

DETEKSI KONTAMINAN SOLAR DAN KONTAMINAN LAIN PADA MINYAK SAWIT

Tri Haryati, Donald Siahaan, dan Jenny Elisabeth

ABSTRAK

Kontaminasi dapat terjadi secara disengaja maupun tidak disengaja. Kontaminasi yang disengaja sebagian besar disebabkan oleh oknum-oknum yang tidak bertanggung jawab dengan tujuan mencari keuntungan. Kontaminasi yang tidak disengaja dapat terjadi di kebun ataupun pada saat proses pengolahan. Kasus kontaminan solar pada minyak sawit Indonesia pada akhir 1999 lalu merupakan salah satu contoh kontaminasi yang disengaja. Metode standar untuk deteksi kandungan solar pada minyak sawit belum ada, oleh karena itu Pusat Penelitian Kelapa Sawit mengembangkan metode deteksi kontaminan solar pada minyak sawit. Kontaminan solar pada minyak sawit dipisahkan sebagai bahan yang tidak tersabunkan dari minyak sawit dan kemudian dianalisis menggunakan alat kromatografi gas. Penentuan konsentrasi solar dihitung berdasarkan luas puncak dari komponen hidrokarbon yang terdapat pada solar. Hasil uji repeatability dan reproducibility menunjukkan bahwa masing-masing mempunyai nilai koefisien keragaman lebih kecil dari 10 %. Hal ini menunjukkan bahwa metode penentuan kontaminan solar dengan cara tersebut cukup akurat.

Kata kunci: Minyak sawit, solar, kromatografi gas

PENDAHULUAN

Beberapa bulan terakhir ini, sejumlah minyak sawit mentah (*Crude Palm Oil/CPO*) Indonesia tertahan di pelabuhan Rotterdam Belanda karena terkontaminasi solar. Pada pertengahan bulan Oktober 1999, 9.450 ton CPO senilai 3,6 juta USD terkontaminasi 12.000 ppm bahan berbahaya atau setara dengan 10,3 ton minyak solar (1,2%) sehingga CPO tersebut ditolak oleh pembeli (1). Pada awal November 1999, jumlah CPO yang terkontaminasi meningkat menjadi 50.000 ton dengan konsentrasi solar 6.000 ppm (2). Pada saat itu, minyak sawit Indonesia terancam boikot internasional dan harga CPO Indonesia turun Rp 16,-/kg. Pada akhir November 1999, jumlah CPO yang terkontaminasi menjadi 85.000 ton dengan konsentrasi solar 17.000 ppm (3). Peristiwa tercemar-

nya CPO oleh solar mengakibatkan kerugian pada pihak produsen dan petani sawit dan memperburuk citra industri minyak sawit Indonesia.

Menurut standar mutu CPO (SNI-2901-1992), parameter mutu yang dipersyaratkan adalah asam lemak bebas (maksimum 5%), kadar kotoran (maksimum 0,05%), dan kadar air (maksimum 0,45%) (4). Berdasarkan persyaratan tersebut, umumnya CPO dari PT Perkebunan Nusantara maupun dari Swasta telah memenuhi kriteria untuk dapat diekspor.

Kontaminasi solar pada CPO yang terjadi akhir-akhir ini diduga akibat ulah oknum-oknum yang tidak bertanggung jawab yang melakukan tindak kriminalitas dengan mencampurkan solar ke dalam CPO. Pihak produsen maupun pedagang pengumpul dan konsumen perlu mengetahui besarnya pengaruh negatif bahan

pencemar solar terhadap kesehatan, serta kemungkinan adanya bahan pencemar lain selain solar yang terdapat dalam CPO baik yang terjadi secara tidak sengaja maupun yang sengaja.

Metode analisis untuk deteksi kontaminan solar pada CPO sampai saat ini belum ada. Pada tulisan ini disajikan uraian singkat tentang kemungkinan timbulnya kontaminan lain pada CPO selain solar dan membahas metode analisis untuk deteksi solar serta cara penanggulangannya yang telah dikembangkan oleh Pusat Penelitian Kelapa Sawit.

