

固相萃取-气相色谱串联质谱法测定梅州地区客家娘酒中的氨基甲酸乙酯及其食用风险评估

董文静*, 何啸峰, 沈洁, 聂荣荣, 戴尽波

(梅州市食品药品监督管理局, 梅州 514071)

摘要: 目的 建立固相萃取-气相色谱串联质谱法测定客家娘酒中氨基甲酸乙酯含量的分析方法, 并对梅州地区客家娘酒进行食用风险评估。**方法** 客家娘酒中的氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)通过乙酸乙酯提取后, 提取液经 N-丙基乙二胺进行基质固相萃取净化, 采用气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-mass/mass spectrometry, GC-MS/MS)进行测定, 内标法定量。**结果** 该方法回收率 95.01%~99.88%, 相关系数 r^2 为 0.9999, 检出限 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。客家娘酒中 EC 的含量在 52.28~433.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均值为 157.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。高温烹煮会使客家娘酒中的 EC 含量上升, 在与鸡肉同煮的情况下, 酒液中 EC 减少约 40%。**结论** 该方法可以满足客家娘酒中 EC 的检测需求。通过风险评估发现, 从 18 岁以上全部人群平均水平来看, 客家娘酒中 EC 的风险较低, 但饮酒者和产褥期妇女的暴露限值(margin of exposure, MOE)分别为 450 和 143, 存在较大的公共卫生风险。

关键词: 客家娘酒; 鸡子酒; 氨基甲酸乙酯; 风险监测; 风险评估

Determination of ethyl carbamate in Hakkanian wine in Meizhou region by solid phase extraction-gas chromatography tandem mass spectrometry and its edible risk assessment

DONG Wen-Jing*, HE Xiao-Feng, SHEN Jie, NIE Rong-Rong, DAI Jin-Bo

(Meizhou Institute for Food and Drug Control, Meizhou 514071, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of ethyl carbamate in Hakka wine by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry, and evaluate the edible risk of Hakka wine in Meizhou area. **Methods** The ethyl carbamate (EC) in Hakka wine was extracted by ethyl acetate, and the extract was purified by matrix solid phase extraction (SPE) with N-propylendiamine, determined by gas chromatography-mass/mass spectrometry (GC-MS/MS) and quantified by internal standard method. **Results** The recovery rates of this method were 95.01%~99.88%, the correlation coefficient r^2 was 0.9999, and the limit of detection was 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the limit of quantitation was 3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The content of EC in Hakka liquor was between 52.28 and 433.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with an average value of 157.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The EC content in Hakka wine would increase in high-temperature cooking. When cooked with chicken, the EC content in the wine would be reduced by about 40%.

基金项目: 梅州市社会发展科技计划项目(2018B079)

Fund: Supported by Meizhou Social Development Science and Technology Project (2018B079)

*通信作者: 董文静, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析与风险监测。E-mail: dongwenjingjane@sina.com

*Corresponding author: author: DONG Wen-Jing, Master, Engineer, Meizhou Institute for Food and Drug Control, Meizhou 514071, China. E-mail: dongwenjingjane@sina.com

Conclusion This method can meet the detection requirements of EC in Hakka wine. The risk assessment finds that from the average level of all people over the age of 18, the risk of EC in Hakka wine is low, but the margin of exposure (MOE) for drinkers and puerperium women are 450 and 143, respectively, and there is a greater public health risk.

KEY WORDS: Hakka wine; “Jizi” wine; ethyl carbamate; risk monitoring; risk assessment

0 引言

黄酒是我国民族特产,客家娘酒作为黄酒的一个重要分支,集低度、营养、保健于一体,富含多种氨基酸、微量元素、维生素、有机酸、葡萄糖、多糖等营养成分,深受人们的喜爱^[1]。尤其是在客家妇女产褥期时,须用客家娘酒煮鸡肉来滋补,所以在梅州当地客家黄酒又被称为“月子酒”^[2]。

氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)是一种多位点致癌物,能够导致肺癌、淋巴瘤、肝癌和皮肤癌等。2017年10月27日,世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单中,EC被归为2A类致癌物^[3-5]。EC是包括客家娘酒在内的发酵饮料和发酵食品中的伴随产物^[6],并且酒精饮料中EC的含量普遍高于酱油、食醋等其他发酵食品^[7-8]。酿造温度越高,产生的EC越多;酿造时间越长,EC含量也会增加^[9]。并且经研究发现,乙醇对EC的致癌性有促进作用^[10],通过酒精饮料摄入的EC对人体的致癌性可能高于其他途径。

