

太阳光/氯协同降解磺胺嘧啶的动力学研究

马婷^{1,2}, 何艺^{1,2}, 刘筱雨^{1,2}, 谭玲^{1,2}, 徐婕^{1,2}, 连军锋^{1,2*}

(1. 江西理工大学, 赣州市河源头水生态保护江西省重点实验室, 江西 赣州 341000;

2. 江西理工大学土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:系统考察了污水处理厂氯消毒出水中磺胺嘧啶(SDA)在太阳光辐照下的降解行为。在 pH 为 6~10 范围内, 中性分子态 SDA 与次氯酸反应速率常数远高于阴离子态; 溶解有机质具有抑制作用。自由基总贡献约 40%, 其中·OH 贡献最大(12.6%), 且随 pH 升高而增强。密度泛函理论(DFT)计算揭示五元杂环和磺酰胺基为主要反应位点, 液相质谱(LC-MS)检出 14 种中间产物, 推导出五元杂环裂解、苯胺基氧化及磺酰胺基脱落三条降解途径。

关键词:磺胺嘧啶; 太阳光/氯协同; 反应动力学; 密度泛函计算; 产物分析

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0099-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.018

Kinetic study on the synergistic degradation of sulfadiazine by sunlight and chlorine

MA Ting^{1,2}, HE Yi^{1,2}, LIU Xiao-yu^{1,2}, TAN Ling^{1,2}, XU Jie^{1,2}, LIAN Jun-feng^{1,2*}

(1. Jiangxi Provincial Key Laboratory of Water Ecological Protection at River Headwaters in Ganzhou City,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Civil and

Geomatics Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The degradation behavior of sulfadiazine (SDA) in the chlorine-disinfected effluent from a wastewater treatment plant under simulated solar irradiation was systematically investigated. Within the pH range of 6–10, the reaction rate constant between neutral SDA and hypochlorous acid was significantly higher than that of anionic SDZ, while dissolved organic matter exhibited an inhibitory effect. The total contribution of radical species was approximately 40%, among which hydroxyl radicals (·OH) played the most significant role (12.6%), with their contribution increasing as pH rose. Density functional theory (DFT) calculations revealed that the five-membered heterocyclic ring and the sulfonamide group were the primary reactive sites. Fourteen intermediate products were identified by liquid chromatography-mass spectrometry, leading to the proposal of three degradation pathways: cleavage of the five-membered heterocyclic ring, oxidation of the aniline group, and detachment of the sulfonamide group.

Key words: sulfadiazine; sunlight/chlorine synergy; reaction kinetics; density functional theory calculations; product analysis

传统污水处理工艺难以有效去除抗生素^[1], 导致其通过出水进入自然水体, 对生态环境和人类健康构成潜在威胁^[2]。太阳光驱动的光化学降解是环境中抗生素衰减的主要途径, 包括抗生素分子受激发发生的直接光降解反应^[3], 以及水中背景物质, 如硝酸根、溶解性有机物(DOM)、分子态氧等物质产生的活性物种(如·OH、单线态¹O₂、三线态³DOM等)导致的间接降解^[4]。

氯消毒工艺是污水处理厂常用消毒方式, 其投加剂量为(5~15 mg/L)。为保证消毒效果, 污水处

理厂出水通常有一定的氯残留。如本地某污水处理厂出水入河处余氯浓度为(0.50±0.05) mg Cl₂/L。残留的游离氯与抗生素共同进入环境, 在太阳光照射下产生协同效应, 改变抗生素的环境行为。

不同于传统光降解, 太阳光/氯协同体系涉及更复杂的反应机制, 包括直接光解、氯氧化和自由基氧化3种路径。Ge等^[5]研究发现, 在直接光照条件下四环素与氟喹诺酮类抗生素均可发生显著降解。McCabe等^[6]研究发现, 有色溶解有机物(CDOM)吸收太阳光后形成三重激发态(³CDOM*), 该激发态

收稿日期:2026-03-09;修回日期:2026-06-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52460025)

作者简介:马婷(2001-),女,硕士生,研究方向为污水处理技术,1666844740@qq.com;连军锋(1985-),男,博士,副教授,研究方向为紫外高级氧化技术,通讯联系人 lianjf@jxust.edu.cn。

可进一步生成自由基、活性氧等活性中间体,特别是激发态 DOM 与溶解氧反应生成的活性物种,能够显著促进抗生素等污染物的降解。此外,Chen 等^[7]的研究也证实太阳光与游离氯会发生相关反应,产生的活性自由基正是降解抗生素的主要驱动力。

磺胺类(SAs)抗生素是最重要的兽用抗生素,在水环境中高频检出,浓度范围从 ng/L 到 mg/L 不等。本研究选取磺胺嘧啶(SDA)为目标污染物,系统考察了不同形态 SDA 在太阳光/氯协同体系下的降解动力学及机理,主要研究内容包括:SDA 在不同条件下的降解动力学特征;活性物种鉴定及贡献评估;SDA 的太阳光/氯降解途径分析。研究成果将为准确预测水环境中 SDA 的归趋提供理论支撑,为风险评估和控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 光化学反应平台构建

研究采用自行设计的模拟太阳光细管流反应系统^[8],主要由 500 W 氙灯光源、恒温循环装置、3D 打印微混合器^[9]和聚四氟乙烯反应细管组成。系统通过蠕动泵控制流速,实现反应时间的精确调控。微混合器采用蛇形通道设计,确保反应物充分混合。

