

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献

PM_{2.5} 化学组成

SO₄²⁻ NH₄⁺ NO₃⁻
元素碳 Cl⁻ 有机物 地壳元素

源解析

二次
颗粒物
机动车
扬尘
工业
燃煤
生物质
燃烧



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM _{2.5} 各组分污染特征及来源分析	安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)
基于时空混合效应模型的京津冀 PM _{2.5} 浓度变化模拟	范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)
2000~2018 年京津冀城市群 PM _{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联	赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)
海-陆大气交汇作用下青岛冬季大气 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)
硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟	张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)
省会城市不同功能区大气 PM _{2.5} 化学组分季节变化及来源分析	孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)
太原市冬季不同污染程度下 PM _{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势	任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)
郑州市冬季大气 PM _{2.5} 金属元素来源及健康风险评价	姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)
淄博市冬季 PM _{2.5} 载带金属元素污染特征、生态风险评价及来源分析	白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)
承德市 PM _{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评价	贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)
珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移	付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)
华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源	张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡尧, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)
基于模式过程分析技术天津地区 PM _{2.5} 污染气象成因分析	郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)
基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制	陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)
基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征	菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)
基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测	陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)
基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进	蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)
基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法	石耀耀, 胡京南, 褚咏晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)
重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估	曾景海, 王灿 (2436)
黄河流域水污染风险分区	周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)
黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征	李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)
黄河沉积物重金属时空分布与污染评价	王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)
APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源	沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)
河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系	肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)
太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析	胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)
洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性	胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)
富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹	郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)
基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析	马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)
暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析	张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)
鄱阳湖流域水葫芦 (<i>Eichhornia crassipes</i>) 对水体微塑料的吸附截留效应	李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)
太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评价	刘舒娇, 丁剑楠, 石波哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)
骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量	姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)
太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示	蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)
辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析	李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李青乾, 郑娜 (2586)
面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变	薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)
微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响	李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)
白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建	张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)
人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响	高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)
鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征	江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)
负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO ₂ -Sb-Ni 电极电催化氧化双酚 A	符远航, 刘安迪, 黄伟斌, 唐彬彬, 张进忠 (2640)
磁性 Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ 催化 H ₂ O ₂ 降解亚甲基蓝效能及机制	徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)
两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响	蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)
AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素	张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)
三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响	卢英源, 董小琦, 彭星星, 贾晓珊 (2685)
污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析	李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)
基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析	张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)
铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价	陈航, 王颖, 王澍 (2719)
典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响	周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)
两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤	孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)
基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测	王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)
紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征	徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)
不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价	邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)
木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响	申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)
生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响	郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)
戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素	何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)
模拟增温和降雨增加对撂荒草地土壤胞外酶活性及计量特征的影响	王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)
中国主要城市的城市化对局地增温的贡献	李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)
《环境科学》征订启事 (2293)	
《环境科学》征稿简则 (2426)	
信息 (2585, 2672, 2708)	

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极电催化氧化双酚 A

符远航¹, 刘安迪¹, 黄纬斌¹, 唐柏彬², 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: 为发展废水中双酚 A (BPA) 的处理技术和保护水环境安全, 采用“电沉积-热分解”法制备负载多壁碳纳米管 (MWCNTs) 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极, 研究了电极对 BPA 的去除能力、动力学特征和矿化效率, 初步分析了 BPA 的降解途径。结果表明, 当浸渍液中 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})$ 为 100:10:1、 $\rho(\text{MWCNTs})$ 为 0.8 g·L⁻¹ 时, 制备的电极对 BPA 的去除效果最好; 负载 MWCNTs 使得电极表面的晶体尺寸更小, 可增大电极的比表面积, 为电催化反应提供更多的活性位点, 进而提高电极的电催化效率。当 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 10 mmol·L⁻¹、反应液初始 pH 为 5 和电流密度为 50 mA·cm⁻² 时, 对 50 mg·L⁻¹ 的 BPA 降解 60 min 时去除效率达到 99.76%; 去除过程符合一级反应动力学方程, 速率常数为 0.096 min⁻¹; 电解 120 min 时, TOC 去除率达到 67.01%。采用液相色谱-串联质谱分析法 (LC-MS/MS) 鉴定 BPA 的降解产物, 电催化降解 BPA 可能包括羟基化、异亚丙基 C—C 键断裂、脱水、脱氢和·OH 氧化等途径。

关键词: 多壁碳纳米管; 多孔钛; 双酚 A (BPA); 电催化氧化; 降解途径

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2640-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202109005

Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO₂-Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes

FU Yuan-hang¹, LIU An-di¹, HUANG Wei-bin¹, TANG Bo-bin², 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: In order to develop technology for the treatment of bisphenol A (BPA) in wastewater and protect water environment safety, a porous Ti/SnO₂-Sb-Ni electrode loaded with multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) was prepared by the “electrodeposition-thermolysis” method. The removal ability, kinetic characteristics, and mineralization efficiency of BPA were studied using the electrode, and the degradation pathways of BPA were preliminarily analyzed. The results showed that the electrode prepared in the dipping solution containing Sn, Sb, and Ni with a mole ratio of 100:10:1 and 0.8 g·L⁻¹ MWCNTs had the best removal effect for BPA. MWCNTs loading decreased the crystal size of the electrode surface, which could increase the specific surface area of the electrode, provide more active sites for the electrocatalytic reaction, and improve the electrocatalytic performance. When the Na₂SO₄ concentration was 10 mmol·L⁻¹, the initial pH of the reaction solution was 5, and the current density was 50 mA·cm⁻², the removal efficiency of 50 mg·L⁻¹ BPA reached 99.76% after 60 min degradation. The removal process conformed to the first-order reaction kinetic equation, and the rate constant was 0.096 min⁻¹. The removal efficiency of TOC in the reaction solution reached 67.01% after 120 min degradation. The degradation products of BPA were identified using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), and the possible degradation pathways mainly included hydroxylation, the cleavage of isopropylidene C—C bond, dehydration, dehydrogenation, and ·OH oxidation.

Key words: multi-wall carbon nanotubes; porous titanium; bisphenol A (BPA); electrocatalytic oxidation; degradation pathways

双酚 A (BPA) 作为聚合物工业中的一种重要前驱化合物, 被广泛用于农药、涂料、增塑剂、阻燃剂、环氧树脂和聚碳酸酯等化工产品的生产^[1]。然而, BPA 是一种具有生物毒性的类雌激素物质^[2], 可通过污水排放、地表径流和垃圾填埋等途径进入水环境^[3], 在河流^[4]、湖泊^[5]、饮用水^[6] 和污水处理厂出水^[7] 等水环境中均可检出 BPA 的存在。尽管水环境中 BPA 的浓度低, 但水生生物富集与传递会使其通过雌激素受体威胁生态环境, 影响人类饮水安全和身体健康^[8,9]。因此, 发展废水中 BPA 的高效去除方法显得尤为重要。

目前, 废水中 BPA 的处理方法主要有吸附^[10]、混凝沉淀^[11]、光催化氧化^[12] 和臭氧氧化^[13] 等。但

是, 以上技术存在处理费用高、周期长、效率低或引起二次污染等问题。近年来, 电催化氧化因其操作简便、高效低耗和易于实现等特点, 已成为去除废水中 BPA 的一种十分有前景的手段^[14]。阳极材料作为电催化氧化的关键, 决定了电极对废水中有机污染物的去除效率。其中, SnO₂-Sb 具有析氧电位高、电催化活性强、制备成本低和环境友好等优势, 被认为是最有发展前景的电化学阳极材料之

收稿日期: 2021-09-01; 修订日期: 2021-09-25

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: 符远航 (1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 864280483@qq.com

* 通信作者, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

—^[15]. Kong 等^[16]的研究在 SnO₂ 中掺入 5% 的 Sb, 在电流密度 20 mA·cm⁻² 时电解 180 min, 1 mmol·L⁻¹ 的 4-氯苯酚和 COD 的去除率分别为 51% 和 48.9%, 而未掺 Sb 的电极分别为 46.1% 和 36.4%.

