

Reducción de 3-MCPD y ésteres de glicidilo en aceite de palma mediante modificación del proceso de refinación*

Mitigation of 3-MCPD and Glycidyl Esters in Palm Oil Via Modification of Refining Processes

CITACIÓN: Tan, C.P., & Sim, B.I. (2019). Reducción de 3-MCPD y ésteres de glicidilo en aceite de palma mediante modificación del proceso de refinación. *Palmas*, 40 (Especial, Tomo II), 135-144.

PALABRAS CLAVE: 3-Monocloropropano-1, 2-diol ésteres, ésteres de glicidilo, refinación de aceite, aceite de palma.

KEYWORDS: 3-monochloropropane-1,2-diol esters, glycidyl esters, oil refining, palm oil.

*Artículo original recibido en inglés y traducido por Carlos Alberto Arenas



CHIN PING TAN

Departamento de Tecnología Alimentaria, Facultad de Ciencia y Tecnología Alimentaria, Universiti Putra Malasia

Department of Food Technology, Faculty of Food Science and Technology, Universiti Putra Malaysia

Resumen

La producción de aceite de palma de alta calidad de forma rentable y sostenible, requiere de un nuevo acercamiento a su refinación. En los últimos años, el 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD) y los ésteres de glicidilo han llamado la atención de los científicos especializados en lípidos y de los consumidores en todo el mundo. Estos se encuentran en una amplia gama de productos alimenticios, tales como el pan, productos a base de papa, grasas y aceites comestibles, cereales, café, maltas, alimentos para niños y bebés, leche de cabra e incluso en la leche materna. Por lo general, su formación se atribuye a la etapa de desodorización durante el proceso de refinación del aceite. Por lo tanto, la aplicación de un método modificado de refinación en la purificación de aceites comestibles, bajos en 3-MCPD y ésteres de glicidilo y manteniendo a su vez una alta calidad, resulta

ser una opción interesante. Esta tecnología de mitigación puede ser adoptada por los organismos regulatorios locales e internacionales, y utilizada como el procedimiento operativo estándar para las refinerías de aceite. A largo plazo, las garantías de seguridad y calidad derivadas de la aplicación del proceso modificado de refinación de productos de palma de aceite, podría tener un impacto positivo sobre la salud de la población en general, ya que son ampliamente usados en varios productos alimenticios.

Abstract

The production of high-quality palm oil in a cost-efficient and also sustainable way requires a new refining approach. In recent years, 3-monochloropropane- 1,2-diol (3-MCPD) and glycidyl esters have drawn the attention of lipid scientists and consumers worldwide. 3-MCPD and glycidyl esters were found in a broad range of foodstuffs, such as bread, potato products, edible fats and oils, cereal, coffee, malts, infant and baby foods, goat's milk, and even human breast milk. Generally, the formation of 3-MCPD and glycidyl esters is attributed to the deodorization step during the oil refining process. Thus, the application of modified refining process in the purification of edible oils could be an interesting option for the production of oils low in 3-MCPD and glycidyl esters while maintaining high oil quality. This mitigation technology can be absorbed by local and international regulatory bodies and used as a standard operating procedure for oil refineries. In the long run, the safety and quality assurances brought upon by the application of the modified refining process in the refining of palm oil products can have a positive impact on the health of the general population, since these products are widely used by food manufacturers in various food products.

Introducción

El aceite de palma es un aceite vegetal comestible que se extrae de los mesocarpios de los frutos de las palmas de aceite, principalmente de *Elaeis guineensis*. Sin embargo, en Malasia, la palma de aceite Tenera (un híbrido de Dura x Pisifera) suele sembrarse más a menudo debido a su altura relativamente menor y buenos racimos de fruta, con mayor contenido de aceite (Morad, 2006).

Los MCPD son análogos clorados de glicerol con un átomo de cloro en la posición uno o tres. Los ésteres de MCPD (ME) son las formas esterificadas de los cloropropanodiolos base y pueden ser monoésteres o diésteres, tal y como se muestra en la Figura 1.

