

1. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Minyak nabati merupakan jenis minyak yang berasal dari tumbuhan. Minyak nabati biasanya terdapat di dalam buah, sayuran, biji, kacang-kacangan, dan akar tanaman. Minyak memiliki peranan yang penting dalam kehidupan manusia terutama kebutuhan dalam bidang pangan. Peranan minyak dalam bidang pangan yaitu memperbaiki tekstur, menambah cita rasa, pelarut vitamin A, D, E, dan K, serta memberikan kalori pada bahan pangan. Konsumsi minyak goreng kelapa sawit di Indonesia pada tahun 2015 yaitu 4,2 juta ton (Kementrian Pertanian, 2016). Salah satu peranan minyak yang paling banyak digunakan yaitu sebagai medium penggorengan bahan pangan (Ketaren, 1996). Namun, selama proses penggorengan dan penyimpanan minyak dapat mengalami kerusakan.

Kerusakan minyak dapat berupa peningkatan kadar asam lemak bebas atau *free fatty acid* (FFA), peningkatan peroksida, timbulnya kekentalan minyak, perubahan warna menjadi gelap, terbentuknya busa, dan timbulnya bau tengik (Fauziah dkk, 2013). Pada minyak dikenal ada dua tipe kerusakan utama yaitu hidrolisis dan ketengikan. Ketengikan terjadi karena adanya proses oksidasi dari asam lemak tak jenuh yang terpapas oksigen dan suhu tinggi yang kemudian membentuk peroksida. Dari proses oksidasi tersebut akan menimbulkan bau tengik pada minyak dan destruksi beberapa macam vitamin dalam bahan pangan. Jumlah peroksida yang melebihi standar mutu pangan dapat mengakibatkan minyak menjadi bersifat beracun dan tidak dapat dikonsumsi. Akibat dari mengonsumsi minyak yang memiliki peroksida yang tinggi yaitu akan menimbulkan gejala diare, kelambatan pertumbuhan, gangguan sistem syaraf, deposit lemak tidak normal, dan pembesaran organ (Ketaren, 1996). Kerusakan lain seperti FFA terbentuk karena adanya proses oksidasi dan hidrolisis enzim selama pengolahan dan penyimpanan. Tingginya FFA yang terkandung dalam minyak dapat membahayakan kesehatan, seperti menyebabkan penyempitan pembuluh darah arteri dan akan menyebabkan penyakit jantung, serta berpengaruh terhadap lemak darah yang dapat menyebabkan kegemukan (Hildayani, 2013). Minyak yang telah mengalami kerusakan juga dapat menimbulkan iritasi pada pencernaan, gatal pada tenggorokan, dan kanker (Sutiah & Budi, 2008).

Salah satu upaya untuk mencegah kerusakan minyak yang lebih tinggi yaitu dengan penambahan antioksidan pada minyak. Adanya antioksidan dalam minyak dapat menunda, memperlambat, dan mencegah proses oksidasi (Dyah, 2009). Berdasarkan sumbernya, antioksidan dibedakan menjadi dua yaitu antioksidan sintetis dan alami. Contoh dari antioksidan sintetis yaitu Butil Hidroksi Anisol (BHA), Butil Hidroksi Toluen (BHT), Tert-Butil Hidroksi Quinon (TBHQ), Nordhidroqualaretic (NDGA), dan Propil Galat (PG).

Penggunaan antioksidan sintetis yang berlebihan dikhawatirkan dapat memunculkan efek samping yang bersifat karsinogenik. Berdasarkan studi Andarwulan, *et al.* (1996), BHA dan BHT menunjukkan bahwa komponen tersebut dapat menyebabkan tumor pada hewan percobaan dalam jangka panjang. Menurut hasil penelitian Amarowicz (2000), antioksidan sintetis dapat menimbulkan efek samping seperti peradangan hingga kerusakan hati, serta meningkatkan rasio penyakit karsinogenesis pada hewan percobaan.

Sedangkan, antioksidan alami dapat terkandung di dalam sayuran, buah, rempah, bunga, dan bagian-bagian lain dari tumbuhan. Contoh antioksidan alami yaitu tokoferol, lesitin fosfatida, asam askorbat, sesamol gasipol, dan senyawa fenolik (Winarno, 2004). Antioksidan golongan fenol dapat ditemukan pada rempah seperti kunyit dan cengkeh. Kunyit memiliki kandungan kurkumin yang merupakan antioksidan golongan fenol. Cengkeh memiliki kandungan eugenol sebanyak 70-96% yang merupakan antioksidan golongan fenol. Antioksidan golongan fenol merupakan antioksidan primer yang dapat menghambat reaksi berantai pembentukan radikal bebas yang melepas hydrogen (Dyah, 2009).

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Federica Tinello dan Anna Lante (2020), didapatkan hasil nilai peroksida dari minyak dengan penambahan ekstrak kunyit lebih rendah daripada minyak control dan minyak dengan penambahan antioksidan sintetis. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Dipan Chatterjee dan Paramita Bhattacharjee (2013), didapatkan hasil aktivitas antioksidan penangkal radikal bebas dengan metode DPPH yang diberikan minyak kedelai selama studi stabilitas penggorengan selama 30

hari. Data menunjukkan bahwa antioksidan dari *un-encapsulated* dan *encapsulated* ekstrak cengkeh dapat menangkal radikal bebas lebih efektif daripada antioksidan BHT.

