

doi: 10.3969/j.issn.1673-5854.2019.03.001

研究报告——生物质材料

载银介孔 SBA-15 吸附剂的制备及其 对脂肪酸甲酯的吸附研究

陈博^{1,2}, 黄元波^{1,2}, 王培燕^{1,2}, 刘守庆^{1,2}, 宁德鲁³, 郑志锋^{1,2,4*}

(1. 林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心 西南林业大学, 云南 昆明 650224; 2. 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室; 云南省生物质能源国际联合研究中心; 西南林业大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650224; 3. 云南省林业科学院经济林木研究所, 云南 昆明 650201; 4. 厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室(厦门大学); 福建省生物质高值化技术工程研究中心(厦门大学); 厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102)

摘要:以介孔分子筛 SBA-15 作为载体, 在 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)对 SBA-15 表面修饰的基础上负载银离子制备 Ag⁺-APTS/SBA-15 吸附剂, 采用氮气吸附-脱附、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)、扫描电镜-能谱(SEM-EDS)对吸附剂进行表征, 并将吸附剂应用于混合脂肪酸甲酯的分离以考察其吸附性能。氮气吸附-脱附、XRD 和 TEM 分析结果可以看出, 制备的吸附剂具有规则有序孔道结构; FT-IR 数据显示, 介孔 SBA-15 表面被 APTS 成功修饰; SEM-EDS 结果表明, 银离子成功负载到载体 SBA-15 上; 对混合脂肪酸甲酯吸附研究表明, 该吸附剂对饱和脂肪酸甲酯(UFAMEs)吸附效果较好, 且随着银离子负载量的增加以及 UFAMEs 双键数的增多, 吸附效果增强; 当银离子负载量为 25% 时, 吸附剂对亚麻酸甲酯吸附率高达 53.47%。

关键词: 3-氨基丙基三乙氧基硅烷; 银离子; 不饱和脂肪酸甲酯

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2019)03-0001-07

引文格式: 陈博, 黄元波, 王培燕, 等. 载银介孔 SBA-15 吸附剂的制备及其对脂肪酸甲酯的吸附研究[J]. 生物质化学工程, 2019, 53(3): 1-7.

Preparation of Silver Ion-loaded Mesoporous SBA-15 Adsorbent and Its Application in Adsorption of Fatty Acids Methyl Ester

CHEN Bo^{1,2}, HUANG Yuanbo^{1,2}, WANG Peiyan^{1,2}, LIU Shouqing^{1,2}, NING Delu³, ZHENG Zhifeng^{1,2,4}

(1. National-local Joint Engineering Research Center for Highly-Efficient Utilization Technology of Forest Biomass Resources, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Key Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China, National Forestry and Grassland Administration; Yunnan Provincial International Joint Research Center for Bioenergy; School of Materials Science & Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. Economic Forest Research Institute, Yunnan Academy of Forestry, Kunming 650201, China; 4. Xiamen Key Laboratory for High-valued Conversion Technology of Agricultural Biomass(Xiamen University); Fujian Provincial Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass; College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The mesoporous Ag⁺-APTS/SBA-15 adsorbent was prepared by surface modification of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) and loading silver ion with the mesoporous molecular sieve SBA-15 as support. The adsorbent was characterized by nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction(XRD), Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), transmission electron

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0600802); 厦门大学闽江学者特聘教授科研启动项目(无编号); 云南省重大科技专项计划(2018ZG003)

作者简介: 陈博(1992—), 男, 河南驻马店人, 硕士生, 主要从事介孔材料的制备及其对脂肪酸的分离研究

* 通讯作者: 郑志锋, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质能源与材料方面的研究; E-mail: zhifeng.zheng@xmu.edu.cn.

microscopy(TEM), and scanning electron microscopy-energy spectrum(SEM-EDS). The adsorbent was applied to separating the mixed fatty acid methyl esters to investigate its adsorption properties. The results of nitrogen adsorption-desorption, XRD and TEM showed that the adsorbent had regular ordered pore structure; FT-IR data showed that the surface of mesoporous SBA-15 was successfully modified by APTS; SEM-EDS results showed that silver ion was successfully loaded onto the support SBA-15. The adsorbent had good adsorptive effect on unsaturated fatty acid methyl esters(UFAMEs), with the increase of loading amount of silver ion and the double-bond number of UFAMEs, the adsorption capacity of adsorbent increased gradually for the UFAMEs. When the silver ion loading amount was 25%, the adsorption rate of methyl linolenate on the adsorbent got to 53.47%.