El 3-MCPD es un líquido incoloro, ligeramente aceitoso, con un olor débil y agradable. Tiene un punto de ebullición muy alto de 213 °C y una densidad de 1,3204 g/cm³ (20 °C). Se puede utilizar en una amplia

gama de funcionalidades químicas, como en haluros de alquilo, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos. Por lo tanto, el 3-MCPD reacciona fácilmente con ácidos, alcoholes, aldehídos, amoníaco, compuestos amino, cetonas y tioles. La degradación, así como la detección del 3-MCPD puede manipularse con facilidad a través del entendimiento de sus propiedades químicas. Por ejemplo, dado que es relativamente inestable en medios alcalinos acuosos y se descompone con facilidad en glicerol, esta reacción puede ser aplicada para reducir los niveles de 3-MCPD en el HVP comercial. Las propiedades inestables del 3-MCPD en un medio alcalino, también representan un problema potencial en términos de la determinación indirecta de ésteres de 3-MCPD.

Tal y como se muestra en la Figura 2, los ésteres de glicidilo (GE) solo están presentes en forma de monoéster, y los tipos de ácidos grasos enlazados al glicidol le confieren su diversidad estructural. En otras palabras, los GE solo contienen una parte de

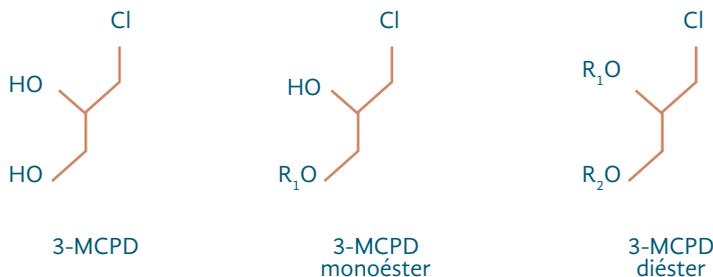


Figura 1. Estructuras de 3-MCPD, 3-MCPD monoéster y 3-MCPD diéster.

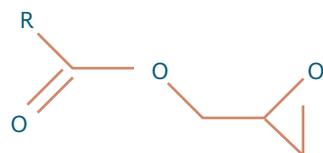


Figura 2. Estructura de un éster de ácido graso de glicidol (R= cadena de alquilo).

ácido graso. Posee propiedades alquilantes y, por lo tanto, puede reaccionar directamente con nucleófilos celulares debido a su estructura de epóxido electrofílico. El glicidilo tiene una estabilidad baja (estructura epoxídica) y tiende a reaccionar con otros compuestos a través de la apertura y el ataque del anillo nucleófilo, por lo que es difícil de determinar. Adicionalmente, su punto de ebullición es bajo (62-65 °C), y resulta complicado separarlo de solventes orgánicos.

Factores que afectan la formación de ME y GE y estrategias recientes de mitigación

En los últimos años, se han dado algunos avances en la mitigación de ME y GE durante la producción de aceite de palma refinado. Sin embargo, la aplicabilidad de estos procedimientos de mitigación en la agroindustria, sigue siendo cuestionable en términos de su efectividad para la producción a gran escala, y existe un riesgo de deteriorar la calidad final del producto de aceite de palma.

En la Tabla 1 se resumen tres estrategias que pueden llevar a la reducción de ME y GE. La primera es la eliminación de los reactivos o precursores críticos de la materia prima. Este es el enfoque más prometedor para evitar alteraciones en las condiciones de refinación. En esta coyuntura, es necesario investigar los precursores que podrían contribuir a la formación tanto de ME como de GE. Indiscutiblemente, los sus-

tratos de cloro son los que están involucrados en esta formación, y existen muchas conjeturas respecto a su presencia durante el proceso de refinación del aceite. Nagy *et al.* (2011) adoptaron un enfoque de filtrado basado en defectos de masa, para determinar la fuente de los contaminantes halogenados y sus precursores en aceites de palma crudos y parcial/completamente refinados. Reportaron la presencia de sustancias cloradas orgánicas e inorgánicas en todas las etapas del procesamiento del aceite de palma e, inesperadamente, las encontraron en el fruto de la palma antes de la cosecha. El uso masivo de fertilizantes para estimular el crecimiento y aumentar el rendimiento de los racimos, ha contribuido a la ocurrencia de compuestos inorgánicos que contienen cloro, como el cloruro de potasio y el cloruro de amonio, en la palma de aceite (Ng, 2002). El cloruro de hierro (III) es otra sustancia que contiene cloro que es un coagulante conocido utilizado en el tratamiento de aguas en Malasia. Por lo tanto, se introduce en el entorno de la palma de aceite durante el proceso de irrigación. Además de estos cloruros, también se ha identificado cloruro de calcio, de magnesio y de hierro (Nagy *et al.* 2011). Los organoclorados para el manejo de malezas y pestes, el uso del efluente de las plantas de beneficio de aceite de palma para facilitar el reciclaje del condensado de esterilización, y el agua del lavado de aceite crudo, aumentan la probabilidad de introducir compuestos que contienen cloro en la cadena de producción (Matthäus & Pudell, 2013). Adicionalmente, también se detectaron compuestos organoclorados hidrofílicos.

