

环境科学

(HUANJING KEXUE)

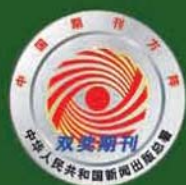
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

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

2015 年北京市两次红色预警期间 PM _{2.5} 浓度特征	
..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)	
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 PM _{2.5} 变化特征对气象因素的响应	张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析	李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)
南京北郊冬季 PM _{2.5} 中芳香酸的测定及来源解析	张亚飞, 马嫣, 仝鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响	孔亚文, 盛立芳, 刘骞, 李秀镇 (2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价	杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)
重庆地区大气场降水氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系	温艳茹, 王建力 (2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析	
..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)	
河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例	
..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)	
亚热带典型岩溶流水气界面 CO ₂ 交换通量变化过程及其环境影响	李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)	
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征: 荧光光谱	
..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)	
华东地区某水源水中 13 种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价	
..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)	
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平	张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险	昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征	何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)
岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性	孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)
降水对泃河水质和水体微生物的影响	卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应	王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究	景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邵义萍, 樊静静 (2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响	蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)
活性炭负载 Co ₃ O ₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G	王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学	张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素	邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究	
..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)	
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究	陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估	刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究	鲍林林, 陈婉秋 (2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究	李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析	
..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)	
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究	汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合	程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性	颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 SLWX ₂ 的筛选及脱氮特性	成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)
焦化废水活性污泥中降解硫化物细菌种群多样性分析	徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应	戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)
磷脂脂肪酸 (PLFA) 法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构	左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应	赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)
三峡库区消落带 N ₂ O 排放及其影响因素	李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N ₂ O 排放研究	高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征	易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀兰, 木志坚 (2738)
藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析	罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析	宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响	丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)
减磷施肥有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应	韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律	
..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)	
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较	
..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)	
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制	商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe ₂ O ₃ 及其 NH ₃ -SCR 活性探究	徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)
《环境科学》征订启事 (2569) 《环境科学》征稿简则 (2576) 信息 (2744, 2769, 2790)	

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究

李祥^{1,2}, 马航^{1,2}, 黄勇^{1,2}, 朱亮^{1,2}, 杨朋兵^{1,2}, 朱强^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技学院环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 在异养反硝化反应器中添加单质硫, 实现硫自养与异养反硝化联合处理 NO_3^- 废水, 探讨异养和硫自养反硝化协同过程中的 pH 恒定及污泥减量化的特性. 结果表明, 硫自养反硝化菌在异养反硝化反应器内能够实现快速生长. 经过 65d 的运行, 控制进水 TOC/N 为 0.65~0.75 时, 协同反硝化在无额外碱添加的情况下, 厌氧反硝化产生的碱度满足自养反硝化的需求; 运行至 116d 时, 协同反硝化的总氮去除率为 85% 以上, 脱氮效能稳定在 $2.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 通过与完全异养反硝化相比, 协同反硝化的污泥产量仅为完全异养反硝化的 60%, 极大地降低了污泥产量. 但是利用协同自养反硝化处理高浓度 NO_3^- -N 废水时, 存在 NO_2^- -N 累积的现象, 即使是最终稳定期也有 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 需进行深度处理.

关键词: 异养反硝化; 自养反硝化; 协同; pH 恒定; 污泥减量化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2646-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.030

Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water

LI Xiang^{1,2}, MA Hang^{1,2}, HUANG Yong^{1,2}, ZHU Liang^{1,2}, YANG Peng-bing^{1,2}, ZHU Qiang^{1,2}

(1. School of Environment Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

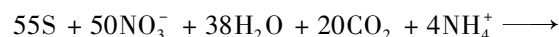
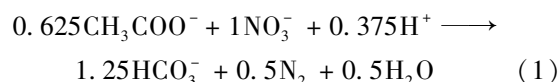
Abstract: A combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for NO_3^- -N wastewater treatment was started up by adding elemental sulfur in the heterotrophic denitrifying reactor, and the characteristics of pH constant and sludge reduction were studied. The results showed that the sulfur autotrophic denitrification bacteria in heterotrophic denitrifying reactor could achieve rapid growth. After running for 65d, TOC/N was controlled between 0.65 and 0.75, and the combined denitrification process did not require external alkalinity supplementation as the alkalinity need of autotrophic denitrifiers was supplemented by the heterotrophic denitrifiers. After running for 116d, the total nitrogen removal rate reached above 85%, and the denitrification efficiency was kept steady at $2.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. Compared to heterotrophic denitrification, the sludge production was greatly reduced, which was only 60% of that produced in combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification reactor. NO_2^- -N accumulated by using collaborative denitrification treatment of high concentration of NO_3^- -N wastewater, the concentration reached $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ even at the eventual plateau stage, which would require deep processing.

