

邻苯二甲酸二丁酯生物降解研究进展*

郭静波^{1**} 陈微¹ 姜丽杰¹ 马放² 郑国臣³

¹东北电力大学建筑工程学院 吉林 132012

²哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090

³松辽流域水环境监测中心 长春 130021

摘要 作为一种重要的化工原料,邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)被广泛应用于橡胶、塑料、香料和化妆品等行业。然而,DBP与有机载体结合能力较差,易扩散到环境中,是一种分布广泛的内分泌干扰物,对生态及环境健康构成了严重威胁。环境中DBP的分解、转化方法及技术探索已成为环境污染治理的重要研究方向,而生物降解是DBP矿化的主要途径。本文系统概述了近年来国内外采用真菌、细菌和水生植物进行DBP生物降解的研究进展,重点阐述了DBP微生物降解的环境影响因素、微生物降解途径和DBP及其代谢产物检测方法。最后,结合近年来开展的DBP生物降解实例,指出未来相关研究应集中在生物降解作用机理探讨、混合生物降解体系构建、代谢途径分析、关键酶及遗传机制剖析及检测技术开发方面,从而为DBP生物降解工艺技术的研发提供理论支撑。图2 表1 参55

关键词 邻苯二甲酸二丁酯; 环境污染; 生物降解; 代谢途径

CLC X506 : X172

Research progresses in dibutyl phthalate biodegradation*

GUO Jingbo¹, CHEN Wei¹, JIANG Lijie¹, MA Fang² & ZHENG Guochen³

¹School of Civil and Architecture Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China

²State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

³China Songliao River Basin Administration of Water Resources Protection, Changchun 130021, China

Abstract As a common chemical raw material, dibutyl phthalate (DBP) is widely applied in rubber, plastic, perfume and cosmetic industries. Due to its poor binding capacity with organic carrier and tendency of diffusion, DBP is a universally distributed endocrine disruptor in the environment. Its ecological toxicity has posed serious health threats on the ecology and environment. The decomposition, transformation methods and technology of DBP has become an important research field in environmental pollution control. Biodegradation is the main mineralization process of DBP. The present paper reviews the recent worldwide research progresses in biodegradation of DBP by fungi, bacteria and aquatic plants. The environmental factors influencing microbial biodegradation of DBP, the microbial biodegradation pathways and the detection techniques of DBP and its metabolites are intensively elaborated. Based on the recent applications of DBP biodegradation, it is concluded that further researches should focus on the exploitation of biodegradation mechanisms, the construction of mixed species for biodegradation, the analysis of biodegradation pathways, the investigation of key enzyme and genetic mechanisms, and the development of efficient and economical detection techniques, which would provide theoretical guidance for the research and development of DBP biodegradation technologies.

Keywords dibutyl phthalate; environmental pollution ; biodegradation; metabolic pathway

邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)具有色泽浅、挥发性低、气味小和耐低温等特点,是近年来产量最大、用量最多的增塑剂,广泛用于橡胶、塑料、香料等行业^[1-2]。

DBP与载体连接不稳定,极易扩散到环境中,可通过食物、空气、饮用水、化妆品等多种途径进入人体并富集。DBP对水生植物具有毒性效应^[3-4],对动物雌激素具有显著干扰作用^[5],能降低细胞膜表面蛋白的表达从而抑制巨噬细胞的吞噬能力^[6],甚至诱导神经细胞凋亡^[7],是一种重要的环境内分泌干扰物及致癌、致畸、致突变物质^[8],引起了各国环保部门的高度重视。美国环保局(EPA)、欧盟以及中国国家环境监测中心均已将其列入优先控制污染物黑名单。我国规定,生活饮用水中DBP的最大检出浓度不得超过0.003 mg/L^[9]。

DBP在自然环境中的水解、光解速度非常缓慢,属于难降解物质。人工降解DBP的方法包括物理法、化学法及生物

收稿日期 Received: 2014-04-14 接受日期 Accepted: 2014-05-06

*国家自然科学基金项目(11201057)、吉林省科技发展计划项目(20130206006SF)和东北电力大学博士科研启动基金项目(BSJXM-201014)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (11201057), the Science and Technology Development Program of Jilin Province (20130206006SF) and the Doctoral Scientific Research Foundation of Northeast Dianli University (BSJXM-201014)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: guojingbo640@163.com)

法. 物理法主要以腐殖酸或活性炭吸附为主, 依靠吸附剂强大的孔隙结构及吸附能力去除水中的DBP. 化学法主要以光催化降解为主, 即通过紫外光的作用将水中DBP光解去除. 虽然以上两种方法对水体中DBP的去除均具有较好效果, 但存在明显缺陷, 如附着在吸附剂中的DBP的最终去向尚未解决; 吸附剂的再生、更换成本高; 光催化降解速率慢、需要外源性催化剂等^[10-14]. 相比之下, 生物法成本低、效果好、无二次污染, 是自然环境中DBP矿化的主要途径^[15].

本文系统概述了近年来国内外采用真菌、细菌和水生植物进行DBP生物降解的研究进展, 重点阐述了DBP微生物降解的环境影响因素、微生物降解途径及检测方法. 在此基础上, 结合近年来开展的DBP生物降解实例, 指出未来DBP生物降解方面的研究应集中在生物降解作用机理探讨、混合生物降解体系构建、代谢途径分析、关键酶及遗传机制剖析及高效经济检测技术开发方面, 旨在为DBP生物降解工艺技术的研发提供理论支撑.

1 可降解DBP的生物种类

1.1 细菌

细菌是生态系统中最典型的类群之一, 具有来源广泛、生长快速、生理特性多样以及相对安全等优点, 且环境适应能力强, 易于实现大规模应用^[16-17], 在生物降解领域占据主要地位.

