

短碳链结构磷脂在 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化作用下的制备及其性能

张江华^{1,2}, 王 婷¹, 姚佳杉¹, 唐晶晶¹, 马 佳¹,
张 伟³, 李子轩¹, 周大勇²

(1. 大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 大连工业大学 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁 大连 116034; 3. 大连辽东半岛饮品有限公司, 辽宁 大连 116034)

摘要: 通过溶胶-凝胶法和浸渍法制备了负载 Zn 的 SiO_2 包覆 Fe_3O_4 ($\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$), 采用 SEM、TEM、XPS、Py-IR、VSM、EDS 对其进行了表征。将 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用于催化大豆卵磷脂 (SLs) 与短碳链脂肪酸 (丙酸和丁酸) 间的酸解反应来制备新型短碳链结构磷脂 (SCSPLs) 乳化剂, 并对 SCSPLs 进行了性能测定。结果表明, 核壳结构 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性微球负载了大量的活性组分 Zn, 因而可高效催化制备 SCSPLs, 在 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$ 、催化剂用量为原料总质量的 5%、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h 的条件下, SCSPLs 的短碳链脂肪酸接入率可高达 $78.15\% \pm 1.08\%$ (丙酸和丁酸的接入率分别为 $35.43\% \pm 0.62\%$ 和 $42.72\% \pm 0.55\%$), 且 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 可通过外加磁场进行简单分离, 循环 5 次而无明显失活; 与 SLs 相比, SCSPLs 的乳化性、分散性和氧化稳定性均得到很大的提高。

关键词: 功能乳化剂; 结构磷脂; 短碳链; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; 酸解; 食品添加剂

中图分类号: TQ265; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 05-1113-10

Preparation and properties of short carbon chain phospholipids catalyzed by $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

ZHANG Jianghua^{1,2}, WANG Ting¹, YAO Jiashan¹, TANG Jingjing¹, MA Jia¹,
ZHANG Wei³, LI Zixuan¹, ZHOU Dayong²

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China;
2. National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China;
3. Dalian Liaodong Peninsula Beverage Co., Ltd., Dalian 116034, Liaoning, China)

Abstract: Zinc-loaded iron oxide coated with silica ($\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) was prepared by sol-gel and impregnation methods, and characterized by SEM, TEM, XPS, Py-IR, VSM and EDS for analysis on textural and magnetic properties. The $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ obtained was then used in catalyzing the acidolysis of soybean lecithins (SLs) with short-chain fatty acids (propionic acid and butyric acid) for synthesis of novel emulsifiers of short-chain structured phospholipids (SCSPLs), followed by investigation on the main physicochemical properties of the SCSPLs synthesized. The results showed that the active component Zn, loaded in the core-shell $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic microspheres, effectively facilitated the synthesis of SCSPLs. When the $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$, the catalyst dosage was 5% of total mass of raw materials, the reaction temperature was 50 °C, and the reaction time was 5 h, the maximum short-chain fatty acid incorporation of SCSPLs reached $78.15\% \pm 1.08\%$ with $35.43\% \pm 0.62\%$ of propionic acid and $42.72\% \pm 0.55\%$ of butyric acid. Meanwhile, $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ could be easily separated with an external

收稿日期: 2022-09-05; 定用日期: 2022-11-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220831

基金项目: 国家自然科学基金 (32172168、31801546); 辽宁省教育厅科学研究项目 (J2020039); 辽宁省普通本科高等学校校际合作项目 (重大科研项目) (21)

作者简介: 张江华 (1980—), 女, 副教授, E-mail: zhangjhdipu@163.com。

magnetic field and be recycled for 5 times without obvious deactivation. Moreover, the targeted SCSPLs showed greatly enhanced emulsifying and dispersing properties, and oxidative stability in comparison to SLs.

Key words: functional emulsifiers; structured phospholipids; short-chain; $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$; acidolysis; food additives

结构磷脂 (SPLs) 是将天然磷脂甘油骨架上的长碳链脂肪酸替换为特定结构的功能脂肪酸而得到的一类新型功能脂质^[1], 具有高稳定性^[2]、易消化吸收性^[3]等优点, 能够改善血液循环^[4]、预防心血管等疾病^[5]。SPLs 中的短碳链结构磷脂 (SCSPLs) 因富含短碳链脂肪酸 (SCFA) 而兼具抗炎^[6]、抗肿瘤^[7]、提高肠道免疫力、调节营养代谢^[8]等功能而成为当前食品^[9]、医药^[10]、化妆品^[11]等领域的研究热点; 另外, 磷脂作为一种乳化剂, 分子结构中脂肪酸的碳链长度、不饱和度等结构特征与其乳化性^[12]、稳定性等性能密切相关, 而 SCSPLs 富含的饱和 SCFA 能够提高其乳化性、氧化稳定性等诸多特性, 极大地拓宽了磷脂产品的应用范围^[13]。因此, 如何有效、绿色合成具有优良特性功能的 SCSPLs 乳化剂具有重要的创新意义。

当前, 通过多相催化天然磷脂与特定结构脂肪酸之间的酸解反应进行 SPLs 的合成具有成本低、操作简单、绿色环保等诸多特点^[1,14]。在多相催化反应中, 固体酸具有高活性^[15]、高稳定性^[16]、低腐蚀性^[17]等优点而最为常用。而功能化的核壳型 SiO_2 包覆 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) 磁性材料具有良好的磁响应性^[18]、稳定性^[19]和分散性^[20]等特性, 因而在催化合成反应中得到了广泛应用。其中, 负载金属的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 除含有大量具有催化活性的金属组分外, 其制备方法更简单、回收利用更高效^[21]。基于此, 系统研究负载金属的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用于高效制备富含 SCFA 的 SCSPLs 具有重要意义。

本文拟用溶胶-凝胶法和浸渍法制备负载 Zn 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ($\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) 核壳结构磁性微球, 采用 SEM、TEM、 N_2 -吸附-脱附、XPS、XRD、吡啶吸附红外光谱 (Py-IR)、X 振动样品磁强计 (VSM)、X 射线能量色散谱 (EDS) 对其进行表征; 将 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用于催化合成 SCSPLs 的酸解反应中, 并对反应条件进行优化, 对催化剂的回收利用进行研究; 同时, 对最优条件下制备的 SCSPLs 进行脂肪酸组成分析, 对 SCSPLs 乳化力、临界胶束浓度 (CMC)、分散力和过氧化值 (POV) 进行测定。通过大量负载活性组分 Zn, 以期提供一种高效、经济、绿色的 SCSPLs 制备方法; 此外, 通过大量引入饱和 SCFA 以期研发一种乳化性、氧化稳定性等性能均得到极大改进的新型功能磷脂乳化剂产品。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙酸 (C3 : 0, 质量分数 $\geq 99.5\%$)、丁酸 (C4 : 0, 质量分数 99.5%)、六水合三氯化铁 (质量分数 99%)、乙酸钠 (质量分数 98%)、十六烷基三甲基溴化铵 (质量分数 99%)、硅酸四乙酯 (质量分数 98%)、乙二醇 (质量分数 98%)、聚乙二醇 (平均相对分子质量 20000, AR)、甲醇 (AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙酸锌 (质量分数 $\geq 99\%$), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 大豆卵磷脂 (SLs, 质量分数 $\geq 98\%$), 广东翁江化学试剂有限公司; 脂肪酸甲酯标准品 (质量分数 $\geq 99\%$), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 正己烷、丙酮、氯仿、乙醚, AR, 天津市大茂化学试剂厂。

