

# 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究

张明明<sup>1</sup>, 刘玉兰<sup>1</sup>, 杨金强<sup>1</sup>, 刘必衍<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001;

2. 重庆飞洋活性炭制造有限公司, 重庆 400015)

**摘要:**采用10种不同的吸附剂对冷榨茶籽油中邻苯二甲酸酯类塑化剂进行吸附脱除,考察了吸附剂种类、吸附剂用量、吸附温度及吸附时间对受试油样中5种塑化剂组分脱除效果的影响。结果表明:在吸附温度110℃、吸附时间30min、吸附剂用量为油重的2%时,H-2型活性炭的脱除效果较好,其次为55F-A型活性炭、55JN-C型活性炭、凹凸棒土和活性白土。采用H-2型活性炭用量为2.0%、吸附温度130℃、吸附时间50min的优化条件,DMP、DEP、DIBP、DBP及DEHP的脱除率分别为76.7%、50.7%、52.4%、22.2%、6.1%。吸附法对茶籽油中DMP、DEP、DIBP的脱除效果较好,但对较大分子量塑化剂组分DBP和DEHP的脱除效果较差。

**关键词:**邻苯二甲酸酯;吸附脱除;活性炭;茶籽油

中图分类号:TS 225.1 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)05-0032-05

## Research on adsorption removal of phthalic acid esters in oil

ZHANG Ming-ming<sup>1</sup>, LIU Yu-lan<sup>1</sup>, YANG Jin-qiang<sup>1</sup>, LIU Bi-yan<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan 450001;

2. Chongqing Feiyang Active Carbon Manufacture Co., Ltd, Chongqing 400015)

**Abstract:**The effects of adsorbent type (10 types of adsorbents), adsorbent dosage, adsorption temperature and adsorption time on the removal of 5 plasticizers in camellia oil were investigated. The results showed that the optimal adsorbent was H-2 activated carbon, followed by 55F-A activated carbon, 55JN-C activated carbon, attapulgite and activated clay, when the adsorption temperature was 110℃, the adsorption time was 30 min and the dosage of adsorbent was 2.0%. Under the optimal condition (the adsorption temperature was 130℃, the adsorption time was 50 min and the dosage of the H-2 activated carbon was 2.0%), the removal rates of DMP, DEP, DIBP, DBP and DEHP were 76.7%, 50.7%, 52.4%, 22.2% and 6.1%, respectively. Removing DMP, DEP and DIBP from camellia oil by adsorption was efficient, while inefficient for high molecular weight DBP and DEHP.

**Key words:**phthalic acid ester; adsorption removal; activated carbon; camellia oil

塑化剂(Phthalic Acid Esters, PAEs)又称增塑剂,是一类常见的环境激素类化合物<sup>[1]</sup>,近年来已成为全球性最为普遍的污染物之一<sup>[2]</sup>。为避免其危害<sup>[3-6]</sup>,中国、美国、日本及欧盟等都将其列入“优先控制污染物名单”,并对其在食品接触材料中的

添加量进行限定<sup>[7]</sup>。目前已经发现在植物油脂中存在的有邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)以及邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)等<sup>[8]</sup>。根据研究报告<sup>[9-13]</sup>,采用固体吸附剂可以部分脱除饮用水或污水中的PAEs,譬如采用活性炭-凹凸棒石复合滤料能将饮用水中94%的DBP脱除,固体吸附剂对水中的DMP、DEP和DEHP也有一定的脱除作用。

收稿日期:2015-02-07

基金项目:公益性行业(农业)科研专项“油料产地加工关键技术装备研究与示范”(201303072-2)

作者简介:张明明,1989年出生,男,研究生。

通讯作者:刘玉兰,1957年出生,女,教授。

然而,对于食用植物油中存在的 PAEs 的吸附脱除研究却未见报道。本文以冷榨茶籽毛油为原料,研究吸附剂种类以及吸附条件对食用油中 PAEs 的脱除效果,从而为油脂的品质安全和生产优化提供支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

