

时实施洗胃、催吐、导泻等措施,并尽快到医疗机构救治,一般食用毒蕈后 24 h 内为最佳治疗时间^[10]。提高临床医生对毒蕈中毒诊疗的认识,做到早发现、早诊断、早治疗,以降低毒蕈中毒的病死率。

④加强信息通报,提早预警。加强各地毒蕈中毒事件的信息通报。在毒蕈中毒高发季节到来之前,各地卫生行政部门应提早向社会发出食品安全预警,让广大群众提高警惕,加强防范意识。

参考文献

- [1] 吴兴亮. 中国贵州大型真菌资源及其利用[J]. 贵州科学, 2000,18(1):71-76.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 14938—1994 食物中毒诊断标准及技术处理总则[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [3] 黄兆勇,唐振柱,陈兴乐,等. 2000—2005 年广西毒蕈食物中

- 毒情况分析[J]. 广西预防医学,2006,12(4):211-213.
- [4] 张岳,史丽娟. 江西省 1982—2000 年毒蕈中毒分析[J]. 现代预防医学,2002,29(5):666-668.
- [5] 牛姬飞,涂文校,倪大新. 2004—2009 年全国毒蕈中毒突发公共卫生事件分析[J]. 疾病监测,2011,26(3):231-233.
- [6] 李迎月,何洁仪,马林,等. 广州市毒蘑菇中毒流行病学分析与干预对策[J]. 中国公共卫生管理,2005,21(4):343-344.
- [7] 张权义,陈作红,张传禄,等. 湖南省桂阳县四起毒蘑菇中毒事件的调查分析[J]. 实用预防医学,2003,10(1):12-13.
- [8] 李西云,陶汝国,赵世文. 云南省 16 年毒蕈引起的食物中毒分析[J]. 中国食品卫生杂志,2003,15(1):49-51.
- [9] 李国军,唐林. 2003—2008 年大连开发区毒蕈中毒情况分析[J]. 预防医学论坛,2009,15(11):1128-1129.
- [10] 张志光,刘建强,陈作红,等. 某市 36 起毒蕈中毒事件调查[J]. 现代预防医学,2002,29(3):301-304.

调查研究

新疆市售地产葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量调查

雒婉霞^{1,2}, 杨勤德², 张珍珍¹, 付方圆¹, 尹明远¹, 王威¹, 武运¹

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆 乌鲁木齐 830052;

2. 新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心, 新疆 乌鲁木齐 830001)

摘要:目的 通过对新疆市售地产葡萄酒中氨基甲酸乙酯(EC)含量的检测分析,了解目前新疆市售地产葡萄酒中 EC 的含量状况。**方法** 按照《2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册》中酒中氨基甲酸乙酯检测的标准操作程序要求,对 53 份新疆市售地产葡萄酒中的 EC 含量进行检测。**结果** 检测的 53 份新疆市售地产葡萄酒 EC 含量范围为 3.2~291.2 μg/L,平均含量 30.0 μg/L。**结论** 本次调查显示新疆市售地产葡萄酒均存在 EC。我国应尽快制定酒类中 EC 的限量标准,以切实保护我国消费者利益并构建我国葡萄酒贸易壁垒。

关键词:氨基甲酸乙酯; 新疆; 葡萄酒; 调查; 食品安全

中图分类号:R155;TS207.5 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)01-0053-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.01.014

Investigation of ethyl carbamate concentrations in commercial wine in Xinjiang

LUO Wan-xia, YANG Qin-de, ZHANG Zhen-zhen, FU Fang-yuan,

YIN Ming-yuan, WANG Wei, WU Yun

(College of Food Science and Pharmaceutical Science, Xinjiang Agricultural University, Xinjiang Urumqi 830052, China)

Abstract: Objective The ethyl carbamate (EC) content of different commercial wine in Xinjiang were detected and analyzed. **Methods** The EC levels were detected according to the standard operating procedure for the detection of the EC in wine in the 2013 *National Food Contamination and Harmful Factors Risk Work Book*. **Results** The EC concentration ranged from 3.2 to 291.2 μg/L in 53 samples, and the average content was 30.0 μg/L. **Conclusion** The ethyl

收稿日期:2014-09-15

基金项目:国家自然科学基金(31360406)

作者简介:雒婉霞 女 硕士生 研究方向为食品安全 E-mail:babala.123@163.com

通讯作者:武运 女 教授 研究方向为食品生物技术 E-mail:wuyunster@sina.com

carbamate was detected in all commercial wine in Xinjiang, indicating that the limit standard of EC in wine should be established in China as soon as possible to protect the interest of consumers and build the trade barrier of local wine market.

