

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.04.002

# DBD 等离子体降解水中邻苯二甲酸二乙酯研究

许祥龙<sup>1</sup>, 胡淑恒<sup>1</sup>, 程 诚<sup>2</sup>, 韩 伟<sup>3</sup>, 张文科<sup>1</sup>, 何婉霞<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 中国科学院合肥物质科学研究院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031; 3. 中国科学院合肥物质科学研究院 健康与医学技术研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘 要:**邻苯二甲酸酯在水环境中具有难降解和较高毒性的特点,普通污水厂的处理难以达到理想的效果。介质阻挡放电(dielectric barrier discharge,DBD)因其高效且简易被广泛应用于水体污染物的降解处理,文章通过 DBD 等离子体来揭示邻苯二甲酸二乙酯(DEP)的降解机制,分析 DBD 等离子系统中功率、DEP 初始质量浓度和载气种类对 DEP 降解效果的影响,深入研究 5 种活性物质在降解过程中的作用,通过超高效液相色谱-质谱分析 DEP 的降解路径和毒性。结果表明:增强功率或调低初始质量浓度均可以提升等离子体对 DEP 的降解率,氧气氛围下,DEP 降解率最高达到 97.6%;反应中溶液温度升高和 pH 值降低导致水中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 质量浓度下降;淬灭实验表明:·OH、·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 对 DEP 的降解有重要作用;DEP 降解过程包括脱去甲基、脂基、支链以及矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O;对 6 种中间产物进行毒性分析,其中 5 种产物毒性降低。

**关键词:**邻苯二甲酸二乙酯(DEP);介质阻挡放电(DBD)等离子体;降解率;降解路径;毒性分析

**中图分类号:**X52 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2026)04-0440-08

## Study on the degradation of diethyl phthalate in water by dielectric barrier discharge plasma

XU Xianglong<sup>1</sup>, HU Shuheng<sup>1</sup>, CHENG Cheng<sup>2</sup>, HAN Wei<sup>3</sup>, ZHANG Wenke<sup>1</sup>, HE Wanxia<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Plasma Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Institute of Health and Medical Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Phthalates are challenging to degrade and highly toxic in the water environment, making it difficult for ordinary sewage treatment plants to achieve ideal results. Dielectric barrier discharge(DBD) is widely used in the degradation treatment of water pollutants due to its high efficiency and simplicity. This paper uses DBD plasma to reveal the degradation mechanism of diethyl phthalate(DEP). The effects of power, DEP initial concentration, and carrier gas type on the DEP degradation effect in the DBD plasma system were evaluated. The role of five active substances in the degradation process was explored, and the degradation pathways and toxicity of DEP were analyzed through ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry(UPLC-MS) technology. Experimental results show that increasing the power or lowering the initial concentration can increase the degradation rate of DEP by plasma. Under an oxygen atmosphere, the DEP degradation rate reaches up to 97.6%. During the reaction, the temperature of the solution increases, and the pH value decreases, resulting in a decrease in the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the water. The quenching experiment shows that ·OH, ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> play a vital role in the degradation of DEP. The DEP degradation process includes removing methyl groups, lipid groups and branched chains, and mineralization into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.

**收稿日期:**2024-03-06;**修回日期:**2024-03-19

**基金项目:**国家自然科学基金联合基金资助项目(U20A20372)

**作者简介:**许祥龙(1998—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

胡淑恒(1975—),女,安徽砀山人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:shuheng.hu@163.com;

韩 伟(1980—),男,安徽合肥人,博士,中国科学院合肥物质科学研究院研究员,博士生导师。

The toxicity analysis of six intermediate products reveals that five of them exhibit reduced toxicity.

**Key words:** diethyl phthalate(DEP); dielectric barrier discharge(DBD) plasma; degradation rate; degradation pathway; toxicity analysis

邻苯二甲酸二乙酯(DEP)作为一种典型内分泌干扰物,广泛用于增塑剂、清洁剂、化妆品和涂料的生产。DEP不与塑料聚合物中的基质共价结合,因此在塑料老化和分解过程中易渗透至环境中<sup>[1]</sup>。研究表明,DEP在环境中具有较高持久性,并对生物体具有致癌、致畸和致突变效果,对水生生态系统造成长期负面影响,严重损害人类生殖系统和内分泌系统,对人类健康和可持续发展构成重大威胁<sup>[2-3]</sup>。我国多个地区的地表水中检测到较高质量浓度的DEP<sup>[4-6]</sup>,此外在欧洲国家污水处理厂的出水中也检测到DEP残留物<sup>[7-8]</sup>。说明常规污水处理厂的生物降解起到的作用很小,甚至可能对进行生物处理的微生物产生毒性<sup>[9]</sup>。水体中的邻苯二甲酸酯类污染物的存在与危害引起了全世界的广泛关注,因此亟需开发一种先进技术来对其有效去除。