Berdasarkan data tersebut, review ini bertujuan untuk mengetahui jenis dan komponen minyak nabati serta factor kerusakannya, mengetahui kemampuan aktivitas antioksidan alami serta metode ekstraksinya, serta mengetahui peluang penambahan cengkeh dan kunyit sebagai antioksidan pada minyak nabati dalam pengujian kualitas minyak.

1.2. Tinjauan Pustaka

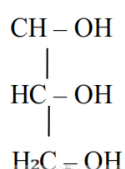
1.2.1. Minyak Nabati

Minyak dan lemak merupakan contoh dari lipid sederhana. Minyak dan lemak merupakan sumber energy terkonsentrasi; menyediakan asam lemak esensial yang merupakan blok pembangun untuk hormone yang diperlukan untuk mengatur sistem tubuh; dapat melarutkan vitamin A, D, E, K; memberikan tekstur dan rasa, sebagai bahan *tenderizing*, dan sebagai *medium* penghantar panas untuk proses pengolahan makanan (Mamuaja, 2017).

Lipid merupakan senyawa organic yang ditemukan pada sel atau jaringan tumbuhan dan hewan yang dapat diekstrsk dengan pelarut organic non polar. Lipid merupakan senyawa yang tidak larut air (Pine, 1988). Komponen penyusun utama lipid yaitu trigliserida, yang merupakan susunan dari tiga asam lemak yang tersambung dengan gliserol tunggal. Terdapat juga komponen minor dalam minyak dan lemak yait mono- dan digliserida, asam lemak bebas, tokoferol, fosfotida, vitamin yang larut lemak, pigmen, sterol, lilin, dan lemak alcohol. Kandungan asam lemak bebasnya sangat bervariasi berdasarkan sumbernya. Selain asam lemak bebas, minyak nabati mentah mengandung sekitar 2% komponen minor, sedangkan lemak hewani mengandung lebih sedikit (Strayer, *et al.* 2006). Perbedaan umum lemak nabati dan hewani yaitu lemak hewani mengandung kolesterol sedangkan lemak nabati mengandung fitosterol, kadar asam lemak tak jenuh pada lemak hewani lebih kecil daripada lemak nabati (Mamuaja, 2017).

Gliserol dan asam lemak merupakan komponen penyusun utama dalam lemak dan minyak. Gliserol merupakan senyawa organic polar yang tersusun dari tiga atom karbon

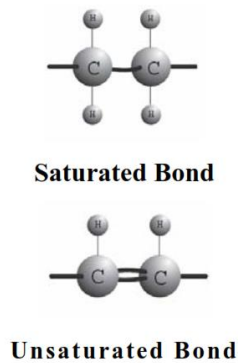
yang mengikat gugus hidroksil (-OH). Ketiga karboksil ini memiliki sifat reaktif dan dapat diesterifikasi oleh asam lemak. Dengan berikatan dengan asam lemak yang beragam jenisnya, dapat dihasilkan juga jenis lemak yang beragam. Berikut merupakan gambar struktur molekul gliserol.



Gambar 1. Struktur Molekul Gliserol

Sumber: Mamuaja, 2017.

Asam lemak merupakan senyawa organik yang bersifat polar yang mengandung atom karbon sebanyak 2 hingga 24 atom dengan gugus fungsional utamanya adalah gugus karboksil (-COOH). Asam lemak yang terdapat dalam bahan pangan sumber lemak umumnya berkisar antara C12 dan C22. Setiap atom karbon dalam asam lemak akan berikatan dengan atom hydrogen dan atom karbon lainnya, dimana masing-masing akan membentuk 4 ikatan kovalen. Rantai karbon dalam struktur asam lemak dapat bersifat jenuh dan tak jenuh. Asam lemak maka dapat diklasifikasikan menjadi 2 yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh. Asam lemak jenuh merupakan asam lemak yang disusun oleh rantai karbon atom penyusun yang berikatan tunggal/mengikat dua atom hydrogen. Asam lemak tak jenuh merupakan asam lemak yang memiliki satu atau lebih atom karbon yang memiliki ikatan ganda (*double bond*) sehingga hanya mengikat satu atom hydrogen. Asam lemak tak jenuh dapat dikelompokkan berdasarkan jumlah ikatan gandanya, yaitu asam lemak tak jenuh ikatan tunggal (*monounsaturated fatty acid* atau PUFA) dan asam lemak tak jenuh ikatan jamak (*polyunsaturated fatty acid* atau PUFA) (Mamuaja, 2017).



Gambar 2. Ikatan Asam Lemak Jenuh dan Asam Lemak Tak Jenuh

Sumber: Mamuaja, 2017.

Asam lemak tak jenuh dapat memiliki bentuk *cis* atau *trans* tergantung pada konfigurasi atom hydrogen yang melekat pada atom karbon yang berikatan rangkap. Susunan *cis* yaitu jika atom hydrogen berada pada sisi yang sama dari rantai karbon. Sedangkan susunan *trans* yaitu jika atom hydrogen berada pada sisi yang berlawanan dari rantai karbon. Konversi isomer *cis* ke isomer *trans* yang sesuai menghasilkan peningkatan titik lebur (Strayer, *et al.* 2006).



Gambar 3. Susunan *cis* dan *trans*

Sumber: Strayer, *et al.*, 2006.

Secara umum, lemak yang cair pada suhu kamar cenderung lebih tidak jenuh daripada yang tampak padat. Sifat leleh trigliserida terkait dengan asam lemaknya. Jika panjang rantai asam lemak jenuh meningkat, titik leleh juga meningkat. Jadi, asam lemak jenuh rantai pendek seperti asam butirat memiliki titik leleh yang lebih rendah karena memiliki asam lemak jenuh rantai pendek daripada asam lemak jenuh dengan rantai yang panjang.

