

古今, 章伟伟, 关丽涛, 等. 纤维素纳米材料技术标准体系研究[J]. 华南农业大学学报, 2018, 39(4): 120-124.

纤维素纳米材料技术标准体系研究

古 今, 章伟伟, 关丽涛, 胡传双
(华南农业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510642)

摘要: 回顾国内外纤维素纳米材料的研究发展历程, 对近年来国际上纤维素纳米材料相关标准化工作现状进行总结, 分别介绍了纤维素纳米材料分类与命名、表征手段、商品化和环境、健康与安全等方面的相关标准, 包括已经完成和正在进行的标准研制工作。根据国际上纤维素纳米材料的标准工作进展, 提出制定我国纤维素纳米材料标准工作的建议和设想。

关键词: 纤维素; 纳米材料; 标准
中图分类号: TQ 353.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-411X(2018)04-0120-05

Research on technical standards of cellulose nanomaterials

GU Jin, ZHANG Weiwei, GUAN Litao, HU Chuanshuang
(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: This paper reviewed the research and development history of cellulose nanomaterials in China and overseas. The recent developments of international standards related to cellulose nanomaterials were summarized, including the standards related to classification and nomenclature, measurement and characterization, commercialization, environment, health and safety, etc., under development and those had been published. Some suggestions and ideas of the developments of domestic cellulose nanomaterials standards were proposed based on the current international trends.

Key words: cellulose; nanomaterial; standard

1 纤维素纳米材料研究发展历程

纤维素纳米材料 (Cellulose nanomaterial, CNM) 是一类新型纤维素材料。它与传统纤维素材料, 如棉麻纤维、纸浆等的性质、功能与应用范围完全不同。纳米纤维素具有很多特殊的优良理化性能, 如高杨氏模量、高比表面积、高结晶度、高亲水性、高透明性、低热膨胀系数、可持续性、生物相容性等^[1-3], 可应用于食品、药品、复合材料添加剂、医疗材料、模板试剂、吸附剂、储能材料等^[2]。

早在 1886 年, Brown 已经报道了细菌合成的

纤维素纳米材料^[4], 它是由木醋杆菌 *Gluconacetobacter xylinus* 合成的一种胞外呈凝胶状物质, 其纤维直径一般 20~50 nm、长度几微米^[2-3]。但是直到 20 世纪 90 年代, 细菌纤维素纳米材料才受到人们的重视^[5]。在 Sci Finder Scholar 数据库上查到, 1995 年时, 有 19 篇期刊文献和 14 篇专利有关细菌纤维素纳米材料, 2016 年达到 359 篇期刊文献和 159 篇专利。细菌纳米纤维素与植物纤维素化学结构相同, 但是具有高含水率、高纯度、高结晶度等特性。细菌纤维素需要特殊的培养基进行生产^[6], 相对来说产率较

低,制备成本偏高,主要应用于附加值比较高的领域,包括医疗、化妆品、食品添加剂等^[7-8]。

植物来源的纤维素纳米材料由于制备工艺相对复杂,出现较晚,最早的报告是 Nickerson 等^[9]在 1947 年用盐酸和硫酸水解木材与棉絮制造出的纳米纤维素胶体悬浮液。在 20 世纪 80 年代初,Turbak 等^[10]用高速搅拌机处理木浆,得到一种微纤维化的纤维素 (Microfibrillated cellulose, MFC)。植物来源的纤维素纳米材料直径一般在 10~100 nm、长度为几百纳米至几微米^[11]。大约自 20 世纪 90 年代中期开始,将纳米纤维素用于复合材料增强体系,植物来源的纤维素纳米材料才广泛的进入研究人员的视野^[12]。在 Sci Finder Scholar 数据库上查到,在最近的十几年里,关于该类纤维素纳米材料的报道已经由 2005 年的 24 篇期刊文献与 7 篇专利上升到 2016 年的 993 篇期刊文献与 251 篇专利。

