

CONTAMINANTES EN ACEITE DE OLIVA (II)=: MOSH Y MOAH

Siguiendo con la línea prevista para este año, y habiendo ya hablado brevemente de los MCPD y también de los ftalatos, en esta ocasión vamos a abordar otra familia de posibles contaminantes, conocidos también por una combinación de siglas que hacen referencia a su nomenclatura en inglés: los MOH. En general, los aceites minerales son productos obtenidos de la destilación del petróleo y están compuestos mayoritariamente por hidrocarburos, pero también se producen sintéticamente a partir del carbón, gas natural y biomasa. Los aceites lubricantes para uso alimentario son una mezcla compleja de estos hidrocarburos saturados alifáticos (MOH), lineales o ramificados (parafinas), que van desde el C20 al C54. El gasoil, por ejemplo, es una mezcla de hidrocarburos saturados que van desde el C10 al C20.



Existen muchos usos comerciales de los aceites minerales, tales como aditivos alimentarios, en medicina, productos fitosanitarios, piensos, lubricantes, materiales en contacto con los alimentos, tintas de impresión, pero también se pueden formar hidrocarburos de manera natural en organismos marinos, bacterias, hongos, plantas e insectos, y en el procesado de algunos alimentos, como por ejemplo en el refinado de aceites. Como resultado, por tanto, los alimentos pueden llegar a contener hidrocarburos, bien por vía directa a través de los materiales de embalaje, el uso de aditivos y coadyuvantes tecnológicos, lubricantes de la maquinaria empleada en el procesado, tratamientos específicos, etc., o bien procedente de la contaminación ambiental, y constituir una fuente de exposición para los consumidores.

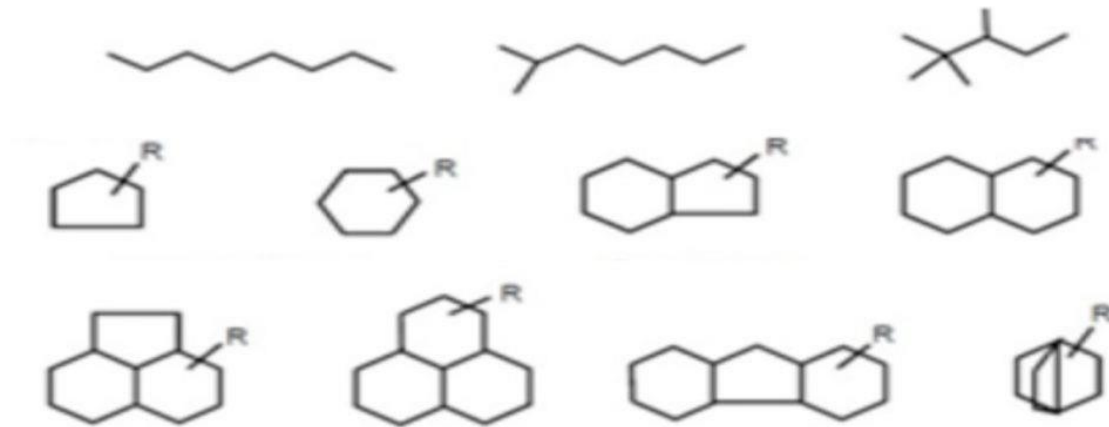
Los MOH se dividen en MOSH y MOAH:



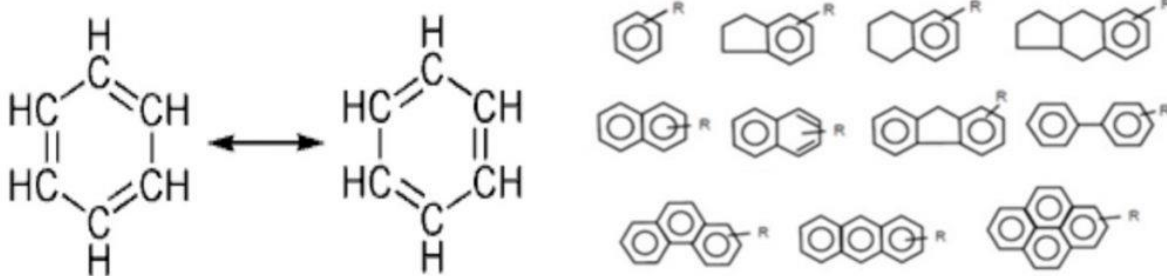
- MOSH: Hidrocarburos Saturados de Aceites Minerales (*Mineral Oils Saturated Hydrocarbons*)
- MOAH: Hidrocarburos Aromáticos de Aceites Minerales (*Mineral Oils Aromatic Hydrocarbon*)

La principal diferencia entre ambos grupos es que en los MOSH todos los componentes son hidrocarburos alifáticos (cadenas largas), lineales o ramificadas, incluso con algún ciclo y alguna insaturación, pero nunca aromáticos, y en el caso de los MOAH aparecen ciclos aromáticos, que en ocasiones tienen claras características perjudiciales para la salud.

- MOSH:



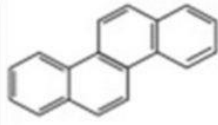
- MOAH: ¿A qué llamamos configuración aromática? A esa deslocalización de los dobles enlaces que describimos mediante esos círculos



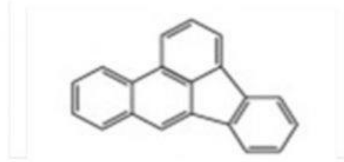
Los MOAH son de la misma familia que los ya conocidos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). El más conocido de éstos es el benzo(a)pireno. Los MOAH no son más que derivados de estos HAP's con cadenas de hidrocarburos unidas en diferentes posiciones y por tanto comparten toxicidad.



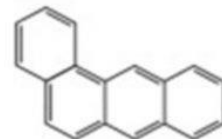
Benzo(a)pireno



Criseno



Benzo(b)fluoranteno



Benzo(a)antraceno

Toxicidad

De forma general, los MOH son, por tanto, una compleja mezcla de sustancias derivadas del petróleo. Los MOSH (*Mineral Oils Saturated Hydrocarbons*) se acumulan en tejidos, nódulos linfáticos, bazo e hígado y pueden ocasionar microgranulomas, y los MOAH (*Mineral Oils Aromatic Hydrocarbon*), son considerados como posibles sustancias carcinógenas y mutagénicas.

La EFSA, Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria, avisa del potencial riesgo de los MOAH, y que por ello no deben estar presentes en los alimentos. Se ha comprobado que una presencia elevada de MOSH influye en la aparición de MOAH, por lo que también conviene limitarlos.

Los aceites minerales están compuestos de forma general por un 75-85% de MOSH y de un 15-25% de MOAH. En el caso de los aceites minerales para uso alimentario el contenido de MOAH desciende por debajo de 3%.



Análisis

La complejidad de sus mezclas hace imposible el separarlos en compuestos individuales y analizarlos, aunque sí se puede medir la concentración de las fracciones de saturados y aromáticos por separado. Otro problema adicional para analizar estos compuestos, debido a la

Laboratorio Tello

Calle la Iruela, 8. Polígono
Industrial Los Olivares.
Jaén (23009)