Key words: heterotrophic denitrification; autotrophic denitrification; coordination; pH balance; sludge reduction

随着工业化程度的加快, 地下水及地表水的污染逐步加剧. NO_3^- 作为一种水体污染物, 广泛存在于地表水和地下水中. 目前部分地区的地下水中 NO_3^- -N 浓度已经达到 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右^[1-3], 严重威胁到人类的健康. 随着对工业废水总氮排放要求的提高, 废水中 NO_3^- -N 的去除逐步受到研究者的关注. 当前 NO_3^- 的去除方法一般为生物反硝化法^[4]、离子膜交换法^[5]和反渗透法^[6]等.

生物反硝化一直被认为是最经济有效的脱氮方式. 但是反硝化过程中需要有机物作为反硝化碳源^[7], 同时存在碱度产量和污泥产量高的缺陷^[8] [如计量式(1)]. 将其运用于高浓度 NO_3^- -N 废水时, 这些问题尤为突出. 针对异养反硝化过程中存在的问题, 很多研究者探索自养反硝化途径, 其中以单质硫作为电子受体的硫自养反硝化 [如计量式

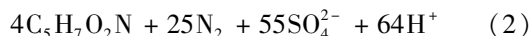
(2)] 因操作简便受到研究者的青睐, 并将其运用于低 NO_3^- 浓度的地下水处理^[9,10]. 与异养反硝化相比, 处理成本与污泥产量大幅降低, 还减少温室气体的排放. 但是硫自养反硝化过程也存在需要大量碱维持反硝化系统的 pH 平衡以及产生 NO_3^- 污染物的缺陷.



收稿日期: 2016-01-30; 修订日期: 2016-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478284, 51408387); 江苏省研究生创新基金项目(CXLX14_1289); 江苏省特色优势学科二期立项项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目; 2015 年江苏省大学生创新实践训练计划项目(201510332029Y)

作者简介: 李祥(1984~), 男, 硕士, 实验师, 主要研究方向为废水脱氮处理理论及工艺, E-mail: lixiang@mail.usts.edu.cn



为了解决异养反硝化和硫自养反硝化过程中存在的上述问题,研究者将其放置在两个区域,实现异养反硝化与硫自养联合反硝化的联合(协同反硝化)^[11~13]. 其优势在于:①异养反硝化产生的碱和硫自养反硝化产生的酸实现酸碱互补;②可降低异养反硝化过程中污泥的产量;③可降低自养反硝化过程中 SO_4^{2-} 的产量. 目前一般将其运用于低浓度 NO_3^- -N 废水的处理(NO_3^- -N 浓度小于 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 而对于高浓度 NO_3^- -N 废水,协同反硝化的特性如何,会出现哪些问题,能否运用于诸如养殖、化工等行业的高浓度 NO_3^- -N 废水处理的研究较少.

为此,本文利用已经启动成功的异养反硝化反应器添加单质硫培养硫自养反硝化,实现协同反硝化处理高浓度 NO_3^- -N 废水的研究,探讨协同处理过程中维持 pH 环境稳定和污泥减量化的控制参数以及启动特性,以期高浓度 NO_3^- -N 地下水乃至地表水的处理提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

反应装置为柱状由有机玻璃制成,如图 1 所示,有效体积 2 L. 反应器配有搅拌及三相分离装置,搅拌速度 $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. 进水方式为连续流,进水流量由兰格蠕动泵控制,水力停留时间控制在 2.1 h. 温度随季节性变化($25 \sim 35^\circ\text{C}$).

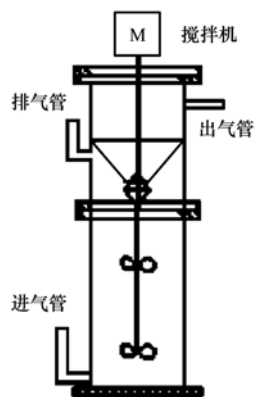


图 1 反硝化反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the denitrification reactor

1.2 接种污泥

反应器最初接种污泥取自 UASB 反应器的厌氧颗粒污泥,粒径 $1 \sim 2 \text{ mm}$,污泥性状较好,MLVSS/MLSS: 0.78,接种量 300 g (湿重). 在添加单质硫前,反应器异养反硝化的总氮去除率为 98%,总氮去除速率为 $1.4 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$.

