

PROSIDING
SEMINAR
TAHUNAN
MAKSI

ISBN: 978-602-14669-0-2

PENGUATAN
PENELITIAN &
PENGEMBANGAN
INDUSTRI
KELAPA SAWIT
YANG BERKELANJUTAN

Editor:

Jono M. Munandar

Muhammad Nakhjib

Dede Saputra

Iman Sulaeman

Elviana

PREDIKSI PENURUNAN KUALITAS MINYAK GORENG KELAPA SAWIT MENGUNAKAN FOURIER TRANSFORM INFRARED (FTIR) SPEKTROSKOPI DENGAN ANALISIS MULTIVARIAT

Didah N. FARIDAH¹, Hanifah N. LIOE², Nurheni S. PALUPI³, Jordan KAHFI⁴

ABSTRACT

The using of fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy to examine food samples such as frying oil has become popular in the last decade. In this study, FTIR profiles of palm oil which has been used for fish frying at the short term frying process were investigated, and their correlation to free fatty acid (FFA) and peroxide values (PV) using multivariate data analysis was then determined to confirm the oil quality. Two batches of commercial palm oil were repeatedly used to fry cat fishes for nine times at 180°C and within duration of 15 minutes for each frying. Oil samples were analyzed with respect to FFA and PV according to AOAC standard method. FTIR spectra were collected at wavenumber 400-4000 cm⁻¹ and a setting at 32 scans and 1.9 cm⁻¹ resolution. The correlation calculation was done using OLS (Ordinary Least Square) multivariate analysis. The main peaks observed in FTIR spectra showed the oil functional groups such as alkyl, ester, single and double bonds of carbon atoms. The absorbance values of the peaks in FTIR spectra and FFA values exhibited a significant correlation at $R^2 = 0.955$ ($P_{\text{value}} 0.042$) obtained by the multivariate analysis, whilst the correlation with peroxide values showed a significance at $R^2 = 0.955$ ($P_{\text{value}} 0.030$). These results confirmed that FTIR spectroscopy can be used to analyze the quality of palm oil after food frying.

Keywords: FFA value; FTIR spectroscopy; Multivariate analysis; palm frying oil; PV

PENDAHULUAN

Penggorengan merupakan pengolahan yang cukup populer dan digemari masyarakat. Hal ini dapat dilihat dari tingginya angka konsumsi minyak goreng di Indonesia. Konsumsi minyak goreng per kapita pada tahun 2008 di Indonesia mencapai 9,638 liter/orang dengan total konsumsi 2,2 juta liter. Sementara pada tahun 2013 diperkirakan angka ini naik mencapai 10,273 liter/orang dengan total konsumsi 2,5 juta liter (Prianto, 2010). Hal ini cukup wajar mengingat tingginya produktivitas perkebunan kelapa sawit di Indonesia.

¹ Doctor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Bogor Agricultural University, Bogor 16680, Indonesia, +622518629855, +622518629855 and didah_nf17@yahoo.com

² Doctor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Bogor Agricultural University, Bogor 16680, Indonesia, +622518629855, +622518629855 and hanilioe@hotmail.com

³ Doctor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Bogor Agricultural University, Bogor 16680, Indonesia, +622518629855, +622518629855 and hnpalupi@yahoo.com

⁴ Bachelor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, Bogor Agricultural University, Bogor 16680, Indonesia, +622518629855, +622518629855 and j_kahfi@yahoo.co.id

Minyak kelapa sawit digunakan secara luas dari berbagai macam kalangan. Mulai dari rumah tangga, pedagang kaki lima, rumah makan, hingga industri. Sayangnya, seringkali pengguna minyak goreng kelapa sawit tersebut melakukan praktik penggorengan yang salah. Oleh sebab itu, penentuan profil kualitas minyak goreng yang masih layak untuk dikonsumsi menjadi hal yang penting. Penentuan ini dapat dilakukan dengan cara menguji sampel minyak goreng hasil penggorengan.

Menurut Al-Degs *et al.* (2011), sampel makanan untuk penggorengan diperlukan untuk mendapatkan hasil yang baik. Beberapa peneliti menggunakan sampel penggorengan yang berbeda-beda, di antaranya kentang goreng (Kalogianni *et al.*, 2011), *falafel* (bola kue yang terbuat dari kacang giling) (Al-Degs *et al.*, 2011), dan ikan (Manral *et al.*, 2007). Pemilihan sampel penggorengan tersebut didasarkan pada makanan yang umum dikonsumsi oleh masyarakat.

Di Indonesia, ikan goreng seperti halnya lele goreng merupakan makanan yang digemari oleh masyarakat. Lele goreng merupakan makanan ikan dengan harga yang relatif lebih murah dibandingkan dengan harga produk ikan lainnya. Di samping itu, lele goreng ini tersusun atas komponen yang lebih kompleks dibandingkan dengan produk gorengan lainnya seperti tahu dan tempe. Dengan demikian, diharapkan penggorengan menggunakan lele ini dapat memberikan profil yang lebih komprehensif. Oleh sebab itu, penelitian kali ini menggunakan lele sebagai sampel penggorengannya.

Terdapat beberapa parameter yang dapat digunakan untuk menguji kualitas minyak goreng. Di antaranya adalah bilangan asam lemak bebas dan bilangan peroksida dari minyak goreng. Secara konvensional, pengukuran nilai bilangan asam lemak bebas dan nilai bilangan peroksida dilakukan melalui analisis laboratorium dengan metode titrimetri.

Di sisi lain, dewasa ini telah dikembangkan suatu instrumen yang bernama FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) Spektroskopi. Instrumen ini memiliki kelebihan yakni mampu mendeteksi komponen suatu sampel bahan pangan dengan cepat dan murah karena tidak memerlukan persiapan bahan pereaksi. Alat ini pun telah diaplikasikan pada bahan pangan secara meluas. Teknik spektroskopi FTIR ini merupakan metode yang penting dalam pengontrolan kualitas dan pemantauan proses dalam industri pangan karena harganya yang murah, kerjanya yang baik, dan penggunaannya yang lebih mudah dibandingkan dengan metode yang lain. Di samping itu, teknik ini juga menawarkan metode yang cepat dan nondestruktif baik untuk pengukuran kuantitatif maupun pengukuran kualitatif (Cronin dan McKenzie, 1990).

Oleh sebab itu, dalam penelitian ini akan digunakan metode pendeteksian kerusakan minyak goreng secara cepat dan tepat dengan menggunakan FTIR spektroskopi. Namun demikian, dikarenakan besarnya jumlah data yang diperoleh dari hasil pengukuran spektrum ini, diperlukan metode statistik pengolahan data khusus yang dikenal dengan nama analisis multivariat. Analisis multivariat merupakan analisis yang digunakan untuk mengolah dan menghubungkan data dengan jumlah besar, baik dari segi jumlah variabel maupun dari segi jumlah sampel.

