

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

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

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究 吴起鑫, 韩贵琳 (2145)

成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建 岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)

太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析 饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)

环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征 徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)

南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布 张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)

青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)

城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性 邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)

基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算 陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)

浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究 高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)

福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析 李雪丁 (2210)

HSPF 水文水质模型应用研究综述 李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)

城市降雨径流模拟的参数不确定性分析 黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)

利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度 姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)

嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定 谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)

重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)

南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究 郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)

宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究 邱小琼, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)

影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析 丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)

大型底栖动物生物评价指数比较与应用 耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)

青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征 王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)

青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征 郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)

用物理-生态集成技术局部控制富营养化 李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)

太湖氮素出入湖通量与自净能力研究 陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)

富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应 袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)

巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究 温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)

南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究 方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)

东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究 林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)

嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征 蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)

电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源 王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)

基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究 李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)

渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响 秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)

崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价 李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)

白洋淀底泥重金属形态及竖向分布 李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)

西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究 刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)

氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制 刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)

Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性 张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)

声电氧化处理扑热息痛的研究 戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)

粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究 白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)

利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究 张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)

Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究 王小蓉, 吴平霄 (2432)

核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究 武国正, 徐宗学 (2438)

A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究 翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)

系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究 蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)

氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化特性研究 李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)

1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析 刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)

蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化 秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)

双季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放特征及品种筛选研究 傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄璜 (2475)

闽江河口短叶茳芰湿地 CH₄ 和 N₂O 排放对氮输入的短期响应 牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)

青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征 彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)

不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律 吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)

土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响 吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)

多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应 潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)

不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究 梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)

废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究 伊元荣, 韩敏芳 (2522)

中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析 卢愿清, 史军 (2528)

《环境科学》征稿简则(2431) 《环境科学》征订启事(2532) 信息(2157, 2271, 2367, 2418)

多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应

潘澄^{1,3}, 滕应^{1,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 涂晨^{1,2}, 李秀芬^{1,3}, 马婷婷^{1,3}, 张满云^{1,3}, 李振高¹, 宋静¹

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 通过田间原位修复试验, 初步研究了不同生态调控措施对多氯联苯 (PCBs) 污染农田土壤的修复效应. 结果表明, 经添加石灰、翻耕、种植紫花苜蓿、种植水稻等修复阶段后, 土壤中 PCBs 含量呈显著降低, 平均去除率达 86.9%; 同时也降低了土壤中类二噁英 PCBs 毒性当量. 对土壤 PCBs 同系物分析结果表明, 在调控翻耕与种植紫花苜蓿修复阶段, 主要对低氯代 PCBs 进行降解去除; 在种植水稻修复阶段, 则主要降低了高氯代 PCBs 含量. 结果还显示原位生态调控修复并未对土壤微生物生态产生较大影响. 可见, 该技术对于修复 PCBs 污染农田具有良好的应用前景与推广意义.

关键词: 多氯联苯; 土壤污染; 生态调控; 原位修复; 农田土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2510-06

In-situ Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures: A Field Trial

PAN Cheng^{1,3}, TENG Ying^{1,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, TU Chen^{1,2}, LI Xiu-fen^{1,3}, MA Ting-ting^{1,3}, ZHANG Man-yun^{1,3}, LI Zhen-gao¹, SONG Jing¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A field experiment was conducted to study the remediation of agricultural soils polluted with polychlorinated biphenyls (PCBs) by several ecological controlling measures. After sequential stages of liming, plowing, planting alfalfa and paddy, a significant part of PCBs was removed from the soil, with an average removal rate of 86.9%. The treatment also decreased the toxic equivalency of dioxin-like PCBs in soil. Analysis of PCB congener composition showed that at stages of liming, plowing and alfalfa planting, the low-chlorinated biphenyls were removed; whereas at the stage of paddy planting, the high-chlorinated biphenyls were degraded. The ecological controlling measures had little influence on the microbial communities in soil. The results suggest that ecological control techniques could be widely applied in the remediation of agricultural soils with PCBs contamination.