1.3 废水水质特征

废水主要组成($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): 单质硫(粒径 $2 \sim 3 \text{ mm}$), $1\,300 \sim 1\,800 \text{ KNO}_3$, $400 \sim 690 \text{ CH}_3\text{COONa}$, $27 \text{ KH}_2\text{PO}_4$, $20 \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 以及微量元素 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 微量元素组成($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): $5\,000 \text{ EDTA}$, $5\,000 \text{ MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\,000 \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $50 \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $40 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ H}_3\text{BO}_3$, $20 (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 10 CuSO_4 , 3 ZnSO_4 . 整个反应过程没有添加碳酸氢盐作为 pH 的缓冲剂.

1.4 分析项目与方法

指标测定方法均按照文献[14]. NO_3^- -N、 NO_2^- -N 采用离子色谱法测定; TOC 采用 Multi N/C3100 TOC 仪测定; pH 采用 PHS-3TC pH 计测定; 悬浮质 SS、挥发性悬浮质 VSS 采用重量法; 污泥体积采用 100 mL 量筒.

1.5 实验方法

协同反硝化反应器的启动: 采用连续流异养反硝化反应器,投加充足的单质硫颗粒,给予适宜的温度环境,启动反应器. 随着硫自养反硝化菌的增长,逐步降低进水有机物浓度,提升进水 pH 值. 探讨通过控制进水 TOC/N 方式控制异养反硝化与硫自养反硝化的比例,从而实现在无需 pH 缓冲剂的条件下协同反硝化反应器内 pH 值稳定. 通过进出水 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 和 TOC 的测定,分析反应器内自养与异养反硝化的效能.

异养与协同反硝化的污泥产量: 利用两个 100 mL 序批式反应器(SBR),接种等体积的污泥, SBR1 接种异养反硝化污泥, SBR2 接种上述实验中已经驯化好的协同反硝化污泥. 所有 SBR 每次进出水 80 mL , 进水 NO_3^- -N 浓度 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SBR1 给予充足的有机物, SBR2 给予部分有机物和单质硫. 依据脱氮效能的变化将 SBR1 和 SBR2 的水力停留时间分别控制在 3 d 和 5 d. 该过程进行 2 次平行实验. 通过进出水水质变化及污泥体积的变化评价完全异养反硝化、协同反硝化反应污泥产量的变化.

2 结果与分析

2.1 协同反硝化反应器的启动及水质变化

设定进水 NO_3^- -N 浓度 $210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,并向水中添加单质硫 10 g ,初期设定进水有机物浓度(以 TOC 计) $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右(TOC/N 比值 0.86),而后逐步降低进水 TOC/N 比值,出水水质变化如图 2 所示. 经过 54 d 的运行,进水 TOC/N 比值下降到 0.3 左右(此时 NO_3^- -N 浓度 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右). 在保持

出水 pH 值维持在 7.5 左右的情况下,进水 pH 值由最初的 5.05 上升到 7.5 左右. 此时出水 NO_3^- -N 大幅降低,由初期的 $74.43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 逐步下降并稳定在 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右[图 2(a)]. 同时出水 SO_4^{2-} -S 的浓度开始逐步升高,最高达到 $104.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 而出水有机物基本被消耗殆尽,未检测出有机物的存在[图 2(b)]. 说明有机物作为电子供体的竞争性要明显强于单质硫,伴随着有机物的耗尽,硫自养反硝化菌逐步增长. 但是在反应器运行的 0~55 d 内一直出现 NO_2^- -N 积累,最高上升到 $73.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 付昆明等^[15]研究表明,在异养反硝化过程中高浓度的 NO_3^- 易抑制亚硝酸盐还原酶的活性,导致硝酸盐还原速率大于亚硝酸盐还原速率. Sahinkaya 等^[16]研究表明随着 NO_3^- -N 浓度的提高, NO_2^- -N 也会积累,并且在较长时间内难以降低. 因此本实验中出现的 NO_2^- -N 可能是进水 NO_3^- -N 过高所致.

