

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Minyak nabati merupakan salah satu bahan utama yang diperlukan dalam menggoreng serta memiliki peran penting dalam pembentukan cita rasa pada makanan. Minyak yang banyak dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia adalah minyak kelapa sawit. Menurut Bappenas (2016) konsumsi minyak kelapa sawit meningkat setiap tahun yaitu tahun 2002 sebesar 1,69 juta ton dan tahun 2015 meningkat menjadi 4,2 juta ton. Selain dikarenakan harga yang murah, minyak ini mudah didapat karena Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak kelapa sawit terbesar di dunia. Bukan hanya minyak kelapa sawit saja, terdapat minyak nabati seperti minyak jagung, minyak zaitun, minyak canola, minyak biji bunga matahari, minyak kedelai dan sebagainya. Masing-masing minyak yang diproduksi memiliki perbedaan karakteristik seperti kandungan asam lemak. Jika dilihat dari struktur kimianya, asam lemak dibagi menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh.

Asam lemak tidak jenuh yang dari *mono unsaturated* dan *poly unsaturated*. Kandungan asam lemak mempengaruhi kerusakan minyak seperti oksidasi. Tingginya asam lemak tidak jenuh menyebabkan minyak rentan terhadap oksidasi, pembentukan radikal bebas serta perubahan *off flavor*. Namun keuntungannya adalah baik untuk kesehatan seperti menurunkan kolesterol darah dan mencegah penyakit jantung koroner (Budijanto dan Sitanggang, 2010). Asam lemak jenuh mempunyai keuntungan yaitu tidak mudah teroksidasi namun ketika dikonsumsi dan masuk ke dalam sistem metabolisme lemak tubuh manusia akan mengakibatkan organ liver memproduksi kolesterol LDL yang menyebabkan penyakit jantung dan meningkatkan kolesterol dalam darah (Sartika, 2008). Namun penyebab kerusakan minyak bukan hanya dikarenakan kandungan asam lemak melainkan terdapat oksigen, cahaya, logam dan suhu. Penggunaan minyak goreng dengan temperatur tinggi akan menghasilkan komponen volatil seperti aldehid, keton, dan asam lemak bebas. Aldehid mampu menghasilkan senyawa MDA (malondialdehyde) yang menyebabkan terjadi stres oksidatif. Stres oksidatif akan menimbulkan penyakit kanker, alzheimer, ginjal dan diabetes mellitus (Falade *et al*, 2017). Salah satu pencegahan yang dilakukan agar minyak saat disimpan dan melalui proses pemasakan tetap terjaga

kualitasnya yaitu dengan menambahkan antioksidan. Antioksidan mempunyai keuntungan mencegah pembentukan radikal bebas pada minyak dan lemak dengan cara memberikan hidrogen dikarenakan oleh oksidasi (Young and Woodside, 2001). Antioksidan dibagi menjadi dua yaitu antioksidan alami dan antioksidan sintetis. Antioksidan sintetis seperti BHA (*butylated hydroxyanisole*), BHT (*butylated hydroxytoluene*), dan TBHQ (*tert-butylhydroquinone*), PG (*propyl gallate*) sudah banyak digunakan oleh perusahaan makanan. Keuntungan menggunakan antioksidan ini adalah penggunaannya efisien, harga yang murah dan stabil dalam mencegah oksidasi (Chen *et al*, 2013; Dimakou dan Oreopoulou, 2012). Namun kekurangannya adalah dapat menyebabkan toksisitas pada tubuh manusia bila digunakan dalam konsentrasi tinggi (Wanasundara dan Shahidi, 2005). Batas maksimum penambahan antioksidan buatan yang ditambahkan pada lemak dan minyak nabati dapat dilihat pada BPOM Nomor 38 Tahun 2013. Pada BHA (*butylated hydroxyanisole*) dan PG (*propyl gallate*) memiliki batas maksimum penggunaan sebesar 200 mg /kg dan BHT (*butylated hydroxytoluene*) sebesar 100 mg/kg. Sedangkan antioksidan sintetis TBHQ (*tert-butylhydroquinone*) memiliki batas maksimum penggunaan sebesar 180 mg/kg.

Teori (Akgül, 1989) menjelaskan bahwa BHT dapat menyebabkan penyakit liver serta mempengaruhi rasa dan bau dikarenakan antioksidan sintetis mudah menguap dan degradasi. Beberapa penyakit lain yang disebabkan oleh antioksidan sintetis yaitu alergi pada kulit, masalah pencernaan dan beresiko terkena kanker (Lourenço *et al.*, 2019). Sebagian negara seperti Jepang, Canada, Eropa tidak memperbolehkan menggunakan TBHQ dan BHA yang sudah dihapus dari list *Generally Recognised as Safe* (Goli *et al.*, 2005). Antioksidan alami merupakan salah satu langkah dalam menggantikan penggunaan antioksidan sintetis dikarenakan tidak memberikan efek toksik walaupun konsentrasi yang dipakai tinggi. Beberapa peneliti sudah banyak melakukan riset mengenai rempah-rempah yang dapat dijadikan sebagai antioksidan alami, salah satunya adalah jahe dan lada. Penelitian Chandran *et al* (2016) melakukan penambahan jahe dan lada ke dalam minyak kelapa dengan konsentrasi 0,1 % dan 1 % sedangkan TBHQ konsentrasinya 200 ppm. Hasil yang didapat adalah jahe 1% lebih unggul di FFA dan lada 1% unggul di peroksida. Jorge *et al*, (2014) meneliti perbandingan ekstrak rempah-rempah thyme dan oregano dengan antioksidan TBHQ yang ditambahkan ke minyak

kedelai. Hasil yang didapat adalah oregano dan thyme dapat menghambat oksidasi lebih baik dibandingkan dengan TBHQ. Antioksidan kayu manis juga diteliti oleh Shahid *et al*, (2018) dengan menambahkan di minyak kelapa sawit yang menyimpulkan bahwa kayu manis efektif menghambat oksidasi seperti antioksidan sintetis. *Review* ini membahas kandungan antioksidan pada kayu manis dan oregano yang dapat dijadikan peluang sebagai antioksidan alami serta menjadi pilihan dalam menggantikan antioksidan sintetis. Kemudian melihat pengaruh dalam menangkal radikal bebas dilihat dari pengujian kualitas minyak yaitu peroksida dan bilangan asam lemak bebas.



1.2. Tinjauan Pustaka

1.2.1. Minyak Nabati

Senyawa lipida terbagi menjadi dua yaitu lemak dan minyak yang masing-masing dibedakan berdasarkan suhu kamar. Minyak berbentuk cair sedangkan lemak berbentuk padat. Perbedaan ini bisa disebabkan oleh jumlah ikatan rangkap, panjang rantai karbon, kandungan cis dan trans pada asam lemak tidak jenuh. Komponen lemak dan minyak yaitu asam lemak dan gliserol. Asam lemak dibagi berdasarkan strukturnya yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Fungsi minyak dan lemak pada bahan makanan adalah sebagai penghantar panas, *shortening*, pembuatan mentega dan margarine serta memberikan rasa lezat, tekstur menjadi lembut dan gurih. Sedangkan didalam tubuh berfungsi sebagai sumber energi, pelindung organ tubuh, pelarut vitamin A, D, E, K, dan menjaga suhu tubuh (Ketaren, 1996). Beberapa contoh minyak nabati adalah minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jagung, minyak zaitun, minyak kanola, minyak biji bunga matahari dan sebagainya.