Telf +34 953 281 116
laboratorio@laboratoriotello.com

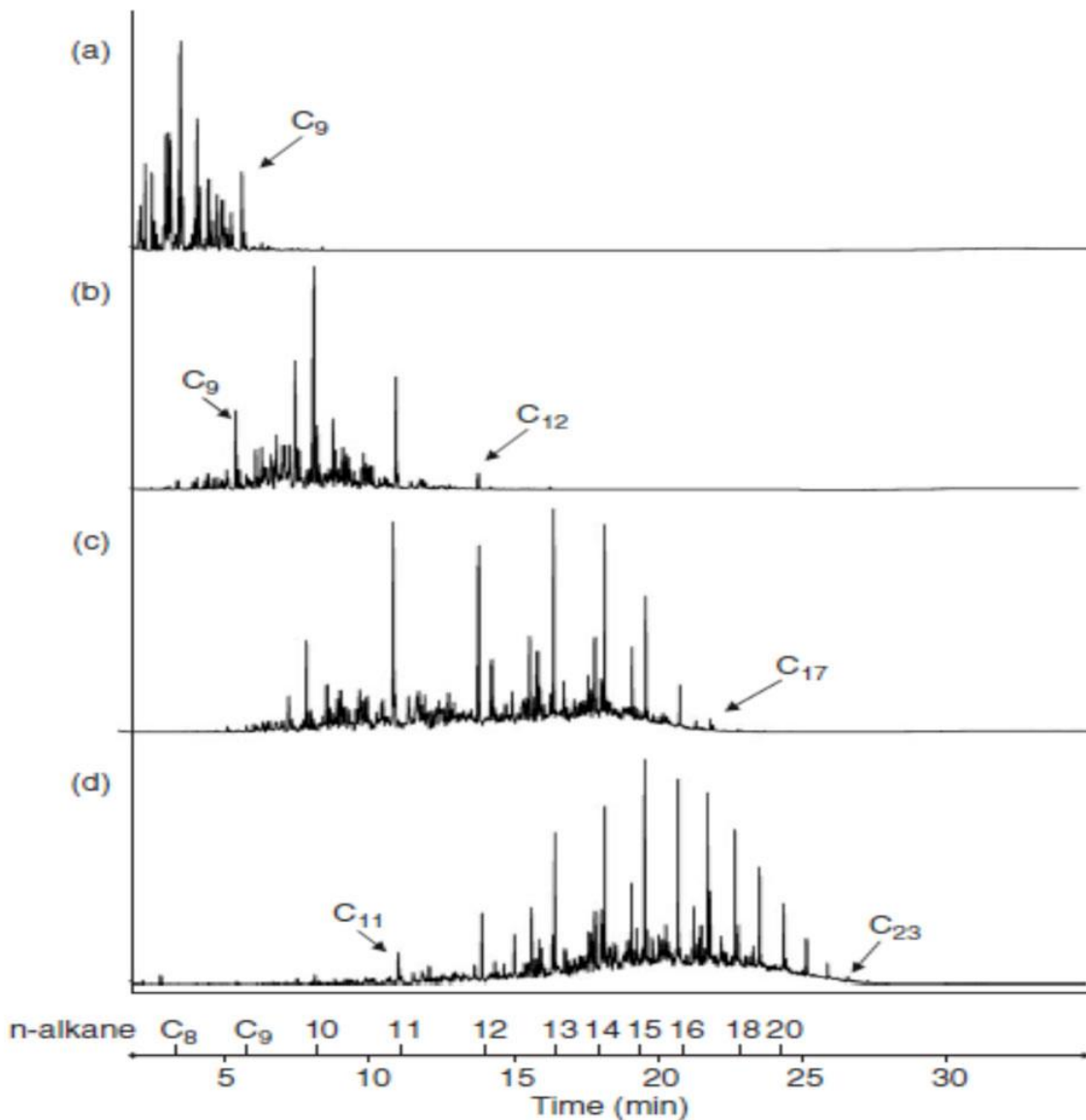
laboratoriotello.com

complejidad de su composición, es la limitación que hay para definir patrones analíticos certificados que sean de aplicación general.