近年来, 研究人员已成功从土壤^[16, 18]、湿地^[19]、河流底泥^[15, 20]、垃圾填埋场^[21-23]、序批式活性污泥反应器^[24]以及石化废水处理厂的活性污泥^[25]中分离得到DBP的高效降解菌, 具体的分离环境及种属如表1所示. 这些细菌大部分能以DBP作为单一碳源及能量来源, 生长代谢条件适宜时, 能在6 h-3 d内实现对目标污染物DBP的高效降解, 且无代谢产物的积累, 应用于实地环境修复不会造成二次污染. 其中 *Sphingomonas* sp.^[20]及 *Variovorax* sp.^[21]具有底物广谱性, 能有效降解邻苯二甲酸酯 (Phthalates, PAEs) 类物质, 但分子量较大的PAEs会增加生物反应的位阻效应, 影响细菌的降解能力. 从河流底泥分离到的DBP降解菌 *Arthrobacter* sp.^[20]具有特殊的氨基酸位点——精氨酸, 精氨酸为碱性氨基酸, 带正电荷, 常常是蛋白质和酶的活性中心的重要氨基酸残基, 与邻苯二甲酸双加氧酶的活性区域相关, 对降解菌的基因遗传学研究具有重要意义. 从垃圾填埋场中分离的 *Rhodococcus ruber*^[22]在降解DBP的过程中, 诱导前后的全细胞蛋白组成有明显差异, 且诱导后的菌体有较高的邻苯二酚1,2-双加氧酶活性, 说明参与DBP降解的酶系是诱导型酶系而非组成型酶. 从石化废水厂生化反应池中分离到的 *Pseudomonas fluorescens* FS1降解DBP的活性源自细胞的颗粒和细胞液部分, 而降解酶主要集中在溶液部分, 且可能属于胞内酶, 因此大分子有机物很难通过细胞膜进入细菌体内, 大大降低其降解效果^[25].

综上, 国内外学者从不同环境中分离得到了大量具有DBP降解能力的细菌. 然而, 大部分研究主要采用纯菌进行单一底物DBP的降解. 在多种污染物共存的环境中, 混和菌群与纯菌相比具有更加稳定的群落结构及更强的梯级降解

和抗冲击能力, 其污染物净化效果往往要优于纯菌. 因此, 针对具体的污染环境特征, 通过混和菌群的构建替代纯菌实现DBP的高效降解是今后研究的主要方向.

表1 DBP降解细菌的分离环境及菌种类别

Table 1 Isolation environments and categories of DBP degrading bacteria

| 菌种分离环境 Bacteria isolation environment | 种属 Species |
|---|--|
| 土壤 Soil | <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> ^[16] |
| | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ^[16] |
| | <i>Xanthomonas Campestris</i> ^[18] |
| 湿地 Wetland 河流底泥 River sediment | <i>Bacillus</i> sp. ^[19] |
| | <i>Arthrobacter</i> sp. ^[20] |
| 垃圾填埋场 Landfill | <i>Sphingomonas</i> sp. ^[20] |
| | <i>Variovorax</i> sp. ^[21] |
| | <i>Rhodococcus ruber</i> ^[22] |
| | <i>Enterobacter</i> sp. T5 ^[23] |
| 序批式活性污泥反应器 Sequencing batch reactor | <i>Sphingomonas</i> sp. ^[24] |
| | <i>Pseudomonadaceae</i> ^[24] |
| 石化废水处理厂 Petrochemical wastewater treatment plant | <i>Pseudomonas fluorescens</i> FS1 ^[25] <i>Elizabethkingia</i> sp. ^[25] |

1.2 真菌

与细菌相比, 真菌降解DBP的研究较少. 然而, 真菌能适应低湿度、偏酸性的恶劣环境, 且其菌丝可与空气直接接触, 能更加有效地与挥发性有机物接触, 提高水溶性差和疏水性有机污染物的降解效率^[26-27]. 现阶段, 真菌降解的研究主要集中在两方面: 一方面是利用真菌产生的纯酶试剂进行降解研究; 另一方面是用纯培养菌株进行降解研究^[28].

Yang-Hoon Kim等人对比了真菌酵母酯酶与角质酶对DBP的降解效果, 结果表明, 与酵母酯酶相比, DBP更易被角质酶降解, 角质酶7.5 h内几乎可以降解80%的DBP (初始浓度为500 mg/L), 且前30 min内就降解了近50%, 而酵母酯酶的降解产物——丁基甲基邻苯二甲酸二酯, 对蛋白质合成具有氧化毒性^[29]. 此外, 有研究表明, 丝状真菌通常能分泌疏水蛋白, 改变真菌的疏水性, 从而产生真菌球, 吸附水中的疏水性邻苯二甲酸盐, 进而对其降解^[30].

真菌作为一类特殊的生物种群, 其生理特性、代谢特点、酶剂种类、环境影响因子及降解代谢作用机制等还有待深入研究, 从而将其更好地应用于环境污染治理领域.

1.3 水生植物

近年来, 氮磷等营养物质的过量排放使得水体富营养化程度加剧, 由此导致的藻类过度繁殖严重影响了水体正常的生态功能. 如何抑制水中藻类的生长成为缓解水体富营养化的首要问题. 然而, 作为水生生态系统的第一营养级, 藻类对污染物质的富集与降解也是水体净化的重要途径. 刘华等人选取了一种典型的富营养化优势藻种——普通小球藻, 对DBP进行富集和降解, 实现了“废藻”利用, 不仅缓解了水体富营养化的危害程度, 也实现了目标污染物DBP的降解^[31].

