DOI:10.11918/202512171

数智驱动:高级氧化构效关系解析与催化体系理性构建

郑云哲[1,2],杨树润[1,2],谢智慧[1,2],孙 鸶[1,2],何传书[1,2],赖 波[1,2]

(1.四川大学 建筑与环境学院,成都 610065;2.四川大学 中德水环境与健康研究中心,成都 610065)

摘 要:新兴污染物(emerging contaminants,ECs)的水环境风险对传统水处理技术构成严峻挑战。高级氧化技术(advanced oxidation processes,AOPs)依赖活性氧物种(reactive oxygen species,ROS)的强氧化效能,但其种类繁多、反应路径复杂且瞬态存在的特性,使得传统实验方法在系统揭示ROS生成规律、作用机制及高效催化剂构效关系方面存在瓶颈。机器学习(Machine Learning,ML)作为一种强大的数据挖掘与模式识别工具,正从根本上改变AOPs的研究范式,为这一复杂体系的精准解析与定向设计提供了前所未有的解决方案。本研究系统总结了ML在AOPs研究中的三大核心应用,即反应过程与ROS动力学的预测与优化,复杂反应途径与微观机理的深度解析,高性能催化剂的智能筛选与理性设计。内容涵盖羟基自由基(HO·)、硫酸根自由基(SO_4^-·)等自由基途径,以及单线态氧($^1O_2$)、高价金属物种等非自由基体系。结果表明,ML通过整合多源数据与物理化学模型,不仅实现了对AOPs性能的准确预测与优化,更在揭示隐性构效关系、发现新描述符及预测新型催化剂方面展现出强大能力,推动了该领域从"试错法"向"理性设计"的转变。该领域的突破重点将聚焦于开发可解释性更强、融合物理机制的ML模型,并建立标准化数据库,以最终实现AOPs的智能化、定制化设计与应用。

关键词:机器学习;新污染物;高级氧化工艺;活性氧物种;污水净化

中图分类号:X703 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2026)06-0159-11

Data intelligence drive: precise analysis of structure-activity relationships and rational construction of catalytic systems in advanced oxidation processes

ZHENG Yunzhe[1,2], YANG Shurun[1,2], XIE Zhihui[1,2], SUN Si[1,2], HE Chuanshu[1,2], LAI Bo[1,2]

(1. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. Sino-German Centre for Water and Health Research, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The water environmental risks of emerging contaminants (ECs) pose a severe challenge to conventional water treatment technologies. Advanced oxidation processes (AOPs) rely on the potent oxidative efficacy of reactive oxygen species (ROS). However, their vast variety, complex reaction pathways, and transient existence cause significant bottlenecks for traditional experimental methods in systematically elucidating the generation laws and action mechanisms of ROS, as well as the structure-activity relationships of high-efficiency catalysts. As a powerful data mining and pattern recognition tool, machine learning (ML) is fundamentally changing the research paradigm of AOPs, providing unprecedented solutions for the precise analysis and targeted design of this complex system. This paper systematically summarized the three core applications of ML in AOP research, namely, the prediction and optimization of reaction processes and ROS kinetics, the deep analysis of complex reaction pathways and microscopic mechanisms, and the intelligent screening and rational design of high-performance catalysts. The content covers radical pathways such as hydroxyl radicals (HO·) and sulfate radicals (SO_4^-·), as well as non-radical systems such as singlet oxygen ($^1O_2$) and high-valent metal species. The results indicate that by integrating multi-source data and physicochemical models, ML not only achieves the accurate prediction and optimization of the performance of AOPs but also demonstrates strong capabilities in revealing implicit structure-activity relationships, discovering new descriptors, and predicting novel catalysts, promoting the transition of this field from "trial-and-error method" to "rational design". The focus of breakthroughs in this field will be on developing ML models with stronger interpretability and integrated physical mechanisms and establishing standardized databases to ultimately realize the intelligent and customized design and application of AOPs.

Keywords: machine learning; emerging contaminants; advanced oxidation process; reactive oxygen species; wastewater purification

收稿日期:2025-12-31;**录用日期**:2026-02-26;**网络首发日期**:2026-03-24
网络首发地址:https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20260323.1907.017
基金项目:国家自然科学基金(52370083,525B2160,U24A20561)
作者简介:郑云哲(2000—),男,博士研究生;何传书(1989—),女,研究员,博士生导师
通信作者:何传书,hecs@scu.edu.cn

随着工业化、农业化和城市化的深入推进,大量具有生物毒性、环境持久性和生物累积性的新兴有机污染物(ECs)排入各类水体,对生态安全与人体健康构成严重威胁[1-2]。传统的污水处理技术,如物理化学法和生物法等,在处理结构稳定、高毒性的痕量 ECs 时,难以实现有效的降解和矿化[3]。高级氧化技术(advanced oxidation processes,AOPs)作为极具潜力的环境治理前沿技术,为实现复杂难降解 ECs 的有效降解与脱毒提供了新途径[4-5]。通过光、电、声、热、催化剂等多种能量形式或化学途径的活化,AOPs 可在水中原位生成具有氧化能力的活性氧物种(reactive oxygen species,ROS),将 ECs 氧化为小分子化合物或直接矿化为对环境无害的 H_2O 和 CO_2,并显著提高废水的可生化性[6-8]。

ROS 依据电子结构可分为自由基与非自由基两类[9]。自由基含有一个或多个未配对电子,如羟基自由基(HO·)、硫酸根自由基(SO_4^{-}·)[10-11]。非自由基则是不含未配对电子,但同样具有高反应活性,其在环境介质中通常比自由基更加稳定,寿命更长,抗干扰能力更强[12]。在实际 AOPs 体系中,多种 ROS 常共存并发生竞争反应,导致 ECs 降解机制复杂化,且存在生成有毒副产物的风险[13-15]。HO·主要通过亲电加成、自由基加成、电子转移和氢提取等途径攻击污染物,对大多数 ECs 表现出高反应活性[16];SO_4^{-}·和$^1O_2$ 则倾向通过电子转移途径进行反应,且常与 ECs 分子的特定官能团作用,从而产生与 HO·不同的降解产物[17-18]。然而,当前研究仍存在明显局限:一方面,多数工作停留在对零散实验现象的初步分析,难以提炼出 ROS 与 ECs 分子结构之间的普适性反应规律;另一方面,对 ROS 的识别与定量贡献率分析,严重依赖自由基淬灭实验与电子顺磁共振(EPR)等昂贵、耗时的方法,在技术上限制了研究的系统性与规模化拓展[12,18]。近年来,机器学习(ML)凭借其高预测精度、卓越的数据分析能力及强大的泛化能力,广泛用于预测 AOPs 体系中 ECs 的降解效率及反应速率常数等关键参数[19-21]。如图 1 所示,在 AOPs-ROS 的相关研究中,ML 的应用方式主要分为 3 种,即反应过程预测与优化[19,22-23]、反应机理的探索[24-26]和催化剂靶向设计[27-29]。

本研究通过在 Web of Science 数据库中使用“machine learning”“advanced oxidation processes”和“radical”等关键词进行文献检索,共筛选出104 篇符合 ML 与 AOPs 和 ROS 相关的文献研究。如图 2 所示,2016—2025 年,相关文献的年度发表量呈现指数级增长。本研究系统综述了这些文献,旨在梳理这一跨学科领域的学术前沿。首先,总结了 ML 在 ROS 研究中的三大主要方向。然后,按 ROS 种类分类阐述具体应用案例。最后,对该领域存在的关键问题与未来挑战进行了展望,以期为 AOPs 技术的智能化升级及 ECs 的高效治理提供新视角。

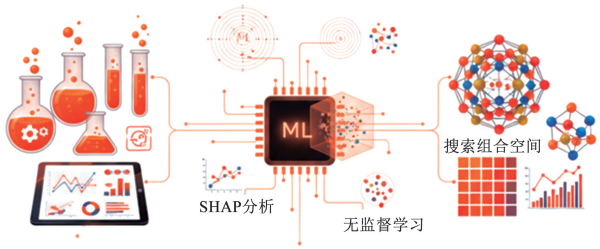


图 1 机器学习在高级氧化活性氧物种研究中的应用方式

Fig. 1 Application modes of machine learning in study of reactive oxygen species in advanced oxidation processes

