生物工程

两相体系中生物转化肉桂醇生成天然 2-苯乙醇

黄秋容[1]，粟桂娇[2]，梁　敏[1]，赖　芳[1]，刘雄民[1]，马　丽[1*]

（1. 广西大学 化学化工学院，广西 南宁 530005；2. 广西大学 生命科学与技术学院，广西 南宁 530005）

摘要：利用肉桂内生菌鞘氨醇单胞菌 *Sphingomonas* sp. Z45 生物转化肉桂醇合成天然 2-苯乙醇。为了提高肉桂醇的转化率和产物 2-苯乙醇的质量浓度，探究了在油相（有机溶剂）/水相（发酵培养基）两相体系中进行生物转化的工艺。结果表明，在筛选的 6 种有机溶剂中，油酸作为构建两相体系的有机相，在 10 mL 发酵培养基中，加入 1 mL 种子液培养 24 h 后，同时加入底物肉桂醇 3 g/L，油酸 10 mL，在 30 ℃、转速为 200 r/min 的摇床中反应 12 h，在该条件下肉桂醇转化率达 88.0%，2-苯乙醇质量浓度为 2.64 g/L。与单水相体系同等条件下（底物肉桂醇加入量 3 g/L）的转化结果相比较，肉桂醇转化率提高了 41.2%，2-苯乙醇质量浓度提高了 1.43 g/L。

关键词：肉桂醇；天然 2-苯乙醇；两相体系；鞘氨醇单胞菌；生物转化；生物工程

中图分类号：TQ243.4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1003-5214 (2022) 06-1184-06

Biotransformation of cinnamyl alcohol into natural 2-phenylethanol in two-phase system

HUANG Qiurong[1], SU Guijiao[2], LIANG Min[1], LAI Fang[1], LIU Xiongmin[1], MA Li[1*]

（1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning* 530005, *Guangxi, China*; 2. *College of Life Sciences and Technology, Guangxi University, Nanning* 530005, *Guangxi, China*）

Abstract: Natural 2-phenylethanol was synthesized by biotransformation of cinnamyl alcohol with an endophytic strain *Sphingomonas* sp. Z45 from cinnamon. To improve the conversion rate of cinnamyl alcohol and the mass concentration of 2-phenylethanol, the biotransformation conditions in organic solvent/water two-phase system were investigated. The results showed that oleic acid was the best organic phase for the two-phase system among 6 kinds organic solvents. When 1 mL seed liquid was inoculated in 10 mL fermentation medium and cultured for 24 h, subsequently, 10 mL oleic acid and 3 g/L cinnamyl alcohol were added, and then the reaction was performed at 30 ℃ and 200 r/min for 12 h, the conversion rate of cinnamyl alcohol reached 88.0%, and the final mass concentration of 2-phenylethyl alcohol was 2.64 g/L. Compared with those of the mono-aqueous system reaction under the same conditions (additive amount of cinnamyl alcohol of 3 g/L), the conversion rate of cinnamyl alcohol and the mass concentration of 2-phenylethanol were increased by 41.2% and 1.43 g/L, respectively.

Key words: cinnamyl alcohol; natural 2-phenylethanol; two-phase system; *Sphingomonas*; biotransformation; biological engineering

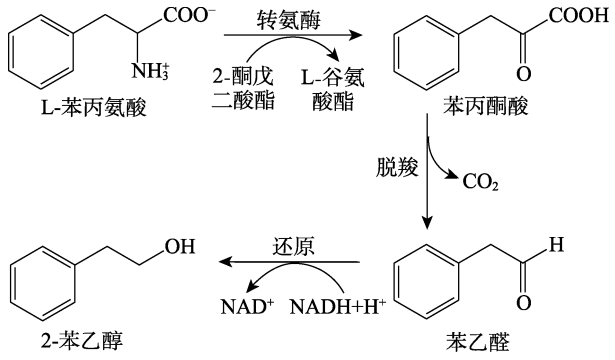
2-苯乙醇（2-PE）因其具有怡人玫瑰香味而被广泛应用于食品、化妆品、香水等行业，目前主要通过化学合成[1]和植物源提取[2]两种方式获取。从植物细胞中提取获得的 2-PE 天然属性附加值远高于化学合成品，但因资源限制，产量不能满足市场需求[2]。微生物转化所得的香精香料可视为“天然品”，是一种极具经济性且可替代传统的植物源获取天然香精香料的生产方式[3]。目前，生物合成天然 2-PE

收稿日期：2021-11-23; **定用日期：**2022-01-25; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20211195

