

Los 3-MCPD y su importancia en la industria del aceite de palma

3- MCPD and its Significance to Palm Oil Industry



James Willits

Desmet Ballestra North America
jw@desmetballestra.com

Palabras CLAVE

Ésteres MCPD, 3- MCPD en el aceite
comestible refinado

MCPD esters, 3 - MCPD in refined
food oils

Editado por Fedepalma a partir de la
grabación de video y la presentación
en power point.



Resumen

Los aceites vegetales tienen varios componentes, entre los cuales están los menores. De ellos, hay algunos que es deseable dejar durante el proceso de refinación, como los tocoferoles y los esteroides, pero hay otros con efectos nocivos sobre la salud, por lo cual es necesario eliminar. En particular, los ácidos grasos trans (que definitivamente en el aceite de palma no representan ningún problema), y los ésteres MCPD (monocloropropanodiol), originados durante la refinación. Hoy día hay tecnología apropiada para bajar las partes por millón (e inclusive por trillón) de esos contaminantes. En este artículo se plantean los niveles de toxicidad permitidos por las autoridades de salud, y se ilustra sobre la manera de mitigar esos productos indeseables durante el proceso de refinación.

Abstract

Vegetable oils have several components, among others, minor components. Of these, there are some that is desirable to leave during the refining process, such as tocopherols and sterols, but there are others with adverse health effects, so it is necessary to remove. In particular, trans fatty acids

(which definitely are not a problem in palm oil), and MCPD esters (monochloropropanediol), originated during the refining process. Today there appropriate technology to lower parts per million (or even per trillion) of these pollutants. This article discusses toxicity levels permitted by health authorities, and illustrated on how to mitigate these undesirable products during the refining process.



Introducción

Los aceites vegetales tienen componentes mayores y componentes menores. Los primeros son en lo fundamental acilgliceroles (entre 92 y 95%) y algunos di- y monoacilgliceroles, y los segundos (entre 0,2 y 3%), tocoferoles, esteroides, pigmentos, y contaminantes e impurezas, los cuales en el proceso de refinación se eliminan o minimizan.

Los ácidos grasos libres (AGL) están presentes entre 0,3 y 5%, y de ellos algo queda después de la refinación, pero la idea de los procesos es reducirlos al mínimo nivel.

Por último se encuentran los fosfolípidos en menos de 3%, que básicamente son hidratables y no hidratables. La mayoría se remueve antes de que lleguen al proceso de deodorización.

En los componentes menores, hay algunos que es deseable que se dejen en el aceite refinado, por sus buenas propiedades nutricionales, como los tocoferoles y los esteroides. Pero los de efectos secundarios son los imprescindibles de tratar. En particular, los ácidos grasos trans (que definitivamente en el aceite de palma no representan ningún problema), y los ésteres MCPD (monocloropropanodiol), originados durante la refinación, los cuales poseen propiedades nutricionales malas e indeseadas. También hay otros, como pesticidas, hidrocarburos poliaromáticos, dioxinas, con los que también hay que ser cuidadoso. Muchos de ellos están presentes en el aceite crudo, independientemente de su origen. Lo cierto es que hoy día existe la tecnología apropiada para bajar las partes por millón (e inclusive por trillón) de esos contaminantes.

Aunque se habían detectado antes, no fue sino hasta 2007 cuando se comenzaron los estudios de investigación propiamente dichos sobre los aceites. Ese año, uno del Instituto Alemán de Evaluación de Riesgos (BFR) mostró la presencia de niveles significativos de ésteres de 3- MCPD en los aceites refinados.

Un año más tarde, la autoridad europea para la seguridad alimentaria (EFSA) se mostró de acuerdo con el mismo; en 2009 un taller del Instituto Nacional de Ciencias de la Vida (ILSI) y un panel de la Sociedad Americana de Químicos del Aceite (AOCS) iniciaron nuevos estudios.

