

重点推介

固化工艺对食品罐内涂双酚 A 分配系数的影响

梅小虎, 任小玲, 孙魁魁, 叶敏立, 向红
(华南农业大学, 广州 510642)

摘要: **目的** 研究食品罐内涂膜的固化工艺对涂膜中双酚 A 迁移分配系数的影响。**方法** 在单因素实验的基础上, 采用响应面分析法对固化工艺参数进行优化分析, 使得双酚 A 的分配系数最大。**结果** 三因素对迁移物双酚 A 分配系数的影响主次顺序为涂膜量>固化温度>固化时间, 其中固化温度和涂膜量对双酚 A 迁移的影响极为显著 ($P<0.0001$), 且固化温度与固化时间之间, 涂膜量与固化时间之间的交互作用极为显著 ($P<0.0001$)。在固化温度为 200 °C, 涂膜量为 12 g/m², 固化时间为 12 min 条件下, 双酚 A 迁移的分配系数最大, 为 5993.02。**结论** 最佳工艺条件下得到的分配系数与实验值较为接近, 说明该响应面得到的工艺参数准确可靠, 确保了 BPA 食品罐的安全性。

关键词: 双酚 A; 分配系数; 固化工艺; 食品罐内涂膜; 响应面法

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0066-06

Effect of Curing Technology on the Partition Coefficients of Bisphenol A in Food Can Coating

MEI Xiao-hu, REN Xiao-ling, SUN Kui-kui, YE Min-li, XIANG Hong
(South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of the curing technology on the partition coefficient of bisphenol A in the coating of food can. On the basis of single factor experiments, the response surface method was used to analyze the optimization of the curing technology parameter to achieve the maximum partition coefficient of bisphenol A. The primary and secondary sequence of three factors regarding their influence on the partition coefficient of bisphenol A in the migrant content: coating quantity>curing temperature>curing time, in which the influence of curing temperature and coating quantity on the migration of bisphenol A was quite significant ($P<0.0001$), and the interaction between curing temperature and curing time, and the interaction between coating quantity and curing time were quite significant ($P<0.0001$). Under such conditions as curing temperature of 200 °C, coating quantity of 12 g/m² and curing time of 12 min, the partition coefficient for migration of bisphenol A was the maximum (5993.02). The partition coefficients and experiment value obtained under the optimal technological condition are quite close, which indicates that the technological parameters obtained for such response surface are accurate and reliable and ensure the safety of BPA food can.

KEY WORDS: bisphenol A; partition coefficients; curing technology; food can coating; response surface method

金属罐作为重要的食品包装容器, 广泛应用于饮料、罐头等领域^[1-3]。通常, 金属罐内涂膜是采取刷、淋、浸、喷等一些简单的制作工艺^[4], 经固化处理, 形成一层均匀的有机涂层, 对内容物起保护作用。近年来有研究表明^[5], 金属印铁在印刷加工过程中, 固化工艺的不同会导致内涂膜中一些有害物质不同程

度的向食品中发生迁移扩散, 最终导致食品品质受到严重的影响^[6-11], 甚至会对人类和动物的生殖遗传功能造成干扰^[12-16]。目前欧盟(2011/8/EU)^[17]和我国(GB 9685—2008)^[18]规定食品包装容器中双酚 A 容许向食品中迁移的最高浓度(MRL)均为 0.6 mg/kg。

迁移分配系数^[19]是指迁移平衡时, 包装材料中的

收稿日期: 2016-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(31171689)

作者简介: 梅小虎(1992—), 男, 华南农业大学硕士生, 主攻食品包装。

通讯作者: 向红(1964—), 男, 华南农业大学教授, 主要研究方向为食品包装与运输包装。

迁移物浓度与食品(模拟物)中的浓度比值,它描述了迁移物在聚合体和食品之间的分配平衡关系,数值越大表明化学物向食品(模拟物)中迁移越少,是研究食品接触材料中有害迁移物迁移的一个重要理化参数。目前对金属罐内涂膜中有害物质迁移分配系数的研究少见报道,因此文中选择特定的食品模拟液,对固化温度、涂膜量和固化时间进行单因素实验,再采用响应面法进行优化,以获取 BPA 在乙醇溶液中分配系数最大值时的最佳固化条件,从而为企业提供生产参考,最终确保食品的安全。胡英平等^[20]研究表明,在一定萃取条件下,BPA 在乙醇中的分配系数最小,因此文中选择乙醇(95%)作为食品模拟液。

