

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析	包良满, 刘江峰, 雷前涛, 李晓林, 张桂林, 李燕 (1)
中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平	林海涛, 李琦路, 张干, 李军 (10)
广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究	黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟 (16)
南京地区大气 PM _{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征	石磊, 郭照冰, 姜文娟, 芮茂凌, 曾钢 (22)
青奥会前后南京 PM _{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估	张恒, 周自强, 赵海燕, 熊正琴 (28)
南昌市秋季大气 PM _{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析	林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 胡恭任, 于瑞莲 (35)
南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究	马佳, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 于超, 朱俊, 夏航 (41)
边界层低空急流导致北京 PM _{2.5} 迅速下降及其形成机制的个例分析	廖晓农, 孙兆彬, 何娜, 赵普生, 马志强 (51)
电厂燃煤烟尘 PM _{2.5} 中化学组分特征	王毓秀, 彭林, 王燕, 张腾, 刘海利, 牟玲 (60)
2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 孙峰, 李令军, 李金香, 周一鸣, 杨妍妍, 姜磊 (66)
APEC 会议期间北京机动车排放控制效果评估	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 郭津津 (74)
晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析	王燕, 彭林, 李丽娟, 王毓秀, 张腾, 刘海利, 牟玲 (82)
北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究	薛亦峰, 周震, 钟连红, 闫静, 曲松, 黄玉虎, 田贺忠, 潘涛 (88)
长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征	尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 漆燕, 向仁军, 苏艳蓉 (94)
长春城市水体夏秋季温室气体排放特征	温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳 (102)
查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性	李思佳, 宋开山, 赵莹, 穆光熠, 邵田田, 马建行 (112)
不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例	孙平安, 于爽, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼 (123)
大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价	黄允优, 曾燊, 刘守江, 马永红, 胥晓 (132)
西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征	杨帆, 蒋铁锋, 王翠翠, 黄晓楠, 吴芝菱, 陈琳 (141)
合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析	樊慧慧, 李如忠, 裴婷婷, 张瑞钢 (148)
辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征	王维斐, 周俊丽, 裴淑玮, 刘征涛 (156)
水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价	黄廷林, 刘飞, 史建超 (166)
低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响	游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 邓吟, 王定勇 (173)
北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态	王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 张超, 王闯 (180)
紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨	王文东, 张轲, 许洪斌, 刘国旗 (187)
二氧化钛光催化氧化阿散酸	许文泽, 杨春风, 李静, 李建斐, 刘会芳, 胡承志 (193)
紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能	段伦超, 王凤贺, 赵斌, 陈亚君 (198)
氢氧化钡-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用	林建伟, 王虹, 詹艳慧, 陈冬梅 (208)
纳米 TiO ₂ 吸附 HgCl ₂ 水溶液中 Hg(II)	周雄, 张金洋, 王定勇, 覃蔡清, 徐凤, 罗程钟, 杨熹 (220)
好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建	周林军, 刘济宁, 石利利, 冯洁, 徐炎华 (228)
3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性	古文, 周林军, 刘济宁, 陈国松, 石利利, 徐炎华 (240)
Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水	朱松梅, 周振, 顾凌云, 蒋海涛, 任佳慧, 王罗春 (247)
长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源	李静雅, 吴迪, 许芸松, 李向东, 王喜龙, 曾超华, 付晓芳, 刘文新 (253)
直链烷基苯指示城市化过程初步研究	徐特, 曾辉, 倪宏刚 (262)
龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征	刘硕, 吴泉源, 曹学江, 王集宁, 张龙龙, 蔡东全, 周历媛, 刘娜 (270)
水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响	吴杨周, 陈健, 胡正华, 谢燕, 陈书涛, 张雪松, 申双和, 陈曦 (280)
中水浇灌对土壤重金属污染的影响	周益奇, 刘云霞, 傅慧敏 (288)
生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响	安艳, 姬强, 赵世翔, 王旭东 (293)
3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响	彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 曹建兵, 彭清静 (301)
丛枝菌根真菌对镉污染土壤上玉米生长和镉吸收的影响	王芳, 郭伟, 马朋坤, 潘亮, 张君 (309)
珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征	李彬, 吴山, 梁金明, 邓杰帆, 王珂, 梁文立, 曾彩明, 彭四清, 张天彬, 杨国义 (317)
三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响	韦丽丽, 周琼, 谢从新, 王军, 李君 (325)
起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较	靳振江, 曾鸿鹄, 李强, 程亚平, 汤华峰, 李敏, 黄炳富 (335)
序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (342)
铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果	杨婷婷, 朱能武, 芦昱, 吴平霄 (350)
运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究	邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 钟文辉 (359)
通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响	齐鲁, 魏源送, 张俊亚, 赵晨阳, 才兴, 张媛丽, 邵春岩, 李洪枚 (366)
高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 丁文杰, 李琳, 林坚, 刘俊新 (377)
应用 FCM-qPCR 方法定量检测水中常见病原体	王明星, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 杨婷婷, 袁林江 (384)
乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响	娄雪宁, 周丽萍, 宋丹, 杨荣, 龙峰 (391)
废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响	楼子墨, 王卓行, 周晓馨, 傅瑞琪, 刘榆, 徐新华 (397)

Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水

朱松梅¹, 周振^{1*}, 顾凌云¹, 蒋海涛², 任佳懋¹, 王罗春¹

(1. 上海电力学院环境与化学工程学院, 上海 200090; 2. 长江流域水资源保护局上海局, 上海 200120)

摘要: 采用 Fe(II) 活化过硫酸钠 (PS) 技术对工业园区污水处理厂出水进行深度处理, 通过响应曲面法考察了 PS/COD、Fe(II)/PS 和 pH 对 COD 和 TOC 去除率的单独和联合效应. 利用紫外-可见扫描、凝胶色谱及三维荧光等手段表征深度处理前后的有机物特性变化. 结果表明, PS/COD 和 Fe(II)/PS 对 COD 去除影响极显著; 而 PS/COD、Fe(II)/PS 和 pH 对 TOC 去除均有显著影响. PS/COD 和 pH 联合效应对 COD 去除影响显著. 最优工艺条件 PS/COD 比 3.47、Fe(II)/PS 比 3.32、pH 6.5 时, COD 和 TOC 去除率为 50.7% 和 60.6%. Fe(II)-PS 氧化能将大分子有机物转化为小分子, 削减类蛋白质、类富里酸和类腐殖酸的含量.

关键词: 深度处理; 硫酸根自由基; 有机物; 响应面; 优化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0247-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.01.032

Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate

ZHU Song-mei¹, ZHOU Zhen^{1*}, GU Ling-yun¹, JIANG Hai-tao², REN Jia-min¹, WANG Luo-chun¹

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. Yangtze River Basin Water Resource Protection Bureau, Shanghai 200120, China)

Abstract: Fe(II) activated sodium persulfate (PS) technology was used for advanced treatment of effluent from industrial park wastewater treatment plant. Separate and combined effects of PS/COD, Fe(II)/PS and pH on COD and TOC removal were analyzed by the response surface methodology. Variations of organic substances before and after Fe(II)-PS oxidation were characterized by UV-Vis spectrometry, gel chromatography and three-dimensional fluorescence. PS/COD and Fe(II)/PS had significant effect on COD removal, while all the three factors had significant effect on TOC removal. The combined effect of PS/COD and pH had significant effect on COD removal. COD and TOC removal efficiencies reached 50.7% and 60.6% under optimized conditions of PS/COD 3.47, Fe(II)/PS 3.32 and pH 6.5. Fe(II)-PS oxidation converted macromolecular organic substances to small ones, and reduced contents of protein-, humic-and fulvic-like substances.

Key words: advanced treatment; sulfate radical; organic substances; response surface; optimization

工业园区是一个承受高密度经济活动和高强度资源消耗的特定区域,其污水排放对周边水环境造成了严重污染^[1]. 工业园区污水成分复杂、难生物降解和毒性物质含量较多,利用传统生物技术对其处理后通常难以满足排放标准^[2,3],因此需对其进行深度处理. 常用的深度处理技术包括 Fenton^[4]、臭氧氧化^[2]、光催化氧化^[5]及过硫酸盐氧化^[6]等.

过硫酸钠 (PS) 易活化产生强氧化性的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[7]. 与其它氧化剂相比,PS 常温下呈固态,容易储存和运输,适用 pH 广泛 (约 2.5~11),具有高稳定性、高水溶性、价格低廉等优点^[8]. 许多研究者采用 Fe(II) 活化 PS 去除水中难降解有机物,均取得了较好效果^[6,9~12].