Entre 2011 y 2012 los mecanismos de su formación se aclararon, se desarrollan estrategias de mitigación y se incrementó la demanda de aceite de palma refinado de bajo contenido de 3- MCPD/GE (ésteres glicídicos). En la actualidad hay un creciente mercado certificando que sus productos contienen menos de esos contaminantes. Y por ejemplo, proveedores tan grandes como Unilever producen y a su vez presionan a otros productores para que ofrezcan sus aceites y grasas de esa manera.

Toxicidad de ésteres de 3-MCPD

Los resultados de los estudios muestran que el 3- MCPD no es un compuesto genotóxico carcinogénico; puede causar tumores en varios órganos (especialmente en el riñón). Esa es la razón por la cual se han empezado a establecer mandatos de límites obligatorios en productos como la salsa soya (de máximo 20 ppb). La



evaluación del riesgo toxicológico de ésteres de 3- MCPD se basa en la hipótesis de que todos ellos son hidrolizados para liberar 3- MCPD durante la digestión.

El comité de expertos conformado por el SCF (Comité Científico de los Alimentos) en conjunto con la FAO y la OMS dice que el menor nivel de efectos adversos observados es de 1,1 mg/kg de peso corporal por día, y la ingesta diaria máxima tolerable, de 2 mg/kg del peso corporal.

Estudios recientes sobre la toxicidad de estos contaminantes apoyan los niveles de 2,5 mg/kg de peso corporal diario y de 3- MCPD dipalmitato de 17,4 mg/kg de peso corporal al día (equivalente a 3,27 mg libre 3- MCPD).

Asimismo, confirman que los ésteres MCPD son un poco menos tóxicos que el libre 3- MCPD

Toxicidad de los ésteres de glicidilo

El glicidol se considera un compuesto cancerígeno genotóxico. Puede dañar el ADN y causar mutaciones y cáncer. El riesgo se evalúa mediante el valor del margen de exposición (MOE), así:

$$MOE = BDML10/EDI$$

Para adultos se considera seguro un MOE de entre 3.050 y 12.000, mientras que para los niños uno inferior a 1.000 implicaría preocupación.

Toxicidad de los ésteres 3-MCPD y de glicidilo

Los actuales niveles estimados de consumo de ésteres de 3- MCPD y glicidilo (para adultos) representan un riesgo limitado, pero existe cierta preocupación sobre la presencia de ésteres glicídlicos en fórmulas infantiles.

El consejo actual de los toxicólogos es bajar los niveles residuales en los alimentos; no exceder nunca para los 3- MCPD de 10 partes por millón; el MOE para glicidilo es mayor que 10.000 en todos los casos.

Estrategia de mitigación

Ahora bien. ¿Por qué es necesario desarrollar una estrategia de mitigación eficiente?

Lo primero es tener métodos precisos y fáciles de usar, que produzcan resultados fiables; el alemán tuvo algunas falencias e inconsistencias, de manera que la ATM mostró otro método que le ha ofrecido al mercado sin límites. Sin embargo tiene las desventajas de tener que ser muy detallado, requerir amplio apoyo analítico y que el equipo que usa es muy costoso. KOA propuso un método que parece ser prometededor y seguramente la AOCS lo aprobará.

La idea es que el método permita detectar a los contaminantes, sea amigable con el usuario y pueda correrse en la planta y no solo en laboratorios especializados; además debe poder reproducirse, lo que ha sido difícil de conseguir hasta ahora.

Es importante saber en qué aceites comestibles se centra el foco, y uno de ellos es el de palma, aunque hay otros que también representan problema. Se trata de ver cómo puede modificarse el proceso para darle un adecuado manejo al problema o eliminarlo del todo. Es necesario tomar en cuenta las especificaciones actuales del mercado, cuyo estándar es menor de 2 ppm y para niños, menor de 1 ppm.

Cuando se ven los datos para los diferentes aceites, el de palma tiene más contenido promedio y máximo en microgramos/kilogramos (Tabla 1). Pero se dijo que el método tenía una falla (método de DGF C-III 18 -opción A-):

Tabla 1. 3- MCPD y ésteres glicídlicos en aceites alimenticios. Ésteres MCPD y compuestos relacionados en diversos aceites vegetales (Fuente: Fediol, 2009).