1 实验

1.1 材料与仪器

材料:金属罐印铁(单面涂膜),三水新金盈印铁制罐有限公司;乙腈、甲醇(色谱纯,纯度 $\geq 99.9\%$),美国 Fisher 公司;丙酮(分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$),广州化学试剂厂;BPA(色谱纯,纯度 $\geq 99.9\%$),Sigma-Aldrich, USA;乙醇(分析纯,纯度 $\geq 99.7\%$),天津富于精细化工有限公司。仪器:LC-20A 高效液相色谱仪,日本岛津公司;C18 反相色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μ m),中国迪马公司;HH-6 型恒温水浴锅,中国常州澳华仪器有限公司;微量移液枪,micropipette,德国 VITLAB 公司;Millipore Academic 超纯水系统,美国 Millipore 公司;分析天平 CP 系列,奥豪斯仪器有限公司;KH-4FAS 型电热鼓风干燥箱,上海讯能电热设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 金属罐铁皮样片的制备

铁片在生产线上按照选定涂膜量进行涂膜,取出,剪裁成 30 cm $\times$ 30 cm,放入电热鼓风干燥箱中以实验方案选定的温度和时间烘干固化,得到金属罐铁皮样片。

1.2.2 标准溶液配制

中间储备液:取 25 mg BPA 置于 25 mL 容量瓶,加入乙腈定容摇匀,得到 1 mg/mL 的标准储备液,于 4 $^{\circ}$ C 冰箱保存备用。单标制备:取上述储备液用乙腈稀释 100 倍,得到 10 μ g/mL 的单标储备液。标曲溶液制备:取上述单标储备液,用乙腈稀释定容,配制成 0.01, 0.1, 0.5, 1, 2 μ g/mL 的 BPA 的标准溶液。将配制的标准溶液按浓度由低到高进样,在 1.2.5 章节中的色谱条件下进行检测,得到迁移物的线性方程为 $y=4\ 986\ 716.40x+19\ 784.36$,相关系数为 0.9997,检测限为 0.004 mg/L,迁移物的色谱见图 1。

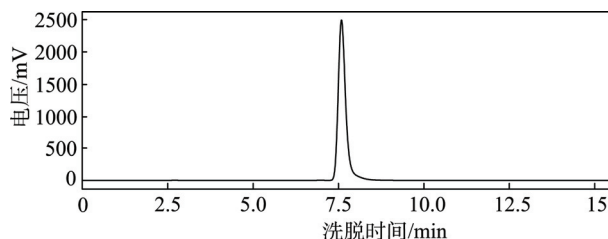


图 1 BPA 标准色谱
Fig.1 Chromatogram of BPA

1.2.3 样品前处理

根据 GB/T 5009.69—2008^[21],将金属罐铁皮样片剪裁成 5 cm $\times$ 1 cm,用肥皂水转刷 5 次,自来水冲洗 0.5 min,蒸馏水清洗 3 次,烘干备用。将小铁片分别放入具塞试管内,按实验要求加入 10 mL 乙醇(95%)模拟液并密封,于 80 $^{\circ}$ C 的水浴锅中浸泡萃取 2 h 后取出,待浸泡液温度降至室温,取萃取液经 0.22 μ m 滤膜过滤,进液相检测。

1.2.4 金属罐内涂膜中迁移物初始浓度测定

取金属罐铁皮样片剪裁成 5 cm $\times$ 1 cm,用小刀刮取内涂膜收集于具塞试管内,加 200 mL 丙酮萃取液密封,80 $^{\circ}$ C 的水浴锅萃取 24 h 后取出,待浸泡液温度降至室温,通过旋转蒸发浓缩至 10 mL,取适量萃取液经 0.22 μ m 滤膜过滤,进液相检测。

