

高级氧化技术对邻苯二甲酸二丁酯降解研究进展

范绮雯, 张建强*, 曹荣安, 王新媛, 代聪聪, 宋晨龙

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 邻苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl Phthalate, DBP) 是塑化剂的一种, 在塑料制品、食品包装、儿童玩具和建筑材料等行业广泛应用。DBP 还是一种内分泌干扰物质, 在环境中难以降解, 从而造成环境中浓度积累。水体中 DBP 可以通过食物链或包装途径进入食品中, 长期摄入含有超标 DBP 的食品会导致不孕不育或癌症等问题。本文综述了 DBP 的毒性及危害、国内外现阶段 DBP 检测技术、DBP 在水源和食品中污染、不同高级氧化技术降解 DBP 的研究进展。重点阐述了臭氧氧化、光化学氧化、声化学氧化法、过硫酸盐氧化法降解 DBP 的机理、降解途径及动力学、中产物毒性问题。其降解机理为各种条件所产生的 $\cdot\text{OH}$ 攻击 DBP 分子结构, 最终矿化成水和二氧化碳, 降解动力学根据条件的不同可能会稍有变化, 但均稳定符合伪一级反应动力学, DBP 分子矿化过程中的产生的中产物毒性较本体来说有明显降低现象, 但少部分中产物依旧对水生鱼类及部分藻类有毒性。由于并结合实例对后续研究提出了建议, 即深入了解高级氧化技术在食品、饮用水等方面的应用, 探讨在食品中的降解机理及中产物问题。

关键词: 邻苯二甲酸二丁酯键; 高级氧化技术; 污染; 降解方法; 机理

文章编号: 1673-9078(2025)09-424-437

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.9.0846

A Research Review of Dibutyl Phthalate Degradation Using Advanced Oxidation Processes

FAN Qiwen, ZHANG Jianqiang*, CAO Rongan, WANG Xinyuan, DAI Congcong, SONG Chenlong

(College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Dibutyl phthalate (DBP) is a plasticizer widely used in various industries such as plastics, food packaging, toys, and construction materials. However, DBP is also a non-biodegradable endocrine disruptor that accumulates in the environment. DBP in water bodies can enter food through the food chain or packaging, and long-term intake of food containing excessive levels of DBP can lead to health problems such as infertility or cancer. This paper summarizes the toxicity and hazards of DBP, the current development of DBP-detection technologies at home and abroad, DBP contamination in water and food, and the research progress of DBP degradation by various advanced oxidation processes. The mechanisms, degradation pathways, and kinetics of DBP degradation by ozone oxidation, photochemical oxidation, sonochemical oxidation and persulfate oxidation are discussed, and the toxicity of intermediate products is highlighted. The degradation mechanism involves the attack of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), generated under various conditions, on the molecular structure of

引文格式:

范绮雯, 张建强, 曹荣安, 等. 高级氧化技术对邻苯二甲酸二丁酯降解研究进展[J]. 现代食品科技, 2025, 41(9): 424-437.

FAN Qiwen, ZHANG Jianqiang, CAO Rongan, et al. A research review of dibutyl phthalate degradation using advanced oxidation processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(9): 424-437.

收稿日期: 2024-06-14; 修回日期: 2024-08-22; 接受日期: 2024-08-22

基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (DQZY22D006); 黑龙江八一农垦大学学成、引进人才科研启动 (XYB202117)

作者简介: 范绮雯 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 乳品科学, E-mail: fanqiwen2000@163.com

通讯作者: 张建强 (1982-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 乳品科学, E-mail: zjq049@163.com

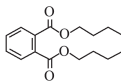
DBP, which is eventually mineralized into water and carbon dioxide. The degradation kinetics may change slightly depending on the specific conditions, but they are all stable and in line with pseudo-first-order reaction kinetics. The toxicities of the intermediate products generated in the process of mineralizing DBP molecules are significantly lower than that of DBP, but a small number of intermediate products are still toxic to aquatic fishes and some algae. Based on these findings and case studies, suggestions for follow-up research are proposed, namely, obtaining an in-depth understanding of the application of advanced oxidation processes in food, drinking water, and other areas, as well as exploring the degradation mechanisms in food and the issue of associated intermediate products.

Key words: dibutyl phthalate; advanced oxidation processes; pollution; degradation methods; mechanisms

邻苯二甲酸酯（Phthalates, PAEs）是邻苯二甲酸的非卤代酯类化合物^[1]，而邻苯二甲酸二丁酯（Dibutyl Phthalate, DBP）是其中的一种^[2]，别名邻酞酸二丁酯，1-2- 苯二甲酸二丁酯，其详细信息见表 1。为一种无色透明的油状液体，也称塑化剂，广泛应用于塑料加工、食品包装、儿童玩具以及建材等行业^[3-5]。经过全球病毒大流行后，塑料垃圾的数量急剧增加，预计到 2050 年将超过 8×10^8 t^[6]，一次性食品包装和医疗产品的频繁使用让塑化剂污染变得更加严重。塑化剂风波起源于我国台湾地区^[7]，在 2011 年一些不法的黑心商家将塑化剂代替棕榈油配置的“起云剂”掺到饮料中已达到省钱的目的，这是消费者第一次关注到了塑化剂在食品中的问题。之后随着 DBP 在食品中超标的问题的相继出现^[8]，使消费者对其谈之色变，对食品中塑化剂的危害也日益关注。

表 1 DBP 详细信息

Table 1 DBP details

结构式	化学式	分子量	密度/ (g/cm ³)	水溶性	熔点 /°C	沸点 /°C
	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278.344	1.053	不溶	-35	337

DBP 难以在环境中自身降解，国内外对于 DBP 的降解主要集中在水处理中，对于食品中 DBP 降解报道很少。其中物理方法是利用活性炭作为主要吸附剂对 DBP 进行降解^[9-11]，其原理是依靠吸附剂中的空隙结构来吸附介质中的 DBP 已达到去除的目的。微生物降解法主要利用从不同的环境样品中被分离出的细菌、真菌、藻类甚至酵母，通过这些微生物对 DBP 的氧化、脱氢、脱氧等反应降解有机污染物 DBP^[12-15]，化学法即高级氧化技术（Advanced Oxidation Processes, AOPs）为主，是现阶段最受国内外学者欢迎的研究方法，具体分为催化臭氧氧化、

光催化氧化、声化学催化氧化等方法^[16-20]。AOPs 是通过将不同氧化方式与各种处理技术相结合，生成具有更强氧化性和更低反应选择性的羟基自由基（Hydroxyl Radical, OH），·OH 的氧化还原电势为 2.73 V，它可以降解绝大多数污染物，括微污染物和有机分子，将大分子有机污染矿化为低毒性或非毒性物质。它具有工艺条件温和、处理效率高^[21]、自动化程度高、用途广泛^[22]，不会造成二次污染、减少了浮渣和污泥的产量^[23]等优势，目前已广泛应用于食品、制药、石油石化、印染、钢铁、供水等行业。

本文系统概述了 DBP 的毒性及危害，近些年国内外 DBP 检测技术及水源和食品中 DBP 污染问题，以及和不同高级氧化技术降解 DBP 的研究进展和降解途径及动力学。重点阐述了不同氧化方法包括臭氧氧化、光化学氧化、声化学氧化法，过磷酸盐氧化法分析了优缺点，并结合实例对后续研究提供了建议，未来食品中 DBP 降解的研究应集中在食品和饮用水应用上的降解机理、降解过程中间体的毒性研究等，为降解 DBP 技术的开发提供参考。

1 DBP的毒性及危害

DBP 通常会对水源和食品造成污染，其毒性主要为生殖毒性和呼吸毒性，大量长期摄入可能会增加患睾丸癌或乳腺癌的几率^[24-30]。徐红花等^[31]通过大鼠 90 d 灌胃毒性试验，对 DBP 潜在的毒性进行检测，发现经过喂养给药大鼠外观状态明显较差，以 DBP 高剂量组（1 000 mg/kg）最明显，在质量、摄食、脏器质量及系数均差于对照组。解剖后肉眼可见睾丸和附睾的萎缩及变形，对生殖系统的危害明显，血液生化指标显示给药大鼠的代谢紊乱且会给药会诱发多系统、多功能的脏器损伤。

Ankan 等^[32]对病例进行对照研究，观察到 DBP

浓度与乳腺癌风险增加之间存在显著相关性。在配对的乳腺癌组织中也发现了几种邻苯二甲酸酯反应基因突变,并且父亲体内 DBP 会增加女性后代患乳腺癌的风险^[33]。Xiao 等^[34]研究探讨了 DBP 暴露对斑马鱼细胞线粒体损伤和细胞死亡的影响,线粒体功能障碍是人类疾病的危险因素, DBP 会使线粒体功能和结构受到破坏,并影响细胞内稳态,使其膜电位和计数降低,碎片化增强,损害了超微结构。所以如何控制水源和食品中 DBP 的污染,防止人群长期使用摄入 DBP 是一个难点。

