

Kinerja (Bht) Sebagai Antioksidan Minyak Sawit Pada Perlindungan Terhadap Oksidasi Oksigen Singlet

Herawati and Syafsir Akhlus*

Laboratorium Kimia Fisika
Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
Kampus ITS Keputih, Surabaya 60111

ABSTRAK

Efek dari penambahan Butylated hydroxytoluene (BHT) kedalam RBD minyak kelapa sawit pada oksidasi oksigen singlet telah lama dipelajari. Oksigen singlet dihasilkan dari reaksi fotokimia dengan menggunakan flat bed reactor dimana rose Bengal digunakan sebagai fotosensitizer sedangkan lampu merkuri sebagai sumber cahaya. Penambahan 200 ppm BHT dan dapat menahan kadar peroxide pada RBD minyak kelapa sawit dibawah 2 meq/kg selama 210 menit, sedangkan tanpa menggunakan BHT diperoleh 2 meq/kg pada kadar peroxide hanya dalam waktu 30 menit.

Kata kunci : BHT, RBD, minyak kelapa sawit, oksigen singlet

ABSTRACT

The effect of Butylated hydroxytoluene (BHT) addition into RBD palm oil toward singlet oxygen oxidation has been studied. The singlet oxygen was produced by photochemistry reaction using flat bed reactor with rose bengal as a photosensitizer and a mercury lamp as a light source. Addition of 200 ppm BHT can retain the peroxide value of RBD palm oil below 2 meq/kg for 210 minutes, while those without BHT reached 2 meq/kg in the peroxide value after 30 minutes.

Keywords: BHT, RBD palm oil, singlet oxygen

PENDAHULUAN

Minyak sawit merupakan bahan yang tidak hanya digunakan dalam produk makanan seperti dalam pembuatan margarin, *shortening*, biskuit, es krim dan minyak goreng, akan tetapi juga dimanfaatkan untuk produk-produk non-makanan seperti dalam pembuatan sabun, detergen, kosmetika, dan lain-lain. Untuk dapat memanfaatkan minyak sawit, perlu dilakukan beberapa tahap proses pengolahan minyak sawit mentah (Crude Palm Oil/CPO) yaitu : refining, bleaching dan deodorizing (RBD) sehingga dihasilkan minyak sawit RBD. Akan tetapi proses RBD ini menimbulkan kerugian pada minyak sawit yang dihasilkan. Proses ini dapat merusak senyawa antioksidan yang secara alami terdapat pada minyak sawit. Akibat kerusakan ini minyak sawit RBD rentan terhadap reaksi oksidasi (Hui, 1996).

Reaksi oksidasi terjadi akibat serangan oksigen terhadap asam lemak tak jenuh yang terkandung dalam minyak sawit. Reaksi antara oksigen dengan lemak akan membentuk senyawa peroksida yang selanjutnya akan membentuk asam lemak bebas, aldehida dan keton yang menimbulkan bau yang tidak enak pada minyak (ketengikan) (Ketaren, 1986). Karena senyawa peroksida menjadi sumber adanya ketengikan itu, maka tingkat oksidasi terhadap asam lemak dapat diamati melalui perubahan bilangan peroksida (peroxide value/PV).

Sumber oksigen dalam reaksi oksidasi adalah oksigen di atmosfer. Keadaan dasar oksigen di atmosfer berbentuk triplet (3O_2). Namun oksigen triplet dapat tereksitasi membentuk oksigen singlet (1O_2), dan dalam keadaan gas, oksigen singlet ini cukup stabil. Menurut Grossweiner (2000), oksigen singlet dalam keadaan gas mempunyai waktu hidup 45 menit. Baik Oksigen singlet maupun triplet bisa menyebabkan reaksi oksidasi terhadap ikatan tak jenuh pada asam lemak. Oksigen singlet lebih reaktif daripada oksigen triplet karena berada

