



过渡金属 Ru(III) 催化活化高碘酸盐降解磺胺甲恶唑的性能

孙言卓¹, 乔俊莲², 钱雅洁^{1,✉}, 周雪飞²

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

摘要 高碘酸盐作为一种新型过氧化物在水处理中的应用已引起越来越多的重视, 本研究探究了 20 种金属离子催化活化高碘酸盐 (PI) 降解水中磺胺甲恶唑 (SMX)。结果表明, Ru(III) 对 PI 的活化效果最佳。在 Ru(III)/PI 体系中, 当 Ru(III) 和 PI 的浓度分别为 0.1、0.1 mmol·L⁻¹ 时, 反应 2 min 内 SMX 的降解率可达 100%。pH 对 Ru(III)/PI 体系的影响较小, 在 pH 3~9 内, 反应 5 min 内可完全降解 SMX。Ru(III)/PI 体系对不同有机污染物 (卡马西平、环丙沙星、甲硝唑和甲氧苄啶) 均表现出良好的去除效果。水基质的影响研究表明, 氯离子 (Cl⁻) 和碳酸氢根离子 (HCO₃⁻) 对 SMX 降解影响较小, 而腐殖酸 (HA) 会抑制 SMX 的降解。Ru(III)/PI 体系在实际水体中对 SMX 的降解起到较好的效果。淬灭实验、探针实验和电子顺磁共振检测 (EPR) 结果表明, 该体系中的主要活性物质为高价金属 Ru(V)=O 和单线态氧 (¹O₂)。Ru(III)/PI 体系中的 PI 可化学计量的转化为了 IO₃⁻。

关键词 磺胺甲恶唑; 高碘酸盐; Ru(III); 高级氧化

磺胺甲恶唑 (sulfamethoxazole, SMX) 是一种典型的磺胺类抗生素, 由于其广谱抗菌性而被广泛用于治疗人类、畜牧业和水产养殖业的细菌感染^[1-2]。然而, 由于 SMX 的大量使用及其低生物降解性, SMX 在环境中被广泛检出^[3], 在不同水环境中的检出质量浓度从 ng·L⁻¹ 到 μg·L⁻¹ 不等^[4-5]。即使在痕量质量浓度下, SMX 仍可诱导抗生素耐药细菌及抗性基因的产生, 从而通过食物链对人类健康和生态系统造成潜在威胁^[6]。因此, 高效去除水环境中的 SMX 具有重要研究意义。

针对水环境中 SMX 的去除, 传统水处理方法 (生物法和吸附法) 面临重大挑战。因 SMX 生物降解性差, 现有生物处理工艺对其去除率低^[7]; 同时, SMX 的亲水性使其不易被活性炭吸附^[8]。因此, 近年来越来越多的研究集中于高级氧化技术 (advanced oxidation process, AOPs) 对水中 SMX 等有机微污染物的去除。在 AOPs 中, 有机微污染物可通过强氧化剂高碘酸盐 (periodate, PI)、过氧化氢 (hydrogen peroxide, H₂O₂)、过氧乙酸 (peroxyacetic acid, PAA)、次氯酸 (hypochlorous acid, HClO)、过硫酸盐 (persulfate, PS) 等生成的高活性自由基降解^[9-11]。PI 作为固态氧化剂, 因其良好的热稳定性及便于运输和储存而备受关注^[12-13]。单独使用 PI (E₀=+1.6 V) 氧化有机污染物的反应性有限, 因此需要通过分子间或分子内电子转移活化 PI, 产生高活性物质^[14], 如碘酸根自由基 (IO₃·), 羟基 (·OH), 单线态氧 (¹O₂) 等^[15-16]。近年来, 研究者致力于开发多种活化 PI 的方法, 包括紫外 (UV)^[17-20]、太阳光^[21]、低温等离子体^[22]、过渡金属^[13,23-26] 和碳基材料^[9,27-28] 等。过渡金属活化 PI 因无需额外能量输入、操作简单等优点为 PI 活化提供了一种有效的途径^[29]。

本研究探究了 20 种金属离子对 PI 的活化, 发现 Ru(III) 活化高碘酸盐对 SMX 的降解效果最佳。采用单因素变量法, 初步探讨了 Ru(III)/PI 体系中 Ru(III) 浓度、PI 浓度、初始 pH 以及水基质对 SMX 降解的影响, 并考察了 Ru(III)/PI 体系对于卡马西平 (carbamazepine, CBZ)、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP)、甲硝唑 (metronidazole, MNZ) 和甲氧苄啶 (trimethoprim, TMP) 的降解效能。考察了 Ru(III)/PI 在不同实际水体中对 SMX 的去除效果。通过淬灭实验、探针实验和电子顺磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR),

收稿日期: 2024-10-29 录用日期: 2024-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52270047; 52370068)

第一作者: 孙言卓 (2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制理论与技术, syz18873058323@163.com ✉通信作者: 钱雅洁 (1987—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水处理高级氧化技术及模拟等, yqian@dhu.edu.cn

研究 Ru(III)/PI 体系中的活性物质及其反应机理,并探究了 PI 在 Ru(III)/PI 体系中的转化。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验中所使用的物质均为分析纯。高碘酸钠 (NaIO_4 , 99%)、三氯化钌(III)水合物 ($\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.9\%$)、七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、氯化镉 (CdCl_2 , 99.9%)、二水氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99%)、硫酸铬(III)水合物 ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99%)、氧化铝 (Al_2O_3 , 99.99%)、硫酸银 (Ag_2SO_4 , 99.9%)、九水硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、七水硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$)、六水硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、氯化钇 (YCl_3 , 99.95%)、氯化镧 (LaCl_3 , $\geq 99.9\%$)、氯化锆 (ZrCl_4 , 98%)、钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 99.98%)、一水硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.9%)、氯化镁 (MgCl_2 , $\geq 98\%$)、二水氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%)、七水硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.95\%$)、氯化钡 (BaCl_2 , 99%)、磺胺甲恶唑 (SMX, $>99\%$)、卡马西平 (CBZ, $>99\%$)、环丙沙星 (CIP, $>99\%$)、甲硝唑 (MNZ, $>99\%$)、甲氧苄啶 (TMP, $>99\%$)、硝基苯 (NB, $>99\%$)、氯化钠 (NaCl , 99%)、碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 99.7%)、腐殖酸 (humic acid, HA, 99%)、甲基苯基亚砜 (methyl phenyl sulfoxide, PMSO, 99%)、甲基苯基砜 (methyl phenyl sulfone, PMSO_2 , 99%)、叔丁醇 (tert-butyl alcohol, TBA, 99%)、糠醇 (furfuryl alcohol, FFA, 99%)、L-组氨酸 (L-Histidine, L-his, 99%)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇 (TEMP, 99.9%)。以上试剂均购至阿拉丁生化科技股份有限公司和 Sigma Aldrich 上海有限公司。使用磷酸二氢钠 (NaH_2PO_4 , 99%) 和磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4 , 99%) 在超纯水中配制 $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液 (PB)。

地表水取自上海青浦区的淀山湖,二沉池出水取自上海某污水处理厂,在使用前,将收集到的水用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,然后添加初始浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SMX 储备液。水质组分如表 1 所示。

1.2 实验仪器

高效液相色谱仪 (1260 型,美国安捷伦), Zorbax SB-C18 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$)、pH 测试仪 (FE28K 型,瑞士梅特勒托利多)、磁力搅拌器 (84-1A 型,上海司乐仪器有限公司)、电子天平 (AW120 型,日本岛津)、电子顺磁共振波谱仪 (A300 型,德国布鲁克)。