1.2.2. Jenis Minyak Nabati

1.2.2.1. Minyak Poppy (*Poppy Seed Oil*)

Poppy (*Papaver somniferum L.*) yang dibudidayakan sebagai bahan baku dalam pembuatan narkotika yang berguna di bidang farmasi serta diproduksi dalam bentuk biji. Biji poppy mengandung 50% minyak yang dapat digunakan sebagai minyak nabati serta kegunaan lainnya seperti menjadi taburan dalam kembang gula dan produk roti. Berbagai macam warna biji poppy seperti putih, abu-abu perak, abu-abu biru, biru tua, coklat dan hitam (Lančaričová *et al*, 2016 ; Chmelová *et al*, 2018). Kandungan asam lemak pada poppy oil menurut Nergiz dan Otles (1994) dan Azcan *et al*, (2004) yaitu 50 – 70% asam linoleat, 16 – 30% asam oleat dan 6 – 16% asam palmitat. Berdasarkan kandungan asam lemak dari minyak poppy maka bisa digunakan dalam industri makanan. Kegunaan minyak poppy pada makanan adalah dapat mencegah kerusakan yang diakibatkan oleh oksidasi dikarenakan terdapat beberapa senyawa antioksidan didalam minyak (Bozan dan

Temelli , 2008). Namun minyak poppy termasuk dalam golongan *poly unsaturated fatty acid* (PUFA) yang rentan terhadap oksidasi karena adanya pembentukan radikal bebas sehingga mengakibatkan hilangnya nilai gizi dan sifat fungsional dari asam lemak tersebut (Velioglu *et al*, 1998). Perbedaan warna pada biji poppy berkaitan dengan struktur anatomi pada lapisan luar biji yang juga mengakibatkan perbedaan kandungan asam lemak pada masing-masing biji (Lančaričová *et al*, 2016). Berdasarkan penelitian Azcan *et al*, (2004) biji poppy berwarna putih memiliki kandungan asam linoleat sebesar 69,2% dan memiliki kandungan asam lemak tidak jenuh paling tinggi sebesar 85,9% serta untuk biji poppy berwarna biru memiliki kandungan asam linoleat sebesar 56,4%.

1.2.2.2. Minyak Hazelnut

Hazelnut (*Corylus avellana L.*) memiliki kandungan lemak sebesar 60% yang merupakan bahan utama pada minyak hazelnut serta banyak di produksi oleh Turki (Parcerisa *et al*, 1995). Beberapa kandungan minyak hazelnut yang baik untuk kesehatan diantaranya asam lemak oleat, asam linoleat, serta sterol. (Parcerisa *et al*, 1995 ; Alasalvar *et al*, 2003). Komponen utama sterol pada minyak hazelnut adalah β -sitosterol serta terdapat antioksidan alami seperti α tocopherol (Parcerisa *et al.*, 1998; Bacchetta *et al.*, 2013). Menurut Dietrich *et al*, (2006) α tocopherol memiliki manfaat dalam mencegah penyakit jantung dan beberapa penyakit kanker dengan menghambat pertumbuhan tumor serta meningkatkan imun tubuh. Kandungan asam lemak pada minyak hazelnut hampir sama dengan minyak zaitun yaitu tinggi kandungan MUFA / asam lemak tidak jenuh tunggal serta rendah asam lemak jenuh sehingga dapat mencegah resiko penyakit jantung serta menjaga tekanan darah (Fraser, 2009). Kandungan asam lemak minyak hazelnut mentah / crude yaitu sebesar 72.8% pada asam oleat, 7.6% asam linoleat, 0.1% asam linolenat dan 4.4% asam palmitat dan minyak hazelnut yang telah dilakukan *refined* memiliki peningkatan pada kandungan asam lemak yang diantaranya pada asam oleat sebesar 83.5%, asam linoleat 16.6%, asam linolenat 0.13% serta asam palmitat 8.3% (Parcerisa *et al.*, 1998; Özdemir *et al.*, 2001; Alasalvar *et al.*, 2003; Benitez-Sanchez *et al.*, 2003). Kegunaan minyak hazelnut pada makanan yaitu sebagai *salad dressing* dan menggoreng secara *deep frying* serta dapat digunakan sebagai kosmetik (Bail *et al.*, 2009; Alasalvar *et*

al., 2003). Faktor yang mempengaruhi stabilitas oksidasi pada minyak hazelnut adalah adanya kandungan α tocopherol dan asam lemak jenuh tunggal (Zacheo *et al*, 2000).

1.2.2.3. Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit didapat dari pohon kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) yang diambil bagian *mesocarp* dan banyak ditemukan di negara tropis. Beberapa negara seperti Malaysia dan Indonesia merupakan produsen utama dalam membuat minyak kelapa sawit. (Wattanapenpaiboon dan Wahlqvist, 2003 ; Mancini *et al*, 2015). Kandungan asam lemak minyak kelapa sawit adalah sebesar 50% pada asam lemak jenuh, 40% asam lemak tidak jenuh tunggal dan 10% asam lemak tidak jenuh jamak (Wattanapenpaiboon dan Wahlqvist, 2003). Berdasarkan jurnal yang diambil dari Edem (2002) asam palmitat memiliki komponen tertinggi sebesar 44% dan dilanjut asam oleat sebesar 39.2%, asam linoleat 10.1%. Proses hidrogenasi pada minyak kelapa sawit dapat membentuk asam lemak tidak jenuh *trans* yang lebih berbahaya dibanding asam lemak jenuh karena dapat menyebabkan penyakit jantung koroner (Mozaffarian *et al*, 2006). Asam palmitat pada minyak kelapa sawit tidak meningkatkan kadar kolesterol darah dan dapat meningkatkan sintesis kolesterol HDL (Ebong *et al*, 1999). Komponen lainnya pada minyak kelapa sawit adalah α -carotenes, β - carotenes, γ -carotenes yang dapat mencegah penyakit rabun jauh, menjaga jaringan tubuh dan meningkatkan pertumbuhan tubuh. Kandungan fitosterol seperti sitosterol, stigmasterol dan campesterol yang mudah di serap dalam pencernaan serta akan diubah menjadi kolesterol dengan bantuan reaksi enzimatik. Vitamin E yang merupakan senyawa antioksidan juga ditemukan pada minyak kelapa sawit yang berguna dalam menstabilkan reaksi oksidasi (Wattanapenpaiboon dan Wahlqvist, 2003). Minyak kelapa sawit mentah / *crude palm oil* diekstrak dengan proses basah dan kering serta dilanjut proses pemurnian / *refined* dengan cara sentrifugasi dan pengeringan (Obibuzor *et al*, 2012). Viskositas tinggi pada minyak kelapa sawit dikarenakan kandungan asam lemak jenuh tinggi dibanding dengan minyak dari non tropis. Viskositas akan menurun bila suhu pemanasan tinggi (Baroutian, 2010).