1.2.5 色谱条件

色谱条件:色谱柱, Waters XTerra C18 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m);流动相,乙腈-水(体积比 45:55);检测波长(荧光检测器),激发波长为 227 nm,发射波长为 313 nm;流速为 1.0 mL/min;进样量为 10 μ L;柱温为 30 $^{\circ}$ C。

1.2.6 单因素试验方案

辛文青等^[5]研究表明,190 $^{\circ}$ C 下,涂膜量为 11 g/m²,烘烤 12 min 以固化食品罐内涂膜,BADGE, BFDGE 残留最少,因此实验在此基础上选择相应单因素范围。单因素试验时选择固化温度 200 $^{\circ}$ C,涂膜量 11 g/m²,固化时间 12 min,在固化温度分别为 170, 180, 190, 200, 210 $^{\circ}$ C,涂膜量分别为 6, 8, 10, 12, 14 g/m²,固化时间分别为 8, 10, 12, 14, 16 min 条件下制得金属薄片(5 cm $\times$ 1 cm)各 5 组,经前处理,用小刀刮取适量内涂膜收集于具塞试管内,加入 10 mL 乙醇(95%)模拟液并密封,置于 80 $^{\circ}$ C 的水浴锅中浸泡萃取 2 h 后取出,待浸泡液温度降至室温,取适量经 0.22 μ m 滤膜过滤,进液相检测迁移物浓度。每组实验平行 3 次,结果取平均值。

1.2.7 响应面优化实验设计方案

根据 Box-Beknhen 中心实验设计原理,结合单因

素实验结果,选取固化温度、涂膜量和固化时间进行三因素三水平响应面分析,因素水平设计见表 1。

表 1 响应面试验因素水平
Tab.1 The response surface of level of factors

实验水平	固化温度/℃	涂膜量/(g·m ⁻²)	固化时间/min
1	210	14	16
0	200	11	12
-1	190	8	8

1.3 分配系数测定

分配系数为迁移达到平衡时包装材料内小分子物质(BPA)的浓度与其在食品(模拟物)中的浓度比值,计算公式为:

表 2 不同固化工艺对 BPA 分配系数 K 的影响
Tab.2 The effect of different curing process on the partition coefficient K of BPA

固化工艺	固化温度/℃					涂膜量/(g·m ⁻²)					固化时间/min				
	170	180	190	200	210	6	8	10	12	14	8	10	12	14	16
K	3408	4674	5364	5842	5454	9280	6593	5472	5437	1606	3894	4367	5612	4128	3697

2.1.1 固化温度

固化温度对 BPA 分配系数的影响较为明显,且 BPA 的分配系数值随着温度升高呈现先升后降的趋势,200℃时分配系数最大,为 5842。当温度太低,涂料固化不彻底,涂料中残留的单体较多,涂膜附着力也下降,从而导致分配系数偏低;当烘烤温度太高又极易使涂膜变脆,甚至将涂膜中化学键破坏,释放出 BPA 单体,也会降低分配系数。

2.1.2 涂膜量

涂膜量对食品罐内涂膜中 BPA 分配系数的影响比较显著,且随着涂膜量的增加呈减小趋势。对于单一涂膜,量越小越有利于固化完全,但涂膜量也不能太小,否则会导致金属罐表面涂膜覆盖不全或容易受食品内容物的腐蚀。此外,为了提高涂膜固化性能,实际生产过程多使用两涂两烘技术,使涂膜结构更加严密,残留在涂膜网路结构中的迁移物更难向外迁移,从而确保食品的安全性,因此,选择 12 g/m² 作为单层涂膜的适宜涂膜量,此时分配系数为 5437。