2 检测DBP的方法

国标 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》^[35]中规定饮用水中 DBP 的限值为 3 $\mu\text{g/L}$ 。在国标 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[36]中规定了食品中检测 DBP 方法,包括气相色谱-质谱同位素内标法、外标法,规定了 DBP 含量不得超过 0.3 mg/kg 。但此方法也存在^[37-39]很多问题,例如样品处理时间长,仪器造价较贵、质量等问题,也有研究人员对此些问题进行改进。农子明等^[40]在国标气相色谱串联质谱的基础上增加了三重串联四级杆,采用直接提取法将标准液的配置剂量缩小了 10 倍,改变质谱条件,碰撞气选择高纯氦气,采集模式选择多反应检测,溶剂延迟为 4 min,其中 DBP 的参数为定量离子对 223/149 m/z ,定性离子对 205/149 m/z ,碰撞能量 6.6 eV。此种方法可有效的降低样品基质带来的干扰,提高检测灵敏度及稳定性,避免出现假阳性现象,保证 DBP 准确的定性和定量。

与气相色谱串联质谱法相对比,光电化学(Photoelectrochemical, PEC)传感器是一种新的分析技术,它的成本较低且灵敏度高、性能好,但同时也有缺点^[41,42],如不易操作、制备传感器元件和构造传感器较费时等。Shen 等^[43]在基于 PAEs 靶标和适体识别开发的 PEC 传感器突破了不易制备、不易构建程序的特点,但此技术仍因缺乏有效的信号放大技术,其灵敏度依旧不能满足环境中 PAEs 的检测。因此 Yang 等^[44]针对此问题开发出了新的技术,即利用靶向诱导十字形 DNA 纳米结构来制备 PEC 生物传感器。适体链识别过程如图 1a 所示, PEC 传感器构建过程如图 1b 所示,传感器机理如图 1c 所示。复合物 SnO_2 导带上的光生电子转移到价带上,其导带上的光生电子被传递到裸电极, SnO_2 价

带上的空穴与电解液中的 H_2O_2 复合,从而促进电子和价带上空穴分离,提高电子转换效率。在目标 DBP 的参与下,捕获 DNA (S0) 与输出 DNA 杂交。S6-Fc 与输出的 DNA 进一步杂交,由 S6-Fc 的铰链作用,将阻碍空穴从 SnO_2 的 VB 向过氧化氢 (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) 转移。传感器使目标 DBP 检测光电流信号减弱,其十字形 DNA 结构可减少空间位阻并增加反应动力学,从而实现了高效率的扩增反应,提高生物传感器的灵敏度,来满足环境中 PAEs 的检测。

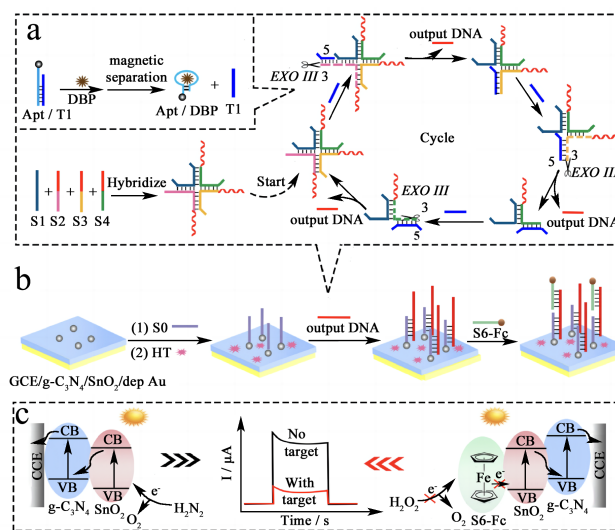


图 1 PEC 传感器构建过程及机理

Fig.1 Construction process and mechanism of PEC sensor

注:(a) 适体链识别过程,(b) PEC 传感器构建过程,(c) 传感器机理。

3 DBP污染问题

3.1 水源中的DBP污染

Vasseghian 等^[45]调查了世界各地不同时期水源被 PAEs 污染情况(图 2)。尼日利亚的水源为 PAEs 最大污染区,中国相比之下为最小污染区。但在我国各大水系中也检测到 DBP 的存在和污染。周丽丽等^[46]采集了杭州市区西湖、钱塘江、大运河、贴沙河等水样,发现西湖水中的 DBP 含量是其他水样的 1.33~2.54 倍,西湖水质受到了严重的污染。朱冰清等^[47]在江苏省不同区域自来水中取样,其中 17.5% 的水样中 DBP 浓度超标。Wang 等^[48]对雨季的珠江河流的 DBP 含量进行测定,结果表明调查河流中均存在微塑料和 DBP 污染,平均含量分别为 7.1 个/L 和 1.94 $\mu\text{g/L}$ 。DBP 从聚乙烯微塑料迁移到水中,且

随着阳光的增强, 迁移速度加快。孟旭等^[49]利用熵值法(Risk Quotient, RQ)对其进行生态风险评价对, 发现在成都市府河中 DBP 呈中风险生态水平, 而在我国水环境中 DBP 对于鱼类种群的 RQ 值为 27.6 生态风险较高, 位于 PAEs 中第二位。经过以上学者的研究可见, 我国水系中 DBP 污染仍是一个需要解决的问题, 我国饮用水厂的水源通常为江河湖泊、地下水以及地表水, 所以大范围降解污染源中的 DBP, 让我国各大水系的生态环境更加安全, 在现阶段来说仍是一个艰难的挑战。



图 2 世界各地 PAEs 污染情况

Fig.2 PAEs contamination around the world

3.2 食品中的 DBP 污染

根据王彝白纳等^[50]研究, 中国人群 DBP 平均摄入量为 $1.21 \mu\text{g/kg}\cdot\text{BW}$, 高于英国总 DBP 摄入量 ($0.2\sim 0.3 \mu\text{g/kg}\cdot\text{BW}$)。DBP 可能会在原材料、生产、包装、储存等过程中扩散到食品中。覃洁^[51]对 14 家白酒小作坊生产的白酒样品进行质量调查, 发现 DBP 合格率仅为 71.4%, 猜测生产中塑料接管、塑料桶等器具中的塑化剂迁移到了白酒中, 使用不明原料塑料桶蒸馏的原酒中 DBP 含量与国家标准相比超标 357%。而瓷砖池蒸馏后的 DBP 同样超标。李雪敏^[52]应用液态物质为食品模拟物, 进行了为期 24 h 和 10 d DBP 迁移的模拟实验, 在保质期为 1 d 的食品中, 前 2~3 h 内, DBP 迁出含量相对较小, 在 8~9 h 以后, DBP 迁出量是最初的 2 倍以上, 酒精类食品中 DBP 迁移量明显大于脂肪类、酸性、水性食品中的迁移量。为期 10 d 的短期食品实验中, 脂肪类食品中 DBP 迁移量则大于其他食品。Olivier 等^[53]发现, 喀麦隆大部家庭会使用非食品级塑料储存液体食物, 在 70°C 以上, 接触时间超过 2 h 时, PAEs 释放到食品中的含量大于 $50 \mu\text{g/L}$ 。张家余等^[54]对花椒油进行分析, 在 92 份样品中超标的样品占 17.39%, 最高含量为 10.59 mg/kg , 约限量值 35 倍。经过以上学者的研究分析, 食品厂家必须避

免在生产过程中使用不明原料塑料桶或者瓷砖等材料, 在日常生活中购买食品后应低温储存, 避免使用非食品级的塑料包装酒类、脂肪类食品, 防止塑化剂从包装迁移到食品中。

4 降解 DBP 的方法

4.1 臭氧氧化法

臭氧(Ozone, O_3)可降解有机污染物, 还起到微生物消毒的作用, 被广泛应用于有毒废水处理^[55]、食品行业^[56]、餐餐厨沼液^[57]等方面, O_3 作为强氧化剂 (2.07 V) 通过两种机制降解^[58,59], 分别是 O_3 分子的直接亲电作用和分解过程中产生 $\cdot\text{OH}$ 的间接作用。相对于 O_3 单独用降解 DBP 的效果, $\cdot\text{OH}$ 间接作用的效果要好的多, 因为 O_3 会在不同方法条件的作用下生成大量 H_2O_2 , 进而继续反应生成 $\cdot\text{OH}$, 来提高 DBP 降解效率。

吴天祥等^[60]通过制备锌铁共掺杂的多壁碳纳米管催化剂来催化臭氧降解溶液中 DBP, 当反应进行至 30 min 时, 降解率最好, 比单独 O_3 提高 41.42%。Ren 等^[61]制备了磁性多孔的镍铁尖晶石 NiFe_2O_4 来催化臭氧降解污染物中的 DBP。在同一处理条件下, 60 min 后单一 O_3 氧化体系 DBP 降解率为 42%, 添加 NiFe_2O_4 后几乎达到 100%。 NiFe_2O_4 催化氧化 DBP 遵循的是 $\cdot\text{OH}$ 反应机理, 其主要活性位点是表面 $\cdot\text{OH}$, 臭氧与其发生联合反应, 催化剂表面的 Ni 离子传递电子加快了反应进程。这些学者将催化臭氧技术应用在水处理中。