1.2.2.4. Minyak Palm Olein

Proses fraksinasi pada minyak kelapa sawit menghasilkan dua jenis minyak yaitu palm olein dan palm stearin yang memiliki perbedaan kandungan senyawa dan asam lemak. Palm olein memiliki kandungan asam lemak tak jenuh serta senyawa lain seperti digliserida, squalene, karotenoid, tokoferol. Palm stearin memiliki kandungan asam lemak jenuh serta senyawa monogliserida, sterol dan fosfolipid. Fraksinasi menggunakan proses kristalisasi dengan suhu rendah dan diikuti tahap filtrasi untuk memisahkan fraksi cair dan padat (Gee, 2007). Beberapa komponen asam lemak pada palm olein adalah asam palmitat 38.50%, asam oleat 41.13%, asam linoleat 11.33 % (Anmar, 2016). Palm olein tidak menghasilkan bau yang tidak sedap, bebas dari asam lemak trans serta bebas dari asam linolenat (Gee, 2007). Berdasarkan penelitian (Tholstrup *et al.*, 2011) minyak zaitun lebih baik dalam mengontrol kolesterol LDL dibanding dengan palm olein yang bertolak belakang dengan penjelasan (Ng *et al.*, 1992) yang mengatakan palm olein lebih dapat mengontrol kolesterol darah dibanding dengan minyak zaitun.

1.2.2.5. Minyak Kedelai

Kedelai (*Glycine max*) biasa dikonsumsi dalam bentuk makanan karena memiliki kandungan protein yang tinggi, namun biji kedelai memiliki kandungan minyak sebesar 20%. Minyak kedelai digunakan dalam memasak, *shortenings*, bahan mayonnaise dan *salad dressing*. Beberapa kandungan minyak kedelai mentah / *crude soybean oil* yaitu fosfolipid, logam serta senyawa lainnya namun setelah dilakukan pemurnian minyak akan mengandung trigliserida sebesar 99% (Woodfield dan Harwood, 2017). Komponen lesitin pada minyak kedelai dapat dihilangkan dengan menggunakan proses *degumming* dengan tujuan meningkatkan stabilitas minyak serta dapat melanjutkan tahapan berikutnya (O'Brien *et al.*, 2008). Komponen utama asam lemak minyak kedelai antara lain asam palmitat 7-10%, asam oleat 22-30%, asam linoleat 50-60% dan asam linolenat 5-9%. Minyak kedelai masuk dalam golongan asam lemak tidak jenuh jamak yang memiliki keuntungan pada kesehatan yaitu mengurangi kolesterol serum dan penyakit kardiovaskular sedangkan asam oleat mampu mencegah penyakit aterosklerosis serta mengurangi kolesterol serum (Wang *et al.*, 1997 ; Davidson *et al.*, 2000). Berdasarkan

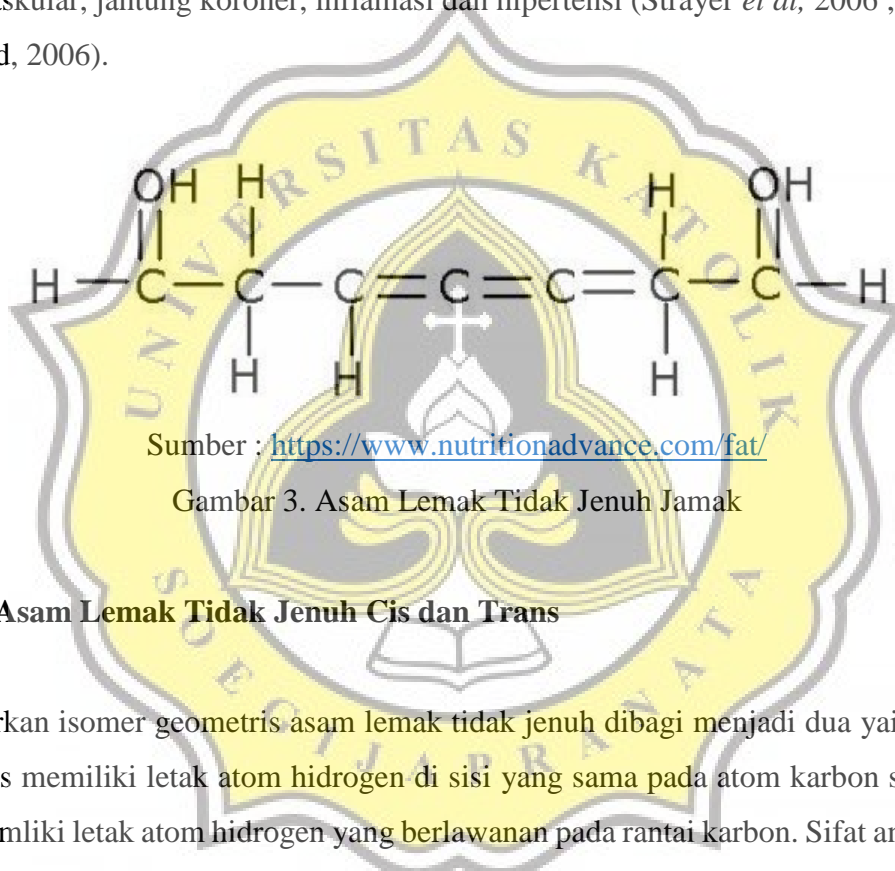
penelitian Ahmed *et al*, (2005) mengenai kandungan tokoferol pada beberapa minyak nabati menggunakan HPLC ditemukan bahwa pada minyak kedelai ditemukan tokoferol sebesar 686–1,181 mg/kg. Kandungan sterol dengan komponen utama β -sitosterol, campesterol dan stigmasterol memiliki fungsi mengurangi penyerapan kolesterol didalam usus (Woodfield dan Harwood, 2017). Proses *deodorization*/ menghilangkan bau akan mengurangi komponen sterol dan tokoferol sekitar 40% (Fan dan Eskin, 2015).

