

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶

石秋俊¹, 刘安迪¹, 唐柏彬², 魏世强¹, 张进忠^{1*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400715; 2. 重庆海关技术中心, 重庆 400020)

摘要: 为发展废水中抗生素的处理技术、保护水环境安全, 采用浸渍法制备 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 微孔陶瓷环粒子电极, 研究了电极对磺胺嘧啶(SDZ)的电催化氧化能力和动力学特征, 初步分析了 SDZ 的降解途径. 结果表明, 粒子电极表面负载 Ni 和 Sb-SnO₂ 晶体, 有利于电子传递和吸附 SDZ, 提高了电催化氧化效率; 在 NaCl 浓度为 0.02 mol·L⁻¹、初始 pH 为 8、电流密度为 15 mA·cm⁻²、粒子电极投加量为 15 g 时处理 15 min, 50 mg·L⁻¹ 的 SDZ 能够被完全去除; 处理 3 h 时, 反应液 TOC 去除率达到 80.8%, 比二维电极高 17.6%; 电催化氧化 SDZ 的动力学过程符合一级反应动力学模型, 去除速率常数为 0.329 min⁻¹. 采用液相色谱-串联质谱分析法(LC-MS/MS)鉴定 SDZ 的降解产物, 电催化降解 SDZ 可能包括磺酰胺基 S—N 键和嘧啶环上 C—N 键断裂、脱磺酸基、脱氨基和·OH 氧化等途径.

关键词: Ni 掺杂; Sb-SnO₂ 粒子电极; 电催化氧化; 磺胺嘧啶; 降解途径

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1725-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201910110

Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO₂ Ceramic Ring Particle Electrode

SHI Qiu-jun¹, LIU An-di¹, TANG Bo-bin², WEI Shi-qiang¹, ZHANG Jin-zhong^{1*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Technical Center, Chongqing Customs, Chongqing 400020, China)

Abstract: The excessive use and abuse of antibiotics has brought about serious threats to water environmental safety and human health. It is necessary to develop efficient, cheap, and environmentally friendly treatment technologies for antibiotics. In this work, a Ni-doped Sb-SnO₂ microporous ceramic ring particle electrode was prepared by the dipping method and characterized by scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy, and X-ray diffraction. The electrocatalytic oxidation ability and kinetic characteristics of sulfadiazine (SDZ) were studied using the prepared electrode, and the degradation pathways of SDZ were analyzed preliminarily. The results showed that Ni and Sb-SnO₂ crystals were loaded on the particle electrode surface, which is beneficial for electron transfer and SDZ adsorption and improvement of electrocatalytic oxidation efficiency. Under the conditions of 0.02 mol·L⁻¹ NaCl solution (pH 8), 15 mA·cm⁻² of current density, and 15 g particle electrode, 50 mg·L⁻¹ SDZ could be completely removed on the three-dimensional electrode within 15 min. The removal efficiency of TOC in the reaction solution reached 80.8% for 3 h degradation and was 17.6% higher than that with two-dimensional electrode. The kinetic process of the electrocatalytic oxidation could be well described by the first-order reaction kinetic model, and the rate constant was 0.329 min⁻¹. The degradation products of SDZ were identified by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), and the possible pathways of electrocatalytic degradation mainly include the fractures of S—N bond on sulfamido and C—N bond on pyrimidine ring, desulfonation, deamination, and ·OH oxidation.

Key words: Ni doping; Sb-SnO₂ particle electrode; electrocatalytic oxidation; sulfadiazine; degradation pathways

抗生素是一类由人工合成或微生物代谢产生的、具有抗病原体作用或其它活性的化学物质, 被广泛应用于人和动物疾病的预防与治疗^[1]. 磺胺嘧啶(SDZ)是临床上常用的一种磺胺类药物^[2], 这类抗生素大多不能被人 and 动物吸收, 约有 30%~90% 以母体化合物或其代谢产物的形式通过粪尿排入环境^[3]. SDZ 可在天然水中长期存在, 危害水生生物生长, 影响微生物群落结构与功能^[4], 还会使微生物产生抗性基因, 通过食物链进入人体产生耐药性, 进而威胁公共健康^[5]. 目前, 废水中 SDZ 的处理方法主要有光降解、微生物降解、膜处理和吸附技术^[6, 7]. 但是, 这些方法存在处理成本高、效率低或周期长等问题. 因此, 发展高效、廉价和环境友好的处理技术显得尤其重要.

与传统方法比较, 高级氧化技术能够高效处理有毒和难降解的有机污染物^[8~11]. 作为一种高级氧化技术, 电化学法具有设备体积小、处理条件温和、操作简便和自动化程度高等特点, 引起了学术界的广泛关注^[12, 13]. 随着研究的深入, 新型高效的电化学反应器和处理工艺不断发展, 三维电极成为近年来电催化领域的研究热点. 在传统阴阳极间装填粒子构成三维电极, 各粒子成为独立的电极(第三极), 能够显著改善化学物质的传递效率, 提升电解

收稿日期: 2019-10-16; 修订日期: 2019-11-15

基金项目: 重庆市技术创新与应用示范专项重点研发项目(cstc2018jszx-zdyfxmX0002); 国家重点研发计划项目(2018YFD0800601)

作者简介: 石秋俊(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 542833294@qq.com

* 通信作者, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

反应效率^[14, 15]. 在 Ti/RuO₂-TiO₂ 阳极、石墨毡阴极间填充多壁碳纳米管构建三维电极, 电解 10 mg·L⁻¹ 双氯芬酸 75 min, 去除率达到 99.8%, 比二维电极提高 31.1%^[16]; 在 Ti/RuO₂-TiO₂ 阳极、不锈钢阴极间填充 CuFe₂O₄ 磁性纳米粒子组成三维电极, 电解 862.88 mg·L⁻¹ 阿特拉津 35 min, 发现阿特拉津几乎被完全降解, TOC 去除率为 22.1%^[17]. 三维电极中还用石墨、活性炭、金属和镀金属的玻璃珠等填充材料, 但仅填充这些材料时容易在反应器形成短路电流, 降低电流效率. 以陶瓷粒子^[18]、沸石颗粒^[19]和 γ -Al₂O₃^[20] 等高阻抗的多孔载体为基体, 负载金属氧化物制备粒子电极, 可以分别促进 2, 4-二硝基甲苯、青霉素和酸性大红 3R 等有机物的降解; 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 共负载 Co、Mn、Sn、Cu、Ni、Zn、Ce 和 Fe 等金属和 Mn、Sn 氧化物制备粒子电极, 可以显著提高苯酚的去除率^[21].

