李 荣,张路成,张明青,等.超声-Fenton 氧化三(2-氯乙基)磷酸酯的实验与 DFT 计算 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):797-808.
Li R, Zhang L C, Zhang M Q, et al. Experiments and DFT calculations on ultrasonic-Fenton oxidation of tri(2-chloroethyl) phosphate [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):797-808.

超声-Fenton 氧化三(2-氯乙基)磷酸酯的实验与 DFT 计算

李 荣,张路成,张明青*,徐子惠 (中国矿业大学环境与测绘学院,江苏 徐州 221000)

摘要：建立了一种超声耦合 Fenton 氧化降解三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)的技术,采用 Box-Behnken 响应面法优化反应参数,结合密度泛函理论(DFT)计算、液相色谱-质谱(LC-MS)分析及毒性软件(T.E.S.T.)评估,探究 TCEP 的降解路径与生态毒性变化.结果表明,在初始 pH=3、超声功率 360W、氧化剂投加量 400mg/L 的最佳条件下,超声-Fenton 技术可有效降解 TCEP,降解率达 85.8%.体系中的羟基自由基等活性物质优先攻击 TCEP 分子中拉普拉斯键级(LBO)值较低(化学键较弱)、表面静电势(ESP)负值较高(电子云密度较大)以及反应能垒较低(反应更易发生)的反应位点(如 P-O 键断裂的反应能垒 126.56kJ/mol、脱氯反应的反应能垒 150.79kJ/mol);结合 LC-MS 分析证实 TCEP 降解的主要途径为 P-O 键断裂和脱氯反应.毒性评估显示,TCEP 本身具有高生物累积性和诱变性,降解初期生成的羟化中间体毒性显著增强,其大鼠口服半数致死剂量(LD_{50})达到 T.E.S.T.定义的“有毒”级别(LD_{50}<50mg/kg),并可能引发发育毒性,而完全矿化后毒性显著降低.采用的模型预测方法为 TCEP 的降解途径和生态毒性评估提供了理论支撑.

关键词：三(2-氯乙基)磷酸酯；超声-Fenton 技术；响应面设计；密度泛函理论；降解机制；生态毒性
中图分类号：X703.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0797-12

Experiments and DFT calculations on ultrasonic-Fenton oxidation of tri(2-chloroethyl) phosphate. LI Rong, ZHANG Lu-cheng, ZHANG Ming-qing*, XU Zi-hui (School of Environment and Surveying and Mapping, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221000, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：797~808

Abstract：A technique combining ultrasonic-assisted Fenton oxidation for the degradation of tri(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) was developed. The Box-Behnken response surface method was used to optimize the reaction parameters. The degradation pathways and ecological toxicity changes of TCEP were investigated using density functional theory (DFT) calculations, liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) analysis, and toxicity software (T.E.S.T.). The results indicated that under optimal conditions (initial pH = 3, ultrasonic power of 360W, and oxidant dosage of 400mg/L), the ultrasonic-Fenton system was capable of effectively degrading TCEP, achieving a degradation rate of 85.8%. Reactive species in the system, such as hydroxyl radicals, preferentially attacked the reaction sites in the TCEP molecules with lower Laplace bond order (LBO) values (weaker chemical bonds), higher negative surface electrostatic potential (ESP) values (higher electron density), and lower reaction energy barriers (easier reaction occurrence), such as the P-O bond cleavage energy barrier of 126.56kJ/mol and the dechlorination reaction energy barrier of 150.79kJ/mol. LC-MS analysis confirmed that the primary degradation pathways of TCEP involved P-O bond cleavage and dechlorination. Toxicity assessment showed that TCEP itself exhibited high bioaccumulation potential and mutagenicity. Hydroxylated intermediates generated during the initial degradation phase exhibited significantly increased toxicity, with the oral LD_{50} in rats reaching the “toxic” level defined by T.E.S.T. (LD_{50}<50mg/kg), and potential developmental toxicity. However, toxicity was significantly reduced after complete mineralization. The predictive modeling approach provided convenient and effective theoretical support for the degradation pathways and ecological toxicity evaluation of TCEP.

Key words：tri(2-chloroethyl) phosphate ester；ultrasonic-Fenton technology；response surface design；density functional theory；degradation mechanism；ecological toxicity

随着全球范围内对溴化阻燃剂的禁用,有机磷酯(OPEs)因其卓越的化学特性已经成为建筑、纺织、化工产品和电解液等行业普遍使用的替代品,被广泛用作阻燃剂、润滑剂、消泡剂和增塑剂[1-3].与溴化阻燃剂不同,OPEs 通常以物理方式添加到材料中,因此它们不会与材料中的聚合物发生化学反应.这也意味着 OPEs 不会形成稳定的化学键,容易从处理过的产品中挥发,从而分布到不同的环境介质中[4-5].目前,普遍认为地表水中的 OPEs 污染主要来自污水处理厂的排放[6].污水处理厂 OPEs 的浓度在 1200~6600ng/L 之间[7-8].研究显示,在传统污水处

收稿日期：2025-07-15
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFC2907700)
* 责任作者, 教授, zmqcumt@163.com

理厂中,无氯 OPEs 的去除率通常较高,介于 57%~86%之间.然而,氯化 OPEs 则较难降解[9].三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)作为氯化 OPEs 的典型代表,因其高水溶性、抗生物降解和光降解特性而受到全球关注[10-11].此外,TCEP 还具有神经毒性、生殖毒性、内分泌干扰作用和致癌性[12-13].

传统的 OPEs 去除方法有水解、微生物降解和光解,但存在 pH 值依赖性高,难筛选出目标菌种以及依赖于特定光源等问题[14-15].而氧化工艺(AOP)能有效去除废水中的有机污染物[16].目前,已有关于利用 AOP 技术降解 TCEP 的研究,但这些研究仍存在一些局限性.例如,Fenton 单独作用虽能降解 TCEP,但需较高的 H_2O_2 投加量且反应速率受限[17];臭氧氧化则存在臭氧利用率低、副产物毒性大等问题[18].而超声波氧化(US)具有安全性、高效率和低二次污染的特点[19].当超声波进入水溶液时,会产生空化现象.极端的物理环境(蒸汽温度达 4000~10000K,绝热压力高达数百大气压)会促使水分子裂解,产生高活性的羟基自由基(·OH),这种自由基对 TCEP 具有很强的氧化能力[20].然而,实验室使用低频超声波产生的·OH 能力较弱,需要消耗大量能源来降解目标污染物.因此,将 US 与芬顿(Fenton)相结合来降解有机污染物引起了大的关注.研究表明,该系统能够高效降解各种化合物,如羟丙基瓜尔胶[21]、呋喃丹[22]和多环芳烃[23].二者联用体系中,Fenton 反应产生的高活性·OH(氧化电位 2.8V)可强效氧化有机物[24],同时生成的氧气能够加剧液相缺陷、强化超声诱导的空化作用[25];而超声通过空化作用产生的·OH 进一步提升了 Fenton 的氧化效能[26].

目前,超声-芬顿(US-Fenton)耦合体系在高级氧化工艺中展现出降解有机污染物的潜力,但其对 TCEP 的降解机制及毒性演变规律尚不明确.密度泛函理论(DFT)是通过电子密度来描述和预测分子基态性质的量子力学方法,因其计算成本低、准确性高和速度快,已成为环境化学领域广泛应用的工具之一.通过 DFT 可以有效预测有机污染物反应的活性位点以及能量变化,在热力学上评估其发生的可能性.