1.3 实验方法

所有实验操作均在室温 (25 ± 2) $^\circ\text{C}$ 下进行,使用超纯水制备反应溶液。SMX 降解动力学实验均在 150 mL 烧杯内进行,反应溶液体积均为 100 mL ,将烧杯置于 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温磁力搅拌器上,以确保反应溶液充分混合。在超纯水中加入 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的目标污染物以及三氯化钌储备液,用 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐 (PB) 缓冲液调节反应 pH,加入 PI 溶液即刻引发反应。于一定的时间点取样 1 mL 并经过 $0.45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 滤膜过滤于液相棕色进样瓶,立即加入 0.1 mL 浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 进行猝灭,样品于 12 h 内放置于高效液相色谱仪 (HPLC) 中进行定量分析。通过控制实验中的变量关系分别研究了 Ru(III) 浓度、PI 浓度、pH 和水基质 (Cl^- 、 HCO_3^- 和 HA) 等对反应降解效果的影响。

淀粉比色法:制备淀粉原液,将 3 g 可溶性淀粉与 10 mL 超纯水混合,然后将混合物倒入 90 mL 沸水中大力搅拌。搅拌 3 min 后,将混合物冷却至室温备用。将等分的 Ru(III)/PI 体系或 I_2 溶液与新制备的淀粉原液混合,观察颜色。

1.4 分析方法

在电子顺磁共振光谱仪 (低温空位+配备牛津仪器液氮低温恒温器) 上记录。使用 $1 \sim 20 \text{ mW}$ 的微波功率和 100 kHz 的场调制,振幅设置为 1 G ,获得了电子顺磁共振谱,每个 EPR 谱的 g 值是从使用 EasySpin(v5.2.23) 进行的模拟中提取的。

采用高效液相色谱法对目标污染物进行定量分析,目标污染物的测试参数如表 2 所示。

表 1 实际水样水质组分

Table 1 Actual water quality components

水样	pH	TOC $/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Cl}^- /(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NO}_3^- /(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$
地表水	7.76	6.95	1.41	0.059
二沉池出水	7.53	9.52	2.43	1.40

表 2 各目标污染物测试参数
Table 2 Test parameters for each target pollutant

目标污染物	流动相比例	流量 (mL·min ⁻¹)	紫外波长/nm	进样量/μL	柱温/℃
SMX	40(乙腈)餐饮区、商办区和住宅区 60(0.1%乙酸)	1	265	20	35
CBZ	30(甲醇):70(超纯水)	1	285	20	35
CIP	20(乙腈):80(0.1%甲酸)	1	277	20	35
MNZ	80(甲醇):20(超纯水)	1	316	10	35
TMP	30(乙腈):70(0.1%甲酸)	1	270	20	35
NB	30(甲醇):70(超纯水)	1	268	20	35
PMSO	70(乙腈):30(超纯水)	1	225	30	35
PMSO ₂	70(乙腈):30(超纯水)	1	225	30	35
苯酚	44(乙腈):56(超纯水)	1	285	30	35
IO ₄ ⁻ /IO ₃ ⁻	10(乙腈):90(0.1%磷酸)	1	228	50	35
2-IP/4-IP	44(乙腈):56(超纯水)	1	285	30	35

2 结果与讨论

2.1 不同金属活化 PI 降解 SMX

首先，研究了 20 种金属离子活化高碘酸盐来评估 SMX 的降解情况。实验设计采用了 0.1 mmol·L⁻¹ 金属离子和 0.1 mmol·L⁻¹ PI 组合，SMX 的浓度为 0.01 mmol·L⁻¹，在 pH 分别为 3 和 7 的条件下观察 SMX 的降解效果，结果如图 1 所示。

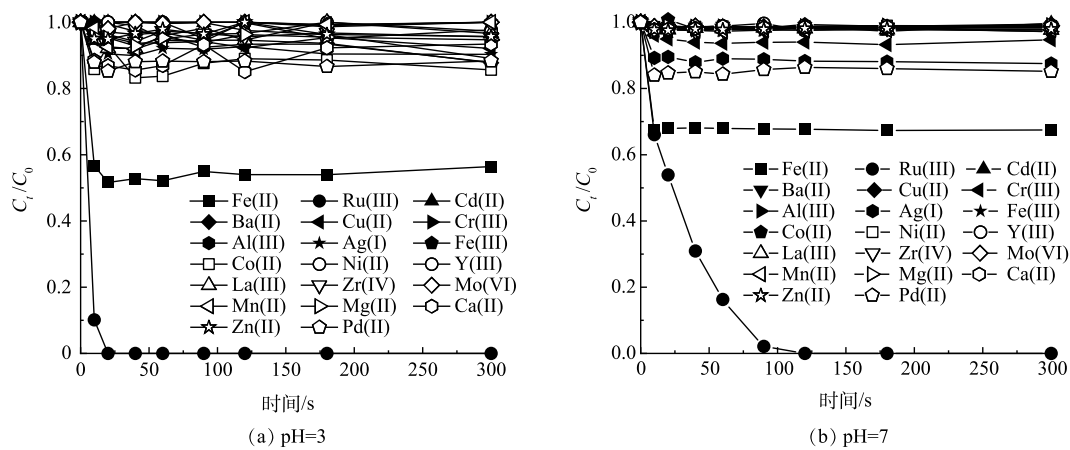


图 1 在 pH 为 3 和 7 条件下 20 种金属离子活化高碘酸盐降解 SMX
Fig. 1 Degradation of SMX by 20 metal ion-activated periodate at pH 3 and 7

由图 1(a) 可知，在 pH=3 时，Cu(II)、Cr(III)、Ag(I)、Fe(III)、Ni(II)、Y(III)、La(III)、Zr(IV)、Mo(VI)、Mn(II)、Zn(II)、Mg(II) 和 Ca(II) 活化 PI 对 SMX 的降解效率可忽略不计（5 min 内 <10.0%），尽管 Cd(II)、Ba(II)、Al(III)、Co(II) 和 Pd(II) 活化 PI 在 30 s 内观察到约大于 10.0% 的 SMX 降解，但在更长时间（5 min）内并未见进一步去除，Fe(II) 与 PI 结合可部分去除 SMX，降解率为 43.2%。

由图 1(b) 可知，在 pH=7 时，Cd(II)、Ba(II)、Cu(II)、Cr(III)、Al(III)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Y(III)、La(III)、Zr(IV)、Mo(VI)、Mn(II)、Mg(II)、Ca(II) 和 Zn(II) 活化 PI 降解 SMX 的效果可忽略（5 min

内<5.0%)。Ag(I)和Pd(II)活化PI在30 s内降解SMX超过10.0%，但未见进一步降解SMX。同样，Fe(II)可以活化PI部分降解SMX，降解率为32.5%。

在pH为3和7的条件下，Ru(III)/PI对SMX的降解在2 min内可达100%。这表明20种金属离子中，Ru(III)对PI具有最高的催化活性。有研究表明，金属离子可与PI相互作用形成配合物，再经过电子转移生成活性物质（高价金属-氧或活性氧）^[25,30-31]。根据配位化学原理，金属离子的配位能力与其电子结构之间存在密切关系，金属离子半径越小，金属带的电荷越多。如表3所示，Ru(III)半径相对较小，这意味着其电荷更加集中，电荷密度较高，因此与PI的配位作用越强。

