
在生产酸性水解植物蛋白及含酸性水解植物蛋白的产品过程中 降低3-氯-1,2-丙二醇（3-MCPD）含量的操作规范

CXC 64-2008

引言

1. 3-氯-1,2-丙二醇（3-MONOCHLOROPROPANE-1,2-DIOL，简称3-MCPD）是一系列名为氯丙醇化合物中的一种。这些化合物是在某些食品和配料的加工和制造过程中形成的污染物，最初于二十世纪八十年代被发现存在于酸性水解植物蛋白（HVP）中。二十世纪九十年代的后续研究显示，这些化合物存在于以酸性水解植物蛋白为配料生产的酱油中。
2. 酸性水解植物蛋白是通过用盐酸对各种蛋白质植物和动物材料进行水解而产生的。它们被广泛用作增味剂，并作为加工咸味食品和预制餐食的配料。食品中的典型含量约为0.1到20%。
3. 酸性水解植物蛋白中出现的氯丙醇是在制造工序的盐酸介导水解步骤中形成的。在这个水解阶段，酸也与原料中的残留脂类和磷脂发生反应，形成氯丙醇。根据行业经验，无法通过使用脱脂蛋白源来避免氯丙醇的形成。
4. 除了在制造用作配料的酸性水解植物蛋白期间形成氯丙醇外，在酱油制造工序本身以盐酸处理豆粕的情况下，酱油和相关调味品中也可能形成氯丙醇。与酸性水解植物蛋白一样，形成方式也涉及残余脂类和磷脂的酸性水解。
5. 在制造酱油的过程中可能用到一系列的技术。一般来说，完全通过发酵生产的产品不含氯丙醇，即使有，也只是微量。只有那些利用酸性水解植物蛋白作为配料生产

出来的产品才可能含有氯丙醇。在制造过程中经过酸处理的酱油及相关产品也可能含有氯丙醇。

6. 一般来说, 含有酸性水解植物蛋白的食品中存在最广泛的一种氯丙醇是3-MCPD。它以 (*R*) 和 (*S*) 异构体的外消旋混合物形式存在于蛋白质水解物中。其他可能出现的氯丙醇 (尽管通常量较少) 是2-氯-1,3-丙二醇 (2-MCPD)、1,3-二氯-2-丙醇 (1,3-DCP) 和2,3-二氯-1-丙醇 (2,3-DCP)。
7. 由于氯丙醇的毒理学特性, 其在食品中的存在令人担忧。粮农组织/世卫组织食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 于2001年6月审议了3-MCPD和1,3-DCP, 并将3-MCPD的每日最大耐受摄入量 (PMTDI) 暂定为每天每公斤体重2微克。该委员会于2006年6月重新评估了氯丙醇, 决定保留先前确定的PMTDI。在评价3-MCPD时, 委员会评论说, 降低用酸性水解植物蛋白制造的酱油和相关产品中的3-MCPD浓度, 可以大大减少这些调味品的消费者摄入这种污染物。
8. 不同地区的市场可能需要不同感官品质的产品, 以适应特定地区人的口味。本文件稍后概述的单个方法及综合方法旨在尽量减少3-MCPD含量, 但对最终产品感官品质却有不同的影响, 因此, 制造商在选择尽量减少3-MCPD形成的策略时, 应考虑到这些影响。虽然在技术上有可能把3-MCPD含量降至每公斤0.1毫克以下, 但由于风味和口感 (鲜味) 直接反映酸性水解植物蛋白的质量, 这类产品的感官品质可能会受到负面影响。陈化的酸性水解植物蛋白产品更是如此。
9. 制造商已经采取了一些措施来减少酸性水解植物蛋白和相关产品中的氯丙醇含量。下一节将详细介绍用于制造低含量氯丙醇的酸性水解植物蛋白的一般程序。在二十世纪九十年代早期, 一些制造商更改了产品配方, 尽可能降低改进后的制造方法对感官特性变化产生的影响。其他有些生产工艺也降低了产品的氯丙醇含量, 同时尽量减少对感官特性的影响。实施将酸性水解植物蛋白中的3-MCPD降至低水平的生

产程序，技术难度大，成本高，通常需要新的设备。可能还需要更改用酸性水解植物蛋白生产的加工食品的配方。

10. 在生产过程中没有酸性水解工序的一系列其他食品中，也检测到了氯丙醇。这些食品包括加工的蔬果、谷物和烘焙食品、加工肉制品、烟熏鱼和啤酒。

范围

11. 本操作规范旨在讲述和宣传酸性水解植物蛋白以及生产中涉及酸性水解的酱油和相关调味品的最佳生产规范，以促进减低3-MCPD的含量。使用不涉及植物蛋白酸性水解方法生产的食品配料不在本操作规范涵盖的范围内。

基于良好生产规范（GMP）的推荐做法

酸性水解植物蛋白

12. 酸性水解植物蛋白的制造工艺将根据最终产品所需的感官特性而有所不同。原料的来源、酸的摩尔浓度、反应温度、反应时间和其他因素都会影响最终产品的感官特性。可以对酸性水解植物蛋白的生产工序做一个概括性的描述（见附件图示）。生产酸性水解植物蛋白的常见植物原料包括脱脂油籽（大豆和花生），以及玉米、小麦、酪蛋白、酵母和大米中的蛋白质。这些原料用4M以下到9M的盐酸水解，温度在70℃到135℃之间，时间最长8小时，不过有报告说时间最长可达20-35小时，压力通常大于大气压。冷却后，用碳酸钠或氢氧化钠中和水解物，使其在90℃至100℃的温度下达到5至9的pH值，持续90至180分钟，然后向混合物中加入盐酸，将pH值调整到4.8至5.2之间。将水解物过滤，去除少量不溶性碳水化合物（胡敏素），然后漂白或精制。可以按照所需规格，用活性炭处理方法除味和除色。在进一步过滤之后，根据应用情况，加入调味剂成分使酸性水解植物蛋白得到强化。此后，产品可以液体储存，干物质含量为30-50%（相当于2-3%的总氮），也可以真空干燥、喷雾干燥或蒸煮，以固体储存（干物质含量为97-98%）。