基金项目：国家自然科学基金资助项目（21502027）；广西自然科学基金资助项目（2016GXNFAA380304）

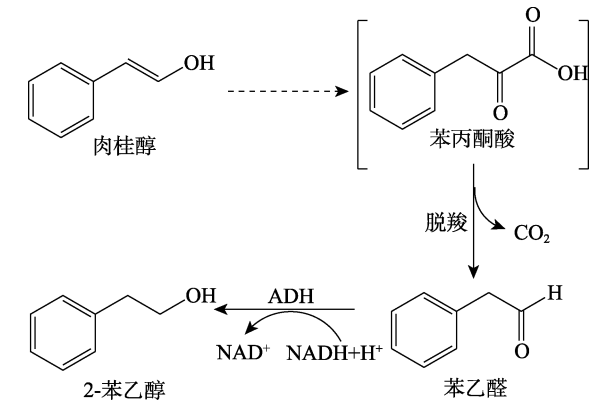
作者简介：黄秋容（1992—），女，硕士生，E-mail：hqr459@126.com。**联系人：**马丽（1971—），女，高级工程师，硕士生导师，E-mail：gxumali@126.com。

的研究多以 L-苯丙氨酸为底物，利用酵母菌通过艾氏途径实现[4-5]，反应路线如下所示。



NAD^+为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（氧化态）；NADH 为烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（还原型辅酶Ⅰ）

由于 L-苯丙氨酸原料价格高和资源的有限性，本课题组在前期研究中，开发了以肉桂醇为原料，利用筛选到的一株植物内生菌 *Sphingomonas* sp. Z45 生成天然 2-PE 的方法[6]，反应路线如下所示。



ADH 为乙醇脱氢酶

微生物转化脂溶性底物合成天然香精香料时，底物的利用率随底物疏水性的增加而下降，底物、产物的积累达到一定浓度后还会抑制细胞生长。因此，产物浓度难以通过工艺优化得以提高，是生物催化反应需要克服的难题[7]。以有机溶剂作为第二相可实现底物的缓释和产物的原位移出，进而促进反应的进行，且便于操作[8]。活性细胞与酶一样可在有机溶剂中反应，还可表现出很好的反应特性[9]。因此，有机溶剂相-水相两相体系广泛应用于微生物转化脂溶性底物的研究中[10-12]。国内外已有以 L-苯丙氨酸为底物合成天然 2-PE 时，利用水-有机溶剂两相体系提高底物转化率和产物 2-PE 浓度的研究报道。KAROLINA 等[13]提出了一种在以菜籽油为第二相的双相体系中利用酵母生产 2-PE 的方法，2-PE 的总浓度比单水相体系提高 2.7 倍。陆军等[14]研究了酿酒酵母在油酸存在的两相体系中转化 L-苯丙氨酸生成 2-PE 的过程，产物 2-PE 的浓度比单水相提高了 50%。BENEDICT 等[15]利用大肠杆菌（RE）细胞进行两相生物转化，筛选生物柴油作为非水溶剂，可用于原位提取产物，极大降低了 2-PE 的抑制作用，显著提高了产物浓度和产率，将 80 mmol/L 的 L-苯丙氨酸转化为 71 mmol/L 的 2-PE（8.8 g/L，产率 89%）。在以肉桂醇为原料，利用微生物生成天然 2-PE 的研究中，同样面临底物、产物的积累抑制细胞生长、产物浓度较低的问题。

为了提高肉桂醇的转化率和 2-PE 的产率，本文通过筛选合适的有机相构建有机溶剂/水相两相体系，并在两相体系中对以肉桂醇为底物、生物转化合成天然 2-PE 的催化反应进行优化，为后期开展由肉桂醇生产天然 2-PE 的放大实验提供一定的理论参考。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

Waters e2695 高效液相色谱仪，SunFire$^{TM}C_{18}$ 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）（美国 Waters 公司）；MQD-B3R 组合式振荡培养箱（上海旻泉仪器有限公司）；Agilent 8453E 紫外-可见分光光度计（美国安捷伦公司）。

肉桂醇（质量分数 98%），上海麦克林生化科技有限公司；2-PE（质量分数 97%），甲醇、乙腈、冰醋酸均为色谱纯，德国默克公司；葡萄糖、氯化钠、无水乙醇等均为分析纯，广东光华化学厂有限公司。所有试剂用前未经处理直接使用。

1.2　菌种

从新鲜肉桂枝中筛选出的一株植物内生菌 Z45，经广西南宁国拓生物技术有限公司对其进行 16S rDNA 基因序列扩增并测序，鉴定菌株 Z45 为鞘氨醇单胞菌，并命名为 *Sphingomonas* sp. Z45[6]。