1.2.3. Karakteristik Asam Lemak Minyak Nabati

1.2.4.1. Asam Lemak Jenuh

Asam lemak jenuh / *saturated fatty acid* merupakan asam lemak yang tidak mempunyai ikatan rangkap sehingga tidak rentan terhadap oksidasi. Minyak nabati dengan tinggi asam lemak jenuh yaitu minyak kelapa sawit, minyak kelapa dan minyak biji kelapa sawit. Menurut Mensink, (2013) kandungan asam lemak dominan pada minyak kelapa sawit adalah asam lemak jenuh palmitat 45% , minyak biji kelapa sawit dengan asam lemak jenuh laurat 50%, minyak kelapa dengan asam lemak jenuh laurat 48%. Jenis asam lemak jenuh memiliki efek yang berbeda di dalam tubuh manusia. Asam laurat dan miristat dapat menaikkan konsentrasi LDL, total kolesterol dan HDL, namun asam laurat lebih kuat dalam menaikkan HDL dibanding dengan asam miristat. Sedangkan asam palmitat juga dapat menaikkan LDL dan total kolesterol namun tidak sebanding dengan asam laurat dan asam miristat. Asam stearat tidak dapat menaikkan konsentrasi HDL dan LDL (Mensink *et al*, 2003). Asam lemak jenuh seringkali dikatakan memberikan efek negatif pada tubuh, namun hal ini tergantung pada jenis bahan makanan yang dikonsumsi dan jumlah atom karbon. Jumlah atom karbon dibagi menjadi tiga yaitu SCFA/ *short chain fatty acid* dengan 2 – 4 atom karbon, MCFA/ *medium chain fatty acid* dengan 6 – 12 atom karbon dan LCFA/ *long chain fatty acid* dengan lebih dari 12 atom karbon (Sartika, 2008). Jika panjang rantai suatu asam lemak semakin panjang, maka titik leleh juga semakin meningkat. Asam lemak butirat masuk ke dalam *short chain fatty acid* yang memiliki karakteristik titik leleh yang rendah dibanding asam lemak jenuh rantai panjang. LCFA dan MCFA memiliki perbedaan peningkatan kadar kolesterol dikarenakan

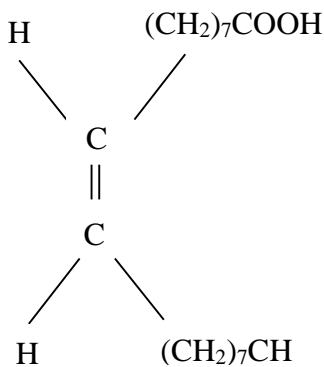
Asam lemak tidak jenuh jamak atau *poly unsaturated fatty acid* merupakan asam lemak yang memiliki lebih dari dua ikatan rangkap rantai karbon. Komponen asam lemak tidak jenuh jamak adalah asam linolenat, asam linoleat, asam arakidonat, asam eikosapentanoat / EPA, asam docosaheksanoat/ DHA yang masing-masing mengandung ikatan rangkap dua, tiga, empat, lima, enam. Kandungan asam linoleat banyak ditemukan di minyak safflower, minyak biji bunga matahari, minyak jagung. Kemudian asam linolenat ditemukan di flaxseed oil, linseed oil, walnut oil serta DHA dan EPA banyak ditemukan di minyak ikan. Efek asam lemak tak jenuh pada manusia adalah mencegah penyakit kardiovaskular, jantung koroner, inflamasi dan hipertensi (Strayer *et al*, 2006 ; Lunn dan Theobald, 2006).



Gambar 3. Asam Lemak Tidak Jenuh Jamak

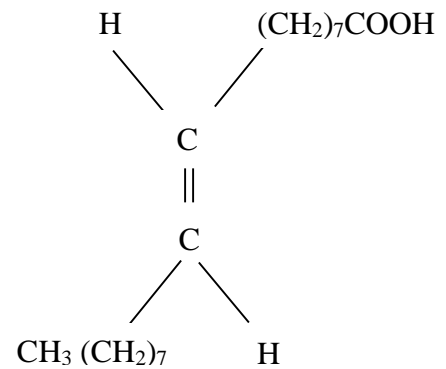
1.2.4.3. Asam Lemak Tidak Jenuh Cis dan Trans

Berdasarkan isomer geometris asam lemak tidak jenuh dibagi menjadi dua yaitu cis dan trans. Cis memiliki letak atom hidrogen di sisi yang sama pada atom karbon sedangkan trans memiliki letak atom hidrogen yang berlawanan pada rantai karbon. Sifat antara asam lemak tak jenuh trans dan cis berbeda. Cis memiliki titik leleh yang rendah sehingga lebih cair di suhu ruang dan juga tidak stabil yang memudahkan terjadinya proses hidrogenasi. Keuntungan cis yaitu sebagai pemberi sinyal pada sel, mengatur metabolisme lipid dan mengatur sintesis inflamasi. Sedangkan asam lemak tidak jenuh trans bersifat lebih stabil dan tidak mudah terjadi proses hidrogenasi (Ketaren, 1996; Lunn dan Theobald, 2006; Bozza dan Viola, 2010). Menurut Mensink dan Katan, (1990) mengatakan bahwa mengurangi konsumsi lemak trans dapat menaikkan konsentrasi LDL dan menurunkan konsentrasi HDL dibanding dengan mengurangi konsumsi asam linoleat.



Sumber : Ketaren 1996

Gambar 4. Asam Oleat (*Cis*)



Sumber : Ketaren 1996

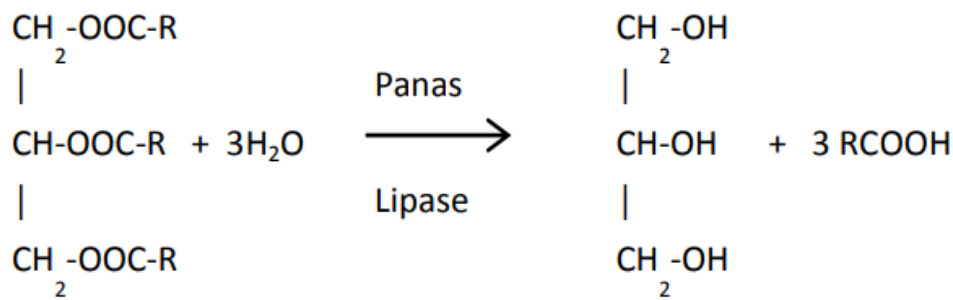
Gambar 5. Asam Elaidat (*Trans*)

1.2.4. Reaksi Kerusakan Minyak Nabati

1.2.5.1. Hidrolisis Lemak

Reaksi hidrolisa merupakan kerusakan minyak yang dikarenakan oleh kandungan air pada minyak. Hal ini diakibatkan oleh proses penggorengan bahan makanan yang dimana di dalamnya terdapat kandungan air. Minyak / lemak yang mengalami reaksi hidrolisis akan berubah kandungannya menjadi gliserol dan asam lemak bebas yang menimbulkan bau dan flavor tengik (Ketaren, 1996). Selain dikarenakan bahan makanan, kandungan air juga berasal dari proses penggorengan dan kelembaban udara saat disimpan.

Minyak atau lemak yang mengalami hidrolisis akan membentuk gliserin dan asam lemak bebas dan akan berlanjut dengan pecahnya molekul gliserin dan asam lemak bebas. Hidrolisis yang dipicu juga dengan pemanasan akan membentuk gliserol dan asam lemak bebas dan ikatan gliserin akan pecah yang membentuk komponen akrolein yang mengakibatkan mata menjadi iritasi. Selain pemanasan, enzim lipase juga mempengaruhi proses hidrolisis serta asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh sama-sama berpotensi terjadi hidrolisis lemak (Mamuaja, 2017).

