

## 年糕产品中化学危害因子测评

张书芬,王全林,应璐,周子焱  
(宁波市产品质量监督检验所,浙江宁波 315041)

**摘要:**利用风险分析的基本原理,对当前市场上销售的年糕产品中可能添加的漂白剂、防腐剂、杀菌抗氧化剂等化学物质进行了测评。测评后发现防腐剂、漂白剂、抗氧化剂等化学物质在年糕产品中有不同程度的滥用现象,潜在的安全隐患已经凸现。分析了造成这些化学添加物滥用的原因,并提出了规避化学添加物风险的措施建议。

**关键词:**年糕;化学危害因子;测评

**中图分类号:**S3 **文献标识码:**A

### Testing and Evaluation of Chemical Hazards in Rice Cake

Zhang Shufen, Wang Quanlin, Ying Lu, Zhou Ziyan

(Ningbo Supervision and Inspection Institute of Product Quality, Ningbo Zhejiang 315041)

**Abstract:** In this paper, the chemical additives in rice cake for marketing, such as decolourant, preservative and antioxidant, have been evaluated based on hazard analysis principle. Study results indicated that the misapplication chemical additives in rice cake have been appeared potential safety hazard. The reasons of misapplication chemical additive were analyzed, and some measures and suggestions for keep away from safety risk were also put forward.

**Key words:** rice cake, chemical hazards, testing and evaluation

### 0 引言

年糕因为谐音“年高”,寓意着年年高升<sup>[1-2]</sup>,是中国的一种传统食品。当初,年糕生产的目的是自做自食,生产的季节主要在冬季快过年的时节,为了取其吉利的好彩头,在江南各地十分流行。因生产的季节温度较低、需要贮存的时间较短,以及不进行销售流通等原因,年糕基本不存在食用安全方面的隐患。但随着商品经济的发展,年糕进入了流通领域,也出现了许多自动化程度较高的不分季节的全天候的流水线生产。年糕的生产不断创新,就目前而言已经有桂花年糕、火锅年糕和雪菜年糕等二十多个新品种<sup>[3]</sup>,产品不但在江南市场有一席之地,而且也销售到包括北京、重庆、郑州、哈尔滨、兰州、乌鲁木齐,以及美国、欧盟、东南亚等非传统食用的城市和国家,年糕已经成为人们日常生活中不可缺少的美味之一。年糕巨大的市场潜力、

较低的生产技术门槛和投资要求,吸引了越来越多生产者的投资兴趣。年糕生产加工工艺虽然不是很复杂,但如何延长产品保质期,如何使产品有个好的卖相,好的口感来吸引消费者购买,成了生产者需要主要解决的问题。为了解决以上问题,生产者可能在年糕中添加各类化学物质,这就给年糕产品带来了许多潜在的安全隐患,有很多研究报道表明年糕中存有残留的增白剂<sup>[4-5]</sup>。因此,此文基于年糕产品已经显现的安全隐患,对年糕中的化学危害因子进行测评,进一步了解产业现状,为政府监管提供有利数据支持,为制定科学的、切合实际的、有利于产业发展和有利于广大消费者身体健康的标准制定提供依据,具有非常的意义。

### 1 年糕质量存在的安全隐患

#### 1.1 为了降低成本而使用劣质原料

(1)“陈化粮”问题:生产者为了获取较高的利润可

**基金项目:**宁波市科技计划项目“农产品质量安全与标准化科技专项”(2007C10046)资助。

**第一作者简介:**张书芬,女,1977年出生,河北唐山人,工程师,硕士,从事食品和化妆品的检验工作,主要负责食品中有毒有害物质,有效成分的食品检测技术的开发及食品添加剂风险评估,食品生产许可证审核员,了解大多数食品的生产加工工艺。通信地址:315041 宁波市江东区王隘路28号宁波市产品质量监督检验所食品安全检测中心, Tel: 0574-87871150, E-mail: shufenzhang@hotmail.com, shufenzhang1128@163.com。