介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)等离子体技术作为一种环境友好的高级氧化技术,已逐渐在环境污染物去除领域得到广泛应用<sup>[10-12]</sup>。在等离子体装置放电过程中,会产生多种强氧化性活性物种,同时伴随产生一些物理效应(紫外线辐射、电场等)。这些活性物质与物理效应共同作用于废水中的污染物,从而实现高效地去除。其中产生的短寿命活性物种 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ <sup>[13-14]</sup>和长寿命活性物种 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 起到直接或间接降解的作用<sup>[15]</sup>。DBD作为一种常见的放电形式,因其反应条件简单、放电稳定性好、处理效率高而得到广泛应用<sup>[16-17]</sup>。本文在DBD等离子体体系中评估了DEP的去除性能、分解机理和活性物质对DEP降解的贡献程度。在不同的操作参数下评估DEP的降解效果,检测等离子体处理后水中的活性物质,通过液相色谱-飞行时间质谱仪探究DEP中间产物、分析降解路径和毒性分析。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

实验所用的DEP( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ )纯度 $\geq 99.5\%$ ,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇和乙腈(HPLC级)购于Sigma-Aldrich公司; $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{O}_3$ 试剂盒购于德国赛莱默公司。本实验使用

的所有待处理溶液均由超纯水制备。

### 1.2 DBD等离子体装置

等离子体装置和放电示意图如图1所示。DBD等离子体射流装置采用CTP-2000K交流电源(南京苏曼)为供电电源,一部分由空心石英玻璃管外(外径8 mm、内径6 mm、长度172 mm)紧紧缠绕1圈铜线作为接地电极,另一部分是由1 mm厚度石英玻璃管包裹的铜棒(直径2 mm、长度200 mm)作为高压电极,并位于外部空心石英玻璃管同心轴。

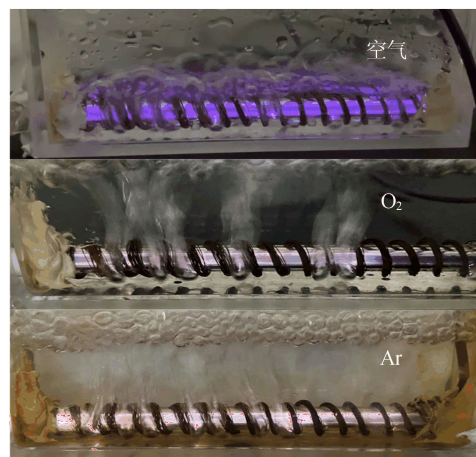
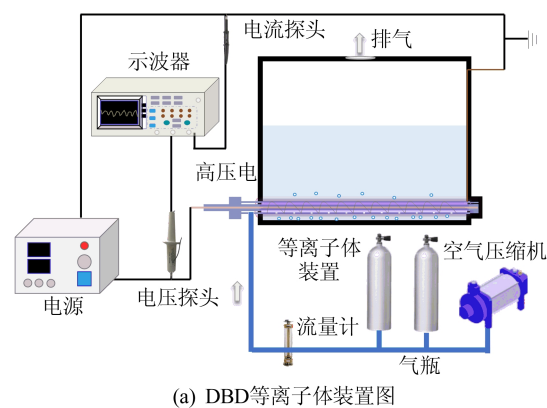


图1 等离子体装置和放电示意图

由图1b可知,空气、氧气、氩气3种工作气体由无油空压机或OTS-800气瓶(上海奥突斯)以100 L/h的流速通过2个石英玻璃管的间隙后,在高电压激发下放电产生等离子体,并由外部石英玻璃管侧面20个0.5 mm直径小孔吹入水体。电流电压探头分别连接在DBD装置与DSO-X2024A示波器之间,通过测试得到电流、电压参

数和 Lissajous 图形。

### 1.3 分析方法

使用安捷伦示波器监测记录电流、电压状态,功率计算公式为:

$$P(W) = \frac{1}{T} \int_0^T UI dt = \frac{C}{T} \int_0^T U \frac{dU}{dt} dt = fCS \quad (1)$$

其中: $P$ 为放电功率; $T$ 为放电周期; $U$ 为放电电压; $I$ 为放电电流; $f$ 为频率; $C$ 为电容; $S$ 为 Lissajous 图形积分面积。

通过 HPLC-1260 高效液相色谱仪(安捷伦)测量水样中的 DEP 质量浓度。测试前,样品溶液通过  $0.22 \mu\text{m}$  聚醚砜注射器进行过滤器过滤。流动相为乙腈和超纯水(两者体积比 7:3),流速为  $1.0 \text{ mL/min}$ ,工作温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。待测液的检测波长为  $230.0 \text{ nm}$ 、进样量为  $20 \mu\text{L}$ 。DEP 的降解效率  $\eta$  计算公式为:

$$\eta = \left(1 - \frac{\rho_t}{\rho_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中: $\rho_0$ 为 DEP 初始质量浓度; $\rho_t$ 为处理时间  $t$  时的 DEP 质量浓度。

