

不同香型白酒中氨基甲酸乙酯的研究与风险评估

张顺荣, 范文来*, 徐岩

(教育部工业生物技术重点实验室, 江南大学 生物工程学院酿造微生物与应用酶学研究室, 江苏 无锡, 214122)

摘 要 主要对不同香型白酒中的氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)含量进行分析, 包括浓香、酱香、清香、兼香、芝麻香、药香、凤香、老白干香、豉香和特香型原酒和成品酒($n=342$)。检测结果显示, 白酒中 EC 检出率为 100%。原酒中 EC 平均含量最高的为凤香型原酒($822.23 \mu\text{g/L}$); 其次是特香型原酒($339.34 \mu\text{g/L}$); 第三是浓香型原酒($298.21 \mu\text{g/L}$), 药香型原酒中 EC 平均含量最低($80.32 \mu\text{g/L}$)。成品酒中 EC 平均含量最高的是芝麻香型白酒($214.13 \mu\text{g/L}$); 其次是浓香型白酒($191.89 \mu\text{g/L}$); 第三是凤香型白酒($168.24 \mu\text{g/L}$), 清香型白酒中 EC 平均含量最低($46.23 \mu\text{g/L}$)。EC 含量分布统计显示, 所检测的成品酒中 48.7% 的样品中 EC 含量超过了加拿大、巴西、日本等国家谷物蒸馏酒的 EC 限量标准($150 \mu\text{g/L}$)。采用暴露边界比(Margin of Exposure, MOE)对成品白酒中 EC 进行风险评估, MOE 值为 6289, 具有致癌风险。此研究期望为我国食品安全部门制定饮料酒中 EC 的限量标准提供有效的参考。

关键词 氨基甲酸乙酯; 白酒; 香型; 危险性评估; 暴露边界比

氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, 简称 EC, 又称尿烷), 具有基因毒性和致癌性, 对人类具有潜在的致癌风险^[1]。2007 年国际癌症研究署(International Agency for Research on Cancer, IARC)将 EC 归为 2A 类致癌物质^[2]。EC 普遍存在于发酵食品和酒精饮料中, 例如酱油^[3]、黄酒^[4]、葡萄酒^[5]、威士忌^[6]和朗姆酒^[7]。EC 形成途径主要有两种: 一是酸性环境下, 尿素与乙醇反应生成 EC^[8-9]; 二是通过氰化物氧化成异氰酸盐后与乙醇反应产生 EC, 氰化物主要由植物中的生氰糖苷经 β -葡萄糖苷酶或酸热分解产生^[10-11]。1985 年加拿大规定了谷物蒸馏酒威士忌中 EC 的限量标准为 $150 \mu\text{g/L}$, 随后美国、法国、捷克共和国、巴西、日本等国也规定了威士忌蒸馏酒中 EC 的限量标准, 标准限值与加拿大相同, 美国甚至高达 $125 \mu\text{g/L}$ ^[12-15]。而我国尚未制定蒸馏酒中 EC 的限量标准。

国内关于白酒中 EC 的研究报道较少且主要集中在检测方法上^[16-18]。前处理萃取方法从液/液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)发展至固相萃取(solid phase extraction, SPE)及至简单方便的固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME); 检测器也从气相检测器发展至高灵敏度的气相色谱-质谱(gas

chromatography-mass spectrometer, GC/MS)乃至灵敏度及精密度更高的气相色谱-串联二级质谱(GC-MS/MS)。白酒由高粱或高粱、大麦、小麦、玉米和大米混合发酵而成, 由于其特有的固态发酵模式和甑桶蒸馏方式, 白酒香气轮廓差异显著^[19-20]。

本研究以不同香型白酒为研究对象, 采用衍生化和 GC-MS/MS 联用技术检测分析了多种香型原酒和成品酒中 EC 的含量^[18], 并对成品酒中 EC 含量分布作了初步统计和暴露边界化(Margin of Exposure, MOE)风险评估, 为进一步研究我国白酒中 EC 奠定基础, 以及为相关部门制定白酒中 EC 的限量标准提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酒样: 共有 342 个酒样, 原酒 225 个, 成品酒 117 个, 包括浓香型原酒(59.8% ~ 74.8% vol)、成品酒(38% ~ 56% vol); 酱香型原酒(52% ~ 57% vol)、成品酒(39% ~ 53% vol); 清香型原酒(64.4% ~ 74.8% vol)、成品酒(45% ~ 53% vol); 豉香型原酒(28% ~ 45% vol)、成品酒(29% ~ 53% vol); 凤香型原酒(62% ~ 67% vol)、成品酒(45% ~ 52% vol); 芝麻香型原酒(33.3% ~ 65.8% vol)、成品酒(45% ~ 52% vol); 老白干香型原酒(58.7% ~ 68.1% vol)、成品酒(43% ~ 67% vol); 特香型原酒(39% ~ 62% vol)、成品酒(42% ~ 45% vol); 兼香型原酒(54.2% ~ 67.8%

