

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20210221

环境老化对轮胎磨损颗粒内源重金属释放的影响

陈 瑶¹, 刘 金¹, 张颖昕¹, 李佳旸², 李桂菊¹

(1. 海洋资源化学与食品技术教育部重点实验室, 天津市海洋资源与化学重点实验室,
天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457;
2. 天津市东丽区农业农村发展服务中心, 天津 300300)

摘要: 为了更好地了解环境介质中轮胎磨损颗粒释放内源重金属的行为, 本研究通过酸、紫外线和臭氧模拟老化的方法, 研究老化作用对轮胎磨损颗粒内源重金属释放的影响。实验结果表明: 轮胎磨损颗粒内含有多种重金属, 其含量顺序为铅>锰>银>镉>镍, 其中铅的含量可达 110.87~140.44 mg/kg; 环境老化作用会加速轮胎磨损颗粒中重金属的释放, 同时随着时间的延长其释放量也逐渐增加, 增加了轮胎磨损颗粒的环境风险。

关键词: 轮胎磨损颗粒; 老化作用; 重金属; 释放; 环境风险

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2022)02-0012-06

Effect of Environmental Aging on the Release of Endogenous Heavy Metals from Tire Wear Particles

CHEN Yao¹, LIU Jin¹, ZHANG Yingxin¹, LI Jiayang², LI Guiju¹

(1. Key Laboratory of Marine Resource Chemistry and Food Technology (TUST),
Ministry of Education, Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry,
College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Tianjin Dongli District Agricultural and Rural Development Service Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to better understand the release behavior of endogenous heavy metals released by tire wear particles in environmental media, the effects of aging on the release of endogenous heavy metals from tire wear particles were studied by acid, UV and ozone simulated aging. The test results show that there are many kinds of heavy metals in tire wear particles, and the content is Pb>Mn>Ag>Cd>Ni, of which Pb can reach about 110.87~140.44 mg/kg; environmental aging will accelerate the release of heavy metals in tire wear particles, and their release content will gradually increase with time, thus increasing the environmental risk of tire wear particles.

Key words: tire wear particles; aging effect; heavy metals; release; environmental risk

目前, 全球每年生成的塑料总量与日俱增, 大量小于 5 mm 的塑料颗粒(微塑料)在环境介质中被不断发现。这些颗粒遍布于大气、地表水、沉积物、海滩和深海水域, 对自然环境、动物和人类的潜在危害不容忽视^[1-2]。带有轮胎的汽车、飞机等交通工具的广泛使用, 导致轮胎使用后所生成的轮胎磨损颗粒(TWPs)在环境总量中所占比例不断升高, 欧盟每年产生的 TWPs 的质量可达 132.7 万吨, 美国可达 112

万吨, 德国可达 13.3 万吨^[3]。尽管对于 TWPs 是否属于微塑料仍在讨论中, 但是如果将轮胎颗粒归类为微塑料, 轮胎颗粒将占释放到自然环境中微塑料的 60%~70%, 其环境风险不容小觑^[4]。目前, TWPs 在各种环境介质中均有发现, 其内源重金属的释放造成的环境风险已引起广泛关注。同时, 环境中的 TWPs 会因物理、化学和生物的作用而发生结构和性能的改变, 从而影响所含重金属的释放行为。TWPs 在大

收稿日期: 2021-10-31; 修回日期: 2022-01-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22006112); 天津市自然科学基金资助项目(20JCQNJC00060)

作者简介: 陈 瑶(1997—), 女, 浙江绍兴人, 硕士研究生; 通信作者: 刘 金, 讲师, liujin@tust.edu.cn

气、水、土壤和其他环境介质中几乎无处不在;这些颗粒的粒径小且生物降解速度非常慢,会在环境中不断地迁移运输,同时还可以成为其他污染物(如人类病原体、有机污染物及重金属)的载体。