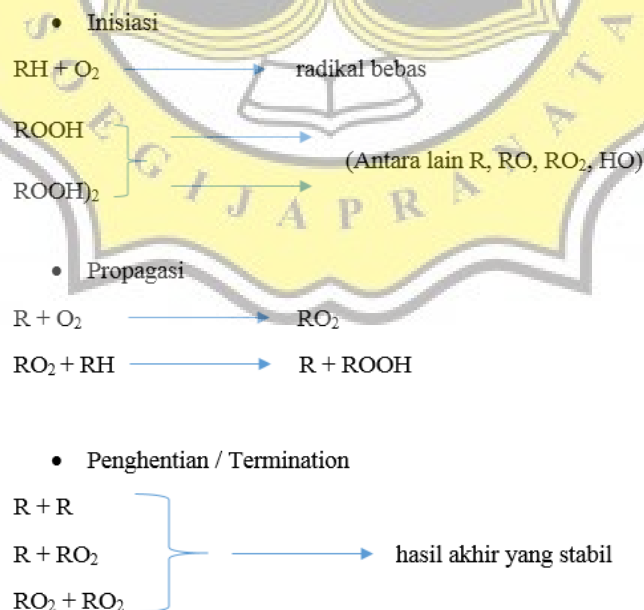


Sumber : <https://repo.unsrat.ac.id>

Gambar 6. Reaksi Hidrolisis

1.2.5.2. Oksidasi Lemak

Oksidasi lemak merupakan kerusakan yang dikarenakan adanya kontak langsung dengan oksigen. Terdapat dua tahap reaksi oksidasi lemak yaitu tahap awal dimana minyak kontak dengan oksigen yang menghasilkan hidroperoksida dan tahap kedua merupakan kelanjutan dari tahap awal dimana hidroperoksida mengalami degradasi dan menghasilkan senyawa aldehid, keton, hidrokarbon, asam organik, komponen volatil dan polimer (Ketaren, 1996). Berikut merupakan beberapa tahap proses terjadinya oksidasi



Sumber : Ketaren 1996

Gambar 7. Reaksi Oksidasi

Terdapat 3 tahap dalam proses oksidasi yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi. Proses awal inisiasi terbentuk karena terlepasnya hidrogen dari asam lemak dan membentuk radikal bebas lemak. Kemudian membentuk radikal asam lemak peroksil dikarenakan radikal asam lemak bereaksi dengan oksigen. Radikal bebas peroksil menjadi inisiator lebih lanjut karena mengurangi atom hidrogen dari molekul asam lemak dan berlanjut ke tahap selanjutnya yaitu propagasi. Tahap propagasi menunjukkan radikal bebas peroksil melepaskan atom hidrogen dan lipid ke bentuk yang lebih stabil, hidroperoksida, radikal lipid yang lebih stabil. Tahap terminasi menunjukkan terurainya hidroperoksida menjadi aldehid, keton, alkohol serta menyebabkan bau tengik, namun proses terminasi akan berhenti bila adanya reaksi antar radikal lipid lebih stabil atau radikal lipid bereaksi dengan antioksidan.

Pada tahap awal, asam lemak dengan jumlah ikatan rangkap yang banyak akan lebih peka terhadap oksigen sehingga akan lebih mudah teroksidasi seperti yang dikatakan Liu dan White, (1992) bahwa asam linolenat merupakan asam lemak yang peka terhadap oksidasi yang di ikuti oleh asam linoleat dan asam oleat. Menurut Maszewska, (2018) minyak biji anggur (*grapeseed oil*) dengan kandungan PUFA sebanyak 68.4% memiliki stabilitas oksidatif rendah dan tinggi *acid value*, *ansidine value* setelah disimpan selama 12 bulan. Aldehid yang merupakan hasil dari tahap kedua oksidasi menyebabkan ketengikan yang mengakibatkan adanya bau dan flavor yang tidak diinginkan pada minyak (Ketaren, 1996). Minyak yang hanya disimpan juga akan mengalami oksidasi yang disebut sebagai periode induksi. Periode induksi merupakan waktu dimana oksidasi berlangsung namun hanya akan mengubah sedikit komponen minyak. Periode induksi akan berlangsung lama bila minyak tidak terkena cahaya, suhu dan komponen metal (Budijanto dan Sitanggang, 2010)

Faktor-faktor yang dapat mempercepat oksidasi adalah suhu, cahaya, bahan oksidasi seperti ozon, asam nitrat, komponen aldehid dan komponen metal. Penggunaan suhu tinggi merupakan salah satu penyebab rusaknya minyak sehingga perlu dilakukan penurunan suhu serta menyimpan minyak di dalam lemari pendingin. Minyak yang terkena cahaya dalam jangka waktu yang lama juga akan menghasilkan aldehid dan keton serta menimbulkan bau, flavor yang tidak diinginkan. Menurut Almeida *et al*, 2019

mengatakan bahwa penyimpanan dengan suhu 4-8°C di lemari pendingin lebih baik dibanding dengan suhu 26-32°C yang terkena cahaya dan suhu 20-25°C di tempat tertutup. Komponen logam biasanya sengaja ditambahkan dengan tujuan tertentu dalam bentuk garam kompleks namun hal ini menimbulkan bau tidak enak / *tallowines* dan mempersingkat periode induksi. (Ketaren, 1996)

Proses penggorengan dimana minyak/ lemak kontak dengan oksigen serta menggunakan suhu tinggi akan menyebabkan oksidasi *thermal*. *Deep frying* merupakan salah satu proses penggorengan dengan menggunakan minyak lebih banyak yang dapat menutupi bahan makanan yang digoreng. Kandungan minyak akan berubah dengan meningkatnya asam lemak berkonjugasi, kadar karbonil oksigen, pembentukan asam lemak bebas yang berasal dari oksidasi ikatan rangkap serta menurunkan *smoke point*. Minyak akan semakin rusak bila pemanasan berlangsung dalam jangka waktu yang lama, suhu, oksigen, campuran asam lemak serta kandungan air pada bahan yang menyebabkan minyak lebih kental karena polimerasi. Penggunaan minyak secara berulang tidak disarankan karena minyak akan mengalami peningkatan bilangan peroksida saat pendinginan dan akan berubah ketika dipanaskan kembali (Ketaren, 1996 ; Strayer *et al*, 2006).

1.2.5. Pengujian Kualitas Minyak

1.2.6.1. Kadar Asam Lemak Bebas (*free fatty acid*)

Metode kadar asam lemak bebas atau bisa disebut *free fatty acid* digunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak. Nilai tinggi pada FFA menunjukkan minyak telah mengalami kerusakan akibat oksidasi serta rendahnya kualitas minyak. Nilai rendah pada FFA menunjukkan kualitas minyak masih terjaga dan dalam keadaan baik. Minyak dengan kualitas rendah bila dikonsumsi akan mengakibatkan rasa gatal di tenggorokan. Metode yang menggunakan titrasi serta PP (Phenolphthalein) sebagai indikator dalam perubahan warna yang dihasilkan. NaOH digunakan sebagai titrasi yang memiliki sifat basa. Prinsip metode ini adalah sampel ditambahkan alkohol, dipanaskan dan kemudian ditambahkan PP. Selanjutnya di titrasi menggunakan NaOH sampai terjadi perubahan warna merah muda. (Silalahi *et al.*, 2017).