1.2 分析方法

采用 Agilent 1260 液相系统(Agilent,美国)配合 EC-C18 液相色谱柱(3.0 mm×100 mm,2.7 μm,Agilent)实现目标污染物 SDA 的测定与分析,检测波长 270 nm;游离氯浓度采用 *N,N*-二乙基-1,4-苯二胺光度法(DPD 法)分光光度法测定;采用对硝基苯甲醚/吡啶^[10]光量法测定 300~400 nm 范围内模拟太阳光的光强,测得本试验条件下的 E_{p0} (300~400 nm)光强大小为 128.6 μE_m/(m²·s)。其中,太阳光子剂量(μE_m/m²)=太阳光强×光照时间。

1.3 计算方法

采用 Gaussian16 软件包进行密度泛函理论(DFT)计算,在 B3LYP/6-311G(d)水平上优化 SDA 分子结构,计算分子静电势(ESP)和福井函数。使用 Multiwfn 3.8^[11]程序进行函数分析,VMD^[12]软件可视化计算结果。

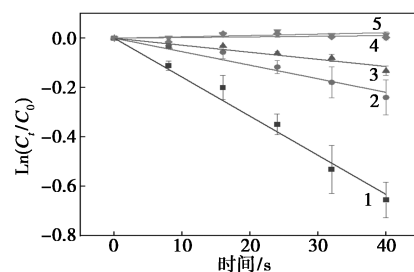
2 结果与讨论

2.1 氯氧化降解 SDA 的动力学分析

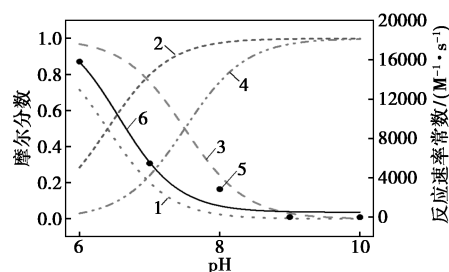
图 1(a)显示在 5 种不同 pH 条件下,SDA 的氯氧化降解均遵循伪一级动力学模型。在 pH=6.0 时,反应 40 s 后 SDA 的降解率为 48%,降解速率常

数为 1.67×10⁻² s⁻¹。随着反应 pH 由 6.0 至 10.0 的升高,SDA 降解速率逐渐降低;当 pH 大于 9.0 后,在本实验浓度条件下 SDA 基本不降解。Dong 等^[13]的研究中也发现在 30 min 内,随着反应体系 pH 由 7.4 增至 8.1 时,磺胺胍(SDZ)的去除率由 73%降至 50%以下。

SDA 作为两性化合物(pK_{a1}≈1.59±0.10,pK_{a2}≈6.5±0.30),在 pH 6.0~10.0 中产生两种不同解离形态,即分子态(SDA⁰)和阴离子态(SDA⁻),见图 1(b)。在本实验条件下,对应的是碱性基团上质子的解离。其微观过程即为质子化的碱性基团(-NH₃⁺)将自身所带的那个质子(H⁺)释放到溶液中,其结构变化如图 2 所示。



1—pH=6.0;2—pH=7.0;3—pH=8.0;4—pH=9.0;5—pH=10.0
(a)不同 pH 条件下 SDA 氯氧化动力学的线性拟合曲线
([SDA]=1 μmol/L,[HClO]=15 μmol/L,T=25℃)



1—SDA 分子态;2—SDA 阴离子态;3—HClO;4—ClO⁻;
5—试验值;6—模拟值
(b)SDA 不同形态与 HOCl/OCl⁻的二级反应速率常数
随 pH 的变化关系曲线

图 1 氯氧化降解 SDA 的动力学分析

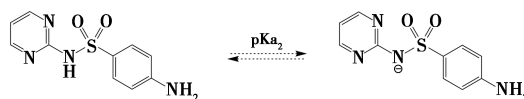


图 2 SDA 在 pK_{a2} 对应的分子结构变化

因此,SDA 氯氧化过程包括不同形态自由氯(HClO 及 ClO⁻)对不同形态 SDA(SDA⁰ 及 SDA⁻)的反应,反应速率根据式(1)可求。

$$k_{\text{SDA,Cl}} = \sum k_{i,j} \alpha_{\text{SDA},i} \beta_{\text{Cl},j} \quad (1)$$

式中, $k_{\text{SDA,Cl}}$ 为总反应的二级反应速率常数,L/(mol·s);

$k_{i,j}$ 为 SDA 与 HOCl 解离态的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $\alpha_{\text{SDA},i}$ 为 SDA^0 和 SDA^- 占总 SDA 的摩尔分数, %; $\beta_{\text{Cl},j}$ 为 HOCl 和 ClO^- 占总次氯酸的摩尔分数, %。

经过线性回归分析,发现 SDA 的阴离子态与次氯酸几乎不发生反应,而 SDA 分子态与次氯酸的阳离子态及阴离子态的反应速率常数分别为 2.06×10^4 和 $3.81 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

基于本研究的降解动力学数据,结合污水处理厂氯消毒的典型参数(初始氯投加量 $5 \sim 15 \text{ mg/L}$, 接触时间 30 min), 经过计算在 pH 为 6.0 时, 15 mg/L 的次氯酸对 SDA 的降解率可达 52.1% , 而在 pH 为 7.0 及 8.0 时, 降解率几乎接近于零。因此, 可推断出 SDA 在实际氯消毒工艺中的降解行为主要受 pH 调控。接触池内高初始氯浓度保证反应前期快速降解, 出口余氯实现持续降解; pH 为 $6.0 \sim 8.0$ 时, SDA 降解率从 48% 降至 12% , 常规氯消毒可去除 SDA, 但效率随 pH 升高显著降低。