2.1.3 固化时间

固化时间对金属罐内涂膜中 BPA 的分配系数有一定影响。随着时间增加,分配系数逐渐增加,在 12 min 时最大为 5612,之后随固化时间继续增加而减小。这是由于时间增加,涂膜固化的程度越来越完全,释放出的 BPA 单体越来越少,而固化时间过长,导致涂膜固化过度,涂膜中化学键断裂而变脆,分配

$$K = \frac{C_{\text{初}} - C_{\text{迁}}}{C_{\text{迁}}} \quad (1)$$

式中: $C_{\text{初}}$ 为包装材料内迁移物的初始质量分数; $C_{\text{初}}$ =单位体积内迁移物质量浓度(μg/mL)×萃取液体积(mL)/涂膜总质量(g),涂膜总质量(g)=涂膜定量(g/m²)×铁片面积(m²); $C_{\text{迁}}$ 为食品模拟液中迁移物含量(μg/g), $C_{\text{迁}}$ =单位体积内迁移物质量浓度(μg/mL)/(模拟液密度(g/cm³))。实验中乙醇(95%)的密度为 0.8 g/cm³。

2 结果与分析

2.1 固化工艺对 BPA 分配系数的影响

BPA 分配系数随固化温度、涂膜量和固化时间的变化情况见表 2。

系数反而降低。

2.2 响应面实验

2.2.1 实验结果及方差分析

在单因素基础上,以 $A=(T-200)/10$, $B=(d-11)/3$, $C=(t-12)/4$ 为自变量,以分配系数 K 为响应值,进行响应面相应分析实验得到的结果见表 3。

表 3 响应面试验设计及结果
Tab.3 Response surface test design and experiment results

编号	固化温度/℃	涂膜量/(g·m ⁻²)	固化时间/min	BPA 的质量分数/%	BPA 分配系数
1	-1	-1	0	0.0567	2048
2	1	-1	0	0.0578	2675
3	-1	1	0	0.0701	3845
4	1	1	0	0.0710	4574
5	-1	0	-1	0.0654	3174
6	1	0	-1	0.0667	5148
7	-1	0	1	0.0668	4415
8	1	0	1	0.0639	3940
9	0	-1	-1	0.0665	2356
10	0	1	-1	0.0670	3550
11	0	-1	1	0.0523	1833
12	0	1	1	0.0653	4262
13	0	0	0	0.0648	5840
14	0	0	0	0.0648	5884
15	0	0	0	0.0648	5890

借用软件 Design-Expert 8.0.6.1, 以固化温度、涂膜量及固化时间为响应变量, 以 BPA 的分配系数为响应值进行分析处理, 得到 BPA 的回归方程方差分析见表 4。再进行二次多项式拟合(非线性), 即可分别得到 BPA 的预测模型: $K=5871.33+356.87A+914.87B+27.75C+25.50AB-612.25AC+308.75BC-708.42A^2-1877.42B^2-993.67C^2$ 。由表 4 可知, BPA 的模型回归为极显著, $P<0.0001$, 且失拟误差不显著, 为 $0.2740>0.05$ 。BPA 的模型 $R^2=0.9997, R_{Adj}^2=0.9992$, 即该模型与实验拟合良好, 自变量与指标值之间的线性关系也显著。

表 4 响应面试验方差分析
Tab.4 The variance analysis of response surface

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值
模型	2.624×10^7	9	2.916×10^6	1880.04	<0.0001
A	1.019×10^6	1	1.019×10^6	658.92	<0.0001
B	6.696×10^6	1	6.696×10^6	4317.24	<0.0001
C	6160	1	6160	3.97	0.1029
AB	2601	1	2601	1.68	0.2519
AC	1.499×10^6	1	1.499×10^6	966.74	<0.0001
BC	3.813×10^5	1	3.813×10^5	245.85	<0.0001
A ²	1.853×10^6	1	1.853×10^6	1194.73	<0.0001
B ²	1.301×10^7	1	1.301×10^7	8390.97	<0.0001
C ²	3.646×10^6	1	3.646×10^6	2350.56	<0.0001
残差	7754.92	5	1550.98		
失拟误差	6264.25	3	2088.08	2.80	0.2740
纯误差	1490.67	2	745.33		
总和	2.625×10^7	14			

