

图2 冷却系统布置

5 仿真分析

虽然设计的散热面积与理论值相近,但为了设计的合理性,仍需要进行仿真分析。由于散热器翅片的厚度较小,导致使用 ANSYS 进行网格划分的时候网格数量过多,计算量巨大。所以通过截取散热器部分结构进行仿真分析。

由于在汽车行驶时散热器一般在稳定的工作环境下运转,所以选用稳态模型作为计算模型 [3],把散热器模型导入 Fluent 中建立风域模型。

在发动机台架测试的时候,根据车上的建模搭建了一套简易的水路,用水流量传感器测试 KTM690 内部的机械水泵加上外置的机械水泵的水流量(在跑耐久赛时的工况下,水流量为 22.44L/Min),从而得到用于仿真分析的边界条件。

输入边界条件后,求解分析得到散热器的温度分布分布云图,通过图可以看出进出水口附近的温度数值(进水口水温 105℃、出水口 85℃),温度得到有效下降。仿真分析的工况对标 35℃环境温度、发动机满负荷运转的极端工况,仿真结果显示水温能稳定在发动机的最佳温度区间,表明散热系统具备足够冗余,可应对恶劣工况。温度分布云图显示,散热器芯体温度梯度均匀,无明显热点区域,冷却管与翅片的换热效率充分发挥,验证了出入水口位置分布优化的有效性。

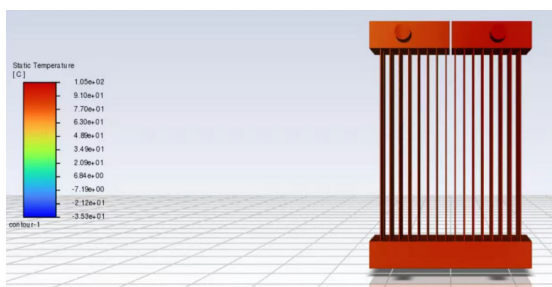


图3 温度场分布云图

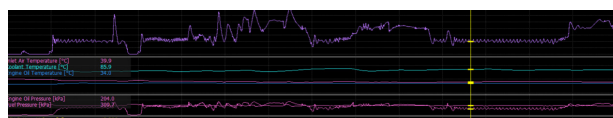
6 实际验证

为充分验证仿真结果的准确性并与理论计算进行闭环校验,本研究在环境温度 35℃的条件下,完成了散热器装车后的道路热平衡测试。测试在平坦的沥青路面上进行,通过精准控制油门开度,模拟赛事中直线加速与高速过弯等高负荷工况,使发动机持续处于高功率输出状态。

测试系统除水温传感器外,还同步记录了冷却液流量、

发动机转速及环境温湿度等参数,以确保数据采集的全面性与准确性。由水温数据(下图蓝色曲线)可见,测试启动初期,水温呈快速上升趋势,这与发动机暖机及节温器未完全开启的状态相符。在大约第 8 分钟,发动机节温器完全开启,大循环通路建立,冷却系统进入全负荷工作状态。此后,系统进入稳态工况,水温传感器读数趋于稳定,其最高值为 85.9℃。

该实测结果与仿真分析中 85℃的出水口温度预测值高度吻合,相对误差仅为 1.1%。这一方面验证了 CFD 仿真模型所采用的边界条件与物理模型的准确性,另一方面也证明基于理论计算所选的散热器核心尺寸是合理且有效的,成功将水温控制在发动机最佳工作区间内。



与 4 跑动水温曲线

7 结语

本文针对 FSCC 赛事中 KTM690 发动机在高温、高负荷工况下的过热问题,开展了一套从理论计算、仿真优化到实验验证的系统性冷却系统设计。通过严谨的散热量与散热面积理论计算,确定了散热器的核心参数;进而利用 CFD 仿真手段,对比分析了不同进出水口布置方案对流动与换热性能的影响,为最终采用并联布局的方案二提供了科学依据。台架与实车测试结果表明,优化后的冷却系统能在 35℃的环境温度下,将发动机水温稳定控制在 85~95℃的最佳工作区间,且实测数据与仿真结果高度吻合,最高水温 85.9℃与仿真预测的 85℃出水口温度仅存在 1.1% 的偏差,充分验证了设计方法的准确性与系统的有效性。本研究成功解决了原系统的过热风险,为 FSCC 赛车的冷却系统设计提供了兼具轻量化、高效散热与高可靠性的实践方案,具备良好的工程借鉴价值。