Aceite	Número de muestras	Contenido promedio	Contenido máximo
Aceite de canola	31	0,3 mg/kg	1,5 mg/kg
Aceite de girasol	49	1 mg/kg	5,7 mg/kg
Aceite de maíz	15	2,8 mg/kg	7 mg/kg
Aceite de palma	37	4,5 mg/kg	13 mg/kg

Tabla 2. 3- MCPD y glicidil ésteres en aceites alimenticios. Ésteres MCPD y compuestos relacionados en diversos aceites vegetales (Fuente: Matthaus *et al.*, 2011).

Aceite	Número de muestras	Contenido promedio (ppm)	Contenido máximo (ppm)
Aceite de canola	10	1	1,0
Aceite de soya	11	0,5	0,6
Aceite de girasol	5	2	4
Aceite de maíz	4	7	9
Aceite de coco	3	7	7,5
Aceite de palma	70	6	14

es indirecto y por tanto menos deseable que el directo, y que simultáneamente determina ésteres MCPD y glicidil, por lo cual es altamente criticado con el argumento de no ofrecer resultados fiables.

Los resultados de la Tabla 2 se obtuvieron usando el método DGF optimizado C-VI (18). Como se aprecia, se usó una mayor cantidad de muestras para el aceite de palma (70) que para los de canola y soya. Evidencia que hubo niveles bajos en el aceite de frijol soya y de canola, pero igual lo tienen, y más altos en el de palma. De cualquier manera hay unos niveles más altos de los esperados en los aceites de maíz y de coco.

Haines *et al.* (2011 - JAACS) analizaron un gran número de muestras para validar su método LC-TOFMS. No encontraron monésteres MCPD en los aceites alimenticios refinados y los diésteres MCPD solo se encontraron en el de palma refinado.

Por su parte, los ésteres glicídicos se detectaron ampliamente en diversos aceites alimenticios, lo que sugiere que su formación está relacionada con el contenido de diglicéridos.

Métodos indirectos

DGF C-VI (18)

Sustituye al método DGF inicial C-III (18) (Weishaar *et al.*, 2008).

- Transesterificación alcalina seguida por el análisis por GC-MS

- Opción A: Determinación de ésteres 3-MCPD y ésteres glicídicos como libres de 3-MCPD
- Opción B: Determinación de ésteres de 3-MCPD, individual libre de 3-MCPD

Este método es altamente criticado porque no es exacto, ni reproducible, entre otras cosas. Sin embargo es todavía el más aplicado para el análisis de aceites alimenticios refinados.

Existe un método indirecto alternativo para los ésteres de 3-MCPD desarrollado por Unilever (transesterificación ácida).

Métodos directos

Éster 3-MCPD

Es un método desarrollado por ADM (Haines *et al.*, 2011) basado en la técnica LC-TOMS. Tiene como desventajas que el equipo es caro y difícil de adoptar, además de ser inadecuado para el análisis de control de calidad rutinario.

Análisis del éster glicídico

Este método desarrollado por la Corporación KAO (Masukawa, Y. *et al.*, 2011) es una combinación de SPE y LC-MS; en la actualidad se está probando en un estudio colaborativo coordinado por AOCS).

Precusores de ésteres 3-MCPD

Es importante saber de dónde viene el cloro, pues parece que este es el elemento detonante que ha empezado a estudiarse, para saber dónde entra al sistema, de manera que se facilite sacarlo en el proceso.

Donantes de cloro

- Cloro inorgánico de los fertilizantes (KCl, NH_4Cl) y floculantes utilizados en tratamiento de aguas residuales (FeCl_3).
- Organoclorados producidos endógenamente por la palma de aceite.
- Los donantes de cloro se acumulan en los frutos de la palma de aceite durante su crecimiento.
- La degradación térmica da la formación de HCl reactiva durante el refinado.