Untuk panjang rantai asam lemak tertentu, asam lemak jenuh akan memiliki titik leleh lebih tinggi daripada asam lemak tak jenuh. Titik leleh asam lemak tak jenuh sangat dipengaruhi oleh posisi dan konformasi ikatan rangkap (Strayer, *et al.* 2006).

1.2.1.1. Jenis Minyak Nabati

1.2.1.1.1. Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit merupakan minyak yang terbuat dari buah kelapa sawit (*Elaeis guinensis* JACQ). Kelapa sawit memiliki sekitar 80% pericarp dan 20% buah yang dilapisi kulit tipis. Pericarp kelapa sawit memiliki kadar minyak sekitar 33-40%. Minyak kelapa sawit memiliki komponen penyusun yang terdiri dari trigliserida dan non trigliserida. Komponen tersebut memiliki pengaruh dalam kualitas minyak. Trigliserida merupakan turunan dari asam lemak rantai panjang dan gliserol. Asam lemak yang terkandung dalam trigliserida merupakan asam lemak jenuh dan tidak jenuh. Asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa sawit yaitu berkisar 44% asam palmitat dan 4,5% asam stearate yang merupakan asam lemak jenuh, dan 39,2% asam oleat (asam lemak tak jenuh tunggal) dan 10,1% asam linoleat (asam lemak tak jenuh ganda) yang berarti minyak kelapa sawit memiliki proporsi yang seimbang antara asam lemak jenuh dan tak jenuh. Berbeda dengan minyak goreng curah merupakan minyak goreng yang didistribusikan tanpa kemasan, sehingga minyak goreng curah banyak terpapar oksigen sebelum digunakan.

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Kelapa Sawit

Asam Lemak	% terhadap asam lemak total	
	Kisaran	Rata-rata
Asam laurat	0,1 – 1,0	0,2
Asam miristat	0,9 – 1,5	1,1
Asam palmitat	41,8 – 45,8	44,0
Asam palmitoleat	0,1 – 0,3	0,1
Asam stearate	4,2 – 5,1	4,5
Asam oleat	37,3 – 40,8	39,2
Asam linoleat	9,1 – 11,00	10,1
Asam linolenat	0,0 – 0,6	0,4
Asam arakidonat	0,2 – 0,7	0,4

Sumber: Hariyadi, 2010

Tabel 2. Syarat Mutu SNI 7709:2012 Minyak Goreng Sawit

No.	Karakteristik	Syarat Mutu
1.	Kadar air (%)	Maks. 0,1%
2.	Asam lemak bebas (dihitung sebagai asam palmitat)	Maks. 0,3%
3.	Bilangan peroksida	Maks. 10 meq O ₂ /kg
4.	Warna (<i>lovibond 5,25 cell</i>) (merak/kuning)	Maks. 5,0/50
5.	Bau, rasa	Normal

Sumber: SNI, 2012.

1.2.1.1.2. Minyak Kelapa

Minyak kelapa secara fisik berwujud cairan yang berwarna bening sampai kuning kecoklatan dan memiliki karakteristik bau yang khas. Warna pada minyak kelapa disebabkan oleh zat warna dan kotoran-kotoran lainnya. Minyak kelapa dapat dimanfaatkan untuk keperluan pangan, seperti minyak goreng, bahan margarin, dan mentega putih. Sementara itu, pemanfaatan minyak kelapa untuk keperluan non pangan Antara lain sebagai minyak lampu, bahan pembuatan sabun dan kosmetika (Syah, 2005).

Minyak kelapa sebagaimana minyak nabati lainnya merupakan senyawa trigliserida yang tersusun atas asam lemak dan 90% diantaranya yaitu asam lemak jenuh, sementara 10% sisanya merupakan asam lemak tak jenuh berupa oleat dan linoleat. Setiap minyak nabati memiliki sifat dan ciri yang ditentukan oleh struktur asam lemak pada rangkaian trigliseridanya. Minyak kelapa kaya akan asam lemak berantai sedang (C₈ – C₁₄) (Ketaren, 1996). Kandungan asam lemak jenuh dalam minyak kelapa didominasi oleh asam laurat dan asam miristat, sedangkan kandungan asam lemak lainnya lebih rendah. Tingginya asam lemak jenuh yang dikandungnya menyebabkan minyak kelapa tahan terhadap proses ketengikan akibat oksidasi. (St. Onge and Jones, 2002; Assunção et al., 2009).

Tabel 3. Standar Mutu Minyak Kelapa Berdasarkan SNI 01-2902-1992

No.	Karakteristik	Syarat Mutu
1.	Kadar air (%)	Maks. 0,5
2.	Kadar kotoran (%)	Maks. 0,05
3.	Bilangan asam (mg KOH/ g contoh)	8 – 10
4.	Bilangan peroksida (mg Oksigen/ g contoh)	Maks. 5
5.	Bilangan penyabunan (mg KOH/ g contoh)	255 – 265
6.	Asam Lemak Bebas (%)	Maks. 5
7.	Warna, bau, aroma	Normal

Sumber: SNI, 1992.