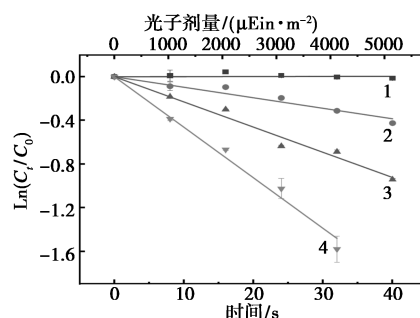
2.2 太阳光/氯协同降解 SDA 的动力学分析

如图 3 所示, 太阳光/氯协同体系对 SDA 的降解过程遵循伪一级动力学规律, 且其降解效能显著高于单独氯化。预实验结果表明, 在本实验条件下 SDA 的直接光解作用可忽略不计, 故单独太阳光处理可视为无效。由图 3(a) 可知, 在太阳光/氯体系中, SDA 的降解速率随次氯酸浓度的增加而明显提高。当 NaClO 浓度由 $5 \mu\text{mol/L}$ 增至 $30 \mu\text{mol/L}$ 时, 反应 40 s 对应的降解速率常数从接近 0 增至 0.0463 s^{-1} , 相应半衰期缩短至 16.43 s 。这一变化主要归因于较高氯浓度促进了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 等活性自由基的生成, 从而加速了 SDA 的氧化降解过程。Lu 等^[14] 的研究也探究出这一类似规律, 在紫外/氯体系中, 随着 NaClO 浓度从 0.05 mmol/L 提升至 2 mmol/L , 诺氟沙星的降解速率常数由 0.0117 s^{-1} 增至 0.0280 s^{-1} , 其半衰期相应地由 48.4 s 缩短至 27.2 s 。

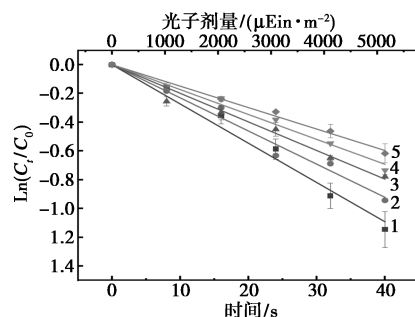
如图 3(b) 所示, 在 $\text{pH}=6.0$ 时, 太阳光/氯协同体系对 SDA 的降解速率较单独氯化提升了 18% 。鉴于 SDA 在实验条件下直接光解可忽略, 该强化效应主要归因于光照激发产生的活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 等)的贡献。Wang 等^[15] 研究表明在太阳光/氯体系中, $\cdot\text{OH}$ 为氯胺酮在光氯降解初始阶段的主要活性自由基, 同时其他副产物及中间体(如 $\text{ClO}\cdot$ 、 ClO_2^- 以及 O_3 等)也被证实对该过程具有重要贡献, 最终使氯胺酮的降解率达到 90% ; 在 Hsieh 等^[16] 的

研究中表明太阳光/氯协同体系可显著提升美沙酮的降解速率, 其表观速率常数约为单独阳光照射条件下的 5 倍, 半衰期由 $(49.5 \pm 7.2) \text{ min}$ 缩短至 $(9.9 \pm 1.7) \text{ min}$ 。

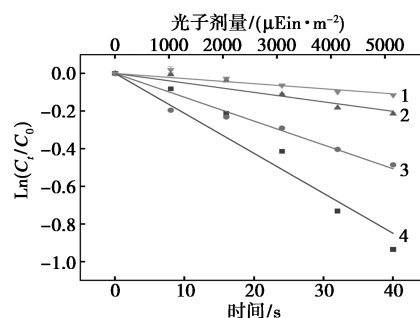
如图 3(c) 所示, 腐殖酸(HA) 的加入显著抑制了太阳光/氯体系对 SDA 的降解。当 HA 浓度从 0 mg/L 增至 10 mg/L 时, SDA 的降解速率常数由 0.02122 s^{-1} 降至 0.00271 s^{-1} 。其在太阳光/氯体系中主要表现出抑制效应, 原因可能包括: DOM 与自由氯反应, 消耗有效氯浓度^[17]; DOM 竞争性吸收



1— $5 \mu\text{mol/L}$; 2— $10 \mu\text{mol/L}$; 3— $15 \mu\text{mol/L}$; 4— $20 \mu\text{mol/L}$
(a) 太阳光/氯体系中不同 HClO 浓度下 SDA 降解的线性拟合曲线
($[\text{SDA}] = 1 \mu\text{mol/L}$, $[\text{HClO}] = 5 \sim 30 \mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.0$)



1— $\text{pH} = 6.0$; 2— $\text{pH} = 7.0$; 3— $\text{pH} = 8.0$; 4— $\text{pH} = 9.0$; 5— $\text{pH} = 10.0$
(b) 太阳光/氯体系中不同 pH 条件下 SDA 降解的线性拟合曲线
($[\text{SDA}] = 1 \mu\text{mol/L}$, $[\text{HClO}] = 15 \mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$)