1.2.6.2. Bilangan Peroksida

Bilangan peroksida merupakan salah satu pengujian kimia yang digunakan untuk mengukur kerusakan oksidatif pada minyak. Peroksida terbentuk karena adanya pengikatan antara asam lemak tidak jenuh dan oksigen. Penentuan bilangan peroksida ditentukan oleh reaksi alkali iodida dalam larutan asam dengan ikatan peroksida. Setelah iod dibebaskan kemudian dititrasi menggunakan natrium tiosulfat. Namun kemampuan metode peroksida dengan iodometri dinilai kurang baik meskipun peroksida bereaksi dengan alkali iod. Beberapa faktor dapat disebabkan seperti peroksida lainnya yang tidak bereaksi penuh dan reaksi antara alkali ioda dengan oksigen di udara (Ketaren, 1996). Maka dari itu selain dilakukan metode peroksida, perlu dilakukan metode sekunder untuk memberikan hasil yang akurat. Kenaikan bilangan peroksida menunjukkan adanya peningkatan hidroperoksida atau dekomposisi tereduksi (Gordon, 2004). Tingginya bilangan peroksida menunjukkan kualitas minyak semakin menurun yang ditandai dengan aroma “tengik” (Aminah, 2010). Menurut SNI 3741: 2013 standar minyak nabati pada bilangan peroksida adalah maksimal 10 meq O₂/kg.

1.2.6. Antioksidan

Produk makanan rentan terhadap oksidasi, termasuk minyak nabati sehingga perlu ditambahkan antioksidan. Cara kerja antioksidan dalam menghambat oksidasi adalah dengan memberikan hidrogen dan elektron dari antioksidan, penggabungan lemak/minyak ke senyawa aromatik yang kemudian membentuk senyawa kompleks antara minyak/lemak dengan senyawa aromatik (Ketaren, 1996). Terdapat dua jenis antioksidan yaitu antioksidan alami dan antioksidan sintetis/ buatan. Industri pengolahan makanan banyak menggunakan antioksidan sintetis dikarenakan penggunaan yang efisien, harga terjangkau dan stabil mencegah oksidasi. Beberapa contoh antioksidan sintetis yaitu *butylated hydroxyanisole* (BHA), *butylated hydroxytoluene* (BHT), *tert-butylhydroquinone* (TBHQ), *propyl gallate* (PG). Namun penggunaan antioksidan ini sudah banyak dibatasi dikarenakan terdapat efek toksik dan bersifat karsinogenik (Chen *et al*, 2013; Ito *et al*, 1986). Antioksidan alami merupakan salah satu pengganti penggunaan antioksidan sintetis karena tidak memberikan efek toksik dan aman bagi

kesehatan. Tumbuhan seperti rempah-rempah dan herbal memiliki kandungan *phytochemical* yang berpotensi sebagai antioksidan alami.

Beberapa penelitian mengenai penambahan antioksidan alami pada minyak nabati yaitu terdapat jahe dan lada pada minyak kelapa yang dilakukan oleh Chandran *et al* (2016). Masing-masing antioksidan alami seperti jahe lebih unggul dalam uji ffa serta lada unggul dalam uji peroksida yang semuanya menggunakan konsentrasi 1%. Misharina *et al* (2015) melakukan penambahan antioksidan alami minyak atsiri cengkeh, ekstrak lada, ekstrak akar jahe dan ekstrak *pimento* ke dalam *linseed oil*. Hasil yang paling unggul pada uji peroksida yaitu minyak atsiri cengkeh sebesar 78%. Antioksidan alami yang akan dibahas lebih lanjut yaitu kayu manis dan oregano dengan melihat komoditas yang ada di Indonesia, spesies, senyawa aktif yang berperan sebagai antioksidan.

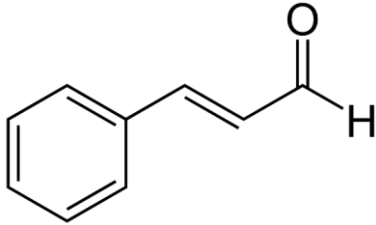
1.2.7.1. Kayu Manis

Kayu manis (*Cinnamomum verum*) merupakan rempah-rempah yang biasa digunakan sebagai bumbu masakan atau ramuan dalam obat tradisional. Komoditas produksi kayu manis terbesar di Indonesia terdapat di daerah Sumatera Barat dan Kabupaten Kerinci. Produksi kayu manis mengalami peningkatan yang tercatat pada tahun 2015 dengan mengelola lahan kayu manis sekitar 130.000 ha yang diolah dalam bentuk hilir serta diolah secara organik. Peningkatan ekspor kayu manis mengalami kenaikan pada tahun 2008 sampai 2012 dengan rata-rata mencapai 9% dan penggunaan dalam negeri mencapai 81,08% per tahun. Kenaikan ekspor kayu manis serta penggunaan kayu manis dapat disebabkan oleh manfaat kayu manis yang sudah banyak diketahui oleh masyarakat terutama di bidang kesehatan. Ekspor kayu manis sebagian besar dalam bentuk mentah sedangkan dalam bentuk bahan jadi masih sedikit. Jenis kayu manis yang di ekspor adalah *Cinnamomum cassia* dan *Cinnamomum burmanii*. Kayu manis memiliki berbagai macam produk olahan seperti dalam bentuk bubuk dan dalam bentuk *essential oil*. Selain digunakan untuk makanan, minyak kayu manis digunakan di industri farmasi, rokok dan kosmetik. Pada bidang kuliner, kulit kayu manis ditambahkan dalam masakan daging, campuran pada minuman dan bahan utama dalam membuat sirup (Ferry, 2013). Manfaat kayu manis untuk kesehatan yaitu sebagai mencegah penyakit kardiovaskular,

menyembuhkan gangguan pencernaan (mual, perut kembung, diare), sakit tenggorokan, batuk, pilek (Hong *et al*, 2012). Jenis kayu manis ada beberapa macam diantaranya di Indonesia terdapat *Cinnamomum burmanni*, *Cinnamomum zeylanicum* dari Sri Lanka, *Cinnamomum loureirii* dari Vietnam dan *Cinnamomum aromaticum* dari China (Bandara, 2011).

