

PENGEMBANGAN METODE ANALISA KADAR KLORIN PADA *CRUDE PALM OIL* MENGGUNAKAN ARGENTOMETRI

Intan Harly Perdana, Muhammad Erlangga Habibi Nasution dan Hasrul Abdi Hasibuan*

Abstrak - *Crude Palm Oil* (CPO) memiliki peran penting sebagai bahan baku dalam industri pangan dan non-pangan. Produk turunan CPO sebagai produk pangan dihadapkan pada isu kandungan senyawa 3-monokloropropanadiol ester (3-MCPDE) sebagai kontaminan yang berpotensi merugikan kesehatan manusia. Senyawa 3-MCPDE terbentuk karena adanya prekursor berupa senyawa klorin dan asilgliserol parsial yang dipicu oleh pemanasan CPO pada suhu tinggi yaitu selama proses rafinasi. Senyawa klorin yang terkandung pada CPO dapat berasal dari tandan buah segar (TBS), air yang digunakan pada pengolahan TBS di pabrik kelapa sawit (PKS) dan *bleaching earth* untuk proses pemucatan pada rafinasi CPO. Dalam pemenuhan standar keamanan pangan untuk mengatasi potensi resiko kesehatan, diharapkan PKS menghasilkan CPO dengan senyawa klorin yang rendah. Untuk itu, penentuan klorin pada CPO perlu dikembangkan dan saat ini telah banyak alat-alat modern yang digunakan untuk menganalisis klorin dengan hasil yang optimal. Namun demikian, metode penentuan kadar klorin secara sederhana yang akurat juga perlu dikembangkan untuk memudahkan praktisi laboratorium di PKS dalam menganalisis kadar klorin pada CPO. Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan metode analisa dalam penentuan kadar klorin pada CPO menggunakan metode argentometri dan dibandingkan dengan alat *chloridometer*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode argentometri memberikan kadar klorin yang lebih mendekati kadar klorin yang sebenarnya yang ditambahkan pada CPO (0 – 25 ppm) dengan koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,9985. Uji perolehan kembali (% *recovery*) klorin pada konsentrasi 0,5 – 100 ppm diperoleh nilai sebesar 81,5 – 116,8%.

Kata kunci: argentometri, *chloridometer*, klorin, minyak kelapa sawit, 3-monokloropropanadiol ester (3-MCPDE)

PENDAHULUAN

Minyak kelapa sawit merupakan salah satu minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku untuk produk pangan dan non pangan. Sebanyak 41% dari minyak nabati yang dikonsumsi dunia adalah minyak sawit yang dimanfaatkan untuk produk pangan seperti minyak goreng, margarin, shortening, lemak konfeksioneri dan lain-lain (PASPI, 2021). Indonesia merupakan salah satu negara produsen minyak sawit terbesar di dunia, dimana Indonesia memproduksi minyak kelapa sawit sebesar 46,7 juta ton pada 2022. Minyak sawit dikonsumsi di Indonesia sebesar 20,96 juta ton pada tahun 2022 (GAPKI, 2023) dan selebihnya di ekspor

ke negara-negara di Eropa, Asia dan Amerika.

Minyak kelapa sawit masih mengandung berbagai *impurities* sehingga untuk aplikasinya pada produk pangan, minyak kelapa sawit perlu dimurnikan terlebih dahulu melalui proses rafinasi. Proses rafinasi bertujuan untuk menghilangkan rasa serta bau yang tidak enak, warna yang tidak menarik dan memperpanjang masa simpan minyak (Sari et al., 2019). Umumnya, proses rafinasi di Indonesia dilakukan secara fisika dengan tahapan meliputi *degumming*, *bleaching*, dan *deodorization* (Hasibuan, 2021). Salah satu tahapan paling krusial pada proses rafinasi adalah deodorisasi yang dilakukan pada suhu tinggi berkisar 245-265°C. Deodorisasi bertujuan untuk menghilangkan bau dan asam lemak bebas pada minyak sawit yang akan menentukan keberterimaannya oleh konsumen. Pada tahap deodorisasi dapat terbentuk kontaminan pangan yang tidak diinginkan pada minyak sawit, yaitu senyawa 3-monokloropropanadiol ester (3-MCPDE) (Kartika Sari et al., 2023).