虽然此时进出水 pH 值基本恒定,但是考虑到后期在无有机物的情况下,剩余 NO_3^- -N 完全自养反硝化会使得出水 pH 值继续下降. 于是在反应器运行的 55 d 提高进水有机物浓度,将进水 C/N 比值上

升到 0.65~0.75 左右. 随着硫自养反硝化反应的逐步增强,进水的 pH 值上升至 7.8 左右. 当反应器运行至 65 d 时,进水 pH 值稳定在 7.5 左右,出水 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 分别下降到 $5.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, SO_4^{2-} -S 上升到 $136.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此时出水 pH 值仍稳定在 7.7 左右. 说明此时完全实现了异养与自养联合反硝化,并实现两个反应的酸碱互补,使进出水的 pH 值稳定.

为了进一步验证控制进水 TOC/N 比能否在氮浓度提升过程中实现酸碱互补,在反应器运行的 66 d,提高进水 NO_3^- -N 浓度 200~250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 进水 TOC/N 稳定在 0.65~0.75 之间,此时出水 NO_3^- -N 有所波动,但很快稳定在 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内. 而 NO_2^- -N 的积累速度在 NO_3^- -N 提高初期也出现快速上升,最高达到 $79.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,随后逐步下降. 出水 SO_4^{2-} -S 浓度最高达到 $255.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在此期间(66~124 d)进出水 pH 值基本处于平衡状态. 说明只要将进水的 TOC/N 控制在一定的范围内,可实现异养反硝化与自养反硝化在反应器内酸碱互补,减少单一反硝化过程中酸碱的投加量.

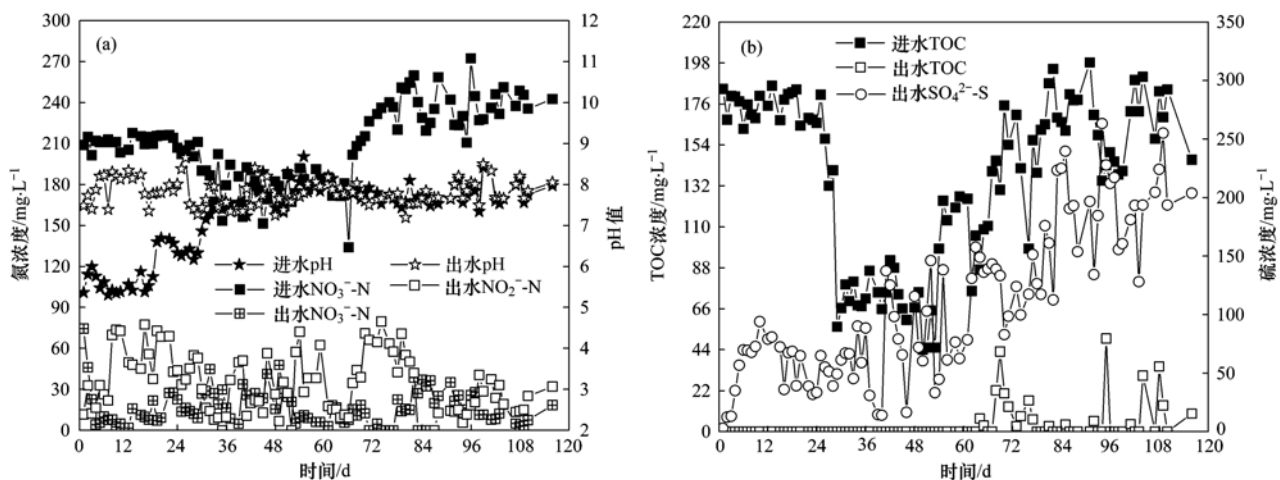


图2 协同反硝化反应器进出水水质变化

Fig. 2 Water quality variations of influent and effluent for the combined denitrification reactor

2.2 协同反硝化过程中各自效能变化及与进出水 pH 差值的关系

由于所采用的是稳定运行的异养反硝化反应器,因反硝化过程产生大量碱度,为了保证反应器内 pH 值满足微生物生长的要求,所以进水 pH 值维持在 5 左右[图 2(a)]. 随着硫自养反硝化菌的快速生长,需要不断提高进水 pH 值来满足反应器内微生物的生长需求. 当反应器运行至 65 d,在没有添加碳酸氢盐维持反应 pH 平衡的条件下,进出水 pH

值差异由最高 2.88 逐步缩小到 ± 0.1 以内,并且在随后 NO_3^- -N 浓度的提高过程中基本保持在 ± 0.15 的范围内波动[图 3(a)],说明异养反硝化产生的碱度可完全被硫自养反硝化利用,避免了单独反应时酸碱的添加.