第一作者: 硕士研究生(范文来教授为通讯作者, E-mail: fdwllq@163.com)。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA102108)

收稿日期: 2015-11-27, 改回日期: 2015-12-28

vol)、成品酒(46%~50% vol);药香型原酒(54.2%~61.4% vol)、成品酒(46%~54% vol),这些酒样均由相应的白酒企业提供。

试剂:NaCl, KOH, CH_3COCH_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl, 乙酸乙酯, 无水 Na_2SO_4 :分析纯, 上海国药集团;氨基甲酸乙酯(EC, 纯度>99%), 氨基甲酸乙酯- d_5 (EC- d_5 , 98%, 内标), 9-吨氢醇(99%), 正己烷:色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

仪器:TSQ 8000 型三重四级杆气相色谱质谱联用仪(Triplus RSH GC1310 TSQ 8000), 色谱柱 TG-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm):美国 Thermo Scientific 公司;Milli-Q 超纯水仪(实验用水均为煮沸并冷却至室温的超纯水), 美国 Milipore 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

参考文献^[21]的方法,取 2 mL 待测酒样添加 80 μL 的 0.1 mol/L 9-吨氢醇溶液,200 μL 2.0 mol/L HCl,20 μL EC- d_5 (20 mg/L) 内标和 5.0 mL 饱和 NaCl 溶液,25 $^\circ\text{C}$ 黑暗反应 10 min。用 1.0 mol/L KOH 中和,0.2 g $\text{NaHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (2:1, 质量比) 调 pH 9.5。用 5 mL 乙酸乙酯提取 2 次,有机相混合,用无水 Na_2SO_4 去水,收集有机相,氮气吹干后,溶解在 100 μL 正己烷中,待进样检测。

1.2.2 GC-MS/MS 定量白酒中 EC

GC 条件:载气为 He, 流速 1 mL/min, 不分流进样;色谱柱:TG-5MS(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Thermo Scientific), 进样口温度 250 $^\circ\text{C}$ 。升温程序:150 $^\circ\text{C}$ 保持 1 min, 以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^\circ\text{C}$, 再以 3.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 205 $^\circ\text{C}$, 以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^\circ\text{C}$ 保

持 10 min。

MS 条件:EI 电离源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 300 $^\circ\text{C}$, 扫描范围 m/z 45~600, EC 定性离子 m/z 152, 181, 240 和 269, EC- d_5 定性离子 m/z 152, 181, 240 和 274。采用多反应监测(T-SRM)模式, 选用特征离子对 m/z 269 > 240 和 274 > 240 分别用于 EC 和 EC- d_5 的定量, 每个酒样重复测定 3 次。采用 NIST 2011 库进行质谱分析。

1.2.3 标准曲线

用 46% vol 乙醇水溶液将 EC 溶液稀释成一系列浓度的标准溶液, 按照与酒样相同的处理方法进行 GC-MS 分析。以 EC 与内标 EC- d_5 峰面积之比为横坐标, 质量浓度之比为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.2.4 MOE 的计算公式

基准剂量下限(benchmark dose limit, BMDL)为动物实验得到的基准剂量下限值, 将其除以本次调查所得到的人群估计摄入量来计算其 MOE 值, 即 $\text{MOE} = \text{BMDL}/\text{人群估计摄入量}$ ^[22]。

2 结果与讨论

2.1 白酒中 EC 定量方法

参考文献^[21]的测定方法, 换用同位素氘标记的 EC- d_5 而非氨基甲酸丁酯(BC)作为内标, 特征离子对 m/z 269 > 240 和 274 > 240 分别用于 EC 和 EC- d_5 的定量。该方法对 EC 检测有较宽的线性范围, 线性关系良好($R^2 = 0.9907$), 检测限(limit of detection, LOD)较低。向白酒样品中添加浓度为平均值的 EC 标准品, 测得回收率在 81%~99%, 相对标准偏差在 2.53%~5.34%, 表现出较好的准确性与精确性。

