

# 饮料酒中氨基甲酸乙酯检测方法研究进展

舒志钢, 褚国良, 安康\*

(山东第一医科大学公共卫生学院, 泰安 271016)

**摘要:** 氨基甲酸乙酯存在于黄酒、葡萄酒等酒精类饮料中, 对人体具有潜在致癌作用, 已被国际癌症研究机构确定为 2A 级致癌物。随着我国居民生活水平不断提高, 酒精类饮料的消费量日趋上升, 导致人均氨基甲酸乙酯的暴露量也日益上升, 但是我国目前仍未对饮料酒中氨基甲酸乙酯做出限量标准。自从 1985 年加拿大报道了酒中有较高的氨基甲酸乙酯含量后其检测方法备受关注, 本文介绍了用于检测饮料酒中氨基甲酸乙酯的常用方法如气相色谱法、气相色谱质谱联用法、高效液相色谱法、薄层色谱法、傅里叶变换近红外光谱法等, 并简述了其特点及应用。以期能为饮料酒中氨基甲酸乙酯检测方法的发展提供参考, 同时, 我国应尽快对饮料酒中氨基甲酸乙酯做出限量标准以保障饮料酒行业快速、健康发展, 保护我国居民健康。

**关键词:** 氨基甲酸乙酯; 饮料酒; 形成机制; 检测方法

## Development of analysis methods of ethyl carbamate in alcoholic beverages

SHU Zhi-Gang, CHU Guo-Liang, AN Kang\*

(College of Public Health, Shandong First Medical University, Taian 271016, China)

**ABSTRACT:** Ethyl carbamate exists in alcoholic beverages such as rice wine and wine, and has potential carcinogenic effect on human body. It has been identified as a class 2A carcinogen by the International Agency for Research on Cancer. With the continuous improvement of the living standard of Chinese residents and the increasing consumption of alcoholic beverages, the per capita exposure of ethyl carbamate is also increasing. However, China has not yet made a limited standard for ethyl carbamate in alcoholic beverages. Since 1985, Canada reported that ethyl carbamate content in alcoholic beverages was high, the detection methods of ethyl carbamate have attracted much attention. This paper introduced the common methods for the determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages, such as gas chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, high performance liquid chromatography, thin layer chromatography, Fourier transform near-infrared spectroscopy, and described their characteristics and applications, so as to provide a reference for the development of determination methods of ethyl carbamate in beverage alcohol, at the same time, our country should make a limit standard for ethyl carbamate in alcoholic beverages as soon as possible to ensure the rapid and healthy development of alcoholic beverages industry and protect the health of our residents.

**KEY WORDS:** ethyl carbamate; alcoholic beverages; formation mechanism; analysis methods

基金项目: 2018 年泰山医学院教育教学研究课题(XY2018043)

Fund: Supported by the 2018 Taishan Medical University Educational Teaching Research Project (XY2018043)

\*通讯作者: 安康, 助教, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: healthsmc@163.com

\*Corresponding author: AN Kang, Teaching Assistant, Master of Public Health, No. 619, Changcheng Road, Taian 271016, China. E-mail: healthsmc@163.com

## 1 引言

氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)又名乌拉坦或乌来雅,天然存在于葡萄酒、苹果酒、中国黄酒和日本清酒等酒精类饮料中,是饮料酒发酵过程中产生的一种致癌物,对人体具有潜在致癌作用,可引起淋巴瘤、肝癌、皮肤癌等多种疾病,并且乙醇对其致癌性有促进作用<sup>[1]</sup>,氨基甲酸乙酯已经被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)确认为 2A 级致癌物(人类可能致癌物质)<sup>[2]</sup>。氨基甲酸乙酯主要存在于黄酒、清酒、果酒白兰地和多数威士忌酒中,其在餐饮葡萄酒中的含量约  $7\sim 12\times 10^{-9}$   $\mu\text{g/L}$ ,而在多数啤酒中不可检出<sup>[3]</sup>。