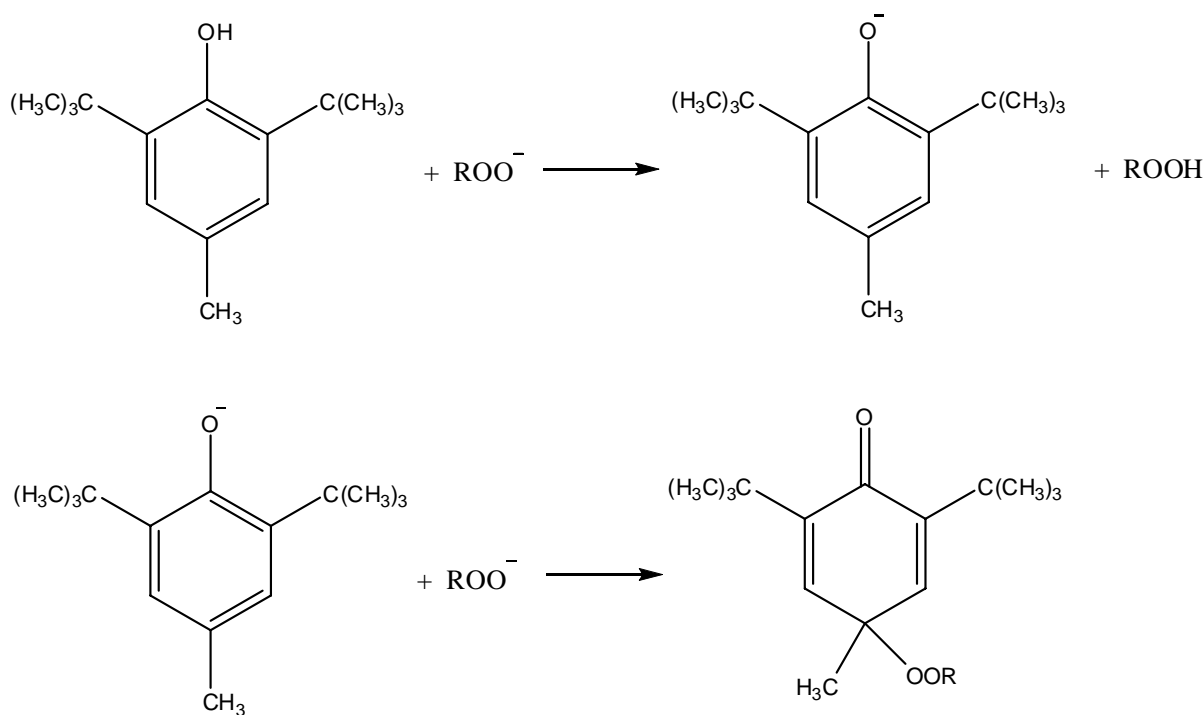
* Corresponding author Phone : 031-5943353; Fax : 031-5928314; e-mail: -

dalam keadaan tereksitasi. Oksigen singlet bisa mempercepat reaksi oksidasi dalam makanan walaupun pada suhu yang rendah (Min & Boff, 2002).

