

活性炭负载醋酸纤维素对食用油中 DBP 的 吸附性能及其机理

刘琛¹, 韩立娟^{1,2}, 张维农^{1,2}, 贺军波^{1,2}, 李楠楠¹, 齐创¹, 齐玉堂^{1,2}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 农产品加工与转化
湖北省重点实验室, 武汉 430023)

摘要:将醋酸纤维素(CA)负载在活性炭(AC)表面制备成改性活性炭(MAC)。采用扫描电镜、比表面及孔径分析仪、傅里叶变换红外光谱仪和元素分析仪对MAC的结构和形貌进行表征。重点探讨了吸附剂MAC中CA与AC质量比、吸附剂用量、吸附温度和吸附时间对MAC吸附食用油中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的影响,并且通过吸附动力学和热力学分析,研究MAC对食用油中DBP的吸附性能及机理。结果表明,MAC对食用油中DBP吸附的最佳条件为:CA与AC质量比0.025:1,吸附剂用量为油质量的4%,吸附温度130℃,吸附时间50 min。在最佳条件下,MAC对DBP的吸附量为21.17 μg/g、吸附率达到40.48%,优于相同条件下AC的(15.10 μg/g、31.36%)。吸附动力学和热力学分析表明,准二级动力学模型能更好地描述MAC的吸附过程,表明影响吸附过程的主要是吸附机理而非传质机理,Langmuir方程能更准确地描述其吸附过程。

关键词:食用油; DBP; 活性炭; 改性活性炭; 吸附性能; 机理

中图分类号:TS201.6; TS225 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2020)06-0062-07

Adsorption performance of DBP in edible oil by cellulose acetate loaded on activated carbon and its mechanism

LIU Chen¹, HAN Lijuan^{1,2}, ZHANG Weinong^{1,2}, HE Junbo^{1,2},
LI Nannan¹, QI Chuang¹, QI Yutang^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Hubei Key Laboratory for Processing and Transformation of Agricultural Products, Wuhan 430023, China)

Abstract: Cellulose acetate (CA) was loaded on the surface of activated carbon (AC) to prepare modified activated carbon (MAC). The structure and apparent morphology of MAC were characterized by scanning electron microscopy (SEM), specific surface and aperture analyzer, Fourier transform infrared spectrometer and elemental analyzer. The effects of mass ratio of CA to AC in the adsorbent MAC, dosage of adsorbent, adsorption temperature and adsorption time on the adsorption of dibutyl phthalate (DBP) in edible oil by MAC were discussed. The adsorption performance and mechanism of DBP in edible oil were studied through adsorption kinetics and thermodynamic analysis. The results showed that the optimal conditions of adsorbing DBP in edible oil by MAC were obtained as follows: mass ratio of CA to AC 0.025:1,

dosage of adsorbent 4% (based on the oil mass), adsorption temperature 130℃, and adsorption time 50 min. Under the optimal conditions, the adsorption amount of MAC was 21.17 μg/g and the adsorption rate reached 40.48%, which was better than that of the unmodified activated carbon (15.10 μg/g, 31.36%). The adsorption kinetics and thermodynamics analysis showed that the qua-

收稿日期:2019-12-09;修回日期:2020-03-31

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31601505);湖北省技术创新专项重大项目(2019ABA105);农产品加工与转化湖北省重点实验室开放课题(2018HBSQDKF04)

作者简介:刘琛(1995),男,硕士研究生,研究方向为油脂危害物的脱除方法(E-mail)1346524489@qq.com。

通信作者:韩立娟,讲师,博士(E-mail)hanlj.whpu@hotmail.com。

si-second-order kinetic model could better describe the adsorption process, indicating that the main influence on the adsorption process was the adsorption mechanism rather than the mass transfer mechanism, and the Langmuir equation could more accurately describe the adsorption process.