Key word: 3-aminopropyltriethoxysilane; silver ion; unsaturated fatty acid methyl ester

多不饱和脂肪酸(PUFA)是人体不可或缺的必须脂肪酸,是人体重要的能量来源,具有调节脂质代谢、提高机体免疫功能、预防癌症等多种生理功能^[1],在抗心血管疾病、促进生长发育、调节基因表达以及健脑方面^[2]起着重要作用,已被广泛应用于医药^[3]、化妆品^[4]和营养保健品^[5]等领域。目前,不饱和脂肪酸分离方法主要有尿素包合法^[6]、低温结晶法^[7]、超临界流体萃取法^[8]、分子蒸馏法^[9]、精馏分离法^[10]和脂肪酸浓缩法^[11]等,这些方法各有优缺点。 π 络合吸附分离法是基于吸附质与吸附剂之间形成的 π 络合键而实现混合物分离的一种高效分离方法。其中,银离子能与不饱和脂肪酸中的C=C双键形成亲水性络合物,达到分离不饱和脂肪酸的目的,且双键数越多,络合作用越强,形成的络合物越稳定^[12],分离效果越好。Li等^[13]在对介孔分子筛SBA-15进行离子液体修饰的基础上负载银盐,成功制备出了新型吸附剂 $\text{AgBF}_4/\text{SBA-15} \cdot \text{IL} \cdot \text{PF}_6$ 。此吸附剂应用于多不饱和脂肪酸甲酯的分离,并能将鳕鱼肝脏中多不饱和脂肪酸甲酯二十碳五烯酸甲酯(EPA)和二十二碳六烯酸甲酯(DHA)从原来的18%富集提高至90.5%。于俊雅等^[14]利用银离子改性多孔氧化铝陶瓷膜制备出了吸附剂 $\text{Ag}^+ \text{-SACM}$,发现在最优条件下此吸附剂对EPA的吸附性能明显优于花生四烯酸(ARA)和DHA,且EPA的洗脱率可达90.1%。木本油脂富含不饱和脂肪酸,但其主要是油酸、亚油酸和亚麻酸这些含3个及3个以下双键的不饱和脂肪酸,基于 π 络合吸附原理分离这类不饱和脂肪酸的研究很少。脂肪酸甲酯是脂肪酸重要的酯化产物,是生物柴油的主要成分,也广泛应用于表面活性剂、增塑剂等。本研究以孔径6~8 nm的介孔分子筛SBA-15为吸附剂载体,采用硅烷偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)对其表面进行修饰改性的基础上,采用 AgNO_3 浸渍法将银离子负载到SBA-15表面制备获得载银介孔吸附剂 $\text{Ag}^+ \text{-APTS/SBA-15}$,并将其应用于脂肪酸甲酯的分离以考察其吸附性能。

1 实验

1.1 材料与仪器

橡胶籽油,购于西双版纳华坤生物科技有限公司。聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀, P123)购买于Aldrich化学试剂公司;其他试剂均为市售分析纯。

ASAP2020 PLUS HD88物理吸附仪(美国Micromeritics公司);TTR III型X射线衍射分析仪(日本理学公司);Nicolet iS50红外光谱仪(美国赛默飞公司);JEM-2100型透射电子显微镜(日本电子株式会社);NOVA NANOSEM 450型扫描电子显微镜(美国FEI公司);Apollo x型X射线能谱仪(Ametek公司)。

1.2 载银介孔吸附剂 $\text{Ag}^+ \text{-APTS/SBA-15}$

1.2.1 介孔分子筛SBA-15制备 参考文献[15]自制。将4 g P123溶解到150 mL 2 mol/L的稀盐酸中,温度为40℃,搅拌3 h,使P123完全溶解,然后缓慢加入正硅酸乙酯(TEOS),在40℃搅拌24 h。将溶液导入水热反应釜中,100℃下晶化24 h。之后将混合液经抽滤、水洗和无水乙醇洗涤,100℃干燥12 h,干燥过后适当捻碎。最后在550℃马弗炉中焙烧5 h,得介孔分子筛SBA-15。