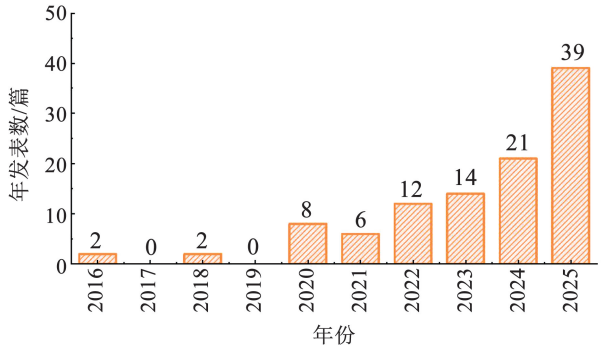


图 2 2016—2025 年机器学习应用于高级氧化活性氧物种的论文年度发表数量

Fig. 2 Annual number of published papers on application of machine learning to reactive oxygen species in advanced oxidation processes from 2016 to 2025

1 机器学习在活性氧物种效能预测与工艺优化中的应用

目前,ML 在 AOPs 体系反应过程中对 ROS 的研究应用主要集中于以反应速率常数(k)、自由基暴露量及目标污染物去除率为输出指标的建模预测。在此基础上,ML 通过对反应体系内多维参数的识别与评估,实现了反应条件的协同优化与效能提升。在 AOPs 的动力学研究与工程实践中,ROS 的反应速率常数(k)是衡量降解效能的核心参数。通过 ML 模型对 k 值的精确预测,不仅能系统评估特定体系下污染物处理的难易程度,还可深入解析 ECs 在自然水体或污水处理系统中的环境归趋与降解路径,从而为其生态风险评价提供科学依据[30-31]。自由基暴露量反映了目标污染物在反应全周期内所承受的累计氧化剂量,是评价氧化效率的关键指标。在工程层面,实现对自由基暴露量的

精准模拟，对于确定氧化剂的最佳投加量、控制运行成本及提升处理效能具有重要指导意义[32-33]。

ROS 对污染物的高效去除通常受多种环境因素（如 pH、氧化剂浓度、催化剂投加量及水样基质等）的共同驱动，呈现出复杂的非线性交互特性。传统实验研究多采用单因素变量法或正交实验进行参数优化，往往难以捕捉众多因素之间的深层协同效应，且实验负荷较重[34]。基于 ML 强大的非线性拟合能力，以去除率或降解速率为目标函数，可通过数据驱动实现反应条件的全局优化。这在大幅缩减实验工作量的同时，为工艺设计与运行决策提供了高效的预测网页平台，见表 1。

表 1　活性氧物种相关在线预测平台汇总

Tab. 1　Summary of online prediction platforms related to reactive oxygen species

目标 ROS	网站名称	网址	主要功能	参考文献
HO·和 SO_4^{-}·	pySiRC	https://pysirc.com.br/	预测 HO·和 SO_4^{-}·的 log k	[19]
HO·	—	https://envmodel-cwru.streamlit.app/	预测 HO·二阶 log k	[35]
Cl·、Cl_2^{-}·、Br^{-}·和 Br_2^{-}·	ACAI	http://www.ac-ai.tech/ACAI/IAC/	预测卤素自由基的 log k	[36]
$^1O_2$	—	http://39.106.141.96:5000/	$^1O_2$介导的生物炭靶向设计	[37]

注："—"为未提及。

1.1　羟基自由基体系

HO·是传统芬顿工艺中起主导作用的 ROS，也被认为是 AOPs 中的核心组分之一[38]。其在酸性介质中相对于标准氢电极（NHE）的标准电位高达 2.8 V，在碱性介质中则为 1.55 V[39-40]，因而具备极高的反应活性和非选择性氧化能力。此外，大量实验结果表明，芬顿以及类芬顿过程降解污染物主要通过 HO·反应机制[41-42]。因此，ML 的早期以及多数的探索均集中于对 HO·的研究[20,43]。

早在 2009 年，Wang 等[44]和 Kušić 等[45]构建了简单的多元线性回归（MLR）模型以预测 log $k_{HO\cdot}$。在随后的几年中，Luo 等[46]通过持续扩充数据并优化模型，成功构建出测试集 R^2 达 0.802 的 MLR 模型。但是，线性模型难以捕捉一些复杂的非线性关联，限制了模拟与分析的准确性。为解决这一局限，Zhong 等[20]构建了深度学习的神经网络（NN）模型，基于更大规模的数据集进行学习，并利用 SHAP 方法揭示了该集成模型能够基于吸电子基团与供电子基团的影响，以及对化合物中 HO·攻击位点的深刻理解，实现了对 log $k_{HO\cdot}$ 的精确预测。对比发现，尽管深度学习在处理超千条规模的大数据集时表现出更强的特征提取能力，但在解释性上仍略逊于基于决策树的集成模型，因此，引入 SHAP 方法以弥补黑箱模型在化学机制解释性上的不足。此外，Sanches 等[19]利用计算效率更高的极端梯度提升（XGBoost）模型以及分子结构计算开销更小的 MACCS 指纹，构建了测试集 R^2 达 0.823 的高性能模型预测 log $k_{HO\cdot}$。然而，在多数建模研究中，往往面临样本数据匮乏的问题，即便在探索相对丰富的 log $k_{HO\cdot}$ 最新研究中数据也仅为 1 374 个[19]。数据的稀缺从本质上限制了数据集中化学结构多样性，导致 ML 模型面临过拟合风险增加及适用性域（AD）受限，难以针对大量未知化合物进行有效的预测[47-48]。因此，开发数据增强与补充方法尤为关键[49-50]。Zhu 等[51]采用图神经网络（GNN）模型，并在大型未标记数据集（约 1 000 万条）上引入了自监督预训练策略以提升模型性能。相比依赖固定分子指纹的传统 ML 模型，GNN 通过自学分子拓扑结构，显著提升了模型在处理复杂异质污染物时的泛化能力，且大规模自监督预训练有效缓解了 AOPs 标注数据稀缺导致的过拟合风险。Liu 等[35]则采用组贡献法和半监督学习策略添加新的数据点，旨在有效扩展模型 AD 的同时提升预测精度。最终模型在纳入 147 168 个新数据后，可以对 DSSTox 数据库中的 560 000 多种化学品的 log $k_{HO\cdot}$ 进行可靠的预测。

在实际的污水处理厂中，通过投加探针化合物测量 HO·暴露量（$\int[HO\cdot]dt$）的方法缺乏可行性，这凸显了开发预测模型的必要性[33]。Cha 等[32]研究表明，结合水质参数与荧光光谱数据，随机森林（RF）模型可有效预测臭氧体系中的氧化剂暴露量。后续工作进一步指出臭氧暴露量是预测 HO·暴露量的关键变量，其中，高斯过程回归模型表现最佳，R^2 达 0.95[33]。Liang 等[52]在紫外/H_2O_2 体系中发现，尽管 XGBoost 模型能精准预测传统 HO·暴露量，但将其与动力学模型耦合时仍会高估污染物降解率。基于此，研究者提出了"幽灵自由基"概念，即将水体内所有活性物种的混合效应视为统一暴露量进行量化，弥补了单一 HO·模型的局限性，将模型精度进一步提升至 $R^2=0.998$（误差 <20%）。此处报告的极高拟合精度并非单纯源于数据过拟合，而是通过引入物理机理相关的"幽灵自由基"特征，增强了模型的可解释性与物理一致性，从而在小规模复杂体系中同时实现了高预测精度与实际降解规律的深度适配。上述 HO·预测模型汇总见表 2。