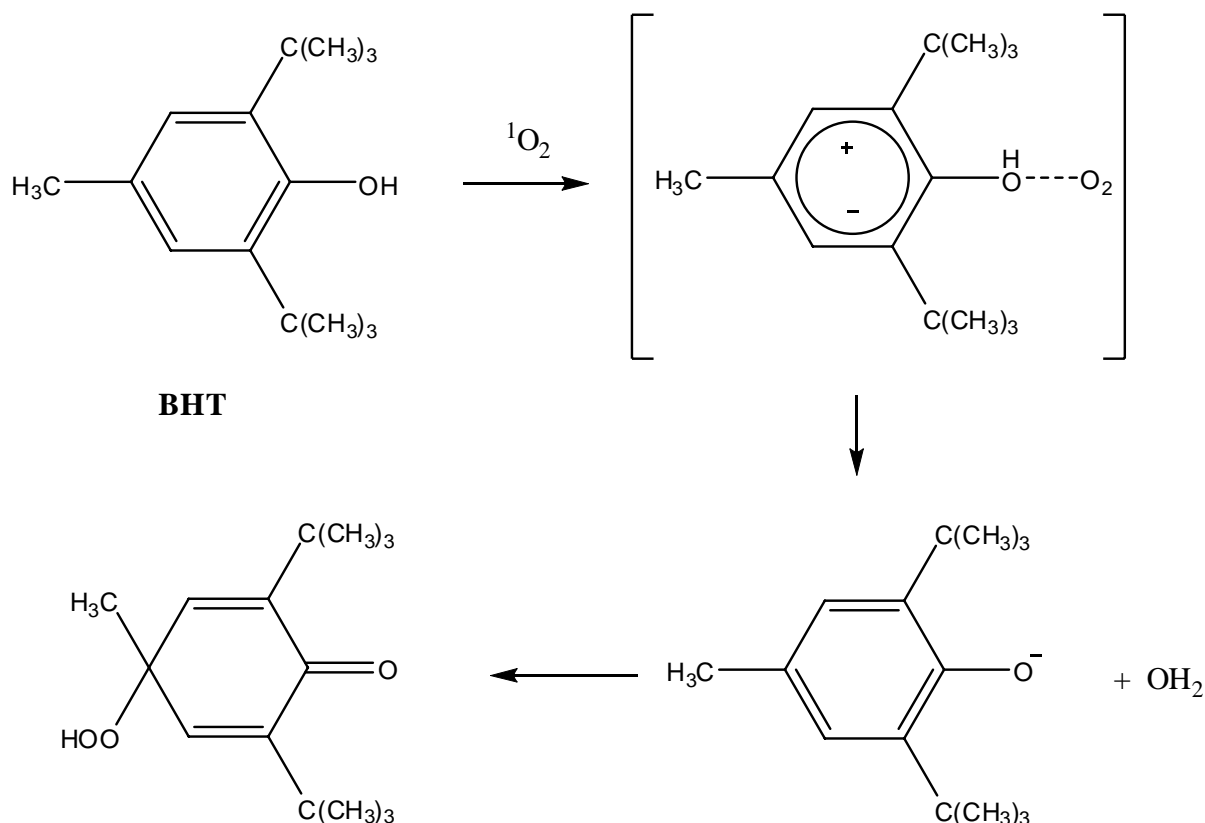
Oksigen singlet bisa terbentuk oleh reaksi fotokimia terhadap oksigen triplet dengan adanya *fotosensitizer*. Di alam banyak terdapat senyawa yang berfungsi sebagai *fotosensitizer* seperti klorofil, porpirin, riboflavin, dan mioglobin yang bisa menyerap energi dari cahaya dan memindahkannya kepada oksigen triplet untuk membentuk oksigen singlet (Liedias & Hansberg, 2000). Untuk meningkatkan ketahanan minyak sawit RBD terhadap oksidasi, diperlukan tambahan antioksidan dari luar sebagai pengganti antioksidan alami yang hilang akibat proses. Salah satu antioksidan sintetis yang sering

digunakan adalah butil hidroksi toluena (BHT). Senyawa ini tidak beracun (Ketaren, 1986) tapi menunjukkan aktifitas sebagai antioksidan dengan cara men-deaktifasi senyawa radikal seperti ditampilkan pada Gambar 1. BHT juga bisa berfungsi sebagai quencher (pemadam) bagi oksigen singlet (Fukuzawa, 1998), seperti terlihat pada Gambar 2.

Selain memiliki aktifitas yang baik terhadap radikal, BHT juga mempunyai kelarutan yang baik dalam minyak/lemak (Merck Index, 1983), serta cukup tahan terhadap proses pemanasan (Berry, 2003). Karena itu BHT memiliki potensi yang sangat besar sebagai salah satu alternatif antioksidan yang digunakan untuk memperluas penggunaan minyak sawit RBD.