本文构建了一种超声耦合 Fenton 氧化降解 TCEP 的技术,利用 Box-Behnken(BBD)响应面法优化反应参数,基于密度泛函理论(DFT),采用 Gaussian 程序和 Multiwfn 程序优化 TCEP 结构,计算拉普拉斯键级(LBO)、表面静电势(ESP)、分子前沿轨道、简缩 Fukui 函数以及过渡态反应能垒,确定 US-Fenton 系统降解 TCEP 优先发生反应的活性位点,与 LC-MS 测试结果相结合,预测可能的反应路径;使用基于定量构效关系(QSAR)开发的毒性计算软件 Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T.),评估 TCEP 及其降解中间体的毒性变化.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三(2-氯乙基)磷酸酯(纯度≥93%)购自阿拉丁生化科技股份有限公司(上海,中国),99%纯度的七水合硫酸亚铁、99%纯度的甲醇和 95%纯度的氢氧化钠购自麦克林生化科技股份有限公司(上海,中国),硝酸(65%~68%)和过氧化氢(30%)由国药集团化学试剂有限公司(上海,中国)提供.使用 Milli-Q 水(>18MΩ·cm)配制所需溶液.

1.2 降解实验过程

实验装置如图 1 所示.超声波细胞破碎仪(FSCH2011,25kHz)以连续自动控制模式运行,钛制超声波探头浸没在溶液表面下约 1.5cm 处.通过水浴锅和冰块组合调节,反应温度被稳定在 30℃.实验持续时间为 60min,在反应进行到 5、10、20、30 和 60min 时,分别取出适量水样,经有机滤膜(0.45μm,聚醚砜)过滤,加入 1mL 甲醇溶液终止反应后存样,最终通过液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)进行检测分析.

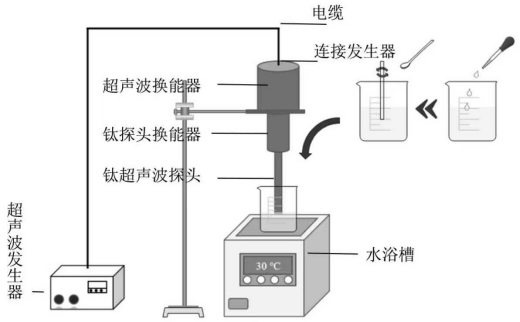


图 1 US-Fenton 体系的实验室装置

Fig.1 Diagram of the laboratory set-up for the US-Fenton system

1.3 响应面设计

响应面设计是一种结合统计学与实验设计的优化方法,通过构建连续变量与响应值之间的数学模型,探究因素交互作用对响应值的影响,并确定最优工艺条件.本设计是在单因素实验的基础上,采用 Design Expert 13 软件,以初始 pH 值,超声功率和氧化剂投加量为因变量,TCEP 的降解率为响应值,进行三因素三水平的 Box−Behnken(BBD)试验.因素和适当的研究范围为:初始 pH 值(3~6)、US 功率(120~360W)和氧化剂投加量(200~400mg/L).实验中 Fe^{2+} 的投加量固定为 40mg/L.

1.4　LC−MS 检测方法

通过混合型四极杆轨道阱质谱仪(Q−Exactive plus,Thermo Fisher Scientific Inc.,Waltham,MA,USA)与液相色谱系统(UltiMate 3000,Thermo Fisher Scientific Inc.)联用鉴定 TCEP 降解中间体.色谱条件:Hypersil Gold C18 色谱柱(100mm × 2.1mm,直径为 1.9μm,Thermo Fisher Scientific Inc.);进样量为 2μL;流动相 A:0.1%甲酸−水溶液;流动性 B:0.1%甲酸−甲醇溶液;流速为 300μL/min.梯度洗脱程序见表 1.

表 1　梯度洗脱程序

Table 1　Gradient elution procedure

时间(min)	A 相比例(%)	B 相比例(%)
0	97	3
2	97	3
12	15	85
17	15	85
17.2	97	3
20	97	3

质谱条件:在电喷雾电离模式下运行质谱,喷雾正负电压均为 3.5kV.毛细管和电喷雾电离探针加热器的温度分别为 320 和 350°C.鞘气、辅助气和扫气的流速分别为 35 个单位、10 个单位和 0 个单位.将 S 镜头比率水平设置为 50,并在靶向选择离子监测模式下进行量化.扫描模式:分辨率=70000,扫描范围=70~500*m*/*z*.

1.5　DFT 理论计算方法

利用 GaussView6.0 软件搭建 TCEP 的结构模型,以 DFT 理论为基础,采用 Gaussian 16C.01[27]程序包,使用 B3LYP 泛函,选择 6−311G(d,p)基组,溶剂化效应选取 Solvation Model Based on Density (SMD)溶剂模型(solvent=water),加入色散矫正(em=gd3)对 TCEP 分子振动频率和几何结构优化进行计算[28].

1.5.1　LBO 计算　LBO 键级作为一种量化指标,与原子间键长呈现显著的正相关关系,并且与键解离能之间存在直接的对应关系.通过拉普拉斯键级(LBO)对 TCEP 分子的化学键键级进行计算和评估.这一方法涉及对电子密度拉普拉斯算子($\nabla^2\rho$)在原子间重叠区域的负值部分进行积分,该区域对应于电子因共价相互作用而聚集的区域,从而量化共价键的强度[29].LBO 的计算能够反映共价作用的本质,并且由于其与键的极性和键解离能有着密切的联系,因此能够有效地识别和区分单键、双键、三键以及芳香性键等不同的化学键类型.LBO 可以精确描述和预测 TCEP 分子中化学键性质和行为.使用 Multiwfn 3.8 程序包进行 LBO 键级计算[30].分子 LBO 值越低,两原子之间的化学键越弱,越容易发生断裂.

1.5.2　表面静电势计算　分子静电势(ESP)指在分子中由所有原子核和电子产生的静电场在空间中的分布.目前,ESP 已被广泛应用于研究化学体系的反应位点和分子间的相互作用,可以用来描述分子内部的电荷与化学反应活性之间的关系.使用 Gaussian 可以直接计算 TCEP 的 ESP 分布,负值区域与亲电反应相关,正值区域与亲核反应相关.

1.5.3　前线轨道分析　处在前线轨道中的电子就像原子轨道中的价电子一样是化学反应中最活泼的电子,是有机化学反应的核心.前线轨道理论认为,基态分子间的化学反应是通过最高占据轨道(HOMO)和最低占据轨道(LUMO)间的有效重叠而进行的,它们可以被用来描述化学反应活性.最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能量分别代表了分子提供和接受电子的能力.HOMO 与 LUMO 之间的能量差,即 HOMO−LUMO 能隙,被视为分子的最小激发能,它是决定分子稳定性和反应活性的关键因素.使用 Gaussian 可以直接分析 TCEP 的 HOMO 与 LUMO.

1.5.4　CFF 计算　Fukui 函数是电荷密度相对于电子数变化的导数,已被证明可用于预测亲电试剂和亲核试剂攻击有机分子的位置.分别计算中性分子、其加入以及移除一个电子的电荷密度,并利用有限差分法,即计算中性分子和带电分子的电荷密度之差,可得 Fukui 指数(*f*).为了便于在定量层面上比较

各个位点的福井函数,定义了简缩 Fukui 函数(CFF).通过运用 Multiwfn 程序,采用 Hirshfeld 电荷计算 TCEP 分子的 CFF.结合 VMD 软件绘制 TCEP 分子的 CFF 原子着色图[31],预测该分子在亲电、亲核以及自由基反应中的活性位点.