表 2 羟基自由基预测模型汇总

Tab. 2 Summary of prediction models for hydroxyl radical

模型输出	模型算法	数据量	R^2_{train}	$RMSE_{train}$	R^2_{test}	$RMSE_{test}$	文献
$\log k_{HO\cdot}$	PLS	55	0.878	0.391	0.872	0.430	[44]
	GA-MLRA	78	0.803	0.152	0.709	0.214	[45]
	XGBoost-MF	1 089	0.930	0.180	0.670	0.302	[20]
	XGBoost-MACCS	1 374	0.960	0.089	0.823	0.066	[19]
	GNN-MGs	~10^7	0.849	0.224	0.741	0.287	[51]
	GCM-SSL	147 168	—	—	0.769	0.326	[35]
$\int[HO\cdot]dt$	RF-FEEM	60	0.874	1.65×10^{-3} mol·L^{-1}·s^{-1}	0.798	1.61×10^{-3} mol·L^{-1}·s^{-1}	[32]
	GPR-IV	130	0.968	—	0.905	—	[33]
	XGBoost-DRFMNet	80	0.998	1.20×10^{-11} mol·L^{-1}·s^{-1}	0.920	2.23×10^{-11} mol·L^{-1}·s^{-1}	[52]

注:“—”为未提及。

ML 在 HO·反应体系的工艺参数优化与全局响应预测中同样展现出显著优势。针对典型 ECs 二甲双胍,Garazade 等[53]对比了多种 ML 算法在 HO·介导的光化学氧化过程中的表现,发现模型不仅能以极高的精度($R^2>0.95$)预测降解率,还能通过特征灵敏度分析锁定最优操作区间(如最佳药剂配比及 pH),证实在紫外/过硫酸盐工艺下可实现能耗与成本的最优化。此外,Madi 等[54]针对 HO·主导的催化体系在可见光下对 Beibrich Scarlet 染料的光催化降解过程,开发了基于最小二乘提升决策树(DT_LSBoost)的 ML 模型。通过整合反应时间、掺杂比例、pH、催化剂剂量以及污染物初始浓度等多种输入变量,实现了对降解效率的极高精度预测,R^2 高达 0.999 9。随后,研究者通过结合改进灰狼优化算法,成功实现了对操作参数的快速全局寻优,确定在 pH 为 6.1、催化剂剂量为 1 g/L 的参数下,100 min 即可实现对 30 mg/L BS 染料的完全降解。

1.2 硫酸根自由基体系

在针对硫酸根自由基反应速率常数($k_{SO_4^{\cdot-}}$)的预测研究中,研究者们通过算法迭代与特征工程的演进,不断提升模型对复杂有机物降解动力学的模拟精度。早期,Gupta 等[55]和 Wang 等[56]分别构建了决策树(DT)和 MLR 模型,初步证实了计算模型在预测 $k_{SO_4^{\cdot-}}$ 方面的潜力。然而,传统线性模型在处理结构多样性较高的污染物时性能受限。为突破这一局限,Sanches-Neto 等[19]开发了名为“pySiRC”的 Web 平台,通过集成 RF 算法与多种分子指纹,对 $k_{SO_4^{\cdot-}}$ 的预测精度首次在测试集上稳步超过 0.90。针对 $k_{SO_4^{\cdot-}}$ 面临实验数据匮乏容易导致模型过拟合这一瓶颈,Zhong 等[57]创新性地采用了知识迁移策略,通过整合 O_3、ClO_2 等 4 种氧化剂的数据集进行多任务学习,成功将 $k_{SO_4^{\cdot-}}$ 预测模型的测试集 RMSE 从 0.75 优化至 0.70,证实了跨体系数据融合能有效纠正模型对特定官能团效应的误判,从而提升模型精度。该方法系统比较了不同氧化剂体系的数据规模差异,通过多任务学习将丰富体系(如 O_3)的特征规律迁移至小样本体系(如 $SO_4^{\cdot-}$·),在不增加实验负荷的前提下增强了小样本预测的可信度与稳健性。Lin 等[58]与 Tang 等[59]进一步深耕特征工程,通过系统评估 13 种分子指纹及集成学习策略(如 Stacking),揭示了不同官能团对自由基攻击的贡献差异,提升了模型的稳健性。在最新的研究中,Liang 等[60]将研究视角从单纯的速率预测转向了更深层次的体系解析,利用密度泛函理论(DFT)计算得到的双描述符作为输入,构建了能够量化预测紫外/过硫酸盐体系中 $SO_4^{\cdot-}$·贡献率($C_{SO_4^{\cdot-}}$)的机器学习模型。该工作不仅构建了达到 $R^2=0.88$ 预测精度的 RF 模型,更通过对分子质子化状态的精准捕捉,显著提升了模型在不同 pH 环境下对 $SO_4^{\cdot-}$·贡献率的预测鲁棒性。上述 $SO_4^{\cdot-}$·预测模型汇总见表 3。

在 $SO_4^{\cdot-}$·主导体系的参数优化中,Ebrahimi 等[61]针对三氯生(TCS)的高效降解,构建了基于演化算法的自适应神经模糊推理系统模型($R^2>0.98$)。基于该模型,研究者精确锁定了 TCS 降解的最优工艺区间,显著提升了去除效率并降低了药剂损耗。在非均相催化体系中,参数优化的集成化特征更为明显。Sheikhmohammadi 等[62]利用人工神经网络(ANN)实现了对四环素降解效率的极高精度预测($R^2=0.999\ 7$),并基于模型分析结果指导催化氧化体系设计,可在较低催化剂载量下实现四环素的高效降解,为大规模水处理提供了低成本的操作方案。此外,Yang 等[63]通过 ML 模型对各影响因子进行特征灵敏度分析与参数重组,成功实现了多污染组分同步去除的全局参数优化。

表 3　硫酸根自由基预测模型汇总

Tab. 3　Summary of prediction models for sulfate radical

模型输出	模型算法	数据量	R^2_{train}	$RMSE_{train}$	R^2_{test}	$RMSE_{test}$	文献
$\log k_{SO_4^{\cdot-}}$	DTB	115	0.981	0.210	0.975	0.270	[55]
	RF-DFT	97	0.880	—	0.840	—	[56]
	XGBoost-Morgan	400	0.922	0.125	0.824	0.081	[19]
	MF-UN-2	557	0.950	0.268	0.677	0.659	[57]
	SVM-Pub	407	0.990	0.100	0.850	0.530	[58]
	GB-MF	716	0.992	0.594	0.844	0.465	[59]
$C_{SO_4^{\cdot-}}$	XGBoost-DFT	101	0.982	0.028	0.711	0.128	[60]

注：“—”为未提及。

1.3　单线态氧体系

ML 在$^1O_2$体系反应过程的应用主要涵盖反应速率常数($k_{^1O_2}$)与污染物降解率预测以及反应体系工艺参数优化 3 个维度。在 $k_{^1O_2}$预测方面，Zhu 等[64]利用 CatBoost 算法，首次将环境变量 pH 与分子指纹、量子化学描述符整合，在 196 种化合物的数据集上实现了高精度的速率预测，模型数据见表 4。相较于 RF 和 XGBoost，CatBoost 在处理带有 pH 等环境变量的分类特征时具备天然优势，能够在中等规模数据集上实现更优的拟合精度，且其内置的对齐处理有效降低了模型在小样本场景下的训练偏差。在污染物降解率预测方面，Li 等[65]通过整合 DFT 计算与集成学习算法，深入解析了$^1O_2$介导下的污染物降解行为。通过提取污染物的微观电子结构特征(如最高占据分子轨道 HOMO、最低未占据分子轨道 LUMO 等)，建立了这些分子属性与宏观降解率之间的定量关系，为筛选易降解的目标污染物提供了理论依据。最后，在$^1O_2$反应体系的参数优化方面，ML 展现了优越的全局寻优能力。Liu 等[22]针对生物炭活化过一硫酸盐(PMS)降解双氯芬酸的体系，利用支持向量机(SVM)模型对反应时间、药剂浓度、pH 及生物炭投加量等关键参数进行了多维寻优。该模型在测试集上表现出极高的拟合度(R^2 = 0.983)，并基于此寻优结果确定了在近中性环境下的最佳操作区间。这种基于数据驱动的优化策略，能够有效平衡$^1O_2$的产生效率与药剂消耗成本，为非自由基主导的水处理工艺提供了精准的操作指导。