1.3　培养基

种子培养基（g/L）：葡萄糖 30，蛋白胨 16，磷酸氢二钾 1，氯化钠 0.5，七水合硫酸镁 0.5，七水合硫酸亚铁 0.01，pH = 7.0。发酵培养基同种子培养基。

上述培养基均采用湿热灭菌，条件：1.05 kg/cm^2，121 ℃，20 min。

1.4　菌体的培养和肉桂醇的生物转化实验

将保存在斜面的菌种 *Sphingomonas* sp. Z45 经平板划线法[16]进行活化后，用无菌接种环刮取一环复壮的菌种于种子培养基中，于 30 ℃、200 r/min 的恒温振荡摇床中培养 12 h。接着，在发酵培养基中按体积分数为 5%的接种量移取 1 mL 新鲜种子液到 150 mL 三角瓶内（装液量 20 mL），于 30 ℃、转速为 200 r/min 的恒温振荡摇床内扩大培养 24 h

后，无菌条件下同时加入质量浓度为 2.5 g/L 的底物肉桂醇和一定量有机溶剂（如油酸），在设定条件（有机溶剂、油水两相体积比、转化温度、初始 pH、底物质量浓度）下摇床反应 12 h。

1.5　菌体生物量的测定

转化结束后，取一定量转化液，用蒸馏水稀释成合适倍数后，测定菌悬液在 600 nm 处的吸光值（OD_{600}）。根据 OD_{600}（y）与菌体生物量（x，g/L）标准曲线方程 $y = 0.7796x–0.3652$ 求出生物量[16]。

1.6　转化产物的分析

在转化液中加入等体积的无水乙醇，振荡摇匀，经 12000 r/min 离心 5 min，取上清液，用流动相稀释 20 倍，用 0.22 μm 有机滤膜过滤后，采用高效液相色谱仪对 2-PE 和肉桂醇进行定量分析[17]。根据文献[17]方法建立的标准曲线方程，计算出 2-PE 的质量浓度（g/L），并按式（1）计算肉桂醇的转化率。

肉桂醇转化率/%=(肉桂醇初始物质的量–肉桂醇剩余物质的量)/肉桂醇初始物质的量×100　　（1）

式中：物质的量单位均为 mol。

1.7　分配系数的测定

在油酸相-水相两相体系中转化反应结束后，取 10 mL 反应液，经 12000 r/min 离心 5 min，分别取 1 mL 油酸相和水相液体，用甲醇稀释 10 倍，经 0.22 μm 有机滤膜过滤后，用高效液相色谱法[17]测定肉桂醇和 2-PE 分别在油相（$C_{油酸}$）和水相（$C_{水}$）中的含量（g/L），按式（2）分别计算肉桂醇和 2-PE 在两相中的分配系数（K）[15]。

$$K=C_{油酸}/C_{水} \quad (2)$$

2　结果与讨论

2.1　有机溶剂的选择

选择合适的有机溶剂是进行两相体系生物转化的前提条件。在两相生物转化体系中，有机溶剂的选择主要考虑两方面：一是对生物催化剂的生物相容性；二是对底物和产物合适的分配[18]。有机溶剂在水中的溶解性与 log$P$（有机溶剂在标准水/正辛醇体系中的分配系数的对数值）有很好的相关性，一般 log$P$ 值>4 的有机溶剂对生物催化剂活性无影响，是生物相容的[19]。实验参照已报道两相体系转化 L-苯丙氨酸生成 2-PE 的相关研究[14,20]，选择了多种有机溶剂与水相（即发酵培养基）构建两相体系转化合成 2-PE。在保持装液量为 20 mL 的基础上，按体积分数 10%（以装液量计）分别加入乙醚、正己烷、油酸、甘油、石油醚和乙酸乙酯 6 种有机溶剂，在 1.4 节（初始 pH=7）条件下，转化 12 h，考察了不同有机溶剂对菌体生长和底物肉桂醇转化的影响，并与单水相体系（空白）进行对比，结果见图 1。

由图 1 可看出，*Sphingomonas* sp. Z45 菌体的生物量在油酸和水相构建的两相转化体系中达到 19.8 g/L，高于在其他有机溶剂和水相构建的两相体系中的生物量，表明油酸对 *Sphingomonas* sp. Z45 菌体的生物相容性更好。经实验计算，肉桂醇和 2-PE 在油相和水相中的分配系数分别为 0.4 和 8.3。结果表明，肉桂醇有少部分溶解在油酸中，可以在转化初期减少反应物对细胞的毒害；同时油酸的加入有助于产物 2-PE 的原位移除，减少产物对细胞的毒害。因此，油酸和水相构建的两相体系下，菌体生物量（19.8 g/L）明显高于单水相体系（空白）相同条件下培养得到的菌体量（9.1 g/L）。