菹草是一种多年生沉水植物, 对DBP也具有一定的降解能力, 菹草可吸收利用水中的NO₃-N, 其生理活性随水中NO₃-N含量的增加而增强, 对DBP的降解速率常数及富集系数也相应增大^[32]. 此外, 菹草的生命周期与多数水生植物不同, 秋季发芽, 冬春生长, 4-5月开花结果, 夏季6月后逐渐衰退腐烂. 因此, 可根据菹草独特的生理属性, 将其应用于秋冬

季节天然水体中污染物的去除,解决普通水生植物处理法的季节性差异问题。

与微生物降解相比,水生植物具有独特的污染物降解特性,在净化污染水体的同时,还能起到净化空气、美化环境的效果。但水生植物对环境条件的要求一般较为苛刻,不仅对气温、光照等气候条件要求较高,易受地域环境限制,且需对吸附富集了污染物质的水生植物进行合理的后续处理。

2 DBP微生物降解的环境影响因素

微生物的生长代谢速率是影响DBP生物降解速率的决定性因素,而适宜的环境条件又是微生物生长代谢的必要保障,影响DBP降解效果的环境因子主要包括温度、pH值、水力停留时间(Hydraulic Retention Time, HRT)、光照、营养物及载体材料等。

2.1 温度

温度是限制细菌生长的主要物理因素之一。温度一方面会影响细胞膜的流动性,进而影响膜外物质的交换和吸收;另一方面,温度过高会使细菌体内的降解酶活性降低,温度过低会对酶活性产生抑制。由于环境中的大多数细菌是嗜温菌(最适温度为20-40℃),实验室条件下DBP生物降解的最佳温度一般为25-35℃^[33]。然而,不同地域的自然环境条件变化复杂且具有不稳定性。我国地表水平平均温度范围为0.1-30℃,地下水温度范围为8-12℃,海水温度范围为-2-30℃;土壤温度的季节变化明显,最高温度出现在7月,大部分表层土壤的温度达到20℃以上,最低温度出现在1月,大部分表层土壤的温度在0℃以下,且土层深度每增加1m,最高(或最低)土壤温度的出现时间会延迟20-30d。综上,在进行天然水体、土壤等的修复时,很难实现环境温度与实验室最优条件的协调一致^[34]。因此,极端环境条件下生物降解菌的开发,无疑是治理DBP污染环境需要攻克的难题。

2.2 pH值

过高或过低的pH值会影响微生物的等电点及其生长形态,引起细胞膜电荷的变化,从而影响微生物对营养物质的吸收及其代谢过程中酶的活性,不利于降解反应的进行。由于DBP具有特殊的生物降解属性,其在降解过程中会产生一系列酸性中间体,如邻苯二甲酸(Phthalic acid, PA)、原儿茶酸、丙酮酸、琥珀酸等^[35, 42],会对DBP的梯度降解产生抑制。所以,在保证微生物发挥正常代谢功能的前提下,偏碱性的环境条件更适于DBP的高效降解。DBP生物降解的一般pH范围为6.0-8.0^[33]。

2.3 HRT

HRT决定了降解生物与废水中污染物的接触反应时间,常常被认为是影响DBP及水中环境激素活性去除性能的重要因素。一般来说,HRT越长,降解时间就越长,降解效果就越理想,即DBP及环境激素活性的去除率随HRT的升高而升高。12-24h被认为是DBP生物降解的普遍HRT范围^[33, 36]。

2.4 光照

对天然河流河口水中DBP的生物降解而言,相同的营养条件下,光照不仅能够改变水体中藻、菌的生态结构,还

会抑制异养细菌的生长,同时会使水中总氮、总磷的消耗降低,导致水体中的微生物无法获得充足的氮、磷营养物质,生长状况不佳,从而对DBP的降解产生延迟^[37]。

2.5 营养物

丰富的营养物质条件对DBP生物降解速率的提高具有明显的促进作用,然而,营养物质种类不同,对降解效果的影响也不同。研究表明,以蛋白胨为氮源,符合*Acinetobacter calcoaceticus*的生长需求,对DBP的降解具有促进作用,但葡萄糖和苯甲酸钠对降解DBP有延缓作用;一定浓度的Zn²⁺、Cd²⁺和Cu²⁺等重金属对DBP的降解有促进作用^[38]。

2.6 载体材料

与游离污泥相比,吸附载体可为微生物提供稳定的栖息场所,不仅能减少微生物随出水的流失,且能增加微生物的稳定性,扩大微生物对温度、pH值的适应范围^[41]。在有颗粒物存在的水体中,DBP生物降解速率随颗粒物浓度的增加而加快^[39],且各种吸附载体(硅藻土、斜发沸石、丝光沸石和粉煤灰)经过改性后对DBP降解优势菌的吸附能力明显提高,其中硅藻土的效果最为显著^[40]。

DBP生物降解影响因素的探讨是寻求DBP降解菌的生态位,人工优化环境条件,实现DBP高效降解的必经途径。今后研究中,应综合考察温度、pH值、HRT、光照等对DBP降解效果的影响;同时,深入探讨生物生理特性,通过驯化、诱导及基因工程等手段增强生物体的DBP降解能力和环境适应能力。

3 DBP微生物降解途径

DBP的微生物降解途径主要分为好氧降解途径与厌氧降解途径。目前分离得到的DBP降解菌以好氧降解菌为主,故DBP的降解途径研究多数集中于好氧降解途径的研究。

3.1 好氧降解途径

目前,普遍认为DBP的好氧生物降解途径为DBP—邻苯二甲酸单丁酯(Monobutyl Phthalate, MBP)—PA途径,即DBP首先发生酯解,形成MBP及相应的醇,再生成PA和相应的醇^[8, 42-44]。