能量利用效率用于表示在 DBD 等离子体处理过程中每单位能量消耗可以降解 DEP 量,能量利用效率计算公式为:

$$Y = \frac{\rho_0 V \eta}{Pt} \quad (3)$$

其中: $V$ 为溶液体积; $t$ 为处理时间。

使用 PhotoLab 6100 可见光分光光度计测量等离子体引发的液相长寿反应性物种  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  的质量浓度,检测试剂盒分别为 00607 和 18789<sup>[11]</sup>。分别使用  $50 \text{ mmol/L}$  的甘露醇、苯醌和组氨酸作为  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$  的淬灭剂。在等离子体处理前,将定量清除剂直接添加到含 DEP 的溶液中。

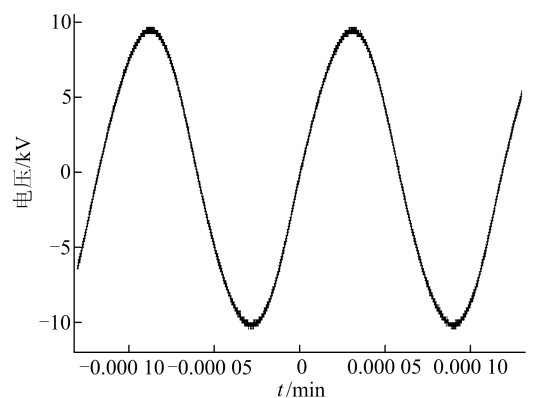
## 2 结果与讨论

### 2.1 DBD 放电特性

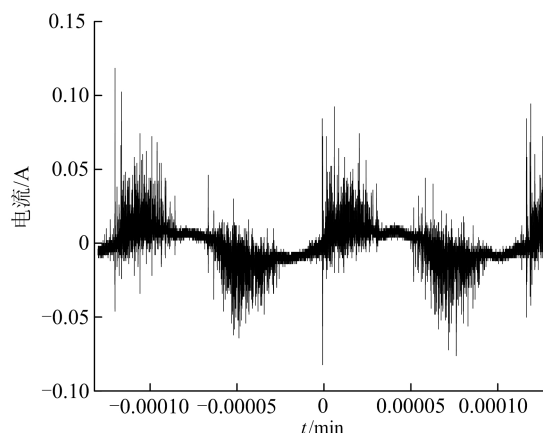
DBD 等离子降解污染物的效率与放电功率密切相关。DBD 等离子体射流典型电流、电压图和 Lissajous 图形如图 2 所示。

由图 2a、图 2b 可知,峰值电压为  $10.06 \text{ kV}$ 、峰值电流为  $0.1 \text{ A}$  时,放电电压和电流在 2.2 个周期内的变化情况。由图 2c 可知,靠示波器采样电容得到的 Lissajous 图形近似为以 A、B、C、D 为端点的平行四边形,从点 A 到点 B 或点 C 到点 D 表示等离子体电源短暂的充电过程。A 点到 D

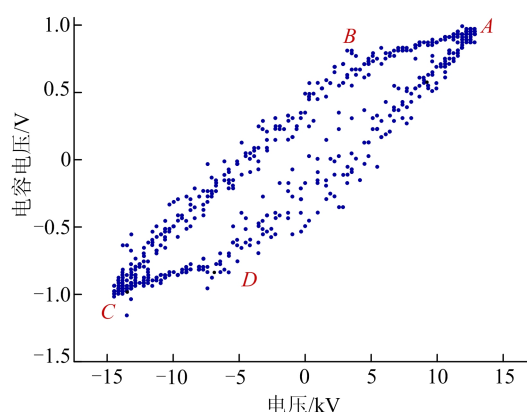
点或 C 点到 B 点表示 DBD 等离子体装置放电过程,在此过程中产生等离子体。根据 Lissajous 图形和式(1)可以计算出 1 个周期内的放电功率为  $17.6 \text{ W}$ 。本文中采用了  $6.4$ 、 $12.5$ 、 $17.6$ 、 $26.3 \text{ W}$  不同功率考察 DEP 的降解效率。



(a) DBD装置的电压波形



(b) DBD装置的电流波形



(c) DBD装置的Lissajous图形

图 2 DBD 等离子体射流典型电流、电压图和 Lissajous 图形

### 2.2 等离子体降解 DEP 的影响因素

等离子体功率可影响等离子体装置的能量输入和活性物种产量,污染物初始质量浓度和载气种类是降解过程的重要因素,本文研究不同参数

(放电功率、DEP 初始质量浓度和载气种类)对降解过程的影响。功率对降解的影响如图 3 所示。

由图 3a 可知,相同条件下功率提升降解率随之增加,当功率达到 17.6 W 后,进一步增加功率难以有效提高 DEP 降解效果。这是由于功率过大会导致输入的电能部分转化为热量,减弱了对气体的电离。文献[18-19]已证明在更高的放电电压下,更多的能量将被注入反应器,增强了 DEP 降解效率;文献[20-21]研究表明,空气鼓泡形式的等离子体装置在功率或电压过高会导致发热严重,降低降解率和能量效率。由图 3b 可知,平均能量效率  $\bar{Y}$  随功率增加先增后减,在 12.5 W 时最高,为 93.69 mg/(kW·h)。这表明输入过高能量加剧了能源消耗,不利于反应的稳定性。

