

Pencucian *Crude Palm Oil* (CPO) untuk Mitigasi Penurunan 3-MCPDE dan GE pada Pemurnian Minyak Sawit

[*Washing Process of Crude Palm Oil (CPO) to Reduce 3-MCPDE and GE in Palm Oil Refining*]

Baiq Pebrianti Hidayati¹⁾, Nuri Andarwulan^{1,2)*}, dan Didah Nur Faridah^{1,2)}

¹⁾ Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB University, Bogor, Indonesia

²⁾ South-East Asia Food & Agricultural Science and Technology (SEAFST) Center, IPB University, Bogor, Indonesia

Diterima 18 April 2023 / Direvisi 25 Oktober 2023 / Disetujui 27 November 2023

ABSTRACT

Crude palm oil (CPO) purification aims to remove or degrade unwanted components such as free fatty acids (FFA), phospholipids, impurities, color pigments, metals, and odors. The CPO purification generally consists of degumming, bleaching, and deodorization process. During the stages, some undesirable compounds are formed, including 3-monochloropropane-1,2-diol ester (3-MCPDE) and glycidyl ester (GE). The main precursors responsible for formation of the two compounds are chlorides and acyl glycerol fractions, especially diacylglycerol (DAG) and this occurs high temperatures in the deodorization process. Therefore, it is necessary to reduce their precursors in order to suppress the contaminants. To cope with the problem, a washing process of CPO was proposed as an extra process before a purification stage. The washing process was carried out in two ways, namely wet washing by using water, and dry washing by using bleaching earth (BE) by 2 types of commercial BE (natural and acid activated). Washing processes using wet and dry washing (natural and activated BE) showed comparable effectiveness in reducing 3-MCPDE and GE levels in refined palm oil. As a result, the process successfully reduced 3-MCPDE content to comply with a standard Commission Regulation (EU) 2020/1332, but GE content did not conform to standard.

Keywords: 3-MCPDE, CPO, dry washing, GE, wet washing

ABSTRAK

Pemurnian *crude palm oil* (CPO) bertujuan untuk menghilangkan atau menurunkan komponen-komponen yang tidak diinginkan seperti kadar asam lemak bebas (ALB), fosfolipida, kotoran, pigmen warna, logam, dan bau. Tahap pemurnian CPO secara umum terdiri atas proses *degumming*, *bleaching*, dan *deodorization*. Tahapan pemurnian tersebut dapat membentuk senyawa yang tidak diinginkan yaitu 3-monochloropropane-1,2-diol ester (3-MCPDE) dan *glycidyl ester* (GE). Prekursor utama terbentuknya kedua senyawa tersebut adalah klorida dan fraksi asil gliserol terutama diasilgliserol (DAG) yang melibatkan suhu tinggi pada proses deodorisasi. Oleh karena itu, perlu dilakukan mitigasi pengurangan prekursor pembentuk kedua kontaminan tersebut. Adapun alternatif yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan menambahkan satu tahap proses yaitu pencucian yang dilakukan sebelum memasuki proses pemurnian. Proses pencucian dilakukan dengan dua cara yaitu pencucian basah menggunakan air dan pencucian kering menggunakan *bleaching earth* (BE) dari 2 jenis BE komersial (BE natural dan BE aktivasi asam). Proses pencucian dengan metode pencucian basah dan kering (BE natural dan aktivasi asam) memiliki efektivitas yang sama dalam menurunkan kadar 3-MCPDE dan GE pada pemurnian minyak sawit. Kadar 3-MCPDE telah memenuhi *Commission Regulation* (EU) 2020/1332, namun kadar GE belum memenuhi standar.

Kata Kunci: 3-MCPDE, CPO, GE, pencucian basah, pencucian kering

PENDAHULUAN

Crude palm oil (CPO) merupakan minyak mentah yang berasal dari bagian mesokarp buah kelapa

sawit. Proses pemurnian CPO dilakukan untuk menghilangkan atau menurunkan komponen yang tidak diinginkan seperti kadar asam lemak bebas (ALB), fosfolipida, kotoran, pigmen, logam, dan bau. Kadar

*Penulis Korespondensi: E-mail: andarwulan@apps.ipb.ac.id

ALB dalam CPO merupakan reaksi alamiah karena proses pengasaman (pembusukan) buah kelapa sawit. Adanya enzim lipase akan memicu reaksi hidrolisis triasilgliserol (TAG) yang menghasilkan ALB dan fraksi dari triasilgliserol yaitu diasilgliserol (DAG), monoasilgliserol (MAG), dan gliserol.

Komponen DAG dan klorida menjadi prekursor terbentuknya senyawa *3-monochloropropane-1,2-diol ester* (3-MCPDE), dan *glycidyl ester* (GE). Kedua kontaminan ini terbentuk pada saat proses pemurnian yang melibatkan suhu tinggi. Studi menunjukkan bahwa GE terbentuk dari DAG dan MAG pada suhu di atas 200 °C (Freudenstein *et al.*, 2013). Lakshmanan dan Yung (2021) melaporkan bahwa adanya korelasi antara konsentrasi 3-MCPDE dengan kandungan klorida, begitu pula dengan kandungan DAG. Kedua jenis kontaminan ini menjadi perhatian karena senyawa ini bersifat karsinogenik.