M-7800F 型场发射扫描电子显微镜、JEM-2100 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; X-Max50 型 X 射线能量色散谱仪, 英国 Oxford 仪器公司; ASAP2010 型比表面和孔径分布测定仪, 美国 Micromeritics 仪器公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; XRD-7000 型 X 射线衍射仪、GC-2010 Plus 型气相色谱仪、AOC-20i 型自动进样器和氢火焰离子化检测器, 日本 Shimadzu 公司; AutoChem II 2920 型吡啶红外光谱仪 (Py-IR), 美国麦克仪器公司; M-7407 型振动样品磁强计, 美国 LakeShore 公司; Cary-50 型紫外-可见分光光度计, 美国瓦利安公司; ZL2100 型全自动界面张力仪, 淄博博山海分仪器厂。

1.2 SCSPLs 的制备

1.2.1 催化剂的制备

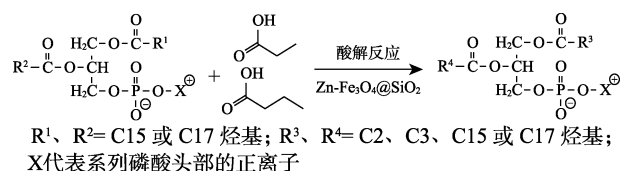
Fe_3O_4 按照文献[22]方法制备。 SiO_2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 按照文献[23]方法制备。 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的制备参照文献[24]方法并改进如下: 将 0.52 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 50 mL 无水乙醇置于 100 mL 圆底烧瓶中, 25 °C 下超声处理 30 min, 向其中加入 0.55 g 无水乙酸锌、25 °C 下超声处理 30 min, 所得混合物于室温下以 800 r/min 的速率剧烈搅拌 6 h, 并采用外加磁铁进行磁分离; 收集沉淀物, 无水乙醇洗涤 3 次, 并于 60 °C 下真空干燥 12 h, 550 °C 下煅烧 5 h, 最终得到 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 。

1.2.2 催化剂的表征

采用多种技术对所制备磁性材料进行结构表征。SEM 用于分析其外观形貌, 测试前需对样品进行喷金处理, 加速电压为 15 kV, 并进一步采用 Image J 软件测得 SEM 图中的粒径分布。TEM 用于分析其结构形态, 测试前将样品制成粉末、分散于无水乙醇中, 25 °C 超声 20 min, 再将样品滴于铜网直至干燥后测试, 加速电压为 200 kV。N₂ 吸附-脱附用于分析其比表面积、孔体积及孔径分布, 测试前先将样品于 100 °C 下真空干燥 12 h, 300 °C 下真空脱气 3 h, 再以 N₂ 为填充气, 在 -196 °C 下进行测试。XPS 用于分析其元素组成及化学状态, 射线源为 Al K_α=1486.6 eV、功率为 150 W, X 射线光子的能量介于 0~1500 eV 之间。XRD 用于物相分析, 以 Cu K_α 为辐射源, 管电压为 40 kV、电流为 30 mA, 扫描速率为 5 (°)/min、扫描范围为 10°~80°。Py-IR 用于分析其表面酸性质, 溴化钾压片法制样, 在 1600~1400 cm⁻¹ 波数范围内进行扫描检测。VSM 用于其磁滞回线检测和磁性分析, 磁场线圈由扫描电源激磁, 以产生最大磁场强度为 ±1.8×10⁴ A/m 的磁化场。EDS 用于分析回收催化剂的元素分布, 测试条件同 SEM。

1.2.3 SCSPLs 的合成

Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 催化酸解合成 SCSPLs 的反应路线如下所示:



将 0.10 g SLs、一定质量比的 C3 : 0、C4 : 0、Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 和 4 mL 正己烷置于 25 mL 圆底烧瓶中, 搅拌均匀, 加热进行反应; 待反应结束, 磁分离、收集上清液, 将沉淀用氯仿洗涤 3 次, 合并上清液与氯仿洗涤液, 旋除有机溶剂; 丙酮沉淀法^[8]制得 SCSPLs 样品, 并于 -40 °C 下低温保存。

1.2.4 催化剂的回收利用

为评估 SCSPLs 合成反应中催化剂的稳定性, 在优化的反应条件下对 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的循环利用性进行了连续批次酸解考察。每批次酸解反应结束后, 对催化剂进行磁分离、乙醚和甲醇彻底洗涤、100 °C 下真空干燥 8 h, 收集并用于下批次酸解反应。

1.2.5 脂肪酸的组成分析

按照文献^[8,25]方法, 将 SLs 与 SCSPLs 目标产物中的脂肪酸甘油酯通过酯交换反应生成脂肪酸甲酯。采用气相色谱仪(附 Restek Rtx®-5 型熔融石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm×0.25 μm) 对上述脂肪酸

甲酯进行分析, 以确定磷脂样品中脂肪酸的组成及摩尔分数; 计算 SCSPLs 产物中 SCFA 的总接入率 (C3 : 0 与 C4 : 0 接入率之和), 并以其为指标评估 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的催化活性。其中, C3 : 0 或 C4 : 0 接入率 (X, %) 按式 (1) 和 (2) 进行计算:

$$n = \frac{S}{\alpha \times M} \quad (1)$$

$$X / \% = n_i / (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6) \times 100 \quad (2)$$

式中: n 为某脂肪酸甲酯的物质的量, mol; S 为该脂肪酸甲酯的气相色谱峰面积, cm²; α 为该脂肪酸甲酯的响应因子 cm²/g; M 为该脂肪酸甲酯的摩尔质量, g/mol; $n_i = n_1$ 或 n_2 , 为丙酸甲酯或丁酸甲酯物质的量, mol; n_3 、 n_4 、 n_5 和 n_6 分别为亚油酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯和棕榈酸甲酯的物质的量, mol。

1.3 磷脂样品的性能测定

SLs 与 SCSPLs 目标产物的乳化力、CMC、分散力和 POV 分别采用以下方法测定。

1.3.1 乳化力的测定

采用分相法测定磷脂样品的乳化力^[26]。以正己烷、甲苯或松节油 (油相) 及磷脂水溶液 (水相) 为原料振荡制备乳液, 静置、记录分离一系列不同体积油相的时间。

1.3.2 CMC 的测定

采用表面张力法测定磷脂样品的 CMC^[27]。配制一系列不同质量浓度的磷脂样品水溶液、测定其对应的表面张力, 并以表面张力对样品质量浓度的对数作图, 曲线拐点所对应的质量浓度即为磷脂样品的 CMC。

1.3.3 分散力的测定

采用吸光度法测定磷脂样品的分散力^[26]。磷脂样品对含油酸钠的硬水具有分散作用, 先将磷脂样品水溶液、油酸钠水溶液和标准硬水按一定比例制成混合溶液, 后测定其吸光度。