Penulis yang tidak disertai dengan catatan kaki instansi adalah peneliti pada Pusat Penelitian Kelapa Sawit

Hasrul Abdi Hasibuan* (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan 20158, Indonesia

Email: hasibuan_abdi@yahoo.com

Senyawa 3-MCPDE termasuk dalam kelompok kontaminan yang muncul selama proses pengolahan. Senyawa 3-MCPDE memiliki dampak buruk terhadap kesehatan dalam jangka panjang karena bersifat karsinogenik (Harahap, 2022). Organ yang utama terkena dampak toksisitas dari 3-MCPD adalah ginjal. Paparan kronis melalui konsumsi oral dapat mengakibatkan nefropati, hiperplasia tubular, dan pembentukan adenoma (Kartika Sari et al., 2023).

Minyak sawit mengandung prekursor pembentuk kontaminan 3-MCPDE, yang diindikasikan oleh dua senyawa utama, yaitu diasilgliserol (DAG) dan klorin (Tiong et al., 2018). Asilgliserol parsial yang tinggi pada minyak sawit dapat disebabkan oleh hidrolisis TAG membentuk DAG dan monoasilgliserol. Sementara itu, kandungan klorin dalam minyak sawit dapat berasal dari tandan buah segar (TBS), dimana pohon kelapa sawit menyerap ion klorida selama pertumbuhan dari tanah (dari residu pestisida organoklorin, pupuk kimia dan air yang mengandung klorin) (BPOM, 2023). Selain diperoleh dari TBS, dalam proses pengolahan TBS menjadi *Crude Palm Oil* (CPO) terdapat beberapa tahapan yang dapat menghasilkan klorin. Salah satu sumber klorin di Pabrik Kelapa Sawit (PKS) adalah berasal dari uap air (*steam*). Klorin dalam uap air ini dapat berasal dari sumber air yang digunakan (Laval, 2019). Dekomposisi organoklorin yang dikatalisasi oleh panas akan menghasilkan gas HCl, yang dapat bereaksi dengan asilgliserol kemudian menghasilkan 3-MCPDE. Organoklorin yang ada dalam CPO dapat terdekomposisi selama perlakuan panas. Kondisi deodorisasi CPO menunjukkan bahwa terdapat keterkaitan antara dekomposisi termal senyawa organik yang mengandung klorin dalam CPO (organoklorin) dengan peningkatan kandungan 3-MCPDE selama perlakuan termal CPO (Destailats et al., 2012).

Indonesia sebagai produsen minyak kelapa sawit aktif mengupayakan untuk memastikan pemenuhan standar keamanan pangan dan mengatasi potensi risiko kesehatan yang dapat timbul dari senyawa ester 3-MCDPE. Pengembangan metode analisis 3-MCPDE perlu dikembangkan untuk menganalisis senyawa tersebut dengan metode yang akurat. Metode analisis kadar klorin pada minyak kelapa sawit telah banyak dikembangkan dengan peralatan-peralatan modern dengan harganya yang cenderung mahal. Namun demikian, metode analisis kadar klorin yang sederhana dan akurat juga perlu dikembangkan untuk memberikan alternatif metode bagi praktisi laboratorium di PKS. Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan metode analisis klorin dengan metode titrasi argentometri dan dibandingkan dengan metode klorimetri menggunakan alat chloridometer. Metode argentometri merupakan metode yang didasarkan pada reaksi kimia antara ion klorida dengan perak sehingga memiliki keakuratan yang tinggi. Untuk itu, metode argentometri dapat diterapkan untuk semua jenis sampel yang mengandung klorin. Proinsi metode argentometri yang sederhana dan relatif murah dapat diterapkan di laboratorium-laboratorium di Pabrik Kelapa Sawit dan industri hilir minyak sawit.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah CPO yang diperoleh dari PKS Adolina, yang telah dicuci dengan air bebas mineral untuk menghilangkan klorin. Bahan kimia lainnya meliputi natrium klorida, kalium kromat, perak nitrat diperoleh dari E. Merck. Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat analitik *Chloridometer* (Gambar 1).