Se asume que estos se forman endógenamente en los frutos de la palma de aceite, a través de la bioconversión de cloruros inorgánicos durante la etapa de maduración. Los compuestos organoclorados hidrofílicos se transforman de formas más solubles en lípidos, en la esterilización de los frutos de la palma de aceite. Estos compuestos organoclorados liposolubles permanecen en el aceite de palma durante las operaciones subsiguientes a la refinación. Matthäus *et al.* (2011) también demostraron que solo los iones de cloruro solubles en aceite, pueden participar en reacciones con otros precursores para formar los ME. Nagy *et al.* (2011) realizaron experimentos *in vitro* para observar que estas sustancias cloradas eran susceptibles al calor y se descomponen progresivamente con el tratamiento térmico, produciendo simultáneamente niveles aumentados de ésteres MCPD. Se cree que estos cloruros orgánicos se descomponen durante el paso de desodorización a alta temperatura y evolucionan en HCl, que posteriormente puede reaccionar con los acilglicérols del aceite de palma, llevando a la formación de ésteres de MCPD (Craft *et al.*, 2011). Estos datos fueron consistentes con

otras observaciones de Zhang *et al.* (2013), en las que se reportó que el ME se forma mediante la reacción de DAG con varias fuentes de cloro orgánico e inorgánico a 120 y 240 °C con un mecanismo de radicales libres.

En vista del gran impacto ejercido por las sustancias de cloro, varias investigaciones se han concentrado en la eliminación de estos compuestos por medio de procesos de lavado con agua. Nagy *et al.* (2011) y Craft *et al.* (2011) sugirieron que la práctica de suprimir las sustancias cloradas durante las etapas tempranas de la producción de aceite de palma, sería más factible y más fácil antes de que los componentes iniciales del aceite, relativamente polares y clorados, se transformen en numerosas formas lipófilas más adelante en la cadena de procesamiento. Sin embargo, los inconvenientes del lavado con agua son: i) requiere técnicas de separación centrífuga en la planta, poco comunes para la refinación de aceite tropical; ii) problemas ambientales debido a la necesidad de grandes cantidades de agua, y iii) pérdida de aceite y rendimiento durante los procesos de lavado (FEDIOL, 2015).

Tabla 1. Resumen de posibles estrategias de mitigación para el 3-MCPD y ésteres de glicidilo en aceite refinado.

Estrategias	Métodos	Hallazgos	Referencias
Eliminación de precursores en materia prima	Lavado del aceite de palma crudo (APC) (APC) con etanol: agua (1:1) Lavado de la pulpa del fruto de palma antes de extraer el aceite	~ 30 % reducción de ME ~ 95 % reducción de ME	(Craft <i>et al.</i> , 2011) (Matthäus <i>et al.</i> , 2011)
Optimización del proceso de refinación	<i>Desgomado.</i> Incorporación de desgomado con agua junto con desgomado con ácido. <i>Neutralización del ácido fosfórico en el aceite desgomado con:</i> - hidróxido de potasio - hidróxido de sodio - óxido de calcio <i>Blanqueo.</i> Uso de arcillas de blanqueo naturales o acídicas con pH neutral. <i>Desodorización.</i> Generando flujos de eliminación con ácido fórmico.	~ 80 % reducción de ME ~ 45 % reducción de ME ~ 35 % reducción de ME ~ 35 % reducción de GE	(Zulkurnain <i>et al.</i> , 2013) (Matthäus & Pudel, 2013) (Matthäus <i>et al.</i> , 2011)