Gambar 1: Mekanisme BHT dalam melindungi minyak/lemak



Gambar 2: Reaksi BHT dengan oksigen singlet

METODOLOGI

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

1. Peralatan dan Bahan

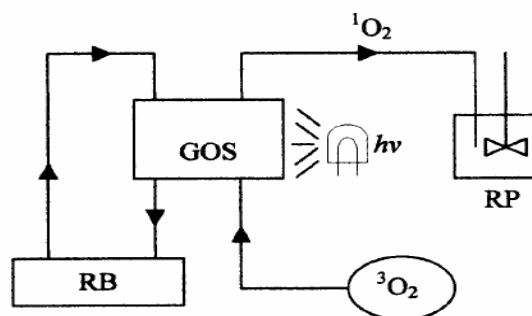
Peralatan yang dipergunakan di dalam penelitian adalah: reaktor fotokimia sistem kontak tak langsung jenis Flat Bed, digunakan untuk proses pembentukan oksigen singlet, reaktor pengoksidasi serta peralatan standar untuk titrasi.

Bahan-bahan utama yang digunakan adalah minyak kelapa sawit jenis Refined (Bleached and Deodorized Palm Oil (RBDPO) sebagai sampel, Rose bengal (PA Sigma-Aldrich) sebagai fotosensitizer, gas oksigen (99,98%:Samator) sebagai sumber oksigen triplet dan BHT (PA Merck) sebagai antioksidan serta gas karbon dioksida (99,94%:Samator). Selain bahan utama, digunakan bahan-bahan untuk analisa seperti kalium iodida, natrium tiosulfat, kalium hidroksida, kalium dikromat, etanol 95%, asam sulfat pekat, asam asetat glasial, kloroform, natrium hidroksida serta indikator phenolptalein dan amilum yang keseluruhannya berstandar pro analisa (Merck). Sebagai sumber foton digunakan lampu merkuri 100 Watt (Philips).

3. Prosedur Penelitian

3.1. Pembuatan Larutan Fotosensitizer

Sebanyak 4,00 g Rose bengal dilarutkan dalam aquades hingga larut dan dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL. Selanjutnya ditambah aquades sampai tanda batas, sehingga diperoleh larutan rose bengal dengan konsentrasi 8.103 ppm yang dianggap sebagai larutan induk. Untuk mendapatkan larutan rose bengal 400 ppm, diambil 50 mL larutan induk, diencerkan dalam 1 L aquades. Karena dibutuhkan 5 L larutan rose bengal 400 ppm, maka langkah pengenceran diulangi sebanyak lima kali.



Gambar 3. Diagram alir proses oksidasi minyak sawit RBD menggunakan reaktor flat bed.

Keterangan :

GOS = Generator Oksigen Singlet

RB = Rose Bengal

RP = Reaktor

3.2. Reaksi Sampel dengan Oksigen Singlet

Generator oksigen singlet (GOS) yang akan digunakan diradiasi dengan sinar lampu merkuri dengan jarak 20 cm (Gambar 3). GOS mula-mula diisi *fotosensitizer* sampai volumenya mencapai 3/4 dari GOS dan diatur kecepatannya pada 400 mL/menit. Kemudian ke dalamnya dialirkan gas oksigen dengan kecepatan 5 L/menit. Aliran *fotosensitizer* dan oksigen diatur hingga stabil. Sementara itu, sampel sebanyak 400 g disiapkan dalam reaktor pengoksidasi. Reaksi dimulai sejak aliran oksigen singlet dihubungkan dengan reaktor. Reaksi dihentikan setelah berlangsung selama 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, dan 240 menit.

Derajat ketengikan sampel ditentukan dengan metoda bilangan asam dan bilangan peroksida. Sebagai pembanding, sampel yang mengandung 200 ppm BHT diperlakukan sama dengan cara di atas.

3.3. Reaksi Sampel dengan Oksigen Triplet

GOS diletakkan di dalam ruangan dan ditutup bagian permukaan kacanya agar cahaya tidak masuk ke dalam generator. Prosedur kerjanya sama dengan cara reaksi dengan oksigen singlet.