1.3.4 POV 的测定

采用 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准食品中过氧化值的测定》方法^[28]测试及计算磷脂样品的 POV。

1.4 统计学分析

酸解反应、磷脂样品脂肪酸的组成与性能测定中的每个实验重复操作 3 次, 结果取其平均值。采用 SPSS 24.0 软件统计分析, 定量数据表示为“平均值±标准偏差”, 结果 $p < 0.05$ 认为具有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 SEM 和 TEM 分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 3 种材料的 SEM 和 TEM 图如图 1 所示。

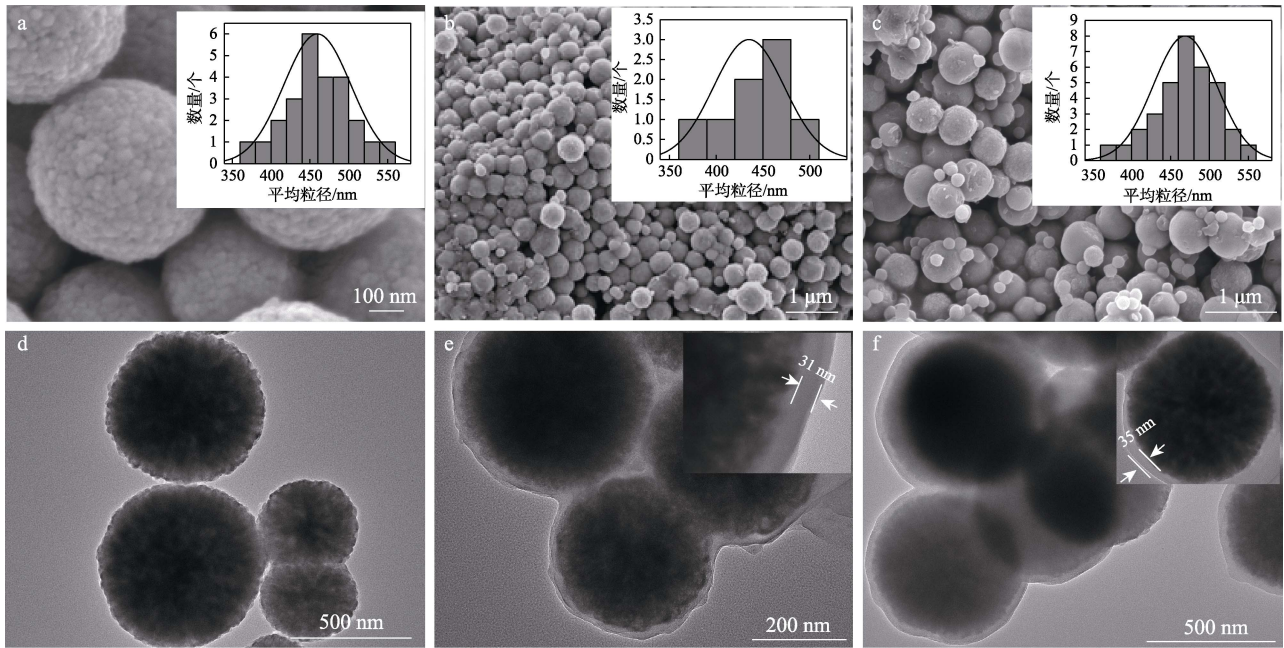


图 1 Fe_3O_4 (a、d)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b、e) 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c、f) 的 SEM (a、b、c) 和 TEM 图 (d、e、f)
Fig. 1 SEM (a, b, c) and TEM (d, e, f) images of Fe_3O_4 (a, d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b, e) and $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c, f)

由图 1a~c 可知, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 3 种材料均为球形颗粒, 且平均粒径分别为 435、468 和 473 nm, 说明均具有微球形貌^[20]。与 Fe_3O_4 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的表面更光滑、平均粒径更大, 说明 Fe_3O_4 表面包覆了 SiO_2 壳层。由图 1d~f 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 具有明显的核壳结构, 这与 SEM 结果一致, 该结构可避免磁团聚现象的发生, 将具有较大的比表面积且可通过 SiO_2 壳层的表面羟基改性以制备含大量活性位点的改性磁性材料; 此外, 负载 Zn 前后核壳结构未发生明显变化, 说明该过程中 Zn 未发生表面团聚现象, 活性组分 Zn 高度分散于 SiO_2 壳层^[23]。综上可知, 初步制备了具有核壳结构的 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 微球, 该结构使其可良好地分散在反应体系中。

2.1.2 N_2 吸附-脱附分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的比表面积 (S)、孔体积 (V) 及平均孔径 (D) 如表 1 所示。

表 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 和 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的孔结构参数
Table 1 Pore structural parameters of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

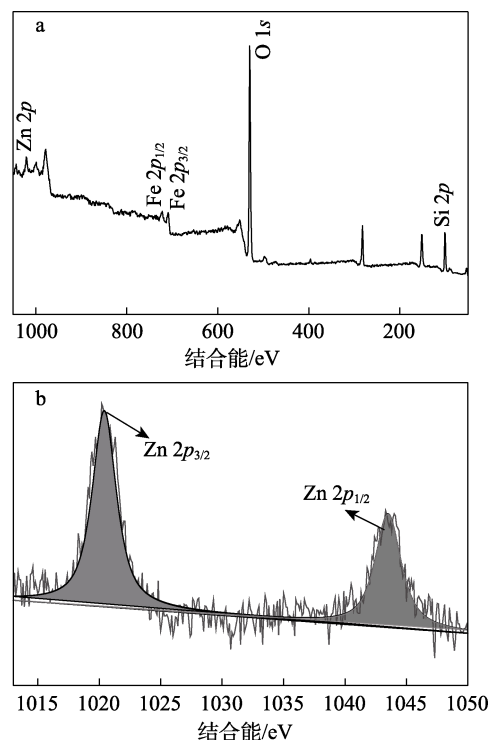
样品	$S/(\text{m}^2/\text{g})$	$V/(\text{cm}^3/\text{g})$	D/nm
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	541.54	0.95	6.80
$\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	450.72	0.89	6.28