亲核攻击: $f^{+}(r)=\rho_{N+1}(r)-\rho_{N}(r)$ (1)

亲电攻击: $f^{-}(r)=\rho_{N}(r)-\rho_{N-1}(r)$ (2)

自由基攻击:

$$f^{0}(r)=\frac{f^{+}(r)+f^{-}(r)}{2}=\frac{\rho_{N+1}(r)-\rho_{N-1}(r)}{2} \quad (3)$$

1.5.5 反应能垒计算 过渡态(TS)理论描述了化学反应过程中,反应物通过一个能量较高的中间状态(即过渡态)转化为产物的现象.基于 TS 理论,对·OH 自由基引发 TCEP 初始氧化的反应机制进行了模拟.在此模拟中,计算了 TCEP 分子上各个原子与·OH 自由基反应时的能量,并确定了吉布斯自由能最低的反应位点,这代表了 TCEP 分子中最容易与·OH 自由基发生反应的原子位置,从而评估了各反应路径的热力学可行性.使用 Gaussian 软件,寻找了反应过程中的过渡态结构,并通过内禀反应坐标(IRC)计算来验证所获得的过渡态是否正确地连接了相应的反应物和产物.此外,对反应物、过渡态和产物的几何结构进行了优化,并进行了简谐振动频率分析,以获取分子的基础结构和电子特性参数.反应物和产物没有虚频,而过渡态具有唯一的虚频.

1.6 生态毒性预测

利用美国环境保护署基于定量结构−活性关系(QSAR)理论开发的 T.E.S.T.软件(版本 5.1.2)对 TCEP 及其相关中间体进行了全面的风险评估.通过该程序,计算了 TCEP 及其中间体的多个毒理学参数,包括生物累积因子(BAF)、发育毒性、诱变性和大鼠口服半数致死剂量(LD_{50}).生物累积因子(BAF)是一个衡量物质在生物体内累积程度的指标,它定义为因暴露(含摄食)导致生物体内污染物质累积的浓度与所在水体中该污染物质浓度达到平衡时的比值.发育毒性指外源化学物质、物理因素或生物因素对胚胎或胎儿造成的有害影响.诱变性是指物质或因素引起生物体遗传物质(如 DNA)发生永久性改变的能力.大鼠口服半数致死剂量(LD_{50})是评估化合物急性毒性的一个重要指标,它表示通过口服途径给予大鼠相关物质后,导致 50%大鼠死亡的剂量.通过在 T.E.S.T.软件中输入相应的化学结构信息,可以直接计算出这些毒理学参数所需的所有相关数据,从而对 TCEP 及其中间体的潜在风险进行科学评估.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

在 US 功率 24W、反应温度 30℃、H_2O_2 投加量 300mg/L、Fe^{2+}投加量 40mg/L 的条件下,研究了初始 pH 值对 TCEP 降解率的影响,如图 2(a)所示,随着 pH 值的升高,TCEP 的降解率反而降低,在 pH=3 时,降解率达到最高.这是由于低 pH 值时,Fe^{2+}/Fe^{3+}循环高效,显著提升·OH 产率,而高 pH 值时,Fe^{2+}易水解沉淀,阻碍反应进行.此外,pH 值越高,·OH 的氧化电位越低,也可能是降解率降低的另一个原因[32].

在初始 pH 值为 4、反应温度 30℃、H_2O_2 投加量 300mg/L、Fe^{2+}投加量 40mg/L 的条件下,研究了 US 功率对 TCEP 降解率的影响,其结果见图 2(b).在 US 功率为 0~240W 时,随着功率的增加,TECP 的降解率显著提高.这是由于 US 功率增加,体系中的空化微泡生成速率显著增加,气泡破裂释放大量的内爆力和剪切力会作用于 H_2O_2 分子,从而导致体系中产生更多·OH 自由基[33].此外,US 功率的增强还会引发空化气泡的脉动现象,产生强烈的机械冲击效应,从而有效降低溶液中的传质阻力.这一现象使得高浓度自由基得以从气液界面扩散,并与 TCEP 发生更充分的氧化反应.但是当 US 功率继续升高至 360W 时,TCEP 的降解率反而下降,这是因为当 US 功率超过一定限值时,会产生空化气泡凝聚现象,形成大气泡,大气泡场会阻碍能量从探头向介质的传输.此外,当超声波强度过高时,产生的大量气泡容易吸收声波,导致聚焦在污染物上的能量减少[34-36].

在 US 功率为 240W、初始 pH 值为 4、反应温度 30℃、Fe^{2+}投加量 40mg/L 的条件下,研究了 H_2O_2 投加量对 TCEP 降解率的影响,其结果见图 2(c).随着氧化剂投加量的增加,TCEP 的降解率先显著升高,投加量达到 400mg/L 时,降解率开始增长缓慢,这是由于氧化剂的投加量越多,产生的·OH 增多,体系的氧化效率增强.然而,当 H_2O_2 投加量过大时,过量的 H_2O_2 会反应产生 HO_2·,而 HO_2·的反应活性低于·OH.此外,当 H_2O_2 浓度较高时,·OH 会优先与过氧化物而不是 TCEP 反应,造成反应速率降低.

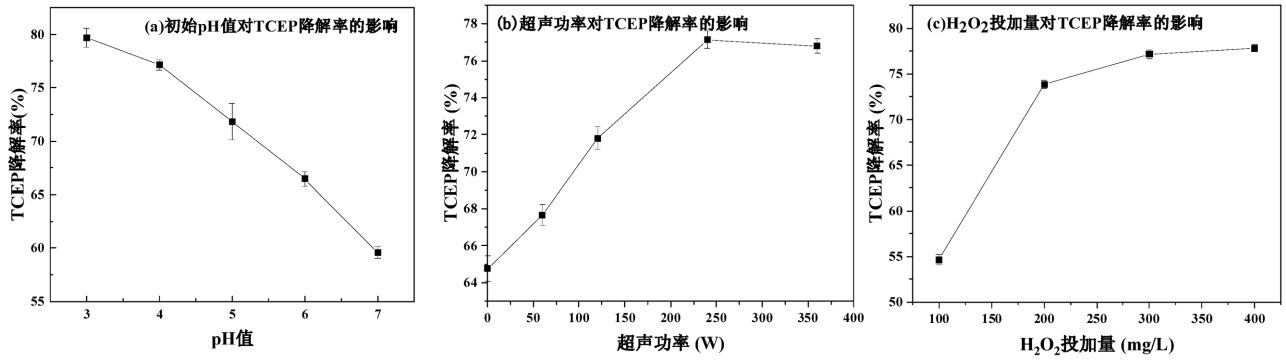


图 2　不同实验条件对 TCEP 降解率的影响

Fig.2　Effect of different experimental conditions on the degradation rate of TCEP

2.2　BBD 试验设计及结果分析

以 TCEP 降解率为响应值,以初始 pH 值(A),超声功率(B)和氧化剂投加量(C)3 种因素进行实验优化.基于单因素实验结果对试验因素水平进行设计,如表 2 所示.通过 Design Expert 12 得到 17 组试验设计,其中,设置 5 组中心试验从而估计试验误差.实验设计方案及实验结果见表 3.

表 2　实验因素与水平

Table 2　Experimental factors and levels

水平	A 初始 pH 值	B 超声功率(W)	C 氧化剂投加量(mg/L)
−1	3	120	200
0	4.5	240	300
1	6	360	400

表 3　实验设计和响应值

Table 3　Experimental design and response values

试验编号	初始 pH 值 A	超声功率 B (W)	氧化剂投加量 C(mg/L)	TCEP 降解率 (%)
1	4.5	240	300	56.05
2	3.0	240	400	71.35
3	6.0	240	200	41.79
4	4.5	120	200	50.46
5	3.0	240	200	68.02
6	4.5	240	300	55.90
7	4.5	240	300	55.86
8	4.5	120	400	67.49
9	4.5	360	200	67.73
10	6.0	360	300	52.37
11	6.0	240	400	56.48
12	3.0	360	300	82.64
13	4.5	240	300	50.92
14	4.5	240	300	55.88
15	6	120	300	50.59
16	3	120	300	57.47
17	4.5	360	400	71.53

通过回归拟合建立二次回归方程,简化后如下(由表 4 可知 A^2 不显著剔除 A^2):

$$Y = 54.92 - 9.78A + 6.03B + 4.86C - 5.85AB + 2.84AC - 3.31BC + 5.37B^2 + 4.01C^2 \quad (4)$$

方差分析(表 4)显示,该模型的 F 为 47.94(P< 0.0001),表明模型的可预测性大于 99.99%置信水平,该模型是显著的.决定系数 R^2 为 0.9840,说明模型预测结果与实际结果有着较好的一致性.失拟项(P= 0.7253>0.05)不显著,说明回归模型与实际结果差异较小,可以用于响应变量预测.由 F 检验可知,对 TCEP 降解率的影响程度从大到小的因素排序依次为 A、B、C.由 P 可知,A、B、C 的影响极显著(P<0.001),交互项 AB 的影响极显著(P<0.001)、AC、BC 的影响显著(P<0.05),由此可得 A、B 和 C 之间交互作用的影响明显.