1—初始; 2— 2 mg/L ; 3— 5 mg/L ; 4— 10 mg/L
(c) 太阳光/氯体系中不同腐殖酸浓度下 SDA 降解的线性拟合曲线
($[\text{SDA}] = 1 \mu\text{mol/L}$, $[\text{HClO}] = 15 \mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7.2$)

图 3 太阳光/氯协同降解 SDA 的动力学分析

光能,削弱对氯的光激发过程^[18];DOM 作为自由基清除剂^[19],与 SDA 竞争活性自由基。上述多途径作用共同导致体系中活性自由基浓度下降,从而显著抑制 SDA 的降解。

2.3 活性物种的贡献

为明确太阳光/氯协同体系中 SDA 降解的微观机制,本研究选取了硝基苯(NB)、苯甲酸(BA)和 1,4-二甲氧基苯磺酰氯(DMOB)作为自由基探针化合物。这些探针化合物具有差异化的自由基反应选择性:NB 专一性地与 $\cdot\text{OH}$ 反应;BA 可与 $\cdot\text{OH}$ 及 $\text{Cl}\cdot$ 反应;DMOB 则能同时与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 及 $\text{ClO}\cdot$ 反应。基于其反应特性差异,可通过竞争动力学方法分别测定体系中各自由基的稳态浓度,如式(2)~式(4)所示。

$$k_{\text{obs,NB}} = k_{\cdot\text{OH-NB}}[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} \quad (2)$$

$$k_{\text{obs,BA}} = k_{\cdot\text{OH-BA}}[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{Cl-BA}}[\text{Cl}\cdot]_{\text{ss}} \quad (3)$$

$$k_{\text{obs,DMOB}} = k_{\cdot\text{OH-DMOB}}[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{Cl-DMOB}}[\text{Cl}\cdot]_{\text{ss}} + k_{\text{ClO-DMOB}}[\text{ClO}\cdot]_{\text{ss}} \quad (4)$$

式中: $k_{\text{obs,probe}}$ 为探针化合物在太阳光/氯协同体系下降解的伪一级速率常数, s^{-1} ; $k_{\text{radical,probe}}$ 为探针化合物与其对应自由基的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,见表 1; $[\text{radical}]_{\text{ss}}$ —太阳光/氯协同体系下的自由基稳态浓度, mol 。

表 1 探针化合物与各活性物种反应的二级速率常数

探针化合物	$\cdot\text{OH}/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\text{Cl}\cdot/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\text{ClO}\cdot/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
NB	3.9×10^9 ^[21]	可以忽略 ^[22]	可以忽略 ^[22]
BA	5.9×10^9 ^[21]	1.8×10^{10} ^[23]	$<3.0\times 10^6$ ^[24]
DMOB	7.0×10^9	1.8×10^{10} ^[24]	2.1×10^9 ^[24]

为排除非目标反应的干扰,在进行正式测定前,本研究首先在相同实验条件下对 3 种探针化合物的背景消耗进行了空白验证。结果表明,在本研究设定的参数范围内,NB、BA 和 DMOB 因氯氧化及光降解作用所引起的消耗极为有限,可忽略不计^[20]。

基于前期预实验所得的 3 种探针化合物在太阳光/氯协同体系中的降解速率常数分别为 0.0031 、 0.0070 s^{-1} 及 0.0232 s^{-1} ,并结合上式计算可得各自由基的稳态浓度分别为 $6.92\times 10^{-13}\text{ mol/L}$ ($\cdot\text{OH}$)、 $2.65\times 10^{-13}\text{ mol/L}$ ($\text{Cl}\cdot$)、 $6.31\times 10^{-12}\text{ mol/L}$ ($\text{ClO}\cdot$) (表 2)。

表 2 SDA 对各活性物种的二级反应速率常数^[25]

探针化合物	$\cdot\text{OH}/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\text{Cl}\cdot/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\text{ClO}\cdot/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
SDA	4.66×10^9	8.79×10^9	3.07×10^8 ^[26]

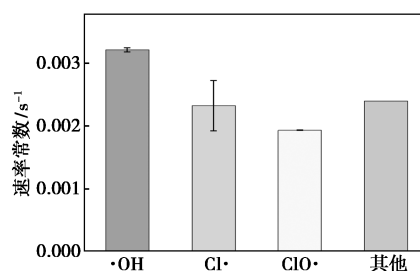
根据公式(5),可求得该体系中各活性物种对 SDA 降解的贡献比例,结果如图 4(a)所示。

$$k_{\text{SDA,total}} = k_{\text{光}} + k_{\text{chlorine}} + k_{\text{SDA},\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}]_{\text{ss}} + k_{\text{SDA},\text{Cl}\cdot}[\text{Cl}\cdot]_{\text{ss}} + k_{\text{SDA},\text{ClO}\cdot}[\text{ClO}\cdot]_{\text{ss}} + k_{\text{other}} \quad (5)$$

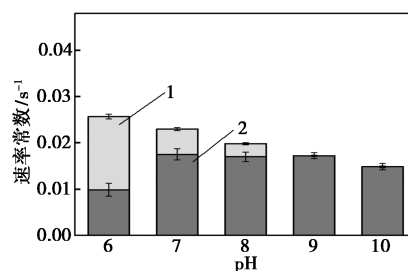
式中: $k_{\text{SDA,total}}$ 为太阳光/氯协同体系下 SDA 降解的总表观速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $k_{\text{光}}$ 为单独太阳光照条件下 SDA 的降解速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; k_{chlorine} 为氯氧化作用对 SDA 降解的速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $k_{\text{SDA,radical}}$ 为 SDA 对各活性自由基的二级反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $[\text{radical}]_{\text{ss}}$ 为各自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 及 $\text{ClO}\cdot$)的稳态浓度, mol ; k_{other} 为其他影响因素(O_3 、 $\text{Cl}_2\cdot$ 等)对降解反应的贡献, $\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。