3.4. Uji Ketengikan

3.4.1. Bilangan Peroksida (Peroxide Value)

Cuplikan sebanyak 1,50 g ditimbang dan dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 500 mL. Sebagai pelarut, 25 mL kloroform ditambahkan sesegera mungkin ke dalam aliran gas CO₂. Selanjutnya gas CO₂ di alirkan dalam larutan dengan kuat selama 1 menit, kemudian laju alir dikurangi sedikit demi sedikit sampai kecepatannya 1 gelembung/detik. Sebanyak 20 mL asam asetat ditambahkan ke dalam larutan. Kemudian ditambahkan larutan kalium iodida sebanyak 2 mL, diaduk dengan kuat selama 30 detik dan selang gas CO₂ diangkat di atas permukaan larutan dan biarkan selama 5 menit ± 3 detik. Aliran gas CO₂ dihentikan disusul dengan penambahan air sebanyak 100 mL dan diaduk secara merata selama 1 menit. Larutan dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,0005 N sampai terbentuk warna kuning cerah. Larutan pati sebanyak 5 mL ditambahkan, dan titrasi dilanjutkan kembali. Akhir titrasi ditandai dengan 1 tetes terakhir tiosulfat yang menyebabkan hilangnya warna biru yang tidak muncul kembali selama sekurang-kurangnya 30 detik. Selanjutnya dicatat volume tiosulfat yang diperlukan untuk mencapai titik akhir titrasi.

Titrasi juga dilakukan terhadap blanko dengan cara yang sama tanpa menggunakan sampel. Bilangan peroksida dinyatakan dengan miligram ekuivalen dari oksigen dalam setiap 1000 g minyak (ASTM D 1832-87, 1994).

3.4.2. Bilangan Asam (Acid Number)

5,00 g cuplikan yang akan diuji dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 500 mL, kemudian ditambahkan 75-100 mL alkohol 95 % yang telah dipanaskan. Pengadukan dengan kuat dan pemanasan lebih lanjut diperlukan agar reaksi berlangsung secara sempurna. Larutan didinginkan dan dititrasi dengan KOH standar 0,02 N dengan menambahkan 0,5 mL phenolptalein 1% (dalam alkohol) sebagai indikator, sampai terlihat warna merah jambu yang tidak hilang selama 30 detik. Dicatat volume KOH yang diperlukan untuk mencapai titik akhir titrasi. Bilangan asam dinyatakan sebagai mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g minyak (ASTM D 1980-87, 1994).

4. Hasil dan Pembahasan.

4.1. Pembentukan Oksigen Singlet

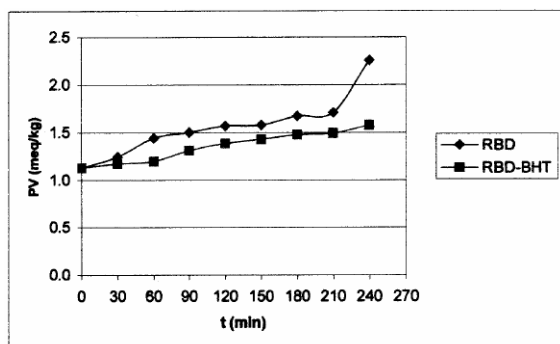
Untuk menghasilkan oksigen singlet (generator oksigen singlet) dalam penelitian ini digunakan reaktor fotokimia tipe *flat bed* (Gambar 3). Cahaya sebagai sumber foton dihasilkan dari lampu merkuri yang panjang gelombangnya berada pada daerah sinar tampak biru-hijau (Encarta Encyclopedia, 2005).

Larutan *fotosensitizer* dialirkan ke dalam sistem secara kontinu dengan kecepatan 400 mL/menit yang merupakan hasil optimasi pembentukan oksigen singlet berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Akhlus (2005). Gas oksigen dialirkan melalui pipa yang melintang di dasar reaktor. Gelembung oksigen keluar melalui celah kecil yang dibuat sebanyak mungkin guna mencapai luas permukaan maksimal untuk meningkatkan kontak oksigen dan sensitizernya. Laju alir oksigen diatur pada 5 L/menit berdasarkan optimasi penelitian sebelumnya (Akhlus, 2005) karena laju alir oksigen dan rose bengal akan menentukan jumlah oksigen singlet yang dihasilkan.

