

3-Monochloro-1,2-Propanediol Ester (3-MCPDE) PADA MINYAK SAWIT TERAFINASI: TINJAUAN PEMBENTUKAN, METODE ANALISIS DAN MITIGASI PENURUNAN

Serarifi Elagin Harahap

Abstrak - *3-monochloro-1,2-propanediol ester* (3-MCPDE) merupakan senyawa yang dikategorikan sebagai kontaminan pada minyak nabati yang telah melalui proses rafinasi, termasuk minyak sawit terafinasi (*RBD Palm Oil*). 3-MCPDE memiliki dampak buruk terhadap kesehatan dalam jangka panjang karena bersifat karsinogenik. 3-MCPDE terbentuk dari adanya reaksi antara prekursor klorin dan asilgliserol yang diduga terjadi pada proses deodorisasi. Tulisan ini mengkaji tentang proses pembentukan 3-MCPDE pada minyak sawit terafinasi, metode analisisnya dan mitigasi penurunannya. Saat ini, belum ada regulasi ekspor-impor mengenai batasan maksimum kandungan 3-MCPDE pada minyak sawit terafinasi. Namun, beberapa institusi kesehatan dan pangan dunia, seperti WHO dan FAO telah melakukan kajian dampak negatif 3-MCPDE terhadap kesehatan. Pada masa mendatang, rilisnya regulasi tersebut akan memberikan dampak terhadap industri minyak sawit Indonesia sebagai salah satu produsen terbesar di dunia. Oleh karena itu, perlu segera dilakukan kajian mendalam mengenai 3-MCPDE agar dapat menjadi referensi bagi industri minyak sawit Indonesia. Kajian ini dapat mendukung usaha untuk memitigasi atau meminimalkan kandungan 3-MCPDE pada produk minyak sawit. Penulis berharap artikel ini dapat berkontribusi dalam meningkatkan daya saing industri sawit Indonesia.

Kata kunci: *3-monochloro-1,2-propanediol ester* (3-MCPDE), deodorisasi, asilgliserol, klorin, mitigasi, rafinasi

PENDAHULUAN

Minyak sawit merupakan salah satu minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk produk pangan. Sebagai produk pangan, minyak sawit perlu dilakukan rafinasi untuk menghilangkan asam lemak bebas (ALB) dan pengotor lain seperti air, fosfolipid atau gum serta menurunkan warna minyak dari warna merah jingga menjadi kuning pucat sesuai dengan Standar Nasional Indonesia 7709:2019 (BSN, 2019). Tahapan proses rafinasi secara fisika meliputi *degumming*, *bleaching*, *deodorization*, sedangkan pada rafinasi kimia terdapat tahap *netralization* setelah *degumming*. *Degumming* merupakan proses penghilangan gum, menyerap warna dan logam berat, memucatkan warna (Hasibuan, 2021). Pada umumnya proses *degumming* pada minyak sawit menggunakan asam fosfat atau asam sitrat. Pada rafinasi kimia, ALB

dihilangkan dengan cara mengubahnya menjadi sabun pada kondisi basa (netralisasi). *Bleaching* merupakan proses penghilangan pigmen warna seperti karoten serta menghilangkan produk oksidasi lipid dan logam. Deodorisasi adalah proses untuk menghilangkan ALB dan komponen yang dapat menyebabkan bau dan flavor pada minyak. Parameter penting dalam proses deodorisasi adalah waktu (0,5-3 jam) dan suhu (240-270 °C) (Gibon et al., 2009).

Pada satu dekade terakhir, minyak sawit yang telah dirafinasi dilaporkan mengandung senyawa kontaminan yaitu *3-monochloro-1,2-propanediol ester* (3-MCPDE). 3-MCPDE dapat berdampak buruk terhadap kesehatan dalam jangka panjang karena berpotensi memiliki sifat karsinogenik (Santiago et al., 2021). Studi toksikologi menunjukkan bahwa 3-MCPDE berdampak pada kesehatan ginjal dan alat reproduksi pria (CODEX, 2019). Pada tahun 2019, *Food Agriculture Organization* (FAO) dan *World Health Organization* (WHO) dalam *Codex Alimentarius* menyatakan bahwa batas maksimal *Tolerable Daily Intake* (TDI) kandungan 3-MCPDE pada bahan pangan sebesar 2 µg 3-MCPDE/kg berat badan per

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

Serarifi Elagin Harahap (✉)
Pusat Penelitian Kelapa Sawit
Jl. Brigjen Katamso No. 51 Medan 20158, Indonesia

Email: serarahap96@gmail.com

hari. Paparan 3-MCPDE dapat terjadi melalui konsumsi berbagai macam produk pangan mengandung minyak terafinasi yang dikonsumsi dalam jangka panjang seperti minyak goreng, margarin (Stadler, 2015), makanan bayi, suplemen makanan, dan produk *fine bakery wares* (CODEX, 2019). Maulina et al. (2020) melaporkan bahwa kadar 3-MCPDE pada susu formula berkisar antara 5,39–38,21 µg/kg susu. Minyak sawit merupakan minyak nabati yang paling umum digunakan sebagai sumber lemak pada susu formula. Lioe et al., (2015) melaporkan bahwa minyak goreng sawit Indonesia menunjukkan 100% sampel mengandung 3-MCPDE pada kisaran 8,15-58,14 µg/g sampel. Selain itu, Razak et al. (2012) melaporkan bahwa konsentrasi 3-MCPDE yang terdapat pada RBD Palm Oil, RBD Palm Olein, RBD Palm Stearin dan *Bleached Palm Oil* di Malaysia, masing-masing sebesar 0,25-2,00; 1,4-3,2; 1,25-1,8 dan 0,25-0,90 mg/kg. Sementara itu, kadar 3-MCPDE pada produk minyak nabati lainnya seperti minyak biji rami 1 ppm, minyak kedelai 0,5 ppm, minyak bunga matahari 2 ppm, minyak jagung 7 ppm, dan minyak kelapa 7 ppm (Matthäus et al., 2011).