Industri pemurnian minyak sawit mulai melakukan upaya pencegahan terbentuknya senyawa berbahaya ini dengan menurunkan kadar prekursor sebelum memasuki proses deodorisasi. Adapun proses pemurnian CPO terdiri dari *degumming*, *bleaching*, dan deodorisasi (Vispute dan Dabhade, 2018). Pada penelitian ini ditambahkan satu proses pemurnian CPO dalam rangka mengurangi jumlah prekursor pembentuk 3-MCPDE dan GE yaitu proses pencucian. Proses pencucian dilakukan sebelum memasuki proses *degumming*, yang dilakukan dengan dua metode yaitu pencucian basah dan pencucian kering. Proses pencucian basah berpotensi dapat menurunkan jumlah klorida anorganik yang didasarkan pada sifat polaritas klorida terhadap air. Pencucian kering dilakukan dengan menambahkan *bleaching earth* (BE) natural dan BE teraktivasi sehingga diharapkan mampu mengurangi kadar DAG. Penelitian yang dilakukan oleh Strijowski *et al.* (2011) dapat menurunkan DAG dengan berbagai jenis BE. Sampel yang digunakan adalah minyak goreng sawit dengan kadar ALB sangat rendah (0,12%) sehingga adsorben dapat menyerap DAG. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari proses pencucian terhadap penurunan kadar DAG dan klorida sebagai prekursor pembentuk kontaminan 3-MCPDE dan GE sebelum proses pemurnian CPO menjadi RBDPO.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CPO yang diperoleh dari PT Salim Ivomas Pratama Tanjung Priok, *bleaching earth* (BE) bentonit yang diperoleh dari PT Clariant Cileungsi Bogor, air destilasi, H₃PO₄, CH₃COOH (Merck, Jerman), CHCl₃ (Merck, Jerman), H₂SO₄ (Merck, Jerman), n-heksana C₆H₁₄ (Merck, Jerman), Na₂S₂O₃ 0,01 N (Merck, Jerman).

Prosedur penelitian

Penelitian dilakukan dalam empat tahap yaitu: (1) proses pencucian minyak dan karakterisasi *washed* CPO, (2) proses *degumming*, (3) proses *bleaching* dan karakterisasi *bleached palm oil* (BPO), dan (4) deodorisasi dan karakterisasi *refined bleached deodorized palm oil* (RBDPO).

Proses pemurnian minyak sawit

Washing

Tahap pertama adalah proses pencucian CPO dengan metode pencucian basah dan pencucian kering. Pencucian basah dilakukan dengan mencampurkan minyak dan akuades dengan rasio minyak dan air (1:1) (v/v). Campuran minyak dan akuades dipanaskan menggunakan *hot plate* pada suhu 90 °C selama 10 menit dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer*. Proses ini diulang sebanyak dua kali (Lakshmanan dan Yung, 2021).

Pencucian kering dilakukan dengan memanaskan CPO sebanyak 300 mL pada *hot plate* hingga mencapai suhu 90 °C. Setelah mencapai suhu tersebut ditambahkan BE natural sebanyak 1% (v/w). Tahapan yang sama dilakukan untuk proses pencucian kering menggunakan BE yang telah diaktivasi asam.

CPO yang telah melalui proses pencucian (*washed CPO*) dilakukan analisis kimia yang meliputi asam lemak bebas, kadar karoten, bilangan peroksida, fraksi asilgliserol, total Fe, dan *deterioration of bleachability index* (DOBI).

Degumming

Proses *degumming* dilakukan dengan memanaskan sampel *washed CPO* sebanyak 250 mL pada *hot plate* hingga mencapai suhu 80 °C. Setelah mencapai suhu tersebut, ditambahkan asam fosfat 85% sebanyak 0,1% (v/v) dan diaduk selama 20 menit menggunakan *magnetic stirrer*. Sampel minyak hasil *degumming* didiamkan selama 15 menit sebelum memasuki proses *bleaching* (Lakshmanan dan Yung, 2021).

Bleaching

Proses *bleaching* dilakukan dengan memanaskan minyak hasil *degumming* sebanyak 250 mL pada *hot plate* hingga mencapai suhu 90 °C. Setelah mencapai suhu tersebut ditambahkan BE natural sebanyak 1% (v/w). Campuran minyak dan BE dipisahkan dengan kertas saring sehingga diperoleh *bleached palm oil* (BPO) untuk dianalisis mutu kimianya. Komponen mutu kimia yang dianalisis pada BPO meliputi asam lemak bebas, kadar karoten, bilangan peroksida, fraksi asilgliserol, total Fe, dan DOBI.

Deodorisasi

Proses deodorisasi dilakukan dengan memanaskan sampel BPO pada suhu 270 °C selama 45 menit pada tekanan 0 bar. Minyak hasil deodorisasi disaring menggunakan kertas saring sehingga diperoleh *refined bleached deodorized palm oil* (RBDPO), dan disimpan dalam botol gelap untuk dianalisis komponen mutu kimianya. Komponen mutu kimia yang dianalisis pada RBDPO meliputi asam lemak bebas, kadar karoten, bilangan peroksida, fraksi asilgliserol, DOBI, kadar 3-MCPDE, dan GE.