三维电极对有机物的处理能力受粒子电极基体和负载金属氧化物的制约. Kötzt 等^[22] 用 Sb 掺杂 SnO₂ 制备的复合氧化物电阻低, 具有良好的导电性; Wang 等^[23, 24] 的研究发现, Ni 和 Sb 同时掺杂 SnO₂ 具有更高的催化活性, 比只掺杂 Sb 产生的电流效率提高 30% 以上. 为此, 本文以微孔中空陶瓷环为基体, Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 制备粒子电极, 并填充于 Ni-Sb-SnO₂/Ti 阳极和泡沫镍阴极间构建三维电极体系, 研究模拟废水中 SDZ 的去除能力, 以期为发展废水中抗生素的处理技术、保护水环境安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与材料

磺胺嘧啶 (SDZ, 纯度 ≥ 99%), 购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; 甲醇、乙腈为色谱纯, 购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SbCl₃ 购自上海阿拉丁试剂有限公司, SnCl₄·5H₂O 和 NiCl₂·6H₂O 购自成都科龙化学试剂公司; 其余试剂均为分析纯, 购自成都科龙化学试剂公司.

多孔陶瓷材料 (内径 5 mm、外径 10 mm、高 10 mm), 购自江西全兴化工填料有限公司; 钛板 (长 60 mm、宽 50 mm、厚 1 mm), 购自广东冠跃金属材料有限公司; 泡沫镍 (长 60 mm、宽 50 mm、厚 1 mm), 购自江苏贝诺特电池材料有限公司; 有机玻璃电解槽 (长 100 mm、宽 70 mm、高 70 mm), 购自武汉恒兆兴实验设备有限公司.

1.2 主要仪器

WYJ-30V3A 可调直流稳压电源 (上海全力电器有限公司); Dionex Ultimate 3000 高效液相色谱仪

(HPLC, 配二极管阵列检测器, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); Q Exactive 液相色谱-串联质谱仪 (LC-MS/MS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); C1C-D160 离子色谱仪 (上海精密仪器仪表有限公司); TOC-L 总有机碳分析仪 (日本 Shimadzu 公司); SmartLab 3KW 型 X-射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司); Regulus 8100 型扫描电子显微镜 (SEM), 配能量色散谱仪 (EDS), 日本 Hitachi 公司.

1.3 电极的制备与表征

粒子电极的制备: 用去离子水反复清洗微孔陶瓷环, 先后浸泡于 10% 稀 HCl 溶液、蒸馏水中分别煮沸 2 h, 再用蒸馏水反复冲洗, 沥干, 100℃ 烘干. 按 $n_{\text{Sn}}: n_{\text{Sb}}: n_{\text{Ni}} = 100: 12: 1$ 配制含 SnCl₄、SbCl₃ 和 NiCl₂ 的异丙醇浸渍液, 将预处理后的陶瓷环置于浸渍液中, 恒温振荡 12 h, 90℃ 烘 3 h, 500℃ 马弗炉中焙烧活化 2 h, 重复进行浸渍、干燥和焙烧操作 8 次, 制得 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 的微孔陶瓷环粒子电极.

Ni-Sb-SnO₂/Ti 电极的制备: 依次用 360 号和 600 号砂纸打磨钛片, 蒸馏水清洗, 置于 40% 的 NaOH 溶液中, 80℃ 水浴加热 2 h, 洗净晾干; 置于浓 H₂SO₄ 和 HNO₃ (1:1, 体积比) 中 15 min, 蒸馏水清洗, 10% 草酸溶液中煮沸 1 h, 洗净晾干. 在钛片表面均匀涂敷 $n_{\text{Sn}}: n_{\text{Sb}}: n_{\text{Ni}} = 100: 12: 1$ 的异丙醇浸渍液, 110℃ 恒温鼓风干燥 15 min. 重复进行涂敷和干燥操作 5 次, 500℃ 马弗炉中焙烧 1 h, 此为 1 个循环. 连续循环 10 次, 得到 Ni-Sb-SnO₂/Ti 电极.

粒子电极的表征: 用 SEM 分析电极的形貌特征; EDS 分析电极表面元素组成及分布; XRD 观察电极的晶相结构.

1.4 磺胺嘧啶的电催化氧化

SDZ 模拟废水的配制: 称取 100 mg 磺胺嘧啶, 分别溶于浓度为 0.015、0.020、0.035 和 0.050 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液中, 定容至 1000 mL, 得到溶于不同介质的 SDZ 贮备液 (浓度均为 100 mg·L⁻¹). SDZ 模拟废水在临用前由贮备液稀释而成.

将粒子电极浸入 SDZ 模拟废水至吸附饱和, 沥干. 取 SDZ 模拟废水 200 mL 于电解槽中, 用锡箔纸包裹. 以 Ni-Sb-SnO₂/Ti 电极为阳极、泡沫镍电极为阴极, 电极间距为 3 cm, 粒子电极填充于阴阳极之间 (用绝缘带孔石英玻璃薄板分隔), 组成三维电极体系, 3000 r·min⁻¹ 磁力搅拌 4 h, 取 1.5 mL 反应液, 0.22 μm 尼龙滤膜过滤, 测定滤液中的 SDZ 浓度, 计算 SDZ 去除率; 取 10 mL 反应液, 滤膜过滤, 测定滤液中的 TOC 浓度, 计算 TOC 去除率. 每个实验重复 3 次, 用平均值加减标准差表示结果.