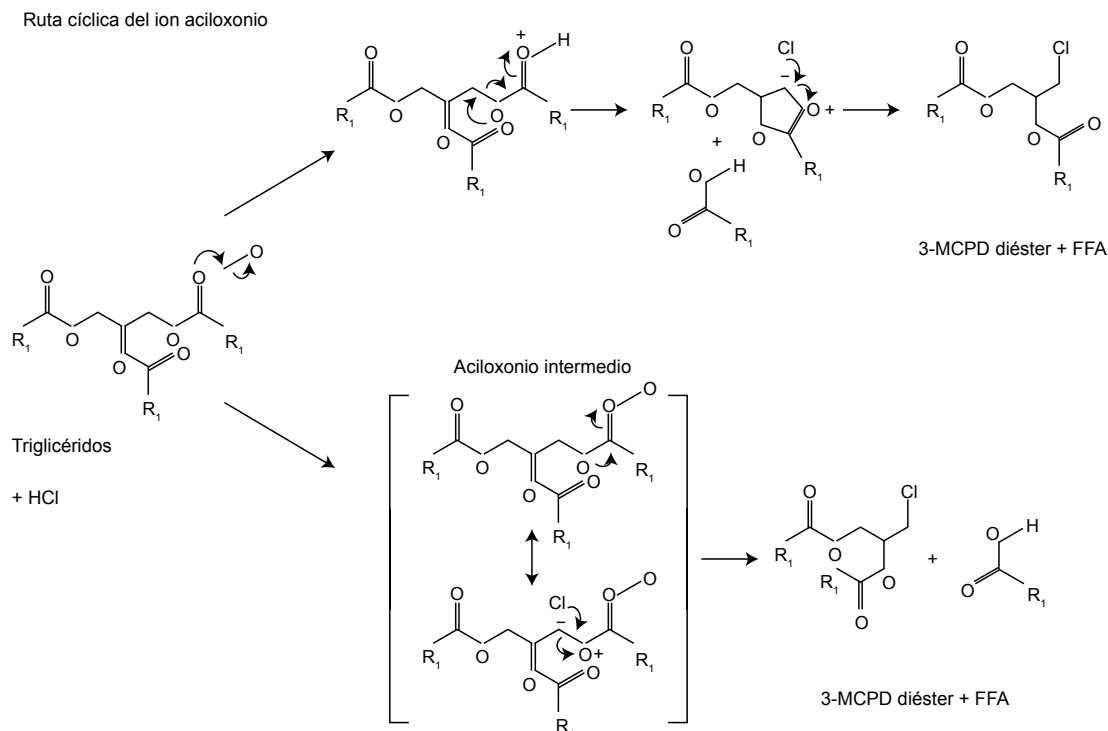


Figura 1. Mecanismo de formación de los ésteres 3- MCPD.

Acilglicerol

- No hay una correlación directa entre el contenido de monoglicéridos (MAG) y DAG (diglicérido) y de ésteres 3- MCPD.
- Los triglicéridos (TAG) se identifican como los principales precursores.

Mecanismo de formación de los ésteres 3-MCPD

Lo que han mostrado los análisis es que hay correlación aparente entre el MAG y la formación éster glicídico (Figura 1). El bajo contenido de DAG se traducirá en un bajo contenido de éster glicídico 3- MCPD. Se sugiere que el contenido de DAG sea de máximo 3-4% (en su mayoría > 5% en los aceites de palma).

Mecanismo de formación de los ésteres glicídicos (Figura 2)

La relación de la temperatura es muy importante para los ésteres glicídicos; cuando se trata, el aceite está a más de 230 °C y entonces se empieza a ver su formación en el proceso de desodorización. Como se sabe, en el mismo se tienen la temperatura y el tiempo para hacer cosas que se deben hacer. El blanqueamiento caliente remueve los ácidos grasos trans a un nivel aceptable, y también algo de los pesticidas que se encuentran en los diferentes tipos de aceite. Aunque es un indicativo de la manera de tratamiento, tiene algunas desventajas, porque si se quiere satisfacer los requerimientos de color de los clientes, es necesario usar blanqueo.