轮胎的组成十分复杂,轮胎中含有橡胶、炭黑、硫化剂以及其他添加剂,其中重金属类的添加剂(含铅、银等重金属的硫化物)可以很好地提高橡胶的延展性,是橡胶中重要的组成部分。但这些重金属类的添加剂并不能与橡胶颗粒很好地结合,进入到环境中极难降解,会通过摄入或皮肤接触等途径危害人体健康^[5]。何重辉等^[6]在研究中指出对轮胎中重金属等有害物质的管控已势在必行。已有调查发现,回收后的微塑料中含有多种重金属,TWPs与重金属污染密切相关^[7-8]。目前,Hildebrandt等^[9]的研究表明,微塑料会吸附和释放大量的金属,对环境产生危害。值得注意的是,TWPs进入环境后,可能会在环境中受到紫外线辐射,同时会和沙砾、土壤等发生物理摩擦,并受到环境中臭氧等物质的作用发生氧化反应而产生一系列的老化转变^[10-13]。老化过程会改变TWPs的物理化学性质,影响这些材料的吸附性能^[14],进而影响其内源重金属的释放。目前,环境老化对TWPs内源重金属释放的影响亟待揭示,这对于正确评估环境中总量惊人的TWPs的污染风险至关重要。

鉴于此,本研究通过混合消解法(干法+湿法)、化学稳定性测试^[15]以及释放动力学模型拟合等方式,探究老化作用对轮胎颗粒释放镍、镉、锰等内源重金属的影响,此研究结果将有助于科学评估环境中TWPs的真实环境风险。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

TWPs(由市面上回收的轮胎进行磨损处理后所得轮胎颗粒)购自北京福景商贸公司轮胎破碎厂,所有实验中TWPs的粒径均为纳米级别。本实验所用硫酸、氢氧化钠等化学试剂均为分析纯试剂。同时,所有溶液均用去离子水配制。

1.2 实验方案

1.2.1 TWPs的老化

人工加速老化常用来模拟自然老化的长期过程。实验室条件下对TWPs进行人工加速老化处理,具体的老化方法包括酸老化、紫外线辐射老化、臭氧老化。

酸老化:向去离子水中加入NaOH和H₂SO₄溶液调节至pH=5.6;称取一定质量的原始TWPs,加

入调节好pH的去离子水中,用电磁搅拌器均匀混合后静置7d,抽滤后烘干备用。

紫外线辐射老化:称取一定质量的原始TWPs放入石英试管中。将石英试管放入配备有辐射照度为500W/m²、波长为253.7nm的紫外线灯管的光化学反应仪中。利用紫外线辐射,老化处理时间为12h,每隔1h摇动样品以确保均匀暴露。

臭氧老化:称取一定质量的原始TWPs放入烧杯中,与一定量的去离子水混合后,使用臭氧生成量为5g/L的臭氧发生仪曝气2~3h后抽滤,烘干备用。

完成老化后的所有样品均储存在密封袋中,以便进行后续表征和实验。

1.2.2 混合消解法

参照HJ 786—2016《固体废物 铅、锌和镉的测定 火焰原子吸收分光光度法》中的方法,准确称取TWPs 0.50g于50mL坩锅中,小火炭化至无烟后放入预先升温至(550±25)℃的管式炉中,灰化10h,取出后静置,加入混合酸(混合酸中盐酸、硝酸、高氯酸体积比为5:5:3,3种酸的密度分别为1.19、1.42、1.68g/mL),在120~180℃电热板上加热,重复处理至液体澄清透明,加入1mL 0.1mol/L的硝酸溶液,冷却后全量转移至25mL的容量瓶中,用去离子水定容后混匀备用。用火焰原子吸收光谱仪对样品中含有的重金属镍、镉、锰、铅、银元素含量进行测定。同时消解实验中进行空白对照实验(同等实验条件不加TWPs,仅加入国家标准中要求的不同比例的酸)。原始和不同老化方式老化后的TWPs均可完全消解,对TWPs平行样品进行多次重复消解测定,重金属总量误差在5%以内。

1.2.3 化学稳定性实验

为了评估老化作用对TWPs自身释放内源重金属可能性的影响,将2g TWPs与40mL 0.5mmol/L NaCl溶液在室温下恒温振荡不同时间。在振荡结束并进行固液分离后,利用火焰原子吸收光谱仪分析溶液中重金属镍、镉、锰浓度并计算含量,同种材料在同样的实验条件中设置3组平行样,用以排除偶然性带来的误差。

1.2.4 TWPs中释放镍、镉、锰动力学实验

以50g/L的投加量进行TWPs中Ni、Cd和Mn释放的动力学实验,模拟0.5mmol/L NaCl溶液环境下TWPs中重金属的释放情况^[16-17]。按比例混匀样品后,室温下以180r/min转速在摇床中振荡,并分别在3、6、9、12、15、18d取样,用0.22μm一次性非灭菌针式过滤器过滤,用火焰原子吸收光谱仪分别检测浸出液中镍、镉、锰浓度。最后对TWPs中重金属

Ni、Cd、Mn 随时间变化的释放过程进行拟合分析. 用来描述内源重金属释放过程的数学模型为修正后的 Elovich 方程^[18].

$$y = a + b \cdot \ln t$$

式中: y 为 TWP 中重金属的释放量, mg/kg; t 为摇床振荡时间, d; a 、 b 为常数.