Adapun penelitian ini bertujuan untuk 1) memperoleh profil perubahan bilangan asam dan bilangan peroksida sampel minyak goreng selama penggorengan pada suhu 180°C. 2) memperoleh korelasi antara spektrum bilangan gelombang FTIR dengan bilangan asam dan bilangan peroksida.

METODOLOGI

Bahan dan Alat

Bahan utama yang digunakan sebagai sampel adalah minyak goreng kelapa sawit komersial yang berasal dari dua *batch* yang berbeda, yakni minyak goreng sampel 1 dengan *batch* kode produksi 061013/01BJKU dan minyak goreng sampel 2 dengan *batch* kode produksi 090813/02BJKU. Bahan lain yang digunakan selama persiapan sampel penggorengan adalah lele dumbo usia 2,5 bulan dengan ukuran 9 lele/kilogram, dan bumbu lele yang dibeli di pasaran serta bahan kimia lain untuk analisis bilangan asam dan peroksida.

Alat yang digunakan dalam tahap persiapan sampel adalah spektroskopi FTIR (Shimadzu, Jepang), *deep fat fryer* berpengontrol suhu merek Cecilware kapasitas 10 liter minyak goreng dengan dimensi alat 48 cm x 30 cm x 20 cm dan keranjang-keranjang penggorengan dengan dimensi 25 cm x 13,5 cm x 11 cm dan alat-alat gelas untuk analisis.

Tahapan Penelitian

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahapan, yaitu: (1) tahap persiapan sampel yang meliputi persiapan penyiapan lele dan penggorengan lele, (2) tahap analisis laboratorium yang meliputi analisis bilangan asam dan bilangan peroksida minyak goreng, dan analisis spektrum minyak goreng dengan spektroskopi FTIR, serta (3) tahap analisis statistik multivariat data laboratorium yang menggunakan PLS-OLS (*Partial Least Square – Ordinary Least Square*)

Persiapan sampel, pada tahap ini, dibutuhkan lele sebanyak 9 kilogram untuk setiap *batch* penggorengan. Lele yang digunakan berasal dari varietas lele dumbo usia 2,5 bulan dengan ukuran 9 lele/kg. Lele ini dibeli di pasar Dramaga, Bogor. Lele yang telah diperoleh kemudian dibersihkan dan dibuang bagian insangnya. Setelah itu, lele dicuci hingga bersih.

Sebanyak 250 gram bumbu lele yang dibeli di pasar Dramaga dicampur dengan 250 gram garam dan 500 ml cuka 7,5%. Kemudian, 9 kilogram lele yang telah dibersihkan tadi dilumuri dengan campuran bumbu hingga merata dan direndam selama 30 menit.

Penggorengan ini dilakukan dengan menggunakan *deep fat fryer*. Penggorengan lele dilakukan sebanyak sembilan kali menggunakan minyak goreng yang sama dengan lele yang berbeda. Sesuai dengan kapasitas alat, setiap kali penggorengan membutuhkan 1 kilogram lele dalam 10 liter minyak goreng. Penggorengan dilakukan pada suhu 180^o C. Waktu tiap penggorengannya berlangsung selama 15 menit dengan jeda antara penggorengan yang satu dengan penggorengan yang lainnya berlangsung selama 5 menit. Semua penggorengan ini dilakukan pada hari yang sama. Pengambilan sampel untuk analisis dilakukan pada minyak goreng yang belum digoreng (sebagai kontrol), dan minyak goreng hasil penggorengan ke-1, 3, 5, 7, dan 9. Sampel minyak goreng kemudian dianalisis bilangan asam (AOAC, 1999), bilangan peroksida (AOAC, 1999) dan analisis spektrum absorbansi sampel dengan FTIR.

Analisis spektrum absorpsi sampel dengan spektroskopi FTIR (Al-Degs et al 2011)

Sampel minyak goreng yang akan diukur ditetaskan ke dalam *disk* KBr dan diratakan. Kemudian, kedua *disk* KBr tersebut ditangkupkan satu sama lainnya sehingga membentuk *sandwich* KBr. Setelah itu, sampel minyak goreng dapat diukur dengan menggunakan bilangan gelombang 400-4.000 cm^{-1} pada resolusi 1.9. Sebelum memulai pengukuran selanjutnya, *disk* KBR harus dibersihkan menggunakan n-heksan murni (PA) dan dilap menggunakan tisu lensa hingga benar-benar bersih.

Sebelum dimasukkan ke dalam analisis multivariat, terlebih dahulu data intensitas absorpsi hasil pengukuran FTIR sampel tertentu dikonversi menjadi persentase intensitas absorpsi dengan rumus berikut:

$$\% IA_x = \frac{IA_x}{IA_{\text{Total}}}$$

Di mana: $\%IA_x$ = Persentase intensitas absorpsi bilangan gelombang tertentu

IA_x = Intensitas absorpsi bilangan gelombang tertentu

IA_{Total} = Intensitas absorpsi total

Analisis Statistika Multivariat

Analisis statistik multivariat merupakan analisis yang dilakukan untuk menghubungkan variabel dan observasi (sampel) dalam jumlah yang besar. Analisis ini dilakukan dengan menggunakan *software* XLSTAT 2011 yang merupakan *add-in software* di dalam *Microsoft Excel Series*. Analisis yang dilakukan dalam pengujian data laboratorium pada penelitian ini analisis PLS-OLS.