国内纤维素纳米材料的研究进展与国际先进水平同步,在某些方面甚至领先世界。研究纳米纤维素材料的高等院校和研究机构众多,涉及的学科分布广泛,主要包括化工、材料、制浆造纸、林业等相关学科。仅以笔者所在的林业工程学科为例,华南农业大学、东北林业大学、南京林业大学、北京林业大学、福建农林大学、中南林业科技大学、浙江农林大学、内蒙古农业大学、中国林业科学院、国际竹藤组织等单位均有研究人员从事纤维素纳米材料的相关研究工作,研究内容涵盖从具有各地特色原材料制备纤维素纳米材料到纤维素纳米材料在复合材料及功能材料的应用等方面。

2015 年,纤维素纳米材料相关产品已经宣告进入市场,例如,IMERYS 生产的 FiberLean™ 是一种可用于纸张涂层的 CNM 混合物^[13]; Celluforce 生产的 NCC™ 可用于环保型胶黏剂添加剂^[14], Nippon Paper 的纤维素纳米纤维 (Cellulose nanofiber) 可用于纳米复合材料、滤膜等^[15]。在欧洲、北美及日本、中国等地也出现了一些小规模工业生产纤维素纳米材料 (日产 1~1 000 t) 的企业^[16-17]。更多关于纤维素纳米材料的制备与应用情况,在前面引用的综述文章都有详细的介绍。由此可见,纤维素纳米材料已经由实验室的理论基础研究阶段向市场化阶段迈进。

2 纤维素纳米材料标准制定现状

为了满足纤维素纳米材料消费、应用的需求,除了解决技术问题,还需要针对种类繁多的 CNM 及其相关产品,解决标准问题。建立一套标准的纤维素纳米材料评价体系将有助于推进其商品化进

程,推动政府、学术界与工业界对该产品的关注与投入,提前预判纤维素纳米材料可能的贸易壁垒、政策制定的相关问题。

2011 年,纸浆和造纸工业技术协会 (TAPPI) 在美国发布关于制定国际纳米纤维素标准的蓝图^[18],最终交由国际标准化组织 (ISO) 纳米技术分委员会 (ISO/TC229) 负责,其下设的 4 个分委员会,计划从系统命名法与专用术语、测量与表征技术、环境健康安全检测和材料分级方法等 4 个方面建立纳米纤维素的检测标准。现在具体的标准制定工作主要由加拿大领导,由来自美国、瑞士、法国等国家的科学工作者参与,已经取得了一定的成果。所有公开进行的纤维素纳米材料标准制定活动与公开出售的标准参考材料总结列于表 1。近两年来陆续出台了 很多新的国际标准和加拿大标准,而最先提出进行标准制定的 TAPPI 反而未见任何更新,据考可认为 TAPPI 已将大部分相关工作移交 ISO。

2.1 纤维素纳米材料命名的相关标准

纤维素纳米材料的范围一直以来存在争议,根据 2017 年 8 月国际标准化组织最新出台的纤维素纳米材料的标准术语及其定义 (ISO/DTS 20477:2017)^[20],任何材料外部尺寸或是内部结构、表面结构在纳米级别,且大部分由纤维素组成的都是纤维素纳米材料。纤维素纳米材料的分类主要可以依据其性质从 3 个方面划分^[16]:

- 1) 按照纤维素来源分为:细菌来源、藻类来源、高等植物来源和被囊动物来源;
- 2) 按照制备方法分为:强酸水解法与机械剪切法;
- 3) 按照表面化学基团分为:天然表面化学纳米纤维素与化学改性纳米纤维素。

ISO/DTS 20477:2017^[20]将纤维素纳米材料进一步分为纳米级材料 (Nano-object) 与纳米结构材料 (Nanostructured material) 2 大类,前者是指分散性良好的纤维素材料有一个尺度在纳米级别,后者主要是指内部结构或表面结构的一部分包含纤维素纳米材料。纤维素纳米级材料又可分为纤维素纳米晶 (Cellulose nanocrystal, CNC) 与纤维素纳米纤丝 (Cellulose nanofibril, CNF) 2 大类,划分依据主要是材料性能及制备方法。CNC 至少包含 1 根以上原细纤维 (Elementary fibril), 主要包括晶区与类晶区,长径比在 5~50 之间,直径一般在 5~30 nm、长度 100 nm 至几微米,不包括分叉、相互缠绕或网络状结构。CNF 至少包含 1 根以上原细纤维,包括有纤维素的晶区、类晶区与无定性区,长径比>10,可能包括分叉、缠绕或网络状结构,直径一般 3~100 nm,