粒子电极的再生: 每运行 6 个周期, 用丙酮浸泡

粒子电极 30 min, 蒸馏水冲洗, 烘干, 500℃ 马弗炉中焙烧 1 h, 去除粒子电极表面附着的有机物, 恢复其电催化活性。

1.5 磺胺嘧啶及其降解产物的测定

采用 HPLC 法测定 SDZ 的浓度. 色谱条件: 岛津 VP-ODS 色谱柱 (2.1 × 100 mm, 1.7 μm), 柱温 40℃, 流动相 A 相为甲醇, B 相为 5 mmol·L⁻¹ NaAc (含 1% 甲酸), 体积比为 25 : 75, 流速为 1 mL·min⁻¹, 等度洗脱, 进样量为 10 μL, 检测波长为 265 nm, 外标法定量。

采用 LC-MS/MS 法鉴定 SDZ 的降解产物. 色谱条件: ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (2.1 × 100 mm, 1.7 μm, Waters), 柱温 40℃, 进样量 10 μL; 流动相 A 相为乙腈, B 相为 5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液 (含 0.1% 甲酸), 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 梯度洗脱程序为 0 min → 2 min, 5% A; 2 min → 5 min, 85% A, 保持 1.5 min; 6.5 min → 7 min, 5% A. 串联质谱条件: 电喷雾正离子源 (ESI⁺), 电压为 5 500 V, 温度

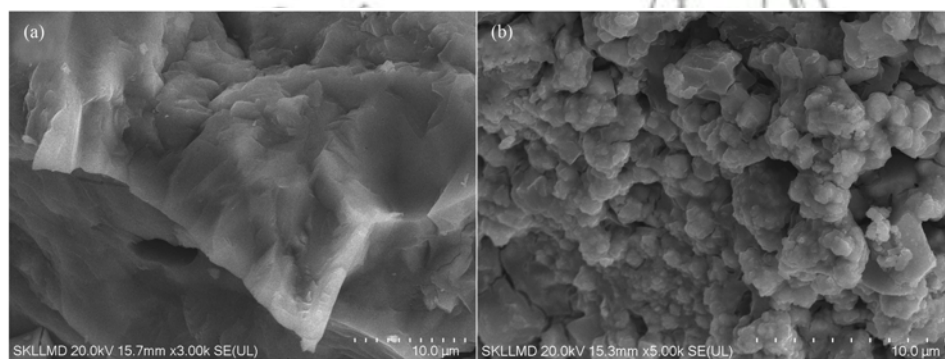
为 550℃; 电喷雾负离子源 (ESI⁻), 电压为 -4 500 V, 温度为 550℃; 多反应监测模式 (MRM) 检测. 碰撞气、锥孔气和雾化气均为高纯氮气。

2 结果与讨论

2.1 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极的表征

2.1.1 SEM 和 EDS 分析

图 1 为陶瓷环负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 SEM 图. 比较发现, 负载前陶瓷环颗粒表面光滑, 虽有一些孔道, 但孔径小、颗粒形状不明显 [图 1 (a)]; 负载过程中一些不稳定组分被多次浸渍和焙烧, 受热分解成孔, 负载完成后陶瓷粒子表面明显呈颗粒状, 比表面积大、孔数量多 [图 1 (b)], 有利于反应液向电极表面迁移. 以陶瓷环为基底制备粒子电极, 可以增大反应面积, 缩短电极间距和反应物的传质距离, 有机物能够被吸附在粒子电极的外表面和内部孔道, 并发生电催化反应, 进而加快反应速率。



(a) 负载前; (b) 负载后

图 1 负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 SEM 图

Fig. 1 SEM images before and after loading Ni-doped Sb-SnO₂

图 2 为陶瓷环负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 EDS 图. 可以看出, 负载前在陶瓷环表面检出 C、Si、

O 和 Al 等元素 [图 2 (a)], 它们为组成粒子基体的元素; 负载后在陶瓷粒子表面还检出 Sn、Sb、Ni 元素

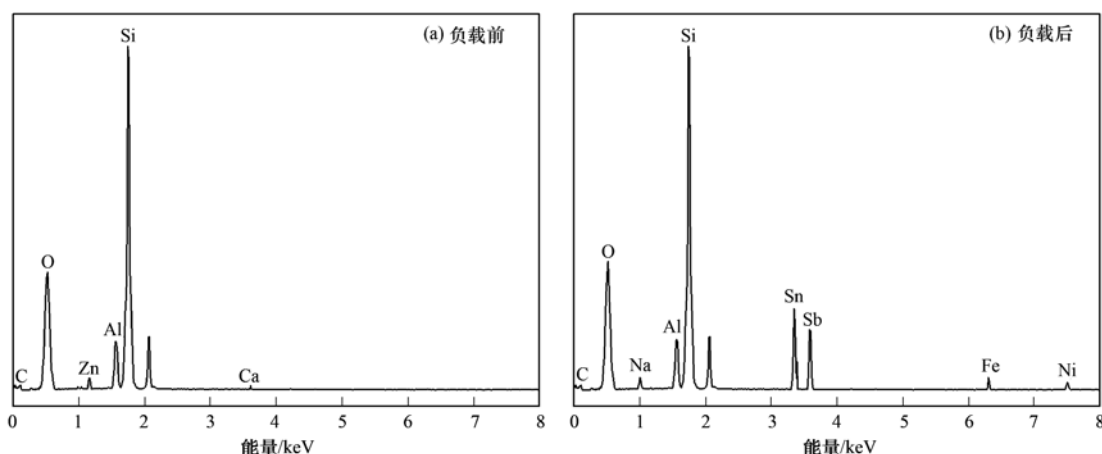


图 2 负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 EDS 图

Fig. 2 Energy dispersive spectra before and after loading Ni-doped Sb-SnO₂

[图 2(b)],且为粒子电极表明的主要成分,证明活性组分 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 被负载在陶瓷环上.

2.1.2 XRD 分析

图 3 为陶瓷环负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 XRD 图. 负载前在陶瓷环中检测到 2θ 为 20.77° 、 26.58° 、 50.10° 、 54.86° 、 59.96° 和 67.80° 的较强衍射峰[图 3(a)],属于基体主要成分 SiO₂ 的特征峰(JCPDS: 85-1054);负载后在 2θ 为 33.63° 、 42.26° 、 51.42° 、 65.13° 和 83.57° 处出现四方相金红石结构的 SnO₂ 衍射峰[图 3(b)],与标准卡片(JCPDS:77-0452)一致,说明粒子电极表面涂层主要为 SnO₂ 晶体. 谱图中没有发现 Ni 和 Sb 的特征峰,是因为它们的掺入量较少,且 Ni²⁺ 和 Sb⁵⁺ 的半径比 Sn⁴⁺ 小,它们进入 SnO₂ 晶格内取代部分 Sn⁴⁺,使主晶体的晶格参数变小;NiO 和 Sb₂O₅ 在体系中不能形成新的物相,可能以置换方式固溶于 SnO₂ 相晶格中^[25],整体上维持四方相 SnO₂ 金红石结构.