2002年联合国粮农组织把氨基甲酸乙酯列为重点监控物质,并制定了国际标准,其在饮料酒中的含量不得超过20 μg/L^[11]。加拿大是首个就多种酒精制品制定EC最高限量的国家:佐餐葡萄酒30 μg/L、加强葡萄酒100 μg/L、蒸馏酒150 μg/L、烈性酒和水果白兰地400 μg/L^[12];法国、德国和瑞士水果白兰地的EC上限规定分别是1000、800和1000 μg/L;美国食品和药品管理局规定佐餐葡萄酒(酒精度≤14%,V:V)中EC含量不能超过15 μg/L、甜葡萄酒(酒精度≥14%,V:V)EC含量不能超过60 μg/L;韩国葡萄酒的EC最高限量为30 μg/L;日本清酒规定其含量不得超过100 μg/L^[11]。

不同酒精饮料中的EC含量也有较大差别,据调查研究表明,在大多数啤酒及麦芽饮料中EC几乎不可测,而果酒白兰地中平均含有 1073×10^{-9} μg/L,加拿大和韩国的发酵饮料都显示白兰地中EC含量最高,中国黄酒中的EC含量是其他酒精饮料的近2倍^[13],含量约为 20×10^{-9} ~ 300×10^{-9} μg/L,多数威士忌酒中EC的量为 50×10^{-9} ~ 200×10^{-9} μg/L,餐饮葡萄酒中约 7×10^{-9} ~ 12×10^{-9} μg/L^[14]。

调查显示,EC含量大于30 μg/L的酒,人饮用后有致癌的可能性^[15]。据加利福尼亚环保机构的一项统计数据,

若EC的摄入量达到0.7 μg/d,则癌症患病几率会上升至 1×10^5 倍^[16],可见氨基甲酸乙酯是危害人类健康不可忽视的因素。

目前,对于梅州地区客家娘酒经烹饪后供给产褥期妇女大量食用的“鸡子酒”中EC含量的监测及其风险性评估研究鲜少。鉴于此,本研究建立了固相萃取-气相色谱串联质谱法测定客家娘酒中EC的方法,对梅州地区的客家娘酒及“鸡子酒”进行检测,并进行风险评估,对了解梅州地区客家娘酒中氨基甲酸乙酯的含量情况及潜在的风险性有一定的参考意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

氨基甲酸乙酯(99%,北京曼哈格生物科技公司);D₅-氨基甲酸乙酯(94.12%,加拿大TRC试剂公司);乙酸乙酯(色谱纯,天津市康科德科技有限公司);氯化钠(分析纯,广州化学试剂厂);N-丙基乙二胺(primary secondary amine, PSA)(40~63 μm, 60A,天津博纳艾杰尔科技公司)。

客家娘酒:梅州各区县采购;冷冻鸡胸肉:超市采购。

1.2 仪器与设备

GCMS-TQ8050NX 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(日本岛津公司);HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm,美国安捷伦公司);TG16-WS 台式高速离心机(长沙维尔康湘鹰离心机有限公司);XW-80A 微型涡旋混合仪(上海沪西分析仪器厂);MV5 全自动浓缩仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);HP131560-33 电热板(美国赛默飞世尔科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

称取2 g样品于离心管中,加入100 μL内标使用液与0.3 g氯化钠,混匀,加入5 mL乙酸乙酯,涡旋提取1 min,5000 r/min离心5 min,吸取上清液,下层用总体积为5 mL的乙酸乙酯重复提取2次,合并3次提取的上清液,室温下氮吹至0.5 mL左右,用乙酸乙酯定容至1 mL,加入0.1 g PSA,涡旋混匀后5000 r/min离心5 min,取上清液过0.22 μm微孔滤膜供上机分析。

1.3.2 “鸡子酒”的制备

称取100 g切成块状的鸡胸肉于250 mL具塞三角

瓶中,加入 150 mL 客家娘酒;另取两只具塞三角瓶,其中一只不加入鸡肉,仅加入 150 mL 客家娘酒;另一只加入 100 g 鸡胸肉与 150 mL 超纯水,作为空白对照试验。将三角瓶置于加热板上,待煮至沸腾后将电热板温度调制 185 °C 并开始计时,分别于第 30、45、60、75、90 min 吸取煮沸的液体 4 mL 于离心管中,待冷却后 5000 r/min 离心 5 min,取上清液按照 1.3.1 中步骤进行前处理操作。

