

## 1. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Bahan pangan yang sering digunakan masyarakat untuk memenuhi kebutuhan sehari-hari adalah minyak goreng. Produksi minyak goreng di Indonesia tahun 2014 sebesar 4,22 juta ton dan meningkat secara signifikan hingga tahun 2018 mencapai 9,89 juta ton. Pertumbuhan produksi dari tahun 2014-2018 sebesar 42,72% (Badan Ketahanan Pangan, 2019). Secara umum, minyak goreng yang sering digunakan oleh masyarakat adalah minyak goreng dari kelapa sawit. Konsumsi minyak goreng kelapa sawit per kapita penduduk Jawa Tengah tahun 2014 sebesar 7,7 kg/kap/tahun dan meningkat secara signifikan hingga tahun 2018 mencapai 8,7 kg/kap/tahun (Badan Ketahanan Pangan, 2019).

Masyarakat menyatakan bahwa dalam penggunaannya, minyak goreng tidak hanya digunakan untuk sekali penggorengan, namun bisa digunakan berkala 3-4 kali penggorengan. Hal tersebut terjadi dengan alasan untuk menghemat pengeluaran kebutuhan pangan rumah tangga. Menurut Badan Ketahanan Pangan (2019) harga minyak goreng curah di Kecamatan Semarang tahun 2014 seharga Rp 10.120, sedangkan tahun 2018 seharga Rp 10.927. Hal tersebut menunjukkan adanya kenaikan harga minyak disetiap tahunnya, sehingga dapat dikatakan harga minyak goreng kelapa sawit bermerek lebih mahal daripada minyak goreng curah.

Minyak goreng yang digunakan berulang kali biasa dikenal dengan minyak jelantah. Minyak jelantah adalah limbah minyak yang merupakan minyak bekas pemakaian kebutuhan rumah tangga. Pada umumnya, minyak jelantah dapat digunakan kembali untuk keperluan rumah tangga lainnya. Akan tetapi apabila dilihat dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan (Misrawatie *et al.*, 2017).

Penggunaan minyak goreng secara berulang pada suhu tinggi (160-180 °C) disertai adanya kontak dengan udara dan air pada proses penggorengan akan mengakibatkan terjadinya degradasi.

Degradasi kualitas minyak ditandai dengan perubahan warna minyak dari kuning menjadi gelap dan menimbulkan pengaruh buruk bagi kesehatan tubuh manusia (Sopianti, 2017). Misrawatie *et al* (2017) melaporkan bahwa terjadi kerusakan pada sel hepar (liver), jantung, pembuluh darah dan ginjal. Hal tersebut dikarenakan saat pemanasan terjadi proses degradasi, oksidasi dan dehidrasi dari minyak goreng. Proses tersebut dapat membentuk radikal bebas dan senyawa toksik yang bersifat racun (Misrawatie *et al*, 2017).

Setelah minyak dipanaskan selama 30 menit pada suhu 180 °C dengan adanya udara dapat menimbulkan reaksi oksidatif yang melibatkan pembentukan dan penguraian hidroperoksida menyebabkan terbentuknya senyawa aldehida jenuh dan tak jenuh, keton, hidrokarbon, lakton, alkohol, asam, dan ester (Fennema, 1996).

Kerusakan minyak goreng dapat ditandai dengan tingginya bilangan asam dan angka peroksida. Angka peroksida dapat diukur menggunakan Spektrofotometer UV-Vis karena dianggap lebih akurat dan cepat. Saat ini dikembangkan suatu instrumen yang bernama FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) Spektroskopi. FTIR memiliki kelebihan yaitu mampu mendeteksi komponen suatu sampel bahan pangan dengan cepat dan murah karena tidak memerlukan persiapan bahan pereaksi. FTIR merupakan metode yang penting dalam pengontrolan kualitas dalam industri pangan karena proses analisisnya murah, kerjanya yang baik, dan penggunaannya yang lebih mudah dibandingkan dengan metode yang lain. Dalam penelitian ini pengukuran kerusakan minyak goreng dilakukan menggunakan FTIR. FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada minyak goreng serta perubahan intensitas yang terjadi akibat pemanasan berulang.

## **1.2. Tinjauan Pustaka**

### **1.2.1. Minyak Kelapa Sawit**

Komponen utama minyak kelapa sawit atau *Crude Palm Oil* adalah trigliserida dengan kandungan mencapai 93%. Komponen utama asam lemak bebas penyusun CPO adalah palmitat (40-45%) dan oleat (39-45%) (Setyoprato, 2012).