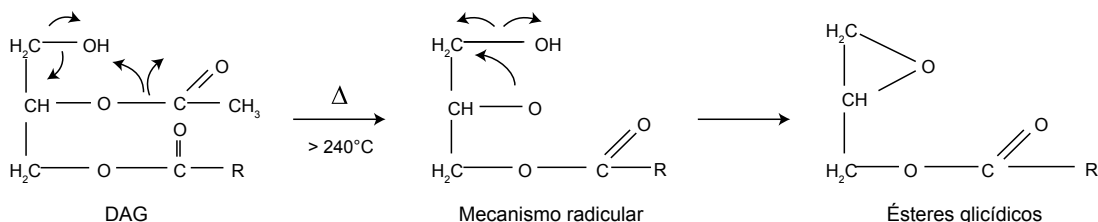
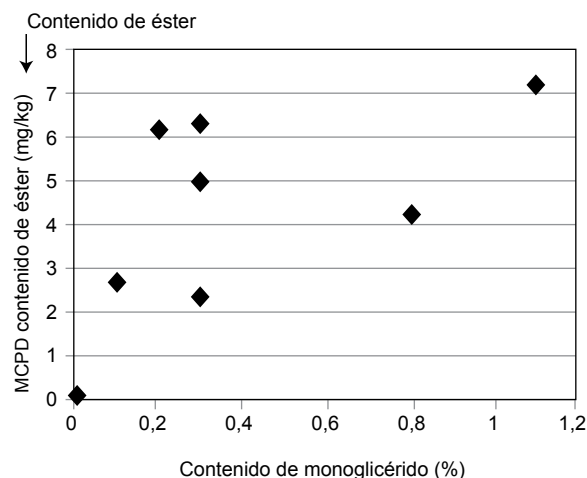
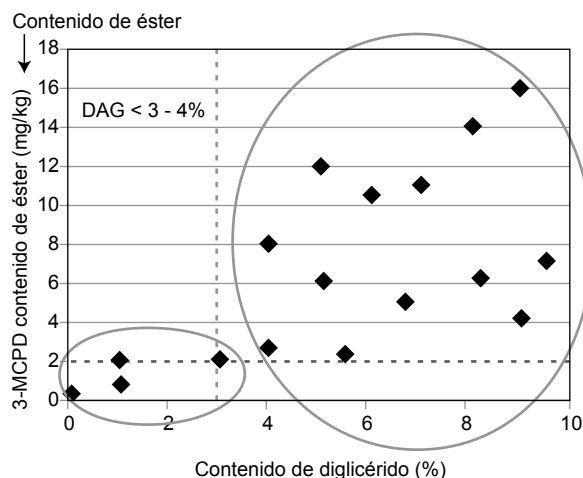


Figura 2. Mecanismo de formación de los ésteres glicídicos.



Aceite de palma, desodorizado a 260°C



Aceite de palma, desodorizado a 260°C

Figura 3. Precursores de los ésteres glicídicos.

Los ésteres glicídicos también se pueden formar a partir de monoésteres de MCPD. Asimismo, ésteres de oxopropil también pueden formarse a partir de DAG, entre cuatro y cinco veces menos que los ésteres glicídicos. Sus precursores se muestran en la Figura 3.

Estrategias de mitigación

Su objetivo es obtener aceite refinado de palma con bajo contenido de ésteres 3- MCPD/GE

Para lograr reducir los precursores críticos, hay que tener en cuenta el proceso aguas arriba preventivo del aceite crudo; eliminar los cloruros y reducir los glicéridos parciales.

Para eliminar los 3- MCPD/GE del aceite refinado deberán tomarse acciones curativas en el aceite refinado, hacer una degradación enzimática de múltiples etapas y adsorción selectiva.

Y para eliminar o reducir al mínimo la formación durante la refinación, debe tenerse en cuenta que el principal objetivo de este proceso es el aceite de palma, de forma tal que no debe afectarse a otros parámetros de su calidad.