本研究采用 Fe(II) 活化 PS 的高级氧化技术对太仓某工业园区污水处理厂出水进行深度处理,分

析了 PS 投加量、Fe(II)/PS 及 pH 对出水化学需氧量 (COD) 和总有机碳 (TOC) 去除效果的影响. 利用响应面法 (RSM) 研究了各因素的交互作用,寻求最佳工艺条件,并利用指纹图谱手段表征有机物特性,以为污水处理厂出水高级氧化技术提高处理效率、降低运行成本和明确反应机制提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品来源

水样来自太仓某工业园区污水处理厂出水,该厂设计水量为 $20\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,进水生活污水仅占

收稿日期: 2015-07-02; 修订日期: 2015-08-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2012AA063403)

作者简介: 朱松梅 (1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理技术, E-mail: 457910609@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouzhen@shiep.edu.cn

30%,其余为医药、石油、化工、印染等企业的工业废水. 本研究所用出水水质指标为: pH 7.80, COD $90.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, BOD_5 $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC $42.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮 $3.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TN $29.28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TP $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 实验过程

单因素实验: 取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中, 置于空气浴恒温振荡器 (TS-200B, 上海), 依次迅速加入 PS 和七水硫酸亚铁, 在转速为 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下振荡 2 h, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 测定滤液 COD 和 TOC.

在 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS} = 2.0$, pH = 7.80 的条件下, 改变 PS/COD 分别为 0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 和 5.0, 分析 PS 投加量对 COD 和 TOC 去除的影响. 在 $\text{PS}/\text{COD} = 3.0$ (PS 浓度 $270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), pH = 7.80 条件下, 改变 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 4.0, 研究 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 对 COD 和 TOC 去除的影响. 在 $\text{PS} = 270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{II}) = 540 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察 pH 为 5.0、6.0、6.5、7.0、7.5 和 8.5 条件下的 COD 和 TOC 去除效果.

多因素复合实验: 根据单因素实验结果, 选择 COD 和 TOC 去除率变化显著的范围, 按照 3 因素 3 水平采用 Box-Behnken 模型设计实验. 3 因素为 PS/COD (A: 0.5 ~ 4.0)、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ (B: 2 ~ 4) 和 pH (C: 6.5 ~ 8.5), 响应值为 COD ($Y_1\%$) 和 TOC ($Y_2\%$) 去除率. 各因素设定 3 水平, -1 和 1 对应因素范围上下限, 0 则为中心点. 试验采用 Design Expert 8.0 软件设计, 优化实验共需 17 组.

1.3 水质参数分析测定

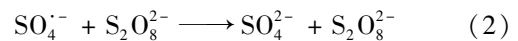
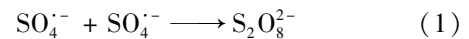
pH 值采用 HQ30d pH 计 (Hach, 美国) 测定; COD 采用重铬酸钾法测定; TOC 采用 Multi N/C 3100 (Analytikjena, 德国) 测定; 分子量采用 1260 型凝胶色谱仪 (Agilent, 美国) 测定; UV-Vis 光谱采用 UV-2600 分光光度计 (Shimadzu, 日本) 测定; 三维荧光光谱采用 RF-5301 型荧光光度计 (Shimadzu, 日本) 测定.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验分析

由图 1(a) 知, COD 和 TOC 去除率随 PS/COD 的增加呈先升后降的趋势. 在 PS/COD 为 3.0 时, COD 和 TOC 去除率达最高值 33.2% 和 45.0%. PS/COD 大于 3.0 后去除率下降是因为 PS 浓度过高时, 瞬间产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会彼此反应湮灭 [式

(1)]^[13], 或与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应消耗 [式(2)]^[14].



催化剂是化学反应的重要控制因素^[3]. 图 1(b) 考察了 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 对 COD 和 TOC 去除率的影响. 从中可知, 当 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 由 1.0 增加到 3.0 时, COD 和 TOC 去除率呈上升趋势; $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 继续上升至 4.0 时, 去除率反而有所下降. 这是因为过量 $\text{Fe}(\text{II})$ 会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(3)], 使其不能有效攻击污染物^[15].