Pembentukan asam lemak bebas dalam minyak goreng diakibatkan oleh proses hidrolisis yang terjadi selama proses penggorengan yang disebabkan oleh pemanasan pada suhu tinggi yaitu 160-180 °C (Setyoprato, 2012). Asam lemak bebas mengandung asam lemak jenuh rantai panjang. Semakin banyak konsumsi asam lemak bebas, akan meningkatkan kadar *Low Density Lipoprotein* (LDL) dalam darah yang merupakan kolesterol jahat karena berperan dalam proses penimbunan lemak pada pembuluh darah.

Proses pengolahan minyak kelapa sawit sebagai berikut :

1. *Refining*
2. *Settling dan Degumming*
3. *Neutralization*
4. *Bleaching*
5. *Deodorization*

(Fennema, 1996)

Minyak kelapa sawit adalah minyak goreng yang banyak disukai di Indonesia, sehingga digunakan secara luas dari berbagai macam kalangan. Mulai dari rumah tangga, pedagang kaki lima, rumah makan, dan industri. Konsumsi minyak goreng kelapa sawit per kapita penduduk Jawa Tengah tahun 2014 sebesar 7,7 kg/kap/tahun dan meningkat secara signifikan hingga tahun 2018 mencapai 8,7 kg/kap/tahun (Badan Ketahanan Pangan, 2019). Menurut masyarakat, minyak goreng merek “A” dipilih karena harganya yang murah dan mudah ditemukan dimana saja. Sayangnya, seringkali penggunaan minyak goreng kelapa sawit dilakukan dengan penggorengan yang salah. Hal tersebut dapat memicu tingginya asam lemak bebas dan angka peroksida yang menjadi parameter kualitas minyak goreng.

### **1.2.2. Kualitas Minyak**

Kualitas minyak penting karena minyak merupakan salah satu bahan pokok yang dikonsumsi manusia.

Menurut Kahfi (2012), selain mengurangi potensi yang membahayakan kesehatan, pengujian kualitas minyak goreng juga dapat digunakan untuk menentukan umur simpan suatu produk pangan. Asam lemak bebas dan angka peroksida dapat digunakan untuk menentukan kualitas minyak. Syarat mutu minyak goreng kelapa sawit diatur oleh SNI 7709:2012. Batas aman untuk kadar asam lemak bebas pada minyak kelapa sawit adalah 0,30% b/b. Batas aman angka peroksida maksimal 10 mek O<sub>2</sub>/kg. Tabel syarat mutu minyak goreng menurut SNI 7709:2012 dapat dilihat pada tabel 1.

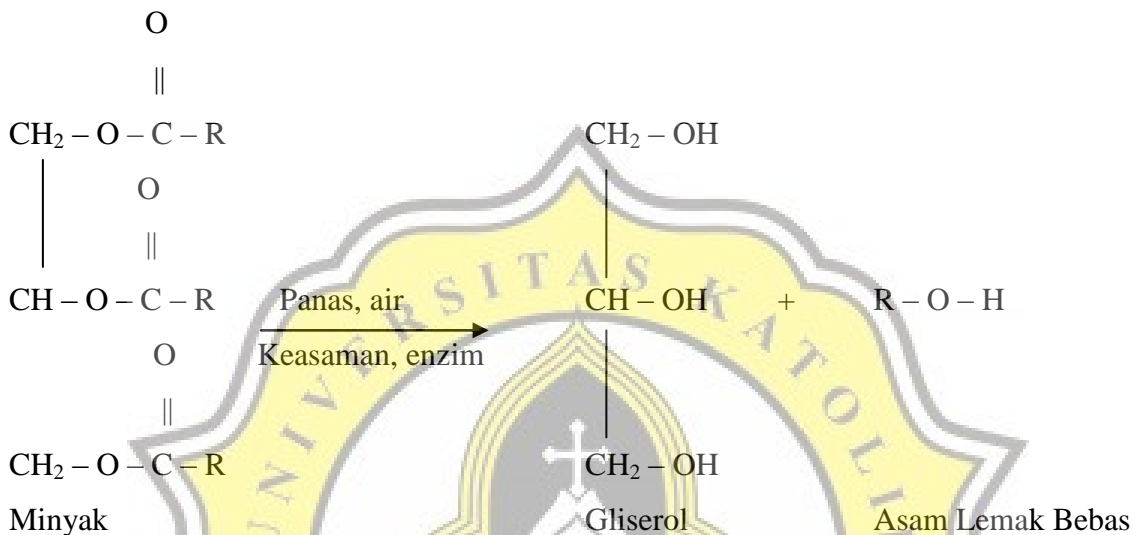
Tabel 1. Syarat Mutu Minyak Goreng Menurut SNI 7709:2012