Faktor kesehatan yang berkaitan dengan 3-MCPDE merupakan pendorong utama konsumen di Eropa tidak mengkonsumsi produk-produk berbasis sawit (Verneau et al., 2019). Dengan demikian, adanya isu kandungan 3-MCPDE pada produk berbasis minyak sawit memiliki dampak yang sangat besar terhadap perdagangan minyak sawit di pasar internasional. Hal ini juga menyebabkan penurunan daya saing minyak sawit, khususnya minyak sawit Indonesia. Oleh karena itu, industri minyak sawit di Indonesia harus mampu untuk meminimalkan kandungan 3-MCPDE pada minyak sawit untuk meningkatkan daya saing minyak sawit Indonesia. Makalah ini menyajikan informasi detail terkait dengan prekursor, mekanisme pembentukan, metode analisis dan mitigasi 3-MCPDE pada minyak sawit.

Prekursor Terbentuknya 3-MCPDE

3-MCPDE terbentuk karena adanya 2 faktor, yaitu prekursor dan suhu tinggi. Prekursor terbentuknya 3-MCPDE adalah klorin dan asilgliserol (Matthäus et al., 2011), dimana keduanya bereaksi membentuk 3-MCPDE selama proses deodorisasi pada suhu tinggi (Arisseto et al., 2018; JECFA, 2016).

Salah satu senyawa yang menjadi prekursor pembentukan 3-MCPDE pada minyak sawit yaitu asilgliserol yang dapat berbentuk TAG, MAG, DAG ataupun asam lemak bebas (ALB). Akan tetapi, menurut Lanovia et al., (2014) DAG memiliki kecenderungan tinggi untuk bereaksi dengan prekursor-prekursor lain sehingga menyebabkan pembentukan 3-MCPDE pada minyak goreng sawit. Kandungan DAG yang tinggi pada CPO disebabkan oleh kualitas yang rendah dari buah kelapa sawit yang diolah dan pengolahan yang tidak sesuai standar di pabrik kelapa sawit (PKS). Buah yang tidak segera diproses (buah restan) dapat menyebabkan kadar DAG dan ALB tinggi akibat dari aktivitas enzim lipase (Matthäus et al., 2011). Oleh karena itu, sebaiknya buah sawit dilakukan proses sterilisasi untuk menginaktivasi enzim lipase pada bahan baku (Mba et al., 2015). Sitanggang et al. (2020) melaporkan bahwa kadar DAG pada CPO produksi Indonesia sebesar 6,73% (3,18-13,64%). Sementara itu, kadar DAG pada minyak biji rami, minyak bunga matahari, dan minyak kedelai berkisar antara 1-3% (Matthäus et al., 2011). Kandungan DAG dalam minyak goreng sawit berkorelasi positif dengan kandungan 3-MCPDE (Lanovia et al., 2014). Namun demikian, semua jenis asilgliserol dalam minyak nabati seperti TAG, DAG, MAG serta senyawa klorida berpotensi menjadi prekursor 3-MCPDE (Cheng et al., 2016; Ermacor & Hrcirik, 2014; Shimizu et al., 2012).

Disamping asilgliserol, terdapat senyawa lain yang menjadi prekursor pembentukan 3-MCPDE yaitu klorin. Kandungan klorin dalam minyak sawit diduga bersumber dari buah sawit itu sendiri (organoklorin) maupun kontaminasi dari lingkungan (inorganoklorin). Organoklorin yang ditemukan dalam CPO dapat terdekomposisi selama perlakuan panas (Nagy et al., 2011). Dekomposisi organoklorin yang dikatalisasi oleh panas akan menghasilkan gas HCl, yang dapat bereaksi dengan asilgliserol kemudian menghasilkan 3-MCPDE. Simulasi Destailats et al., (2012) terhadap kondisi deodorisasi CPO menunjukkan bahwa terdapat keterkaitan antara dekomposisi termal senyawa organik yang mengandung klorida dalam CPO (organoklorin) dengan peningkatan kandungan 3-MCPDE selama perlakuan termal CPO.

Salah satu sumber potensial inorganoklorin diduga dapat berasal dari air yang digunakan dalam proses pengolahan dan *bleaching earth* yang diaktivasi menggunakan asam klorida (HCl). *Bleaching earth*

dapat digunakan dalam kondisi natural atau teraktivasi. Aktivasi *bleaching earth* menggunakan HCl dapat memengaruhi kandungan klor pada *bleaching earth*, dimana klorin diduga terdeposit pada *bleaching*

earth (Brian D. Craft & Destailats, 2014). Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi kandungan klor pada *bleaching earth*, semakin tinggi kandungan 3-MCPDE (Greyt, 2012).

Tabel 1. Efek *bleaching earth* pada kadar 3-MCPDE minyak sawit (Greyt 2012)

<i>Bleaching Earth</i>	Kandungan Cl (mg/100g) ²	Kandungan MCPDE (ppm)
Natural	0	1,7
Teraktivasi	7,1	2,6
Teraktivasi	14,2	3,9
Teraktivasi	67,5	9,7

MEKANISME PEMBENTUKAN 3-MCPDE

Destailats et al., (2012) menjelaskan mekanisme pembentukan 3-MCPDE dapat berlangsung melalui 2 jalur, yakni jalur ion siklikasiloksonium ataupun jalur ion asiloksonium (Gambar 1). Tahapan pertama pembentukan 3-MCPDE dapat terjadi setelah DAG yang merupakan hasil hidrolisis TAG dalam komponen minyak sawit bereaksi dengan klor reaktif yang merupakan hasil degradasi akibat suhu tinggi saat proses deodorisasi. Melalui mekanisme jalur siklikasiloksonium, sebuah intermediat ion siklikasiloksonium terbentuk dari hasil reaksi asilgliserol (Gambar 1) dengan HCl dan kemudian membentuk 3-MCPDE. Mekanisme pembentukan yang melibatkan intermediat ion siklikasiloksonium ditunjukkan pada Gambar 1 (bagian atas). Substitusi nukleofilik dengan ion klorida pada karbon primer (sn-1 dan sn-3) dari molekul TAG pada akhirnya menghasilkan molekul 3-MCPD diester. Alternatif lain pembentukan 3-MCPDE dapat terjadi melalui substitusi nukleofilik langsung dari ion klorida dengan ion asiloksonium terbuka yang diilustrasikan pada Gambar 1 (bagian bawah).