SnO₂-Sb 与钛基底的结合能力较弱, 导致其使用寿命短^[17], 限制了电极的使用. 为了克服这个缺陷, Adams 等^[18]的研究用热分解法制备 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ 电极, 在 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中和电流密度为 160 mA·cm⁻² 时, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ 的使用寿命为 155 d, 而 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 电极仅持续 12 h. 在 SnO₂-Sb 电极中加入 Ir 可以显著提升电极的使用寿命, 但 Ir 的存在使电极的析氧电位降低^[19]. Cui 等^[17]的研究在钛基上成功负载一种垂直排列的 TiO₂ 纳米管, TiO₂-NTs/SnO₂-Sb 的电极寿命是 Ti/SnO₂-Sb 的 1.8 倍, TiO₂-NTs/SnO₂-Sb 电极降解苯甲酸的速率常数是 Ti/SnO₂-Sb 的 2.4 倍; 石秋俊等^[20]的研究在 SnO₂-Sb 电极中掺入 Ni, 对磺胺嘧啶的矿化效率达到 80.8%, 显著提高了电极的电催化效率. 近年来, 碳纳米管 (CNTs) 因其具有较高的化学稳定性、较大的比表面积和良好的导电性能引起了广泛关注^[21], CNTs 与阳极材料复合能有效提高电极对有机污染物的降解效率^[22,23]. 为此, 本研究以多孔钛为基体, 采用“电沉积-热分解”法制备负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极, 探讨电极对 BPA 的去除能力、动力学特征和矿化效率, 初步分析 BPA 的降解途径, 以期发展为废水中 BPA 的处理技术和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

双酚 A (BPA, 分析纯) 购自成都科龙化学品有限公司; 甲醇 (色谱纯) 购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司; SnCl₄·5H₂O、SbCl₃、NiCl₂·6H₂O 购自成都科龙化学品有限公司; 其余试剂均为分析纯, 购自成都科龙化学品有限公司.

多壁碳纳米管 (MWCNTs): 纯度 > 97%, 管径为 3 ~ 5 nm, 长度为 5 ~ 12 μm, 深圳市纳米港有限公司; 多孔钛板 (25 mm × 20 mm × 1 mm, 过滤精度 20 μm), 宝鸡市秦能金属材料有限公司; 石墨电极 (25 mm × 20 mm × 1 mm), 北京晶龙特碳科技有限公司.

1.2 主要仪器

SmartLab 3KW 型 X-射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku 公司); GeminiSEM 300 扫描电子显微镜 (SEM), 配能量色散谱仪 (EDS, 德国 Zeiss 公司);

LC-20A 高效液相色谱分析仪 (HPLC), 配 SPD-20A 紫外检测器 (UVD, 日本 Shimadzu 公司); Q Exactive 液相色谱-串联质谱仪 (LC-MS/MS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); CHI 660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); MS-60V5A 可调直流稳压电源 (惠州市红博精密科技有限公司); TOC-L 总有机碳分析仪 (日本 Shimadzu 公司); pHs-4C⁺ 酸度计 (成都市方舟科技有限公司).

1.3 电极的制备与表征

MWCNTs 的酸化: 称取 3.0 g MWCNTs 于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 300 mL 浓 HNO₃, 超声 15 min 后加热至 85℃, 冷凝回流 12 h, 将混合物经 0.45 μm 聚四氟乙烯薄膜过滤, 去离子水冲洗至 pH 呈中性, 70℃ 真空干燥 12 h.

多孔钛的预处理: 用砂纸打磨多孔钛片至边角圆滑, 去离子水清洗, 在丙酮和去离子水中分别超声清洗 15 min, 再放入 30% (体积比) 的 HCl 溶液中刻蚀 5 min, 去离子水冲洗, 置于无水乙醇中保存.

中间层的制备: 称取 17.53 g SnCl₄·5H₂O 和 1.14 g SbCl₃ 溶于 1 000 mL 乙二醇中, 加入 5 mL 浓 HCl, 混合均匀, 得到电沉积液. 取 50 mL 电沉积液, 以预处理后的多孔钛板为阴极, 石墨为阳极, 在电流密度为 15 mA·cm⁻² 下电镀 30 min, 取出阴极, 烘干, 在 450℃ 马弗炉中退火 2 h, 得到 Sb-SnO₂ 中间层.

活性层的制备: 按 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})=100:10:1$ 配制含 SnCl₄·5H₂O、SbCl₃ 和 NiCl₂·6H₂O 的异丙醇溶液, 加入 MWCNTs, 超声 30 min 形成稳定的悬浮液, 即得到含 MWCNTs 的浸渍液. 将负载有中间层的多孔钛电极在浸渍液中浸泡 5 min, 120℃ 恒温鼓风干燥箱干燥 10 min, 再于 450℃ 马弗炉中焙烧 15 min; 重复以上步骤 10 次, 最后在马弗炉中退火 2 h, 得到负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极.

电极的表征: 用 SEM 观察电极的表面形貌; EDS 分析电极表面的元素组成; XRD 测定电极的晶体结构; 循环伏安法和线性扫描伏安法考察电极的电化学性能.

1.4 BPA 的电催化氧化

BPA 模拟废水的配制: 准确称取 50 mg BPA 于烧杯中, 加入 2 mL 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液使其溶解, 用 10 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液定容至 1 000 mL, 得到 ρ(BPA) 为 50 mg·L⁻¹ 的模拟废水.

取 50 mL BPA 模拟废水于电解池中, 持续搅拌. 以制备的电极作为阳极, 石墨电极为阴极, 间距为 1.5 cm, 进行 BPA 的恒电流降解. 每隔 10 min 取 0.5 mL 反应液, 过 0.22 μm 尼龙滤膜, 测定 BPA 浓

度,计算 BPA 的去除率.通过改变模拟废水中 Na_2SO_4 的浓度、溶液初始 pH 和电流密度,研究不同条件下 BPA 的去除效果,并测定最佳降解条件下的 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.

电极电催化降解 BPA 的能耗表达式为^[24]:

$$E_c = S \times j \times U \times t / 1000n \quad (1)$$

式中, S 为阳极表面积 (cm^2); j 为电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$); U 为平均电压 (V); t 为电解时间 (h); n 为被降解的 BPA 的量 (mol).

1.5 BPA 及其氧化产物的测定

采用液相色谱法测定 BPA 的浓度.色谱条件:岛津 VP-ODS 色谱柱 ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),柱温 40°C ,流动相 A 为超纯水, B 为甲醇,体积比为 30:70,流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,等度洗脱,进样量为 $20 \mu\text{L}$,检测波长为 230 nm ,外标法定量. BPA 的检出限为 $2.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,在 3 个加标水平的平均回收率为 92.91%~106.62%.

采用 LC-MS/MS 法鉴定 BPA 的降解产物.色谱条件:ACQUITY UPLC BEH C_{18} 色谱柱 ($100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$, Waters),柱温为 30°C ,进样量为 $10 \mu\text{L}$;流动相 A 为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液 (含 0.2% 甲酸), B 为乙腈,流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,梯度洗脱程序为 0→5 min, 0.5% A; 5→15 min, 60% A; 15→25 min, 90% A; 25→30 min, 0.5% A.串联质谱条件:电喷雾离子源 (ESI),正负离子模式下全扫描,离子源温度为 320°C ,喷雾电压为 3800 V ;多反应监测模式 (MRM) 检测;碰撞气、锥孔气和雾化气均为高纯 N_2 .