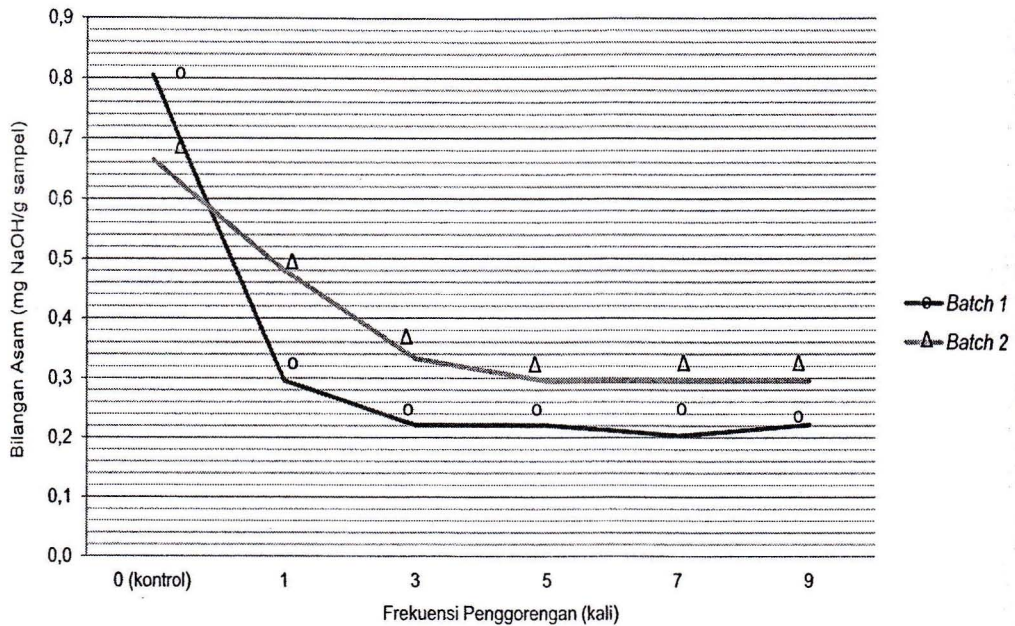
HASIL DAN PEMBAHASAN

Profil Bilangan Asam Minyak Goreng Kelapa Sawit

Pengukuran bilangan asam dilakukan pada 24 sampel minyak goreng yang tersusun atas dua jenis sampel dengan *batch* produksi yang berbeda. Masing-masing *batch* memiliki 12 sampel minyak goreng dengan rincian 6 sampel minyak goreng berasal dari ulangan pertama dan 6 sampel minyak goreng lainnya berasal dari ulangan ke dua. Pada Gambar 1, ditampilkan perbandingan perubahan profil bilangan asam.

Dari Gambar 1, dapat dilihat bahwa secara umum kedua sampel mengalami penurunan bilangan asam dengan tren yang sama. Perbedaan terletak pada bilangan asam sampel 1 yang memiliki tren penurunan yang lebih curam pada awal penggorengan dibandingkan dengan bilangan asam sampel 2. Hal ini terlihat jelas pada penurunan nilai bilangan asam antara sampel kontrol dengan bilangan asam sampel penggorengan 1 kali. Pada sampel 1, bilangan asam turun sebesar 0,50 mg NaOH/ g sampel dari 0,80 mg NaOH/g sampel pada sampel kontrol menjadi 0,30 mg NaOH/g sampel pada sampel penggorengan 1 kali. Sementara pada sampel 2, bilangan asam turun sebesar 0,18 mg NaOH/ g sampel dari 0,66 mg NaOH/g sampel pada sampel kontrol menjadi 0,48 mg NaOH/g sampel pada sampel penggorengan 1 kali. Dengan demikian, selisih penurunan

bilangan asam sampel 1 lebih besar dibandingkan dengan selisih penurunan bilangan asam sampel 2.



Gambar 1. Grafik bilangan asam sampel minyak goreng kelapa sawit

Berdasarkan SNI 01-3741-2002, nilai bilangan asam maksimal untuk minyak goreng adalah 0,6 mg NaOH/ g sampel untuk mutu 1 dan 2,0 mg NaOH/ g sampel untuk mutu 2. Dengan demikian, semua jenis sampel minyak goreng yang diuji masih masuk ke dalam kriteria SNI karena tidak ada yang melebihi nilai 2,0 mg NaOH/ g sampel.

Penelitian yang dilakukan oleh Tyagi dan Vasishta (1996) serta Abdulkarim *et al* (2007) menggunakan variabel waktu yang sangat lama. Kedua peneliti tersebut melaporkan bahwa terdapat peningkatan bilangan asam lemak bebas seiring dengan semakin lamanya waktu penggorengan. Sampel penggorengan pada penelitian Tyagi dan Vasishta (1996) dianalisis dalam interval waktu tiap 6 jam penggorengan dengan total lama waktu penggorengan mencapai 70 jam. Sementara Abdulkarim *et al* (2007) melakukan analisis dengan interval lama penggorengan 6 jam dan lama penggorengan total 30 jam. Dibandingkan dengan dua penelitian tersebut, penelitian ini menggunakan interval waktu yang lebih sedikit. Sampel penggorengan dianalisis pada interval waktu tiap 15 menit penggorengan dengan total lama waktu penggorengan 135 menit. Penggunaan skala waktu penggorengan yang berbeda ini tentunya dapat memberikan hasil analisis bilangan asam yang berbeda.

Tabe 1. Perbandingan nilai bilangan asam minyak goreng selama penggorengan

Referensi	Minyak Goreng	Waktu/ Penggo- -rengan (menit)	Waktu Total	Waktu Pengam- -bilan Sampel Awal (jam)	Bilangan Asam kontrol (% asam oleat)	Bilangan Asam Sampel Awal (% asam oleat)	Selisih (% asam oleat)	Tren
Tyagi dan Vasishta (1996)	Minyak vanaspati	30	70 jam	6	0,12	0,25	0,13	Naik
Abdulkarim (2007)	Minyak biji kelor	3	30 jam	6	0,19	0,25	0,06	Naik
Manral <i>et al</i> (2008)	Minyak biji bunga matahari	6	14 jam	2	0,5	0,1	0,4	Turun
Kress- Rogers <i>et al</i> (1990)	Minyak nabati terhidrogen asi sebagian	4	13,5 jam	0,5	0,2	0,1	0,1	Turun
Kalapathy dan Proctor (2000)	Minyak kedelai	10	40 menit	0,66	0,81	0,8	0,01	Turun
Faridah <i>et al</i> (2012)	Minyak kelapa sawit*	15	135 menit	0,25	0,57	0,21	0,36	Turun

*Sampel pada penelitian ini

Sementara itu, dalam beberapa penelitian lain, ditemukan bahwa nilai bilangan asam justru menurun selama penggorengan awal. Di antaranya Kress-Rolgers *et al* (1990) dengan sampel minyak goreng nabati terhidrogenasi sebagian, Manral *et al* (2007) dengan sampel minyak biji bunga matahari, dan Kalapathy *et al* (2000) dengan sampel minyak nabati. Kress-Rolgers *et al* (1990), menggoreng selama 4 menit setiap kali penggorengan dengan total lama penggorengan 13,5 jam. Adapun sampel pertama diambil setelah penggorengan selama 30 menit. Dari hasil pengukuran sampel tersebut, tampak bahwa terdapat penurunan bilangan asam sebesar 0,1% asam oleat. Sementara Manral *et al* (2008) menggoreng selama 14 jam dengan lama waktu tiap penggorengan 6 menit. Sampel pertama diambil pada waktu 2 jam penggorengan. Dari hasil pengukuran, terlihat bahwa sampel ini mengalami penurunan nilai bilangan asam sebesar 0,4% asam oleat. Sementara penelitian Kalapathy *et al* (2000) menunjukkan bahwa terdapat penurunan bilangan asam selama penggorengan 40 menit pertama.