Eliminación de sustancias cloradas (para menos ésteres 3-MCPD)

Se lavan el aceite de palma crudo o los racimos de fruta fresca:

Si se lava el aceite de palma crudo con agua, no hay ningún efecto. Si se utiliza etanol y agua en proporción de 1:1, se logra entre 20 y 30% de reducción de cloruros, pero entonces hay que pensar qué hacer con esta agua. Y si los racimos de fruta fresca se lavan con agua, la reducción es del 95%.

La clave para tener bajo contenido de ácido 3- MCPD está en la plantación. La conversión de sustancias cloradas en compuestos más lipofílicos se inicia durante la esterilización de los racimos de fruta fresca. ¿Cómo evaluar la calidad del aceite de palma crudo hacia la formación del éster 3- MCPD?

Reducción de los glicéridos parciales (por menos ésteres glicídicos)

Producción de aceite de palma crudo con menor contenido de DAG:

- Inactivación más rápida de la lipasa endógena.
- Ciclos de cosecha más cortos (más mano de obra).
- Tratamiento inmediato de la palma de aceite en la extractora.
- Por ahora ello solo es posible en las plantaciones y plantas de beneficio seleccionadas.

Reducción enzimática de DAG en el aceite de palma:



- Reesterificación enzimática de AGL (añadido) en DAG
- Objetivo: DAG menores de 3-4% sin demasiados cambios en la composición de TAG.
- Se están llevando a cabo estudios de viabilidad.

Eliminación de los ésteres glicídicos del aceite refinado

Se pueden eliminar estos anillos catalizados con formación de monoglicéridos, abriéndolos o tratando los aceites con tierra de blanqueo activada (fuente de ácido y agua) (Figura 4). Esto último tiene la desventaja de que para que surta efecto, hay que hacerlo tras la desodorización (luego de inducida la formación de GE), y eso implicaría un postratamiento adicional después del blanqueamiento y volver a desodorizar, con lo cual prácticamente se regresaría al problema inicial, por el calor, especialmente.

Modificación del proceso de refinación del aceite

Es necesario adoptar procesos de refinación modificados que garanticen:

- Bajos ésteres 3- MCPD/glycidyl (<2 ppm).
- Excelente calidad general/nutricional.
- La eficiencia más alta posible (costo-efectiva).
- La menor cantidad de corrientes laterales.

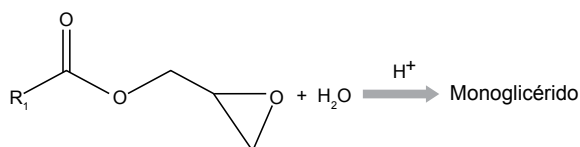


Figura 4. Conversión de ésteres glicídicos con tierra de blanqueo (BE) activada.

Entonces, durante el proceso de refinación del aceite de palma crudo, en vez de utilizar el desgomado seco, se utiliza el desgomado húmedo; para el blanqueo se usa tierra de blanqueo natural o sílice/carbón activado. Y en la desodorización, se baja la temperatura, se aumenta el tiempo y se hace refinación química.

Como se aprecia en la Tabla 3, la formación de éster MCPD depende de la calidad del aceite crudo y del tipo de la tierra de blanqueo (BE). Los factores determinantes del aceite de palma crudo no están claros aún. Con BE activada (HCl) se forman más ésteres MCPD. (El efecto es más pronunciado para aceite de palma crudo con alto nivel de precursores MCPD). La formación de GE no depende de la calidad del aceite de palma crudo ni el tipo de BE.

Ahora bien. Hay mayor contenido de éster MCPD cuando la tierra de blanqueo contiene más cloruro (al menos para aceite de palma crudo con mayor contenido de precursores MCPD) (Tabla 4, Figura 5).

La temperatura es un parámetro más importante que el tiempo (Figura 6). En temperaturas mayores de 240 °C se forman principalmente ésteres glicídicos (aumento exponencial). La formación del éster 3- MCPD ya se produce a 180 °C.