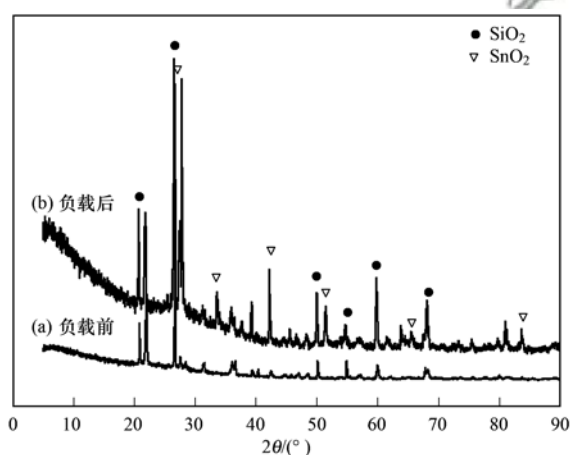


图 3 负载 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 前后的 XRD 图

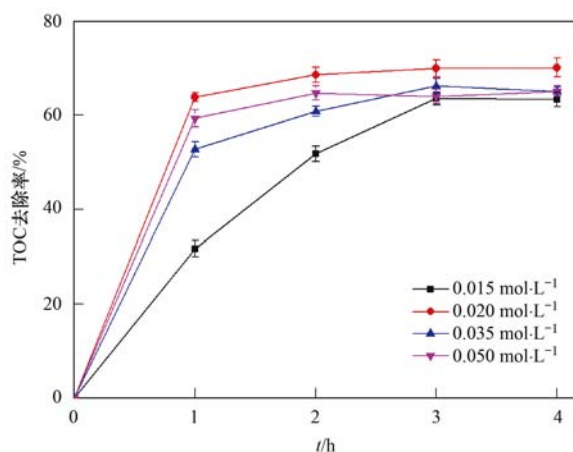
Fig. 3 XRD patterns before and after loading Ni-doped Sb-SnO₂

2.2 磺胺嘧啶的电催化降解条件优化

2.2.1 NaCl 浓度

NaCl 作为支持电解质可以提高溶液的导电能力,降低能耗,还可以参与电极反应,提高电解体系中余氯的浓度^[26,27]. Ghalwa 等^[28] 研究了 NaCl、CaCl₂、KCl、Na₂CO₃、NaF 和 Na₂SO₄ 等电解质对电催化氧化利谷隆的影响,发现以 NaCl、KCl 为支持电解质去除利谷隆和 COD 最为有效,在初始 pH 为 1.5 和电流密度为 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下电解 30 min, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 利谷隆的去除率可达到 92%. 为此,研究了 NaCl 浓度对反应液 TOC 去除率的影响,获得图 4 所示的结果.

总体来看,随着时间的增加,TOC 去除率呈现快速增大、慢速增大到趋于稳定的过程;随着 NaCl 浓度的增大,TOC 去除率呈现先增大后减小的趋势,在



反应液初始 pH 为 8;SDZ 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;粒子电极投加量为 20 g

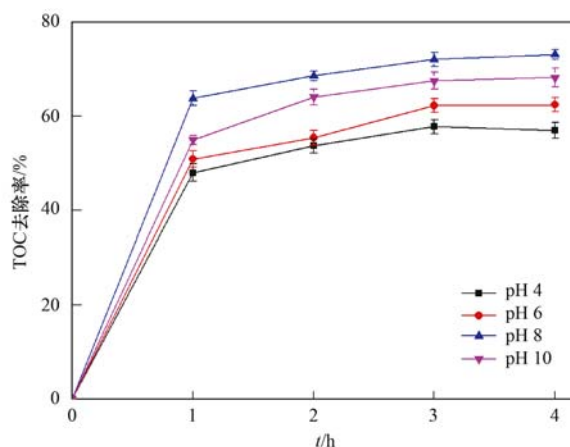
图 4 NaCl 浓度对 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Effect of NaCl concentration on TOC removal

NaCl 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时电解 3 h, TOC 的最大去除率为 63.9%. 这是因为增加 NaCl 浓度可以增大溶液的电导率,进而增大反应电流,加快电化学反应速率;当 NaCl 浓度过大时,旁路电流随之增大,降低了粒子电极的电流效率,导致 TOC 去除率反而下降^[29]. 因此,本研究确定 NaCl 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.2 反应液初始 pH

图 5 表示反应液初始 pH 对 TOC 去除率的影响. 可以看出,随着反应液初始 pH 的增加,TOC 去除率呈现先增大后减小的趋势,在 pH 为 8 时电解 4 h, TOC 的最大去除率为 73.2%. 总体来说,弱碱性条件有利于 SDZ 的电催化氧化,此时 pH 大于 SDZ 的 $\text{pK}_{\text{a}2}$ (6.48),SDZ 以非质子化胺和阴离子形式为主,提高了 SDZ 的反应活性,进而加快 SDZ 的电化学降解^[30]. 因此,本研究控制反应液的初始 pH 为 8.