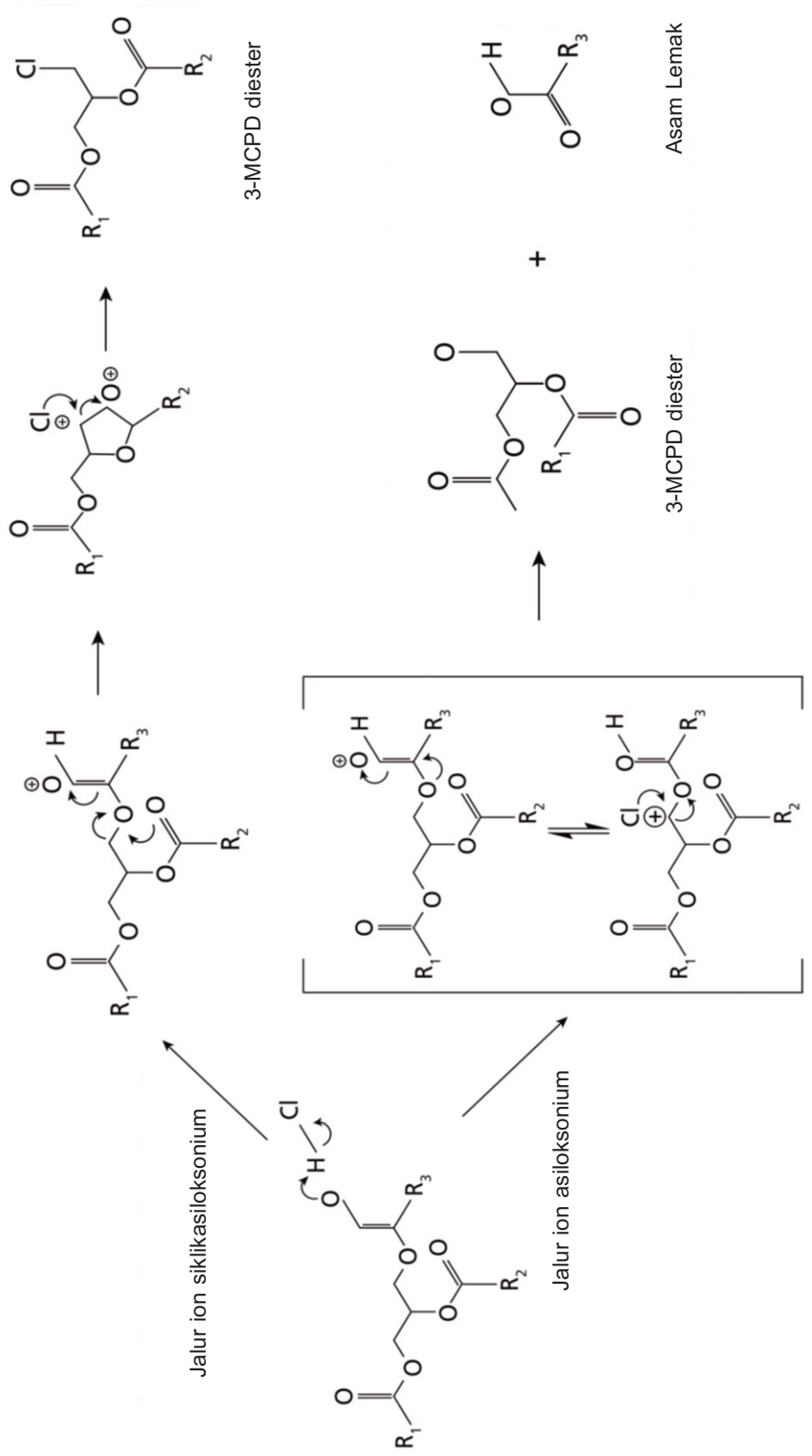
(NaBr 3 mg mL⁻¹ dalam larutan asam 5%), divorteks selama 15 detik dan diinkubasi pada 50°C selama 15 menit. Reaksi dihentikan dengan menambahkan 3 mL NaHCO₃ 0,6% dan 2 mL n-heptana untuk memisahkan fase minyak dan air. Fase minyak dihembus dengan gas N₂ untuk menguapkan pelarut. Residu dilarutkan dengan 1 mL tetrahydrofuran dan ditambahkan 1,8 mL H₂SO₄ dalam MeOH (1,8%), divorteks selama 10 detik, dan diinkubasi pada 40°C selama 16 jam. Reaksi dihentikan dengan menambahkan 0,5 mL NaHCO₃ jenuh dan dihembus dengan gas N₂ hingga tersisa 1 mL larutan. Metil ester asam lemak dipisahkan dari sampel dengan menambahkan 2 mL Na₂SO₄ (20%) dan 2 mL n-heptana, divorteks selama 10 detik dan dipisahkan fraksi metil ester asam lemak. Ke dalam larutan ditambahkan 250 µL *phenylboronic acid* (PBA) jenuh, divorteks selama 10 detik, dan diinkubasi selama 5 menit. Turunan 3-MCPD diekstraksi dengan menambahkan 1 mL n-heptana dan divorteks selama 10 detik. Lapisan atas dihembus dengan gas N₂ hingga kering, ditambahkan 400 µL n-heptana, dan divorteks selama 10 detik. Lapisan atas diinjeksikan ke dalam GC-MS (Talitha et al., 2020).

METODE ANALISIS 3-MCPDE

Salah satu metode untuk analisa 3-MCPDE yang terkandung pada minyak sawit adalah AOCS Cd 29a:2013. Prosedur untuk analisa 3-MCPDE pada minyak sawit yaitu 100-110 mg sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan larutan standar internal PP-3-MCPD-d5 (40 g mL⁻¹) 50 µL dan 2 mL tetrahydrofuran. Campuran divortex selama 15 detik dan ditambahkan 30 µL NaBr dalam larutan asam

MITIGASI PENURUNAN 3-MCPDE PADA MINYAK SAWIT

Mitigasi dapat dilakukan untuk mengendalikan terbentuknya 3-MCPDE baik di *on-farm* (hulu) yaitu dari kebun, pengangkutan dan PKS hingga *off-farm* (hilir) yaitu proses di industri rafinasi (Gambar 2). Beberapa hal yang dapat dilakukan adalah meminimalkan prekursor dan mengoptimalkan kondisi proses pengolahan pada proses rafinasi.



