

4. PEMBAHASAN

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

Penentuan *Free Fatty Acid* atau FFA menggunakan metode titrasi asam basa dengan larutan standart NaOH 0,1 N. Kemudian minyak ditambah alkohol panas agar minyak dapat larut dan dapat bereaksi dengan basa alkali, sehingga mudah untuk dititrasi. Metode ini sudah sesuai dengan yang dilakukan Rorong, 2008. Kadar asam lemak bebas merupakan persentase jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak yang dinetralkan oleh NaOH. Penambahan alkohol panas berfungsi untuk mempercepat pelarutan lemak atau minyak agar bereaksi dengan basa alkali (Suroso, 2013).

Pada penelitian ini pemanasan yang dilakukan yaitu sebanyak 5 kali pada suhu tinggi (175-180 °C) dengan menggunakan *deep frying*. Minyak kelapa yang digunakan untuk menggoreng dapat mengalami oksidasi karena suhu tinggi (175-180 °C), sehingga mengakibatkan kerusakan. Oksidasi menghasilkan produk bersifat racun dan berdampak buruk bagi kesehatan. Selain itu oksidasi bisa merusak sifat organoleptik sehingga minyak hampir tidak dapat digunakan lagi (Rorong *et al*, 2008). 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 (Kahfi, 2012).

Berdasarkan Tabel 4. dapat diketahui bahwa minyak goreng merek A diberi 6 perlakuan yaitu segar, pemanasan 1, pemanasan 2, pemanasan 3, pemanasan 4 dan pemanasan 5. Pemanasan dilakukan pada suhu tinggi (175-180 °C). Hasil rata-rata FFA dinyatakan dalam %. Minyak segar atau minyak tanpa perlakuan pemanasan memiliki nilai rata-rata FFA paling rendah yaitu 0,20% dengan standar deviasi 0,01. Nilai rata-rata FFA meningkat seiring dengan perlakuan pemanasan. Semakin minyak goreng dipanaskan dengan suhu tinggi, maka nilai asam lemak bebasnya semakin tinggi. Hal tersebut dibuktikan dengan Tabel 4. yang menunjukkan tingkat signifikansi perbedaan nilai asam lemak bebas pada pemanasan 1 sampai dengan pemanasan 5 adalah $< 0,01$.

Nilai signifikansi kurang dari 0,05 menunjukkan bahwa perlakuan pemanasan berbeda secara sangat nyata dari kontrol. Artinya, perlakuan pemanasan yang dilakukan berpengaruh terhadap FFA karena kadar asam lemak yang terbentuk semakin banyak. Menurut Fennema, (1996) tahap *degumming* biasanya terdapat proses penambahan air sekitar 2-3% pada suhu 50 °C, sehingga pada tahap ini minyak segar atau minyak murni dapat mengalami hidrolisis. Hal ini ditunjukkan bahwa minyak segar mengandung asam lemak bebas yang berasal dari proses pengolahan minyak kelapa sawit itu sendiri.

Nilai rata-rata FFA yang paling tinggi ditunjukkan pada perlakuan pemanasan 5 yaitu 0,33% dengan standar deviasi 0,03. Hasil tersebut sudah melebihi batas yang ditentukan SNI. Batas aman FFA yang sudah ditentukan oleh SNI 01-3741-2002 adalah 0,30 % b/b. Hal ini sejalan dengan penelitian Fransiska (2010) yang menemukan bahwa pemanasan minyak goreng yang dilakukan berulang (lebih dari 2 kali) pada suhu tinggi (160-180 °C) akan mengakibatkan hidrolisis lemak menjadi asam lemak bebas yang mudah teroksidasi. Hidrolisis menyebabkan minyak menjadi tengik dan membentuk asam lemak *trans* yang dapat mengakibatkan gangguan kesehatan (Misrawatie *et al.*, 2017).

Jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak menjadi parameter kualitas minyak, dimana semakin tinggi kadar asam lemak bebas maka kualitasnya semakin menurun (Nurhasnawati, 2015). Kenaikan kadar asam lemak bebas juga disebabkan oleh lamanya penyimpanan. Selama penyimpanan, minyak dan lemak dapat mengalami perubahan fisika maupun kimia yang disebabkan oleh hidrolisis dan oksidasi. Penyimpanan yang salah dalam jangka waktu tertentu dapat menyebabkan putusya ikatan trigliserida pada minyak lalu membentuk gliserol dan asam lemak bebas (Nurhasnawati, 2015).

4.2. Angka Peroksida (*Peroxide Value*)

Pengukuran angka peroksida adalah mengukur kadar peroksida dan hidroperoksida yang terbentuk pada tahap awal oksidasi lemak. Angka peroksida yang tinggi menunjukkan lemak atau minyak sudah mengalami oksidasi (Nurhasnawati, 2015). Pengukuran angka peroksida pada penelitian ini menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan metode IDF. Prinsip penentuannya menggunakan oksidasi ion Fe(II) menjadi Fe(III) yang bereaksi dengan ammonium tiosinat sehingga menghasilkan warna kompleks.

Warna kompleks tersebut terserap pada panjang gelombang 400-600 nm. Pengujian peroksida dengan metode IDF menggunakan panjang gelombang 470 nm. Metode ini menggunakan kloroform sebagai pelarut minyak, sedangkan asam asetat sebagai media yang dapat membantu oksidasi Fe(II). Oksidasi Fe(II) dilakukan dengan cara sampel atau minyak dilarutkan dalam kloroform/asam asetat (2:3) dan ditambahkan Fe(II). Kemudian dilakukan penambahan dietil eter untuk memisahkan fase air dan fase minyak. Dietil eter juga berfungsi untuk membuang fase organik yang mengandung warna karena pigmen karotenoid. Dietil eter sebagai pelarut organik dipilih untuk membersihkan pigmen karena mampu mengekstraksi warna dengan baik dan tidak mudah larut dalam air. Setelah itu pengompleksan Fe(III)-tiosianat dapat dilakukan dengan penambahan amonium tiosianat sebagai pembentuk warna kompleks. Kemudian diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 470nm karena spektrum serapan Fe(III)-tiosianat maksimum 470 nm (Mendez, 2001).

Oksidasi lemak oleh oksigen terjadi secara spontan apabila bahan berlemak dibiarkan kontak dengan udara, sedangkan kecepatan proses oksidasi tergantung pada tipe lemak dan kondisi penyimpanannya (Nurhasnawati, 2015). Paparan oksigen, cahaya dan suhu pemanasan yang tinggi selama penggorengan memicu terjadinya proses oksidasi. Menurut Nurhasnawati (2015), setiap peningkatan suhu 10 °C laju kecepatan oksidasi meningkat 2 kali lipat. Kecepatan oksidasi lemak akan bertambah dengan kenaikan suhu dan berkurang pada suhu rendah.

Berdasarkan Tabel 6. dapat diketahui bahwa minyak goreng diberi 6 perlakuan yaitu minyak goreng segar atau tanpa perlakuan pemanasan dan pemanasan 1-5. Pemanasan dilakukan pada suhu tinggi yaitu 175-180 °C. Hasil bilangan peroksida dinyatakan dalam meq O₂/kg. Bilangan peroksida antar perlakuan pemanasan segar dan pemanasan 5 berbeda secara nyata pada tingkat kepercayaan 95% (<0,05). Rata-rata bilangan peroksida yang terendah dapat dilihat pada perlakuan minyak goreng segar yaitu 0,95 meq O₂/kg dengan standar deviasi 0,51. Perlakuan pemanasan 5 menunjukkan nilai rata-rata bilangan peroksida yang paling tinggi yaitu 2,20 meq O₂/kg dengan standar deviasi 0,56. Nilai rata-rata bilangan peroksida meningkat seiring dengan perlakuan pemanasan.