Analisis data

Percobaan dilakukan dengan dua kali ulangan. Analisis statistik karakteristik CPO, *washed* CPO, BPO, dan RBDPO dilakukan menggunakan metode *one way analysis of variance* (ANOVA). Analisis menggunakan aplikasi SPSS® versi 24. Hasil uji sidik ragam yang menunjukkan perbedaan nyata akan dilanjutkan dengan uji *Duncan multiple range test* (DMRT) dengan taraf signifikansi 5%.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh proses pencucian CPO terhadap asam lemak bebas (ALB)

Proses pemurnian CPO tahap pertama yaitu proses pencucian dengan menggunakan dua metode yaitu pencucian basah dan kering. Perubahan kadar ALB setelah pencucian tidak memberikan perbedaan yang signifikan terhadap CPO kontrol (Tabel 1).

Tahap pemurnian selanjutnya adalah proses *degumming* dan *bleaching*. *Degumming* bertujuan untuk menghilangkan fosfatida (gum) yang dapat menghambat penyerapan komponen organik pada minyak. Proses *bleaching* dapat menurunkan kadar ALB pada setiap perlakuan pencucian terhadap BPO kontrol. Proses *bleaching* dengan metode pencucian basah, pencucian kering BE natural, dan pencucian kering BE aktivasi menyebabkan reduksi kadar ALB sebesar 11,12; 16,35; dan 10,62% secara berturut-turut (Tabel 1). Proses *bleaching* dapat menurunkan kadar ALB karena sebelum proses *bleaching*, dilakukan proses *degumming* yaitu penambahan asam fosfat 85% sebanyak 0,1% v/v CPO. Proses *degumming* dapat menghilangkan fosfatida (gum) yang dapat menghambat adsorpsi komponen organik. Hal ini berkaitan dengan densitas fosfatida yang lebih tinggi daripada minyak. Semakin tinggi densitas maka viskositasnya semakin rendah. Semakin rendah viskositas larutan, maka proses adsorpsi senyawa akan semakin mudah (Huang dan Sathivel, 2010). Oleh karena itu, proses *bleaching* dapat menurunkan kadar ALB dibandingkan dengan proses pencucian karena masih adanya gum yang menghambat adsorpsi ALB oleh BE. Pada proses deodorisasi, kadar ALB tidak dapat dideteksi atau kadar ALB-

nya sangat kecil. Penurunan kadar ALB terjadi dengan signifikan karena ALB merupakan senyawa volatil yang mudah menguap jika dipanaskan pada suhu tinggi yang proses deodorisasinya dilakukan pada suhu 270 °C selama 45 menit.

Pengaruh proses pencucian terhadap diasilgliserol (DAG)

Perubahan kadar DAG pada setiap tahap proses pemurnian (*washing*, *degumming*, *bleaching*, deodorisasi) memberikan perbedaan yang tidak signifikan. Kadar DAG pada proses pencucian basah, pencucian kering BE natural dan pencucian kering BE aktivasi masing-masing 3,79; 4,23; dan 5,69%. Kecilnya persentase reduksi DAG dikarenakan karakteristik adsorben yang digunakan. Selain itu, faktor lain yang memberikan pengaruh terhadap rendahnya reduksi DAG adalah karena viskositas minyak. Pada proses pencucian masih terdapat fosfatida (gum) dalam minyak sehingga proses adsorpsi menjadi terganggu. Hasil analisis untuk proses *bleaching* juga menunjukkan reduksi DAG yang rendah. Proses pemurnian BPO pencucian basah, BPO pencucian kering BE natural, dan BPO pencucian kering BE aktivasi masing-masing 3,11; 2,40; dan 2,50% berturut-turut. Rendahnya reduksi DAG pada proses *bleaching* karena keterbatasan dari kemampuan adsorben dalam menyerap senyawa yang tidak diinginkan. Pada proses *bleaching* dapat dilihat bahwa kemampuan adsorben dalam menyerap ALB lebih tinggi daripada DAG. Menurut Bariyah *et al.* (2017), ALB lebih mudah diserap oleh BE karena ukuran molekulnya lebih kecil dari DAG sehingga mudah mengisi ruang kosong pada pori BE. Penelitian yang dilakukan oleh Bariyah *et al.* (2017) menunjukkan bahwa minyak yang diadsorpsi menggunakan kombinasi beberapa jenis BE menunjukkan reduksi yang lebih baik pada CPO dengan karakteristik ALB awal yang lebih rendah daripada CPO dengan kadar ALB awal lebih tinggi.