Fe(II)和Ru(III)均可以活化PI降解SMX，然而Fe(II)在成本上更具优势。因此，探究了过量Fe(II) (0.5 mmol·L⁻¹)活化PI降解SMX的实验，结果如图2所示。尽管Fe(II)浓度增加，SMX的降解效果仍未超过低浓度Ru(III) (0.1 mmol·L⁻¹)活化PI体系的降解效果。过量的Fe(II)可能导致Fe(II)与SMX发生不利的竞争反应^[33]，从而影响SMX的降解效率。Ru(III)具有较强的电子转移能力和稳定的催化特性^[30]，在催化降解过程中能高效地活化PI。此外，Ru(III)的催化效率较高，也可能是由于其能够在较低浓度下保持较高的催化活性，而Fe(II)则可能需要较高的浓度才能达到类似的效果。因此，尽管Fe(II)的成本较低，但从催化效率和降解效果的角度来看，Ru(III)在高碘酸盐活化降解SMX的过程中依然表现出了明显的优势。

2.2 不同反应条件对SMX降解效率的影响

1) Ru(III)浓度的影响。考察了不同Ru(III)浓度 (0.025、0.05、0.1、0.2 mmol·L⁻¹)对Ru(III)/PI体系降解SMX的影响，结果如图3所示。当Ru(III)浓度由0.025 mmol·L⁻¹增加到0.1 mmol·L⁻¹时，在5 min内SMX的降解率由41.8%升至100%。这是由于当Ru(III)的浓度增加时，在活化PI过程中会产生更多活性物种Ru(V)=O。然而，当Ru(III)浓度继续增加至0.2 mmol·L⁻¹时，Ru(III)对SMX降解的促进作用有限，这可能是由于过量的Ru(III)消耗了活性金属中间体^[34]，从而限制了体系中活性物质的生成。

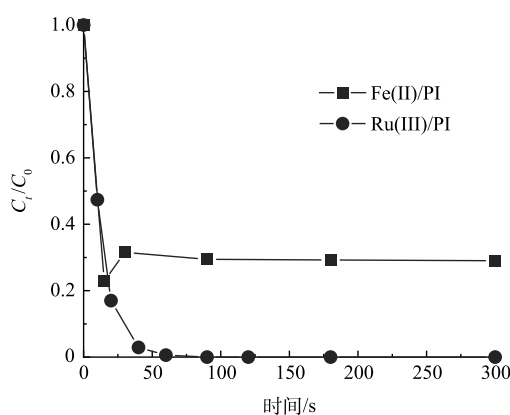
2) PI浓度的影响。探讨了不同PI浓度 (0.025、0.05、0.1、0.2 mmol·L⁻¹)对Ru(III)/PI体系对SMX降解的影响，结果如图4所示。可见，

表3 金属离子的氧化态及离子半径

Table 3 Oxidation states and ionic radii of metal ions

金属离子	氧化态	离子半径/pm ^[32]
Fe(II)	+2	61 LS, 78 HS
Ru(III)	+3	68
Cd(II)	+2	95
Ba(II)	+2	136
Cu(II)	+2	73
Cr(III)	+3	61.5
Al(III)	+3	53.5
Ag(I)	+1	115
Fe(III)	+3	55 LS, 64.5 HS
Co(II)	+2	55 LS, 64.5 HS
Ni(II)	+2	69
Y(III)	+3	90
La(III)	+3	103.2
Zr(IV)	+4	72
Mo(IV)	+4	59
Mn(II)	+2	67LS
Mg(II)	+2	72
Ca(II)	+2	100
Zn(II)	+2	74
Pd(II)	+2	86

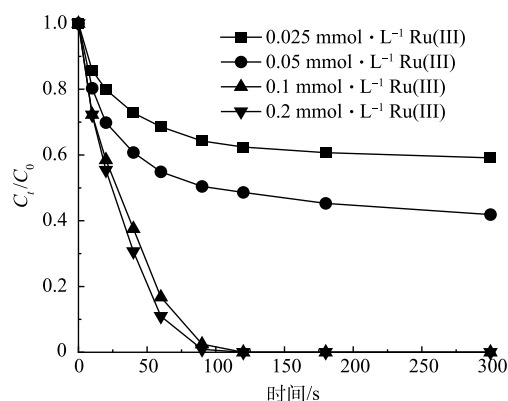
注：LS表示低旋；HS表示高旋。



注：Fe(II)/PI体系： $C_0(\text{Fe(II)})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $C_0(\text{PI})=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；pH=3；
Ru(III)/PI体系： $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；
 $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；pH=3。

图2 Fe(II)/PI和Ru(III)/PI降解SMX效果的对比

Fig. 2 Comparison of the effects of Fe(II)/PI and Ru(III)/PI in degrading SMX.



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

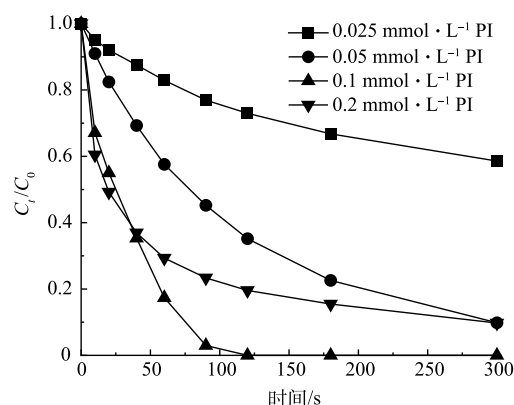
图3 Ru(III)浓度对Ru(III)/PI体系中SMX降解效果的影响
Fig. 3 Effect of Ru(III) concentration on the degradation effect of SMX in Ru(III)/PI system

当PI浓度从 $0.025 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SMX 的降解率从 42.3% 提升至 100%。这是因为PI浓度增加, 体系中的活性物质也相应增加。然而, 当PI浓度提高至 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SMX 的降解率反而降低, 从 100% 降至 91.4%。这可能是由于过量的PI消耗了反应过程中的活性物质^[35], 从而导致SMX的降解率下降。

3) 不同pH的影响。为了探讨Ru(III)/PI体系在不同pH条件下SMX的降解情况, 使用pH分别为3、5、7、9的 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液来调节反应溶液的pH, 考察Ru(III)/PI体系对SMX降解的影响, 结果如图5所示。在不同pH条件下, 反应5 min内SMX均被有效降解, SMX的去除率在较宽的pH范围内保持稳定, 但在碱性(pH=9)条件下SMX降解速率有所减慢, 这主要与PI中碘的形态以及Ru的存在形态有关。PI中碘的形态会随着pH的变化而变化, 当 $\text{pH}<8$ 时, IO_4^- 占主导, 而当 $\text{pH}>8$ 时二聚化的 $\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-}$ 占主导。PI中碘的形态变化与其氧化电位密切相关, pH从酸性升至碱性时, 氧化还原电位会随之增加^[36-37]。但pH的增加可生成沉淀形式的 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ^[38], 从而降低SMX降解速率。考虑在中性条件下降解污染物更具实际应用意义, 最终研究主要在 $\text{pH}=7$ 的条件下进行。

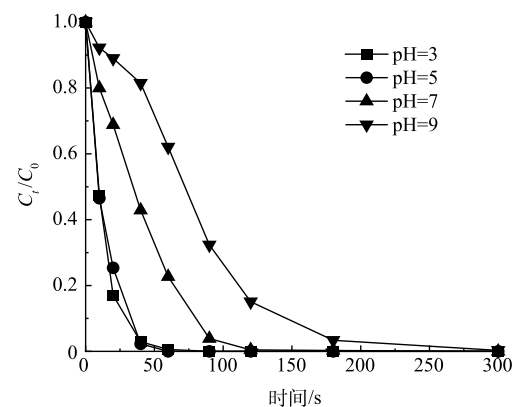
2.3 Ru(III)/PI对不同有机污染物的降解

为了评估Ru(III)/PI体系对不同污染物的降解效果, 选取了磺胺甲恶唑(SMX)、卡马西平(CBZ)、环丙沙星(CIP)、甲硝唑(MNZ)和甲氧苄啶(TMP)作为目标污染物进行降解实验。结果如图6所示, 在5 min内, SMX和CIP完全降解,