Gambar 1. Alat Chloridometer

Metode

Pembuatan Larutan Standar Klorin dalam CPO

Larutan standar klorin 500 ppm (dalam CPO) dibuat menggunakan metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) larutan natrium klorida ke dalam CPO. Selanjutnya, dibuat larutan seri standar klorin dalam CPO dengan konsentrasi sebesar 0 ppm; 5 ppm; 10 ppm, dan 25 ppm. CPO yang mengandung kadar klorin ditentukan kadar klorin yang dikandungnya dengan menggunakan metode klorimetri menggunakan alat *chloridometer* dan metode argentometri.

Preparasi Sampel

Sebanyak 50 g CPO yang mengandung klorin dengan konsentrasi tertentu dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan 50 ml air bebas mineral panas. Campuran dikocok dan didiamkan hingga terbentuk 2 lapisan, kemudian dipisahkan lapisan air bebas mineral dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya, diulangi perlakuan tersebut dengan menambahkan kembali 50 ml air bebas mineral panas ke dalam corong pisah, dikocok dan didiamkan hingga terbentuk 2 lapisan. Lapisan air bebas mineral dimasukkan ke dalam erlenmeyer sebelumnya. Larutan air bebas mineral tersebut ditentukan kadar klorin yang dikandungnya menggunakan metode klorimetri dan argentometri.

Metode Klorimetri

Sebanyak 50 ml larutan air bebas mineral hasil ekstraksi dari sampel CPO yang mengandung klorin. Diukur kadar klorinnya menggunakan alat *chloridometer*. Sebagai blanko atau standar digunakan air bebas mineral dan diukur menggunakan alat *chloridometer*. Penentuan kadar klorin dengan metode klorimetri menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Kadar Cl (\%)} = \frac{(\text{Titration} \times 0,5 / \text{standar})}{\text{Berat Sampel}} \times F_k \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan:

- Standar adalah nilai rata-rata pembacaan blanko/standar (pembacaan standar dilakukan minimal 2 kali)

· Titrasi adalah pembacaan volume sampel pada alat

· Fk adalah faktor koreksi = 100/(100-%kadar air)

Metode Titrasi Argentometri

Sebanyak 50 ml larutan air bebas mineral dari hasil ekstraksi CPO yang mengandung klorin dimasukkan ke dalam labu takar 100 ml, lalu ditambahkan air bebas mineral hingga garis batas. Campuran dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 1 ml indikator K_2CrO_4 , dititrasi dengan larutan $AgNO_3$ sampai terbentuk warna kuning kemerahan sebagai titik akhir. Volume larutan $AgNO_3$ pada saat titrasi ditentukan (A mL). Ulangi prosedur tersebut dengan menggunakan air bebas mineral sebagai larutan blanko (B mL). Percobaan ini dilakukan dengan 2 kali ulangan. Penentuan kadar klorin dengan metode argentometri menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$Cl \text{ (mgCl}^{-1}/L) = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{V} \times f \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan:

- A adalah volume larutan $AgNO_3$ yang dibutuhkan untuk titrasi contoh uji (ml)
- B adalah volume larutan $AgNO_3$ yang dibutuhkan untuk titrasi larutan blanko (ml)
- N adalah normalitas larutan $AgNO_3$
- f adalah faktor pengenceran
- V adalah volume blanko, (ml)