Continúa →

Estrategias	Métodos	Hallazgos	Referencias
Optimización del proceso de refinación	Uso de ayudas de refinación: - Glicerol - Etanol - Diacetina - Carbonatos Proceso de desodorización dual: a corto plazo (5 minutos) a mayores temperaturas (270 °C), seguido de desodorización a largo plazo (120 minutos) a una temperatura menor (200 °C). Destilación de recorrido corto.	~ 25 % reducción de ME ~ 35 % reducción de ME ~ 50% } Reducción de ésteres de MCPD y compuestos relacionados ~ 66% } 80 % reducción de ME y GE 90 % reducción de ME y G	(Craft <i>et al.</i> , 2011) (Matthäus & Pudel, 2013) (Matthäus & Pudel, 2013) (Matthäus & Pudel, 2013; Pudel <i>et al.</i> , 2015)
Eliminación de ésteres de glicidilo de MCPD del aceite refinado después del procesamiento.	Uso de halohidrina deshalogenasa (HHD) y epóxido hidrolasa (EH). Uso de zeolita calcinada y un silicato de magnesio sintético.	La HHD convierte el 3-MCPD en el epóxido glicidilo correspondiente que, posteriormente, es hidrolizado en glicerol por EH. 40 % de reducción de ésteres de 3-MCPD y ésteres de glicidilo. Principalmente enfocado en los ésteres de glicidilo.	(Bornscheuer & Hesseler, 2010) (Strijowski <i>et al.</i> , 2011)

El triacilglicerol (TAG), el diacilglicerol (DAG) y el monoacilglicerol (MAG), también son sustratos posibles en la formación de ME y GE. Los TAG son los principales componentes del aceite de palma y representan aproximadamente entre el 88 % y el 96 % de los glicéridos totales; los contenidos de DAG varían entre el 4 % y 12 %, y el de MAG es de cerca del 0,3 % (Goh & Timms, 1985). Destailats *et al.* (2011) reportaron que tanto el TAG como el DAG están involucrados en la producción de ME con tratamiento de calor, y que el TAG puede producir más ME en relación con el DAG. Por lo tanto, los autores sugirieron que el TAG es la primera clase de acilglicerol que es propensa a sufrir la eliminación de ácidos grasos y que está involucrada en la formación de ésteres de MCPD.

Dado que el MAG y el DAG suelen ser componentes menores, el TAG representa una opción viable para el control de las concentraciones de precursores en materias primas. Sin embargo, Freudenstein *et al.* (2013) estudiaron la influencia de DAG y MAG sobre

los contenidos de ME en aceite desodorizado. Determinaron una correlación positiva entre la cantidad de DAG/MAG en aceite de palma crudo y el contenido de éster 3-MCPD en aceite de palma desodorizado. También demostraron que el DAG es un precursor más fuerte que el MAG. Para profundizar en la investigación, Matthäus *et al.* (2011) examinaron los diferentes niveles de DAG en aceites respecto a la formación de ésteres de 3-MCPD y compuestos relacionados. Encontraron que 4 % de DAG en aceite crudo es un valor umbral para la formación creciente de ME y sus compuestos relacionados en aceite desodorizado. Por lo tanto, cantidades de DAG superiores al 4 % en aceite crudo resultarán en mayores ésteres después del procesamiento por calor, y este fenómeno es particularmente aparente para GE (Craft *et al.* 2012). Otro estudio (Haines *et al.*, 2011) también mostró hallazgos similares, en los que la concentración de GE puede ser alta cuando el contenido de DAG es mayor del 6 %. Este hallazgo es consistente con los informes de

Masukawa *et al.* (2010), quienes evidenciaron que los aceites comercialmente refinados ricos en DAG (87 %) podrían contener niveles de GE 10 veces mayores que los aceites con menores contenidos de DAG (3,9-6,8 %). Dado que se sabe que los MAG se volatilizan durante la desodorización a alta temperatura, no son considerados como precursores potenciales para la formación de ME (Craft *et al.* 2011).

Los DAG y MAG son ampliamente conocidos como subproductos de la degradación hidrolítica enzimática de TAG causada por las lipasas de TAG, y este proceso puede ser acelerado por la cosecha, transporte y almacenamiento a temperaturas elevadas y condiciones duras. Por lo tanto, en este contexto, las estrategias de mitigación deben enfocarse en la reducción de las concentraciones de DAG y MAG en las materias primas. Las soluciones para disminuir los DAG, pueden incluir una desactivación más rápida de las lipasas, mediante ciclos de cosecha cortos y/o tratamiento inmediato en las plantas de beneficio de aceite (Craft & Nagy, 2012; Matthäus *et al.*, 2011). Las lipasas no se desactivan hasta que los racimos de fruta fresca son esterilizados, lo que suele realizarse después de su recepción en la planta de beneficio de aceite de palma crudo. Por lo tanto, es mejor reducir el lapso de tiempo entre la cosecha y la molienda del fruto de palma, tanto como sea posible. Adicionalmente, Hamlet *et al.* (2011) también sugirieron la cría de nuevas especies de palmas oleíferas que tengan actividades de lipasa más bajas, pero la aplicabilidad e implementación de esto depende del desarrollo tecnológico y de la aceptación del público.