1.3.3 仪器条件

色谱条件:色谱柱 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度 220 °C,进样量 1 μL,不分流进样,流速 1 mL/min,载气为高纯氦气(99.999%)。初始温度 50 °C,保持 1 min,以 8 °C/min 升温至 180 °C,再以 40 °C/min 升温至 240 °C,保持 5 min。

质谱条件:离子源为电子轰击离子源(electron impact, EI),离子源温度 230 °C,接口温度 230 °C,碰撞气体为高纯氦气(99.999%),多反应监测模式(multiple reaction monitoring, MRM),监测离子对及碰撞能量为:氨基甲酸酯定量离子对 62>44(CE 24 eV),定性离子对 62>45(CE 24 eV);D₅-氨基甲酸酯定量离子对 64>44(CE 25 eV),定性离子对 64>46(CE 25 eV)。溶剂延迟 11 min。

1.4 风险评估

1.4.1 人群 EC 暴露量估计

采用简单分布评估方法,利用娘酒中 EC 含量的平均值、个体娘酒消费量数据和体重数据计算每人每日每公斤体重的 EC 暴露量^[17]。

膳食暴露量[ng/(kg·BW)]

$$= \frac{\text{客家娘酒消费量(g/d)} \times \text{客家娘酒中 EC 平均含量}(\mu\text{g/kg})}{\text{标准成人体重(60 kg)}}$$

1.4.2 人群 EC 风险评估

采用暴露限值方法(margin of exposure, MOE),即有害效应观察终点与人群 EC 估计摄入量的比值。本评估采用以诱发动物支气管肺泡癌作为观察终点推算的基准剂量低限值(benchmark dose lower confidence limit, BMDL),即每天 0.3 mg/(kg·BW),通常认为 MOE≥10000 具有较低的公共卫生关注度^[18]。

2 结果与分析

2.1 条件优化

客家娘酒基质较为复杂,使用气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测其中的 EC 需要对其进行净化。目前常用的净化方法有 GB 5009.223—2014 《食品安全国家标准 食品中氨基甲酸酯的测定》中使用的固相萃取柱法,SN/T 0285—2012 《出口酒中氨基甲酸酯残留量检测方法气相色谱-质谱法》中使用的基质固相萃取法等,固相萃取柱法成本较高,并且需要的试剂种类较多,基质固相萃取仅需用溶剂进行提取后再用 PSA 进行净化即可。最常用的提取方法为液液萃取法,常用的萃取溶液有二氯甲烷、乙酸乙酯等^[7,19-20]。本研究对比了二氯甲烷提取后净化上机、乙酸乙酯提取后净化上机及固相萃取柱法的加标回收率及相对标准偏差(relative standard deviations, RSD),实验结果见表 1。

由表 1 可以看出,使用 3 种不同的前处理方法处理同一样品时,二氯甲烷提取净化法回收率过高,RSD 过大,不适用于娘酒中 EC 的提取测定。综合考虑实验成本及方法简易程度,本研究选用乙酸乙酯提取—基质固相萃取法。

由于客家娘酒中含有糖分、多种氨基酸等复杂成分,使用一级质谱进行含量测定时仍有基质干扰,所以本研究中选用三重四极杆质谱仪作为检测器。通过岛津 SmartDatabase 对仪器条件进行优化,最终选择质谱条件如 1.3.3 所示。EC 及 D₅-EC 的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)及 MRM 色谱图见图 1,由图 1 可见各峰形区分度良好。