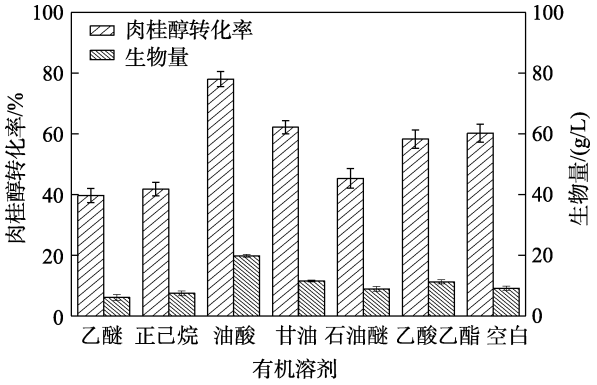


图 1　有机溶剂/水两相体系对转化的影响

Fig. 1　Effect of organic solvents/water on transformation

在油酸和水相两相体系中，随着转化反应的进行，油酸中肉桂醇逐渐转移到水相参与反应，使肉桂醇转化率（78.0%±2.5%）较单水相体系下的转化率（60.2%±3.0%）提高。故选择油酸作为有机相构建两相体系进行肉桂醇生物转化生成 2-PE 的研究。

2.2　油相和水相体积比对转化的影响

在有机溶剂/水相两相体系中有机相的加入也会降低培养基的溶氧水平，溶氧水平不足会影响转化过程[21]。摇瓶转化中，培养基中溶氧水平受有机溶剂体积的影响，为此，考察了油相（油酸）和水相（发酵培养基）体积比对 2-PE 转化合成的影响。在保持装液量为 20 mL 的基础上，加入油酸与发酵液体积比分别为 1∶19、2∶18、5∶15、10∶10、11∶9、12∶8、15∶5，其他条件同 2.1 节，考察两相体系中不同相体积比对最终发酵体系中菌体生长和肉桂醇转化率的影响，结果见图 2。

由图 2 可知，适当增加油酸的比例可减少肉桂醇和 2-PE 对细胞的毒害，提高菌体生物量，同时缓释肉桂醇，促进其转化。当 V(油相)∶V(水相)=10∶10 时，菌体生物量最多，相对应的肉桂醇转化率也最高；再提高油水相比例（11∶9），菌体生物量和

肉桂醇转化率反而降低，而且随着油水相比例的继续增加，这种变化趋势更加明显。这可能是因为油酸体积占比过高，在发酵液表面形成较厚的油层阻隔了空气，导致溶氧量不足。故选择油酸与发酵培养基的体积比为 10∶10。

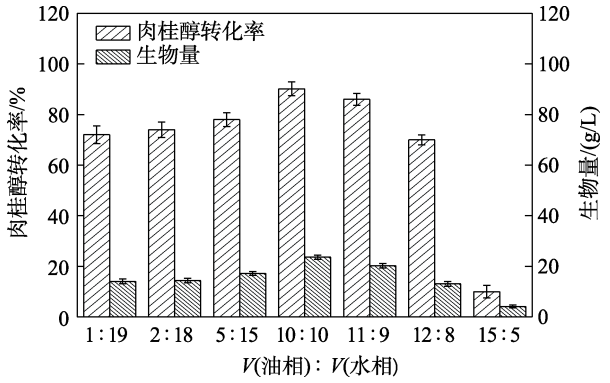


图 2　油水两相体积比对转化的影响

Fig. 2　Effect of volume ratio of oleic acid to water on transformation

2.3　温度对转化的影响

采用油水两相体系进行生物转化时，温度一方面通过影响菌体生长和酶催化活性从而影响生物转化体系的转化效果，另一方面会影响有机相黏度，从而影响体系的溶氧水平和传质速率[20]。为此，考察了在 V(油酸)∶V(发酵培养基)=10∶10，其他条件同 2.1 节，25、28、30、35、37 ℃ 5 组温度对转化反应的影响，结果见图 3。

