



非酒精性發酵食品中胺基甲酸乙酯之測定

王慧雯 顏國欽*

國立中興大學食品科學系

摘 要

本研究目的在探討國內販售之醋類產品及非酒精性發酵食品及飲料中胺基甲酸乙酯(EC)之含量，以建立食品中EC含量之基本資料。

在樣品製備上，對非酒精性飲料樣品以二氯甲烷直接進行固相萃取後濃縮之；而其他發酵食品則先以丙酮萃取後，再以石油醚及固相萃取作進一步的處理。製備好之濃縮樣品，以毛細管氣相層析及火焰離子偵測器(GC-FID)進行EC之檢測。

此製備程序之回收率在非酒精性飲料部份，當添加40 ppb之EC時只有24.5%，但添加67~533 ppb之EC時為85.0~96.7%；而其他發酵食品，則在添加量40 ppb時為86.7%。在分析的樣品中，含有超過100 ppb EC之醋類樣品則僅於某些廠牌的米醋及調和醋；而非酒精性飲料除了發酵乳的二個產品含有超過10 ppb之EC外，大部份皆未檢測出EC的存在。至於其他發酵食品，以豆腐乳之EC含量較高，平均EC含量達82.8 ppb；味噌及蔭油亦檢出平均含量為15.9 ppb及19.1 ppb之EC。

關鍵詞：胺基甲酸乙酯，非酒精性發酵食品。

前 言

胺基甲酸乙酯(ethyl carbamate，簡稱EC)，又稱urethane，為一已知致癌物，為發酵過程之副產物，廣泛存在於各種發酵食品及酒類中^(1,2)。EC最早在1943年被發現對動物具有致癌作用⁽³⁾。在1970年初期，食品及酒類中相繼被發現含EC，尤其是酒精性飲料⁽⁴⁾。由於EC可能導致癌症之危害，因此近幾年來有關酒類中EC含量之問題受到相當重視。在1985年之前，各國對於酒類中EC含量並無任何規定，但由於加拿大的酒類曾被發現含高量EC，而由其健康保護局訂定了各種酒類之EC含量標準⁽⁵⁾。

除了酒類以外，酸酪乳、牛乳、乾酪、麵包、橄欖、醬油及柑橘汁亦被報告含EC^(4,6)。Canas等⁽⁷⁾研究不同發酵食品及飲料中EC之含

量，在所研究之非酒精性食品中以醬油所含之EC量最高。Hasegawa等⁽⁸⁾分析各種發酵食品中EC之含量，結果發現醬油及日本清酒含有相當高量EC。另外Hartman及Rosen⁽⁹⁾在研究以蛋白質為基質之調味醬料中EC之含量，亦發現傳統醬油含量達102.1 ppb。由這些研究可知除了酒類外，其他發酵食品中亦存在EC。Zimmerli等⁽¹⁰⁾亦對非酒精性食品之EC含量加以研究，並估計成年人每日對EC之攝取量為20 μ g/kg body weight。

國內傳統之各式發酵食品及發酵飲料種類相當多，但是其中可能存在的EC卻未引起廣泛的重視。有關國內食品中EC之含量多寡？如何形成？及可能降低含量的方法，皆欠缺基本資料。因此，實有必要建立國內食品中EC含量之基本資料。在前報⁽¹¹⁾中，曾探討國內市售酒精性飲料中之胺基甲酸乙酯含量。本研究