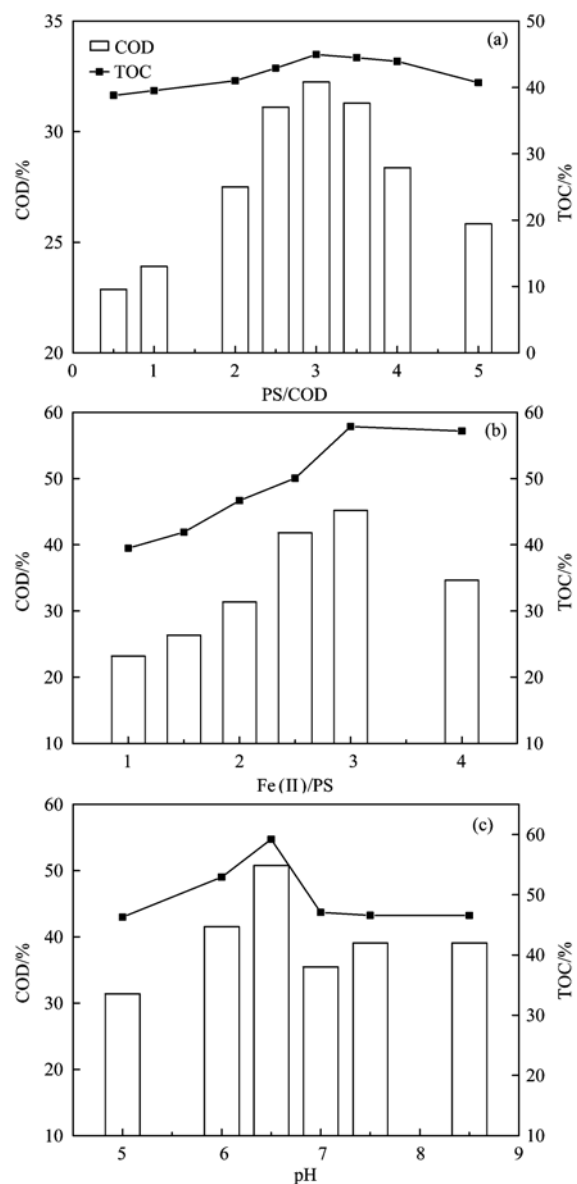
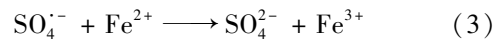
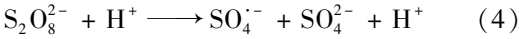


图 1 PS/COD、 $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ 和 pH 对 COD 和 TOC 去除效果的影响

Fig. 1 Effects of PS/COD, $\text{Fe}(\text{II})/\text{PS}$ and pH on the removal efficiencies of COD and TOC

由图 1(c)可知,在 pH 为 6.5 时,COD 和 TOC 去除率最高,分别为 50.8% 和 59.2%。升高或降低 pH 均会降低去除率。这是由于酸性条件下 H^+ 催化 PS[式(4)]增加了 $SO_4^{\cdot-}$ 产生量^[16],提高了降解效果。而碱性条件下, OH^- 会捕捉 $SO_4^{\cdot-}$ 生成羟基自由基[式(5)],抑制有机物降解。此外,Fe(II)在碱性条件下会转化为不具有催化能力的 $Fe(OH)_3$ 沉淀,降低 $SO_4^{\cdot-}$ 产生量^[15]。



2.2 RSM 优化Fe(II)活化 PS 降解水中有机物

采用 Box-Behnken 模型对实验结果进行二次多项式拟合,可得 $Y_1\%$ 和 $Y_2\%$ 的方程[式(6)、(7)]。模型方差分析如表 1 所示。

$$\begin{aligned} Y_1\% &= 51.06 + 4.92A + 4.60B - 1.66C \\ &\quad + 0.40AB - 2.97AC + 3.00BC \\ &\quad - 10.56A^2 - 5.08B^2 - 2.85C^2 \quad (6) \\ Y_2\% &= 50.47 + 2.18A + 3.22B - 4.19C \end{aligned}$$