KONTAMINAN PADA MINYAK SAWIT DAN PRODUK TURUNANNYA

Kontaminasi pada minyak pangan yang sengaja dilakukan oleh oknum-oknum yang tidak bertanggung jawab dengan tujuan untuk mencari keuntungan tidak hanya terjadi di Indonesia. Di India, pernah terjadi penukaran bahan baku pembuatan margarin dengan minyak babi atau minyak pangan lainnya yang harganya relatif lebih murah (10). Tahun 1968 di Jepang, minyak makan dari dedak padi (*rice bran oil*) tercemar oleh senyawa *polychlorinated biphenyl* (PCB) dan mengakibatkan kematian sekitar 1.600 orang (9).

Kontaminasi yang tidak disengaja dapat terjadi di kebun ataupun pada proses pengolahan. Penggunaan pestisida berlebihan pada saat mendekati panen dapat mengakibatkan terjadinya pencemaran pada buah sawit dan selanjutnya mencemari produk minyak sawitnya. Penggunaan bahan peralatan pemeroses yang mengandung logam berat tanpa dilapisi bahan pelindung seperti epoksi akan mengakibatkan tercemarnya minyak sawit oleh logam-logam tersebut. Penggunaan minyak terhidrogenasi sebagai

bahan baku pembuatan margarin akan meningkatkan kandungan asam lemak *trans*. Penggunaan minyak goreng yang berulang-ulang dapat mengakibatkan terbentuknya senyawa polar (aldehid dan keton) dan polimer dari asam lemak bebas atau trigliseridanya yang bersifat toksik bagi hati dan ginjal (7). Uraian yang lebih jelas tentang kemungkinan timbulnya bahan pencemar, sumber pencemaran pada minyak sawit dan produk turunannya serta cara pencegahannya dapat dilihat pada Tabel 1.

ANALISIS KONTAMINAN SOLAR PADA MINYAK SAWIT

Prinsip analisis kontaminan solar pada CPO adalah dengan memisahkan fraksi solar sebagai bahan yang tidak terasamkan dari CPO dan kemudian dianalisis secara kromatografi gas (GC) menggunakan kolom kapiler. Gas hidrogen digunakan sebagai gas pembawa dengan kecepatan alir 50 ml/menit. Penentuan konsentrasi solar dihitung berdasarkan luas puncak dari komponen hidrokarbon yang terdapat pada solar.

Tahap pertama adalah membangun kurva standar antara konsentrasi solar (ppm) dengan luas puncaknya. Untuk mengetahui ketepatan alat dan ketepatan metode penyediaan contoh dilakukan uji *repeatability* dan *reproducibility*. Uji *repeatability* dilakukan dengan cara menganalisis lima *batch* contoh dengan tingkat kontaminan rendah (1-10 ppm), tingkat kontaminan sedang (11-25 ppm) dan tingkat kontaminan tinggi (>25 ppm) yang masing-masing diulang sebanyak lima kali. Uji *reproducibility* dilakukan dengan cara menganalisis satu *batch* contoh yang dianalisis oleh tiga orang petugas laboratorium dan masing-masing petugas melaku-

