

酸性环境下金属三片罐涂层中三聚氰胺迁移规律

Research on migration of melamine into acidic medium from the coating of three-piece metal cans

陈英^{1,2} 范雨豪² 刘志刚³ 柏建国⁴ 姚卫蓉²

CHEN Ying^{1,2} FAN Yu-hao² LIU Zhi-gang³ BAI Jian-guo⁴ YAO Wei-rong²

(1. 苏州市产品质量监督检验所, 江苏 苏州 215104; 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122;

3. 江南大学机械学院, 江苏 无锡 214122; 4. 奥瑞金包装股份有限公司, 北京 101407)

(1. *Suzhou Product Quality Supervision and Inspection Institute, Suzhou, Jiangsu 215104, China*; 2. *School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China*; 3. *School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China*; 4. *O.R.G. Packaging Co., Ltd., Beijing 101407, China*)

摘要:研究金属三片罐内涂层中三聚氰胺迁移进入酸性饮料中的迁移规律,并以模拟物为体系建立迁移数学模型,进行效果验证。结果表明:温度越高,迁移进入酸性饮料中的三聚氰胺的速度越快,迁移达到平衡所需时间越短,但迁移值远低于欧盟的限量标准 30 mg/kg。所建的模型能够较好地预测金属三片罐中三聚氰胺的迁移行为,为评估三片罐在食品包装中的安全性提供试验依据。

关键词:三片罐;酸性饮料;三聚氰胺;迁移规律;模型

Abstract: The migration rule of melamine (MEL) was investigated from the coating of three-piece metal cans into acidic beverages. On the basis of experimental data, migration model was established to predict the migration trend of this compound into simulated solution. Results showed that the migration rate of MEL into acidic beverages increased and the time of migration reaching equilibrium shortened with the higher temperature. The predicted data of established migration model and experimental data matched well, which provided effective supports for the safety assessment of three-piece metal cans applied in food packaging.

Keywords: three-piece metal cans; acidic beverages; melamine (MEL); migration rule; model

三聚氰胺又称蜜胺,为含氮杂环类化合物,通常用作化工原料。目前在食品包装领域中,三聚氰胺一甲醛树脂主要用于生产蜜胺塑料餐具。金属三片罐内壁使用涂料一般并

非以三聚氰胺为原料生产而成,但不少研究^[1-3]发现了罐装食品或饮料中有三聚氰胺迁出现象,这可能是三聚氰胺作为改良剂加入罐子涂料中,用以提高材质的抗热性和耐久性^[4],这些涂料中的三聚氰胺会向内壁发生迁移并最终进入罐装内容物中^[5]。

食品包装材料中污染物的迁移水平主要与所处温度、存放时间以及内容物性质等因素相关^[6]。研究^[7-8]表明,三聚氰胺在酸性介质中更易发生迁移,储放时间越久,其迁出水平也可能越高。通常酸性饮料的 pH 低于 4.6,保质期长,因而存在较大的污染物迁移风险。迁移试验是一项复杂、费时的工作,为此通常借助迁移数学模型来预测污染物向食品内容物中的迁移量和迁移动态过程。针对金属三片罐在长时间储藏过程中三聚氰胺向酸性饮料基质中迁移规律及迁移模型的相关研究迄今未见。

鉴于酸性饮料的特殊性质,本研究拟以三片罐为研究对象,研究不同储藏条件下涂层中三聚氰胺向酸性饮料的迁移变化规律,在迁移规律的基础上,以模拟物为体系建立迁移模型,并进行效果验证。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

三聚氰胺标准品:纯度不小于 98%,美国 Chem Service 公司;

乙酸铵、乙腈:色谱纯,美国 Fisher 公司;

乙酸:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

液相色谱仪:Agilent 1290 型,配备 Hilic Plus RRHD 色谱柱(2.1 mm×100 mm,1.8 μm),美国 Agilent 公司;

质谱仪:AB SCIEX API4000+型,美国 AB 公司;

电子天平:PL203 型,梅特勒一托利多公司;

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(编号:2014BAD04B03)