表 4　响应曲面二次模型的方差分析

Table 4　Variance analysis of response surface quadratic model

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值	
模型	1661.41	9	184.60	47.94	< 0.0001	显著
A−初始 pH 值	765.38	1	765.38	198.76	< 0.0001	
B−超声功率	291.13	1	291.13	75.60	< 0.0001	
C−氧化剂投加量	188.67	1	188.67	48.99	0.0002	
AB	136.77	1	136.77	35.52	0.0006	
AC	32.26	1	32.26	8.38	0.0232	
BC	43.76	1	43.76	11.36	0.0119	
A^2	0.9560	1	0.9560	0.2483	0.6336	
B^2	121.37	1	121.37	31.52	0.0008	
C^2	67.76	1	67.76	17.60	0.0041	
残差	26.96	7	3.85			
失拟项	6.91	3	2.30	0.4599	0.7253	不显著
纯误差	20.04	4	5.01			
总误差	1688.37	16				

由图 3 可知,相较于 AC 和 BC,AB 的响应曲面更为陡峭[37],与表 4 中 AB 对 TCEP 降解率的影响极显著(P<0.001)的结论一致.这说明 A 与 B 之间的交互作用明显,且对响应值的影响极显著,对 TCEP 的降解效果有重要作用,且 AB 之间呈现负交互项(AB = −5.85)作用,超声功率(B)与 pH(A)的拮抗效应,低 pH 时,Fe^{2+}/Fe^{3+}循环高效,增加超声功率显著提升·OH 产率;而高 pH 时,Fe^{2+}水解沉淀,此时增加超声功率无法有效提升·OH 产率(甚至因 OH 淬灭·OH 而降低效率).

图 3(a)显示,当超声时间为 60min 时,US 功率增加和 pH 值降低,都会对 TCEP 的降解起到促进作用,曲面的整体坡度受 US 功率的影响更大.而图 3(b)显示响应面在氧化剂投加量方向上更为陡峭,这是由于 H_2O_2 是·OH 的主要来源,其浓度对 TCEP 的降解率影响显著.图 3(c)显示,超声功率和氧化剂投加量的交互作用等高线呈椭圆形,说明交互作用显著.

在初始 pH 值为 3,US 功率为 360W,氧化剂投加量为 400mg/L,反应时间为 60min,TCEP 降解率的预测值为 83.1%,在此优化参数的条件下进行 3 次验证实验,实验结果均值为 85.8%,验证实验结果表明软件预测值与实验值十分接近.

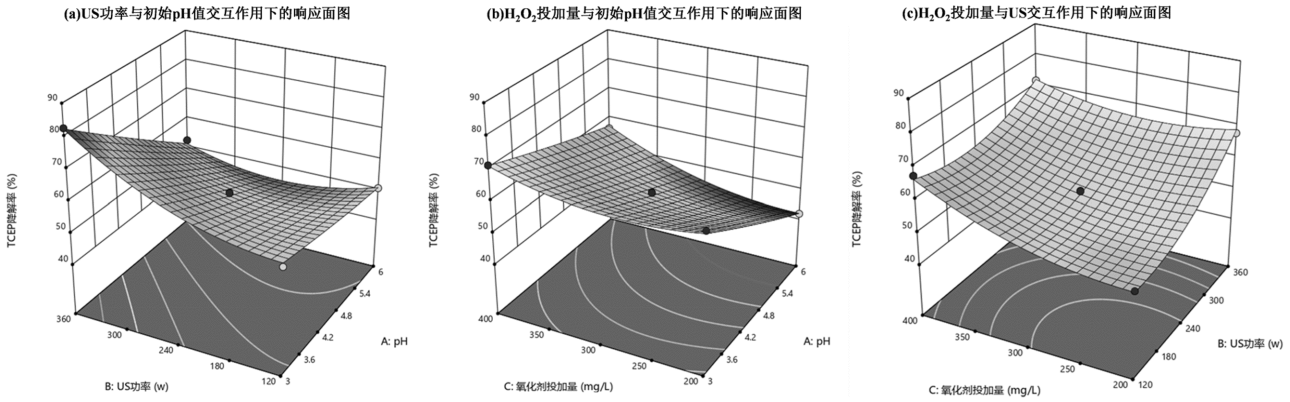


图 3 三维响应面

Fig.3 The 3D response surface plots

2.3 TCEP 分子性质

利用 Gaussian 程序对 TCEP 的几何结构进行了优化,目的是使其能量达到最小化.优化结果如图 4 所示.根据 LBO 计算结果(表 5),1P−2O、6C−7C、9C−10C 和 12C−13C 键级值最高,表明这些键难断裂.而 3O−9C、4O−6C 和 5O−12C 的键级值最小,分别为 0.183、0.166 和 0.178,这表明在 TCEP 结构中,O−C 键易断裂.其次是 C−Cl 键和 1P−3O/4O/5O,其 LBO 值介于 0.349~0.434 之间,表明脱氯反应和 P−O 键断键反应可能是 TCEP 降解的潜在路径.LC−MS 检测到 m/z267.00(脱氯产物 P2)和 m/z222.97(羟基取代产物 P1),证实 P−O 键断裂反应与脱氯反应的发生.而 LC−MS 未检测到 O−C 键断裂产物,这可能是由于 LBO 键级主要反映共价键的静态强度,而化学反应活性还依赖于键的极性和电子云分布.O−C 键虽是单键且键级低,但氧原子电负性(3.44)显著高于碳(2.55),导致 O−C 键极性较强这种极性使 O−C 键更易受亲核试剂攻击(·OH 为亲电试剂),同时结合 CFF 计算结果 O−C 键中的 C 原子的 f^- 和 f^0 值低于 P−O 键的 P 原子,以及反应能垒计算中 P−O 键断裂需要的能量(ΔG=126.56kJ/mol)低于 C−O 键断裂需要的能量(ΔG>150kJ/mol)进一步证明 O−C 键在实际反应中不易断裂.