Zhang 等^[62]对此进行创新, 将催化臭氧技术应用在食品中, 来解决食品中 DBP 的污染问题。其利用食品级氧化锌颗粒(Zincoxide, ZnO)和活性炭(Active Carbon, AC)同时催化臭氧, 降解山羊乳清粉中所存在的 DBP, 研究发现 $\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{AC}$ 体系和 O_3/ZnO 与单独 O_3 体系相比, 其 DBP 降解率分别提高了 30.54% 和 15.09%, $\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{AC}$ 体系降解率高达 96.55%, 降解体系对乳清粉蛋白质、水分、灰分等其他营养物质无明显影响, 但脂肪含量降低, 推测可能是臭氧使脂肪发生氧化导致游离脂肪酸升高, 另一个主要原因是乳清浓缩和喷雾干燥过程也会导致脂肪含量降低。乳清粉是婴儿配方乳分的主要成分之一, 其中的 DBP 超标问题需要得到重视, 如果将此种技术应用于去除食品中的 DBP, 无疑是高级氧化技术在应用方面的巨大突破。

4.2 光化学氧化

光化学氧化的基本原理是催化剂在特定光线照射下,例如紫外线(Ultraviolet, UV)等,生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 具有强氧化性,对污染物进行降解,主要应用环境^[63]、医药^[64]、纳米材料^[65]等领域。光化学氧化主要分为光激发氧化、催化氧化两种方式,光激发氧化主要利用氧气(Oxygen, O_2)、 O_3 、 H_2O_2 及空气作为氧化剂,通过光照产生 $\cdot\text{OH}$;光催化氧化法则是在介质中添加特定的半导体催化剂^[66-69],目前国内外光化学氧化主要使用UV/ H_2O_2 、UV/二氧化钛(Titanium Oxide, TiO_2)等法降解。

其中UV/ H_2O_2 法属于光激发氧化法,是在常规单一紫外照射的情况下加入了 H_2O_2 。陈德强等^[70]研究了pH值、 H_2O_2 浓度和DBP初始质量浓度等因素对DBP光降解效率的影响,发现DBP在UV/ H_2O_2 体系中光降解速率同样大于单一UV体系,高达97%,降解产生的原理是在强酸性或碱性条件下 H_2O_2 会分解成 H_2O 和 O_2 或产生二氧化碳(Carbon Dioxide, CO_2),进一步在溶液中产生酸根离子,使DBP光降解率下降。UV属于不可见光,雷源等^[71]利用500 W氙灯为可见光源催化复合材料 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}$ 降解DBP,发现当催化时间为5 h时复合材对DBP的降解率可达65%,而单一材料同样没有符合效果好,且随着初始DBP质量浓度的增加,在2 mg/L时达到最大降解率68.7%,当质量浓度增加到10 mg/L时降解率反而下降。Liu等^[18]利用 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ 复合催化剂催化可见光对DBP进行光降解,在180 min内的光催化降解率为73.6%,分别是单体 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 Bi_2S_3 的3.5倍和1.87倍,可见光与UV本质的降解原理相同,都是通过光催化产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 降解的。UV/ TiO_2 法以 TiO_2 作为主要光催化剂。Kaneco等^[72]发现单一 TiO_2 在5 mg/L的DBP中光催化3 h后,DBP去除率较低,而此方法不能满足一些工业需求。当发现这一问题后,Li等^[73]对 TiO_2 薄膜进行改良,将炭黑掺杂到溶胶中,以增加膜的孔隙率,提高其活性,比没进行改性催化活性相比提高了1.4倍,此法的DBP降解率可高达85%。

光化学氧化所有方法的原理都是基于UV和其他可见光源的存在,可将 O_3 转化为 $\cdot\text{OH}$ 等次级自由基,产生自由基链式反应,从而加速反应,使有机污染物矿化生成 H_2O 、 CO_2 。根据以上综述的研究中可以看出,单独紫外降解的效率并不高,都是通过一些额外的辅助来提高降解率,对于光催化

剂、 TiO_2 薄膜的改良仍在继续,希望在未来光化学氧化能在食品及其他领域取得更大的成就。

4.3 声化学氧化

声化学氧化是将超声波的空蚀与 $\cdot\text{OH}$ 相结合,对有毒有害物进行降解的一种技术^[74-76]。超声波(Ultrasounds, US)方法在食品^[77]、医药^[78]和工业^[79]中广泛应用,其原理是超声波在特定介质中传递时,引起一系列物理、化学作用^[80],即产生空泡作用又叫做超声空化,超声作用于介质内的微小气泡,使气泡形成、生长和收缩溃灭的动态过程,进而改变介质的形貌、组成、功能与结构。

Tao等^[81]研究发现,超声波催化 O_3 的过程中会产生强氧化的 H_2O_2 ,在臭氧氧化过程中引发了自由基介导的链式反应,超声波促进了 O_3 利用。 H_2O_2 是由自由基介导的链式反应产生的,而不是臭氧在超声的作用下直接分解产生的。Zhang等^[82]研究了超声空化-旋转流相互作用耦合场下对DBP去除率的影响,在设计的装置(图3)中对DBP进行降解,发现 O_3 在超声旋转耦合场中比单独 O_3 降解DBP的效果更强,当超声功率达到2 000 W时其降解率可达99.45%。Li等^[83]利用超声波来辅助超声临界流体分离灵芝中的灵芝三萜塑化剂,随着超声功率的增加,DBP含量在300 W时达到最大降解,超过300 W后,超临界流体的稳定性逐渐被破坏,部分DBP释放到孢子油中导致含量的增高。

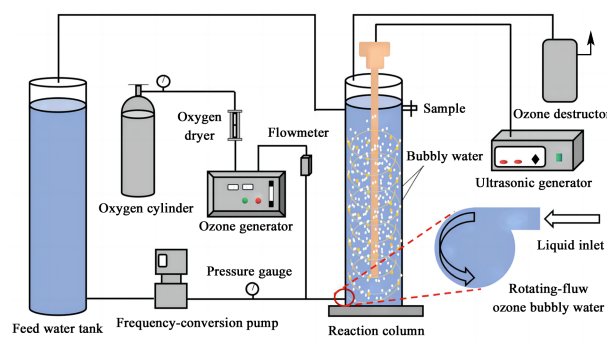


图3 超声旋转耦合场降解DBP装置

Fig.3 Degradation of DBP device by ultrasonic rotationally coupled field

基于以上学者的研究,超声空化效应可引起液体的湍流效应,改善 O_3 的传递,提高其利用率,同时使 O_3 气泡停留时间延长,增加接触面积,以达到提升降解率的效果。在水处理中,降解率无疑是越高越好,但在一些含有营养物质和活性因子的介质中,超声波想要在降解方面得到广泛的应用,

就需要其在不破坏所需物质的同时, 又达到好的降解效果, 需要在未来继续改进。

4.4 过硫酸盐氧化

过硫酸盐氧化技术在 AOPs 中是一种相对较新的有机污染物氧化技术, 可在紫外光的照射、添加催化剂等条件下被活化成硫酸根自由基 (Sulfate Radical Anion, $\text{SO}_4^{\cdot-}$), 其氧化还原电位 2.6 V, 接近 $\cdot\text{OH}$ 的该值还原电位^[84], 通过其强氧化性将 DBP 降解, 与其他氧化方法产生的 $\cdot\text{OH}$ 而言, 过硫酸盐氧化加入的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更长的保留时间^[85], 在污水处理、环境保护、医药等领域广泛应用^[86-88]。

Wang 等^[89] 利用紫外联合二硫酸盐 (Peroxydisulfate, PS) 工艺降解 DBP, 发现 UV 或 PS 照射 (254 nm) 在单独降解 DBP 时间均无显著变化, UV/PS 的组合的 DBP 降解率为 90.6%。判断 UV 照射可使 PS 活化形成有效形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 随后与 H_2O 或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。王九妹等^[90]通过制备金属有机骨架 MIL-88A 作为前驱体, 进一步制备催化剂 MIL-88A@MIP 活化 PS, 反应进行 8 h 后, 单独 PS 对 DBP 降解效果为 3.4%, 催化剂单独降解率 33.5%, 联合活化 PS 后 DBP 降解率可达 80.4%。其机制是利用催化剂表面的孔穴吸引目标物, 利用表面活性位点 $\text{Fe}(\text{III})$ 和介质中的 Fe^{3+} 转换为 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 Fe^{2+} , 其催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 将 DBP 分子分解。

赵莹等^[91]合成 $\text{GO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 作为催化剂, 激活单过硫酸盐 (Peroxymonosulfate, PMS) 对 DBP 进行降解, 单独 CoFe_2O_4 催化 PMS 降解率为 49%, $\text{GO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 联合催化 PMS 降解率为 89%, 提高了 1.82 倍。在联合催化体系中, 因电子具有转移作用, $\text{Co}(\text{I}, \text{III})$ 与 $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ 相互转换, 催化 PMS 产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 抢夺 H^+ 生成 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 共同对 DBP 进行降解。现阶段过硫酸盐氧化法相较于前三种 AOPs 方法来说研究较少, 不同过硫酸盐对 DBP 的降解有不同效果, 希望在未来能见到过硫酸盐氧化法更大的应用。

5 DBP降解途径

在 DBP 降解反应过程中不会被一步完全降解, 而是会生成中间产物, 继续与氧化剂进行反应, 最终进一步矿化成无毒无害的 H_2O 和 CO_2 , 中间产物会根据氧化剂或催化剂选择的不同发生改变, 不同降解方法的降解途径也有所差别。