**收稿日期:**2009-03-03, **修回日期:**2009-04-20。

能采用成本较低的陈化粮做原料;(2)“回炉”问题:因生产的过剩和保质期原因,没有销售出去的年糕囤积下来,生产者为了降低损失,将这些年糕用热水将表面的霉斑洗净、粉碎后掺进原料中进行回炉再生产。从而引进许多微生物、毒素、以及环境污染物,危害消费者健康。

1.2 为了获得好的卖相、好的口感和较长的保质期而人为添加有毒有害化学物质

生产者为了追求利润的最大化,使用了不合格的生产原料,为了能够有好的卖相、口感、较长的保质期,恶意添加有毒有害的化学物质<sup>[6]</sup>,从而造成安全隐患,主要存在以下几种情况:

(1)利用吊白块、硫磺、焦亚硫酸钠等含硫漂白剂进行杀菌、漂白。

(2)利用含氯的工业漂白剂进行杀菌、漂白。

(3)利用过氧化苯甲酰或其他物质以达到增加白度、延长保质期的目的。

(4)利用苯甲酸等防腐剂、丁基羟基茴香醚等抗氧化剂来延长年糕的保质期。

(5)更有甚者先将年糕用含硫的漂白剂对年糕进行漂白处理,然后再用其他的化学试剂将年糕中残留的SO<sub>2</sub>清除掉,在避开监督检查的同时,又加进了不为

人知的其他化学试剂。

由于使用陈化粮等劣质原料而引起的隐患 最直接的方法就是到厂家对其原材料采样后对其进行脂肪酸值、酸价等指标的化验,需要各地执法部门的配合,取样工作十分不方便。回炉问题引起的安全隐患,因为涉及的微生物及毒素的种类非常多,而且很难确定要评估的种类和限量,所以测评很难有针对性,结果未必反应真实情况。所以此文主要是针对年糕中“为了获得好的卖相、好的口感和较长的保质期而人为添加有毒有害化学物质”进行测评,由原料造成的微生物、毒素等的风险未列入此次化学危害因子测评的范围。

## 2 化学危害因子的确定

### 2.1 化学危害因子确定原则

(1)是针对延长保质期而添加的化学物质;

(2)是为了使年糕有好的卖相而添加的有机无机漂白剂等;

(3)通过走访企业了解到的,针对市场上曾经发现的添加于年糕中的化学物质。

### 2.2 确定的化学危害因子

基于2.1之原则,确定的化学危害因子有5大类23种。见表1。

表1 化学危害因子

防腐剂	抗氧化剂	含硫杀菌漂白剂	含氯杀菌漂白剂	增白剂
1.脱氢乙酸	1.没食子酸丙酯	1.焦亚硫酸钾	1.氯气	1.过氧化苯甲酰
2.丙酸钠、钙	2.二丁基羟基甲苯	2.焦亚硫酸钠	2.漂白粉	2.荧光增白剂
3.苯甲酸	3.丁基羟基茴香醚	3.亚硫酸钠	3.二氧化氯	—
4.山梨酸	4.特丁基对苯二酚	4.亚硫酸氢钠	—	—
5.对羟基苯甲酸甲酯	—	5.硫磺	—	—
6.对羟基苯甲酸乙酯	—	6.吊白块	—	—
7.对羟基苯甲酸丙酯	—	—	—	—
8.对羟基苯甲酸丁酯	—	—	—	—
合计			23	

## 3 潜在的化学危害因子检测、确证方法

针对以上调研确定的在年糕生产中可能添加的有毒有害物质,从它们对人体的危害机制、检测方法等方面展开文献调研,获得了一些有益的参考资料。总结文献的调研,设计了切实可行的检测上述有毒有害物质的试验方法和研究路线,具体如下:

(1)防腐剂和抗氧化剂按照相应的国家标准进行测试<sup>[7-13]</sup>。

(2)含硫杀菌漂白剂——采用测定残留的SO<sub>2</sub>、HCHO方法。

通过测试其二氧化硫残留量来判断其是否使用

了焦亚硫酸钾、低亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫磺漂白剂;通过测试甲醛残留量来判断是否使用了吊白块。