对于PA的好氧代谢,不同的细菌降解途径略有差异。在革兰氏阳性细菌中,PA在邻苯二甲酸3,4-双加氧酶作用下生成3,4-二羟基邻苯二甲酸;在革兰氏阴性细菌中,PA通过邻苯二甲酸4,5-双加氧酶作用生成4,5-二羟基邻苯二甲酸,而后形成原儿茶酸等双酚化合物,芳香环再开裂形成相应的有机酸,进而转化成丙酮酸、琥珀酸、延胡羧酸等进入三羧酸循环,最终转化为CO₂和H₂O^[8, 42],简要途径如图1所示。

李魁晓等从红树林底泥中驯化富集培养分离得到PAEs的降解菌*Rhodococcus rubber*^[45],很好地验证了上述观点。该菌株的主要降解中间产物为邻苯二甲酸一甲酯(Monomethyl phthalate, MMP)和PA,即DBP降解过程首先水解断裂一个酯键生成MMP,然后继续断裂第二个酯键生成PA,最终开环完全降解成CO₂和H₂O。

除上述主要代谢产物外,DBP代谢过程中瞬间产生或消失的某些微量物质可能对整个生物降解过程产生重要的影响,因此其降解机制还有待开展深入的研究。不同代谢阶段的产物种类和含量变化及代谢过程中酶种类及活性的变化

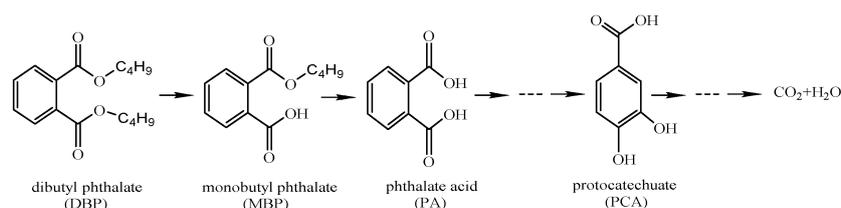
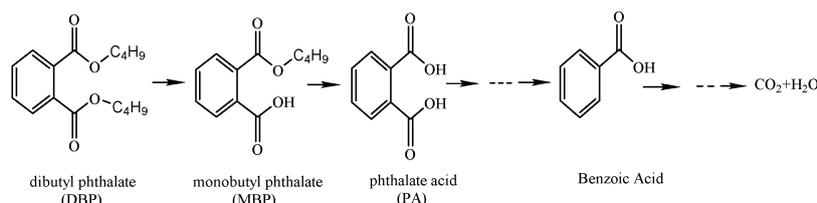
图1 DBP好氧降解途径^[44].Fig. 1 Aerobic degradation pathways of DBP^[44].

图2 DBP厌氧降解途径.

Fig. 2 Anaerobic degradation pathways of DBP.

趋势,对DBP生物降解机理的深入解析具有重要意义.

3.2 厌氧降解途径

目前,对DBP厌氧降解途径的研究报道较少.一般认为,在厌氧条件下,PAEs有机污染物降解成MBP和PA以后,可进一步降解成苯甲酸,直至CO₂和H₂O生成,简要途径如图2所示.

由于DBP是PAEs中的一种,所以PAEs的厌氧降解途径研究也值得借鉴.产甲烷菌是厌氧过程的优势菌种,故以产甲烷菌的厌氧降解途径为代表.产甲烷菌厌氧降解PAEs的最终产物是醋酸和甲烷.第一步是通过诱导酰基辅酶A合成酶产生酯的辅酶A.酯的脱羧反应产生苯甲酰辅酶A,而苯甲酰辅酶A被认为是单环芳香族化合物矿化的主要中间产物^[46].随后,PAEs会在脱羧酶作用下发生脱羧反应.苯酰胺酶还原产生1-羧酸环己烯(Cyclohex-1-ene-carboxylate),再经过环裂解及2-氧环己烷羧酸甲酯(2-oxocyclohexanecarboxylate)和β-氧化生成庚二酰辅酶A(Pimelyl CoA).同时,醋酸、丙酮酸、乳酸的添加对降解产生抑制作用;且短链的降解速率比长链快,好氧降解比厌氧降解速率快^[43].

Kleerebezem R等研究发现,至少有3类细菌参加了PAEs的厌氧降解过程:首先是通过发酵细菌将PAEs转化为乙酸盐与氢,然后由嗜乙酸甲烷产生菌转化乙酸盐为甲烷和碳酸氢盐,最后通过产甲烷菌的作用还原碳酸氢盐产生甲烷^[47].

综上,DBP厌氧降解涉及的微生物种类、活性酶类型、影响条件及降解机理等都有待进一步开展系统深入的研究.

4 DBP及其生物降解产物检测

DBP及其降解产物的检测方法主要有气相色谱法(GC)^[9, 43, 48-49]、高效液相色谱法(HPLC)^[31, 50-51]、气质联用法(GC-MS)^[24, 52]及液质联用法(LC-MS)^[53],其中GC与HPLC只能对已知目标组分进行定量,未知组分的定性必须与质谱联用.GC具有检测快捷、应用范围广的优点,但是受样品挥发性限制,且需要制作标准曲线定量,分析前处理复杂,适

用于各种气体和易挥发的有机物质,可用于石化工业中大部分的原料和产品的分析(如芳烃、脂肪烃、汽油添加剂等)、环境保护工作中大气和水的质量分析(如有毒有害气体、水中的多环芳烃、有机氯、有机磷农药残留、固体废弃物等)、食品质量中食品添加剂、包装材料中挥发物的分析及医学上挥发性药物、生物碱类药品的分析等.与GC相比,HPLC不受试样挥发性限制,但是也需要制作标准曲线定量分析,前处理复杂,适用于高沸点、热稳定性差、相对分子量大的有机物,常用于核酸、肽类、内酯、稠环芳烃、高聚物、药物、人体代谢产物、表面活性剂、抗氧化剂、杀虫剂、除莠剂等的检测.GC-MS可实现多组分的定性分析和半定量分析.LC-MS本身携带萃取柱,不需前处理,然而设备运行成本高、耗时、对质谱解析专业性要求高,定性较难.目前,HPLC与GC-MS是最为普遍采用的方法,根据目标物质的不同,进行适当的前处理,选择合理的检测器,确定GC-MS的程序升温条件、HPLC的流动相、梯度洗脱条件是获得优质峰形及控制出峰时间的必要保障,也是保证目标物能够检出的前提.