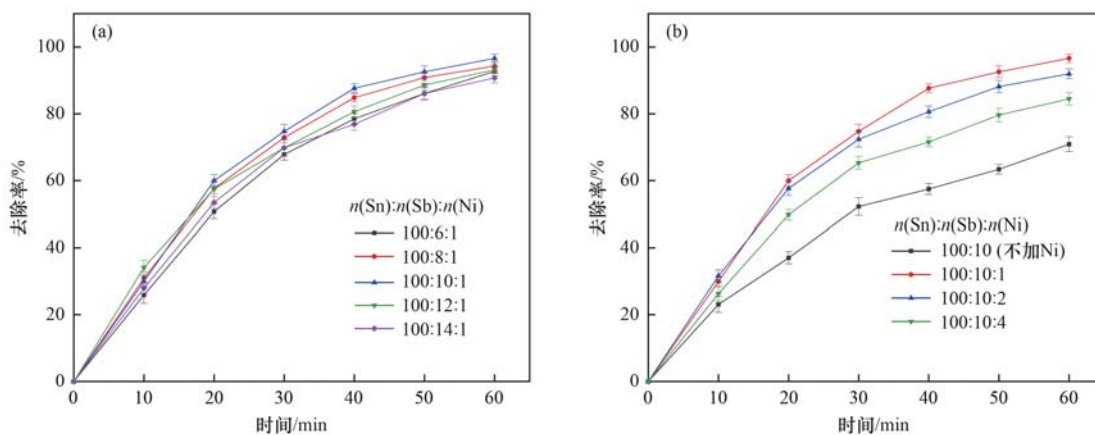
2 结果与讨论

2.1 负载 MWCNTs 的多孔 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Ni}$ 电极制备条件的优化

2.1.1 Sn、Sb 和 Ni 的物质的量之比

图 1(a) 为浸渍液中 $\rho(\text{MWCNTs})$ 为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固定 Ni 的量 (0.5 mmol) 时,通过改变 Sn 和 Sb 的量比 [$n(\text{Sn}):n(\text{Sb})$] 制备的电极考察对 BPA 的去除效果.可以看出,随着 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb})$ 的增加,电极对 BPA 的去除率呈现先增加后下降的趋势;在 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb})$ 为 100:10 时,电极对 BPA 降解 60 min 的去除率达到 96.62%.这可能是因为电极在焙烧过程中 Sb^{5+} 会取代 Sn^{4+} 形成亚稳态固溶体,显著增加载流子浓度,提高电极的电导率,加速 $\cdot\text{OH}$ 对 BPA 的氧化;当加入 Sb 的量过高时,一部分 Sb 以 Sb^{3+} 的形式存在, Sb^{3+} 可作为电子陷阱消除 Sb^{5+} 产生的电子,降低电导率^[25].因此,确定 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb})$ 为 100:10.

图 1(b) 为 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb})$ 为 100:10 时,通过改变 Ni 的量制备的电极考察对 BPA 的去除效果.可以看出,未加 Ni 的电极在 60 min 内对 BPA 的去除率为 70.86%;电极对 BPA 的去除率随着加 Ni 比例的升高而降低,当 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})$ 为 100:10:1 时,电极对 BPA 降解 60 min 的去除率达到 96.62%.这是因为加入少量 Ni 能够提高电极对有机物的电催化活性,有利于电催化反应的进行;当加 Ni 比例过高时,可能会破坏活性层的结构,导致电极的电导率下降^[26].因此,确定 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})$ 为 100:10:1.



初始 $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应液初始 pH 为 5, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 1 不同 Sn、Sb 和 Ni 量比制备的电极对 BPA 的去除率

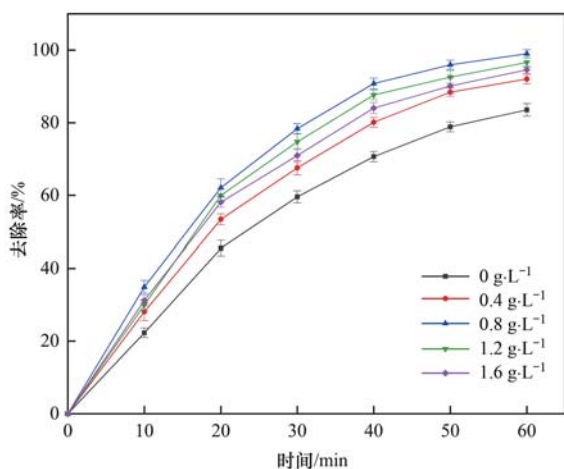
Fig. 1 Removal efficiencies of BPA by the electrodes prepared at different $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})$

2.1.2 MWCNTs 浓度

图 2 为 $n(\text{Sn}):n(\text{Sb}):n(\text{Ni})$ 为 100:10:1 时,不同 MWCNTs 浓度下制备的电极对 BPA 的去除效

果.可以看出,未负载 MWCNTs 的电极在 60 min 内对 BPA 的去除率为 83.55%,负载 MWCNTs 的电极对 BPA 的去除率均在 90% 以上,表明负载 MWCNTs

能够提高电极对 BPA 的去除率. 随着浸渍液中 MWCNTs 浓度的增加, 电极对 BPA 的去除率先增加后下降; 当 $\rho(\text{MWCNTs})$ 为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电极对 BPA 的去除率达到 99.01%. 这是因为 MWCNTs 具有较大的比表面积和良好的导电性能, 负载 MWCNTs 可增大电极的活性比表面积, 进而提高电极对 BPA 的去除率; 当 MWCNTs 浓度过高时, 过多的 MWCNTs 会堆积在电极表面, 覆盖钛基体的多孔结构, 减小电极的表面积, 导致 BPA 的去除率下降. 因此, 确定浸渍液中 $\rho(\text{MWCNTs})$ 为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.



初始 $\rho(\text{BPA})$ 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应液初始 pH 为 5,
 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图2 不同 MWCNTs 浓度制备的电极对 BPA 的去除率

Fig. 2 Removal efficiencies of BPA by the electrodes prepared at different concentrations of MWCNTs

2.2 负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的特征

2.2.1 SEM 与 EDS 分析

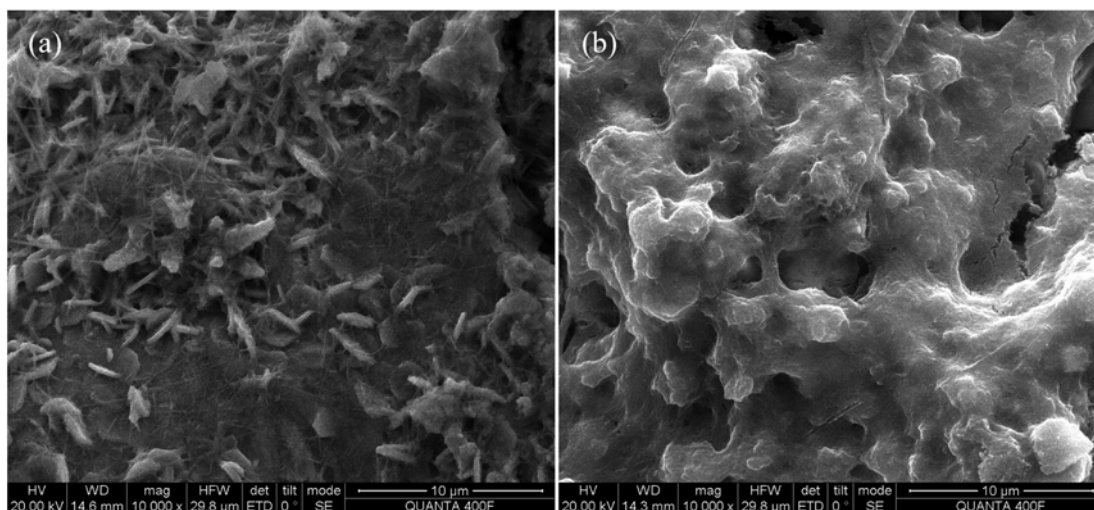
图3为负载 MWCNTs 前后电极的 SEM 图. 可

以看出, 未负载 MWCNTs 的电极表面呈絮状, 簇拥现象严重, 且颗粒状不明显, 分布不均匀[图 1(a)]; 负载 MWCNTs 的电极表面相对致密光滑, 晶体颗粒明显, 分布均匀[图 1(b)], 使电极具有更大的比表面积, 可为电催化反应提供更多的活性位点, 有利于有机物从溶液向电极表面迁移, 从而增强电极的电催化活性.