Key words: edible oil; DBP; activated carbon; modified activated carbon; adsorption performance; mechanism

邻苯二甲酸酯类物质(PAEs)俗称塑化剂,其作为塑料添加剂得到了广泛的应用^[1-2]。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为应用最广泛的塑化剂之一,是一种破坏人类生育能力的环境内分泌干扰物,长期食用含有塑化剂的食物会造成生殖系统的紊乱^[3],严重者会致癌。由于PAEs与塑料基质分子之间不是以紧密的化学键结合,当塑料与外部环境(如水、油脂等)接触时间过长时,PAEs便会迁移到外部环境中。相关文献报道^[4-6],植物油料本身含有塑化剂,这可能与油料生长环境的土壤、水质和空气中含有塑化剂有关,通过生物富集作用使PAEs累积到油料中。由于PAEs属于亲脂性物质,在油脂制取过程中会迁移到毛油中,而且在精炼过程中油脂也有可能因接触到塑料制品而造成污染^[7]。另外,市售食用油几乎全部是塑料桶包装,长时间存放或经外部环境如高温也会导致塑料中的塑化剂迁移到食用油中,对人体健康造成威胁^[8-9]。

目前,已报道的去除PAEs的方法主要有微生物降解法、光催化降解法、分子蒸馏法、吸附法等^[10]。相比于上述其他几种方法,吸附法具有成本低、耗能低、易操作等优点,故成为脱除PAEs的主要方法。活性炭作为食用油中最常见的吸附剂之一,具有比表面积大、吸附能力强、饱和可再生的优点^[11],对于吸附有机污染物有着重要的作用。但研究表明活性炭对食用油中相对分子质量较大的PAEs组分(DBP和DEHP)的吸附脱除效果较差^[12-13]。因此,需要寻找合适的方法对活性炭进行改性以提升其对PAEs的脱除效果。

活性炭的改性方法一般有高温改性、酸碱改性、负载改性等^[14-15]。高温改性主要是增大比表面积,表面孔径分布得到优化,并且具有去除表面杂质的作用,增加其吸附容量,应用于浓度较大溶液的脱除;酸碱改性可以增加羧基、羟基等官能团的数量,使其对酚类化合物的吸附性能得到提高;负载改性可引入与目标物中特殊官能团相结合的官能团,提高吸附性能。考虑到PAEs分子中含有羰基等官能团,因此在活性炭中通过负载引入含氧基团有望实现对PAEs脱除效果的提高。本文以醋酸纤维素(CA)对活性炭(AC)进行负载改性,得到改性活性

炭(MAC),对MAC进行结构表征,并以MAC作为吸附剂,以较难被吸附的PAEs之一的DBP作为模型吸附质,着重考察MAC中CA与AC质量比、吸附剂用量、吸附温度和吸附时间对DBP吸附率和吸附量的影响。此外,通过吸附热力学和动力学分析对MAC脱除食用油中DBP的吸附性能机理进行了研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

活性炭,重庆飞洋活性炭制造有限公司;一级压榨葵花籽油,购于超市;醋酸纤维素(纯度99%,乙酰基含量39.8%,羟基含量3.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP,纯度99%),阿拉丁生化科技股份有限公司;乙腈、丙酮、正己烷均为色谱级,天津科密欧试剂有限公司;实验中所用水均为Milli-Q Integral超纯水系统净化所得超纯水。

安捷伦7890A气相色谱仪(Agilent公司),NEXUS670傅里叶变换红外光谱仪(美国),JW-BK112型比表面及孔径分析仪,Vario EL cube元素分析仪,DF-1型集热式磁力搅拌器,SK3300超声波双频清洗机,S-3000N扫描电子显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 MAC的制备与表征

1.2.1.1 MAC的制备

10 g醋酸纤维素(CA)溶解于90 mL丙酮中,磁力搅拌,使其完全溶解,再加入10 mL超纯水作为非溶剂搅拌均匀,得到CA溶液。取10 mL CA溶液,加入40 g活性炭,机械搅拌至均匀(可通过改变CA溶液的体积改变MAC中CA与AC质量比),平铺在托盘上,室温静置6 h后,60℃真空干燥10 h,得到负载CA的MAC,过80目筛后收于广口瓶中储存备用^[16]。

1.2.1.2 扫描电镜分析

取适量样品粘在导电胶上贴到载物台上,喷金,用扫描电镜观察活性炭改性前后的表面形貌变化。

1.2.1.3 表面特性分析

称取约0.15 g样品置于样品管装到比表面及孔径分析仪上,套上加热包,在60℃下边加热边抽真空1 h,直至将表面的水蒸气挥发干净,停止加热,

待样品冷却到室温后,设置气压为常压并放上液氮杯开始实验,实验结束后取下液氮杯,设置质量为实验后的样品质量,最后得到样品的比表面积、孔径及孔容等表面特性。

1.2.1.4 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

称取适量样品放入研钵中,加入一定量的溴化钾充分研磨(样品与 KBr 质量比为 1:100),压片后放入傅里叶变换红外光谱仪中进行分析测定。测定条件:扫描波长 4 000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描 16 次。