5 DBP生物降解实例

目前,DBP生物降解尚未大规模应用实际环境污染治理,还局限于实验室研究阶段,且主要集中于炼油废水、造纸废水、填埋垃圾和渗滤液等的处理.

颜家保等人将从武汉石化活性污泥中分离得到的*Elizabethkingia* sp.投加到实际炼油废水中后,该菌株在24 h左右将废水的COD值从900 mg/L降至200 mg/L左右,实现了短时间内废水COD的降低及有机物的去除^[2].但是,该研究未实时监测废水中DBP的浓度变化及降解菌的生长状况,且降解实验在摇床中完成,实际应用时的影响因素及可能遇到的问题等还需进一步探讨.

余容等人利用多级接触氧化工艺,考察分别以葡萄糖、甲酸及其混合物作为共基质时造纸废水中DBP的降解效果,结果表明,当同时以葡萄糖和甲酸为共基质时DBP降解率可

达95%，而分别仅有甲酸和葡萄糖时DBP降解率为79.5%和83.4%^[54]。由此可见，混合基质更利于微生物对污染物的阶级利用，然而不同时期各种基质的利用情况、DBP的去除效果及降解产物类型和浓度的差异还有待系统的研究。

方程冉等人^[55]通过对比发现，相比于填埋场产酸期，产甲烷期的环境条件更有利于DBP的降解，因此引入产甲烷反应器更有利于填埋场中DBP的去除；同时，渗滤液回流可为DBP降解创造共基质条件，显著提高其降解速率。

6 结语

鉴于DBP潜在的生态毒性，其生物降解技术的探索及机理研究已成为环境污染治理研究的热点。笔者在研究过程中发现，污染环境往往存在除DBP以外的多种有机污染物，其生物降解过程受到多重因素的影响，且相关研究的开展均需建立在对DBP及其生物降解中间和代谢终产物准确稳定性和定量分析的基础上。因此，综述国内外在DBP生物降解方面的研究成果，对未来DBP的生物降解研究提出以下几点建议：

(1) 加强DBP高效降解细菌及真菌的作用机理研究，特别是混合菌群的代谢途径研究，发挥不同菌种的代谢优势，构建具有多种代谢能力的基因工程菌。此外，对于污染水体，可构建微生物法与水生植物法、物化法综合应用体系，完善DBP代谢途径，提高系统抗冲击负荷能力，实现DBP的高效去除。

(2) 重点研究DBP代谢途径、关键酶及遗传机制，为DBP降解机理的深入研究提供理论依据。

(3) 优化检测方法，降低检测成本，研发集GC-MS与LC-MS优点于一体的新型检测技术，为DBP及其降解产物的实际检测提供可靠支撑。

参考文献 [References]