Key words: Ethyl carbamate; Xinjiang; wine; investigation; food safety

氨基甲酸乙酯(ethyl carbamate, EC)又名聚脲乙烷,是发酵食品在发酵过程中产生的一种有害物质。早在 1943 年,Nettleship 等^[1]就通过试验证明其具有致癌作用,能引发皮肤、淋巴、肝脏和肺等组织器官的癌变。2007 年,EC 被国际癌症研究所(IARC)认定为可能令人类患癌的物质(2A 群)^[2]。2005 年,国际粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)食品添加剂联合专家委员会在第 64 次会议中规定:EC 的基准剂量下限值是每天 0.3 mg/kg BW。并保守估计人体每天从食物中摄入的 EC 含量约为 15 ng/kg BW,如果饮用酒精饮料,估计每天摄入量可达 80 ng/kg BW,可见人体摄入 EC 的主要来源是酒精饮料^[3]。

鉴于此,诸多国家都对包括葡萄酒在内的酒精饮料中 EC 含量做出了限定^[4]。2002 年 FAO 将 EC 作为重点监控物质,并制定了国际限量标准,规定其含量不得超过 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[5]。但目前,我国还没有制定葡

萄酒中 EC 含量的限量标准。因此,本文旨在对新疆市售地产葡萄酒中 EC 的含量进行检测,了解其含量状况,为葡萄酒中 EC 含量的风险评估以及我国酒精饮料中 EC 限量标准的制定提供数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

2014 年 1~3 月在新疆主要葡萄酒生产地进行采样;采样地区覆盖吐哈盆地、喀什、和田、伊犁河谷、天山北坡、焉耆盆地等主要葡萄酒产区;采样地点包括超市、烟酒专卖店和零售商店。采样地点以随机抽样方式进行采样,样品以顾客购买形式进行采样,以样品不重复且尽可能覆盖所售全部品种规格为原则,依据商标、规格(此次样品均为 750 ml/瓶)、年份和种类的不同获得 53 份待分析样品。样品相关信息见表 1。

表 1 样品相关信息

Table 1 Sample information

年份	种类	酒精度/°	年份	种类	酒精度/°	年份	种类	酒精度/°
2010	干型红葡萄酒	12	2012	干型红葡萄酒	11.5	2013	半甜型红葡萄酒	8
2010	干型红葡萄酒	11.5	2012	半甜型红葡萄酒	7	2013	甜型红葡萄酒	8
2010	干型白葡萄酒	12	2012	甜型红葡萄酒	10	2013	甜型红葡萄酒	10.5
2010	干型白葡萄酒	12	2012	甜型红葡萄酒	5	2013	甜型红葡萄酒	8
2011	半甜型红葡萄酒	5	2012	甜型白葡萄酒	10	2013	干型红葡萄酒	12
2011	甜型红葡萄酒	5	2012	半甜型红葡萄酒	8	2013	甜型红葡萄酒	8
2011	甜型红葡萄酒	15.5	2012	甜型红葡萄酒	5.5	2013	干型红葡萄酒	11.5
2011	半甜型红葡萄酒	10	2012	干型红葡萄酒	12	2013	甜型红葡萄酒	10
2012	半甜型红葡萄酒	8	2012	干型红葡萄酒	12	2013	甜型红葡萄酒	10
2012	干型红葡萄酒	12	2012	干型红葡萄酒	12	2013	甜型红葡萄酒	10
2012	甜型红葡萄酒	10	2012	干型红葡萄酒	12	2013	干型红葡萄酒	12
2012	甜型白葡萄酒	7	2012	干型红葡萄酒	12	2013	干型红葡萄酒	12.5
2012	半甜型红葡萄酒	5	2013	甜型白葡萄酒	10.5	2013	干型红葡萄酒	12
2012	甜型红葡萄酒	10	2013	甜型红葡萄酒	10.5	2013	干型红葡萄酒	11.5
2012	半甜型红葡萄酒	5	2013	甜型红葡萄酒	10	2013	干型红葡萄酒	12
2012	干型红葡萄酒	11	2013	干型红葡萄酒	11.5	2013	甜型红葡萄酒	8
2012	干型红葡萄酒	12	2013	干型红葡萄酒	11.5	2013	甜型红葡萄酒	8
2012	干型红葡萄酒	11	2013	半甜型红葡萄酒	8			