1.2.2 APTS修饰SBA-15 取4 g SBA-15加入到120 mL甲苯中,室温搅拌均匀后加入12 mL 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS),随后温度缓慢升至80℃,搅拌24 h;搅拌结束后经抽滤、甲苯和无水乙醇洗涤,最后100℃干燥12 h,得改性介孔分子筛APTS/SBA-15。

1.2.3 载银介孔吸附剂 $\text{Ag}^+ \text{-APTS/SBA-15}$ 的制备 分别称取0.15、0.2和0.25 g AgNO_3 于避光的棕

色瓶中,然后加入 10 mL 的丙酮和 1 g 改性介孔分子筛 APTS/SBA-15,室温搅拌 6 h,最后 60 °C 干燥 12 h,制备出不同 Ag⁺ 负载量的吸附剂 Ag⁺-APTS/SBA-15 (Ag⁺ 负载量分别为 15%、20% 和 25%,以 AgNO₃ 质量占载体质量的百分比计)。

1.3 吸附剂表征

采用物理吸附仪在 77 K 下测吸附剂的 N₂ 吸附-脱附等温线,计算样品的 BET 比表面积,采用 BJH 方法计算孔径和孔容。

采用 X 射线衍射分析仪(XRD)对样品进行分析,分析条件为 18 kW 铜靶,衍射波长 λ = 0.154 nm,管电压 40 kV,管电流 50 mA,扫描范围 0.5°~8°,扫描速度 1.0(°)/min,扫描步进幅度为 0.01°。

采用红外光谱仪(FT-IR)分析样品基本结构,固体粉末采用 KBr 压片技术,扫描次数为 32 次,扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。

采用透射电子显微镜(TEM)对样品进行超高分辨率图像的观察,加速电压为 200 kV。

采用扫描电子显微镜(SEM)分析样品的形貌,采用 X 射线能谱仪(EDS)分析样品的元素组成。

1.4 吸附剂对混合脂肪酸甲酯的吸附性能

1.4.1 橡胶籽油混合脂肪酸甲酯的制备 橡胶籽油混合脂肪酸甲酯采用先水解后甲酯化的方法的制备。橡胶籽油水解方法为按橡胶籽油/蒸馏水/浓硫酸质量比 1:0.4:0.01,在 160 °C 水热反应釜中水解 24 h,静止、分层,取上层溶液用蒸馏水洗涤至中性,得到橡胶籽油混合脂肪酸。随后采用甲醇-硫酸法制备脂肪酸甲酯,称取 4 g 水解后的混合脂肪酸于圆底烧瓶中,然后加入 14 mL 甲醇和 3 滴浓硫酸,在 65 °C 冷凝回流条件下搅拌酯化反应 3 h,随后加入 20 mL 正己烷萃取,对含有脂肪酸甲酯的上层正己烷相进行水洗至中性;旋蒸除去正己烷后的脂肪酸甲酯加入无水硫酸钠干燥过夜,剩余的液体即为脂肪酸甲酯。

1.4.2 混合脂肪酸甲酯的吸附 称取不同负载量的吸附剂 Ag⁺-APTS/SBA-15 (负载量分别为 15%、20%、25%) 各 50 mg 于 3 支试管中,然后各加入 1 mL 稀释后的混合脂肪酸甲酯,震荡 10 min,静置分层,最后取上清液进气相色谱分析,每个样品测 3 次,求吸附前后脂肪酸甲酯质量的平均值,吸附率用下式计算:

$$Y = \frac{(m_a - m_b) \times 100\%}{m_a}$$

式中:Y—吸附剂吸附率,%; m_a—吸附前脂肪酸甲酯质量,g; m_b—吸附后脂肪酸甲酯质量,μg。

1.4.3 脂肪酸成分及含量检测 分离产物中脂肪酸甲酯含量采用外标法测定,外标物为棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯按一定比例组合的混合脂肪酸甲酯。在气相色谱仪(GC-FID)上测定,色谱条件:色谱柱 HP-INNOWAX 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm; FID 检测器,检测器温度 300 °C;程序升温,初始温度 170 °C,保持 1 min,然后以 10 °C/min 升温到 230 °C,保持 1 min,再以 2 °C/min 升温到 250 °C,保持 10 min; H₂ 流量 40 mL/min,空气流量 400 mL/min,载气 N₂ 流量 30 mL/min;分流进样,分流比 10:1,进样量 1 μL。通过气相色谱检测脂肪酸甲酯成分,橡胶籽油脂肪酸成分主要有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。