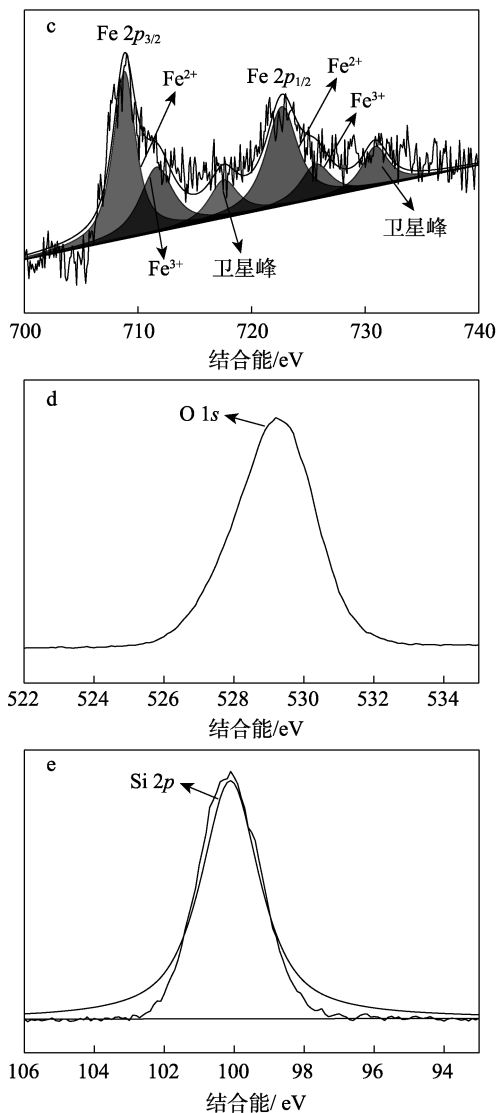
由表 1 可知, 与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 相比, $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的比表面积、孔体积和平均孔径均有所降低。结合 SEM、TEM 测试结果, 进一步说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 载

体成功负载了大量的 Zn 活性组分, 因而可提供大量的活性 Lewis (L) 酸位点。此外, 由表 1 还可以发现, 尽管 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 负载了大量 Zn, 但仍具有较大的比表面积、孔体积以及较小的平均孔径, 因而保留了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 载体长程有序的介孔结构, 更有利于反应原料与活性位点的充分接触, 进而促进催化酸解反应的进行。

2.1.3 XPS 分析

$\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的 XPS 谱图如图 2 所示。





a—全谱; b—Zn 2p; c—Fe 2p; d—O 1s; e—Si 2p

图 2 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 XPS 全谱及 Zn 2p、Fe 2p、O 1s、Si 2p 高分辨率谱图

Fig. 2 XPS full spectrum of Zn-Fe₃O₄@SiO₂ and high-resolution spectra of Zn 2p, Fe 2p, O 1s, Si 2p from Zn-Fe₃O₄@SiO₂

由图 2a 可知, Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 XPS 全谱中含 Zn 2p、Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2}、Si 2p、O 1s 窄扫描峰, 说明催化剂含 Zn、Fe、Si、O 元素, 可确定催化剂对 Zn 的成功负载。由图 2b 可知, Zn 2p_{3/2} 与 Zn 2p_{1/2} 之间的结合能差为 22.5 eV, 表明催化剂所负载的 Zn 主要以 Zn²⁺ 形式存在。由图 2c 可知, Fe³⁺ 2p_{3/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2} 结合能分别位于 711.9 和 725.5 eV, 且对 Fe 2p 进行双峰拟合, 可得分别位于 710.9 和 721.0 eV 的 Fe²⁺ 2p_{3/2} 和 Fe²⁺ 2p_{1/2} 结合能, 表明催化剂中存在 Fe₃O₄^[29-30]。由图 2d 可以发现, O 1s 结合能位于 529.6 eV, Si 2p 结合能位于 101.5 eV, 且无结合能移动, 说明 Fe₃O₄ 包覆的 SiO₂ 壳层以 Si—O 键结合^[31]。因而, XPS 谱图进一步证实了 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 为负载 Zn 的核壳结构磁性材料。

2.1.4 XRD 分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 XRD 谱图如图 3 所示。

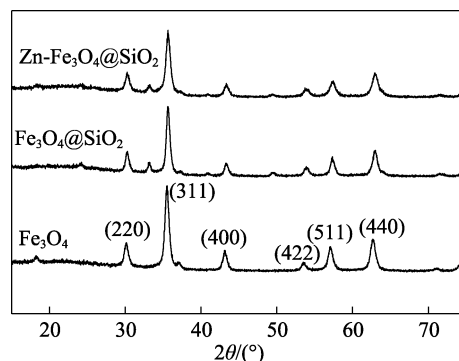


图 3 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Zn-Fe₃O₄@SiO₂

由图 3 可知, 所制备的 3 种材料均在 2θ=30.46°、35.61°、43.42°、53.70°、57.34° 和 63.03° 处呈现特征衍射峰, 分别对应于立方结构 Fe₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面的特征衍射峰, 表明 3 种材料均具有 Fe₃O₄ 立方反尖晶石结构, 且包覆 SiO₂ 壳层和负载 Zn 后该晶体结构基本不变。

2.1.5 Py-IR 分析

Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 Py-IR 谱图 (脱附温度 150 °C) 如图 4 所示。

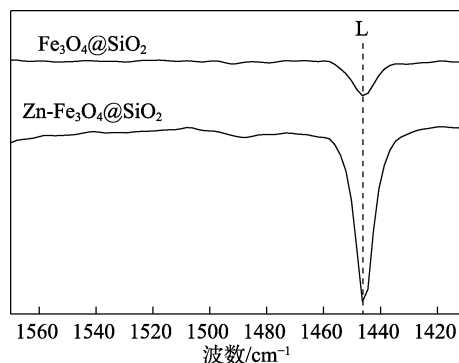


图 4 Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 Py-IR 谱图
Fig. 4 Py-IR spectra of Fe₃O₄@SiO₂ and Zn-Fe₃O₄@SiO₂

由图 4 可知, 所制备的 Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 在 1445 cm⁻¹ 附近均存在 1 个尖峰, 归属于 L 酸位点的特征吸收峰, 归因于吡啶吸附在材料表面 L 酸位点所形成的配位键^[17], 说明 2 种材料均只含 L 酸位点, 其可能的来源为 SiO₂ 表面的羟基、活性组分 Zn 等。此外, 负载 Zn 后, 1445 cm⁻¹ 附近的吸收峰强度极大增强, 结合吸收峰的相对强度与酸位量具有一致性, 确定 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 含有大量的表面 L 酸性位点、可大大催化酸解反应的进行, 预示该材料具有高效催化制备结构磷脂的应用潜力。

2.1.6 VSM 分析

Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 3 种材料的室温磁滞曲线如图 5 所示。

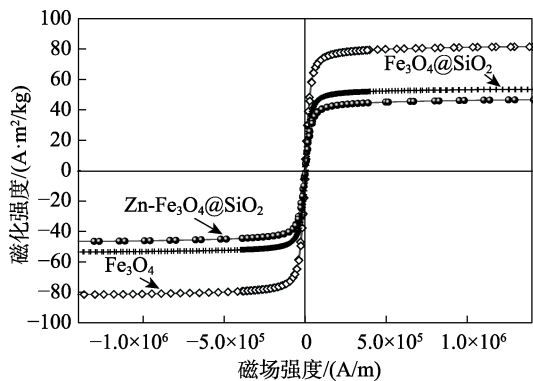


图 5 Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的室温磁滞曲线
Fig. 5 Room temperature magnetization curves for Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Zn-Fe₃O₄@SiO₂