Tabel 1. Kontaminan pada CPO dan produk turunannya

No	Bahan pencemar	Sumber pencemaran	Efek pencemaran	Batas ambang	Deteksi pencemaran	Cara menghilangkan pencemaran dan pencegahan
1	Minyak solar dan minyak bumi lainnya (kerosene, diesel fuel)	- Dikontaminasi oleh oknum-oknum yang tidak bertanggung jawab - Alat transportasi (tangki truk, tangki kapal)	- Beberapa komponen dan derivat minyak bersifat merusak hati, ginjal dan paru-paru atau bersifat karsinogenik - Menambah biaya proses pengolahan		Kromatografi gas (GC)	- Distilasi vakum dari minyak sawit untuk memisahkan kontaminan solarinya - Menindak tegas oknum-oknum yang tidak bertanggung jawab - Melakukan pengemasan yang ketat dan memeriksa kebersihan tangki transportasi
2	Pelarut organik (seperti heksana, petroleum eter)	- Alat transportasi (tangki truk, tangki kapal)	- Merusak hati, ginjal dan paru-paru. - Beberapa pelarut bersifat arsinogenik - Menambah biaya proses pengolahan		GC	- Distilasi vakum dari minyak sawit untuk memisahkan kontaminan pelarut organik - Melakukan pengemasan yang ketat dan memeriksa residu pelarut pada tangki transportasi
3	Logam berat (seperti Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Cd) (12, 16)	- Peralatan pada proses pengolahan, tangki truk, tangki kapal dan pipa transfer - Penggunaan pupuk dan pestisida pada perkebunan kelapa sawit	- Merusak hati dan ginjal - Logam berat dapat bertindak sebagai pro-oksidan sehingga mempercepat penurunan mutu minyak sawit	- Fe, 25-75 mg/hari - Cr, 20 ppm dalam diet - Ni, < 250 ppm dalam diet - Cu, 20-100 ppm dalam diet	Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)	- Sulfid dihilangkan - Menggunakan peralatan pengolahan, transportasi yang terbuat dari bahan stainless steel
4	Pestisida dan herbisida (5)	- Kontaminasi pada saat di kebun - Minyak sawit merupakan hasil dari proses pengepresan buah sawit, sehingga ada kemungkinan terdapatnya residu pestisida pada minyak	- Merusak hati dan ginjal - Menurunkan mutu yang mengakibatkan penurunan harga	Contoh untuk diplerex LD50 pada tikus jantan 500 mg/kg	GC Kromatografi cair tekanan tinggi (HPLC)	- Proses deodorisasi dengan suhu tinggi dan tekanan rendah dapat menurunkan kandungan pestisida/herbisida - Kontrol penggunaan pestisida dan herbisida dikebun pada saat hampir panen
5	Mikotoksin seperti aflatoxin, ochratoxin, vomitoksin (9)	- Kontaminasi dari jamur yang ada pada buah sawit	- Mikosin dapat terakumulasi pada jaringan adiposa - Merusak hati serta organ-organ tubuh lainnya seperti ginjal, pankreas, usus dan empedu	Contoh untuk kacang tanah (maksimum 0,36 mg/kg)	HPLC	- Pemanasan pada suhu tinggi dengan waktu yang lama - Pengawasan terhadap mutu buah sawit (jangan disimpan lama)
6	Minyak edibel lain seperti lemak babi (10)	- Pencampuran pada saat proses pembuatan margarin, shortening, vanaspati, dll. Suatu studi menunjukkan bahwa beberapa produk vanaspati di India mengandung lemak babi	- Alasan religious		Differential scanning calorimetry (DSC) HPLC	- Sulfid dihilangkan - Sertifikasi makanan halal
7	Asam lemak trans (8)	- Minyak yang terhidrogenasi dalam pembuatan margarin, shortening, vanaspati, dll	- Penyumbatan pembuluh darah	Anjuran aman dikonsumsi manusia apabila kandungan asam lemak trans < 0,5 gr per penyajian	GC	- Sulfid dihilangkan - Menghindari penggunaan proses hidrogenasi minyak/lemak yang digunakan sebagai bahan baku pangan. - Salah satu alternatif minyak hidrogenasi adalah stearin sawit