乃探討市售各式發酵食品及飲料中，EC含量及分佈情形，以建立國人飲食之基本衛生安全資料。

材料與方法

一、材料

(一)樣品

1. 醋類

共35種樣品包括9家廠牌，其中國產醋30種及2家廠牌進口醋5種。

2. 非酒精性飲料

- (1) 發酵乳類：共9種產品。
- (2) 茶類：共10種產品。
- (3) 果汁：共3種產品。

3. 大豆發酵食品

- (1) 醬油：共22種產品。
- (2) 豆腐乳：共7種產品。
- (3) 豆豉：共9種產品。

4. 醃菜類：共23種產品。

5. 醬類

- (1) 豆瓣醬：共12種產品。
- (2) 甜麵醬：共2種產品。
- (3) 味噌：共6種產品。

以上食品分別購自臺中市各超級市場或便利商店。

(二)化學試劑

1. Celite 545 (CP級)購自日本林純藥工業株式會社。

2. Alumina (active neutral, activity I級)、sodium sulfate (anhydrous, EP級)購自西德E. Merck公司。

3. Dichloromethane (LC級)、acetone (LC級)購自台灣皓峰企業股份有限公司。

4. Methanol (LC級)購自美國Mallinckrodt公司。

5. Petroleum ether (Purum級, b.p. 40~70°C)購自日本Fluka公司。

6. n-Butyl carbamate (EP級)購自日本東京化成工業株式會社。

7. Ethyl carbamate購自美國Sigma公司。

二、胺基甲酸乙酯含量之測定

(一)樣品製備及萃取

1. 醋類與非酒精性飲料⁽¹²⁾

取15 g樣品於250 ml燒杯中，加入1.5 µg (1 mg/ml)之n-butyl carbamate為內部標準，再加入15 g celite (經700°C，灰化16小時)，以扁藥勺將之混合均勻至棉絮狀，並將此混合物以小量慢慢裝入內含有10 g deactivated alumina (使用前，將alumina加10% (w/w)的去離子水以去活化，並劇烈搖動至無團塊存在)及上層有20 g sodium sulfate之固相管柱(21 mm i.d. × 350 mm)中；每裝入一部分之混合物便以taping rod將之壓緊。以100 ml二氯甲烷漂洗(rinsing)燒杯，將漂洗液注入管柱中，收集通過管柱之溶洗液(eluate)於梨形濃縮瓶(150 ml)中。溶洗使用Rotary vacuum evaporator (Buchi Rotavapor, Model RE-111)進行減壓濃縮至1~2 ml。將濃縮瓶中之樣品轉移至2 ml刻度管中，並以少量二氯甲烷漂洗濃縮瓶，合併漂洗液於刻度管中。再將刻度管中之樣品以氮氣吹送濃縮至0.1 ml，以便進行GC分析。

所有樣品的EC含量分析皆為三重覆。對於測定值高於100 ppb者，則再購一樣品進行分析。

2. 醬油類

取15 g醬油樣品至125 ml分液漏斗中，加入1.5 µg之n-butyl carbamate為內部標準，加入約二倍樣品體積的石油醚，搖動約60秒後，棄去石油醚層，重覆一次。將處理過之樣品與15 g celite充份混合，充填步驟同上述醋類與非酒精性飲料樣品。用30 ml二氯甲烷漂洗分液漏斗，並將之漏至固相淨化管柱中，重覆一次此步驟；再以40 ml二氯甲烷溶洗固相淨化管。收集析出液於梨形濃縮瓶中。溶洗液的濃縮、分析步驟同上述醋類與非酒精性飲料。

3. 其他發酵食品

(1) 前處理

豆腐乳、醃菜類及豆瓣醬等樣品以blender打碎均質後取20 g；豆豉以研鉢磨碎取20 g；而味噌、甜麵醬則將之攪拌均勻後取15 g。

(2) 製備及萃取

將上述樣品置入250 ml燒杯中，加入1.5 µg (1 mg/ml)之n-butyl carbamate為內部標準，

Journal of Food and Drug Analysis. 1998. 6(2)

並加入 100 ml 丙酮，以 260 rpm 速度均質 3 分鐘，再以 glass fiber filter paper (GA-100, 47 mm d., Advantec Toyo Ltd.) 過濾，然後以 50 ml 丙酮清洗濾紙殘留物，收集濾液。轉移濾液至 250 ml 之濃縮瓶中，加入 15 ml 去離子水，以減壓濃縮除去丙酮。將水層移至 125 ml 之分液漏斗中，加入 30 ml 的石油醚，搖動約 60 秒後，棄去石油醚層，再重覆一次。再將所得之水層與 20 g celite 充份混合，慢慢充填於上述之固相管柱中。用 100 ml 二氯甲烷溶洗此固相管。收集溶洗液於梨形濃縮瓶中，同樣將溶洗液行減壓濃縮，進行 GC 分析。

