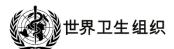
CODEX ALIMENTARIUS

国际食品标准





E-mail: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

减少精炼油和用精炼油制成的食品中的氯丙二醇酯(3-MCPDE) 和缩水甘油酯(GE)操作规范

CXC 79-2019

2019年通过。

简介

1. 食用油(包括植物油和鱼油)的原料来自多种商品,包括果实、种子、坚果和鱼。精炼食用油(在约 200°C 或更高的温度下)可产生氯丙二醇(3-MCPD)、氯丙二醇酯(3-MCPDE)和缩水甘油酯(GE)。

- 2. 食用精炼油和各种含精炼油的食品(例如婴儿配方奶、膳食补充剂、炸土豆制品和精美烘焙制品)的消费者可能会接触到 3-MCPDE 和 GE。
- 3. 毒理学研究表明, 3-MCPDE 和 3-MCPD 对肾脏和男性生殖器官有影响, 为非遗传毒性致癌物。GE 和缩水甘油是遗传毒性致癌物。¹
- 4. 粮农组织/世卫组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)第83次会议评估了3-MCPD、3-MCPDE、GE和缩水甘油,建议努力减少婴儿配方奶中的3-MCPDE和3-MCPD,并继续采取措施减少脂肪和油中的GE和缩水甘油,尤其是在婴儿配方奶中使用时。
- 5. 不同类型的未精炼油在脱臭(精炼过程的一部分)过程中形成 3-MCPDE 和 GE 的能力不同。
- 6. 精炼过程中的加工条件对所有油类的 3-MCPDE 和 GE 的形成都有重要影响。在大多数未精炼的油中, 3-MCPDE 或 GE 的含量在可检测水平以下。
- 7. 对于植物油,影响在精炼过程中形成 3-MCPDE 和 GE 能力的因素包括气候、土壤和来源植物或树木的生长条件及其基因型和收获方法。这些因素都会影响 3-MCPDE 和 GE 的前体(例如,酰基甘油、含氯化合物)的含量。
- 8. 3-MCPDE 主要由含氯化合物与酰基甘油(如三酰基甘油(TAG)、二酰基甘油(DAG)和单酰基甘油(MAG))之间的反应形成。GE 主要由 DAG 或 MAG 形成。
- 9. 一些氯化物是 3-MCPDE 形成的前体。产油植物或树木在植物或树木生长过程中从土壤(包括化肥和农药)和水中吸收氯离子(以氯化物的形式存在),这些氯离子转化为活性氯化物,导致在炼油过程中形成 3-MCPDE。
- 10. 用来炼油的果实和种子含有脂肪酶;脂肪酶活性随着果实成熟而增加,而种子中的脂肪酶活性保持稳定。脂肪酶与成熟果实的油相互作用,将 TAG 快速降解为游离脂肪酸(FFA)、DAG 和 MAG,而脂肪酶在适当储存的种子中的作用可以忽略不计。
- 11. GE 的形成在大约 200°C 时开始。GE 的形成随着温度的升高呈指数增加。当 DAG 超过总脂质的 3-4%时,GE 形成的可能性就会增加。3-MCPDE 的形成发生在低至 160-200°C 的温度下,并且形成不会随着温度升高而增加。
- 12. 由于 3-MCPDE 和 GE 的形成机制不同,需要采取不同的缓解策略来控制其形成。由于形成机制不同,具体油样中 3-MCPDE 与 GE 的相对含量一般不存在相互关系。
- 13. GE 通常比 3-MCPDE 更容易减少,因为 GE 的形成与升高的温度直接相关(在约 200°C 开始形成,在温度超过 230°C 时变得更加明显)。GE 主要由 DAG 形成,不需要氯化物的存在。油可以在低于 230°C 的温度下除臭,以避免形成大量 GE。但是,将除臭温度降低到会导致 3-MCPDE 形成的阈值(160-200°C)以下不切实际,因为这会影响油的质量和安全性。
- 14. 虽然 3-MCPDE 和 GE 主要在除臭过程中产生,但缓解措施可以应用于整个食用油生产链,从植物油的农业实践(例如,果实和种子的种植、收获、运输和储存)到油研磨和精炼(例如,原油生产和处理、脱胶/漂白和除臭),以及精炼后的措施(例如,额外的漂白和除臭以及使用活性漂白土)。如果可能,最好在加工早期阶段去除前体,以尽量减少 3-MCPDE 和 GE 的形成。
- 15. 减少 3-MCPDE 和 GE 的方法有很多种,适用的方法会根据不同的条件(包括油源、精炼过程和使用的设备类型)而有所不同。此外,可能需要结合多种方法来减少油中的 3-MCPDE 和 GE。制造商应该选择和应用适合