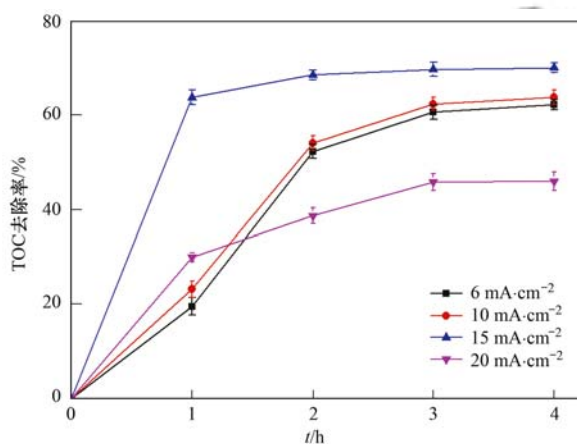
NaCl 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;SDZ 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;粒子电极投加量为 20 g

图 5 反应液初始 pH 对 TOC 去除率的影响

Fig. 5 Effect of the initial pH of the reaction solution on TOC removal

2.2.3 电流密度

为了考察电极吸附是否影响 SDZ 的去除率,将电极浸入反应液不通电放置 10 h,发现 50 mg·L⁻¹ 的 SDZ 衰减 2%,TOC 仅衰减 1%,说明电极对 SDZ 的吸附可以忽略.图 6 表示电流密度对反应液 TOC 去除率的影响.可以看出,随着电流密度的增大,TOC 去除率呈现先增大后减小的趋势,在电流密度为 15 mA·cm⁻² 时电解 3 h,TOC 的最大去除率为 70.2%.增大电流密度,可以显著加快·OH 的产生速率^[31],进而加快有机物的降解.值得注意的是,当电流密度为 20 mA·cm⁻² 时,在阳极表面发现有大量气泡产生,并感触到电解槽外壁温度明显上升,电解 3 h 的 TOC 去除率仅为 46.1%.这是因为电流密度过高会加剧阳极表面的析氧反应,导致有机物降解率下降^[32].因此,本研究的最佳电流密度为 15 mA·cm⁻².



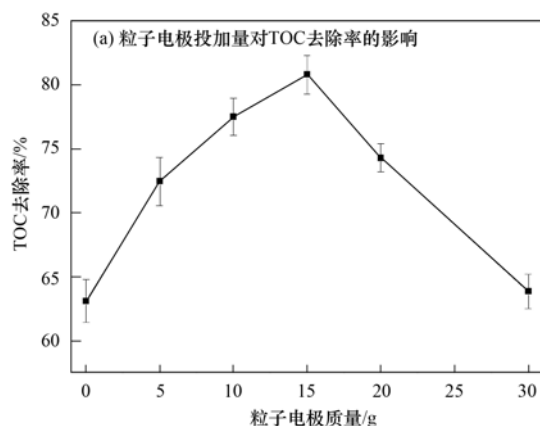
NaCl 浓度为 0.02 mol·L⁻¹; 反应液初始 pH 为 8;
SDZ 初始浓度为 50 mg·L⁻¹; 粒子电极投加量为 20 g

图 6 电流密度对 TOC 去除率的影响

Fig. 6 Effect of current density on TOC removal

2.2.4 粒子电极投加量

图 7(a) 表示粒子电极投加量对 TOC 去除率的影响.



NaCl 浓度为 0.02 mol·L⁻¹; 反应液初始 pH 为 8; SDZ 初始浓度为 50 mg·L⁻¹; 电流密度为 15 mA·cm⁻²

图 7 不同粒子电极投加量、二维电极和三维电极对 TOC 的去除率

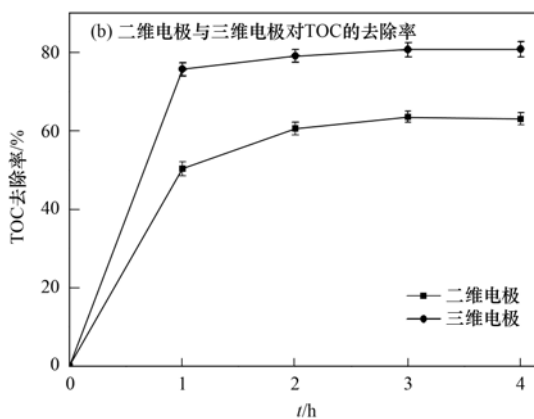
Fig. 7 Effects of the particle electrode amount, two-dimensional electrode and three-dimensional electrode on TOC removal

影响.可以看出,随着粒子电极投加量的增加,TOC 去除率逐渐增大;在投加量为 15 g 时,电解 3 h 的 TOC 去除率达到最大值(80.8%);继续增加粒子电极投加量,TOC 去除率逐渐降低.这是因为微电解池数量随粒子投加量的增加而增大,当粒子投加量过多时,粒子间空隙减少,难以均匀分布在电解槽中,溶液传质过程受阻,并且粒子排列紧密,造成短路,减少了工作电极的数量,导致有机物降解率下降^[33].因此,本研究确定粒子电极投加量为 15 g.

不投加粒子电极,此时为 Ni-Sb-SnO₂/Ti 电极和泡沫镍电极组成的二维电极系统,图 7(b) 比较了三维电极和二维电极降解 SDZ 的 TOC 去除率.可以看出,电解 1 h 时,三维电极和二维电极对 TOC 的去除率分别为 75.8% 和 50.4%;电解 3 h 时,TOC 去除率分别为 80.8% 和 63.2%,表明三维电极对 SDZ 的处理效果明显好于二维电极.这是因为在三维电极体系中粒子电极发挥了微电解池作用,有效提高了电流效率,降低了降解有机物的时间与能耗^[34].

2.3 电催化氧化磺胺嘧啶的能力

在最佳实验条件下,用三维电极降解浓度为 10 ~ 100 mg·L⁻¹ 的 SDZ,发现在 20 min 内均能被完全降解;SDZ 浓度越低,完全降解需要的时间越短.为了解 SDZ 的矿化程度,考察了模拟废水的 TOC 去除率,获得图 8 所示的结果.总体来看,TOC 去除率随电解时间的增加表现出逐渐增大的趋势;对于浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 SDZ,电解 1 h 时 TOC 去除率为 75.8%,电解 3 h 时达到 80.8%;对于浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 SDZ,电解 4 h 时 TOC 去除率为 70.3%.Körbahti 等^[35]用掺硼金刚石阳极(BDD)电化学氧化 618 mg·L⁻¹ 的 SDZ,在 NaCl 浓度为 3.6 g·L⁻¹、电流密度为 13.4 mA·cm⁻²、温度为 36℃ 时电解 2 h, COD 去除率为 95.5%.本研究对 SDZ 的矿化度略低于 Körbahti 等^[35]的研究,但粒子电极比 BDD 电极



制作简单、价格低廉. 因此, 本研究的三维电极体系可以高效降解 SDZ, 并表现出良好的矿化效果.