1.1.2 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱仪(7890A/5975C,美国 Agilent)、DB-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)、CLE-硅藻土固相萃取柱(400 mg/12 ml,美国 Agela)、固相萃取仪(配有抽真空装置)、氮吹仪、离心机、涡旋混匀器等。

氨基甲酸乙酯标准品(C13322000,纯度 > 99.8%,德国 Dr. Ehrenstorfer),D₅-氨基甲酸乙酯标准品(U825302,纯度 98%,加拿大 TRC),无水硫酸钠

(分析纯,于 450 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 4 h,冷却后储于干燥器中备用),正己烷、乙酸乙酯、乙醚均为色谱纯。

1.2 方法

1.2.1 检验方法

依据《2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册》^[6]中酒中氨基甲酸乙酯检测的标准操作程序进行检测(以下简称标准操作程序)。

1.2.2 质量控制

通过采用平行双样、加标回收试验来保证检验数

据的准确性。每一个检测样品进行平行测定,平行测定结果满足标准操作程序的误差要求,报告检测结果平均值;样品加标回收率达到 80.3% ~ 104.2%,方法检出限 2.00 $\mu\text{g/L}$,均符合标准操作程序的要求。

1.3 统计学分析

本次检验数据采用 SPSS 19.0 统计软件进行统计。

2 结果与分析

2.1 新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量总体状况

检测的 53 份新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量经 K-S 正态检验得: $Z = 5.302$, $P = 0.000$,表明 EC 含量分布为非正态分布。由 EC 值的频数分布(见图 1)可知其呈正偏态分布。EC 含量检出范围为 3.2 ~ 291.2 $\mu\text{g/L}$,平均含量 30.0 $\mu\text{g/L}$,中位值 13.7 $\mu\text{g/L}$,四分位间距为 24.3 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量分布状况

53 份葡萄酒中 51 份 EC 含量 < 100 $\mu\text{g/L}$, 39 份

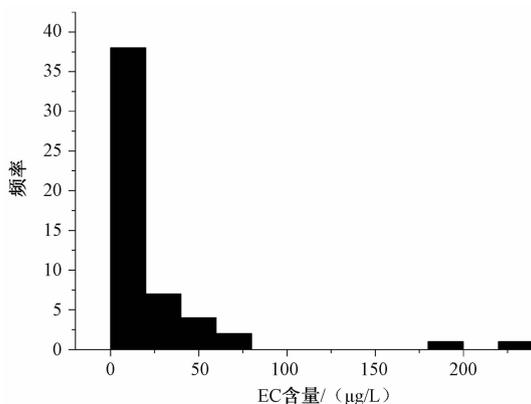


图 1 新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量频数分布图
Figure 1 Frequency distribution of EC in Xinjiang wine

< 30 $\mu\text{g/L}$, 32 份 < 20 $\mu\text{g/L}$, 29 份 < 15 $\mu\text{g/L}$, 见表 2。EC 浓度介于 0 ~ 60 $\mu\text{g/L}$ 的样品累积频率达到 92.4%,表明本次调查的葡萄酒中绝大多数 EC 含量 < 60 $\mu\text{g/L}$, 见表 3。

表 2 新疆市售地产葡萄酒中 EC 浓度分布 ($\bar{x} \pm s$)