Uji Perolehan Kembali (% Recovery) Kadar Klorin pada CPO

CPO yang mengandung klorin dengan kadar 0, 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10, 25, 50, 75, dan 100 ppm dibuat menggunakan larutan natrium klorida. Sampel-sampel CPO tersebut ditentukan kadar klorin menggunakan metode yang memiliki keakuratan tinggi. Percobaan ini dilakukan dengan 2 kali ulangan. Konsentrasi perolehan kembali ditentukan menggunakan persamaan berikut:

$$\% \text{ Perolehan kembali} = \frac{C_F}{C_A} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Dimana C_F adalah konsentrasi analit yang diperoleh menggunakan perhitungan, C_A adalah konsentrasi

larutan baku yang ditambahkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kurva Kalibrasi dan Linearitas Kadar Klorin

Analisis kadar klorin merupakan langkah kritis dalam mitigasi penentuan kadar klorin sebagai prekursor 3-MCPDE. Dalam penelitian ini menggunakan dua metode untuk mengukur kadar klorin yaitu metode argentometri dan metode klorimetri menggunakan alat *chloridometer*. Tabel 1 menunjukkan data kadar klorin dari kedua metode tersebut. Perbedaan yang mencolok terlihat ketika menggunakan alat *chloridometer*, dimana pada kadar 5 ppm, 10 ppm dan 25 ppm hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kadar klorin yang diperoleh jauh lebih rendah dibandingkan konsentrasi sebenarnya. Selain itu, pada sampel yang tidak ditambahkan larutan natrium klorida terdeteksi kadar klorinnya. Hal ini menunjukkan bahwa metode klorimeter dengan alat *chloridometer* tidak akurat dalam menentukan kadar klorin pada CPO dengan kadar yang rendah.

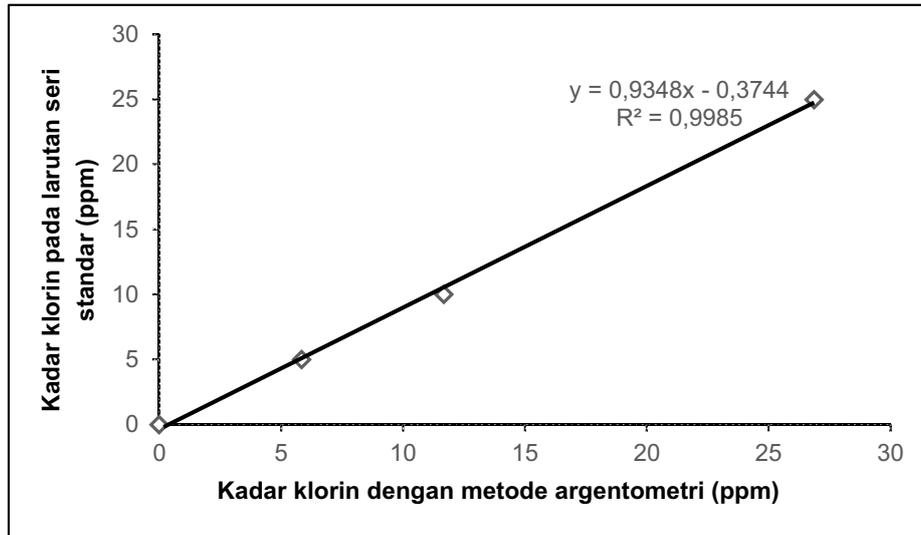
Sementara itu, metode argentometri menunjukkan hasil mendekati nilai kadar klorin yang sebenarnya pada sampel, seperti yang dapat diamati pada konsentrasi standar klorin 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm dan 25 ppm. Penentuan akurasi suatu metode biasanya terdapat kesalahan-kesalahan yang menyebabkan nilai akurasi tidak tepat 100%, yang disebabkan oleh personal (pemipetan) dan sistematis (peralatan atau pereaksi).