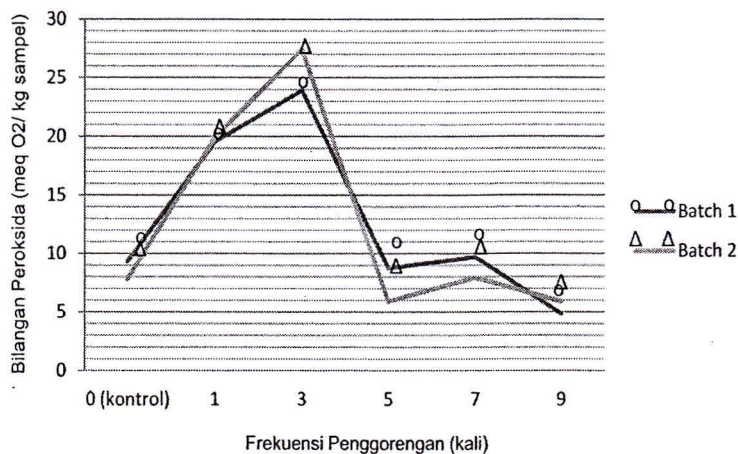
Terjadinya penurunan bilangan asam pada awal penggorengan ini dapat disebabkan beberapa faktor. Di antaranya, asam lemak bebas yang terbentuk dari hasil hidrolisis dapat mengalami reaksi oksidasi. Terbentuknya senyawa peroksida dapat membantu proses oksidasi sejumlah kecil asam lemak tidak jenuh. Reaksi ini diakibatkan oleh interaksi antara asam lemak bebas dengan oksigen dan adanya paparan panas yang tinggi selama penggorengan. Bahkan, reaksi oksidasi dalam asam lemak bebas ini jauh lebih cepat berlangsung dibandingkan dengan reaksi oksidasi asam lemak yang masih terikat dengan gliserol (Velasco, *et al.*, 2009). Pada penggorengan awal, laju reaksi oksidasi asam lemak bebas ini lebih cepat dibandingkan dengan laju reaksi hidrolisis pembentukan asam lemak

bebas. Dengan demikian, pengukuran bilangan asam pada penggorengan awal menunjukkan tren penurunan.

Minyak goreng kelapa sawit banyak mengandung asam lemak tidak jenuh, di antaranya adalah asam oleat (C 18:1) dan asam linoleat (C 18:2). Kandungan asam oleat mencapai 38,7% dan kandungan asam linoleat mencapai 10,5% dari total jumlah asam lemak (Rival, 2010). Dengan demikian, sebesar 49,2% dari minyak kelapa sawit tersusun atas asam lemak tidak jenuh yang rentan mengalami oksidasi.

Profil Bilangan Peroksida Minyak Goreng Kelapa Sawit

Sama halnya seperti bilangan asam, pengukuran bilangan peroksida dilakukan dengan menggunakan 24 sampel yang tersusun atas 2 batch minyak goreng yang berbeda. Setiap batch terdiri atas 2 ulangan yang masing-masing ulangan memiliki 6 sampel minyak goreng. Data bilangan peroksida untuk sampel 1 dan sampel 2 disajikan dalam bentuk grafik pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik bilangan peroksida sampel minyak goreng kelapa sawit

Berdasarkan Gambar 2, dapat dilihat bahwa secara umum grafik bilangan peroksida pada kedua sampel mengalami tren yang sama yaitu naik pada penggorengan awal dan diikuti dengan penurunan pada penggorengan selanjutnya. Pada sampel kontrol, nilai bilangan peroksida sampel 1 (9,33 meq O₂/ kg sampel) lebih tinggi daripada nilai bilangan peroksida sampel 2 (7,81 meq O₂/ kg sampel). Sementara itu, bilangan peroksida yang paling tinggi terletak pada penggorengan 3 kali dengan nilai 23,93 meq O₂/ kg sampel pada sampel 1 dan 27,48 meq O₂/ kg sampel pada sampel 2. Kemudian, bilangan peroksida ini terus turun hingga sampel penggorengan 9 kali. Pada penggorengan tersebut, sampel 1 memiliki nilai bilangan peroksida sebesar 4,82 meq O₂/ kg sampel dan sampel 2 memiliki nilai bilangan peroksida sebesar 5,87 meq O₂/ kg sampel.

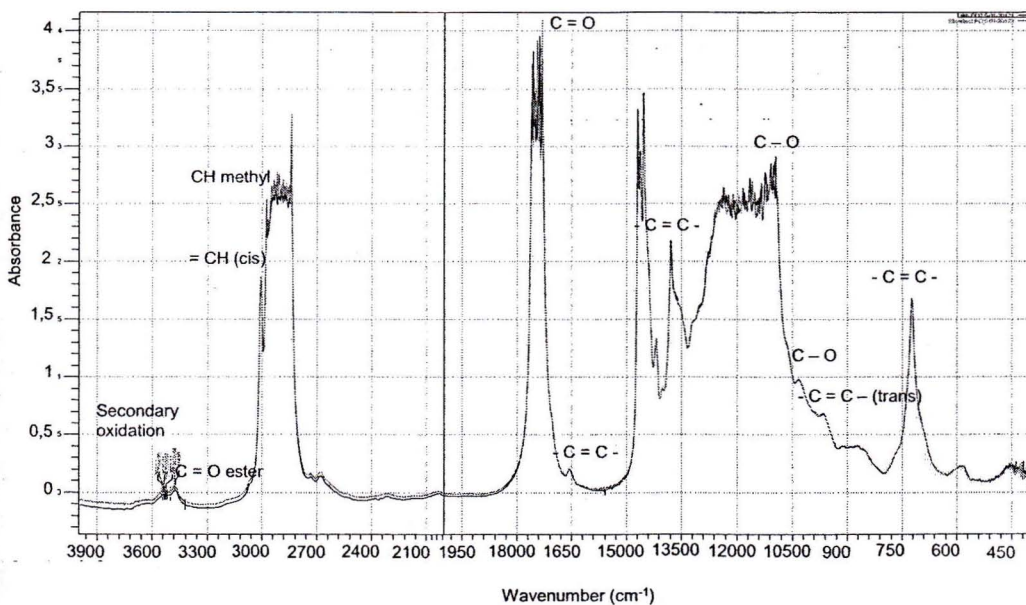
Menurut Chatzilazarou *et al.* (2006) dan Tsaknis *et al.* (1998), pada tahap awal penggorengan nilai bilangan peroksida akan mengalami kenaikan. Kemudian, nilai ini akan menurun pada penggorengan lebih lama di suhu 180°C akibat terdekomposisinya senyawa peroksida menjadi senyawa oksidasi sekunder.

Beberapa peneliti juga menyatakan bahwa pengukuran bilangan peroksida sering kali menghasilkan data dengan standar deviasi yang besar. Hal ini dikarenakan peroksida merupakan senyawa hasil oksidasi yang tidak stabil (Lalas, 2009). Di samping itu, menurut Warner (2009), hidroperoksida merupakan senyawa yang mengalami pembentukan dan penguraian kembali dalam waktu yang cepat. Menurut Guillen dan Cabo (2002), hal tersebut menyebabkan sulitnya menghasilkan pengukuran bilangan peroksida yang reproduksibel.