1.4　其他活性氧物种

相较于研究较充分的 HO·和 $SO_4^{\cdot-}$，ML 在卤素自由基和碳酸根自由基($CO_3^{\cdot-}$)体系中的研究相对较少，但目前已在 k 值预测的精度和广度上取得了初步进展。

在卤素自由基方面，Tao 等[24]构建了包含 Cl·、$Cl_2^{\cdot-}$、ClO·、$Br^{\cdot}$ 和 $Br_2^{\cdot-}$ 5 种自由基的预测模型。通过整合分子指纹与量子化学描述符，其模型在测试集上的 R^2 达 0.826 ~ 0.998，实现了对多种卤素物种动力学参数的高精度模拟。Liang 等[36]则利用 Morgan 指纹与 Mordred 描述符开发了针对卤素自由基的统一机器学习模型，其最优模型在测试集上的 R^2 达 0.852，并建立了开源 Web 应用程序，为快速获取此类 k 值提供了便捷工具。

对于 $CO_3^{\cdot-}$体系，Zhang 等[66]通过对比多种算法，发现 RF 结合 MACCS 分子指纹在预测 $k_{CO_3^{\cdot-}}$时表现最优，能够利用易获取的结构描述符实现快速预测。此外，Huang 等[26]通过构建稳健的 ML 模型，量化了 $CO_3^{\cdot-}$对不同官能团有机物的反应速率差异。这些工作证实，尽管实验数据有限，但通过特征增强与算法优化，ML 模型仍能为这些非常规活性物种提供可靠的动力学数据支持。预测模型汇总见表 4。

表 4　其他活性物种预测模型汇总

Tab. 4　Summary of prediction models for other reactive species

模型输出	模型算法	数据量	R^2_{train}	$RMSE_{train}$	R^2_{test}	$RMSE_{test}$	文献
$\log k_{^1O_2}$	CatBoost	300	0.980	0.449	0.879	0.422	[64]
$\log k_{Cl^{\cdot}}$	CatBoost-MF	104	0.832	0.192	0.819	0.205	[24]
	XGBoost-MF	132	0.948	0.209	0.639	0.544	[36]
$\log k_{Cl_2^{\cdot-}}$	RF-QCD	120	0.894	0.297	0.779	0.317	[24]
	RF-MD	323	0.925	0.404	0.751	0.844	[36]
$\log k_{ClO^{\cdot}}$	XGBoost-QCD	40	0.826	0.497	0.829	0.483	[24]
$\log k_{Br^{\cdot}}$	XGBoost-MF	97	0.946	0.121	0.888	0.197	[24]
	LGB-MD	92	0.889	0.182	0.628	0.411	[36]
$\log k_{Br_2^{\cdot-}}$	CatBoost-MF	108	0.885	0.267	0.882	0.273	[24]
	CatBoost-MF	196	0.943	0.249	0.666	0.374	[36]
$\log k_{CO_3^{\cdot-}}$	RF-MACCS	211	0.941	0.400	0.787	0.863	[66]
	RF-MACCS	378	0.860	0.550	0.790	0.650	[26]

2 机器学习在活性氧物种反应机理中的探索

在 AOPs 研究体系中，深入探究反应机理是优化催化剂性能、实现工艺靶向设计以及提升污染物去除效率的关键，ML 正在逐步改变该领域的研究范式。通过引入 SHAP（SHapley Additive exPlanations）等可解释性分析工具以及无监督学习算法，ML 能够深层次解构 ROS 与污染物之间的复杂映射关系，将原本难以观测的“黑箱”过程转变为可解析、可量化且可预测的透明系统[25,67]。通过 ML 方法总结出的对不同 ROS 的影响因素如图 3 所示。



图 3 不同活性氧物种影响因素的机器学习分析

Fig. 3 Machine learning analysis of influencing factors for different reactive oxygen species

2.1 羟基自由基体系

ML 模型通过定量关联分子结构与反应活性，深入揭示了 HO·的亲电氧化本质。Zhong 等[19-20]的研究均指出，亚甲基（—CH_2—）及芳香碳基团是提升 $k_{HO·}$ 活性的关键因子，溴（—Br）、氯（—Cl）及羰基（=O）等吸电子基团则表现出明显的抑制作用。在此基础上，Liu 等[35]利用数据增强技术将训练集扩充至 15 万量级，进一步挖掘了潜在的机理信息，除证实芳香环、共轭结构及硫原子的正向贡献外，还发现杂原子环与链状结构对反应活性的负面影响。在量子化学层面，Wu 等[25]通过可解释性模型发现，最高占据分子轨道能量（E_{HOMO}）与反应速率呈显著正相关，从数据层面证实了 HO·优先进攻电子云密度较高区域的亲电性。这种正相关性不仅在实验尺度上印证了经典的亲电反应规律，更体现了 ML 与传统理论的互补性，传统量子化学计算虽能提供精确的个体描述，但 ML 具备从大数据中提取普适性化学趋势的独特优势，为复杂体系下的机理预判提供了更高效的视角。

利用 GNN 与 SHAP 解释工具，实现了对 HO·复杂反应路径的解析。Zhu 等[51]系统解构了亲电加成（RAF）、氢抽取（HAA）和单电子转移（SET）机制的竞争关系。研究指出，HO·对于含不饱和键的污染物，RAF 路径在能量壁垒上更具优势；对于饱和链状化合物，C—H 键能则是限制 HAA 路径的主导因子。与传统实验手段（如产物分析）难以定量区分并行路径的局限性相比，GNN 通过捕捉分子拓扑信息实现了对反应模式的自动挖掘，其独特优势在于能将难以观察的微观动力学规律转化为可解释的特征映射，与传统实验结论形成了良好的内在联系与相互验证。Lin 等[58]通过跨物种对比进一步研究发现，HO·的反应位点具有普适性，能够灵活切换其主导机制（如在芳香中心受阻时迅速切换至侧链 HAA 路径），这种机制切换能力是 HO·在复杂体系中维持高效降解的底层逻辑。对于实际工程应用，Ling 等[67]针对基于自由基驱动的污泥脱水工艺研究发现，HO·的攻击表现出显著的空间异质性。通过 ML 动力学预测模型发现，在强氧化环境下 HO·并非无差别进攻，而是优先穿透胞外聚合物的多糖外层，定向氧化内部蛋白质组分中的硫醚或氨基等易氧化基团。

2.2 硫酸根自由基体系

在基于 SO_4^{-}·的 AOPs 中，ML 为深度揭示反应机理提供了重要手段。在反应路径识别上，Huang 等与 Lin 等[26,58]均强调了单 SET 机制的核心地位。Lin 等[58]指出，相比 HO·，SO_4^{-}·更倾向于通过 SET 机制破坏芳香环和胺类结构。而 Huang 等[26]进一步细化发现，尽管 SET 是多数反应的速控步，但针对含羟基、胺基及羰基的污染物，HAA 和不饱和键上的自由基加成路径同样是不可忽视的。这一结论与 Gupta 等[55]的研究相呼应，后者证实 SO_4^{-}·与含烷烃、羧酸基团化合物反应倾向于 HAA 路径，而与芳香族及酰胺类化合物以加成和 SET 为主。这一发现揭示了 ML 在解析物种特异性上的互补优势，在实验上难以完全剥离的多物种共存体系中，ML 能够通过特征归因分析（如 SHAP）识别出不同自由基对官能团的选择性差异，从而弥补了传统淬灭实验在机理解析深度上的不足。在分子结构与活性的关联方面，研究一致认为电子效应是决定反应速率的关键。Sanches-Neto 等[19]通过构建 pySiRC 平台证实，带有氨基（—NH_2）或羟基（—OH）等给电子基团的芳香族化合物因增加了苯环电子密度活性显著提高，而硝基（—NO_2）等吸电子基团产生抑制作用。这一观点得到了 Tang 等[59]的进一步验证，其利用 GBDT 等集成模型捕捉复杂的电性特征，证实了