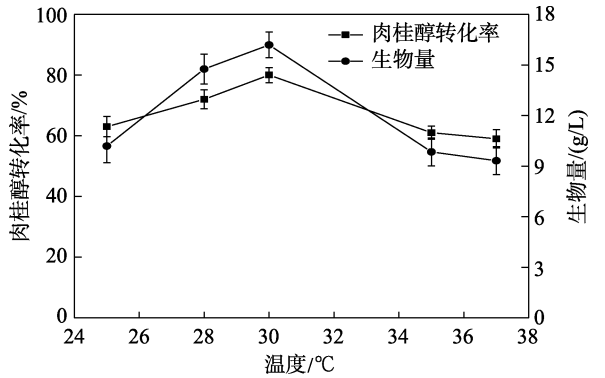


图 3　温度对转化的影响

Fig. 3　Effect of temperature on transformation

由图 3 可知，两相体系中进行的生物转化反应受温度影响较大。当温度在 25~30 ℃内，可能由于油酸的黏度随温度升高，体系的溶氧和传质速率都提高，适于菌体生长，菌体生物量和肉桂醇转化率均增大，30 ℃达到峰值；当温度超过 30 ℃，因细胞对热的耐受性降低，菌体生物量和肉桂醇转化率反而减小。选取 30 ℃作为两相体系生物转化反应的温度。

2.4　初始 pH 对转化的影响

在适宜的培养基初始 pH 条件下，细胞才能保持较高催化活性。用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节发酵培养基初始 pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9，在 30 ℃，底物质量浓度为 2.5 g/L，V(油酸)∶V(发酵培养基)=10∶10 条件下转化反应 12 h，考察不同初始 pH 对两相体系中菌体生长和肉桂醇转化率的影响，结果见图 4。

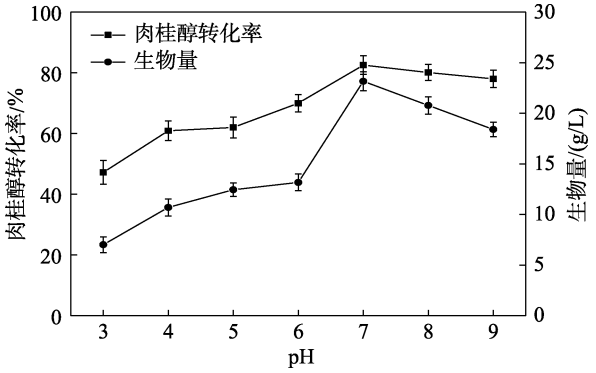


图 4　初始 pH 对转化的影响

Fig. 4　Effect of initial pH on transformation

由图 4 可知，pH 对两相体系转化有影响。在偏酸性和偏碱性的条件下，都不利于菌体的生长，菌体的生物量相对较低，不利于肉桂醇的转化。当 pH=7 时，菌体生物量和肉桂醇转化率最高，这一结果与水相反应的结果相一致[6]，这表明细胞主要是在水相中催化反应的进行，有机相主要是控制底物和产物在水相中的浓度而促进反应的进行。

2.5　底物质量浓度对转化的影响

在 2.1 节条件下，初始 pH=7，V(油酸)∶V(水相)=10∶10 接种培养 24 h 后的培养液中加入质量浓度分别为 1、2、3、4、5、6 g/L 的肉桂醇，转化反应 12 h，结果如图 5 所示。

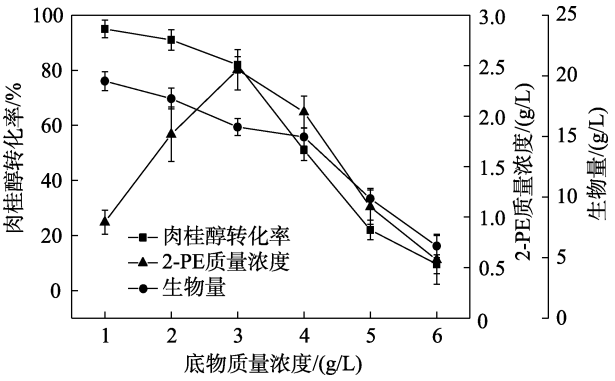


图 5　底物质量浓度对转化的影响

Fig. 5　Effect of substrate mass concentration on transformation

从图 5 可以看出，随着底物质量浓度的升高，

菌体生物量减少，肉桂醇转化率也降低。底物质量浓度在 1~3 g/L 范围内，产物 2-PE 质量浓度随着底物质量浓度的升高而增大。当底物质量浓度为 3 g/L 时，肉桂醇转化率达 82.0%±3.1%，2-PE 质量浓度达到最大值（2.46±0.21）g/L；而文献[6]中底物质量浓度为 3 g/L 时，肉桂醇转化率为 46.8%，2-苯乙醇质量浓度为 1.21 g/L。底物质量浓度高于 3 g/L 后，高的底物质量浓度及产物的积累对细胞产生明显的抑制作用，2-PE 质量浓度呈下降趋势。与单水相体系反应结果[6]相比，由于加入油酸与发酵液构成两相体系，对肉桂醇起到缓释作用，将菌株对底物的最大耐受质量浓度从 2.5 g/L 提高到 3 g/L，转化效率得到了提升。