1.2.1.5 元素分析

精确称取(5 ± 0.25) mg 样品,用锡纸包好压实后,放入元素分析仪的进样盘中,对样品中的 C、H、N、S 等元素含量进行检测。

1.2.2 食用油中 DBP 含量的检测

按参考文献[13]采用气相色谱-质谱法检测食用油中的 DBP 含量。

DBP 标准溶液的配制及标准曲线绘制:称取 100 mg(精确到 0.1 mg) DBP 标样,乙腈定容于 100 mL 容量瓶,配制成 1 000 mg/L DBP 标准储备液,再用乙腈稀释成 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准溶液。对系列标准溶液进行气相色谱检测,以峰面积为纵坐标,标准溶液质量浓度为横坐标绘制标准曲线,得回归方程 $y = 11.69x + 0.9859$, $R^2 = 0.9989$ 。

油脂样品前处理及测定:称取 1 g 油样(精确到 0.001 g)于 30 mL 的玻璃离心管中,加入 5 mL 的乙腈,涡旋 1 min,超声萃取 10 min,以 3 000 r/min 离心 5 min,重复上述实验,收集两次的乙腈相旋蒸至干,用 2 mL 正己烷复溶,最后将其过 PSA 固相萃取柱,乙腈定容至 1 mL,进行气相色谱检测。将检测结果代入标准曲线回归方程,计算食用油中 DBP 含量。

1.2.3 食用油中 DBP 的吸附脱除

称取 50 g 添加了 DBP 标准品的油样于 250 mL 圆底烧瓶中,加入适量的 MAC,在一定温度下搅拌吸附一定时间后,以 10 000 r/min 离心 10 min 分离出净油,检测其中的 DBP 含量。按下式计算吸附率和吸附量,以评价吸附剂的吸附性能。

$$\text{吸附率} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_1)M}{m} \quad (2)$$

式中: C_0 为 DBP 的初始含量,mg/kg; C_1 为吸附后 DBP 的含量,mg/kg; q 为单位吸附剂吸附量,mg/g; M 为被吸附油样的质量,kg; m 为吸附剂的质量,g。

1.2.4 MAC 吸附动力学研究

在食用油中添加一定量的 DBP 标准品,使食用油中 DBP 含量为 2.5 mg/kg。称取 50 g 上述加标油样于 250 mL 圆底烧瓶中,在 MAC 最佳吸附条件下,设置 7 个吸附时间点(5、15、30、60、120、240、360 min)^[17-19],检测吸附后油中 DBP 含量,绘制动力学曲线。

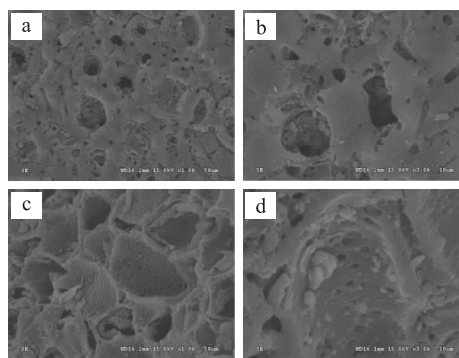
1.2.5 MAC 吸附热力学研究

设置 7 个 DBP 含量(1、2、4、6、8、10、15 mg/kg)^[20],在不同吸附温度(100、130 $^{\circ}\text{C}$)和 MAC 最佳吸附条件下进行实验,检测吸附后油中 DBP 含量,绘制吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 MAC 的表征

AC 改性前后的扫描电镜图如图 1 所示。



注:a. AC(1 000 ×);b. AC(3 000 ×);c. MAC(1 000 ×);d. MAC(3 000 ×)。

图 1 AC 改性前后的扫描电镜图

由图 1 可见,AC 表面较光滑且有许多大小不一的微孔,而 MAC 表面变得粗糙且增加了条状等形状不一的固体负载物,经推断这可能是醋酸纤维素(CA)成功负载到了 AC 表面造成的。表 1 为 AC 改性前后表面特性的变化。

表 1 AC 改性前后样品表面特性的变化

项目	AC	MAC(CA 与 AC 质量比 0.025:1)	MAC(CA 与 AC 质量比 0.1:1)
平均孔径/nm	2.245 ± 0.011	2.277 ± 0.022	2.264 ± 0.038
孔容/(cm^3/g)	0.287 ± 0.006	0.263 ± 0.009	0.257 ± 0.007
比表面积/(m^2/g)	512.922 ± 3.604	450.721 ± 16.818	432.782 ± 8.674