(二) 氣相層析條件

氣相色層分析儀機型為 Hitachi G-5000，裝設火燄離子偵測器 (F.I.D.) 及 30 m × 0.54 mm i.d., 1 μm 膜厚之 DB-WAX 毛細管層析管柱 (J & W Scientific, Inc.)。操作條件：偵測器與注入器溫度分別為 230 及 250 °C；管柱烘箱以 100 °C 為起始溫度，維持 4 分鐘後，以每分鐘 5 °C 速度上升至 150 °C，再維持 6 分鐘。分析完成後管柱烘箱以每分鐘 30 °C 速度上升至 200 °C，維持 15 分鐘以去除毛細管層析管柱中之雜物。攜帶氣體為氮氣 (100 kPa)；注入量為 1 μl。在此操作條件下，標準品尖峰出現先後次序分別為 EC 及 n-butyl carbamate。使用 Hitachi D-2000 Chromato-Integrator 記錄 EC 及 n-butyl carbamate 尖峰高度，以為定量依據。

(三) 標準曲線之製作⁽¹³⁾

1. Stock solution

(1) Ethyl carbamate：濃度為 1 mg/ml。利用 25 ml 定量瓶，以甲醇溶解 25 mg 之 EC 至定量，並混合均勻。

(2) n-Butyl carbamate：濃度為 1 mg/ml。利用 25 ml 定量瓶，以甲醇溶解 25 mg 之 n-butyl carbamate 至定量，並混合均勻。

2. Dilute stock solution

(1) Ethyl carbamate

A. 濃度為 100 μg/ml。吸取 2.5 ml stock solution (1 mg/ml) 於 25 ml 定量瓶中，以甲醇稀釋至定量，並混合均勻。

B. 濃度為 20 μg/ml。吸取 2.0 ml 之 dilute stock solution (100 μg/ml) 於 10 ml 定量瓶

中，以甲醇稀釋至定量，並混合均勻。

(2) n-Butyl carbamate：濃度為 150 μg/ml。取 1.5 ml stock solution (1 mg/ml) 於 10 ml 定量瓶中，以甲醇稀釋至定量，並混合均勻。

3. Working standard solution

以 n-butyl carbamate 為內部標準品，利用甲醇將 dilute stock solution 作適當的稀釋，配製 EC 濃度為 2, 4, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 μg/ml，各內含 15 μg n-butyl carbamate/ml 甲醇之溶液作為 working standard solution。

4. 標準曲線

取 1 μl 上述 working standards 進行 GC 分析。以 EC 之尖峰高度對 n-butyl carbamate 之尖峰高度的比率為縱軸，注入溶液所含 EC 濃度 (ng/μl) 為橫軸，作標準曲線。每一濃度行三重覆分析。

(四) 胺基甲酸乙酯之定量

將樣品經 GC 分析所得之 EC 之尖峰高度對 n-butyl carbamate (內部標準品) 之尖峰高度的比率代入標準曲線，求出注入溶液所含 EC 濃度值 X (ng/μl) 後，再換算成樣品中含量。

換算公式：

$$\frac{X \text{ (ng/}\mu\text{l)} \times 100 \text{ (}\mu\text{l)}}{\text{樣品重量(g) 或體積(ml)}} = \text{ppb 或 ng/ml}$$

(五) 回收試驗

依樣品製備方法，分別對醬油類、醋及其他發酵食品等，選取其中一個未檢出 EC 的樣品來進行之。將已知量的標準品及內部標準品添加至樣品中，經過二、(一)、所述之樣品製備步驟，測定其 EC 含量。每一添加量至少行三重覆試驗。

計算公式：

$$\text{回收率(\%)} = (\text{測定值/添加量}) \times 100\%$$

三、數據統計分析

本研究所得之結果以 Statistical Analysis System 進行數據分析。

Table 1. Ethyl carbamate levels found in commercial vinegar sampled

Sample	n ^a	Range, ppb	Mean ^b
Rice Vinegar			79.0
Domestic — A	2	n.d. ^c ~ 34.5	
B	4	107.5 ~ 250.5	
E	1	n.d.	
F	1	n.d.	
H	1	n.d.	
Imported — J	1	n.d.	
Blended Vinegar			31.5
Domestic — A	2	122.6 ~ 226.4	
B	3	n.d. ~ 45.9	
D	1	9.3	
E	2	n.d.	
F	2	n.d.	
G	1	n.d.	
Imported — J	2	n.d. ~ 5.8	
Alcohol Vinegar			n.d.
Domestic — B	1	n.d.	
C	1	n.d.	
D	1	n.d.	
F	1	n.d.	
I	3	n.d.	
Imported — K	1	28.1	
Fruit Vinegar			n.d.
Domestic — B	2	n.d.	
F	1	n.d.	
Imported — J	1	n.d.	