由单因素实验结果得到转化实验的最佳条件为：在 10 mL 发酵培养基中，加入 1 mL 种子液培养 24 h 后，同时加入底物肉桂醇质量浓度为 3 g/L，油酸 10 mL，在 30 ℃、转速为 200 r/min 的摇床反应 12 h。在该条件下肉桂醇转化率达 88.0%，2-苯乙醇质量浓度为 2.64 g/L。

2.6　两相体系中油酸加入方式对转化的影响

为了进一步探究两相体系中有机溶剂油酸的作用，在最佳转化条件下采取两种不同的油酸加入方式：（1）在培养初期加入油酸；（2）加入底物开始转化的同时加入油酸，比较转化前后菌体生物量的变化并求出肉桂醇转化率和产物质量浓度，结果如表 1 所示。

表 1　油酸加入方式对转化的影响

Table 1　Effects of oleic acid addition on transformation

加入方式	生物量/(g/L)			肉桂醇转化率/%	2-PE 质量浓度/(g/L)
	转化前	转化后	变化量		
1	15.03	15.77	0.74	82.0	2.06
2	16.04	21.04	5.00	88.0	2.64

注：方式 1 为 Z45 加油酸扩培 24 h 后加入肉桂醇（3 g/L）转化 12 h；方式 2 为 Z45 扩培 24 h 后同时加入油酸和肉桂醇（3 g/L）转化 12 h。

结果表明，采用油酸与底物同时加入的方式 2，菌体生物变化量、肉桂醇转化率和 2-PE 质量浓度均较培养初期加入油酸的高。这可能是因为在培养初期加入油酸，会被菌体作为碳源消耗掉，导致在后期的转化反应阶段油酸对底物的缓释和产物的原位移除作用被削弱，底物和产物抑制菌体细胞的生长，肉桂醇的转化率和 2-PE 的质量浓度相对较低；而后加入油酸的方式使油酸在两相体系中作为相转移介质的作用得到了更好的发挥，菌体在转化过程中进一步增殖，有利于提高肉桂醇转化率和 2-PE 浓度。与单水相体系同等条件下转化结果[6]相比较，肉桂醇转化率提高了 41.2%，2-PE 质量浓度提高了 1.43 g/L。

3　结论

将油酸-发酵培养基两相体系用于以肉桂醇为底物，利用 *Sphingomonas* sp. Z45 转化生成天然 2-PE 的反应，通过油酸对底物肉桂醇的缓释作用和对产物 2-PE 的原位移除，减少了芳香族化合物对细胞的毒害，最终实现了提高肉桂醇转化率和 2-PE 质量浓度的目的。在 10 mL 发酵培养基中，加入 1 mL 种子液培养 24 h 后，同时加入油酸 10 mL 和底物肉桂醇 3 g/L，在 30 ℃、转速为 200 r/min 的摇床中反应 12 h，在此条件下肉桂醇转化率达 88.0%，2-PE 质量浓度为 2.64 g/L。与单水相体系同等条件下的转化结果[6]相比较，肉桂醇转化率提高了 41.2%，2-PE 的质量浓度提高了 1.43 g/L。为后期开展由肉桂醇生产天然 2-PE 的放大实验提供了理论参考。

参考文献：

[1] LIU Y (刘毅), WU H J (吴洪键), LIU Y Y (刘义云), *et al*. Influential factors of competitive reaction in hydrogenation system of styreneoxide[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 110-117, 154.

[2] YANG X (杨晓), CHEN F (陈芳), LI J M (李景明). Research progress on 2-phenylethanol biosynthesis in plant[J]. Acta Horticulturae Sinica (园艺学报), 2010, 37(10): 1690-1694.

[3] ZHUANG Y B (庄以彬), WU F L (吴凤礼), YIN H (殷华), *et al*. Advances in the microbial synthesis of aromatic fragrance molecules [J]. Chinese Journal of Biotechnology (生物工程学报), 2021, 37(6): 1998-2009.

[4] DING D D (丁东栋), CUI Z F (崔志峰), XU X (徐翔), *et al*. Progress in the synthesis of 2-phenylethanol by bioconversion[J]. Industrial Microorganisms (工业微生物), 2017, 47(2): 53-60.

[5] MARTINEZ-AVILA O, SÁNCHEZ A, FONT X, *et al*. Bioprocesses for 2-phenylethanol and 2-phenylethyl acetate production: Current state and perspectives[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018, 102(23): 9991-10004.