由表1可见,MAC比表面积相较于AC有所下降,且随着CA比例的增加其比表面积减小,这可能是因为CA负载在AC的部分孔隙影响了其比表面积大小,AC改性前后孔容、孔径变化不大。

图2为AC、CA和MAC的FT-IR谱图。

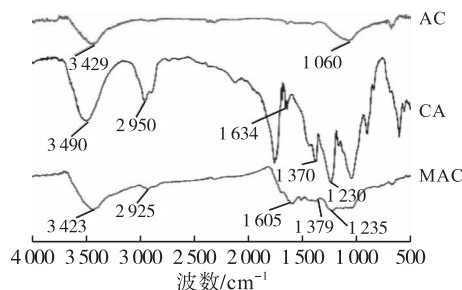


图2 AC、CA和MAC的FT-IR谱图

由图2可见,AC谱图中两处明显的吸收峰

3429、1060 cm^{-1} ,分别为活性炭上O—H键、C—C键吸收振动峰。MAC与AC的谱图相比,3423 cm^{-1} 处的吸收峰强度有所增强,说明MAC的O—H官能团数目有所增加,另外MAC在2925、1605、1379、1235 cm^{-1} 处出现的吸收峰是CA的特征峰,分别为—CH₂的伸缩振动峰、—C=O的振动吸收峰、亚甲基C—H吸收峰、C—O—C伸缩振动峰,说明MAC表面可能增加了羰基、羧基等含氧官能团,这些都表明CA成功负载到了AC的表面。

表2为AC改性前后元素含量分析结果。由表2可见,与AC相比,MAC中C含量减少,而O含量增加,这可能是MAC中羰基、羟基等含氧官能团数目增加所导致的。这表明CA负载到了AC的表面,导致其O含量增加。

表2 AC改性前后元素含量

样品	C	H	N	S	O
AC	84.85 ± 0.66	1.65 ± 0.29	0.20 ± 0.02	0.34 ± 0.01	12.97 ± 0.96
MAC	81.35 ± 0.15	2.37 ± 0.07	0.19 ± 0.02	0.33 ± 0.01	15.77 ± 0.08

注:O元素含量通过减量法得到。

2.2 MAC吸附脱除食用油中DBP单因素实验

2.2.1 MAC中CA与AC质量比对DBP脱除效果的影响

在吸附剂用量为油质量的4%、吸附温度130℃、吸附时间30min条件下,考察MAC中CA与AC质量比对DBP脱除效果的影响,结果见图3。

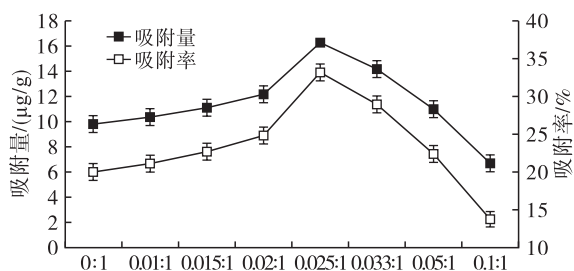


图3 MAC中CA与AC质量比对DBP脱除效果的影响

由图3可见,随着MAC中CA比例的增加,MAC对DBP的吸附量和吸附率逐渐提高,且在CA与AC质量比为0.025:1时达到最高值,其吸附性能的提高归功于CA比例的增加使MAC表面的含氧官能团数量增加。但是,继续增加CA比例时,MAC吸附性能反而降低,这可能是因为CA含量增加会覆盖AC表面更多的孔隙,使其孔隙率降低、比表面积下降;另一方面,CA中亲水基团可能对疏水性DBP的吸附起到了抑制作用,故当MAC中CA含量增加到一定程度时其吸附性能反而会下降。相较于AC,MAC的比表面积、孔容更小,但其吸附性能反而更高。这可能是由于相较于比表面积等表面物