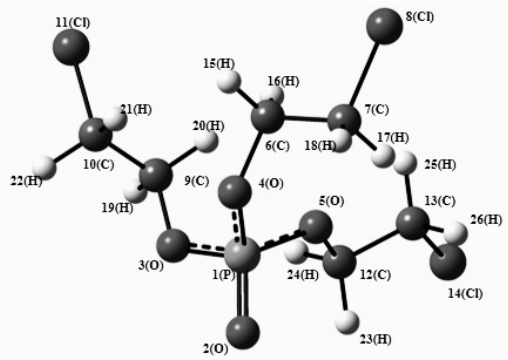


图 4 TCEP 的优化结构

Fig.4 Optimised structure of TCEP

表 5　TCEP 不同位点的 LBO 值

Table 5　LBO values for different loci of TCEP

键	LBO 键级	键	LBO 键级	键	LBO 键级
1P−2O	0.734271	6C−16H	0.846562	10C−22H	0.840869
1P−3O	0.421613	7C−8Cl	0.348922	12C−13C	1.055949
1P−4O	0.434327	7C−17H	0.843360	12C−23H	0.844402
1P−5O	0.422678	7C−18H	0.844876	12C−24H	0.843779
3O−9C	0.183493	9C−10C	1.035946	13C−14Cl	0.363237
4O−6C	0.166257	9C−19H	0.852823	13C−25H	0.843194
5O−12C	0.177910	9C−20H	0.838150	13C−26H	0.844796
6C−7C	1.046319	10C−11Cl	0.356058		
6C−15H	0.853302	10C−21H	0.844037		

而 ESP 已被广泛应用于研究化学体系的反应位点和分子间的相互作用,TCEP 的 ESP 计算结果如图 5 所示.红色区域代表负静电势,与亲电反应相关,这些区域更容易提供电子.相对地,蓝色区域代表正静电势,与亲核反应相关,这些区域更容易接受电子.由于 TCEP 分子具有三维结构,其电子分布不均匀,负电势区域主要位于 P 原子附近,这些区域更易受到 ROS 的攻击.此外,TCEP 分子中 Cl 原子的附近区域虽然也呈现负电势,但相对较弱,这表明这些位点可能作为反应活性位点与 ROS 发生亲电反应.因此,US−Fenton 体系中·OH 作为亲电试剂,会优先攻击 P 原子附近的 O−C 键,导致 O−C 键断裂生成 P1(*m*/*z* 222.97).Cl 原子附近较弱的负电势区域也可能被·OH 攻击,引发脱氯反应,与 LC−MS 检测到的脱氯中间体(如 P2)一致.

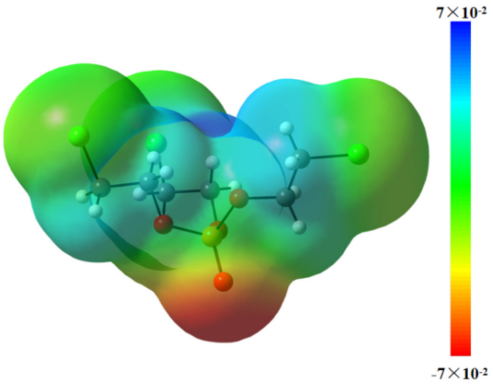


图 5　TCEP 的 ESP

Fig.5　ESP for TCEP

由于ROSs与TCEP的反应遵循单电子转移机制,可以通过计算 TCEP 分子的 HOMO 和 LUMO 能量,并可视化为相应的轨道分布,如图 6 所示.TCEP 分子的 HOMO 轨道电子云主要集中在对 P 原子的上方,形成了一个共轭π键系统.而LUMO轨道的电子云则主要分布在全分子上,形成了一个离域的π键.计算结果显示,HOMO 的轨道能量为−0.29571eV, LUMO 的轨道能量为 0.00348eV,因此 HOMO− LUMO 能隙为 0.29919eV.TCEP 的 HOMO 轨道能量较低,表明其失去电子的能力较弱(即电离能较高).然而,该 HOMO 轨道在 P 原子上方区域表现出较高的电子云密度,这使得该富电子区域更容易受到 ROS 等亲电试剂的攻击.同时,虽然 LUMO 通常是空轨道,理论上可以接受电子,但·OH 自身缺乏完整的电子对来稳定注入的电子,因此它作为氧化剂时,通常优先攻击底物分子中电子密度较高的 HOMO 轨道.

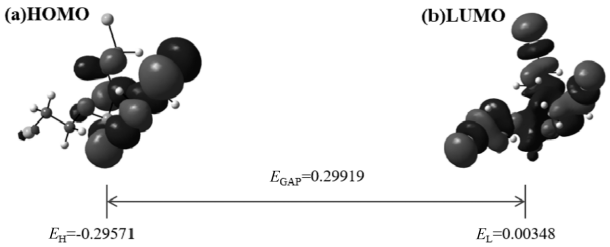


图 6　TCEP 分子的 HOMO 和 LUMO 轨道

Fig.6　HOMO and LUMO plots of TCEP

利用 CFF 对 TCEP 反应位点进行预测的结果见图 7.研究证实,·OH 是该氧化体系中的主要 ROS.在 CFF 计算中,f^-表示 TCEP 分子上各个原子受到亲电试剂攻击的可能性,而 f^0 则表示分子上易受自由基攻击的特定位置.因此,·OH 更可能选择那些具有较高 f^-和 f^0 的位点作为其攻击目标.TCEP 不同位点的 CFF 计算结果如表 6 所示.亲电反应的数值排序为 :2(O)>1(P)>5(O)>4(O)>14(Cl)>3(O)>8(Cl)>12(C)>6(C)>9(O)>11(Cl)>7(C)>10(C)>13(C). 自由基反应的数值排序为:2(O)>1(P)>5(O)>3(O)>4(O)>14(Cl)>12(C)>9(C)>8(Cl)>6(C)>11(Cl)>13(C)>7(C)>10(C). 综上所述,2(O)(f^-=0.3137)、1(P)(f^-=0.1022)、5(O)(f^-=0.0662)、4(O)(f^-=0.0594)容易受到亲电试剂的攻击,2(O)(f^0=0.2033)、1(P)(f^0=0.1465)、5(O)(f^0=0.0933)和 3(O)(f^0=0.0685)容易受到自由基的攻击.但是由于 2(O)与 1(P)形成的 P=O 键键长短(~1.48Å),键级高(0.73),极性大,且断裂能垒过高(>500kJ/mol).因此可能的降解路径为·OH 攻击 5(O)导致 P−O 键断裂,生成 P1;攻击 3(O)位点引发磷骨架重构,生成 P6.LC−MS 检测到的 *m*/*z*160.97(P6)及 *m*/*z*222.97(P1),与 CFF 预测的活性位点吻合,验证了自由基攻击的选择性.

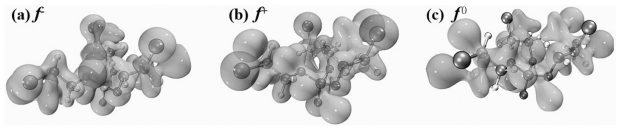


图 7 TCEP 分子的 CFF

Fig.7 CFF of TCEP molecules

表 6 TCEP 不同位点的 CFF

Table 6 CFF at different loci of TCEP

Atom	$\rho(N)$	$\rho(N+1)$	$\rho(N-1)$	f^-	f^+	f^0
1(P)	0.5429	0.3521	0.6451	0.1022	0.1908	0.1465
2(O)	−0.4793	−0.5722	−0.1655	0.3137	0.0929	0.2033
3(O)	−0.1935	−0.2747	−0.1377	0.0558	0.0812	0.0685
4(O)	−0.1860	−0.2524	−0.1266	0.0594	0.0663	0.0629
5(O)	−0.1677	−0.2881	−0.1015	0.0662	0.1204	0.0933
6(C)	0.0483	0.0177	0.0753	0.0269	0.0307	0.0288
7(C)	0.0066	−0.0014	0.0172	0.0107	0.0080	0.0093
8(Cl)	−0.1231	−0.1414	−0.0814	0.0417	0.0183	0.0300
9(C)	0.0465	0.0028	0.0710	0.0245	0.0437	0.0341
10(C)	0.0080	0.0010	0.0169	0.0089	0.0070	0.0079
11(Cl)	−0.1233	−0.1541	−0.1065	0.0168	0.0308	0.0238
12(C)	0.0479	−0.0001	0.0781	0.0301	0.0481	0.0391
13(C)	0.0126	−0.0023	0.0211	0.0084	0.0150	0.0117
14(Cl)	−0.1203	−0.1565	−0.0610	0.0593	0.0361	0.0477