Table 2 Concentration distribution of EC levels from Xinjiang wine samples

EC 含量范围 /($\mu\text{g/L}$)	总样品			红葡萄酒			白葡萄酒		
	<i>n</i>	平均值/($\mu\text{g/L}$)	比例/%	<i>n</i>	平均值/($\mu\text{g/L}$)	比例/%	<i>n</i>	平均值/($\mu\text{g/L}$)	比例/%
≤10	16	5.6 ± 1.9	30.2	15	5.3 ± 1.6	28.3	1	3.9	1.9
10 ~ 15	13	12.1 ± 1.7	24.5	12	12.1 ± 1.7	22.6	1	12.3	1.9
15 ~ 20	3	17.0 ± 0.7	5.7	3	17.0 ± 0.7	5.7	—	—	—
20 ~ 30	7	22.8 ± 1.8	13.2	6	22.6 ± 1.8	11.3	1	24.0	1.9
30 ~ 100	12	51.8 ± 19.5	22.6	9	53.3 ± 18.4	17.0	3	47.1 ± 26.4	5.7
≥100	2	259.6 ± 44.8	3.8	2	259.6 ± 44.8	3.8	—	—	—

注:比例(%) = $n/N \times 100\%$, n 为不同 EC 含量区域的样本容量, N 为样本总容量;—为未取得数据

表 3 葡萄酒中 EC 含量的次数分布表

Table 3 Degree distribution table of EC levels from wine samples

组限/($\mu\text{g/L}$)	组中值/($\mu\text{g/L}$)	次数	频率	累计频率
0 ~ 30	15	39	0.735 8	0.735 8
30 ~ 60	45	10	0.188 7	0.924 5
60 ~ 90	75	1	0.018 9	0.943 4
90 ~ 120	105	1	0.018 9	0.962 3
120 ~ 150	135	0	0	0.962 3
150 ~ 180	165	0	0	0.962 3
180 ~ 210	195	0	0	0.962 3
210 ~ 240	225	1	0.018 9	0.981 2
240 ~ 270	255	0	0	0.981 2
270 ~ 300	285	1	0.018 9	1.000 0

3 讨论

本次对新疆 53 份市售地产葡萄酒中 EC 含量进行调查,结果显示 EC 检出率为 100% (53/53)。分析其原因,目前研究普遍认为葡萄酒中 EC 的形成主要与尿素和瓜氨酸这两种前体物质有关,尿素、瓜氨酸可分别与乙醇自发反应生成 EC。葡萄酒中尿素和瓜氨酸分别是酵母和苹果酸-乳酸菌

(MLB)对葡萄汁中精氨酸代谢的产物^[7-10]。因此,可以认定葡萄酒中 EC 的形成主要与酵母的尿素循环和 MLB 的精氨酸脱亚氨基酶(ADI)这两条途径有关。除上述两种途径外,研究者^[11]还发现在葡萄酒酿造中产生的双乙酰和尿素反应会生成 3a,6a-二甲基甘脲(3a,6a-dimethylglycoluril, DMGU), DMGU 与乙醇反应也可生成 EC。同时还发现 DMGU 与乙醇反应主要发生在葡萄酒装瓶后,且在储藏条件下能加速 EC 的形成。

调查中发现红葡萄酒中 EC 含量高于白葡萄酒,超过国际限量标准的绝大部分样品也是红葡萄酒,分析其原因可能是不同葡萄酒的酿造工艺不同,红葡萄酒除了要经过酵母发酵外,还要进行苹果酸-乳酸发酵(MLF),而白葡萄酒一般不经过 MLF^[12-13]。

将此次调查结果与其他国家或国际组织设定的限量标准比较,其中 96.2% (51/53) 的样品 EC 含量低于美国食品和药品管理局 100 $\mu\text{g/L}$ 的限量标准;73.6% (39/53) 的样品 EC 含量低于加拿大 30 $\mu\text{g/L}$ 的限量标准;60.4% (32/53) 的样品 EC 含量低于 20 $\mu\text{g/L}$ 的国际限量标准;54.7% (29/53) 的样

品 EC 含量低于美国葡萄酒工业规定的 15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的行业限量标准。可以看出新疆市售地产葡萄酒中 EC 的含量普遍低于其他国家或国际组织设定的限量标准,但仅有 30.2% (16/53) 的样品 EC 含量低于 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的“真正安全剂量”^[14],这表明新疆市售地产葡萄酒存在 EC 污染风险。同时国内其他研究者对不同地区葡萄酒中 EC 含量进行了调查:LIU 等^[15]调查河北省市售葡萄酒中 EC 平均含量为 14.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$;吴平谷等^[16]调查杭州市售葡萄酒中 EC 平均含量为 15.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$;刘红丽等^[17]调查河南省市售的葡萄酒中 EC 含量为 3.5 ~ 246.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$;何碧英等^[18]调查深圳市售葡萄酒中 EC 的含量为 11.2 ~ 65.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$,这表明我国葡萄酒普遍存在 EC 污染风险。但由于我国没有制定酒中 EC 的限量标准,不能依照相关法规判定此次检测的葡萄酒中 EC 含量的安全范围。希望国家尽快建立葡萄酒中 EC 的限量标准,以提高国内葡萄酒质量,设置合理的葡萄酒贸易技术壁垒,切实保护我国葡萄酒消费者的利益。