¹ 3-MCPDE 和 GE 食用后,在体内分别分解为 3-MCPD 和缩水甘油。

自己的流程和产品的技术。

16. 在减少 3-MCPDE 和 GE 的同时,还必须考虑对精炼油和油基产品质量的整体影响,包括产品特性(如气味和味道)、FFA 概况、稳定性属性、营养素水平和污染物(如杀虫剂和霉菌毒素)去除。此外,应考虑推荐的缓解措施对环境的影响。

17. 虽然大部分关于减少精炼油中 3-MCPDE和 GE 的工作都集中在棕榈油上,但一些关于减少棕榈油中 3-MCPDE和 GE 的信息和经验可能适用于减少其他精炼油中的 3-MCPDE和 GE。因此,在可获得数据的情况下,本文件指明了缓解方法何时是专门针对棕榈油,何时可能更广泛地适用于其他精炼油(包括鱼油)。

范围

- 18. 本操作规范旨在为国家和地方主管部门、生产者、制造商和其他相关实体提供指导,预防和减少 3-MCPDE 和 GE 在精炼油和用精炼油制成的食品中的形成。本指南涵盖了减少 3-MCPDE 和 GE 形成的三种策略(具备相 关信息的情况下):
 - (i) 良好农业规范,
 - (ii) 良好生产规范,以及
 - (iii) 用于食品的精炼油的选择和使用。

基于良好农业规范(GAP)和良好生产规范(GMP)提出的建议做法

- 19. 生产食用植物油包括几个主要步骤:种植、收获、运输和储存果实和种子,以供进一步加工;棕榈油采用碾磨方法,果实消毒后提取原油;油籽采用压榨方法,油籽清洗、研磨和气蒸后提取原油;然后精炼原油。
- 20. 生产食用鱼油包括几个主要步骤:收获、气蒸、脱水/去湿(包括榨液、油水分离,以及水洗油(可选))和 精炼原油。
- 21. 精炼食用油包括两种主要类型:化学或物理精炼。化学精炼包括脱胶(去除磷脂);中和(添加氢氧化物溶液,以通过脂肪酸盐形成去除 FFA);漂白(使用粘土)以减少颜色并去除剩余的脂肪酸盐和树胶、微量金属和降解产物;以及除臭(即在 1.5-6.0 毫巴的低压和 180-270℃ 的高温下进行的蒸汽蒸馏过程)以去除 FFA、颜色和挥发性化合物,包括某些污染物。物理精炼包括脱胶、漂白和除臭(在比化学精炼更高的温度下),因为物理精炼没有中和步骤。虽然有几个因素会影响对物理精炼方法的选择,但物理精炼通常用于磷脂含量低的油。

植物油的农业实践

- 22. 种植新树时,农场经营者应考虑选择含油果实中脂肪酶活性低的油棕植物品种(如有),因为低脂肪酶活性是减少 FFA 和酰基甘油前体形成的因素之一。
- 23. 种植油料植物或树木时,农场经营者应尽量减少使用含氯化合物过多的化肥、杀虫剂和水等物质,以减少果实和种子对氯的吸收。不含氯化硫酸盐的肥料可用作含氯肥料的替代品。
- 24. 农场经营者应在油棕果处于最佳成熟期时收获,尽量减少对果实的处理,以减少瘀伤,防止形成 FFA, 并避免 使用损坏或过熟的果实,因为损坏或过熟的果实可能与较高的 3-MCPDE 和 GE 形成相关。
- 25. 农场经营者应尽快将油棕果运至炼油厂。

炼油和精炼

原油生产和处理

- 26. 加工商应考虑在凉爽的温度(例如 < 25℃)和干燥条件(最佳含水量 < 7%)下储存用于研磨的油料种子,以帮助确保脂肪酶处于低水平。
- 27. 在炼油厂收到油棕果后,加工商应立即(最好在收获后 2 天内)在 140°C 或以下的温度下对果实进行消毒,以 灭活脂肪酶(温度因消毒方法而异)。(果实可在灭菌前清洗,以去除氯前体。)对于油籽,加工商应清洁、 研磨和加热,以灭活脂肪酶。