Key words: polychlorinated biphenyls (PCBs); soil contamination; ecological control; *in-situ* remediation; agricultural soils

多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 是国际上极为关注的《斯德哥尔摩公约》中首批受控的持久性有机污染物之一^[1]. 农田土壤受 PCBs 污染后, 可通过农作物进入食物链, 逐级富集放大, 最终威胁人体健康^[2,3]. 目前对污染土壤已形成的修复技术体系包括生物修复、物理修复、化学修复及其联合修复等技术, 并朝着绿色与环境友好的生物修复、联合杂交的综合修复、原位修复等技术方向发展^[4].

原位生态调控修复, 是根据生态学原理, 利用特异生物 (如修复植物或专性降解微生物等) 对环境污染物的代谢过程, 并借助物理修复与化学修复以及工程技术的某些措施加以强化或条件优化, 使污染环境得以修复的综合性环境污染治理技术^[5,6]. 对于长期受 PCBs 污染的农田土壤, 采用原位生态调控修复技术, 可以最大限度地激活土壤生态系统

的自净功能, 实现转移或转化、清除或消减土壤中的污染物含量, 降低土壤毒性当量、恢复或部分恢复土壤服务功能, 成为一种极具应用前景的修复措施.

然而到目前为止, 针对 PCBs 污染农田土壤生态调控修复的研究, 其研究尺度多局限于室内盆栽试验或田间微域试验^[7,8], 较少涉及中等及中等以上规模农田原位修复效应. 因此, 本研究以长江三角洲某典型污染区中等规模面积 PCBs 污染农田为对象, 结合当地耕作习惯, 研究不同生态调控修复阶段下土壤中 PCBs 含量结构、土壤毒性、微生物数量的动态变化趋势与污染土壤修复效应, 以期为进一步

收稿日期: 2011-09-06; 修订日期: 2012-01-11

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目 (40810180); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2009AA063104); 环保部公益性行业科研专项 (2010467016)

作者简介: 潘澄 (1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境与污染修复, E-mail: cpan@issas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: ymluo@yic.ac.cn

研发推广与扩大应用 PCBs 污染农田土壤的原位生态调控修复技术提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试植物:紫花苜蓿(*Medicago sativa* L.),种子购于江苏省农业科学院;水稻(甬优6号),种子购于当地农资公司。

PCBs 混合标准样品(包括 PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB101、PCB105、PCB118、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB170、PCB180、PCB187、PCB195、PCB200、PCB206、PCB209)购自百灵威公司。丙酮、正己烷等有机溶剂均为分析纯,重蒸后使用。硫酸为优级纯,无水硫酸钠为分析纯。硅胶(100~200目)和无水硫酸钠参照美国 EPA 测试方法 3550B 和 3630C 进行处理^[9]。

1.2 试验方案设计与实施

试验在长江三角洲某典型 PCBs 污染的农田中进行,供试土壤为水稻土,系统分类为铁聚水耕人为土。土壤 pH 值为 4.37,有机质含量为 32.8 g·kg⁻¹,全氮、全磷、全钾分别为 1.79、0.44 和 24.1 g·kg⁻¹。试验用地面积约为 0.73 hm²,按照当地传统农田耕作区域划分为 10 个小区(每个小区面积 0.05~0.10 hm²不等),编号 S1~S10,随机排列。每个小区中均放置无底的 PVC 圆筒(高度 50 cm,直径 30 cm,圆筒高出表层土壤 10 cm,防止桶内外物质互换),保持圆筒中土壤无任何扰动影响,以作为对照处理。