作者简介:陈英(1977—),女,苏州市产品质量监督检验所工程师。

E-mail: suzhouchenying@163.com

通讯作者:姚卫蓉

收稿日期:2015-08-27

智能恒温恒湿箱: MJX-250型, 宁波海曙赛福实验仪器厂;

刚封装的酸性饮料(pH 低于 4.6)及相应的三片罐空罐(表 1): 奥瑞金公司。

表 1 酸性饮料三片罐的基本参数

Table 1 The basic parameters of acidic beverage cans

涂层厚度/cm	涂层体积/cm ³	涂层与内容物接触面积/cm ²	内容物体积/mL
0.001 5	0.292 4	220	250

1.2 试验方法

1.2.1 溶液配制

(1) 三聚氰胺储备液: 准确称取三聚氰胺标准品 0.01 g, 用乙腈定容至 100 mL, 配制成 100 mg/L 的三聚氰胺储备液, 置于 -10 °C 冰箱中保存;

(2) 3% 乙酸溶液: 准确称取 15 g 乙酸于 500 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 充分摇匀。

1.2.2 HPLC—MS/MS 检测

(1) 色谱条件: 色谱柱的柱温为 40 °C; 流动相为 10 mmol/L 乙酸铵水溶液(A)和 100% 乙腈(B), 流速为 0.25 mL/min; 采用梯度洗脱方式, 通过试验优化洗脱参数, 具体洗脱参数见表 2。

表 2 三聚氰胺梯度洗脱参数

Table 2 Elution parameters for MEL

时间/min	A/%	B/%
0.0~2.0	10	90
2.0~3.0	90	10
3.0~6.0	10	90

(2) 质谱条件: 电喷雾正离子模式(ESI+); 离子源温度: 550 °C; 喷雾电压: 5 500 V; 雾化器 Gas1: 40; 多反应监测(MRM)。MRM 扫描参数见表 3。

表 3 三聚氰胺 MRM 扫描参数

Table 3 MS/MS scan parameters for MEL

作用	离子对	去簇电压(DP)/V	碰撞能量(CE)/V	入口电压(EP)/V	碰撞室射出电压(CXP)/V
定量离子对	127.1/85.1	71	10	35	14
定性离子对	127.1/68.1	71	10	40	20

检测时, 由于模拟液基质简单, 取 1 mL 过膜后直接进行 HPLC/MS—MS 检测, 而酸性饮料先在 14 000 r/min 条件下离心 5 min, 取 1 mL 上清液过膜后进行检测。

分别用 3% 乙酸和酸性饮料上清液稀释三聚氰胺储备液, 配制浓度范围在 0.5~50.0 μg/L 的工作溶液, 采用 HPLC/MS—MS 进行检测。通过不断稀释标准溶液, 取信噪比为 3 时的浓度为三聚氰胺最低检出限。两种基质中三

聚氰胺均在 0.5~50.0 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 最低检出限为 0.2 μg/L。

为了便于与欧盟标准进行比较, 将迁出量单位 mg/kg 代替 μg/L。计算公式:

$$x = \frac{c \times v}{m} \quad (1)$$

式中:

x ——三聚氰胺迁出量, mg/kg;

c ——标准曲线求得的三聚氰胺浓度, μg/L;

v ——内容物体积, L;

m ——内容物质量, g。

1.2.3 保温试验设计

(1) 饮料罐贮藏: 将饮料罐分成 3 组, 分别置于 25, 40, 60 °C 恒温箱中贮藏。按照 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 360 d 时间点进行采样, 每个时间点设计 3 个平行试验, 按照上述处理方法和检测条件对饮料中的三聚氰胺进行测定。

(2) 模拟罐贮藏: 选取同规格的酸性饮料三片罐空罐进行清洗烘干, 灌装 3% 乙酸模拟液用铝箔纸密封后分成 3 组, 分别置于 25, 40, 60 °C 下贮藏, 每隔一定的时间后取样进行检测, 设计 3 个平行试验。

(3) 涂层中三聚氰胺初始含量的测定: 取三片罐空罐 3 只, 盛装 3% 乙酸后用铝箔纸密封后, 放入 100 °C 的恒温干燥箱中, 放置 2 h 后, 取出罐内的液体冷却至室温后进行检测, 计算出涂层中三聚氰胺的初始含量。