图4为负载 MWCNTs 前后电极的 EDS 图. 可以看出, 在未负载 MWCNTs 的电极表面检测到 Sn、Sb、O 和 Ni 等元素的存在[图 4(a)]; 在负载 MWCNTs 的电极表面除检出上述 4 种元素外, 还检出 C 元素的存在[图 4(b)], 证明 MWCNTs 被成功负载到电极表面.

2.2.2 XRD 分析

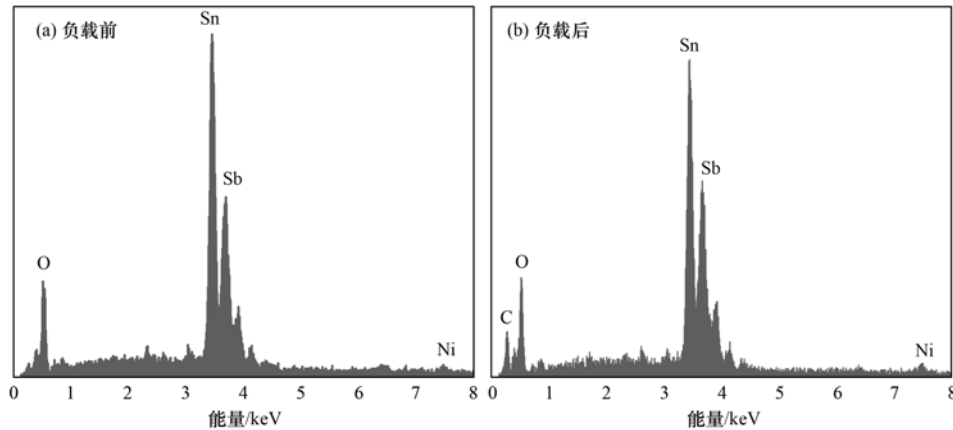
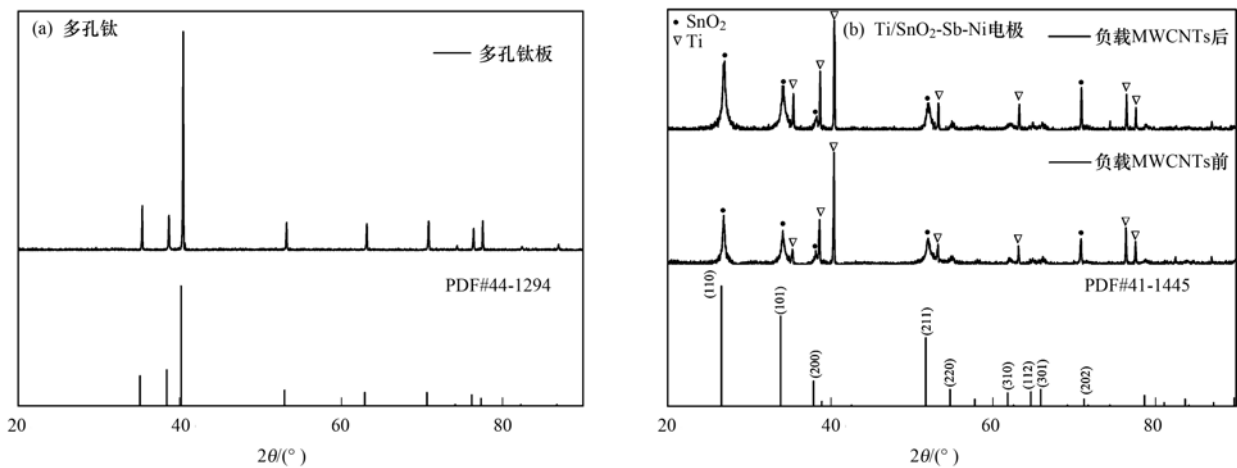
图5(a)为多孔钛板的 XRD 图, 图5(b)为负载 MWCNTs 前后电极的 XRD 图. 可以看出, 在 2θ 为 35.5° 、 38.8° 、 40.5° 、 53.3° 、 63.3° 、 76.5° 和 77.7° 处出现 Ti 基体的衍射峰(PDF#44-1294), 这是因为多孔钛基体无法被完全覆盖[图 5(a)]. 在 2θ 为 26.9° 、 34.2° 、 38.3° 、 52.1° 和 70.9° 处出现较强衍射峰, 分别对应 SnO₂ 的 (110)、(101)、(200)、(211) 和 (202) 晶面, 与四方金红石相 SnO₂ 晶体的标准卡片(PDF#41-1445)数据基本一致[图 5(b)]; 负载 MWCNTs 后, (110)、(101) 和 (202) 这 3 个晶面的衍射峰明显增强, 表明负载 MWCNTs 过程中高温焙烧对 SnO₂ 晶体尺寸会产生影响. 根据 XRD 图谱可以得到主晶面(110)的半峰宽, 用谢乐公式^[27]估算负载 MWCNTs 前后电极的晶体尺寸分别为 20.32 nm 和 17.72 nm, 负载 MWCNTs 使电极的晶体尺寸明显减小, 比表面积



(a) 负载前, (b) 负载后

图3 负载 MWCNTs 前后多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of porous Ti/SnO₂-Sb-Ni electrodes before and after MWCNTs loading

图4 负载 MWCNTs 前后多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的 EDS 图Fig. 4 EDS images of porous Ti/SnO₂-Sb-Ni electrodes before and after MWCNTs loading图5 多孔钛和负载 MWCNTs 前后 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的 XRD 图Fig. 5 XRD patterns of porous titanium electrode and Ti/SnO₂-Sb-Ni electrodes before and after MWCNTs loading

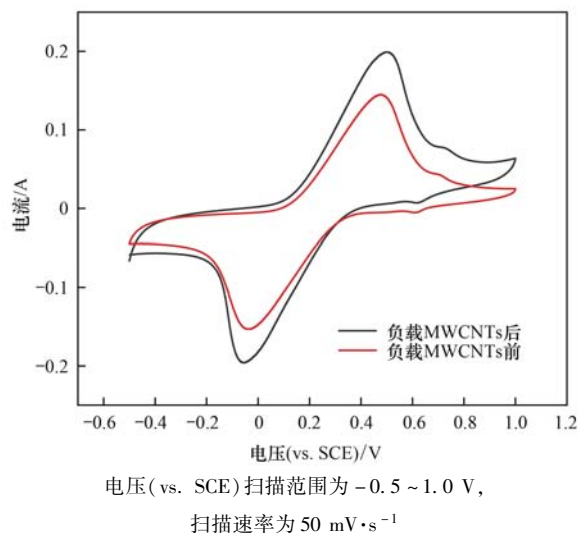
增大,进而增强电极的电催化活性,这与图3的分析结果一致.