本实验条件下太阳光单独作用对 SDA 的降解贡献可忽略。由图 4(a)所示,在 3 种活性自由基中, $\cdot\text{OH}$ 对 SDA 降解的贡献占比最高,约为 12.6%。虽然该体系中 $\text{ClO}\cdot$ 的稳态浓度($6.31\times 10^{-12}\text{ mol/L}$)较 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{Cl}\cdot$ 高一个数量级,但其与 SDA 的反应活性相对较低,因此对降解过程的贡献最小。此外,在太阳光的辐照下,氯可进一步转化为臭氧及其他活性自由基,这些活性物种对 SDA 的降解亦具有促进作用,其贡献率约为 9.4%^[27]。综上,SDA 的降解除氯氧化的直接作用外,有 40%归因于上述活性物种的贡献。

对比太阳光/氯体系与直接氯化降解 SDA 效果



(a) 太阳光/氯协同体系下各自由基对降解速率常数的贡献
([NB] = $1\text{ }\mu\text{mol/L}$; [BA] = $1\text{ }\mu\text{mol/L}$; [DMOB] = $1\text{ }\mu\text{mol/L}$;
pH = 6.0)



(b) 不同 pH 条件下氯氧化与自由基降解 SDA 的贡献比例
([SDA] = $1\text{ }\mu\text{mol/L}$; [HClO] = $15\text{ }\mu\text{mol/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

图 4 活性物种的贡献分析

[图 4(b)]可知,pH 升高使活性自由基降解贡献增加;pH ≥ 9.0 时,氯氧化贡献可忽略,降解几乎由自由基主导,因高 pH 下 SDA 呈阳离子态,与次氯酸反应活性低而自由基仍高效。

2.4 密度泛函计算

图 5(a)显示了通过 Gaussian 09W 软件计算在能量最小化条件下优化后得到的 SDA 分子结构。图 5(b)为优化后的 SDA 的分子结构的静电势(ESP)能量分布图。其中红色为负电势较高(亲电攻击易发位点),蓝色为正电势较高(亲核攻击易发位点);磺酰胺基团附近负电势最低,易受亲电攻击,苯胺基团附近正电势最高,倾向发生亲核反应。

为深入理解 SDA 的氧化降解路径,本研究采用密度泛函理论(DFT)计算了 SDA 的福井函数(CFF)。

其中福井函数计算公式如式(6)~式(8)所示。

$$f^+ = q(N) - q(N+1) \quad (6)$$

$$f^- = q(N-1) - q(N) \quad (7)$$

$$f^0 = [q(N-1) - q(N+1)]/2 \quad (8)$$

其中, $q(N)$ 、 $q(N+1)$ 、 $q(N-1)$ 分别为 SDA 处于初始态,阴离子态和阳离子态时的原子电荷。 f^+ 、 f^- 、 f^0 分别对应亲核指数、亲电指数、亲自由基指数。

为定量分析 SDA 分子中各原子的反应活性,计算了其缩合福井函数(CFF),即将上述电子密度分布归约至原子尺度,得到各原子对应的福井函数指数值,结果如图 5(c)~(e)所示。

亲核参数(f^+)反映了位点对亲核试剂的反应活性,其值越大,表明该位点所带正电性或电子云密度越低,越易受到亲核攻击。根据图 5(c)所示,S(2)、C(4)及 C(11)原子的亲核指数较高的,分别为 0.015 6、0.009 2 及 0.000 2,表明这些原子在亲核试剂主导的反应中具有较高的反应活性。

亲电参数(f^-)反映了位点对亲电试剂的反应倾向,数值越大表示该位点负电性越强或电子云密度越高,更易受到亲电攻击。根据图 5(d)所示,C(7)、C(11)及 C(4)原子的亲电指数分别为 0.004 7、0.000 0 和-0.000 2,其中 C(7)与 C(4)位于 SDA 的五元杂环结构中。较高的亲电指数表明,在氧化剂或自由基等亲电试剂作用下,该杂环易于发生反应,进而导致环状骨架开裂。

自由基反应参数(f^0)反映了位点对自由基攻击的敏感性,其值越大,表明该位点在氧化还原反应中越容易受到自由基进攻。根据图 5(e)所示,C(4)与 S(2)原子的亲自由基指数较高,分别为 0.004 5

和 0.004 4。C(4)原子位于 SDA 分子的五元杂环上,S(2)原子则归属于其磺酰胺基团。较高的亲自由基指数表明,在 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基存在下,该五元杂环和磺酰胺基团是主要的反应位点,易引发环状结构断裂及磺酰胺基的脱除与结构重组。