1.3 TWP 的表征

利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线能谱仪 (EDS) 对老化前后材料进行测试分析, 表征材料的物相结构、表面元素组成等性能. 应用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征老化实验前后 TWP 中官能团的变化, 将预处理样品与色谱纯级 KBr 以 1 : 100 的质量比混合后压片, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4.0 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 TWP 的表征

2.1.1 TWP 的主要成分和性质

总结相关文献^[19]调查发现, 轮胎的成分十分复杂, 由多种不同的物质组成 (表 1), 同时轮胎磨损后形成较小尺寸的颗粒, 具有较高的比表面积和较强的疏水性, 这使得 TWP 对环境中的重金属和有机污染物都有不同程度的吸附. 这些特性也许会造成 TWP 在环境中释放污染物并成为污染物的载体, 对环境造成危害^[20].

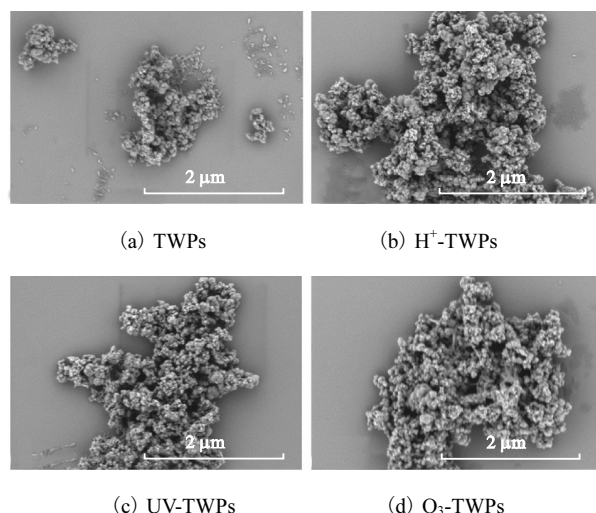
表 1 TWP 的组成

Tab. 1 Composition of the TWP

组成	质量分数/%	具体成分
基本材料	40 ~ 50	天然橡胶或合成橡胶
填料	30 ~ 35	炭黑、二氧化硅、碳酸钙等
软化剂	15	增量油、树脂等
硫化剂	2 ~ 5	硫、氧化锌等
其他添加剂	5 ~ 10	抗氧化剂 (胺类、酚类)
		干燥剂 (氧化钙)
		增塑剂 (脂肪或芳香族酯) 等

2.1.2 TWP 的形貌分析

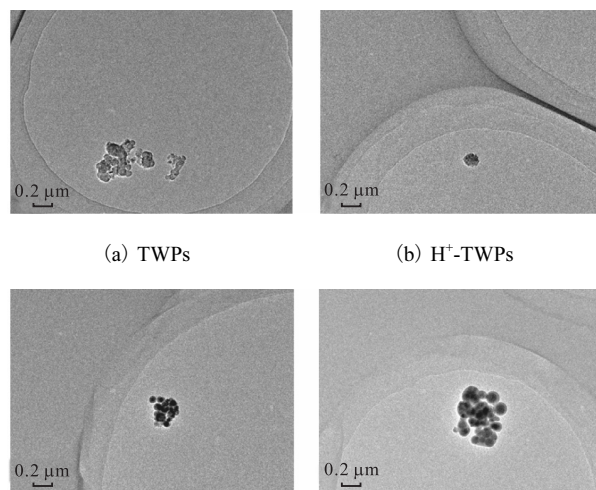
原始 TWP 样品及不同方法老化后的 TWP 样品的表面形态如图 1、图 2 所示. 从图 1 中可以看出, TWP 多为圆球形、长条形的不规则形状. 通过对 TEM 中样品进行粒径分析可知, TWP 的粒径为纳米级. 用 ImageJ 软件计数分析 30 个以上的单个样品, 确定了本研究中使用的 TWP 的平均粒径为 $100 \sim 200 \text{ nm}$, 且 TWP 在溶液中分散性不太好, 会形成团聚体.