参考文献

- [1] 殷红敏. 汽车冷却系统计算方法研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2009,32(S1):128-130.
- [2] 索若淇. 基于计算流体力学汽车冷却系统散热器分析[J].机械设计与制造,2020,(04):41-45.DOI:10.19356/j.cnki.1001-3997.2020.04.011.
- [3] 邵兴杨. 基于FLUENT的汽车管带式散热器整体模拟[J].现代机械,2019,(04):25-28.DOI:10.13667/j.cnki.52-1046/th.2019.04.006.
- [4] 王瑞,向小宇,磨良添,等. 汽车散热器设计与有限元分析[J].科技创新与应用,2021,11(25):43-45+48.DOI:10.19981/j.cnki.1581/g3.2021.25.012.
- [5] 李思思,韩天奇,温逸伦,等. 重型汽车发动机冷却系统影响因素及性能提升研究[J].汽车实用技术,2025,50(16):56-59. DOI:10.16638/j.cnki.1671-7988.2025.016.011.

HPLC-DAD Identification and Chemometric Analysis of Honey Adulteration

Rongping Su

Dehong Dai and Jingpo Autonomous Prefecture Inspection and Testing Institute, Dehong, Yunnan, 678400, China

Abstract

Honey adulteration not only poses a serious threat to the health and safety of consumers but also disrupts normal market order. To address this, food safety testing institutions have introduced HPLC-DAD technology, that is, High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection, to detect adulterated components in honey. Chemometric methods such as Principal Component Analysis (PCA), Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA), and Fisher Discriminant Analysis are employed to statistically analyze HPLC-DAD data, based on which a predictive model for adulteration levels is constructed. The results show that there are significant differences in the characteristic component fingerprint profiles between pure and adulterated honey. Using PCA and PLS-DA models, pure honey and adulterated honey can be accurately distinguished, with an identification accuracy rate exceeding 98.5%. This provides strong technical support for rapid and precise detection of honey adulteration and has far-reaching significance for ensuring food safety.

Keywords

honey adulteration; HPLC-DAD; identification method; chemometrics

蜂蜜掺假的 HPLC-DAD 鉴别及化学计量学分析

苏容平

德宏傣族景颇族自治州检验检测院, 中国·云南 德宏 678400

摘要

蜂蜜掺假不仅严重威胁广大消费者的健康安全,也扰乱了正常的市场秩序,为此,食品安全检验机构引入了HPLC-DAD技术,即高效液相色谱-二极管阵列检测技术,以测定蜂蜜当中的掺假成分。并通过主成分分析、偏最小二乘差别分析、Fisher判别分析等化学计量学方法,对HPLC-DAD检测数据进行统计分析,然后根据分析结果构建掺假比例预测模型。结果显示:纯正蜂蜜与掺假蜂蜜在特征成分指纹图谱上存在明显差异,借助于PCA与PLS-DA模型能够准确区分纯蜂蜜与掺假蜂蜜,鉴别准确率高达98.5%以上,这就给蜂蜜掺假的快速精准检测提供了强大的技术支持,并且对保障食品安全意义深远。

关键词

蜂蜜掺假; HPLC-DAD; 鉴别方法; 化学计量

1 引言

近年来,部分商家为了获取更大的利润空间,往往利用果葡糖浆、玉米糖浆等低成本甜味剂以假乱真,导致蜂蜜掺假行为频发。过去,针对蜂蜜掺假的鉴别多采取感官鉴别法、理化分析法、仪器分析法,而这些方法在鉴别速度与精度方面,还存在短板,在食品监管方面难以提供确凿的参考数据。随着 HPLC-DAD 技术在蜂蜜掺假鉴别领域的推广应用,其定量定性准确、分离效能高、适用范围广的检测优势,为蜂蜜掺假鉴别提供了坚实保障,尤其在与化学计量学深度融合之后,实现了蜂蜜掺假比例的定量预测,蜂蜜销售市场秩序逐步规范。