Pengaruh proses pencucian terhadap bilangan peroksida

Bilangan peroksida merupakan sebuah indikator rusaknya lemak atau minyak (Almeida *et al.*, 2019). Proses pemurnian dengan metode pencucian basah mengalami kenaikan bilangan peroksida karena pemurnian ini dilakukan dengan pemanasan pada suhu 90 °C selama 20 menit tanpa kondisi vakum. Oleh karena itu, proses tersebut menyebabkan minyak bereaksi dengan oksigen dan membentuk senyawa peroksida. Angka bilangan peroksida hasil pengamatan pada Tabel 1 menunjukkan bahwa CPO yang belum melewati proses pemurnian memiliki bilangan peroksida yang lebih tinggi dibandingkan dengan minyak yang telah mengalami kontak dengan adsorben. Proses kontak dengan adsorben dilakukan sebanyak dua kali yaitu pada proses pencucian kering dan proses *bleaching*.

Tabel 1. Pengaruh proses pencucian dan pemurnian terhadap kadar ALB, DAG, dan bilangan peroksida minyak sawit

Tabel 1. Effect of washing and refining process on FFA, DAG, and peroxide value palm oil

Sampel (Sample)	Parameter Mutu (Quality Parameters)					
	ALB (%) (FFA (%))	% Perubahan (% Change)	DAG (%) (DAG (%))	% Perubahan (% Change)	Bilangan Peroksida (meq O ₂ /kg) (Peroxide Value (meq O ₂ /kg))	% Perubahan (% Change)
Proses pencucian CPO metode pencucian basah dan pencucian kering menggunakan <i>bleaching earth</i> (BE) (CPO washing process using wet and dry washing methods using <i>bleaching earth</i> (BE))						
Crude palm oil (CPO) (Kontrol) (Crude palm oil (CPO) (Control))	4.68±0.67 ^a		6.85±0.01 ^a		4.07±0.05 ^c	
CPO pencucian basah (CPO wet washing)	4.85±0.07 ^a	+3.63	6.59±0.29 ^a	-3.79	4.89±0.07 ^d	+20.00
CPO pencucian kering BE natural (CPO dry washing, natural BE)	4.73±0.11 ^a	+1.07	6.56±0.11 ^a	-4.23	2.16±0.04 ^b	-46.99
CPO pencucian kering BE aktivasi (CPO dry washing, activated BE)	4.71±0.04 ^a	+0.64	6.46±0.28 ^a	-5.69	0.63±0.04 ^a	-84.53
Proses <i>degumming</i> dan <i>bleaching</i> dengan <i>bleaching earth</i> (BE) natural 1% (Degumming and bleaching process with 1% natural <i>bleaching earth</i> (BE))						
Bleached palm oil (BPO) (Kontrol) (Bleached palm oil (BPO) (Control))	5.93±0.12 ^c		7.06±0.10 ^a		0.33±0.00 ^a	
BPO pencucian basah (BPO wet washing)	5.27±0.15 ^b	-11.12	6.84±0.66 ^a	-3.11	0.36±0.23 ^a	+9.09
BPO pencucian kering BE natural (BPO dry washing, natural BE)	4.96±0.00 ^a	-16.35	6.89±0.02 ^a	-2.40	0.23±0.04 ^a	-30.30
BPO pencucian kering BE aktivasi (BPO dry washing, activated BE)	5.30±0.04 ^b	-10.62	6.88±0.09 ^a	-2.50	0.32±0.04 ^a	-3.03
Proses deodorisasi dengan suhu 270 °C, tekanan 0 bar selama 45 menit (Deodorization process with a temperature of 270 °C, 0 bar pressure, for 45 min)						
Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Kontrol) (Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Control))	ND		7.11±0.20 ^a		0.00±0.00 ^a	
RBDPO pencucian basah (RBDPO wet washing)	ND		6.34±0.81 ^a	-10.82	0.00±0.00 ^a	
RBDPO pencucian kering BE natural (RBDPO dry washing, natural BE)	ND		6.73±0.58 ^a	-5.34	0.00±0.00 ^a	
RBDPO pencucian kering BE aktivasi (RBDPO dry washing, activated BE)	ND		7.11±0.15 ^a	0.00	0.00±0.00 ^a	

Keterangan: ALB= asam lemak bebas, DAG= diasilgliserol, BE= *bleaching earth*, ND= non detected, % Perubahan= persentase perubahan, (+)= terjadi kenaikan, (-)= terjadi penurunan terhadap kontrol pada setiap tahapan proses pemurnian. Huruf yang berbeda menunjukkan berbeda nyata pada uji Duncan ($p>0,05$) terhadap kontrol pada setiap proses pemurnian

Note: FFA= free fatty acid, DAG= diacylglycerol, BE= *bleaching earth*, ND= non detected, % Change= Percentage change, (+)= there is an increase, (-)= there is a decrease in the control at each stage of the purification process. Different letters indicate a significant difference in the Duncan test ($p>0.05$) compared to the control in each purification process

Proses kontak pertama (pencucian kering) menurunkan bilangan peroksida dengan signifikan, baik menggunakan BE natural maupun BE aktivasi yaitu sebesar 46,99 dan 84,53% secara berturut-turut. Pada proses *bleaching*, reduksi bilangan peroksida tidak signifikan terhadap BPO kontrol

karena bilangan peroksida telah diserap pada kontak pertama dengan adsorben yaitu pada proses pencucian kering. Setelah melewati proses deodorisasi bilangan peroksida dari RBDPO adalah 0. Angka bilangan peroksida mencapai 0 karena senyawa peroksida merupakan suatu produk oksidasi yang

mudah menguap. Oleh karena itu, nilainya mencapai angka minimum ketika melewati proses deodorisasi akibat proses pemanasan pada suhu tinggi 270 °C pada tekanan 0 bar, selama 45 menit. Nilai peroksida minyak dapat diturunkan ke nilai minimum pada proses deodorisasi (Chew *et al.*, 2020).