Profil Spektrum Absorbansi Minyak Goreng Kelapa Sawit

Spektrum absorbansi FTIR diukur pada 24 sampel minyak goreng dengan menggunakan bilangan gelombang 400–4.000 cm^{-1} . Pengukuran spektrum bilangan gelombang tersebut serupa dengan daerah yang dipilih oleh peneliti lain seperti Vlachos *et al* (2006) dan Al Degs *et al* (2011). *Output* data yang dihasilkan berupa tabel dan grafik bilangan gelombang.

Data mentah bilangan gelombang tersebut memiliki variabel dependen berupa intensitas cahaya yang diserap oleh sampel pada bilangan gelombang tersebut. Tiap bilangan gelombang yang terukur memiliki daerah gugus fungsi tertentu. Dari sekian banyak profil spektrum bilangan gelombang yang diperoleh, pada Gambar 3.



Gambar 3. Profil spektrum FTIR minyak goreng kelapa sawit

Pada Tabel 2, dapat dilihat bilangan gelombang utama yang terdapat pada sampel minyak goreng. Dari tabel tersebut, dapat dilihat bahwa masing-masing peneliti memperoleh nilai bilangan gelombang yang sedikit berbeda satu sama lain. Hal ini dikarenakan adanya perbedaan sampel minyak goreng nabati yang digunakan. Meskipun demikian, terdapat kesamaan dalam jenis gugus fungsi yang terdapat di dalam sampel minyak goreng. Gugus fungsi tersebut terdiri atas senyawa organik seperti ester, aldehida, keton, asam karboksilat, dan hidrokarbon tidak jenuh.

Gugus fungsi sampel minyak goreng terdiri atas senyawa organik seperti ester, aldehida, keton, asam karboksilat, dan hidrokarbon tidak jenuh. Dari hasil pengukuran spektrum absorptansi FTIR, diperoleh bilangan gelombang utama pada minyak goreng kelapa sawit adalah 722 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , $912,5\text{ cm}^{-1}$, 966 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , $1400,5\text{ cm}^{-1}$, 1418 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , $2974,36\text{ cm}^{-1}$, $3005,54\text{ cm}^{-1}$, $3474,91\text{ cm}^{-1}$, dan 3530 cm^{-1} (Tabel 2.). Bilangan gelombang ini diperoleh dengan selisih variasi bilangan gelombang sebesar 2 cm^{-1} . Bilangan gelombang 722 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , $912,5\text{ cm}^{-1}$, 966 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1402 cm^{-1} dan bilangan gelombang $3005,54\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus ikatan rangkap dua alkena (-C=C-). Alkena merupakan gugus yang umum ditemui pada minyak nabati yang banyak memiliki asam lemak tidak jenuh. Oleh sebab itu, Muniategui *et al* (1992) di dalam Guillen dan Cabo (1997) serta Moreno *et al* (1999) telah menggunakan spektrum bilangan gelombang di sekitar 3.006 cm^{-1} untuk menentukan derajat ketidakjenuhan minyak nabati.

Minyak kelapa sawit sendiri memiliki kandungan asam lemak tidak jenuh yang cukup besar. Menurut Khosla (2006), kandungan asam lemak tidak jenuh pada minyak kelapa sawit sebanding dengan kandungan asam lemak jenuhnya. Jumlah asam lemak tidak jenuhnya mencapai 50% dari total asam lemak. Dari jumlah ini. Sekitar 80%-nya terdiri atas asam lemak oleat dan sisanya terdiri atas asam lemak linoleat. Di samping itu, terdeteksinya bilangan gelombang 966 cm^{-1} menunjukkan adanya asam lemak trans pada sampel minyak goreng.

Selain itu, asam lemak trans juga dapat terbentuk selama proses penggorengan pada suhu tinggi. Menurut Sartika (2009), proses menggoreng dengan cara *deep frying* akan menyebabkan perubahan asam lemak tidak jenuh bentuk cis menjadi bentuk trans. Peningkatan asam lemak tidak jenuh trans ini sebanding dengan penurunan asam lemak tidak jenuh cis (asam oleat). Fennema (1996) menyebutkan bahwa oksidasi terhadap asam oleat (C18:1 cis) akan menghasilkan asam lemak trans elaidat. Sedangkan hasil reaksi oksidasi asam linoleat (C18:2 cis) adalah campuran konjugasi antara 9- dan 13-hidroperoksida diena yang mengalami isomerisasi geometrik membentuk trans isomer yaitu asam linolelaidat (C18:2 trans). Penelitian yang dilakukan oleh Sartika (2009) menunjukkan bahwa terjadi pembentukan asam lemak trans pada minyak goreng komersial yang digunakan untuk menggoreng singkong dan daging sapi. Menurutnya, jumlah asam lemak trans yang dihasilkan berfluktuasi terhadap jumlah penggorengan dikarenakan adanya interaksi antara minyak goreng dengan sampel yang digoreng.

Kemudian, bilangan gelombang 1032 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , dan 1729 cm^{-1} menunjukkan adanya interaksi ikatan C – O yang terdapat di dalam ikatan ester. Ikatan ester ini menunjukkan adanya gliserol yang masih berikatan dengan asam lemak. Ikatan jenis ini banyak ditemui pada monogliserida, digliserida, dan trigliserida.

Menurut Basiron (2005), trigliserida merupakan komponen yang paling banyak terkandung di dalam minyak kelapa sawit sementara monogliserida dan digliserida hanya terdapat dalam jumlah yang sedikit saja. Sundram (2004) menyatakan bahwa sekitar 95% dari minyak kelapa sawit tersusun atas komponen trigliserida dan sisanya monogliserida dan digliserida.

Tabel 2. Bilangan gelombang utama yang terdapat pada sampel minyak goreng

Peneliti	Minyak Goreng	Bilangan gelombang	Gugus Fungsi
Che Man dan Setyowaty (1998)	Minyak kelapa sawit	3550	OH
		3473	ester trigliserida
		3006	C = C
		2900 - 2800;	CH3 dan CH2
		1465; dan 1377	
		2677	ester C = O
		1648	cis C = C
723	C = O		
Vlachos et al (2006)	Minyak zaitun	3009; 2925; 2854;	C = C
		1377; dan 723	CH3 ester C = O asam lemak bebas CH3 dan CH2 cis C = C C = O pada ester
		2962; 2872; dan 1	
		1746	
		1700	
		1465	
		1418 dan 1397	
1238 dan 1163			
Mossoba et al (2007)	Minyak kedelai terhidrogenasi	966	trans C = C
Rohman et al (2010)	<i>Virgin coconut oil</i>	2954 dan 1377	CH3
		2924; 2852; dan 14	CH2
		1743	ester C = O
		1417 dan 721	cis C = C
		1228 dan 1155	C - O
		962	trans C = C
		872	C = C
Al Degs et al (2011)	Minyak kelapa sawit	3491,2	OH pada asam karboksilat
		3005,1; 2974,1; 28	C - H
		1452,4; 1379,1; dan	C - O dan C=O
		1234,6	
		1762,9 dan 1753,2	
1192,2 dan 1118,7	C = O		
721,4			
Hocevar et al (2011)	Minyak kedelai, minyak kelapa sawit, dan minyak terhidrogenasi	2915 dan 2845	C - H
		1741	C = O pada ester
		1154	C - O dan CH2
Faridah et al (2012)	Minyak kelapa sawit*	722; 872; 912,5;	cis C = C
		1654; 1402; 1418;	
		dan 3005,54	trans C = C
		966	
		1032; 1091; 1130;	
		dan 1729	C - O pada ester
		2974	C - H
		3474,91	C = O pada ester
3536	produk oksidasi sekunder (alkohol, aldehida, keton)		

