

文章编号:1007-6735(2010)05-0418-05

废水中邻苯二甲酸酯降解的研究进展

徐红燕¹, 周仕林², 陶 红¹, 蔡孝辉¹, 曾佳思丹¹

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 研究了废水中邻苯二甲酸酯类(PAEs)的各种处理方法. 研究了环境中的自然降解、吸附法、生物降解、光化学氧化和光催化氧化等处理方法. 研究结果表明, 光催化氧化技术作为一种绿色环保技术具有良好的应用前景.

关键词: 邻苯二甲酸酯; 内分泌干扰物; 生物降解; 光催化氧化

中图分类号: X 592 **文献标志码:** A

Review of research advancements on degradation of phthalate esters in sewage

XU Hong-yan¹, ZHOU Shi-lin², TAO Hong¹, CAI Xiao-hui¹, ZENGJIA Si-dan¹

(1. School of Environmental and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: All kinds of different treatment methods for degradation of phthalate esters (PAEs) were reviewed. The technologies of natural environmental degradation, adsorption method, biodegradation, photochemical oxidation and photochemical catalysis were introduced emphatically. Photochemical catalytic oxidation is one of the most desirable degradation technologies.

Key words: *phthalate esters; endocrine disruptors; biodegradation; photochemical catalytic oxidation*

1 邻苯二甲酸酯类的影响概述

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters 或 phthalate esters, 简称 PAEs)是环境激素类物质中的一类化合物. PAEs 约有 30 多种, 常见的有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二己酯(DEHP)及邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)

等^[1]. PAEs 在工业生产中应用广泛, 主要用作塑料的增塑剂和软化剂^[2], 以及一些特殊行业所使用的溶剂.

PAEs 可由塑料中迁移到外环境, 造成对环境的污染^[3,4]. 塑料制品的大量应用导致 PAEs 在环境中无处不在. 目前, PAEs 在全球的生态环境中已达到了普遍检出的程度. 在土壤、河流、湖泊、海洋底质、饮用水、垃圾场乃至食品中都能检测到 PAEs 的存在^[5,6], PAEs 已成为全球最普遍的污染物之一.

收稿日期: 2010-05-21
基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(10ZR1421300)
作者简介: 徐红燕(1985-), 女, 硕士研究生.
陶 红(联系人), 女, 副教授. E-mail: taohong.usst@yahoo.com.cn

PAEs 可通过呼吸、饮食和皮肤接触进入人和动物体内. PAEs 具有中度蓄积作用,总的毒性作用表现为机体内营养过程的损害,体重变化,神经系统、肝和肾功能紊乱,周围血液形态成分、内脏器官质量及其形态结构均有变化. 近来的研究指出,PAEs 主要的危害在于环境激素作用,可在极低的浓度下干扰人和动物的内分泌系统^[6],具有导致癌细胞增殖的作用. 由于 PAEs 对人体健康的潜在危害,一些环境监控组织,包括美国环保署和中国国家环境监测中心都把它列为优先污染物加以控制^[7].

研究 PAEs 的去除具有重要意义. 由于 PAEs 可以长期存在于大气、水体和土壤中,对含 PAEs 的废水的人工降解处理就显得尤为重要. 本文探讨了目前研究的几个主要方向,包括 PAEs 的自然降解、吸附、生物降解、光化学氧化及光催化氧化等.

2 环境中 PAEs 的自然降解

PAEs 的蒸汽压较低,属于难挥发物质,因而进入水环境的 PAEs 很难向大气环境迁移转化,而主要是在水体中发生相应的迁移转化. PAEs 在水体中可发生水解、光降解和微生物降解等一系列反应.

2.1 水解

PAEs 水溶解度较低,水解过程非常缓慢. 在 pH 为中性的水中,PAEs 半衰期从几年到几百年不等^[8],几乎可以忽略不计. PAEs 进行两步水解反应,首先,产生一个单酯和醇;其次,单酯进一步水解生成一个邻苯二甲酸和醇^[9]. 因此,PAEs 的水解产物是酸和醇,水解能使 PAEs 得到初步降解,但不能使其完全矿化. 因而 PAEs 的水解作用在自然环境中不是重要的反应过程^[10].