表 1 白酒中 EC 定量方法的线性、检测限、回收率及精密度($n=3$)

Table 1 Linearity, LOD, recovery, and precision of the quantification of EC in Chinese liquors ($n=3$)

线性方程	n	R^2	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性范围/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%			RSD/%		
					浓香型	清香型	酱香型	浓香型	清香型	酱香型
$y = 0.9306x + 0.0245$	10	0.9907	2.46	4.25~1088.28	81	90	99	2.53	3.21	5.34

2.2 不同香型原酒中 EC 含量

从检测结果看(表 2), 我国不同香型原酒中 EC 检测率 100%, 且含量分布不均, 平均含量在 80.32~822.23 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之间。凤香型原酒中 EC 平均含量最高(822.23 $\mu\text{g}/\text{L}$), 特香型原酒次之(339.34 $\mu\text{g}/\text{L}$), 其次是浓香型原酒(298.21 $\mu\text{g}/\text{L}$), 芝麻香型(269.76 $\mu\text{g}/\text{L}$), 酱香型(246.17 $\mu\text{g}/\text{L}$), 老白干香型(181.25

$\mu\text{g}/\text{L}$), 兼香型(180.81 $\mu\text{g}/\text{L}$), 清香型(158.42 $\mu\text{g}/\text{L}$), 豉香型(111.34 $\mu\text{g}/\text{L}$), 药香型白酒(80.32 $\mu\text{g}/\text{L}$) EC 平均含量最低。从检测结果的最大值与最小值情况看, 凤香型、酱香型和浓香型波动性最大。

谷物蒸馏酒中 EC 主要由酿酒原料中生氰糖苷经酶解后形成的氰化物在金属离子(铜离子或铁离子)的催化下形成氰酸盐后再与乙醇反应生成^[23]。

我国白酒酿酒原料高粱是一种富含生氰糖苷的作物之一^[24],不同酒厂使用的高粱品种不同也可能导致最终白酒中 EC 水平的差异。由于 EC 的高沸点和氰化物的易挥发性,所以谷物蒸馏酒中估计将近有 80% 的 EC 是在蒸馏过程或蒸馏后 48 h 内产生

的^[6, 25]。为了控制白酒中 EC 的含量可以选用生氰糖苷含量少的酿酒原料来降低氰化物的含量。蒸馏部分是形成 EC 的重要过程,可以借鉴金酒和伏特加的经验^[23, 26],提高回流比或添加铜盐与氰化物形成不挥发的氰化物或硫氰酸盐来降低 EC 的产生。

表 2 不同香型原酒中 EC 含量

Table 2 The levels of EC in different arom type Chinese based liquors

香型	样品数/个	平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	中位数/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	P95 ^a /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
浓香型	70	298.21	516.15	1391.25	64.23 ~ 1577.01
清香型	24	158.42	165.32	232.71	24.32 ~ 305.12
酱香型	21	246.17	383.37	1279.63	61.10 ~ 1676.64
特香型	10	339.34	265.72	632.74	165.38 ~ 708.85
凤香型	12	822.23	997.61	1825.72	94.37 ~ 2522.57
药香型	7	80.32	86.19	100.53	46.58 ~ 106.96
老白干香型	12	181.25	259.51	286.38	56.52 ~ 350.27
豉香型	19	111.34	100.09	159.18	17.16 ~ 199.28
芝麻香型	30	269.76	387.81	595.39	98.61 ~ 680.73
兼香型	20	180.81	251.38	289.61	45.62 ~ 364.71
合计/平均	225	268.79	341.32	679.31	17.16 ~ 2522.57

注:^a:P95 是指第 95 百分数时的值。

2.3 不同香型成品酒中 EC 含量

我国不同香型成品酒中 EC 检测结果如表 3 所示,EC 平均含量最高的是芝麻香型白酒,为 214.13 $\mu\text{g/L}$;其次是浓香型白酒,EC 平均含量为 191.89 $\mu\text{g/L}$;第三是凤香型白酒,EC 平均含量为 168.24 $\mu\text{g/L}$ 。这三种香型白酒 EC 平均含量均高于加拿大、巴西、日本等国家常用蒸馏酒中 EC 的限量标准(150 $\mu\text{g/L}$)^[12-15]。清香型白酒 EC 平均含量最低,为