2.2.3 循环伏安分析

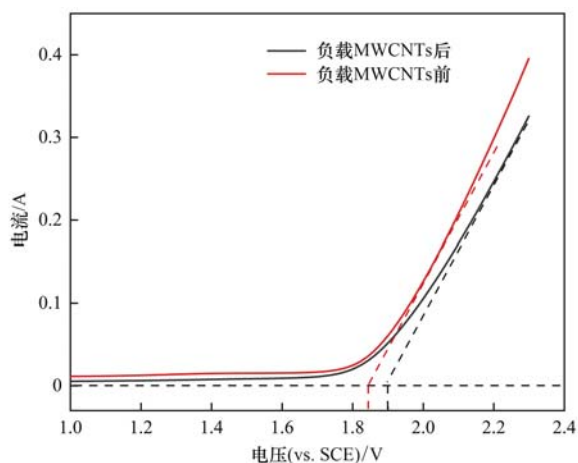
图6为负载 MWCNTs 前后电极在含 50 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆] 的 1 mol·L⁻¹ KCl 溶液中的循环伏安图.可以看出,负载 MWCNTs 前后电极在相同电位处均出现基本对称的氧化峰和还原峰,指示[Fe(CN)₆]³⁻在电极表面发生的氧化还原反应.未负载 MWCNTs 的电极的氧化峰电流为 0.15 A,而负载后增加至 0.20 A,表明负载 MWCNTs 增强了电极的电催化活性^[28,29].结合电极的 SEM 和 XRD 图分析,负载 MWCNTs 能够减小电极的晶体尺寸,增大电极的活性比表面积,有利于加快电极与 [Fe(CN)₆]³⁻ 间的电子转移,促进 [Fe(CN)₆]³⁻ 的氧化还原反应^[30].

2.2.4 线性扫描伏安分析

图7为负载 MWCNTs 前后电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的线性极化曲线.电流突然迅速增加表明体系中有析氧反应发生,由极化曲线切线的反

图6 负载 MWCNTs 前后多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的循环伏安曲线Fig. 6 Cyclic voltammograms of porous Ti/SnO₂-Sb-Ni electrodes before and after MWCNTs loading

向延长线与横轴的交点可以确定电极的析氧电位^[23].可以看出,负载 MWCNTs 前后电极的析氧电



电压(vs. SCE)扫描范围为 1.0 ~ 2.3 V,扫描速率为 10 mV·s⁻¹; 虚线用于确定电极的析氧电位

图 7 负载 MWCNTs 前后多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极的线性极化曲线

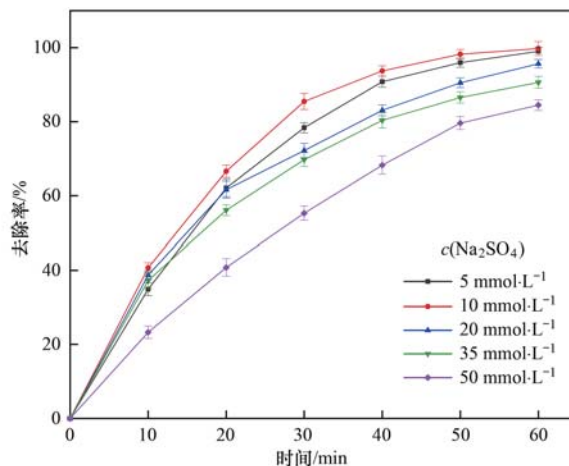
Fig. 7 Linear polarization curves of porous Ti/SnO₂-Sb-Ni electrodes before and after MWCNTs loading

位(vs. SCE)分别为 1.84 V 和 1.90 V,说明负载 MWCNTs 提高了电极的析氧电位,有利于抑制析氧副反应的发生,提高电极对有机物的电催化氧化效率^[31].

2.3 BPA 降解条件的优化

2.3.1 Na₂SO₄ 溶液浓度

本研究选用 Na₂SO₄ 溶液为支持电解质,不用 NaCl 溶液,这是因为 Cl⁻ 的存在导致有机物降解过程中可能产生高毒性的氯代副产物^[32]. Na₂SO₄ 浓度对 BPA 去除率的影响如图 8 所示.可以看出,随着 Na₂SO₄ 浓度的升高,电极对 BPA 的去除率逐渐增加;当 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 10 mmol·L⁻¹ 时,BPA 的去除率达到 99.76%;继续升高 Na₂SO₄ 浓度,BPA 的去除率反而下降.这是因为当 Na₂SO₄ 浓度较低时,浓度升高有利于提高溶液的导电性,加快电子转移



初始 $\rho(\text{BPA})$ 为 50 mg·L⁻¹,反应液初始 pH 为 5, 电流密度为 50 mA·cm⁻²

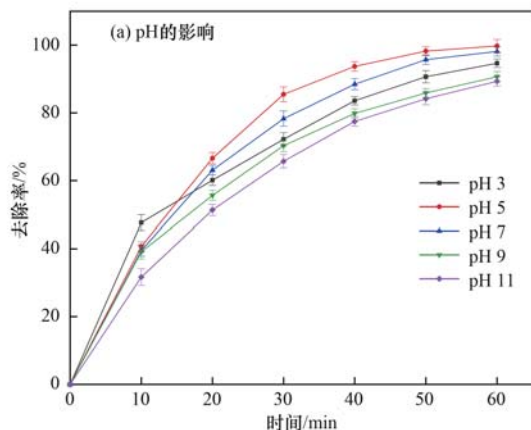
图 8 Na₂SO₄ 浓度对 BPA 去除率的影响

Fig. 8 Effect of Na₂SO₄ concentration on the removal efficiency of BPA

速率,增加 BPA 与·OH碰撞的可能性;但当 Na₂SO₄ 浓度较高时,过多的 SO₄²⁻ 可能会被吸附到阳极表面,减少阳极表面的活性位点数量^[33],导致 BPA 去除率下降.因此,本研究确定 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 10 mmol·L⁻¹.

2.3.2 反应液初始 pH

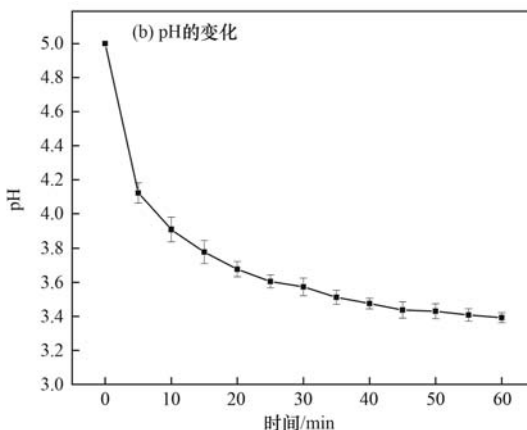
考察初始 pH 对 BPA 去除率的影响,获得如图 9(a)所示的结果.总体来看,随着反应液初始 pH 的升高,BPA 去除率呈现先增加后降低的趋势,在 pH 为 5 时降解 60 min,BPA 的去除率达到 99.76%.酸性条件有利于 BPA 的去除,这是因为·OH在酸性条件下的氧化还原电位高于碱性条件,阻止了析氧副反应的发生^[34],提高了 BPA 的去除率.当 pH 为 3 时,随着降解反应的进行,过酸的环境可能会氧化或腐蚀多孔钛基底,从而导致 BPA 去除率的下降;当 pH 为 11 时,电极对 BPA 的去除率比 pH 为 9 时没



初始 $\rho(\text{BPA})$ 为 50 mg·L⁻¹, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 10 mmol·L⁻¹,电流密度为 50 mA·cm⁻²

图 9 pH 对 BPA 去除率的影响和 BPA 去除过程中反应液 pH 的变化

Fig. 9 Effect of pH on the removal efficiency of BPA and the variations in reaction solution pH during BPA removal



有明显下降,这是因为当溶液 pH 大于 BPA 的 pK_a (10.3)^[35] 时,BPA 以阴离子的形式存在,在电势作用下向阳极表面移动,可改善溶液传质,抵消 $\cdot OH$ 氧化还原电位下降的影响.因此,本研究控制反应液的初始 pH 为 5.