2.4 TCEP 的反应能垒

图 8 显示,在降解路径(a)中,C−Cl 键被·OH(IM1)氧化而断裂,Δ*G* 为 150.79kJ/mol.而降解路径(b)中,·OH 直接攻击 P 中心的 P−O 键形成磷酸二(2−氯乙基)酯($C_4H_9Cl_2O_4P$,IM2)和 C_2H_4ClO 似乎也是一种可行的矿化途径.在反应过程中,Re 中的 P1−O5 键断裂,·OH 逐渐转移到 P1 原子上,P1−O 键长度达到 1.73331Å 的最高能量点,即过渡态结构(TS201).随后,P1−O 键长度减小,P1−O5 键长度增加,体系的能量逐渐降低,并形成相应的产物.与 IM1 相比,形成 IM2 所需的 Δ*G* 更低(Δ*G*=126.56kJ/mol),这表明这种降解途径在矿化过程中似乎更有利.DFT 计算表明,在 TCEP 逐步矿化过程中,·OH 攻击 C−Cl 键形成中间产物的活化能总是高于·OH 攻击中间的 P−O 键(23.03~48.08kJ/mol),这不利于正向反应的继续进行.同样值得注意的是,$C_2H_7O_5P$(IM8)降解为 H_3O_4P(Pr)所需的 Δ*G* 是整个反应中最高的,需要提供高达 241.06kJ/mol 的 Δ*G* 才能达到相应的过渡态结构(TS401).因此,在矿化 TCEP 中实施这一途径是困难的,过程也是不合理的.

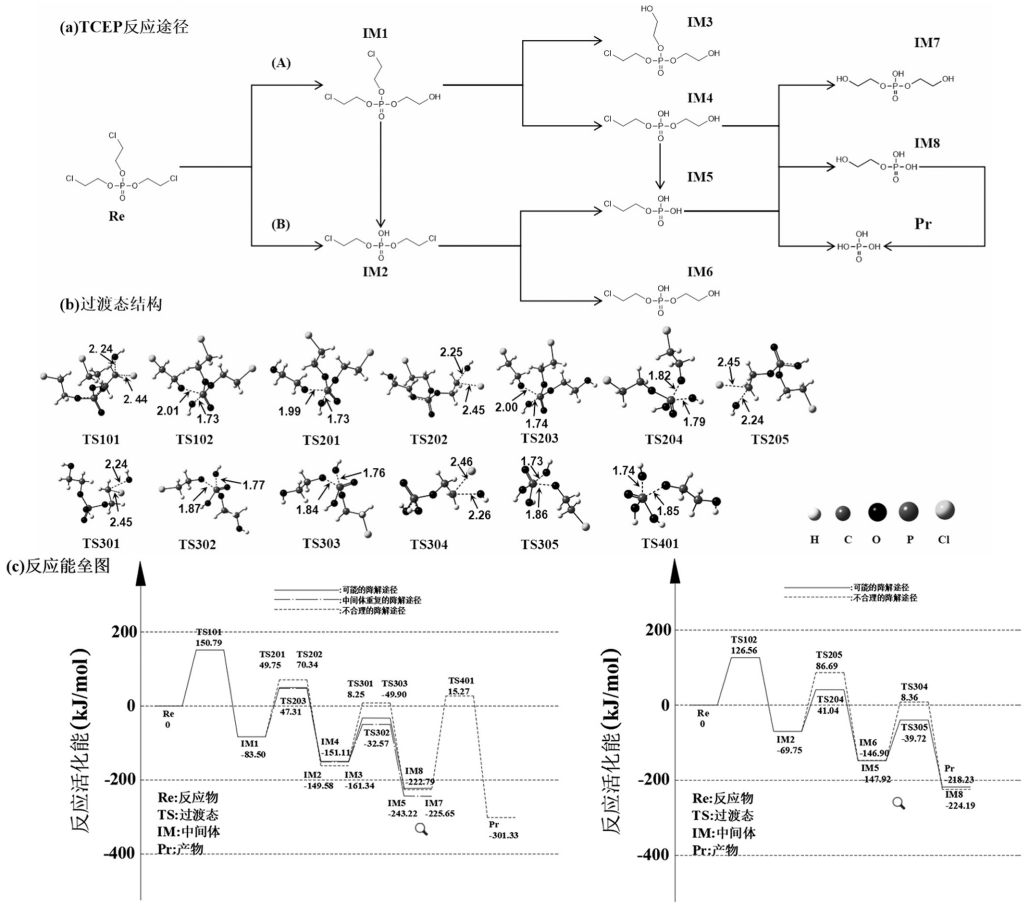


图 8 基于过渡态理论的 TCEP 反应能垒

Fig.8 Transition−State Theory−Based TCEP Reaction Energy Barriers

2.5　US−Fenton 体系下降解 TCEP 产物推测

在 US−Fenton 体系中,·OH 是 TCEP 降解的主要原因.结合 DFT 计算结果、LC−MS 系统检测到的产物以及研究人员对 TCEP 降解的研究,推测了 TCEP 在 US−Fenton 系统中的潜在降解途径.TCEP 分子由一个磷骨架和三个氯乙烷分支组成.如图 9 所示,TCEP 的降解可分为 2 种主要反应途径.第一种途径是·OH 与位于 TCEP 分子中心的磷原子直接发生作用,导致 O−C−Cl 被·OH 取代并生成 P1.随后,·OH 基团促使另一个 P−O 键裂解,形成短链有机化合物 P6.第二种途径是·OH 与 C−Cl 键发生初始反应,通过附加反应生成 P2.随后,·OH 与 P−O 键发生反应,P−O 键的反应能垒明显降低,从而形成 P1.这一过程与第一种途径中观察到的机理相似.尽管 TCEP→P2→P3→P4→P5 的转化途径相对复杂,但相关的中间产物均被检测到,从而证实了这一反应过程的存在.紧接着,·OH 将与 P6 发生反应,导致 TCEP 最终矿化为水和二氧化碳.这一过程会导致 Cl^-和 PO_4^{3-}离子释放到周围环境中.此外,随着降解的进行,会形成 O−C−Cl(2−氯乙醇 $ClCH_2CH_2OH$),这是一种有可能与 TCEP 发生反应的有机化合物,2−氯乙醇与 TCEP 分子中的 C−Cl 键发生取代反应,形成 P9.这一特殊过程仅被 Du 等[38]通过 GC−MS 检测到,这可能是由于这种有机物质只出现在降解反应的初始阶段,而不会持续到完全矿化的最终状态.O−C−Cl 还可能被·OH 氧化,最终生成 P12.值得注意的是,TCEP 在 30min 内实现了完全降解,但只有 53.6%的有机碳转化为无机碳.因此,存在大量的中间产物和小分子酸.