【作者简介】苏容平(1985-),女,中国云南保山人,本科,工程师,从事食品检验检测研究。

2 材料与方法

2.1 试验材料与试剂

试验材料与试剂的选择直接关系到鉴别结果的精准度,为此,检测人员需要对蜂蜜样品、掺假基质以及试剂进行严格筛选,以确保试验结果的准确性、权威性。首先,在选择蜂蜜样品时,其来源渠道应当为核心蜜源地,比如山东的洋槐蜜、河南的荆条蜜、浙江的油菜蜜、四川的枣花蜜、黑龙江的椴树蜜,纯蜂蜜样品以 50 份为宜,涵盖市场 5 个主流品种,每个品种 10 份。所选样品需要经过三重验证确认无掺假,第一重验证为感官评价,主要从色泽、气味、口感、结晶状态等方面予以评价^[1]。第二重验证为理化检测,主要从水分含量、果糖+葡萄糖含量、蔗糖含量等方面予以评价,保证这些指标满足 GB 14963-2011《食品安全国家标准蜂蜜》要求。第三重验证为 DNA 条形码鉴定,基于蜂蜜中

花粉与蜜蜂基因组 DNA 分析, 未检出外源掺假成分基因序列。掺假基质选取市售常见低成本甜味剂: 果葡糖浆: 果糖含量 42%、葡萄糖含量 53%, 食品级、玉米糖浆: 葡萄糖含量 65%, 食品级、蔗糖: 纯度 $\geq 99.5\%$ 。

检测试剂选择纯度 $\geq 99.9\%$ 的甲醇、乙腈, 经空白试验验证无干扰杂质。标准品均选取高纯度试剂以确保定量准确性, 包括果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖标准品, 纯度 $\geq 99.0\%$, 绿原酸、咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸标准品, 纯度 $\geq 98.0\%$, 所有标准品使用前经高效液相色谱验证纯度, 无明显杂峰干扰。缓冲液试剂选用分析纯级, 磷酸二氢钾、磷酸, 纯度 $\geq 99.5\%$, 用于配制流动相体系。试验用水为超纯水, 电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 总有机碳 $\leq 5 \text{ }\mu\text{g/L}$, 避免水质杂质对检测结果产生干扰。

2.2 仪器设备

本次蜂蜜掺假鉴别选用的仪器包括高效液相色谱仪, 配备二极管阵列检测器, 该仪器具备高压输液泵精准控压, 压力范围 0-600 bar、柱温箱精准控温, 室温 -80°C , 精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、自动进样器精准进样, 进样体积 0.1-100 μL , 精度 $\pm 0.5\%$ 。选用的电子天平, 感量 0.1 mg, 最大称量 220 g, 具备全自动内校功能, 用于标准品称量、样品定容等精准计量操作。超声波清洗器, 功率 500 W, 频率 40 kHz, 配备室温 -80°C 的恒温控制功能, 用于样品提取过程中加速目标成分溶出。高速冷冻离心机最高转速 18000 r/min, 温控范围 -20°C -40°C , 用于样品提取液的离心澄清, 去除蛋白质、多糖等大分子杂质。超纯水机采用反渗透 +EDI+ 紫外消毒工艺, 可制备高纯度超纯水, 满足色谱分析与试剂配制需求。恒温水浴锅的控温范围室温 -100°C , 精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$, 用于样品前处理过程中的恒温提取。

2.3 试验方法

2.3.1 掺假蜂蜜样品制备

为确保试验数据的权威性与代表性, 基于纯蜂蜜样品与选定的掺假基质, 采用梯度掺假法制备系列掺假蜂蜜样品。首先, 将 50 份纯蜂蜜样品分别置于洁净的玻璃容器中, 在 60°C 恒温水浴锅中加热 30 分钟, 搅拌至完全融化后, 在室温下冷却至 25°C 备用。掺假基质经同样温度条件处理, 确保其流动性与蜂蜜一致, 便于均匀混合。掺假比例设置为 5%、10%、20%、30%、40%、50% 六个梯度, 每个掺假比例对应 5 份纯蜂蜜样品, 每份样品制备 3 份平行样, 共计制备 180 份掺假蜂蜜样品^[2]。