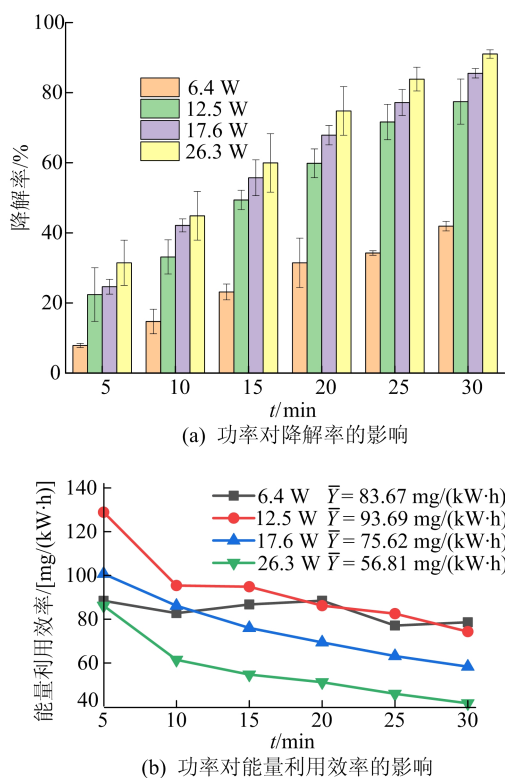


图 3 放电功率对降解的影响

DEP 初始质量浓度对降解的影响如图 4 所示。

由图 4a 可知,当 DEP 初始质量浓度分别为 30、60、90、120 mg/L 时,等离子体处理 30 min 后的降解效率分别为 96.4%、81.7%、75.2%、62.0%。说明在相同条件下,较低 DEP 质量浓度下表现出相对较高的降解效率。当 DEP 初始质量浓度为 30 mg/L 时,DEP 降解率达到 97.0%,在 60 mg/L 时可在 30 min 内将 DEP 降解 81.0%。文

献[22]研究表明,当放电功率相同时,活性物质是一个恒定量,DEP 的初始质量浓度越高,每单位质量 DEP 所接触到的反应性物质越少。

由图 4b 可知,能量利用效率变化趋势与降解率截然相反,随着初始质量浓度从 30 mg/L 增到 120 mg/L,平均能量效率从 57.11 mg/(kW·h) 升至 93.83 mg/(kW·h)。说明将初质量始浓度设置在较高水平虽然单位时间内降解效率低,但单位时间内降解 DEP 的绝对量更多。这是由于较高质量浓度的 DEP 会产生更多的中间产物来消耗活性物质,导致 DEP 降解效率的进一步降低<sup>[19,22]</sup>。

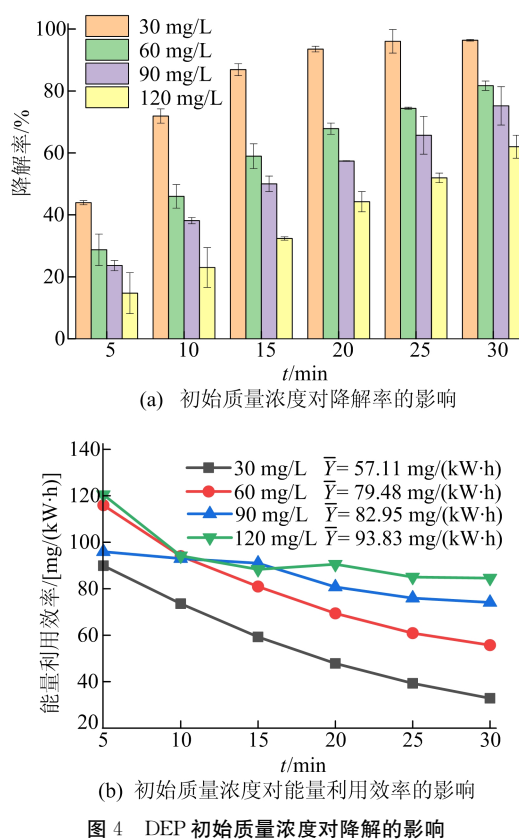
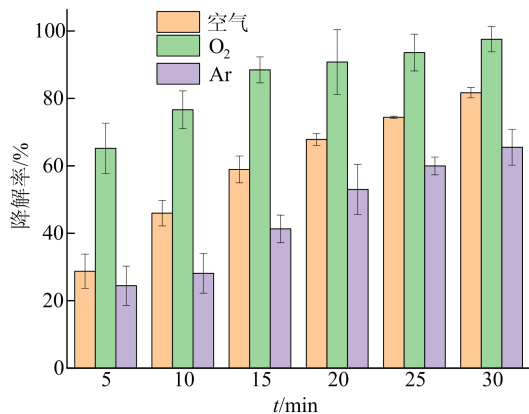