46.23 $\mu\text{g/L}$ 。按 EC 平均含量从高到低排序是:芝麻香型、浓香型、凤香型、兼香型(123.36 $\mu\text{g/L}$)、豉香型(108.72 $\mu\text{g/L}$)、特型(93.43 $\mu\text{g/L}$)、酱香型(72.81 $\mu\text{g/L}$)、药香型(65.09 $\mu\text{g/L}$)、老白干香型(60.41 $\mu\text{g/L}$)和清香型。所检测的单个酒样中,EC 含量最高的是浓香型白酒,达 547.82 $\mu\text{g/L}$;EC 含量最低的是清香型白酒,为 14.35 $\mu\text{g/L}$ 。

表 3 不同香型成品酒中 EC 含量

Table 3 The levels of EC in different arom type Chinese finished liquors

香型	样品数/个	平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	中位数/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	P95 ^a /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
浓香型	43	191.89	122.57	472.82	27.12 ~ 547.82
清香型	11	46.23	43.01	93.33	14.35 ~ 120.21
酱香型	8	72.81	52.24	82.12	52.21 ~ 91.25
特香型	5	93.43	80.17	138.47	26.82 ~ 189.01
凤香型	16	168.24	122.39	286.81	50.39 ~ 469.81
药香型	5	65.09	59.14	61.53	54.23 ~ 75.21
老白干香型	7	60.41	54.25	76.74	34.64 ~ 108.81
豉香型	11	108.72	98.01	129.49	32.37 ~ 189.71
芝麻香型	6	214.13	222.84	297.72	92.32 ~ 449.39
兼香型	5	123.36	123.91	139.39	98.75 ~ 147.29
合计/平均	117	114.43	97.85	177.84	14.35 ~ 547.82

注:^a:P95 是指第 95 百分数时的值。

与国外蒸馏酒相比,除核果白兰地(1 400 $\mu\text{g/L}$)^[27]中 EC 含量较高外,我国成品白酒总体 EC 平均含量(114.43 $\mu\text{g/L}$)偏高,高于朗姆酒(64.0 $\mu\text{g/L}$)

^[28],韩国烧酒(3.30 $\mu\text{g/L}$)和威士忌(40.0 $\mu\text{g/L}$)^[29]。核果白兰地中氰化物平均含量在 1 755 ~ 1 780 $\mu\text{g/kg}$ 之间,远高于其他蒸馏酒中氰化物的含

量(319~334 $\mu\text{g}/\text{kg}$),是导致 EC 含量较高的主要原因^[15, 30]。朗姆酒和威士忌在生产的蒸馏环节,通过低温蒸馏、提高回流比以及去除铜离子等方式有效降低了 EC 的含量^[6, 13]。

2.4 成品酒中 EC 含量分布和 MOE 危险性评估

表 4 总结了我国成品酒中 EC 含量的分布情况,结果显示 48.7% 的成品酒样品中 EC 含量超过了加拿大规定的蒸馏酒中 EC 的限量标准(150 $\mu\text{g}/\text{L}$),5.1% 的成品酒中 EC 含量超过了加拿大规定的水果白兰地中 EC 的限量标准(400 $\mu\text{g}/\text{L}$)。EC 的基准剂量下限值(BMDL)每天为 0.3 $\text{mg}/\text{kg BW}$ ^[2]。2014 年按我国白酒总产量(1257.13 万千升)与总人口(136 782 万人)比值得到人均饮酒量为 0.025 L/天。按成品酒总体 EC 平均水平(114.43 $\mu\text{g}/\text{L}$)算,不考虑其他 EC 摄入途径,人群估计摄入量每天为 47.7 $\text{ng}/\text{kg BW}$,MOE 值为 6 289。基于动物实验数据,当 MOE 值低于 10 000 时,有较大的致癌风险,且 MOE 越小,致癌风险越大^[31]。因此白酒中 EC 对人类健康的潜在危害应给予高度关注,有必要降低白酒中 EC 的含量,并制定限量标准。

表 4 成品酒中 EC 含量分布

Table 4 The distribution of EC in Chinese finished liquors

EC/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品数/个	比率/%
<150	60	51.3
150~400	51	43.6
>400	6	5.1