- 28. 加工商应考虑用不含氯的水洗涤植物原油,以去除含氯化合物。
- 29. 加工商应避免使用从溶剂或附加提取物中回收的残留植物油,因为这种油往往含有较高水平的前体(例如 DAG、含氯化合物)。
- 30. 加工商应分批评估植物原油或鱼油(例如,DAG、FFA、含氯化合物)中的前体,以根据正在加工的植物油或 鱼油的类型和加工条件调整精炼参数,并制定适当的缓解策略。
- 31. 优先精炼前体浓度低的植物原油或鱼油可生产出 3-MCPDE 和 GE 含量较低的成品油。

脱胶

- 32. 加工商应使用较温和且酸性较低的条件(例如,用低浓度的磷酸、柠檬酸或其他酸脱胶或水脱胶),以减少植物油或鱼油中的 3-MCPDE。所需酸的浓度取决于植物原油或鱼油的质量。应注意去除足够浓度的磷脂和酸,以确保质量。
- 33. 降低脱胶温度可能有助于减少植物油中 3-MCPDE 前体的形成;然而,脱胶温度取决于多种因素,包括植物油的类型。

中和

34. 使用化学精炼(即中和)作为物理精炼的替代方法可帮助去除前体(例如,氯化物),并减少 FFA,这可能降低植物油或鱼油的除臭温度。然而,化学精炼会导致过多的油损失(尤其是棕榈油,因为 FFA 含量较高),并且可能比物理精炼对环境产生更大的影响。

漂白

- 36. 使用更多的 pH 值中性粘土会降低酸度和在棕榈油、一些种子油和鱼油中形成 3-MCPDE 的可能性。

除臭

- 37. 加工商应考虑在降低的温度下对植物油和鱼油进行除臭,以减少 GE 的形成。例如,专家建议对植物油在 190-230°C 下进行除臭,对鱼油在低于 190°C 的温度下除臭。温度将根据油的停留时间而变化。加工商可以确定其流程的最佳条件。
- 38. 作为传统除臭的替代方案,加工商可以对植物油和鱼油进行双重除臭(两阶段除臭),以减少油中的热负荷, 并减少 GE 的形成,同时 3-MCPDE 亦有较小幅度的减少。这包括在较高温度下较短的除臭时间和在较低温度 下较长的除臭时间。需要考虑温度、真空压力和时间等参数以及设备设计和能力的差异。此外,可能需要额外 的后处理来降低 GE 水平。
- 39. 由于蒸汽量和吹脱率增加,用更强的真空有助于挥发性化合物的蒸发,帮助降低除臭温度和减少植物油和鱼油中的 GE(在较低程度上亦减少 3-MCPDE)的形成。
- 40. 短程蒸馏²(代替除臭)已证明可减少热负荷和鱼油中酯的形成,与传统除臭相比,有助于降低 3-MCPDE 和 GE 的含量。然而,需要使用温和除臭的附加后处理来解决感官问题。

精炼后处理

- 41. 以下建议做法可用于降低精炼油中 3-MCPDE 和 GE 的含量。这些做法可能最适合 3-MCPDE 和 GE 含量高于 预期用途理想水平的油。
- 42. 初步漂白和除臭后的进一步漂白和除臭已证明可降低精炼棕榈油中的 GE 含量。(第二次除臭应在低于第一次

² 短程蒸馏能够在相对较低的温度下温和地去除挥发性化合物。这是通过减压来实现的,其中要分离的化合物的沸点降低,并且由于蒸发器与冷凝器表面之间的距离较短而提高了效率。

除臭的温度下进行。)

- 43. 已证明在精炼后使用活性漂白土可减少精炼植物油中的 GE。
- 44. 对经过漂白和除臭的植物油使用短程蒸馏(压力: < 1 毫巴, 温度: 120-270℃)可降低酰基甘油成分以及 3-MCPDE 和 GE 的含量。

45. 用脂肪酸和阳离子反离子(例如碱金属)以及一种或多种碱基处理精炼 MCT(中链三酰基甘油)油,将 3-MCPDE 转化为 MAG、DAG 和 TAG,将 GE 转化为 DAG。