Pengaruh proses pencucian terhadap total karoten dan DOBI

Karotenoid merupakan pemberi warna merah jingga pada CPO. Minyak yang diberi perlakuan pencucian basah mengalami penurunan kadar karoten namun tidak signifikan terhadap CPO kontrol, sedangkan perlakuan pencucian kering baik BE natural maupun aktivasi mengalami reduksi kadar karoten yang signifikan terhadap minyak CPO kontrol (Tabel 2). Kadar karoten terus mengalami penurunan

saat kontak kedua dengan adsorben yaitu pada proses *bleaching*. Penurunan yang signifikan pada setiap proses ini dikarenakan adanya adsorben yang mengikat kadar karoten pada minyak. Pada penelitian ini terdapat dua jenis adsorben yang digunakan yaitu BE natural dan BE yang diaktivasi menggunakan H₂SO₄. Kedua jenis BE ini memberikan hasil yang berbeda terhadap daya pemucatan minyak. Persentase reduksi BE aktivasi lebih besar daripada BE natural yaitu sebesar 66,84 dan 51,80% secara berturut-turut pada proses pencucian. Karotenoid bersifat labil terhadap panas, akan tetapi karotenoid stabil terhadap panas pada kondisi O₂ yang minimal, sehingga hanya terjadi sedikit penurunan kadar karotenoid pada proses deodorisasi karena minyak dipanaskan pada kondisi vakum.

Tabel 2. Pengaruh proses pencucian dan pemurnian terhadap kadar total karoten dan DOBI minyak sawit
Table 2. Effect of washing and refining process on total carotene and DOBI palm oil

Sampel (Sample)	Parameter Mutu (Quality Parameters)			
	Total Karoten (mg/kg) (Total Carotene (mg/kg))	% Perubahan (% Change)	DOBI	% Perubahan (% Change)
Proses pencucian CPO metode pencucian basah dan pencucian kering menggunakan <i>bleaching earth</i> (BE) (CPO washing process using wet and dry washing methods using <i>bleaching earth</i> (BE))				
Crude palm oil (CPO) (Kontrol) (Crude palm oil (CPO) (Control))	591.64±11.68 ^b		2.52±0.11 ^b	
CPO pencucian basah (CPO wet washing)	550.42±21.40 ^b	-6.96	2.72±0.34 ^b	+7.93
CPO pencucian kering BE natural (CPO dry washing, natural BE)	285.13±14.81 ^a	-51.80	0.86±0.00 ^a	-65.87
CPO pencucian kering BE aktivasi (CPO dry washing, activated BE)	196.14±86.52 ^a	-66.84	0.84±0.02 ^a	-66.66
Proses <i>degumming</i> dan <i>bleaching</i> dengan <i>bleaching earth</i> (BE) natural 1% (Degumming and bleaching process with 1% natural <i>bleaching earth</i> (BE))				
Bleached palm oil (BPO) (Kontrol) (Bleached palm oil (BPO) (Control))	254.28±16.27 ^b		0.98±0.00 ^{bc}	
BPO pencucian basah (BPO wet washing)	283.87±17.01 ^b	+11.63	1.08±0.21 ^c	+10.20
BPO pencucian kering BE natural (BPO dry washing, natural BE)	178.49±17.56 ^a	-29.80	0.68±0.04 ^{ab}	-30.61
BPO pencucian kering BE aktivasi (BPO dry washing, activated BE)	125.58±29.13 ^a	-50.61	0.46±0.05 ^a	-53.06
Proses deodorisasi dengan suhu 270 °C, tekanan 0 bar, selama 45 menit (Deodorization process with a temperature of 270 °C, 0 bar pressure, for 45 min)				
Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Kontrol) (Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Control))	50.12±9.45 ^a		0.18±0.03 ^a	
RBDPO pencucian basah (RBDPO wet washing)	36.62±7.39 ^a	-26.93	0.15±0.00 ^a	-16.66
RBDPO pencucian kering BE natural (RBDPO dry washing, natural BE)	31.38±9.04 ^a	-37.39	0.17±0.03 ^a	-5.55
RBDPO pencucian kering BE aktivasi (RBDPO dry washing, activated BE)	44.37±13.76 ^a	-11.47	0.17±0.00 ^a	-5.55

Keterangan: DOBI= *deterioration of bleachability index*, % Perubahan= persentase perubahan, (+)= terjadi kenaikan, (-)= terjadi penurunan terhadap kontrol pada setiap tahapan proses pemurnian. Huruf yang berbeda menunjukkan berbeda nyata pada uji Duncan ($p>0,05$) terhadap kontrol pada setiap proses pemurnian

Note: DOBI= *deterioration of bleachability index*, % Change= *percentage change*, (+)= *there is an increase*, (-) *there is a decrease in the control at each stage of the purification process. Different letters indicate a significant difference in the Duncan test ($p>0.05$) compared to the control in each purification process*