2 结果与分析

2.1 吸附剂表征

2.1.1 氮气吸附-脱附分析 图 1 为 SBA-15、APTS/SBA-15 和不同银离子负载量的 Ag⁺-APTS/SBA-15 吸附剂氮气吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 1(a) 可以看出这些样品均属典型介孔 SBA-15 的 IV 型特征吸附-脱附等温线,且呈现 H1 型滞后环^[16]。表 1 为吸附剂的基本结构参数,从中可以看出,吸附剂的 BET 比表面积和孔容随着 Ag⁺ 负载量的增大而逐渐减小,这可能是由于负载上的 Ag⁺ 占据了载体表面位点所致。从图 1(b) 可以看出, SBA-15 表面修饰和 Ag⁺ 负载后的平均孔径略有变化, APTS 修饰后介孔 SBA-15 孔道变小,而负载 Ag⁺ 后, SBA-15 孔道略变大。由此可以看出,经表面修饰和负载 Ag⁺

后得到的 Ag^+ -APTS/SBA-15 吸附剂其原载体孔道结构并没有被破坏,仍保持原有介孔有序结构。

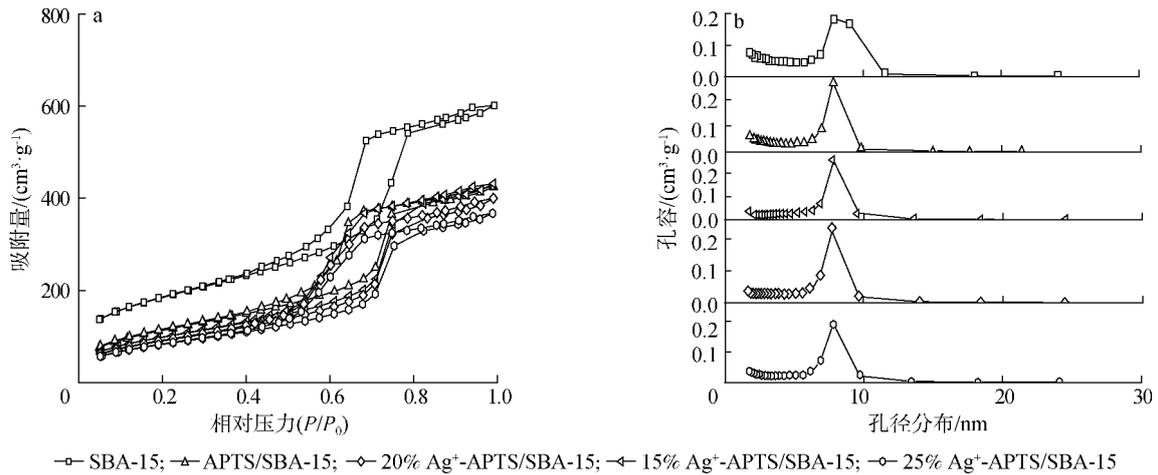


Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of samples

表 1 样品的比表面积、孔容以及孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and pore size of samples

样品 sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	总孔容 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ pore volume	平均孔径 / nm pore size
SBA-15	651.05	0.87	6.14
APTS/SBA-15	418.86	0.67	6.04
15% Ag^+ -APTS/SBA-15	363.23	0.68	6.83
20% Ag^+ -APTS/SBA-15	335.50	0.63	6.74
25% Ag^+ -APTS/SBA-15	307.05	0.58	6.81