通过本次对新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量的检测分析,初步了解了新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量状况,为进一步采取有效措施控制新疆市售地产葡萄酒中 EC 含量提供依据,为我国建立葡萄酒中 EC 的限量标准提供数据支持。

参考文献

- [1] Nettleship A, Henshaw P S, Meyer H L. Induction of pulmonary tumors in mice with ethyl carbamate (urethane) [J]. Natl Cancer Inst, 1943(4):309-319.
- [2] Baan R, Straif K, Grosse Y, et al. Carcinogenicity of alcoholic beverages [J]. The Lancet Oncology, 2007, 8(4):292-293.
- [3] De Stefani E, Boffetta P, Deneo-Pellegrini H, et al. The effect of smoking and drinking in oral and pharyngeal cancers: a case-control study in Uruguay [J]. Cancer Letters, 2007, 246(1):282-289.
- [4] 陆健, 曹钰. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯的研究 [J]. 食品与发酵工业, 1996(3):79-82.
- [5] 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.

- [6] 杨大进, 李宁. 2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册 [M]. 北京: 中国质检出版社, 2013:301-304.
- [7] LIU S, Pritchard G G, Hardman M J, et al. Occurrence of arginine deiminase pathway enzymes in arginine catabolism by wine lactic acid bacteria [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(1):310-316.
- [8] LIU S Q, Pilone G J. A review: arginine metabolism in wine lactic acid bacteria and its practical significance [J]. Journal of Applied Microbiology, 1998, 84(3):315-327.
- [9] Azevedo Z, Couto J, Hogg T. Citrulline as the main precursor of ethyl carbamate in model fortified wines inoculated with *Lactobacillus hilgardii*: a marker of the levels in a spoiled fortified wine [J]. Letters in Applied Microbiology, 2002, 34(1):32-36.
- [10] ZHAO X R, DU G C, ZOU H J, et al. Progress in preventing the accumulation of ethyl carbamate in alcoholic beverages [J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 32(2):97-107.
- [11] Muller C J, Fugelsang K. 3a,6a-dimethylglycoluril, the product of the interaction of urea and diacetyl, as a source of post-bottling ethyl carbamate in wines [R]. Fresno: Viticulture and Enology Research Center, 1996.
- [12] 李华梁, 新红, 郭安鹊, 等. 葡萄酒苹果酸-乳酸菌精氨酸代谢研究概况 [J]. 微生物学报, 2006, 46(4):663-667.
- [13] 王照科, 王咏梅, 于清芹, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量的分析 [J]. 食品科学, 2008, 29(6):457-459.
- [14] Masqué M C, Soler M, Zaplana B, et al. Ethyl carbamate content in wines with malolactic fermentation induced at different points in the vinification process [J]. Annals of Microbiology, 2011, 61(1):199-206.
- [15] LIU Y P, DONG B, QIN Z S, et al. Ethyl carbamate levels in wine and spirits from markets in Hebei Province, China [J]. Food Additives and Contaminants, 2011, 4(1):1-5.
- [16] 吴平谷, 杨大进, 沈向红, 等. 2010 年杭州市售发酵性食品中氨基甲酸乙酯调查与分析 [J]. 中华预防医学杂志, 2011, 45(7):609-611.
- [17] 刘红丽, 张榕杰, 卢素格. 酒中氨基甲酸乙酯的测定分析 [J]. 中国卫生工程学, 2010, 9(4):299-300.
- [18] 何碧英, 李维克, 柳洁, 等. 深圳市售发酵食品中氨基甲酸乙酯污染状况的调查 [J]. 中国热带医学, 2010, 10(1):71-72.