原位生态调控修复分为土壤调控翻耕修复、紫花苜蓿修复、水稻种植修复三个阶段进行。土壤调控翻耕修复阶段:对 PCBs 污染土壤施用石灰 1 800 kg·hm⁻²,钙镁磷肥 450 kg·hm⁻²,并使用农用机械对土壤进行周期型翻动,修复持续时间为 1 个月;紫花苜蓿修复阶段:采用种植紫花苜蓿并接种根瘤菌与菌根真菌方式进行修复,以条播方式进行播种,播种量为 22.5 kg·hm⁻²,菌剂接种量均为 150 g·hm⁻²左右,修复时间持续 3 个月;水稻种植修复阶段:将紫花苜蓿翻压入土壤,并按照当地种植习惯和方式,实施种植水稻修复,修复时间持续 4 个月。分别于每个修复阶段末采集土壤样品,土壤样品按梅花形采样法采集,四分法获得混合样。将所采集样品分成两份,一份土样放于自封袋中,于 4℃ 保存,以供土壤微生物数量测定;另一份样品经冷冻干燥

后,过 60 目筛,以供土壤基本理化性质和多氯联苯含量分析。

1.3 PCBs 提取与分析

土壤中 PCBs 的提取与分析条件参考文献[10],方法如下。

称取土壤样品 5.0 g 放入玻璃离心管,用 30 mL 正己烷-丙酮提取液(1:1,体积比)浸提过夜后,25℃ 超声提取 15 min,1 500 r·min⁻¹离心 5 min,收集浸提液。再分别用 20 mL 同样的提取液超声提取两次,每次 15 min,合并 3 次浸提液,旋转蒸发至近干,加入 5 mL 正己烷替换,浓缩至 2 mL 后转入复合硅胶柱进行纯化。复合硅胶柱(长 250 mm,内径 10 mm)内依次装填硅胶、中性氧化铝、酸性硅胶和无水硫酸钠(2:2:1:1,质量比)。用 10 mL 正己烷淋洗该柱,弃去淋洗液,然后加入处理后的样品提取液,用 30 mL 正己烷进行洗脱,洗脱液旋转蒸发浓缩,用正己烷定容至 5 mL,待上机分析测定。

色谱条件:采用带有电子俘获检测器和自动进样器的 Varian 3800 型气相色谱仪分析。色谱柱:CP-sil24CB(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样温度为 260℃,检测器温度为 300℃。程序升温:初始温度为 180℃,保留 0.5 min,30℃·min⁻¹梯度升温至 260℃,持续 18 min,然后 15℃·min⁻¹梯度升温至 270℃,持续 2 min。无分流进样 1 μL,载气为高纯氮,流速为 1.0 mL·min⁻¹。

质量控制:在样品分析过程中进行方法空白、基质加标、平行样以及加标回收测定。21 种 PCBs 混标(10 μg·kg⁻¹)的基质加标平均回收率是 72.0%~109.8%,相对标准偏差是 3.1%~57.3%,仪器检测限为 1.43 μg·kg⁻¹~5.10 μg·kg⁻¹,方法检出限为 1.33 μg·kg⁻¹~3.45 μg·kg⁻¹。采用七点校正法得到标准物质的校正曲线,根据保留时间对目标化合物进行定性分析,采用峰面积积分法进行定量计算。

1.4 土壤中类二噁英 PCBs 毒性当量计算

土壤中类二噁英 PCBs 毒性当量(TEQ)计算方法参见文献[11],公式如下:

$$TEQ = \sum (c_{PCB} \times TEF_{PCB})$$

式中, c_{PCB} 表示各个类二噁英 PCB 浓度; TEF_{PCB} 为各个二噁英 PCB 的毒性当量因子。

1.5 土壤微生物数量及基本理化性质分析

土壤微生物数量分析,采用土壤稀释平板法,具体方法参见文献[12]。土壤 pH 值采用 1:2.5 土液比浸提,pH 计测定;土壤有机质含量采用重铬酸钾

外加热法测定;全氮含量采用半微量开氏法测定;采用 $\text{HClO}_4\text{-HF}$ 消解土壤,钼锑抗比色法测定全磷含量,火焰光度计测定全钾含量,具体方法参见文献[13].

1.6 数据统计分析

所有试验数据用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 16.0 统计软件分析.