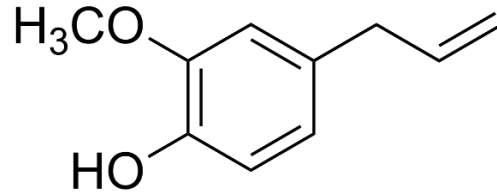
Bagian kayu manis yang sering digunakan adalah bagian kulit batangnya. Kandungan cinnamaldehyde, eugenol dan linalool merupakan senyawa di dalam kayu manis yang berfungsi sebagai antioksidan (Chericoni *et al.*, 2005). Menurut Brodowska *et al* (2016) kayu manis memiliki komponen utama yaitu (E)-Cinnamaldehyde 82.85% dan komponen lainnya yaitu Benzaldehyde 2.22 %, (E)-Cinnamyl acetate 1.48%, β -Pinene 1.08%, Linalool 0.94%, Eugenol 0.13%. Senyawa cinnamaldehyde merupakan golongan polifenolat yang berfungsi sebagai antioksidan dan dibuktikan dengan kandungan TPC kayu manis sebesar $428.41 \pm 3.226 \mu\text{g GAE/mg}$ (Vidanagamage *et al.*, 2016). TPC (Total Phenolic Content) merupakan metode untuk mengetahui kandungan fenol di dalam sampel (Johari dan Khong, 2019). Pelarut etanol yang sering digunakan untuk ekstraksi kayu manis seperti pada penelitian Shahid *et al* (2018) menggunakan metode DPPH dengan hasil sebesar 90.18% dan TPC sebesar $355.01 \pm 8.34 \text{ mg GAE/g}$. Parameter DPPH IC_{50} (inhibition concentration) atau EC_{50} (efficient concentration) merupakan konsentrasi yang dapat menangkal radikal bebas sebesar 50% (Molyneux, 2004). Senyawa fenolik berfungsi sebagai antioksidan dengan memberikan atom hidrogen dan akseptor untuk radikal bebas (Viuda-Martos *et al.*, 2010). Peneliti Nanasombat dan Wimuttigosol (2011) melakukan uji antioksidan dengan berbagai macam rempah-rempah seperti adas manis (*Pimpinella anisum*), kayu manis (*Cinnamomum zeylanicum*), pala (*Myristica fragrans*), adas sowa (*Anethum graveolens*), kapulaga (*Amomum xanthioides*), kunyit putih (*Curcuma zedoaria*), makaen (*Zanthoxylum limonella*) dan lempuyang (*Zingiber zerumbet*). Hasil penelitian tersebut didapatkan bahwa kayu manis memiliki nilai antioksidan tinggi pada metode DPPH IC_{50} (0.29 mg/ml), FRAP (2.19 mM/mg) dan *Superoxide Anion Scavenging Activity* (84.30%). Selain itu, kayu manis mampu mengurangi oksidasi pada minyak poppy dibandingkan dengan rempah lainnya seperti cengkeh dan rosemary (Ozcan dan Arslan, 2011). Berdasarkan data tersebut, kayu manis

berpotensi sebagai antioksidan alami yang dapat menghambat kerusakan minyak serta sebagai pengganti antioksidan buatan.



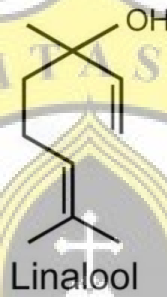
Sumber: <https://id.wikipedia.org/>

Gambar 8. (E)-Cinnamaldehyde



Sumber : <https://id.wikipedia.org/>

Gambar 9. Eugenol



Linalool

Sumber : <https://indonesia.alibaba.com>

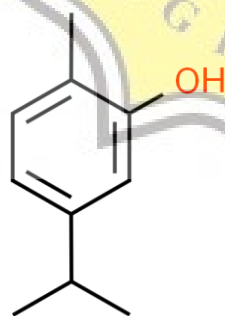
Gambar 10: Linalool

1.2.7.2. Oregano

Oregano (*Origanum vulgare L.*) berasal dari family Lamiaceae yang selain dimanfaatkan untuk bahan masakan, bagian ekstrak dan minyak atsirinya berpotensi sebagai antioksidan alami. Beberapa spesies oregano lainnya yaitu Greek oregano (*Origanum vulgare subsp hirtus* (Link) letsvaart), Spanish oregano (*Coridohymus capitatu* (L) Hoffmanns and Links), Mexican oregano (*Lippia graveolens* Kunth or *Lippia berlandieri*) dan Turkish oregano (*Origanum onites* L) (Cid-Pérez *et al.*, 2016). Komponen fenolik dan volatil banyak ditemukan di bagian ekstraksi dan daun (Kikuzaki and Nakatani 1989; Ruben *et al.* 2014). Oregano dikenal dengan sebutan “cita rasa Italia” yang banyak digunakan di negara Italia, Yunani dan Meksiko . Bagian bunga pada oregano digunakan untuk bir dan bagian daun segar atau kering biasa ditambahkan pada masakan seperti sup, saus, ikan pasta, pizza dan lain – lain (Rodriguez-Garcia *et al.*, 2015).

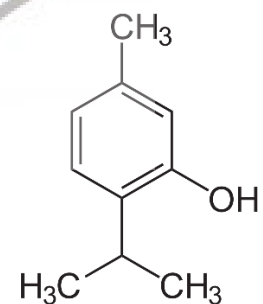
Penggunaan oregano di Indonesia masih terbatas dan sebagian besar hanya ditambahkan pada masakan pasta atau pizza serta oregano lebih banyak ditemukan dalam bentuk kering. Oregano berfungsi sebagai obat tradisional dikarenakan terdapat sifat analgesik, anti inflamasi, antifungisida, antibakteri dan antioksidan serta dapat menyembuhkan penyakit seperti asma, kram, diare dan gangguan pencernaan. (Loizzo *et al*, 2009; Shan *et al*, 2005).

Komponen utama oregano pada bagian daun menurut Han *et al*, (2017) adalah carvacrol (30,73%) dan thymol (18,81%) serta komponen lainnya seperti, P-cymene (10,88%), caryophyllene (7,73%), and 3-carene (4,06%). Selain itu hasil DPPH pada bagian daun oregano memiliki efektivitas antioksidan yang tinggi yaitu dengan hasil $IC_{50} 0.332 \pm 0.040$ dibanding dengan bagian oregano lainnya. Penelitian Jorge *et al* (2014) menyebutkan oregano dapat mengurangi kerusakan minyak kedelai dibandingkan dengan herbal timi dilihat dari perolehan nilai peroksida sebesar 5.25 meq O_2/kg . Berdasarkan data tersebut menunjukkan bahwa kandungan oregano khususnya senyawa carvacrol dan thymol efektif dalam mengurangi kerusakan minyak serta menjadi alternatif dalam menggunakan antioksidan sintetis. Senyawa carvacrol dan thymol merupakan golongan monoterpen fenolik yang berfungsi sebagai antioksidan dan menyusun kandungan oregano sekitar 78-85% (Govaris *et al*, 2010). Ekstrak oregano menggunakan pelarut metheanol yang telah diteliti oleh (Viuda-Martos *et al.*, 2010) dengan hasil DPPH IC_{50} sebesar 3,90 g/l dan TPC sebesar 763.97 ± 1.12 mg GAE/l.



Sumber : <http://www.chemspider.com/>

Gambar 11. Carvacrol



Sumber : <https://id.wikipedia.org/>

Gambar 12. Thymol

1.2.7. Metode Ekstraksi Kayu Manis dan Oregano

1.2.8.1. Metode Ekstraksi Konvensional

1.2.7.1.1. Hidrodistilasi

Metode hidrodistilasi merupakan metode ekstraksi konvensional yang sering digunakan untuk ekstraksi senyawa aktif yang mudah menguap. Namun, dikarenakan metode ini menggunakan suhu yang tinggi maka tidak dianjurkan untuk senyawa termolabil. Selain itu teknik ini menggunakan pelarut organik serta sampel tanaman yang diekstrak bisa dalam bentuk basah dan kering. Terdapat beberapa macam metode hidrodistilasi yaitu destilasi air, destilasi uap dan air dan destilasi uap.