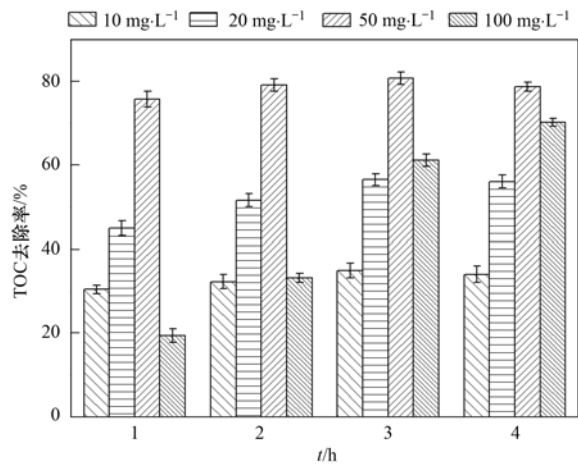
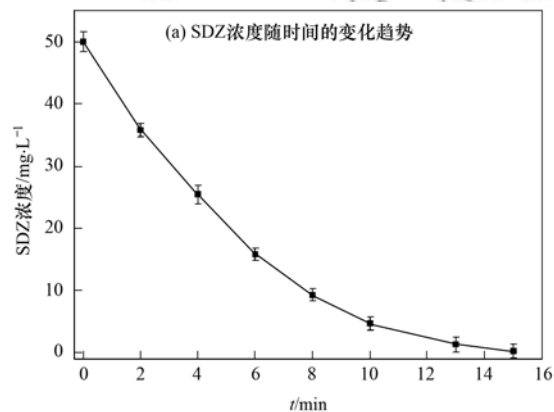


图8 不同浓度 SDZ 的 TOC 去除率

Fig. 8 TOC removal of SDZ with different concentrations

2.4 电催化氧化磺胺嘧啶的动力学特征

在最佳实验条件下, 反应液中 SDZ 浓度随电解时间的变化如图9(a)所示. 可以看出, SDZ 表现为



快速降解过程, 50 mg·L⁻¹ 的 SDZ 在 15 min 时可被完全降解. 采用一级反应动力学方程拟合实验数据, 发现该方程可以很好地描述 SDZ 的降解过程[图 9 (b)], 获得 SDZ 的去除速率常数和半衰期分别为 0.329 min⁻¹ 和 4.3 min. 张佳等^[36] 以 IrO₂-RuO₂/Ti 为阳极、不锈钢为阴极, Na₂SO₄ 溶液为支持电解质, 在电流密度为 15 mA·cm⁻² 时降解 0.100 mol·L⁻¹ (2.5 g·L⁻¹) 的 SDZ, 其降解过程也遵循一级反应动力学方程, 获得的速率常数为 0.011 9 min⁻¹, 远低于本研究, 说明本研究的三维电极体系能够显著加速 SDZ 的电催化氧化.

2.5 电催化氧化磺胺嘧啶的机制分析

在最佳实验条件下降解 50 mg·L⁻¹ 磺胺嘧啶, 用 LC-MS/MS 鉴定降解产物, 根据总离子流色谱图 (TICs) 和 MS/MS 图, 获得 SDZ 及其可能的降解产物信息 (表 1). 检出质荷比 (m/z) 分别为 187、174、111、110、109、96 和 94 的分子碎片, 它们可能是 ·OH 氧化 SDZ 后的产物.

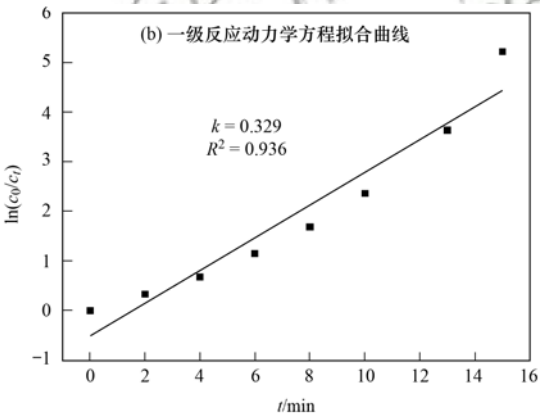


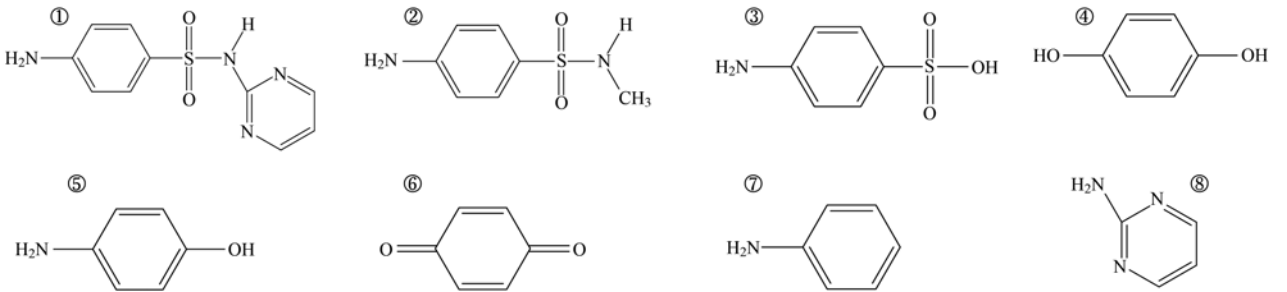
图9 电催化氧化 SDZ 的动力学曲线

Fig. 9 Kinetic curves of the electrocatalytic oxidation of SDZ

表1 SDZ 及其可能的降解产物

Table 1 SDZ and its possible degradation products

[M-H] ⁺	化合物	相对丰度/%	保留时间/min	化学结构
251	磺胺嘧啶 (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S)	62.5	7.89	①
187	4-氨基-N-甲基苯磺酰胺 (C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S)	100	5.02	②
174	对氨基苯磺酸 (C ₆ H ₇ NO ₃ S)	100	8.03	③
111	对苯二酚 (C ₆ H ₆ O ₂)	22.4	1.22	④
110	对氨基苯酚 (C ₆ H ₇ NO)	100	16.60	⑤
109	苯醌 (C ₆ H ₄ O ₂)	35.1	3.79	⑥
96	2-氨基嘧啶 (C ₄ H ₅ N ₃)	100	1.61	⑧
94	苯胺 (C ₆ H ₇ N)	100	8.04	⑦