1.2.1.1.3. Minyak Kedelai

Minyak kedelai merupakan minyak yang didapat dari isolasi biji kedelai. Kedelai memiliki kandungan minyak dan asam lemak yang berbeda-beda yang dipengaruhi oleh varietas dan iklim tempat tumbuh. Kedelai mengandung lemak kasar yang terdiri dari trigliserida sebanyak 90-95%, dan sisanya adalah asam lemak bebas, fosfatida, sterol, dan tokoferol. Asam lemak yang terkandung dalam kedelai sebagian besar merupakan asam lemak esensial yang dibutuhkan oleh tubuh. Kandungan asam lemak tak jenuh dalam kedelai yaitu sebesar 85% yang terdiri dari asam linoleat (15-64%), asam oleat (11-60%), asam linolenat (1-12%), dan asam arachidonat (1,5%). Sedangkan asam lemak jenuh sebesar 15% yang terdiri dari asam palmitat (7-10%), asam stearate (2-5%), asam arschidat (0,2-1%), dan asam laurat (0-0,1%) (Ketaren, 1996). Minyak kedelai memiliki kandungan asam lemak jenuh ganda / *polyunsaturated fatty acids* (PUFA) yang tinggi yang rentan terhadap reaksi oksidasi, sehingga berkontribusi dalam penurunan stabilitas oksidatif selama penyimpanan dan proses pemasakan (Banerjee et al., 2013; Freitas, Cattelan, Rodrigues, Luzia, & Jorge, 2017; Tinello et al., 2018).

Tabel 4. Standar Mutu Minyak Kedelai

Sifat	Nilai
Bilangan asam	Maks. 3
Bilangan penyabunan	Min. 190
Bilangan iod	129 – 143
Bahan yang tak tersabunkan (%)	Maks. 1,2
Bahan yang menguap (%)	Maks. 0,2
Indeks bias (20°C)	1,473 – 1,477
Bobot jenis (15,5/15,5°C)	0,924 – 0,928

Sumber: Ketaren, 1996

1.2.1.1.4. Minyak Biji Poppy

Poppy oil merupakan minyak yang terbuat dari biji poppy (*Papaver somniferum L.*). Biji poppy mengandung sekitar 50% minyak tetap (Akinci & Bayram, 2003). Minyak poppy mengandung 88,2% asam lemak tak jenuh. Asam lemak tak jenuh dalam minyak poppy terdiri dari asam palmitat (84%), asam linoleat (74,5%), dan asam stearate (16,5%) (Bozan & Temelli, 2008).

Tabel 5. Komposisi Asam Lemak pada Minyak Poppy (% GC area)

Asam Lemak	Komposisi
C16:0	9,79
C16:1w-7	0,13
C18:0	1,93
C18:1-w9-cis	11,94
C18:1-w7-cis	1,09
C18:2-w6-cis	74,47
C18:3-w3	0,60

Sumber: Bozan & Temelli, 2008.

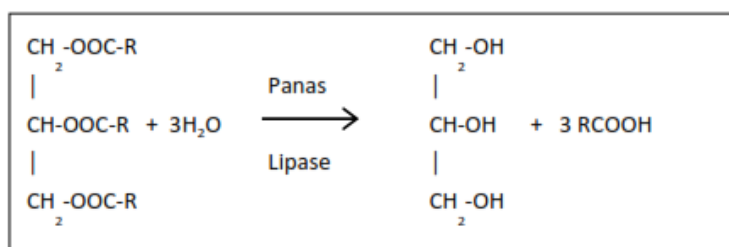
1.2.1.1.5. Minyak Hazelnut

Minyak hazelnut merupakan minyak yang terbuat dari kacang hazelnut (*Corylus spp.*). hazelnut adalah kacang yang banyak diproduksi di Turki. Hazelnut mengandung 65% minyak, 14% protein, dan 16% karbohidrat. Asam lemak yang terkandung dalam hazelnut yaitu 90% asam lemak tak jenuh yang terdiri dari asam oleat (C18:1, 80%) dan asam linoleat (C18:2, 12%) (Özkal, *et al.*, 2005). Pada penelitian Benitez-Sánchez (2003), kandungan lemak pada sampe minyak hazelnut yaitu 56% dari berat kering hazelnut. Asam lemak utama yang terkandung yaitu asam oleat (72,8-83,5%) yang merupakan asam lemak tak jenuh tunggal (MUFA) dan asam linoleat (7,6-16,6%) yang merupakan asam lemak tak jenuh ganda (PUFA), dan asam lemak dalam jumlah kecil yaitu asam palmitat (4,1-6,8%), asam stearate (1,9-2,8%), dan asam linolenat (0,1-0,6%).

1.2.2. Reaksi pada Lemak dan Minyak

1.2.2.1. Reaksi Hidrolisis

Pada reaksi hidrolisis, lemak dan minyak diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol yang dapat menyebabkan kerusakan pada lemak dan minyak. Hal ini dapat terjadi karena terdapat air dalam lemak dan minyak yang mengakibatkan terjadinya reaksi hidrolisis dan menghasilkan rasa dan bau tengik. Reaksi ini dikarenakan adanya pelepasan asam lemak bebas dari gliserol dalam struktur molekul lipid. Reaksi ini dapat dipicu oleh adanya aktivitas enzim lipase atau pemanasan yang mengakibatkan terputusnya ikatan ester dan pelepasan asam lemak bebas. Jika suhu pemanasan terlalu tinggi, ikatan pada gliserol akan pecah sehingga dua molekul air terlepas dan membentuk akrolein yang bersifat volatil. Setiap pelepasan satu molekul asam lemak bebas memerlukan satu molekul air. Reaksi hidrolisis lipid dapat terjadi pada asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh (Mamuaja, 2017).