表 1 回归方程方差分析及其系数的显著性检验¹⁾

Table 1 Analysis of variance for the fitted quadratic model and significance test of its regression coefficients											
项目	自由度	Y_1 (COD 去除率/%)					Y_2 (TOC 去除率/%)				
		平方和	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性	平方和	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	9.00	1 120.2	124.5	20.7	0.000 3	**	336.7	37.4	11.4	0.002 1	**
A: PS/COD	1	193.9	193.9	32.3	0.000 7	**	38.2	38.2	11.6	0.011 3	*
B: Fe(II)/PS	1	169.6	169.6	28.3	0.001 1	**	82.8	82.8	25.2	0.001 5	**
C: pH	1	22.1	22.1	3.7	0.096 3		140.5	140.5	42.8	0.000 3	**
AB	1	0.6	0.6	0.1	0.755 6		1.9	1.9	0.6	0.468 7	
AC	1	35.4	35.4	5.9	0.045 6	*	1.7	1.7	0.5	0.494 5	
BC	1	35.9	35.9	6.0	0.044 4	*	13.3	13.3	4.0	0.084 1	
A^2	1	469.9	469.9	78.3	<0.000 1	**	28.9	28.9	8.8	0.020 9	*
B^2	1	108.6	108.6	18.1	0.003 8	**	2.7	2.7	0.8	0.396 1	
C^2	1	34.3	34.3	5.7	0.048 1	*	25.4	25.4	7.7	0.027 3	*
残差	7	42.0	6.3				22.98	3.28			
失拟	3	18.8	6.3	1.1	0.451 5		10.08	3.36	1.04	0.465 1	
纯误差	4	23.2	5.8				12.90.5	3.23			
总偏差	16	1162.2					359.71				

1) ** 表示 $P < 0.01$ 极显著差异; * 表示 $P < 0.05$ 显著差异

由图 2 知, Y_1 随 PS/COD 的增加先升后降,与单因素结果相吻合; Y_1 变化速率显示 PS/COD 比主效应大于 Fe(II)/PS 和 pH,与统计结果相符; Y_1 随 Fe(II)/PS 的增加先升后降,且 Fe(II)/P 比主效应大于 pH。PS/COD 2.3 ~ 3.4、Fe(II)/PS 2.8 ~ 3.6 和 pH 6.5 ~ 7.5 时,PS 对 COD 去除率较高。

由图 2 知, Y_2 随 PS/COD 的增加先降后升;低 PS/COD 和高 Fe(II)/PS 亦可提升 Y_2 ,这是因为 Fe(II)/PS 和 pH 主效应大于 PS/COD,与统计结果相符;当 pH 小于 7.0 时, Y_2 较高,且随

$$\begin{aligned} &+ 0.69AB + 0.65AC + 1.82BC + 2.62A^2 \\ &- 0.80B^2 + 2.45C^2 \quad (7) \end{aligned}$$

拟合方程(6)、(7)回归系数 R^2 分别为 0.963 9 和 0.936 1,表明预测值与实测值相关性较好;修正后 R^2 分别为 0.971 4 和 0.854 0,表明响应面的 97.14% 和 85.40% 是由于所选变量引起,可以利用该回归方程确定最佳工艺。

由表 1 知,本实验所选模型不同处理间差异极显著($P < 0.01$),说明该实验方法是可靠的。式(6)中 Y_1 模型 AC 交互作用项系数为负数,说明 PS/COD 和 pH 间为拮抗作用;各因素均方值大小可判断 3 因素对 Y_1 的影响顺序为 PS/COD > Fe(II)/PS > pH,对 Y_2 为 pH > Fe(II)/PS > PS/COD。

由表 1 中回归系数的显著性检验知,A、B 对 Y_1 的线性效应极显著;B、C 对 Y_2 的线性效应极显著,A 对 Y_2 的线性效应显著。AC 和 BC 交互作用对 Y_1 线性效应显著。 A^2 、 B^2 对 Y_1 曲面效应极显著; A^2 、 C^2 对 Y_2 曲面效应显著。

Fe(II)/PS 增加缓慢增加;当 pH 大于 7.0 时, Y_2 随 Fe(II)/PS 增加上升速度较快。当 PS/COD 2.25,高 Fe(II)/PS 条件下, Y_2 随 pH 增加先降后升,这可能是由于一部分 Fe(II)消耗 OH^- 使溶液 pH 下降,降低了 pH 和 Fe(II)/PS,导致 Y_2 有所提高。

2.3 Fe(II)活化 PS 优化模型及验证

根据“优先/联合”优化模式^[17,18],结合 Box-Behnken 模型分析结果,优化的操作参数为 PS/COD 3.47、Fe(II)/PS 3.32、pH 6.5,该条件下 Y_1 和 Y_2