^a Number of samples tested.

^b In calculating the mean, a value of zero was used for those samples that contained no detectable ethyl carbamate.

^c Not detected.

結果與討論

一、回收試驗

(一) 醋類及非酒精性飲料

以未檢出 EC 之醋類樣品進行回收試驗。在添加濃度為 40 ppb 時，回收率只有 24.5%，但在添加 EC 濃度為 67 ppb 時，回收率便達 85.0%，愈高濃度的添加，回收率愈佳(94.7 ~ 96.7%)。

(二) 其他發酵食品

對於含有固形物的其他發酵食品，因為需檢測之樣品種類極多，無法針對每一種樣品進行回收試驗，故只選用未檢出 EC 的味噌產品來進行。在添加濃度為 40 ppb 之 EC 標準品時，回收率為 86.7%。此結果雖然不能代表所有含固形物之發酵食品的情況，但仍不失為一參考值。至於大豆發酵食品中為液態的醬油類樣品回收率在添加 EC 標準品濃度 50 及 200 ppb 時，分別為 78.6 及 87.1%

二、胺基甲酸乙酯含量之檢測

Journal of Food and Drug Analysis. 1998. 6(2)

Table 2. Comparison of ethyl carbamate level in vinegar found in the present study and reported by Canas et al. (1989)

Sample	Ethyl carbamate, (ppb)	
	This study	Canas et al. (1989)
Rice Vinegar		NA ^b
Domestic	n.d. ^a ~ 188.9	
Imported	n.d.	
Blended Vinegar		NA
Domestic	n.d. ~ 174.5	
Imported	n.d. ~ 5.8	
Alcohol Vinegar		4 ~ 26
Domestic	n.d.	
Imported	28.1	
Fruit Vinegar		n.d.
Domestic	n.d.	
Imported	n.d.	

^a Not detected.

^b Data are not available.

Table 3. Ethyl carbamate levels found in commercial non-alcoholic beverages sampled

Sample	n ^a	Range, ppb	Mean ^b
Fermented milk			7.0
Yoghurt	3	n.d. ^c ~ 53.2	
Calpis	1	10.2	
Sour beverage	5	n.d.	
Tea			1.4
Black tea	5	n.d. ~ 5.6	
Oolong	4	n.d. ~ 8.1	
Green tea	1	n.d.	
Juice			n.d.
Grape juice	2	n.d.	
Apple juice	1	n.d.	

^a Number of samples tested.

^b In calculating the mean, a value of zero was used for those samples that contained no detectable ethyl carbamate.

^c Not detected.

(一)標準曲線

利用 GC-FID 分析 EC 標準品所得之標準曲線，由 EC 尖峰高度對 n-butyl carbamate 之尖峰高度的比率對注射量所含 EC 之濃度 (ng/μl) 作圖，可得到良好之直線關係。其線性迴歸關係

式及相關係數分別為 $Y = 5.4727 \times 10^{-3} + 3.9935 \times 10^{-2}X$ 及 0.9999。

(二)醋類產品中胺基甲酸乙酯之含量

在本研究中將市售醋類產品依原料成分分

Table 4. Ethyl carbamate levels found in commercial soy sauces sampled

Type	Sample no.	EC level ^a , ppb	Mean
Soy sauce	1	28.7 ± 3.7	2.4
	2	n.d. ^b	
	3	n.d.	
	4	n.d.	
	5	n.d.	
	6	n.d.	
	7	n.d.	
	8	n.d.	
	9	n.d.	
	10	n.d.	
	11	n.d.	
	12	n.d.	
Inyu	13	n.d.	19.1
	14 ^c	72.0 ± 5.9	
	15	16.4 ± 0.2	
	16	n.d.	
	17	7.0 ± 0.2	
Viscorized soy sauce	18 ^c	49.2 ± 7.6	9.8
	19	n.d.	
	20	n.d.	
	21	n.d.	
	22	n.d.	