Dari hasil penelitian terlihat adanya perbedaan pola oksidasi yang dihasilkan antara minyak sawit RBD yang dioksidasi oleh oksigen tanpa irradiasi dengan yang diirradiasi. Hal ini menunjukkan adanya oksigen singlet yang dihasilkan. Bilski (2000) juga telah melaporkan bahwa rose bengal mampu menghasilkan oksigen singlet yang dideteksi dengan spektroskopi yang luminesensinya muncul di daerah infra merah pada panjang gelombang 1270 nm.

4.2. Reaksi Oksidasi Minyak Sawit RBD dengan Oksigen Triplet

Reaksi oksidasi dengan oksigen triplet merupakan reaksi yang melibatkan senyawa radikal. BHT merupakan senyawa penangkap radikal yang lebih efektif dibandingkan dengan β -karoten (Maforimbo, 2002). Hal ini bisa dilihat dari Gambar 4. dimana ketika minyak sawit RBD yang sudah mengandung 150 ppm β -karoten dan 200 ppm β -tokoferol dioksidasi tanpa menggunakan BHT, bilangan peroksida nya meningkat melebihi nilai 2 (2,26) dalam waktu 240 menit, sedangkan dengan penambahan BHT dalam waktu yang lama, bilangan peroksida baru mencapai nilai 1,58.



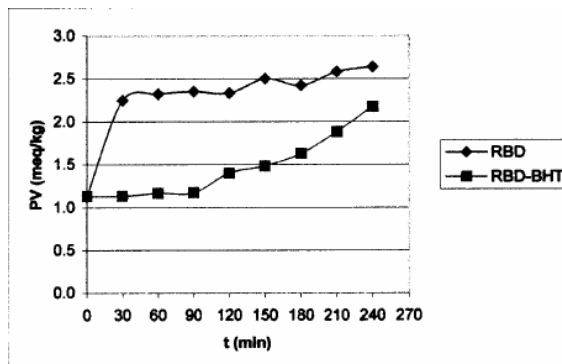
Gambar 4: Perbandingan peningkatan bilangan peroksida minyak sawit RBD dengan RBD-BHT yang dioksidasi oleh oksigen triplet

4.3. Reaksi Oksidasi Minyak Sawit RBD dengan Oksigen Singlet

Lemak/minyak yang terpapar cahaya walaupun dalam waktu yang singkat, akan mengalami reaksi oksidasi yang menyebabkan kerusakan lemak/minyak (Chan, 1987). Gambar 5 menunjukkan bahwa dengan penambahan BHT sebanyak 200 ppm menyebabkan minyak sawit RBD memiliki ketahanan yang lebih lama terhadap oksidasi oksigen singlet dibandingkan dengan tanpa penambahan BHT. Hal ini ditandai dengan peningkatan bilangan peroksida melebihi standar mutu (2 meq/kg) yang bergeser dari 20 menit (sebelum penambahan BHT) menjadi 240 menit.

Seperti yang telah disebutkan, minyak sawit RBD yang digunakan dalam penelitian ini mengandung senyawa α -tokoferol sebesar 200 ppm dan β -karoten sebanyak 150 ppm. Ketika dioksidasi dengan oksigen singlet tanpa penambahan BHT, minyak sawit hanya dilindungi oleh tokoferol dan β -karoten. Walaupun keduanya memiliki kemampuan sebagai penangkap senyawa radikal dan quenching agent, akan tetapi satu molekul tokoferol hanya bisa menangkap dua radikal tanpa mengalami regenerasi, sedangkan β -karoten berdasarkan penelitian yang dilakukan Maforimbo (2002) mempunyai

kemampuan menghentikan reaksi radikal lebih rendah dibandingkan dengan BHT.