结合上述分析和相关报道^[31,37,38],提出三维电极体系降解 SDZ 的可能途径(图 10)。一方面,·OH 进攻磺酰胺基,使 S—N 键断裂^[39],生成对氨基苯磺酸和 2-氨基嘧啶;对氨基苯磺酸脱磺酸基和·OH 氧化,形成苯胺和对氨基苯酚;对氨基苯酚被氧化为对苯二酚,对苯二酚进一步氧化为苯醌。另一方面,·OH 进攻嘧啶环上的 C—N 键,形成 4-

氨基-N-甲基苯磺酰胺^[30],随后被进一步氧化为对氨基苯磺酰胺(m/z 173),本研究未检出该化合物,可能与其浓度较低或存在时间较短有关。电解过程中检出的中间产物均未在反应液中积累,在·OH 作用下,它们被进一步转化为小分子有机酸、CO₂、H₂O 和 NO₃⁻、SO₄²⁻ 等简单无机离子(由离子色谱检出)。

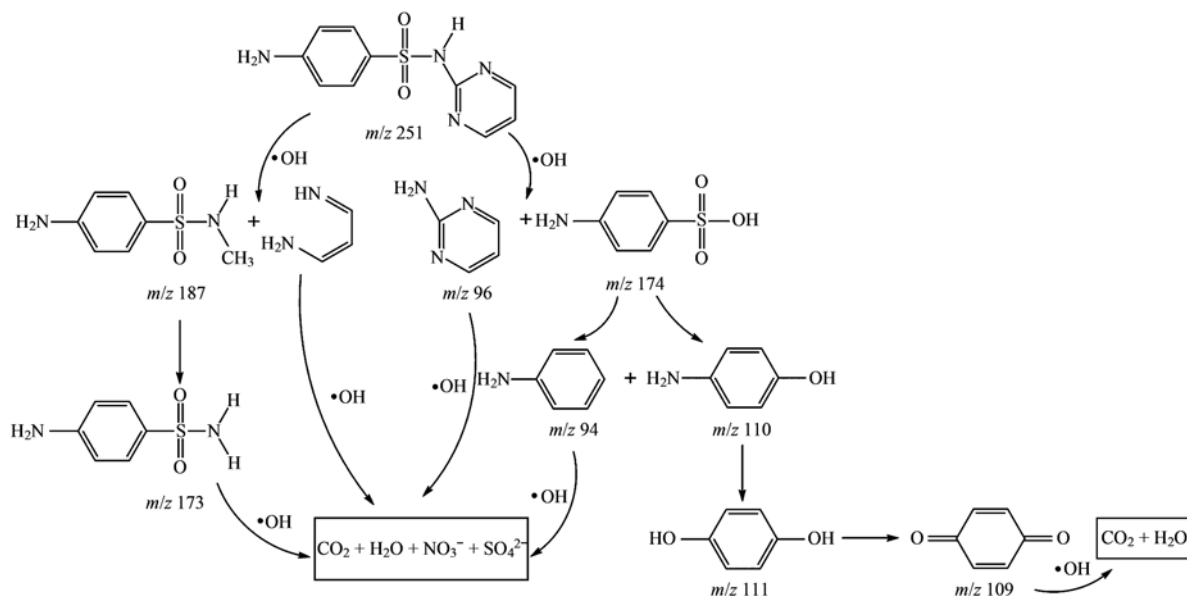


图 10 电催化降解 SDZ 的可能途径

Fig. 10 Possible pathways of the electrocatalytic degradation of SDZ

2.6 微孔陶瓷粒子电极的再生

在三维电极体系中,以电催化氧化模拟废水 4 h 为 1 个运行周期,循环使用瓷环粒子电极。粒子电极连续使用 6 个周期后,反应液(50 mg·L⁻¹ 的 SDZ)的 TOC 去除率从 80.8% 下降至 60.4%,可能是粒子电极表面附着有机物,陶瓷环中空结构被堵塞,导致传质效率和催化活性下降,需对粒子电极进行再生。用丙酮清洗粒子电极后,反应液的 TOC 去除率能够达到 73.2%,说明粒子电极具有稳定的电催化性能。

3 结论

(1)以微孔陶瓷环为载体,用浸渍法成功制备了 Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极;粒子电极表现出较高的催化活性及稳定性。

(2)在最佳实验条件下,50 mg·L⁻¹ 的 SDZ 可在 15 min 内被完全降解,电解 3 h 时 TOC 去除率达到 80.8%;降解过程符合一级反应动力学方程,速率常数为 0.329 min⁻¹。

(3)三维电极体系降解 SDZ 可能包括磺酰胺基 S—N 键和嘧啶环上 C—N 键断裂、脱磺酸基、脱氨基和·OH 氧化等途径。

参考文献:

- [1] 时红蕾,王晓昌,李倩. 人类便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3434-3442.
Shi H L, Wang X C, Li Q. Removal of typical antibiotics during aerobic composting of human feces[J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3434-3442.
- [2] Qiu J R, Zhao T, Liu Q Y, et al. Residual veterinary antibiotics in pig excreta after oral administration of sulfonamides [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2016, **38**(2): 549-556.
- [3] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A S A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of Veterinary Antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, **65**(5): 725-759.
- [4] Chen J F, Xie S G. Overview of sulfonamide biodegradation and the relevant pathways and microorganisms [J]. Science of the Total Environment, 2018, **640-641**: 1465-1477.
- [5] 吴楠,乔敏. 土壤环境中四环素类抗生素残留及抗性基因污染的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2010, **5**(5): 618-627.
Wu N, Qiao M. Tetracycline residues and tetracycline resistance gene pollution in soil: a review [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010, **5**(5): 618-627.
- [6] Richter D, Massmann G, Taute T, et al. Investigation of the fate of sulfonamides downgradient of a decommissioned sewage farm near Berlin, Germany [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **106**(3-4): 183-194.
- [7] Suarez S, Lema J M, Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation [J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(7): 2138-2146.