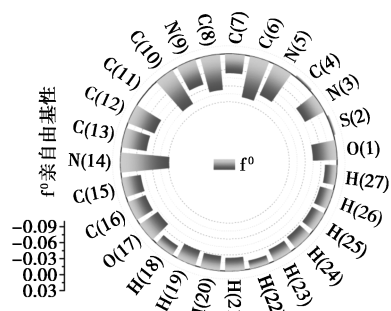
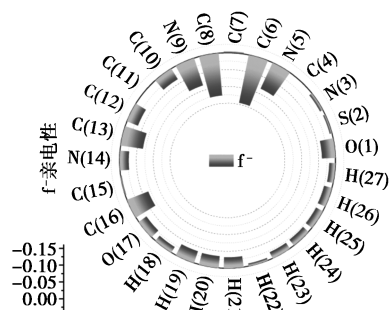
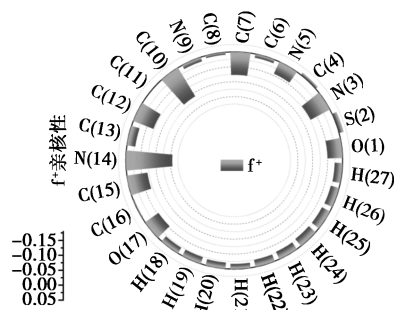
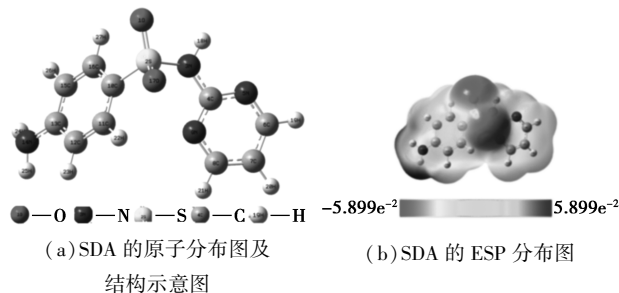


图 5 密度泛函计算分析

本小节通过计算化学预测 SDA 反应位点及降解途径,磺酰胺基与五元杂环活性高,苯环活性低,降解中或保持骨架。

2.5 太阳光/氯降解 SDA 中间产物及降解途径分析

在本实验中,采用了液相-质谱连用(LC-MS)

技术对太阳光/氯体系中 SDA 降解过程中产生的中间产物进行了检测,其二级质谱碎片见图 6。

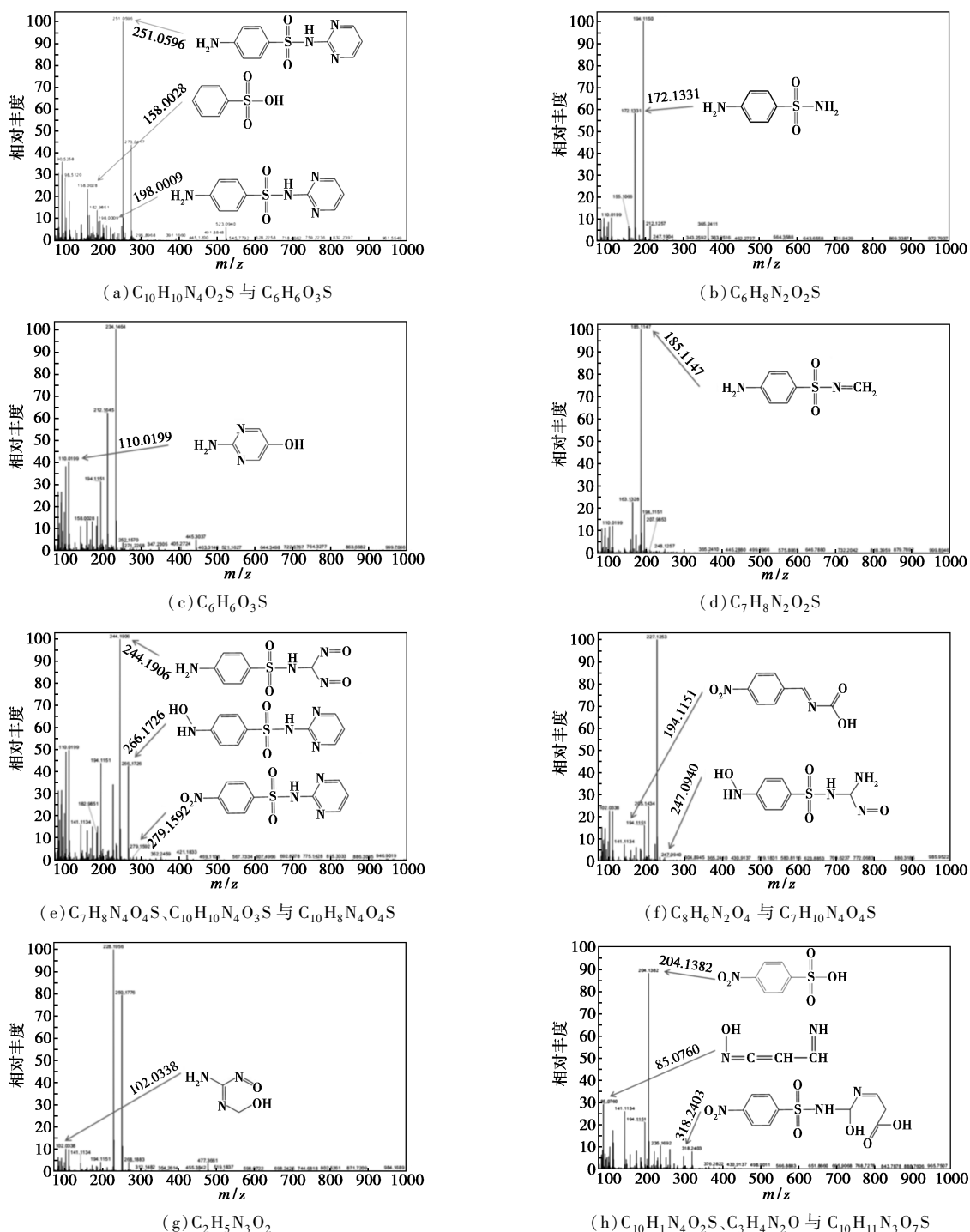


图 6 LC-MS 检测 SDA 在太阳光/氯体系中降解的中间产物

在太阳光/氯体系降解 SDA 的过程中,共检测到 14 种中间产物。结合密度泛函理论计算所得的反应活性位点信息及上述鉴定出的中间产物,推测了 SDA 在该体系中可能的降解途径,详情见图 7。