Faktor yang dapat mempercepat oksidasi pada minyak adalah suhu, cahaya atau penyinaran, tersedianya oksigen dan adanya logam-logam yang bersifat sebagai katalisator proses oksidasi. Oleh karena itu minyak harus disimpan pada kondisi penyimpanan yang sesuai dan bebas dari pengaruh logam dan harus dilindungi dari kemungkinan serangan oksigen, cahaya serta suhu tinggi (Nurhasnawati, 2015). Apabila diamati, bilangan peroksida pada minyak goreng merek A mengalami peningkatan mulai dari P0 (minyak segar) sampai dengan minyak P5 (pemanasan 5). Peningkatan angka peroksida terjadi karena peningkatan konsentrasi hidroperoksida yang terbentuk pada oksidasi asam lemak tak jenuh yang dikatalisis oleh suhu (pemanasan).

Menurut Rorong (2008), adanya pemanasan (lebih dari 60 °C) akan mempengaruhi oksidasi. Oksidasi lemak diawali dengan pemutusan atom hidrogen yang berada disamping ikatan rangkap dari asam lemak tak jenuh kemudian membentuk senyawa hidroperoksida sehingga angka peroksida meningkat. Angka peroksida tertinggi dicapai pada pemanasan ke-5 yaitu bernilai 2,20 ±0,56 meq O₂/kg. Angka peroksida belum melebihi batas aman yang ditentukan SNI. Dalam penentuan angka peroksida, banyak faktor yang mempengaruhi. Salah satunya adalah komposisi bahan pangan. Penelitian Abdullah (2007) dalam Nurhasnawati 2015, menunjukkan peningkatan kadar angka peroksida pada minyak goreng bekas menggoreng tahu lebih tinggi daripada kadar angka peroksida pada minyak goreng bekas menggoreng tempe dan pisang. Hal ini mungkin terjadi karena tingginya kadar air dalam tahu.

Kerusakan minyak dapat dipercepat dengan adanya air, protein, lemak, hidrokarbon, dan bahan-bahan lain yang ada dalam bahan pangan yang digoreng. Oksidasi mengakibatkan bau tengik pada minyak dan lemak. Selain itu kenaikan angka peroksida disebabkan oleh suhu dan pengaruh cahaya. Pada penelitian ini, peneliti hanya memanaskan minyak dan tidak menggunakan bahan apapun dalam melakukan pemanasan. Sehingga kadar peroksida masih kurang dari batas aman karena tidak banyak minyak yang teroksidasi. Menurut beberapa peneliti, pengukuran angka peroksida termasuk analisis yang cukup sulit karena banyaknya faktor yang dapat menyebabkan muncul kesalahan. Menurut Kahfi (2012), angka peroksida yang dihasilkan dapat lebih tinggi daripada yang seharusnya. Hal ini disebabkan oleh "oxygenerror" yaitu keberadaan kontaminan oksigen di dalam larutan yang akan diuji. Beberapa peneliti juga menyatakan bahwa pengukuran angka peroksida sering kali menghasilkan data dengan standar deviasi yang besar. Hal ini karena angka peroksida merupakan senyawa hasil oksidasi yang tidak stabil (Kahfi, 2012).

Hidroperoksida merupakan senyawa yang mengalami pembentukan dan penguraian kembali dalam waktu yang cepat. Menurut Kahfi (2012), hal tersebut menyebabkan sulitnya menghasilkan pengukuran bilangan peroksida yang akurat. Meskipun demikian berdasarkan Tabel . dapat diketahui bahwa signifikansi angka peroksida pemanasan 4 adalah 0,028 dan P5 adalah 0,000. Signifikansi tersebut menunjukkan adanya perbedaan secara nyata antara perlakuan pemanasan 4 dan pemanasan 5, karena nilai signifikansi kurang dari 0,05. Pada pemanasan 1, 2 dan 3 nilai signifikansinya lebih dari 0,05 yaitu 0,918; 0,597 dan 0,136. Sehingga untuk bilangan peroksida antara perlakuan pemanasan 1, 2 dan 3 dengan kontrol tidak berbeda secara nyata. Artinya, pada pemanasan 1,2 dan 3 tidak berpengaruh terhadap bilangan peroksida namun minyak tetap mengalami oksidasi. Hal tersebut ditunjukkan dengan adanya bilangan peroksida yang terkandung pada minyak, meskipun tidak banyak.