2 结果与分析

2.1 酸性饮料中三聚氰胺的迁移规律

目前, 检测三聚氰胺的方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[9-10]、气相色谱—质谱法(GC—MS)^[11]以及液相色谱串联质谱法(HPLC—MS/MS)^[12-13]。HPLC—MS/MS 具有灵敏度高, 抗干扰能力强等诸多优势, 可满足于多种食品基质中三聚氰胺的痕量检测要求。因此, 本研究采用 HPLC—MS/MS 手段检测酸性饮料和模拟物中迁移进入的三聚氰胺。

不同温度下三聚氰胺随存放时间的迁移量变化见图 1。

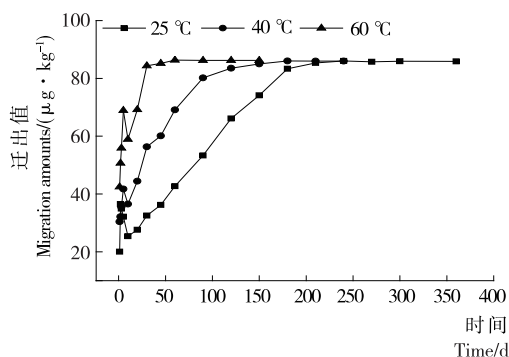


图 1 不同储藏温度下酸性饮料中三聚氰胺的迁移图
Figure 1 The migration rules of MEL into acidic beverage at different storage temperatures

由图 1 可知,在 3 种温度下随着时间的增加,三聚氰胺的迁移量几乎都呈上升的趋势,但在迁移试验的初始阶段即 10 d 左右,迁移值出现了一次短暂性的下降,这可能是由于罐子中三聚氰胺向内壁吸附形成反向迁移,导致检出值降低。在 25 °C 常温下储藏 20 d 后,三聚氰胺的迁移量开始直线上升,直至 210 d 后,迁出值趋于稳定。在 40 °C 高温条件下,迁移量在 20 d 后也开始迅速增加,至 150 d 后趋于平缓。而在 60 °C 温度下,30 d 后就达到迁移平衡。由此可知:储藏温度越高,三聚氰胺迁移速度快越,迁移达到平衡所需的时间越短。各温度下迁移平衡时饮料中三聚氰胺浓度在 85.91~86.24 μg/kg,其迁移值远低于欧盟在 Directive EC No 2002/72 中规定的限量标准(30 mg/kg)。

2.2 模拟液中三聚氰胺预测模型的建立

2.2.1 迁移数学模型的建立

考虑到模拟物基质相对简单,干扰因素较少,因而本试验结合 GB/T 23296.1—2009,选用 3% 乙酸来模拟 pH<4.6 的酸性饮料,以此建立三聚氰胺在酸性介质中的迁移数学模型。

(1) Fick 第二定律:目前在建立包装材料中化学污染物迁移数学模型时,常基于 Fick 第二定律来预测污染物的迁移过程。而对于罐内涂层中污染物的迁移,通常认为只在厚度方向上发生,因而可结合一维的二阶偏微分方程式(2)进行描述。该公式为:

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_P \frac{\partial C_P}{\partial x} \right) \quad (2)$$

式中:

C_P —— t 时刻包装材料中 x 处的污染物质量浓度, g/cm³;

D_P ——扩散系数;cm²/s;

x ——包装材料厚度方向的距离,cm;

t ——某一时刻,s。

(2) 基本假设:为简化模型,对金属罐内层中污染物迁移进行以下几点假设:① 初始时刻,污染物均匀分布于内壁涂层中;② 污染物经由涂层的一侧进入食品(或食品模拟物)中,另一侧不发生传质;③ 内容物中的污染物在任何时刻都是分布均匀的;④ 表面传质系数远大于扩散系数 D_P ,忽略食品内搅拌作用;⑤ 扩散系数 D_P 仅与材料及温度有关,而分配系数 $K_{F/P}$ 在迁移过程中为常数;⑥ 涂层与食品的界面处迁移,在任何时刻都是平衡的;⑦ 忽略边界效应以及涂层与内容物之间的作用。