由于生物的多样性,发酵型饮料酒中氨基甲酸乙酯的合成方式也是多种多样的。主要由前体物质如尿素、瓜氨酸等氨基酰胺类化合物与乙醇反应生成<sup>[4]</sup>,并且前体物质浓度、乙醇浓度、反应温度、时间、pH 值等都对其产量有影响<sup>[5]</sup>。研究表明,饮料酒中氨基甲酸乙酯的生成途径通常有 3 种<sup>[6]</sup>: (1)氨与焦炭酸二乙酯反应生成; (2)与尿素循环有关的物质和乙醇反应生成; (3)氰化物和乙醇反应生成。饮料酒中的氨基甲酸乙酯主要通过第二种途径产生,其中黄酒中有 90% 的氨基甲酸乙酯是通过这种途径生成<sup>[7]</sup>。饮料酒在酿造时,会随着生产原料带入部分尿素,但主要还是由酵母菌代谢产生,酵母菌代谢产生的尿素除了提供自身需要外多余的部分会被释放出细胞<sup>[8]</sup>,使饮料酒中有较高水平的尿素含量。但是仅仅满足高含量的尿素时,仍然不会产生氨基甲酸乙酯,还需满足较高的发酵温度<sup>[9]</sup>,随着发酵后期温度的逐渐升高,氨基甲酸乙酯的生成量也会增加,同时,较高的储藏温度也会增加氨基甲酸乙酯的生成量<sup>[10]</sup>。在 20 世纪 60 年代焦炭酸二乙酯被用作食品添加剂加入葡萄酒中抑制微生物生长,但是在 20 世纪 70 年代有学者发现在含有氨的葡萄酒中加入焦炭酸二乙酯会产生 EC<sup>[11]</sup>,由此焦炭酸二乙酯不再被准许添加入葡萄酒中。另外,原料中的氰化物被认为是蒸馏酒中重要的氨基甲酸乙酯前体物质,植物中的氰苷在催化作用下或加热时会分解为氰化物,氰化物在发酵过程中又被氧化为氰酸盐<sup>[12]</sup>,氰酸盐可与乙醇在光照、氧气或  $\text{Cu}^{2+}$  催化下反应生成氨基甲酸乙酯<sup>[13]</sup>,生成氨基甲酸乙酯的量与 pH、光、乙醇含量、温度及催化金属物质浓度等有关<sup>[14]</sup>。

EC 在 2002 年就被联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO)确定为重点监控物质,并对食品中氨基甲酸乙酯含量制定了国际标准,不得超过  $20\ \mu\text{g/L}$ <sup>[15]</sup>。在 1985 年加拿大报道了在某酒中氨基甲酸乙酯含量很高后,引起了各国食品卫生组织的高度重视,随后加拿大、美国、韩国等国家分别对葡萄酒中氨基甲酸乙酯的含量做出了限定,分别为 30、15、

30  $\mu\text{g/L}$ <sup>[16,17]</sup>。但是我国仅仅规定了黄酒、白酒和葡萄酒中 EC 的检测标准(GB 5009.223-2014)<sup>[18]</sup>,对于其限量标准则尚未做出规定<sup>[19]</sup>。目前,国际上用于检测饮料酒中 EC 的方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)、气相色谱-质谱法(gas chromatography mass spectrometry, GC-MS)、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)、傅里叶变换近红外光谱技术(Fourier transform infrared, FTIR)等。随着我国居民生活水平不断提高,酒精类饮料的消费量日趋上升,导致人均氨基甲酸乙酯的暴露量也日益上升。因此对于酒精类饮料中氨基甲酸乙酯的含量进行检测势在必行,建立标准化、规范化的氨基甲酸乙酯检测方法是食品安全发展的必然趋势,也是保护人群健康的必然要求。同时对饮料酒中的氨基甲酸乙酯进行检测和评价有助于推动我国制定氨基甲酸乙酯限量标准。

## 2 气相色谱法

GC 是早期的测定氨基甲酸乙酯的常用方法,是基于待分析溶液中各组分与固定相和流动相的吸附力、分配系数等的差异建立起来的一种分析方法。通过 GC 分离出待测组分后,再串联各种检测器就可以实现饮料酒中氨基甲酸乙酯的定量分析,由于可供选择的固定相与流动相种类多样,可供选择的检测器灵敏度高、选择性好,因此气相色谱具有选择性好、灵敏度高、应用范围广等特点<sup>[20,21]</sup>。我国食品安全国家标准(GB 5009.223-2014)<sup>[18]</sup>和进出口商品检验行业标准(SN/T 0285-2012)<sup>[22]</sup>均采用 GC-MS 检测酒类产品中氨基甲酸乙酯含量。

### 2.1 气相色谱法检测器

GC 作为最早用于测定 EC 的常用方法,在国内外均有广泛的报道。目前,用于气相色谱分析的检测器有氮磷检测器(nitrogen phosphorus detector, NPD)、氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)、霍尔电导检测器(hall electrolytic conductivity detector, HECD)等<sup>[23-25]</sup>。张雪娜等<sup>[26]</sup>建立了多次顶空固相微萃取结合气相色谱法(multiple headspace solid-phase microextraction with gas chromatography, MHS-SPME-GC)测定饮料酒中氨基甲酸乙酯的方法。该方法采用 PEG/OH-TSO 萃取头提高了检测的灵敏度,用无水硫酸钠修饰基质提高了萃取效率,然后使用 NPD 测得饮料酒中 EC 的检出限为  $34\ \mu\text{g/L}$ ,线性范围为  $0.04\sim 100\ \text{mg/L}$ ,  $r=0.9997$ 。该方法具有较好的重现性,并且通过此种方法可以消除基质干扰。牛栋平等<sup>[24]</sup>通过固相萃取对样品进行前处理,然后采用气相色谱法结合 FID 测定葡萄酒中的 EC。该方法对固相萃取柱进行了优化,选择 Cleanert Silica 柱用于样品的净化过程,具有较高的准确度,回收率在  $90.4\%\sim 101.5\%$  之间。