冷榨茶籽毛油,取自安徽一茶籽油加工企业。经检测茶籽油中能检出 DIBP、DBP 和 DEHP,其含量分别为:0.727、2.299、6.684 mg/kg。为考察吸附法对油脂中常见的 5 种塑化剂的脱除效果,向所取的茶籽毛油中添加 DMP 使之含量为 1.549 mg/kg、添加 DEP 使之含量为 1.594 mg/kg。

活性白土,江苏麦阁吸附剂有限公司;凹凸棒土,盱眙欧柏特粘土有限公司;JNC01、H-1、H-2、YS-900、JTF-F、55F-A、55JN-C 活性炭,重庆飞洋活性炭有限公司;Norit8014-2 活性炭,上海众基化工进出口有限公司。

正己烷、乙腈、丙酮(HPLC级),美国生物 VBS;邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),美国 SUPELCO 公司;邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;6 种氘代同位素内标(99%),上海有机化学研究所;玻璃 PSA 固相萃取柱(1 g,6 mL),上海安谱科学仪器有限公司。

### 1.2 仪器与设备

Trace1310-ISQ 气相色谱-质谱联用仪:美国 ThermoFisher 公司;TG-5MS 气相毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),美国 ThermoFisher 公司;R-201 II 旋转蒸发器:上海申顺生物科技有限公司;KQ3200DE 型数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;MTN-2800W 氮吹浓缩仪:天津奥特赛恩斯仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,SHZ-D(III)循环水式真空泵:巩义予华仪器有限责任公司。

### 1.3 油脂中塑化剂的吸附脱除实验

称取 40 g 油样置于三口烧瓶中,加热搅拌至吸附温度,加入一定量的吸附剂,继续搅拌至设定的吸附时间,之后 4 500 r/min 离心 30 min 分离油脂中的吸附剂,若油中仍悬浮有吸附剂,再进行过滤,最终得到净油。对所得净油中 DMP、DEP、DIBP、DBP、BBP 以及 DEHP 含量进行测定,并计

算脱除率。

### 1.4 标准溶液配制

将上述 6 种氘代同位素内标混合物用正己烷稀释成 1.0 mg/L 的内标储备液,4 ℃ 冰箱中保存备用。准确移取上述内标储备液各 1 mL,和不同浓度的 6 种 PAEs 混合标准溶液用正己烷配置成 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 mg/L 的工作液(其中内标浓度为 0.1 mg/L),4 ℃ 冰箱中保存备用。

### 1.5 油脂中塑化剂的检测

油脂样品前处理参照本实验早期建立的方法<sup>[14]</sup>,本实验气相色谱-质谱条件为: TG-5MS 气相毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm;载气为高纯度氦气(纯度 99.999%),载气流速 1 mL/min;进样口温度:300 ℃;升温程序:初始温度 60 ℃ 保持 1 min,然后以 20 ℃/min 升至 220 ℃,保持 1 min,再以 5 ℃/min 升至 280 ℃,保持 4 min;进样量:1 μL;不分流进样。

电子轰击(EI)离子源,电离能量 70 eV,离子源温度 300 ℃,传输线温度 300 ℃,溶剂延迟 6 min,全扫描(SCAN)定性,选择离子扫描(SIM)定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线、回收率和精密度

食用油中 PAEs 的含量测定采用内标法定量,以每个目标物浓度与相应内标物浓度比值为横坐标,每个目标物峰面积与相应内标物峰面积比值为纵坐标建立标准曲线,各目标物的线性范围、回归方程及 R<sup>2</sup>见表 1。

表 1 6 种 PAEs 的线性范围、回归方程及 R<sup>2</sup>

PAEs	线性范围/(mg/L)	回归方程	R <sup>2</sup>	仪器检出限/(μg/L)
DMP	0.01~2.0	Y=12.99X-0.038 65	1.000 0	0.10
DEP	0.01~2.0	Y=14.07X-0.018 71	1.000 0	0.12
DIBP	0.01~2.0	Y=9.06X+0.011 77	0.999 9	0.11
DBP	0.01~2.0	Y=13.88X+0.014 67	0.999 7	0.39
BBP	0.01~2.0	Y=15.15X+0.010 22	0.999 9	0.44
DEHP	0.01~2.0	Y=12.54X+0.045 12	0.999 8	0.79