5.1 臭氧氧化法

Tak 等^[92] 利用合成的非均相钒 / 钛 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) 催化剂来提高臭氧氧化过程中 $\cdot\text{OH}$ 的产率, 使邻苯二甲酸二异辛酯 (Di-2-ethylhexyl Phthalate, DEHP) 降解。图 4a 为在臭氧 2 mg/L 条件下, 经 O_3 、 TiO_2 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 三种不同催化方式 10 min 内降解 DEHP 的色谱图, 图谱中出现了邻苯二甲酸 (Phthalic Acid, PA)、邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、DBP 和 DEHP, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 方式产生的 DEHP 峰面积最小, 代表 DEHP 含量小, 降解效率最好。催化臭氧降解 DEHP 推测途径如图 4b 所示, DEHP 经过 $\cdot\text{OH}$ 氧化进一步变成 DBP、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸、开环的芳香族物质, 最终矿化成 CO_2 和水 (Hydrogen Oxide, H_2O), 根据学者的实验结果可以合理推断 O_3 氧化 DBP 的降解途径同 DEHP 降解到 DBP 之后的降解途径相同, 即 DBP 被 $\cdot\text{OH}$ 攻击形成邻苯二甲酸二甲酯进一步形成邻苯二甲酸、开环的芳香族物质, 最终矿化成 CO_2 和 H_2O 。其降解动力学符合伪二级动力学模型, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 降解 DEHP 的伪二级速率常数为 $1.7 \times 105 (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 约 TiO_2 单独处理的两倍, 这也证实了联合催化降解效率更好的观点。

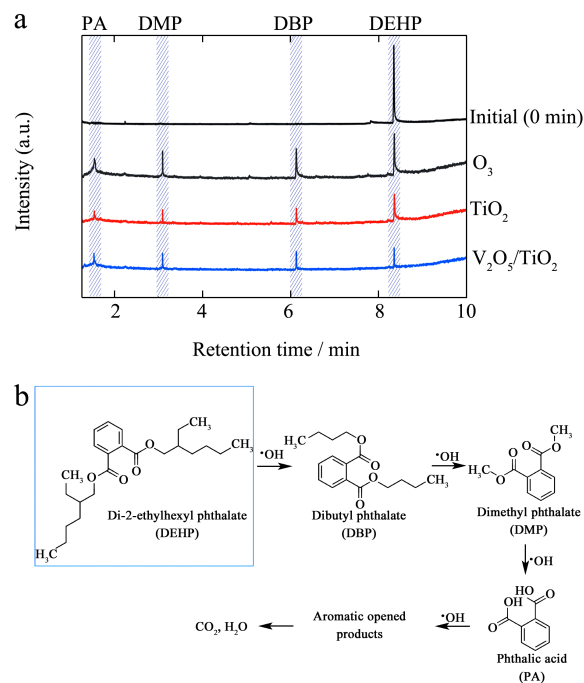


图 4 降解 DEHP 途径

Fig.4 DEHP degradation pathway

注: (a) 不同方式降解 DEHP 的色谱图, (b) 推测降解途径。

5.2 光化学氧化

雷源等^[71]利用 $g-C_3N_4/Bi_4O_5I$ 催化可见光剂对 DBP 降解, 降解样品总离子图谱和降解途径如图 5a、5b, 光催化后产生的 $\cdot OH$ 自由基会攻击 DBP 分子, 使其 C=C 键与苯环断裂, 进而生成苯甲酸丁酯, 其继续在活性因子攻击下生成苯甲酸, 继续变成小分子酸和醇, 最终矿化生成 H_2O 和 CO_2 。

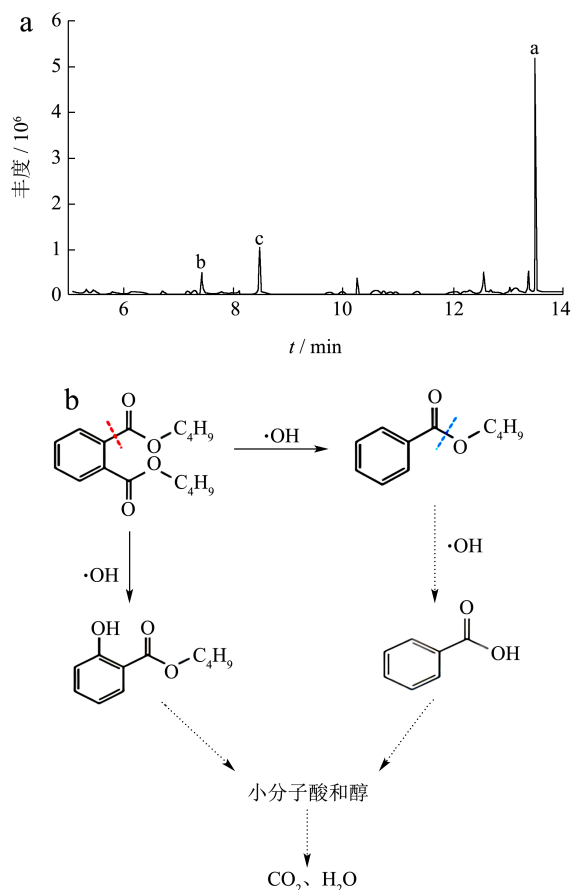


图 5 总离子图谱及 $g-C_3N_4/Bi_4O_5I$ 降解途径 (a) 总离子图谱 (b) 降解途径

Fig.5 Total ion mapping and $g-C_3N_4/Bi_4O_5I$ degradation pathway (a) Total ion mapping (b) Degradation pathway

李杉杉^[93]利用 UV/NaClO 法对 DBP 进行降解, 并对中产物毒性进行分析, 图 6a 为降解途径推测, 主要是自由基攻击和 UV 直接光解。当 NaClO 作为催化剂降解 DBP 时, DBP 的中间体会跟 $Cl\cdot$ 发生反应。其中的自由基会对 DBP 活性位点进行攻击, 首先生成邻苯二甲酸单丁酯, 后续经过水解、氯取代、羟基取代反应, 生成小分子羧酸等, 最后矿化成无毒物质。对于紫外线直接对 DBP 进行降解, 中酯链 C-C 键会切割进而生成脱去一个甲基、一个丙基的

邻苯二甲酸甲丙酯, 脱去两个丙基的邻苯二甲酸二甲酯。如图 6b、6c 为 DBP 对水生生物的急性毒性和慢性毒性, 降解产物的毒性相比于 DBP 来说均有一定程度的降低, 一部分中产物更是达到完全无害, 其生态毒性相比 DBP 降低了 270 832 倍。有些中产物的毒性依然很高, 随着反应逐步降解, 产物浓度减少, 毒性也随之减小, 但是在一定的时间阶段内, 它们的存在依旧有毒有害的。其 DBP 降解过程符合伪一级动力学模型, 降解方法的速率常数 $UV/NaClO (0.384 \text{ min}^{-1}) > UV (0.096 \text{ min}^{-1}) > NaClO (0.034 \text{ min}^{-1})$, 同样为联用方法降解效率最高。