理特性,MAC的表面化学特性(如官能团结构与数量)是影响其吸附性能的主要因素。

2.2.2 吸附剂用量对DBP脱除效果的影响

在CA与AC质量比0.025:1、吸附温度130℃、吸附时间30min条件下,考察吸附剂用量对DBP脱除效果的影响,结果见图4。

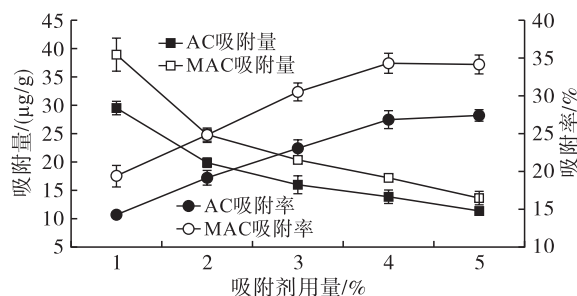


图4 吸附剂用量对DBP脱除效果的影响

由图4可见,随着吸附剂用量的增加,AC与MAC吸附率均呈上升趋势,且在吸附剂用量为油质量的4%时,吸附率基本达到最高值,再增加吸附剂用量,吸附率无明显变化。但是随着吸附剂用量的增加,单位吸附剂吸附量反而降低,这可能会影响吸附剂的利用率,但考虑到对DBP的吸附率,选用吸附剂为油质量的4%时最合适。由图4还可看出,在相同吸附剂用量下MAC的吸附率与吸附量均高于AC。

2.2.3 吸附温度对DBP脱除效果的影响

在CA与AC质量比0.025:1、吸附剂用量为油

质量的4%、吸附时间30 min条件下,考察吸附温度对DBP脱除效果的影响,结果见图5。

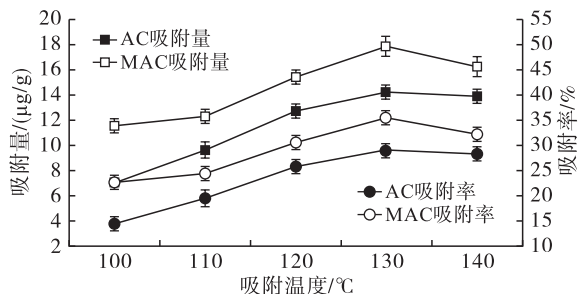


图5 吸附温度对DBP脱除效果的影响

由图5可见,MAC对DBP的吸附量与吸附率均随着吸附温度的升高而增加,说明该吸附过程是吸热的,温度升高增强了分子间的热运动,使吸附剂与DBP分子接触更加充分,从而带来吸附率的提高。但吸附温度过高时,吸附率与吸附量反而下降,这可能是因为高温加速了DBP从吸附剂上的解吸,导致其吸附率降低。另外,在相同温度下,MAC的吸附率与吸附量均高于AC。

2.2.4 吸附时间对DBP脱除效果的影响

在CA与AC质量比0.025:1、吸附剂用量为油质量的4%、吸附温度130 °C条件下,考察吸附时间对DBP脱除效果的影响,结果见图6。

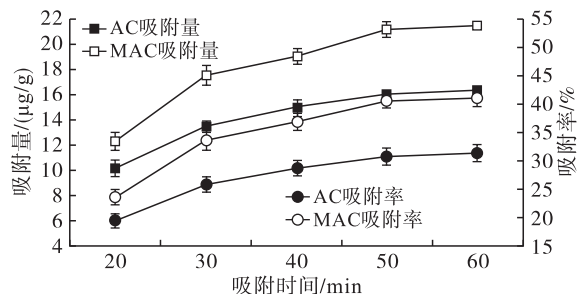


图6 吸附时间对DBP脱除效果的影响

由图6可见,随着吸附时间的延长,MAC对DBP的吸附量与吸附率逐渐增加,在20~50 min吸附率与吸附量快速增加,之后增加速率变得缓慢,确定最佳吸附时间为50 min。

综上所述,MAC对食用油中DBP吸附脱除的最佳条件为:CA与AC质量比0.025:1,吸附剂用量为油质量的4%,吸附温度130 °C,吸附时间50 min。在最佳条件下,MAC对DBP的吸附量为21.17 μg/g,吸附率为40.48%,优于相同条件下的AC(15.10 μg/g,31.36%)。MAC对DBP的吸附率虽然比AC的有所提高,但仍不理想。后续研究可以通过改变MAC的添加方式,由一次添加改为分批加入的方式进而改善吸附的动态平衡来提高吸附率。本研究中AC对DBP的吸附率高于张明明等^[13]采用同种

AC对植物油中DBP的吸附率(22.2%),这可能是因为张明明等^[13]研究的是对植物油中多种塑化剂共存时的脱除情况,考虑到各种塑化剂的综合脱除效果,导致与本研究中的吸附条件不同,故吸附率不同。