由表 1 可以看出,6 种 PAEs 的 R<sup>2</sup> 值在 0.999 7~1.000 0 之间,6 种 PAEs 的仪器检出限(S/N=3)在 0.097~0.79 μg/L 之间。

采用 1.5 的方法对油样进行 0.1、0.5、1.0 mg/L 的加标回收实验,得出 6 种 PAEs 的加标回收率为 77.2%~98.8%,相对标准偏差为 0.62%~9.37%。

2.2 吸附剂的选择

吸附温度 110 ℃, 吸附时间 30 min, 10 种吸附剂的用量分别为油重的 2%, 不同吸附剂对茶籽毛油中 PAEs 的吸附脱除效果见图 1。

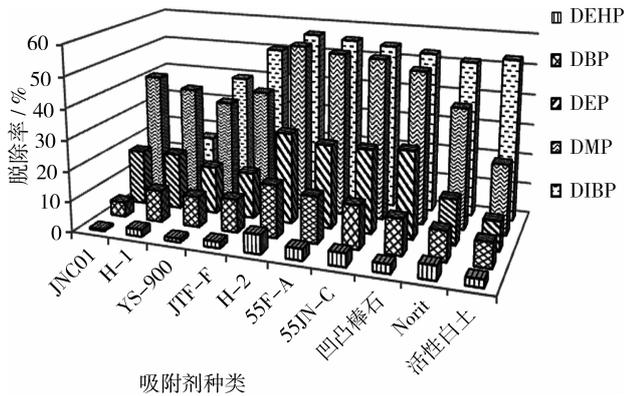


图1 不同吸附剂对茶籽毛油中 PAEs 脱除效果的影响

注:由前向后柱状图分别表示 DEHP、DBP、DEP、DMP、DIBP 的脱除率。

由图 1 可以看出,在相同吸附条件下,不同吸附剂对油脂中各 PAEs 的吸附效果有较大的差别,其中各吸附剂对 DMP、DEP、DIBP 脱除率均较 DBP、DEHP 高,对 DEHP 的脱除几乎没有作用。

由图 1 还可以看出,H-2 型活性炭对 DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP 的脱除率分别为 55.1%、29.7%、56.4%、17.1%、6.2%,脱除效果最好;其次为 55F-A 型活性炭、55JN-C 型活性炭及凹凸棒土;Norit 活性炭、活性白土对 DIBP 的脱除率分别为 51.1%和 52.9%,脱除效果较好,但对 DMP、DEP、DBP、DEHP 的脱除效果较差,分别为 39.4%、14.7%、9.7%、4.6%和 22.9%、9.5%、8.1%、2.5%。

综上,选取对塑化剂脱除效果较好的 H-2 活性炭、55F-A 型活性炭以及油脂脱色常用的活性白土,对茶籽毛油进行 PAEs 吸附脱除实验,对比分析这 3 种吸附剂在不同添加量条件下对 PAEs 脱除效果的影响。

2.3 H-2 型活性炭对茶籽油中 PAEs 的脱除效果

选取吸附温度 110 ℃、吸附时间 30 min,H-2 型活性炭用量分别为油重的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,对茶籽油中 PAEs 进行吸附脱除,茶籽油中 5 种塑化剂组分含量变化及脱除率如图 2~图 3 所示。

由图 2~图 3 可以看出,H-2 型活性炭对茶籽油中 DMP、DIBP 的脱除效果较好,对 DEP、DBP 的脱除效果较差,对 DEHP 几乎没有脱除作用。H-2 型活性炭用量为 2.0%时,茶籽油中 DMP、DEP 和 DIBP 的含量分别由初始的 1.55、1.59、0.73 mg/kg 降至