^a Means ± standard deviations of triplicate analyses.

^b Not detected.

^c Product was manufactured by the same factory.

Table 5. Ethyl carbamate levels found in sufu products

Sufu no.	EC level ^a , ppb
1	147.9 ± 16.9
2	132.4 ± 1.7
3	82.4 ± 2.7
4	51.9 ± 3.9
5	112.5 ± 28.1
6	52.4 ± 0.5
7	n.d.
Mean	82.8

^a Means ± standard deviations of triplicate analyses.

為米醋、調和醋、酒精醋及水果醋四類，其 EC 含量如表一所示。樣品中米醋有國內外 6 家廠牌共採樣 10 件，A 廠牌有 1 件檢出 34.5 ppb 的 EC；B 廠牌 4 件均檢出平均含量為 188.9 ppb 的 EC；其餘廠牌則均未檢出。調和醋有國內外 8 種廠牌共 13 件，A 廠牌 2 件均檢出 EC，平均含量為 174.5 ppb；B 廠牌 3 件，只有 1 件檢出 EC，其含量為 45.9 ppb；D 廠牌 1 件，檢出 9.3 ppb 的 EC；其餘則均未檢出 EC；國外調和醋產品 J 牌有 1 件檢出 EC，含量為 5.8 ppb。國內的酒精醋產品均未檢出 EC；而國外之 K 牌檢出 EC 含量為 28.1 ppb。水果醋則均未檢出 EC。由以上結果發現不同之醋類樣品其 EC 含量差異頗大，可能與各廠牌所用原料、處理方法及添加物比例有關。本研究結果與文獻報告

(7)之比較，由表二可發現二者在酒精醋及水果醋的結果相近。

(三)非酒精性飲料中胺基甲酸乙酯之含量

表三為非酒精性飲料產品，包括發酵乳、茶、果汁共23種之EC檢出情形。將發酵乳分為優酪乳、可爾必思、乳酸飲料等類。其中，一種以低脂肪鮮乳為原料的優酪乳產品檢出53.2 ppb的EC；可爾必思產品則檢出10.2 ppb的EC，而乳酸飲料皆未檢出EC的存在。一般文獻對優酪乳之EC含量調查皆在10 ppb以下(4,6,7,8,10,11,14,15)，與本研究結果大致相符。然

Table 6. Ethyl carbamate levels found in fermented black soybean

Fermented black soybean no.	EC level ^a , ppb
1	n.d.
2	n.d.
3	n.d.
4	n.d.
5	n.d.
6	n.d.
7	n.d.
8	44.4 ± 2.7
9	n.d.
Mean	4.9

^a Means ± standard deviations of triplicate analyses.

Table 7. Ethyl carbamate levels found in commercial fermented vegetable foods sampled

Product	n ^a	EC level ^b , ppb
Jianq-tsay	10	n.d.
Shuh-tzyy	3	n.d.
Kimchi	2	n.d.
Tong cabbage	1	n.d.
Pickle mustards	1	n.d.
Pickled yellow radish	1	n.d.
Poh-tsay	1	8.3 ± 1.6
Pickled mustard stem	1	n.d.
Sour pickle ^c	3	n.d.

^a Number of samples tested.

^b Means ± standard deviations of triplicate analyses.

^c Made in Japan.

而，對於檢出高EC含量的優酪乳，因其化學組成受原料混合物之成分及發酵過程之物質變化所支配，故其原因有待探討。

另外，茶類飲料則在全發酵之紅茶產品中檢出一件含有5.6 ppb的EC；半發酵之烏龍茶產品中，檢出一件含有8.1 ppb的EC；不發酵之綠茶產品則未檢出EC。非發酵的葡萄果汁及蘋果果汁皆未檢出EC。茶及蘋果汁在Canas等(7)報告中亦未檢出EC，與本研究中對綠茶及果汁之結果一致，顯示此等產品在加工過程不會有EC的生成。