Gambar 1 Mekanisme pembentukan 3-MCPDE pada suhu tinggi (Destailats et al., 2012)

Praktek budidaya perkebunan (*on-farm*) bukan merupakan kontributor utama pembentukan 3-MCPDE, namun demikian kualitas buah kelapa sawit masih dianggap penting dalam upaya mitigasi terbentuknya 3-MCPDE (Codex Alimentarius Commission, 2019). Proses yang paling signifikan dalam pembentukan 3-MCPDE adalah pada proses pengolahan minyak, khususnya rafinasi yaitu pada tahap deodorisasi. Oleh karena itu, upaya untuk memitigasi proses pembentukan 3-MCPDE lebih diutamakan dilakukan pada tahapan proses rafinasi. Beberapa tahapan pada proses rafinasi juga menjadi pemicu terbentuknya 3-MCPDE yaitu pada proses *degumming*, *bleaching* dan *deodorization*. Dari tahapan-tahapan tersebut, deodorisasi merupakan titik krusial terbentuknya 3-MCPDE. Hal ini terjadi karena pada tahapan ini proses dilakukan pada suhu tinggi, sehingga prekursor-prekursor yang sudah ada di dalam minyak dapat bereaksi membentuk 3-MCPDE (Razak et al., 2012).

Minimalisasi Prekursor

Minimalisasi prekursor di PKS dapat dilakukan dengan cara menghindari tingginya kadar DAG dan klorin pada CPO yang dihasilkan. Menurut Matthäus et al., (2011) kandungan DAG pada CPO yang masih aman untuk mengontrol pembentukan 3-MCPDE pada saat proses rafinasi adalah kurang dari 4 %. Dengan demikian, buah yang diolah di PKS sebaiknya tepat matang, tidak rusak, dan diolah langsung pada hari yang sama dengan pemanenan (buah tidak menginap). Pengolahan langsung buah dilakukan untuk menginaktivasi enzim lipase agar meminimalkan terjadinya hidrolisis minyak menjadi DAG dan ALB. Selain itu, perlu dihindari praktek *recycling* minyak, karena dapat memengaruhi kandungan DAG dan klorin pada CPO yang dihasilkan (Tiong et al., 2021). Selain itu, prekursor yang perlu mendapat perhatian yaitu kandungan klorin dalam TBS dan minyak selama mengalami proses di pabrik kelapa sawit (PKS) hingga *refinery*. Gambar 3 menunjukkan pendugaan kontaminasi klorin pada proses pengolahan TBS di PKS (Shevchenko, 2020).

Tandan buah segar (TBS) yang masuk ke PKS untuk diolah menjadi CPO mengalami beberapa tahapan yang mungkin dapat mendonorkan klor. Salah satu yang diduga menjadi sumber klor di PKS adalah *steam*. Klor pada *steam* dapat berasal dari sumber air

yang digunakan. Oleh karena itu untuk meminimalkan konsentrasi klor pada CPO saat pemrosesan di PKS, konsentrasi klor pada sumber air yang digunakan khususnya untuk *boiler* yang akan menghasilkan *steam* perlu dikendalikan konsentrasinya. Penggunaan panas yang diperoleh dari *steam* pada beberapa proses pengolahan di PKS juga diduga dapat meningkatkan dekomposisi dari senyawa organoklorin yang terdapat didalam kandungan minyak hasil ekstraksi TBS itu sendiri. Senyawa organoklorin maupun inorganoklorin dapat terdegradasi pada suhu tertentu membentuk klorin reaktif yang nantinya dapat bereaksi dengan asilgliserol sehingga menghasilkan senyawa 3-MCPDE (Destailats et al., 2012).

Selain itu, praktek pengembalian minyak hasil ekstraksi dari *sludge* kembali ke *clarifier* yang mungkin dilakukan di PKS untuk meningkatkan rendemen CPO dapat menjadi titik kritis pengendalian kandungan klor pada minyak. Peningkatan kandungan klor yang cukup tinggi hingga >100 ppm tersebut diduga merupakan penambahan klor dari lingkungan. Klor yang terkandung dalam *sludge* dapat bersumber dari mineral yang terkandung dalam tanah maupun sisa pupuk di tanah yang terbawa bersama TBS saat proses pemanenan buah. Hal ini didukung oleh B. D. Craft et al., (2013) yang menyatakan bahwa salah satu akar penyebab adanya klor pada minyak yaitu penambahan dari lingkungan saat proses budidaya sawit yang dapat bersumber dari tanah, pupuk, maupun air irigasi.

Optimalisasi Proses Rafinasi

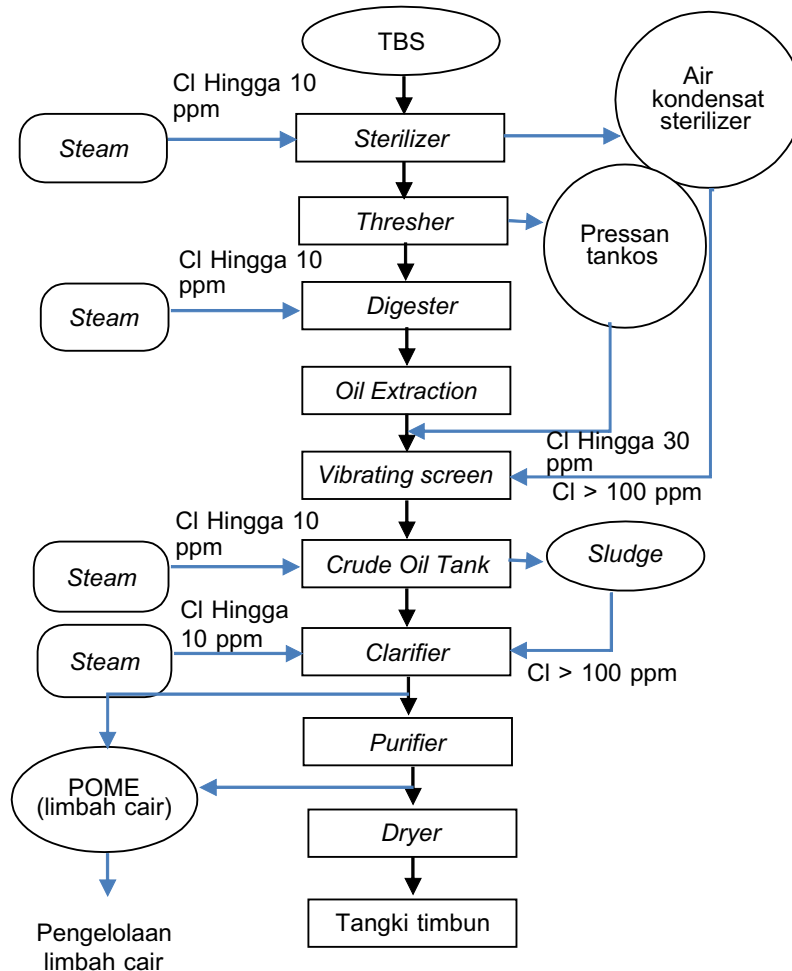
Beberapa metode yang dapat dilakukan untuk meminimalkan kandungan 3-MCPDE pada proses rafinasi CPO meliputi pemilihan bahan baku yang berkualitas tinggi, optimalisasi proses *degumming*, penggunaan *bleaching earth* yang tidak mengandung klorin, dan proses deodorisasi pada suhu dan waktu yang tepat.