2.3 MAC吸附DBP的动力学研究

吸附过程的动力学研究主要是描述吸附剂吸附速率的快慢,通过动力学模型对数据进行拟合,从而达到研究其吸附机理及预测其吸附效果的目的^[21]。本研究采用准一级和准二级动力学方程对MAC吸附DBP的动力学数据进行拟合,从而达到最合适的描述。

准一级动力学方程认为^[22],吸附剂吸附性能的大小是由颗粒内传质阻力大小所决定的,其方程式为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学方程认为^[23],吸附过程主要是由吸附机理决定的而非传质机理,即吸附剂的吸附性能是由吸附剂与吸附质间的化学吸附与吸附剂表面的吸附位点所决定的,其方程式为:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (4)$$

式中: t 为吸附时间, min; k_1 为准一级动力学方程吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级动力学方程吸附速率常数, $\text{g}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$; q_t 为 t 时刻吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$; q_e 为吸附平衡时的吸附量(吸附容量), $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

图7是在最佳吸附条件下MAC吸附DBP的动力学曲线。

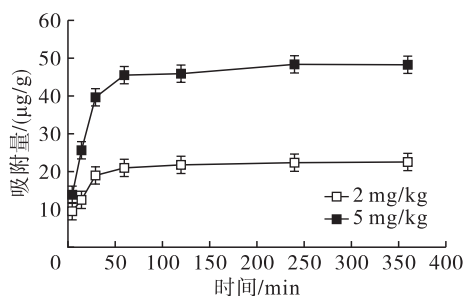


图7 MAC吸附DBP的动力学曲线

由图7可见,在60 min之前吸附量上升速率较快,60 min后基本趋于平缓,可以判定吸附达到平衡状态。在相同条件下,随着DBP含量的增加,MAC的吸附量随之升高,即DBP的含量会影响MAC的吸附量。在吸附剂用量一定时,DBP含量越高,MAC吸附的DBP分子越多。

分别采用准一级、准二级动力学方程对图7的数据进行拟合,结果见表3。由表3可见,在2个DBP含量下,准二级动力学拟合的线性相关性较好,说明准二级动力学模型能更好地描述MAC的吸附行为,表明影响吸附过程的是吸附机理而非传质

机理,即吸附剂表面的有效官能团与吸附质表面某些基团发生作用而产生的吸附^[22]。同时发现,在低DBP含量时的线性拟合度均高于其高含量时的线性拟合度。

表3 不同动力学模型的拟合参数

DBP 含量/ (mg/kg)	准一级方程		准二级方程	
	K_1/min^{-1}	R^2	$K_2/(\text{g}/(\mu\text{g}\cdot\text{min}))$	R^2
2	0.018	0.911	0.005	0.997
5	0.013	0.902	0.009	0.988

2.4 MAC 吸附 DBP 的热力学研究

吸附等温线可以分析吸附剂与吸附质之间的相互作用,进而说明平衡状态时的吸附情况,是热力学分析的重要组成部分^[22]。本文采用了两种常见的模型(Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程)对吸附等温线数据进行拟合,以期描述其吸附过程^[23-24]。

Langmuir 等温吸附方程属于理论推导公式,其表达式为:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Freundlich 等温吸附方程是建立在实验基础上的经验公式,其表达式为:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量(吸附容量), $\mu\text{g}/\text{g}$; C_e 为吸附平衡时 DBP 含量, mg/kg ; q_m 为单分子层饱和吸附量, $\mu\text{g}/\text{g}$; K_L 为 Langmuir 吸附平衡常数; K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数; n 为常数。

分别在 100℃ 和 130℃ 下,绘制 MAC 对 DBP 的吸附等温线,结果如图 8 所示。

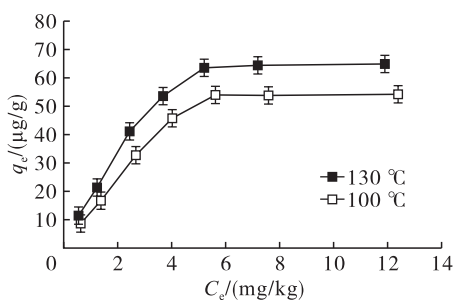


图8 不同温度下 MAC 吸附 DBP 的吸附等温线

由图 8 可见,随着吸附温度的升高,对 DBP 的吸附容量也随之升高,说明此吸附过程是吸热的。分别用 Langmuir、Freundlich 等温方程对图 8 数据进行拟合,结果如表 4 所示。由表 4 可见,Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程的相关系数(R^2)均大于 0.91,都能描述此等温吸附过程,但 Langmuir 模型方程能更准确地描述其吸附过程,表明该吸附行为包括化学吸附和物理吸附,且主要为单分子层吸附^[24]。