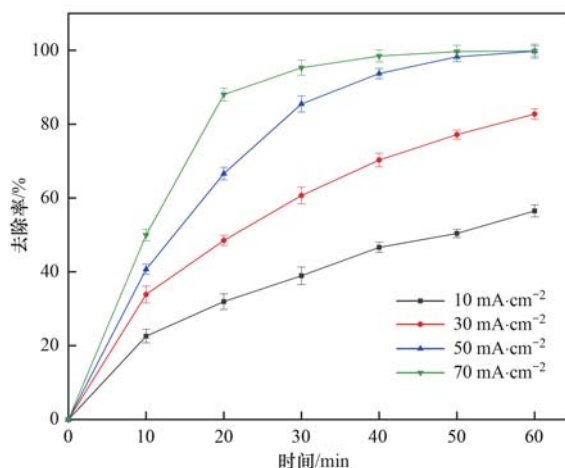
本实验还监测了 BPA 去除过程中反应液 pH 的变化,获得如图 9(b) 所示的结果.可以看出,随着 BPA 的降解,反应液 pH 呈现下降的趋势;当 BPA 降解 60 min 时,反应液的 pH 从 5.0 下降至 3.4.这可能是因为 BPA 被降解为小分子有机酸,导致 pH 的下降^[36].

2.3.3 电流密度

图 10 为电流密度对 BPA 去除率的影响.可以看出,BPA 去除率随电流密度的增加而增加,在电流密度为 10、30、50 和 70 $mA \cdot cm^{-2}$ 时分别降解 60 min, BPA 的去除率分别为 56.54%、82.72%、99.76% 和 99.83%.这是因为电流密度越大, $\cdot OH$ 的产生速率越快,进而加快电极对 BPA 的去除^[37,38].但是,在电化学氧化有机物时,还应考虑能耗.计算获得,在电流密度为 10、30、50 和 70 $mA \cdot cm^{-2}$ 时对 BPA 降解 60 min,需要的能耗分别为 2.04、7.67、13.07 和 26.09 $kW \cdot h \cdot mol^{-1}$.在保证高的 BPA 去除率的情况下,尽量采用较低的电流密度.因此,本研究的最佳电流密度为 50 $mA \cdot cm^{-2}$.

2.4 电催化氧化 BPA 的动力学特征与 BPA 的矿化效率

图 11(a) 为最佳实验条件下 BPA 浓度随时间的变化曲线.可以看出,随着降解时间的增加,BPA 的浓度逐渐下降,降解 60 min 时 BPA 的去除率达到 99.76%.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 BPA 的去除过程,获得的去除速率常数为 0.096 min^{-1} [图 11(b)].与其它电极比较(表 1),负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极对 BPA 的去除速率常数低于 BDD 和 Pt 电



初始 ρ (BPA) 为 50 $mg \cdot L^{-1}$, 反应液初始 pH 为 5,

$c(Na_2SO_4)$ 为 10 $mmol \cdot L^{-1}$

图 10 电流密度对 BPA 去除率的影响

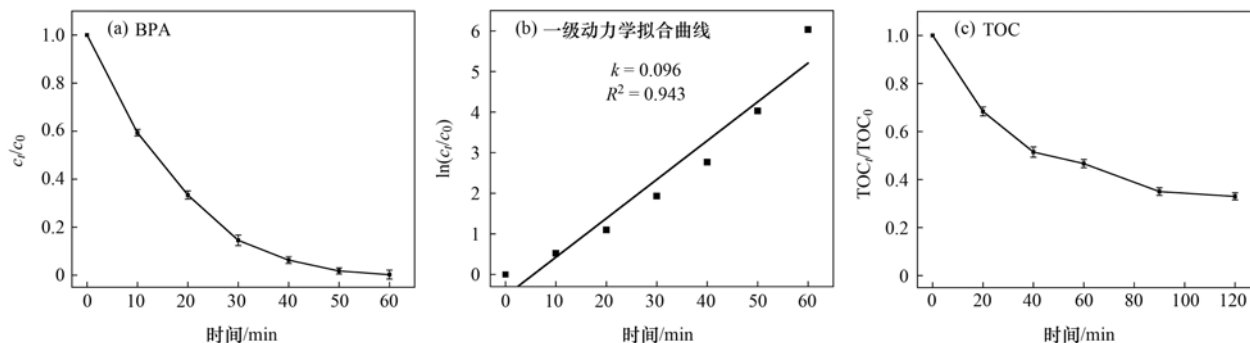
Fig. 10 Effect of current density on the removal efficiency of BPA

极^[39,40],但是这两个电极的材料昂贵,BDD 电极的制备步骤繁琐,且它们均用 NaCl 为支持电解质,可能产生毒性更强的氯代降解产物;本研究获得 BPA 的去除速率常数比其它 CNTs 复合电极高得多^[22,23],说明负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极能够加快 BPA 的电催化氧化.

图 11(c) 为在最佳实验条件下,TOC 浓度随时间的变化曲线.可以看出,50 $mg \cdot L^{-1}$ 的 BPA 经 120 min 降解,TOC 去除率可达到 67.01%,说明负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极对 BPA 具有良好的矿化效率.

2.5 电催化氧化 BPA 的机制分析

在最佳实验条件下降解 50 $mg \cdot L^{-1}$ 的 BPA,用 LC-MS/MS 鉴定降解产物,根据总离子流色谱图和 MS/MS 图,可获得 BPA 及其可能降解产物的信息(表 2).根据相关报道^[14,36,41],提出负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极降解 BPA 的可能途径(图 12).首先, $\cdot OH$ 攻击 BPA 的芳香环,生成羟基化的副产物单羟基 BPA,单羟基 BPA 经脱氢生成 BPA



初始 ρ (BPA) 为 50 $mg \cdot L^{-1}$, 反应液初始 pH 为 5; $c(Na_2SO_4)$ 为 10 $mmol \cdot L^{-1}$, 电流密度为 50 $mA \cdot cm^{-2}$

图 11 BPA 和 TOC 浓度随降解时间的变化

Fig. 11 Variations in BPA and TOC concentrations with degradation time

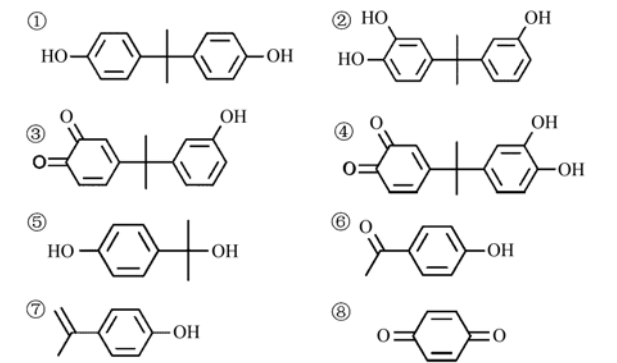
表 1 电化学氧化 BPA 的降解速率常数

Table 1 Degradation rate constants of BPA by electrochemical oxidation				
电极	初始浓度 /mg·L ⁻¹	降解条件	速率常数 /min ⁻¹	文献
BDD	13.68	支持电解质:40 mmol·L ⁻¹ NaCl,初始 pH:8,电流密度:15 mA·cm ⁻²	0.381	[39]
PbO ₂ -CNTs	5	支持电解质:5 mmol·L ⁻¹ NaSO ₄ ,初始 pH:7,电流密度:40 mA·cm ⁻²	0.053	[22]
SnO ₂ -Sb-CNTs	100	支持电解质:50 mmol·L ⁻¹ NaSO ₄ ,初始 pH:7,电流密度:40 mA·cm ⁻²	0.015	[23]
Pt	4.56	支持电解质:40 mmol·L ⁻¹ NaCl,初始 pH:7,电流密度:40 mA·cm ⁻²	0.255	[40]
负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO ₂ -Sb-Ni	50	支持电解质:10 mmol·L ⁻¹ NaSO ₄ ,初始 pH:5,电流密度:50 mA·cm ⁻²	0.096	本研究