由图 5 可知，3 种材料均未出现磁滞现象、剩磁和矫顽力基本为零，表明均具有典型的超顺磁性^[20]。其中，Fe₃O₄ 的饱和磁化强度为 80.68 A·m²/kg；对于 Fe₃O₄@SiO₂，该值急剧降至 53.22 A·m²/kg，表明该材料在 Fe₃O₄ 表面包覆了非磁性 SiO₂ 壳层；对于 Zn-Fe₃O₄@SiO₂，该值则进一步降至 43.71 A·m²/kg，说明该材料在 SiO₂ 壳层负载了大量活性组分 Zn，但 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 仍可进行高效磁分离。同时，发现外加磁铁可使 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 从反应液中快速分离，而撤离磁铁该反应液经简单晃动即可重新分散，该现象进一步说明 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 对外加磁场具有快速响应性，并可快速、有效地从反应液中进行分离，这在实际生产中具有非常重要的应用价值。

2.2 反应条件的优化

实验方法同 1.2.3 节，以 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 催化酸解 SLs 合成 SCSPLs 为探针反应，采用单因素法对底物质量比、催化剂用量、反应温度和反应时间进行优化。

2.2.1 底物质量比对 SCFA 接入率的影响

设置催化剂用量为 3%（以反应原料总质量计，下同）、反应温度为 50 °C、反应时间为 4 h、SLs 质量为 0.10 g，考察底物质量比对 SCFA 接入率的影响，结果见图 6。

由图 6 可知，随着底物中 C3 : 0 和 C4 : 0 的质量的增加，SCFA 的接入率先增大后减小，且当 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3 : 0}) : m(\text{C4 : 0}) = 1 : 4 : 4$ 时，SCFA 的接入率最大，为 68.61%±2.00%，其对应 C3 : 0 和 C4 : 0 的接入率分别为 32.16%±1.20%和 36.45%±1.31%。上述结果说明，反应体系中含适量的 C3 : 0 和 C4 : 0 时，可与催化剂的活性位点充分接触而促进酸解反应的高效进行。因而，SCFA 的接入率逐

渐增大；过量 C3 : 0 和 C4 : 0 的加入会增大反应体系的黏度进而降低底物到活性位点间的传质效率，最终导致 SCFA 的接入率持续减小^[20]。因此，最佳的 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3 : 0}) : m(\text{C4 : 0})$ 为 1 : 4 : 4。

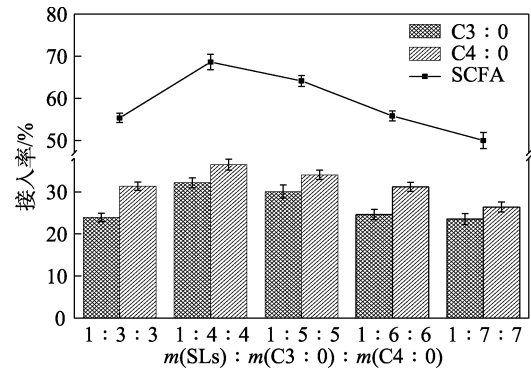


图 6 底物质量比对 SCFA 接入率的影响
Fig. 6 Effect of mass ratio of substrates on SCFA incorporation rate

2.2.2 催化剂用量对 SCFA 接入率的影响

设置 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3 : 0}) : m(\text{C4 : 0}) = 1 : 4 : 4$ 、反应温度为 50 °C、反应时间为 4 h、SLs 质量为 0.10 g，考察催化剂用量对 SCFA 接入率的影响，结果见图 7。

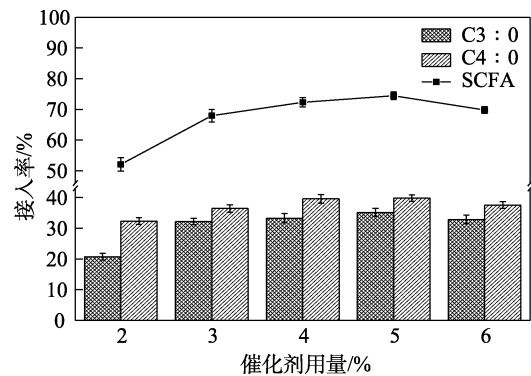


图 7 催化剂用量对 SCFA 接入率的影响
Fig. 7 Effect of catalyst dosage on SCFA incorporation rate

由图 7 可知，随着 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 用量的增加，SCFA 的接入率先增大后减小。当其用量为 5% 时，SCFA 的接入率达到最大，为 74.97%±1.03%，其对应 C3 : 0 和 C4 : 0 的接入率分别为 35.13%±0.96%和 39.84%±0.72%，表明适当增大催化剂的用量可提高其反应活性位点的利用率，进而高效催化酸解反应，促使 SCFA 的接入率持续增大；但催化剂的用量过多时，容易发生磁团聚沉降，导致催化剂的总比表面积降低而使其活性位点与反应原料的有效接触比表面积减少，使催化效率降低，最终导致 SCFA 接入率减小^[15]。因此，Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的最佳用量确定为反应原料总质量的 5%。

2.2.3 反应温度对 SCFA 接入率的影响

设置 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$ 、 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5%、反应时间为 4 h、SLs 质量为 0.10 g, 考察反应温度对 SCFA 接入率的影响, 结果见图 8。

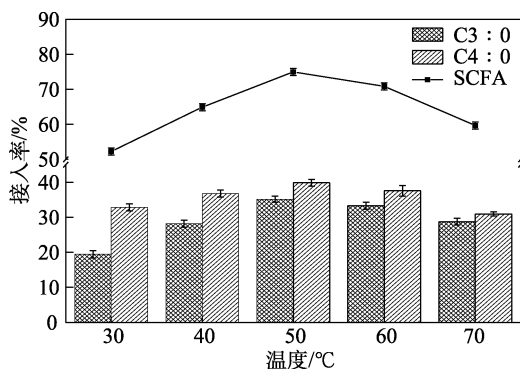


图 8 反应温度对 SCFA 接入率的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on SCFA incorporation rate

由图 8 可知, 随着反应温度的升高, SCFA 的接入率先急剧增大后逐渐减小, 具体如下: 当反应温度从 30 °C 升至 50 °C, SCFA 的接入率从 52.28%±1.14% 增至峰值 74.97%±1.03%, 其对应 C3:0 和 C4:0 的接入率分别为 35.13%±0.96% 和 39.84%±0.72%; 当反应温度继续升至 70 °C, SCFA 的接入率减至 59.67%±0.93%。上述结果表明, 适当升高反应温度可降低反应体系的黏度, 进而提高底物到活性位点间的传质效率, 因而 SCFA 的接入率会快速增大; 反应温度过高会导致 SLs 分解、酸解逆反应等副反应的发生, 导致 SCFA 的接入率不断减小^[25]。因此, 酸解反应的最佳温度确定为 50 °C。

2.2.4 反应时间对 SCFA 接入率的影响

设置 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$ 、 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5%、反应温度为 50 °C、SLs 质量为 0.10 g, 考察反应时间对 SCFA 接入率的影响, 结果见图 9。

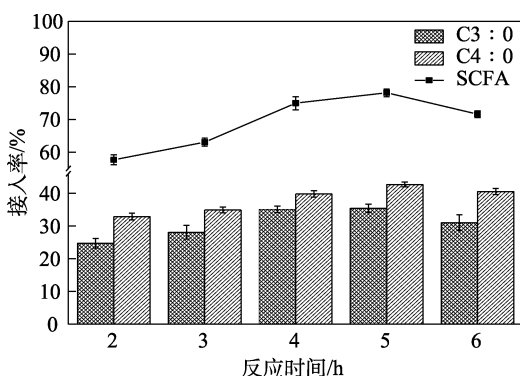


图 9 反应时间对 SCFA 接入率的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on SCFA incorporation rate