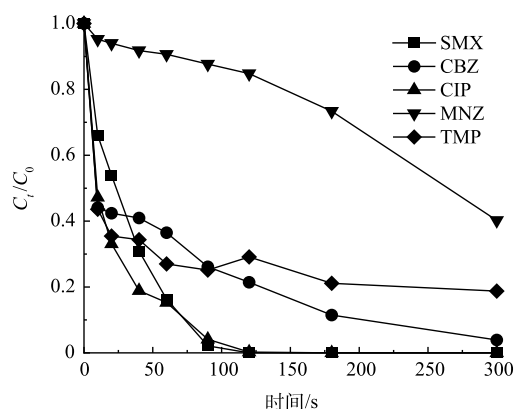
注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

图4 PI浓度对Ru(III)/PI体系中SMX降解效果的影响
Fig. 4 Effect of PI concentration on the degradation of SMX in Ru(III)/PI system



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图5 不同pH对Ru(III)/PI体系中SMX降解效果的影响
Fig. 5 Effect of different pH on the degradation of SMX in Ru(III)/PI system



注: $C_0(\text{污染物})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

图6 Ru(III)/PI体系降解不同污染物

Fig. 6 Degradation of different pollutants by Ru(III)/PI system

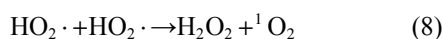
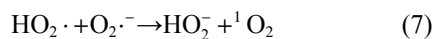
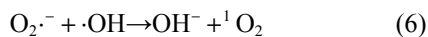
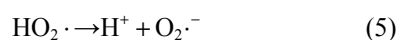
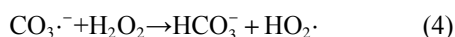
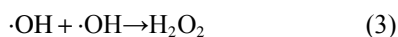
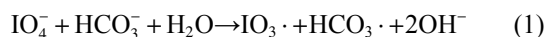
而 CBZ、MNZ 和 TMP 的降解率也分别达到了 97.4%、60.8% 和 82.6%。这些结果表明, Ru(III)/PI 体系对不同有机污染物均具有较强的降解效能。

2.4 水基质对 SMX 降解效果影响

在实际水体中, 存在许多无机阴离子和天然有机物, 这可能干扰 PI 的活化性能, 进而影响着有机污染物的降解效果^[39]。实验研究了 Cl^- 、 HCO_3^- 和腐殖酸 (HA) 对 Ru(III)/PI 体系降解 SMX 的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7(a) 可知, 随着 Cl^- 的浓度从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, SMX 的降解无明显变化, 表明 Cl^- 对 SMX 降解效率的影响可忽略不计。 Cl^- 对于以自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$) 为主要作用的体系有明显抑制作用^[40], 对非自由基 $^1\text{O}_2$ 为主要氧化作用的过程没有影响^[41]。研究表明, Cl^- 与高价金属 Ru(V)=O 的氧化还原反应活性低^[42], 因此对 Ru(III)/PI 体系降解 SMX 没有影响。

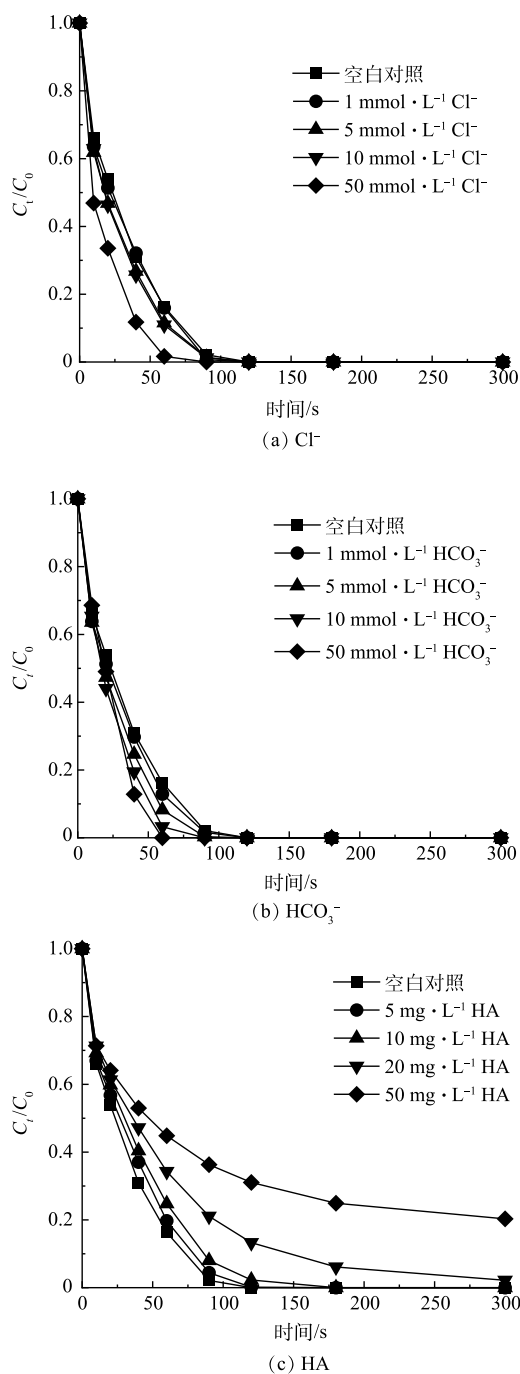
由图 7(b) 可知, 在 $1 \sim 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCO_3^- 的浓度下, SMX 在 2 min 内均完全降解。加入高浓度的 HCO_3^- 后, 体系 pH 升至碱性, 并且 HCO_3^- 的加入对 SMX 的降解有轻微促进作用。众所周知, HCO_3^- 是一种自由基清除剂, 但是在一定浓度下, 它们可促进污染物的降解, 这是因为 HCO_3^- 会参与 $^1\text{O}_2$ 的形成 (式 (1)~式 (8))^[43-44]。



由图 7(c) 可知, 当腐殖酸质量浓度从 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SMX 的降解率从 100% 下降至 80.5%, 表明腐殖酸的存在抑制了 SMX 的降解。这是因为腐殖酸由许多大分子有机物组成, 这些大分子有机物与 SMX 竞争反应中的活性物质 Ru(V)=O^[22], 从而导致 SMX 降解率下降。

2.5 实际水体中 SMX 的降解

实际水体中复杂的背景基质在不同程度上会影响 SMX 的降解效果, 本研究选择了地表水和实际二沉池出水为背景水样, 其水质组分如表 1 所示。考察了 Ru(III)/PI 在不同实际水体中对 SMX 的去除效果, 结果如图 8 所示。相比于超纯水, 在地表水和二沉池出水中 Ru(III)/PI 对 SMX 的降解受到轻微的抑制, 然而,



注: $C_0(\text{SMX}) = 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI}) = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$ 。