2.1.2 XRD 分析 图 2 为样品的小角 X 射线衍射图谱。可以看出,这几种吸附剂均在 2θ 角为 $0.5^\circ \sim 2^\circ$ 范围内出现了 3 个衍射峰,即典型介孔 SBA-15 晶面特征衍射峰 (100)、(110) 和 (200),这与文献 [17] 报道相一致;负载 Ag^+ 后这 3 个晶面特征衍射峰强度都有所减小,且随着负载量增大,衍射峰强度逐渐减小,但仍保持较高强度,说明 Ag^+ 成功负载到 SBA-15 上。因此, SBA-15 经硅烷偶联剂修饰和负载银离子后,晶面结构并未被破坏,介孔孔道结构仍保持高度有序。

2.1.3 FT-IR 分析 图 3 是样品的 FT-IR 谱图。

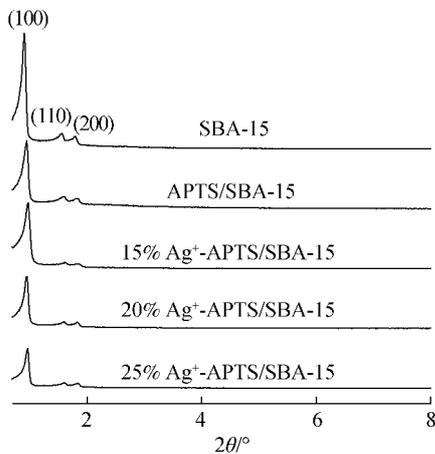


图 2 样品的小角 X 射线衍射

Fig. 2 Small angle XRD patterns of samples

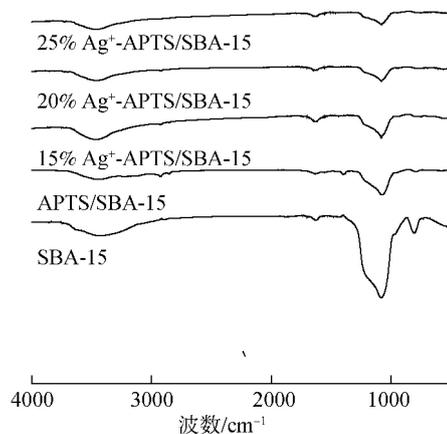


图 3 样品的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of samples

从图3中可知,3450和1632 cm^{-1} 附近的振动吸收峰是Si—OH伸缩振动,在1080、808、467 cm^{-1} 附近吸收峰为硅骨架Si—O—Si伸缩振动峰,这些均为载体SBA-15的特征吸收峰。APTS修饰后的样品新出现了2925 cm^{-1} 附近的—CH₂振动吸收峰和1397 cm^{-1} 附近的—NH₂剪式振动吸收峰^[18],这是由硅烷偶联剂中的—CH₂和—NH₂造成的;且经APTS修饰后,3450和1632 cm^{-1} 处吸收峰变弱,这表明APTS成功连接到SBA-15表面羟基上;APTS/SBA-15负载Ag⁺后,1397 cm^{-1} 的—NH₂特征峰消失,说明Ag⁺连接到—NH₂上导致其吸收峰消失。从这些吸收峰的变化可以得到Ag⁺成功地负载到载体SBA-15表面上。

2.1.4 TEM分析 图4(a)为SBA-15的TEM图片,由图4(a)可知,SBA-15载体具有平行结构的有序孔道,这与文献[19]报道的SBA-15微观结构一致。图4(b)和(c)分别为APTS/SBA-15和25% Ag⁺-APTS/SBA-15的TEM图片,对比可以发现,APTS修饰、Ag⁺负载并未对SBA-15的微观结构产生影响,载体仍保持了有序平行的孔道结构。但由图4(c)可以发现,载体有序孔道结构中出现了小的黑色颗粒,该颗粒是在APTS/SBA-15负载25% Ag⁺后出现的,可见黑色小颗粒是由银离子的引入形成的,所以,银离子已经成功负载到SBA-15表面上。