## 2.2 气相色谱-质谱法

GC-MS 是将气相色谱与质谱法相联用的一种分析方法,同时具有气相色谱的高分离效能和质谱的高鉴别效能,主要用于痕量组分的分析<sup>[27]</sup>。20 世纪 90 年代以后,气相色谱-质谱法成为了饮料酒中 EC 的主要检测方法<sup>[28]</sup>。

崔鹏等<sup>[29]</sup>采用固相萃取对样品进行前处理,并用 DB-INNOWAX 色谱柱分离样品中的氨基甲酸乙酯,然后通过四极杆质谱检测器对 26 件青稞酒样品中 EC 含量进行检测,其检出限可达 1.0  $\mu\text{g/L}$ ,在 10~160  $\mu\text{g/L}$  范围内的线性关系良好,相关系数为 0.993,平均回收率在 91.4%~98.3%之间,RSD 为 1.1%~2.3%。周勇等<sup>[30]</sup>采用了气相色谱对样品中的 EC 进行提取,并通过质谱仪测定了市场上 48 批次酒样中 EC 的含量。该方法以 DB-225 MS 毛细管柱分离样品中的 EC,然后直接通过三重四极杆质谱仪进行分析,得出 EC 的检出限为 1.0  $\mu\text{g/L}$ ,线性范围在 10~1000  $\mu\text{g/L}$  之间, $r=0.9996$ 。该方法操作简便、准确较高,是用于检测饮料酒中 EC 含量的可靠方法。周萍萍等<sup>[31]</sup>使用了气相色谱-离子阱质谱法并结合稳定性同位素稀释技术对葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量进行测定。该方法采用硅藻土 Extrelut NT 对样品进行萃取净化,然后通过气相色谱-离子阱质谱联用仪进行检测,得出 EC 的检出限为 2  $\mu\text{g/kg}$ 。定量限为 6  $\mu\text{g/kg}$ ,平均回收率为 88.5%~112.8%,RSD 为 5.8~9.5%。

## 2.3 气相色谱法前处理

由于饮料酒中基质的复杂性,在用 GC 测定其中 EC 含量时需要对样品进行前处理以去除样品中的干扰组分,并富集样品中的氨基甲酸乙酯。色谱分析中样品的制备是否恰当直接决定了 GC 的准确性和实用性。因此在使用 GC 测定样品中 EC 含量时,恰当的样品前处理过程对于测定结果的可靠性至关重要。目前用于样品前处理的方法主要有液液萃取、固相萃取、固液萃取、固相微萃取<sup>[32-35]</sup>等。

### 2.3.1 液液萃取技术

液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)是一种传统的样品处理技术,主要利用待测组分与杂质在 2 种不同溶剂中分配系数的差异实现待测样品的分离,是目前最常用的前处理方法<sup>[36]</sup>。这种方法无需昂贵的设备,操作简便,在我国颁布的 SN 0285-1993《出口酒类中氨基甲酸乙酯残留量检验方法》<sup>[37]</sup>中就采用液液萃取对酒样品进行预处理。但是这种方法也存在一些难以克服的缺陷<sup>[38]</sup>,如:这种方法步骤繁琐,易产生乳化作用,需要使用大量有机溶剂,其中有些溶剂会对人体健康和环境产生危害,且样品回收率,精密度和重现性均不理想,此法仍需改进。

### 2.3.2 固液萃取技术

固液萃取(solid-liquid extraction, SLE)也叫浸提,用于固体样品的分离提纯。张万利等<sup>[39]</sup>以硅藻土作为吸附剂,

以二氯甲烷作为萃取溶剂洗脱,得出 EC 的加标回收率为 91.30%~99.90%,相对标准偏差为 1.26%~1.98%,该方法准确度高、重现性好,不易出现乳化现象且有机溶剂用量少。目前,关于固液萃取应用于 GC-MS 分析前处理方法中的文献较少。

### 2.3.3 固相萃取技术

固相萃取(solid phase extraction, SPE)是利用吸附柱中的吸附剂将液体样品中的待测组分吸附,然后由洗脱剂洗脱待测组分,从而达到分离不同化合物和富集痕量待测组分的目的<sup>[40]</sup>。李风华等<sup>[41]</sup>以硅藻土固相色谱柱对样品进行净化提取,然后用乙醚洗脱对市面上多种酒样进行检测,其加标回收率在 93.3%~111.8%之间,相对标准偏差为 3.4%~8.0%。与传统的液液萃取相比,固相萃取方法具有成本低、速度快、回收率较高等优点,但是固相萃取耗时较长,需要使用二氯甲烷等有毒有机溶剂<sup>[42]</sup>。