Los MOH se pueden analizar aislando previamente esta fracción, por columna de vidrio o por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), y después analizarse por CG, obteniéndose para los n-alcános que se encuentran de forma natural, una serie de picos bien definidos y de fácil cuantificación, mientras que para los minerales, los contaminantes o exógenos, se obtiene una joroba o banda ancha, de forma gausiana, formado por una mezcla que denominamos 'añadidos' y que se cuantifica como un solo pico. Hasta ahora, la presencia de estos 'añadidos' en un cromatograma de hidrocarburos de un aceite vegetal se atribuye a contaminación por aceites lubricantes o hidráulicos durante el proceso de elaboración, por lo que se llaman parafinas exógenas.

Algunos ejemplos de análisis de hidrocarburos minerales de distinta procedencia se muestran en la figura siguiente:

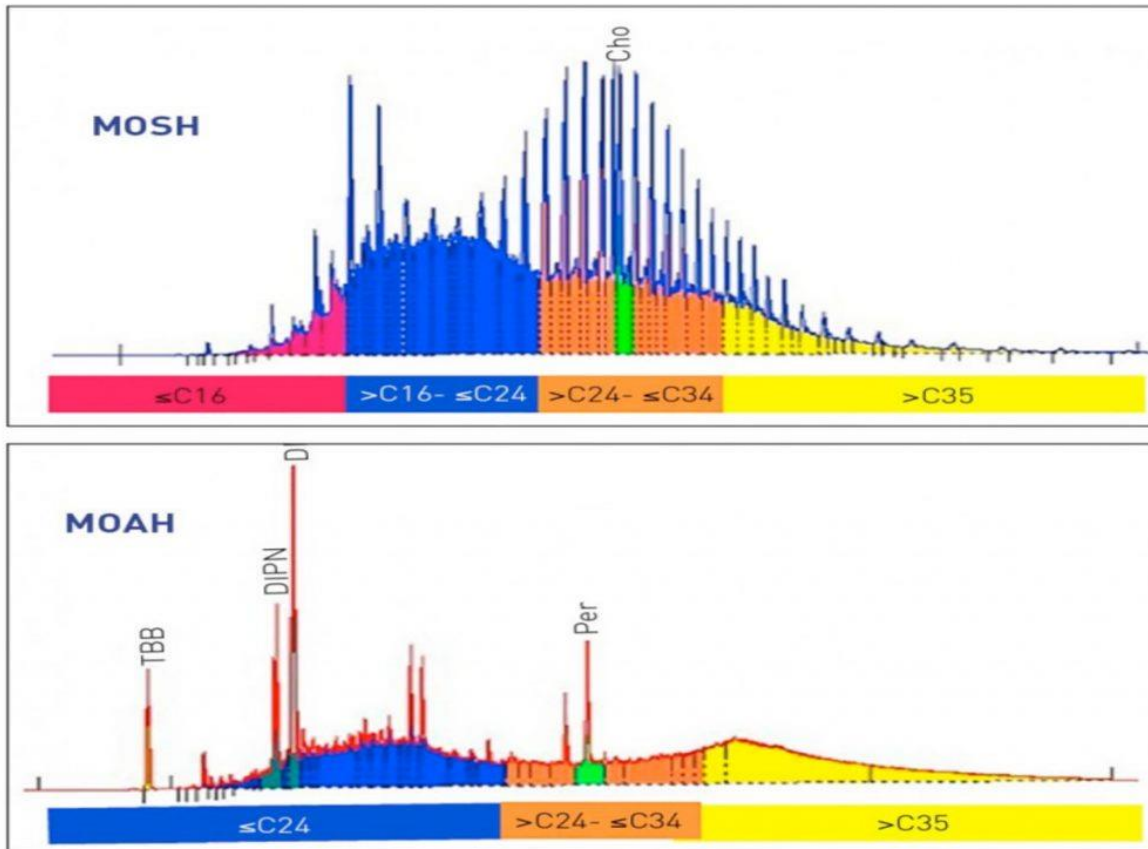
a) Líquido de mechero, b) disolvente de pinturas, c) queroseno, d) gasoil





Por esto motivo en la determinación de los MOSH/MOAH se suelen dar los resultados divididos en diferentes fracciones según el número de átomos de carbono del hidrocarburo (Cn). Con estas divisiones se puede saber la posible procedencia de la contaminación que se detecte en el producto alimenticio.