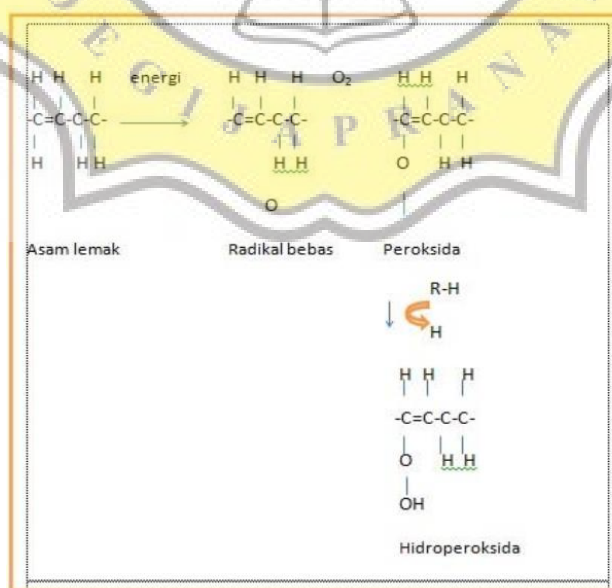
Gambar 4. Reaksi Hidrolisis

Sumber: Mamuaja, 2017.

1.2.2.2. Reaksi Oksidasi

Ikatan rangkap yang terdapat di dalam struktur lemak dan minyak mudah teroksidasi oleh oksigen. Reaksi oksidasi dapat memicu pembentukan produk primer, sekunder, dan tersier yang memiliki sifat volatile yang dapat menyebabkan lemak dan minyak berbau tengik dan tidak layak dikonsumsi (Strayer, *et al.* 2006). Oksidasi merupakan salah satu reaksi kimia yang dapat mengakibatkan kerusakan minyak, terutama yang mengandung asam lemak tak jenuh. Semakin banyak kandungan asam lemak tak jenuhnya, maka kerusakan akibat reaksi oksidasi akan semakin mudah terjadi (Mamuaja, 2017).

Reaksi oksidasi dapat disebabkan oleh adanya oksigen, cahaya, enzim peroksida, dan ion metal polivalen. Jika lemak dan minyak memiliki asam lemak tak jenuh, (R-H) teroksidasi oksigen dan dipicu oleh adanya panas, maka ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tak jenuh akan terputus dan oksigen akan menjadi bagian dari molekul. Atom karbon yang terdapat pada ikatan jenuhnya akan membentuk radikal bebas (R.) dan membebaskan atom hydrogen. Kemudian radikal bebas akan mengikat oksigen untuk membentuk radikal peroksida (ROO.). Radikal peroksida yang terbentuk bersifat reaktif dan akan mengambil atom hydrogen yang terikat pada karbon yang memiliki ikatan rangkap pada asam lemak lainnya sehingga akan terbentuk radikal bebas yang baru. Pengikatan radikal peroksida ini akan membentuk hidroperoksida (ROOH), dan terjadi pengulangan reaksi yang serupa seperti sebelumnya (Mamuaja, 2017).



Gambar 5. Reaksi Oksidasi

Sumber: Mamuaja, 2017.

1.2.3. Metode Uji Kualitas Minyak

1.2.3.1. Metode Pengujian Asam Lemak Bebas

Kadar asam lemak bebas dapat dihitung berdasarkan jumlah dari berat molekul asam lemak bebas atau asam lemak campuran yang dinyatakan dalam jumlah milligram KOH 0,1 N per satu gram minyak. Pengujian asam lemak bebas biasanya menggunakan metode titrasi. Larutan KOH yang digunakan berfungsi sebagai penetral asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak. Asam lemak bebas dalam minyak biasanya disebabkan oleh reaksi hidrolisis dan oksidasi. Minyak yang mengalami reaksi hidrolisis atau oksidasi ditandai dengan timbulnya bau tengik. (Ketaren, 1996). Menurut pernyataan Jacobs (1951) di dalam Wahyuni (2000), nilai bilangan asam memiliki korelasi dengan kadar asam lemak bebas yang dinyatakan bahwa semakin tinggi nilai bilangan asam maka kadar asam lemak bebas dalam minyak tersebut juga tinggi.

1.2.3.2. Metode Pengujian Bilangan Peroksida

Pengujian bilangan peroksida adalah mengukur kadar senyawa peroksida dan hidroperoksida yang timbul akibat adanya reaksi oksidasi pada tahap awal dalam minyak. Minyak yang memiliki bilangan peroksida yang tinggi menandakan minyak tersebut telah mengalami reaksi oksidasi. (Raharjo, 2006). Bilangan peroksida biasanya diukur dengan menggunakan metode titrasi iodimetri. Prinsipnya yaitu menggunakan kalium iodide yang digunakan untuk membebaskan iodin, kemudian ditentukan jumlah iodin yang dibebaskan. Iodin yang dibebaskan kemudian dititrasi dengan natrium tiosulfat yang kemudian ditambahkan dengan indikator amilum hingga berwarna biru. Setelah itu campuran tersebut dititrasi dengan natrium tiosulfat hingga warna biru tepat hilang (Herlina, *et al.*, 2017).

1.2.4. Antioksidan

Antioksidan merupakan senyawa yang bekerja dengan cara memberikan satu elektronnya pada senyawa yang bersifat oksidan sehingga dapat menghambat aktivitas oksidasi (Winarti, 2010). Antioksidan dibutuhkan tubuh untuk melindungi tubuh dari serangan radikal bebas. Antioksidan merupakan suatu senyawa atau komponen kimia yang dalam kadar atau jumlah tertentu dapat memperlambat atau menghambat kerusakan akibat

reaksi oksidasi lemak atau minyak yang kemudian menyebabkan flavor atau aroma tengik (Sayuti dan Yenrina, 2015; Andarwulan, 1995).