图7 水基质对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 降解的影响

Fig. 7 Effect of aqueous matrix on SMX degradation in Ru(III)/PI system

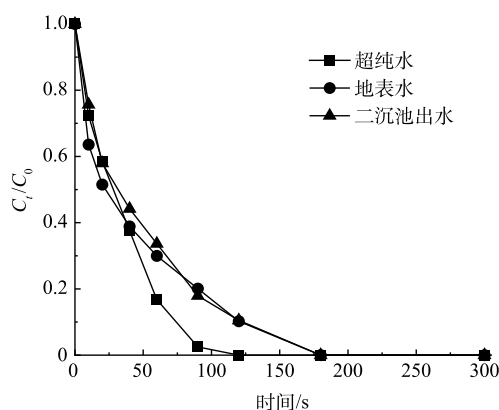
在 5 min 内 SMX 的降解率均达到 100%。实验结果表明, Ru(III)/PI 体系在实际水体中也能够对 SMX 起到较好的去除作用。

2.6 体系反应活性物质的鉴定

1) 自由基的作用。为了探究在 Ru(III)/PI 体系中羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和碘酸根自由基 ($\text{IO}_3\cdot$) 的作用, 分别采用淬灭实验和探针实验进行了验证。叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, 与 $\cdot\text{OH}$ 反应的速率常数为 $3.8\times 10^8\sim 7.6\times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [45], 通过淬灭实验考察了叔丁醇对 SMX 降解效果的影响。如图 9 所示, 当叔丁醇浓度从 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高至 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SMX 降解的抑制作用可忽略不计。因此, $\cdot\text{OH}$ 不是 Ru(III)/PI 体系降解 SMX 过程中主要的活性物质。

LEE 等[24] 研究表明硝基苯 (nitrobenzene, NB) 可以被 $\text{IO}_3\cdot$ 有效去除, 此外, 有研究表明, 在紫外光照射下, 活化 PI 产生的主要活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{IO}_3\cdot$ [17-19,46]。因此, 对 Ru(III)/PI 体系与 UV/PI 体系进行对比研究, 将 NB 作为探针来识别 Ru(III)/PI 体系中 $\text{IO}_3\cdot$ 的作用。如图 10 所示, 在 UV/PI 体系中 NB 在 5 min 内降解率为 82.8%, 而 Ru(III)/PI 体系中 NB 的降解可忽略不计, 因此, $\text{IO}_3\cdot$ 不是 Ru(III)/PI 体系降解 SMX 的主要活性物质。

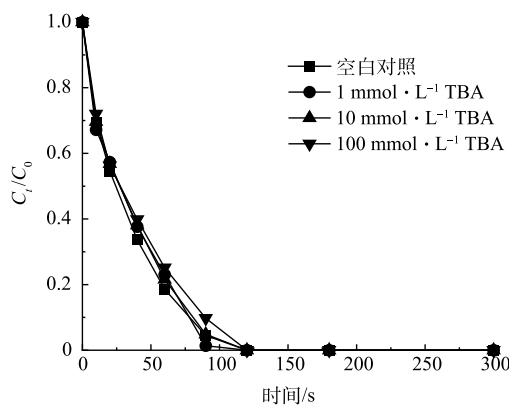
2) 非自由基作用。近来, 基于高价金属氧化物物种的非自由基氧化被广泛提出是作为多种过氧化物高级氧化体系中的活性物质, 通过双电子途径和氧原子转移步骤生成[47]。高价金属氧化物物种的一个显著特征是与水中的氧原子交换[13]。已有研究表明, 甲基苯基亚砷 (PMSO) 可以被高价金属氧化物物种氧化, 形成相应的砷产物 (甲基苯基砷, PMSO_2), 并遵循化学计量关系, 即 PMSO_2 的转化率[26], 因此, 选用 PMSO 为探针物质, 研究了体系内高价金属氧化物物种的生成。如图 11(a) 所示, 在 pH 为 3~9 内, PMSO 迅速转化成 PMSO_2 , 表明在 Ru(III)/PI 过程中生成了 Ru(V)=O 。为了进一步证实 Ru(V)=O 的生成, 对 Ru(III)/PI 体系进行了紫外-可见光谱检测。已有研究[25] 表明, 波长为 310 nm 和 386 nm 的 2 个吸收峰对应 PI 氧化 Ru(III) 的产物 Ru(V)=O 。如图 12 所示, 在 Ru(III)/PI 的紫外-可见光谱图中在 310 nm 和 386 nm 处分别有 2 个吸收峰, PMSO 通过氧原子转移与 Ru(V)=O 反应 (式 (9)), 从而消耗 Ru(V)=O , 在加入 PMSO 后, 2 个吸收峰呈下降趋势, 且随着 PMSO 浓度的增加, 吸收峰的下降幅度也显著增强。综上所述, 证实了 Ru(III)/PI 体系中 Ru(V)=O



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7。

图 8 SMX 在不同实际水样中的降解

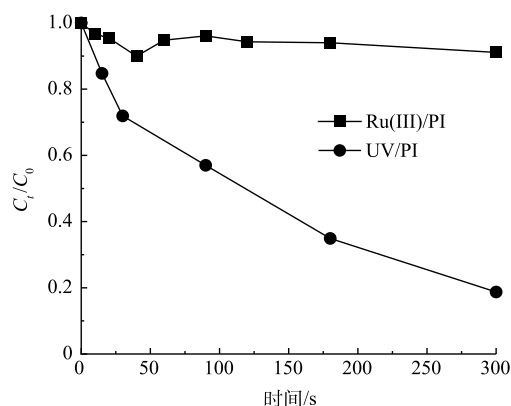
Fig. 8 SMX degradation in different real water samples



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7。

图 9 不同浓度叔丁醇对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 降解的影响

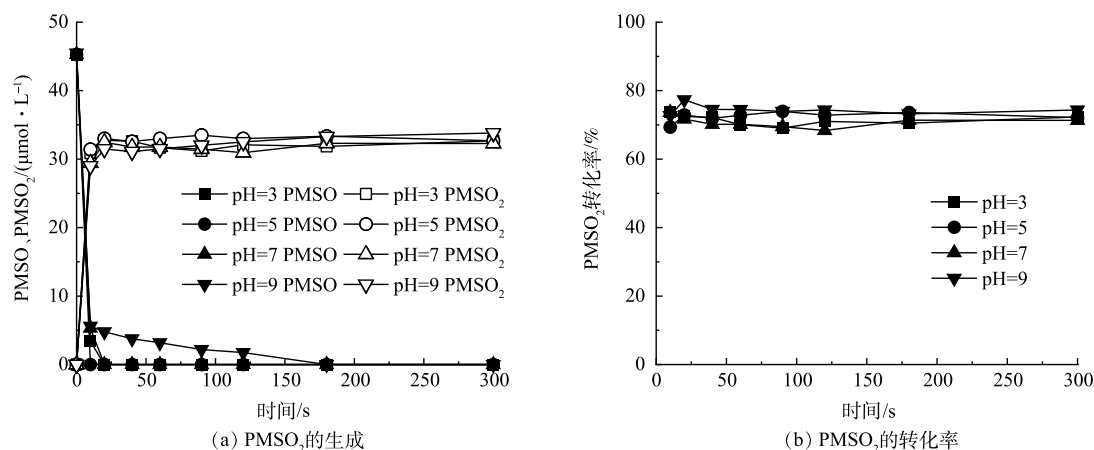
Fig. 9 Effect of different concentrations of TBA on the degradation of SMX in Ru(III)/PI system



注: $C_0(\text{NB})=0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH=7。

图 10 Ru(III)/PI 和 UV/PI 体系降解 NB 的对比效果

Fig. 10 Comparative effects of Ru(III)/PI and UV/PI systems for degradation of NB



