厂,微孔膜滤应用报告(1979年)。
- [7] 浙江药品检验所、上海生物化学研究所、上海第二医学院、上海肿瘤研究所等,微孔滤膜应用情况(1979年)。

(1980年2月10日收稿)

## 聚丙烯输液瓶高压蒸气灭菌法

上海长征制药厂 张永祥 丁玉芳 高金敏

由于聚丙烯具有无毒质轻、耐热性好、机械强度高、化学稳定性强等优点,加上聚丙烯的生产已发展了有高效催化性能的第二代催化剂,生产工艺也在不断革新,原料来源和应用范围都在不断扩大,所以成为一种很有发展前途的通用塑料<sup>[1]</sup>。

从六十年代初期起,大输液包装开始逐步采用塑料容器代替玻璃瓶进行成批生产,到了60年代中期出现了很大的增长,七十年代以后美国、日本、西德、意大利、瑞士、瑞典、丹麦等国家逐步以聚丙烯(或乙丙共聚)作为塑料输液容器,但是对于塑料输液产品的灭菌条件和操作方法等还很少报道。

本文着重讨论聚丙烯J-300作为输液容器,采用高压蒸气灭菌法,使之达到药品的消毒灭菌而不影响药液质量的要求又解决它的变形和爆破等问题。

### 应用原理

聚丙烯是结晶性的聚合物,是一种热塑性树脂。其熔点为 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ ,热变形温度(4.6公斤/厘米<sup>2</sup>)为 $99\sim 116^{\circ}\text{C}$ <sup>[2]</sup>。当盛装药液的容器密封后,采用饱和蒸气加热灭菌时,随着加热温度的升高和时间的延长,瓶内药液温度逐渐升高,药液气化,瓶内产生内压,当加热温度达到聚丙烯热变形温度范围时,温度越高,变形越大,直至爆破,此种变形称为热膨胀变形。当加热变形后,虽未引起爆破,但冷却后,瓶内水气冷凝成液体,形成相对的真真空,致使瓶壁向内收缩,

## 本期部分文章摘要

**光学活性18-甲基炔诺酮化学全合成的研究** 上海医药工业研究院合成药室 裴家骏等 《医药工业》(7): 1, 1980

摘要: 18-甲基炔诺酮为一有效的女用口服避孕药。本文报道了用 L-脯氨酸为光学活性催化剂, 全合成光学活性18-甲基炔诺酮的方法。对三个副产物(文献未见报道)的结构作了肯定。

**混合纤维素酯型微孔滤膜的制备及其应用** 上海医药工业研究院树脂室 微孔滤膜专题组 《医药工业》(7): 7, 1980

摘要: 本文介绍混合纤维素酯型微孔滤膜的制备方法和优异性能, 它能滤除微粒和细菌, 起到普通滤材所不能起的作用。这种滤膜已经广泛用在注射液过滤、生化制剂药液过滤, 细菌检验以及科学研究等方面, 效果显著。文中也列举微孔滤膜的其他用途供参考。

**国产气雾剂质量考察报告** 常州东风医院气管炎研究室 游一中等, 《医药工业》(7): 19, 1980

摘要: 本文考察了19种国产气雾剂的质量情况。发现各品种在喷量、喷次、喷射情况、装量、雾粒大小等方面都存在不同程度的质量问题, 有的甚至是相当严重的。作者对造成这些质量问题的原因作了简要分析。建议有关主管部门尽快组织生产、研究、使用单位统一认识, 协同攻关, 以尽快提高国产气雾剂的质量。

**聚丙烯输液瓶高压蒸气灭菌法** 上海长征制药厂 张永祥等, 《医药工业》(7): 13, 1980

摘要: 本文介绍了聚丙烯 J-300 作为输液容器采用高压蒸汽灭菌法, 使之达到药品的消毒灭菌, 而不影响药液质量的要求又解决了输液瓶的变形和爆破等问题。

**清凉油质量问题探讨** 天津市健民制药厂 门连第, 《医药工业》(7): 24, 1980

摘要: 本文对清凉油产品存在的干缩“脱壳”、出现“龟纹”等质量问题进行探讨。作者通过各种不同基质的清凉油干缩失重、龟纹、滴点的比较试验, 选择出适宜的基质配方, 认为采用含凡士林 20.7%、石蜡 20.0%、蜂蜡 3.3% 的配方较好, 滴点控制在 42~45°C 为宜。

**海洋生物药的研究概况(下)** 上海医药工业研究院 沙静姝 《医药工业》(7): 26, 1980。

摘要: 本文介绍了对海洋生物所含药用活性物质的国内外研究概况。海洋生物包括下列类别: 微生物、植物、动物、包括细菌、海藻、海绵动物、腔肠动物、节肢动物、软体动物、棘皮动物和鱼类。活性物质包括抗菌、抗病毒、抗寄生虫、抗肿瘤及对心血管起作用的各种物质, 附参考文献 197 篇。

**药厂废水生化处理 IV. 污泥处理**, 上海化工学院 包泉兴, 上海第六制药厂 卞能活, 《医药工业》(7): 35, 1980

摘要: 污泥处理是废水生化处理技术的关键问题之一。本文对药厂废水的生化污泥处理(浓缩、改性、脱水、干化及最终处置)方法作了简要综述, 并介绍了若干新近进展。附参考文献 72 篇。

(上接第 43 页)

[60] Sludge Mag., 1 (5), 11, (1978).

[61] Compost Sci./Land Utiliz., 19 (3), 10 (1978).

[62] Compost Sci./Land Utiliz., 19 (1), 10 (1978).

[63] Compost Sci./Land Utiliz., 19 (1), 29 (1978).

[64] Compost Sci./Land Utiliz., 19 (1), 33 (1978).

[65] Vatteu., 33 (2), 229 (1977).

[66] 别册化学工业(日), 21 (1), 77~81 (1977).

[67] Хим. Фарм. Ж., 13 (2), 73~82 (1979).

[68] Ind. Res., (1), 30~33 (1976).

[69] PPM (日), 10 (8), 24~32 (1979).

[70] O. A. R. Int., 24 (1), 11~6 (1979).

[71] 上海科技情报研究所, 国外剩余污泥的处理和利用, 3~19 (1975).

[72] 别册化学工业(日), 21 (1), 69~76, (1977).