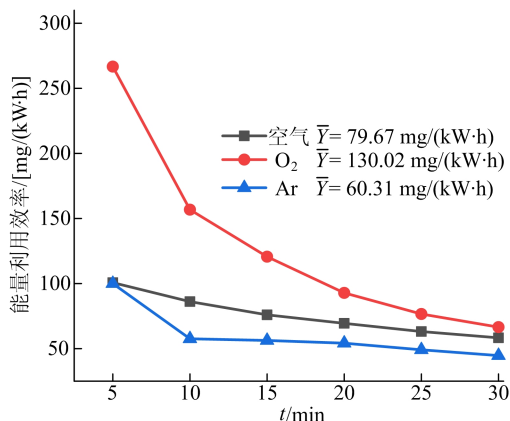
图 4 DEP 初始质量浓度对降解的影响

载气种类对降解的影响图 5 所示。由图 5 可知,相同条件下,不同载气种类对降解 DEP 的降解率和能量利用效率有显著影响。载气分别为空气、氧气、氩气时,降解效率分别为 81.7%、97.6%、65.5%,平均能量利用效率分别为 79.67、130.02、60.31 mg/(kW·h)。氧气较氩气和空气对 DEP 的降解效果更高。研究表明,氧气被电离后能产生较多超氧自由基和羟基自由基等活性氧基团<sup>[23]</sup>,这些活性物质接触待处理液后直接或间接破坏 DEP 的键位,进行脱羧、脱甲基等降解过程<sup>[24]</sup>。使用空气作为载气时,空气所含氮气更

不易电离,不易参与反应过程。氩气电离产生  $Ar^*$  遇水反应生成长寿物质  $H_2O_2$ , 相较于活性氧基团和羟基自由基氧化还原性较弱。降解效果从优到劣依次为氧气、空气、氩气。从整个降解时间来看,随着 DEP 不断被降解,质量浓度不断下降,等离子体装置产生的活性物质接触 DEP 分子的概率降低<sup>[22]</sup>,且反应后期产生的臭氧量减少,导致能量利用效率下滑。



(a) 载气种类对降解率的影响

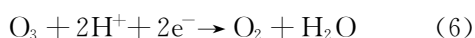
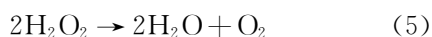


(b) 载气种类对能量利用效率的影响

图 5 载气种类对降解的影响

### 2.3 活性物种的检测与淬灭

等离子装置放电过程中,产生主要作用的长寿物质是  $H_2O_2$  和  $O_3$ 。臭氧会在等离子放电装置中产生,文献[25-27]研究均表明, $O_3$  可以直接或间接降解有机物。



$H_2O_2$  则是等离子在气液表面转化后的产物,见光易分解产生  $\cdot OH$ (式(4)),从而破坏有机物结构。由于 2 种活性物质都可以直接或间接降解 DEP,因此本文根据这 2 种长寿物质质量的

变化来佐证降解过程。

$H_2O_2$  和  $O_3$  质量浓度变化如图 6 所示。

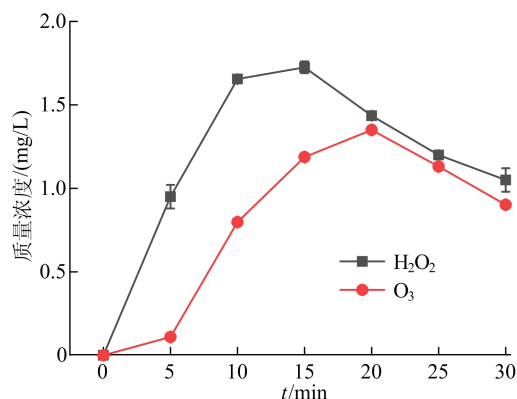


图 6  $H_2O_2$  和  $O_3$  质量浓度变化

由图 6 可知, $H_2O_2$  和  $O_3$  质量浓度在 15、20 min 达到峰值,分别为 1.19、1.73 mg/L,随后两者质量浓度缓慢下降。两者质量浓度上升代表反应装置活性物质的稳定产生和缓慢消耗,后期质量浓度下降的主要原因是:① 反应后期等离子体装置温度上升使  $H_2O_2$  更容易分解为氧气和水(式(5));② 空气中的氮气被电离产生  $N^*$ ,接触水体后形成硝酸根和亚硝酸根<sup>[28]</sup>,导致 pH 值下降,造成臭氧溶解度降低和副反应(式(6))<sup>[29]</sup>,因此表现出后期降解率下降的现象。

相关研究表明,等离子体放电过程中产生的  $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $^1O_2$  等活性氧基团在有机化合物的降解中起着重要作用<sup>[10,18,30]</sup>。本文对放电过程中产生的 3 种典型自由基分别进行淬灭处理,研究三者单独对于 DBD 等离子体降解 DEP 的贡献度,3 种短寿命活性物质的淬灭如图 7 所示。