En la siguiente figura se representa un esquema con las diferentes fracciones que se suelen dar en los informes de MOSH/MOAH:



Cada aceite que haya sufrido una contaminación con hidrocarburos de aceite mineral (MOH) tendrá un perfil diferente donde predominará la 'joroba' en la zona que corresponde al producto con el que se ha contaminado el aceite.

Fuentes de contaminación

Se han identificado muchas posibles fuentes generales de contaminación de los alimentos por estas sustancias. Las más citadas son:

- Materiales en contacto con los alimentos: papel y cartón reciclados, tintas de impresión off-set en papel y cartón.
- De la maquinaria empleada en la cosecha, como diesel y aceite lubricante; de aceites lubricantes utilizados en bombas, máquinas dosificadoras y otras instalaciones industriales.
- Aceites minerales usados como aditivos en la fabricación de plásticos, papel y cartón encerado.
- Lubricantes para fabricación de latas de conserva, ceras aplicadas directamente a los alimentos como recubrimientos que se separan fácilmente y adhesivos.



- De origen medioambiental, como aceites lubricantes de motores sin catalizador, combustibles sin quemar, restos de neumáticos, y asfalto de carreteras, etc.
- Agentes de limpieza a base de disolventes con aceites minerales o mezclas C10-C14.
- Aditivos alimentarios, coadyuvantes tecnológicos y otros usos: antiadherentes, aceites para recubrimiento de alimentos, aceites minerales en piensos, antiespumantes, ceras parafínicas autorizadas, coformulantes de productos fitosanitarios y agentes antipolvo en cereales.



Materiales como el papel o el cartón reciclado puede ser fuente de contaminación en su contacto con los alimentos.

En este punto cabe citar y recomendar encarecidamente la lectura de un trabajo publicado por el Instituto de la Grasa de Sevilla en junio del 2012 y firmado por el profesor Arturo Cert, y en el que expresamente se estudiaba la presencia de estas sustancias en nuestros Aceites de Oliva Vírgenes, Refinados y de Orujo, y en donde ya hablaba de una presencia natural y endógena de estas sustancias en nuestros aceites. Demostraba que era casi insignificante su presencia en los Vírgenes, eso sí, en circunstancias normales, es decir, sin contaminación exógena, pero no así en los aceites de segunda centrifugación y en los de orujo. Claro que todo está referido a unos niveles de concentración, que hoy, según veremos más adelante, pueden estar muy por debajo de los que cita.

Como posibles fuentes de contaminación ya específica en nuestras almazaras citaba los aceites minerales usados en la maquinaria, aún siendo éstos, generalmente de uso alimentario, derrames accidentales de gasoil o similares, grasas sólidas, etc. Incluso habla de la presencia natural o endógena de ciertos hidrocarburos alifáticos y alicíclicos en los aceites, justificando su presencia en la propia aceituna, incluso a mayores concentraciones en las hojas, y, en pequeñas cantidades, en algunos tipos de talcos, eso sí, en muy bajas concentraciones que para nada superan las máximas recomendadas. Cito textualmente un ejemplo: "Si suponemos una contaminación de 5 gramos de aceite lubricante por tonelada de orujo húmedo, con un contenido en aceite de un 5 %, al final, obtendríamos un aceite de orujo con 70 mg/JKg de parafinas 'exógenas', podemos imaginar pues, el cuidadoso manejo que debemos tener con estos aceites lubricantes».

Reglamentación

Respecto a los límites legislados para los MOSH y MOAH (Hidrocarburos de aceites minerales saturados y aromáticos), de momento no hay legislación en la Unión Europea.