### 2.3.4 固相微萃取技术

固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)是样品前处理的新方法,是将固相微萃取头插入密封的样品瓶中,悬浮于溶液上空,加热样品,使其中的挥发性气体进入萃取头从而实现分离的一种方法<sup>[43]</sup>。相较于固相萃取,固相微萃取无需使用萃取溶剂,使萃取、预富集、进样一次完成,明显缩短了分析时间。对于基质复杂的样品,常采用多次顶空固相微萃取(MHS-SPME),固相微萃取和气相色谱联用后,再与高灵敏度的检测器结合使用,可以实现痕量水平上的精确测定<sup>[44]</sup>。叶长文<sup>[45]</sup>用固相微萃取联合气相色谱测定了饮料酒中的 EC 含量,该方法采用了 PEG/OH-TSO 萃取头对样品进行前处理,其 RSD 为 2.2%。对于固相微萃取,萃取头的选择至关重要,对萃取头的性能进行改进是固相微萃取优化的关键。但该方法对萃取头、温度、溶液 pH 以及离子强度等实验条件要求比较严格,且运行成本相对较高<sup>[12]</sup>。

## 3 高效液相色谱法

2002 年,Herbert 等<sup>[46]</sup>首先提出使用高效液相色谱检测饮料酒中氨基甲酸乙酯含量,该方法不需要复杂的样品前处理过程,节省了大量的时间。但是,流动相的消耗较大,分析成本较高,并且其灵敏度和准确度不如 GC-MS<sup>[47]</sup>。

### 3.1 高效液相色谱-荧光检测器法

氨基甲酸乙酯在饮料酒中含量极低,紫外分光检测器灵敏度不够高,通常采用灵敏度更高的荧光检测器。将高效液相色谱与荧光检测器结合建立起来的高效液相色谱-荧光检测器法(high performance liquid chromatography-fluorescent detection, HPLC-FLD)<sup>[48]</sup>具有操作简单、重现性好、回收率高、灵敏度高等特点,并且

该方法可以解决样品前处理过程复杂、效率低下等问题。但是该方法需要对样品进行衍生化<sup>[46]</sup>, 使其中 EC 带上荧光基团, 以便于荧光检测器检测。陈达炜等<sup>[49]</sup>采用 9-羟基吨对样品进行衍生化, Agilent TC-C<sub>18</sub> 色谱柱分离, 然后采用荧光检测器对样品进行检测, 结果显示 EC 在 10~500 μg/L 范围内具有良好的线性关系, 平均加标回收率在 93.7%~106.0%之间, RSD 为 1.4%~2.8%, 其定量限为 15 μg/L。该方法简单快速、回收率好, 并具有较高的灵敏的, 适用于饮料酒中 EC 含量的快速检测。

### 3.2 高效液相色谱-质谱法

贾素中等<sup>[50]</sup>采用了直接进样结合高效液相色谱对样品进行提取净化, 然后采用四极杆质谱仪测定黄酒中氨基甲酸乙酯含量。该方法采用了 Waters SunFire™ C<sub>18</sub> 色谱柱, 以 5-氘代氨基甲酸乙酯(D<sub>5</sub>-EC)作为内标物测得 EC 在 2~500 μg/L 范围内具有良好的线性关系,  $r=0.9922$ , 其检出限达 1.8 μg/L, 定量限为 5.0 μg/L, 该方法无需复杂的前处理过程, 并具有检测快速, 准确率高等特点。王成龙等<sup>[51]</sup>建立了超高效液相色谱结合四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪测定酒样中氨基甲酸乙酯的方法。该方法采用 Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> 色谱柱对样品进行提取净化, 测得氨基甲酸乙酯的检出限可达 0.05 μg/L, 线性范围为 1~20 μg/L, 相关系数大于 0.995, 回收率在 92.3%~107.7%之间, RSD 为 0.6%~2.5%。该方法准确、高效、简单, 可满足饮料酒中氨基甲酸乙酯的检测要求。

## 4 薄层色谱法

薄层色谱法作为一种常用的色谱分析技术, 被广泛应用于食品、医疗、环境等领域, 其操作步骤主要为: 点样、展开、显色、计算比移值(即 R<sub>f</sub> 值)、分析。薄层色谱不需借助任何仪器手段就可以对样品进行定性和定量分析<sup>[52]</sup>, 并且可以对多个样品同时进行分离, 具有分析成本低, 对样品前处理要求低, 分离效果好等优点<sup>[53]</sup>。但是此方法只能对饮料酒中的氨基甲酸乙酯进行定性和半定量分析, 难以满足 EC 限量的测定要求<sup>[54]</sup>。Jaryj 等<sup>[55]</sup>采用薄层色谱法测定烈酒中 EC 含量, 定量范围在 320 μg/L~8.1 mg/L。