Refinación química del aceite de palma

El aceite de palma refinado químicamente (Figura 7) con ésteres 3- MCPD/GE <2 ppm se puede obtener:

- Mediante blanqueo con tierras decolorantes naturales, que sigue siendo necesario, para bajar los 3- MCPD.
- Tiempo de deodorización largo en máxima

Tabla 3. Efecto de la calidad del aceite crudo.

Aceite de palma crudo	Dobi	AGL (%)	DAG (%)	Tierra de blanqueo activada (HCl)		Tierra de blanqueo natural	
				MCPD (ppm)	GE (ppm)	MCPD (ppm)	GE (ppm)
Colombiano	1.6	3	5,2	2,3	3	1,1	3,6
Malasio 1	1.6	5,1	6,2	9,6	3,8	2,7	4,6
Malasio 2	3.1	3,8	5,2	9,7	3,5	2,1	4

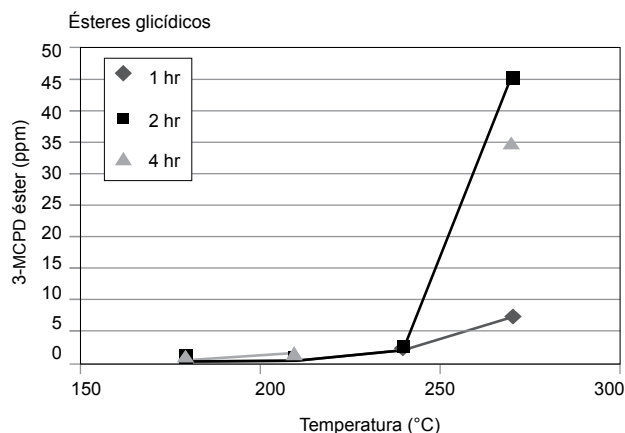
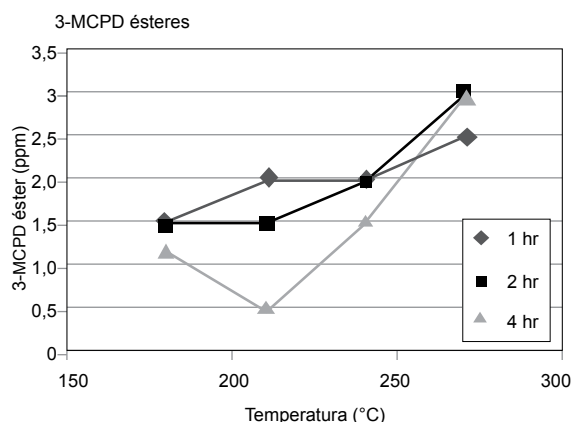
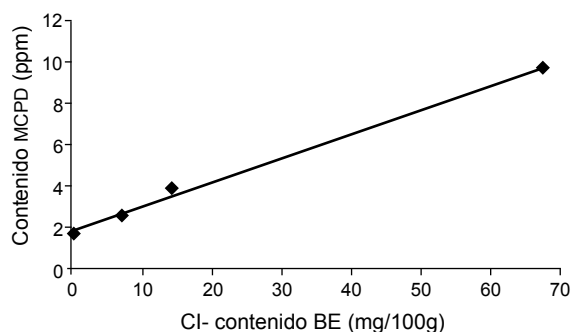
Blanqueo con 1,5% de tierra de blanqueo activada o natural; desodorización a 260 °C durante 1 hora a 3 mbar.

Tabla 4. Figura 5. Efecto de la tierra de blanqueo éster MCPD contenido en el aceite de palma blanqueado y calentado.