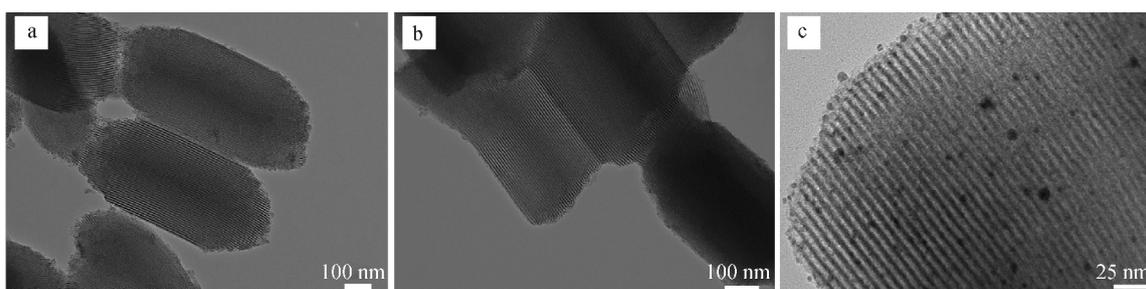


图4 SBA-15(a)、APTS/SBA-15(b)和25% Ag⁺-APTS/SBA-15(c)的透射电镜图片

Fig. 4 TEM images of SBA-15(a), APTS/SBA-15(b) and 25% Ag⁺-APTS/SBA-15(c)

2.1.5 SEM-EDS分析 图5和6分别为APTS/SBA-15和25% Ag⁺-APTS/SBA-15吸附剂的SEM图及EDS图。

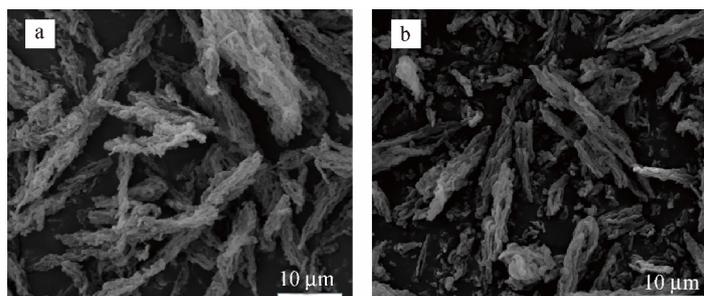


图5 APTS/SBA-15(a)和25% Ag⁺-APTS/SBA-15(b)的扫描电镜图

Fig. 5 SEM images of APTS/SBA-15(a) and 25% Ag⁺-APTS/SBA-15(b)

从图5(a)和(b)可以看出,这些样品的宏观形态均是绳状聚集体组成的小麦状颗粒,这与报道的介孔SBA-15类似^[20],且APTS修饰及负载Ag⁺均能较好地保持SBA-15载体的原始形貌特征。从EDS图可知,经APTS修饰及负载Ag⁺的吸附剂均含有C、Si、O和Au 4种元素,25% Ag⁺-APTS/SBA-15中还含有Ag元素,其中C峰是由于APTS中—CH₂含有的碳元素,Si和O是介孔分子筛SBA-15及APTS的主要元素,Au是由于为了导电对样品进行喷金处理,银元素是负载上的Ag⁺,这些均与XRD、FT-IR结果相对应,更进一步说明了银离子成功地负载到了APTS修饰的SBA-15载体上。

2.2 吸附性能分析

吸附剂对混合脂肪酸甲酯的吸附性能如表2所示。从表2可以看出,未负载银离子的吸附剂SBA-15和APTS/SBA-15对混合脂肪酸甲酯的吸附率较低,且对脂肪酸甲酯的吸附也无选择性。而负载银