2 结果与分析

2.1 不同修复阶段土壤中 PCBs 含量变化

经过不同处理阶段后,试验用地与对照处理土壤中 PCBs 含量与土壤 pH 变化情况见图 1. 由图 1 可见,在调控翻耕与紫花苜蓿修复阶段,土壤中 PCBs 的含量均较上一阶段逐步降低,土壤 pH 则有所升高. 而在水稻修复阶段,PCBs 含量略有回升,土壤 pH 则有明显下降. 有研究表明,通过对土壤进行周期型翻动,可以改善土壤的通气状况,有利于 PCBs 污染土壤中土著微生物的生长,提高代谢活性,从而促进土壤中 PCBs 的自然降解^[14]. 而豆科植物紫花苜蓿已被广泛用于 PCBs 污染土壤的植物修复技术中^[15],并可通过接种根瘤菌以刺激提高根际微生物活性,进而强化紫花苜蓿对 PCBs 污染土壤的修复作用^[16]. 考虑到紫花苜蓿不宜在酸性土壤上生长^[17],因此通过前期添加石灰进行调控,改善当地土壤酸化现象,为土壤微生物与紫花苜蓿提供了适宜的生长环境,进一步强化对土壤中 PCBs 的去除效果. 而在种植水稻后,由于土壤处于淹水条件下,土壤处于厌氧状态,且 pH 明显降低,不利于土壤中好氧微生物的生长与繁殖,因此限制了 PCBs 的好氧降解. 同时,一方面可能由于在种植水稻前需

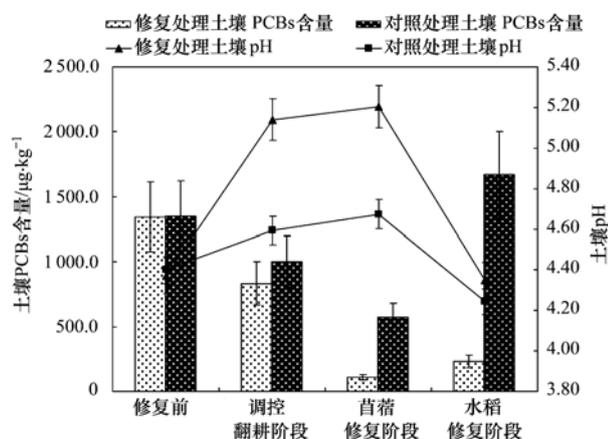


图 1 不同修复阶段土壤中 PCBs 含量与 pH 变化

Fig. 1 Variations in the concentrations of PCBs and pH of soil at different stages

将紫花苜蓿翻压入土壤,使得部分被紫花苜蓿直接提取吸收的 PCBs 重新进入土壤^[18];另一方面可能由于农田淹水而引入周边污染源中的 PCBs 并在土壤中蓄积^[19],由此造成水稻修复阶段后土壤中 PCBs 含量略有上升.

课题组前期工作表明,当地农田土壤中 PCBs 的来源受到一些较为分散的人为因素影响,其空间分布并不均匀^[20]. 而在本研究中修复试验区总面积相对较大,因此各小区之间土壤中 PCBs 含量也存在一定差异(图 2),其修复前含量为 $406 \sim 2\,560 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 不等. 经不同阶段生态调控修复后,各小区土壤中 PCBs 含量均有不同程度的下降,大部分变化趋势也同样在调控翻耕与紫花苜蓿修复阶段持续下降,在水稻修复阶段有所回升. 同时,在进行至紫花苜蓿修复阶段后,各小区土壤中 PCBs 含量变化基本趋于一致,均为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 左右. 结果表明,对于中低浓度 PCBs 长期污染农田土壤,由于土壤中已存在有一定具有降解 PCBs 的土著微生物,通过原位生态调控措施可刺激其活性,提高对 PCBs 降解效果. 同时,由图 2 可见,高浓度 PCBs 的降解速率要明显高于低浓度污染水平,由此推测土壤中 PCBs 污染水平也可能为降解效率的影响因子之一,但其具体影响效应仍有待进一步研究.