(3) 单层模型:根据不同初始条件和边界条件,Fick 第二定律可用来描述多种食品包装材料中化学污染物的迁移过程。

考虑初始($0 < x \leq L_P$)时刻,污染物均匀分布于涂层,因而初始条件为:

$$C(x) = C_0 \quad (3)$$

考虑涂层单侧接触食品,两侧边界条件:

$$x=0 \text{ 时, } \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

$$x=L_P \text{ 时, } -D_P \left(\frac{\partial C_P}{\partial x} \right)_{x=L_P} = h_m (C_{L_P,t} - K_{P,F} C_{F,t}) \quad (5)$$

式中:

C_0 ——涂层中污染物初始浓度,mg/cm³;

L_P ——涂层厚度,cm;

h_m ——传质系数,cm/s;

$C_{L_P,t}$ —— t 时刻界面上污染物浓度,mg/cm³;

$C_{F,t}$ —— t 时刻食品中污染物浓度,mg/cm³。

本模型的示意图见图 2,涂层中的化学物沿着垂直于罐壁平面方向迁移至内容物中。

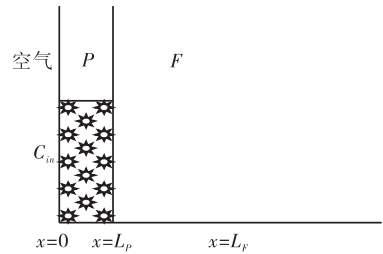


图 2 迁移模型示意图

Figure 2 The schematic diagram of migration model

2.2.2 模型各参数的确定

通常认为污染物迁移量 M 是迁移物初始浓度 $C_{F,0}$ 、扩散系数 D_P 以及分配系数 $K_{F/P}$ 的函数,即 $M = f(C_{F,0}, D_P, K_{F/P})$,因而本试验主要研究这 3 个参数的求解。

(1) 涂层中污染物初始浓度的确定:涂层中污染物的存在是发生迁移的根源。由于直接测定涂层中污染物含量存在难度,另外考虑到迁移物存在分配行为,并非完全迁移,因此本试验以食品(模拟物)中污染物迁移达到平衡时的浓度来近似表征涂层中的初始浓度,求得三聚氰胺的初始浓度值为 0.256 g/kg。

(2) 不同温度下分配系数 K 的确定:根据定义,要得到金属罐内有害物在食品(或模拟物)和涂层间的分配关系,必须要知道迁移达到平衡时刻,食品(或模拟物)和涂层中迁移物的浓度。但在实际试验中,不同温度条件下迁移平衡时涂层中迁移物浓度的可靠性还有待考证,故本试验采用综合评估迁移物—聚合物食品相体系的极性来确定分配系数。

3% 乙酸水溶液和迁移物三聚氰胺属于极性物质,涂层聚合物也选定为极性,结合《食品用塑料包装材料—阻隔功能、传质、品质保证和立法》^[14]中各种塑料/食品包装体系的近似分配系数数值,可得分配系数在 0.1~3.0,综合考虑本试验假定分配系数 K 均为 1。

(3) 不同温度下扩散系数 D_P 的确定:在建立模型时,迁移物的扩散系数 D_P 是最重要的参数之一,用以表征污染物的迁移特性。通常在单层模型中,根据包装和食品体积的相对大小,主要分为有限包装—无限食品以及有限包装—有限食品两种类型,各情形对应的迁移模型存在差别。考虑到金属罐饮料保质期长,储放是一个长期的过程,本研究选用式(6):

$$\frac{M_{f,t}}{M_{f,e}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{q_n^2 D_P t}{L_P^2}\right) \quad (6)$$

式中:

$M_{f,t}$ ——污染物在食品或模拟物的迁移量,μg;

$M_{f,e}$ ——涂层中污染物的初始含量, μg ;
 α ——无量纲数, $\alpha = \frac{V_F}{V_P K_{P/F}}$;
 V_F ——食品或食品模拟物的体积, cm^3 ;
 q_n ——方程 $\tan = -\alpha q_n$ 的非零正根;
 V_P ——涂层体积, cm^3 ;
 $K_{P/F}$ ——分配系数。