- 王巧凤, 颜家保, 许龙龙, 杨洋, 余永登. DBP降解菌的降解动力学及代谢途径研究[J]. 燃料与化工, 2013, 44 (4): 41-44 [Wang QF, Yan JB, Xu LL, Yang Y, Yu YD. Degradation kinetics and metabolic pathway of a strain for di-n-butyl phthalate degrading [J]. *Fuel Chem Processes*, 2013, 44 (4): 41-44]
- 颜家保, 王巧凤, 魏鑫, 游海. *Elizabethkingia* sp. DBP-WUST对邻苯二甲酸二丁酯的降解特性研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2012, 27 (3): 16-21 [Yan JB, Wang QF, Wei X, You H. Biodegradation characteristics of DBP by *Elizabethkingia* sp. DBP-WUST [J]. *J Xuzhou Institute Tech (Nat Sci Ed)*, 2012, 27 (3): 16-21]
- 李文英, 熊丽, 刘荣, 蒋园, 胡芹芹, 王黎明. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对斑马鱼(*Brachydanio rerio*)生理生化特性的影响[J]. 生态毒理学报, 2007, 2 (1): 117-122 [Li WY, Xiong L, Liu R, Jiang Y, Hu QQ, Wang LM. Effects of DBP on physiological and biochemical characteristics of *Brachydanio rerio* [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2007, 2 (1): 117-122]
- 胡芹芹, 熊丽, 田裴秀子, 李文英. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对斜生栅藻的致毒效应研究[J]. 生态毒理学报, 2008, 3 (1): 87-92 [Hu QQ, Xiong L, Tian PXZ, Li WY. Toxic effects of dibutyl phthalate (DBP) on *scenedesmus obliquus* [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2008, 3 (1): 87-92]
- 沈萍萍, 王莹莹, 顾继东. 活性污泥中细菌对邻苯二甲酸酯的降解及其途径[J]. 应用与环境生物学报, 2004, 10 (5): 643-646 [Shen PP, Wang YY, Gu JD. Degradation of phthalic acid and ortho-dimethyl phthalate ester by bacterial isolated from sewage sludge and its biochemical pathway [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2004, 10 (5): 643-646]
- 李蕾, 李海山, 宋乃宁, 陈会明. 邻苯二甲酸二丁酯对巨噬细胞吞噬能力的影响研究[J]. 中国免疫学杂志, 2011, 27 (9): 771-778 [Li L, Li HS, Song NN, Chen HM. Studies on the effect of dibutyl phthalate on the phagocytosis of macrophages [J]. *Chin J Immunol*, 2011, 27 (9): 771-778]
- 朱才众, 熊鸿燕, 李亚斐, 张耀, 李莉, 林辉, 韩京, 许斌, 王思雄, 吴波, 马翔宇, 韩家信, 舒为群, 曹佳. 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯低剂量与神经系统毒性效应的评估[J]. 中国临床康复, 2006, 10 (8): 76-78 [Zhu CZ, Xiong HY, Li YW, Zhang Y, Li L, Lin H, Han J, Xu B, Wang SX, Wu B, Ma XY, Han JX, Shu WQ, Cao J. Low-dose dibutylphthalate and its toxic effect on nervous system [J]. *Chin J Clin Rehabilitation*, 2006, 10 (8): 76-78]
- 王莹莹, 范延臻, 顾继东. 邻苯二甲酸及邻苯二甲酸二甲酯的好氧微生物降解[J]. 应用与环境生物学报, 2003, 9 (1): 63-66 [Wang YY, Fan YZ, Gu JD. Degradation of phthalic acid and dimethyl phthalate by aerobic microorganisms [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2003, 9 (1): 63-66]
- 田艳. 气相色谱-质谱法测定乌鲁木齐市生活饮用水中痕量邻苯二甲酸酯类物质的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2012 [Tian Y. Study on the Determination of trace amounts of phthalate esters in drinking water orthogonal analysis of material by gas chromatography mass spectrometry of Urumqi [D]. Wulumuqi: Xinjiang Medical University, 2012]
- 万洋. 腐殖酸对邻苯二甲酸二丁酯的吸附、降解影响特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012 [Wan Y. Study on Adsorption-desorption characteristics of dibutyl-phthalate on humic acid [D]. Chongqing: Southwestern University, 2012]
- 曹静, 李永慧, 李玉成, 吴涓, 王宁, 窦月芹. 腐殖质还原菌的筛选及其对污染物的生物降解[J]. 应用与环境生物学报, 2013, 19 (3): 506-510 [Cao J, Li YH, Li YC, Wu J, Wang N, Dou YQ. Isolation of a humus-reducing bacterium strain and its biodegradation of pollutants [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2013, 19 (3): 506-510]
- 郭栋生, 李艳霞, 赵艳红, 周建军. 活性炭吸附黄河水中邻苯二甲酸二丁酯、壬基酚和双酚A的研究[J]. 给水排水, 2007, 33 (1): 30-33 [Guo DS, Li YX, Zhao YH, Zhou JJ. Activated carbon adsorption of di-n-butyl phthalate, nonyl phenol and bisphenol A in Yellow River water [J]. *Water Wastewater Eng*, 2007, 33 (1): 30-33]
- 丁堃. 活性炭吸附水中邻苯二甲酸二丁酯及介质阻挡放电再生活性炭的实验研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012 [Ding K. Experimental research on carbon for the adsorption of DBP from water and dielectric barrier discharge [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012]
- 郑和辉, 赵立文, 陶晶, 钱城. 光催化去除流水中邻苯二甲酸二丁酯效果评价[J]. 中国公共卫生, 2007, 23 (2): 210-211 [Zheng HH, Zhao LW, Tao J, Qian C. Photodegradation of dibutyl phthalate in flowing water [J]. *Chin J Public Health*, 2007, 23 (2): 210-211]
- 周洪波, 胡培磊, 刘飞飞, 谢英剑, 李莹, 任洪强. DBP降解菌株XJ1的分离鉴定及其降解特性[J]. 生物技术, 2008, 18 (2): 64-67 [Zhou