Kriteria Uji	Satuan	Mutu
Keadaan		
Bau	-	Normal
Rasa	-	Normal
Warna	Merah/kuning	Maks. 5,0/50
Kadar air	%	0,1
Asam Lemak Bebas	%	Maks. 0,3
Bilangan peroksida	mek O <sub>2</sub> /kg	Maks. 10
Vitamin A	IU/g	Min. 45
Minyak Pelikan		Negatif
Cemaran Logam		
Kadmium	mg/kg	Maks. 0,2
Timbal	mg/kg	Maks. 0,1
Timah	mg/kg	Maks. 40/250
Merkuri	mg/kg	Maks. 0,05
Cemaran Arsen	mg/kg	Maks. 0,1

**a. Asam Lemak Bebas (*Free Fatty Acid*)**

Asam lemak bebas dihasilkan oleh hidrolisis dan oksidasi. Hasil hidrolisis minyak kelapa sawit adalah gliserol dan asam lemak bebas. Semakin lama hidrolisis berlangsung, maka semakin banyak kadar asam lemak bebas yang terbentuk (Irmawati, 2013). Asam lemak bebas adalah asam lemak tidak terikat sebagai trigliserida. Asam lemak bebas dihasilkan dari proses hidrolisis. Hasil hidrolisis minyak kelapa sawit adalah gliserol dan asam lemak bebas. Hidrolisis dipercepat dengan adanya air, panas, keasaman dan enzim. Semakin lama hidrolisis berlangsung, maka kadar asam lemak yang terbentuk akan semakin banyak.

Kecepatan hidrolisis juga dapat dipengaruhi oleh suhu penggorengan, kecepatan perubahan lemak, dan jumlah bahan yang terbakar atau hangus (Nurhasnawati, 2015). Asam lemak bebas dalam minyak tidak diinginkan karena kenaikan asam lemak bebas akan menghasilkan rasa dan bau yang tidak disukai. Reaksi pembentukan asam lemak bebas dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Reaksi Pembentukan Asam Lemak Bebas

(Irmawati, 2013)

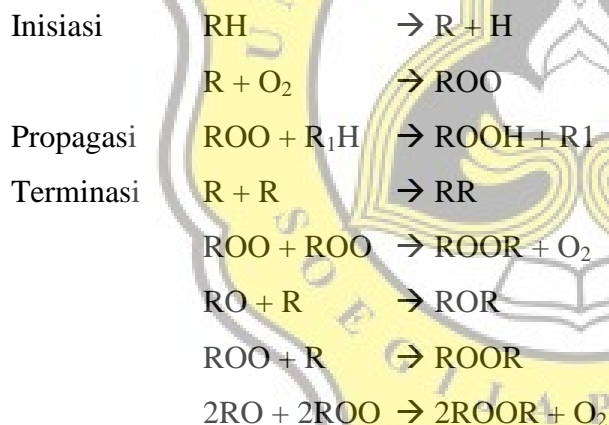
Pengaruh kadar asam lemak bebas yang tinggi terhadap kualitas minyak dapat menimbulkan ketengikan dan meningkatnya kadar kolesterol pada minyak. Asam lemak bebas dalam minyak merupakan asam lemak jenuh yang mengandung kolesterol. Semakin besar asam lemak bebas dalam minyak maka semakin besar pula kadar kolesterolnya. Bila minyak tersebut dikonsumsi maka kadar kolesterol dalam darah dapat meningkat, sehingga terjadi penumpukan lapisan lemak di dalam pembuluh darah yang menyebabkan penyumbatan pembuluh darah (Sopianti, 2017).

Banyaknya kadungan asam lemak bebas dalam minyak menunjukkan penurunan kualitas minyak (Sopianti, 2017). Jumlah kandungan asam lemak bebas ini dapat dijadikan salah satu penentuan kualitas minyak.