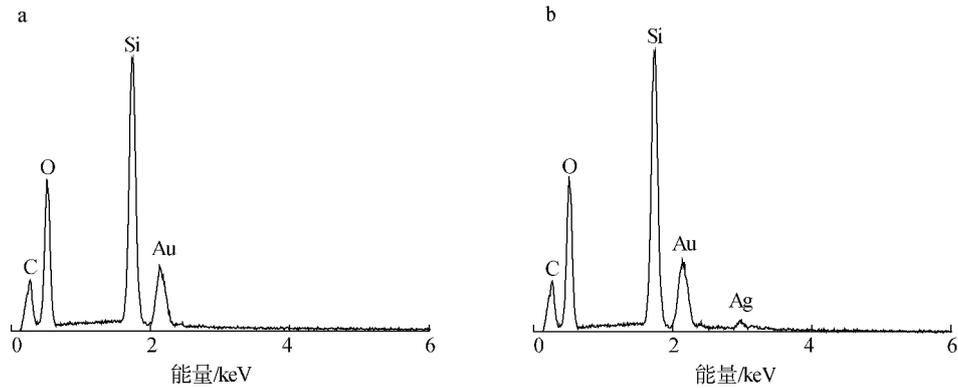


图6 APTS/SBA-15(a)和25% Ag⁺-APTS/SBA-15(b)能谱图

Fig. 6 EDS images of APTS/SBA-15(a) and 25% Ag⁺-APTS/SBA-15(b)

离子的吸附剂 Ag⁺-APTS/SBA-15 对棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯的吸附率较低,但对油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯吸附率相对较高,且随着吸附剂中 Ag⁺ 负载量的增加,对不饱和脂肪酸甲酯吸附率增大,尤其是对含有3个双键的亚麻酸甲酯吸附量最大;当 Ag⁺ 负载量为25%时,吸附剂对亚麻酸甲酯的吸附率最高可达53.47%。

表2 吸附剂对脂肪酸甲酯的吸附性能

Table 2 Adsorption rate of fatty acid methyl ester over adsorbents

吸附剂 adsorbent	吸附率 adsorption rate / %				
	棕榈酸甲酯 methyl palmitate	硬脂酸甲酯 methyl stearate	油酸甲酯 methyl oleate	亚油酸甲酯 methyl linoleate	亚麻酸甲酯 methyl linolenate
SBA-15	2.38	3.65	2.67	6.67	1.33
APTS/SBA-15	1.57	1.20	9.10	5.45	3.64
15% Ag ⁺ -APTS/SBA-15	2.04	1.75	8.50	16.67	17.35
20% Ag ⁺ -APTS/SBA-15	2.12	2.46	10.62	17.36	30.47
25% Ag ⁺ -APTS/SBA-15	3.61	2.44	13.47	18.78	53.47

从表2的吸附性能得出,负载银离子的吸附剂对不饱和脂肪酸甲酯的吸附率较高,未负载银的吸附剂对不饱和脂肪酸甲酯的吸附率较低且无选择性,因此,可以表明银离子的存在在吸附剂中起到了至关重要的作用。并且可以看到,负载银离子吸附剂对不饱和脂肪酸甲酯中双键越多的脂肪酸甲酯吸附率越高,这表明吸附力与不饱和脂肪酸甲酯中的双键数量存在正相关性。这与 Belaunzaran 等^[21]报道的银离子可以与双键形成 π 络合物的原理一致,即通过吸附剂中银离子与不饱和脂肪酸甲酯中双键的络合作用,形成 π 络合物实现不饱和脂肪酸甲酯分离,如图7所示,且不饱和脂肪酸甲酯双键数越多,其络合作用越强,分离效果越好。

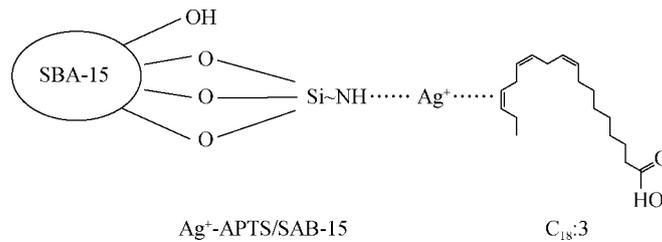


图7 吸附机理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of adsorption mechanism

3 结论

3.1 利用偶联剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)修饰介孔材料SBA-15,并在其上负载银离子得到介

孔分子筛型 Ag^+ -APTS/SBA-15 吸附剂, BET、XRD 和 TEM 结果表明吸附剂具有规则有序孔道结构; FT-IR、SEM-EDS 结果表明银离子成功负载到经 APTS 修饰的载体 SBA-15 上。