(四)大豆發酵食品中胺基甲酸乙酯之含量

1. 醬油

本研究選取22種市售醬油類樣品其EC之檢出情形如表四。其中12種醬油樣品僅樣品no.1檢出EC，而此樣品是與日本技術合作所生產的醬油。與諸多文獻比較：在Matsudo等(16)所分析的20種日本醬油中，有2種高達29.9及35.2 ppb；Canas等(7)分析美、中、日及菲律賓之12種醬油樣品中EC含量亦發現以日本醬油的EC量最高(7~84ppb)。Hasegawa等(8)在其研究中指出非酒精性發酵食品中以醬油含的EC量最高，其所檢測的10個醬油樣品中，有6個EC含量大於20 ppb。意謂著EC的存在與產品之生產技術有關。另外，在Sen等(14)對多國醬油之EC含量檢測的報告中，一件產自臺灣的醬油其EC含量為0.6 µg/kg，此結果可與本研究大部分醬油樣品皆未檢出EC的結果相印

Table 8. Ethy carbamate levels found in commercial paste foods sampled

Products (n) ^a	Sample no.	EC level ^b , ppb	Mean
Soy paste (12)		n.d. ^c	n.d.
Sweet flour paste (2)		n.d.	n.d.
Miso (6)			15.9
	1	28.7 ± 1.9	
	2	n.d.	
	3	n.d.	
	4	13.9 ± 2.3	
	5	52.9 ± 5.0	
	6 ^d	n.d.	

^a Numbers in parentheses are number of samples tested.

^b Means ± standard deviations of triplicate analyses.

^c Not detected.

^d Made in Japan.

證。

本研究所檢測的其他樣品 (no.13 ~ no.22) 包括蔘油及膏油，EC檢出範圍為 n.d. ~ 72.0 ppb，其中 no.14 及 no.18 為同一製造廠商的產品，是 EC 檢出量最高者。另外，蔘油產品的平均 EC 含量達 19.1 ppb，較醬油及膏油二者高出二至十倍，因此推論除了各廠商的產品製造過程外，製造原料亦是影響此類產品中 EC 含量的因素。

2. 豆腐乳

豆腐乳是以豆腐為原料的黴菌發酵產品，因其類似乾酪而有中國乾酪 (Chinese cheese) 之稱。豆腐乳有許多不同種類，其製法亦有差別，主要製程為黃豆磨細，製成普通豆腐，繼而使發酵，經加鹽、佐料而成著味之豆腐乳⁽¹⁷⁾。

本研究選取市售七種不同廠牌之豆腐乳，分析其 EC 含量，結果如表五所示。只有一種廠牌的豆腐乳未檢出 EC，其餘之 EC 含量介於 51.9 ~ 147.9 ppb 之間，平均值高達 82.8 ppb，是非酒精性發酵食品中 EC 含量最高者。將豆腐乳 EC 含量與 Canas 等⁽⁷⁾及 Dennis 等⁽⁶⁾報告的乾酪 EC 含量均在 6 ppb 以下的結果相比較，則豆腐乳含如此高量之 EC 是值得注意的問題。

至於豆腐乳含如此高量的 EC，推測可能係由於製造過程中所接入之黴菌如 *Actinomucor elegans* 等含有高活性的蛋白質分解酵素能將蛋白質分解成游離胺基酸，而胺基酸可再經由微生物的代謝作用轉換成尿素或其它的 carbamyl

compounds，而成為 EC 的先驅物質。

3. 豆豉

豆豉係以黑豆或黃豆為原料之麴菌發酵產品，製麴方法與醬油釀造相似⁽¹⁷⁾。表六為 9 種市售不同廠牌之豆豉中 EC 之含量，只有一種含 44.4 ppb 的 EC，其餘皆未檢出。對於同屬大豆發酵食品的天貝 (tempe)，Nout 等⁽¹⁸⁾報告其 EC 含量亦極微，在 11 ppb 以下。因此推論豆豉中 EC 的形成，主要與製造方法有關。

(五) 醃菜類食品中胺基甲酸乙酯之含量

醃菜類產品主要是將蔬菜等經食鹽處理、破壞組織細胞後，利用微生物及酵素作用或再加以調味而成的發酵食品，其種類不一，因處理方式不同，其中成分變化與微生物作用型式亦頗為複雜。表七為市售各廠牌蔬菜醃製物的 EC 含量檢出情形，其中只有朴菜檢出 8.3 ppb 的 EC。因此，醃菜類產品之 EC 生成情形並不嚴重，至於朴菜中 EC 形成的原因則需要進一步的研究。