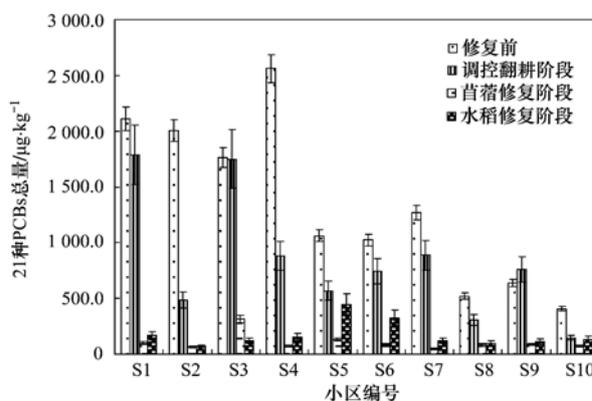


图 2 不同修复阶段各小区土壤中 PCBs 含量

Fig. 2 Concentrations of PCBs in each test plot at different stages

2.2 不同修复阶段土壤中 PCBs 组分结构变化

由表 1 可见,试验农田土壤中的 PCBs 组成,主要以低氯代(氯原子数 ≤ 5)组分为主,其中,三氯联苯含量最多,其次为二氯与四氯联苯. 本课题组前期研究表明,农田土壤 PCBs 主要来源于废弃电容器的中的介质油,造成土壤中二、三、四氯等低氯代 PCBs 的大量累积. 而经不同阶段生态调控修复后,各组分含量均有不同程度降低,但总体上依旧以低氯代组分为主.

表 1 不同修复阶段土壤中 PCBs 同系物含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 1 Concentrations of PCB congeners in soil at different stages/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

PCBs 氯代数	修复前	调控翻耕阶段	苜蓿修复阶段	水稻修复阶段
2-氯	297.1 ± 56.4	117.5 ± 21.6	30.6 ± 6.1	41.8 ± 8.3
3-氯	714.6 ± 128.6	467.8 ± 86.3	49.7 ± 11.8	109.1 ± 16.9
4-氯	256.9 ± 34.2	192.0 ± 36.5	12.3 ± 3.0	54.1 ± 10.9
5-氯	50.2 ± 12.9	34.5 ± 7.1	9.3 ± 2.1	6.9 ± 1.3
6-氯	13.4 ± 2.6	14.3 ± 3.6	11.8 ± 2.7	4.9 ± 0.9
6-氯以上	10.7 ± 1.9	8.5 ± 1.6	7.2 ± 1.6	3.2 ± 0.6

通过对修复试验与对照处理土壤中 PCBs 组分结构动态变化分析,可以看出,在不同修复阶段,土壤中高、低氯代 PCBs 的变化规律不同(图 3)。在调控翻耕与紫花苜蓿修复阶段,低氯代 PCBs 组分显著下降,而高氯代组分变化不明显;在水稻修复阶段,低氯代组分又呈现出明显的上升趋势,而高氯代组分则进一步降低。与此相比,对照处理中,虽然在调控翻耕与紫花苜蓿修复阶段后各组分均有一定降低,但不及修复处理中效果明显;而在水稻修复阶段,低氯与高氯组分含量均有显著上升。

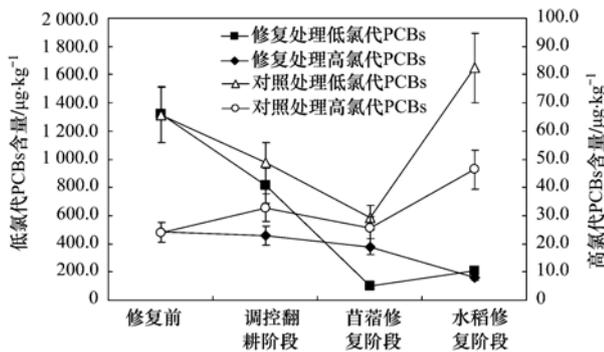


图 3 不同修复阶段土壤中低氯代与高氯代 PCBs 含量动态变化

Fig. 3 Dynamic changes of low-chlorinated and high-chlorinated biphenyl concentrations in soil at different stages