## 5 傅里叶变换近红外光谱法

傅里叶变换近红外光谱技术是 20 世纪 90 年代后快速发展一种光谱滤波技术, 它以傅里叶级数拟合原光谱曲线, 能以较少项的级数获得与原光谱良好的近似<sup>[56]</sup>。Lachenmeier 等<sup>[57]</sup>采用傅立叶变换红外光谱仪测定了饮料酒中的 EC 含量, 该方法结合了偏最小二乘回归衰减法, 耗时短, 且不需要消耗溶剂及复杂的前处理过程。但是该方法灵敏度和精密度不够高, 仅适用于定性和半定量检测, 如果对该方法进行优化, 提高其灵敏度和精密度, 必将成为

为快速检测氨基甲酸乙酯的可靠方法<sup>[58]</sup>。

## 6 总结与展望

目前, 检测饮料酒中氨基甲酸乙酯应用最多的是 GC-MS, 但是该方法需要较为复杂的样品前处理过程才能保证检测结果的可靠性, 并且干扰较多, 还需改善。高效液相色谱法不需要复杂的前处理过程, 且能够对样品进行快速检测, 但其对于 EC 含量较高的样本定性能力较差, 还需使用质谱进行确证。薄层色谱法和傅里叶变换近红外光谱法是早期应用于检测氨基甲酸乙酯的方法, 其检出限较差, 尚不能满足饮料酒中氨基甲酸乙酯限量的测定要求。

随着人们生活水平不断提高, 食品安全显得尤为重要, 建立准确、快速的酒精饮料中 EC 检测方法, 并对我国发酵食品和酒精饮料的生产过程进行跟踪, 对于确保我国发酵行业健康发展、保护我国居民健康具有重要意义。应该对 EC 检测方法进一步研究, 开发出性能更好的检测器, 并建立饮料酒中 EC 的快速检测方法。同时, 我国应尽快对饮料酒中的氨基甲酸乙酯做出限量标准, 从而提高饮料酒质量, 保证酒市场的竞争性和安全性, 进而促进我国饮料酒行业健康、快速、持久的发展。

### 参考文献

- [1] 赵艳菊, 施敬文. 气相色谱质谱内标法测定发酵乳制品中的氨基甲酸乙酯[J]. 食品与发酵科技, 2017, 53(1): 92-94.  
Zhao YJ, Shi JW. Determination of ethyl carbamate with internal standard in fermented dairy products by gas chromatography mass spectrometry [J]. Food Ferment Sci Technol, 2017, 53(1): 92-94.
- [2] IARC. Alcoholic beverage consumption and ethyl carbamate (urethane) [M]. Geneva: World Health Organization, 2007.
- [3] 高年发, 宝菊花. 氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. 中国酿造, 2006, (9): 1-4.  
Gao NF, Bao JH. Research advancement of ethyl carbamate [J]. China Brew, 2006, (9): 1-4.
- [4] 罗苏仪, 白卫东, 赵文红, 等. 发酵酒中氨基甲酸乙酯形成的代谢途径及控制[J]. 中国酿造, 2013, 32(9): 9-12.  
Luo SJ, Bai WD, Zhao WH, et al. Investigation on the formation of ethyl carbamate in fermented alcoholic beverages and quality control [J]. China Brew, 2013, 32(9): 9-12.
- [5] 夏艳秋, 朱强, 汪志君. 谨防黄酒中氨基甲酸乙酯的危害[J]. 酿酒, 2004, (3): 51-53.  
Xia YQ, Zhu Q, Wang ZJ. Warning of ethyl carbamate in Chinese rice wine [J]. Liquor Mak, 2004, (3): 951-53.
- [6] 贾素中. 黄酒生产过程中氨基甲酸乙酯的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016.  
Jia SZ. Study on Ethyl carbamate in the production of Chinese rice wine [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.
- [7] 顾国贤. 酿造酒工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.  
Gu GX. Brewing technology [M]. Beijing: China Light Industry Press,