SO_4^{-}·对含硫、含氮类富电子污染物具有极高的亲电活性。此外，Liang 等[60]的研究上升到物理化学状态层面，指出分子的质子化与去质子化过程通过改变电荷分布，对活性具有决定性影响，且 SO_4^{-}·对分子局部亲电位点表现出高度选择性。这些研究通过 ML 方法共同证实了 SO_4^{-}·在氧化富电子微污染物中的亲电特异性，并构建了从宏观速率预测到微观位点识别的完整机理描述体系。综上，ML 不仅确立了 SO_4^{-}·在氧化富电子微污染物中的亲电特异性地位，更通过量化“结构-电子-速率”间的非线性映射，构建了从宏观表观速率预测、中观路径甄别到微观活性位点识别的完整机理描述体系，为精准调控 SO_4^{-}·介导的 AOPs 提供了理论底层支撑。

2.3　单线态氧体系

在 $^1O_2$ 介导的 AOPs 中，ML 在活性位点识别、催化剂结构优化及反应环境调控等方面深度挖掘潜在规律，形成了对 $^1O_2$ 体系机理的系统性认识。在催化剂活性位点与结构特征方面，多项研究一致强调了杂原子掺杂与表面缺陷的决定性作用。Li 等[65]通过 ML 模型揭示，氮掺杂碳材料中氮的形态与原子占比是调控 $^1O_2$ 生成的关键因素。特别是吡咯氮在特定的相对原子占比约为 9.5% 时，能最大限度地促进 $^1O_2$ 的选择性生成。这一观点与 Yu 等[68]的研究形成互补，后者利用 SHAP 解释方法进一步精确识别出吡啶氮和边缘碳原子是激活臭氧产生 $^1O_2$ 的核心位点，并证实了局部电荷分布对反应路径的引导作用。同时，Chen 等与 Zhu 等[69-70]从炭材料的宏观与微观结构出发，分别指出了表面羰基与缺陷程度（I_D/I_G）的协同效应，以及晶体结构介导的取向偶极相互作用对 $^1O_2$ 选择性吸附的增强机制[70]，共同证实了碳基材料表面化学异质性是诱导非自由基路径的基础。在反应动力学与电子转移机制上，Li 等[65]指出污染物的 E_{HOMO} 能量和最低正静电势决定了降解速率，明确了 $^1O_2$ 倾向于进攻富电子位点的亲电加成机制。Yu 等[29]则通过“模拟-实验-预测”框架发现，金属活性中心与反应物间的电子转移效率是调节 $^1O_2$ 演化的主导驱动力。综上，ML 研究揭示了 $^1O_2$ 体系具有高度的“结构-能级相关性”，即催化剂端的活性受限于微观电子重构，反应端的速率则受限于前线轨道的能量匹配。这些发现建立了从催化剂微观描述符到宏观动力学参数的定量映射，为非自由基路径的选择性调控提供了基于分子水平的物理化学依据。

2.4　其他活性氧物种

在卤素自由基研究领域，ML 模型揭示了物种间显著的降解路径分异。Tao 等[24]发现，Cl_2^{-}·、ClO·和 Br^{-}·主要通过 SET 和 HAA 攻击富电子区域，如含氧苯环、硫醚及 N—H 键；相比之下，Cl·更倾向于通过 RAF 直接攻击 N ═基团、芳香环和亚胺键。此外，Br_2^{-}·展现出 SET、HAA 和 RAF 3 种机制的协同作用，优先攻击 N—H 键与硝基。从电子层面看，高 E_{HOMO} 值、窄能隙及大偶极矩的污染物更易受卤素自由基攻击，反映出反应对分子极化性与电荷分布的高度敏感性。这些研究表明，卤素自由基的反应活性受“活性位点局部极化性”驱动，其机理选择本质上是物种亲电性与分子局部电荷分布定量匹配的结果。Liang 等[36]通过 SHAP 分析进一步证实，模型能准确捕捉推/吸电子基团对卤素自由基反应动力学的影响。

针对 NO_3^{-}·，Gu 等[71]利用多任务学习模型挖掘气、液相反应的共同知识，揭示了两相间反应机理的内在相似性，并通过 SHAP 分析发现了 NO_3^{-}·在水相中更倾向于与分子中的富电子部位发生反应。Zhu 等[72]通过统一数据集模型发现，NO_3^{-}·的降解效率普遍低于 HO·，其活性主要受污染物的电离能、电负性及电子转移能力驱动。在 CO_3^{-}·研究中，Huang 等[26]提出，在处理含羧基或酯类衍生物时，其 SET 路径的主导地位较硫 SO_4^{-}·更为显著。在高价金属物种方面，Shi 等[73]利用 ML 结合 SHAP 分析，确定分子质量是预测溶解性有机物反应活性的核心特征。研究进一步揭示了高价金属物种对含氮/硫官能团的选择性攻击及氧加成、脱羧等多路径转化机制。

综上，ML 技术在上述新兴活性物种研究中的应用，确立了以“前线轨道能量”和“电荷分布特征”为核心的反应性定量评价体系。不同于常见自由基，这些活性物种表现出更强的官能团选择性。通过对电子效应、位阻效应及介质条件的特征提取，ML 成功将零散的实验观测整合为跨物种、跨相态的统一机理描述框架，为解析复杂水环境中的多物种竞争反应提供了定量化判据。

3　基于活性氧物种靶向生成的催化剂设计

前期，研究人员对于高性能催化剂的研发主要依赖于从业经验和实验试错，需要大量的实验成本、时间和一定的运气。并且，催化剂的设计具有广阔的组合空间，利用 ML 技术可以避免大量不必要的虚拟尝试，完成高通量筛选，最终达到从经验探索向逻辑设计的范式转变。

针对 HO·及 SO_4^{-}·的催化活性位点构建，Wang

等[74]利用 ML 对海量生物质原料的特征描述符进行筛选发现,高比表面积与特定灰分质量分数是构建高效催化剂的关键。在 ML 预测的指导下,研究者选定特定果柄生物质制备了 $Fe_{0.458}/Co_{0.124}$/PhBC 材料,在活化 PMS 系统中诱发了 HO·及 SO_4^-·的快速生成,显著增强了对四环素的催化氧化效能。在针对超氧自由基(O_2^-·)的协同催化体系开发中,Tan 等[75]通过 ML 对芬顿污泥生物炭的合成过程进行了多因子关联分析,揭示了异质界面间的电子转移效率及其对自由基演化的调控规律。基于模型优化后的界面结构,复合材料成功激发了高丰度的O_2^-·,在复杂水基质中对四环素(TC)的降解率高达92%以上,为工业废弃物的资源化利用提供了数据驱动的范式。Xiao 等[76]采用 SHAP 分析驱动的迭代工作流,深入挖掘了元素掺杂对 ROS 形成能垒的影响规律。研究发现,在钙钛矿 Ag 位点掺杂 5% 的 Na 能显著降低 O_2^-·与$^1O_2$的生成门槛。同时,Madi 等[54]利用回归分析识别了 g-C_3N_4 中 P 与 Ti 双原子掺杂的非线性协同效应,精准锁定了实现能带窄化的本征掺杂阈值。实验结果证实,经过 ML 优化后的能带结构大幅提升了光生电子的利用率,显著强化了 O_2^-·的产量,从而实现了对比布里希猩红染料分子的高效矿化。

针对$^1O_2$为主导的非自由基路径调控,Li 等[65]通过集成 ML 与 DFT 技术发现,碳基材料表面吡咯氮的相对原子占比(约 9.5%)与污染物的能隙(<0.13 eV)是诱导$^1O_2$生成的关键,据此精准开发的高选择性氮掺杂碳材料实现了对双酚 A(BPA)和卡马西平(CBZ)等具有窄能隙特征的 ECs 的定向降解。在金属基催化体系中,Yu 等[29]利用 ML 发现 Co 与 Fe 在层状双氢氧化物(LDH)中以 3∶2 存在时,可将$^*O_2$向$^1O_2$转变的能垒降至 0.82 eV。基于此制备的 Co_3Fe_2-LDH 在非均相电芬顿反应中展现了卓越的催化活性与广谱适应性。在 pH 3.0~9.0 的宽泛范围内,该材料均能保持极高的稳定性,对目标污染物诺氟沙星的降解效率较常规 LDH 材料提升了20%以上。此外,Wang 等[77]基于 1 035 组 Cu 基催化剂数据,利用 RF 分类器揭示了晶体生长程度与特定活性晶面暴露对$^1O_2$生成的贡献规律,从而实现了基于形貌特征定向驱动的 CuO 催化剂反向设计。