En enero del 2017, la Comisión Europea adoptó una Recomendación según la cual los Estados miembros deberían controlar la presencia de hidrocarburos (MOH) en los alimentos y en los materiales y artículos destinados a entrar en contacto con los alimentos durante 2017 y 2018, la Recomendación (UE) 2017/84 de la CE de 16 de enero de 2017 sobre la vigilancia de hidrocarburos de aceites minerales en alimentos y en materiales y objetos destinados a entrar en contacto con alimentos. Con la recopilación de estos datos se debe establecer la base para EFSA la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria, para llevar a cabo una evaluación de exposición y evaluación de riesgos.

También en enero del 2017, AECOSAN (Agencia Española de Consumo, Seguridad Alimentaria y Nutrición) publicó un documento sobre los aceites minerales que cita a la anterior.

A principios de marzo de 2017, el Ministerio Federal de Alimentación y Agricultura (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, BMEL) de Alemania, anunció el cuarto borrador de un vigésimo segundo reglamento sobre la modificación de la Ordenanza alemana sobre bienes de consumo, cuya última modificación data del 7 de marzo de 2017, la creación de una 'regulación nacional de aceite mineral'. La 22ª ordenanza que modifica la regulación del material de contacto con alimentos del 24 de julio de 2014 tiene la intención de limitar la concentración de MOSH y MOAH en materiales en contacto con alimentos que están hechos de papel reciclado. De acuerdo con esto, solo pueden comercializarse si no superan los niveles máximos de 24 mg de MOSH y 6 mg de MOAH por kg de papel, cartón o cartón. El rango de carbono al que se refieren estas concentraciones depende del uso previsto. En los materiales en contacto con alimentos utilizados para almacenar alimentos secos y no grasos a temperatura ambiente o inferior se aplicarían a un rango de carbono de C16 a C25, y a un rango de C16 a C35 en todos los otros materiales en contacto con alimentos. El concepto modificado del cuarto borrador ahora planea restringir la transferencia de material de hidrocarburos aromáticos exclusivamente de aceite mineral (MOAH) de alimentos producidos con el uso de papel reciclado de tal manera que este papel no sea detectable (el límite de detección analíticamente permitido actual es 0,5 mg / kilogramo de producto alimenticio). Estos requisitos deben lograrse mediante el uso de barreras funcionales que deben prescribirse como obligatorias para los materiales en contacto con alimentos (FCM) hechos de papel que contiene papel reciclado o cartón.

En definitiva, y a falta de algo más concluyente, la intención, y así se pide ya por algunos países, para los MOAH, los aromáticos, ese nivel de 0,5 mg/kg podría generalizarse como regulación en los alimentos, incluidos nuestros AOVs y demás aceites vegetales.



Situación actual, según nuestra experiencia

Como ya se ha comentado anteriormente, todavía no se dispone de una regulación oficial en la Unión Europea al respecto del contenido ni en MOH totales, ni en MOSH o MOAH en aceites. Por tanto, hasta ahora era suficiente con analizar el aceite y asegurar una contaminación menor de 50 mg/kg de MOH.

En nuestro laboratorio se realiza rutinariamente la determinación de MOH totales con un límite de cuantificación de 20 mg/kg, que es suficiente para la mayoría de los mercados. Además es muy útil, por ser un procedimiento rápido y relativamente poco costoso para nuestros clientes. Este es muy adecuado como un método de screening para conocer la situación actual, por ejemplo, en una determinada almazara. Si se tienen que analizar gran cantidad de muestras es un recurso barato, sobre 30 € por determinación, y rápido, dando una idea bastante acertada del estado del aceite de una bodega, ya que se puede llegar hasta una concentración de 20 mg/kg con suficientes garantías. Este valor es suficientemente bajo para la mayoría de los mercados y garantiza unos niveles muy bajos de MOAH, que son los que realmente representan una alta toxicidad en los seres vivos.