Un enfoque adicional es cambiar u optimizar el proceso de refinación, por ejemplo, modificando los parámetros y/o añadiendo un paso de procesamiento o ayudas a la refinación. Es mejor evitar esta opción porque es difícil llegar a un acuerdo entre la optimización de los procesos de refinación para la formación de ME o GE y las propiedades del producto de aceite final. Se hizo un intento de incorporar desgomado por agua y por ácido para eliminar los precursores de ME y GE, y suficiente y simultáneamente tanto las gomas como las impurezas (Zulkurnain *et al.*, 2013). Se sabe que el desgomado por agua por sí solo, no es adecuado para completar la eliminación de fosfátidos no hidratables en el aceite de palma porque estas sustancias son so-

lubles en aceite y tienen una afinidad muy baja con el agua. Por lo tanto, el desgomado por ácido es un paso vital en el procesamiento que no puede omitirse, ya que solo es posible eliminar los fosfátidos no hidratables con ácidos (fosfórico o cítrico, que son más fuertes que el fosfatídico). De lo contrario, los fosfátidos no hidratables oscurecerán el aceite y se provocarán problemas de mal sabor durante el paso de desodorización. Los investigadores descubrieron que el desgomado por agua ejercía mayores efectos en la reducción de ME: una gran cantidad de agua resultaba en un mayor tamaño del efecto. En comparación, la temperatura de desodorización y la dosis de ácido no juegan un papel fundamental en este proceso. Esta observación puede explicarse con el hecho de que el desgomado por agua permite lavar los precursores desde el comienzo, reduciendo la probabilidad de que se formen ME durante los pasos siguientes. Adicionalmente, una menor temperatura de desgomado y dosis de ácido también pueden resultar en una reducción significativa, de aproximadamente el 70 %, en los niveles de ME en el aceite (Zulkurnain *et al.*, 2013). Al utilizar una cantidad menor de ácido fosfórico para el desgomado, se observó una disminución en los niveles de ME del aceite blanqueado (Ramli *et al.*, 2011). Sin embargo, una mayor temperatura y dosis de ácido para el desgomado por ácido pueden mejorar la estabilidad oxidativa del aceite, eliminando impurezas como iones metálicos enlazados que están asociados con fosfolípidos no hidratables. También a degradar los compuestos de caroteno, que luego contribuyen a una mayor eliminación del color.

Adicionalmente, Ramli *et al.* (2011) descubrieron que la neutralización del ácido fosfórico en aceite desgomado con óxido de calcio o carbonato de calcio antes del blanqueo, reducía los niveles de ME en el aceite refinado. Se planteó la hipótesis de que las condiciones acídicas (del ácido fosfórico) pueden inducir la formación de ME y GE mediante la configuración de iones acil oxonio en acilgliceroles (Hamlet *et al.*, 2011; Rahn & Yaylayan, 2011). Después de la neutralización, el aceite puede lavarse en agua caliente para eliminar la borra de neutralización no deseada que se formó. Se encontró que este paso de lavado adicional ayuda a suprimir las impurezas y precursores no deseables del aceite.

Para el paso de blanqueo, Ramli *et al.* (2011) observaron una correlación positiva entre la acidez de la tierra de blanqueo y los niveles de ME en los aceites, independientemente del tipo de desgomado (por agua o por ácido). Los autores recomendaron el uso de arcillas de blanqueo naturales o activadas por ácido con un pH más neutral. La principal diferencia entre estas dos es que la natural en una suspensión acuosa es ligeramente acídica o neutral, mientras que la activada por ácido es altamente acídica (Zschau, 2001). Las neutrales son silicatos de aluminio que contienen cantidades relativamente altas de calcio, magnesio y hierro, y que usualmente, son activadas mediante un tratamiento de calor. Dado que el alto contenido de metales restringe la capacidad de adsorción de estas arcillas, se utiliza el tratamiento con ácido para remover los metales de los sitios reactivos, permitiendo a las llamadas arcillas activadas por ácido tener una capacidad de adsorción mucho mayor (Gibon *et al.*, 2007). Se cree que estas son las principales responsables de la formación de ME, causada por los sitios ácidos que son arrastrados desde la arcilla activada por ácido residual o se retienen después del lavado. Las arcillas acídicas pueden donar protones e inducir la protonación de acilglicerol, que luego favorece la formación de ME y GE en la presencia de cloruros.