- [8] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes[J]. *Environment International*, 2009, **35**(2): 402-417.
- [9] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(1): 51-59.
- [10] Esplugas S, Bila D M, Krause L G T, *et al.* Ozonation and advanced oxidation technologies to remove Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in water effluents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(3): 631-642.
- [11] Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(10): 2304-2347.
- [12] Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review [J]. *Environment International*, 2012, **40**: 212-229.
- [13] Martínez-Huitle C A, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **87**(3-4): 105-145.
- [14] 王岩, 施钦, 王辉, 等. 电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(4): 1437-1443.
Wang Y, Shi Q, Wang H, *et al.* Toxicity of 4-chlorophenol solution under electrochemical reduction-oxidation process[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(4): 1437-1443.
- [15] Zheng T L, Wang Q H, Shi Z N, *et al.* Advanced treatment of wet-spun acrylic fiber manufacturing wastewater using three-dimensional electrochemical oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **50**: 21-31.
- [16] Pourzamani H, Mengelzadeh N, Hajizadeh Y, *et al.* Electrochemical degradation of diclofenac using three-dimensional electrode reactor with multi-walled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(25): 24746-24763.
- [17] Li J, Yan J F, Yao G, *et al.* Improving the degradation of atrazine in the three-dimensional (3D) electrochemical process using CuFe_2O_4 as both particle electrode and catalyst for persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **361**: 1317-1332.
- [18] 鲍扬, 朱兆连, 蒋成杰, 等. 陶瓷粒子负载 TiO_2 电催化氧化 2, 4-二硝基甲苯废水[J]. *工业水处理*, 2018, **38**(8): 19-23.
Bao Y, Zhu Z L, Jiang C J, *et al.* Treatment of wastewater containing 2, 4-dinitrotoluene by electro-catalytic oxidation with TiO_2 loaded ceramic particles[J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, **38**(8): 19-23.
- [19] 辛岳红, 魏刚, 魏云鹏, 等. 沸石负载复合氧化物粒子电极的制备及其电催化活性[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, **37**(2): 54-58.
Xin Y H, Wei G, Wei Y P, *et al.* Preparation of particle-electrodes of zeolites loaded with composite oxides and a study of their electrocatalytic activity[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2010, **37**(2): 54-58.
- [20] 岳琳, 王开红, 郭建博, 等. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载磷钨酸催化强化电化学法处理水中酸性大红 3R 的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 955-961.
Yue L, Wang K H, Guo J B, *et al.* Enhanced electro-chemical oxidation of acid red 3R solution with phosphotungstic acid supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(3): 955-961.
- [21] 张芳, 李光明, 盛怡, 等. 三维电解法处理苯酚废水的粒子电极研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(8): 1715-1719.
Zhang F, Li G M, Sheng Y, *et al.* Preparation of particle-electrodes for treating phenol wastewater using three-dimensional electrolysis[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(8): 1715-1719.
- [22] Kötzt R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, **21**(1): 14-20.
- [23] Wang Y H, Cheng S A, Chan K Y, *et al.* Electrolytic generation of ozone on antimony- and nickel-doped tin oxide electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**(11): D197-D200.
- [24] Wang Y H, Chan K Y, Li X Y, *et al.* Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode[J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(7): 1087-1093.
- [25] 魏金枝, 胡琴, 高蕾, 等. 新型负载型粒子电极的制备及处理二氯喹啉酸农药废水的效能[J]. *功能材料*, 2014, **45**(18): 18135-18138, 18143.
Wei J Z, Hu Q, Gao L, *et al.* Preparation of new-type supported particle electrodes and treatment efficiency of quinclorac pesticide wastewater[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, **45**(18): 18135-18138, 18143.
- [26] Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, *et al.* Electrochemical degradation of methylene blue[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **54**(3): 382-387.
- [27] López-Grimau V, Gutiérrez M C. Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light[J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(1): 106-112.
- [28] Ghalwa N A, Hamada M, Shawish H M A, *et al.* Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO_2 and C/PbO_2 electrodes [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, **9** Suppl 1: S821-S828.
- [29] Irikura K, Bocchi N, Rocha-Filho R C, *et al.* Electrodegradation of the Acid Green 28 dye using $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ and $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ anodes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, **183**: 306-313.
- [30] de Amorim K P, Romualdo L L, Andrade L S. Performance and kinetic-mechanistic aspects in the electrochemical degradation of sulfadiazine on boron-doped diamond electrode [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, **25**(8): 1484-1492.
- [31] Dirany A, Sirés I, Oturan N, *et al.* Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water [J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(5): 594-602.
- [32] Qian S, Liu S, Jiang Z Y, *et al.* Electrochemical degradation of tetracycline antibiotics using a $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ anode: kinetics, pathways, and biotoxicity change[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, **166**(6): E192-E199.
- [33] 刘艳青, 张立国, 刘蕾, 等. 新型颗粒电极 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ @MIL-101(Fe) 对水中罗丹明 B 的电催化氧化[J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2532-2539.
Liu Y Q, Zhang L G, Liu L, *et al.* Electrocatalytic oxidation of Rhodamine B on a novel particle electrode of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ @MIL-101(Fe) [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2532-2539.
- [34] 任艳, 蒋进元, 周岳溪, 等. 三维电极处理腈纶聚合废水的条件优化研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2588-2592.

- Ren Y, Jiang J Y, Zhou Y X, *et al.* Optimization of acrylic fiber polymerization wastewater treatment condition by three-dimensional electrode [J]. *Environmental Science*, 2011, **32** (9): 2588-2592.
- [35] Körbahti B K, Taşyürek S. Electrochemical oxidation of sulfadiazine antibiotic using boron-doped diamond anode; application of response surface methodology for process optimization [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, **57** (6): 2522-2533.
- [36] 张佳, 夏明芳, 魏宏农, 等. 电催化氧化降解水中磺胺嘧啶的研究 [J]. *安全与环境学报*, 2014, **14** (6): 143-147.
Zhang J, Xia M F, Wei H N, *et al.* On the electro-catalytic oxidation of sulfadiazine in the aqueous solution [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, **14** (6): 143-147.
- [37] Hussain S, Gul S, Steter J R, *et al.* Route of electrochemical oxidation of the antibiotic sulfamethoxazole on a mixed oxide anode [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (19): 15004-15015.
- [38] Barhoumi N, Oturan N, Olvera-Vargas H, *et al.* Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment [J]. *Water Research*, 2016, **94**: 52-61.
- [39] Fabiańska A, Bialk-Bielińska A, Stepnowski P, *et al.* Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **280**: 579-587.

环境科学

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)