Selain penggunaan BE, pemanasan menyebabkan senyawa karoten terdegradasi sehingga menyebabkan warna CPO menjadi pucat. Karotenoid memiliki ikatan rangkap sehingga mudah terdegradasi oleh panas. Adanya ikatan rangkap, menyebabkan karotenoid mengalami oksidasi. Laju oksidasi karotenoid pada minyak dapat diukur dengan menghitung DOBI. Nilai DOBI pada kisaran 2,5–4,0 mengindikasikan bahwa CPO memiliki kualitas yang baik (Silva *et al.*, 2014). Adapun CPO yang digunakan dalam penelitian ini telah memenuhi standar CPO dengan bahan baku baik yaitu sebesar 2,52. DOBI mengalami penurunan yang signifikan pada setiap kontak dengan adsorben (Tabel 2). Nilai DOBI yang rendah menandakan naiknya kandungan produk oksidasi sekunder pada CPO (Nga *et al.*, 2022). Hal ini disebabkan oleh semakin turunnya kadar karoten di setiap perlakuan, baik pencucian basah maupun kering. Nilai DOBI memiliki korelasi positif dengan kadar karoten. Jika kadar karoten tinggi, maka nilai DOBI cenderung tinggi dan sebaliknya. Korelasi tersebut menunjukkan perbandingan antara kadar karoten dengan produk teroksidasinya.

Pengaruh proses pencucian terhadap kadar Fe

Kandungan Fe pada minyak sawit sangat memengaruhi kualitas minyak. Kandungan logam tersebut menyebabkan reaksi oksidasi yang menyebabkan perubahan warna, rasa, dan bau pada produk akhir. Fosfolipida harus dihilangkan dari minyak mentah karena kemampuannya untuk membawa ion logam yang dapat menyebabkan perubahan warna

menjadi lebih gelap pada minyak selama penyimpanan (Ghazani dan Marangoni, 2013). Ion logam, terutama besi bereaksi dengan hidrogen peroksida menyebabkan reaksi oksidasi dan kerusakan pada minyak. Kandungan logam pada minyak sawit dapat diturunkan menggunakan adsorben. Pada penelitian ini penggunaan adsorben terdapat pada proses pencucian kering dan *bleaching*. Proses pencucian memberikan pengaruh yang signifikan pada metode pencucian kering namun tidak signifikan pada metode pencucian basah. Reduksi kadar besi pada proses pencucian basah, pencucian kering BE natural, dan pencucian kering BE aktivasi adalah 12,61; 74,77; dan 75,67% secara berturut-turut (Tabel 3). Adapun kadar Fe pada produk akhir RBDPO adalah sebesar <0,021 mg/kg dan telah memenuhi standar ekspor Eropa yaitu maksimal 0,5 mg/kg.

Pengaruh proses pencucian terhadap kadar 3-MCPDE dan GE

Proses pencucian memberikan reduksi yang signifikan terhadap kadar 3-MCPDE dan GE pada RBDPO kontrol. Proses pemurnian pencucian basah, pencucian kering BE natural, dan pencucian kering BE aktivasi dapat menurunkan kadar 3-MCPDE masing-masing sebesar 60,74; 59,81; dan 51,35% (Tabel 4). Namun ketiga proses pencucian tersebut tidak menunjukkan perbedaan signifikan yang ditandai dengan notasi statistik yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa efektivitas pencucian basah dan pencucian kering, baik BE natural maupun BE aktivasi, adalah sama dalam menurunkan kadar 3-MCPDE dan GE.

Tabel 3. Pengaruh proses pencucian dan pemurnian terhadap kadar Fe minyak sawit

Table 3. Effect of washing and refining process on Fe content of palm oil

Sampel (Sample)	Parameter Mutu (Quality Parameters)	
	Total Fe (mg/kg) (Total Fe (mg/kg))	% Reduksi (% Reduction)
Proses pencucian CPO metode pencucian basah dan pencucian kering menggunakan <i>bleaching earth</i> (BE) (CPO washing process using wet and dry washing methods using <i>bleaching earth</i> (BE))		
Crude palm oil (CPO) (Kontrol) (Crude palm oil (CPO) (Control))	1.11±0.11 ^b	
CPO pencucian basah (CPO wet washing)	0.97±0.23 ^b	12.61
CPO pencucian kering BE natural (CPO dry washing, natural BE)	0.28±0.42 ^a	74.77
CPO pencucian kering BE aktivasi (CPO dry washing, activated BE)	0.27±0.02 ^a	75.67
Proses <i>degumming</i> dan <i>bleaching</i> dengan <i>bleaching earth</i> (BE) natural 1% (Degumming and bleaching process with 1% natural <i>bleaching earth</i> (BE))		
<i>Bleaching palm oil</i> (BPO) pencucian basah (Bleaching palm oil (BPO) wet washing)	0.021±0.00 ^c	98.11
BPO pencucian kering BE natural (BPO dry washing, natural BE)	0.021±0.00 ^c	98.11
BPO pencucian kering BE aktivasi (BPO dry washing, activated BE)	0.021±0.00 ^c	98.11