Pemilihan Bahan Baku CPO dengan ALB rendah

CPO dengan kandungan ALB rendah dapat mengurangi potensi terbentuknya 3-MCPDE selama proses rafinasi. Kandungan ALB rendah berdampak pada suhu yang dibutuhkan untuk proses deodorisasi menjadi lebih rendah, karena terdapat lebih sedikit ALB yang harus dihilangkan.

Meskipun demikian, pada CPO yang mengandung ALB tinggi dapat diturunkan melalui netralisasi ALB yang terdapat pada minyak (rafinasi kimia). Namun, proses rafinasi yang dilakukan secara

fisika dianggap lebih efisien, biaya peralatan lebih murah, waktu singkat dan jumlah limbah relatif lebih sedikit dibandingkan rafinasi kimia (Basiron et al., 2000).



Gambar 3 Diagram pengolahan TBS di PKS yang berpotensi meningkatkan prekursor 3-MCPDE sumber: Shevchenko, 2020

Pada rafinasi yang menggunakan metode fisika, ALB dihilangkan melalui distilasi selama proses deodorisasi. Sementara itu, pada rafinasi kimia, ALB dihilangkan lebih awal pada proses netralisasi menggunakan alkali. Metode ini efektif untuk menurunkan kadar ALB dengan mengubah ALB menjadi sabun (Oey et al., 2019). Beberapa penelitian melaporkan efektivitas proses netralisasi terhadap pengurangan kadar 3-MCPDE seperti disajikan pada Tabel 2. Ramli et al. (2011)

melaporkan netralisasi menggunakan kalsium oksida sebanyak 0.2% dapat menghasilkan produk dengan kadar 3-MCPDE sebesar 1.4 mg/kg sedangkan tanpa dinetralisasi kadarnya 2.2 mg/kg. Pudiel et al. (2011) juga melaporkan bahwa 3-MCPDE dapat diturunkan sebesar 35% melalui netralisasi menggunakan kalium hidroksida atau natrium hidroksida. Selain itu, Freudenstein et al. (2013) melaporkan bahwa NaHCO_3 lebih efektif dibandingkan Na_2CO_3 dalam mengurangi

konsentrasi 3-MCPDE. Pada konsentrasi 5 mmol Na_2CO_3 /kg sampel, penurunan maksimum 3-MCPDE sebesar 53% (dari 5,9 menjadi 2,8 mg/kg). Sementara itu, NaHCO_3 hanya membutuhkan konsentrasi 1 mmol/kg sampel untuk mendapatkan

penurunan sebesar 81% 3-MCPDE (Freudenstein et al., 2013). Berdasarkan Tabel 2 dapat dilihat bahwa proses netralisasi yang paling efektif dalam mengurangi konsentrasi 3-MCPDE adalah penggunaan 1 mmol NaHCO_3 /kg sampel.

Tabel 2 Penurunan kadar 3-MCPDE pada berbagai macam kondisi netralisasi

Kondisi Netralisasi	Pengurangan 3-MCPDE (konsentrasi mg/kg)	Referensi
0,2% CaO	36% (2,2 menjadi 1,4)	Ramli et al (2011)
NaOH	35% (5,5 menjadi 3,5)	Pudel et al (2011)
KOH	45% (5,5 menjadi 3,0)	Pudel et al (2011)
5 mmol/kg Na_2CO_3	53% (5,9 menjadi 2,8)	Freudenstein et al (2013)
1 mmol/kg NaHCO_3	81% (5,9 menjadi 1,1)	Freudenstein et al (2013)

Penghilangan Gum (Degumming)

Pada proses *degumming* digunakan asam (seperti *phosphoric acid* atau *citric acid*) untuk menghilangkan gum. Penggunaan asam yang lebih sedikit dapat mengurangi kemungkinan terbentuknya 3-MCPDE pada saat proses deodorisasi. Namun, penggunaan asam yang lebih sedikit berdampak pada parameter mutu produk seperti warna, rasa dan stabilitas dari minyak menjadi kurang baik (Fediol, 2015).

Tabel 3 menyajikan pengaruh kondisi proses *degumming* terhadap penurunan kadar 3-MCPDE. Destailats et al. (2012) Šmidrkal et al. (2016) melaporkan bahwa klorin sebagai prekursor 3-MCPDE dapat dihilangkan dari minyak pada tahap *water degumming*. Matthäus & Pudol, (2013) juga melaporkan bahwa konsentrasi 3-MCPDE berkurang sebesar 38% dengan *water wash step*. Pudol et al. (2011) juga menambahkan bahwa penurunan konsentrasi 3-MCPDE terbaik diperoleh ketika minyak dicuci dengan air deionisasi 5%, yaitu sebesar 64% (5,5 menjadi 2,0 mg/kg) dibandingkan dengan minyak sawit yang tidak dicuci. Penurunan konsentrasi 3-MCPDE dengan menggunakan *plain water* dibandingkan dengan larutan *phosphoric acid* 0.02% telah dilaporkan oleh Ramli et al. (2011). Ketika *phosphoric acid* 0.02% digunakan, konsentrasi 3-MCPDE yang ditemukan pada minyak sebesar 2.1 mg/kg sedangkan menggunakan air tanpa penambahan asam sebesar 0.75 mg/kg.