表 1 已经制定和目前正在开展制定的纤维素纳米材料标准
Table 1 Published and developing cellulose nanomaterial standards

制定机构	标准代号	标准名称	进展情况
国际标准化组织 (ISO)	ISO/TR 19716: 2016 ^[19]	纤维素纳米晶的表征方法 (Characterization of cellulose nanocrystals)	2016年已发布
	ISO/DTS 20477:2017 ^[20]	纤维素纳米材料的标准术语及其定义 (Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial)	2017年已发布
	ISO/AWI TS 21346 ^[21]	单纤维分散的纤维素纳米纤丝样品的表征方法 (Characterization of individualized cellulose nanofibril samples)	起草阶段
加拿大标准协会 (CSA)	CSA Z5100-17 ^[22]	纤维素纳米材料——表征测试方法 (Cellulosic nanomaterials—Test methods for characterization)	2014年第1版发布， 2017年第2版发布
	CSA Z5200-17 ^[23]	纤维素纳米材料——空白详细标准 (Cellulose nanomaterials—Blank detail specification)	2017年已发布
	CNC-1 ^[24]	纤维素纳米晶粉末——已认证的标准参考材料 (Cellulose nanocrystal powder—Certified reference material)	2013年已公开发售
	CNCS-1 ^[24]	纤维素纳米晶悬浊液——已认证的标准参考材料 (Cellulose nanocrystal suspension—Certified reference material)	2013年已公开发售
	WI 3021 ^[25]	纳米纤维素的系统命名法与专用术语 (Nanocellulose nomenclature and terminology)	草稿修改阶段
纸浆和造纸工业技术协会 (TAPPI)	WI 3022 ^[25]	代表性纤维素纳米材料的环境、健康与安全研究 (Representative cellulosic nanomaterials for environmental, health and safety studies)	起草阶段
	WI 3023 ^[25]	纳米纤维素分级与分类方法 (Methodology for the classification and categorization of nanocellulose)	起草阶段

可长达 100 μm。CNF 一般是由强的机械剪切力将纤维打散至纳米级别，植物来源的 CNF 可能含有半纤维素，甚至木质素。前文介绍的天然细菌纤维素纳米材料在 ISO 标准中被认定属于 CNF 大类，有人称其为纤维素纳米带 (Cellulose nanoribbon)。由于没有经过机械处理的步骤，在以前的文献中被归为纤维素纳米材料的第 3 大类^[2-3, 26]。

由以上信息可知，纤维素纳米材料分类与命名在历史上存在较多争议。国际标准化组织制定的 ISO/DTS 20477:2017^[20]已经完成，预期可以减少在命名上的相关争议。需要特别指出的是，在历史上，乃至最新的文献中，纤维素纳米材料仍然有不同的叫法，再经过中文翻译后，更是非常容易混淆。在 ISO/DTS 20477:2017^[20]中规定，Nanocrystalline cellulose (NCC)，Cellulose nanowhiskers(CNW) 与 CNC 等同，同时指出，历史上有学者根据形状与尺寸，如球形、针状、纳米线状、纤维胶束来命名纳米晶。ISO/DTS 20477:2017 同时认定，Nanofibrillated cellulose (NFC)，Nanofibrillar cellulose (NFC)，Microfibrillated cellulose (MFC)，Microfibrillar cellulose (MFC)，Cellulose microfibril (CMF)，Cellulose nanofibre (CNF) 都是指将植物纤维机械分散处理得到的纤维素纳米纤丝。