Zulkarnain *et al.* (2013) realizaron un estudio examinando el blanqueo húmedo y en seco del silicato de magnesio sintético en combinación con arcilla activada para lograr la mayor eliminación de precursores de ME, impurezas de aceite y color. La mezcla resultó en una eliminación de ME significativamente mayor y una del color comparable con las combinaciones de blanqueo en seco. Sin embargo, el proceso de blanqueo húmedo resultó en un aceite de baja calidad, con contenidos de AGL mayores que el estándar aceptable especificado para el aceite de palma refinado por la Asociación de Refinadores de Aceite de Palma de Malasia (PORAM, por su sigla en inglés) (<0,1 %). La formación inevitable de AGL adicionales es el resultado de la hidrólisis no deseada de TAG ($\text{TAG} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DAG} + \text{ácido graso}$) durante este proceso. Dado que esta es una reacción de equilibrio, se espera que pueda eliminarse si el aceite es secado antes del blanqueo y si la tierra de blanqueo no está demasiado húmeda (Zschau, 2001). Finalmente, los autores seleccionaron el blanqueo en seco (una mezcla de silicato de mag-

nesio y arcilla de blanqueo activada por ácido) como su método preferido, en vez del blanqueo húmedo, a pesar del hecho de que este proporcionaba mejores resultados para la reducción de ME.

Ramli *et al.* (2011) sugirieron el uso de una tierra de blanqueo parcialmente activada por ácido, Tonsil 4191 FF a 60 °C y 90 °C, para reducir la creación de contaminantes durante la desodorización. Dado que la alta temperatura es la principal responsable de la formación de ME y GE, minimizarla tiene un impacto en la reducción de estos contaminantes. Pudel *et al.* (2015) y Craft *et al.* (2012) sugirieron una temperatura de desodorización inferior a 240 °C, que resulte en efectos beneficiosos en términos de reducción de contaminantes, principalmente de ésteres de glicidilo. Es ampliamente conocido que una destilación con vapor a alta temperatura elimina los AGL y niveles de componentes odoríferos volátiles, como aldehídos y cetonas, desactiva los compuestos de color (carotenoides) y descompone los residuos de pesticidas. Por lo tanto, es necesario validar las menores temperaturas de desodorización para garantizar que se cumpla con todos los parámetros de calidad del producto refinado.

Por otra parte, Matthäus *et al.* (2011) recomendaron el uso de ácido fórmico para generar un flujo de eliminación durante la desodorización, diferente al agua, y reducir los GE. Esta noción está basada en la hipótesis de que el GE es muy inestable debido a su estructura de unión a epóxido reactiva y tiende a degradarse bajo soluciones ácidas. Adicionalmente, se observó un aumento gradual en la eficiencia de mitigación al elevar las concentraciones de ácido fórmico. Sin embargo, el ME prácticamente no se ve afectado por el tratamiento con ácido. Alternativamente, Craft *et al.* (2012) sugirieron la adición de ayudas de refinación, como etanol o glicerol, al aceite de palma blanqueado y refinado. Se esperaba que estos alcoholes de bajo peso molecular llevarían a la formación de aductos clorados volátiles que se eliminarían del aceite durante la desodorización y, posteriormente, darían como resultado una disminución en la formación de ME.

Una tercera opción es la erradicación de los ME y ésteres de glicidilo después del procesamiento. Sin embargo, es necesario considerar el impacto del proceso de eliminación en la calidad del aceite resultante. Es posible que los procesadores de aceite no prefieran

esta alternativa porque implica un costo adicional y disminuye sus ganancias.

Bornscheuer & Hesseler (2010) fueron los primeros en sugerir un enfoque enzimático para suprimir el 3-MCPD y sus ésteres de un sistema bifásico acuoso (en la presencia de aceite), convirtiendo el 3-MCPD en un glicerol no tóxico, permitido en los alimentos. La hipótesis básica es que el monoéster de ácido graso de 3-MCPD es hidrolizado por la lipasa para liberar la forma libre antes de la conversión en el correspondiente epóxido glicídico por halohidrina deshalogenasa (HHD). Este producto es finalmente hidrolizado por una epóxido hidrolasa (EH) en glicerol (Figura 3).