Keterangan: Total Fe= total besi, % reduksi dihitung terhadap total besi CPO control
Note: Total Fe= total iron, % reduction was calculated against total iron CPO control

Tabel 4. Pengaruh proses pencucian dan pemurnian hingga tahap deodorisasi terhadap kadar GE dan 3-MCPDE minyak sawit (RBDPO)
 Table 4. Effect of washing and purification process up to deodorization stage on GE and 3-MCPDE content palm oil (RBDPO)

Sampel (Sample)	Parameter Mutu (Quality Parameters)			
	GE (mg/kg)	% Reduksi (%) Reduction)	3-MCPDE (mg/kg)	% Reduksi (%) Reduction)
Proses deodorisasi dengan suhu 270 °C, tekanan 0 bar, selama 45 menit (Deodorization process with a temperature of 270 °C, 0 bar pressure, for 45 min)				
Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Kontrol) (Refined bleached deodorized palm oil (RBDPO) (Control))	7.69±0.82 ^b		1.07±0.05 ^b	
RBDPO pencucian basah (RBDPO wet washing)	1.62±0.21 ^a	78.93	0.42±0.012 ^a	60.74
RBDPO pencucian kering BE natural (RBDPO dry washing, natural BE)	2.16±1.28 ^a	71.91	0.43±0.072 ^a	59.81
RBDPO pencucian kering BE aktivasi (RBDPO dry washing, activated BE)	2.62±0.39 ^a	65.92	0.52±0.040 ^a	51.35
Commission Regulation (EU), 2020	1.0		2.5	

Keterangan: % reduksi dihitung terhadap RBDPO kontrol, GE= glycidyl ester, 3-MCPDE= 3-monochloropropane-1,2-diol ester

Note: % reduction is calculated against the control RBDPO, GE= glycidyl ester, 3-MCPDE= 3-monochloropropane-1,2-diol ester

Prekursor terbentuknya 3-MCPDE adalah DAG dan klorida. Tabel 1 menunjukkan kadar DAG tidak mengalami penurunan di setiap tahap proses pemurnian. Penurunan 3-MCPDE dengan metode *wet washing* kemungkinan disebabkan oleh kadar klorida pada CPO telah diturunkan oleh air destilasi yang digunakan saat proses pencucian basah. Pada proses pencucian basah, klorida dapat diserap oleh air karena polaritas air terhadap klorida sehingga mengurangi terbentuknya 3-MCPDE meskipun kadar DAG tidak mengalami penurunan. Telah banyak studi yang dilakukan untuk membuktikan bahwa klorida merupakan prekursor yang memicu terbentuknya senyawa 3-MCPDE. Lakshmanan dan Yung (2021) mencuci CPO menggunakan air destilasi menghasilkan reduksi sebesar 86,2% terhadap klorida. Hal ini berkorelasi positif terhadap kadar 3-MCPDE. Semakin rendah kandungan klorida dalam CPO, menunjukkan semakin rendah pula kandungan 3-MCPDE dalam RBDPO (Lakshmanan dan Yung, 2021).

Penurunan 3-MCPDE juga terjadi pada proses pencucian *dry washing*. Penurunan ini terjadi karena kemungkinan kadar klorida dapat diturunkan dengan penggunaan BE. Hal ini dibuktikan dengan kemampuan BE dalam menyerap kadar Fe pada Tabel 3. BE dapat menurunkan kadar Fe hingga ambang batas deteksi yang menunjukkan bahwa BE dapat menurunkan kadar mineral dengan baik. Pencucian dengan metode pencucian kering dapat menurunkan kadar 3-MCPDE dengan adanya adsorpsi oleh BE yang digunakan terhadap klorida. Franke *et al.* (2009) melakukan proses *bleaching* menggunakan BE jenis Tonsil sebanyak 1% dapat menurunkan kadar 3-

MCPDE sebanyak 59%.

Senyawa lain yang terbentuk karena suhu pemrosesan adalah *glycidyl ester* (GE). Proses pemurnian *wet washing*, *dry washing* BE natural, dan *dry washing* BE aktivasi dapat menurunkan kadar GE masing-masing sebesar 78,93%; 71,91%; 65,95% terhadap RBDPO kontrol (Tabel 4). Ketiga metode pencucian tersebut memiliki efektivitas yang sama dalam menurunkan kadar GE. Rendahnya persentase penurunan DAG pada penelitian ini disebabkan pada proses *dry washing* maupun *bleaching*, BE tidak dapat mengadsorpsi DAG.

Cheng *et al.* (2017) menjelaskan bahwa terdapat 4 mekanisme terbentuknya GE dengan prekursor MAG dan DAG. Seluruh mekanisme tersebut melibatkan penataan ulang intramolekul. Dua mekanisme melibatkan *reactive intermediate* umum yang dibentuk oleh salah satu dari deasidifikasi 1,2-DAG atau dehidrasi MAG (1-MAG atau 2-MAG). Dua jalur lainnya yaitu melibatkan penataan ulang intramolekul diikuti dengan eliminasi langsung asam lemak untuk DAG (baik 1,2-DAG atau 1,3-DAG) atau air untuk 1-MAG.