Penggunaan Bleaching Earth yang Tidak mengandung Klorin

Proses *bleaching* umumnya menggunakan *bleaching earth* yang diaktivasi dengan menggunakan asam. Hal ini diduga dapat menyebabkan munculnya prekursor 3-MCPDE. Penggunaan *bleaching earth* netral berpotensi untuk menurunkan kadar 3-MCPDE pada proses rafinasi minyak nabati. Keterbatasan *bleaching earth* netral adalah memiliki dampak negatif pada produk akhir seperti warna, flavour, dan stabilitas (masa simpan) (Fediol, 2019).

Beberapa penelitian telah dilaporkan untuk mitigasi 3-MCPDE pada proses *bleaching* menggunakan beberapa jenis adsorben seperti disajikan pada Tabel 4. Franke et al. (2009) melaporkan bahwa minyak sawit *pre-refined* yang belum melalui tahap *bleaching* memiliki konsentrasi 3-MCPDE sebesar 6,06 mg/kg, sedangkan setelah proses *bleaching* (menggunakan *acid-activated calcium bentonite*) konsentrasi 3-MCPDE sebesar 2,48 mg/kg. Selain itu, Pudol et al. (2011) melaporkan bahwa terjadi penurunan 3-MCPDE sebesar 45% (5,5 menjadi 3,0 mg/kg) ketika minyak di-*bleaching* menggunakan *bleaching earth* (Tonsil 4191 FF). Ramli et al. (2011) membandingkan *acid-activated bleaching clay* dan *natural bleaching clay* yang dikombinasi dengan *water degumming*. Perlakuan dengan menggunakan *natural bleaching clay* menghasilkan rata-rata konsentrasi 3-MCPDE sebesar 2,2 mg/kg, sedangkan *acid-activated clay* menghasilkan konsentrasi 3-MCPDE sebesar 2,8

mg/kg. Perlakuan kombinasi antara *water degumming* dengan *acid-activated bleaching clay* mampu menurunkan konsentrasi 3-MCPDE menjadi 0,91 mg/kg. Penggunaan *neutral bleaching clay* mampu mengurangi konsentrasi 3-MCPDE menjadi 0,49 mg/kg (Ramli et al., 2011). Dari uraian di atas

menunjukkan bahwa asam klorida pada *bleaching clay* dapat menjadi sumber eksternal klorida, yang dapat memicu terbentuknya 3-MCPDE (Destailats et al., 2012; Matthäus et al., 2011; Šmidrkal et al., 2016). Oleh karena itu aktivasi *bleaching clay* menggunakan asam klorida sebaiknya dihindari.

Tabel 3 Efektivitas beberapa kondisi *degumming* untuk pencegahan 3-MCPDE

Kondisi <i>degumming</i>	Penurunan 3-MCPDE (mg/kg)	Referensi
<i>Water wash</i>	38%	Matthäus and Pudel (2013)
Deionized water wash (2%); 80°C; 15 min	64% (2,1 menjadi 0,75)	Ramli et al. (2011)
<i>Water wash</i> (1%); 70°C; 20 min	84% (9,79 menjadi 1,55)	Zulkurnain et al, (2012)
<i>Water wash</i>	25% (2,8 menjadi 2,1)	Matthäus and Pudel (2011)
75% ethanol wash	36% (2,8 menjadi 1,8)	Matthäus and Pudel (2011)
Deionized water wash	64% (55 menjadi 2,0)	Pudel et al. (2011)

Tabel 4. Efektivitas berbagai kondisi *bleaching* untuk mencegah 3-MCPDE

Kondisi <i>bleaching</i>	Penurunan 3-MCPDE (mg/kg)	Referensi
Minyak sawit Prerefined;Tonsil optimum 214 FF (1%); 10 mbar; 90°C; 20 min	59% (6,06 menjadi 2,48)	Franke et al (2009)
CPO;Tonsil optimum 214 FF (1%); 10 mbar; 90°C; 20 min	4% (1,04 menjadi 1,00)	Franke et al (2009)
Acid degum; neutral clay (1%); 50 mbar; 105°C; 30 min	22% (2,82 menjadi 2,21)	Ramli et al. (2011)
<i>Water degum</i> ; neutral clay(1%); 50 mbar; 105°C; 30 min	46% (0,91 menjadi 0,49)	Ramli et al. (2011)
Acid activated clay (1%); under vacuum; 95°C; 30 min	11% (1,75 menjadi 1,55)	Zulkurnain et al (2012)
Magnesol R60 (1%); under vacuum; 95°C; 30 min	67% (1,55 menjadi 0,51)	Zulkurnain et al (2012)
Tonsil 4191 FF (1%); 60°C	45% (5,5 menjadi 3,0)	Pudel et al (2011)

Deodorisasi

Proses deodorisasi merupakan titik krusial dalam terbentuknya 3-MCPDE dalam proses pengolahan minyak sawit. Prinsip dari proses deodorisasi yaitu

distilasi dalam keadaan hampa udara (vakum) dan suhu tinggi (>200°C). Umumnya pada *plant refinery* minyak sawit komersial, kondisi deodorisasi dilakukan pada suhu 260-275°C, selama 45-90 menit, dan

tekanan vakum (<6 mmHg)(Mahmud, 2019). Penggunaan suhu lebih rendah dapat mengurangi kemungkinan terbentuknya 3-MCPDE. Strategi dalam penurunan 3-MCPDE pada proses rafinasi dapat dilakukan dengan memvariasikan kondisi suhu deodorisasi seperti disajikan pada Tabel 5.