2.2 光降解

PAEs 的光解过程是指有机物吸收辐照波长大于 290 nm 的日光而发生的分解过程,其过程很缓慢,有关 PAEs 在自然环境中光降解方面的研究文献较少. 据文献^[11]报道,BBP 在水中光解半衰期在 100 d 以上. 文献^[12]估计水溶液中 DEP 和 DBP 的半衰期在 2.4~12 a 之间,DEHP 的半衰期在 0.12~1.5 a 之间. PAEs 化合物随着烷基链的变长,更容易进行光氧化反应. 文献^[13]研究了不同 pH 范围内,4 种 PAEs 在暗室和自然光下的水解和光加水解的反应,结果表明,烷基链短的 BBP 和 DBP 在中性条件下的降解效率比酸性或碱性的都要低. 光降解起主要作用,4 种 PAEs 的降解效率:邻苯二甲酸二

异壬酯(DINP)(32 - 140 d) > DBP(50 - 360 d), BBP(58 - 480 d) > DEHP(390 - 1 600 d). 因此,PAEs 的水解和光解作用在自然环境中不是重要的反应过程.

2.3 生物降解

在天然条件下,环境中 PAEs 消失的主要过程应当是生物降解反应. 在水体中,微生物对有机污染物的降解方式有 3 种. 一是以有机污染物为唯一碳源和能源对其进行代谢降解;二是微生物之间相互协同利用有机污染底物对其进行降解;三是作为非生长基质的难降解有机物同生长基质以共代谢方式进行降解. 文献^[14,15]分别在植物、石油和霉菌代谢物中检出 PAEs,证明 PAEs 可在自然环境中天然合成,也是生物化学过程的中间产物,说明自然界存在能够降解 PAEs 的微生物.

3 PAEs 污染物治理的现有技术

3.1 吸附

PAEs 是一个典型的疏水性化合物,对无机矿物表面具有较强的吸附亲和性. 文献^[16]表明 Yoon-Nelson 模型可以较好地拟合颗粒活性炭(GAC)对水中 DMP 的静态与动态吸附,且 GAC 对 DMP 的吸附容量较大. 文献^[17]发现水体中的悬浮颗粒物(SPM)对 DBP 和 DEHP 的吸附在很短的时间内即可达到平衡;SPM 对 DEHP 的吸附能力明显大于 DBP;不同 SPM 对同一种化合物的吸附能力与颗粒物中有机质的类型和结构有关;SPM 对 DBP 和 DEHP 的吸附和解吸等温线具有较好的线性关系,解吸过程存在明显的迟滞现象.

虽然吸附法能够有效地去除污染水中的 PAEs,但吸附法只是将 PAEs 收集在材料表面,并没有将 PAEs 转化为无毒无害的产物,对环境存在二次污染的危险,且吸附材料不易回收利用,成本较高. 因此,吸附法在 PAEs 处理中未能得到广泛的应用.

3.2 生物降解

近 10 年来,人们进行了 PAEs 的生物降解方面的研究. 文献^[18]研究发现了好氧降解 4 种 PAEs 的降解效率为 DBP > DEP > BBP > DEHP,降解速率常数和半衰期分别为 0.182~0.179 d⁻¹ 和 1.8~3.8 d,最佳 pH 条件为 7.0,酵母抽提物的加入可以提高 PAEs 的降解效率. 文献^[19]对 DEHP 污泥好氧消化的影响进行了研究,发现当 DEHP 投加量为 100 mg/L 以上时,随着 DEHP 投加量的增加,挥发

性悬浮固体(VSS)去除率下降,同时,反应器污泥中DEHP的残留浓度随之增大.其主要原因是:DEHP属于环境类激素,对好氧微生物会产生一定的毒害作用,从而降低其活性,造成VSS去除率下降.

文献[20]研究上流式厌氧污泥床反应器(UASB)降解DMP,99%的DMP被去除,每克VSS的最大产甲烷(CH_4)活性为 $24\text{mgCH}_4/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$,DMP是唯一的碳源,污泥产量为 0.08g VSS/g COD ,降解最终产物为 CH_4 和 CO_2 .COD为化学需氧量.文献[21]将DBP、BBP、DEHP和DINP采用3种天然池塘沉积物在厌氧条件下进行降解,降解效率 $\text{DBP} > \text{BBP} > \text{DEHP} > \text{DINP}$.短烷基链的DBP和BBP的滞后期几乎为零,降解半衰期为几天左右.较长烷基链的DEHP和DINP的滞后期为5~30 d,半衰期约达200 d.

生物降解PAEs的效果主要受处理工艺类型、水力停留时间、温度及降解菌群等影响,一般PAEs的去除效率在有氧的条件下比厌氧的条件更高.生物处理PAEs需要较长的反应周期,且现实水体中的PAEs浓度较低,通常以 ng/L 计算,这给分析带来了不少困难,需要辅助以生物测试的方法.