可用于降低酸性水解植物蛋白中3-MCPD含量的方法

13. 可以采用三种主要方法尽量降低最终产品中3-MCPD的浓度。第一种方法是仔细控制酸性水解步骤；第二种方法是随后进行中和，尽量减少3-MCPD的形成；第三种方法是在水解步骤中用硫酸替代盐酸。这些方法可以减少酸性水解植物蛋白中的3-MCPD含量。
14. 制造商应考虑以下三个选项，并决定哪一选项最适合他们的酸性水解植物蛋白生产方法。这三种方法将在以下段落中详细介绍，并给出具体的例子。这些方法是基于公共领域中的有限信息；因此，无法就如何生产3-MCPD含量低的酸性水解植物蛋白提供全面的说明。下面的信息是一般建议；各国制造商可能需要在各自的生产工序中对这些措施加以调整。
15. 关于第一个策略，必须同时控制酸性水解步骤的温度和加热时间，并仔细留意随后中和步骤的反应条件。通常情况下，水解反应最初在60℃至95℃的温度下进行，时间最长为150分钟。然后逐渐提高反应的温度，直至达到103-110℃。一旦达到这一最高温度，应保持2-35小时，然后将产生的水解物在3小时内冷却，中和并过滤。仔细控制酸性水解步骤已被证明可将水解物中的3-MCPD含量降至每公斤10毫克以下。
16. 在酸性水解步骤中形成的3-MCPD可通过二次碱性水解去除。这种碱性处理实质上是起始材料酸性水解后中和工序的延伸；它使水解物中的氯丙醇降解。碱性处理可以在水解物过滤之前或之后进行，但碱性处理最好是在过滤之前进行，因为残留物也将不含3-MCPD。水解蛋白以食用碱处理，如氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铵或碳酸钠，使pH值提高到8-13。然后将该混合物在110-140℃的温度范围内最多加热5分钟，另有报告的条件涉及在60-100℃范围内加热90-900分钟。通常，在较高的pH值和温度下进行碱性处理会需要较短的处理时间。冷却后，产生的水解物的pH值应该是碱性的（最好在25℃时pH值高于8）；如果pH值较低，则很可能处理效果不佳，应采取纠正措施。碱性处理后，使用合适的酸（如盐酸）在10-50℃的温度下将水解蛋白的pH值重新调整到4.8-5.5。此时可以过滤水解物，去除任何不溶性残留物，并

获得最终产品。在制造酸性水解植物蛋白时，已经证明用碱性处理可以获得3-MCPD含量低于每公斤1毫克的最终产品。应该注意的是，强碱处理会降低最终产品的感官质量；因此，建议用3-MCPD含量低的水解物开始碱性处理，这可以通过仔细控制酸性水解步骤来实现。当然，如果采用二次碱性水解，以期进一步降低通过仔细控制酸性水解步骤所产生的酸性水解植物蛋白的3-MCPD含量，则必须注意可能会发生再污染。经过碱性处理的水解物（3-MCPD含量较低）必须远离进行初次酸性水解步骤时使用的设备（如反应容器、管道、泵和压滤机）。

17. 可以使用硫酸来生产酸性水解蛋白，从而消除导致3-MCPD形成的氯离子的存在。豆粕和硫酸在10 psi的压力下混合8小时。将如此得出的水解物中和，并过滤和清洗最终产品。通过将最终产品与调味剂（如谷氨酸钠、焦糖、肌苷酸二钠、鸟苷酸二钠和乳酸）结合，可以改善硫酸水解植物蛋白感官特性减弱的问题。

酱油和相关产品

18. 酱油生产中会采用多种不同的制造工艺，所采用的方法会对产品是否含有3-MCPD产生影响。

发酵法生产的酱油

19. 完全由发酵生产的酱油，3-MCPD含量无法量化，或在极少情况下，含有极低量的3-MCPD。大豆（全脂或脱脂）和其他谷物（如小麦）是天然发酵酱油的主要成分。在加工过程开始时，将这些原料预煮、混合并接种米曲菌（*Aspergillus oryzae*）和/或酱油曲霉（*Aspergillus sojae*）。在25-30℃下培养1-3天后，加入盐水，这一混合物在40℃以下的温度下发酵和陈化至少90天。短期发酵酱油以类似的方式生产，只是盐水发酵/陈化阶段在40℃或以上进行，并且在90天内完成这一过程。

制造中涉及酸性处理阶段的酱油

20. 酱油也可以用酸性水解植物蛋白和糖和盐等其他成分来制造。这些产品可能含有**3-MCPD**，防止出现**3-MCPD**的措施见上文有关酸性水解植物蛋白的说明。采用这些工艺生产的产品会含有少量**3-MCPD**。

21. 另一项制造技术是将发酵的酱油与酸性水解植物蛋白衍生的酱油混合。一些产品的制造涉及混合后的陈化。此类产品（通常称为半化学酱油）也可能含有**3-MCPD**，上文已介绍了尽量减少酸性水解植物蛋白中**3-MCPD**含量的适当措施。

附件

酸性水解植物蛋白商业化生产工序