用于食品的精炼油的选择和使用

油选择

46. 选择 3-MCPDE 和 GE 含量低的精炼植物油和鱼油(例如,通过自然发生或应用缓解措施)会导致含有这些油的成品中 3-MCPDE 和 GE 含量较低。例如,已经观察到婴儿配方奶中 3-MCPDE 和 GE 的含量存在差异,这可能是由于使用了 3-MCPDE 和 GE 含量不同的油;因此,选择 3-MCPDE 和 GE 含量低的油会导致婴儿配方奶中的 3-MCPDE 和 GE 含量较低。但是,制造商可能还必须考虑质量或成分因素。例如,对于婴儿配方奶,制造商在选择精炼油时需要确保这些产品符合成分标准,例如国家标准或《婴儿配方奶和特殊医学用途婴儿配方奶标准》(CXS 72-1981)中的规定。

修改加工方法

- 47. 减少成品中使用的精炼植物油和鱼油的数量可能是降低成品中 3-MCPDE 和 GE 含量的替代方法。然而,这可能会影响成品的感官或营养质量。
- 48. 在煎炸过程中使用精炼植物油本身不会导致额外的 3-MCPDE 和 GE 的形成,煎炸过程中额外的 3-MCPDE 的形成可能是由油炸食物的类型(例如,肉和鱼产品)引起的。

附件

减少 3-MCPDE 和 GE 的可能缓解措施

缓解措施未按优先顺序列出 建议测试缓解措施,以确定最适合您自身产品的措施

生产阶段

缓解措施

值物油的农业实践

- 选择脂肪酶活性低的油棕植物品种(如有)。
- 在油料植物/树木种植过程中,尽量减少使用含有过量含氯化 合物的化肥、杀虫剂和灌溉水等物质。
- 在油棕果处于最佳成熟期时收获。尽量减少对果实的处理。避免使用损坏或过熟的果实。
- 应尽快将油棕果运至炼油厂。

原油生产和处理

- 在凉爽的温度和干燥的条件下储存油籽。
- 在等于或低于 140°C 的温度下对油棕果进行消毒。清洁、干燥和加热油籽,以灭活脂肪酶。
- 用不含氯的水清洗植物原油。
- 避免使用从溶剂或提取物中回收的残留植物油。
- 分批评估植物原油或鱼油中的前体(例如,DAG、FFA和氯化物),以调整精炼参数。
- 最好优先提炼低浓度前体的植物原油或鱼油。

脱胶

- 对植物油或鱼油使用较温和且酸性较低的条件(例如,用低浓度的酸或水脱胶)。
- 降低植物油的脱胶温度。

中和

• 使用化学精炼(即中和)替代植物油或鱼油的物理精炼。

漂白

- 在植物油和鱼油中使用更多的漂白粘土。
- 使用更多的 pH 值中性粘土,降低棕榈油、一些种子油和鱼油的酸性。

炼油和精炼

减少 3-MCPDE 和 GE 的可能缓解措施

缓解措施未按优先次序列出 建议测试缓解措施,以确定最适合您自身产品的措施

生产阶段

缓解措施

炼油和精炼

除臭

- 在低温下对植物油或鱼油进行除臭。温度将根据油的停留时间而变化。
- 对植物油和鱼油进行双重除臭(两阶段除臭),作为传统除臭的替代方案。
- 用更强的真空协助挥发性化合物的蒸发,帮助降低植物油和鱼油的除臭温度。
- 使用短程蒸馏(代替除臭)降低鱼油中的热负荷。

精炼后处理

- 在对精炼棕榈油进行初步漂白和除臭后,进行进一步漂白和除臭。
- 在精炼植物油中使用活性漂白粘土。
- 对经过漂白和除臭的植物油使用短程蒸馏。
- 用脂肪酸和阳离子反离子(例如碱金属)以及一种或多种碱基 处理精炼 MCT(中链三酰基甘油)油,将 3-MCPDE 转化为 MAG、DAG 和 TAG,将 GE 转化为 DAG。

精炼油的选择和使 H

油选择

• 选择 3-MCPD 和 GE 含量较低的精炼植物油或鱼油。

修改加工方法

• 减少成品中精炼植物油或鱼油的用量。