Umumnya kerusakan oksidasi terjadi pada asam lemak tak jenuh, tetapi bila minyak dipanaskan suhu 100 °C atau lebih, asam lemak jenuh pun dapat teroksidasi (Maharani *et al.*, 2012). Semakin cepat proses oksidasi, maka semakin besar peroksida yang terbentuk atau minyak semakin cepat tengik. Suhu yang terlalu tinggi selama minyak dipanaskan menyebabkan proses autooksidasi sangat cepat. Selain itu juga menyebabkan terbentuknya asam lemak bebas dan warna minyak dapat berubah menjadi gelap (Rorong, 2008).

Menurut Fennema, (1996) produksi radikal bebas yang pertama (inisiasi) diperlukan untuk memulai reaksi propagasi. Permulaan oksidasi dapat terjadi dengan dekomposisi hidroperoksida, karena adanya logam atau panas (cahaya). Setelah inisiasi, oksidasi diperbanyak dengan atom hidrogen dari ikatan rangkap asam lemak dan menghasilkan radikal bebas. Penambahan oksigen kemudian terjadi pada tahap propagasi yang menghasilkan radikal peroksida. Hidroperoksida (ROOH) dan radikal bebas baru terbentuk membutuhkan kelompok molekul lain (RH).



Spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur angka peroksida. Prinsip penentuannya menggunakan oksidasi ion Fe(II) menjadi Fe(III) yang terbentuk dapat bereaksi dengan berbagai pereaksi sehingga menghasilkan warna kompleks. Pada *Internasional Dairy Federation (IDF) method*, warna kompleks ini terbentuk karena Fe(III) bereaksi dengan ammonium tiosianat. Warna kompleks tersebut terserap pada panjang gelombang 400-600 nm. Pengujian peroksida dengan metode IDF menggunakan panjang gelombang 470 nm (Mendez *et al.*, 2001).

### 1.2.3. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat yang bekerja berdasarkan penyerapan cahaya atau energi radiasi dari suatu larutan. Jumlah cahaya atau energi radiasi yang diserap memungkinkan pengukuran jumlah zat penyerap dalam larutan secara kuantitatif (Dachriyanus, 2004). Metode Spektrofotometer UV-Vis banyak diterapkan untuk penetapan senyawa organik sebagai penentuan senyawa dalam jumlah yang sangat kecil. Spektrofotometer UV-Vis untuk analisis kuantitatif mempunyai keuntungan yaitu mempunyai ketelitian yang tinggi serta dapat dilakukan dengan cepat dan tepat (Triyati, 1985).

Prinsip kerja Spektrofotometer UV-Vis adalah cahaya monokromatik melalui suatu media berupa larutan diserap ( $I$ ), sebagian dipantulkan ( $I_r$ ), dan sebagian lagi dipancarkan ( $I_t$ ). Pengukuran kuantitatif dilaksanakan dengan cara komparatif menggunakan kurva kalibrasi dari hubungan konsentrasi deret larutan alat. Kegunaannya untuk analisa suatu unsur yang berkadar rendah baik secara kuantitatif maupun kualitatif. Penentuan secara kuantitatif berdasarkan nilai absorbansi yang dihasilkan dari spektrum dengan adanya senyawa kompleks. Pengukuran spektrofotometer dilandasi dengan hukum *Lambert-Beer* yaitu bila suatu cahaya monokromatis dilewatkan melalui suatu media yang transparan, maka intensitas cahaya yang ditransmisikan sebanding dengan tebal dan kepekaan media larutan yang digunakan (Yanlinastuti, 2016).

Sumber cahaya yang biasa digunakan adalah lampu hidrogen atau deuterium untuk pengukuran UV dan lampu tungsten untuk pengukuran pada cahaya tampak. Panjang gelombang dari sumber cahaya akan dibagi oleh pemisah panjang gelombang (*wavelength separator*) seperti prisma/monokromator. Spektrum didapatkan dengan cara *scanning* oleh *wavelength separator* sedangkan pengukuran kuantitatif bisa dibuat dari spektrum atau pada panjang gelombang tertentu (Dachriyanus, 2004).



Analisis menggunakan Spektrofotometer UV-Vis berhubungan dengan warna, sehingga harus memperhatikan hal-hal sebagai berikut :

1. Kestabilan warna
2. Reaksi warna yang spesifik
3. Sifat zat warna
4. Larutan homogen

(Triyati, 1985).