(a) TWP (b) H⁺-TWP
(c) UV-TWP (d) O₃-TWP

图 1 老化前后 TWP 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM of TWP before and after aging



(a) TWP (b) H⁺-TWP
(c) UV-TWP (d) O₃-TWP

图 2 老化前后 TWP 的透射电镜图

Fig. 2 TEM of TWP before and after aging

2.1.3 TWP 的 EDS 分析

利用 X 射线能谱仪对材料微区成分进行分析, 确定元素种类与含量, TWP 表面的部分元素组成如图 3 所示. 由元素组成分析可知, TWP 表面的元素及含量为: Zn (7.12% ~ 30.66%)、Pb (0.11% ~ 0.12%)、Cd (0.46% ~ 2.15%)、Si (14.62% ~ 43.91%).

2.1.4 TWP 的 FTIR 分析

使用 FTIR 确定老化前后 TWP 的表面官能团的变化. 不同老化方式下 TWP 的红外光谱如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 除了臭氧老化后样品在 1427 cm^{-1} 处没有吸收峰外, 老化前后的 TWP 在 1105 、 1427 、 1605 cm^{-1} 处均有吸收峰, 只是峰强度发生了变化. 1105 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—O 的拉伸振动; 1427 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—H 的伸缩

振动, 臭氧老化后 1427 cm^{-1} 处由 C—H 的伸缩振动引起的吸收峰消失; 1605 cm^{-1} 处出现由羰基 C=O 的伸缩振动引起的吸收峰^[21]; 而酸和臭氧老化后 TWP 在 3440 cm^{-1} 处的吸收峰是由 O—H 的伸缩振

动引起的. 样品在老化过程中被氧化, 导致老化后含氧官能团对应吸收峰的强度发生改变, 官能团发生不同程度的改变^[22].