0.70、1.12、0.32 mg/kg,而 DBP、DEHP 分别由初始含量的 2.30、6.68 mg/L 降至 1.91、6.27 mg/L,仍然高出《卫办监督函{2011}551 号》中规定的食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质  $DBP \leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 、 $DEHP \leq 1.5 \text{ mg/kg}$  的限量规定(该文件只规定了  $DBP \leq 0.3 \text{ mg/kg}$ 、 $DEHP \leq 1.5 \text{ mg/kg}$ 、 $DINP \leq 9.0 \text{ mg/kg}$ ,未见到对其它塑化剂组合的限量规定)。

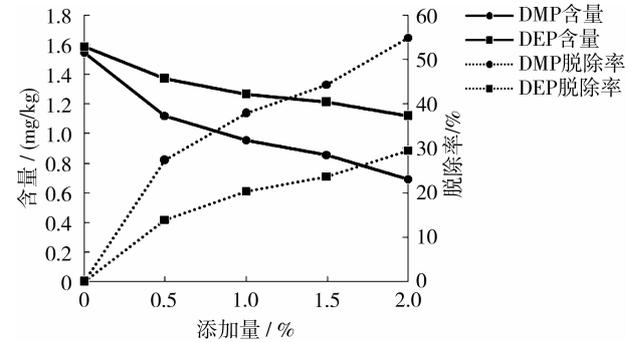


图2 H-2 型活性炭对茶籽油中 DMP、DEP 的脱除效果

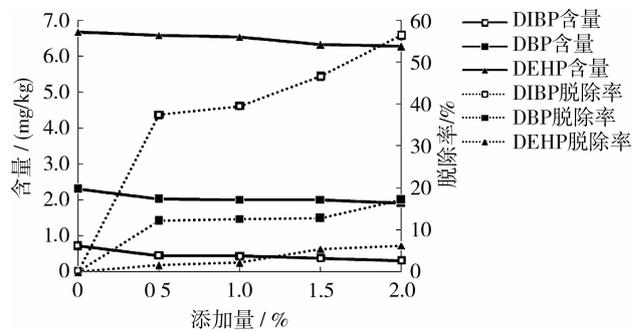


图3 H-2 型活性炭对茶籽油中 DIBP、DBP、DEHP 的脱除效果

2.4 55F-A 型活性炭对茶籽油中 PAEs 的脱除效果

选取吸附温度 110 ℃、吸附时间 30 min,55F-A 型活性炭用量分别为油重的 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,对茶籽油中的 PAEs 进行吸附脱除,茶籽油中 5 种塑化剂组分含量变化及脱除率如图 4~图 5 所示。