#### ***1.2.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy***

FTIR merupakan teknik analisis kimia yang cepat, akurat, dan tidak banyak melibatkan persiapan sampel (Rohman dan Che Man, 2012). Alat ini sudah banyak digunakan untuk pengujian bahan pangan. Teknik analisis kimia ini merupakan metode yang penting dalam pengontrolan kualitas dan pemantauan proses dalam industri pangan karena prinsip kerjanya yang baik dan penggunaannya lebih mudah dibandingkan dengan metode lain. FTIR dapat digunakan untuk pengukuran kuantitatif maupun pengukuran kualitatif. Salah satunya digunakan untuk mengukur kerusakan minyak goreng secara cepat dan tepat. Oleh sebab itu analisis FTIR ini dilakukan untuk menentukan hubungan spektrum FTIR dari minyak goreng berbasis kelapa sawit dengan gugus penyusun senyawanya sehingga dapat diketahui adanya kerusakan pada minyak.

Penggunaan FTIR untuk penelitian asam lemak bebas pada minyak nabati biasanya ditunjukkan adanya perubahan pita serapan gugus fungsi dari asam lemak bebas yang ditandai dengan gugus karboksilat. Gugus karboksilat dapat terlihat dari kenaikan pita serapan pada panjang gelombang tertentu yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan C=O (Alfiani *et al*, 2014). FTIR adalah alat yang secara umum diterapkan untuk mendeteksi minyak dan lemak dalam bidang pangan sebagai penentuan pemalsuan minyak, memprediksi karakteristik antioksidan serta kandungan asam lemak bebas (Goh *et al.*, 2019).

Daerah serapan infra merah dapat dibagi menjadi 3 bagian, sebagai berikut:

1. 4000 - 1300  $\text{cm}^{-1}$  : *functional group region* (OH, NH, C=O)
2. 1300 - 909  $\text{cm}^{-1}$  : *finger print region*, interaksi, vibrasi keseluruhan molekul
3. 909 - 650  $\text{cm}^{-1}$  : *aromatic region and ring bending absorption*

(Silverstein, 2002).

Adapun hubungan antara bilangan gelombang, gugus fungsi, dan jenis vibrasi dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Hubungan Antara Bilangan Gelombang, Gugus Fungsi, Dan Jenis Vibrasi

Bilangan Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gugus Fungsi	Jenis Vibrasi
3468	O – H (ester trigliserida) O – H (alkohol)	peregangan
3006	= C – H (cis-)	peregangan simetris dan asimetris
2924	C – C – H (CH <sub>2</sub> )	peregangan
2853	C – C – H (CH <sub>2</sub> )	
1746	– C = O (ester)	<i>bending (scissoring)</i>
1465	– C – H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	<i>bending (rocking)</i>
2300	C – O ester	peregangan, <i>bending</i>
1163	C – O (asam karoboksilat)	<i>bending out of plane</i>
968	– HC = CH – (trans-)	<i>bending (rocking)</i>
723	– (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> –, – C = C – (cis-)	<i>bending (rocking)</i>

(Kahfi, 2012)

Kualitas minyak dapat diukur dengan adanya asam lemak bebas dan angka peroksida dari minyak goreng. Pengukuran asam lemak bebas dilakukan melalui analisis laboratorium dengan metode asam basa (alkalimetri). Angka peroksida dapat diukur menggunakan Spektrofotometer UV-Vis karena dianggap lebih akurat dan cepat. Saat ini dikembangkan suatu instrumen yang bernama FTIR (*Fourier Transform Infra Red*). FTIR memiliki kelebihan yaitu mampu mendeteksi komponen suatu sampel bahan pangan dengan cepat dan murah karena tidak memerlukan persiapan bahan pereaksi.

FTIR merupakan metode yang penting dalam pengontrolan kualitas dalam industri pangan karena harganya yang murah, kerjanya yang baik, dan penggunaannya yang lebih mudah dibandingkan dengan metode yang lain. Oleh sebab itu, dalam penelitian ini kerusakan minyak goreng dilakukan menggunakan FTIR. FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada minyak goreng serta perubahan intensitas yang terjadi akibat pemanasan berulang.

### **1.3. Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi perubahan kualitas minyak goreng A pasca pemanasan berulang berdasarkan uji *Free Fatty Acid* (FFA) dan *Peroxide Value* (PV) menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan FTIR Spektroskopi.