该模型是基于 Fick 扩散定律研究迁移模型最为严格的,且更接近实际情况,通常采用最小二乘法 and 试验结果拟合计算出扩散系数。本试验选取迁移试验结果中的12个试验点,借用 Matlab 软件基于无量纲数 $(M_{f,t}/M_{f,e})^2$ 对 t 进行线性拟合,获得扩散系数 D_p 。具体结果见表4。

表4 不同储藏温度下三聚氰胺的扩散系数 D_p

Table 4 Diffusion coefficients of MEL at different temperatures

储藏温度/ $^{\circ}\text{C}$	扩散系数 $D_p/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
25	1.3×10^{-14}
40	1.8×10^{-14}
60	6.1×10^{-13}

由表4可知,温度越高,三聚氰胺的扩散系数 D_p 越大,这可能是由于温度升高会造成三聚氰胺自由体积的膨胀,其扩散的吸收弛豫时间及平衡时间相应缩短,因而扩散系数增大^[15]。

2.2.3 数学模型求解 目前,迁移模型的研究主要从解析方法和数值方法两个角度进行考虑。经过前期对经典模型进行求解发现,采用经典解析解模型无法很好地模拟三片罐内三聚氰胺的迁移特性。为此,本试验采用差分格式的数值求解方法建立模型。

对涂层在厚度方向上划分 m 份网格,迁移时间分成 n 份,采用 Crank-Nicolson 有限差分格式求解得:

$$-\frac{r}{2}C_{j+1}^k + (1+r)C_j^k + \frac{r}{2}C_{j-1}^k = \frac{r}{2}C_{j+1}^{k+1} + (1-r)C_j^{k+1} + \frac{r}{2}C_{j-1}^{k+1} \quad (7)$$

式中:

C_i^k —— $k\tau$ 时刻涂层 ih 处的污染物浓度, mg/cm^3 ;
 τ ——时间步长;
 h ——空间步长;
 r ——无量纲数, $r = D_p\tau/h^2$;
 D_p ——扩散系数, cm^2/s 。

当 k 值取 0 时,等式的右侧可引入初始条件。边界条件更为复杂,对此采用 Taylor 展开处理。

当 j 取 1 时,根据左边界条件可得:

$$C_0^k = (C_1^k + C_2^k)/2 \quad (8)$$

当 j 取 m 时,根据右边界条件可得:

$$C_m^k = (2h_m h K_{P,F} C_{P,0} V_P - (\frac{1}{2} h_m h^2 K_{P,F} + h_m h^2 K_{P,F}) C_1^k - h_m h^2 K_{P,F} C_2^k \dots + (D V_F - h_m h^2 K_{P,F}) C_{m-1}^k - (\frac{1}{2} h_m h^2 K_{P,F} + h_m h^2 K_{P,F}) C_1^{k+1} - h_m h^2 K_{P,F} C_2^{k+1} \dots + (D V_F - h_m h^2 K_{P,F}) C_{m-1}^{k+1}) / (2 D V_F + 2 V_F h_m h + h_m h^2 K_{P,F}) \quad (9)$$

其中:

t 时刻涂层内污染物残留量 $Q_{P,t}$ (mg) 为:

$$Q_{P,t} = \int_0^{LP} C(x,t) dx = \frac{1}{2} h (C_0^k + C_m^k) + h \sum_{i=1}^{m-1} C_i^k \quad (10)$$

根据质量守恒, t 时刻内容物中污染物含量为涂层内初始含量与残留量的差值,即 $Q_{F,t} = Q_{P,0} - Q_{P,t}$ 。

利用 migrasoft 2013 软件对式(10)进行计算和分析,得到三聚氰胺预测模型趋势,并与迁移试验值进行比较,结果见图3。

由图3可知,3种温度下随着储藏时间的增长,模拟罐中三聚氰胺的迁出量均呈增长的趋势。由预测模型的结果可得,在 25°C 条件下,三聚氰胺的预测值与试验值的一致性较好,而在 40°C 和 60°C 温度下的模拟效果相对较差,预测值比试验值要高。