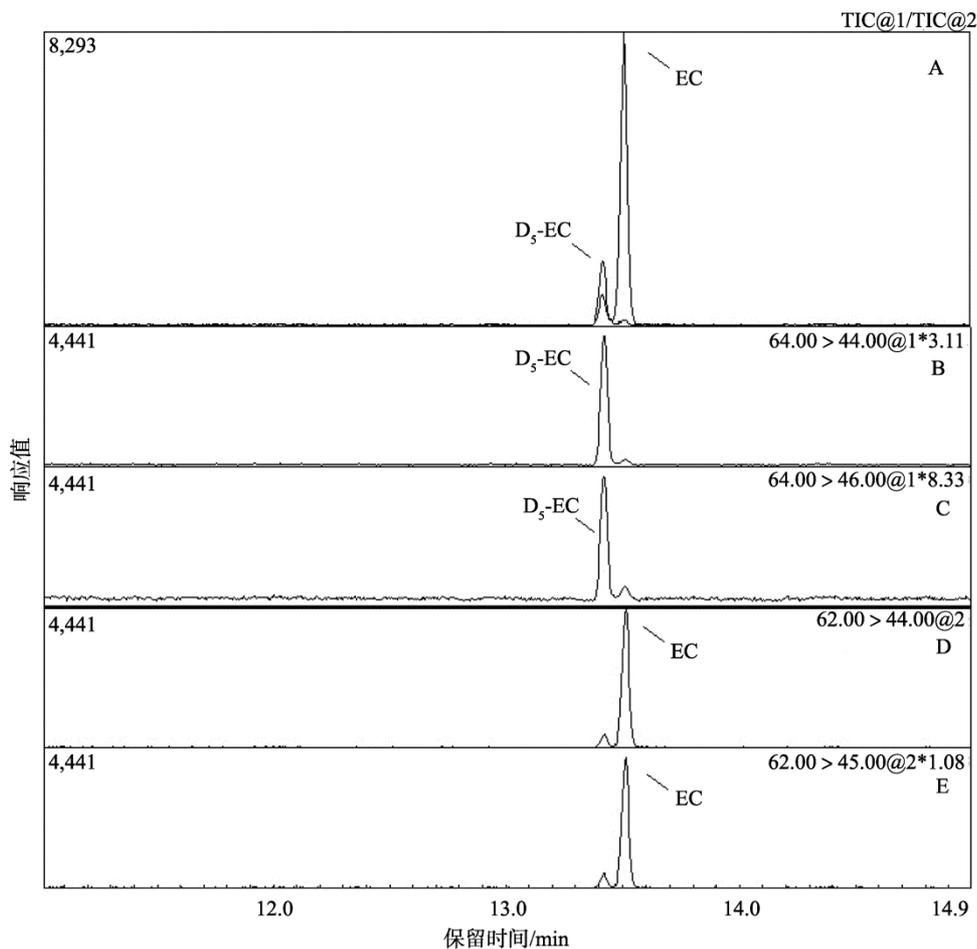
2.2 方法学验证

2.2.1 线性方程、相关系数、检出限与定量限

将配制好的氨基甲酸酯标准曲线工作溶液上机分析,以氨基甲酸酯浓度为横坐标,氨基甲酸酯峰面积与内标 D₅-氨基甲酸酯的峰面积比为纵坐标,绘制标准曲线。EC 在 50~1000 μg/L 的范围内呈良好的线性关系,其标准回归方程为 $Y=0.0034X+0.032$,相关系数 $r^2=0.9999$ 。当取样量为 2 g 时,检出限可达到 1.1 μg/kg,定量限为 3.7 μg/kg,方法灵敏度较高。

表 1 3 种前处理方法的加标回收率及相对标准偏差(n=3)
Table 1 Recoveries and relative standard deviations of 3 pretreatment methods(n=3)

前处理方法	样品质量浓度/(μg/kg)	样品加标浓度/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
固相萃取柱法	132.25	100	108.41	3.22
二氯甲烷提取净化	142.28	100	135.78	18.60
乙酸乙酯提取净化	135.13	100	100.59	6.20



注: A: 总离子流图; B、C: D₅-EC 的 MRM 色谱图; D、E: EC 的 MRM 色谱图。

图 1 EC 及 D₅-EC 的总离子流图及 MRM 色谱图

Fig.1 Total ion flow diagrams and MRM chromatograms of EC and D₅-EC

2.2.2 回收率与精密度实验

随机抽取某一样品, 根据其 EC 的含量范围设定 3 个合理的加标浓度, 每个加标浓度重复 6 次, 进行准确度与精密度的验证, 结果见表 2。回收率为 95.01%~99.88%, 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 2.68%~11.18%, 由于娘酒中 EC 含量较高, 与最低加标浓度差距较大, 所以最低加标浓度的 RSD 偏高。但整体结果显示本方法准确度与精密度良好, 可以满足实验需求。

表 2 加标回收率及相对标准偏差 (n=6)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations (n=6)