Antioksidan merupakan senyawa yang dapat ditambahkan ke dalam lemak atau makanan berlemak untuk mencegah atau menghambat atau memperlambat terjadinya reaksi oksidasi sehingga dapat memperpanjang kesegaran makanan. Antioksidan yang ditambahkan ke dalam bahan pangan harus memenuhi persyaratan yaitu tidak memiliki efek fisiologis yang berbahaya; tidak menimbulkan flavor, odor, atau warna tak disukai; efektif pada konsentrasi rendah; tahan terhadap proses pengolahan; ekonomis; mudah diperoleh; dan larut dalam lemak (Muchtadi, *et al.* 1993).

Aktivitas antioksidan dapat dipengaruhi oleh factor seperti kandungan lipid, konsentrasi antioksidan, tekanan oksigen, suhu, dan komponen kimia dalam makanan seperti protein dan air. Proses penghambatan antioksidan berbeda-beda tergantung dari struktur kimia antioksidan dan perbedaan mekanismenya. Dalam mekanisme yang paling penting yaitu reaksi dengan radikal bebas, yang membentuk produk non-reaktif (Gordon, *et al.* 2001).

Berdasarkan fungsi dan mekanisme kerjanya, antioksidan dibagi menjadi 3 yaitu antioksidan primer, sekunder, dan tersier. Antioksidan primer merupakan antioksidan yang memiliki sifat yang dapat memutus reaksi berantai yang bisa bereaksi dengan radikal-radikal lipid dan mengubahnya menjadi produk yang lebih stabil. Antioksidan primer dapat juga disebut sebagai antioksidan enzimatis (Winarsi, 2007). Suatu molekul dikatakan antioksidan primer jika dapat memberikan atom hydrogen secara cepat kepada radikal lipid, dan kemudian mengubahnya menjadi produk yang lebih stabil (Sayuti dan Yenrina, 2015). Antioksidan primer mencegah pembentukan senyawa radikal bebas baru, atau mengubah radikal bebas yang telah terbentuk menjadi molekul yang kurang reaktif. Antioksidan sekunder memiliki fungsi yaitu mengikat ion logam, mengurai hidropersida menjadi senyawa non-radikal, menangkap oksigen, menyerap radiasi UV atau deaktivasi singlet oksigen. Antioksidan sekunder dapat juga disebut sebagai antioksidan non-enzimatis yang bekerja dengan cara memotong reaksi oksidasi berantai dari radikal bebas atau menangkap radikal bebas. Maka, radikal bebas tidak akan bereaksi dengan komponen seluler (Lampe, 1999). Kemudian, antioksidan tersier bekerja dengan cara

memperbaiki kerusakan pada biomolekul yang disebabkan oleh radikal bebas (Winarsi, 2007).

Mekanisme antioksidan dalam menghambat oksidasi pada radikal bebas dari lemak yang teroksidasi, dapat disebabkan oleh 4 macam mekanisme reaksi, yaitu pelepasan hydrogen dari antioksidan, pelepasan electron dari antioksidan, addisi asam lemak ke cincin aromatic antioksidan, dan pembentuk senyawa kompleks Antara lemak dan cincin aromatic dari antioksidan (Ketaren, 1996).

Berdasarkan sumbernya, antioksidan dibagi menjadi 2 yaitu antioksidan sintetis dan antioksidan alami. Antioksidan sintetis merupakan antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesis reaksi kimia, sedangkan antioksidan alami merupakan antioksidan yang diperoleh dari hasil ekstraksi bahan alami. Contoh antioksidan sintetis yaitu *Butylated Hidroxyanisol* (BHA), *Butylated Hidroxytoluene* (BHT), *Tert-Butylated Hidroxyquinon* (TBHQ), dan tokoferol (Buck, 1991). Contoh antioksidan alami yaitu vitamin C, vitamin A, isoflavon, dll.

Berikut data batas maksimum penambahan antioksidan buatan dalam lemak dan minyak dinyatakan dalam tabel 6.

Tabel 6. Batas Maksimum Penambahan Antioksidan Buatan dalam Lemak dan Minyak

Antioksidan Buatan	Batas Maksimum (mg/kg)
BHA	200
BHT	100
TBHQ	180

Sumber: BPOM, 2013.

1.2.4.1. Metode Ekstraksi

Ekstraksi merupakan proses pemisahan kandungan senyawa kimia yang dapat larut dalam pelarut cair sehingga senyawa terpisah dari bahan yang tidak dapat larut (Depkes, 2000). Ekstraksi dilakukan dengan melihat sifat kepolaran zat dalam pelarut saat ekstraksi. Senyawa polar hanya dapat larut dalam pelarut polar, seperti; etanol, methanol, butanol, dan air. Sebaliknya, senyawa non polar hanya dapat larut dalam pelarut non polar, seperti heksana dan kloroform (Marcelinda, *et al.*, 2016). Proses ekstraksi dipengaruhi oleh jenis dan mutu pelarut yang digunakan. Pelarut yang baik yaitu harus dapat melarutkan zat

yang diinginkan, titik didih rendah, murah, non-toksik, dan tidak mudah terbakar. Metode ekstraksi yang sering digunakan yaitu metode maserasi dan destilasi uap.