首先利用商品化了的SO<sub>2</sub>和吊白块快速检测试剂盒对各种年糕样品中是否使用了违禁的含硫漂白杀菌剂进行初步评估。对显示阳性的年糕产品作进一步的定量检测。采用“GB/T 5009.34-2003 食品中亚硫酸盐的测定”测定二氧化硫残留量,利用NY 5172-2002 无公害食品水发水产品附录A的测试方法测试吊白块。

(3)检测是否使用了含氯杀菌漂白剂——采用测定残留余氯的方法

采集各种年糕样品,利用商品化的余氯快速测定试剂盒对年糕样品中是否使用了含氯漂白杀菌剂进行初步评估。对显示阳性的年糕产品作进一步的定量检测。采用将年糕打碎浸泡,然后按照 GB/T 5750-2006 生活饮用水检测方法中检测余氯的方法进行测试。

(4)增白剂。过氧化苯甲酰采用文献<sup>[14]</sup>中的高效液相色谱法,荧光增白剂则放到“紫外线分析仪”下鉴定。

#### 4 检测结果

根据所制定的研究路线,对 43 个年糕样品中的 23 种化学类添加剂进行测试,结果见表 2。

表 2 年糕产品中化学添加物的检测结果

化学添加物质	产生的功能	检测结果平均值/(mg/kg)	最大检测值/(mg/kg)	检出批次	检出率/%
脱氢乙酸		197.8	366	12	27.9
丙酸钠、钙		159.2	223	7	16.3
苯甲酸		704	704	1	2.3
山梨酸	防腐	334	578	4	9.3
对羟基苯甲酸甲酯		43.2	55.6	3	7.0
对羟基苯甲酸乙酯		71.6	89.2	3	7.0
对羟基苯甲酸丙酯		55.4	69.0	3	7.0
对羟基苯甲酸丁酯		54.4	58.7	3	7.0
没食子酸丙酯	抗氧化	130	575.1	14	32.6
二丁基羟基甲苯		0.0	0.0	0.0	0.0
丁基羟基茴香醚		0.0	0.0	0.0	0.0
特丁基对苯二酚		0.0	0.0	0.0	0.0
焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、硫磺、亚硫酸氢钠(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	漂白、防腐	33.2	69.0	3	7.0
吊白块(以甲醛计)	漂白、防腐	0.0	0.0	0.0	0.0
氯气、漂白粉、二氧化氯(以游离余氯计)	漂白、防腐	0.0	0.0	0.0	0.0
过氧化苯甲酰	漂白	0.0	0.0	0.0	0.0
其他荧光增白剂	增白	0.0	0.0	0.0	0.0

表 3 年糕中发现的几种化学添加物国内外法规要求

序号	化学危害因子	欧盟最大使用量/(g/kg)	中国最大使用量/(g/kg)
1	对羟基苯甲酸甲酯	0.3~2.0	0.012~0.5
2	对羟基苯甲酸乙酯	0.3~2.0	0.012~0.5
3	对羟基苯甲酸丙酯	0.3~2.0	0.012~0.5
4	对羟基苯甲酸丁酯	禁止使用	禁止使用
5	没食子酸丙酯	0.025~1.0	0.1~0.4
6	山梨酸	0.2~6.0	0.075~2.0
7	苯甲酸	0.15~6.0	0.2~2.0
8	脱氢乙酸	禁止使用	0.3~0.5
9	丙酸钙钠(以丙酸计)	1.0~3.0	0.25~50.0
10	焦亚硫酸钾(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	0.01~2	0.01~0.4
11	焦亚硫酸钠(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	0.01~2	0.01~0.4
12	亚硫酸钠(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	0.05~2	0.01~0.4
13	亚硫酸氢钠(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	0.03~2	0.01~0.4
15	硫磺(以 SO <sub>2</sub> 残留量计)	禁止使用	0.1~0.4

