



Terakreditasi: SK No.: 60/E/KPT/2017

Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 17 No. 3, September Tahun 2017, Hal. 157-165

Pengaruh Penambahan Ekstrak Bahan Alami Terhadap Laju Oksidasi Minyak Kelapa

Danu Ariono^{*)}, Maxs Christian, Philip Irfan, Sri Mulyani Suharno, dan Aisya Tamara

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No. 10 Bandung 40132, Telp: 022-2500989, Fax: 022-2501438

^{*)}Penulis korespondensi: danu@che.itb.ac.id

Abstract

THE INFLUENCE OF NATURAL EXTRACT TO THE COCONUT OIL OXIDATION RATE.

Indonesia's coconut plantation is the largest in the world, with a share of 31.2% of the total coconut plantation area in the world. One of the products from coconut is coconut oil. However, coconut oil has a short storage time. Therefore, this experiment aims to estimate and optimize the storage time of coconut oil. The coconut oil used as the experimental sample was an oil made by traditional method. The coconut oils tested in this experiment included coconut oil, plus carrots, pineapple extracts of 10 and 30% -v/v, 10 and 30% -v/v young papaya, and 10 and 30% -v/v tomatoes. The mixture of coconut oil and carrot pieces was stored in light and dark glass bottles, while the mixture of coconut oil and liquid extract was stored only in dark glass bottles. The estimation method of storage time was based on literature values of acid number and peroxide number approximated by equation regression method and Artificial Neural Network (ANN). The experimental results showed that the storage time of coconut oil was 37-41 days for blank oil (in light and dark glass bottles), 50-51 days for the addition of carrot cuts in bright glass bottles, 56-57 days for the addition of carrot carrot cuts in glass bottles dark, 41-45 days for addition of pineapple liquid extract 10% -v/v, 30-32 days for 30% -v/v, 63-64 days for the addition of young papaya 10% -v/v, 55-62 days for 30% -v/v, 24-27 days for tomato liquid extract 10% -v/v, and 17-21 days for 30% -v/v.

Keywords: natural antioxidant; artificial neural network; acid number; peroxide number; coconut oil; storage time

Abstrak

Perkebunan kelapa Indonesia merupakan terbesar di dunia, dengan pangsa 31,2% dari total areal perkebunan kelapa di dunia. Salah satu produk dari kelapa adalah minyak kelapa. Minyak kelapa memiliki umur simpan yang singkat. Penelitian ini bertujuan untuk memperkirakan dan mengoptimasi umur simpan minyak kelapa. Minyak kelapa yang dijadikan sampel eksperimen merupakan minyak yang dibuat berdasarkan metode tradisional. Minyak kelapa yang diuji pada eksperimen ini meliputi minyak kelapa blanko, ditambah potongan wortel, ekstrak cair nanas 10 dan 30 %-v/v, pepaya muda 10 dan 30%-v/v, serta tomat 10 dan 30 %-v/v. Minyak kelapa blanko dan yang ditambah potongan wortel disimpan dalam botol kaca terang dan gelap, sedangkan minyak kelapa yang ditambah ekstrak cair hanya disimpan dalam botol kaca gelap. Metoda perkiraan umur simpan dilakukan berdasarkan nilai-nilai pustaka (literature value) bilangan asam dan bilangan peroksida yang didekati dengan metoda regresi persamaan dan Artificial Neural Network (ANN). Hasil eksperimen menunjukkan bahwa umur simpan minyak kelapa adalah 37-41 hari untuk minyak blanko (dalam botol kaca terang dan gelap), 50-51 hari untuk penambahan potongan wortel dalam botol kaca terang, 56-57 hari untuk penambahan potongan wortel wortel dalam botol kaca gelap, 41-45 hari untuk penambahan ekstrak

cair nanas 10%-v/v, 30-32 hari untuk 30%-v/v, 63-64 hari untuk penambahan pepaya muda 10%-v/v, 55-62 hari untuk 30%-v/v, 24-27 hari untuk ekstrak cair tomat 10%-v/v, serta 17-21 hari untuk 30%-v/v.

Kata kunci: antioksidan alami; artificial neural network; bilangan asam; bilangan peroksida; minyak kelapa; umur simpan

How to Cite This Article: Ariono, D., Christian, M., Irfan, P., Suharno, S.M., dan Tamara, A., (2017), Pengaruh Penambahan Ekstrak Bahan Alami Terhadap Laju Oksidasi Minyak Kelapa, Reaktor, 17(3), 157-165, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.17.3.157-165>

PENDAHULUAN

Indonesia sebagai negara kepulauan yang berada di dua sirkum pegunungan aktif, menyebabkan Indonesia dapat ditumbuhi oleh berbagai macam flora dengan sangat mudah. Hal ini mengakibatkan potensi ekspor industri agraris Indonesia sangat tinggi. Salah satu produk industri agrarian yang dimiliki Indonesia adalah kelapa. Kelapa merupakan salah satu komoditi perkebunan yang banyak digunakan dan memiliki nilai ekonomi yang cukup tinggi. Pertanaman kelapa di Indonesia merupakan terbesar pertama di dunia, yaitu dengan pangsa 31,2% dari total luas areal perkebunan kelapa di dunia. Akan tetapi, Indonesia hanya menempati posisi ke dua setelah Filipina terkait segi produksi. Salah satu daerah sentra produksi kelapa di Indonesia adalah Maluku. Jumlah produksi di Maluku mencapai 70.111 ton per tahun dengan luas perkebunan sekitar 90.891 hektar (BPS, 2008).

Minyak kelapa merupakan minyak yang diperoleh dari pengolahan daging buah kelapa. Secara fisik, minyak kelapa berwujud keras dan rapuh pada temperatur rendah, tetapi memiliki titik leleh sekitar 24-27°C. Titik leleh minyak akan bergantung pada struktur kimiawi senyawa dalam minyak, baik berupa jumlah karbon maupun jumlah ikatan rangkap dalam senyawa rantai karbon (Gunstone, 2011). Komposisi asam lemak dalam minyak kelapa dapat dilihat pada Tabel 1 dan standar baku mutu minyak kelapa ditetapkan pada SNI 2902:2011.