Este enfoque permite el fácil intercambio del contaminante alimentario 3-MCPD por glicerol no tóxico; sin embargo, la aplicación técnica de este método en plantas de beneficio de aceite de palma aún no se ha evaluado ni aprobado. Strijowski *et al.* (2011) investigaron la eliminación de ME y las sustancias relacionadas en el aceite de palma refinado utilizando un material absorbente. Se encontró que la zeolita calcinada y el silicato de magnesio sintético son capaces de reducir el contenido de estos contaminantes y sus sustancias relacionadas, la mayoría de los que fueron identificados como GE pero no como ME. La zeolita calcinada disminuyó las concentraciones de los contaminantes de manera relativamente rápida y constante, en un amplio rango de temperaturas y tiempos de tratamiento, mientras que el silicato de magnesio sintético requirió temperaturas más altas (80 °C y superiores) y tiempos de tratamiento de 30 minutos o más para lograr una aparente reducción de las ME y sustancias relacionadas. Las ventajas de estos enfoques son que no ejercen efectos adversos sobre el aceite de palma, en términos de propiedades senso-

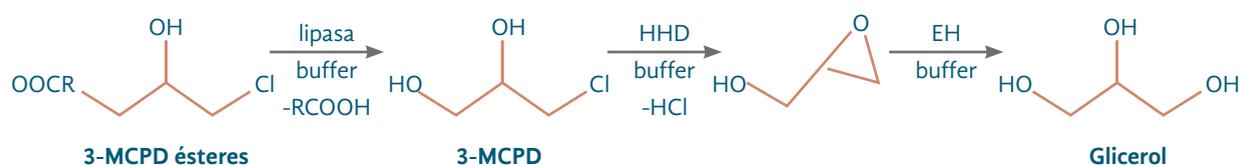
riales y estabilidad oxidativa. El tratamiento con zeolita calcinada imparte mejoras en la calidad del aceite (estabilidad), y se puede implementar fácilmente en un corto periodo de tiempo.

Recientemente, Sim *et al.* (2018) realizaron un estudio integral sobre la mitigación de ME y GE mediante procesos de refinación modificados. El desgomado por agua es capaz de reducir significativamente los ME, eliminando los precursores potenciales que pueden estar involucrados en su formación, principalmente los compuestos polares clorados. Al utilizar tierra de blanqueo activada por ácido después de una alta dosis de ácido fosfórico (2,50 %) en el proceso de desgomado, se eliminaron los GE casi que completamente. Se cree que esto ocurre mediante la modificación estructural del GE en sus respectivos compuestos de glicerol bajo condiciones ácidas, debido a su estructura reactiva de enlace al epóxido. Adicionalmente, la tierra de blanqueo activada por ácido tuvo un mayor efecto en la reducción de ME en comparación con la tierra de blanqueo natural, indicando que el desempeño de la tierra de blanqueo, y no su nivel de acidez, es un determinante clave para la eliminación de ME y GE.

Conclusiones

La calidad del APC afecta la tendencia de la formación de ME y GE en aceite de palma RBD. Esto explica el papel fundamental de la composición del APC en el potencial de formación de ésteres durante el proceso de refinación. En contraste con los hallazgos reportados por varios investigadores, en un estudio reciente (Sim *et al.*, 2018) se identificó que la eliminación de ME dependía altamente de las capacidades de adsorción de la tierra de blanqueo, y no de su

Figura 3. Degradación enzimática de 3-MCPD y su éster de ácido graso (adaptado de Bornscheuer & Hesseler, 2010).



perfil de acidez. Por lo tanto, es necesario estudiar una gama más amplia de tierras de blanqueo de diferentes proveedores para corroborar este hallazgo. La ampliación de la unidad de refinación de la escala de micro a macrolaboratorio, dio lugar a diferentes resultados, y esto implica que también puede haber algunas limitaciones para un proceso de refinación a mayor escala. Es así como se debe expandir la investigación a un estudio a escala piloto para evaluar la idoneidad y aplicabilidad de las condiciones de refinación propuestas, y realizar algunas modificaciones antes de que se apliquen en la industria.