[6] HUANG Q R (黄秋容), SU G J (粟桂娇), LAI F (赖芳), *et al*. Biotransformation of cinnamon alcohol into natural 2-phenylethanol by endophytic bacteria *Sphingomonas* sp. Z45 from cinnamon[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(11): 2425-2430.

[7] WANG H, DONG Q F, GUAN A, *et al*. Synergistic inhibition effect of 2-phenylethanol and ethanol on bioproduction of natural 2-phenylethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and process enhancement [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2011, 112(1): 26-31.

[8] YANG Z H (杨忠华), ZENG R (曾嵘), WU G M (吴高明), *et al*. Asymmetric reduction of acetophenone to chiral *α*-phenylethyl alcohol catalyzed by *Saccharomyces cerevisiae* in aqueous-organic solvent biphasic system[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2009, 23(3): 450-454.

[9] KLIBANOV A M. Improving enzymes by using them in organic solvents[J]. Nature, 2001, 409(6818): 241-246.

[10] WOUTER V H, GUNEET K, HELEEN D W. Advances in *in-situ* product recovery (ISPR) in whole cell biotechnology during the last decade[J]. Biotechnology Advances, 2014, 32(7): 12445-1255.

[11] GUNEET K, SRIVASTAVA A K, SUBHASH C. Debottlenecking product inhibition in 1, 3-propanediol fermentation by *in-situ* product recovery[J]. Bioresource Technology, 2015,(197): 451-457.

[12] IVAN C, MRIO M, JOZEF M. Potential application of perfusion and pertraction for *in situ* product removal in biocatalytic 2-phenylethanol production[J]. Separation and Purification Technology, 2017, (183): 11-20.

[13] KAROLINA C, JOLANTA M. Enhanced bioproduction of

2-phenylethanol in a biphasic system with rapeseed oil[J]. New Biotechnology, 2018, 42: 56-61.
[14] LU J (陆军), ZHANG W G (张伟国). Production of 2-phenylethylalcohol from L-phenylalanine by bioconversion in biphasic system[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2008, 27(3): 417-420.
[15] BENEDICT R L, SHUKE W, HENG J J S, *et al*. One-pot production of natural 2-phenylethanol from L-phenylalanine *via* cascade biotransformations[J]. ChemCatChem, 2018, 11(2): 831-840.
[16] SHEN P (沈萍), FAN X R (范秀容), LI G W (李广武). Microbiology experiment (微生物学实验)[M]. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2002.
[17] HUANG Q R (黄秋容), SU G J (粟桂娇), LIANG M, *et al*. Determination of ten phenyl flavors in cinnamaldehyde bioconversion system by high performance liquid chromatography[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2020, 41(2): 128-134.
[18] LEÓN R, FEMANDES P, PINHEIRO H M, *et al.* Whole-cell biocatalysis in organic media[J]. Enzyme and Microbial Technology, 1998, 23(7/8): 483-500.
[19] LAAN C, BOEREN S, VOS K, *et al*. Rules for the optimization of biocatalysis in organic solvents[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1987, 30(1): 81-87.
[20] MEI J F (梅建凤), CHEN H (陈虹), WANG H (王鸿), *et al*. Synthesis of 2-phenylethanol by bioconversion in aqueous/organic solvent two-phase system[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology (化学反应工程与工艺), 2009, 25(1): 69-73.
[21] CHEN H (陈虹), CHEN W Q (陈蔚青), ZHANG J F (张建芬). Synthesis of 2-phenylethanol by bioconversion in aqueous-organic solvent two-phase system[J]. The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报), 2011, 11(5): 782-785.