Berdasarkan adanya kesamaan struktur molekul dan kondisi pembentukan antara 3-MCPDE dan GE, dapat disimpulkan bahwa *cyclic acyloxonium ions* merupakan *reactive intermediate* dalam pembentukan GE (Weiβhaar dan Perz, 2010). *Cyclic acyloxonium ion* terbentuk melalui transformasi elektron bersama dengan eliminasi asam lemak 1,2-DAG dan air untuk MAG. Selanjutnya *cyclic acyloxonium ion* akan terbuka karena adanya suhu tinggi dan melakukan penataan ulang intramolekul sehingga terbentuk GE. Struktur siklik kemudian mungkin dibuka melalui

penataan ulang intramolekul pada suhu tinggi, yang akhirnya membentuk GE.

Pembentukan lain GE adalah melalui intermediet ion asiloksonium dihasilkan melalui eliminasi asam lemak bebas dengan abstraksi proton dalam gugus hidroksil (pada posisi sn-2 untuk 1,3-DAG dan pada posisi sn-3 untuk 1,2-DAG) dan gugus karboksil *vicinal*. Selanjutnya terjadi penataan ulang intramolekul melalui migrasi muatan, yang akhirnya menghasilkan GE.

KESIMPULAN

Proses pencucian basah, pencucian kering BE natural, dan pencucian kering BE aktivasi memiliki efektivitas yang sama dalam menurunkan kadar 3-MCPDE dan GE pada minyak sawit. Metode pencucian kering BE natural maupun aktivasi memberikan karakteristik mutu yang baik terhadap reduksi ALB pada proses *bleaching*, sedangkan pencucian kering BE aktivasi memberikan karakteristik mutu yang baik terhadap reduksi bilangan peroksida pada proses *washing*. Parameter mutu total karoten, DOBI, dan total Fe dengan metode pencucian kering BE natural dan pencucian kering BE aktivasi memiliki efektivitas yang sama. Perlakuan yang direkomendasikan adalah pencucian basah karena ketiga jenis perlakuan memberikan efektivitas yang sama dalam menurunkan kadar 3-MCPDE, GE, dan parameter mutu lainnya. Terdapat keunggulan dari proses pencucian menggunakan air (pencucian basah), yaitu dapat meminimalisir limbah akibat penggunaan *bleaching earth* yang berlebihan.

DAFTAR PUSTAKA

[BSN] Badan Standardisasi Nasional. (2006). Standar Nasional Indonesia tentang Minyak Kelapa Sawit (SNI-01-2901-2006). Jakarta: Badan Standardisasi Nasional.

Almeida, D. T. D., Viana, T. V., Costa, M. M., Silva, C. D. S., & Feitosa, S. (2018). Effects of different storage conditions on the oxidative stability of crude and refined palm oil, olein and stearin (*Elaeis guineensis*). *Food Science and Technology*, 39, 211–217. <https://doi.org/10.1590/fst.43317>

Bariyah, K., Andarwulan, N., & Hariyadi, P. (2017). Pengurangan kadar digliserida dan asam lemak bebas dalam minyak sawit kasar menggunakan Adsorben. *Agritech*, 37(1), 49–59. <https://doi.org/10.22146/agritech.17009>

Cheng, W. W., Liu, G. Q., Wang, L. Q., & Liu, Z. S. (2017). Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 263–281. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12251>

Chew, S. C., & Nyam, K. L. (2020). Refining of edible oils. In *lipids and edible oils*. Academic Press, United States, 213–241. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817105-9.00006-9>

[Commission Regulation (EU)]. (2020). Commission Regulation (EU) 2020/1322 Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods.

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>

Ghazani, S. M., & Marangoni, A. G. (2013). Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90, 923–932. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2254-8>

Huang, J., & Sathivel, S. (2010). Purifying salmon oil using adsorption, neutralization, and a combined neutralization and adsorption process. *Journal of Food Engineering*, 96(1), 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.042>

Lakshmanan, S., & Yung, Y. L. (2021). Chloride reduction by water washing of crude palm oil to assist in 3-monochloropropane-1, 2 diol ester (3-MCPDE) mitigation. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 38(3), 371–387. <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1842516>

Nga, J., Avom, J., Tonga Limbe, J., Ndinteh, D., Assonfack, H. L., & Kede, C. M. (2022). Kinetics and thermodynamics of β -carotene adsorption onto acid-activated clays modified by zero valent iron. *Journal of Chemistry*, 2022, 505556. <https://doi.org/10.1155/2022/6505556>

- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., De Greyt, W., & Meirelles, A. J. (2014). Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT-Food Science and Technology*, 59(2), 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.028>
- 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. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000323>
- Vispute, P., & Dabhade, S. (2018). Refining of palm oil: A review on palm oil refining process, 3-MCPD esters in refined palm oil, and possible reduction tactics for 3-MCPD esters. *International Journal of Agricultural Engineering*, 11, 81–85. <https://doi.org/10.15740/HAS/IJAE/11.Sp.Issu/81-85>
- Weißhaar, R., & Perz, R. (2010). Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2), 158–165. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900137>