加标浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率/%	RSD/%
10	95.01	11.18
30	97.12	5.66
60	99.88	2.68

2.3 实际样品检测

选取 30 份不同厂家不同批次的客家娘酒样品, 分别

编为 1~30 号, 通过 1.3 中所述方法对其中的 EC 含量进行测定, 客家娘酒中 EC 的含量在 52.28~433.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均值为 157.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 中位数为 118.36 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。目前国家尚无酒类中 EC 含量的限量标准, 但参考各国对葡萄酒及日本对清酒中 EC 含量的限量规定来看, 客家娘酒中的 EC 含量处于较高水平。

客家娘酒中的 EC 主要由酒中的尿素和乙醇反应生成, 氨基酸类如精氨酸、瓜氨酸、鸟氨酸与乙醇的反应也有一定的影响^[10,21], 而经研究发现黄酒中 EC 的含量会随着总糖的增加而增加^[22]。客家娘酒通常以糯米及酒曲为原料, 其中尿素含量通常较高, 氨基酸含量与其他酒精饮料相比处于较高水平; 同时客家娘酒中总糖含量均在 100 g/L 以上, 有的样品总糖含量更是高达 279.06 g/L, 这是其他酒类所不能比拟的^[1]。并且客家娘酒在终止发酵时会加入高度白酒, 提高酒体中的乙醇含量, 在后续的火炙过程中温度及时间均超过其他酒类的煎酒工艺, 这都是导致客家娘酒中 EC 含量在酒精饮料中处于较高水平的原因。

由于 19 号娘酒市面上较为常见、销量较大, 28 号娘

酒与客家娘酒中 EC 含量的平均值较为接近, 分别抽取 19 号与 28 号客家娘酒, 按照 1.3.2 中所述方法制备“鸡子酒”, 并对其中的 EC 进行测定, 娘酒单独煮沸与制成“鸡子酒”后 EC 含量的变化对比见图 2。

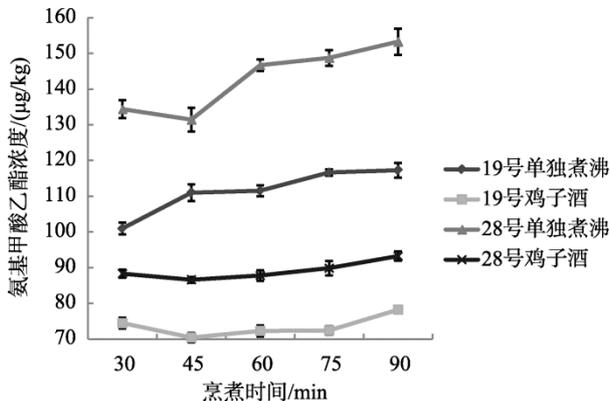


图 2 EC 含量的变化(n=3)

Fig. 2 Changes in EC content(n=3)

由图 2 可以看出, 在与鸡肉同煮后, 娘酒中的 EC 含量降低了约 40%, 在并未见有鸡肉可以分解 EC 的报道的前提下, 且在烹煮过程中, 在 30~45 min 之间酒液中的 EC 含量先有小幅下降, 45 min 之后 EC 含量缓慢上升, 可能是由于酒液中的部分 EC 被鸡肉组织吸附, 从而导致酒液本身的 EC 含量与单独煮沸娘酒相比有所下降。

2.4 风险评估

参考 2002 年中国居民营养与健康状况调查上海、浙江、江苏、福建和广东五省市的黄酒消费数据, 选用全部人群 7.4 g/d, 饮酒者 254.8 g/d 作为 18 岁及以上人群娘酒的平均每日消费量^[17]。

本研究对 34 名 22~40 岁之间, 有过生育经验的女性进行回顾调查, 在产褥期期间每日的娘酒消费量在 500~1667 g 之间, 预估产褥期妇女个体娘酒每日平均消费量约为 1000 g, 饮酒率为 100%。

忽略“鸡子酒”在烹煮过程中 EC 含量的升高, 取 40% 作为鸡子酒中 EC 的降低率。考虑到产褥期妇女在食用“鸡子酒”时, 一般会将酒液全部喝完, 鸡肉食用量视个人喜好