注: $C_0(\text{PMSO})=0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

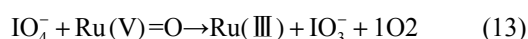
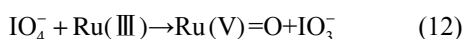
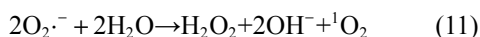
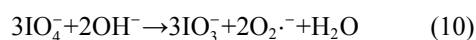
图 11 Ru(III)/PI 体系中氧化 PMSO 时 PMSO₂ 的生成及 PMSO₂ 的转化率

Fig. 11 Generation of PMSO₂ and conversion of PMSO₂ during oxidation of PMSO in the Ru(III)/PI system

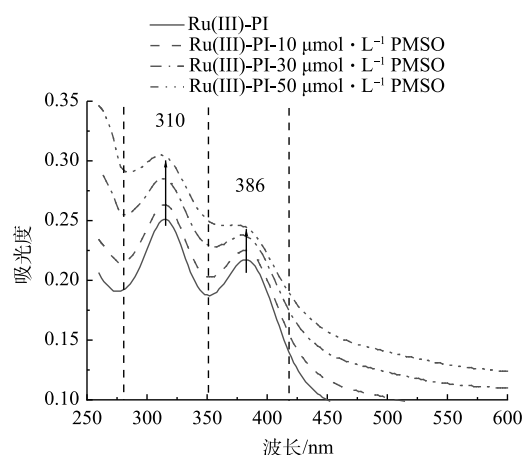
的生成。图 11(b) 显示, PMSO₂ 转化率为 70.0%, 其余 30.0% 的 PMSO 是由其他活性物质氧化, 这表明 Ru(III)/PI 体系中存在多种活性物质共同氧化有机污染物。



为了探究 Ru(III)/PI 体系反应过程中的其他活性物质, 通过投加相同浓度 (1 mmol · L⁻¹) 的对苯醌 (p-BQ)、糠醇 (FFA) 和 L-组氨酸 (L-his), 以研究其对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 降解效果的影响。对苯醌是 O₂^{·-} 的淬灭剂, 速率常数为 $1.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 糠醇和 L-组氨酸都是 ¹O₂ 典型的淬灭剂, 速率常数分别为 $0.9 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ [16,48]。如图 13 所示, 添加对苯醌后, SMX 的降解率降至 53.6%, 表明 O₂^{·-} 对于 SMX 的降解有部分贡献, 但原位生成的 O₂^{·-} 可以重新组合形成 ¹O₂ (式 (10)~式 (11)) [49]。相比之下, 糠醇和 L-组氨酸对 SMX 降解的抑制作用更为显著, SMX 降解率由 100% 分别降至 10.4% 和 10.7%, 表明 ¹O₂ 对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 的降解起作用。有研究 [25] 表明, ¹O₂ 也可以由 PI 和 Ru(V)=O 的反应所产生 (式 (12)~式 (13))。通过曝 N₂ 实验也表明 ¹O₂ 并非源于溶解氧 (图 14), 而主要来源于原位生成的 O₂^{·-} 和 Ru(V)=O。



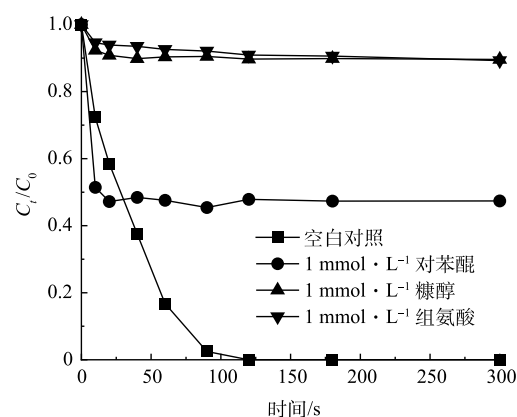
通过电子顺磁共振 (EPR) 进一步鉴定反应体



注: $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=7。

图 12 Ru(III)/PI 体系的紫外-可见光谱

Fig. 12 UV-Vis spectra of Ru(III)/PI system



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=7。

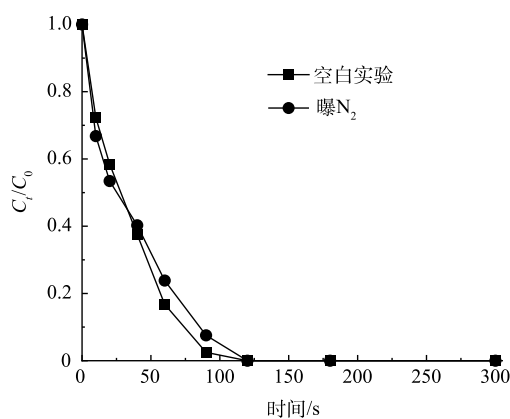
图 13 对苯醌、糠醇和 L-组氨酸淬灭剂对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 降解的影响

Fig. 13 Effect of p-BQ, FFA and L-his quencher on SMX degradation in Ru(III)/PI system

系中的 $^1\text{O}_2$, 采用 TEMP 作为自由基捕获剂。如图 15 所示, 在单独 PI 体系中未检测到 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物的信号, 而加入 Ru(III) 后, 检测出了强度比为 1:1:1 的 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物信号, 并且随着时间推移, TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物信号逐渐增强, 证明 Ru(III)/PI 中产生了 $^1\text{O}_2$ 。此外, 在 Ru(III)/PI 体系中加入 SMX 时, TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物的信号明显降低, 表明了 SMX 降解过程中消耗了 $^1\text{O}_2$ 。综上所述, Ru(III)/PI 体系降解 SMX 过程中产生的主要活性物种为非自由基 Ru(V)=O 和 $^1\text{O}_2$ 。

2.7 Ru(III)/PI 体系中 PI 的转化

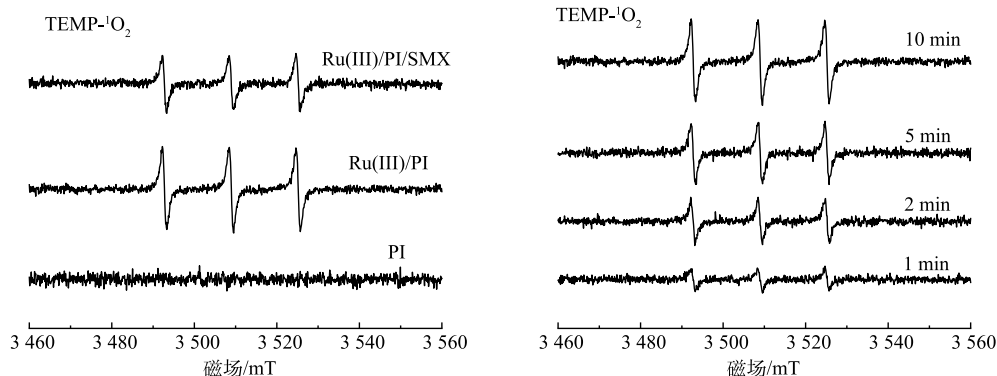
虽然 PI 本身没有毒性, 但基于 PI 的 AOPs 可能产生有毒的碘代消毒副产物 (I-DBPs), 如 I_2 、 I_3^- 和 HOI^[13,48], 具有潜在的环境风险。由于 HOI 与苯酚易生成碘化苯酚^[21], 包括 2-碘酚 (2-



注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

图 14 曝氮气对 Ru(III)/PI 体系中 SMX 降解的影响

Fig. 14 Effect of nitrogen aeration on the degradation of SMX in the Ru(III)/PI system