## 5 化学危害因子风险分析

### 5.1 呈阳性化学危害因子风险

从检测结果看(见表 2),目前市场上许多种类的

年糕中不同程度的存在有防腐剂、漂白剂和抗氧化剂等。表 3 是此次评估在年糕中发现的几种化学物质在食品中欧盟允许最大使用量及中国允许的最大使用

量,对比表2和表3,发现目前年糕中添加的添加剂大部分没有超出食品中所允许的最大使用范围,只有对羟基苯甲酸丁酯在中国和欧盟都是禁用的。然而,不论是欧盟食品委员会及其他国外食品标准体系,还是中国的食品标准体系,对有防腐、漂白作用,以及对食品特性有影响的化学添加物质,均比较细化的制定了相应的使用范围和使用限量。一种添加剂允许在食品中添加,并不意味着允许在所有食品中添加,不同添加剂在不同食品中的添加限量是与半致死量、最大未观察到有害作用剂量以及日容许摄入量等多种因素有关的。所以超出使用范围和使用量,均会对人体的健康产生危害,从而食品添加剂是严格禁止超范围和超量使用的。对年糕而言,中国的食品法规目前是不允许添加任何化学添加剂的。所以就中国的食品体系,研究发现在年糕产品中呈阳性的化学添加物质均属于年糕生产中的滥用行为。也将因此而产生风险,其危害具体表现在:

(1)对羟基苯甲酸酯类防腐剂主要显示较强酸性和腐蚀性,因此,胃酸过多的病人和儿童有较大影响。

(2)苯甲酸又称安息香酸,因水中溶解度低,故大多数使用苯甲酸钠、钾两种盐类。苯甲酸进入人体后,大部分在9~15 h内,可与甘氨酸作用生成马尿酸,从尿中排出,剩余部分与葡萄糖化合而解毒。因上述解毒作用是在肝脏内进行的,故肝功能不好的人不宜使用。过量食入苯甲酸则引起流口水、腹泻、肚痛、心跳快等症状,有些人也会有皮肤过敏反应。动物试验表明,长期食入苯甲酸会使老鼠食欲差、成长缓慢,并没有证实致畸胎的遗传毒性及致癌毒性存在。但苯甲酸及其钠盐因有累积中毒现象的报导,欧洲及日本严格限制使用在孩童食品上。

(3)山梨酸及其盐类一般用于鱼类再制食品和糕点、饮料等食品中,其盐类常用山梨酸钾,水溶性好。山梨酸、山梨酸钾通过人体正常的新陈代谢,易被分解为二氧化碳和水排出体外,少数人有非免疫性皮肤假性过敏反应。在动物实验上,证实山梨酸并没有致畸胎的遗传毒性及致癌毒性存在。但最近研究发现,山梨酸与食物中含铁氧化物或添加物会结合成可能致癌物。

(4)脱氢乙酸和丙酸钙对各种细菌、霉菌、酵母菌有着广泛抑菌作用,属于新型防腐剂,对人体危害较小,但对于儿童、孕妇、肝功能不好的人不可食入过多的防腐剂,以保护身体健康。

(5)焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、硫磺、亚硫酸氢钠等对人体的危害,主要是通过二氧化硫残留

量对人体发生作用。二氧化硫进入体内后生成亚硫酸盐,并由组织细胞中的亚硫酸氧化酶将其氧化为硫酸盐,通过正常解毒后最终由尿排出体外,因此少量的二氧化硫进入机体可以认为是安全无害的。食入过量的二氧化硫会影响人体对钙的吸收,严重危害人体消化系统的健康。其毒性主要表现为经职业接触所引起的急慢性危害。长期小剂量接触空气中的二氧化硫,会导致嗅觉迟钝、慢性鼻炎、支气管炎、肺通气功能和免疫功能下降。严重者可引起肺部弥漫性间质纤维化和中毒性肺硬变。经口摄入二氧化硫的主要毒性表现为胃肠道反应,如恶心、呕吐。此外,可影响钙吸收,促进机体钙丢失。

## 5.2 年糕中化学添加剂滥用的成因分析

研究的检测结果显示,有将近50%的年糕不同程度的使用了化学添加剂。然而对照中国GB2760食品添加剂卫生标准<sup>[5]</sup>,则检测发现的这些添加物大多数属滥用行为(详见表4)。