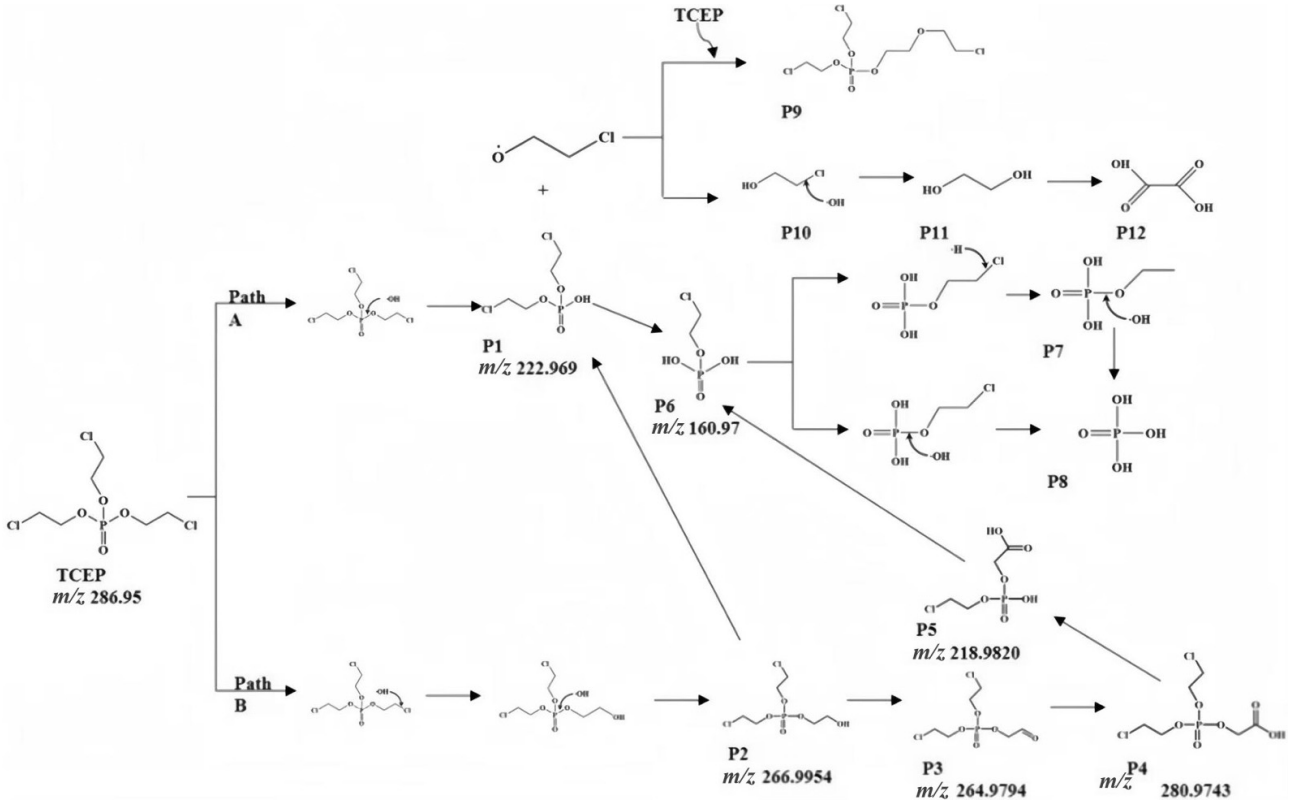


图 9　US−Fenton 系统降解 TCEP 的反应路径

Fig.9　Reaction pathway for TCEP degradation by US−Fenton system

2.6　TCEP 及其降解产物的生物毒性计算

如图 10(a)所示,TCEP 的大鼠口服半数致死剂量为 448.16mg/kg,被归类为“轻度有害”物质.在降解过程的初始阶段,根据 OECD GHS 标准,羟化产物 P1、P2、P9 和 P10 显示出较高的毒性,P9 和 P2 达到了“有害”级别($50<LD_{50}\leqslant300$mg/kg),P10 甚至达到了“有毒”级别($LD_{50}\leqslant50$mg/kg).然而,随着降解过程的进行,生物毒性显著降低.中间产物 P4、P5、P6、P7 和 P12 的半数致死剂量超过 1000mg/kg,因此被认为对生物危害程度明显下降.图 10(b)的数据显示, US−Fenton 系统有效地降低了中间产物的生物累积系数,只有一种中间产物(P10)的生物累积系数较高.因此,在整个降解过程中,

中间体的综合毒性逐渐下降.如图 10(c)所示,在所有降解化合物中,只有 TCEP、P9 和 P11 被认定为有轻微发育毒性.图 10(d)显示,TCEP(0.98)被归类为诱变物质.但是,经过反应后,大多数中间产物的诱变性降低到了“阴性”水平.因此,本文所描述的降解方法能有效降低 TCEP 的毒性,适用于 TCEP 的降解处理.需要特别注意的是,在降解过程的初始阶段,某些中间产物的毒性可能比 TCEP 更高.因此,实现 TCEP 的彻底氧化对于达到完全矿化和消除其毒性至关重要.后,大多数中间产物的诱变性降低到了“阴性”水平.

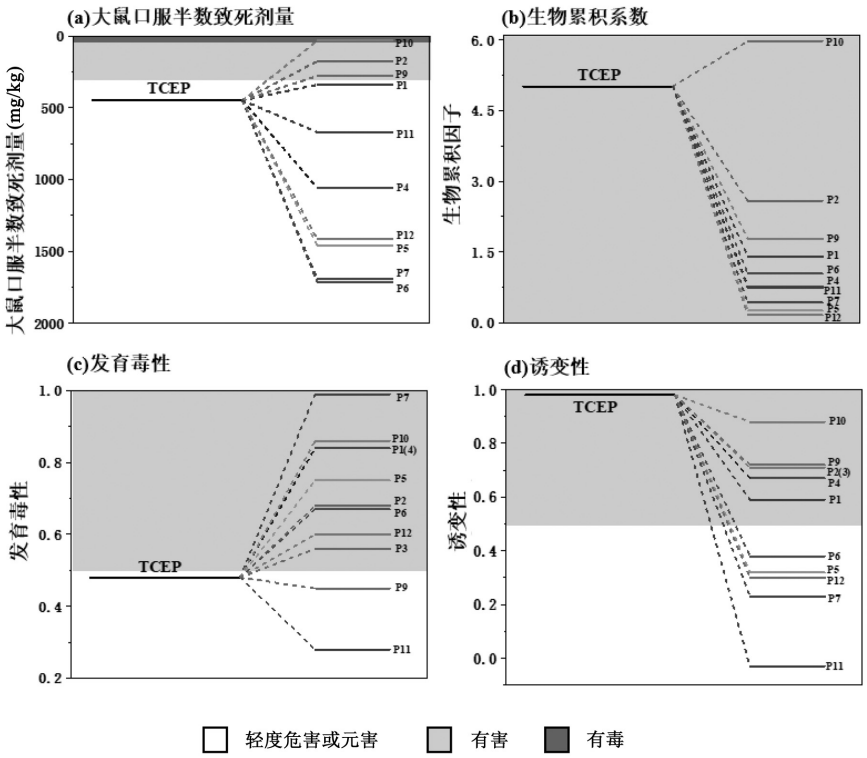


图 10 TCEP 及其降解过程中可能出现的所有中间产物的生物毒性计算

Fig.10 Calculation of the biological toxicity of TCEP and all possible intermediates formed during its degradation process

3 结论

3.1 本研究建立了超声−Fenton 氧化降解 TCEP 的技术体系,利用 Box−Behnken(BBD)响应面法得到在最佳降解条件下(初始 pH=3;US 功率=360W;氧化剂投加量 400mg/L)TCEP 的降解率达到了 85.8%.

3.2 LBO 的计算结果表明,P−O 键和 C−Cl 键易断裂形成小分子有机污染物.ESP 和 HOMO 的结果显示,P 原子上方区域表现出较高的电子云密度使得该富电子区域更容易受到 ROS 等亲电试剂的攻击.CFF 和反应能垒的计算表明,O(5)、O(3)原子最不稳定,最容易被·OH 自由基攻击而导致 P−O 键断裂.脱氯反应虽然也是一种可能的途径,但是所需的能量普遍高于直接攻击 O 原子,因此在热力学上这一途径并不占优势.

3.3 结合 LC−MS 分析,推测 US−Fenton 系统基于·OH 自由基降解 TCEP 的主要途径包括 P−O 键的断裂和脱氯反应.

3.4 使用 T.E.S.T.软件对 TCEP 及其降解中间体的生态毒性进行了评估.计算结果显示,TCEP 对大鼠具有轻微毒性,生物累积因子较高,并且具有诱变性和轻微发育毒性.但是,在 TCEP 的降解过程中,会产生毒性更强的中间体,其中一些(P10)甚至达到了“有毒”级别,并且可能产生发育毒性.因此,在降解过程中,应当努力实现污染物的完全矿化,以避免这些毒性中间体的形成.