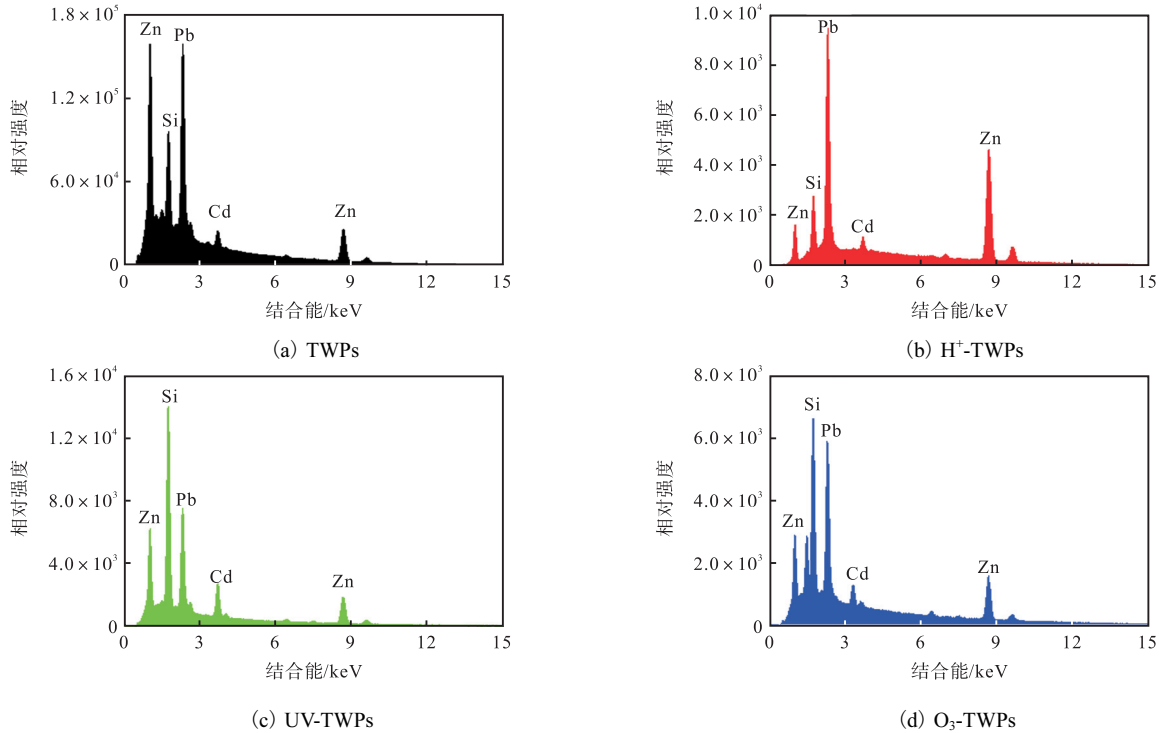


图 3 老化前后 TWP 的 EDS 图
Fig. 3 EDS of TWP before and after aging

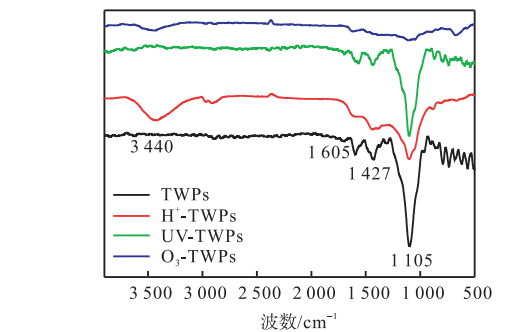


图 4 老化前后 TWP 的 FTIR 图
Fig. 4 FTIR of TWP before and after aging

2.2 老化对 TWP 中内源重金属含量的影响

在进行了多种不同消解方式实验的基础上, 最终确定采用干法与湿法相结合的混合消解法对 TWP 样品进行前处理, 测定样品中重金属 Ni、Cd、Mn、Pb、Ag 的含量, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知: Mn 和 Pb 的含量较高, 分别为 $40.93 \sim 68.88\text{ mg/kg}$ 和 $110.87 \sim 140.44\text{ mg/kg}$; 除此之外, 镍的含量为 $10.93 \sim 17.64\text{ mg/kg}$, 镉的含量为 $20.29 \sim 24.69\text{ mg/kg}$, 银的含量也达到了 $21.61 \sim 33.99\text{ mg/kg}$. 毛少华^[23]研究表

明, 在老化过程中塑料中的某些金属化合物会随高温等作用使得产生的污染物向外迁移, 使某些重金属含量发生改变, 同时塑料的致密性、层与层之间的黏结性也会受到影响. 结合本实验结果进行推测, 不同的老化方式可能使 TWP 表面结构被破坏, 使得 TWP 在干燥回收过程中造成少量重金属释放到老化体系中, 从而造成一部分的损失, 因此推测老化作用会造成 TWP 内源重金属含量的变化.

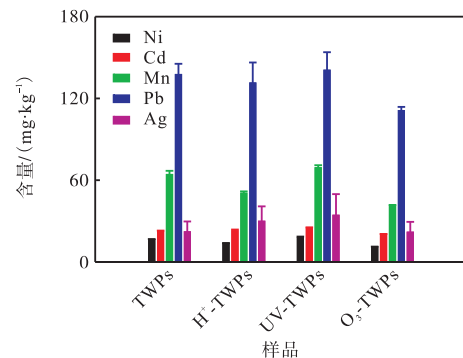


图 5 老化前后 TWP 的内源重金属含量
Fig. 5 Diagram of endogenous heavy metals content in TWP before and after aging

2.3 老化对 TWP_s 释放重金属的影响及其动力学拟合结果

TWP_s 在环境中迁移时可能会在物理、化学、生物等多方面的作用下发生老化,使得内源重金属释放行为发生变化. 由图 6 可以明显地观察到,不同的老化作用使得 TWP_s 释放重金属的能力发生了改变,不同方法老化后样品所释放出的重金属量均明显高于原始材料. 同时,随着释放时间不断增加,TWP_s 内源释放出镍、镉和锰的量也不断上升,由此可知,在

环境介质中,老化作用会加速 TWP_s 内源重金属的释放,并随着在环境中的不断老化迁移,释放量也会不断上升. 这与不同老化方式造成 TWP_s 表面物理化学性质发生改变有关. Ghaffar 等^[24]和 Jimenez-Cordero 等^[25]的研究表明,化学老化作用可以改变生物炭的元素组成、引入新的含氧官能团、产生新的碳酸盐及引发物质分解,进而改变生物炭微孔结构及数量,使得生物炭内源重金属活性发生改变,影响生物炭内源重金属的释放.