由图 9 可知, 随着反应时间的延长, SCFA 的接入率先逐渐增大后减小。当反应时间延长至 5 h 时, SCFA 的接入率达到最大, 为 78.15%±1.08%, 其对应 C3:0 和 C4:0 的接入率分别为 35.43%±0.62% 和 42.72%±0.55%。上述结果说明, 适当延长反应时间可使 SCFA 与催化剂活性位点的接触时间同期延长, 从而促进 SCSPLs 的高效合成, 因而 SCFA 的接入率持续增大; 反应时间过长会导致 SCSPLs 的分解反应、酸解逆反应等的发生, 造成 SCFA 的接入率减小^[15]。因此, 酸解反应的最佳时间确定为 5 h。

综上, SCSPLs 的优化酸解反应条件为: $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$ 、 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为 5%、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h。后续所涉及 SCSPLs 目标产物的合成均在此优化反应条件下进行。

2.3 催化剂的回收利用

催化剂的循环利用性能是其重要的性能评价指标之一, 对其在工业化生产中的实际应用具有极其重要的意义。在优化反应条件下, 考察 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化制备 SCSPLs 的循环性能, 结果见图 10。

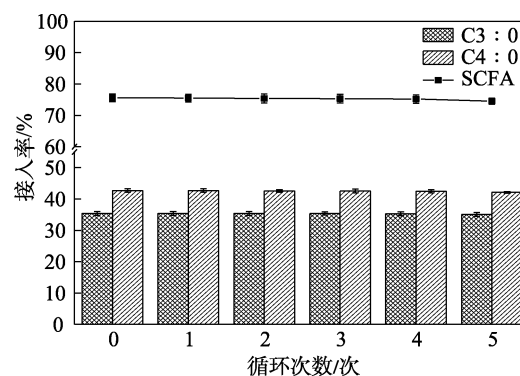


图 10 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的循环性能

Fig. 10 Recyclability of $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

由图 10 可知, $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 经 5 次循环实验后, SCFA 的接入率由最初的 78.15%±1.08% 小幅度减至 77.21%±0.89%, 说明 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在该催化反应过程中未发生明显的失活现象。为探究 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 催化活性略微下降的原因, 对批次反应的上清液进行元素分析, 结果并未检测到 Zn 元素。

对 5 次循环实验后回收的 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 进行 SEM 和 EDS 分析, 结果见图 11。

由图 11 可知, 回收 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 仍为表面光滑、大小均一的微球结构, 且 Zn 均匀分布在其表面。综上, SCFA 接入率略微降低的原因主要是产物或副产物占据催化剂活性位点引起的^[17]。因而, $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在催化制备 SCSPLs 的反应中具有良好

的回收再利用性和稳定性。

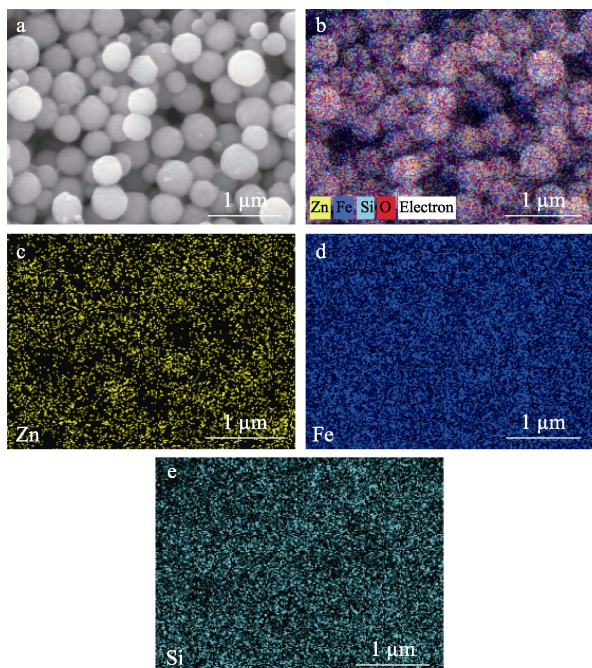


图 11 回收 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的 SEM 图 (a) 和全部 (b)、Zn (c)、Fe (d) 和 Si (e) 元素的 EDS 映射图
Fig. 11 SEM image (a), and total (b), Zn (c), Fe (d) and Si (e) EDS mappings of recovered Zn-Fe₃O₄@SiO₂

2.4 催化剂的活性对比

在优化酸解反应条件下, 对 Fe₃O₄、SiO₂、Fe₃O₄@SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 制备 SCSPLs 的催化活性进行对比, 以确定 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 催化剂的活性组分, 结果见图 12。

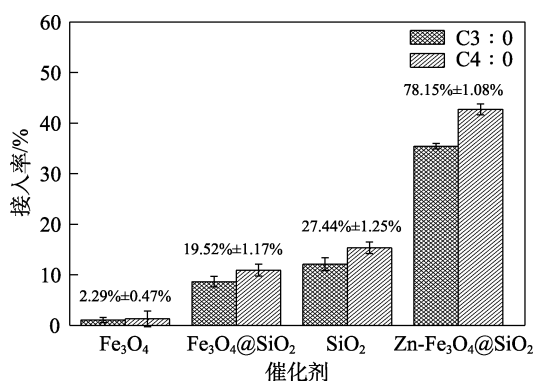


图 12 SCSPLs 合成中的催化活性对比
Fig. 12 Comparison of catalytic activity in production of SCSPLs

由图 12 可知, Fe₃O₄、Fe₃O₄@SiO₂、SiO₂ 和 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 催化合成 SCSPLs 时, 其 SCFA 的接入率分别为 2.29%±0.47%、19.52%±1.17%、27.44%±1.25% 和 78.15%±1.08%。上述结果表明, 在酸解合成 SCSPLs 的反应中, Fe₃O₄ 几乎没有催化活性;

Fe₃O₄@SiO₂ 与 SiO₂ 具备一定催化活性, 归因于其 SiO₂ 羟基所引入的表面弱 L 酸性位; Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 具有突出的催化活性, 归因于其负载的活性组分 Zn 引入了大量的表面强 L 酸位, 可见 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 结构中的 Zn 是催化活性组分, 因而可促进 SCSPLs 的高效催化合成; 此外, 该 SCFA 接入率远优于文献报道的 51.3%^[8]、18.33%^[25] 等, 突显了本研究的优势。

2.5 磷脂样品的脂肪酸组成分析

对 SLs 的脂肪酸组成进行了分析, 发现其结构中含棕榈酸 (C16:0)、硬脂酸 (C18:0)、油酸 (C18:1) 和亚油酸 (C18:2) 4 种脂肪酸, 其对应摩尔分数分别为 9.59%±0.58%、2.49%±0.13%、8.12%±0.62% 和 79.80%±0.47%, 说明 SLs 主要含不饱和脂肪酸 C18:2 和 C18:1 (摩尔分数>87%)。同时, 对 SCSPLs 目标产物进行脂肪酸组成的对比分析, 结果见表 2。