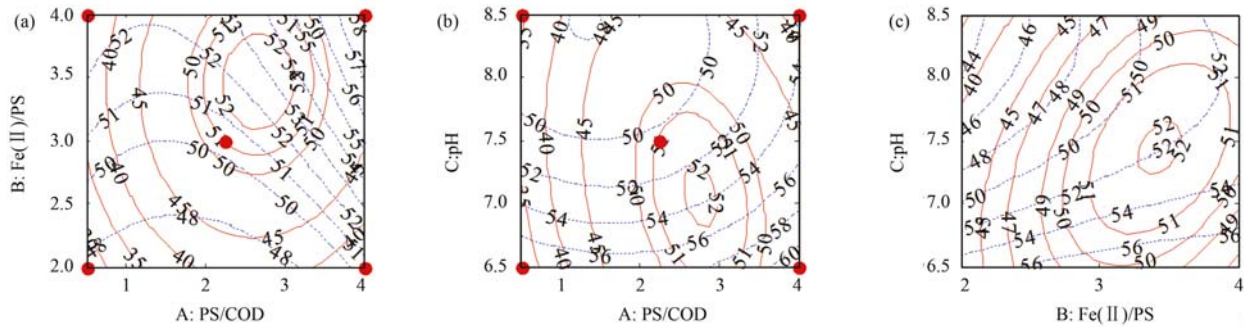


图2 COD 和 TOC 去除率模型方程等高线

Fig. 2 Contour plots for combined effects on COD and TOC removal efficiencies

分别为 50.7% 和 60.6%, 出水 COD 和 TOC 降至 41.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 17.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 表 2 实验与预测结果间误差较小 ($<5\%$), 说明模型可信度较高. 比较工

况 1 和 3 知, 减小 PS/COD Y_1 和 Y_2 均下降, 且其对 Y_1 的影响大于 Y_2 ; 而对比工况 2 和 3 知, pH 对 Y_2 的影响大于 Y_1 , 与统计结果相符.

表 2 “优先/联合”优化模式的验证结果

Table 2 Verification results of the “priority/combination” model

工况	操作条件			模拟结果/%		实验结果/%	
	PS/COD	Fe(II)/PS	pH	COD	TOC	COD	TOC
1	2.00	3.32	6.5	48.5	57.3	47.5	58.7
2	3.47	3.32	7.5	50.4	54.4	51.0	53.4
3	3.47	3.32	6.5	50.3	60.0	50.7	60.6

2.4 Fe(II)-PS 降解产物的光谱学分析

2.4.1 紫外-可见及分子量分布的分析

UV-Vis 光谱能够反映分子结构中发色团和助色团的特征, 也能表征物质的芳香性等特性^[19]. 由图 3(a) 可知, 不同工况的水样呈相似波形, $\lambda > 450$ nm 时, 吸光度趋近于零; 在 210 nm 附近有明显的吸收峰, 表明组分中含有单环芳香族或共轭双键类化合物. E_{254}/E_{365} 能够反映溶解性有机物 (DOM) 分子大小的比例, 比值越大, 水样中小分子比例越高^[20]. E_{300}/E_{400} 的比值越大, 腐殖质的腐殖化程度越低^[21]. 275 ~ 295 nm 与 350 ~ 400 nm 波段斜率之比 (S_R) 可用于表征 DOM 的结构变化, S_R 值越高, DOM 分子量越低, 表明 DOM 被微生物降解的反应活性降低^[22]. 由表 3 可知, PS 处理后出水 E_{254}/E_{365} 和 E_{300}/E_{400} 比原水大得多, 说明 PS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够攻击芳环或双键, 通过开环或断键等将大分子有机物打碎成小分子^[2]. 且最优工况 3 腐殖化程度最低. RSM 优化后的 S_R 值明显高于原水, 说明优化后大分子含量降低, 小分子物质所占比例明显升高, 与 E_{254}/E_{365} 结果相一致.

从图 3(b) 可知, PS 氧化后 DOM 相对分子质量有减小的趋势. 最优工况 3 中高于 1.0×10^8 的物质所占比例由 44.2% 降至 3.0%, $2.5 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$ 所占比例由 19.0% 降至 1.7%. 低于 3.0×10^6 的小