*Sampel pada penelitian ini

Menurut Sundram *et al* (2003), perbedaan antara trigliserida terletak pada asam lemak yang menyusunnya. Sekitar 7 – 10% dari total trigliserida tersusun atas trigliserida jenuh seluruhnya yang sebagian besar merupakan tripalmitat. Sementara sekitar 6-12% tersusun atas trigliserida tidak jenuh seluruhnya. Posisi Sn-2 pada trigliserida umumnya diisi oleh asam lemak tidak jenuh. Dengan demikian, lebih dari 85% asam lemak tidak jenuh membentuk ikatan ester dengan gliserol pada posisi Sn-2

Posisi bilangan gelombang 2974 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-H. Ikatan ini merupakan ikatan yang banyak ditemukan pada gugus hidrokarbon. Atom karbon memiliki empat orbital sp^3 untuk berikatan dengan atom lainnya. Atom karbon yang tidak berikatan dengan gugus fungsi ataupun atom karbon lainnya akan membentuk ikatan sigma sp^3 -s dengan atom hidrogen (Fessenden dan Fessenden, 1992).

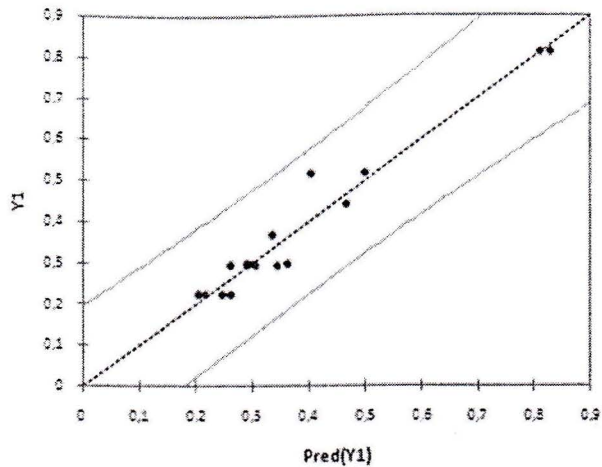
Kemudian, posisi bilangan gelombang 3474,91 cm^{-1} menunjukkan adanya interaksi C=O pada ester. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, ikatan ester ini menunjukkan adanya ikatan antara asam lemak dengan gliserol membentuk gliserida.

Yang terakhir, terdeteksinya daerah bilangan gelombang di sekitar 3.536 cm^{-1} menunjukkan keberadaan produk hasil oksidasi sekunder dari asam lemak. Senyawa yang termasuk ke dalam kelompok ini adalah alkohol, aldehida, dan keton.

Korelasi data titrimetri dan spektrometri dengan PLS-OLS (*Partial Least Square-Ordinary Least Square*)

Metode PLS-OLS ini diterapkan untuk mencari hubungan antara spektrum bilangan gelombang dengan bilangan asam dan bilangan peroksida. Adapun pemilihan bilangan gelombang yang berpengaruh terhadap bilangan asam dan bilangan peroksida didasari oleh pengaruhnya terhadap model yang memberikan nilai koefisien R^2 dan nilai P ($\text{Pr}>\text{F}$) pada anova yang paling signifikan. Berdasarkan kriteria tersebut, terdapat 14 bilangan gelombang yang berpengaruh terhadap nilai bilangan asam adalah 722 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , 912,5 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1091 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} , 1400,5 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} , 2974,36 cm^{-1} , 3005,54 cm^{-1} , 3474,91 cm^{-1} , dan 3530 cm^{-1} . Bilangan-bilangan gelombang tersebut merupakan bilangan gelombang yang menunjukkan keberadaan gugus fungsi ikatan rangkap dua karbon (alkena) dan ester. Gugus alkena banyak terdapat pada asam lemak tidak jenuh bebas, sementara gugus ester berkorelasi negatif dengan jumlah asam lemak bebas. Semakin banyak gugus ester menandakan semakin banyak jumlah asam lemak yang terikat pada gliserol. Sebaliknya, semakin sedikit gugus ester menandakan semakin banyak reaksi hidrolisis berlangsung sehingga semakin banyak pula jumlah asam lemak bebas yang dihasilkan.

Beberapa penelitian sebelumnya menggunakan daerah bilangan gelombang yang berbeda-beda. Al-Degs *et al* (2011) menggunakan bilangan gelombang 1109,1-1240,2 cm^{-1} , 1703,1-1724,4 cm^{-1} , 1749,4 cm^{-1} , dan 2837,3 cm^{-1} . Sementara Che Man dan Setyowaty (1998) menggunakan daerah bilangan gelombang 1662-1728 cm^{-1} dan Lanser *et al* (1991) menggunakan daerah bilangan gelombang antara 1600-2000 cm^{-1} . Perbedaan bilangan gelombang ini dapat dikarenakan pengaruh perlakuan minyak goreng yang berbeda pada setiap penelitian. Al-Degs *et al* (2011) mengambil sampel minyak goreng setelah digunakan selama 3 hari. Sementara Che Man dan Setyowaty (1998) menggunakan sampel standar asam oleat.