2.2.2 各因素之间的交互效应分析

各因子之间交互作用的三维曲面和等高线分析见图 2—4, 其中等高线的形状(椭圆和圆形)反应出交互效应的强弱程度, 若为椭圆, 交互作用显著; 若为圆形, 则交互作用不显著。由图 2 可知, 当固化时间为中心零点时, 固化温度和涂膜量之间的交互作用等高线为椭圆形, 即为显著。在固化温度不变时, 分配系数随涂膜量的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 12 g/m² 时达到最大。在涂膜量不变时, 分配系数随固化温度的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 200 °C 时达到最大。

由图 3 可知, 涂膜量为中心零点时, 固化温度和固化时间之间的交互作用显著。在固化温度不变时, 分配系数随固化时间的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 12 min 时达到最大。在固化时间不变时, 分配系数随固化温度的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 200 °C 时达到最大。

由图 4 可知, 当固化温度为中心零点时, 涂膜量和固化时间之间的交互作用显著。在涂膜量不变时, 分配系数随固化时间的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 12 min 时达到最大。在固化时间不变时, 分配系数随涂膜量的增加呈现先增加后减小的趋势, 在 12 g/m² 时达到最大。

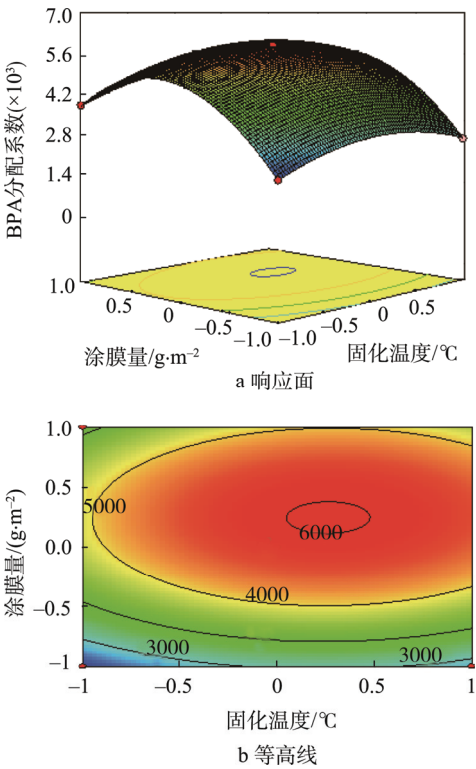


图 2 固化温度和涂膜量对 BPA 分配系数的
响应面和等高线
Fig.2 Contour line and curved surface of response of
curing temperature and coating thickness to partition
coefficient of BPA

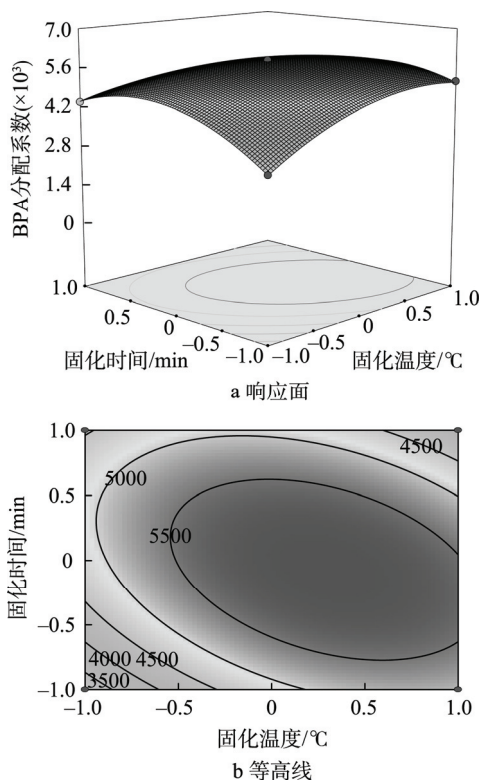


图3 固化温度和固化时间对BPA分配系数的响应面和等高线

Fig.3 Contour line and curved surface of response of curing temperature and curing time to partition coefficient of BPA