Gambar 2 menunjukkan hubungan antara kadar klorin menggunakan metode argentometri dengan kadar sebenarnya. Dari plot hubungan keduanya diperoleh persamaan garis regresi yaitu $y = 0,9348x - 0,3744$, dengan koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,9985. Tingginya koefisien korelasi pada kurva kalibrasi menunjukkan bahwa metode argentometri cukup akurat untuk menentukan kadar klorin melalui titrasi argentometri. Regresi ini mengindikasikan keakuratan metode yang digunakan. Korelasi dianggap sempurna ketika nilai R mendekati +1, sedangkan nilai nol menandakan absennya korelasi antara dua variabel yang diamati (Dinararum dan Sugiarso, 2013).

Tabel 1. Kadar klorin dengan alat *chloridometer* dan metode argentometri

Konsentrasi standar (ppm)	Kadar Cl hasil penentuan dengan alat <i>chloridometer</i> (ppm)	Kadar Cl hasil penentuan dengan metode argentometri (ppm)
0	0,51	0,00
5	0,51	5,71
10	3,08	11,42
25	6,67	21,42

Keterangan: n = 2 kali ulangan



Gambar 2. Hubungan antara kadar klorin menggunakan metode argentometri dengan kadar sebenarnya pada larutan seri standar (n = 2 kali ulangan)

Perolehan Kembali (% Recovery) Klorin

Perolehan kembali digunakan untuk mengevaluasi tingkat akurasi, yaitu seberapa dekat hasil analisis metode argentometri dengan nilai sebenarnya dari klorin yang dimasukkan ke dalam sampel CPO. Tingkat kecermatan alat dan hasil titrasi yang digunakan diukur dan dinyatakan sebagai persentase perolehan kembali (% *recovery*). Nilai % *recovery* diperoleh dengan membandingkan konsentrasi klorin yang berhasil dipulihkan dengan konsentrasi klorin yang sengaja ditambahkan. Hasil perolehan kembali klorin menggunakan metode argentometri disajikan pada Tabel 2.

Dari hasil analisa kadar klorin menggunakan metode argentometri menunjukkan bahwa nilai % *recovery* pada konsentrasi klorin 0,5 ppm sampai dengan 100 ppm sebesar 81,50% – 116,84%, dengan nilai rata-rata sebesar 106,60%. Hasil % *recovery* pada *range* konsentrasi tersebut mendekati persyaratan AOAC (2016), yaitu sebesar 80-110%. Hal ini menunjukkan bahwa % *recovery* menggunakan metode argentometri pada berbagai konsentrasi memiliki akurasi yang baik sehingga metode argentometri ini dapat digunakan untuk pengujian CPO.

Namun demikian, Tabel 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi klorin dalam sampel

(khususnya pada konsentrasi 100 ppm), % *recovery* klorin cenderung menurun. Hal ini disebabkan oleh penggunaan air bebas mineral dengan volume yang konstan pada setiap konsentrasi klorin baik dari 0,5 ppm sampai dengan 100 ppm. Pada konsentrasi klorin yang tinggi penggunaan air bebas mineral dengan volume yang tetap tidak lagi efektif dalam mengekstraksi klorin pada konsentrasi yang tinggi, sehingga menyebabkan rendahnya perolehan kembali. Proses ekstraksi klorin menggunakan air bebas mineral menyebabkan terjadinya kejenuhan dalam melarutkan klorin, sehingga klorin tidak dapat diekstraksi secara optimal. Untuk itu, pada konsentrasi klorin yang tinggi (> 75 ppm) ekstraksi senyawa klorin dapat dilakukan dengan volume air bebas mineral yang lebih banyak (> 50 ml) dan ekstraksi juga dapat dilakukan secara berulang (> 3 kali ekstraksi).