- 1996.
- [8] 陆健. 酒精饮料中的氨基甲酸乙酯[J]. 江苏食品与发酵, 1994, (3): 27-29.  
Lu J. Ethyl carbamate vinegar in alcoholic beverages [J]. Jiangsu Food Ferment, 1994, (3): 27-29.
- [9] 吴帅, 马佩选, 张燕, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯的形成机理及检测方法[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2010, (3): 66-69.  
Wu S, Ma PX, Zhang Y, *et al.* Formation mechanism and detection method of ethyl carbamate in wine [J]. Sino-Overseas Grapev Wine, 2010, (3): 66-69.
- [10] 张莹, 樊云, 孙跃鹏, 等. 浓香型白酒中氨基甲酸乙酯含量及控制方法的研究[J]. 食品工业, 2018, 39(4): 191-194.  
Zhang Y, Fan Y, Sun YP, *et al.* Contents and control method of ec for strong-flavour liquor [J]. Food Ind, 2018, 39(4): 191-194.
- [11] 韩娜. 低产硫化氢及氨基甲酸乙酯葡萄酒酵母菌株的筛选[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.  
Han N. Screen of saccharomyces cerevisiae with low sulfured hydrogen and ethyl carbamate production [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008.
- [12] 陈荣锋, 沈琳, 费鹏, 等. 发酵食品中氨基甲酸乙酯检测方法的进展[J]. 食品工业, 2018, 39(8): 263-268.  
Chen RF, Shen L, Fei P, *et al.* Development of detection methods of ethyl carbamate in fermented food [J]. Food Ind, 2018, 39(8): 263-268.
- [13] 林宜锦, 欧梦莹, 关统伟, 等. 酿造酒中氨基甲酸乙酯的研究进展[J/OL]. 食品工业科技: 1-10 [2019-02-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.ts.20190122.1347.004.html>.  
Lin YJ, Ou MY, Guan TW, *et al.* Research progress of ethyl carbamate in brewing wine [J/OL]. Sci Technol Food Ind: 1-10 [2019-02-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.ts.20190122.1347.004.html>.
- [14] 王博, 齐晶瑶. 发酵酒中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. 生物信息学, 2014, 12(4): 269-275.  
Wang B, Qi JY. Research development of ethyl carbamate in fermented wine [J]. Chin J Bioinf, 2014, 12(4): 269-275.
- [15] 刘宁, 赵志军, 刘延波, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. 食品工业, 2018, 39(10): 272-274.  
Liu N, Zhao ZJ, Liu YB, *et al.* The progress of ethyl carbamate in wine [J]. Food Ind, 2018, 39(10): 272-274.
- [16] Weber JV, Sharypov VI. Ethyl carbamate in foods and beverages: A review [J]. Environ Chem Lett, 2009, 7(3): 233-247.
- [17] World Trade Organization Committee on sanitary and phytosanitary measures [Z]. G/SPS/N/KOR/272, 2008, 6.
- [18] GB 5009.223-2014 食品安全国家标准 食品中氨基甲酸乙酯的测定[S]  
GB 5009.223-2014 National food safety standards-Determination of ethyl carbamate in food [S].
- [19] 徐跃成, 王健, 艾涛波, 等. 气质联用内标法测定饮料酒中氨基甲酸乙酯和氨基甲酸酯[J]. 中国酿造, 2018, 37(4): 179-182.  
Xu YC, Wang J, Ai TB, *et al.* Determination of methyl carbamate and ethyl carbamate in alcoholic beverage by GC-MS isotope internal standard method [J]. China Brew, 2018, 37(4): 179-182.
- [20] 王姣姣. 黄酒中尿素与氨基甲酸乙酯的检测方法研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2013.  
Wang JJ. Research on determination of ethyl carbamate and urea in rice wine [D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2013.
- [21] 罗杰, 敖宗华, 邓波, 等. 氨基甲酸乙酯检测方法研究进展[J]. 酿酒科技, 2012, (8): 101-105.  
Luo J, Ao ZH, Deng B, *et al.* Research progress in detection methods for ethyl carbamate [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2012, (8): 101-105.
- [22] SN/T 0285-2012 出口酒中氨基甲酸乙酯残留量检测方法 气相色谱-质谱法[S].  
SN/T 0285-2012 Method for the determination of ethyl carbamate residues in exported wine-Gas chromatography-Mass spectrometry [S].
- [23] 马娅萍, 孙守威, 邓富全. 用二维色谱技术直接定量测定白酒中氨基甲酸乙酯[J]. 分析测试学报, 1996, (5): 47-50.  
Ma YP, Sun SC, Deng FQ. Determination of ethyl carbamate in distilled wine by direct injection GC(FID)/GC(TSD) [J]. J Instrum Anal, 1996, (5): 47-50.
- [24] 牛栋平, 陶宁萍, 李学惠. 固相萃取-气相色谱法测定葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. 上海水产大学学报, 2008, (5): 616-619.  
Niu DP, Tao NP, Li XH. Determination of ethyl carbamate in grape wine by solid phase extraction and gas chromatography [J]. J Shanghai Ocean Univ, 2008, (5): 616-619.
- [25] Cairns T, Siegmund E, Luke M, *et al.* Residue levels of ethyl carbamate in wines and spirits by gas chromatography and mass spectrometry/mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1987, 59(17): 2055-2059.
- [26] 张雪娜, 叶长文, 邹更, 等. 基于基质修饰的多次顶空固相萃取-气相色谱法检测酒精饮料中的氨基甲酸乙酯[J]. 色谱, 2011, 29(8): 701-705.  
Zhang XN, Ye CW, Zou G, *et al.* Multiple headspace solid-phase microextraction after matrix modification for the determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages using gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(8): 701-705.
- [27] 周韵, 寸宇智, 李长寿, 等. GC-MS法测定白酒中氨基甲酸乙酯[J]. 云南化工, 2018, 45(8): 68-70.  
Zhou Y, Cun YZ, Li CS, *et al.* Determination of ethyl carbamate in liquor by GC-MS [J]. Yunnan Chem Technol, 2018, 45(8): 68-70.
- [28] 梁新红. 中国葡萄酒中氨基甲酸乙酯的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.  
Liang XH. Study on ethyl carbamate levels in Chinese table wine [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2007.
- [29] 崔鹏, 韩澄华, 张辉. 青稞酒中氨基甲酸乙酯的气相色谱-四极杆质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2012, 29(1): 71-72.  
Cui P, Han CH, Zhang H. Determination of ethyl carbamate in highland barley wine by gas chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. J Environ Health, 2012, 29(1): 71-72.
- [30] 周勇, 李晓明, 梁德沛, 等. 气相色谱-串联质谱法测定酒中氨基甲酸乙酯的含量[J]. 酿酒科技, 2013, (5): 97-99.  
Zhou Y, Li XM, Liang DP, *et al.* Determination of ethyl carbamate content in liquor by gas chromatography tandem mass spectrometry(GC/MS/MS) [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2013, (5): 97-99.
- [31] 周萍萍, 赵云峰, 张琪, 等. 稳定性同位素稀释技术结合气相色谱-离子阱质谱法检测葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, (6): 492-495.  
Zhou PP, Zhao YF, Zhang G, *et al.* Determination of ethyl carbamate in