No	Bahan pencemar	Sumber pencemaran	Efek pencemaran	Batas ambang	Deteksi pencemaran	Cara menghilangkan pencemaran dan pencegahan
8	Senyawa-senyawa polar dan polimer (11)	- Minyak goreng bekas (sudah digunakan lebih dari empat kali) terdapat kemungkinan terjadinya proses penukaran CPO dengan minyak goreng bekas	- Merusak hati dan ginjal - Menurunkan mutu minyak sawit	Senyawa polar sekitar 25-27% dari jumlah konsumsi lemak	Kromatografi kolom atau kromatografi lapis tipis (TLC)	- Distilasi vakum atau dengan menggunakan kolom pemisah - Menghindari penggunaan minyak goreng bekas
9	Senyawa-senyawa hasil oksidasi (13)	- Hasil polimerisasi dan oksidasi pada minyak goreng yang digunakan berulang-ulang - Terdapat kemungkinan terjadinya proses penukaran CPO dengan minyak goreng bekas	- Merusak hati dan ginjal - Menurunkan mutu minyak sawit	Hasil oksidasi minyak antara lain (ppm): hidrokarbon, 90-2150 turun tersubsitusi, 2-27 Vinil alkohol, 0.5-3 1-alkene, 0.02-9 2-alkenal, 0.04-1 alkanal, 0.04-1 trans,trans-2,4-alkadienal, 0.04-0.3 alkadienal terisolasi, 0.002-0.3 cis-alkenal terisolasi, 0.0003-0.1 trans, cis-alkadienal, 0.002-0.006 vinil keton, 0.00002-0.007	GC	- Menggunakan kolom pemisah - Pengawasan terhadap mutu minyak - Menghindari penggunaan minyak goreng bekas
10	Benzo(a)pyrene (9)	- Dari minyak bumi - Hasil degradasi pada minyak goreng yang digunakan berulang-ulang. Suatu studi menunjukkan bahwa dalam minyak goreng bekas terdapat 1,4-5 ppb benzo(a)pyrene (Kitts, 1996) - Pada daging panggang (1,4-4,5 ppb); sate kambing (25 ppb); ikan asap Jepang (37 ppb)	- Karsinogenik	Untuk smoked food diperbolehkan 1 ppb	HPLC	- Sulfat dihilangkan - Pengawasan terhadap mutu minyak - Menghindari penggunaan minyak goreng bekas
11	Antiksidan sintetis (14)	- Penggunaan antioksidan sintetis yang over dosis pada minyak goreng	- Merusak hati dan ginjal - Karsinogenik	Spesifik untuk produk tertentu sebagai contoh di Amerika Serikat, produk-produk makanan dari kentang sekitar 50 ppm dan shortening 200 ppm. Di Kanada atau Eropa, TBHQ tidak boleh digunakan untuk makanan. Penggunaan antioksidan BHT atau BHA umumnya digunakan maksimum 200 ppm	HPLC	- Teknologi membran - Pengawasan terhadap mutu minyak
12	Polyethylene (6)	- Penggunaan kemasan polyethylene tetapi dengan penyimpanan yang kurang baik	- Karsinogenik	<100 ng/hari	Gravimetri	- Sulfat dihilangkan - Penanganan dan penyimpanan dengan menghindari cahaya dan panas secara langsung
13	Polychlorinated Biphenyl (PCB) (9)	- Penggunaan bahan bakar (fuel) pada proses deodorisasi	- Berat lahir rendah - Hiperpigmentasi - Kelainan pada pertumbuhan gigi			- Sulfat dihilangkan - Menghindari penggunaan bahan bakar (fuel) pada proses pengolahan

kan empat kali ulangan. Tahapan terakhir adalah uji validasi dari kurva standar. Untuk tujuan ini, disiapkan sejumlah contoh dengan konsentrasi solar yang berbeda dan dianalisis dengan GC. Berdasarkan luas puncak yang diperoleh, dihitung konsentrasi solar yang terkandung dalam contoh dengan menggunakan kurva standar. Konsentrasi solar dari hasil perhitungan kemudian dikorelasikan dengan konsentrasi solar yang sebenarnya.