4.3. Karakterisasi *Fourier Transformasi Infra Red* (FTIR)

Spektra absorbansi FTIR diukur pada sampel minyak goreng pada daerah bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} . Untuk minyak goreng merek A didapatkan spektra bilangan gelombang sampel minyak goreng tanpa pemanasan sampai dengan pemanasan kelima. Apabila dilihat sekilas, tidak terlihat perbedaan yang sangat detail. Oleh sebab itu, selanjutnya perlu dianalisa gugus senyawa kimianya supaya dapat diketahui adanya perubahan gugus secara kimia atau tidak dan terlihat jelas perbedaannya.

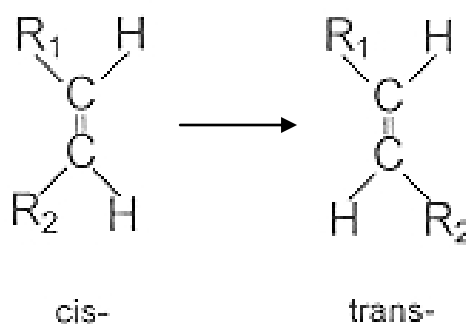
Berdasarkan Gambar 6 dan 7 dapat dilihat bahwa spektra pemanasan 0 sampai dengan pemanasan 5 mengalami perubahan. Sumbu y menunjukkan % transmitansi, sedangkan sumbu x sebagai bilangan gelombang (cm^{-1}). Pengukuran dilakukan pada bilangan gelombang 4000-500 cm^{-1} . Puncak-puncak yang muncul pada spektra *batch* 1 dan *batch* 2 relatif sama. Bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} merupakan vibrasi O-H alkohol. Daerah 3000 cm^{-1} dan 2800 cm^{-1} merupakan vibrasi cis C-H. Bilangan gelombang disekitar 2900 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} dan 1400 cm^{-1} merupakan vibrasi gugus C-H alifatik. 1700 cm^{-1} merupakan vibrasi C=O pada ester. Bilangan gelombang didaerah 1100 cm^{-1} merupakan C-O asam karboksilat. Daerah bilangan gelombang 1700 cm^{-1} merupakan vibrasi C=O ester. Bilangan gelombang di daerah 960 cm^{-1} merupakan vibrasi trans C=C.

Bilangan gelombang di daerah 3400 cm^{-1} yang muncul pada pemanasan ke-2 menunjukkan adanya gugus O-H pada alkohol. Munculnya gugus O-H disebabkan oleh jumlah alkohol yang signifikan atau hasil oksidasi sekunder yang terbentuk dari oksidasi termal serta pembentukan O-H kelompok fungsional (Lim *et al*, 2018). O-H alkohol muncul karena pemanasan pada suhu tinggi dengan waktu yang lama dapat memicu hidrolisis dari O-H ester trigliserida. Hal ini menyebabkan FFA pemanasan 0 sampai dengan 5 meningkat. Panjang gelombang tersebut sesuai dengan penelitian sebelumnya, bahwa panjang gelombang di dekat 3442 cm^{-1} ditemukan dalam minyak nabati yang teroksidasi karena dipanaskan pada suhu 70 °C selama 14-21 hari atau pada suhu 230 °C selama 200 menit (Kahfi, 2012). Jumlah O-H alkohol yang terbentuk bisa teroksidasi menjadi senyawa lain berupa asam karboksilat dan keton.