参考文献:

[1] Marklund A, Andersson B, Haglund P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments [J]. Chemosphere, 2003,53(9):1137−1146.

[2] Huo G, Wang Y. Research progress on synthesis and application of organophosphate flame retardants [J]. Plastics Additives, 2015,(5): 1−5,14.

[3] Van Der Veen I, De Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. Chemosphere, 2012,88(10):1119−1153.

[4] Sundkvist A M, Olofsson U, Haglund P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in marine and fresh water biota and in human milk [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2010,12(4): 943−951.

[5] Wei G L, Li D Q, Zhuo M N, et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure [J]. Environmental Pollution, 2015,196:29−46.

[6] Fries E, Puttmann W. Occurrence of organophosphate esters in surface water and ground water in Germany [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2001,3(6):621−626.

[7] Martinez−carballo E, Gonzalez−barreiro C, SITKA A, et al. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria [J]. Science of the Total Environment, 2007, 388(1−3):290−299.

[8] Meyer J, Bester K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2004,6(7):599−605.

[9] 雷慧慧,王孝飞,王超毅,等.超声增强热活化过硫酸盐降解氯代有机磷酸酯的机理探究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):4939−4947.
Lei H H, Wang X F, Wang C Y, et al. Investigation into the mechanism of ultrasound−enhanced thermally activated persulfate degradation of chlorinated organophosphate esters [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2024,44(9):4939−4947.

[10] Rodil R, quintana J B, reemtsma T. Liquid chromatography−tandem mass spectrometry determination of nonionic organophosphorus flame retardants and plasticizers in wastewater samples [J]. Analytical Chemistry, 2005,77(10):3083−3089.

[11] Ingle M E, Watkins D, Rosario Z, et al. The association of urinary organophosphate ester metabolites and self−reported personal care and household product use among pregnant women in Puerto Rico [J]. Environmental Research, 2019,179:108756.

[12] 曾佳敏,钟仕花,钱　伟,等.水环境中有机磷酸酯的污染现状及其生物毒性 [J]. 中国环境科学, 2021,41(9):4388−4401.
Zeng J M, Zhong S H, Qian W, et al. Current status of organophosphate pollution in aquatic environments and their biotoxicity [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2021,41(9): 4388−4401.

[13] 吴星悦,孙敦宇,季秋忆,等.氯代有机磷酸酯阻燃剂的去除技术研究进展 [J]. 环境化学, 2022,41(3):1022−1034.
Wu X Y, Sun D Y, Ji Q Y, et al. Research progress on removal technologies for chlorinated organophosphate flame retardants [J]. Environmental Chemistry, 2022,41(3):1022−1034.

[14] 罗雅嫣,汤蕙齐,李翼远,等.混合有机磷阻燃剂污染物的微生物降解特性及途径 [J]. 中国环境科学, 2024,44(6):3434−3441.
Luo Y Y, Tang H Q, Li Y Y, et al. Microbial degradation characteristics and pathways of mixed organophosphorus flame retardant pollutants [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2024,44(6):3434−3441.

[15] 王俊欢.有机磷酸酯阻燃剂的微生物降解及机制研究 [D]. 北京:中国农业科学院, 2022.
Wang J H. Microbial degradation and mechanism study of organophosphate flame Retardants [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2022.

[16] Eslaminejad S, Rahimi R, Fayazi M. Sepiolite−metal organic framework−iron oxide catalyst for degradation of Rhodamine B using Fenton−like process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023,152:105181.

[17] Song Q Y, Feng Y P, Liu G G, et al. Degradation of the flame retardant triphenyl phosphate by ferrous ion−activated hydrogen peroxide and persulfate: Kinetics, pathways, and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,361:929−936.

[18] Neves T de F, Cristale J, Camparotto N G, et al. Synergistic effect of ozonation and filtration with graphene−based membranes in the removal of flame retardants in multi−compound systems: Experimental and DFT study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13(1):114965.

[19] Cao H, Zhang W, Wang C, et al. Sonochemical degradation of poly− and perfluoroalkyl substances − A review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020,69.

[20] Peng L, Wang L, Hu X, et al. Ultrasound assisted, thermally activated persulfate oxidation of coal tar DNAPLs [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,318:497−506.

[21] Wang F, Sun Z, Xian S, et al. Mechanism analysis of hydroxypropyl guar gum degradation in fracture flowback fluid by homogeneous sono−Fenton process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023,93.

[22] Ma Y S, Sung C F, Lin J G. Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and fenton processes: effect of system parameters and kinetic study [J]. Journal Of Hazardous Materials, 2010,178(1−3):320−325.

[23] Lin M, Ning X A, An T, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge with ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and synergistic effect study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,307:7−16.

[24] Fayazi M. Preparation and characterization of carbon nanotubes/pyrite nanocomposite for degradation of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021,120:229−235.

[25] Gonzalez Labrada K, Alcorta Cuello D R, Saborit Sanchez I, et al. Optimization of ciprofloxacin degradation in wastewater by homogeneous sono−Fenton process at high frequency [J]. Journal of Environmental Science And Health Part A−Toxic/Hazardous SUBSTANCES & Environmental Engineering, 2018,53(13):1139−1148.

[26] Khataee A, Gholami P, Vahid B, et al. Heterogeneous sono−Fenton process using pyrite nanorods prepared by non−thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016,32:357−370.

[27] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian [Z]. Inc.: Wallingford CT, 2019.

[28] Zhang Y, Moores A, Liu J, et al. New insights into the degradation

mechanism of perfluorooctanoic acid by persulfate from density functional theory and experimental data [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(15):8672−8681.

[29] Lu T, Chen F. Bond order analysis based on the laplacian of electron density in fuzzy overlap space [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013,117(14):3100−3108.

[30] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012,33(5):580−592.

[31] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. Journal of Molecular Graphics, 1996,14(1):33−38.

[32] Zhang L, Wang T, Zhang M, et al. Synergistic degradation of tris (2−chloroethyl) phosphate (TCEP) by US/fenton system: Experimental, DFT calculation and toxicity evaluation [J]. Environmental Science And Pollution Research, 2024,31(27):39120−39137.

[33] Zhang L, Wang T, Zhang M, et al. Ultrasonically activated persulfate process for the degradation of phenanthrene in soil−washing effluent: Experimental, DFT calculation and toxicity evaluation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(3):113035.

[34] Zhang J H, Zou H Y, Ning X A, et al. Combined ultrasound with fenton treatment for the degradation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in textile dying sludge [J]. Environmental Geochemistry And Health, 2018,40(5):1867−1876.

[35] Wang X, Wei Y, Wang J, et al. The kinetics and mechanism of ultrasonic degradation of p−nitrophenol in aqueous solution with CCl4enhancement [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012,19(1):32−37.

[36] Chen W S, Su Y C. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono−activated persulfate [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012,19(4): 921−927.

[37] 董 梦,杨 富,封东霞,等.基于响应面法优化生物捕收剂浮选铜离子的研究 [J]. 矿业研究与开发, 2025,45(5):247−255.
Dong M, Yang F, Feng D X, et al. Research on optimizing copper ion flotation using biological collectors based on response surface methodology [J]. Mining Research and Development, 2025,45(5):247−255.

[38] Du L, Wang X, Wu J. Degradation of tri(2−chloroethyl)phosphate by a microwave enhanced heterogeneous Fenton process using iron oxide containing waste [J]. RSC Advances, 2018,8(32):18139−18145.

作者简介：李 荣(2002−),女,江西九江人,中国矿业大学硕士研究生,主要从事水污染高级氧化技术方向研究.2648735530@qq.com.