而定, 假设鸡子酒中降低的 EC 是被鸡肉吸附, 取 50% 作为鸡肉的食用率, 则产褥期妇女从“鸡子酒”中摄入的 EC 平均含量为客家娘酒中 EC 平均含量的 80%。计算出的不同人群客家娘酒 EC 暴露量与 MOE 估计见表 3。

由表 3 可以看出, 18 岁以上全部人群的 MOE 值大于 10000, 说明从人群的平均水平来看, 客家娘酒中 EC 的风险性较低。但是 18 岁以上饮酒者的 MOE 值仅为 450, 产褥期妇女的 MOE 值更是低至 143, 远低于 10000, 较低的 MOE 值意味着诱发动物的致癌剂量与人的可能最大暴露量间差距不大^[23], 说明客家娘酒中的 EC 对饮酒者, 尤其是产褥期妇女的公共卫生风险较大, 急需得到关注。

需要说明的是, 本次对于 18 岁以上全部及饮酒人群的评估数据来源于 2002 年对东南五省居民对黄酒消费量的调查^[17], 调查结果显示中国居民饮酒情况普遍为男性饮酒量大于女性, 45~59 岁人群的饮酒率和酒精消费量都高于其他年龄段人群, 但此数据在梅州地区有一定不确定性。受梅州本地饮食习俗影响, 客家娘酒消费量最大的人群为产褥期及哺乳期妇女, 女性的消费量普遍高于男性, 因此评估结果存在一定的不确定性, 要得到更准确的评估数据需要在梅州地区进行更大范围的调查研究。

3 结论

本研究建立了一种测定客家娘酒中 EC 的气相色谱-串联质谱法, 该方法回收率为 95.01%~99.88%, 相关系数 r^2 为 0.9999, 检出限为 1.1 µg/kg, 定量限为 3.7 µg/kg 可以满足客家娘酒中 EC 的检测需求。使用该方法对梅州地区近两年的 30 份娘酒样品进行风险监测, 发现客家娘酒中 EC 的含量在 52.28~433.82 µg/kg 之间, 平均值为 157.12 µg/kg。同时对“鸡子酒”中的 EC 进行测定, 发现在高温烹煮过程中, 随着时间的延长, 酒液中的 EC 含量有所上升; 在有鸡肉加入的情况下, 酒液中 EC 减少约 40%。

本研究风险评估结果显示, 对 18 岁以上全部人群、18 岁以上饮酒者及产褥期妇女进行风险评估, 从全部人群平均水平来看, 客家娘酒中 EC 的风险较低, 但饮酒者, 尤其是产褥期妇女的 MOE 值低于 1000, 存在较大的公共卫生风险。

表 3 不同人群客家娘酒 EC 暴露量与 MOE
Table 3 Hakka wine EC dietary exposure and MOE of different groups

人群	客家娘酒消费量/(g/d)	EC 平均含量/(µg/kg)	EC 暴露量/[ng/(kg·BW)]	MOE
18 岁以上全部人群	7.4	157.12	19.38	15482
18 岁以上饮酒者	254.8	157.12	667.23	450
产褥期妇女	1000	125.70	2094.90	143