- HB, Hu PL, Liu FF, Xie YJ, Li Y, Ren HQ. Isolation and identification of DBP-degrading strain XJ1 and its degradation characters [J]. *Biotechnology*, 2008, **18** (2): 64-67]
- 16 段星春, 易筱筠, 杨晓为, 党志, 卢桂宁, 杨琛. 两株邻苯二甲酸二丁酯降解菌的分离鉴定及降解特性的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26** (5): 1937-1941 [Duan XC, Yi XY, Yang XW, Dang Z, Lu GN, Yang S. Isolation and characterization of two di-n-butyl phthalate degrading bacteria [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, **26** (5): 1937-1941]
- 17 郁红艳, 曾光明, 牛承岗, 胡天觉. 细菌降解木质素的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2005, **28** (2): 104-107 [Yu HY, Zeng GM, Niu C G, Hu TJ. Advances in biodegradation of lignin by bacteria [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **28** (2): 104-107]
- 18 陈丽华, 常沁春. 邻苯二甲酸二丁酯原位生物处理的模拟研究[J]. 甘肃环境研究与监测, 1998, **11** (4): 6-9 [Chen LH, Chang QC. Simulation study of in situ biological treatment of dibutyl phthalate[J]. *Gansu Environ Study Monit*, 1998, **11** (4): 6-9]
- 19 Yuan SY, Huang IC, Chang BV. Biodegradation of dibutyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate and microbial community changes in mangrove sediment [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **184**: 826-831
- 20 吴学玲, 金德才, 赵维良, 梁任星, 李乾, 杨宇, 邱冠周. 4株邻苯二甲酸二丁酯降解菌的分离鉴定及其相关降解基因的克隆[J]. 环境科学, 2009, **30** (9): 2722-2727 [Wu XL, Jin DC, Zhao WL, Liang RX, Li Q, Yang Y, Qiu GZ. Isolation and identification of four DBP-degrading strains and molecular cloning of the degradation genes [J]. *Environ Sci*, 2009, **30** (9): 2722-2727]
- 21 Bablu P, Sumathi S. Biodegradation of phthalate esters by *Variovorax* sp. [J]. *APCBEE Procedia*, 2012, **1**: 16-21
- 22 李俊, 舒为群, 陈济安, 邱志群. 降解DBP菌株CQ0302的分离鉴定及其降解特性[J]. 中国环境科学, 2005, **25** (1): 47-51 [Li J, Shu WQ, Chen JA, Qiu ZQ. Studies on isolation, identification and degradation characteristics of DBP-degradation strain CQ0302 [J]. *China Environ Sci*, 2005, **25** (1): 47-51]
- 23 Fang CR, Yao J, Zheng YG, Jiang CJ, Hua LF, Wu YY, Shen DS. Dibutyl phthalate degradation by *Enterobacter* sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor [J]. *Int Biodeter Biodegrad*, 2010, **64**: 442-446
- 24 Zeng P, Moy YP B, Song YH, Tay JH. Biodegradation of dimethyl phthalate by *Sphingomonas* sp. isolated from phthalic-acid-degrading aerobic granules [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, **80**: 899-905
- 25 曾锋, 傅家谟, 盛国英, 杨惠芳, 张展霞. 邻苯二甲酸二丁酯的酶促降解性的研究[J]. 应用与环境生物学报, 2000, **6** (5): 477-482 [Zeng F, Fu JM, Sheng GY, Yang HF, Zhang ZX. Study on enzymatic degradability of di-n-butyl phthalate [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2000, **6** (5): 477-482]
- 26 李琳, 刘俊新. 真菌降解挥发性有机污染物的特性与影响因素[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4** (3): 1-4 [Li L, Liu JX. Characteristics and factors of bioreactor with fungi for volatile organic compounds (VOC) treatment[J]. *Tech Equip Environ Pollut Control*, 2003, **4** (3): 1-4]
- 27 朱国营, 刘俊新. 真菌降解挥发性有机物动力学模型研究[J]. 环境科学学报, 2005, **25** (10): 1320-1324 [Zhu GY, Liu JX. Study on dynamic model of fungi to VOCs treatment [J]. *Acta Sci Circumst*, 2005, **25** (10): 1320-1324]
- 28 骆祝华, 黄翔玲, 叶德赞. 环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2008, **14** (6): 890-897 [Luo ZH, Huang XL, Ye DZ. Advances in research of biodegradation of environmental endocrine disruptors-phthalate esters [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2008, **14** (6): 890-897]
- 29 Kim YH, Lee J. Enzymatic degradation of dibutyl phthalate and toxicity of its degradation products [J]. *Biotechnol Lett*, 2005, **27**: 635-639
- 30 Chatterjee S, Karlovsky P. Removal of the endocrine disrupter butyl benzyl phthalate from the environment [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, **87**: 61-73
- 31 刘华, 沈新天, 孙丽娜, 陈锡剑. 普通小球藻对邻苯二甲酸二丁酯的富集与降解研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27** (6): 2391-2395 [Liu H, Shen XT, Sun LN, Chen XJ. Accumulation and biodegradation of dibutyl phthalate in *Chlorella vulgaris* [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2008, **27** (6): 2391-2395]
- 32 迟杰, 蔡晓丹, 黄建军. 天然水中氮素形态对菹草富集和降解DBP作用的影响[J]. 天津大学学报, 2012, **45** (11): 976-980 [Chi J, Cai XD, Huang JJ. Effects of nitrogen forms in natural waters on accumulation and biodegradation of DBP by *Potamogeton crispus* L. [J]. *J Tianjin Univ*, 2012, **45** (11): 976-980]
- 33 王琳, 罗启芳. 环境内分泌干扰物邻苯二甲酸二丁酯的生物降解特性[J]. 卫生研究, 2003, **32** (3): 187-189 [Wang L, Luo QF. Study on biodegraded characteristics of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate [J]. *J Hyg Res*, 2003, **32** (3): 187-189]
- 34 张慧智, 史学正, 于东升, 王洪杰, 赵永存, 孙维侠, 黄宝荣. 中国土壤温度的季节性变化及其区域分异研究[J]. 土壤学报, 2009, **46** (2): 227-234 [Zhang HZ, Shi XZ, Yu DS, Wang HJ, Zhao YC, Sun WX, Huang BR. Seasonal and regional variations of soil temperature in China [J]. *Acta Pedol Sin*, 2009, **46** (2): 227-234]
- 35 董蕾, 张明. 土壤中邻苯二甲酸二丁酯研究进展[J]. 安徽农学通报, 2011, **17** (3): 122-124 [Dong L, Zhang M. Advances in research of DBP in soil [J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2011, **17** (3): 122-124]
- 36 符宇. 生物膜反应器对邻苯二甲酸二丁酯的生物降解试验研究[D]. 河南: 河南大学, 2008 [Fu Y. The study on biodegradation of di-n-butyl phthalate in a bioreactor [D]. Henan: Hunan University, 2008]
- 37 迟杰, 王振坤. 光照和营养盐对DBP在海水河口水中生物降解的影响[J]. 环境保护科学, 2005, **31** (132): 8-10,19 [Chi J, Wang ZK. Effects of nutrients and light on DBP biodegradation in Haihe estuary [J]. *Environ Prot Sci*, 2005, **31** (132): 8-10, 19]
- 38 段星春, 易筱筠, 党志, 陶雪琴, 吴惠勤, 黄晓兰. 乙酸钙不动杆菌TS2H对DBP降解特性的研究[J]. 生态环境, 2007, **16** (3): 846-849 [Duan XC, Yi XY, Dang Z, Tao XQ, Wu HQ, Huang XL. Characterization of di-n-butyl phthalate degrading microbial *Acinetobacter calcoaceticus* TS2H [J]. *Ecol Environ*, 2007, **16** (3): 846-849]
- 39 王宏, 叶常明. 邻苯二甲酸二丁酯在天然水中的生物降解及其颗粒物界面效应[J]. 环境科学学报, 1995, **15** (4): 393-398 [Wang H, Ye CM. Biodegradation and dinterfacial effects of dibutyl phthalate in natural water [J]. *Acta Sci Circumst*, 1995, **15** (4): 393-398]
- 40 王琳, 罗启芳. 多种载体对邻苯二甲酸二丁酯降解优势菌吸附