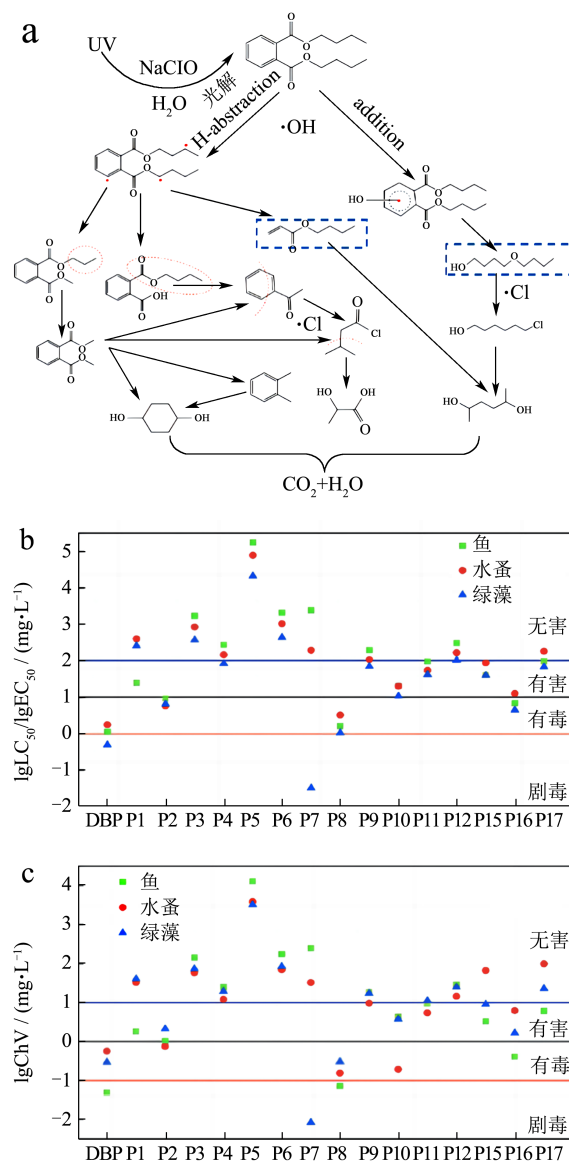


图 6 UV/NaClO 降解途径及中产物毒性

Fig.6 UV/NaClO degradation pathway and meso-product toxicity

注: (a) 降解途径, (b) 急性毒性, (c) 慢急性毒性。

5.3 声化学氧化

DBP 的脂肪链和芳香环更容易被攻击, 由于芳香环中大共轭键的强热稳定性, 热解主要发生在苯环连接的脂肪侧链上^[94]。使用超声波催化氧化法时, DBP 通过亲电取代反应、羟基化和开环降解^[80], $\cdot\text{OH}$ 攻击芳环, 形成两种羟基化的中间异构体 (B_1 、 B_2), 继续与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 氧化失去丁氧基形成新中间体 (B_6 、 B_7), 进一步还原形成苯甲酸 (B_{13}), 苯甲酸羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 和羧基被 $\cdot\text{OH}$ 攻击形成苯甲醛 (B_{12}), B_4 为邻苯二甲酸氢丁酯, 由 DBP 的烷氧键裂解生成, 苯醌 (B_{11}) 通过苯甲酸进一步脱羧得到, 并通过开环反应进一步氧化生成一系列脂肪酸, 如琥珀酸、甲酸和乙酸, 最终 DBP 转化成 CO_2 和 H_2O , 达到降解目的, 详细信息如图 7 所示。目前关于声化学降解 DBP 的动力学没有过多的详细说明, 但声化学降解其他有机污染物的降解动力学均符合一级反应、合理猜测同之前臭氧氧化、光学氧化相同符合一级反应动力学模型^[18]。

5.4 过硫酸盐氧化

Zhang 等^[95]以纳米碳球为模板制备了具有三维结构的海胆状 CoO-CuO 催化剂催化过硫酸钠降解 DBP, 其降解机理如图 8a。经过改性的催化剂具有较大的比表面积, 为催化反应提供了大量的活性位点, 大大提高了催化效率, 在介质中 Co 和 Cu 会

促使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 HSO_5^- 转变为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 进一步生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 攻击 DBP 的链状结构。降解途径推测如图 8b, 检测到的中产物有一些开链化合物, 如丁烷、苯酚和甲酸丁酯。推测 DBP 会分解成邻苯二甲酸氢丁酯和苯甲酸丁酯, 苯甲酸丁酯在 $\cdot\text{OH}$ 的作用下发生加成反应, 生成 2-羟基苯甲酸丁酯, 酯链在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的作用下继续发生裂解和氢化加成反应生成苯酚等物质, 最终苯环被打开并完全分解成 CO_2 和 H_2O 。

Sun 等^[96]利用 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解 DBP, 根据中产物对鱼类和水蚤的半数致死浓度 (Median Lethal Dose, LC_{50}) 以及对绿色藻类的半数有效浓度 (Median Effective Concentration, EC_{50}) 预测其急性毒性, 如图 9a 所示。发现 DBP 对鱼类和水蚤具有毒性, 对绿色藻类的急性生态风险要高得多。 $\cdot\text{OH}$ 加成中间体的急性慢性毒性通过初始添加略有下降, 但它们仍然对水生生物构成威胁, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加成中间体基本上是无毒的。而在 O_2 、 NO 、 NO_2 、 HOO 和 HNO_2 存在下, 后续反应产生的大部分中间产物和最终产物对鱼类、水蚤和绿色藻类具有一定的生态风险, 低于 DBP。且在有些中产物物种有 16.67% 是有毒的, 后续中间体的生态风险不能完全消除。其中 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解 DBP 速率常数分别为 $1.93 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.36 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 根据实验结果符合二级动力学模型^[89]。

