

CODEX ALIMENTARIUS

Международные стандарты на пищевые продукты



Продовольственная и
сельскохозяйственная
организация
Объединенных Наций



Всемирная
организация
здравоохранения

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

НОРМЫ И ПРАВИЛА ПО СНИЖЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ 3-МОНОХЛОРПРОПАН-1,2-ДИОЛА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ ПРОДУКТОВ

(CXC 64-2008)

ВВЕДЕНИЕ

1. 3-Монохлорпропан-1,2-диол (3-МХПД) относится к группе соединений, называемых хлорпропанолами. Эти соединения представляют собой загрязняющие примеси, образующиеся в процессе переработки и производства некоторых видов пищевых продуктов и ингредиентов. Первоначально они были обнаружены в кислотном гидролизате растительного белка (кислотном ГРБ) в 1980-х годах. Последующие исследования в 1990-х годах выявили его присутствие в соевом соусе, в производстве которого кислотный ГРБ используется в качестве ингредиента.
2. Кислотные ГРБ образуются в результате гидролиза различных белковых соединений растительного и животного происхождения соляной кислотой. Они широко используются в качестве усилителей вкуса и ингредиентов в соленых пищевых продуктах, подвергнутых технологической обработке, а также в готовых блюдах. Обычно содержание этих ингредиентов в пищевых продуктах колеблется примерно от 0,1 до 20%.
3. Присутствие хлорпропанолов в кислотных ГРБ объясняется образованием их в ходе технологического процесса на стадии гидролиза под действием соляной кислоты. На этой гидролитической стадии кислота вступает также в реакцию с присутствующими в сырье остаточными липидами и фосфолипидами, которая приводит к образованию хлорпропанолов. Промышленный опыт показывает, что избежать образования хлорпропанолов, используя обезжиренные источники белков, не удается.
4. Помимо образования хлорпропанолов в процессе производства кислотных ГРБ для использования их в качестве ингредиентов, эти загрязняющие примеси могут образовываться в соевых соусах и аналогичных приправах, если процесс производства соуса предусматривает обработку соевой муки соляной кислотой. Как и в случае кислотных ГРБ, образование хлорпропанолов в этом случае также обусловлено кислотным гидролизом остаточных липидов и фосфолипидов.
5. При производстве соевых соусов могут применяться различные технологические приемы. Как правило, продукты, полученные исключительно с помощью ферментации, не содержат хлорпропанолов, а если эти примеси присутствуют, то в незначительном количестве. Содержать хлорпропанолы могут те продукты, в которых в качестве ингредиента используется кислотный ГРБ. Соевые соусы и родственные им продукты, подвергаемые кислотной обработке в процессе производства, также могут содержать хлорпропанолы.
6. Как правило, из группы хлорпропанолов в пищевых продуктах, содержащих кислотный ГРБ, чаще всего встречается 3-МХПД. В белковых гидролизатах он присутствует в виде рацемической смеси R и S изомеров. Могут также присутствовать другие представители группы хлорпропанолов, такие как 2-монохлорпропан-1,3-диол (2-МХПД), 1,3-дихлор-2-пропанол (1,3-ДХП) и 2,3-дихлор-1-пропанол (2,3-ДХП), хотя и в меньших количествах.
7. Присутствие в пищевых продуктах хлорпропанолов является поводом для беспокойства из-за их токсичности. В июне 2001 г. Объединенный экспертный комитет ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам (Joint Expert Committee on Food Additives — JECFA) рассмотрел вопрос о допустимых уровнях 3-МХПД и 1,3-ДХП и установил для 3-МХПД условно переносимое суточное поступление (УПСП) на уровне 2 мкг/кг массы тела в сутки. Комитет повторно оценил допустимые уровни для хлорпропанолов в июне 2006 г. и решил оставить в силе прежнее значение УПСП. В ходе оценки 3-МХПД Комитет отметил, что снижение концентрации 3-МХПД в соевом соусе и родственных ему продуктах, изготовленных с применением кислотных ГРБ, может существенно снизить поступление этого загрязнителя в организм потребителей этих приправ.
8. Для соответствия специфическим местным вкусам на различных местных рынках могут требоваться продукты с различными органолептическими свойствами. Отдельные подходы к минимизации уровней 3-МХПД и их сочетание, описанные ниже в данном документе, будут оказывать различное действие на органолептические свойства готовых продуктов, таким образом, производителям следует принимать в расчёт это воздействие при выборе стратегии минимизации образования 3-МХПД. Несмотря на то, что технически возможно снизить содержание 3-МХПД до уровня ниже 0,1 мг/кг, это может отрицательно повлиять на органолептические свойства продуктов, поскольку аромат и вкус (умами) напрямую зависит от качества кислотных ГРБ. Особенно это касается выдержаных продуктов, содержащих кислотные ГРБ.