（上接第 1161 页）

[13] WU W X, WU W, WANG S F. Form-stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications[J]. Applied Energy, 2019, 236: 10-21.
[14] LI W W, WANG F, CHENG W L, *et al*. Study of using enhanced heat-transfer flexible phase change material film in thermal management of compact electronic device[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 210: 112680.
[15] LI W W, CHENG W L, XIE B, *et al.* Thermal sensitive flexible phase change materials with high thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 1-12.
[16] HUANG Q Q, DENG J, LI X X, *et al*. Experimental investigation on thermally induced aluminum nitride based flexible composite phase change material for battery thermal management[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101755.
[17] SHAO Y W, HU W W, GAO M H, *et al*. Flexible MXene-coated melamine foam based phase change material composites for integrated solar-thermal energy conversion/storage, shape memory and thermal therapy functions[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143: 106291.
[18] WU H Y, DENG S, SHAO Y W, *et al*. Multiresponsive shape-adaptable phase change materials with cellulose nanofiber/graphene nanoplatelet hybrid-coated melamine foam for light/electro-to-thermal energy storage and utilization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(50): 46851-46863.
[19] YANG H Z, BAI Y F, GE C H, *et al*. Modified melamine foam-based flexible phase change composites: Enhanced photothermal conversion and shape memory properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(7): 3321-3333.
[20] CHENG P, GAO H Y, CHEN X, *et al*. Flexible monolithic phase change material based on carbon nanotubes/chitosan/poly(vinyl alcohol)[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125330.
[21] UMAIR M M, ZHANG Y A, ZHANG S F, *et al*. A novel flexible phase change composite with electro-driven shape memory, energy conversion/storage and motion sensing properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 26385-26392.
[22] SHENG N, RAO Z H, ZHU C Y, *et al*. Enhanced thermal performance of phase change material stabilized with textile-structured carbon scaffolds[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 205: 110241.
[23] LI L Z (李连震). Preparation and properties of marine silicone modified polyurethane damping material[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology (沈阳工业大学), 2019.
[24] YEN M S, TSAI P Y. Study on polyethylene glycol/polydimethyl siloxane mixing soft-segment waterborne polyurethane from different mixing processes[J]. Applied Polymer, 2003, 1(90): 233-243.
[25] LI H Y (李海英). The preparation and functional application of polyurethane[D]. Wuhan: Wuhan Textile University (武汉纺织大学), 2013.

（上接第 1177 页）

[5] CHEN Z H (陈中华), ZENG M (曾明), LI L (李亮), *et al.* Research progress of conductive polymer/polyurethane composites[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2020, 40(5): 73-76, 81.
[6] LI Q, LI K, FAN H, *et al*. Reduced graphene oxide functionalized stretchable and multicolor electrothermal chromatic fibers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(44): 11448-11453.
[7] LI Q (李强). Structural design and function control of flexible electro-thermochromic devices based on low-dimensional carbon materials[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2018.
[8] WANG W L (汪文龙), WANG J N (王江楠), ZHAO X (赵昕). Preparation of carbon nanotube/polyurethane composite film and its tensile sensing properties[J]. Journal of Donghua University (东华大学学报), 2021, 47(2): 12-18.
[9] WU Y X (吴颖欣), HU C Y (胡铖烨), ZHOU X Y (周筱雅), *et al.* Strain sensing properties of flexible wearable spandex/polyaniline/polyurethane composites[J]. Journal of Textile Research (纺织学报), 2020, 41(4): 21-25.
[10] XIE L P (谢丽萍), XIANG D L (向大龙), WANG R Q (王仁乔), *et al.* Research progress of flexible wearable stress sensors[J]. Science Technology and Engineering(科学技术与工程), 2021, 21(20): 8301-8309.
[11] WU X Z (吴晓珍), MA X Y (马兴元), DING B (丁博), *et al.* Research progress of carbon nanotubes modified polyurethane[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 241-248.
[12] ZHU S S (朱莎莎). Research on polycarbonate based thermoplastic polyurethane elastomer and its nanofibers[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2019.
[13] FAN H, LI Q, LI K, *et al.* Stretchable electrothermochromic fibers based on hierarchical porous structures with electrically conductive dual-pathways[J]. Science China-Materials, 2020, 63(12): 2582-2589.
[14] QIN M R (秦美荣). Study on preparation and sensing characteristics of TPU-based electrospun fiber[D]. Xi′an: Xi′an University of Technology (西安理工大学), 2021.
[15] YUE X Y, DAI K, SHEN C Y, *et al.* Highly stretchable and durable fiber-shaped strain sensor with porous core-sheath structure for human motion monitoring[J]. Composites Science and Technology, 2020, 189: 108038.
[16] LU Y F (路一飞). Research on wearable sensing based on graphene composite materials[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2019.
[17] SUN F Q (孙奉强). Study on the preparation and properties of bionic microstructure graphene highly elastic strain-insensitive conductive fiber[D]. Qingdao: Qingdao University (青岛大学), 2020.
[18] GUO S Q (郭少青), DONG Y(董弋), SUN W X (孙万兴), *et al.* Preparation of nano silver and its application in conductive paste[J]. Functional Material (功能材料), 2020, 51(11): 11042-11051.
[19] ZHANG H (张红), QU Y H (屈银虎), ZHENG J J (郑姣姣), *et al.* Research progress of nano-silver textile composite materials[J]. Cotton Textile Technology (棉纺织技术), 2021, 49(6): 74-79.