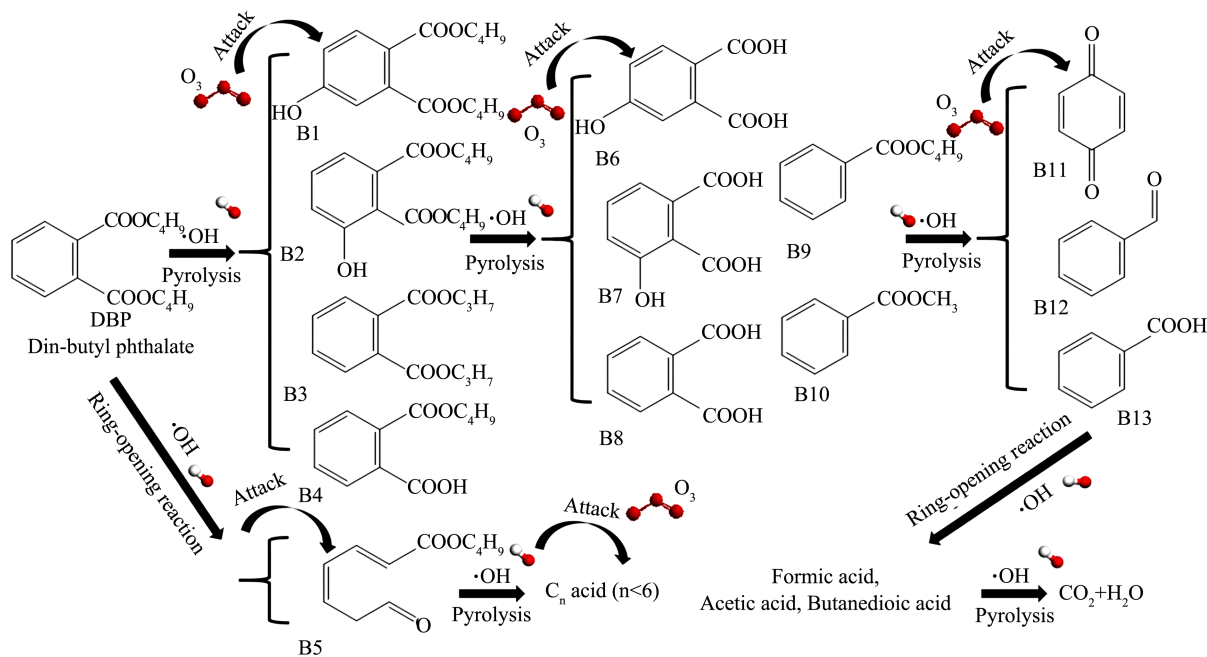


图 7 超声波降解法降解 DBP 的降解途径推测

Fig.7 Prediction of the degradation pathway of DBP by ultrasonic degradation

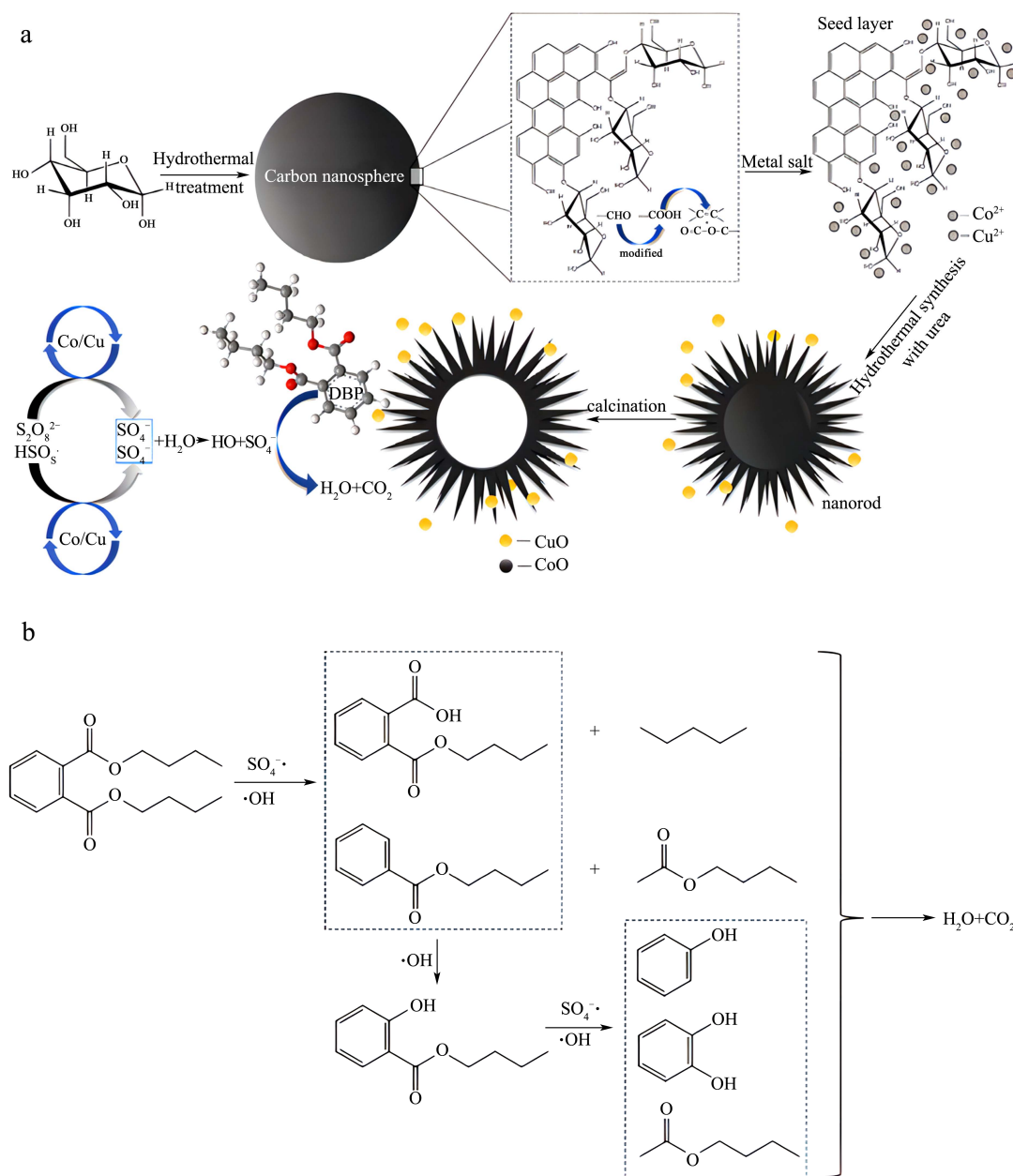


图 8 CoO-CuOP 降解途径推测

Fig.8 CoO-CuOP degradation pathway speculation

注: (a) 机理图, (b) 降解途径推测。

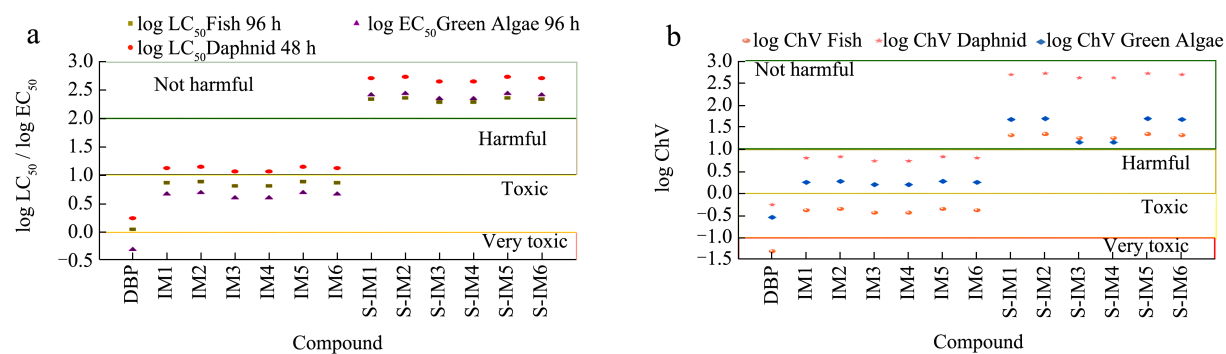


图 9 过硫酸盐降解中产物毒性

Fig.9 Peroxynitrite degradation mesoproduct toxicity

注: (a) 急性毒性, (b) 慢性毒性。

6 不同AOPs技术的优缺点比较

由于研究条件和工艺参数的不同，臭氧氧化、光化学氧化、声化学氧化、过硫酸盐氧化方法对 DBP 的降解效果也有多不同。表 2 汇总了相关的研究结果，虽然单一处理组的降解率能达到 3.4%~66.01%，采用单一体系对介质中的 DBP 降解往往不能达到国家规定的标准，多种催化方法共同组合的体系不仅可以降低各种参数的用量，且降解率较高，更符合工业化的预期。

如果单从 DBP 降解效率来看，在不同方法的联用中，降解率大小顺序为 NiFe₂O₄/O₃ > UV/H₂O₂ > O₃/ZnO/AC > US/O₃ > UV/PS > GO/CoFeO₄/PMS > UV/TiO₂/O₃ > g-C₃N₄/Bi₄O₅I/ 可见光 MIL-88A@MIP/PS > NiFe₂O₄/O₃ 降解率接近 100%，O₃/ZnO/AC 虽然在时间和效果上不如 NiFe₂O₄ 法，但一次处理量远大于其他方法，非常适合应工厂化

处理 DBP 污染的食品，但催化臭氧氧化成本较高，对不同物质的氧化具有选择性，在短时间小剂量下不能完全矿化 DBP 使其生成 CO₂ 和 H₂O，具有很大局限性。UV/H₂O₂ 的降解率同样很高，但处理过程中会产生芳香族有机物，这也是需要克服的问题。从时间上考虑，US/O₃ 的声化学催化氧化可在最短时间内强化处理效果，提高臭氧利用率，减少臭氧投加量，能够更好在实际中应用如处理饮用水污染等，但在实际降解 DBP 工业应用中，处理需要更大的超声波功率，而对于超声波换能器的需求及设备选型在现阶段也是一个难点。GO/CoFeO₄/PM、MIL-88A@MIP/PS 利用催化剂催化产生 SO₄⁻，相比其他高级氧化技术降解率排名不高，由于使用硫酸盐的问题降解过程中会存在副产物硫酸盐沉淀问题，而硫酸钠沉淀是否会与饮用水或食品中的物质发生反应，从而导致生成其他物质或者营养的损失，催化剂和硫酸盐的成本，这些对于工厂实际应用都需要进一步克服。

表 2 不同高级氧化技术的降解条件及降解率

Table 2 Degradation conditions and degradation rates of catalytic oxidation with different advanced oxidation techniques					
氧化方法	组合	条件	时间/min	降解率/%	参考文献
臭氧氧化	NiFe ₂ O ₄ /O ₃	DBP: 0.5 mg/L, T: 25 ℃, pH 值 7.7, O ₃ : 5 mg/L, NiFe ₂ O ₄ : 0.01 g/L, V: 1 L	60	≈ 100	[60]
	O ₃			66.01	
	O ₃ /ZnO	DBP: 3.15 mg/kg, T: 25 ℃ pH 值 6.8, O ₃ : 15 mg/L, V: 60 L	120	81.10	[61]
	O ₃ /ZnO/AC			96.55	
光化学氧化	UV	DBP: 20 mg/L, H ₂ O ₂ : 10 mmol/L, V: 0.02 L, UV: 30 W	60	34	[70]
	UV/H ₂ O ₂			97	
	g-C ₃ N ₄ /Bi ₄ O ₅ I/ 可见光	DBP: 2 mg/L, g-C ₃ N ₄ /Bi ₄ O ₅ I: 0.6 g/L, 可见光: 500 W	300	68.7	[71]
	UV/TiO ₂	DBP: 15 mg/L, pH: 4, O ₃ : 50 mg/L, V: 0.5 L, UV: 15 W	30	73	[72]
声化学氧化	UV/TiO ₂ /O ₃			85	
	O ₃	DBP: 5 mg/kg, T: 20 ℃, O ₃ : 12.58 mg/L, V: 6 L	16	58.28	[81]
	US/O ₃			95.56	
	UV/PS	DBP: 2.784 mg/L, H ₂ S ₂ O ₃ : 0.2 mmol/L, V: 0.1 L, UV: 75 W	60	90.6	[88]
过硫酸盐氧化	PS			3.4	
	MIL-88A@MIP	DBP: 50.13 mg/L, H ₂ S ₂ O ₃ : 360 mmol/L, V: 0.1 L, MIL-88A@MIP: 适量	480	33.5	[89]
	MIL-88A@MIP/PS			80.4	
	CoFeO ₄ /PMS	DBP: 1.11 mg/L, H ₂ SO ₅ : 0.02 mmol/L, V: 0.5 L, CoFeO ₄ : 0.5 g, GO/CoFeO ₄ : 0.5 g	30	49	[90]
	GO/CoFeO ₄ /PMS			89	

7 结语与展望

AOPs 与微生物、物理吸附技术在讲解方面相对比,在氧化能力、氧化选择性、反应速度快和反应彻底等方面具有优势,它操作便捷,在较短时间内便可达到理想的效果,已成为研究热点,但就目前情况来看,臭氧氧化、光化学氧化、声化学氧化法、过硫酸盐氧化法在成本和技术方面还有缺点,一定程度上限制了其在食品、饮用水等应用。关于 AOPs 降解 DBP 应该注意以下几个方面:

1) 目前对于 DBP 的研究主要停留在处理工业废水中,在水处理中的技术已经逐步成熟,而食品中 DBP 的降解应用较少,虽然降解水中 DBP 机理已经明朗,但食品中降解机理还不明确, DBP 降解对食品复杂的营养物质和结构的研究 DBP 降解,对在食品中的降解机理还需深入研究。

2) 单一体系的 AOPs 工艺造价成本过高,需同时结合其它处理技术来解决单一 AOPs 技术带来的不足,需要根据实际降解需求及处理物质来判断哪种高级氧化技术更合适应用。

3) 对于降解中产物毒性的问题,现阶段不同 AOPs 的中产物毒性的分析不完善,还需要继续讨论在食品及饮用水中降解中产物的问题,以实际解决 DBP 污染问题。

本文综述了 DBP 毒性危害、国内 DBP 检测方法、水和食品中的污染情况、高级氧化技术降解 DBP 的研究进展,为 AOPs 降解 DBP 提供参考。随着科技的进步,希望 AOPs 降解 DBP 技术能在食品、饮用水厂中得到更广泛应用,相信在未来, DBP 等有机危害物的污染问题无论是在哪个行业领域都能得到更完美的解决,使生态环境更加安全。