Tabel 1. Komposisi asam lemak pada minyak kelapa (Rossel dkk., 1985; Babalola dan Apata, 2011)

Komponen	Kandungan (%)
Asam kaproat (C6:0)	0,4 - 0,6
Asam kaprilat (C8:0)	6,9 - 9,4
Asam kaprat (C10:0)	6,2 - 7,8
Asam laurat (C12:0)	49,85
Asam miristat (C14:0)	16,57
Asam palmitat (C16:0)	10,16
Asam stearat (C18:0)	7,28
Asam palmitoleat (C16:1n-7)	0,25
Asam oleat (C18:1n-9)	4,18
Asam linoleat dan linolenat (C18:2n-6)	10,49
Asam dokosaheksanoat (C22:6n-3)	0,30

Laju oksidasi minyak akan naik seiring bertambahnya jumlah ikatan ganda, terutama jika ikatan ganda tersebut adalah cis-. Berdasarkan

pembentukan peroksida, perbandingan laju oksidasi relatif antara asam stearat : asam oleat : asam linoleat : asam linolenat adalah 1 : 100 : 1200 : 2500. Sementara berkaitan dengan oksigen (*oxygen uptake*), perbandingan laju oksidasi antara asam lemak tersebut adalah 1 : 40 : 50 : 100 (Hsieh dan Kinsella, 1989).

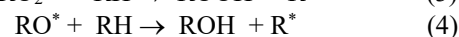
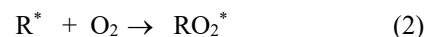
Keberadaan prooksidan dan antioksidan juga merupakan faktor yang mempengaruhi umur simpan minyak kelapa. Prooksidan utama yang biasa terdapat dalam minyak adalah logam berat, seperti tembaga, mangan dan besi. Selain pro-oksidan, minyak kelapa juga mengandung sedikit antioksidan berupa tokoferol dan tokotrienol. Kandungan antioksidan tersebut dalam minyak kelapa sangat kecil, yaitu 2-4 ppm delta-tokoferol dan 20 ppm alfa-tokotrienol (Gunstone dkk., 1986).

Proses oksidasi juga merupakan penyebab penting terhadap penurunan kualitas minyak. Oksidasi minyak dapat dipengaruhi jenis asam lemak tak jenuh, kandungan antioksidan, temperatur, keberadaan oksigen, cahaya dan logam. Tahap pertama pada proses oksidasi menghasilkan hidroperoksida yang tidak berasa dan berwarna sehingga tidak dapat diidentifikasi melalui indra (Reindl dan Stan, 1982). Selanjutnya, hidroperoksida dapat terdegradasi menjadi senyawa seperti keton, aldehyd, alkohol, lakton, hidrokarbon, ester dan lain-lain. Senyawa tersebut rentan menyebabkan ketengikan karena sifatnya yang berbau dan berasa dalam konsentrasi rendah sekalipun. Mekanisme oksidasi yang paling sering terjadi adalah oto-oksidasi, yang dapat ditunjukkan sebagai berikut (Farmer dkk., 1942; Bolland, 1949).

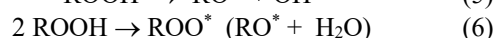
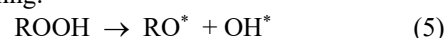
Fasa awal:



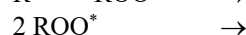
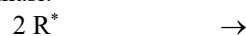
Propagasi:



Chain branching:



Terminasi:



Secara umum, mekanisme antioksidan dalam memperlambat atau menghentikan reaksi rantai radikal bebas pada oksidasi terjadi melalui beberapa mekanisme, diantaranya bereaksi dengan senyawa radikal dan membentuk senyawa yang lebih stabil, sebagai chelating agent terhadap ion logam sehingga pembentukan senyawa reaktif atau dekomposisi peroksida dapat dicegah, meredam O_2 singlet yang dapat memicu pembentukan peroksida, memutus reaksi rantai oto-oksidasi, dan/atau mengurangi lokalisasi konsentrasi O_2 (Asimi dkk., 2013). Selain itu, antioksidan juga dapat memutus reaksi rantai radikal bebas dengan mendeaktivasi cahaya ultraviolet, merusak hidroperoksida atau meregenerasi antioksidan yang telah memutus reaksi radikal (Matthaus, 2010).

Beberapa upaya untuk meningkatkan umur simpan minyak kelapa telah dilaporkan oleh beberapa peneliti. Rohman dkk. (2011) menambahkan antioksidan berupa *butylated hydroxyanisole*, *butylated hydroxytoluene*, dan asam sitrat untuk meningkatkan stabilitas oksidatif minyak kelapa. Antioksidan tersebut berhasil meningkatkan stabilitas oksidatif minyak kelapa dan menunjukkan nilai peroksida yang lebih rendah. Sun-Waterhouse dkk. (2011) menggunakan senyawa fenolik untuk meningkatkan stabilitas penyimpanan minyak kelapa pada temperatur $60^\circ C$. Dengan penambahan senyawa fenolik asam *caffeic* dan asam *p-coumaric*, stabilitas oksidatif minyak kelapa meningkat. Selanjutnya, Moigradean dkk. (2012) menunjukkan bahwa kualitas dan stabilitas oksidatif minyak kelapa selama 12 bulan masa penyimpanan cukup baik. Meskipun terjadi dekomposisi senyawa hidroperoksida, secara keseluruhan, karakteristik kimiawi minyak kelapa masih cukup baik.

Pada penelitian ini, pengaruh penambahan bahan alam pada laju oksidasi minyak kelapa dilakukan dengan pengukuran bilangan asam dan bilangan peroksida. Minyak kelapa yang digunakan berupa minyak yang dibuat dengan metode tradisional. Sedangkan potongan wortel, ekstrak cair nanas, ekstrak cair pepaya muda, dan ekstrak cair tomat dipilih sebagai variasi ekstrak bahan alam dalam penelitian ini. Selanjutnya, metoda perkiraan umur simpan dilakukan berdasarkan nilai-nilai pustaka (*literature value*) bilangan asam dan bilangan peroksida yang didekati dengan metoda regresi persamaan dan *Artificial Neural Network* (ANN).