3 结论

研究结果表明,与国外蒸馏酒相比,我国白酒中 EC 含量普遍较高。不同香型原酒中 EC 的平均含量顺序为:凤香型>特香型>浓香型>芝麻香型>酱香型>老白干香型>兼香型>清香型>豉香型>药香型。不同香型成品酒中 EC 的平均含量顺序为:芝麻香型>浓香型>凤香型>兼香型>豉香型>特香型>酱香型>药香型>老白干香型>清香型,其中 48.7% 的成品酒样品中 EC 的平均含量高于国际常用蒸馏酒标准(150 $\mu\text{g}/\text{L}$)。我国成品酒中 EC 的 MOE 值为 6 289,具有较大的致癌风险,因此降低白酒中 EC 的含量势在必行,并制定饮料酒中 EC 的限量标准。

参 考 文 献

[1] BELAND F A, BENSON R W, MELLICK P W, et al. Effect

of ethanol on the tumorigenicity of urethane (ethyl carbamate) in B6C3F1 mice[J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(1): 1-19.

- [2] LACHENMEIER D W, LIMA M C, NÓBREGA I C, et al. Cancer risk assessment of ethyl carbamate in alcoholic beverages from Brazil with special consideration to the spirits cachaça and tiquira[J]. BMC Cancer, 2010, 10(1): 1-15.
- [3] 周勇,王力清,刘嘉亮,等. 气相色谱-串联质谱法(GC/MS/MS)测定酱油中氨基甲酸乙酯的含量[J]. 粮油加工, 2010(4): 100-102.
- [4] 王翼玮,王栋,徐岩,等. 黄酒中氨基甲酸乙酯吸附去除的动力学和热力学研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 130-134.
- [5] NÓBREGA I C, PEREIRA G E, SILVA M, et al. Improved sample preparation for GC-MS-SIM analysis of ethyl carbamate in wine[J]. Food Chemistry, 2015, 177: 23-28.
- [6] RIFFKIN H L, WILSON R, HOWIE D, et al. Ethyl carbamate formation in the production of pot still whisky[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1989, 95(2): 115-119.
- [7] NÓBREGA I C C, PEREIRA J A P, PAIVA J E, et al. Ethyl carbamate in pot still cachaças (Brazilian sugar cane spirits): Influence of Distillation and Storage Conditions[J]. Food Chemistry, 2009, 117(4): 693-697.
- [8] DELLEDONNE D, RIVETTI F, ROMANO U. Developments in the production and application of dimethylcarbonate[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 221(1): 241-251.
- [9] WANG D, YANG B, ZHAI X, et al. Synthesis of diethyl carbonate by catalytic alcoholysis of urea[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 807-812.
- [10] REZAUL H M, HOWARD B J. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods[J]. Food Chemistry, 2002, 77(1): 107-114.
- [11] VETTER J. Plant cyanogenic glycosides[J]. Toxicon, 2000, 38(1): 11-36.
- [12] WEBER J V, SHARYPOV V I. Ethyl carbamate in foods and beverages: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2008, 7: 233-247.
- [13] BRUNO S, VAITSMAN D, KUNIGAMI C, et al. Influence of the distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits[J]. Food Chemistry, 2007, 104(4): 1 345-1 352.
- [14] DOU. Instrução Normativa N° 13 de 29 de junho de 2005. In: União A D, Jurídico C. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento[M]. Brasília: Diário Oficial da União, Seção 1, N° 124, 2005: 3-4.
- [15] ALEXANDER J, AUOUNSSON G, BENFORD D, et al. Ethyl carbamate and hydrocyanic acid in food and beverages: scientific opinion of the panel on contaminants[J]. The EFSA Journal, 2007, 551: 1-44.
- [16] 林国斌,林麒,倪蕾. 液-液萃取稳定同位素内标法测定酒中氨基甲酸乙酯[J]. 海峡预防医学杂志, 2013, 19(5): 58-60.
- [17] 王健,艾涛波,岳清洪. 固相萃取和同位素内标法检测白酒中氨基甲酸乙酯[J]. 中国酿造, 2015, 34(1): 115-117.