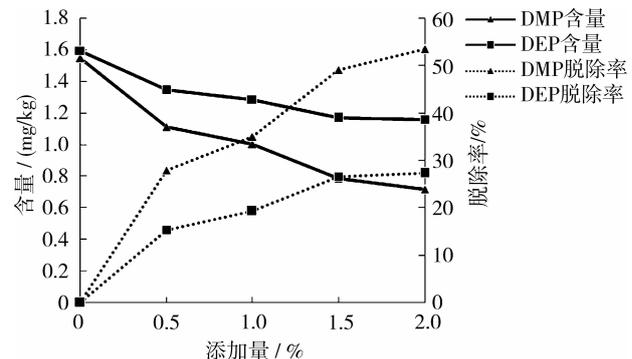


图4 55F-A 型活性炭对茶籽油中 DMP、DEP 的脱除效果

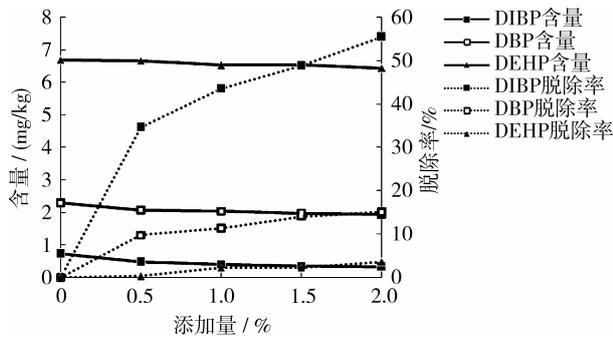


图5 55F-A型活性炭对茶籽油中DIBP、DBP、DEHP的脱除效果

由图4~图5可以看出,55F-A型活性炭添加量为2.0%时,茶籽油中DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP的含量均降至最低,分别为0.72、1.15、0.32、1.95、6.44 mg/L,相对应的脱除率分别为53.5%、27.3%、55.4%、15.2%和3.7%。55F-A型活性炭对茶籽油中DEHP的脱除效果较差,其含量基本没有变化。在最大添加量下,55F-A型活性炭对各目标物的脱除率均稍低于H-2型活性炭。

### 2.5 活性白土对茶籽油中PAEs的脱除效果

选取吸附温度110℃、吸附时间30 min,活性白土用量分别为油重的1.0%、2.0%、3.0%、4.0%,对茶籽油中的PAEs进行吸附脱除,茶籽油中5种塑化剂组分含量变化及脱除率如图6~图7所示。

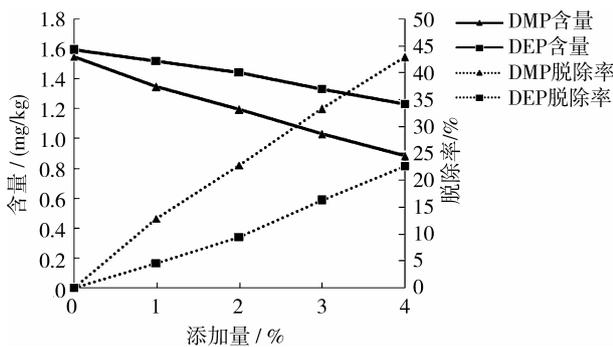


图6 活性白土对茶籽油中DMP、DEP的脱除效果

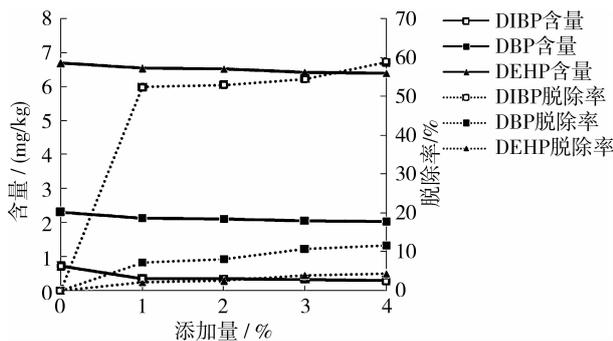


图7 活性白土对茶籽油中DIBP、DBP、DEHP的脱除效果

由图6~图7可以看出,活性白土对5种塑化剂组分的脱除效果有较大区别,在最大添加量(4%)时,

DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP的脱除率分别为43%、22.7%、58.7%、11.7%、4.4%;但在添加量为1%时,DIBP的脱除率已经达到52.3%,再增大活性白土的添加量,DIBP的脱除率变化不明显。

活性白土添加量为油重的2%时,茶籽油中各目标物(DMP、DEP、DIBP、DBP和DEHP)的脱除率分别为22.9%、9.5%、52.9%、8.1%和2.5%。其脱除效果低于相同添加量的H-2型和55F-A型活性炭的脱除效果。将活性白土用量为4%时对茶籽油中5种塑化剂组分的脱除率与H-2型、55F-A型活性炭用量为油重的2%时的脱出率相比较,脱除效果仍然明显低于后两种活性炭。

### 2.6 吸附温度对茶籽油中PAEs脱除效果的影响

选取H-2型活性炭用量2%,吸附时间30 min,吸附温度分别为110、120、130、140℃,对茶籽油中的PAEs进行吸附脱除,茶籽油中5种塑化剂组分含量的变化及脱除率如图8~图9所示。