Hrcirik et al. (2011) melaporkan bahwa minyak sawit yang dirafinasi secara kimia (adanya proses netralisasi) dan telah melalui proses deodorisasi pada 180°C selama 1 jam menghasilkan produk yang memiliki konsentrasi 3-MCPDE sebesar 4,8 mg/kg. Namun, dengan memperpanjang waktu deodorisasi dari 1 jam menjadi 5 jam mampu menurunkan konsentrasi 3-MCPDE menjadi 4,1 mg/kg. Shimizu et al. (2013) melaporkan bahwa pengaplikasian *double heating* (pertama 180°C selama 4 jam, lalu kemudian 240°C selama 1 jam) menghasilkan penurunan konsentrasi 3-MCPDE

dari 1,6 mg/kg (pada 240°C selama 4 jam) menjadi 1,5 mg/kg. Matthäus & Pudel, (2013) juga melaporkan strategi *double deodorization* yang dibandingkan dengan 2 kondisi *standard single deodorization*. Pada strategi pertama, *double deodorization*, minyak dideodorisasi pada 200°C selama 120 menit, kemudian suhu diubah menjadi 250°C selama 5 menit. Strategi ini berhasil menurunkan konsentrasi 3-MCPDE sebesar 65% (2 mg/kg menjadi 0,7 mg/kg). Pada strategi kedua, minyak dideodorisasi pada suhu 200°C selama 120 menit lalu pada 270°C selama 5 menit. Strategi ini berhasil menurunkan konsentrasi 3-MCPDE sebesar 75% (2 mg/kg menjadi 0,5 mg/kg). Dari uraian di atas menunjukkan bahwa *double deodorization* merupakan strategi yang efektif dalam mengurangi konsentrasi 3-MCPDE.

Tabel 5 Efektivitas berbagai kondisi deodorisasi dalam mitigasi 3-MCPDE

Kondisi Deodorisasi	Standard	Penurunan 3-MCPDE (mg/kg)	Referensi
Double deodorization, 180°C (4 jam); 240°C (1 jam)	240°C (4 jam)	0% (1,5)	Shimizu et al. (2013)
Double deodorization, 240°C (1 jam); 180°C (4 jam)	240°C (4 jam)	0% (1,5)	Shimizu et al. (2013)
Double deodorization, 200°C (2 jam); 250°C (5 menit)	250°C (1,5 jam)	65% (2 menjadi 0,7)	Matthäus and Pudel (2013)
Double deodorization, 200°C (2 jam); 270°C (5 menit)	270°C (1,5 jam)	75% (2 menjadi 0,5)	Matthäus and Pudel (2013)

KESIMPULAN

3-monochloro-1,2-propanediol ester (3-MCPDE) merupakan senyawa kontaminan yang berpotensi karsinogenik, yang dapat terkandung pada minyak sawit. 3-MCPDE terbentuk karena adanya 2 faktor, yaitu prekursor (asilgliserol dan klorin) serta suhu tinggi. Strategi mitigasi penurunan 3-MCPDE pada minyak sawit dapat dilakukan dengan cara pemilihan bahan baku yang berkualitas tinggi, optimalisasi proses *degumming*, penggunaan *bleaching earth* yang tidak mengandung klorin, dan proses deodorisasi pada suhu dan waktu yang tepat.

Titik kritis utama berada pada tahap deodorisasi. Mitigasi utama dapat dilakukan dengan menggunakan teknik *double deodorization* pada suhu 200°C selama 2 jam, lalu dilanjutkan pada suhu 270°C selama 5 menit karena dapat menurunkan konsentrasi 3-MCPDE sebesar 75%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Dr. Ir. Donald Siahaan dan Bapak Dr. Hasrul Abdi Hasibuan atas saran dan masukan dalam penulisan makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Arris, F. A., Thai, V. T. S., Manan, W. N., & Sajab, M. S. (2020). A Revisit to the Formation and Mitigation of 3-Chloropropane-1,2-Diol in Palm Oil Production. *Foods*, 9(12), 1769. <https://doi.org/10.3390/foods9121769>
- Arisseto, A. P., Silva, W. C., Tivanello, R. G., Sampaio, K. A., & Vicente, E. (2018). Recent advances in toxicity and analytical methods of monochloropropanediols and glycidyl fatty acid esters in foods. *Current Opinion in Food Science*, 24, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2018.10.014>
- Badan Standarisasi Nasional, (2019). Minyak goreng sawit. *Standar Nasional Indonesia*, 7709.
- Basiron, Y., Jalani, B. S., & Chan, K. W. (2000). Advances in oil palm research. Malaysian Palm Oil Board, Ministry of Primary Industries, Malaysia.
- Cheng, W., Liu, G., & Liu, X. (2016). Formation of Glycidyl Fatty Acid Esters Both in Real Edible Oils during Laboratory-Scale Refining and in Chemical Model during High Temperature Exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29), 5919–5927. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b01520>
- CODEx. (2019). *Code of Practice for The Reduction of 3-Monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDEs) and Glycidyl Esters (GEs) in Refined Oils and Food Products Made with Refined Oil*. Codex Alimentarius Commission.
- Craft, B. D., & Destailats, F. (2014). Formation Mechanisms. In *Processing Contaminants in Edible Oils: MCPD and Glycidyl Esters*. AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9888565-0-9.50006-3>
- Crews, C., Chiodini, A., Granvogl, M., Hamlet, C., Hrnčič, K., Kuhlmann, J., Lampen, A., Scholz, G., Weisshaar, R., Wenzl, T., Jasti, P. R., & Seefelder, W. (2013). Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: A review and future perspectives. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(1), 11–45. <https://doi.org/10.1080/19440049.2012.720385>
- 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>
- Ermacora, A., & Hrnčirik, K. (2014). Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chemistry*, 161, 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.130>
- FEDIOL. (2015). *Review of mitigation measures Revision 2015 Table of Contents* (Issue 14SAF007).
- Franke, K., Strijowski, U., Fleck, G., & Pudel, F. (2009). Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil. *LWT - Food Science and Technology*, 42(10), 1751–1754. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.05.021>
- Freudenstein, A., Weking, J., & Matthäus, B. (2013). Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(3), 286–294. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200226>
- Gibon, V., Ayala, J. V., Dijkmans, P., Maes, J., & De Greyt, W. (2009). Future prospects for palm oil refining and modifications. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 16(4-5-6), 193-200
- Greyt, W. F. J. (2012). Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(10), 1126–1139. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200068>
- Hasibuan, H. A. (2021). Pengolahan dan Peluang Pengembangan Produk Pangan Berbasis