参考文献

- [1] 冯爱军. 广东客家娘酒中风味物质研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2011.
FENG AJ. Study on the flavor substances of Guangdong Hakkanian wine [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011.
- [2] 冯爱军, 白卫东, 汪薇, 等. 广东客家娘酒的研究进展[J]. 酿酒科技, 2010, 37(3): 91-95.
FENG AJ, BAI WD, WANG W, *et al.* Research progress in Guangdong Hakka Mother wine [J]. *Liquor-Mak Sci Technol*, 2010, 37(3): 91-95.
- [3] SAKANO K, OIKAWA S, HIRAKU Y, *et al.* Metabolism of carcinogenic urethane to nitric oxide is involved in oxidative DNA damage [J]. *Free Rad Biol Med*, 2002, 33(5): 703-714.
- [4] MILLER YE, DWYER NIELD LD, KEITH RL, *et al.* Induction of a high incidence of lung tumors in C57BL/6 mice with multiple ethyl carbamate injection [J]. *Can Lett*, 2003, 198: 139-144.
- [5] TOMISAWA M, SUEMIZU H, OHNISHI Y, *et al.* Mutation analysis of vinyl carbamate or urethane induced lung tumors in RASH2 transgenic mice [J]. *Toxicol Lett*, 2003, 142(1-2): 111-117.
- [6] CONACHER HBS, PAGE BD. Ethyl carbamate in alcoholic beverages: A Canadian case history [J]. *Proceed Eur Food Toxicol II*, 1986, (1): 237-242.
- [7] 唐双双, 王韦岗. GC-MS/MS 测定镇江香醋中的氨基甲酸乙酯[J]. 中国酿造, 2016, 35(8): 159-162.
TANG SS, WANG WG. Determination of ethyl carbamate in Zhenjiang vinegar by GC-MS/MS [J]. *China Brew*, 2016, 35(8): 159-162.
- [8] 王军喜, 何一龙, 刘晓艳, 等. 市售高盐稀态酱油中氨基甲酸乙酯含量的调查分析[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 226-229.
WANG JX, HE YL, LIU XY, *et al.* Investigation and analysis on the content of ethyl carbamate in soy sauce [J]. *Food Ind*, 2020, 41(11): 226-229.
- [9] 顾国贤. 酿造酒工艺学(第2版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
GU GX. *Liquor Making Technology (The 2nd Edition)* [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [10] 沈棚. 客家黄酒中氨基甲酸乙酯的研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2014.
SHEN P. Study on urethane of Hakka rice wine [D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2014.
- [11] 吴世嘉, 王洪兴. 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.
- [12] EFSA. Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the European commission on ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages [J]. *EFSA J*, 2007, 551:1-44.
- [13] 杨红, 刘晓艳. 氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2020, (20): 80-81.
YANG H, LIU XY. Research progress in ethyl carbamate [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020, (20): 80-81.
- [14] 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): 51-53
- [15] CANAS BJ, HAVERY DC, ROBINSON LR, *et al.* Ethyl carbamate levels in selected fermented foods and beverages [J]. *J Assn Offic Anal Chem*, 1989, 72(6): 873-876.
- [16] CDHS (California Department of Health Services) Risk-specific intake levels for the Proposition 65 carcinogen: Urethane [M]. Berkeley: Reproductive and Cancer Hazard Assessment Section. Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Department of Health Services, 1990.
- [17] 刘爱东, 蒋定国, 周萍萍, 等. 中国 5 省市居民黄酒中氨基甲酸乙酯的风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(3): 311-314.
LIU AD, JIANG DG, ZHOU PP, *et al.* Risk assessment of ethyl carbamate in Chinese rice wine among population in five provinces in China [J]. *Chin J Food Hyg*, 2015, 27(3): 311-314.
- [18] Anonymous. Opinion of the Scientific Committee on a request from EFSA related to a harmonised approach for risk assessment of substances which are both genotoxic and carcinogenic [J]. *EFSA J*, 2005, 282: 1-31.
- [19] 王雅楠, 郭欣然, 王宗义, 等. 盐辅助分散液液微萃取-气相色谱-串联质谱法检测葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(5): 26-30.
WANG YN, GUO XR, WANG ZY, *et al.* Determination of ethyl carbamate in wine by salt-assisted dispersive liquid-liquid microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 26-30.
- [20] 吴天侯, 刘珊, 王宗义, 等. 盐辅助分散液液微萃取/GC-MS/MS 检测腐乳、酸乳和面包中的氨基甲酸乙酯[J]. 食品科技, 2020, 45(10): 302-306.
WU TY, LIU S, WANG ZY, *et al.* Determination of ethyl carbamate in fermented bean curd, yogurt and bread by salt-assisted dispersive liquid-liquid microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(10): 302-306.
- [21] 白晓娟, 高荣妮. 氨基甲酸乙酯在酱油发酵过程中的形成机理研究[J]. 中国调味品, 2020, 501(11): 111-113.
BAI XJ, GAO RK. Study on the formation mechanism of ethyl carbamate in the fermentation process of soy sauce [J]. *Chin Cond*, 2020, 501(11): 111-113.
- [22] 黄晓丽. 浙产黄酒氨基甲酸乙酯检测及控制技术研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
HUANG XL. Zhejiang yellow rice wine production urethane detection and control technology research [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [23] 周萍萍, 周蕊, 赵云峰, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯污染评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2008, 20(3): 208-209.
ZHOU PP, ZHOU R, ZHAO YF, *et al.* Contamination assessment of dietary ethyl carbamate in wine [J]. *Chin J Food Hyg*, 2008, 20(3): 208-209.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



董文静, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全分析与风险监测。
E-mail: dongwenjingjane@sina.com