3,4-醌,再被氧化为 4-[2-(3,4-二羟基苯基)丙-2-基]-醌;单羟基 BPA 的异亚丙基 C—C 键断裂生成对异丙烯基苯酚和对苯二酚,对异丙烯基苯酚被进一步氧化为 4-羟基苯乙酮. 本研究未检出对苯二酚,可能是因为产生的对苯二酚被迅速氧化为苯醌,使其在反应液中存在的时间较短. 在·OH 作用下, BPA 还可被裂解为 4-(1-羟基-1-甲基-乙基)-苯酚,再脱水生成对异丙烯基苯酚. 随后,这些芳香族中间产物被·OH 氧化开环,最终被矿化为 CO₂ 和 H₂O.

表 2 BPA 及其可能的降解产物

Table 2 BPA and its possible degradation products			
化合物	保留时间 /min	m/z	化学 结构
BPA	5.96	227	①
单羟基 BPA	11.58	243	②
BPA 3,4-醌	11.75	241	③
4-[2-(3,4-二羟基苯基)丙-2-基]-醌	1.18	257	④
4-(1-羟基-1-甲基-乙基)-苯酚	3.98	151	⑤
4-羟基苯乙酮	10.28	135	⑥
对异丙烯基苯酚	2.74	133	⑦
苯醌	2.58	107	⑧



2.6 电极的稳定性

重复性实验是测试电极稳定性的一个重要手段. 50 mg·L⁻¹ 的 BPA 被电催化氧化 60 min 时,取出电极,用去离子水冲洗后真空干燥,此为一个循环,使用电极 25 次,获得如图 13 所示的结果. 可以看出,电极使用 15 次时, BPA 的去除率为 99% 以上;电极使用 25 次时, BPA 的去除率下降至 94.56%,仍然保持在较高水平,说明负载 MWCNTs

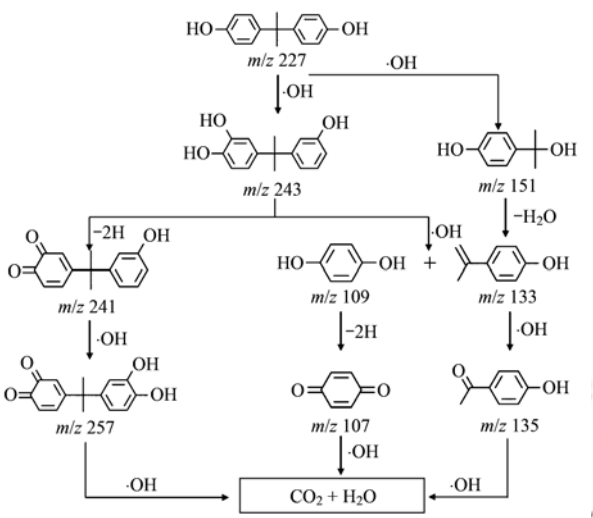
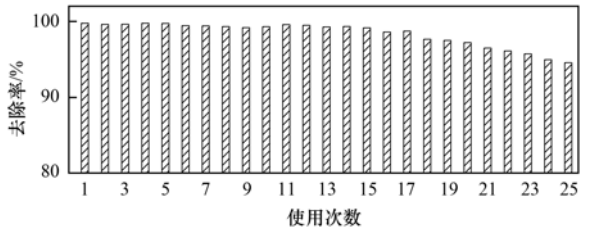


图 12 电催化降解 BPA 的可能途径

Fig. 12 Possible pathways of the electrocatalytic degradation of BPA

的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极具有稳定的电催化氧化性能.



初始 $\rho(\text{BPA})$ 为 50 mg·L⁻¹, 反应液初始 pH 为 5, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 10 mmol·L⁻¹, 电流密度为 50 mA·cm⁻²

图 13 电极重复使用对 BPA 去除率的影响

Fig. 13 Effect of electrode reuse on the removal efficiency of BPA

3 结论

- (1)成功制备了负载 MWCNTs 的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极,电极对 BPA 表现出较高的电催化活性与稳定性.
- (2)在最佳实验条件下,电极对 50 mg·L⁻¹ 的 BPA 降解 60 min 时,去除率达到 99.76%;电解 120 min 时,TOC 去除率达到 67.01%. 去除过程符合一级反应动力学方程,速率常数为 0.096 min⁻¹.
- (3)电催化降解 BPA 可能包括羟基化、异亚丙基 C—C 键断裂、脱水、脱氢和·OH 氧化等途径.

参考文献:

- [1] Manna B. Rational functionalization of reduced graphene oxide with an imidazole group for the electrochemical sensing of bisphenol A - an endocrine disruptor[J]. *Analyst*, 2018, **143** (14): 3451-3457.
- [2] 顾杰, 吉贵祥, 周林军, 等. 双酚 A 及其类似物的环境分布和毒性效应研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2020, **37** (8): 826-832.
- Gu J, Ji G X, Zhou L J, *et al.* Research progress on environmental distributions and toxic effects of bisphenol A and its analogues [J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2020, **37** (8): 826-832.
- [3] 宋作栋, 仇雁翎, 张华, 等. 水体中双酚类物质的赋存现状及研究进展[J]. *环境化学*, 2020, **39** (6): 1496-1503.
- Song Z D, Qiu Y L, Zhang H, *et al.* The occurrence and research progress of bisphenol analogues in aquatic environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39** (6): 1496-1503.
- [4] 邵晓玲, 马军. 松花江水中 13 种内分泌干扰物的初步调查[J]. *环境科学学报*, 2008, **28** (9): 1910-1915.
- Shao X L, Ma J. Preliminary investigation on 13 endocrine disrupting chemicals in the Songhua River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28** (9): 1910-1915.
- [5] 陈玫宏, 郭敏, 徐怀洲, 等. 太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险[J]. *环境科学*, 2017, **38** (7): 2793-2800.
- Chen M H, Guo M, Xu H Z, *et al.* Distribution characteristics and potential risk of bisphenol analogues in surface water and sediments of Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (7): 2793-2800.
- [6] Zhang H F, Zhang Y P, Li J B, *et al.* Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **655**: 607-613.
- [7] Sun X L, Peng J Y, Wang M H, *et al.* Determination of nine bisphenols in sewage and sludge using dummy molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, **1552**: 10-16.
- [8] 吴皓, 孙东, 蔡卓平, 等. 双酚 A 的内分泌干扰效应研究进展[J]. *生态科学*, 2017, **36** (3): 200-206.
- Wu H, Sun D, Cai Z P, *et al.* Advances in endocrine disrupting effects of bisphenol A [J]. *Ecological Science*, 2017, **36** (3): 200-206.
- [9] Tarafdar A, Sirohi R, Balakumaran P A, *et al.* The hazardous threat of bisphenol A: toxicity, detection and remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127097.
- [10] Kitaoka M, Hayashi K. Adsorption of bisphenol A by cross-linked β -cyclodextrin polymer [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2002, **44** (1): 429-431.
- [11] 王燕春, 刘启凯, 赵庆祥. 双酚 A 废水的污染状况及处理技术[J]. *城市环境与城市生态*, 2005, **18** (4): 15-17, 40.
- Wang Y C, Liu Q K, Zhao Q X. Environmental hormone effects and treatment of BPA [J]. *Urban environment & Urban Ecology*, 2005, **18** (4): 15-17, 40.
- [12] Uddin A, Rauf A, Wu T, *et al.* IN_2O_3 /oxygen doped g- C_3N_4 towards photocatalytic BPA degradation: Balance of oxygen between metal oxides and doped g- C_3N_4 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **602**: 261-273.
- [13] Huang Y X, Yang T T, Liang M L, *et al.* Ni-Fe layered double hydroxides catalyzed ozonation of synthetic wastewater containing bisphenol A and municipal secondary effluent [J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 143-152.
- [14] Gui L, Jin H Y, Zheng Y, *et al.* Electrochemical degradation of bisphenol A using different modified anodes based on titanium in aqueous solution [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, **13** (7): 7141-7156.
- [15] Gao X Z, Duan T G, Ma L, *et al.* Morphology evolution effects on electrochemical activity of hierarchically stacking SnO_2 -Sb/ TiO_2 -NTs electrode prepared by the hydrothermal method [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, **23** (4): 1289-1296.
- [16] Kong J T, Shi S Y, Zhu X P, *et al.* Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb- SnO_2 electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19** (11): 1380-1386.
- [17] Cui X, Zhao G H, Lei Y Z, *et al.* Novel vertically aligned TiO_2 nanotubes embedded with Sb-doped SnO_2 electrode with high oxygen evolution potential and long service time [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113** (1): 314-324.
- [18] Adams B, Tian M, Chen A C. Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, **54** (5): 1491-1498.
- [19] Li X, Yan J, Zhu K G. Effects of IrO_2 interlayer on the electrochemical performance of Ti/Sb- SnO_2 electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **878**, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114471.
- [20] 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 等. Ni 掺杂 Sb- SnO_2 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶[J]. *环境科学*, 2020, **41** (4): 1725-1733.
- Shi Q J, Liu A D, Tang B B, *et al.* Electrocatalytic oxidation of sulfadiazine with Ni-doped Sb- SnO_2 ceramic ring particle electrode [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (4): 1725-1733.
- [21] Zhang S, Quan X, Zheng J F, *et al.* Probing the interphase "HO (zone)" originated by carbon nanotube during catalytic ozonation [J]. *Water Research*, 2017, **122**: 86-95.
- [22] 吴梦怡, 龙昕, 高丛浩, 等. 碳纳米管掺杂 PbO_2 复合电极的制备及其催化氧化双酚 A [J]. *环境工程*, 2021, **39** (4): 50-56, 106.
- Wu M Y, Long X, Gao C H, *et al.* Fabrication of carbon nanotube-doped PbO_2 composite electrode and mechanism of catalytic oxidation of bisphenol A [J]. *Environmental Engineering*, 2021, **39** (4): 50-56, 106.
- [23] Wu W Y, Huang Z H, Hu Z T, *et al.* High performance duplex-structured SnO_2 -Sb-CNT composite anode for bisphenol A removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **179**: 25-35.
- [24] Deng D L, Wu X H, Li M Y, *et al.* Electrochemical degradation of three phthalate esters in synthetic wastewater by using a Ce-doped Ti/ PbO_2 electrode [J]. *Chemosphere*, 2020, **259**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127488.
- [25] Yao P D. Effects of Sb doping level on the properties of Ti/ SnO_2 -Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Desalination*, 2011, **267** (2-3): 170-174.
- [26] Shekarchizade H, Amini M K. Effect of elemental composition on the structure, electrochemical properties, and ozone production activity of Ti/ SnO_2 -Sb-Ni electrodes prepared by thermal pyrolysis method [J]. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, **2011**, doi: 10.4061/2011/240837.
- [27] Zhu S H, Tian Y Q, Zhang X P, *et al.* Study on surface properties of electrodeposited graphene platelet (GPL)-cobalt

- (Co)—nickel (Ni) composite coating[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, **9**(4), doi: 10.1149/2162-8777/ab8394.
- [28] Duan Y, Chen Y, Wen Q, *et al.* Fabrication of dense spherical and rhombic Ti/Sb-SnO₂ electrodes with enhanced electrochemical activity by colloidal electrodeposition[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, **768**: 81-88.
- [29] 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 等. 碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2610-2617.
- Deng F, Tang B B, Zhang J Z, *et al.* Removal of chloramphenicol in wastewater by electrocatalytic reduction with carbon nanotubes-modified electrode [J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2610-2617.
- [30] Duan X Y, Ma F, Yuan Z X, *et al.* Lauryl benzene sulfonic acid sodium-carbon nanotube-modified PbO₂ electrode for the degradation of 4-chlorophenol[J]. Electrochimica Acta, 2012, **76**: 333-343.
- [31] He Y P, Huang W M, Chen R L, *et al.* Anodic oxidation of aspirin on PbO₂, BDD and porous Ti/BDD electrodes: mechanism, kinetics and utilization rate [J]. Separation and Purification Technology, 2015, **156**: 124-131.
- [32] Duan P Z, Gao S H, Lei J W, *et al.* Electrochemical oxidation of ceftazidime with graphite/CNT-Ce/PbO₂-Ce anode: parameter optimization, toxicity analysis and degradation pathway [J]. Environmental Pollution, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114436.
- [33] Qu X, Tian M, Liao B Q, *et al.* Enhanced electrochemical treatment of phenolic pollutants by an effective adsorption and release process[J]. Electrochimica Acta, 2010, **55**(19): 5367-5374.
- [34] Yao Y W, Teng G G, Yang Y, *et al.* Electrochemical oxidation of acetamiprid using Yb-doped PbO₂ electrodes: electrode characterization, influencing factors and degradation pathways [J]. Separation and Purification Technology, 2019, **211**: 456-466.
- [35] 高娜, 于志强, 廖汝娥, 等. 二氧化锰氧化降解双酚 A 的动力学[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(2): 431-434.
- Gao N, Yu Z Q, Liao R E, *et al.* Oxidation kinetics of bisphenol A by manganese oxide[J]. Ecology and Environment, 2009, **18**(2): 431-434.
- [36] Cui Y H, Li X Y, Chen G H. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes[J]. Water Research, 2009, **43**(7): 1968-1976.
- [37] Chen Z Y, Xie G Y, Pan Z C, *et al.* A novel Pb/PbO₂ electrodes prepared by the method of thermal oxidation-electrochemical oxidation: Characteristic and electrocatalytic oxidation performance [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, **851**, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156834.
- [38] 张佳维, 王婷, 郑彤, 等. 电流密度对 BDD 电极电化学矿化吡啶的影响与机制 [J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3755-3761.
- Zhang J W, Wang T, Zheng T, *et al.* Influence of current densities on mineralization of Indole by BDD-electrode [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3755-3761.
- [39] Li H N, Long Y J, Zhu X P, *et al.* Influencing factors and chlorinated byproducts in electrochemical oxidation of bisphenol A with boron-doped diamond anodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, **246**: 1121-1130.
- [40] Li H N, Long Y J, Wang Y, *et al.* Electrochemical degradation of bisphenol A in chloride electrolyte—Factor analysis and mechanisms study[J]. Electrochimica Acta, 2016, **222**: 1144-1152.
- [41] Wu W Y, Huang Z H, Lim T T. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO₂-Sb anodes: influencing parameters and reaction pathways [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, **4**(3): 2807-2815.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-rui, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPSP) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.4} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)