本研究提出 3 种潜在降解路径(图 7)。路径 1 中,ESP 分析显示 SDA 五元杂环的 N(5) (-0.332 eV)

与 N(9) (-0.333 eV) 原子负电性较强、亲核活性高,易受次氯酸等亲电试剂攻击导致杂环开环,生成中间产物 P(1);P(1) 中磺酰胺基 R 取代基的两个氮原子经氧化还原脱除形成碳氮双键 ($C=N$),转化为 P(2),该双键在氧化剂与自由基作用下进一步氧化开环,最终生成 P(3)。

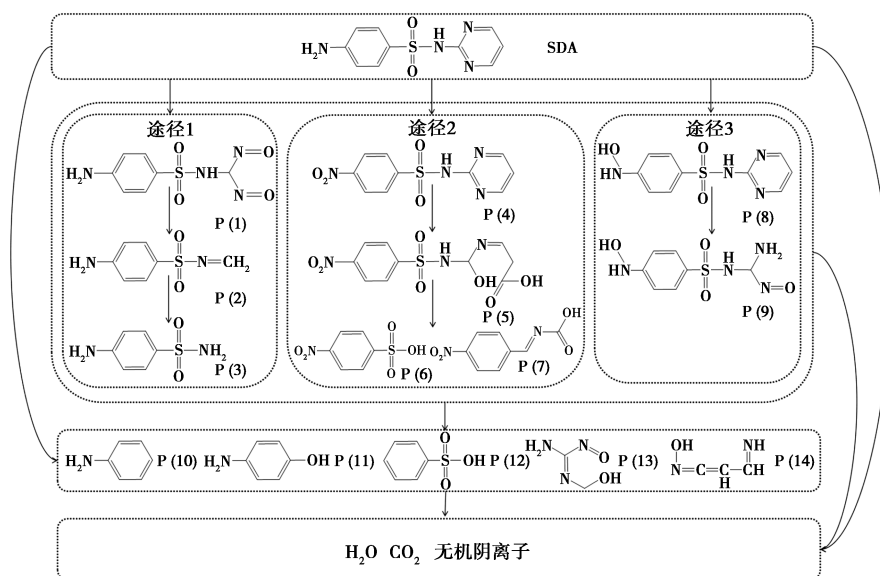


图7 SDA在太阳光/氯体系下的降解途径分析

路径2中,ESP分析及福井函数 f^0 分布图均表明SDA苯胺基团正电性高、对自由基反应活性强,其一NH₂基团易被自由基直接氧化为—NO₂,生成中间体P(4),该转化与Guo等^[28]研究一致;随后P(4)五元杂环开环生成P(5),P(5)的磺酰胺基经氧化、断裂及重组完成该路径;路径3与路径2反应历程相近,SDA苯环上的氨基被自由基攻击发生羟基-亚胺化反应,生成中间产物P(8)[4-(羟基-亚氨基)-*n*-(嘧啶-2-基)苯磺酰胺];P(8)五元杂环开环后经氧化转化为最终产物P(9),其反应机理与Zheng等^[29]报道一致。

上述各降解路径的中间产物会进一步转化为小分子化合物:磺酰胺基与苯环间C—N键断裂生成P(10),P(12)、P(14)来自五元杂环断裂;最终小分子被氧化为NO₃⁻、SO₄²⁻等无机阴离子并矿化为H₂O和CO₂,实验结果与前期DFT计算预测的反应位点基本吻合,证实SDA降解活性位点集中于苯胺基团、五元杂环及磺酰胺基。

3 结论

本研究系统揭示了磺胺嘧啶(SDA)在氯氧化及太阳光/氯协同体系中的降解行为、机理与路径,并深入揭示了其反应机理与活性位点。主要结论如下。

(1)pH是控制氯氧化效率的关键因素,SDA的降解动力学强烈依赖于其形态分布及其与不同形态自由氯(HOCl/OCl⁻)反应活性的巨大差异。在酸性至近中性条件(pH=6.0~8.0)下,降解效率随pH

升高而锐减;当pH>9.0时,氯氧化作用可忽略。这表明常规氯消毒工艺对SDA的去除在碱性条件下存在局限。

(2)太阳光/氯的协同效应显著且能克服pH限制。太阳光辐照通过光活化产生自由基(如·OH、Cl·),显著提升了SDA的降解速率,特别是在碱性条件下成为主导机制。该协同体系的效能与次氯酸浓度正相关,但腐殖酸等溶解性有机质通过竞争光能、消耗氧化剂和清除自由基等途径,对该协同降解过程产生强烈抑制作用。自由基的贡献得以明确量化,证实·OH为关键的自由基,贡献率约为12.6%。随着pH升高,氯氧化贡献减弱,自由基降解逐渐成为SDA去除的主导机制。