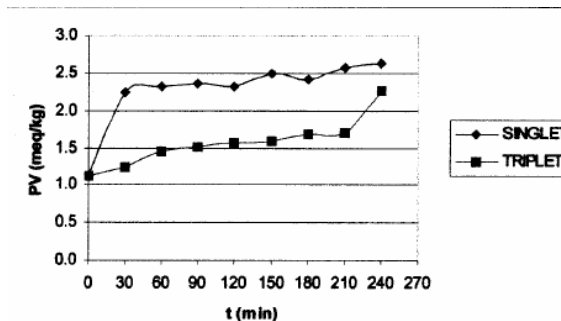


Gambar 5: Perbandingan peningkatan bilangan peroksida minyak sawit RBD dengan RBD-BHT yang dioksidasi oleh oksigen singlet

Dalam menghambat reaksi fotooksidasi, BHT berperan sebagai penangkap senyawa radikal, karena dalam reaksi fotooksidasi juga terbentuk senyawa radikal ketika hidroperoksida terurai menjadi radikal hidroperoksi dan radikal alkoksi (Maforimbo, 2002). Di sini diduga ada kerjasama antara β -karoten, tokoferol, dan BHT dalam menghambat reaksi fotooksidasi dengan melakukan perannya masing-masing, yaitu β -karoten sebagai *quenching agent*, tokoferol dan BHT sebagai penangkap senyawa radikal. Disamping itu kemungkinan BHT juga dapat berfungsi sebagai *quenching agent* seperti yang ditemukan dalam studi yang dilakukan oleh Fukuzawa (1998).

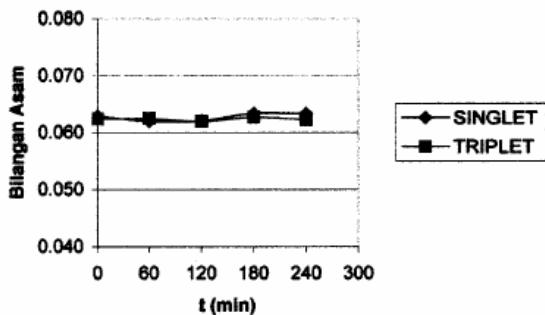
4.4. Perbandingan Pola Oksidasi Oksigen Singlet dengan Triplet

Oksigen singlet bereaksi dengan asam lemak dengan cara yang berbeda dengan oksigen triplet. Oksigen singlet bersifat elektrofil yang cenderung menangkap elektron untuk mengisi kekosongan elektron pada orbital molekulnya. Di lain pihak, oksigen triplet hanya bereaksi dengan senyawa radikal (Min & Boff, 2002).



Gambar 6. Perbandingan peningkatan bilangan peroksida minyak sawit RBD yang dioksidasi oleh oksigen singlet dan triplet

Ketika minyak sawit RBD dioksidasi dengan oksigen singlet, dalam waktu 30 menit bilangan peroksida sudah melebihi nilai dua (2,25), sedangkan untuk waktu yang sama oksidasi dengan oksigen triplet baru mencapai nilai 1,25 seperti terlihat pada Gambar 6. Hal ini diduga terjadi karena oksigen dapat bereaksi secara langsung dengan ikatan rangkap yang kaya akan elektron seperti asam lemak tak jenuh yang terdapat dalam minyak sawit RBD, sementara agar bereaksi dengan oksigen triplet asam lemak harus membentuk radikal terlebih dahulu yang membutuhkan energi. Kenaikan bilangan asam disamping bisa terjadi akibat ketengikan hidrolisa, bisa juga akibat ketengikan oksidasi. Akan tetapi untuk ketengikan oksidasi baru akan terjadi perubahan bilangan asam, ketika senyawa peroksida sudah mengalami dekomposisi dan oksidasi lebih lanjut (Ketaren, 1986).



Gambar 7: Perbandingan bilangan asam minyak sawit RBD yang dioksidasi dengan oksigen singlet dan triplet

Dari hasil oksidasi minyak sawit RBD selama 240 menit bilangan asamnya relatif konstan, baik ketika dioksidasi dengan oksigen singlet maupun triplet seperti yang ditunjukkan Gambar 7. Hal ini kemungkinan disebabkan karena belum terjadinya perubahan senyawa peroksida menjadi aldehida/keton yang selanjutnya akan mengalami oksidasi lebih lanjut membentuk asam lemak bebas.