- [18] 史斌斌, 徐岩, 范文来. 顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用定量蒸馏酒中氨基甲酸乙酯[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 60-63.
- [19] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [20] FAN W, XU Y, QIAN M C. Identification of aroma compounds in Chinese “Moutai” and “Langjiu” liquors by normal phase liquid chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry. In: Qian M C, Shellhammer T H. Flavor Chemistry of Wine and Other Alcoholic Beverages [M]. England: Oxford University Press, 2012: 303-338.
- [21] SHIN H S, YANG E Y. Simultaneous determination of methylcarbamate and ethylcarbamate in fermented foods and beverages by derivatization and GC-MS analysis[J]. Chemistry Central Journal, 2012, 6(157): 1-8.
- [22] LACHENMEIER D W, KANTERES F, REHM J. Carcinogenicity of acetaldehyde in alcoholic beverages; risk assessment outside ethanol metabolism [J]. Addiction, 2009, 104(4): 533-550.
- [23] PEREIRA E V, OLIVEIRA S, NÓBREGA I C, et al. Brazilian vodkas have undetectable levels of ethyl carbamate[J]. Química Nova, 2013, 36(6): 822-825.
- [24] AKAZAWA T, MILJANICH P, CONN E E. Studies on cyanogenic glycoside of *Sorghum vulgare*[J]. Plant Physiology, 1960, 35(4): 535-538.
- [25] AYLOTT R, COCHRANE G, LEONARD M, et al. Ethyl carbamate formation in grain-based spirits: Part I: Post-distillation ethyl carbamate formation in maturing grain whisky[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1990, 96(4): 213-221.
- [26] DENNIS M, HOWARTH N, KEY P, et al. Investigation of ethyl carbamate levels in some fermented foods and alcoholic beverages [J]. Food Additives & Contaminants, 1989, 6(3): 383-389.
- [27] LACHENMEIER D W, FRANK W, KUBALLA T. Application of tandem mass spectrometry combined with gas chromatography to the routine analysis of ethyl carbamate in stone-fruit spirits [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2005, 19(2): 108-112.
- [28] NÓBREGA I C, PEREIRA J A, PAIVA J E, et al. Ethyl carbamate in cachaça (Brazilian sugarcane spirit): Extended survey confirms simple mitigation approaches in pot still distillation[J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 1243-1247.
- [29] HAMLET C G. Ethyl carbamate (urethane). In: Stadler R H, Lineback D R. Process-Induced Food Toxicants: Occurrence, Formation, Mitigation, and Health Risks [M]. USA: John Wiley & Sons, 2008: 283-319.
- [30] 高城直幸, 今村理佐, 竹部幸子, 等. Cyanate as a precursor of ethyl carbamate in alcoholic beverages[J]. 卫生化学, 1992, 38(6): 498-505.
- [31] LACHENMEIER D W, PRZYBYLSKI M C, REHM J. Comparative risk assessment of carcinogens in alcoholic beverages using the margin of exposure approach[J]. International Journal of Cancer, 2012, 131(6): 995-1003.

Research and risk assessment of ethyl carbamate in different aroma types of Chinese liquors

ZHANG Shun-rong, FAN Wen-lai*, XU Yan

(Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Laboratory of Brewing Microbiology and Applied Enzymology, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT Research on ethyl carbamate (EC) was conducted using different aroma types of Chinese liquors, including strong, soy sauce, light, complex, roasted-sesame-like, herbaceous, *Fengxiang*, *Laobaigan*, *Chixiang*, and *texiang* aroma type based and finished liquors ($n = 342$). Results showed that EC detection rate was 100%. Among these based liquors, *fengxiang* type liquors contained the highest average level (822.23 $\mu\text{g/L}$) of EC, followed by *texiang* type (339.34 $\mu\text{g/L}$) and strong aroma type liquors (298.21 $\mu\text{g/L}$), and herbaceous type liquors contained the lowest average level (80.32 $\mu\text{g/L}$) of EC. In finished liquors, roasted-sesame-like type liquors contained the highest average level (214.13 $\mu\text{g/L}$) of EC, followed by strong type liquors (191.89 $\mu\text{g/L}$) and *fengxiang* type liquors (168.24 $\mu\text{g/L}$), and light aroma type liquors contained the lowest average level (46.23 $\mu\text{g/L}$) of EC. The distribution of EC in finished liquors showed that 48.7% of the samples exceeded the distilled spirits limit (150 $\mu\text{g/L}$) established by Canada, Brazil, Japan and so on. The risk of EC was assessed from the margin of exposure (MOE), and related MOE was 6289, which suggested the risk of cancer. This study aims to provide effective reference for food safety authorities to establish EC limits for alcoholic beverages.

Key words ethyl carbamate; Chinese liquor, aroma type; risk assessment; margin of exposure