表 2 SCSPLs 的总脂肪酸组成
Table 2 Total fatty acid composition of SCSPLs

	脂肪酸种类					
	C3:0	C4:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
摩尔分数/%	35.43±0.62	42.72±0.55	4.93±0.37	1.03±0.22	3.20±0.18	12.69±0.42

由表 2 可知, 酸解反应前后磷脂样品的脂肪酸组成变化较大。与 SLs 相比, SCSPLs 目标产物中新增了 C3:0 和 C4:0 两种饱和 SCFA, 且以其为主要脂肪酸 (摩尔分数>77%)。上述结果表明, 在 Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 的催化作用下, 富含饱和 SCFA 的功能 SCSPLs 得到高效制备。另外, 磷脂样品脂肪酸组成的较大变化意味着 SCSPLs 目标产物将会具有不同于 SLs 的性能。

2.6 磷脂样品的性能测定

2.6.1 乳化力的测定

乳化力即表面活性剂对乳液的稳定能力, 是反映其乳化效率的重要特性指标之一, 常通过乳液中油相与水相的分离时间进行评价, 即当分离相同体积的油相时, 所需分离时间越长, 乳化力则越强, 也越有利于稳定乳液的形成。对 SLs 和 SCSPLs 进行 3 种油/水乳液中乳化力的测定, 结果见图 13。由图 13 可知, 在每种油/水乳液中, 相较于 SLs, SCSPLs 分离相同体积的油相所需的分离时间普遍更长, 而尤以松节油/水乳液中的差别最为显著, 即当分离 10 mL 松节油时, SCSPLs 和 SLs 所需的分离时间相差不大, 分别为(31.64±3.22)和(11.12±2.10) s; 当松节油的分离体积达到 50 mL 时, 二者所需的分离时间相差较大, 分别为(132.03±2.26)和(53.56±3.04) s。

由此可知, SCSPL 样品的乳化力优于 SLs, 说明 SCSPLs 结构中所引入的大量饱和 SCFA 极大地改进了其乳化性^[26]。SLs 是一种应用广泛的磷脂乳化剂, 因此, SCSPLs 产物具有作为一种新型功能乳化剂的开发潜力。

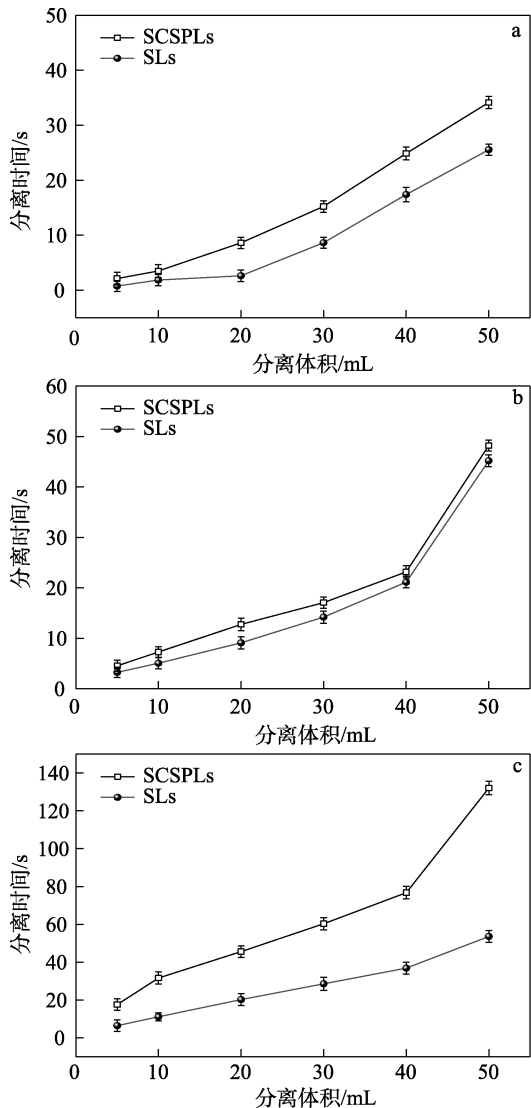


图 13 正己烷 (a)、甲苯 (b) 和松节油 (c) 分别为油相的油/水乳液中磷脂样品的乳化力
Fig. 13 Emulsifying powers of phospholipid samples in an oil/water emulsion with *n*-hexane (a), toluene (b), turpentine (c) as oil phase, respectively

2.6.2 CMC 的测定

对 SLs 和 SCSPLs 进行 CMC 的测定, 结果见图 14。由图 14 可知, SLs 和 SCSPLs 水溶液的表面张力随其质量浓度变化的趋势基本保持一致, 即均先随着质量浓度的增大而显著减小, 当质量浓度增至 CMC 后开始缓慢减小并趋于定值; 此外, SLs 和 SCSPLs 的 CMC 均约为 0.5 g/L, 其对应表面张力分别为(40.13±0.65)和(34.20±0.60) mN/m。可见, 相较于

SLs, SCSPLs 降低表面张力的能力更强^[27]。

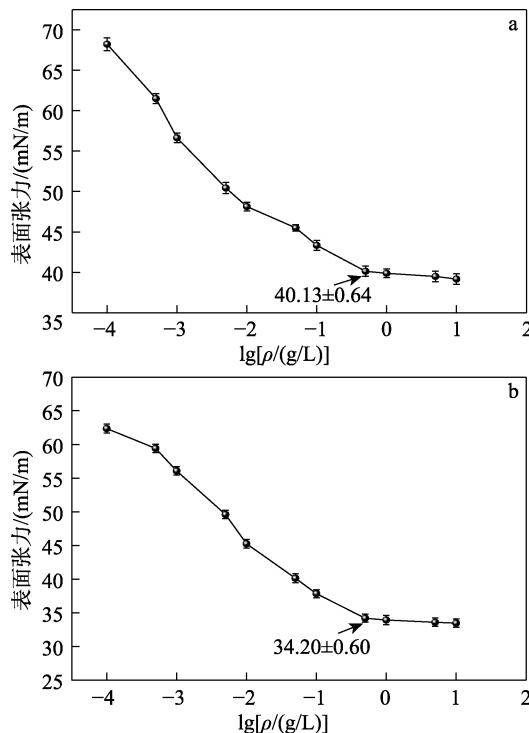


图 14 SLs (a) 和 SCSPLs (b) 的 CMC 测定
Fig. 14 CMC determination of SLs (a) and SCSPLs (b)

2.6.3 分散力的测定

分散力即表面活性剂分子使固体微粒的结粒分散成细小的质点而不易下沉的能力, 常通过其混合液的吸光度进行评价。磷脂样品混合液的吸光度越小对应其分散力越好^[26]。对 SLs 和 SCSPLs 进行分散力的测定, 发现其混合液的吸光度分别对应为 0.3141±0.0003 和 0.2537±0.0004, 表明 SCSPLs 目标产物的分散力优于 SLs, 这是由 SCSPLs 结构中所引入的大量饱和 SCFA 改进了其分散性所致。