KESIMPULAN

Metode argentometri dapat digunakan dalam analisis kadar klorin pada CPO. Metode ini lebih akurat dibandingkan metode klorimeter menggunakan *chloridometer*. Dengan demikian, metode argentometri dapat digunakan oleh praktisi laboratorium dalam menentukan kadar klorin pada CPO yang dihasilkan oleh PKS sebagai kontrol dari

Tabel 2. Perolehan kembali klorin dengan metode argentometri

Konsentrasi standar (ppm)	Kadar Cl (ppm)	% Recovery
0,5	0,58	116,84
2,5	2,92	116,84
5,0	5,84	116,84
7,5	8,47	112,95
10	11,68	116,84
25	26,87	107,50
50	47,91	95,81
75	70,69	94,25
100	81,50	81,50
Min		81,50
Max		116,84
Rerata		106,60

Keterangan: n = 2 kali ulangan

proses pengolahan. Sehingga, mitigasi dalam penurunan kadar klorin sebagai prekursor 3-MCPDE dapat dilakukan sejak awal di PKS dengan menghasilkan CPO berkadar klorin rendah.

DAFTAR PUSTAKA

[AOAC] Association of Analytical Communities. (2016). *AOAC Official methods Of Analysis, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements*.

BPOM. (2023). *PEDOMAN MITIGASI RISIKO 3-MCPDE (3-MONOCHLOROPROPANE- 1,2-DIOL-ESTERS) & GE (GLYCIDYL ESTER) PADA MINYAK GORENG SAWIT*. Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia.

Destailats, F., Craft, B. D., Sandoz, L., & Nagy, K.

(2012). Formation mechanisms of Monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 29(1), 29–37. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.633493>.

Dinararum, R. R., & Sugiarso, D. (2013). Studi Gangguan Krom (III) pada Analisa Besi dengan Pengompleks 1, 10-fenantrolin pada pH 4, 5 secara Spektrofotometri UV-Tampak. *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 2(2), C41–C46.

GAPKI. (2023). KINERJA INDUSTRI MINYAK SAWIT 2022.

Harahap, S. E. (2022). 3-Monochloro-1, 2-Propanediol Ester (3-MCPDE) PADA MINYAK SAWIT

- TERAFINASI: TINJAUAN PEMBENTUKAN, METODE ANALISIS DAN MITIGASI PENURUNAN. *WARTA Pusat Penelitian Kelapa Sawit*, 27(2), 92–103.
- Hasibuan, H. A. (2021). Processing and Palm Oil-Based Food Product Development Opportunities In Indonesia. *Jurnal Penelitian Dan Pengembangan Pertanian*, 40(2), 111. <https://doi.org/10.21082/jp3.v40n2.2021.p111-124>.
- Kartika Sari, Nur Wulandari, Azis Boing Sitanggang, & Nuri Andarwulan. (2023). Jenis dan Konsentrasi Tanah Pengelantang untuk Menurunkan Prekursor Senyawa 3-MCPDE dan GE pada Pemucatan CPO. *Jurnal Ilmu Pertanian Indonesia*, 28(3), 396–406. <https://doi.org/10.18343/jipi.28.3.396>.
- Laval, A. (2019). *Sources of chloride contaminants in palm oil mills*. <https://www.alfalaval.com/globalassets/docum>ents/industries/food-dairy-and-beverage/food/fat-and-oil-processing/palm-oil/crude-palm-oil-washing-in-the-mills_application-brochure_en2.pdf
- PASPI. (2021). *KONTRIBUSI INDUSTRI SAWIT: FEEDING THE WORLD*.
- Sari, M., Ritonga, Y., & Saragih, S. W. (2019). Pengaruh Kadar Air Pada Proses Pemucatan Minyak Kelapa Sawit. *Talenta Conference Series: Science and Technology (ST)*, 2(1), 79–83.
- Tiong, S. H., Saparin, N., Teh, H. F., Ng, T. L. M., Md Zain, M. Z. Bin, Neoh, B. K., Md Noor, A., Tan, C. P., Lai, O. M., & Appleton, D. R. (2018). Natural Organochlorines as Precursors of 3-Monochloropropanediol Esters in Vegetable Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(4), 999–1007. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04995>.