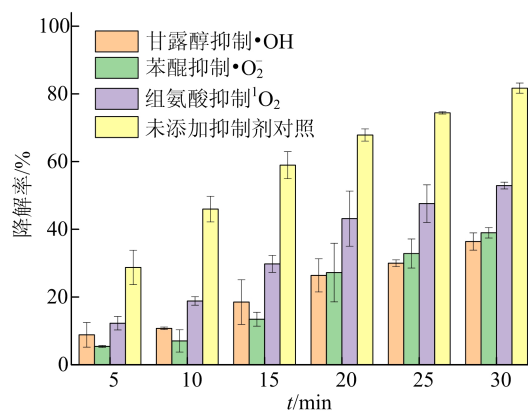


图 7 短寿命活性物质的淬灭

由图 7 可知,分别加入过量甘露醇、苯醌、组氨酸后,DEP 降解率明显下降,其中抑制  $\cdot OH$  可将

降解率从 81.7% 减至 36.4%, 抑制效果最明显。3 种自由基对 DEP 降解的贡献程度从大到小依次:  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 。3 种自由基清除剂均对降解过程产生较大影响, 而  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  作为主要活性物质在降解过程起到重要作用。

#### 2.4 可能的催化降解路径

通过 MassLynx 软件在 MS/ES+ 模式下进一步分析质谱图。通过液相色谱-飞行时间质谱仪鉴定 DEP 的主要降解产物, 见表 1 所列。为了更好地理解 DBD 等离子体对 DEP 的降解机制, 本文通过 DEP 静电势图<sup>[31]</sup>和质谱的分析表现 DEP 的降解可能涉及水解、脱羧、羟基化、脱烷基化以及碳碳单键、碳氧双键和乙氧基键的裂解。质子化 DEP 在质荷比  $m/z = 223$ 、2451 和  $t = 2.20$  min 处出现 DEP 的特征峰,  $m/z$  分别为 195.191 9、151.182 4、167.181 8, 分别表示 DEP 分子连续损失了  $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 。

表 1 DEP 的主要降解产物

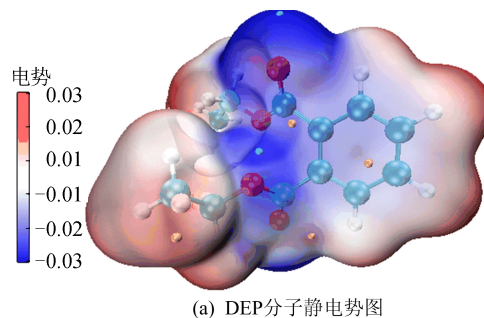
产物	化学式	$m/z$
DEP	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	223.45
M1	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	195.19
M2	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	151.18
M3	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	167.18
M4	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	167.14
M5	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	123.13
M6	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	139.13

DBD 等离子体降解 DEP 的路径如图 8 所示。由图 8a 可知, 支链上的碳氧单键和双键位于静电势低极值点(蓝点), 说明这里容易与亲电试剂  $^1\text{O}_2$  发生反应。支链上的甲基则表现出明显的静电势高极值点(黄点), 说明这里极易与亲核试剂  $\cdot\text{O}_2^-$  发生反应<sup>[32]</sup>。

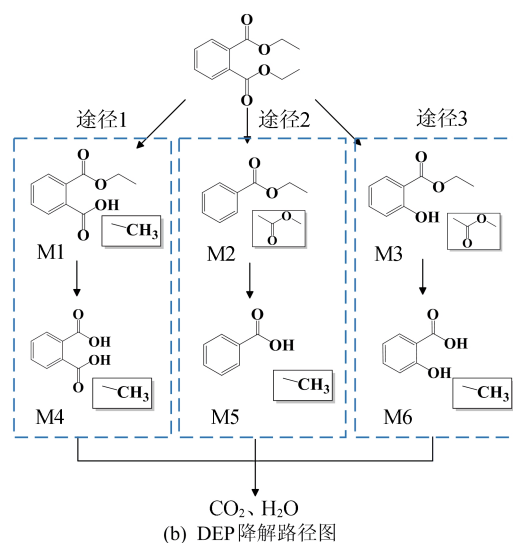
由图 8b 可知, 途径 1 描述了 DEP 这 2 条支链中的 C—O 键被氧化为 O—H 键以形成 M1。因为碳氧单键属于较弱的化学键, 容易在等离子体反应装置中发生水解以及亲核反应, 所以容易被  $\cdot\text{O}_2^-$  破坏。与 DEP 在苯环上另一条支链再脱去 1 个  $-\text{CH}_3$  形成 M4, 这种连续脱甲基的反应在文献<sup>[33]</sup>的研究中被证实。

途径 2 中, 当 DEP 脱去 C—C 键后整条支链也从苯环上脱离, 形成 M2, 然后, 途径 2 中 M2 唯一的支链再脱去 1 个  $-\text{CH}_3$ , 被氧化形成 M5。与  $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$  不同的是,  $\cdot\text{OH}$  具有无选择性破坏有机物键位的优点<sup>[30]</sup>。DEP 结构中的苯环与支

链上的 C—C 键被直接氧化与  $\cdot\text{OH}$  有紧密联系<sup>[34]</sup>。



(a) DEP 分子静电势图



(b) DEP 降解路径图

图 8 DEP 降解路径

途径 3 中, DEP 首先被氧化形成 M3, 再脱去甲基生成芳香酸 M6, 与文献<sup>[35]</sup>研究结果相似。DEP 和关键中间体在特定条件下发生一系列转化, 最终矿化成无毒性作用的小分子, 如  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此, 随着反应的继续, 检测到有毒代谢物如 M4、M5 和 M6 会被完全降解, 最终将反应体系内的毒性进一步降低, 达到净化水体的目的。