1. Kurva Standar

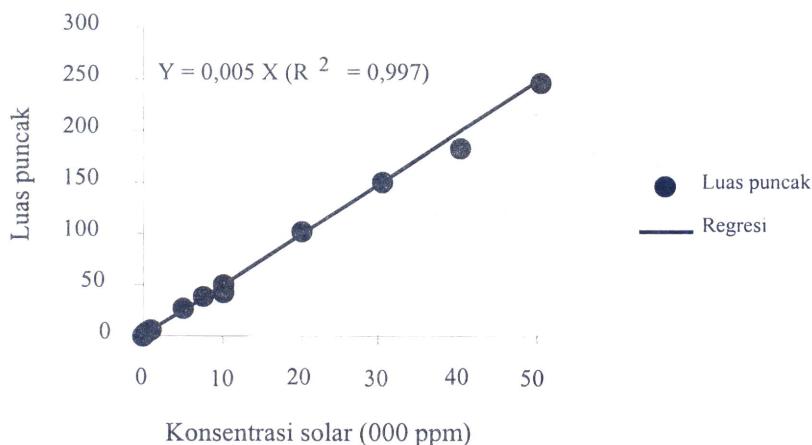
Untuk mendapatkan hasil yang cukup mewakili contoh dipersiapkan dengan berbagai konsentrasi dari konsentrasi yang rendah yaitu 1 ppm hingga konsentrasi yang tinggi yaitu 50.000 ppm (Gambar 1).

Kurva standar dibangun dengan menggunakan data luas puncak sebagai peubah tidak bebas (*dependent*), sedangkan

konsentrasi solar yang diketahui sebagai peubah bebas (*independent*). Hasil analisis dengan regresi linier menunjukkan bahwa korelasi antara konsentrasi solar dengan luas puncaknya pada kromatogram GC sangat tinggi ($R^2 = 0,997$).

2. Uji "Repeatability" dan "Reproducibility"

Hasil analisis statistik dari uji *repeatability* disajikan pada Tabel 2 yang menunjukkan bahwa koefisien keragaman dari uji tersebut relatif rendah yaitu di bawah 10%. Demikian juga hasil analisis statistik untuk uji *reproducibility* yang terlihat pada Tabel 3 menunjukkan koefisien keragaman di bawah 10%. Berdasarkan hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa metode analisis untuk deteksi solar pada CPO ini cukup akurat.



Gambar 1. Kurva standar antara konsentrasi solar dan luas puncak

3. Uji Validasi

Uji validasi dilakukan dengan mempersiapkan sejumlah contoh CPO yang mempunyai konsentrasi solar berbeda dan tidak digunakan untuk membangun kurva standar. Hubungan antara konsentrasi solar hasil perhitungan menggunakan kurva standar dan konsentrasi solar yang telah diketahui, relatif tinggi yaitu mempunyai koefisien determinasi 0,999. Jika metode ini seratus persen (*ideal*) dapat menduga konsentrasi solar yang sebenarnya maka garis regresi untuk konsentrasi solar hasil perhitungan akan sama dengan garis regresi untuk konsentrasi solar yang sebenarnya. Tampak pada Gambar 2 bahwa garis regresi dari konsentrasi solar hasil perhitungan (garis putus-putus) berada di

atas garis ideal, oleh karena itu perlu pengaturan kembali persamaan regresi standar yang telah dibangun dengan cara membuat regresi sederhana antara konsentrasi solar hasil perhitungan dengan konsentrasi solar yang sebenarnya. Dengan demikian, hasil perhitungan terakhir dapat mendekati perhitungan yang sebenarnya (garis lurus pada Gambar 2). Model persamaan regresi dari hasil analisis tersebut adalah sebagai berikut:

$$Y = 0,745 X \quad (R^2 = 0,999)$$

dimana Y = Nilai konsentrasi yang sebenarnya (ppm)