EKSPERIMEN

Bahan

Pada penelitian ini, minyak kelapa dibuat dari parutan kelapa tua dengan tambahan air hangat. Sedangkan ekstrak bahan alam yang digunakan meliputi potongan wortel, ekstrak cair nanas, ekstrak cair pepaya muda, dan ekstrak cair tomat.

Prosedur Percobaan

Percobaan untuk menentukan umur simpan minyak kelapa dilakukan menjadi empat tahap, yaitu

penentuan variasi minyak kelapa berdasarkan perlakuannya, pembuatan minyak kelapa, pengujian kualitas minyak kelapa, serta analisa dan pembuatan model umur simpan berdasarkan data hasil eksperimen.

Pembuatan minyak kelapa dilakukan dengan metoda basah secara tradisional. Pada tahap ini, parutan kelapa tua yang telah ditambahkan air hangat ($30-40^\circ C$) diperas hingga diperoleh santan. Selanjutnya, santan tersebut didiamkan selama 2 jam sehingga diperoleh fasa krim (kaya minyak) dan skim (kaya air dan proten). Krim yang diperoleh kemudian diberi perlakuan sesuai variasi yang ditetapkan. Variasi perlakuan minyak kelapa pada eksperimen ini meliputi minyak kelapa tanpa penambahan ekstrak bahan alam (blanko), dengan potongan wortel, dengan ekstrak cair nanas 10 dan 30%-v/v, dengan ekstrak cair pepaya muda 10 dan 30%-v/v, serta dengan ekstrak cair tomat 10 dan 30%-v/v.

Penambahan potongan wortel dilakukan dengan perbandingan antara krim dan wortel sebesar 3:2 L/kg. Sedangkan penambahan tiga bahan alami lainnya dilakukan dengan menambahkan ekstrak cair yang diperoleh dengan memeras masing-masing parutan bahan alami sehingga diperoleh sari buah berupa cairan.

Krim yang telah ditambahkan bahan alami kemudian dipanaskan sehingga menghasilkan minyak dan blondo. Selanjutnya, minyak kelapa diuji kualitasnya dalam selang waktu tertentu dengan prosedur uji bilangan asam dan bilangan peroksida.

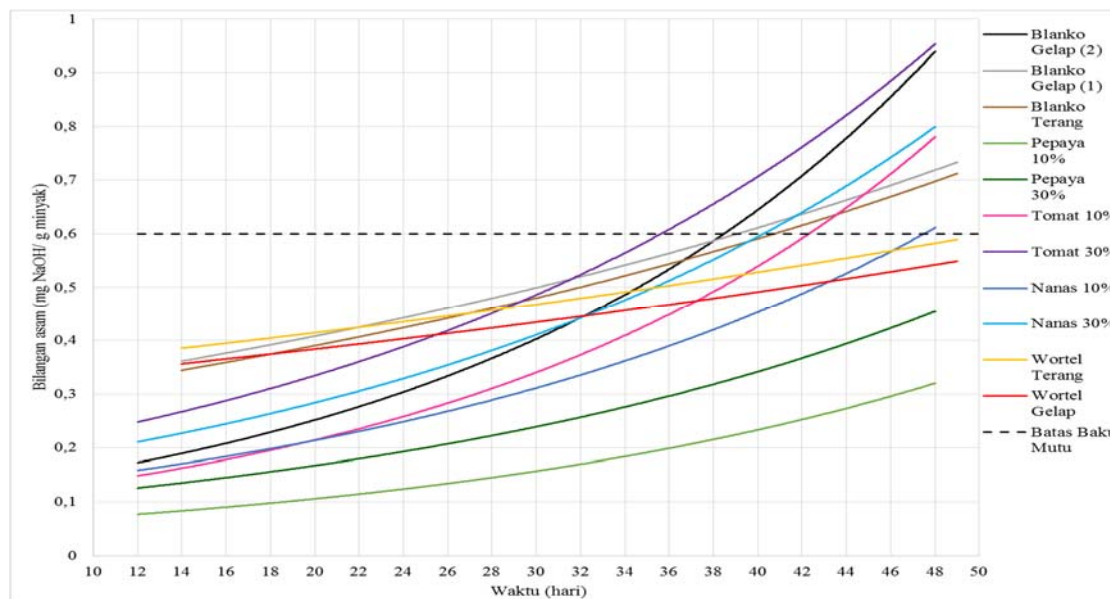
Optimasi

Berdasarkan nilai bilangan asam dan bilangan peroksida, penentuan umur simpan dilakukan dengan menentukan jumlah hari saat sampel melewati baku mutu yang diizinkan. Penentuan tersebut dilakukan dengan membuat model yang menggambarkan bilangan asam dan bilangan peroksida terhadap lama penyimpanan minyak menggunakan pendekatan regresi persamaan eksponensial dan ANN (*Artificial Neural Network*) pada perangkat lunak MATLAB. Data pengamatan diambil pada hari ke 12 hingga hari ke 48 sebanyak 12 data dengan rentang hari pengamatan antara 1 sampai 5 hari.