表4 MAC 吸附 DBP 的吸附等温线拟合参数

温度/℃	Langmuir 等温吸附方程			Freundlich 等温吸附方程		
	R^2	$q_m/(\mu\text{g}/\text{g})$	K_L	R^2	K_F	n
100	0.993	109.89	0.13	0.910	7.24	1.51
130	0.993	116.28	0.21	0.912	8.11	1.65

3 结论

以疏水性活性炭(AC)为基质,将醋酸纤维素(CA)负载在其表面制备的改性活性炭(MAC)作为本实验的吸附剂,分别用扫描电镜、傅里叶变换红外光谱仪、比表面及孔径分析仪、元素分析仪对 MAC 结构进行表征,结果证明 CA 成功负载到了 AC 的表面。重点研究了 MAC 中 CA 与 AC 质量比、吸附剂用量、吸附时间、吸附温度对食用油中 DBP 脱除效果的影响,在此基础上通过对动力学、热力学方程的拟合,探究了 MAC 吸附食用油中 DBP 的吸附机理。研究发现,最佳吸附条件为 CA 与 AC 质量比 0.025:1、吸附剂用量为油质量的 4%、吸附温度 130℃、吸附时间 50 min,在最佳条件下 MAC 对 DBP 的吸附量为 21.17 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、吸附率达到 40.48%,优于相同条件下 AC 的(15.10 $\mu\text{g}/\text{g}$,31.36%)。动力学分析表明,准二级动力学模型能更好地描述 MAC 的吸附过程,表明影响此吸附过程的是吸附机理而非传质机理,即吸附剂表面大量的羟基、羰基等官能团与 DBP 分子间形成氢键作用,导致其吸附性能得到提升。热力学分析结果表明,Langmuir 方程能更准确地描述 MAC 的吸附过程,说明该吸附包括化学吸附和物理吸附,且主要为单分子层吸附,高温有利于吸附的进行。

参考文献:

- [1] KONG X, JIN D C, JIN S L, et al. Responses of bacterial community to dibutyl phthalate pollution in a soil - vegetable ecosystem[J]. J Hazard Mater, 2018, 353:142 - 150.
- [2] TU Z H, MU X Y, CHEN X M, et al. Dibutyl phthalate exposure disrupts the progression of meiotic prophase I by interfering with homologous recombination in fetal mouse oocytes[J]. Environ Pollut, 2019, 252: 388 - 398.
- [3] CHEN X M, AN H, AO L, et al. The combined toxicity of dibutyl phthalate and benzo(a)pyrene on the reproductive system of male Sprague Dawley rats in vivo[J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 835 - 841.
- [4] FU X W, DU Q Z. Uptake of di - (2 - ethylhexyl) phthalate of vegetables from plastic film greenhouses[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(21): 11585 - 11588.
- [5] 胡爱鹏, 刘玉兰, 陈莉, 等. 原料及制油工艺对花生毛油中塑化剂含量的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(1): 250 - 257.
- [6] 崔明明, 王凯荣, 王琳琳, 等. 山东省花生主产区土壤和