(3)密度泛函理论(DFT)计算为降解途径的推断提供了坚实的理论依据。福井函数和静电势分析成功预测了SDA分子五元杂环上的N、C原子以及磺酰胺基的S原子是亲电试剂和自由基攻击的主要位点。这一理论预测与液相质谱(LC-MS)鉴定的中间产物高度吻合,共同揭示了SDA的3条主要降解路径:次氯酸亲电攻击导致的五元杂环开环、自由基作用下苯胺基的氧化(羟基化或硝化)及磺酰胺基的断裂与重组。理论计算与实验数据的结合,从分子层面完整地阐释了SDA的初始反应机制及后续转化路径。

参考文献

- [1] Huang X, Wen D, Wang J. Radiation-induced degradation of sulfonamide and quinolone antibiotics: A brief review[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2024, 215: 111373.

- [2] Langbehn R K, Michels C, Soares H M. Antibiotics in wastewater: From its occurrence to the biological removal by environmentally conscious technologies [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116603.
- [3] Zhou S, Zhu Y, Yan N, *et al.* Roles of reactive oxygen species in the photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by TiO_2 : A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1–11.
- [4] Brezonik P L, Fulkerson-Brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical and other photochemical intermediates [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, 32(19): 3004–3010.
- [5] Ge L, Na G, Zhang S, *et al.* New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 527/528: 12–17.
- [6] McCabe A, Arnold W. Multiple linear regression models to predict the formation efficiency of triplet excited states of dissolved organic matter in temperate wetlands [J]. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63: 1992–2014.
- [7] Chen C, Zhao X, Chen H, *et al.* Degradation of natural organic matter and disinfection byproducts formation by solar photolysis of free available chlorine [J]. *Water Research*, 2023, 239: 120020.
- [8] Li M, Qiang Z, Bolton J, *et al.* A mini-fluidic UV photoreaction system for bench-scale photochemical studies [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 2: 297–301.
- [9] Duan J, Jian H, Dou Q, *et al.* Indirect photodegradation of sulfisoxazole: Effects of environmental factors (CDOM, pH, salinity, HCO_3^- , metal ions, halogen ions and NO_3^-) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 174: 113320.
- [10] Dulln D, Mill T. Development and evaluation of sunlight actinometers [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(11): 815–820.
- [11] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580–592.
- [12] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 34–38.
- [13] Dong F, Li C, Crittenden J, *et al.* Sulfadiazine destruction by chlorination in a pilot-scale water distribution system: Kinetics, pathway, and bacterial community structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 88–97.
- [14] Lu J, Li J, Xu J, *et al.* Kinetics, structural effects and transformation pathways for norfloxacin oxidation using the UV/chlorine process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102324.
- [15] Wang Y, Chuang Y, Lin A. Evolution of reactive species and their contribution to the removal of ketamine and amine-containing pharmaceuticals during the sunlight/chlorine process [J]. *Water Research*, 2023, 233: 119738.
- [16] Hsieh M, Panchangam S, Lai W, *et al.* Degradation of methadone by the sunlight/FC process: Kinetics, radical species participation and influence of the water matrix [J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 104–112.
- [17] Deborde M, Gunten U V. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review [J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 13–51.
- [18] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K, *et al.* Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review [J]. *Aquatic Sciences*, 2003, 65(4): 320–341.
- [19] Bu L, Zhou S, Shi Z, *et al.* Degradation of oxytetracycline in aqueous solution by heat-activated persulfate oxidation: A mechanistic study [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 23(21): 21809–21820.
- [20] He H, Sun N, Li L, *et al.* Photochemical transformation of dissolved organic matter in surface water augmented the formation of disinfection byproducts [J]. *Environmental Science and Technology*, 2024, 58(7): 3399–3411.
- [21] Buxton G, Greenstock C, Helman W, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17: 513–886.
- [22] Watts M, Linden K. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water [J]. *Water Research*, 2007, 41: 2871–2878.
- [23] Alegre M, Geronés M, Rosso J, *et al.* Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $\text{Cl}_2\cdot^-$ radical anions in aqueous solutions. I. Reaction with benzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104: 3117–3125.
- [24] Alfassi Z, Huie R, Mosseri S, *et al.* Kinetics of one-electron oxidation by the cyanate radical [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91: 3888–3891.
- [25] Liu H, Zhang B, Li Y, *et al.* Effect of radical species and operating parameters on the degradation of sulfapyridine using a UV/chlorine system [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 1505–1516.
- [26] Shen L, Yu X, Li M, *et al.* The in-situ generation of $\text{ClO}\cdot$ by single- and dual-atom catalysis of chloride ions to degrade sulfonamide antibiotics: A DFT study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149719.
- [27] Yang B, Peng T, Cai W, *et al.* Transformation of diazepam in water during UV/chlorine and simulated sunlight/chlorine advanced oxidation processes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141332.
- [28] Guo W, Zhao Q, Du J, *et al.* Enhanced removal of sulfadiazine by sulfidated ZVI activated persulfate process: Performance, mechanisms and degradation pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124303.
- [29] Zheng H, Zhang Y, Li S, *et al.* Antibiotic sulfadiazine degradation by persulfate oxidation: Intermediates dependence of ecotoxicity and the induction of antibiotic resistance genes [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 368(2): 128306. ■