3.3 光化学氧化法

光化学氧化法是指通过氧化剂在光辐射下产生氧化能力较强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)进行降解有机物的方法.根据氧化剂的不同,可分为 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 UV/O_3 及 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 等. UV为紫外光. H_2O_2 作为一种强氧化剂可以氧化水中有机或无机的污染物,但对难降解有机物的氧化效果却不理想.而紫外光的引入,使 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,可以大大提高 H_2O_2 的氧化效果.同样,臭氧也很难将有机物完全矿化,而通过紫外线照射后,促进了臭氧的分解从而产生了活泼的 $\cdot\text{OH}$,从而对水中难降解有机物表现出更高的氧化反应效率.

文献[22, 23]的研究发现,单独使用UV或 H_2O_2 降解DEP的效果很不理想,但如果两者结合起来处理DEP的效果却十分理想,在UV的照射强度为 $133.9 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, H_2O_2 量为 20mg/L 时,将近98.6%的DEP在60 min内被降解,且降解速率常数与UV强度和 H_2O_2 浓度有一定的联系.文献[24]发现单独UV照射不能有效去除DMP,但 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 联用工艺对饮用水中DMP具有良好的去除效果,在 $\cdot\text{OH}$ 氧化DMP的同时还生成了在DMP色谱峰前出峰的产物,产物浓度随着反应时间的延长出现先增加后减少的规律.文献[25]通过UV照射

DMP、DEP和DBP,发现所测试的3种PAEs的降解过程均符合一级反应动力学.以 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解DMP, 10.0mg/L 的DMP在 H_2O_2 为 20.0mg/L 时,光照45 min降解率可达90%以上.

通过光化学氧化,可以快速有效地去除PAEs,但有些氧化后的最终产物仍有内分泌干扰性,甚至比未氧化前毒性更大^[26],因此,今后需要在化学分析和生物测试的评价基础上加强该领域的研究.

3.4 光催化氧化法

光催化氧化法是近30年才出现的水处理新技术,自1976年光催化技术应用于多氯联苯的脱氯后,这种技术被认为是消除环境污染物方面的首创性研究.光催化氧化法在处理难降解有机物上有着巨大的技术优势,它除了使用可回收的纳米半导体和照射光之外,几乎不需要其他试剂,而且可利用廉价的太阳光,是一种绿色环保技术.利用此法降解PAEs污染物具有很好的发展前景.光催化氧化可分为均相光催化氧化和非均相光催化氧化.

3.4.1 均相光催化氧化

均相光催化氧化主要指UV-Fenton试剂法.将Fenton试剂辅以紫外或可见光辐射,即光助Fenton技术(photochemically-enhanced fenton reaction),UV和 Fe^{2+} 对 H_2O_2 的催化分化分解产生 $\cdot\text{OH}$ 存在协同作用,有机污染物在UV作用下可部分降解,同时 Fe^{3+} 与有机物降解过程中产生的中间产物形成的络合物是光活性物质,也可在UV照射下继续降解,因此,可使有机物矿化程度更充分.文献[27]以 H_2O_2 和 Fe^{2+} (Fenton试剂)为氧化剂降解水中的DMP、DEP.反应120 min内DMP的光降解率可以达到81%,DEP的光降解率为75.8%.因此,酸性条件下UV和Fenton联用可以在较短辐射时间内取得较高的PAEs光降解百分率.

3.4.2 非均相光催化氧化

非均相光催化氧化主要指用半导体,如 TiO_2 、 ZnO 等通过光催化作用氧化降解有机物,这是近来研究的一个热点.特别是纳米 TiO_2 光催化剂,因其化学稳定性高、耐腐蚀,且具有较高的表面吸附位,催化活性好,加之 TiO_2 对人体无毒无害,且成本较低,因而是目前公认的光催化反应最佳的催化剂.

TiO_2 是一种宽禁带(3.2 eV)半导体,吸收光子后,价带中的电子就会被激发到导带,形成带负电的高活性电子,同时价带上产生带正电的空穴,在电场作用下,电子与空穴产生分离,迁移到粒子表面的不同位置.空穴可以将吸附在 TiO_2 上面的 OH^- 和

H₂O 氧化成 ·OH, 从而氧化大多数有机物, 将其最终降解为 CO₂、H₂O 等无害物质。

文献[28]以 TiO₂ 为催化剂, 紫外光照射 DBP 水溶液的光催化降解效率达 80.1%。降解过程中体系酸度由初始 pH=6.0 变化至反应 6 h 后的 pH=3.57。采用色谱-质谱联机技术(GC-MS)检测, 分析得出 DBP 从侧链开始降解, 生成邻苯二甲酸单丁酯、苯甲酸甲酯和苯甲酸等中间体。光照 6 h 以上, 主要降解产物是苯甲酸, 在此条件下难于继续降解。