(六) 醬類食品中胺基甲酸乙酯之含量

醬的種類非常多，大體而言，所用原料以含蛋白質及澱粉質材料為主，製法與醬油類似，只是其全部可供作食用不必經過壓榨。本研究選取較具代表性的豆瓣醬、甜麵醬及味噌等 20 種樣品來探討 EC 於醬類食品中的分佈情

Journal of Food and Drug Analysis. 1998. 6(2)

形。

由表八結果可知所選取的12種廠牌豆瓣醬及2種廠牌的甜麵醬均未檢出EC存在，而在6種味噌產品中(包括一種日製味噌)，有3種檢出13.9~52.9 ppb不等的EC，平均含量為15.9 ppb，是非酒精性發酵食品中僅次於豆腐乳與蔭油的產品。

味噌在發酵熟成過程中有麴菌、酵母、細菌等的參與，風味物質變化甚為複雜。其香味是經由糖化作用、酒精發酵、酸發酵及蛋白分解作用而於後熟期間，甜酸鮮鹹四味調和而生成⁽¹⁷⁾。Hasegawa等⁽⁸⁾檢測14種味噌樣品，EC含量皆小於5 ppb，與本研究分析之日製味噌結果一致。另外，Diachenko等⁽²⁾整理的數據中，指出味噌產品的EC平均含量為3 ppb，與本研究之差異頗大，可能原因是味噌製造原料組成相異，製造方法不同所致。

結 論

一、本研究使用毛細管氣相層析及火焰離子偵測器來檢測發酵食品及飲料中EC之含量，回收率在EC添加量為40~533 ppb時為78.6~96.7%；其值視EC濃度、樣品類型及所使用的方法而定。

二、醋類及非酒精性飲料的EC檢出率分別為27% (9/23)及18% (4/22)。其中含超過100 ppb EC之醋類樣品則限於某些廠牌的米醋及調和醋；而大部分非酒精性飲料之EC含量皆低於10 ppb。

三、其他發酵食品之EC檢出率為20% (16/81)。其中豆腐乳檢出率及平均EC含量最高，分別為86% (6/7)及82.8 ppb；味噌次之，分別為50% (3/6)及15.9 ppb。

誌 謝

本研究承行政院衛生署經費補助(DOH83-TD-077)，特致謝忱。

參考文獻

1. Battaglia, R., Conacher, H. B. S. and Page, B. D. 1990. Ethyl carbamate (urethane) in alcoholic beverages and foods: A review. *Food Add. Contam.* 7: 477-496.

2. Diachenko, G. W., Canas, B. J., Joe, F. L. and DiNovi, M. 1992. Ethyl carbamate in alcoholic beverages and fermented foods. Ch.34. In "ACS Symposium Series No. 484. Food Safety Assessment". pp. 419-428. Finley, J. W., Robinson, S. F. and Armstrong, D. J. ed. the American Chemical Society Press. Washington. U. S. A.
3. Mirvish, S. S. 1968. The carcinogenic action and metabolism of urethan and N-hydroxyurethan. *Adv. Cancer Res.* 11: 1-42.
4. Ough, C. S. 1976. Ethylcarbamate in fermented beverages and foods. I. Naturally occurring ethylcarbamate. *J. Agric. Food Chem.* 24: 323-328.
5. Conacher, H. B. S. and Page, B. D. 1986. Ethyl carbamate in alcoholic beverages: A Canadian case history. In "Proceedings of Euro Food Tox II, Interdisciplinary Conference on Natural Toxicants in Food". pp. 237-242. Institute of Toxicology, University of Zurich, Switzerland.
6. Dennis, M.J., Howarth, N., Key, P. E., Pointer, M. and Massey, R. C. 1989. Investigation of ethyl carbamate levels in some fermented foods and alcoholic beverages. *Food Add. Contam.* 6: 383-389.
7. Canas, B. J., Havery, D. C., Robinson, L. R., Sullivan, M. P., Joe, F. L. Jr. and Diachenko, G. W. 1989. Ethyl carbamate levels in selected fermented foods and beverages. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 72: 873-876.
8. Hasegawa, Y., Nakamura, Y., Tonogai, Y., Terasawa, S., Ito, Y. and Uchiyama, M. 1990. Determination of ethyl carbamate in various fermented foods by selected ion monitoring. *J. Food Protec.* 53: 1058-1061.
9. Hartman, T. G. and Rosen, R. T. 1989. Determination of ethyl carbamate in commercial protein based condiment sauces by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Food Safety.* 9: 173-182.
10. Zimmerli, B., Baumann, U., Neli, P. and Battaglia, R. 1986. Occurrence and formation of ethyl carbamate (urethane) in fermented foods, some preliminary results. In "Proceed-