依据计量方程(1)和(2)所示,自养反硝化 1 mg NO_3^- -N 需要消耗 4.57 mg 碱度(以 CaCO_3 计),而异养反硝化 1 mg NO_3^- -N 会产生 3.57 mg , 因此为了维持协同反硝化体系的 pH 平衡,理论

上自养反硝化的脱氮速率要占到 44% 左右. Lee 等^[17]在研究协同反硝化过程中发现若用甲醇或葡萄糖作为异养反硝化碳源时, 分别需要 60% 和 70% 的贡献比例才能实现体系内的酸碱平衡. 而

本实验采用乙酸作为反硝化的电子供体, 由线性拟合方程可知需要反硝化的贡献率要在 48.6% (C/N 比控制在 0.6 ~ 0.8 之间) 可实现酸碱平衡, 略高于理论量.

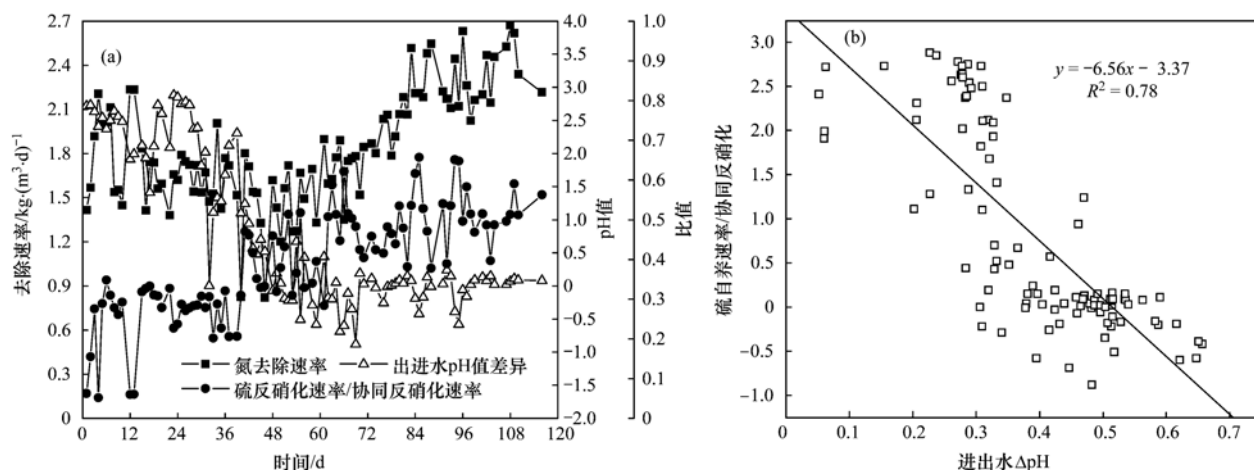


图 3 异养反硝化、自养反硝化速率变化及与进出水 ΔpH 的关系

Fig. 3 Relationship of heterotrophic denitrifying, autotrophic denitrification rate and the ΔpH of influent and effluent

在反应器启动初期, 异养反硝化的氮去除速率约 $1.4 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右. 在有机物不充足的情况下, 硫自养反硝化反应逐步增强, 反应器的整体脱氮效能不断升高, 经过 116 d 的运行反应器脱氮效能最高达到 $2.67 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右. 此时硫自养反硝化与协同反硝化的比值基本稳定在 0.5 ~ 0.6 左右. 由图 3(a) 可知, 反应器运行过程中进出水差值的变化趋势与自养、异养的比值具有负相关. 因此将进出水的 pH 差值与协同反硝化比值进行作图后发现其具有明显的线性关系 $y = -6.56x - 3.37$ [$R^2 = 0.78$, 图 3(b)]. 其相关度略微有点差, 可能是异养反硝化过程中有少量无机碳溶解于液体中影响 pH 平衡所致.