Diduga senyawa C-O asam karboksilat muncul pada bilangan gelombang 1100 cm^{-1} sehingga O-H alkohol pada pemanasan 3, 4 dan 5 hilang karena telah teroksidasi. Bilangan gelombang disekitar 2300 cm^{-1} menunjukkan vibrasi *stretching* C-O ester (Hasanah, 2018). Ikatan ester menunjukkan adanya gliserol yang masih berikatan dengan asam lemak pada monogliserida, digliserida, dan trigliserida. Menurut Kahfi (2012), trigliserida merupakan komponen paling banyak yang ada di dalam minyak kelapa sawit sementara monogliserida dan digliserida hanya sedikit. Hal tersebut ditunjukkan bahwa 95% dari minyak kelapa sawit tersusun atas komponen trigliserida dan sisanya monogliserida dan digliserida (Kahfi, 2012). Trigliserida pada umumnya tersusun atas asam lemak tidak jenuh. Dengan demikian, lebih dari 85% asam lemak tidak jenuh membentuk ikatan ester dengan gliserol (Kahfi, 2012). Kahfi (2012) menjelaskan bahwa gugus fungsi ester C-O merupakan gugus yang terdeteksi di dalam pengukuran FTIR dan muncul akibat oksidasi. Sejalan dengan penelitian Rohman *et al* (2011) dalam Kahfi (2012) yang menyatakan adanya peningkatan intensitas selama proses oksidasi dari minyak. Penelitian ini juga membuktikan adanya peningkatan bilangan peroksida yang terjadi pada P0-P5 karena oksidasi minyak.

Minyak kelapa sawit banyak mengandung asam lemak tidak jenuh. Menurut Kahfi (2012), pada minyak kelapa sawit kandungan asam lemak tidak jenuh sebanding dengan kandungan asam lemak jenuh. Daerah 960 cm^{-1} pada minyak goreng merek A menunjukkan adanya asam lemak *trans*. Menurut Kahfi (2012), keberadaan asam lemak *trans* pada minyak goreng disebabkan adanya pemanasan saat pengolahan minyak (*refinery*).

Isomer geometris asam lemak tidak jenuh sering disebut isomer *cis/trans* yang terbentuk karena asam lemak tidak jenuh dengan konfigurasi *cis* mengalami perubahan bentuk struktur kimia menjadi konfigurasi *trans*. Asam lemak *trans* merupakan bentuk struktur kimia asam lemak dengan posisi berseberangan yang diperoleh dari pemberian atom hidrogen pada asam lemak tidak jenuh (Sartika, 2008). Perubahan struktur isomer *cis* menjadi *trans* menurut dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Perubahan Struktur Isomer Cis Menjadi Trans

(Sartika, 2008)

Asam lemak *trans* secara alami ada di dalam minyak kelapa sawit sebanyak 0,3%. Selain itu, asam lemak *trans* juga dapat terbentuk saat dipanaskan pada suhu tinggi (Kahfi, 2012). Penggunaan *deep frying* bisa menyebabkan perubahan asam lemak tidak jenuh bentuk *cis* menjadi bentuk *trans*. Peningkatan asam lemak tidak jenuh bentuk *trans* ini sebanding dengan penurunan asam lemak tidak jenuh *cis*. Penelitian yang dilakukan oleh Sartika (2009) dalam Kahfi (2012) menunjukkan bahwa terjadi pembentukan asam lemak *trans* pada minyak goreng komersil yang digunakan untuk menggoreng singkong dan daging sapi. Jumlah asam lemak *trans* yang dihasilkan berfluktuasi terhadap jumlah penggorengan dikarenakan adanya interaksi antara minyak goreng dengan sampel yang digoreng.

Pada penelitian ini, rata-rata FFA minyak goreng merek A yang paling tinggi adalah 0,33%. Hasil tersebut sudah melebihi batas yang ditentukan oleh SNI (0,33% b/b) karena pemanasan minyak goreng yang dilakukan berulang (lebih dari 2 kali) pada suhu tinggi (160 – 180 °C). Perlakuan tersebut mengakibatkan hidrolisis lemak menjadi asam lemak bebas yang mudah teroksidasi dan membentuk asam lemak *trans*. Adanya asam lemak *trans* menunjukkan minyak goreng sudah tidak aman untuk digunakan kembali (Kahfi, 2012). Konsumsi asam lemak *trans* berdampak negatif terhadap kesehatan karena dapat menyebabkan penyakit jantung (Sartika, 2008).