文献[29]使用 TiO₂ 光催化降解 DEHP 溶液, 照射 150 min 后 DEHP 基本完全降解, 推出 DEHP 的脂肪链上乙基己基或酯链分裂可能是降解的主要原因。光催化降解符合一级动力学方程。最后的矿化产物是 CO₂, GC-MS 法确定的中间产物有苯甲酸、邻苯二甲酸、苯甲酸辛酯及对羟基苯甲酸正辛酯等。

文献[30]研究 TiO₂ 加改性聚甲基丙烯酸甲酯涂层(TiO₂/mPMMA)的光催化降解和铂掺杂(Pt-TiO₂/mPMMA)材料。TiO₂/mPMMA 和 Pt-TiO₂/mPMMA 光催化剂具有高光催化活性, 耐久性和磁分离性。实验表明, 有机碳与 DMP 降解百分率之间存在着关系。Pt-TiO₂/mPMMA 材料的光催化性能重复性好, 有利于在悬浮反应系统的实际应用。

文献[31]以 DBP 在 TiO₂ 催化剂存在的情况下, 进行悬浮和固定化的光催化实验, 采用粉末制备悬浮和溶胶凝胶技术, 在两种不同的多色光源(最大波长 350 nm 和 365 nm)下进行照射实验, 证实催化剂浓度为 0.001 g/L 的情况下, DBP 在 365 nm 处的降解效果最好。

文献[32]研究 4 种不同的 TiO₂ 层柱粘土材料光催化降解 DBP 和 DMP, 发现 TiO₂ 层柱粘土的表面疏水性的顺序为, 皂石<氟锂皂石<蒙脱石<氟云母。PAEs 的吸附性能和光催化降解率与表面疏水性顺序一致。说明 TiO₂ 层柱粘土材料是一种具有高活性的催化剂。

3.5 其他降解技术

除了目前使用较多的光氧化降解、生物降解等方法外, PAEs 其他降解技术也得到了研究和发展, 如高温裂解^[33]、微波辐照^[34]、电化学降解^[35]、光电催化氧化^[36]及声化学^[37]等。

4 结束语

PAEs 在自然环境中的降解过程缓慢且受自然条件约束。吸附法不能彻底矿化 PAEs, 易产生二次

污染。生物降解需要较长的反应周期, 高效 PAEs 降解菌需要从特殊环境中驯化分离, 不易得到, 另外, 高浓度的 PAEs 对生物降解有抑制作用。光化学氧化法能够快速降解 PAEs, 但成本较高。TiO₂ 光催化氧化技术不仅光降解时间较快, 且对 PAEs 的矿化程度高, 是最具应用前景的 PAEs 处理技术。目前, 光催化降解 PAEs 的反应机理还不是很明确, 另外, 粉状的纳米 TiO₂ 的再生利用问题也存在一定的难度。因此, 今后的研究方向主要是要对 PAEs 的光催化降解系统进行研究, 明确降解机理, 鉴定降解产物, 并寻找合适的载体以利于 TiO₂ 的再生利用等。

参考文献:

- [1] BLOUNT B C, MILGRM K E, SILVA M J, et al. Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human urine using HPLC-APCI-MS/MS[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(17): 4 127-4 134.
- [2] GLAZE W H, KANG J W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE-Laboratory studies[J]. American Water Works Association, 1988, 88(5): 57-63.
- [3] STAPLES C A, PETERSON D R, PARKERTON T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35 (4): 667-749.
- [4] BAUER M J, HERRMANN R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes[J]. Science of the Total Environment, 1997, 208(1): 49-57.
- [5] PETERSEN J H, BREINDAHL T. Plasticizers in total diet samples-baby food and infant formulae[J]. Food Additives & Food Contamination, 2000, 17 (2): 133-141.
- [6] GU J D, LI J X, WANG Y Y. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomers by bacteria[J]. Water Sci & Technol, 2005, 52(8): 241-248.
- [7] WANG J L, LIU P, QIAN Y. Microbial degradation of dinbutyl phthalate [J]. Chemosphere, 1995, 31 (9): 4 051-4 056.
- [8] STALES C A, PETERSON R D, PARKERTON T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review [J]. Chemosphere, 1997, 35 (4): 667-749.
- [9] WOLFE N L, STEEN W C, BURNS L A. Phthalate ester hydrolysis linear free energy relationships[J]. Chemosphere, 1980, 9(7/8): 403-408.
- [10] 李海涛, 黄岁木梁. 水环境中邻苯二甲酸酯的迁移转