Journal of Food and Drug Analysis. 1998. 6(2)

- ings of Euro Food Tox II, Interdisciplinary Conference on Natural Toxicants in Food". pp. 243-248. Institute of Toxicology, University of Zurich, Switzerland.
11. Wang, S. H. W., Chang, S. F. and Yen, G. C. 1997. Determination of ethyl carbamate in alcoholic beverages retailed in Taiwan. *J. Chinese Agric. Chem. Soc.* 35: 40-51.
 12. Canas, B. J., Havery, D. C. and Joe, F. L. Jr. 1988. Rapid gas chromatographic method for determining ethyl carbamate in alcoholic beverages with thermal energy analyzer detection. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 71: 509-511.
 13. Pierce, W. M. Jr., Clark, A. O. and Hurst, H. E. 1988. Determination of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 71: 781-784.
 14. Sen, N. P., Seaman, S. W., Boyle, M. and Weber, D. 1993. Methyl carbamate and ethyl carbamate in alcoholic beverages and other fermented foods. *Food Chem.* 48: 359-366.
 15. Vahl, M. 1993. A survey of ethyl carbamate in beverages, bread and acidified milks sold in Denmark. *Food Add. Contam.* 10: 585-592.
 16. Matsudo, T., Aoki, T., Abe, K., Fukuta, N., Higuchi, T., Sasaki, M. and Uchida, K. 1993. Determination of ethyl carbamate in soy sauce and its possible precursor. *J. Agric. Food Chem.* 41: 352-356.
 17. Shiuh, K. C. 1990. Fermented food. In "Food Industry". 1st ed. Part 3, p. 364,366. Published by Shyu-shih Foundation, Taipei.
 18. Nout, M. J. R., Ruikes, M. M. W. and Bouwmeester, H. M. 1993. Effect of processing conditions on the formation of biogenic amines and ethyl carbamate in soybean tempe. *J. Food Safety* 13: 293-303.

Determination of Ethyl Carbamate in Non-Alcoholic Fermented Foods Marketed in Taiwan

SANSAN H. W. WANG AND GOW-CHIN YEN*

Department of Food Science, National Chung Hsing University, 250 Kuokuang Road, Taichung, Taiwan, ROC

ABSTRACT

The objectives of this study were to determine the content of ethyl carbamate (EC) in commercial vinegar and non-alcoholic fermented foods and beverages which retailed in domestic markets.

Non-alcoholic beverages were extracted with methylene chloride using solid phase extraction, then concentrated. Other fermented foods were first pre-extracted with acetone, and then treated with petroleum ether and solid phase extraction. The content of EC in the extracts of the samples was detected by a capillary gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID).

The recovery of EC in the non-alcoholic beverages spiked with 40 ppb of EC was 24.5%, however, the recovery ranged from 85.0 to 96.7% when spiked with 67 to 533 ppb of EC. The recovery of EC in other fermented foods was 86.7% when spiked with 40 ppb of EC.

The content of EC was higher than 100 ppb in some samples of rice vinegar and blended vinegar. Most of non-alcoholic beverages do not contain EC, except two fermented milk products of which the EC were higher than 10 ppb. In other fermented foods, the highest EC content was observed in sufu (mean 82.8 ppb), whereas the contents of EC in miso and inyu were 15.9 and 19.1 ppb, respectively.

Key words: ethyl carbamate, non-alcoholic fermented foods.