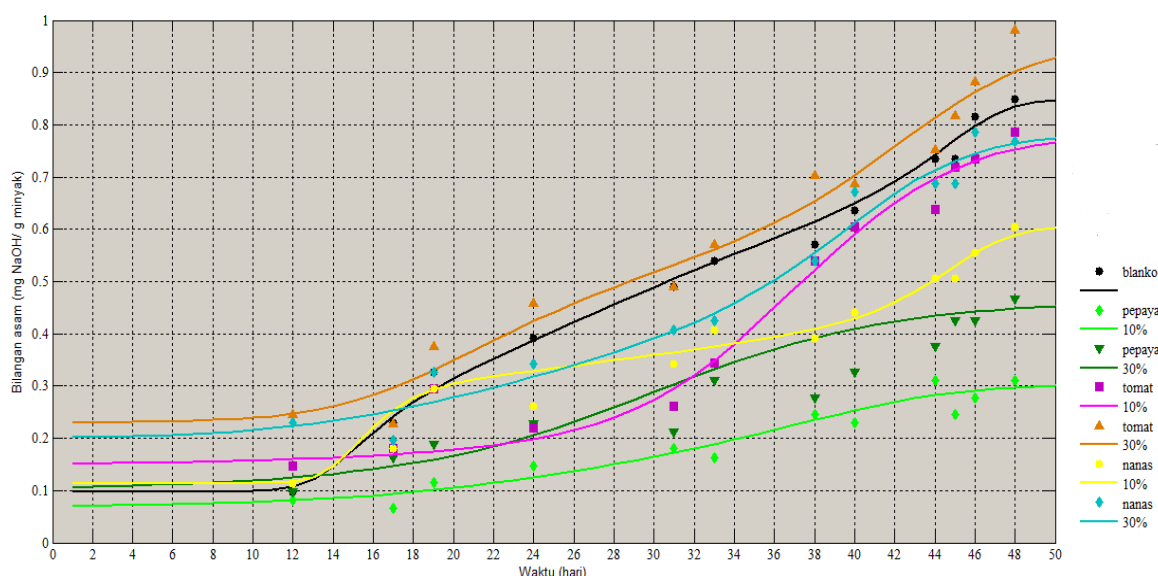
HASIL DAN PEMBAHASAN

Bilangan Asam

Salah satu indikator kualitas minyak adalah jumlah kandungan asam lemak bebas yang dihasilkan dari hidrolisis trigliserida. Indikator ini dapat ditunjukkan dengan nilai bilangan asam dan indikator ini digunakan sebagai salah satu faktor dalam menentukan umur simpan minyak kelapa. Nilai bilangan asam yang didekati dengan model regresi persamaan serta *artificial neural network* (ANN) pada Matlab terhadap waktu penyimpanan minyak ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Kurva kenaikan bilangan asam minyak kelapa terhadap waktu penyimpanan berdasarkan metoda regresi



Gambar 2. Kurva kenaikan bilangan asam minyak kelapa terhadap waktu penyimpanan metoda ANN

Berdasarkan Gambar 1 dan 2, bilangan asam semua variasi minyak kelapa makin meningkat seiring lama waktu penyimpanan minyak. Laju kenaikan dan nilai bilangan asam untuk semua penambahan antioksidan, kecuali ekstrak tomat 30 %-v/v, lebih rendah daripada minyak kelapa blanko. Keberadaan asam lemak bebas tersebut mengindikasikan adanya aktivitas enzim lipase dalam hidrolisis trigliserida dalam minyak. Variasi minyak kelapa dengan ekstrak bahan alam memungkinkan pembentukan asam lemak bebas menjadi lebih lambat.

Adanya senyawa antioksidan yang lebih aktif mendonorkan atom hidrogen menyebabkan asam lemak dengan ikatan rangkap yang tidak stabil cenderung akan bereaksi dengan asam lemak bebas yang terbentuk dari hidrolisis. Akibatnya, jumlah asam

lemak bebas dalam minyak tidak akan bertambah secepat pada minyak blanko.

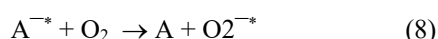
Selain itu, adanya dekomposisi antioksidan, seperti β -karoten dan lycopene juga dapat mempercepat laju penguraian asam lemak bebas. Oleh karena itu, nilai dan laju kenaikan bilangan asam pada minyak kelapa dengan ekstrak bahan alami yang mengandung antioksidan memberikan kualitas yang lebih baik daripada blanko. Kondisi penyimpanan minyak berupa botol kaca terang dan gelap juga mengalami pertambahan bilangan asam yang relatif sama (perbedaan peningkatan < 5%). Hal ini menunjukkan bahwa faktor cahaya tidak berpengaruh banyak pada reaksi hidrolisis trigliserida.

Asam askorbat (ada dalam vitamin C) cukup efektif bereaksi dengan anion radikal, radikal hidroksil,

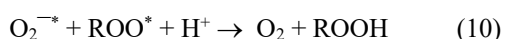
hidrogen peroksida, senyawa nitrogen reaktif dan oksigen singlet (oksigen berenergi tinggi, tidak stabil dan reaktif). Asam askorbat dapat menghambat oksidasi sebagai *reactive oxygen species scavenger* pada konsentrasi lebih dari 1000 mg/kg. Namun, asam askorbat dapat juga mempercepat oksidasi (misalnya, pada jaringan otot) pada konsentrasi kurang dari 100mg/kg (Ahn dkk., 2007). Menurut Bendich dkk. (1986), mekanisme antioksidan dari asam askorbat diawali dengan reaksi anion askorbat (AH⁻) yang terbentuk karena sifat asam askorbat dengan radikal peroksil dari minyak (ROO^{*}).



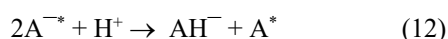
Anion radikal askorbil (A^{•-}) kemudian akan bereaksi dengan oksigen dan membentuk anion superoksida (O₂⁻). Selain itu, anion radikal askorbil juga akan bereaksi dengan radikal peroksil membentuk asam lemak bebas dan asam dehidroaskorbat.



Selanjutnya, anion superoksida yang dihasilkan akan bereaksi juga dengan radikal askorbil serta anion askorbat dalam reaksi berbeda.



Selain bereaksi dengan radikal peroksil dan O₂, anion radikal askorbil dapat menjadi radikal askorbil yang relatif tidak reaktif sehingga tidak bekerja dalam upaya menghentikan propagasi radikal bebas dalam minyak.

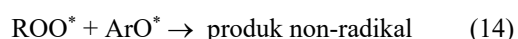


Anion superoksida atau radikal askorbil (A^{•-}) dapat bereaksi dengan radikal peroksil pada konsentrasi asam askorbat yang rendah. Pada konsentrasi yang lebih tinggi, asam askorbat akan menurun efisiensinya (Bendich dkk., 1986). Selain itu, asam askorbat dapat bertindak sebagai pro-oksidan jika terdapat ion logam, seperti Fe dan Cu (Samumi dkk., 1983). Keberadaan asam askorbat bersamaan dengan tokoferol dapat meningkatkan efektifitas antioksidan, jika vitamin C dan E berada dalam larutan yang homogen (Niki dkk., 1984).

Antioksidan lainnya adalah tokoferol (ada dalam vitamin E) dengan mekanisme donor elektron dan akseptor pemutusan rantai (Thoo dkk., 2013). Menurut Burton dan Ingold (1981), mekanisme tokoferol sebagai antioksidan diawali dengan transfer proton (hidrogen) dari gugus OH pada tokoferol kepada radikal peroksil (ROO^{*}). Reaksi tersebut menghasilkan radikal tokoferoksil (ArOH^{*}) yang lebih stabil sehingga memutus reaksi rantai radikal.