由图8~图9可以看出,茶籽油中DMP、DEP的脱除率随着吸附温度的升高呈现先升高后降低的趋势,在130℃时脱除率均达到最高值,分别为59.5%、33.8%;DIBP、DBP和DEHP均分别在110℃和130℃时出现峰值,对应的脱除率分别为56.4%、17.1%、6.2%和48.1%、17.5%、6.1%。综合考虑吸附温度对各组分脱除效果的影响,选取吸附温度为130℃较好。

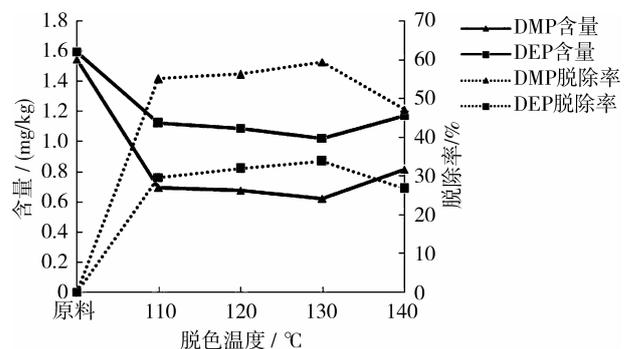


图8 吸附温度对茶籽油中DMP、DEP脱除效果的影响

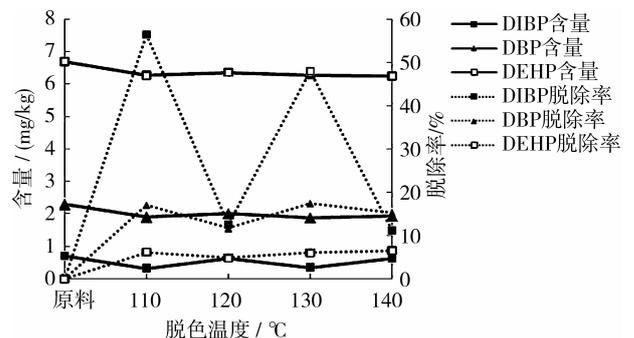


图9 吸附温度对茶籽油中DIBP、DBP、DEHP脱除效果的影响

### 2.7 吸附时间对茶籽油中 PAEs 脱除效果的影响

H-2型活性炭用量为2%,吸附温度130℃,吸附时间分别取20、30、40、50min,对茶籽油中PAEs进行吸附脱除,茶籽油中5种塑化剂组分含量的变化及脱除率如图10~图11所示。

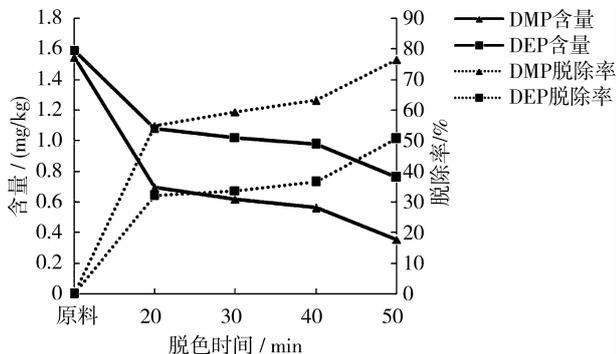


图10 吸附时间对茶籽油中DMP、DEP脱除效果的影响

由图10~图11可以看出,随着吸附时间的延长,DMP、DEP、DIBP和DBP的含量逐渐降低、脱除率逐渐升高,而DEHP的脱除率呈现先升高后降低的趋势,这可能是因为随着吸附时间的延长,DEHP从活性炭表面解析出来的缘故;吸附时间在20min时,DIBP、DBP的脱除率已分别达到47.1%和19.3%,延长至50min时,脱除率增加不明显,两者的脱除率分别达到52.4%和22.2%;而DMP和DEP随吸附时间的延长,脱除率提高明显,吸附时间为50min时,茶籽油中DMP和DEP含量分别降至0.36mg/kg和0.76mg/kg,脱除率分别达到76.7%和50.7%。