Metode maserasi merupakan metode sederhana yang paling sering digunakan (Agoes, 2007). Metode maserasi dilakukan dengan cara memasukkan serbuk sampel dan pelarut ke dalam wadah inert yang tertutup dan diletakkan pada suhu kamar. Proses ekstraksi dilakukan hingga mencapai kesetimbangan Antara konsentrasi senyawa dengan konsentrasi di dalam sel. Hal tersebut dikarenakan adanya perbedaan konsentrasi Antara larutan zat aktif yang ada dalam sel dengan yang di luar sel, sehingga larutan terdesak ke luar. Setelah proses ekstraksi selesai, dilakukan penyaringan ekstrak dari pelarutnya (Mukhriani, 2014).

Metode destilasi uap biasanya dilakukan untuk mengambil ekstrak minyak esensial. Metode ini dilakukan dengan cara memasukkan sampel bersama pelarut ke dalam labu yang disambungkan dengan kondensor. Saat proses pemanasan, uap terkondensasi dan destilat akan ditampung dalam wadah yang dihubungkan dengan kondensor (Seidel V., 2006).

1.2.4.2. Metode Analisis Aktivitas Antioksidan

1.2.4.2.1. Metode DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)

Metode DPPH merupakan metode yang digunakan untuk uji kemampuan senyawa yang berperan sebagai pendonor hydrogen atau electron. Metode ini digunakan untuk mengukur aktivitas antioksidan dalam pelarut polar atau nonpolar (Prakash, *et al.*, 2007). Metode DPPH merupakan metode yang efektif dan sederhana, yang baik menggunakan pelarut organic, serta sensitive untuk digunakan dalam uji antioksidan dari ekstrak. Namun, metode DPPH kurang sensitive untuk menguji aktivitas antioksidan selain phenol. Prinsip kerja metode DPPH yaitu terjadinya perubahan warna larutan DPPH dari yang berwarna ungu pekat menjadi merah muda atau kuning pucat. Peran larutan DPPH yaitu sebagai radikal bebas yang akan bereaksi dengan senyawa antioksidan sehingga larutan DPPH akan bersifat non-radikal. Perubahan warna tersebut dapat diukur dengan menggunakan spektrofotometer dengan panjang gelombang 515-517 nm. Sisa senyawa DPPH yang tidak mengalami reaksi dengan senyawa antioksidan akan terbaca dalam

spektrofotometer sebagai nilai absorbansi dalam methanol (Indis dan Kurniawan, 2016; Josephy, 1997). Nilai absorbansi yang dihasilkan dapat digunakan untuk menghitung persen aktivitas antioksidan.

$$\% \text{ Aktivitas Antioksidan} = \frac{(\text{absorbansi kontrol} - \text{absorbansi sampel})}{\text{absorbansi kontrol}} \times 100\%$$

Bahan dikatakan aktif sebagai antioksidan jika memiliki persentase aktivitas antioksidan lebih atau sama dengan 50% (Parwata, *et al.*, 2009). Kemudian, parameter untuk menjelaskan hasil uji DPPH yaitu menggunakan nilai IC₅₀ (*Inhibitor Concentration*). IC₅₀ merupakan konsentrasi larutan sampel atau substrat yang dapat mereduksi aktivitas DPPH sebanyak 50% (Molyneux, 2004). Nilai IC₅₀ yang semakin kecil menunjukkan semakin tingginya aktivitas antioksidan. Ketentuan nilai antioksidan dalam nilai IC₅₀ ditunjukkan pada Tabel 7 (Hidayat, 2005):

Tabel 7. Nilai Antioksidan dalam Nilai IC₅₀

Nilai IC ₅₀ (ppm)	Kategori
< 50	Sangat kuat
50 – 100	Kuat
100 – 150	Sedang
150 – 200	Lemah
> 200	Sangat lemah

1.2.4.2.2. Metode ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin)-6-asam sulfonat)

Metode ABTS merupakan metode yang digunakan untuk menguji aktivitas antioksidan yang menggunakan *subtract peroxidase* yang akan dioksidasi oleh H₂O₂ (hydrogen peroksida) sehingga akan membentuk radikal kation. Metode ABTS memiliki fleksibilitas tinggi karena dapat digunakan pada tingkat pH berbeda. Metode ABTS menggunakan reagen yang lebih mahal dibandingkan dengan metode DPPH atau FRAP (Shalaby, 2013). Warna ABTS yang semakin hilang ditandakan adanya aktivitas penghambatan antioksidan yang dapat diukur dengan spektrofotometer dengan panjang gelombang 734 nm (Halliwell, 2000).

1.2.4.2.3. Metode FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*)

Prinsip kerja metode FRAP yaitu terjadinya reaksi ion ferri menjadi ion ferro yang direduksi oleh senyawa antioksidan. Ion Fe³⁺ akan direduksi oleh antioksidan menjadi Fe²⁺ dengan cara antioksidan tersebut memberikan sebuah electron dan kemudian akan

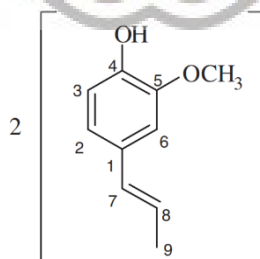
diukur dengan spektrofotometer dengan panjang gelombang 700 nm (Jayanthi, 2011; Halvorsen *et al.*, 2002). Metode FRAP dibilang lebih cepat dan sederhana, namun tidak dapat mengukur kelompok SH yang mengandung thiol seperti glutation (Shalaby, 2013).