#### 2.5 毒性分析

使用等离子体降解有机污染物, 可能会产生出毒性高于原始污染物的中间产物, 因此有必要评估处理前后的毒性变化。本文首次使用 ECO-SAR 软件预测了 DEP 及其降解中间体对鱼类、水蚤和绿藻的急性毒性和慢性毒性, 3 种水生生物毒性评估如图 9 所示。

由图 9 可知, DEP 和中间产物对鱼、绿藻和水蚤都表现出毒性, 其中只有 M3 的急性毒性和慢性毒性有一定程度的提高, M2、M6 相较于 DEP 的急性毒性有明显降低。通过延长等离子体处理时间, 发现不同降解途径的中间产物 M1

和 M5 对这些生物急性毒性和慢性毒性比 M2、M6 更低,尤其是产物 M4 基本对上述 3 种生物没有急性毒性和慢性毒性。

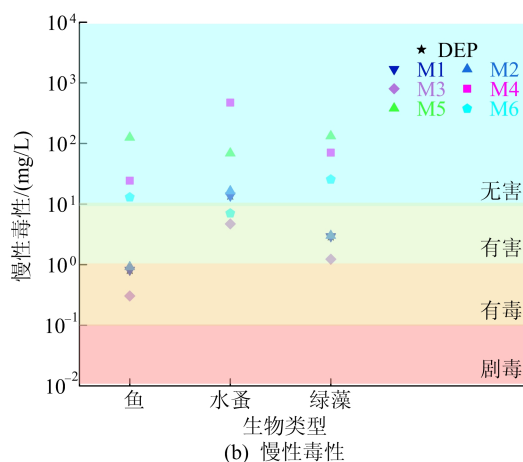
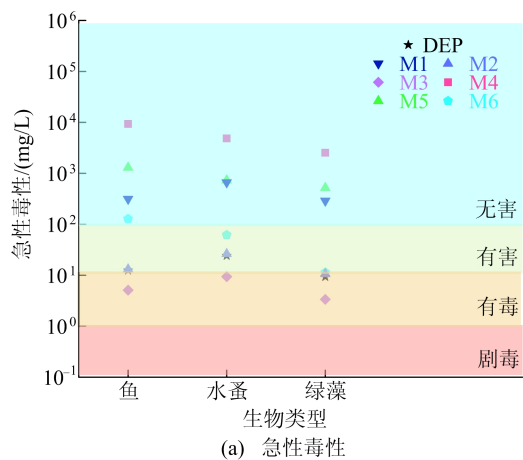


图 9 毒性分析

### 3 结 论

采用 DBD 等离子体技术可以有效处理 DEP 废水。高效液相色谱结果表明提高功率和降低初始质量浓度有助于提升 DEP 的降解率,相同功率下调高初始质量浓度有助于提升能量利用效率。此外,3 种载气中氧气对 DEP 的降解率最高,达到 97.6%,这是由于氧气相较于氩气和空气产生的活性氧基团更多,有助于降解过程。长寿命活性物种检测实验表明在反应前期  $H_2O_2$  和  $O_3$  在水中不断产生且参与 DEP 降解过程,反应后期由于温度和 pH 值变化导致质量浓度逐渐下降。淬灭实验证实  $\cdot OH$  和  $\cdot O_2^-$  对降解的贡献程度占主导地位。通过超高效液相色谱-质谱分析了 DEP 降解的中间产物,采用静电势分析方法提出可能的 3 种降解途径。DEP 被降解后产生 6 种中间产物,毒性分析说明 5 种中间产物毒性有所

降低。本研究为 DBD 等离子体降解系统在实际应用中为难降解有机污染物废水处理提供了新的思路。

### [参 考 文 献]

- [1] DARGNAT C, TEIL M J, CHEVREUIL M, et al. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant Case study of Marne Aval station (France) [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(4): 1235-1244.
- [2] CARTWRIGHT C D, THOMPSON I P, BURNS R G. Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2000, 19(5): 1253-1261.
- [3] YANG G P, ZHAO X K, SUN X J, et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 126(1/2/3): 112-118.
- [4] ZHANG W, LI X, GUO C, et al. Spatial distribution, historical trend, and ecological risk assessment of phthalate esters in sediment from Taihu Lake, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(20): 25207-25217.
- [5] ZHU Q, XU L, WANG W, et al. Occurrence, spatial distribution and ecological risk assessment of phthalate esters in water, soil and sediment from Yangtze River Delta, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150966.
- [6] HE Y, WANG Q, HE W, et al. The occurrence, composition and partitioning of phthalate esters (PAEs) in the water-suspended particulate matter (SPM) system of Lake Chao-hu, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 661: 285-293.
- [7] ROSLEV P, VORKAMP K, AARUP J, et al. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant [J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 969-976.
- [8] BARNABE S, BEAUCHÉSNE I, COOPER D G, et al. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant [J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 153-162.
- [9] ALATRISTE-MONDRAGON F, IRANPOUR R, AHRING B K. Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge [J]. *Water Research*, 2003, 37(6): 1260-1269.
- [10] DENG R, HE Q, YANG D, et al. Enhanced synergistic performance of nano- $Fe^0$ - $CeO_2$  composites for the degradation of diclofenac in DBD plasma [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126884.
- [11] HU S, FU Y, XUE M, et al. Simultaneous removal of antibiotic-resistant *Escherichia coli* and its resistance genes by dielectric barrier discharge plasma [J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116163.
- [12] XU Z, XUE X, HU S, et al. Degradation effect and mechanism of gas-liquid phase dielectric barrier discharge on nor-