3.2 将 Ag^+ -APTS/SBA-15 吸附剂用于橡胶籽油中脂肪酸甲酯的吸附分离发现, 吸附剂对饱和脂肪酸甲酯具有吸附作用, 且随着银离子负载量的增加, 饱和脂肪酸甲酯中 C=C 双键数的增多, 吸附效果增强, 但吸附 3 个双键及以下的脂肪酸甲酯效果仍有待提高。银离子负载量为 25% 的 Ag^+ -APTS/SBA-15 吸附剂对亚麻酸甲酯吸附率可达 53.47%。

参考文献:

- [1]胡金杰,曹霞,吴志锋. ω -3 多不饱和脂肪酸在养猪生产中的研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2017, 12(1): 48-52.
- [2]刘志国,王华林,王丽梅,等. 多不饱和脂肪酸对神经细胞保护作用的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(7): 239-248.
- [3]DESBOIS A P, SMITH V J. Antibacterial free fatty acids: Activities, mechanisms of action and biotechnological potential[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(6): 1629-1642.
- [4]ANSORGE-SCHUMACHER M B, THUM O. Immobilised lipases in the cosmetics industry[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(15): 6475-6490.
- [5]PRAAGMAN J, BEULENS J W, ALSSEMA M, et al. The association between dietary saturated fatty acids and ischemic heart disease depends on the type and source of fatty acid in the European prospective investigation into cancer and nutrition-netherlands cohort[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2016, 103(2): 356-365.
- [6]WIJESUNDERA R C, RATNAYAKE W M N, ACKMAN R G. Eicosapentaenoic acid geometrical isomer artifacts in heated fish oil esters[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1989, 66(12): 1822-1830.
- [7]YANG J, XIE C, XU J, et al. Separation and characterization of polyunsaturated fatty acids from rubber seed oil[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2013, 33(2): 49-54.
- [8]ZHANG Q Y. Separating unsaturated fatty acid from perilla oil with the crystallizing process under low temperature[J]. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, 2014, 16(1): 8-10.
- [9]MCKENNEDY J, ÖNENÇ S, PALA M, et al. Supercritical carbon dioxide treatment of the microalgae *Nannochloropsis oculata*, for the production of fatty acid methyl esters[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 116: 264-270.
- [10]HONG F, YONG Q A. Preparation of polyunsaturated fatty acids from fish oil with molecular distillation[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2002, 21(6): 617-621.
- [11]程楠. 鱼油脂肪酸乙酯制备及分离纯化研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [12]DILLON J T, APONTE J C, TAROZO R, et al. Purification of omega-3 polyunsaturated fatty acids from fish oil using silver-thiolate chromatographic material and high performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1312(17): 18-25.
- [13]LI M, PHAM P J, JR, PITTMAN C U, et al. SBA-15-supported ionic liquid compounds containing silver salts: Novel mesoporous π -complexing sorbents for separating polyunsaturated fatty acid methyl esters[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 117(1/2): 436-443.
- [14]于俊雅,张晨曦,倪芳,等. 负载 Ag^+ 氧化铝陶瓷膜的制备及其对对角鲨烯、花生四烯酸和二十碳五烯酸的吸附特性[J]. 生物加工工程, 2017, 15(1): 8-15.
- [15]MA H, HUANG Y B, ZHENG Z F, et al. Phosphotungstic acid based mesoporous silica catalysts for the preparation of soybean oil-based polyols[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(3): 1-11.
- [16]ZHAO D Y, HUO Q S, FENG J L, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [17]王兴慧,朱桂茹,高从培. 短孔道介孔二氧化硅 SBA-15 对轴的吸附性能[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2480-2487.
- [18]WIJESUNDERA R C, RATNAYAKE W M N, ACKMAN R G. Eicosapentaenoic acid geometrical isomer artifacts in heated fish oil esters[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1989, 66(12): 1822-1830.
- [19]LANZAFAME P, PERATHONER S, CENTI G, et al. Synthesis and characterization of Co-containing SBA-15 catalysts[J]. Journal of Porous Materials, 2007, 14(3): 305-313.
- [20]ESWARAMOORTHY I, DALAI A K. Synthesis, characterization and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 93(1/2/3): 1-11.
- [21]BELAUNZARAN X, BRAVO-LAAS L, KRAMER J K G, et al. Limitation of using silver ion solid-phase extraction for animal lipids with a low trans content[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2015, 116(12): 1621-1625.