一般认为,土壤微生物对 PCBs 的降解主要通过好氧与厌氧脱氯两种途径^[21]。对于低氯代 PCBs 组分,主要通过微生物好氧降解进行^[22],因此,通过添加石灰与翻耕,调节土壤理化性质并改善土壤通气性,为好氧微生物提供了适宜的生长环境;同时

又通过种植紫花苜蓿强化促进根际微生物活性,使土壤中的低氯代组分被大量降解。对于高氯代 PCBs 组分,则主要通过厌氧脱氯途径进行,即在厌氧条件下,通过催化还原反应,把芳香族的氯化物从高氯转化为低氯或无氯的物质^[23],因此,在种植水稻后,由于进行淹水处理,土壤处于厌氧状态,使高氯代 PCBs 脱氯转为低氯代物质,使土壤中高氯代 PCBs 含量减少,而低氯代 PCBs 则因不断积累使得含量有所上升。同时,由于废旧电容器油是 PCBs 污染的主要来源,加之试验田本身为开放体系,淹水措施也有可能引入周边含 PCBs 的污水并在土壤中富集,因此使对照土壤中 PCBs 总量有所上升。

2.3 生态调控修复措施对土壤中类二噁英 PCBs 毒性当量及微生物数量的影响

PCBs 同系物数目繁多,但由于联苯氯代程度与位置不同,其毒性也存在着很大的差异^[24]。其中,12 种具有共平面分子结构的 PCBs 同系物被称为类二噁英 PCBs,具有较强的生物毒性^[25]。本研究中,可检出的类二噁英 PCB 单体主要为 PCB77、PCB105、PCB118、PCB126 这 4 种,其毒性当量计算结果见表 2。

由表 2 可知,至苜蓿修复阶段完成后,毒性当量已从修复前的 $259.52 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $0.58 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$,修复效果显著;但经水稻修复阶段后,又上升至 $62.51 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于在该试验田土壤中,PCB126 是毒性当量因子最大的单体,因此,其含量直接影响土壤毒性当量变化。土壤毒性当量变化与土壤 PCBs 含量变化趋势基本一致,说明进行调控翻耕与紫花

表 2 不同修复阶段土壤中类二噁英 PCBs 毒性当量(TEQ)/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 2 Toxic equivalency of dioxin-like PCBs in soil at different stages (TEQ)/ $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$

类二噁英 PCBs	TEF	修复前	调控翻耕阶段		苜蓿修复阶段		水稻修复阶段	
			修复处理	对照处理	修复处理	对照处理	修复处理	对照处理
PCB77	0.000 1	2.37	1.63	2.47	0.43	0.70	0.87	1.08
PCB105	0.000 03	0.31	0.27	0.36	0.09	0.12	0.09	0.25
PCB118	0.000 03	0.32	0.18	0.35	0.06	0.08	0.04	0.26
PCB126	0.1	256.52	N. C. ¹⁾	168.28	N. C.	108.62	61.52	240.11
TEQ		259.52	2.08	171.46	0.58	109.52	62.51	241.70

1) N. C. 表示该 PCB 单体未有检出或浓度太低无法计算

苜蓿修复有助于毒性当量的显著降低,而水稻修复则会产生不利影响。

由于农田原位生态调控修复主要利用土壤中的土著微生物类群,通过进行环境因子调控与种植植物强化刺激,以激发其对污染物的降解潜力,从而在不影响自身土壤微生物生态的情况下,达到降解氯代芳香族污染物的修复目的;同时,土壤微生物生态的变化情况,一定程度上可以通过土壤中各类微生物的种群数量反映。因此,对土壤中主要微生物(细菌、真菌、放线菌)数量动态变化进行分析,结果如图4所示。