Pada destilasi air, tanaman sampel ditempatkan di dalam labu dan ditambahkan air dengan jumlah yang sesuai. Labu digabungkan ke kondensor lalu dipanaskan dan dididihkan. Hasil destilasi berupa minyak dikumpulkan dalam tabung dan uap yang terbentuk dari air dikumpulkan secara terpisah. Metode ini masih digunakan sampai sekarang, namun sering digantikan dikarenakan masih banyak kekurangan. Beberapa kekurangannya antara lain tanaman sampel berada di dekat dasar yang bersentuhan langsung dengan api sehingga sampel mudah hangus, dan bisa disebabkan karena kurangnya air selama proses yang mengakibatkan tanaman terlalu panas dan hangus. Selain itu sampel yang terlalu lama kontak dengan air panas yang menyebabkan hidrolisis dan berpengaruh pada senyawa aktif tanaman sampel.

Pada destilasi air dan uap, tanaman disangga sehingga tidak bersentuhan langsung dengan api sehingga pada proses ini tanaman tidak mudah hangus. Proses ini menggunakan uap yang berasal dari air mendidih. Destilasi uap menggunakan uap yang dihasilkan dari pembangkit uap. Keuntungan menggunakan metode ini adalah waktu ekstraksi dapat dipersingkat dan direkomendasikan untuk destilasi minyak atsiri dengan titik didih tinggi serta bahan dari akar dan kayu (Manousi *et al*, 2019)

1.2.7.1.2. Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut yang juga biasa disebut *liquid-liquid extraction* merupakan metode dengan memisahkan senyawa berdasarkan kelarutannya yang dilakukan dengan menggunakan dua pelarut yang tidak dapat bercampur misalnya air dan pelarut organik. Metode ini menghasilkan minyak atsiri dalam jumlah yang tinggi dengan biaya yang lebih rendah. Namun terdapat beberapa kelemahan pada ekstraksi pelarut ini yaitu konsumsi pelarut yang relatif tinggi, waktu ekstraksi yang lama, dan reproduktifitas yang tidak memuaskan (Rassem *et al*, 2016; Dawidowicz *et al*, 2008)

1.2.7.1.3. Maserasi

Metode maserasi sering digunakan dalam memperoleh minyak atsiri dikarenakan hemat biaya. Prinsip metode maserasi adalah tanaman sampel dihaluskan untuk meningkatkan luas permukaan dan dapat bercampur dengan pelarut. Kemudian pelarut ditambahkan ke dalam wadah tertutup yang berisi sampel. Bagian cair di saring dan bagian padat di tekan untuk mengeluarkan cairan. Metode ini sesekali dilakukan pengocokan untuk mendapatkan hasil yang efektif serta menghilangkan larutan pekat dari permukaan sampel (Jones dan Kinghorn, 2012)

1.2.8. Prinsip Metode Pengujian Aktivitas Antioksidan

1.2.9.1. DPPH dan FRAP

Metode DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) merupakan pengujian kemampuan aktivitas antioksidan dalam menangkap radikal bebas dengan memberikan molekul hidrogen dan ditandai dengan berubahnya warna ungu menjadi berwarna kuning (Bozin *et al.*, 2006). Pengujian DPPH memiliki cara kerja yang cepat dan mudah serta menggunakan spektrofotometri (Huang *et al*, 2005). Uji DPPH dilarutkan dengan larutan organik seperti etanol. DPPH sering dinyatakan dalam IC₅₀ (inhibition concentration) atau EC₅₀ (efficient concentration) merupakan konsentrasi yang dapat menangkal radikal

bebas sebesar 50% serta IC_{50} dengan hasil <50 ppm, 50 ppm – 100 ppm, >100 ppm memiliki aktivitas antioksidan sangat kuat, kuat, lemah. (Molyneux, 2004)

Metode FRAP (*Ferric Reducing Ability of Plasma*) merupakan pengujian antioksidan secara spektrofotometri dengan mengubah Fe^{3+} tripiridiltriazin, $Fe(TPTZ)^{3+}$ menjadi Fe^{2+} tripiridiltriazin, $Fe(TPTZ)^{2+}$ berwarna biru. Hasil dari metode FRAP dilihat dari meningkatnya absorbansi pada spektrofotometri dengan menggunakan panjang gelombang 593 nm dan hasil tersebut merupakan jumlah Fe^{2+} . Reagen FRAP didapat dari beberapa campuran yaitu TPTZ, $FeCl_3$ serta buffer asetat sehingga didapat senyawa $Fe(TPTZ)^{3+}$ tidak berwarna. Semakin besar konsentrasi $Fe(TPTZ)^{3+}$ yang di reduksi oleh $Fe(TPTZ)^{2+}$ maka semakin kuat aktivitas antioksidan pada sampel (Pisoschi dan Negulescu, 2012).

1.2.9.2. ABTS dan Superoxide Anion Scavenging

Metode ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) merupakan reaksi dari ABTS + yang dihasilkan dari reaksi larutan stok ABTS dan kalium persulfat (Re *et al.*, 1999). ABTS merupakan radikal nitrogen dan memiliki warna biru-hijau, bila tereduksi oleh antioksidan maka akan berubah dari berwarna menjadi tidak berwarna serta menjadi non radikal. Metode ABTS dilakukan dalam kondisi gelap dikarenakan metode ini rentan terhadap cahaya (Setiawan *et al.*, 2018). Semakin tinggi konsentrasi yang diberikan maka semakin tinggi aktivitas penangkal radikal bebas kation ABTS.

Metode superoxide anion scavenging menggunakan PMS-NADH (phenazine methosulfate - nicotinamide adenine dinucleotide) yang menghasilkan radikal superoksida melalui oksidasi NADH serta mereduksi NBT menjadi formazan ungu. Reagen yang digunakan metode ini adalah buffer fosfat, NADH, NBT dan PMS. Setelah dilakukan inkubasi selama 5 menit, blanko diukur menggunakan absorbansi 562 nm untuk menentukan jumlah formazan yang dihasilkan (Hazra *et al.*, 2008)

1.2.9.3. TBARS

TBARS atau *Thiobarbituric Acid Reactive Substances* merupakan metode dalam menentukan senyawa asam thiobarbituric reaktif yang merupakan hasil oksidasi sekunder (Daker *et al.*, 2008). Metode TBARS membentuk warna merah muda yang dihasilkan dari reaksi malondialdehid (MDA) yang merupakan hasil oksidasi sekunder dan reagen asam tiobarbiturat (TBA) dengan bantuan spektrofotometri. Pengujian ini lebih sensitif dan hanya menggunakan sampel dalam jumlah yang sedikit. Beberapa pertimbangan dalam menggunakan metode ini adalah hasil dari oksidasi bukan hanya MDA saja karena itu hasil yang di dapat menjadi kurang akurat. (Kulisic *et al.*, 2004 ; Maggi-Capeyron *et al.*, 2002).

1.3. Tujuan dan Manfaat

Tujuan dilakukan *review* ini adalah untuk mengetahui peluang antioksidan kayu manis dan oregano dalam mengurangi kerusakan minyak nabati sebagai alternatif dalam penggunaan antioksidan buatan.