4　总结与展望

近年来,ML 技术凭借其在处理高维、非线性问题上的独特优势,已成为 AOPs 研究中解析 ROS 行为的重要工具。通过融合分子结构描述符、量子化学参数与催化剂特征,并利用多种 ML 算法,ML 已在 ROS 反应速率预测、降解路径识别、催化材料优化等多个关键环节展现出强大能力。这一跨学科结合显著提升了 AOPs 过程的可预测性与调控精度,推动该领域从经验驱动向数据驱动范式转变。尽管 ML 在 ROS 研究中取得了显著成效,当前发展仍存在诸多瓶颈:高质量实验数据的匮乏与不平衡分布限制了模型的泛化能力与适用范围;预测结果的物理化学含义不够明晰,限制了其在机理解释中的理论深度;对多 ROS 共存体系中的竞争关系及反应过程中有毒副产物的生成理解尚不充分;现有研究多聚焦于 HO·和 SO_4^-·等常见 ROS,对过氧乙酸等新兴氧化剂体系中的有机自由基(RO·)的关注不足;缺乏统一、开放的数据与模型平台,不利于研究成果的比对、验证与推广。

未来 ML 在 AOPs 领域的深入发展应聚焦于“数据价值挖掘、机理深度注入、应用场景跨越及多维综合评估”四大方向。首先,在数据与模型层面,应积极采用无监督学习、多任务学习等策略挖掘有限数据中的潜在价值,并结合数据增强和迁移学习等数据填补方法与数据质量评估方法,构建更稳健的预测模型。此外,需继续关注可解释性人工智能技术,通过 SHAP 等模型解释工具深入揭示预测目标中的内在规律。在研究范围拓展方面,应突破传统 ROS 体系的局限,将 ML 应用于活性氮物种、RO·等新兴活性物种,系统揭示其反应规律与选择性。此外,亟需构建融合 ML 与毒性数据库的风险预警模型,实现对降解副产物毒性的早期预测与主动调控,推动 AOPs 技术向绿色安全方向发展。同时,为强化 ML 技术的工程应用价值,未来的研究需致力于跨越“实验室—实战”的鸿沟。一方面,应开发基于迁移学习的修正算法,将实验室纯水体系的模型适配至含复杂背景组分(如高 DOM、高盐度)的实际废水中,解决模型“水土不服”的难题;另一方面,不能仅局限于追求高去除率,更应构建包含能耗、药剂成本与碳排放的多目标优化函数,评估全生命周期的经济可行性,并结合在线传感器开发“数字孪生”系统,以实现 AOPs 工艺在实际工程中的实时智能调控。最后,为推动该领域的持续创新,构建开放的集成数据网络平台也至关重要。这类平台应致力于汇聚分散的实验数据、标准化特征描述符、优秀模型代码案例,为更多研究人员提供数据共享、模型验证与协作研发的一体化环境。可以预见,随着 ML 与环境科学、催化化学等学科的进一步交叉融合,其不仅能为高效催化剂设计、反应工艺优化提供智能化解决方案以提高对 ECs 的处理效率,还将在环境风

险评估与绿色工艺开发中发挥核心作用，为实现水污染精准治理与可持续发展目标注入强劲动力。

参考文献

[1] 张丛林，刘宝印，邹秀萍，等. 我国新污染物治理形势、问题与建议[J]. 环境保护，2021，49(10)：20
ZHANG Conglin，LIU Baoyin，ZOU Xiuping，et al. Current situation，problems，and suggestions on the management of emerging pollutants in China[J]. Environmental Protection，2021，49(10)：20. DOI：10.14026/j.cnki.0253－9705.2021.10.003

[2] 新华社. 中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见[J]. 环境科学与管理，2021，46(11)：1
Xinhua News Agency. Opinions of the Central Committee of the Communist Party of China and the State Council on deepening the battle against pollution [J]. Environmental Science and Management，2021，46(11)：1. DOI：10.3969/j.issn.1673－1212.2021.11.001

[3] DONG Guihua，CHEN Bing，LIU Bo，et al. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment：development，challenges，and opportunities[J]. Water Research，2022，211：118047. DOI：10.1016/j.watres.2022.118047

[4] RATHI B S，KUMAR P S，SHOW P L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems：current trends and scope for further research[J]. Journal of Hazardous Materials，2021，409：124413. DOI：10.1016/j.jhazmat.2020.124413

[5] SUN Yiming，ZHOU Chenying，MENG Shuang，et al. Boron-doped carbon material modulated highly reactive near-free Fe(Ⅲ) for accelerated and long-lasting fenton oxidation with hydrogen peroxide as a green electron donor[J]. Environmental Science & Technology，2025，59：22961. DOI：10.1021/acs.est.5c10132

[6] 郑禾山，朱芷薇，李硕，等. 高级氧化降解抗生素及降解产物的生态毒性评估[J]. 哈尔滨工业大学学报，2025，57(2)：44
ZHENG Heshan，ZHU Zhiwei，LI Shuo，et al. Assessment of ecological toxicity for antibiotics and their degradation products treated by advanced oxidation processes[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2025，57(2)：44. DOI：10.11918/202401006

[7] 何传书，孙鸳，董玉丹，等. 高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制[J]. 科学通报，2025，70(14)：2056
HE Chuanshu，SUN Si，DONG Yudan，et al. Regulation strategies and mechanisms of reactive oxygen species in advanced oxidation processes[J]. Chinese Science Bulletin，2025，70(14)：2056. DOI：10.1360/TB－2024－0583

[8] 熊兆锟，辜凌云，王莘皓，等. 高级氧化技术在医院污水低碳无害化处理中的研究与应用[J]. 能源环境保护，2024，38(1)：52
XIONG Zhaokun，GU Lingyun，WANG Xinhao，et al. Research and application of advanced oxidation technology in the low-carbon and innocuous treatment of hospital wastewater [J]. Energy Environmental Protection，2024，38(1)：52. DOI：10.20078/j.eep.20240109

[9] CAO Lixue，WU Geyan，ZHU Jinrong，et al. Genotoxic stress-triggered β-catenin/JDP2/PRMT5 complex facilitates reestablishing glutathione homeostasis[J]. Nature Communications，2019，10：3761. DOI：10.1038/s41467－019－11696－7

[10] FEHÉR J，CSOMÓS G，VERECKEI A. Free radical reactions in medicine[M]. Berlin，Heidelberg：Springer Berlin Heidelberg，1987：2. DOI：10.1007/978－3－642－83104－1_2

[11] WEI Yunmei，SONG Peng，WEN Yi，et al. In-depth analysis of the roles and mechanisms of sulfate radical and hydroxyl radical in the degradation of metal-cyanide complexes[J]. Water Res，2025，268：122656. DOI：10.1016/j.watres.2024.122656

[12] XIE Zhihui，HE Chuanshu，PEI Danni，et al. Review of characteristics，generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs)[J]. Chemical Engineering Journal，2023，468：143778. DOI：10.1016/j.cej.2023.143778

[13] PENG Jiali，MEI Yu，DENG Shihuai，et al. FeB-activated peracetic acid for carbamazepine degradation：generation of multiple reactive oxygen species and a two-stage activation mechanism[J]. Chinese Chemical Letters，2025：112068. DOI：10.1016/j.cclet.2025.112068

[14] CHEN Shuo，XIANG Yuxuan，YANG Qiulin，et al. Amorphous-boron boosted Fenton-like activation of periodate for water remediation：multiple routes for generating reactive oxygen species[J]. Chinese Chemical Letters，2025：111838. DOI：10.1016/j.cclet.2025.111838

[15] YANG Yufei，XIE Zhihui，WANG Hao，et al. Ecological risk assessment methods for oxidative by-products in the oxidation degradation process of emerging pollutants：a review[J]. Science of the Total Environment，2024，950：175401. DOI：10.1016/j.scitotenv.2024.175401