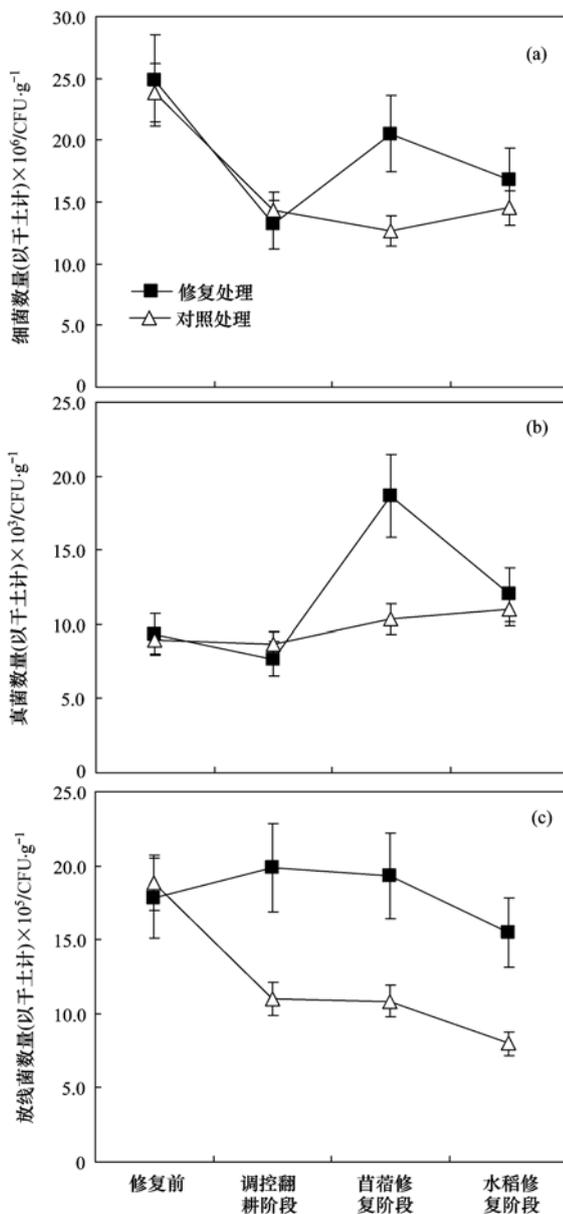


图4 不同修复阶段土壤中微生物数量动态变化

Fig. 4 Dynamic changes of microbial populations in soil at different stages

从图4可知,在进行调控翻耕修复时,土壤中细菌与真菌数量均有所下降,而放线菌数量则略有上升,说明添加石灰并进行土壤翻耕,有利于放线菌的生长,但对细菌与真菌生长有一定影响;在进行苜蓿修复时,土壤中细菌与真菌数量均呈显著增加趋势,而放线菌数量变化不大,可见通过种植紫花苜蓿后,强化刺激了土壤微生物的生长活性,同时也改善了土壤根际微生物生态;在进行水稻修复时,三大菌群数量均呈现明显的下降趋势,表明淹水条件并不利于土壤微生物生长,也由此造成微生物活性降低,这可能也是导致淹水状态下供试土壤中 PCBs 降解十分缓慢的重要原因之一。结果表明,进行原位生态调控修复时,虽然各阶段不同微生物有其各自变化规律,但整体而言,在修复前后,土壤中微生物数量总体变化并不大,可见该修复措施并未对原土壤微生物生态造成剧烈影响。

3 结论

(1)对于中等规模 PCBs 污染农田通过原位生态调控措施,包括添加石灰,土地翻耕,种植紫花苜蓿等进行原位修复,可使土壤中 PCBs 含量显著降低,同时可改善土壤理化性质,减轻土壤酸化,促进土壤微生物生长活性,获得了较好的修复效果,具有进一步推广与扩大应用的发展前景。

(2)不同的修复措施具有各自针对的污染物类型,采用调控翻耕与种植苜蓿可有效去除低氯代 PCBs 组分,种植水稻可降低高氯代 PCBs 含量。而对于多种 PCBs 复合污染土壤,宜通过两种或以上的修复措施合理组合合理交替,进行长期原位修复,达到对土壤中各类 PCBs 组分的全面修复效果。

参考文献:

- [1] Xing Y, Lu Y L, Dawson R W, *et al.* A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(6): 731-739.
- [2] Zhang J Y, Qiu L M, He J, *et al.* Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from Southern Jiangsu, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**(3): 338-342.
- [3] Juan C Y, Thomas G O, Sweetman A J, *et al.* An input-output balance study for PCBs in humans [J]. *Environment International*, 2002, **28**(3): 203-214.
- [4] 骆永明. 污染土壤修复技术研究现状与趋势 [J]. *化学进展*, 2009, **21**(2-3): 558-565.
- [5] 周启星, 魏树和, 刁春燕. 污染土壤生态修复基本原理及研究进展 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(2): 419-424.

- [6] 李培军, 孙铁珩, 巩宗强, 等. 污染土壤生态修复理论内涵的初步探讨 [J]. 应用生态学报, 2006, **17**(4): 747-750.
- [7] 徐莉, 滕应, 李振高, 等. 不同强化调控措施对多氯联苯污染土壤的修复效应 [J]. 土壤学报, 2010, **47**(4): 646-651.
- [8] Tu C, Teng Y, Luo Y M, *et al.* PCB removal, soil enzyme activities, and microbial community structures during the phytoremediation by alfalfa in field soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(4): 649-656.
- [9] Gao J, Luo Y M, Li Q B, *et al.* Distribution patterns of polychlorinated biphenyls in soils collected from Zhejiang province, east China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(1-2): 79-87.
- [10] 李秀华. 土壤中多氯联苯的分析方法优化和物化及生物修复试验研究 [D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2009.
- [11] Erickson M D. *Analytical chemistry of PCBs* [M]. (2nd ed). New York: Lewis Publishers, 1997.
- [12] 李振高, 骆永明, 滕应. 土壤与环境微生物研究法 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [14] 滕应, 骆永明, 李振高, 等. 多氯联苯复合污染土壤的土著微生物修复强化措施研究 [J]. 土壤, 2006, **38**(5): 645-651.
- [15] Chekol T, Vough L R. A study of the use of Alfalfa (*Medicago sativa* L.) for the phytoremediation of organic contaminants in soil [J]. *Remediation Journal*, 2001, **11**(4): 89-101.
- [16] 徐莉, 滕应, 张雪莲, 等. 多氯联苯污染土壤的植物-微生物联合田间原位修复 [J]. 中国环境科学, 2008, **28**(7): 646-650.
- [17] 郭彦军, 黄建国. 紫花苜蓿在酸性土壤中的生长表现 [J]. 草业学报, 2006, **15**(1): 84-89.
- [18] 涂晨, 滕应, 骆永明, 等. 多氯联苯污染土壤的豆科-禾本科植物田间修复效应 [J]. 环境科学, 2010, **31**(12): 3062-3066.
- [19] 毕新慧, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯在水稻田中的迁移行为 [J]. 环境科学学报, 2001, **21**(4): 454-458.
- [20] 滕应, 郑茂坤, 骆永明, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤多氯联苯空间分布特征 [J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3477-3482.
- [21] 高军, 骆永明. 多氯联苯(PCBs)污染土壤生物修复的研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2005, **33**(11): 2119-2121.
- [22] Komancová M, Jurčová I, Kochánková L, *et al.* Metabolic pathways of polychlorinated biphenyls degradation by *Pseudomonas* sp. 2 [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(4): 537-543.
- [23] Borjia J, Taleon D M, Auresenia J, *et al.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(6): 1999-2013.
- [24] McKinney J D, Waller C L. Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues [J]. *Environmental Health Perspect*, 1994, **102**(3): 290-297.
- [25] Tan Y S, Chen C H, Lawrence D, *et al.* *Ortho*-substituted PCBs kill cells by altering membrane structure [J]. *Toxicological Science*, 2004, **80**(1): 54-59.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients: A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jiashan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-Dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH ₄ ⁺ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH ₄ , N ₂ O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH ₄ and N ₂ O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures: A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《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7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 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

国内外公开发行