2.2 纤维素纳米材料表征方法的相关标准

2014 年，由加拿大标准协会颁布了全世界第 1 条和纤维素纳米材料相关的标准：CSA Z5100-14 纤维素纳米材料——表征测试方法^[27]，2017 年第 2 版发布，即 CSA Z5100-17^[22]。该标准对纤维素纳米材料做了简单的界定，并特别强调该标准并没有给出准则以判定测试结果的可信度。该标准适用的范围包括 CNC 与 CNF 两大类，其他经过表面改性的纤维素纳米材料不在目前的讨论范围内。该标准提供的特征测试方法非常全面，包括 26 种测试方法，例如材料纯度、化学成分分析、结晶度、含水率、颜色、形貌、尺寸、聚集度、黏度、分子量、表面积、热学稳定性等，并提供了对同一特征的不同表征方法，对每一种方法的可信度做了详细说明。最后附录进一步地提出了未来修改标准时可能增加的表征方法。

2016 年 5 月，ISO/TR 19716:2016^[19]正式颁布，这是国际标准化组织颁布的第 1 条和纤维素纳米材料相关的标准，该标准也是由加拿大主要负责，和 CSA Z5100-14 有很多相同的地方，但是 ISO/TR 19716:2016 只给出了 CNC 的相关测试方法，不包含 CNF。该标准首先定义了 CNC 及相关名词，并说明了 CNC 的主要制备方法，强调给出的表征方

法一般只针对硫酸水解制备的 CNC, 包括化学成分分析、分子量、结晶度、含水率、形貌、表面积、表面带电量、热学稳定性等, 同样提供了不同的方法去表征同一个特征, 并对每一种方法的可信度做出详细说明。2017 年 10 月, 继纤维素纳米材料的标准术语及其定义完成以后, ISO 宣布开始起草和 CNF 相关的测试表征方法: ISO/AWI TS 21346^[21]。

综上所述, 纤维素纳米材料的表征技术手段很多, 不同方法得到的结果存在一定的偏差, 上述 2 个已完成的标准都强调给出的方法是最常用且比较完善的, 但是不排除有其他更好的方法。实际上, 纤维素纳米材料表征目前尚缺乏在生产环境下快速检测的手段。2011 年 TAPPI 在制定国际纳米纤维素标准的蓝图时^[20], 按照特征对材料性能的影响大小, 把纳米纤维素的特征划分为几个等级大类, 例如, 纤维素纳米材料最重要的特征是形貌尺寸, 接下来需要关注表面化学、化学成分与结晶度, 其他特征则属于次要特征^[12]。因此, 未来的标准有可能以这几个重要特征进行纳米纤维素的商品分级分类。

2.3 纤维素纳米材料商品化进程的相关标准

2017 年 9 月, 加拿大率先推出了纤维素纳米材料的空白详细标准: CSA Z5200-17^[23]。以模板的形式, 详细列出了在进行纤维素纳米材料交易的时候, 卖方需要提供的产品信息。买卖双方只需要根据预先协商好的合同条款, 将产品相关特征, 如尺寸形貌和表面化学特性等填入已制定好的标准表格中, 或附上标准检测报告, 就可以完成信息的交换。这个标准是在 CSA Z5100-17 的基础上制定完成的, 预计将会大大拓展纤维素纳米材料的贸易市场。除此以外, 纳米材料的商品分级方法也在制订中, 然而, 由于目前相关的检测手段未能完全标准化, 分级方法的制定仍然处于起草阶段, 相关提案只有 TAPPI WI 3023。可以预测的是, 商品分级标准需要根据纤维素纳米材料的相关特征进行, 因此离不开快速、准确的标准表征方法, 即需要在 ISO/TR 19716:2016 和 ISO/AWI TS 21346 等相关标准的基础上方能完成。

2.4 纤维素纳米材料的其他相关标准

除了上述已经发布或者有草稿方案的纤维素纳米材料标准外, 目前可能会起草的另一类标准是纤维素纳米材料环境健康安全监测手段。2011 年 TAPPI 在制定国际纳米纤维素标准的蓝图时, 指出了制定纳米材料环境健康安全监测标准的重要性。纤维素纳米材料的商业化生产不应脱离对工人、消费者、环境安全的监控手段, 而目前关于纳米纤维素的生物效应仍然存在一些争议^[28-29]。另外纳米纤

维素的生命链、保质期等问题也是商品化过程中需要关注的, 需要相关检测手段。目前相关的标准提案只有 TAPPI WI 3022。在 CSA Z5100-17 的附录中, 也提到了后续补充的内容可能涉及环境健康安全检测方法。