- wine by stable isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2007, (6): 492-495.
- [32] 孙霞, 蒋玉梅. 液液萃取法测定葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. *甘肃科技纵横*, 2017, 46(12): 17-19.
- Sun X, Jiang YM. Determination of ethyl carbamate in wine by liquid extraction [J]. *Sci Tech Inf Gansu*, 2017, 46(12): 17-19.
- [33] 朱亚楠, 吴玉文, 王焕香, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯的变化规律及控制研究[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2018, (1): 26-29.
- Zhu YN, Wu YW, Wang HX, *et al.* Changes and control of ethyl carbamate in grape wine [J]. *Sino-Overseas Grapevine Wine*, 2018, (1): 26-29.
- [34] 郭学武, 李园子, 黄世永, 等. GC-MS 测定白酒中氨基甲酸乙酯的不同预处理方法的比较[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(4): 249-253, 240.
- Guo XW, Li YZ, Huang SY, *et al.* Effect of different pretreatments on ethyl carbamate extraction from liquor using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2016, 32(4): 249-253, 240.
- [35] Whiton RS, Zoecklein BW. Determination of ethyl carbamate in wine by solid -phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Am J Enol Viticult*, 2002, 53(1): 60-63.
- [36] 陈艳. 黄酒中氨基甲酸乙酯检测方法优化及含量规律研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2013.
- Chen Y. Optimization on the determination method and content distribution law of ethyl carbamate in rice wine [D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2013.
- [37] SN 0285-1993 出口酒类中氨基甲酸乙酯残留量检验方法[S].
- SN 0285-1993 Method for the determination of ethyl carbamate residues in exported alcoholic beverages [S].
- [38] 梁新红, 赵功玲. 酒精饮料中氨基甲酸乙酯分析前处理技术研究进展[J]. *中国酿造*, 2009, (8): 1-4.
- Liang XH, Zhao GL. Review of sample preparation in determination of ethyl carbamate levels of alcoholic beverages [J]. *China Brew*, 2009, (8): 1-4.
- [39] 张万利, 梁新红, 冉军舰, 等. SLE 结合 GC-MS 法测定葡萄酒中氨基甲酸乙酯[J]. *中国酿造*, 2017, 36(1): 176-179.
- Zhang WL, Liang XH, Ran JJ, *et al.* Determination of ethyl carbamate in wine by SLE combined with GC-MS [J]. *China Brew*, 2017, 36(1): 176-179.
- [40] 朱志鑫, 吴惠勤, 黄晓兰, 等. 发酵食品中氨基甲酸乙酯的分析方法[J]. *食品科技*, 2009, 34(6): 287-290, 293.
- Zhu ZX, Wu HQ, Huang XL, *et al.* Research on the analytical technologies of ethyl carbamate in fermented food [J]. *Food Sci Technol*, 2009, 34(6): 287-290, 293.
- [41] 李凤华, 曹艳平, 王锡宇. GC-MS 法测定酒中的氨基甲酸乙酯[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(6): 1240-1241, 1286.
- Li FH, Cao YP, Wang XN. Determination of ethyl carbamate in wine by GC-MS [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2009, 19(6): 1240-1241, 1286.
- [42] 刘清斌, 刘奎, 李冕, 等. 酒精饮料中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. *酿酒科技*, 2015, (6): 65-68.
- Liu QB, Liu K, Li M, *et al.* Research progress in ethyl carbamate in alcoholic beverages [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2015, (6): 65-68.
- [43] 巫景铭, 洪瑞泽. SPE 结合 GC/MS 测定黄酒中氨基甲酸乙酯[J]. *酿酒*, 2010, 37(6): 67-70.
- Wu JM, Hong RZ. Determination of ethyl carbamate in rice wines by solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Liquor Mak*, 2010, 37(6): 67-70.
- [44] 焦志华, 陈启和. 发酵饮品中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(5): 1299-1307.
- Jiao ZH, Chen QH. Recent advance on ethyl carbamate derived from the fermented spirits [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(5): 1299-1307.
- [45] 叶长文. 多次顶空固相微萃取—气相色谱法检测酒精饮料和面包中的氨基甲酸乙酯[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- Ye CW. Application of multiple headspace SPME followed by GC to quantitative analysis of ethyl carbamate in various alcoholic beverages and bread [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011.