参考文献

- [1] DAIEM A M M, RIVERA U J, OCAMPO P R, et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies-A review [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 109: 164-178.
- [2] OKORO H K, ABDULMOIEED M, IWUOZOR K O, et al. Ecological risk assessment and phthalate ester concentrations in sediment samples from ilorin metropolis, north central Nigeria [J]. Regional Studies in Marine Science, 2024, 72: 103444.
- [3] 鲁凤兰.无毒增塑剂的生产与应用[J].精细石油化工进展,2006,9:40-45.
- [4] WANG J, TIAN Y, WEI J, et al. Impacts of dibutyl phthalate on biological municipal wastewater treatment in a pilot-scale A_2/O -MBR system [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136559.
- [5] WANG C, YAO X, LI X, et al. Effects of dibutyl phthalate on microbial community and the carbon cycle in salinized soil [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 404: 136928.
- [6] ZUIN V G, KUMMERER K. Chemistry and materials science for a sustainable circular polymeric economy [J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(2): 76-78.
- [7] 周姝萌.从塑料食品安全新标准角度谈塑料中的:“塑化剂”问题[J].化学工程师,2017,31(9):44-46.
- [8] 魏凡.塑化剂风波致“酒鬼酒”元气大伤:公司逐年亏损[J].食品界,2015,3:36-38.
- [9] 冯竹青,曹鑫,陈辉伦.磁性活性炭的制备及其对邻苯二甲酸二丁酯的吸附[J].安庆师范大学学报(自然科学版),2023,29(1):9-15,36.
- [10] 刘辉,方战强,陈晓蕾,等.活性炭吸附去除水中邻苯二甲酸二丁酯的动力学研究[J].净水技术,2008,2:23-26.
- [11] DEVI T, SALEH N M, KAMARUDIN N H N, et al. Efficient adsorption of organic pollutants phthalates and bisphenol A (BPA) utilizing magnetite functionalized covalent organic frameworks (MCOFs): A promising future material for industrial applications [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023, 268: 115706.
- [12] SUN R, WANG L, JIAO Y, et al. Metabolic process of dinbutyl phthalate (DBP) by enterobacter sp. DNB-S₂, isolated from mollisol region in China [J]. Environmental Pollution, 2019, 255: 113344.
- [13] ZHU T K, DU P P, ZENG L J, et al. Variation in metabolism and degradation of dinbutyl phthalate (DBP) by high and low DBP accumulating cultivars of rice (*Oryza sativa* L) and crude enzyme extracts [J]. Science of the Total Environment, 2019, 668: 1117-1127.
- [14] XU Y, LIU X, ZHAO J, et al. An efficient phthalate ester degrading bacillus subtilis: Degradation kinetics, metabolic pathway, and catalytic mechanism of the key enzyme [J]. Environmental Pollution, 2021, 273: 116461.
- [15] 孙瑞雪.*Enterobacter* sp.DNB-S₂对邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的降解及镉抗性机理研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2020.
- [16] LI J, ZHANG Z, XIANG Y, et al. Role of UV based advanced oxidation processes on NOM alteration and DBP formation in drinking water treatment: A state-of-the-art review [J]. Chemosphere, 2023, 311: 136870.
- [17] ESSAIED K A, BROWN L V, VON G U. Reactions of amines with ozone and chlorine: Two novel oxidative methods to evaluate the N-DBP formation potential from dissolved organic nitrogen [J]. Water Research, 2022, 209: 117864.

- [18] LIU K, LI N, DING J, et al. One step synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ scheme heterostructure with enhanced photoactivity towards dibutyl phthalate degradation under visible light [J]. *Chemosphere*, 2023, 324: 138357.
- [19] 唐志强,张全党,郑瑛玮,等.臭氧微纳米气泡-高级氧化耦合工艺深度处理工业废水[J].*水处理技术*,2024,50(5):130-135.
- [20] NAVEEN K V, SATHIYASEELAN A, CHOI H B, et al. Biodegradation of dibutyl phthalate in liquid fermentation by endophytic penicillium species and the toxicity evaluation of the by product [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 890: 164403.
- [21] GE D, HUANG S, CHENG J, et al. A new environment-friendly polyferric sulfate catalyzed ozonation process for sludge conditioning to achieve deep dewatering and simultaneous detoxification [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 359: 132049.
- [22] RIBEIRO A R L, HERMOSILLA D, MUESES M A, et al. Advanced oxidation technologies for water/wastewater treatment: Advances, gaps and challenges [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 10: 100272.
- [23] HU C, XIONG C, LIN Y L, et al. Degradation of 2-phenylbenzimidazole 5-sulfonic acid by UV/chlorine advanced oxidation technology: Kinetic model, degradation byproducts and reaction pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128574.
- [24] SUGENG E J, SYMEONIDES C, OHELY M, et al. Predictors with regard to ingestion, inhalation and dermal absorption of estimated phthalate daily intakes in pregnant women: The Barwon infant study [J]. *Environment International*, 2020, 139: 105700.
- [25] VIMAILUMAR K, ZHU H, KANNAN K. Widespread occurrence of phthalate and non phthalate plasticizers in single-use facemasks collected in the United States [J]. *Environment International*, 2022, 158: 106967.
- [26] 李燕,马宁,陈烨楠,等.邻苯二甲酸二丁酯诱导过敏性哮喘小鼠的脂质过氧化改变[J].*环境与职业医学*,2023, 40(2):209-215.
- [27] 李冬琴,陈静,聂雪,等.邻苯二甲酸二丁酯和苯并(a)芘染毒对大鼠T淋巴细胞亚群比例及Foxp3表达水平的影响[J].*社区医学杂志*,2023,21(9):448-455.
- [28] 张依,范金旭,李秋雨,等.食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的毒性危害及检测方法的研究进展[J].*食品安全导刊*, 2022,26:190-192.
- [29] PARK S H, GYE M C. Dibutyl phthalate disrupts glycogen synthase kinase 3α essential for sperm motility [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 271: 115977.
- [30] 闫凤梅,李玲,郝羽,等.邻苯二甲酸单丁酯通过Caspase-3/GSDME通路诱导睾丸间质细胞焦亡[J].*宁夏医科大学学报*,2024, 46(1):15-20.
- [31] 徐红花,宸雪涛,方选,等.邻苯二甲酸二丁酯毒性试验研究[J].*云南师范大学学报(自然科学版)*,2022,42(3):47-52.
- [32] ANKAN D M, AJAY G, MANOJ G, et al. Urinary concentration of endocrine disrupting phthalates and breast cancer risk in Indian women: A case control study with a focus on mutations in phthalate responsive genes [J]. *Cancer Epidemiology*, 2022, 79: 102188.
- [33] CARRAN M, SHAW I C. New Zealand Malayan war veterans' exposure to dibutylphthalate is associated with an increased incidence of cryptorchidism, hypospadias and breast cancer in their children [J]. *The New Zealand Medical Journal*, 2012, 125(1358): 52-63.
- [34] XIAO T F, DING F Z, TING T H, et al. Insight into the health risk implicated in mitochondrial toxicity of dibutyl phthalate exposure on zebrafish (*Danio rerio*) cells [J]. *Chemosphere*, 2023, 326: 138510.
- [35] GB 5749-2022,生活饮用水卫生标准[S].
- [36] GB 5009-271-2017,食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
- [37] 戴高鹏,隗浚羽,孙云飞,等.分子印迹聚吡咯/二氧化钛纳米管阵列选择性光电化学检测邻苯二甲酸二丁酯[J].*分析化学*,2023,51(9):1463-1472.
- [38] YANG Y, WEI H, WANG X, et al. MOF/COF heterostructure hybrid composite-based molecularly imprinted photoelectrochemical sensing platform for determination of dibutyl phthalate: a further expansion for MOF/COF application [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2023, 223: 115017.
- [39] YU L, SHEN Y, GAO P, et al. A novel molecularly imprinted photoelectrochemical aptasensor based on dual recognition mechanism for ultratrace detection of plasticizer dibutyl phthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144925.
- [40] 衣子明,胡蓉,伍先绍,等.气相色谱-三重串联四级杆串联质谱法快速测定花生油中16种邻苯二甲酸酯[J].*中国粮油学报*,2024,39(6):177-182.
- [41] SHU J, TANG D. Recent advances in photoelectrochemical sensing: from engineered photoactive materials to sensing devices and detection modes [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 92(1): 363-377.
- [42] ZHANG P, SHEN Q, WANG J, et al. Intrareticular charge transfer triggered self electrochemiluminescence of zirconium based metal organic framework nanoparticles for potential resolved multiplex immunoassays with isolated coreactants [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(26): 10096-10104.
- [43] SHEN Y Z, GUAN J, MA C, et al. Competitive displacement triggering DBP photoelectrochemical aptasensor via cetyltrimethyl ammonium bromide bridging aptamer and perovskite [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(3): 1742-1751.