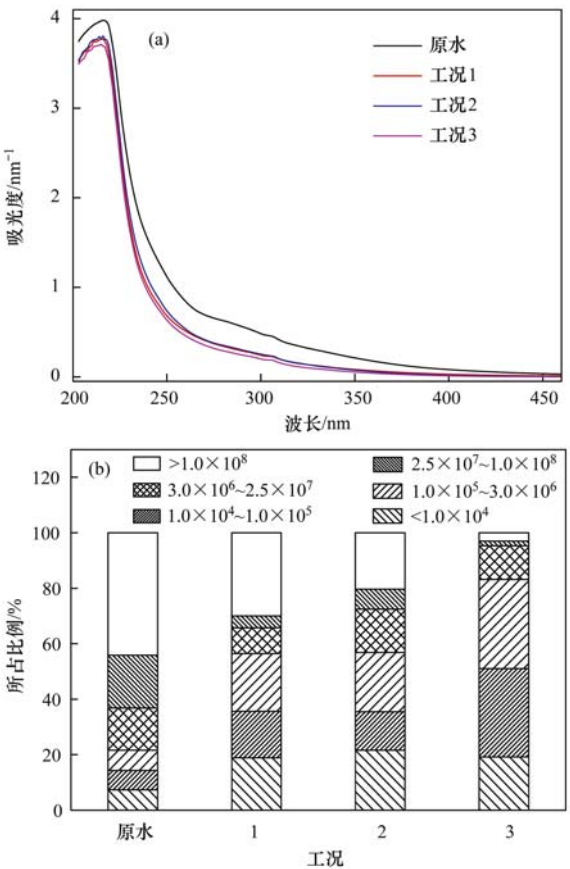


图3 Fe(II)-PS 氧化前后的 UV-Vis 光谱与分子量分布

Fig. 3 UV-Vis spectra and molecular weight distribution of effluent before and after Fe(II)-PS treatment

分子所占比例排序为工况 3 > 2 > 1, 与 E_{254}/E_{365} 及 S_R 的结果相符. 这说明减少 PS 投加量和改变 pH 均会恶化降解效果, 也说明 PS 对 Y_1 的影响大于 pH.

表 3 Fe(II)-PS 处理前后出水的 UV-Vis 吸收值
Table 3 UV-Vis absorbance of effluent before
and after Fe(II)-PS treatment

编号	UV_{254}	E_{254}/E_{365}	E_{300}/E_{400}	S_R
原水	1.071	6.17	6.01	2.92
工况 1	0.553	9.70	8.18	4.90
工况 2	0.584	12.43	13.22	5.20
工况 3	0.501	15.66	18.90	5.50

2.4.2 三维荧光分析

Fe(II)-PS 处理前后出水的三维荧光光谱和荧光强度(FI)削减率如图 4 和表 4 所示. 各水样均有 A、B、C、D 共 4 个峰, 位置分别为 280/(310 ~

320)、(235 ~ 240)/(335 ~ 340)、(245 ~ 250)/(405 ~ 425)和(250 ~ 255)/(445 ~ 455) nm, 代表色氨酸类蛋白质、芳香族类蛋白质、类腐殖酸及类富里酸类物质^[23]. 从荧光峰位置看, PS 氧化后 B 峰蓝移 5 ~ 15 nm, 这是因为 PS 氧化使稠环芳烃分解为小分子, 芳香环和共轭基团数量减少, 羰基、羟基和胺基等官能团消失^[24]. 由表 4 可知, 经 PS 氧化后各峰 FI 均有所削减. 与污水中易生物降解组分密切相关的 A 峰^[24] FI 削减率较低. 改变 PS 对荧光峰 B、C 和 D 的削减率影响大于 pH. 优化工况 3 各峰 FI 的削减率最高, 这与 COD 和 TOC 去除效果一致. Lee 等^[25]研究也发现废水 COD、TOC 与 FI 具有良好的线性关系. PS 氧化后 A/B 升高, 意味着出水中易降解组分增加, 小分子物质所占比例提高, 与 UV-Vis 光谱和分子量分布结果相吻合.

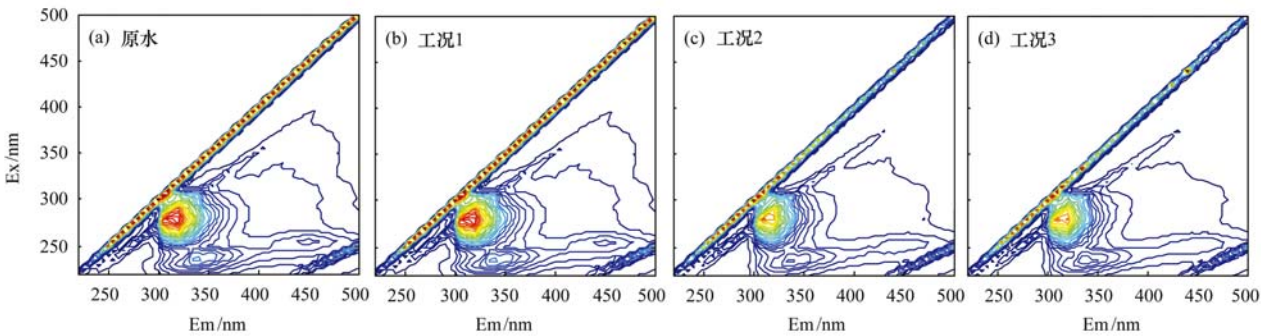


图 4 Fe(II)-PS 深度处理前后出水的三维荧光光谱

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of effluent before and after Fe(II)-PS treatment