(a) 在 PI、Ru(III)/PI 和 Ru(III)/PI/SMX 体系中 $^1\text{O}_2$ 的 EPR 信号

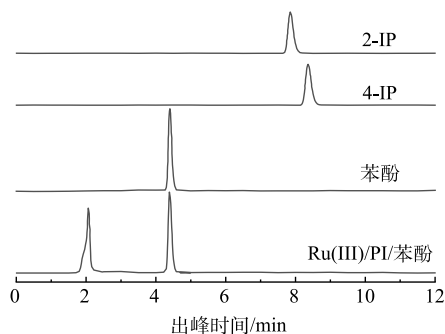
(b) Ru(III)/PI 体系中不同时间点 $^1\text{O}_2$ 的 EPR 信号

注: $C_0(\text{SMX})=0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$; $C_0(\text{TEMP})=100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 15 单线态氧信号的 EPR 谱图

Fig. 15 EPR spectra of single-linear state oxygen signals

IP) 和 4-碘酚 (4-IP), 因此, 使用苯酚作为探针检测 Ru(III)/PI 体系中是否有 HOI。如图 16 所示, 在 Ru(III)/PI 体系中没有检测到 2-IP 和 4-PI, 表明 Ru(III)/PI 体系中没有 HOI 的生成。 I_2 和 I_3^- 则可以采用淀粉比色法进行分析^[45]。如图 17 所示, I_2 遇淀粉溶液出现明显的蓝色, 而 Ru(III)/PI 分别反应了 1、3 和 5 min 的溶液与淀粉溶液混合时没有观察到蓝色, 表明 Ru(III)/PI 体系中没有生成 I_2 和 I_3^- 。由图 18 可见, PI 可以化学计量的转化为 IO_3^- , 而 IO_3^- 是无毒的, 更安全的碘物种^[45]。综上所述, Ru(III)/PI 体系中的 PI 化学计量的转化为了 IO_3^- , 不会形成碘代消毒副产物。



注: $C_0(\text{苯酚})=1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

图 16 用苯酚作捕集剂检测 Ru(III)/PI 过程中产生的 HOI

Fig. 16 Detection of HOI generated during Ru(III)/PI using phenol as a trapping agent

3 结论

1) 在 20 种金属离子活化 PI 中, Ru(III)/PI 体系对 SMX 的降解效果最佳。SMX 的降解率随着 Ru(III) 浓度的增加而提高, 这是由于体系中活性物质 Ru(V)=O 增多, 从而促进对 SMX 的降解。尽管 SMX 的降解率随着 PI 浓度的增加而提高, 但过量的 PI 浓度反而会消耗活性物质, 从而导致 SMX 降解受到抑制。

2) Ru(III)/PI 体系能在较宽的 pH 范围内完全降解 SMX, 并且对于不同有机污染物均能达到较好的降解效果, 表明 Ru(III)/PI 是一种强效的污染物降解工艺。

3) Cl^- 和 HCO_3^- 对 SMX 降解影响较小, 当 HCO_3^- 投加到一定浓度时, 会对 SMX 降解有轻微促进作用, 而腐殖酸会抑制 SMX 的降解。此外, Ru(III)/PI 体系在实际水体中也能够对 SMX 起到较好的去除作用。

4) Ru(III)/PI 体系中的活性物质不是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{IO}_3\cdot$ 自由基, 而是高价金属 Ru(V)=O 和 $^1\text{O}_2$ 起主要的氧化作用。

5) 通过苯酚作为探针以及淀粉比色法表明 Ru(III)/PI 体系中的 PI 化学计量的转化为了无毒的 IO_3^- , 不会形成 I_2 、 I_3^- 和 HOI 。

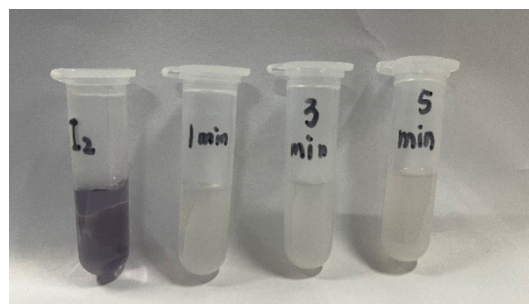
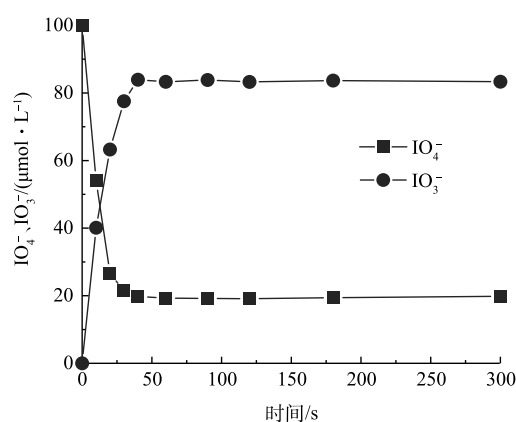


图 17 Ru(III)/PI 过程中 I_2 和 I_3^- 的检测

Fig. 17 Detection of I_2 and I_3^- in the Ru(III)/PI process



注: $C_0(\text{Ru(III)})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C_0(\text{PI})=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=7$ 。

图 18 Ru(III)/PI 过程中 IO_4^- 转化为 IO_3^-

Fig. 18 Conversion of IO_4^- to IO_3^- in the Ru(III)/PI process

参考文献

- [1] ZHAN H, LIU X, HUANG J, et al. Iron electrocoagulation activated peracetic acid for efficient degradation of sulfamethoxazole[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 200: 244-255.
- [2] ZHANG J, LV S, YU Q, et al. Degradation of sulfamethoxazole in microbubble ozonation process: Performance, reaction mechanism and toxicity assessment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311: 123262.
- [3] WANG J, WANG S. Microbial degradation of sulfamethoxazole in the environment[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, 102(8): 3573-3582.
- [4] GAO H, ZHAO F, LI R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics and antibiotic resistance genes in water of Liaohe River Basin, China[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108297.
- [5] Occurrence of quinotone antibiotics and their impacts on aquatic environment in typical river-estuary system of Jiaozhou Bay, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 190: 109993.
- [6] BONVIN F, OMLIN J, RUTLER R, et al. Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole: Evidence for abiotic back-transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 6746-6755.
- [7] JIANG B, LI A, CUI D, et al. Biodegradation and metabolic pathway of sulfamethoxazole by *Pseudomonas psychrophila* HA-4, a newly isolated cold-adapted sulfamethoxazole-degrading bacterium[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(10): 4671-4681.
- [8] AO X, LIU W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 629-637.
- [9] DAI J, CAI T, LI X, et al. Revisit the selectivity of metal-free biochar activated periodate for the oxidation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146795.
- [10] LI Y, WANG J, WEI Z, et al. Effective periodate activation by peculiar Cu_2O nanocrystal for antibiotics degradation: The critical role of structure and underlying mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123351.
- [11] YANG L, YANG F, ZHANG H, et al. Insight into the electron transfer regime of periodate activation on MnO_2 : The critical role of surface Mn(IV) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 131479.
- [12] YANG T, AN L, ZENG G, et al. Enhanced hydroxyl radical generation for micropollutant degradation in the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Vis-LED}$ process through the addition of periodate[J]. *Water Research*, 2023, 243: 120401.
- [13] ZONG Y, SHAO Y, ZENG Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(11): 7634-7642.
- [14] WANG Q, ZENG H, LIANG Y, et al. Degradation of bisphenol AF in water by periodate activation with FeS (mackinawite) and the role of sulfur species in