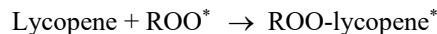


Namun, radikal tokoferoksil juga dapat bereaksi dengan radikal peroksil lainnya membentuk produk molekular yang tidak radikal.

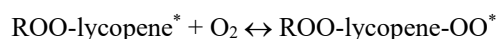


Selain asam askorbat dan tokoferol, senyawa karotenoid (β-karoten dan lycopene) merupakan antioksidan yang bertindak sebagai *singlet oxygen (O₂) quencher* (Ramel dkk., 2012) dan *free radical scavenger* (Böhm dkk., 2012). β-karoten merupakan salah satu antioksidan yang mampu meredam oksigen singlet dan menghambat oksidasi lemak (Samaniego dkk., 2010).

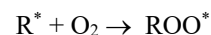
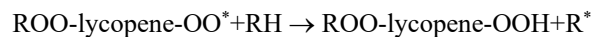
Sementara itu, lycopene merupakan senyawa yang sangat tidak jenuh dengan 40 karbon asiklik membentuk 2 ikatan rangkap tidak terkonjugasi dan 11 ikatan rangkap yang terkonjugasi (Perreti dkk., 2013). Aktivitas antioksidan dari lycopene berasal dari kemampuannya memerangkap gugus peroksil radikal (Chan dan Hung, 2014). Lycopene memiliki kemampuan sebagai *singlet oxygen (1O₂) quencher* yang paling efisien daripada senyawa karotenoid lain (Cantrell dkk., 2003). Laju lycopene sebagai *quencher* dua kali lebih besar daripada β-karoten dan sepuluh kali lebih besar daripada α-tokoferol (Cantrell dkk., 2003). Mekanisme reaksi lycopene dengan senyawa reaktif, di antaranya melalui *adduct formation*, transfer elektron ke senyawa radikal, dan *allylic hydrogen abstraction* (pemutusan hidrogen alilik). Pada *adduct formation*, ikatan rangkap terkonjugasi pada lycopene akan bereaksi dengan radikal peroksil minyak membentuk adisi radikal lycopene-peroksil, ROO-lycopene^{*} (El-Agamey dkk., 2004; Burton dan Ingold, 1981), seperti pada persamaan berikut.



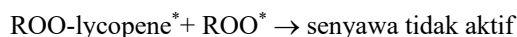
Dalam konsentrasi oksigen yang tinggi, senyawa adisi tersebut dapat bereaksi dengan O₂ dan membentuk radikal baru.



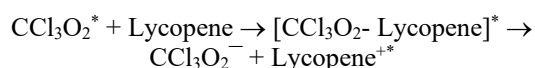
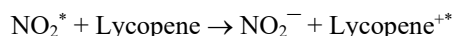
Reaksi ini bersifat bolak-balik dan berpotensi menjadi pro-oksidan dari lycopene. Menurut Burton dan Ingold (1981), efek pro-oksidan/inisiator peroksidasi terjadi karena senyawa radikal baru berupa ROO-lycopene-OO^{*} bereaksi dengan senyawa minyak (RH), membentuk radikal peroksil (ROO^{*}) jika bereaksi dengan O₂.



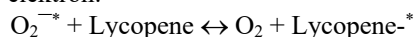
Meskipun demikian, efek pro-oksidan dapat berhenti jika bereaksi dengan radikal peroksil lain (ROO^{*}) dan membentuk senyawa tidak aktif.



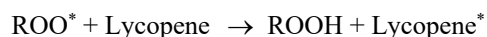
Pada mekanisme transfer elektron, lycopene dapat bereaksi dengan radikal nitrogen dioksida atau triklorometilperoksil. Reaksi ini akan membentuk radikal kation lycopene.



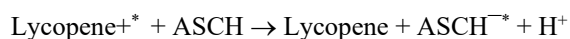
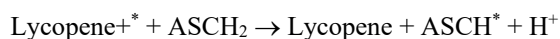
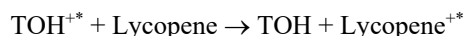
Selain itu, lycopene juga dapat bereaksi dengan radikal superoksida menjadi radikal anion superoksida melalui transfer elektron.



Pada *allylic hydrogen abstraction*, lycopene akan mendonorkan hidrogen untuk mengurangi jumlah radikal.

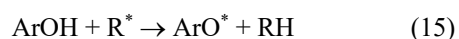


Berdasarkan ketiga mekanisme reaksi tersebut, lycopene memiliki potensi untuk menjadi antioksidan. Akan tetapi, lycopene juga dapat berpotensi sebagai pro-oksidan pada konsentrasi atau tekanan parsial oksigen yang tinggi (El Agamey dkk., 2004). Pada temperatur ambien, penambahan lycopene sebesar 30 µg/g dapat bertindak sebagai pro-oksidan dalam sistem trigliserida (Jomova dkk., 2012). Berkaitan dengan interaksi lycopene dengan antioksidan lain, lycopene dapat meregenerasi radikal vitamin E, kemudian kation lycopene radikal akan diregenerasi oleh vitamin C (Truscott, 1996), seperti persamaan berikut.

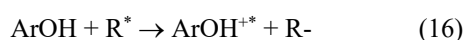


Lycopene dinyatakan dapat bereaksi dengan radikal vitamin E secara efektif dalam kompartemen lipofilik (Young dan Lowe, 2001). Sementara itu, reaksi antara lycopene dan vitamin C dinyatakan tidak berjalan dengan efektif (Yeum dkk., 2004). Selain itu, lycopene juga dapat menjadi oksidator paling kuat untuk mereduksi kation radikal dari karotenoid lain, kecuali β-karoten (Edge dkk., 1998).