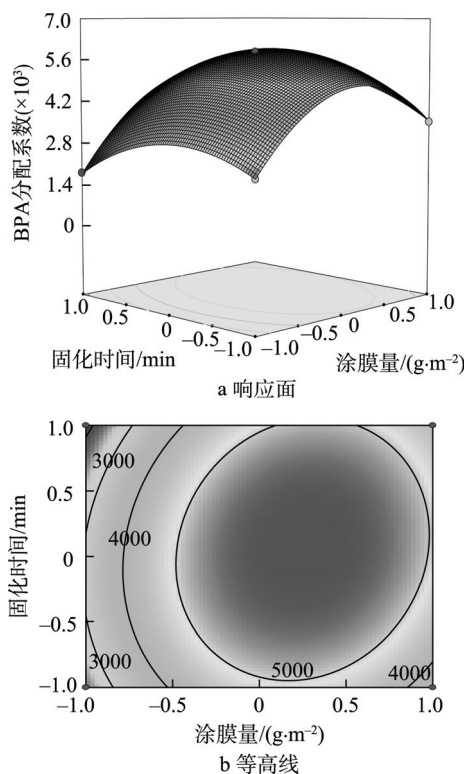


图4 固化时间和涂膜量对BPA分配系数的响应面和等高线

Fig.4 Contour line and curved surface of response of curing time and coating thickness to partition coefficient of BPA

最后,由 Design-Expert.V8.0.6.1 软件的优化功能分析得知,金属罐内涂膜中迁移物 BPA 的最大分配系数对应的最优工艺参数分别为:固化温度 $A=202.71\text{ }^{\circ}\text{C}$,涂膜量 $B=11.73\text{ g/m}^2$,固化时间 $C=11.87\text{ min}$,且在最优条件下的分配系数值为 6030.16。

2.2.3 实验验证

为了验证响应面法的可行性,结合以上最优结果,同时考虑金属罐生产加工过程的具体实际情况,将以上的最优条件调整为固化温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,涂膜量为 12 g/m^2 ,固化时间为 12 min 进行印铁生产,将得到的产品进行 3 组验证实验。结果得到金属罐内涂膜中 BPA 的分配系数值分别为 5972.53, 5984.67, 6021.86, 平均值为 5993.02,此结果与理论值非常接近,因此,采用该响应面得到的最优工艺参数条件准确可靠,具有实际应用价值。

3 结语

通过响应面分析法得到了响应面实验方差分析表,由表中的 F 值大小可以得到,三因素对迁移物 BPA 分配系数的影响程度大小为涂膜量>固化温度>固化时间,其中固化温度和涂膜量对金属罐内涂膜中 BPA 分配系数的影响较为显著 ($P<0.0001$),且固化温度与固化时间之间、涂膜量与固化时间之间的交互作用极为显著 ($P<0.0001$)。迁移物 BPA 的分配系数最大时对应的最佳固化工序参数为:固化温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,涂膜量为 12 g/m^2 ,固化时间为 12 min ,且此时 BPA 的分配系数值为 5993.02。在该工艺下对食品罐内涂膜进行固化,可使涂膜中 BPA 向食品内容物迁移的量最少,从而确保食品罐的安全性。

参考文献:

- [1] TSAI Y V, BOWMAN A. Effect of pH and Salinity on the Migration of Bisphenol a from Coatings of Epoxy Food Cans[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2014: 247.
- [2] MIAO J, XUE M, ZHANG H. Analysis of Residual Bisphenol A, Bisphenol F and Their Epoxy Derivatives in Food Cans Coating by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(6): 911—914.
- [3] LEEPIATPIBOON N, SAE-KHOW O, JAYANTA S. Simultaneous Determination of Bisphenol-A-diglycidyl Ether, Bisphenol-F-diglycidyl Ether, and Their Derivatives in Oil-in-water and Aqueous-based Canned Foods by High-performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1073(1/2):