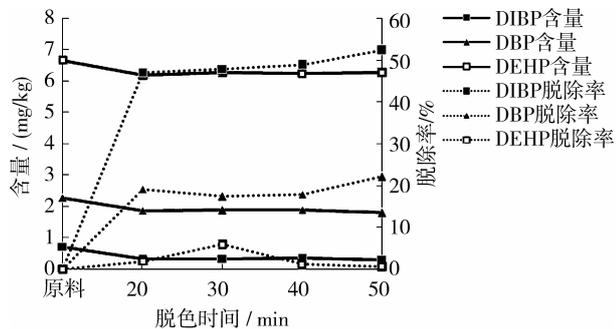


图11 吸附时间对茶籽油中DIBP、DBP、DEHP脱除效果的影响

### 3 结论

在吸附温度110℃、吸附时间30min、吸附剂用量2%时,比较10种吸附剂对5种塑化剂组分的脱除效果,结果表明H-2型活性炭的脱除效果最好,对DMP、DEP、DIBP、DBP和DEHP的脱除率分别为55.1%、29.7%、56.4%、17.1%和6.2%;其次为55F-A型、55JN-C型和凹凸棒土;Norit活性炭和活性白土对DIBP的脱除率分别为51.1%和52.9%,脱除

效果较好,但对其他4种组分的脱除效果较差。采用H-2型活性炭用量2.0%、吸附温度130℃、吸附时间50min的优化条件,DMP、DEP、DIBP、DBP及DEHP的脱除率分别为76.7%、50.7%、52.4%、22.2%、6.1%。利用吸附法对茶籽油中DMP、DEP、DIBP的脱除效果较好,但对较大分子量塑化剂组分DBP和DEHP的脱除效果较差,不能达到国标限量规定,为此还需研究其他方法(如水蒸汽蒸馏和分子蒸馏方法)对这两种塑化剂组分进行高效脱除。

### 参考文献:

[1] Mohan S V, Shailaja S, Krishna M R, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146: 278-282.

[2] 吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中21种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1079-1087.

[3] Xu C K, Wang X H, Tang S B. Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate on rat ovarian function [J]. Journal of Medical Biochemistry, 2011, 30(2): 309-316.

[4] Svechnikov K, Svechnikova I, Soder O. Inhibitory effects of mono-ethylhexyl phthalate on steroidogenesis in immature and adult rat Leydig in vitro [J]. Reproductive Toxicology, 2008, 25(1): 485-490.

[5] 宋晓峰, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对小鼠胚胎Leydig细胞毒性作用研究[J]. 中国男科学杂志, 2006, 20(10): 12-14.

[6] Ema M, Miyawaki E. Adverse effects on development of the reproductive system in male offspring of rats given monobutyl phthalate, a metabolite of dibutyl phthalate, during late pregnancy [J]. Reproductive Toxicology, 2001, 15(2): 189-194.

[7] 吴莉莉. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测标准现状分析[J]. 塑料工业, 2011, 39(1): 11-14.

[8] Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans [J]. Clinica Chimica Acta, 2005, 361(1-2): 20-29.

[9] 蒋绍阶, 王秉钧, 仇洪建. 活性炭工艺去除邻苯二甲酸酯的中试研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(3): 31-34.

[10] 仲米贵, 王郑, 徐晶晶, 等. 活性炭-凹凸棒复合滤料对水中DBP的吸附研究[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(1): 1-5.

[11] Martinen S K, Kettunen R H, Sormunen K M, et al. Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant [J]. Water Research, 2003, 37: 1385-1393.

[12] 刘军, 王珂, 贾瑞宝, 等. 臭氧-活性炭工艺对饮用水中邻苯二甲酸酯的去除[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 77-80.

[13] 胡家朋, 招升云, 张乐忠, 等. 粉末活性炭对水溶液中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的吸附[J]. 环境工程学报, 2012, 6(10): 3573-3578.

[14] 张明明, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 气相色谱-质谱法测定食用油中7种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 56-60.