- 化研究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(11): 853-857.
- [11] GLEDHILL W E, KALEY R G, ADAMS W J, et al. An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate[J]. *Environ Sci Technol*, 1980, 14(13): 301-305.
- [12] HOWARD P H. Handbook of environmental degradation rates[M]. Chelsea, Michigan: Lewis Publishers Inc, 1991.
- [13] RUTTAPOL L, SATOSHI S, SEI K, et al. Abiotic degradation of four phthalic acid esters in aqueous phase under natural sunlight irradiation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(3): 285-290.
- [14] 金相粦. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [15] [加]斯尼茨尔 M. 环境中的腐殖物质[M]. 吴奇虎, 译. 北京: 工业出版社, 1979.
- [16] 孙晓峰, 高乃云, 徐斌, 等. 邻苯二甲酸二甲酯在颗粒活性炭中的穿透特性[J]. *环境科学*, 2007, 28(8): 1738-1745.
- [17] 迟杰, 康江丽. 水体中悬浮颗粒物对酞酸酯的吸附和解吸特性[J]. *环境化学*, 2006, 25(4): 405-408.
- [18] CHANG B V, WANG T H, YUAN S Y. Biodegradation of four phthalate esters in sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(7): 1116-1123.
- [19] 郑晓英, 郝瑞霞. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)对污泥好氧消化的影响[J]. *工业用水与废水*, 2008, 39(5): 96-98.
- [20] LIANG Dawei, ZHANG Tong, FANG H H P. Anaerobic degradation of dimethyl phthalate in wastewater in a UASB reactor[J]. *Water Research*, 2007, 41(13): 2879-2884.
- [21] RUTTAPOL, SODA S, SEI K, et al. Biodegradability of four phthalic acid esters under anaerobic condition assessed using natural sediment[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(4): 793-796.
- [22] XU Bin, GAO Naiyun, SUN Xiaofeng, et al. Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(1/2): 132-139.
- [23] XU Bin, GAO Naiyun, SUN Xiaofeng, et al. Oxidative degradation of dimethyl phthalate(DMP) by UV/H₂O₂ process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 954-959.
- [24] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. UV, H₂O₂, O₃ 及其联用工艺对水中 DMP 的去除效果和降解机理分析[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(11): 1457-1463.
- [25] 刘芃岩, 冯关涛, 刘金巍, 等. 邻苯二甲酸酯的光降解研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 1049-1055.
- [26] GULTEKIN I, INCE N H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes[J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, 85(4): 816-832.
- [27] YANG G P, ZHAO X K, SUN Xiaojing, et al. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 126(1/2/3): 112-118.
- [28] 费学宁, 姜远光, 吕岩, 等. 环境激素邻苯二甲酸二丁酯的光催化降解机理探讨[J]. *应用化学*, 2006, 23(1): 59-63.
- [29] CHAN C M, WONG K H, CHUNG W K, et al. Degradation of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) by TiO₂ photocatalysis[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 200(1/2/3/4): 191-198.
- [30] CHEN Yihung, CHEN Lilin, SHANG Nengchou. Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in an aqueous solution with Pt-doped TiO₂-coated magnetic PMMA microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 20-29.
- [31] BAJT O, ZITA J, NOVOTNA P, et al. Photocatalytic degradation of dibutyl phthalate; effect of catalyst immobilization[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2008, 130(4): 51-55.
- [32] OOKA C, YOSHIDA H, KENZI S, et al. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 67(2/3): 143-150.
- [33] 王强. 用裂解气相色谱质谱法研究增塑剂 DEP 热降解机理[J]. *新疆大学学报*, 2009, 29(2): 217-221.
- [34] 田园, 陈广春, 陈帅. 微波辐照处理高浓度邻苯二甲酸二辛酯生产废水[J]. *化工环保*, 2007, 27(5): 449-451.
- [35] LI H N, ZHU X P, JIANG Y, et al. Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 845-851.
- [36] 李悦, 王鹏, 赵宝秀. TiO₂/NiPECO 体系降解 DMP 的动力学和光电协同作用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(2): 293-297.
- [37] ELEFTERIA P, DIONISSIOS M, NICOLAS K. Monitoring the sonochemical degradation of phthalate esters in water using solid-phase microextraction[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(7): 849-857.