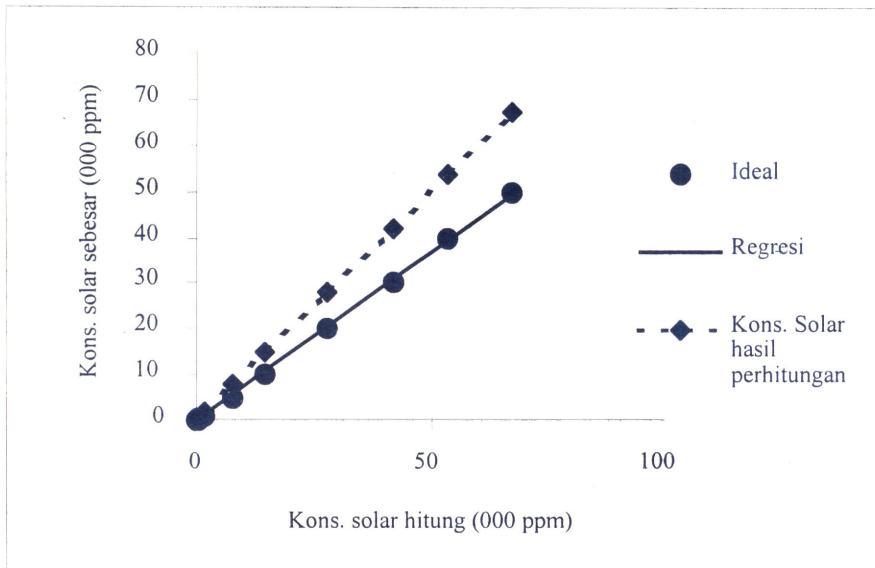
X = Nilai konsentrasi hasil perhitungan (ppm)

Tabel 2. Uji *repeatability* pada metode analisis untuk deteksi solar pada minyak sawit

Tingkat kontaminasi (Level)	Batch	Ulangan	Rerata (ppm)		Repeatability	
			Batch	Level	SD	Koefisien keragaman
Rendah	1	5	7,7	8,9	0,122	0,017
	2	5	10,0		0,677	0,075
Sedang	3	5	18,7	21,9	0,661	0,040
	4	5	25,0		1,616	0,072
Tinggi	5	5		177,0	13,201	0,086

Tabel 3. Uji *reproducibility* pada metode analisis untuk deteksi solar pada minyak sawit

Petugas	Ulangan	Rerata (ppm)	Repeatability	
			SD	Keragaman Koefisien
I	4	41,1	0,035	0,097
II	4	42,3	0,030	0,081
III	4	43,2	0,037	0,098



Gambar 2. Kurva regresi antara konsentrasi solar hasil perhitungan dan konsentrasi solar sebenarnya

PEMISAHAN SOLAR DARI CPO YANG TERKONTAMINASI

Solar atau minyak diesel mempunyai kisaran titik didih yaitu 205-420°C pada tekanan 1 atmosfer (15, 17). Dalam proses deodorisasi CPO yang umum diterapkan di pabrik rafinasi CPO digunakan suhu 240-270°C dengan tekanan 3 Torr. Oleh karena itu, jika solar terdapat dalam CPO, selama proses deodorisasi, solar akan teruapkan bersama-sama dengan fraksi *Palm fatty acid destilate* (PFAD).

Penggunaan suhu yang lebih tinggi diduga akan menyebabkan kerusakan kimiawi pada CPO dengan terbentuknya polimer-polimer dan senyawa-senyawa teroksidasi (18), yang akan menurunkan kualitas sifat kimia dan fisik serta nutrisi

produk akhirnya. Beberapa senyawa yang terbentuk akibat suhu tinggi tersebut bersifat karsinogenik.

Waktu retensi dalam proses deodorisasi CPO tersebut tidak perlu diperpanjang, karena waktu retensi yang lebih lama tidak sepenuhnya membantu proses pelepasan solar dari CPO, bahkan dapat menyebabkan degradasi CPO menjadi polimer-polimer dan senyawa-senyawa teroksidasi. Selain itu, kapasitas olah menurun dan biaya produksi meningkat, tanpa memberikan manfaat berarti terhadap daya ekstraksi solar yang mengkontaminasi CPO. Proses deodorisasi bertingkat juga tidak akan meningkatkan secara nyata efisiensi pemisahan solar dari CPO, karena pemisahan solar dari CPO dengan proses deodorisasi hanya mengandalkan daya

menguap yang dipengaruhi oleh kombinasi faktor suhu dan tekanan. Dengan demikian, deodorisasi bertingkat hanya akan menyebabkan penurunan kapasitas olah dan peningkatan biaya produksi.