在 2014 年美国国家标准与技术研究院 (NIST) 与 TAPPI 联合召开的关于纤维素纳米材料的表征需求工作会议上^[30], 专家们提出了标准参考材料的重要性, 即需要一种公认的各方面性能符合要求的材料, 来比对新制备出来的材料, 目前相关的标准参考材料只有加拿大标准协会提供的 CNC, 其包含 2 种形式: 粉末状或者悬浊液状^[24]。实际上, 由于纤维素纳米材料制备方法的多样性, 制定标准参考材料的时候也需要考虑其代表性。相关专家对于标准参考材料的选择也有不同的看法^[30]。

3 关于我国制定纤维素纳米材料标准的建议

随着国家、企业与大众对生态环境保护、可再生材料的关注度持续提高, 在可预见的未来, 生物质材料的研究、应用与推广将是我国农林产业发展的重点之一。纳米纤维素材料作为近年来的研究热点, 与碳纳米材料、金属及金属化合物纳米材料等一同列入国际标准化组织纳米技术分委员会 (ISO / TC229) 的未来工作重点^[21]。刚刚完成的纤维素纳米材料的标准术语及其定义 (ISO/DTS 20477:2017) 必将在世界范围内进一步推动相关研究与产业的进步。然而, 我国的纤维素纳米材料标准暂时尚为空白, 急需规划制定相关标准, 带动产业的发展。

标准的制定是一个系统化的工程, 我国研究纤维素纳米材料的高校和科研院所涉及的专业分布广泛, 相关研究人员数量众多。目前国内也有一些企业开始工业化生产纤维素纳米材料。中国造纸学会于 2017 年 5 月在杭州举办了第 1 届纳米纤维素材料国际研讨会, 笔者建议以类似的国际学术会议为契机, 在国家标准化管理委员会指导下, 申请成立纳米纤维素技术标准工作组, 制定纤维素纳米材料的标准化蓝图, 选派代表参与国际上纤维素纳米材料标准制定的相关会议, 结合最新的国际标准, 组建标准起草小组。组织高校、科研及质检机构分别向省质量技术监督局提出省级地方标准和向全国标准化管理委员会申报行业和国家标准, 形成系列标准草案, 并进行讨论, 通过征求相关意见, 修改后形成纳米纤维素标准体系。

在具体标准化工作中, 需要对纤维素纳米材料的产业发展水平具有充分的前瞻性, 从规范相关产

品的命名入手,消除未来国际贸易的壁垒,接下来制定相关的检验检测方法,必须考虑到新产品、新结构、新应用带来的技术更新。下一步要制定环境、健康与安全方面的指导标准与产品分类分级标准,与国际标准的制定接轨。目前,纳米纤维素可广泛应用于造纸、涂料、医疗用品、化妆品、食品、汽车等行业,需要各个学科通力合作,以制定出科学、合理、可操作的标准,更好地与国际接轨,引导相关产业健康有序的发展。

参考文献:

- [1] 李伟,王锐,刘守新. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2010, 22(10): 2060-2070.
- [2] 黄彪,卢麒麟,唐丽荣. 纳米纤维素的制备及应用研究进展[J]. 林业工程学报, 2016, 1(5): 1-9.
- [3] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(7): 3941-3994.
- [4] KLEMM D, SCHUMANN D, KRAMER F, et al. Nanocelluloses as innovative polymers in research and application[G]// KLEMM D. Part of the Advances in Polymer science book series: Volume 205: Polysaccharides II. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006: 49-96.
- [5] IGUCHI M, YAMANAKA S, BUDHIONO A. Bacterial cellulose: A masterpiece of nature's arts[J]. J Mater Sci, 2000, 35(2): 261-270.
- [6] HESTRIN S, SCHRAMM M. Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*: II: Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose[J]. Biochem J, 1954, 58(2): 345-352.
- [7] QIU K, NETRAVALI A N. A review of fabrication and applications of bacterial cellulose based nanocomposites[J]. Polym Rev, 2014, 54(4): 598-626.
- [8] 范子千,袁晔,沈青. 纳米纤维素研究及应用进展:II [J]. 高分子通报, 2010(3): 40-60.
- [9] NICKERSON R F, HABRLE J A. Cellulose intercrystalline structure: Study by hydrolytic methods[J]. Ind Eng Chem, 1947, 39(11): 1507-1512.
- [10] TURBAK A F, SNYDER F W, SANDBERG K R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential[M]. Shelton, WA, United States: ITT Rayonier Inc., 1983:815-827.
- [11] SIRO I, PLACKETT D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459-494.
- [12] 孟令馨,徐淑艳,谢元仲. 纳米纤维素及纤维素衍生物在包装材料领域的应用[J]. 森林工程, 2015, 31(5): 134-138.
- [13] FIBERLEAN. A new dimension in papermaking: Microfibrillated cellulose[R/OL]. (2014-06-25) [2017-12-01]. <http://www.fiberlean.com/fiberleanmfc>.
- [14] Cellulose Force. Cellulose nanocrystals[R/OL]. (2016-01-01) [2017-12-01]. <http://www.cellulforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/>.
- [15] Cellulose Nanofiber (CNF) Research Laboratory of Nippon Paper Group. Cellulose nanofiber manufacturing technology and application development[R/OL]. (2017-04-01) [2017-12-01]. <http://www.nipponpapergroup.com/english/research/organize/cnf.html>.
- [16] MOON R J, SCHUENEMAN G T, SIMONSEN J. Overview of cellulose nanomaterials, their capabilities and applications[J]. JOM, 2016, 68(9): 2383-2394.
- [17] 胡云,刘金刚. 纳米纤维素的制备及研究项目[J]. 中华纸业, 2013, 34(6): 33-36.
- [18] TAPPI. Roadmap for the development of international standards for nanocellulose[R/OL]. (2011-10-24) [2017-12-01]. <http://tappinano.org/media/1070/2011-roadmap-for-nanocellulosestandards.pdf>.
- [19] ISO. Characterization of cellulose nanocrystals: ISO/TR 19716:2016[S]. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2016.
- [20] ISO. Standard terms and their definitions for cellulose nanomaterials: ISO/TS 20477:2017[S]. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2017.
- [21] ISO. Standards under development by ISO TG229[DB/OL]. (2017-10-27) [2017-12-01]. <https://www.iso.org/committee/381983/x/catalogue/p/0/u/1/w/0/d/0>.
- [22] CSA. Cellulose nanomaterials - Test methods for characterization: Z5100-17[S]. Toronto, Canada: Canadian Standard Association, 2017.
- [23] CSA. Cellulose nanomaterials - Blank detail specification: Z5200-17[S]. Toronto, Canada: Canadian Standard Association, 2017.
- [24] CSA. CSA standard products[DB/OL]. (2013-05-01) [2017-12-01]. http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/solutions/advisory/crm/list_product.html#IO-N.
- [25] TAPPI. Three proposed new nanotechnology standards [R/OL]. (2010-03-01) [2017-12-01]. <http://www.naylor-network.com/ppi-star/articles/?aid=138495&issueID23919>.
- [26] GARDNER D J, OPORTO G S, MILLS S, et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose[J]. J Adhes Sci Technol, 2008, 22(5): 545-567.
- [27] CSA. Cellulose nanomaterials - Test methods for characterization: Z5100-14[S]. Toronto, Canada: Canadian Standard Association, 2014.
- [28] ENDES C, CAMARERO-ESPINOSA S, MUELLER S, et al. A critical review of the current knowledge regarding the biological impact of nanocellulose[J]. J Nanobiotechnol, 2016, 14(1): 78.
- [29] LIN N, DUFRESNE A. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect[J]. Eur Polym J, 2014, 59: 302-325.
- [30] DAVIS C S, MOON R J, IRELAND S, et al. NIST-TAPPI workshop on measurement needs for cellulose nanomaterials[C]// 2014 TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials. Vancouver, Canada : National Institute of Standards and Technology U. S. Department of Commerce, 2014.

【责任编辑 李晓卉】

<http://xuebao.scau.edu.cn>