- [46] Herbert P, Santos L, Bastos M, *et al.* New HPLC method to determine ethyl carbamate in alcoholic beverages using fluorescence detection [J]. *J Food Sci*, 2002, 67(5): 1616-1620.
- [47] 练顺才, 周韩玲, 李杨华, 等. 蒸馏酒中氨基甲酸乙酯的高效液相色谱-质谱检测方法[J]. *酿酒科技*, 2014, (8): 117-118, 121.
- Lian SC, Zhou HL, Li YH, *et al.* Detection of ethyl carbamate in distilled liquor by HPLC-MS [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2014, (8): 117-118, 121.
- [48] De-Melo AS, Alves A, Oliveira B, *et al.* Determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages: An inter laboratory study to compare HPLC-FLD with GC/MS method [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382(2): 498-503.
- [49] 陈达伟, 荫硕焱, 高洁, 等. 高效液相色谱-荧光法测定葡萄酒中氨基甲酸乙酯的含量[J]. *卫生研究*, 2014, 43(1): 121-124.
- Chen DW, Yin SY, Gao J, *et al.* Determination of ethyl carbamate in wine by HPLC-FLD [J]. *J Hyg Res*, 2014, 43(1): 121-124.
- [50] 贾素中, 欧杰, 王婧, 等. 氘代同位素内标液相色谱-质谱联用测定黄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(6): 832-836.
- Jia SZ, Ou J, Wang J, *et al.* Determination of ethyl carbamate in Chinese rice wine by HPLC/MS-MS using deuterium isotope as internal standard [J]. *J Shandong Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 2017, 48(6): 832-836.
- [51] 王成龙, 黄秋婷, 戚平. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法对酒中氨基甲酸乙酯确认分析的研究[J]. *酿酒科技*, 2016, (7): 112-115.
- Wang CL, Huang QT, Qi P. Determination and identification of ethyl carbamate in alcoholic drinks by UPLC-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2016, (7): 112-115.
- [52] 周凯, 唐冰娥, 徐振林, 等. 发酵食品中氨基甲酸乙酯形成机理和快速检测方法研究进展[J]. *生物加工过程*, 2018, 16(2): 31-41.
- Zhou K, Tang BE, Xu ZL, *et al.* Research progress in formation and rapid detection of ethyl carbamate in fermentation foods [J]. *Chin J Bioprocess Eng*, 2018, 16(2): 31-41.
- [53] 王浩. 薄层数码成像法对酒精饮料中氨基甲酸乙酯快速检测的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Wang H. Study on rapid detection of ethyl carbamate in alcoholic beverages based on digital enhanced-TLC method [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [54] 李曼丽. 氨基甲酸乙酯的分析方法的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- Li ML. Research on analytical methods of ethyl carbamate [D]. Wuxi:

(责任编辑: 武英华)

Jiangnan University, 2016.

- [55] Jaryj E, Lorenz K, Spangenberg B. A simple method for the quantification of urethane in spirits [J]. *J Liquid Chrom Relat Technol*, 2008, 31(13): 1969–1976.
- [56] 彭帮柱, 龙明华, 岳田利, 等. 傅立叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总酯[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(12): 216–219.  
Peng BZ, Long MH, Yue TL, *et al.* Determination of TA and TE concentration in liquor based on Fourier transform near infrared spectroscopy [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2006, 22(12): 216–219.
- [57] Lachenmeier DW. Rapid screening for ethyl carbamate in stone -fruit and chemometrics [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 382(6): 1407–1412.
- [58] 吴世嘉, 王洪新. 发酵食品中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2009, 26(9): 15–19.  
Wu SJ, Wang HX. Research advancement of ethyl carbamate in fermented food [J]. *Chem Bioeng*, 2009, 26(9): 15–19.

### 作者简介



舒志钢, 主要研究方向为食品理化检验。  
E-mail: Hyperion\_S@163.com



安 康, 硕士, 主要研究方向为食品理化检验。  
E-mail: healthtsmc@163.com