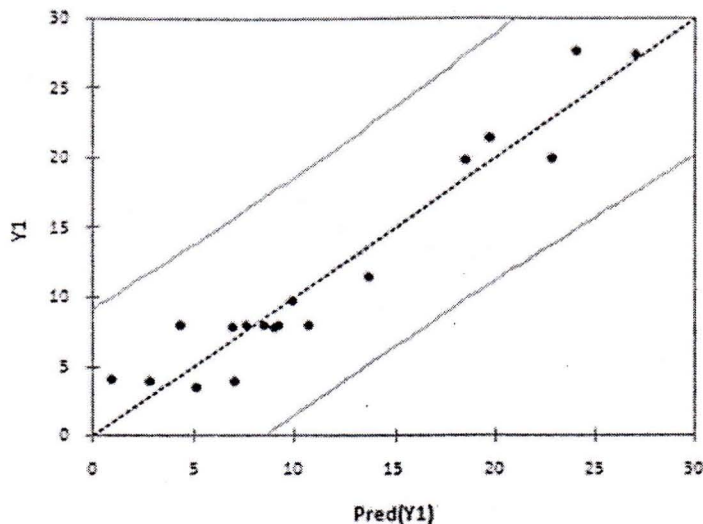


Gambar 4. Plot nilai bilangan asam prediksi PLS-OLS (Pred(Y1)) dengan bilangan asam sesungguhnya (Y1)

Dari hasil penghitungan PLS-OLS, diperoleh persamaan Bilangan asam = $-161,34 + 0,74x(\%IA\ 722\ cm^{-1}) + 7,02x(\%IA\ 872\ cm^{-1}) + 3,50x(\%IA\ 912,5\ cm^{-1}) + 1,11x(\%IA\ 1091\ cm^{-1}) + 2,30x(\%IA\ 1130\ cm^{-1}) + 1,44x(\%IA\ 1400,5\ cm^{-1}) + 1,49x(\%IA\ 1418\ cm^{-1}) + 1,01x(\%IA\ 1654\ cm^{-1}) + 1,59x(\%IA\ 1729\ cm^{-1}) + 1,9x(\%IA\ 2974,36\ cm^{-1}) + 1,09x(\%IA\ 3005,54\ cm^{-1}) + 4,25x(\%IA\ 3474,91\ cm^{-1}) - 2,14x(\%IA\ 3530\ cm^{-1})$. Pada Lampiran 16a dan Lampiran 16b, persamaan ini memiliki koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,955 dengan nilai P ($Pr > F$) sebesar 0,042 pada taraf kepercayaan 95%. Nilai P yang kurang dari 0.05 menunjukkan bahwa terdapat pengaruh yang cukup signifikan antara variabel persentase absorbansi bilangan gelombang dengan bilangan asam (Gambar 4.)

Untuk bilangan peroksida, bilangan gelombang yang menghasilkan model terbaik adalah $722\ cm^{-1}$, $872\ cm^{-1}$, $912,5\ cm^{-1}$, $966\ cm^{-1}$, $1091\ cm^{-1}$, $1130\ cm^{-1}$, $1400,5\ cm^{-1}$, $1418\ cm^{-1}$, $1654\ cm^{-1}$, $1729\ cm^{-1}$, $2974,36\ cm^{-1}$, $3005,54\ cm^{-1}$, dan $3474,91\ cm^{-1}$. Bilangan-bilangan gelombang tersebut menandakan keberadaan gugus karbonil dan rangkap dua alkena pada asam lemak. Gugus-gugus tersebut merupakan daerah yang paling dipengaruhi oleh oksidasi. Hal serupa dinyatakan oleh Lerma-garcia *et al* (2011) yang menyebutkan bahwa gugus fungsi rangkap dua trans dan cis $C = C$ serta ester $C - O$ merupakan gugus-gugus yang terdeteksi di dalam pengukuran FTIR dan mudah dipengaruhi oleh reaksi oksidasi.

Pada penelitian sebelumnya, Russin *et al* (2003) mengorelasikan bilangan gelombang dengan bilangan peroksida menggunakan nilai bilangan gelombang yang berada pada daerah $3444\ cm^{-1}$, $2854\ cm^{-1}$, $1100-1270\ cm^{-1}$, dan $460-660\ cm^{-1}$. Sementara Guillen dan Cabo (2002) menggunakan bilangan gelombang $3470\ cm^{-1}$, $3006\ cm^{-1}$, $1238\ cm^{-1}$, $1746\ cm^{-1}$, $1728\ cm^{-1}$, $1163\ cm^{-1}$, dan $1118\ cm^{-1}$. Berdasarkan hasil penelitian tersebut, dapat dilihat bahwa setiap peneliti mengambil daerah bilangan gelombang yang berbeda. Hal ini dapat dikarenakan berbedanya perlakuan dan sampel yang digunakan. Russin *et al* (2003) menggunakan sampel campuran dari minyak kanola, bunga matahari, dan VCO. Sementara Guillen dan Cabo (2002) menggunakan sampel minyak bunga matahari.



Gambar 5. Plot nilai bilangan peroksida prediksi PLS-OLS (Pred(Y1)) dengan bilangan asam sesungguhnya (Y1)

Dari hasil penghitungan PLS-OLS, diperoleh persamaan Bilangan Peroksida = $3.284,74 - 37,89x(\%IA\ 722\ cm^{-1}) + 136,08x(\%IA\ 872\ cm^{-1}) - 62,67x(\%IA\ 912,5\ cm^{-1}) - 183,24x(\%IA\ 966\ cm^{-1}) - 17,61x(\%IA\ 1091\ cm^{-1}) - 32,70x(\%IA\ 1130\ cm^{-1}) - 27,97x(\%IA\ 1400,5\ cm^{-1}) - 53,34x(\%IA\ 1418\ cm^{-1}) + 30,66x(\%IA\ 1654\ cm^{-1}) - 30,22x(\%IA\ 1729\ cm^{-1}) - 40,09x(\%IA\ 2974,36\ cm^{-1}) - 33,56x(\%IA\ 3005,54\ cm^{-1}) - 111,92x(\%IA\ 3474,91\ cm^{-1})$. Persamaan ini memiliki koefisien korelasi sebesar 0,963 dengan nilai P (Pr>F) sebesar 0,030 pada taraf kepercayaan 95%. Nilai P yang lebih kecil daripada 0,050 menunjukkan bahwa variabel bilangan gelombang yang dipilih memiliki korelasi yang signifikan terhadap nilai bilangan peroksida (Gambar 5.)

KESIMPULAN

Kualitas dan profil kimia minyak goreng ditentukan oleh lama waktu dan ulangan penggorengan. Pada penggorengan awal, bilangan asam minyak goreng mengalami penurunan. Penurunan paling signifikan terjadi antara bilangan asam sampel kontrol dengan bilangan asam sampel minyak goreng penggorengan pertama. Selama penggorengan, profil bilangan peroksida mengalami kenaikan yang diikuti dengan penurunan sampai dengan penggorengan ke sembilan.

Dari hasil pengukuran spektrum absorbansi FTIR, diperoleh bilangan gelombang utama pada minyak goreng kelapa sawit adalah $722\ cm^{-1}$, $872\ cm^{-1}$, $912,5\ cm^{-1}$, $966\ cm^{-1}$, $1032\ cm^{-1}$, $1091\ cm^{-1}$, $1400,5\ cm^{-1}$, $1418\ cm^{-1}$, $1654\ cm^{-1}$, $1729\ cm^{-1}$, $2974,36\ cm^{-1}$, $3005,54\ cm^{-1}$, $3474,91\ cm^{-1}$, dan $3530\ cm^{-1}$.