Por otro lado, las investigaciones sobre todas las etapas del proceso de refinación física del aceite de palma han indicado dónde se puede reducir la formación de ME Y GE. El lavado de los frutos de palma y su esterilización a una temperatura más baja, fueron reportados como métodos potenciales para disminuir

los ME y GE. Por lo tanto, vale la pena enfocarse en los procesos de producción, como en la optimización del de molienda del aceite de palma, para encontrar posibles estrategias de mitigación. Algunos estudios de nuestro grupo han relevado que ciertos componentes menores del aceite de palma, como DAG, AGL y sustancias polares cloradas, son posibles precursores de la formación de ésteres durante la refinación. Sin embargo, se conoce poco sobre los orígenes del átomo de cloro y cómo llegó a la palma de aceite. Los trabajos futuros deben encaminarse en esta área, especialmente en su identificación, así como en su origen. A través de estos estudios integrales se puede esperar un enfoque polifacético, comenzando con una reducción en la aplicación de cloruros en fertilizantes o pesticidas, siguiendo con la producción de aceite crudo de palma con precursores reducidos, y terminando con cambios técnicos a los pasos físicos de refinación.

Referencias

- Bornscheuer, U. T., & Hesseler, M. (2010). Enzymatic removal of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(5), 552-556.
- Craft, B. D., & Nagy, K. (2012). Mitigation of MCPD-ester and glycidyl-ester levels during the production of refined palm oil. *Lipid Technology*, 24(7), 155-157.
- Craft, B. D., Nagy, K., Sandoz, L., & Destailats, F. (2011). Factors impacting the formation of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 29(3), 354-361.
- Craft, B. D., Nagy, K., Seefelder, W., Dubois, M., & Destailats, F. (2012). Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: Practical recommendations for effective mitigation. *Food Chemistry*, 132(1), 73-79.
- FEDIOL. (2015). MCPD Esters and Glycidyl Esters. Review of Mitigation Measures. Ref. 15SAF108. Revision 2015. <http://www.fediol.be/web/contaminants/1011306087/list1187970133/f1.html>.
- Gibon, V., De Greyt, W., & Kellens, M. (2007). Palm oil refining. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109(4), 315-335.
- Goh, E. M., & Timms, R. E. (1985). Determination of mono- and diglycerides in palm oil, olein and stearin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62(4), 730-734.
- Haines, T. D., Adlaf, K. J., Pierceall, R. M., Lee, I., Venkitasubramanian, P., & Collison, Mark W. (2011). Direct Determination of MCPD Fatty Acid Esters and Glycidyl Fatty Acid Esters in Vegetable Oils by LC-TOFMS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(1), 1-14.

- Hamlet, C. G., Asuncion, L., Velíšek, J., Doležal, M., Zelinková, Z., & Crews, C. (2011). Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPD) in foods: What we know and what we assume. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 279-303.
- Matthäus, B., & Pudel, F. (2013). Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*, 25(7), 151-155.
- Matthäus, B., Pudel, F., Fehling, P., Vosmann, K., & Freudenstein, A. (2011). Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 380-386.
- Morad, N. A. (2006). *The physical properties of palm oil mixtures for design of process equipment*. University of Leeds.
- Ng, S. K. (2002). Nutrition and nutrient management of the oil palm. New thrust for the future perspective. In: Pasricha N.S., Bansal S.K., editors. Potassium for sustainable crop production. *International symposium on role of potassium in India*. New Delhi: Potash Research Institute of India, and International Potash Institute., 415-429.
- Pudel, F., Benecke, P., Vosmann, K., & Matthäus, B. (2015). 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118 (3), 396-405.
- Rahn, A. K., & Yaylayan, V. A. (2011). What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 323-329.
- Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Razak, R. A., & Nesaretnam, K. (2011). Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839-1844.
- Sim, B. I., Muhamad, H., Lai, O. M., Abas, F., Yeoh, C. B., Nehdi, I. A., Khor, Y. P., & Tan, C. P. (2018). New insights on degumming and bleaching process parameters on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters and glycidyl esters in refined, bleached, deodorized palm oil. *Journal of Oleo Science*, 67(4), 397-406.
- Strijowski, U., Heinz, V., & Franke, K. (2011). Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 387-392.
- Zhang, X., Gao, B., Qin, F., Shi, H., Jiang, Y., Xu, X., & Yu, L. (2013). Free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters (Journal of Agricultural and Food Chemistry (2013) 61:10 (2548-2555) Erratum in: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(17), 3837.
- Zschau, W. (2001). Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-551.
- Zulkurnain, M., Lai, O. M., Tan, S. C., Latip, R. A., & Tan, C. P. (2013). Optimization of Palm Oil Physical Refining Process for Reduction of 3-Monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) Ester Formation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(13), 3341-3349.