También es interesante para chequear partidas de aceites lampantes u orujos crudos que a priori pueden tener grandes cantidades, y no es necesario recurrir a técnicas más sensibles, y por tanto, mucho más caras, para determinar la cantidad presente de estos contaminantes.

En las figuras siguientes podemos observar:

- Un aceite virgen sin MOH en el que solo aparecen los hidrocarburos n-alcános propios del aceite
- Un aceite virgen con una contaminación de MOH de 106 mg/kg
- Un aceite lampante con una contaminación de MOH de 546 mg/kg

Laboratorio Tello

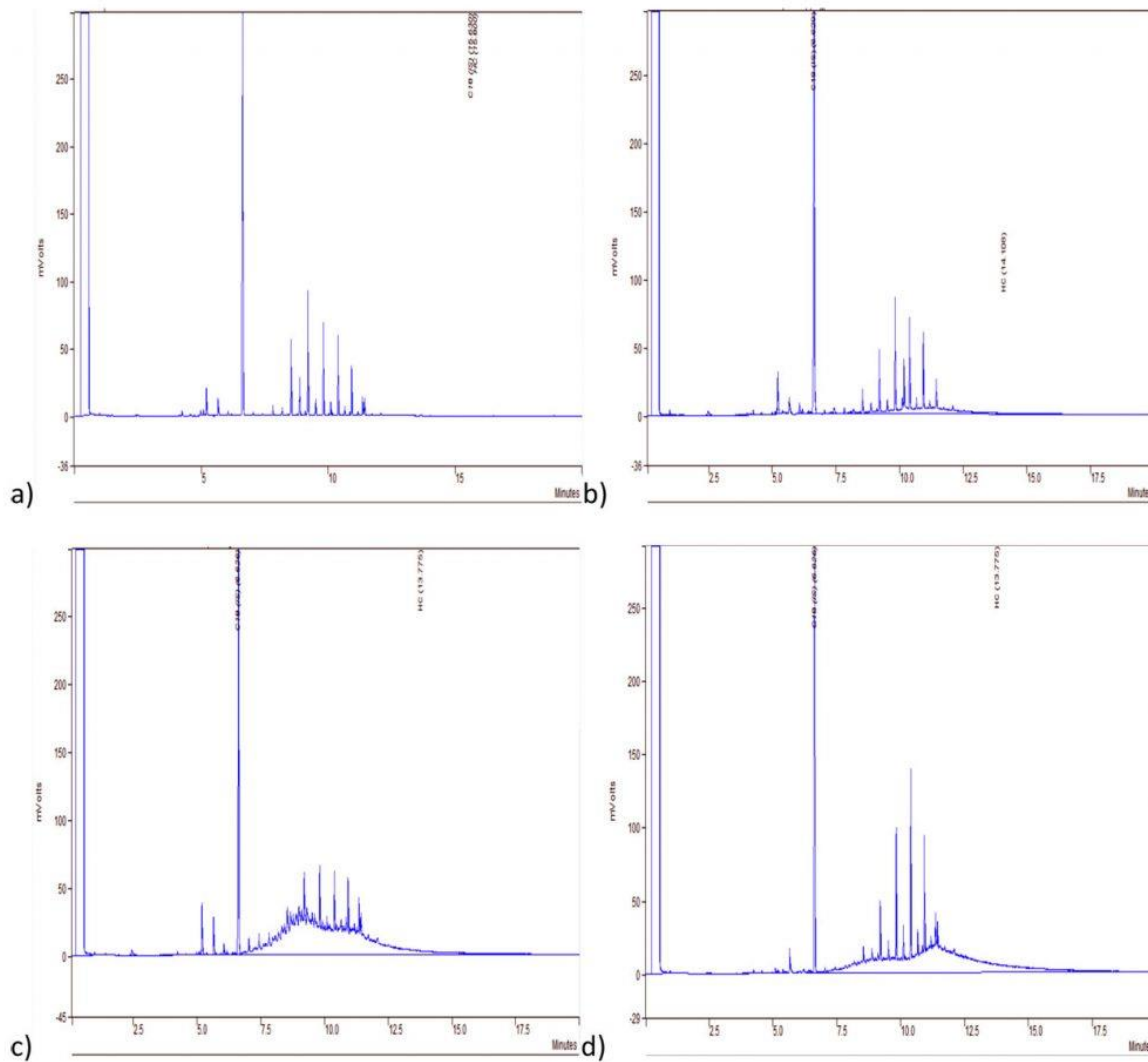
Calle la Iruela, 8. Polígono
Industrial Los Olivares.
Jaén (23009)