Antioksidan lainnya adalah senyawa polifenol. Asam fenolat menunjukkan potensi antioksidan yang tinggi (Sova, 2012). Namun, antosianin yang juga termasuk polifenol cenderung bersifat tidak stabil dan mudah terdegradasi akibat temperatur, pH, cahaya, oksigen, pelarut, ion logam, asam askorbat, sulfat dan enzim (Castaneda dkk., 2009; Cavalcanti dkk., 2011; Reque dkk., 2014). Akibatnya, keberadaan senyawa antosianin bersama antioksidan lain, seperti asam askorbat dapat mengurangi aktivitas antioksidan. Menurut Leopoldini dkk. (2011), mekanisme antioksidan dari polifenol dapat sebagai free radical scavenger. Pada mekanisme ini, molekul polifenol (ArOH) bereaksi dengan radikal bebas (R[•]) melalui transfer atom hidrogen.



Reaksi tersebut juga dapat berlangsung melalui transfer elektron tunggal.



Produk dari kedua kemungkinan reaksi tersebut meliputi RH yang tidak berbahaya, ArO[•] (radikal fenol), ArOH^{•+} (radikal kation), dan R⁻ yang bersifat stabil. Selain antioksidan, polifenol dapat bertindak sebagai prooksidan pada kondisi tertentu, seperti

keberadaan ion logam (Decker, 1997; Raza dan John, 2005).

Sayuran dan buah-buahan merupakan sumber antioksidan alami. Wortel memiliki kandungan β-karoten yang sangat tinggi yaitu pada kisaran 8.000 µg/100g, buah nanas memiliki kandungan vitamin C (asam askorbat) sebesar 24mg/100g. Tomat memiliki kandungan vitamin C serta karoten yang berfungsi sebagai pembentuk provitamin A dan Lycopen. Sayuran dan buah-buahan jika dicampurkan dalam jumlah yang sesuai dalam pembuatan minyak kelapa dapat berfungsi sebagai antioksidan yang dapat memperpanjang umur simpan minyak kelapa.

Bilangan Peroksida

Proses perpindahan massa yang terjadi di fasa Pada minyak kelapa, otooksidasi diawali dengan pemutusan (eliminasi) atom hidrogen dari molekul asam lemak yang paling lemah, yaitu asam linoleat dan linolenat yang terkandung dalam minyak kelapa sebesar 10,49%. Kelemahan ikatan asam lemak dapat dilihat dari nilai energi ikatan atau titik leleh asam lemak tersebut. Energi ikatan kedua asam lemak tersebut masing-masing hanya sebesar 69 kkal/mol dan 40 kkal/mol (Matthaus, 2010). Selanjutnya, asam lemak yang akan tereliminasi adalah asam oleat dengan energi ikatan 80 kkal/mol asam lemak tak jenuh lainnya (seperti asam palmitoleat dan asam stearat). Total kandungan asam lemak tak jenuh dalam minyak kelapa sekitar 22,5% menyebabkan minyak kelapa rentan mengalami ketengikan karena oksidasi. Penurunan kualitas minyak kelapa akibat oksidasi dapat ditentukan melalui penentuan bilangan peroksida.

Nilai bilangan peroksida yang diperoleh pada eksperimen kemudian didekati dengan model regresi persamaan polinomial pangkat tiga untuk menentukan umur simpan masing-masing variasi minyak. Kurva perubahan nilai bilangan peroksida terhadap waktu penyimpanan minyak ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.

Umur Simpan Minyak Kelapa

Berdasarkan pembuatan model perubahan bilangan asam dan peroksida melalui regresi dan artificial neural network (ANN) dapat diperkirakan waktu ketika kedua parameter uji masing-masing minyak kelapa telah melewati batas maksimum yang diizinkan. Batas maksimum tersebut didasarkan pada SNI 3741:2013. Jika salah satu parameter telah melebihi baku mutu, minyak kelapa tersebut dinyatakan telah mengalami kerusakan, termasuk ketengikan. Lama waktu minyak dapat dikonsumsi sebelum mengalami kerusakan dihitung sebagai umur simpan. Umur simpan minyak kelapa pada eksperimen ini dapat dilihat pada Tabel 2.

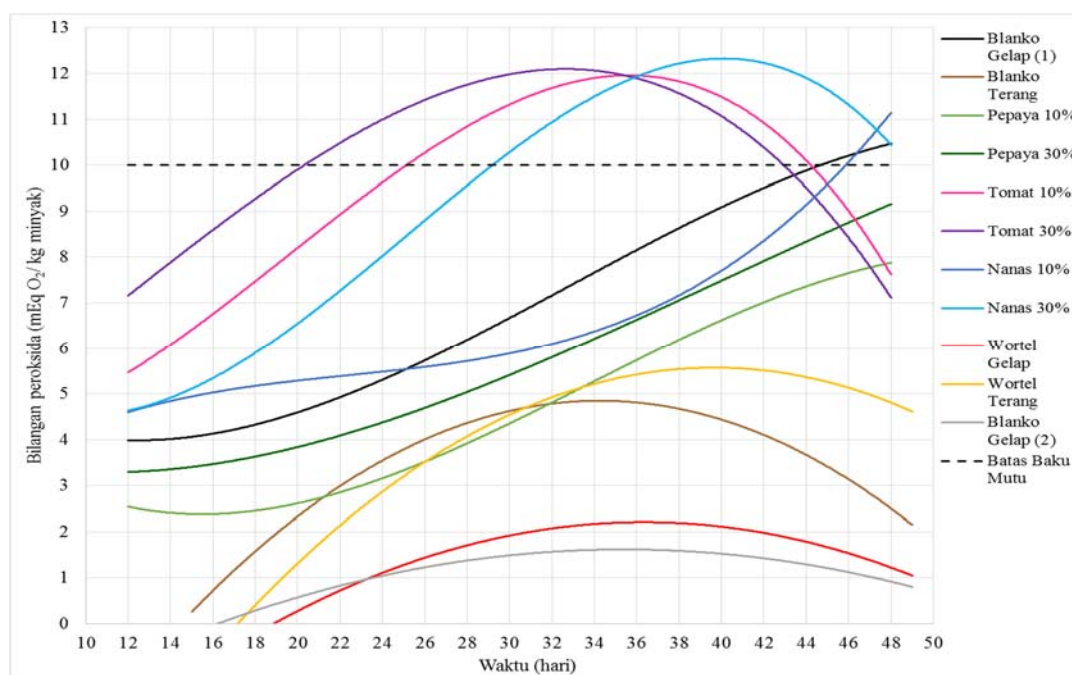
Tabel 2 menunjukkan bahwa minyak kelapa dengan ekstrak pepaya muda pada konsentrasi 10 %-v/v memiliki umur simpan yang paling panjang. Hal tersebut disebabkan antioksidan dari ekstrak cair pepaya muda 10 %-v/v memiliki aktivitas antioksidan

yang paling baik. Kandungan senyawa polifenol yang tinggi dengan jumlah senyawa lain, seperti asam askorbat yang relatif sedikit, serta β -karoten dan lycopene yang tidak berlebih (tidak ada) menyebabkan aktivitas antioksidan yang tinggi pada ekstrak pepaya muda 10 %-v/v.