- 花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(12):3523-3530.
- [7] 林琳, 孙敬敬, 张文斌, 等. 花生油加工与贮藏过程中的主要安全问题研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9):2456-2461.
- [8] 刘玉兰, 张明明, 朱远坤, 等. 储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(6):43-48.
- [9] 屈蓉, 吴先富, 马玲云, 等. 邻苯二甲酸酯法规、测试标准及分析方法研究概述[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(9):1471-1479.
- [10] 刘玉兰, 张明明, 杨金强, 等. 水蒸汽蒸馏法对油脂中DBP和DEHP脱除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(5):176-182.
- [11] 霍明昕, 宋郭静, 杨武, 等. 水环境中邻苯二甲酸酯去除研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(20):74-79.
- [12] 赵曼, 马传国, 陈小威, 等. 食用油脂生产过程中邻苯二甲酸酯类的迁移规律及其脱除方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2019, 44(4):86-90.
- [13] 张明明, 刘玉兰, 杨金强, 等. 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(5):32-36.
- [14] 张乐忠, 胡家朋, 赵升云, 等. 活性炭改性研究新进展[J]. 材料导报, 2016, 23:435-438.
- [15] 孙倩, 方琴, 陈玉婷, 等. 活性炭表面化学改性技术的研究进展与展望[J]. 广东化工, 2012, 39(9):18-19.
- [16] 舒玲, 安毅, 王晓晗, 等. 选择吸附性活性炭颗粒的制备及性能[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2015, 41(1):111-118.
- [17] LI L, SUN Q J, XIN S G, et al. Detection of phthalate esters from plastic packaging materials into edible oil by gas chromatography-mass[J]. Appl Mech Mater, 2013, 395/396:355-358.
- [18] VENKATA MOHAN S, SHAILAJA S, RAMA KRISHNA M, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study[J]. J Hazard Mater, 2007, 146(1/2):278-282.
- [19] XIE H J, MA Q, TAN W, et al. Adsorption of phthalate esters (PAEs) from aqueous solution onto activated carbons from *Softstem bulrush* [J]. Adv Mater Res, 2011, 152/153:791-796.
- [20] 熊进, 汪海波, 欧其语, 等. 草鱼鱼鳞对对苯二酚的吸附特性及其机理[J]. 食品科学, 2011, 32(21):118-122.
- [21] ZHOU X Y, WEI J F, ZHANG H, et al. Adsorption of phthalic acid esters (PAEs) by amphiphilic polypropylene nonwoven from aqueous solution: the study of hydrophilic and hydrophobic microdomain [J]. J Hazard Mater, 2014, 273:61-69.
- [22] 张鹏伟, 王郑, 余丹, 等. 银杏叶粉末活性炭对水中DBP的吸附效能与机理[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(10):2290-2294.
- [23] ZHANG H, FANG D L, KONG Z Y, et al. Enhanced adsorption of phthalic acid esters (PAEs) from aqueous solution by alkylbenzene-functionalized polypropylene nonwoven and its adsorption mechanism insight [J]. Chem Eng J, 2018, 331:406-415.
- [24] 黄彬. 污泥基吸附剂对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)吸附性能研究[D]. 广州:广州大学, 2016.

(上接第61页)

目前,我国天然酯绝缘油的应用虽正处于初期阶段,但天然酯绝缘油的制备工艺及技术已达到了世界先进水平,且天然酯绝缘油来源广泛,可利用转基因技术大量种植油料作物获得,提高产量后,可降低天然酯绝缘油的生产成本。因此,天然酯绝缘油将具有十分广阔的市场应用前景与良好的社会、经济效益。

参考文献:

- [1] MCSHANE C P, RAPP K J, CORKARAN J L, et al. Aging of kraft paper in natural ester dielectric fluid[C]//Proceeding of 14th ICDL. Austria, Graz: IEEE, 2002:173-180.
- [2] OOMMEN T V. Vegetable oils for liquid-filled transformers[J]. IEEE Electr Insul M, 2002, 18(1):6-11.
- [3] 李晓虎, 李剑, 孙才新, 等. 植物油中提取的环保液体绝缘材料[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, 28(1):36-41.
- [4] 张召涛. 植物绝缘油中特征气体及油纸吸湿特性与纳米粒子分散稳定性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2012.
- [5] 刘光祺. 可再生变压器用植物绝缘油的性能研究[D]. 西安:西安交通大学, 2013.
- [6] MCSHANE C P. Vegetable oil based dielectric coolants [J]. IEEE Ind Appl Mag, 2002, 8(3):34-41.
- [7] 向清, 李亚飞, 王伟, 等. 植物绝缘油浸纸板电气性能的研究[J]. 高压电器, 2017, 53(11):127-131.
- [8] OHKI Y. News from Japan [J]. IEEE Electr Insul M, 2011, 27(3):55-57.
- [9] 刘光祺, 钟力生, 于钦学, 等. 植物绝缘油研究现状[J]. 绝缘材料, 2012, 45(3):34-39.
- [10] 李剑, 姚舒瀚, 杜斌, 等. 植物绝缘油及其应用研究关键问题分析与展望[J]. 高电压技术, 2015, 41(2):353-363.
- [11] 党剑亮. 典型故障下菜籽绝缘油中溶解气体的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [12] 蔡胜伟, 王飞鹏, 陈程, 等. 植物绝缘油击穿放电故障特征气体分析[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(12):52-58.