表 4 Fe(II)-PS 处理前后的 FI 削减率

Table 4 FI Reduction before and after Fe(II)-PS treatment

编号	A%	B%	C%	D%	A/B
原水	0	0	0	0	2.79
工况 1	11.7	17.9	21.7	18.9	3.00
工况 2	10.0	22.7	24.2	25.1	3.25
工况 3	14.4	30.1	34.4	26.6	3.42

3 结论

(1) 采用 RSM 模型优化 Fe(II)-PS 体系, 确定各操作条件对 COD 和 TOC 去除率影响的贡献大小为 PS/COD > Fe(II)/PS > pH 和 pH > Fe(II)/PS > PS/COD.

(2) RSM 优化后的最佳工艺条件为 PS/COD 为 3.47、 Fe^{2+} /PS 为 3.32、pH 6.5, COD 和 TOC 分别降至 $41.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $17.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

(3) PS 氧化能将大分子有机物转化为小分子, 削减类蛋白质、类富里酸和类腐殖酸等荧光类物质

的含量, 并改变其分子结构.

参考文献:

[1] Kang P, Xu L Y. Water environmental carrying capacity assessment of an industrial park [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, **13**: 879-889.
[2] 郑晓英, 王俭龙, 李鑫玮, 等. 臭氧氧化深度处理二级处理出水的研究 [J]. 中国环境科学, 2014, **34**(5): 1159-1165.
[3] Liu Z N, Zhang K K, Liu Y M. Experimental research on oxidation of phenol by activated persulfate [J]. Journal of Coal Science Engineering, 2013, **19**(4): 560-565.
[4] Feng F, Xu Z L, Li X H, et al. Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(11): 1657-1665.
[5] de Brito-Pelegri N N, de Tarso Ferreira Sales P, Pelegri R T. Photochemical treatment of industrial textile effluent containing reactive dyes [J]. Environmental Technology Reviews, 2007, **28**(3): 321-328.
[6] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, et al. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and

- products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(3): 1010-1015.
- [7] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [8] 陈晓暘, 王卫平, 朱凤香, 等. UV/K₂S₂O₈ 降解偶氮染料 AO7 的研究: 动力学及反应途径[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1533-1537.
- [9] Jiang X X, Wu Y L, Wang P. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous iron[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(7): 4947-4953.
- [10] 赵进英, 张耀斌, 全燮, 等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1233-1238.
- [11] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [12] Marchesi M, Aravena R, Sra K S, *et al.* Carbon isotope fractionation of chlorinated ethenes during oxidation by Fe²⁺ activated persulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **433**: 318-322.
- [13] Yang S Y, Wang P, Yang X, *et al.* Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 552-558.
- [14] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(11): 5558-5562.
- [15] 王晨曦, 万金泉, 马邕文, 等. 基于不同催化体系的高级氧化技术深度处理造纸废水的研究[J]. *造纸科学与技术*, 2014, **33**(5): 96-99.
- [16] Lee Y C, Lo S L, Kuo J, *et al.* Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20-40°C[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **198-199**: 27-32.
- [17] 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 等. 响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4376-4385.
- [18] 周振, 胡大龙, 乔卫敏, 等. 聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2249-2254.
- [19] 杨赛, 周启星, 华涛. 市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 633-642.
- [20] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **337**(2): 133-149.
- [21] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质(DOM)的紫外-可见光谱特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 933-941.
- [22] Xiao Y H, Sara-Aho T, Hartikainen H, *et al.* Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter[J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, **58**(2): 653-662.
- [23] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [24] 唐书娟, 王志伟, 吴志超, 等. 膜-生物反应器中溶解性有机物的三维荧光分析[J]. *中国环境科学*, 2009, **29**(3): 290-295.
- [25] Lee S, Ahn K H. Monitoring of COD as an organic indicator in waster and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization[J]. *Water Science and Technology*, 2004, **50**(8): 57-63.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou	 HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games	 ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China	 SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shao-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir	HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	 YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings	 PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China	 LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland	 JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行