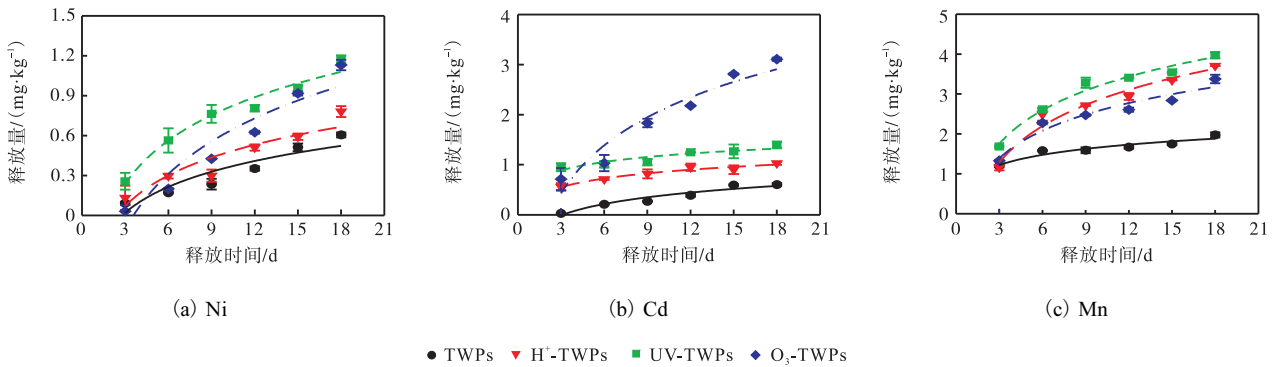


图 6 TWP_s 中重金属释放动力学拟合图

Fig. 6 Kinetic fitting of heavy metal release from TWP_s

为了更好地量化时间对 TWP_s 释放内源重金属的影响,采用修正后的 Elovich 方程对数据进行拟合,拟合结果见表 2. Elovich 方程为一经验公式,经过大量研究与应用已经证明它描述的是包含一系列反应机制的过程,适用于反应过程较复杂的动力学过程. 重金属的释放过程可简单分为两个阶段:第一阶段反应速率比较快,一般认为是重金属从 TWP_s 表面解吸的过程;第二阶段反应要缓慢得多,可能是由重金属从其内部微孔向溶液中缓慢扩散造成的^[26]. 由表 2 可知:修正后的 Elovich 方程可以较好地模拟 TWP_s 中重金属的释放行为,拟合结果中 R^2 为 0.85 ~ 0.98. 修正后的 Elovich 方程中 b 值代表 TWP_s 中各种重金属的释放速率,数值越大表示重金属释放速率越快. 其中,老化后的材料中镍和锰的释放速率远高于原始样品的,镉存在些许不同,但总体释放量

均为老化后样品大于原材料. 由上述分析可得, TWP_s 内源性重金属的释放可能是一个物理过程,但由于受到 TWP_s 内源重金属活性的影响,从而表现出部分释放速率存在差异性.

依据沈露露^[18]对生物炭释放内源重金属的相关研究,推测老化作用会对 TWP_s 内源重金属释放量产生影响,老化后样品更易发生重金属的释放行为. 在人工加速老化条件下, TWP_s 内源重金属的稳定性发生改变,这可能是由于 TWP_s 老化后官能团数量和内源重金属总含量发生改变,同时 TWP_s 内部微孔结构及数量发生较大变化,使得老化后样品更易释放出重金属. 因此,研究环境中污染物的重金属再释放及其影响因素是十分必要的^[27],这对预估污染物中重金属的迁移性和归宿并提出相关整改办法具有重要的借鉴意义.

表 2 TWP_s 中重金属释放拟合动力学结果

Tab. 2 Kinetic fitting results of heavy metal release from TWP_s

样品	Ni			Cd			Mn		
	a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
TWP _s	-0.29	0.28	0.86	-0.37	0.33	0.93	0.81	0.37	0.91
H ⁺ -TWP _s	-0.30	0.33	0.87	0.27	0.25	0.95	-0.16	1.31	0.97
UV-TWP _s	-0.28	0.47	0.96	0.62	0.24	0.85	0.42	1.21	0.98
O ₃ -TWP _s	-0.78	0.60	0.90	-1.09	1.38	0.93	0.29	1.00	0.94