2.3 异养反硝化与协同反硝化过程中污泥量的变化

将异养反硝化和协同反硝化反应器的污泥进行定期测定, 将平行实验的两次数据平均后作图, 变化量如图 4 所示. 进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度均控制在 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于水力停留时间充足每个周期的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 基本转化, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 的累积量不明显, 基本在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 出水总氮控制在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内. 异养反硝化经过 5 个周期的运行污泥增长量达到 40 mL, 而协同自养反硝化因自养菌的存在, 污泥增长量为 24 mL, 仅为完全异养反硝化的 60%, 说明协同反硝化不仅能够实现酸碱互补而且还能够大幅度地降低污泥产量.

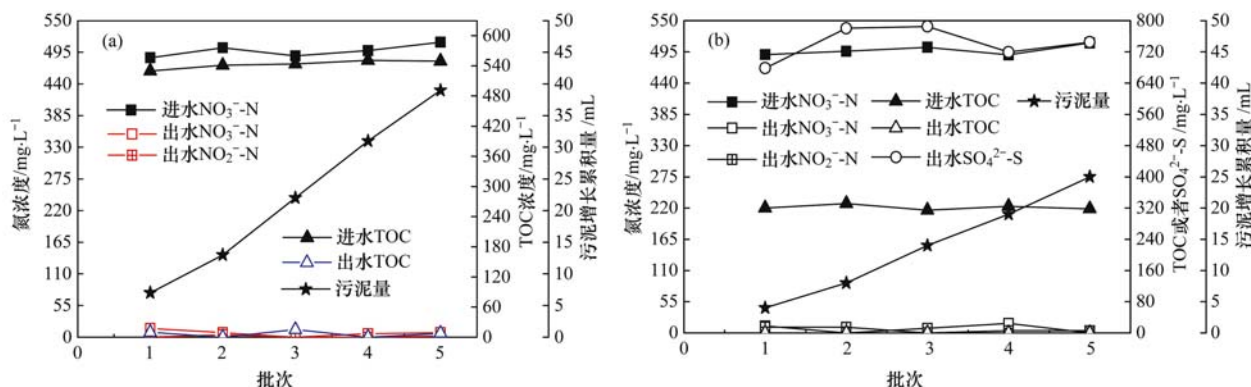


图 4 异养反硝化与协同反硝化污泥产量变化关系

Fig. 4 Sludge production variations in autotrophic denitrification compared to those in heterotrophic denitrification

2.4 协同反硝化在高浓度 NO_3^- -N废水中处理前景

利用异养与硫自养反硝化协同处理 NO_3^- -N废水时,因弥补了各自反应过程中存在的缺陷,而受到研究者关注。目前研究者将其运用于低浓度的地下水处理。考虑到地下水中 SO_4^{2-} 浓度不能超过 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (SO_4^{2-} -S $83.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[18],依据计量式(2)可知,在不考虑 SO_4^{2-} -S背景值条件下,利用硫自养反硝化去除的 NO_3^- -N最多约 $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19]。在实现酸碱互补的条件下,采用协同反硝化最大处理量也就是 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。因此在保证酸碱互补及污泥减量的同时,利用协同反硝化处理高 NO_3^- -N废水(光伏酸性蚀刻废液或者养殖废水)必定会产生大量的 SO_4^{2-} ,因此需额外投加钙离子进行 SO_4^{2-} 的处理^[20]。

NO_2^- -N是异养反硝化和硫自养反硝化的中间产物^[21],是一种具有毒性的污染物,因此在废水处理过程中必须完全去除。众多研究者利用协同反硝化处理低浓度 NO_3^- -N的地下水(浓度约 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时未发现 NO_2^- -N的积累^[22,23]。但是在本研究利用协同反硝化处理高浓度 NO_3^- -N(浓度 $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)时,出水中一直出现 NO_2^- -N的积累。因此在利用协同反硝化处理高浓度 NO_3^- -N废水时还需要延长水力停留时间或者后续的深度处理。

4 结论

(1)在异养反硝化反应器中添加单质硫,经过124 d的运行可实现异养反硝化与硫自养反硝化反应的协同,出水总氮去除率为85%以上,脱氮效能稳定在 $2.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。

(2)在异养与硫自养协同反硝化反应器中,将进水C/N控制在0.7,可使异养反硝化产生的碱度满足硫自养反硝化使用,实现进出水pH值差值稳定在0.15以内。

(3)与完全自养反硝化相比,协同反硝化的污泥产量仅为完全异养反硝化的60%,实现反硝化过程的污泥减量化。

(4)协同反硝化处理高浓度 NO_3^- 废水,会存在 NO_2^- -N中间产物的积累和 SO_4^{2-} 产量高的问题,需要进行深度处理。

参考文献:

[1] Rina K, Datta P S, Singh C K, *et al.* Determining the genetic origin of nitrate contamination in aquifers of Northern Gujarat, India[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, **71**(4): 1711-1719.