总的来说,试验结果整体的变化趋势与模型预测趋势基本相符,即随时间的延长三聚氰胺的迁移量相应增加,温度越高,迁移量增加越迅速。模型得到的预测值依旧要略高于试验值,这是因为模型假设未考虑涂层溶胀,边界层制约等因素,而实际迁移过程比模型假设情形要复杂得多^[16]。

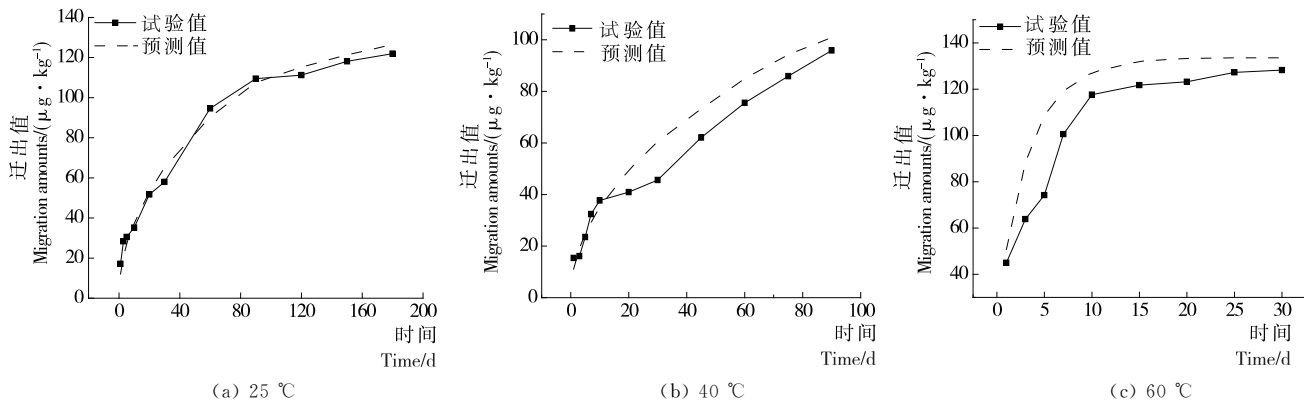


图3 不同储藏温度下三聚氰胺迁移预测值与试验值对比

Figure 3 Experimental data and fitted data by model of MEL at different storage temperatures

3 结论

本试验研究了酸性饮料三片罐中三聚氰胺的迁移规律,并在此基础上建立了模拟物体系统中三聚氰胺的迁移数学模型,进行了效果验证。迁移试验结果表明,酸性饮料三片罐中三聚氰胺的迁移速度随温度的升高而加速,温度越高,迁移至平衡所需的时间越短,因而可通过高温加速试验来预测三聚氰胺最终迁移水平。所建模型对应三聚氰胺的迁移预测值与试验值基本相符,因此说明建立的模型能够对三片罐中三聚氰胺的迁移行为进行较好地预测,为评估三片罐的安全性提供保障。

参考文献

- [1] 尹中,李月樵,韦何雯.反相高效液相色谱法测定金属灌装饮料中三聚氰胺单体迁移量[J].中国卫生检验杂志,2011(8):2 085-2 086.
- [2] 徐彦辉,陈戈,顾亮,等.金属罐内层涂料三聚氰胺迁移量的测定[J].包装与食品机械,2011(3):66-68.
- [3] 王红松,陈焯,刘君峰,等.金属食品包装罐中三聚氰胺迁移规律的研究[J].检验检疫学刊,2014(2):48-51.
- [4] 韩冰冰,宋文生,李雪娟.三聚氰胺及其衍生物的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2007(6):26-30.
- [5] 凌光耀.食品用金属包装内涂卫生安全标准探讨[J].中国包装,2011(6):60-62.
- [6] 郝倩,苏荣欣,齐崑,等.食品包装材料中有害物质迁移行为的研究进展[J].食品科学,2014(21):279-286.
- [7] 鲁杰,杨大进,宋书锋,等.食品用蜜胺制品中三聚氰胺迁移量迁移规律的研究[J].卫生研究,2013(3):483-485,490.