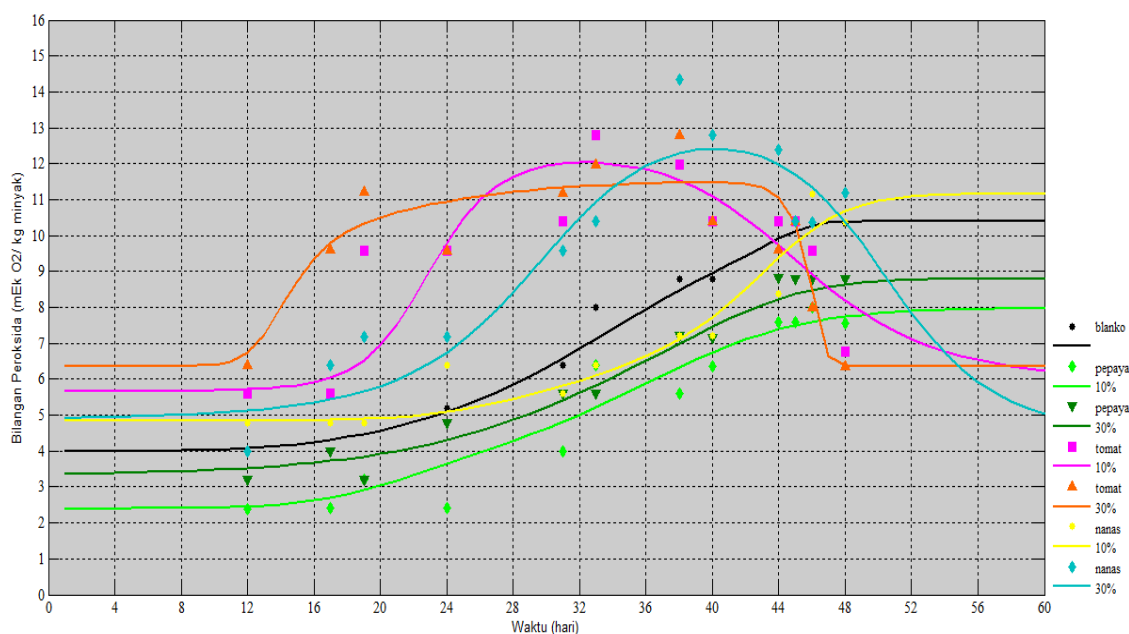
KESIMPULAN

Berdasarkan hasil eksperimen dan pembahasan, dapat disimpulkan bahwa umur simpan minyak kelapa meliputi 37-41 hari untuk blanko (dalam botol kaca

gelap dan terang), 41-45 hari untuk penambahan ekstrak cair nanas 10%-v/v, 30-32 hari untuk penambahan ekstrak nanas 30%-v/v, 63-64 hari untuk penambahan ekstrak pepaya muda 10%-v/v, 55-62 hari untuk penambahan ekstrak pepaya muda 30%-v/v, 24-27 hari untuk penambahan ekstrak tomat 10%-v/v, 17-21 hari untuk penambahan ekstrak cair tomat 30%-v/v, 57-60 hari untuk penambahan potongan wortel dalam botol kaca gelap, dan 49-51 hari untuk penambahan potongan wortel dalam botol kaca terang.



Gambar 3. Kurva bilangan peroksida minyak kelapa terhadap waktu penyimpanan berdasarkan metoda regresi



Gambar 4. Kurva bilangan peroksida minyak kelapa terhadap waktu penyimpanan berdasarkan metoda ANN

Tabel 2. Umur simpan minyak kelapa pada berbagai variasi

Variasi minyak kelapa	Metoda regresi			Metoda ANN		
	Waktu saat melewati syarat mutu (hari)		Umur simpan (hari)	Waktu saat melewati syarat mutu (hari)		Umur simpan (hari)
	Bilangan asam	Bilangan peroksida		Bilangan asam	Bilangan peroksida	
Tanpa antioksidan (blanko) dalam botol kaca gelap	38	44	38	37	44	37
Tanpa antioksidan (blanko) dalam botol kaca terang	41	-	41	-	-	-
Ekstrak nanas 10%-v/v*	47	41	41	49	45	45
Ekstrak nanas 30%-v/v*	40	32	32	39	30	30
Ekstrak pepaya muda 10%-v/v*	64	79	64	64	74	63
Ekstrak pepaya muda 30%-v/v*	55	76	55	62	66	62
Ekstrak tomat 10%-v/v*	42	27	27	40	24	24
Ekstrak tomat 30%-v/v*	35	21	21	35	17	17
Ekstrak wortel dalam botol kaca gelap	57	-	57	60	-	60
Ekstrak wortel dalam botol kaca terang	51	-	51	49	-	49

Keterangan : * = hanya dalam botol kaca gelap

Penambahan ekstrak bahan alami yang sesuai dapat memperlambat laju pembentukan asam lemak bebas dan laju oksidasi pada minyak. Penyimpanan minyak kelapa yang terpapar cahaya lebih sedikit, seperti dalam botol kaca gelap dapat menghambat laju oksidasi pada minyak. Kenaikan jumlah senyawa fenolik yang ditambahkan dapat meningkatkan aktivitas antioksidan sehingga umur simpan minyak kelapa menjadi lebih lama. Penambahan ekstrak bahan alami yang mengandung β -karoten dan lycopene yang berlebih dapat menimbulkan efek prooksidan terhadap minyak kelapa.

DAFTAR PUSTAKA

Ahn, J., Grun, I.U., and Mustapha, A., (2007), Effects of Plant Extracts on Microbial Growth, Color Change, and Lipid Oxidation in Cooked Beef, *Food Microbiology*, 24, pp. 7-14.