Dengan demikian, suhu operasional, waktu retensi yang lazim diterapkan di pabrik rafinasi sudah cukup menjamin seluruh komponen solar akan terpisahkan.

KESIMPULAN

Analisis kontaminasi solar pada CPO dapat dilakukan dengan urutan kerja ekstraksi solar dengan cara penyabunan dan kuantifikasi komponen-komponen kimia solar dengan teknik kromatografi gas kolom kapiler. Akurasi analisis kontaminasi solar yang sangat baik sebagaimana dibuktikan oleh uji *repeatability* dan *reproducibility* dengan koefisien keragaman di bawah 10%. Validitas teknik analisis juga sangat baik, dan sensitivitasnya pun tinggi karena dapat mendeteksi kontaminasi pada taraf 1 ppm solar.

Proses deodorisasi (yang lazim digunakan di pabrik rafinasi minyak sawit) dapat digunakan untuk memurnikan CPO yang terkontaminasi solar, tanpa perubahan kondisi operasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANONIM. 1999. Pusat Pemasaran Sawit (PPS) PTPN akan uji CPO terkontaminasi. Bisnis Indonesia, 16 Oktober 1999.
2. ANONIM. 1999. Ulah ninja sawit, 50 ribu ton cpo tercemar. Waspada, 2 November 1999.
3. ANONIM. 1999. Boikot Internasional bakal hancurkan perkebunan sawit. Kompas, 4 November 1999.
4. ANONIM. 1992. Standar mutu crude palm oil (CPO). SNI-2901-1992. Dewan Standardisasi Nasional - DSN.
5. BAYER. 1972. Dipterex, Insecticide with stomach and contact poison action, Technical Information. Bayer Pflanzenschutz, Leverkusen.
6. BENFENATI, E. E. NATANGELO, E. DAVOLI, and FANELLI. 1996. Packaging materials: Migration of toxin components. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley & Sons, Inc., New York : 270.
7. DOBARGANES, M.C. and G. MARQUEZ-RUIZ. 1996. Dimeric and higher oligomeric triglycerides. In: Deep Frying. AOCS Press, Champaign: 89-111.
8. FDA, 1999. Food labeling: Trans fatty acids in nutrition labeling, nutrient content claims, and health claims (Docket no. 94P-0036). USA.
9. KITTS, D. 1996. Toxicity and safety of fats and oils. In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, John Wiley & Sons, Inc., New York : 215-280.
10. LAMBELET, P. 1983. Detection of pig and buffalo body fat in cow and buffalo ghees by differential scanning calorimetry. J. Am. Oil Chem. Soc. 57: 364-366.
11. MARQUEZ-RUIZ, G. and M.C. DOBARGANES. 1996. Nutritional and Physiological effects of used frying fats. In: Deep Frying. AOCS Press, Champaign: 160-182.
12. MERTZ, W. 1987. Trace elements in human and animal nutrition. 5th ed. Academic Press, Inc., California.
13. MIN, D.B. 1998. Lipid oxidation of edible oil. In: Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Marcel Dekker, Inc., New York: 283-296.
14. REISCHE, D., D.A. LILLARD and R.R. E. MILLER. 1998. Antioxidants. In: Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology. Marcel Dekker, Inc., New York: 423-448.
15. SEADER, J.D. and Z.M. KURTZYKA. 1984. Distillation. In: Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Book Co., New York: 13-73.
16. SUTARTA, E.S. dan Z. POELOENGAN. 1999. Masalah logam berat pada tanaman kelapa sawit. WARTA PPKS, 7(1): 23-30.
17. SUTARTI, M., R.N. RAHAYU dan RAHARTRI. 1998. Pemurnian kembali minyak pelumas bekas. Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah, LIPI, Jakarta.
18. WEISS, T. J. 1970. Food oils and their uses. The Avi Publishing Co., Inc., Westport.