- Minyak Sawit di Indonesia. *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Pertanian*, 40 (2): 111-124. <http://dx.doi.org/10.21082/jp3.vp40n2.2021.p111-124>
- Hrncirik, K., Zelinkova, Z., & Ermacora, A. (2011). Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1,2-diol esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 361–367. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000316>
- JECFA. (2016). *Evaluations of contaminants*. November, 8–17. <http://www.fao.org/3/bq821e/BQ821E.pdf>
- Lanovia, T., Andarwulan, N., & Hariyadi, P. (2014). VALIDASI MODIFIKASI METODE WEIßHAAR UNTUK ANALISIS 3-MCPD ESTER DALAM MINYAK GORENG SAWIT [Validation of Modified Weißhaar's Method for 3-MCPD Esters Analysis in Palm Oil]. *Jurnal Teknologi Dan Industri Pangan*, 25(2), 200–208. <https://doi.org/10.6066/jtip.2014.25.2.200>
- Lioe, H. N., Yuliana, N. D., Indrasti, D., Regiyana, Y., & Putri, C. A. (2015). Analysis of 3-Monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) Esters in Palm Oil Using Gas Chromatography-Mass Spectroscopy Instrument (GC-MS). *Jurnal Ilmu Pertanian Indonesia*, 20(2), 115–123. <https://doi.org/10.18343/jipi.20.2.115>
- Mahmud, S. F. (2019). Proses Pengolahan CPO (Crude Palm Oil) menjadi RBDPO (Refined Bleached and Deodorized Palm Oil) di PT XYZ Dumai. *Jurnal Unitek*, 12(1), 55–64. <https://doi.org/10.52072/unitek.v12i1.162>
- Matthäus, B., & Pudiel, 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. <https://doi.org/10.1002/lite.201300288>
- Matthäus, B., Pudiel, 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. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000300>
- Maulina, Y. I. P. (2020). Analisis Kadar 3-MCPDE dan GE pada Susu Formula dengan Metode Gas Chromatography–Mass Spectrometry (AOCS Cd29a-13: 2013).
- Mba, O. I., Dumont, M. J., & Ngadi, M. (2015). Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry - A review. *Food Bioscience*, 10, 26–41. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
- Nagy, K., Sandoz, L., Craft, B. D., & Destailats, F. (2011). Mass-defect filtering of isotope signatures to reveal the source of chlorinated palm oil contaminants. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 28(11), 1492–1500. <https://doi.org/10.1080/19440049.2011.618467>
- Oey, S. B., van der Fels-Klerx, H. J., Fogliano, V., & van Leeuwen, S. P. J. (2019). Mitigation Strategies for the Reduction of 2- and 3-MCPD Esters and Glycidyl Esters in the Vegetable Oil Processing Industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(2), 349–361. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12415>
- Pudiel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Mattha, B., & Schwaf, A. (2011). On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. 368–373. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000460>
- Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Razak, R. A. A., & Nesaretnam, K. (2011). Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839–1844. <https://doi.org/10.1007/s11746-011-1858-0>
- Razak, R. A., Kuntom, A., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Ramli, M. R., Hussein, R., & Nesaretnam, K. (2012). Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils. *Food Control*, 25(1), 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.10.058>
- Santiago, J. K., Silva, W. C., Capristo, M. F., Ferreira, M. C., Ferrari, R. A., Vicente, E., Meirelles, A. J.

- A., Arisseto, A. P., & Sampaio, K. A. (2021). Organic, conventional and sustainable palm oil (RSPO): Formation of 2- and 3-MCPD esters and glycidyl esters and influence of aqueous washing on their reduction. *Food Research International*, 140(December 2019). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109998>
- Shevchenko, A. (2020). 3-MCPD and GE mitigation in palm oil processing.
- Shimizu, M., Vosmann, K., & Matthäus, B. (2012). Generation of 3-monochloro-1,2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(11), 1268–1273. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200078>
- Shimizu, M., Weitkamp, P., Vosmann, K., & Matthäus, B. (2013). Temperature dependency when generating glycidyl and 3-mcpd esters from diolein. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(10), 1449–1454. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200078>
- Sitanggang, A., Isharyadi, F., Faridah, D., & Andarwulan, N. (2020). *Physicochemical Characterization of Crude Palm Oil (CPO) in Sumatra and Non Sumatra Region. October*, 43–48. <https://doi.org/10.5220/0009978000430048>
- Šmidrkal, J., Tesařová, M., Hrádková, I., Berčíková, M., Adamčíková, A., & Filip, V. (2016). Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining. *Food Chemistry*, 211, 124–129. <https://doi.org/10.5220/0009978000430048>
- Stadler, R. H. (2015). Monochloropropane-1,2-diol esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs): An update. *Current Opinion in Food Science*, 6, 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.11.008>
- Talitha, Z. A., Andarwulan, N., & Faridah, D. N. (2020). Verification of AOCS Cd 29a-13 2013 Method for 3-MCPDEs (3-Chloropropane-1,2-Diol Esters) and GE (Glycidol Esters) Analysis in Palm Oil. *International Journal of Oil Palm*, 3(1), 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.11.008>
- Tiong, S. H., Nair, A., Abd. Wahid, S. A., Saparin, N., Ab. Karim, N. A., Ahmad Sabri, M. P., ... & Appleton, D. R. (2021). Palm oil supply chain factors impacting chlorinated precursors of 3-MCPD esters. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 1-14. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.1960430>
- Verneau, F., Barbera, F. La, Amato, M., & Sodano, V. (2019). Consumers' concern towards palm oil consumption an empirical study on attitudes and intention in Italy. *British Food Journal*, 121(9), 1982–1997. <https://doi.org/10.1108/BFJ-10-2018-0659>
- Zulkurnain, M., Lai, O. M., Latip, R. A., Nehdi, I. A., Ling, T. C., & Tan, C. P. (2012). The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in relation to palm oil minor components. In *Food Chemistry* (Vol. 135, Issue 2, pp. 799–805). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.144>