Asimi, O.A., Sahu, N.P., and Pal, A.K., (2013), Antioxidant Capacity of Crude Water and Ethylacetate Extracts of Some Indian Species and Their Antimicrobial Activity Against *Vibrio Vulnificus* and *Micrococcus Luteus*, *Journal of Medicinal Plants Research*, 7, pp. 1907-1915.

Babalola, T.O.O. and Apata, D.F., (2011), Chemical and Quality Evaluation of Some Alternative Lipid Sources for Aqua Feed Production, *Agriculture and Biological Journal of North America*, 2, pp. 935-943.

Bendich, A., Machlin, L.J., Scandurra, O., Burton, G.W., and Wayner, D.D.M., (1986), The Antioxidant Role of Vitamin C, *Advances in Free Radical Biology and Medicine*, 2, pp. 419-444.

Bolland, J.L., (1949), Kinetics of Olefin Oxidation, *Quarterly Review*, 3, pp. 1-21.

Burton, G.W. and Ingold, K.U., (1981), β -carotene: An Unusual Type of Lipid Antioxidant, *Science*, 224, pp. 569-573.

Cantrell, A., McGarvey, D.J., Truscott, T.G., Rancan, F., and Bohm, F., (2003), Singlet Oxygen Quenching by Dietary Carotenoids in A Model Membrane Environment, *Archives of Biochemistry and Biophysic*, 412, pp. 47-54.

Castaneda, O.A., de Lourdes Pacheco-Hernandez, M., Paez-Hernandez, M.E., Rodriguez, J.A., and Galan-Vidal, C.A., (2009), Chemical Studies of Anthocyanins: A Review, *Food Chemistry*, 113, pp. 859-871.

Chan, C. and Hung, C., (2014), Lycopene and Retinal Pigment Epithelial Cells: Molecular Aspects, *Handbook of Nutrition, Diet and Eye*, China.

Decker, E., (1997), Phenolics: Prooxidants or Antioxidants?, *Nutrition Review*, 55, pp. 396-398.

Edge, R., Land, E.J., Mc Garvey, D., Mulroy, L., and Truscott, T.G., (1998), Relative One-Electron Reduction Potentials of Carotenoid Radical Cations and the Interaction of Carotenoids with Vitamin E Radical Cation, *Journal of the American Chemical Society*, 120, pp. 4087-4090.

El-Agamey, A., Lowe, G.M., McGarvey, D.J., Mortensen, A., Philip, D.M., Truscott, T.G., and Young, A.J., (2004), Carotenoid Radical Chemistry and Antioxidant/Pro-Oxidant Properties, *Archives of Biochemistry and Biophysic*, 430, pp. 37-48.

Gunstone, F.D., Harwood, J.L., and Padley, F.B., (1986), *The Lipid Handbook*, Chapman and Hall, London.

- Gunstone, F., ed., (2011), *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. John Wiley & Sons.
- Hsieh, R.J. and Kinsella, J.E., (1989), Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids: Mechanisms, Products, and Inhibition with Emphasis on Fish, *Advances in Food and Nutrition Research*, 33, pp. 233-341.
- Jomova, K., Lawson, M., and Gala, L., (2012), Prooxidant Effect of Lycopene on Triglyceride Oxidation, *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, 1, pp. 942-948.
- Moigradean, D., Poiana, M.-A., and Gogoasa, I., (2012), Quality Characteristics and Oxidative Stability of Coconut Oil during Storage, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 18(4), pp. 272-276.
- Ramel, F., Birtic, S., Ginies C., Soubigou-Taconnat, L., Triantaphylides, C., and Havaux, M., (2012), Carotenoid Oxidation Products are Stress Signals that Mediate Gene Responses to Singlet Oxygen in Plants, *Proceedings of National Academy of Sciences*, 109, pp. 5535-5540.
- Reindl, B. and Stan, H.J., (1982), Determination of Volatile Aldehydes in Meat as 2,3-Dinitrophenylhydrazones Using Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30, pp. 849-854.
- Reque, P.M., Steffens, R.S., Jablonski, A., Flores, S.H., Rios, A.D.O., and de Jong, E.V., (2014), Cold Storage of Blueberry (*Vaccinium Spp.*) Fruits and Juice: Anthocyanin Stability and Antioxidant Activity, *Journal of Food Composition and Analysis*, 33, pp. 111-116.
- Rohman, A., Che Man, Y.B., Ismail, A., and Hashim, P., (2011), Monitoring the Oxidative Stability of Virgin Coconut Oil during Oven Test Using Chemical Indexes and FTIR Spectroscopy, *International Food Research Journal*, 18(1), pp. 303-310.
- Rossel, J.B., King, B., and Downes, M.J., (1985), Composition of Oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62, 221-230.
- Samumi, A., Aronovitch, J., Godliner, D., Chevion, M., and Czapski, G., (1983), On the Cytotoxicity of Vitamin C and Metal Ions, *The Federation of European Biochemical Societies Journal*, 137, pp. 119-124.
- Sun-Waterhouse, D., Thakorlal, J., and Zhou, J., (2011), Effects of Added Phenolics on the Storage Stability of Avocado and Coconut Oils, *International Journal of Food Science & Technology*, 46(8), pp. 1575-1585.
- Thoo, Y.Y., Abas, F., Lai, O.M., Ho, C.W., Yin, J., Hedegaard, R.V., Skibsted, L.H., and Tan, C.P., (2013), Antioxidant Synergism between Ethanolic Centella Asiatica Extracts and α -tocopherol in Model Systems, *Food Chemistry*, 138, pp. 1215-1219.
- Truscott, T.G., (1996), β -carotene and Disease: A Suggested Pro-Oxidant and Anti-oxidant Mechanism and Speculations Concerning Its Role in Cigarette Smoking, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 35, pp. 233-235.
- Yeum, K.J., Russel, R.M., Krinsky, N.I., and Aldini, G., (2004), Biomarkers of Antioxidant Capacity in the Hydrophilic and Lipophilic Compartments of Human Plasma, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 430, pp. 97-103.
- Young, A.J. and Lowe, G.M., (2001), Antioxidant and Prooxidant Properties of Carotenoids, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 385, pp. 20-27.