- 性能的比较[J]. 卫生研究, 2005, **34** (6): 653-655 [Wang L, Luo QF. Adsorptive properties of various carriers on dibutyl phthalate degradation bacteria [J]. *J Hyg Res*, 2005, **34** (6) : 653-655]
- 41 王琳, 罗启芳. 固定化微生物降解环境内分泌干扰物DBP [J]. 中国公共卫生, 2003, **19** (11): 1302-1303 [Wang L, Luo QF. Study on degradation of immobilized microorganism on endocrine disruptor di-n-butyl phthalate [J]. *China J Public Health*, 2003, **19** (11): 1302-1303]
- 42 Xua G, Lia F, Wang QH. Occurrence and degradation characteristics of dibutyl phthalate (DBP) and di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in typical agricultural soils of China [J]. *Sci Total Environ*, 2008, **393**: 333-340
- 43 Vamsee KC, Prashant SP. Bacterial degradation of phthalate isomers and their esters [J]. *Indian J Microbiol*, 2008, **48**: 19-34
- 44 张新, 胡培磊, 周洪波. 好氧条件下 *Sphingomonas* sp. XJ1降解DBP途径的研究[J]. 现代生物医学进展, 2010, **10** (6): 1110-1113 [Zhang X, Hu PL, Zhou HB. Study on degradation pathway of DBP by *Sphingomonas* sp. XJ1 under aerobic condition [J]. *Prog Mod Biomed*, 2010, **10** (6): 1110-1113]
- 45 李魁晓, 顾继东. 邻苯二甲酸二甲酯的好氧生物降解及生化途径[J]. 环境科学与技术, 2006, **29** (2): 36-38 [Li KX, Gu JD. Aerobic degradation of dimethyl phthalate ester by a mangrove microorganism [J]. *Environl Sci Technol*, 2006, **29** (2): 36-38]
- 46 Robbert K, Look WHP, Gatzel L. Anaerobic degradation of phthalate isomers by methanogenic consortia [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, **65** (3): 1152-1160
- 47 Kleerebezem R, Pol LWH, Lettinga G. Anaerobic degradation of phthalate isomers by methanogenic consortia [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1999, **65**: 1152-1160
- 48 周鸿立, 李秀梅, 马明式, 闫丹, 杨晓红. 气相色谱法测定玉米须中邻苯二甲酸二丁酯[J]. 吉林化工学院学报, 2009, **26** (3): 9-11 [Zhou HL, Li XM, Ma MS, Yan D, Yang XH. Determination of dibutyl phthalate in corn silk by GC [J]. *J Jilin Inst Chem Technol*, 2009, **26** (3): 9-11]
- 49 熊含鸿, 曾玩娟. 白酒中17种邻苯二甲酸酯测定方法初探[J]. 酿酒, 2013, **40** (3): 93-96 [Xiong HH, Zeng WX. The method for the determination of liquor in 17 adjacent benzene two formic acid ester content [J]. *Liquor Making*, 2013, **40** (3): 93-96]
- 50 刘祥萍, 黄薇, 吴秀兰, 唐世树. 高效液相色谱法测定化妆品中邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, **17** (9): 1563-1565 [Liu XP, Huang W, Wu XL, Tang SS. Determination of dibutyl phthalate and bis (2-ethylhexyl) phthalate in cosmetics by high performance liquid chromatography [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2007, **17** (9): 1563-1565]
- 51 郑永红, 张治国, 高良敏. 饮用水中邻苯二甲酸酯的调查及去除研究[J]. 水处理技术, 2013, **39** (6): 17-23 [Zheng YH, Zhang ZG, Gao LM. Study on investigation and removal of phthalate esters in drinking water [J]. *Technol Water Intreatment*, 2013, **39** (6): 17-23]
- 52 曹艳平, 王大威, 张霞. 气相色谱-质谱联用法测定饮用水中邻苯二甲酸酯类物质[J]. 预防医学论坛, 2007, **13** (5): 441-442 [Cao YP, Wang DW, Zhang X. Determination of phthalates in drinking water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. *Prevent Med Trib*, 2007, **13** (5): 441-442]
- 53 颜流水, 郑鄂湘, 杨晓燕, 曹群, 丁军军, 史蓉蓉. 固相萃取-液质联用法同时测定饮用水中双酚A和邻苯二甲酸二丁酯[J]. 分析试验室, 2007, **26** (6): 10-14 [Yan LS, Zheng EX, Yang XY, Cao Q, Ding JJ, Shi RR. Simultaneously determination of bisphenol A and dibutyl phthalate in drinking water by solid-phase extraction and liquid chromatography hyphenated to mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2007, **26** (6): 10-14]
- 54 余容, 万金泉. 不同基质共代谢降解造纸废水中邻苯二甲酸二丁酯和二甲苯[J]. 纸和造纸, 2009, **28** (5): 47-50 [Yu R, Wan JQ. Co-metabolic biodegradation of di-n-butyl phthalate and dimethyl benzene from wastewater of papermaking with different substrates [J]. *Paper Paper Making*, 2009, **28** (5): 47-50]
- 55 方程冉, 龙於洋, 沈东升. 生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化[J]. 环境科学, 2012, **33** (4): 1397-1403 [Fang CR, Long YX, Shen DS. Transformation of dibutyl phthalate in bioreactor landfill [J]. *Environ Sci*, 2012, **33** (4): 1397-1403]