- floxacin combined with  $H_2O_2$  or  $Fe^{2+}$  [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115862.
- [13] KIM T, SEO H, BAE H, et al. Generation of active species and antimicrobial efficacy of an underwater plasma device equipped with a porous bubbler [J]. Plasma Processes and Polymers, 2018, 15(8): 1700229.
- [14] XIONG Q, LIU H, LU W, et al. Inactivation of *Candida glabrata* by a humid DC argon discharge afterglow; dominant contributions of short-lived aqueous active species [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(20): 205203.
- [15] HAFEEZ A, SHEZAD N, JAVED F, et al. Synergetic effect of packed-bed corona-DBD plasma micro-reactor and photocatalysis for organic pollutant degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 269: 118728.
- [16] TANG S, YUAN D, RAO Y, et al. Evaluation of antibiotic oxytetracycline removal in water using a gas phase dielectric barrier discharge plasma [J]. Journal of Environmental Management, 2018, 226: 22-29.
- [17] HU X, WANG B. Removal of pefloxacin from wastewater by dielectric barrier discharge plasma; mechanism and degradation pathways [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105720.
- [18] FAN J, WU H, LIU R, et al. Non-thermal plasma combined with zeolites to remove ammonia nitrogen from wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123627.
- [19] HU S H, YAN W W, YU J M, et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by dielectric barrier discharge plasma jet; influencing parameters, degradation pathway, toxicity evaluation [J]. Plasma Science and Technology, 2023, 25(3): 035510.
- [20] HU S H, WANG W W, YU J M, et al. Degradation of aniline in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma; Mechanism and degradation pathways [J]. Chemosphere, 2019, 223: 416-424.
- [21] LI H, LI T, HE S, et al. Efficient degradation of antibiotics by non-thermal discharge plasma; highlight the impacts of molecular structures and degradation pathways [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125091.
- [22] MA K, ZHOU L, BAI Y, et al. Degradation and mechanism analysis of chloroxylenol in aqueous solution by gas-liquid discharge plasma combined with ozonation [J]. RSC Advances, 2021, 11(21): 12907-12914.
- [23] LUKES P, LOCKE B R. Plasmachemical oxidation processes in a hybrid gas-liquid electrical discharge reactor [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(22): 4074-4081.
- [24] CUI Y, YU J, SU M, et al. Humic acid removal by gas-liquid interface discharge plasma; performance, mechanism and comparison to ozonation [J]. Environmental Science-Water Research & Technology, 2019, 5(1): 152-160.
- [25] AZIZ K H H, MIESSNER H, MUELLER S, et al. Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1033-1041.
- [26] MEDELLIN-CASTILLO N A, OCAMPO-PEREZ R, LEYVA-RAMOS R, et al. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3$ /activated carbon) [J]. Science of the Total Environment, 2013, 442: 26-35.
- [27] LIU Y, FENG Y, ZHANG Y, et al. Highly efficient degradation of dimethyl phthalate from Cu(II) and dimethyl phthalate wastewater by EDTA enhanced ozonation; performance, intermediates and mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 378-385.
- [28] HAFEEZ A, JAVED F, FAZAL T, et al. Intensification of ozone generation and degradation of azo dye in non-thermal hybrid corona-DBD plasma micro-reactor [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2021, 159: 108205.
- [29] BOCZKAJ G, FERNANDES A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions; a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 608-633.
- [30] XU Z, CHEN X, JIN X, et al. Study on the effective removal of chlorpyrifos from water by dielectric barrier discharge (DBD) plasma; the influence of reactive species and different water components [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 144755.
- [31] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [32] 付蓉, 卢天, 陈飞武. 亲电取代反应中活性位点预测方法的比较 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(4): 628-639.
- [33] MA Y, DU K, GUO Y, et al. Electrolytic core-shell Co@C for diethyl phthalate degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 134065.
- [34] LI X T, WAN J Q, WANG Y, et al. Mechanism of accurate recognition and catalysis of diethyl phthalate (DEP) in wastewater by novel MIL100 molecularly imprinted materials [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118591.
- [35] DONG C D, HUANG C, NGUYEN T B, et al. The degradation of phthalate esters in marine sediments by persulfate over iron-cerium oxide catalyst [J]. Science of the Total Environment, 2019, 696: 133973.

(责任编辑 吴亮)