2.3.2 样品前处理

样品前处理需要经过样品溶解、除杂处理、净化过滤、标准品溶液制备四个步骤。其中样品溶解环节, 精确称取 2.00 g 蜂蜜样品于 25 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 超纯水, 置于超声波清洗器中超声溶解 10 分钟, 期间每隔 2 分钟轻轻摇晃容量瓶, 确保样品完全溶解。除杂处理环节向溶解后的样品溶液中加入 2 mL 三氯乙酸溶液, 充分振荡混匀后, 置于 4°C

冰箱中静置 30 分钟, 使蛋白质等大分子物质充分沉淀。随后, 将容量瓶中的溶液转移至 50 mL 离心管中, 放入高速冷冻离心机, 以 10000 r/min、 4°C 条件离心 20 分钟, 取上清液备用。净化过滤环节将离心后的上清液通过 0.45 μm 有机相滤膜过滤, 去除细小悬浮杂质与胶体颗粒。过滤后的溶液收集于洁净的样品瓶中, 加入超纯水定容至 25 mL, 摇匀后再次通过 0.22 μm 有机相滤膜过滤, 确保样品溶液澄清透明, 无颗粒物干扰色谱柱。标准品溶液制备环节分别精确称取果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、绿原酸、咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸标准品适量, 用甲醇溶解并定容至 100 mL, 制备成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液, 置于 -20°C 冰箱中避光冷藏保存。

2.3.3 HPLC-DAD 检测条件优化

在优化 HPLC-DAD 检测条件时, 主要针对色谱柱、流动相、检测条件等参数进行, 首先,

选用 Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱, 该色谱柱对极性与弱极性成分具有良好的分离选择性, 适用于糖类与酚类物质的同时分离。其次, 采用甲醇 (A 相) -0.05 mol/L 磷酸二氢钾缓冲液 ($\text{pH}=4.0$, B 相) 作为流动相, 梯度洗脱程序优化为: 0-5 min, 5%A-95%B; 5-15 min, 5%A \rightarrow 20%A; 15-30 min, 20%A \rightarrow 40%A; 30-40 min, 40%A \rightarrow 60%A; 40-45 min, 60%A \rightarrow 5%A; 45-50 min, 5%A-95%B。流速设定为 1.0 mL/min, 进样量为 20 μL , 确保样品在色谱柱中充分分离。最后, 二极管阵列检测器 (DAD) 的检测波长根据目标成分的吸收光谱特性进行选择, 其中糖类物质的检测波长为 210 nm, 酚类物质的检测波长为 320 nm, 光谱采集范围为 190-400 nm, 用于定性分析与峰纯度验证。

2.3.4 数据采集与化学计量学分析

数据采集阶段通过 Agilent ChemStation 工作站采集纯蜂蜜、掺假蜂蜜所有样品与标准工作液的色谱图、光谱图及峰面积数据, 记录各目标成分的保留时间、峰面积、峰高及光谱特征。基于标准曲线, 计算样品中各目标成分的含量, 确保标准曲线的相关系数 (r^2) ≥ 0.995 , 回收率在 95%-105% 之间, 满足定量分析要求。化学计量学分析环节, 将 HPLC-DAD 检测获得的峰面积数据导入 SIMCA 14.1 与 SPSS 26.0 软件, 进行化学计量学分析。数据预处理之后, 采用主成分分析进行无监督模式识别, 初步区分样品类别。同时, 建立偏最小二乘判别分析模型, 以各目标成分含量为自变量, 构建判别模型。并基于 PCA 与 PLS-DA 提取的特征变量, 构建掺假比例预测模型^[3]。

3 结果与分析

3.1 HPLC-DAD 检测方法验证

验证 HPLC-DAD 检测方法的有效性, 主要从线性关系、精密度、重复性、回收率及检出限、定量限等关键指标展开, 确保该方法满足蜂蜜中糖类、酚类物质等目标成分的定性定