表4 GB 2760-2007中食品添加剂限量规定

食品添加剂	糕点类	大米制品
没食子酸丙酯	禁用	禁用
含硫漂白剂	禁用	禁用
对羟基苯甲酸酯类	禁用	禁用
山梨酸	1.0 g/kg	禁用
苯甲酸	禁用	禁用
脱氢乙酸	0.5 g/kg	禁用
丙酸钙(钠)	2.5g/kg	禁用

5.2.1 年糕的归类和定义有商榷之处 中国食品安全市场准入审查指南(国家质量监督检验检疫总局食品生产监管司编,标准出版社出版)<sup>[6]</sup>中将年糕归到了糕点中,并给它的定义是“以糯米为主要原料制成生坯,经蒸制而成的制品”。这或许适合于北方的年糕工艺,北方的这种年糕放冷后不会很坚硬,可以直接食用。然而,南方地区特别是长江三角洲、珠江三角洲等地区的水磨年糕工艺是“浸泡-磨浆-脱水-蒸熟-成型-冷却-包装”,这样的工艺生产的年糕在冷却后很硬无法直接食用,只有二次烹调后才能食用,属于速食食品。另外,水磨年糕使用的原料也不仅仅局限于糯米,几乎所有的大米均能用于生产。显然,市场准入审查指南中的年糕定义缺乏代表性,不适合南方的水磨年糕。这种工艺与米粉的生产工艺类似,属于大米制品的范畴。

由于定义上的问题,给生产企业、质量监督管理部门造成困惑。因为按照传统的水磨年糕概念(大米制品),水磨年糕是不能使用任何添加剂的。但由于市场



准入审查指南中将年糕归到了糕点中,那么按照GB 2760食品添加剂使用卫生标准,是允许添加如山梨酸钾、丙酸钙(钠)等防腐剂的。这就给质量监管部门造成困惑,给生产企业留下了可钻的空子。

5.2.2 标准的缺失造成水磨年糕产品质量良莠不齐水磨年糕这种传统的食品,随着近几年产业壮大和不安安全事件频繁发生而引起社会和政府的重视,但其安全控制标准与产业发展的步伐相比则显得滞后。到目前为止,还没有一部国家级的与年糕相关的、科学的产品标准,给年糕、特别是水磨年糕产品的质量安全监管造成困难。也是造成水磨年糕中防腐剂滥用的成因之一。

5.2.3 监督检查评价规则缺乏预见性,造成监管上的遗漏 产品监督检查评价规则是政府实施质量安全监管的主要依据之一,也是企业保证产品质量的技术规范性文件。现行《年糕产品质量监督检查评价规则》(以下简称《规则》)。该规则对规范水磨年糕市场,保障年糕质量安全起到了很好的作用。但遗憾的是该《规则》缺乏预见性,没有考虑到该产品潜在的危害因素。如果按照该《规则》对年糕实施质量安全监管,那么会将一些不允许添加的添加剂疏于监管而导致遗漏。

## 6 规避化学危害的措施建议

从此次化学危害因子测评结果可以清楚的看到,中国年糕产品存在较大的安全隐患,必须引起政府食品安全监督监管的重视。在此,提出几点不成熟的建议,以便决策者参考。

### 6.1 重新定义年糕

首先要区分南北年糕的加工工艺及产品属性,明确的给南方的年糕下个科学、合理的定义。建议定义为“水磨年糕”。

### 6.2 制定科学、合理,具有前瞻性的技术法规

“标准”、“监督检查评价规则”等是企业、政府监管部门,以及检测机构判定产品合格与否所依据的法规。是保障食品安全的“尺度”,也应该随着科学技术、产品性状的发展而发展,要有一定的前瞻性。