[16] DAI Mei，NIU Qiuya，WU Shaohua，et al. Hydroxyl radicals in ozone-based advanced oxidation of organic contaminants：a review[J]. Environmental Chemistry Letters，2024，22：3059. DOI：10.1007/s10311－024－01772－w

[17] CAI Zhantao，ZUO Gancheng，HUANG Liping，et al. Carbonate radicals in environmental systems：mechanistic insights and engineering applications [J]. Water Research，2026，288：124703. DOI：10.1016/j.watres.2025.124703

[18] NIDHEESH P V，BOCZKAJ G，GANIYU S O，et al. Generation，properties，and applications of singlet oxygen for wastewater treatment：a review[J]. Environmental Chemistry Letters，2025，23：195. DOI：10.1007/s10311－024－01798－0

[19] SANCHES-NETO F O，DIAS-SILVA J R，JUNIOR L H，et al. "pySiRC"：machine learning combined with molecular fingerprints to predict the reaction rate constant of the radical-based oxidation processes of aqueous organic contaminants[J]. Environmental Science & Technology，2021，55：12437. DOI：10.1021/acs.est.1c04326

[20] ZHONG Shifa，ZHANG Kai，WANG Dong，et al. Shedding light on "Black Box" machine learning models for predicting the reactivity of HO radicals toward organic compounds[J]. Chemical Engineering Journal，2021，405：126627. DOI：10.1016/j.cej.2020.126627

[21] HUA Tianwei，HUANG Guixiang，QIAN Chen，et al. Data-driven recursive kinetic modeling for fenton reaction[J]. Environmental Science & Technology，2025，59：24473. DOI：10.1021/acs.est.5c06048

[22] LIU Jingxin，JIA Hang，MEI Meng，et al. Efficient degradation of diclofenac by digestate-derived biochar catalyzed peroxymonosulfate oxidation：performance，machine learning prediction，and mechanism[J]. Process Safety and Environmental Protection，2022，167：77. DOI：10.1016/j.psep.2022.09.007

[23] HOSSAIN M M，SIKDER R，HUA Guanghui，et al. From model development to mitigation：machine learning for predicting and minimizing iodinated trihalomethanes in water treatment [J]. Environmental Science & Technology，2025，59(23)：11638. DOI：10.1021/acs.est.5c05409

[24] TAO Cuicui，DAI Shuo，LI Yi，et al. Elucidating the similarities and differences in halogen radical oxidation processes by machine learning interpretation of oxidation rate constants[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering，2025，13(6)：119831.

DOI: 10.1016/j.jece.2025.119831
[25] WU Yiqiu, WANG Zhixiang, YU Guangfei, et al. Interpretable machine learning models delivering a new perspective for the reaction mechanism between organic pollutants and oxidative radicals[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(2): 1264. DOI: 10.1021/acs.est.4c11504
[26] HUANG Yuanxi, BU Lingjun, AO Jian, et al. Beyond the reaction kinetics: interpretable machine learning reveals unique pathways of sulfate and carbonate radicals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 491: 137899. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2025.137899
[27] ZHONG Xinyu, YE Yifei, ZHENG Miaomiao, et al. High-throughput screening of bimetallic metal-organic frameworks for efficient generation of reactive oxygen species [J]. Journal of Physics: Energy, 2025, 7: 035020. DOI: 10.1088/2515-7655/ade5cb
[28] DENG Bowen, CHEN Peng, XIE Peng, et al. Iterative machine learning method for screening high-performance catalysts for H_2O_2 production [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 267: 118368. DOI: 10.1016/j.ces.2022.118368
[29] YU Dehai, WU Fei, HE Junguo, et al. Tuned layered double Hydroxide-based catalysts inducing singlet oxygen evolution: reactive oxygen species evolution mechanism exploration, norfloxacin degradation and catalysts screen based on machine learning[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 320: 121880. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121880
[30] WOLS B A, HOFMAN-CARIS C H M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water[J]. Water Research, 2012, 46: 2815. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.036
[31] MANDAL S. Reaction rate constants of hydroxyl radicals with micropollutants and their significance in advanced oxidation processes[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2018, 21. DOI: 10.26802/jaots.2017.0075
[32] CHA D, PARK S, KIM M S, et al. Prediction of oxidant exposures and micropollutant abatement during ozonation using a machine learning method[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 709. DOI: 10.1021/acs.est.0c05836
[33] CHA D, PARK S, KIM M S, et al. Prediction of hydroxyl radical exposure during ozonation using different machine learning methods with ozone decay kinetic parameters[J]. Water Research, 2024, 261: 122067. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122067
[34] JIA Peili, ZHOU Yanping, ZHANG Xufeng, et al. Cyanobacterium removal and control of algal organic matter (AOM) release by UV/H_2O_2 pre-oxidation enhanced Fe(II) coagulation [J]. Water Research, 2018, 131: 122. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.020
[35] LIU Zhao, SHANG Lanyu, HUANG Kuan, et al. Combining group contribution method and semisupervised learning to build machine learning models for predicting hydroxyl radical rate constants of water contaminants[J]. Environ Sci Technol, 2025, 59(1): 857. DOI: 10.1021/acs.est.4c11950
[36] LIANG Youheng, HUANGFU Xiaoliu, HUANG Ruixing, et al. Machine learning for predicting halogen radical reactivity toward aqueous organic chemicals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 472: 134501. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134501
[37] WANG Rupeng, ZHANG Shiyu, CHEN Honglin, et al. Enhancing biochar-based nonradical persulfate activation using data-driven techniques[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(9): 4050. DOI: 10.1021/acs.est.2c07073
[38] TAI Chao, GU Xuexin, ZOU Hong, et al. A new simple and sensitive fluorometric method for the determination of hydroxyl radical and its application[J]. Talanta, 2002, 58(4): 661. DOI: 10.1016/s0039-9140(02)00370-3
[39] GARCÍA-MONTAÑO J, PÉREZ-ESTRADA L, OLLER I, et al. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, 195(2/3): 205. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.10.004
[40] SHIN S, YOON H, JANG J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts [J]. Catalysis Communications, 2008, 10(2): 178. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.08.027
[41] BOONRATTANAKIJ N, LU M C, ANOTAI J. Kinetics and mechanism of 2,6-dimethyl-aniline degradation by hydroxyl radicals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 952. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.079
[42] ZHENG Yunzhe, WANG Xinhao, DONG Yudan, et al. Overlooked role of boron precursors in tuning engineered zero-valent iron to activate peracetic acid for sustainable micropollutant oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 361: 124580. DOI: 10.1016/j.apcatb.2024.124580
[43] GUPTA S, BASANT N, MOHAN D, et al. Modeling thereactivities of hydroxyl radical and ozone towards atmospheric organic chemicals using quantitative structure-reactivity relationship approaches[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(14): 14034. DOI: 10.1007/s11356-016-6527-2
[44] WANG Ya′nan, CHEN Jingwen, LI Xuehua, et al. Predicting rate constants of hydroxyl radical reactions with organic pollutants: algorithm, validation, applicability domain, and mechanistic interpretation [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(5): 1131. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.11.012
[45] KUŠIĆ H, RASULEV B, LESZCZYNSKA D, et al. Prediction of rate constants for radical degradation of aromatic pollutants in water matrix: a QSAR study[J]. Chemosphere, 2009, 75(8): 1128. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.019
[46] LUO Shuang, GAO Lingwei, WEI Zongsu, et al. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates[J]. Water Research, 2018, 137: 233. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.002
[47] NANDY A, DUAN C, KULIK H J. Audacity of huge: overcoming challenges of data scarcity and data quality for machine learning in computational materials discovery[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022, 36: 100778. DOI: 10.1016/j.coche.2021.100778
[48] TAO Qiuling, YU Jinxin, MU Xiangyu, et al. Machine learning strategies for small sample size in materials science[J]. Science China Materials, 2025, 68: 387. DOI: 10.1007/s40843-024-3204-5
[49] JIANG Jian, ZHANG Chunhuan, KE Lu, et al. A review of machine learning methods for imbalanced data challenges in chemistry[J]. Chemical Science, 2025, 16: 7637. DOI: 10.1039/D5SC00270B
[50] CAIAFA C F, SOLÉ-CASALS J, MARTI-PUIG P, et al. Decomposition methods for machine learning with small, incomplete or noisy datasets[J]. Applied Sciences, 2020, 10(23): 8481. DOI: 10.3390/app10238481
[51] ZHU Jingyi, HUANG Yuanxi, BU Lingjun, et al. Graph neural network integrating self-supervised pretraining for precise and interpretable prediction of micropollutant treatability by HO^- · based advanced oxidation processes[J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(11): 2829. DOI: 10.1021/acsestengg.4c00389
[52] LIANG Jialiang, SHANG Fei, WANG Dudan, et al. Machine learning prediction of reactive species exposure of UV/H_2O_2 in natural waters: unveiling the ghost radical [J]. Separation and Purification Technology, 2026, 382: 136007. DOI: 10.1016/