- [44] YANG J, ZENG H, CHAI Y, et al. Ultrasensitive photoelectrochemical biosensor amplified by target induced assembly of cruciform DNA nanostructure for the detection of dibutyl phthalate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1262: 341242.
- [45] VASSEGHIAN Y, ALIMOHAMADI M, DRAGOI E N, et al. A global meta-analysis of phthalate esters in drinking water sources and associated health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 903(10): 166846.
- [46] 周丽丽,葛建,胡润顺,等.城市水环境中邻苯二甲酸二丁酯含量测定与分析[J].*中国科技信息*,2008,22:35-36.
- [47] 朱冰清,胡冠九,纪轩禹,等.江苏省自来水中邻苯二甲酸酯的污染特征及风险评估[J].*环境化学*,2023,42(8):2586-2593.
- [48] WANG D, JIANG S Y, FAN C, et al. Occurrence and correlation of microplastics and dibutyl phthalate in rivers from Pearl River Delta, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 197: 115759.
- [49] 孟旭,韩迁,赖承钺,等.成都市府河流域邻苯二甲酸酯分布特征及生态风险评价[J].*四川环境*,2024,43(1):68-76.
- [50] 王彝白纳,蒋定国,杨大进,等.中国居民邻苯二甲酸二丁酯膳食摄入水平及其风险评估[J].*中国食品卫生杂志*,2016,28(6):800-804.
- [51] 覃洁.白酒小作坊产品质量问题与安全隐患的调查分析及对策研究[D].南宁:广西大学,2022.
- [52] 李雪敏.食品塑料包装中邻苯二甲酸酯类增塑剂检测方法和迁移研究[D].重庆:重庆大学,2017.
- [53] OLIVIER S S, PIERRE N, LEGRAND G N N, et al. Migration study of phthalates from non food plastic containers used in food preservation [J]. *Heliyon*, 2023, 9(9): e20002.
- [54] 张家余,张逸飞,薛楚玲,等.花椒油中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染现状及分析[J].*中国油脂*,2025,50(1):66-71.
- [55] 于丽,张培龙,侯甲才,等.臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素[J].*环境科学*,2013,34(6):2210-2217.
- [56] SERT D, MERCAN E, KARA Ü. Butter production from ozone-treated cream: Effects on characteristics of physicochemical, microbiological, thermal and oxidative stability [J]. *LWT*, 2020, 131: 109722.
- [57] 李明慧,田敏慧,阎登科,等.臭氧基高级氧化法深度处理餐厨沼液的研究[J].*现代化工*,2024,44(4):197-203.
- [58] WEN G, MA J, LIU Z Q, et al. Ozonation kinetics for the degradation of phthalate esters in water and the reduction of toxicity in the process of O_3/H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 371-377.
- [59] REKHATE C V, SRIVASTAVA J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater A review [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 3: 100031.
- [60] 吴天翔,张翼飞,林原,等.CNT-Fe/Zn催化剂的制备及其在宽pH范围催化臭氧氧化降解邻苯二甲酸二丁酯[J/OL].*中国环境科学*,1-12[2024-04-15].
- [61] REN Y, DONG Q, FENG J, et al. Magnetic porous ferrosphenel $NiFe_2O_4$: a novel ozonation catalyst with strong catalytic property for degradation of dinbutyl phthalate and convenient separation from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 382(1): 90-96.
- [62] ZHANG J, LIU L, SHI H, et al. Decomposition of dibutyl phthalate in goat whey solution by different catalytic ozonation treatments: Performance and efficiency [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101165.
- [63] ALI Y A E H, AZZOUZ A, AHROUCH M, et al. Molecular imprinting technology for next generation water treatment via photocatalysis and selective pollutant adsorption [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112768.
- [64] STANDO K, ZOGORNIK P, KOPIEC M, et al. Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar light driven heterogeneous photocatalysis proposed drug transformation pathways [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 453: 115651.
- [65] KASHYAP T, JAISWAL M K, CHOUDHURY B. Weak plasmonic photocatalysis in unsupported colloidal gold nanorods [J]. *Next Materials*, 2024, 4: 100213.
- [66] 李俊生,李嘉慧,车春波,等.光催化氧化技术处理废水中抗生素的研究进展[J].*水处理技术*,2024,50(2):14-19,25.
- [67] 梁大鹏,聂林春,方媛萍,等.水体中邻苯二甲酸酯的光催化降解[J].*吉林大学学报(理学版)*,2020,58(2):434-440.
- [68] SUN T, JIN Z, DENG B, et al. Visible light driven photo fenton oxidation enhanced by *Fe/Bi-nanocrystal* phase transformation as a universal way for various organic pollutants mineralization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148732.
- [69] PANG X, SKILLEN N, GUNARATNE N, et al. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123461.
- [70] 陈德强,吴振斌,成水平,等. UV/ H_2O_2 体系光降解邻苯二甲酸二丁酯研究[J].*环境科学研究*,2005,6:52-54.
- [71] 雷源,刘桂随,朱爱雪,等.可见光催化降解水中邻苯二甲酸二丁酯[J].*河北大学学报(自然科学版)*,2022,42(5):474-482.
- [72] KANECO S, KATSUMATA H, SUZUKI T, et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution-kinetics, mineralization and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 125(1): 59-66.
- [73] LI L, ZHU W, CHEN L, et al. Photocatalytic ozonation of dibutyl phthalate over TiO_2 film [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 175(2-3): 172-177.
- [74] 柯灵非,黄修玮.高级催化氧化技术在水处理中的研究进

- 展[J].能源环境保护,2020,34(4):17-21.
- [75] LI Y, ZHU J, HU J, et al. Catalytic ozonation for effective degradation of aniline by sulfur-doped copper nickel bimetallic oxide in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104953.
- [76] WU X, LIN Q, BELWAL T, et al. Effect of advanced/ hybrid oxidation process involving ultrasonication and ultraviolet radiation (sonophotolysis) on anthocyanin stability: Degradation Kinetics and Mechanism [J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131083.
- [77] ASSAD T, JABEEN A, ROY S, et al. Recent developments in ultrasonication assisted osmotic dehydration of food materials: A review [J]. Food and Humanity, 2024, 2: 100195.
- [78] ZHU P, SIMON I, KOKALARI I, et al. Miniaturized therapeutic systems for ultrasound-modulated drug delivery to the central and peripheral nervous system [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2024, 208: 115275.
- [79] ZIA S, CARLSON J E, AKERFELDT P. Prediction of manufacturing parameters of additively manufactured 316 L steel samples using ultrasound fingerprinting [J]. Ultrasonics, 2024, 137: 107196.
- [80] DAS N, PRAHARAJ M K, Panda S. Exploring ultrasonic wave transmission in liquids and liquid mixtures: A comprehensive overview [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 403(1): 124841.
- [81] TAO P, YANG C, WANG H, et al. Synergistic effects of ultrasonic assisted ozonation on the formation of hydrogen peroxide [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(1): 104905.
- [82] ZHANG H, WANG B, TANG P, et al. Degradation of dibutyl phthalate by ozonation in the ultrasonic cavitation rotational flow interaction coupled field: performance and mechanism [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(9): 23225-23236.
- [83] LI C, MA Y, SHEN X, et al. Ultrasonic assisted supercritical fluid separation removing plasticizers from ganoderma lucidum spores' oil [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 100: 106622.
- [84] AVETTA P, PENSATO A, MINELLA M, et al. Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous Photo fenton like conditions [J]. Environ. Sci. Technol, 2014, 49(2): 1043-1050.
- [85] GHANBARI F, MORADI M, GOHARI F. Degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, 9: 22-28.
- [86] XIAO S, ZHANG L, ZHOU L, et al. The long term effect of Fe_3O_4 in activating persulfate to degrade refractory organic contaminants for groundwater remediation [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482(15): 148801.
- [87] LIU F, HU N, WANG A, et al. Structure dependent degradation of phthalate esters with persulfate oxidation activated by thermal in soil [J]. Environmental Research, 2024, 253: 119167.
- [88] LI Y, ZHANG C, ZHAO G, et al. A critical review on antibiotics removal by persulfate based oxidation: Activation methods, catalysts, oxidative species, and degradation routes [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 187: 622-643.
- [89] WANG Z, SHAO Y, GAO N, et al. Degradation kinetic of Dibutyl phthalate (DBP) by sulfate radical- and hydroxyl radical-based advanced oxidation process in UV/persulfate system [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 195: 92-100.
- [90] 王九妹,关泽宇,万金泉,等. MIL-88A@MIP催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯[J].环境科学,2017, 38(12):5124-5131.
- [91] 赵莹,任月明,张慧玉,等.GO/CoFe₂O₄催化过硫酸盐降解邻苯二甲酸二丁酯效能[J].哈尔滨工业大学学报,2017, 49(8):31-36.
- [92] TAK H, CHUNG Y, KIM G Y, et al. Catalytic ozonation with vanadium oxide-doped TiO₂ nanoparticles for the removal of *Di-2-ethylhexyl phthalate* [J]. Chemosphere, 2022, 306: 135646.
- [93] 李杉杉.UV/NaClO去除水中邻苯二甲酸二丁酯的动力学及其机制研究[D].邯郸:河北工程大学,2022.
- [94] 王强,孙万赋,唐军,等.裂解气相色谱-质谱法研究增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的热降解[J].质谱学报,2008,3:167-171.
- [95] ZHANG X, LIN Q, LUO H, et al. Activation of persulfate with 3D urchin like CoO-CuO microparticles for DBP degradation: A catalytic mechanism study [J]. Science of the Total Environment, 2019, 655: 614-621.
- [96] SUN J, WEI B, MEI Q, et al. Theoretical investigation on the degradation of dibutyl phthalate initiated by OH and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ in aqueous solution: Mechanism, kinetics and ecotoxicity assessment [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122791.