3 结论

(1)对 TWP 进行消解实验发现老化作用会影响 TWP 内源重金属的含量,重金属含量的顺序为铅>锰>银>镉>镍,铅、锰含量相对较高,同时镍、镉、银大致也在 10~35 mg/kg 范围内;(2)老化作用会对 TWP 内源重金属释放量产生影响,老化后更易发生重金属的释放行为;(3)修正后的 Elovich 方程可以较好地描述 TWP 释放重金属动力学的过程,随着释放时间的不断增加,TWP 内源重金属释放量逐渐增加;(4)TWP 内源重金属的释放可能包含两个过程:第一阶段的表面快速解吸和第二阶段的内部微孔缓慢扩散。因此,有必要对 TWP 内源重金属的总含量和释放行为进行系统的评估,以预防 TWP 中重金属在自然环境中长期积累的风险。

参考文献:

- [1] NG E L, LWANGA E H, ELDRIDGE S M, et al. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems[J]. *Science of the total environment*, 2018, 627: 1377-1388.
- [2] 周倩,田崇国,骆永明. 滨海城市大气环境中发现多种微塑料及其沉降通量差异[J]. *科学通报*, 2017, 62(33): 3902-3909.
- [3] GUO J J, HUANG X P, XIANG L, et al. Source, migration and toxicology of microplastics in soil[J]. *Environment international*, 2020, 137: 105263.
- [4] BOUCHER J, FRIOT D. Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources[R]. Gland: IUCN, 2017: 1-46.
- [5] 王愷睿. 塑胶场径流中典型污染物及微塑料的赋存与风险评估[D]. 北京:北京建筑大学, 2021.
- [6] 何重辉,曹丽华,赵金伟,等. 轮胎中有害物质检测[J]. *轮胎工业*, 2017, 37(9): 570-572.
- [7] WANG J, PENG J, TAN Z, et al. Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals[J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 248-258.
- [8] ZHOU Y, LIU X, WANG J. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China[J]. *Science of the total environment*, 2019, 694: 133798.
- [9] HILDEBRANDT L, NACK F L, ZIMMERMANN T, et al. Microplastics as a Trojan horse for trace metals[J]. *Journal of hazardous materials letters*, 2021, 2: 100035.
- [10] BRENNECKE D, DUARTE B, PAIVA F, et al. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment[J]. *Estuarine, coastal and shelf science*, 2016, 178: 189-195.
- [11] GEWERT B, PLASSMANN M M, MACLEOD M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment[J]. *Environmental science: processes & impacts*, 2015, 17(9): 1513-1521.
- [12] WAGNER S, HÜFFER T, KLÖCKNER P, et al. Tire wear particles in the aquatic environment: a review on generation, analysis, occurrence, fate and effects[J]. *Water research*, 2018, 139: 83-100.
- [13] WU X, LIU P, HUANG H, et al. Adsorption of triclosan onto different aged polypropylene microplastics: critical effect of cations[J]. *Science of the total environment*, 2020, 717: 137033.
- [14] HORTON A A, WALTON A, SPURGEON D J, et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities[J]. *Science of the total environment*, 2017, 586: 127-141.
- [15] ALAMO-NOLE L A, PERALES-PEREZ O, ROMAN-VELAZQUEZ F R. Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 185(1): 107-111.
- [16] XIA T, FORTNER J D, ZHU D, et al. Transport of sulfide-reduced graphene oxide in saturated quartz sand: cation-dependent retention mechanisms[J]. *Environmental science & technology*, 2015, 49(19): 11468-11475.
- [17] 韩鹏,王雪婷. 不同环境因子对纳米二氧化钛在饱和多孔介质中迁移滞留行为的影响[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2013, 21(3): 512-521.
- [18] 沈露露. 老化作用对生物炭内源铜镉释放及稳定性的影响[D]. 淮南:安徽理工大学, 2020.
- [19] BAENSCH-BALTRUSCHAT B, KOCHER B, STOCK F, et al. Tyre and road wear particles (TRWP): a review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment[J]. *Science of the total environment*, 2020, 733: 137823.
- [20] HÜFFER T, WAGNER S, REEMTSMA T, et al. Sorption of organic substances to tire wear materials: similarities and differences with other types of microplastic[J]. *Trends in analytical chemistry*, 2019, 113: 392-401.