- 331—339.
- [4] 古育华. 食品罐内全喷涂的涂膜质量和处理措施[J]. 包装与食品机械, 2012, 30(6): 67—70.
GU Yu-hua. The Quality of the Film and Treatments of Inside Spray Coating for Food Can[J]. Packaging and Food Machinery, 2012, 30(6): 67—70.
- [5] 辛文青, 向红, 刘海波, 等. 固化工艺对食品罐内涂中BADGE和BFDGE残留的影响[C]//第十三届全国包装工程学术会议, 武汉, 2010.
XIN Wen-qing, XIANG Hong, LIU Hai-bo, et al. Effect of Curing Technology on Residues of BADGE and BFDGE in Food Cans Coating[C]// The 13th National Conference on Packaging Engineering, Wuhan, 2010.
- [6] 刘海波, 赵宇晖, 张作全, 等. 三片食品罐外壁涂膜中有害物质向内涂的迁移[J]. 食品科学, 2012(6): 194—198.
LIU Hai-bo, ZHAO Yu-hui, ZHANG Zuo-quan, et al. Migration of Hazardous Substance Residues in the External Coating of Three-Piece Food Cans[J]. Food Science, 2012(6): 194—198.
- [7] 李婷, 柏建国, 刘志刚, 等. 食品金属包装材料中化学物的迁移研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(15): 380—383.
LI Ting, BAI Jian-guo, LIU Zhi-gang, et al. Development of the Migration of Chemicals in Metal Packaging Materials for Food[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(15): 380—383.
- [8] 鲍洋. 食品金属罐内涂层中6种双酚类物质的检测及迁移规律的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
BAO Yang. Studies on the Determination and Migration of Six Bisphenol Components in Can Linings[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
- [9] LORBER M, SCHECTER A, PAEPKE O, et al. Exposure Assessment of Adult Intake of Bisphenol A (BPA) with Emphasis on Canned Food Dietary Exposures[J]. Environment International, 2015, 77: 55—62.
- [10] XIE Y, BAO Y, WANG H, et al. Release of Bisphenols from can Coatings into Canned Beer in China Market[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(4): 764—770.
- [11] BOLT H, STEWART J. Highlight Report: the Bisphenol A Controversy[J]. Archives of Toxicology, 2011, 85(12): 1491—1492.
- [12] RUBIN, BEVERLY S. Bisphenol A: an Endocrine Disruptor with Widespread Exposure and Multiple Effects[J]. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 2011, 127(1/2): 27—34.
- [13] ROCHESTER, JOHANNA R. Bisphenol A and Human Health: a Review of Literature[J]. Reproductive Toxicology, 2013, 42(12): 132—155.
- [14] MELZER D, GALLOWAY T. Bisphenol a and Adult Disease: Making Sense of Fragmentary Data and Competing Inferences[J]. Annals of Internal Medicine, 2011, 155(6): 392—394.
- [15] RASTKARI N, YUNESIAN M, AHMADKHANIHA R. Levels of Bisphenol a and Bisphenol F in Canned Foods in Iranian Markets[J]. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2011, 8(1): 95—100.
- [16] PATEL S, ZHOU C, RATTAN S, et al. Effects of Endocrine-disrupting Chemicals on the Ovary[J]. Biology of Reproduction, 2015, 93(20): 1—9.
- [17] European Commission. Commission Directive 2011/8/EU (Amending Directive 2002/72/EC) the Restriction of Use of Bisphenol A in Plastic Infant[J]. Official Journal of the European Union, 2011.
- [18] GB 9685—2008, 食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].
- [19] TEHRANY E A, DESOBRY S. Partition Coefficients in Food/packaging Systems: a Review[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(12): 1186—1202.
- [20] 胡英平, 张钦发, 范小平, 等. 影响金属罐内涂中化学迁移物分配系数的因素[J]. 食品工业, 2016(1): 87—90.
HU Ying-ping, ZHANG Qin-fa, FAN Xiao-ping, et al. Influence of Partition Coefficients of Chemical Migration in Internal Coatings of Metal Cans[J]. The Food Industry, 2016(1): 87—90.
- [21] GB/T 5009.69—2008, 食品罐头内壁环氧酚醛涂料卫生标准分析方法[S].
GB/T 5009.69—2008, Method for Analysis of Hygienic Standard of Epoxy Phenolic Coatings for Inner Wall of Food Cans[S].