Tierra de blanqueo	pH ¹	Contenido-Cl (mg/100g) ²	Contenido de éster MCPD (ppm)
Natural	7,7	0	1,7
Activada	3,65	7,1	2,6
Activada	3,10	14,2	3,9
Activada	3,26	67,5	9,7

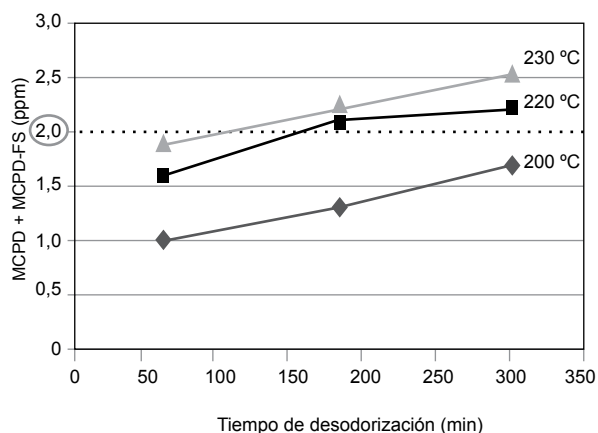
1. Medido en suspensión acuosa al 10%;

2. Medido en aceite de palma blanqueado suspensión acuosa con 1,5% de tierra de blanqueo; de flash se calienta a 220 °C



- ➡ La temperatura es un parámetro más importante que el tiempo.
- ➡ A temperatura mayor de 240°C, especialmente los ésteres glicídicos se forman (a tasa exponencial).
- ➡ La formación del éster 3-MCPD ocurre casi a 180°C.

Fuente: Bertrand Matthaus (MRI, 2009)

Figura 6. Efectos de la temperatura de la desodorización.**Figura 7.** Refinación química del aceite de palma.

temperatura de 200-230 °C (para bajos ésteres glicídicos).

Con un tiempo de residencia más corto a mayor temperatura, no se forman ésteres glicídicos, solo ésteres 3-MCPD. En la Tabla 5 se aprecia el desprendimiento de la columna embalsada de aceite de palma blanqueado, y en la 6 el pretratamiento seco (desgomado/blanqueado).

En resumen,

- Los ésteres de 3-MCPD:
 - En el aceite de palma crudo están presentes precursores de cloruro.
 - Puede eliminarse únicamente durante la

**Tabla 5.** Desprendimiento de la columna embalada del aceite de palma blanqueado.

Temperatura (°C)	Éster MCPD (ppm)	MCPD + ge (ppm)	Color (R – 5,25")	AGL (% C16:0)
210	2,8	2,9	24	0,19
220	2,8	3	20	0,12
230	3	3	19	0,09
240	3,2	3,2	14	0,07

Tabla 6. Aceite de palma crudo (3,8% AGL y Dobi: 3.1). Pretratamiento seco (desgomado/blanqueado).

	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Temperatura de deodorización	230 °C	220 °C	220 °C
Tiempo	5 horas		
Stripping de AGL – Desodorización			
Color (R-5,25“)	2,8	3,2	2,8
AGL (% C16:0)	0,02	0,02	0,02
3- MCPD + GE (ppm)	1,5		1,5

producción del aceite de palma crudo (en la planta de beneficio).

- Su formación es promovida por el uso de tierra de blanqueo activada HCl.
- La formación-efectiva de TAG ya se produce a 180 °C.

- Los ésteres glicídicos:
 - Pueden estar presentes en varios aceites refinados comestibles.
 - Formados a partir de MAG y DAG a una alta temperatura de desodorización (> 230 °C).
 - Su formación no se afecta por el tipo de tierra de blanqueo.

Conclusiones

El aceite de palma RBD con menos de 2 ppm de ésteres 3- MCPD/GE se puede producir si:

- La calidad del aceite de palma crudo es buena (bajo contenido de DAG, bajos precursores Cl).
- Se utiliza tierra de blanqueo natural (para bajo contenido de éster 3- MCPD).
- La desodorización se lleva a cabo a una temperatura menor de 230 °C (para bajo contenido de GE).

Opciones de refinado:

- Refinación química (inconveniente: pasta jabonosa como corriente lateral).
- (Semi) refinación física (desafío: bajo AGL, color claro).
- En cualquier caso, la carga de calor durante la desodorización tiene que ser baja.