Dari hasil penghitungan PLS-OLS, diperoleh persamaan bilangan asam memiliki koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,955 dengan nilai P (Pr>F) sebesar 0,042 pada taraf kepercayaan 95%. Sementara persamaan bilangan peroksida memiliki koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,963 dengan nilai P (Pr>F) sebesar 0,030 pada taraf kepercayaan 95%. Hal

Penguatan penelitian dan pengembangan industri kelapa sawit yang berkelanjutan ini menunjukkan bahwa persamaan tersebut memiliki korelasi antara variabel independen dan dependen yang signifikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada Departemen Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB yang telah membiayai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Degs YS, Al-Ghouthi M, Salem Nida. 2011. Determination of frying quality of vegetable oils used for preparing falafel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Food Anal Meth* 4: 540-549
- Abdulkarim SM, Long K, Lai OM, Muhammad SKS, Gazali HM. 2007. Frying quality and stability of high-oleic moringa olifeira seed oil in comparison with other vegetable oils. *Food Chem* 105: 1382-1389
- Basiron Y. 2005. Palm oil. *Di dalam: Shahidi F (ed). Bailey's Industrial Oil and fat Product Volume 2 6thed.* Canada: Wiley-Interscience
- Chatzilazarou, A., O. Gortzi, S. Lalas, E.Zoidis, dan J. Tsaknis 2006. Physicochemical changes of olive oil and selected vegetable oils during frying. *Journal of Food Lipids* 13: 27-35
- Che Man YB, Setiowaty G. 1998. Application of fourier transform infra red spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein. *Food Chem* 66: 109-114
- Cronin DA, McKenzie K. 1990. A rapid method for the determination of fat in food stuffs by infrared spectrometry. *Food Chem* (35): 39-49.
- Fennema OR. 1996. *Food Chemistry 3rd edition.* New York: Marcel Dekker Inc.
- Fessenden RJ, Fessenden JS. 1992. *Kimia Organik.* Jilid I. Jakarta: Erlangga.
- Guillen MD, Cabo N. 1997. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *J Sci Food Agri* 75: 1-11
- Guillen MD, Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry* 77: 503-510
- Hocevar L, Soares VRB, Oliveira FS, Korn MGA, Teixeira LSG. 2011. Application of multivariate analysis in mid-infrared spectroscopy as a tool for the evaluation of waste frying oil blends. *J Am Oil Chem Soc*
- Kalapathy U, Proctor A. 2000. A new method for free fatty acid reduction in frying oil using silicate films produced from rice hull ash. *J Am Oil Chem Soc* 77: 593-598.
- Kalogianni EP, Karapantsios TD, Miller R. 2011 Effect of repeated frying on the viscosity, density, and dynamic interfacial tension of palm and olive oil. *J of Food Eng* 105: 169-179
- Khosla P. 2006. Palm oil: a nutritional review. *Agrofood Industry Hi-Tech* 3: 21-23
- Kress-Rolgers E, Gillat PN, Rossell JB. 1990. Development and evaluation of a novel sensor for the in situ assessment of frying oil quality. *Food Cont:* 163-178
- Lalas S. 2009. Quality of frying oil. *Di dalam: Sahin S, Sumnu SG (eds). Advances in Deep-Fat Frying of Food.* Florida: CRC Press

- Lanser AC, List GR, Holloway RK, Mounts TL. 1991. FTIR estimation of free fatty acid content in crude oils extracted from damaged soybeans. *J Am Oil Chem Soc* 68: 448-449.
- Lerma-Garcia MJ, Simo-Alfonso EF, Bendini A, Cerretani L. 2011. Rapid evaluation of oxidised fatty acid concentration in virgin olive oil using fourier-transform infrared spectroscopy and multiple linear regression. *Food Chem* 124: 679-684
- Manral M, Pandey MC, Jayathilakan K, Radhakrishna K, Bawa AS. 2007. Effect of fish (catla catla) frying on the quality of sunflower oil. *Food Chem* 106: 634-639
- Moreno MCMM, Olivares DM, Lopez FJA, Adelantado JVG, Reig FB. 1999. Determination of unsaturation grade and trans isomers generated during thermal oxidation of edible oils and fats by FTIR. *J of Mol Struct* 482-483: 551-556
- Mossoba MM, Milosevic V, Milosevic M, Kramer JKG, Azizian H. 2007. Determination of total trans fats and oils by infrared spectroscopy for regulatory compliance. *Anal Bioanal Chem* 389: 87-92
- Muniategui S, Paseiro P, Simai J. 1992. Medida del grado de insaturacion de aceites y grasas comestibles por exspectroscopia in farroja y su relation con el indiice de iodo. *Grasas y aceites* 3 1-5. *Di dalam*: Guillen MD, Cabo N. 1997. Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats. *Di dalam*: *J Sci Food Agri* 75: 1-11
- Prianto SI. 2010. Kajian terhadap pelaksanaan kebijakan subsidi minyak goreng untuk rumah tangga miskin di kota depok. *Jur Ilm Adm dan Org* 17(2):148-159
- Rival A. 2010. Oil palm. *Di dalam*: Pua EC, Davey MR (eds). *Biotechnology in Agriculture and Forestry: Transgenic Crops VI*. [e-book] Berlin: Springer Berlin Heidelberg
- Russin TA, Voort VD, Sedman J. 2004. Rapid determination of oxidative stability of edible oils by FTIR spectroscopy using disposable IR cards. *J Am Oil Chem Soc* 81: 111-116
- [SNI] Standar Nasional Indonesia. 2002. Minyak Goreng. SNI 01-3741-2002. Jakarta: Badan Standardisasi Nasional
- Sartika RAD. 2009. Pengaruh suhu dan lama proses menggoreng (*deep frying*) terhadap pembentukan asam lemak trans. *Makara Sains* 13 (1): 23-28
- Sundram K, Sambanthamurti R, Tan YA. 2003. Palm fruit chemistry and nutrition. *Asia Pasific J of Clin Nut*12 (3): 355-362
- Tsaknis, J., S. Lalas, V. Gergis, V. Dourtoglou, dan V. Spiliotis. 1998. Quality changes of Molinga olifeira, variety of blantyre seed oil during frying. *La Rivista Italiana Sostanze Grasse* 75: 181-190
- Tyagi VK, Vasishta AK. 1996. Changes in characteristic and composition of oil during deep fat frying. *Journal of The American Chemists Oil Society* 73: 499-506
- Velasco J, Marmesat S, Dobarganes MC. 2009. Chemistry of frying. *Di dalam*: Sahin S, Sumnu SG (eds). *Advances in Deep-Fat Frying of Food*. Florida: CRC Press
- Vlachos N, Skopelitis Y, Psaroudaki M, Konstantinidou V, Chatzilazarou A, Tegou E. 2006. Application of fourier transform infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta* 573-574: 459-465
- Warner, Kathleen. 2009. Flavor changes during frying. *Advances in deep fat frying of foods. Di dalam*: Sahin S, Sumnu SG (eds). *Advances in Deep-Fat Frying of Food*. Florida: CRC Press