[2] 刘博,肖长来,梁秀娟,等. 吉林市城区浅层地下水污染源识别及空间分布[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(2): 457-464.

[3] 余森,李瑜. 天津市农区地下水硝酸盐污染现状调查与评价[J]. 中国农学通报, 2014, **30**(20): 219-222.

[4] 王旭明,从二丁,罗文龙,等. 固体碳源用于异养反硝化去除地下水中的硝酸盐[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(9): 824-828.

[5] 李琪,黄斌,陈欣,等. 高硝酸盐地下水离子交换再生液的生物脱硝及循环利用[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(5): 2303-2309.

[6] Rocca C D, Belgiorno V, Meriç S. Overview of *in-situ* applicable nitrate removal processes[J]. Desalination, 2007, **204**(1-3): 46-62.

[7] 李文龙,杨碧印,陈益清,等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. 水处理技术, 2015, **41**(11): 82-85.

[8] 赵樑,倪伟敏,贾秀英,等. 初始pH值对废水反硝化脱氮的影响[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2014, **13**(6): 616-622.

[9] Dolejs P, Paclík L, Maca J, *et al.* Effect of S/N ratio on sulfide removal by autotrophic denitrification[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, **99**(5): 2383-2392.

[10] Zhang L L, Zhang C, Hu C Z, *et al.* Denitrification of groundwater using a sulfur-oxidizing autotrophic denitrifying anaerobic fluidized-bed MBR: performance and bacterial community structure [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, **99**(6): 2815-2827.

[11] Chen C, Ho K L, Liu F C, *et al.* Autotrophic and heterotrophic denitrification by a newly isolated strain *Pseudomonas* sp. C27 [J]. Bioresource Technology, 2013, **145**: 351-356.

[12] Lee H, Park J J, Seo K S, *et al.* Simultaneous autotrophic & heterotrophic denitrification by the injection of reformed spent sulfidic caustic (SSC) in a pilot-scale sewage treatment plant [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, **30**(1): 139-144.

[13] Liu H J, Jiang W, Wan D J, *et al.* Study of a combined heterotrophic and sulfur autotrophic denitrification technology for removal of nitrate in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 23-28.

[14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[15] 付昆明,曹相生,孟雪征,等. 污水反硝化过程中亚硝酸盐的积累规律[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1660-1664.

[16] Sahinkaya E, Dursun N. Sulfur-oxidizing autotrophic and mixotrophic denitrification processes for drinking water treatment: elimination of excess sulfate production and alkalinity requirement [J]. Chemosphere, 2012, **89**(2): 144-149.

[17] Lee D U, Lee I S, Choi Y D, *et al.* Effects of external carbon source and empty bed contact time on simultaneous heterotrophic and sulfur-utilizing autotrophic denitrification [J]. Process Biochemistry, 2001, **36**(12): 1215-1224.

[18] Oh S E, Yoo Y B, Young J C, *et al.* Effect of organics on sulfur-

- utilizing autotrophic denitrification under mixotrophic conditions [J]. *Journal of Biotechnology*, 2001, **92**(1): 1-8.
- [19] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, *et al.* Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment; control of sulfate production [J]. *Water Research*, 2011, **45**(20): 6661-6667.
- [20] Sahinkaya E, Kilic A, Duygulu B. Pilot and full scale applications of sulfur-based autotrophic denitrification process for nitrate removal from activated sludge process effluent[J]. *Water Research*, 2014, **60**: 210-217.
- [21] Sun Y M, Nemati M. Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 207-216.
- [22] Wang H Y, Qu J H. Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment[J]. *Water Research*, 2003, **37**(15): 3767-3775.
- [23] Sahinkaya E, Kilic A. Heterotrophic and elemental-sulfur-based autotrophic denitrification processes for simultaneous nitrate and Cr(VI) reduction[J]. *Water Research*, 2014, **50**: 278-286.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrochemical Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sarI01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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