(下转第 70 页)

- [109] FENG Y, WARNER M E, ZHANG Y, et al. Interactive effects of increased $p\text{CO}_2$, temperature and irradiance on the marine coccolithophore *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) [J]. *European journal of phycology*, 2008, 43 (1): 87–98.
- [110] LISTMANN L, LEROCH M, SCHLÜTER L, et al. Swift thermal reaction norm evolution in a key marine phytoplankton species [J]. *Evolutionary applications*, 2016, 9 (9): 1156–1164.
- [111] SETT S, BACH L T, KAI G S, et al. Temperature modulates coccolithophorid sensitivity of growth, photosynthesis and calcification to increasing seawater $p\text{CO}_2$ [J]. *PLOS ONE*, 2014, 9 (2): e88308.
- [112] BONGGIL H, KEUNHYUNG C, PUNGGUK J, et al. Effects of increased CO_2 and temperature on the growth of four diatom species (*Chaetoceros debilis*, *Chaetoceros didymus*, *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira nordenskiöldii*) in laboratory experiments [J]. *International journal of environmental science*, 2014, 23 (6): 1003–1012.
- [113] KREMP A, GODHE A, EGARDT J, et al. Intraspecific variability in the response of bloom-forming marine microalgae to changed climate conditions [J]. *Ecology and evolution*, 2012, 2 (6): 1195–1207.
- [114] RIVERO-CALLE S, GNANADESIKAN A, DEL CASTILLO C E, et al. Multidecadal increase in North Atlantic coccolithophores and the potential role of rising CO_2 [J]. *Science*, 2015, 350 (6267): 1533–1537.
- [115] BOYD P W, LENNARTZ S T, GLOVER D M, et al. Biological ramifications of climate-change-mediated oceanic multi-stressors [J]. *Nature climate change*, 2015, 5: 71–79.

责任编辑:周建军

(上接第 17 页)

- [21] MARCHESSAULT R H. Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides [J]. *Pure and applied chemistry*, 1962, 5 (1/2): 107–130.
- [22] ZHENG T, ZHENG X, ZHAN S, et al. Study on the ozone aging mechanism of Natural Rubber [J]. *Polymer degradation and stability*, 2021, 186: 109514.
- [23] 毛少华. 废家电塑料再利用过程中重金属含量分析与迁移特征 [D]. 上海: 上海第二工业大学, 2019.
- [24] GHAFAR A, GHOSH S, LI F, et al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates [J]. *Environmental pollution*, 2015, 206: 502–509.
- [25] JIMENEZ-CORDERO D, HERAS F, ALONSO-MORALES N, et al. Ozone as oxidation agent in cyclic activation of biochar [J]. *Fuel processing technology*, 2015, 139: 42–48.
- [26] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 铅在高岭石表面的解吸动力学 [J]. *矿物岩石*, 2002, 22 (2): 5–8.
- [27] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学 [J]. *生态环境*, 2003, 12 (2): 127–130.

责任编辑:周建军

(上接第 28 页)

- 状及展望 [J]. *现代化工*, 2018, 38 (6): 28–32.
- [6] 杜海峰. 硫自养反硝化处理模拟地下水硝酸盐研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
- [7] 苏炜, 岑明, 臧宾帮, 等. 污水处理厂自控系统设计实施中应注意的问题 [J]. *科学技术创新*, 2020 (24): 83–84.
- [8] 马娟, 宋相蕊, 李璐. 碳源对反硝化过程 NO_2^- 积累及出水 pH 值的影响 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34 (10): 2556–2561.
- [9] 张晨晓, 郭延凯, 杜海峰, 等. 硫自养反硝化反应器脱氮特性研究 [J]. *河北科技大学学报*, 2016, 37 (1): 96–101.
- [10] TORRENTÓ C, CAMA J, URMENETA J, et al. Denitrification of groundwater with pyrite and *Thiobacillus denitrificans* [J]. *Chemical geology*, 2010, 278 (1/2): 80–91.
- [11] 刘波文, 刘济忠, 石井裕之. QCL-SODP 硫自养脱氮技术在废水脱氮中的应用 [J]. *环境生态学*, 2020, 2 (1): 85–88.
- [12] 张理泰, 杨长军, 余丹, 等. 硫自养反硝化用于深度处理脱氮的研究与进展 [J]. *云南化工*, 2020, 47 (3): 1–4.
- [13] ZHOU W, LIU X, DONG X, et al. Sulfur-based autotrophic denitrification from the micro-polluted water [J]. *Journal of environmental sciences*, 2016, 44: 180–188.

责任编辑:周建军