j. seppur. 2025. 136007

[53] GARAZADE N, CAN-GÜVEN E, GÜVEN F, et al. Application of machine learning algorithms for the prediction of metformin removal with hydroxyl radical-based photochemical oxidation and optimization of process parameters [J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 489: 137552. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2025. 137552

[54] MADI K, CHEBLI D, BENKOUACHI O R, et al. Design and optimization of phosphorus-and titanium-doped graphitic carbon nitride photocatalysts for the degradation of Beibrich Scarlet dye under visible light irradiation using machine learning[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, 77: 108571. DOI: 10. 1016/j. jwpe. 2025. 108571

[55] GUPTA S, BASANT N. Modeling the reactivity of ozone and sulphate radicals towards organic chemicals in water using machine learning approaches[J]. RSC Advances, 2016, 6(110): 108448. DOI: 10. 1039/C6RA22865H

[56] WANG Pin, BU Lingjun, ZHOU Shiqing, et al. Predictive models for the aqueous phase reactivity of inorganic radicals with organic micropollutants[J]. Chemosphere, 2023, 332: 138793. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2023. 138793

[57] ZHONG Shifa, ZHANG Yanping, ZHANG Huichun. Machine learning-assisted QSAR models on contaminant reactivity toward four oxidants: combining small data sets and knowledge transfer[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1): 681. DOI: 10. 1021/acs. est. 1c04883

[58] LIN Zuhong, PAN Siyuan, LI Haipu, et al. Unveiling similarities and differences in oxidation processes of oxidants and derived reactive oxygen species through machine learning interpretation of oxidation rate constants [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 340: 126649. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 126649

[59] TANG Ting, SONG Dehao, CHEN Jinfan, et al. Utilizing machine learning models with molecular fingerprints and chemical structures to predict the sulfate radical rate constants of water contaminants [J]. Processes, 2024, 12(2): 384. DOI: 10. 3390/pr12020384

[60] LIANG Jialiang, WANG Dudan, ZHEN Peng, et al. Combination of density functional theory and machine learning provides deeper insight of the underlying mechanism in the ultraviolet/persulfate system[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 59(13): 6891. DOI:10. 1021/acs. est. 4c14644

[61] EBRAHIMI A, LIN K Y A, MOAZENI M. Aheterostructure MIL-101(Fe)/graphene oxide peroxymonosulfate catalyst for triclosan degradation: response surface methodology and evolutionary-based adaptive neuro-fuzzy inference system models[J]. Environmental Technology & Innovation, 2025, 40: 104360. DOI: 10. 1016/j. eti. 2025. 104360

[62] SHEIKHMOHAMMADI A, ALAMGHOLILOO H, AZARSA M, et al. Unveiling peroxymonosulfate activation by plasmonic S-scheme CN/Ag/ZrO_2 heterojunction for boosted tetracycline photodegradation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(4): 117332. DOI: 10. 1016/j. jece. 2025. 117332

[63] YANG Ye, LIU Shuang, LI Maolei, et al. Interfacial Schottky junction-enhanced charge separation in BC/$CoFe_2O_4$/nZVI for photocatalytic removal of complex pollutants via peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 526: 171561. DOI: 10. 1016/j. cej. 2025. 171561

[64] ZHU Tengyi, QI Fulei, TAO Cuicui, et al. Predicting reaction rate constant of organic compounds with singlet oxygen and revealing its contributors using machine learning[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(8): 4282. DOI: 10. 1021/acs. iecr. 4c04008

[65] LI Zhenjie, ZHOU Jiachun, HUANG Weijie, et al. Integrated machine learning and density functional theory to reveal the relationship between water contaminants and singlet oxygen via persulfate activation[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 372: 125322. DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2025. 125322

[66] ZHANG Guoyang, ZHU Qiang, ZHENG Hongcen, et al. Prediction of free radical reactions toward organic pollutants with easily accessible molecular descriptors[J]. Chemosphere, 2024, 346: 140660. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2023. 140660

[67] LING Zichen, WANG Jingjing, YUAN Shijie, et al. Machine learning-optimized advanced oxidation for enhanced sludge dewatering: EPS mechanistic insights and predictive modeling[J]. Water Research, 2025, 283: 123804. DOI: 10. 1016/j. watres. 2025. 123804

[68] YU Guangfei, WU Yiqiu, CAO Hongbin, et al. Insights into the mechanism of ozone activation and singlet oxygen generation on N-doped defective nanocarbons: a DFT and machine learning study [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 7853. DOI: 10. 1021/acs. est. 1c08666

[69] CHEN Honglin, WANG Rupeng, HE Zixiang, et al. Data-driven insights into nonradical activation mechanisms for biochar inverse design: a synergistic approach using DFT and machine learning with meta-analysis[J]. Chinese Chemical Letters, 2026, 37(2): 111372. DOI: 10. 1016/j. cclet. 2025. 111372

[70] ZHU Benjie, LIU Jialiang, LIU Lingyu, et al. Orientational dipole interaction mediated by crystallites and defects in biomass derived carbon materials of heterogeneous catalytic ozonation process[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161464. DOI: 10. 1016/j. cej. 2025. 161464

[71] GU Linghao, CHEN Zhongming. Predicting reaction rate constants of organic compounds with oxidants in the atmospheric aqueous-phase through multi-task learning[J]. Atmospheric Environment, 2024, 337: 120775. DOI: 10. 1016/j. atmosenv. 2024. 120775

[72] ZHU Tengyi, DAI Shuo, CHENG Haomiao, et al. Dual analysis of degradation mechanisms: unified models integrate the oxidation-reduction potentials of oxidants with the molecular structures of volatile organic compounds to improve predictive performance[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 318: 122209. DOI: 10. 1016/j. ces. 2025. 122209

[73] SHI Shuiqin, JIANG Linke, ZHANG Kaiting, et al. Molecular-level mapping of high-valent metal-governed reaction patterns of micropollutants and dissolved organic matter[J]. Water Research, 2025, 285: 124134. DOI: 10. 1016/j. watres. 2025. 124134

[74] WANG Baoying, XU Huanyan, LAN Jingming, et al. Screening biomass by machine learning to construct Fe/Co loaded carbon for organic pollutants degradation via peroxymonosulfate activation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 361: 131664. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2025. 131664

[75] TAN Wen, CHEN Yuxuan, LIU Yuxin, et al. Periodate activation by a Fenton sludge biochar for enhanced tetracycline degradation: identification of key factors through machine learning[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2025, 176: 114295. DOI: 10. 1016/j. inoche. 2025. 114295

[76] XIAO Yonghao, CHOUDHURI K, THANETCHAIYAKUP A, et al. Machine-learning-assisted discovery of mechanosynthesized lead-free metal halide perovskites for the oxidative photocatalytic cleavage of alkenes[J]. Advanced Science, 2024, 11(29): e2309714. DOI: 10. 1002/advs. 202309714

[77] WANG Zhonghua, JI Bin, SUN Xiuping, et al. Machine learning-driven design of nonradical persulfate activation process for water decontamination: a case of Cu-based catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2026, 321: 122750. DOI: 10. 1016/j. ces. 2025. 122750

（编辑　刘　彤）