KESIMPULAN

Oksigen singlet bisa dihasilkan melalui reaksi fotokimia dengan menggunakan rose bengal sebagai *fotosensitizer* dan lampu merkuri sebagai sumber fotonnya dengan memanfaatkan reaktor jenis *flat bed*. Hal ini bisa dibuktikan dengan adanya perbedaan kecepatan reaksi minyak sawit RBD yang dioksidasi dengan oksigen biasa (dalam keadaan triplet) dengan oksigen yang dihasilkan dari reaktor tersebut.

Minyak sawit RBD bereaksi lebih cepat dengan oksigen singlet dibandingkan dengan oksigen triplet. Hal ini ditandai dengan peningkatan bilangan peroksida yang lebih cepat

sewaktu bereaksi dengan oksigen singlet dibandingkan dengan oksigen triplet.

Penambahan BHT dengan konsentrasi 200 ppm mampu menjaga nilai bilangan peroksida di bawah 2 meq/kg sampai waktu 210 menit, dimana tanpa BHT minyak sawit RBD sudah mencapai nilai 2 meq/kg dalam waktu 30 menit ketika dioksidasi dengan oksigen singlet. Sedangkan pada oksidasi dengan oksigen triplet, penambahan BHT (200 ppm) dapat mempertahankan nilai bilangan peroksida minyak sawit RBD tetap di bawah 2 meq/kg sampai waktu oksidasi 240 menit, sementara tanpa BHT dalam waktu yang sama nilai bilangan peroksida minyak sawit RBD sudah melebihi 2 meq/kg.

DAFTAR PUSTAKA

- Akhlus, S., 2005, Proses Pengelantangan Pulp Bebas Klor dengan Fotosensitizer Katil Bergerak. Paten Republik Indonesia, No. ID 0.012.363, tanggal 20 Januari 2005, 30 halaman.
- Annual Book of ASTM Standards, 1994, Standard Test for Acid Value of Fatty Acid and Polymerized Fatty Acid, D 1980-87, 06.03, pp. 358-359.
- Annual Book of ASTM Standards, 1994, Standard Test for Peroxide Number of Petroleum Wax, D 1832-87, 05.01, pp. 615-616.
- Berry, D., 2003, Food Product Design: Fat's Chance. Week Publishing Company, Northbrook.
- Bilski, P., 2000, Vitamin B6 (Pyrodoxine) and Its Derivatives are Efficient Singlet Oxygen Quenchers and Potensial Fungal Antioxidants, J. Photochem. and Photobiol., 71(2), pp. 129-134.
- Chan, H.W.S., 1987, In : Autoxidation of Unsaturated Lipid. Ed: Chan, H.W.S. Academic Press, New York, p.1
- Encarta Encyclopedia, Software by Microsoft, 2005.
- Fukuzawa, K., 1998, Rate constants for quenching singlet oxygen and activities for inhibiting lipid peroxidation of carotenoids and alpha-tocopherol in liposomes. Lipids, 33, pp. 751-756.
- Grossweiner, L.I., 2000, Singlet Oxygen: Generation and Properties, J. Photobiol. Edu., Chicago USA.
- Hui, Y.H., 1996, Edible Oil and Fat Product: Oil and Oilseeds, 2, John Wiley & Son, Inc., New York, PP. 280-281.
- Ketaren, S., 1986, Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan. UI Press, Jakarta, pp. 120-126.
- Liedias, F. & Hansberg, W., 2000,. Catalase Modification as a Marker for Singlet Oxygen : Methods Enzymol., 319, Academic Press, New York, pp. 110-119.

Maforimbo, E., 2002,, Evaluation of Capsicum as a Source of Natural Antioxidant in Preventing Rancidity in Sunflower Oil, J. Food Tech.in Africa, 7, pp. 68-72.

Min, D.B. & Boff, J.M., 2002, Chemistry and Reaction of Singlet Oxygen in Foods, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 1, pp 58-64.

The Merck Index, 1983, Tenth Edition, Published by Merck and Co Inc., Rahway NJ, USA.