- [8] 商贵芹,王红松,寇海娟,等.蜜胺仿瓷餐具甲醛和三聚氰胺在食品模拟物中迁移规律的研究[J].中国卫生检验杂志,2012(6):1 221-1 224,1 228.
- [9] 汪辉,曹小彦,彭新凯,等.高效液相色谱-二极管阵列法测定高蛋白食品中的三聚氰胺[J].食品与机械,2007,25(5):114-115,124.
- [10] 吴富忠.高效液相色谱法测定密胺餐具中三聚氰胺单体迁移量[J].浙江预防医学,2015(2):211-213.
- [11] 林晓珊,吴惠勤,黄晓兰,等.气相色谱-串联质谱法快速测定乳制品中三聚氰胺及其3种类似物[J].质谱学报,2014(6):537-543.
- [12] Wei-Chih Cheng, Shu-Kong Chen, Tien-Jen Lin, et al. Determination of urine melamine by validated isotopic ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009, 23(12): 1 776-1 782.
- [13] 勇艳华,顾鑫荣,袁斌,等.液相色谱串联质谱法测定蛋及蛋制品中三聚氰胺残留[J].粮油加工,2010(2):86-88.
- [14] 皮林格,巴纳.食品用塑料包装材料一阻隔功能、传质、品质保证和立法[M].范家起,张玉霞,译.北京:化学工业出版社,2004.
- [15] Pennarun P Y, Dole P, Feigenbaum A. Overestimated diffusion coefficients for the prediction of worst case migration from PET: Application to recycled PET and to functional barriers assessment[J]. Packaging Technology and Science, 2004(17): 307-320.
- [16] 李丹,李忠海,袁列江,等.纸塑包装中PCBs的迁移模型及效果评价[J].食品与机械,2012,28(3):162-166.

(上接第 40 页)

样品的收集和数据积累是提高模型稳健性与预测能力的基础,在今后的研究中应该不断增加品牌醋的种类、样品组的数量从而使模型数据库更加充实;另外,本课题中所用样品是液体,具有挥发性,贮藏环境、测量条件以及机器差异都会影响光谱的采集,一台机器上构建的模型可能无法适用于其他机器,因此数据的传递性、模型的普适性将是近红外光谱技术发展中亟需解决的问题。

参考文献

- [1] 王莉,刘飞,何勇.应用可见近红外光谱技术进行食用醋品牌和PH值的快速检测[J].光谱学与光谱分析,2008,28(4):813-816.
- [2] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(2):134-142.
- [3] Ken Watanabe, Shawn D Mansfield, Stavros Avramidis. Application of near-infrared spectroscopy for moisture-based sorting of green hem-fir timber[J]. Journal of Wood Science, 2011, 57(4): 288-294.
- [4] Justin J Skowno, Jonathan Saul Karpelowsky. Near-infrared spectroscopy for monitoring renal transplant perfusion[J]. Pediatric Nephrology, 2014, 29(11): 2 241-2 242.
- [5] Ana Henriques, Paulo Cruz, Jorge Martins, et al. Determination

of melamine content in amino resins by near-infrared spectroscopy[J]. Wood Science and Technology, 2013, 47(5): 939-940.

- [6] Gastaldi D, Canonico F, Irico S, et al. Near-infrared spectroscopy investigation on the hydration degree of a cement paste[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(12): 3 169-3 174
- [7] Liu Fei, He Yong, Wang Li. Detection of organic acids and pH of fruit vinegars using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration[J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(8): 1 311-1 340.
- [8] 宋海燕,秦刚,刘海芹.基于近红外光谱技术的瓶装醋定性检测[J].光谱学与光谱分析,2012,32(6):1 547-1 549.
- [9] 赵强,张工力,陈星旦.多元散射校正对近红外光谱分析定标模型的影响[J].光学精密工程,2005,13(1):53-58.
- [10] 李武,胡冰,王明伟.基于主成分分析和支持向量机的太赫兹光谱冰片鉴别[J].光谱学与光谱分析,2014,34(12):3 235-3 240.
- [11] Huang Hong-zhong, Wang Hai-kun, Li Yan-feng. Support vector machine based estimation of remaining useful life: current research status and future trends[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2015, 29(1): 151-153.
- [12] 李玉军,汤晓君,刘君华.粒子群优化算法在混合气体红外光谱定量分析中的应用[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5): 1 276-1 277.