2.6.4 POV 的测定

POV 作为反映脂质被氧化程度的一个重要指标, 可用于测评脂质的品质。由国标 GB 5009.227—2016 可知, 脂质的 POV 越小对应其被氧化程度越低、氧化稳定性越高。为进一步评估 SCSPLs 目标产物的品质, 对 SLs 和 SCSPLs 进行 POV 的测定及比较分析, 发现其 POV 分别对应为(52.08±0.0430)和(48.13±0.0342) meq/kg, 表明 SCSPLs 的 POV 比 SLs 的更低, SCSPLs 目标产物品质优于 SLs。这是由于 SLs 结构中的不饱和脂肪酸经大量饱和 SCFA 替换, 使所制备的 SCSPLs 氧化稳定性大大提高。

3 结论

(1) Zn-Fe₃O₄@SiO₂ 可通过催化酸解反应实现

高效制备 SCSPLs; 富含 SCFA 的 SCSPLs 可实现多项性能的提高。

(2) 在 $m(\text{SLs}) : m(\text{C3} : 0) : m(\text{C4} : 0) = 1 : 4 : 4$ 、 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 用量为原料总质量的 5%、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h 的条件下, SCSPLs 目标产物的 SCFA 接入率可高达 78.15%±1.08%, 其对应 C3 : 0 和 C4 : 0 的接入率分别为 35.43%±0.62% 和 42.72%±0.55%; 与 SLs 相比, SCSPLs 目标产物的乳化力、分散力和 POV 等性能均得到极大改进。

(3) 经构效关系初步研究推测, SCSPLs 目标产物的高效制备由 $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 负载的大量活性组分 Zn 决定, 而其性能的极大改进由所引入的大量饱和 SCFA 决定。

(4) $\text{Zn-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 在反应中表现出良好的磁分离性、回收再利用性和稳定性, 因而为研发性能改进的新型功能磷脂乳化剂提供了一种经济、高效、绿色的新方法。

参考文献:

- [1] GUO Y L, CAI Z X, XIE Y P, *et al.* Synthesis, physicochemical properties, and health aspects of structured lipids: A review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(2): 759-800.
- [2] ALI A H, ZOU X Q, ABED S M, *et al.* Natural phospholipids: Occurrence, biosynthesis, separation, identification, and beneficial health aspects[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 59(2): 253-275.
- [3] CHAURIO R A, JANKO C, MUÑOZ L E, *et al.* Phospholipids: Key players in apoptosis and immune regulation[J]. *Molecules*, 2009, 14(12): 4892-4914.
- [4] YUE C H, LI M, LI J, *et al.* Medium-, long- and medium-chain-type structured lipids ameliorate high-fat diet-induced atherosclerosis by regulating inflammation, adipogenesis, and gut microbiota in ApoE^{-/-} mice[J]. *Food & Function*, 2020, 11(6): 5142-5155.
- [5] KIM B H, AKOCH C C. Recent research trends on the enzymatic synthesis of structured lipids[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(8): C1713-C1724.
- [6] ZELM M C, GILL P A, GIBSON P, *et al.* Review article: Short chain fatty acids as potential therapeutic agents in human gastrointestinal and inflammatory disorders[J]. *Alimentary Pharmacology & Therapeutics*, 2018, 48(1): 15-34.
- [7] RUSSO E, GIUDICI F, FIORINDI C, *et al.* Immunomodulating activity and therapeutic effects of short chain fatty acids and tryptophan post-biotics in inflammatory bowel disease[J]. *Frontiers in Immunology*, 2019, 10: 2754.
- [8] ZHANG J H, CHENG K, LI H Y, *et al.* Efficient synthesis of structured phospholipids containing short-chain fatty acids over a sulfonated Zn-SBA-15 catalyst[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(44): 12444-12453.
- [9] LEE Y Y, TANG T K, PHUAH E T, *et al.* Production, safety, health effects and applications of diacylglycerol functional oil in food systems: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(15): 2509-2525.
- [10] HU J M, LIN S L, ZHENG B D, *et al.* Short-chain fatty acids in control of energy metabolism[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(8): 1243-1249.
- [11] OH W Y, SHAHIDI F. Lipophilization of resveratrol and effects on antioxidant activities[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(39): 8617-8625.
- [12] SAAD A, BOUSQUET J, FERNANDEZ-CASTRO N, *et al.* New insights into wine taste: Impact of dietary lipids on sensory perceptions of grape tannins[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(10): 3165-3174.
- [13] ANG X, CHEN H, XIANG J Q, *et al.* Preparation and functionality of lipase-catalysed structured phospholipid-A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 88: 373-383.
- [14] KARAPINAR H S, BILGIÇ A. A new magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -APTMS-CPA adsorbent for simple, fast and effective extraction of aflatoxins from some nuts[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 105: 104261.
- [15] CHENG K, ZHANG J H, YANG S S, *et al.* Acidolysis of phospholipids with medium-chain fatty acids over M-SBA-15 (M = Zn, Al) silicas as efficient solid catalysts[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(11): 4714-4723.
- [16] JIA J (贾进), CHENG L (程璐), ZHANG C (张澄), *et al.* One-pot catalytic preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose on mesoporous niobium phosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(2): 256-260, 290.
- [17] YANG S S (杨莎莎), ZHANG J H (张江华), LI H Y (李红艳), *et al.* Chitosan-derived solid acid as a catalyst for fructose dehydration into 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(8): 1591-1597.
- [18] ZHANG L, SHAO H P, ZHENG H, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic composite nanoparticles by a one-pot process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23(9): 1112-1118.
- [19] XIA G H, LIU W, JIANG X P, *et al.* Surface modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles for immobilization of lipase[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(1): 370-376.
- [20] XIE W L, WANG H. Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 1709-1719.
- [21] JIN S Y, PARK B C, HAM W S, *et al.* Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe_3O_4 -mesoporous SiO_2 core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 531: 133-140.
- [22] XIE W L, ZANG X Z. Immobilized lipase on core-shell structured Fe_3O_4 -MCM-41 nanocomposites as a magnetically recyclable biocatalyst for interesterification of soybean oil and lard[J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 1283-1292.
- [23] ZHENG L L, TRAN T N T, ZHALMURATOVA D, *et al.* Colorimetric voltmeter using colloidal $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles as an overpotential alarm system for zinc-air batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(11): 6982-6988.
- [24] ALKIMIM I P, SILVA L L, CARDOSO D. Synthesis of hybrid spherical silicas and application in catalytic transesterification reaction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 254(1): 37-44.
- [25] CHENG K (程珂), ZHANG J H (张江华), ZHANG W (张伟), *et al.* Production of structured phospholipids rich in short-chain fatty acids catalyzed by SO_3H -functionalized carbon/silica materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1667-1672.
- [26] YANG Y (杨阳), WEI Y A (卫延安). Synthesis and properties of a new modified phospholipids[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2012, 31(4): 889-892.
- [27] MITTAL K L. Determination of CMC of polysorbate 20 in aqueous solution by surface tension method[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1972, 61(8): 1334-1335.