- the generation of sulfate radicals[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126738.
- [15] ZOU R, YANG W, REZAEI B, et al. Sustainable bioelectric activation of periodate for highly efficient micropollutant abatement[J]. *Water Research*, 2024, 254: 121388.
- [16] GUO D, YAO Y, YOU S, et al. Ultrafast degradation of micropollutants in water via electro-periodate activation catalyzed by nanoconfined Fe_2O_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121289.
- [17] CAO M H, WANG B B, YU H S, et al. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 1143-1146.
- [18] CHIA L H, TANG X, WEAVERS L K. Kinetics and mechanism of photoactivated periodate reaction with 4-chlorophenol in acidic solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(24): 6875-6880.
- [19] LEE C, YOON J. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 165(1/2/3): 35-41.
- [20] WEAVERS L K, HUA I, HOFFMANN M R. Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate[J]. *Water Environment Research*, 1997, 69(6): 1112-1119.
- [21] LIU F, LI Z, DONG Q, et al. Catalyst-free periodate activation by solar irradiation for bacterial disinfection: Performance and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4413-4424.
- [22] PUYANG C, HAN J, GUO H. Degradation of emerging contaminants in water by a novel non-thermal plasma/periodate advanced oxidation process: Performance and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149194.
- [23] DU J, TANG S, FAHEEM, et al. Insights into periodate oxidation of bisphenol A mediated by manganese[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1034-1039.
- [24] LEE H, YOO H Y, CHOI J, et al. Oxidizing capacity of periodate activated with iron-based bimetallic nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 8086-8093.
- [25] LI D, PAN C, ZONG Y, et al. Ru(III) -periodate for high performance and selective degradation of aqueous organic pollutants: Important role of Ru(V) and Ru(IV) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(32): 12094-12104.
- [26] NIU L, LIN J, CHEN W, et al. Ferrate(VI)/periodate system: Synergistic and rapid oxidation of micropollutants via periodate/iodate-modulated Fe(IV)/Fe(V) intermediates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(17): 7051-7062.
- [27] SUN Y J, FANG Z Y, HUANG X T, et al. Efficient photo-switchable activation of periodate by nitrogen-vacancy-rich carbon nitride for organic contaminant removal: Theoretical predictions and experimental validations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 337: 122994.
- [28] PENG J, ZHOU P, ZHOU H, et al. Removal of phenols by highly active periodate on carbon nanotubes: A mechanistic investigation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(29): 10804-10815.
- [29] LI R, WANG J, WU H, et al. Periodate activation for degradation of organic contaminants: Processes, performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 120928.
- [30] SATHIYAN K, WANG J, WILLIAMS L M, et al. Revisiting the electron transfer mechanisms in Ru(III) -mediated advanced oxidation processes with peroxyacids and ferrate(VI)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(26): 11822-11832.
- [31] ZONG Y, SHAO Y, JI W, et al. Trace Mn(II) -catalyzed periodate oxidation of organic contaminants not relying on any transient reactive species: The substrate-dependent dual roles of in-situ formed colloidal MnO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139106.
- [32] SPEIGHT J G, LANGE N A. Lange's handbook of chemistry[M]. 16th ed., 70th anniversary ed. New York: McGraw-Hill, 2005.
- [33] KIM J, ZHANG T, LIU W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13312-13322.
- [34] ZHAO J, ZHANG H, SHI Y, et al. Efficient activation of ferrate by Ru(III) : Insights into the major reactive species and the multiple roles of Ru(III) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131927.
- [35] XIONG Y, TANG X, LIU Y, et al. Activation of periodate by chalcopyrite for efficient degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023: 125813.
- [36] KIM Y, LEE H, OH H, et al. Revisiting the oxidizing capacity of the periodate- H_2O_2 mixture: identification of the primary oxidants and their formation mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(9): 5763-5774.
- [37] CHEN T, SUN Y, DONG H, et al. Understanding the importance of periodate species in the pH-dependent degradation of organic contaminants in the H_2O_2 /periodate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10372-10380.
- [38] LI R, MANOLI K, KIM J, et al. Peracetic acid-ruthenium(III) oxidation process for the degradation of micropollutants in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 9150-9160.
- [39] LUO K, SHI Y, HUANG R, et al. Activation of periodate by N-doped iron-based porous carbon for degradation of sulfoxazole: Significance of catalyst-mediated electron transfer mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 457: 131790.
- [40] QIAN Y, HUANG J, LIU X, et al. Rapid oxidation of histamine H_2 -receptor antagonists by peroxymonosulfate during water treatment: Kinetics, products, and toxicity evaluation[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116278.
- [41] Application of sludge biochar combined with peroxydisulfate to degrade fluoroquinolones: Efficiency, mechanisms and implication for ISCO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128081.
- [42] ZONG Y, ZHANG H, ZHANG X, et al. Highly selective oxidation of organic contaminants in the Ru(III) -activated peroxymonosulfate process: The dominance of Ru(V)=O species[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131544.
- [43] CHEN Y, YUAN X, JIANG L, et al. Insights into periodate oxidation of antibiotics mediated by visible-light-induced polymeric carbon nitride: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141147.
- [44] ZHOU L, SONG W, CHEN Z, et al. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(8): 3833-3839.

- [45] SUN H, HE F, CHOI W. Production of reactive oxygen species by the reaction of periodate and hydroxylamine for rapid removal of organic pollutants and waterborne bacteria[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6427-6437.
- [46] BENDJAMA H, MEROUANI S, HAMDAR O, et al. Efficient degradation method of emerging organic pollutants in marine environment using UV/periodate process: Case of chlorazol black[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 126: 557-564.
- [47] YANG B, MA Q, HAO J, et al. Periodate-based advanced oxidation processes: A review focusing on the overlooked role of high-valent iron and manganese species[J]. *Chemosphere*, 2023, 337: 139442.
- [48] ZHANG K, YE C, LOU Y, et al. Promoting selective water decontamination via boosting activation of periodate by nanostructured Ru-supported Co_3O_4 catalysts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 130058.
- [49] BOKARE A D, CHOI W. Singlet-oxygen generation in alkaline periodate solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14392-14400.

(责任编辑: 曲娜)

The degradation performance of sulfamethoxazole by Ru(III) activated periodate of periodate

SUN Yanzhuo¹, QIAO Junlian², QIAN Yajie^{1,*}, ZHOU Xuefei²

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

*Corresponding author, E-mail: yqian@dhu.edu.cn

Abstract This study investigated the homogeneous activation of periodate (PI) by 20 metal ions for the degradation of sulfamethoxazole (SMX) in water. Ru(III) exhibited the optimal activation efficiency. In the Ru(III)/PI system, with both Ru(III) and PI concentrations at $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, the degradation rate of SMX reached to 100% within 2 min. Experimental results indicated that the Ru(III)/PI system could completely degrade SMX within 5 min across a wide pH range from 3 to 9. The Ru(III)/PI system showed well efficiency in removing various organic pollutants, including carbamazepine, ciprofloxacin, metronidazole, and methapyrilene. In aqueous matrix, chloride ions (Cl^-) and bicarbonate ions (HCO_3^-) had minimal impact on SMX degradation, while humic acid (HA) inhibited SMX degradation. The Ru(III)/PI system showed better effect on the degradation of SMX in actual water samples. Quenching experiment, probe test combined with electron paramagnetic resonance (EPR) detection indicated that the dominant reactive species in this system were the high-valent metal-oxo Ru(V)=O and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). PI in the Ru(III)/PI system was stoichiometrically converted to IO_3^- .

Keywords sulfamethoxazole; periodate; Ru(III); advanced oxidation