(1)尽快制定科学的“水磨年糕”标准,使生产企业、政府食品安全监管机构有法可依。

(2)修订《食品质量安全市场准入审查指南》,按照水磨年糕的生产工艺给“水磨年糕”一个科学的分类和定义。

(3)修订《年糕产品质量监督检查评价规则》,将添加剂的监督检测列入监督检查的范畴,明确让生产企业知道添加剂在年糕中的使用范围和限量。

## 6.3 科学的解决延长水磨年糕保质期的问题

一定的食品保质期(货架期),是规模化生产和流通必须具备的条件。当前,水磨年糕的生产已经从季节性手工作坊逐步向较大规模的工业化生产转变;流通销售也从原来的本地化发展到了全国各地,乃至世界各地。如何适当延长水磨年糕的保质期,是年糕产业和消费者共同期待的。因此,要科学解决水磨年糕保质期的问题可主要从如下几个方面考虑。

(1)开展科学研究,从开发先进的生产、包装新工艺着手,力图应用健康绿色的物理方法达到延长保质期的目的。另外,生物防腐剂也属于安全、有效、健康的防腐剂之一,但已有的生物防腐剂价格较高,会增加生产成本,其推广受到限制。有待学术界开发出新型的价廉、有效的生物防腐剂。

(2)开展防腐剂暴露评估,在保持水磨年糕风味、对消费者健康不造成潜在危害的前提下,确定1~2种防腐剂让生产者选择使用。将防腐剂的“暗用”改为“明用”,只有这样,才能够彻底杜绝生产者为了延长保质期而不遗余力地与政府的监管者“玩猫抓老鼠游戏”。才能够杜绝生产者在暗处使用安全性较大的防腐剂,从而达到既保证食品安全,又保障消费者健康的目的。

## 6.4 加强年糕生产环节的监管,从源头上杜绝违禁化学添加物质

生产环节是制造假冒伪劣及不合格食品的源头。所以,加强生产环节的监管,并将此次检测到的化学添加物质纳入监督检查的范围。就能够确保年糕产品的质量安全。

## 参考文献

- [1] 李盛仙.年糕如意年年高[J].中国保健食品,2003,1:55-57.
- [2] 魏博.年糕[J].中国食品,2004,1:42-43.
- [3] 沈建福,蒋益虹.年糕的生产技术与设备[J].农机与食品机械,1999,4:20-21.
- [4] 胡正和,张珊云.年糕中添加漂白剂的现况调查[J].现代预防医学,2005,32(12):42-43.
- [5] 余玉叶,肖珊美,张必松.年糕中残留吊白块的测定[J].怀化学院学报,2003,22(2):41-44.
- [6] 康孟莉,薛旭初.年糕生产工艺的研究进展及在茶叶年糕生产中的应用[J].现代农业科技,2006,10:153-154.
- [7] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.121-2003,食品中脱氢乙酸的测定[S].北京:中国标准出版社,北京:中国标准出版社,2004:101-104.
- [8] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.120-2003,食品中丙酸

- 钠、丙酸钙的测定.北京:中国标准出版社.2004:97-100.
- [9] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.29-2003,食品中山梨酸、苯甲酸的测定.北京:中国标准出版社.2004:231-240.
- [10] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.31-2003,食品中对羟基苯甲酸酯类的测定[S].北京:中国标准出版社.2004:251-254.
- [11] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.32-2003,食品中没食子酸丙酯的测定[S].北京:中国标准出版社.2004:255-258.
- [12] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京市疾病预防控制中心,江苏省疾病预防控制中心.GB/T5009.120-2003,食品中叔丁基羟基茴香醚(BHA)与2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)测定[S].北京:中国标准出版社.2004:241-250.
- [13] 中华人民共和国湖北出入境检验检疫,SN/T 1050-2002,进出口油脂中抗氧化剂的测定 液相色谱法[S].北京:中国标准出版社.2002:1-4.
- [14] 王勤,张存玲,徐文杰.高效液相色谱法测定面粉中过氧化苯甲酰[J].理化检验—化学分册,2002,38(7):361-362.
- [15] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所.GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2008:1-179.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局食品生产监管司.食品质量安全市场准入审查指南(糕点、豆制品、蜂产品、果冻、挂面、鸡精调味料、酱类分册)[M],北京:中国标准出版社,2006.