1.2.4.2.4. Metode ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*)

Metode ORAC merupakan metode yang menggunakan senyawa radikal peroksil yang merupakan 2,2'-azobis-2metil-propanimidamida. Dalam metode ini, terjadi reaksi antara senyawa antioksidan dengan radikal peroksil dan menghambat degradasi pendaran zat warna (Teow *et al.*, 2007).

1.2.4.3. Cengkeh

Cengkeh (*Syzygium aromaticum*, *syn. Eugenia aromaticum*), dalam bahasa Inggris disebut cloves, adalah tangkai bunga kering beraroma dari keluarga pohon Myrtaceae. Cengkeh adalah tanaman asli Indonesia, banyak digunakan sebagai bumbu masakan pedas di negara-negara Eropa, dan sebagai bahan utama rokok kretek khas Indonesia. Berdasarkan data Direktorat Jendral Perkebunan (2018), produksi cengkeh di Indonesia pada tahun 2018 yaitu sebesar 131.013 ton. Bunga cengkeh (*Syzygium aromaticum*) mengandung minyak atsiri, dan juga senyawa kimia yang disebut eugenol, asam oleanolat, asam galotanat, fenilin, karyofilin, resin dan gom. Minyak esensial dari cengkeh mempunyai fungsi anestetik dan antimikrobia. Kandungan senyawa-senyawa dalam minyak cengkeh digolongkan dalam senyawa phenol (sebagai eugenol) dan senyawa non eugenol. Phenol merupakan senyawa yang tersusun atas benzene tersubstitusi dengan gugus -OH. Gugus -OH merupakan activator dalam reaksi substitusi aromatic.



Gambar 6. Struktur Senyawa Eugenol

Sumber: Gülçin, 2011.

Senyawa eugenol dapat digunakan sebagai antioksidan yaitu senyawa kimia yang dapat menghambat proses otooksidasi lemak tidak jenuh. (Nurdjannah, 2004). Antioksidan akan bereaksi lebih cepat dengan radikal peroksida, sehingga mampu menghambat reaksi dengan substrat. Kemudahan antioksidan untuk memberikan atom hidrogennya pada radikal bebas menunjukkan aktivitas dari antioksidan tersebut. (Gordon, 1990). Senyawa eugenol merupakan komponen utama yang terkandung dalam minyak cengkeh (*Syzygium aromaticum*), dengan kandungan dapat mencapai 70-96%. (Alma *et al.*, 2007; US EPA, 2008; Bhuiyan *et al.*, 2010).

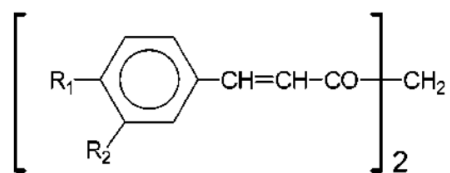
Klasifikasi dari tanaman cengkeh adalah sebagai berikut (Bulan, 2004) :

Divisio : Spermatophyta
 Sub-Divisio : Angiospermae
 Kelas : Dicotyledoneae
 Sub-Kelas : Choripetalae
 Ordo : Myrtales
 Famili : Myrtaceae
 Genus : *Syzygium*
 Spesies : *S. aromaticum L.*

1.2.4.4. Kunyit

Kunyit tergolong sebagai kelompok jahe-jahean dengan warna yang khas yaitu kuning. Kunyit memiliki rasa yang pahit, bau khas aromatic, agak pedas, rimpang berwarna kuning jingga. Tanaman kunyit banyak tumbuh di daerah sub tropis seperti Cina, Bangladesh, India, Filipina, Indonesia, Jamaika, Taiwan, dan Sri Lanka. Produksi kunyit di Indonesia pada tahun 2016 yaitu sebesar 107.770.473 ton (BPS, 2016). Kandungan kimia yang terdapat di dalam rimpang kunyit yaitu minyak atsiri, pati, resin, selulosa, zat pahit, dan beberapa mineral. Kandungan minyak atsiri pada rimpang kunyit yaitu sekitar 3-5%. Minyak atsiri merupakan senyawa fenol dan kurkumin dengan gugus fenol (Winarto, 2004). Zat pewarna kuning (kurkumin) digunakan sebagai pewarna untuk bahan pangan (Rahardjo & Rostiana, 2005). Kurkumin merupakan antioksidan golongan fenol yang memiliki banyak ikatan rangkap yang dapat menyerap asam lemak rantai pendek hasil oksidasi. Kurkumin pada kunyit terdapat sebanyak 2,5-6% (Winarno, 2004). Senyawa fenolik memiliki efek biologis seperti aktivitas antioksidan sebagai pereduksi,

menangkap radikal bebas, pengkhelat logam, menghambat terbentuknya singlet oksigen, dan pendonor electron (Karadeniz *et al.* 2005).



R₁ = OH, R₂ = OCH₃ : Antioxidant

R₁, R₂ = OCH₃ : No Activity

Gambar 7. Struktur Senyawa Curcumin

Sumber: Mukai, *et al.*, 2000

1.3. Tujuan dan Manfaat

Tujuan dilakukannya *review* literature ini adalah untuk mengetahui peluang antioksidan yang berasal dari cengkeh (*Syzygium aromaticum*) dan kunyit (*Curcuma longa*) untuk mengatasi ketengikan pada minyak nabati. Serta diharapkan studi ini dapat digunakan sebagai salah satu acuan atau referensi dalam penambahan cengkeh dan kunyit sebagai antioksidan pada minyak nabati.