Telf +34 953 281 116
laboratorio@laboratoriotello.com

laboratoriotello.com



d) Un aceite lampante con una contaminación de MOH de 464 mg/kg



Se puede ver en las figuras b, c y d, como las 'jorobas' propias de MOH tienen perfiles diferentes, indicando diferentes fuentes de contaminación en cada caso. En b) es una sola 'joroba', y en c) y d) se pueden apreciar dos jorobas diferentes solapadas.

En la siguiente tabla se presentan los datos obtenidos en el Laboratorio para esta determinación durante la campaña actual 2017-2018:

Contenido en MOH (campaña 2017-2018)	Mediana (mg/kg)	Valor Máximo (mg/kg)	Positivos (>20mg/kg)
AOV (n=102)	<20	164	27%
Lampantes y Orujos (n=78)	96	9904	89%

En esta tabla se observa cómo un porcentaje importante de los aceites vírgenes (extras y vírgenes) analizados dieron positivos (27% de 102 muestras), y la gran mayoría de los lampantes, repastos y orujos crudos dieron positivos con unos valores medios de 100 mg/kg, alcanzándose valores de casi 10 g/kg (9.904 mg/kg).

Nuestro laboratorio, y través del Grupo Tentamus, también oferta esta analítica de MOSH/MOAH para los casos en los que el nivel de exigencia para este tipo de contaminantes es máximo, como por ejemplo es el mercado alemán y otros europeos, con exigencias similares, y en donde se solicita cuantificar incluso a niveles de 0,5 mg/Kg. Las técnicas son muchos más complejas, e incluso se ofertan acreditadas según la ISO 17025 por DAKK, la homóloga alemana de ENAC. En la siguiente tabla se presentan los datos obtenidos en el laboratorio durante esta campaña para esta determinación más precisa, remarcando antes en que para su correcta interpretación nos hemos puesto en el peor de los casos, es decir, que finalmente salga una normativa que limite la presencia de ambos a lo que hoy es el Límite de Cuantificación (LC) de 0,5 mg/Kg:

Contenido en MOSH (campaña 2017-2018)	Mediana (mg/kg)	Valor Máximo (mg/kg)	Positivos (>0.5mg/kg)
AOV (n=81)	6.5	70.0	87%
Oliva y Orujo de Oliva (n=19)	14.0	82.1	100%
Contenido en MOAH (campaña 2017-2018)	Mediana (mg/kg)	Valor Máximo (mg/kg)	Positivos (>0.5mg/kg)
AOV (n=81)	<0.5	11.0	40%
Oliva y Orujo de Oliva (n=19)	5.7	21.2	100%

Aunque son pocos datos, y por tanto no representativos de cómo puede estar la situación realmente, sí son preocupantes. Como se puede apreciar, si se adoptaran definitivamente estos valores tan exigentes, se presenta un enorme reto en el sector del aceite, puesto que muchos aceites presentan ligersimas contaminaciones con estos compuestos (tanto MOSH como MOAH) que incumplirían estos niveles que se estn anunciando. Es una obligación del Sector, por tanto, presentar estudios para que se revisen estos niveles tan exigentes, y que se estudien las fuentes de contaminación y las medidas necesarias para rebajar la presencia de estas sustancias a los mínimos posibles desde el punto de vista tecnológico.