9. Производители приняли меры для снижения уровней хлорпропанолов в кислотных ГРБ и родственных продуктах. Подробности основных методов, используемых для производства кислотных ГРБ с низким содержанием хлорпропанолов, представлены в следующем разделе. Некоторые производители в начале 1990-х годов изменили рецептуру своих продуктов, чтобы свести к минимуму влияние изменения органолептических свойств в результате перехода к усовершенствованным методам производства. Применяемые альтернативные производственные процессы позволили получать продукты с меньшими уровнями хлорпропанолов при минимальном влиянии на органолептические свойства. Внедрение технологических приемов для уменьшения содержания 3-МХПД в кислотных ГРБ до низких уровней может быть технически сложной и очень дорогостоящей задачей, часто требующей применения нового оборудования. Та же может понадобиться изменение рецептур переработанной пищевой продукции, выпускаемой с использованием кислотных ГРБ.
10. Хлорпропанолы также были обнаружены в ряде других пищевых продуктов, которые не подвергаются кислотному гидролизу в процессе производства. К ним относятся продукты переработки фруктов и овощей, продукция из злаков и хлебобулочные изделия, мясные продукты, копченая рыба и пиво.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

11. Цель настоящих Норм и правил заключается в изложении и распространении наилучшей практики изготовления кислотных ГРБ, соевых соусов и родственных приправ, в производстве которых применяется кислотный гидролиз, с целью содействия снижению уровней 3-МХПД. Данные правила не распространяются на пищевые ингредиенты, получаемые с помощью методов, не связанных с кислотным гидролизом растительных белков.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА НАДЛЕЖАЩЕЙ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКЕ (GMP)

Кислотные ГРБ

12. Процесс производства кислотных ГРБ во многом будет зависеть от желаемых органолептических свойств готового продукта. Источник сырья, молярность кислоты, температура и продолжительность реакции, а также другие факторы могут влиять на органолептические свойства готовой продукции. Может быть представлено обобщенное описание процесса производства кислотного ГРБ (см. рис. в Приложении). В перечень обычного растительного сырья, используемого для производства кислотных ГРБ, входят обезжиренные семена масличных культур (соя и арахис), а также белки из кукурузы, пшеницы, казеина, дрожжей и риса. Сыре гидролизуют соляной кислотой, концентрация которой находится в диапазоне от менее 4M до 9M, при температуре 70—135 °C до 8 часов, хотя сообщалось также об увеличении продолжительности реакции до 20—35 часов, при давлении, обычно превышающем атмосферное. После охлаждения гидролизат нейтрализуют либо карбонатом натрия, либо гидроксидом натрия до pH в диапазоне от 5 до 9 при температуре от 90 до 100 °C в течение 90—180 минут, затем в смесь добавляют соляную кислоту, чтобы довести pH до значения в интервале от 4,8 до 5,2. Гидролизат фильтруют для удаления нерастворимой углеводной фракции (гумина), затем обесцвечивают или очищают. Для получения требуемых характеристик продукта может применяться обработка активированным углем с целью удаления как ароматизирующих, так и окрашивающих компонентов. После следующего этапа фильтрации в кислотный ГРБ в зависимости от назначения может быть добавлен ароматизатор. В дальнейшем продукт можно хранить в виде жидкости с сухим остатком 30—50% (эквивалентно 2—3% общего азота) или в качестве альтернативы его можно высушить под вакуумом или с помощью распылительной сушки, либо обработать паром и хранить в твердом виде (сухой остаток 97—98%).

Методы, которые можно использовать для снижения уровней 3-МПХД в кислотных ГРБ

13. Три основных подхода могут быть использованы для снижения концентрации 3-МХПД в готовом продукте. Первый предусматривает тщательный контроль на стадии кислотного гидролиза, второй — последующую нейтрализацию с целью снижения образования 3-МХПД, а третий — использование на стадии гидролиза серной кислоты вместо соляной. С помощью этих приемов можно снизить уровни 3-МХПД в кислотных ГРБ.
14. Производители должны рассмотреть три описанных ниже варианта и решить, какие из них наиболее пригодны для их способа производства кислотного ГРБ. Все три метода подробно описаны в последующих разделах с конкретными примерами. Эти методы основаны на ограниченном количестве информации, имеющейся в открытом доступе, поэтому невозможно дать исчерпывающее

описание процесса производства кислотных ГРБ с низким содержанием З-МХПД. Приведенная ниже информация носит общий характер, и на национальном уровне производителям может понадобиться адаптировать эти меры к их собственным технологическим процессам.

15. В соответствии с первой стратегией необходимо одновременно контролировать температуру и время нагревания на стадии кислотного гидролиза, при этом особое внимание следует уделять условиям протекания реакции на последующей стадии нейтрализации. Как правило, реакцию гидролиза сначала проводят при температуре от 60 до 95 °C не более 150 минут. Затем температуру реакционной смеси постепенно повышают до 103—110 °C. После достижения максимальной температуры ее необходимо поддерживать в течение 2—35 часов, а затем полученный гидролизат следует охладить в течение 3 часов, нейтрализовать и профильтровать. Было показано, что тщательный контроль на стадии кислотного гидролиза позволяет снизить содержание З-МХПД в гидролизате до уровня ниже 10 мг/кг.
16. Образовавшийся на стадии кислотного гидролиза З-МХПД можно удалить путем вторичного щелочного гидролиза. По сути, обработка щелочью представляет собой продолжение процесса нейтрализации, который следует за кислотным гидролизом сырья. При этом происходит разрушение хлорпропанолов в гидролизате. Обработку щелочью можно проводить до или после фильтрации гидролизата, хотя предпочтительнее делать это до фильтрации, поскольку в этом случае З-МХПД не будет присутствовать и в осадке. Гидролизованный белок обрабатывают щелочами, разрешенными для использования в производстве пищевых продуктов, такими как гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид аммония или карбонат натрия, с целью повышения значения pH до 8—13. Полученную смесь выдерживают при температуре 110—140 °C до 5 минут, в других источниках информации сообщается о выдерживании при температуре 60—100°C в течение 90—900 минут. Как правило, обработка щелочью при более высоких значениях pH и температуры требует меньшей продолжительности процесса. После охлаждения значение pH полученного гидролизата должно быть щелочным (в оптимальном варианте выше 8 при 25 °C). Более низкие значения pH указывают на вероятную неэффективность обработки, и в этом случае необходимо принимать корректирующие меры. После обработки щелочью pH гидролизованного белка снова доводят до значения в интервале 4,8—5,5 с помощью подходящей кислоты (например, соляной) при температуре 10—50 °C. После этого гидролизат можно профильтровать для удаления всех нерастворимых остатков и получения готового продукта. Было показано, что использование щелочной обработки в производстве кислотных ГРБ позволяет получить готовый продукт с уровнями З-МХПД ниже 1 мг/кг. Следует отметить, что обработка щелочью в жестких условиях ухудшает органолептические свойства готовых продуктов, поэтому рекомендуется начинать щелочную обработку, предварительно получив гидролизат с низким содержанием З-МХПД, что может быть достигнуто путем тщательного контроля на стадии кислотного гидролиза. Безусловно, в случае проведения вторичного щелочного гидролиза для дальнейшего снижения содержания З-МХПД в кислотном ГРБ, полученном в условиях тщательного контроля на стадии кислотного гидролиза, важно обращать внимание на возможность повторного загрязнения. Обработанный щелочью гидролизат (с низким содержанием З-МХПД) следует хранить отдельно от оборудования, используемого на начальной стадии кислотного гидролиза (реакторов, трубопроводов, насосов и фильтр-прессов).
17. Можно получать кислотные ГРБ с применением серной кислоты, избегая тем самым присутствия ионов хлора, которые приводят к образованию З-МХПД. Соевую муку перемешивают с серной кислотой в течение 8 часов при давлении 10 фунт/кв. дюйм. Полученный гидролизат нейтрализуют, а готовый продукт фильтруют и промывают. Ухудшение органолептических свойств кислотного ГРБ, полученного с использованием серной кислоты, компенсируют за счет введения в готовый продукт ароматизаторов, таких как глутамат натрия, карамельная масса, инозинат натрия двузамещенный, гуанилат натрия двузамещенный и молочная кислота.

Соевые соусы и родственные продукты

18. Для производства соевых соусов применяется целый ряд разнообразных технологических процессов, при этом используемый метод будет влиять на содержание в продукте З-МХПД.

Соевые соусы, получаемые с помощью ферментации

19. Уровень З-МХПД в соевых соусах, получаемых исключительно с помощью ферментации, количественно не измерим, а в редких случаях могут обнаруживаться его предельно низкие уровни. Соевые бобы (цельные или обезжиренные), а также зерно хлебных злаков, таких как пшеница, являются основными ингредиентами, используемыми в производстве соевого соуса методом

естественной ферментации. В начале процесса это сырье подвергают предварительной тепловой обработке, перемешивают и засевают культурой *Aspergillus oryzae* и (или) *Aspergillus sojae*. После выдерживания в течение 1—3 дней при температуре 25—30 °C добавляют соленую воду и выдерживают смесь для ферментации при температуре ниже 40 °C не менее 90 дней. Соевый соус ускоренной ферментации получают аналогичным способом за исключением того, что стадия ферментации/выдержки после добавления соленой воды протекает при температуре 40 °C и выше, при этом процесс завершается в течение 90 дней.

Соевые соусы, производство которых включает стадию кислотной обработки

20. В качестве альтернативы соевые соусы можно получать с использованием кислотных ГРБ и других ингредиентов, таких как сахара и соль. Такие продукты могут содержать 3-МХПД, поэтому необходимо принимать описанные выше меры для снижения содержания этой примеси в кислотных ГРБ. Использование таких процессов обеспечит получение продуктов с низкими уровнями 3-МХПД.
21. Еще одним технологическим приемом является смешивание ферментированного соевого соуса с соусом, полученным на основе кислотных ГРБ. Процесс производства некоторых таких продуктов предусматривает выдержку после перемешивания. Полученные таким способом продукты, обычно называемые «получимическими» соевыми соусами, также могут содержать 3-МХПД. Надлежащие меры по минимизации его содержания в кислотных ГРБ описаны выше.

ПРИЛОЖЕНИЕ**ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТНОГО ГРБ В ПРОМЫШЛЕННОМ МАСШТАБЕ**