

POLA PERUBAHAN MONO DAN DIASILGLISEROL DALAM REAKSI ETANOLISIS MINYAK SAWIT MENTAH

[Changing Pattern of Mono and Diacylglycerol during Ethanolysis Reaction of Crude Palm Oil]

Asriani Hasanuddin, Mappiratu dan Gatot Siswo Hutomo

Staf Pengajar Fakultas Pertanian Universitas Tadulako, Kampus Kaktus Tondo, Palu

Diterima 29 Juni 2003 / Disetujui 29 Oktober 2003

ABSTRACT

The changing pattern of mono and diacylglycerol concentration as respon to reaction time during ethanolysis of crude palm oil was influenced by the ratio of ethanol/CPO. By using the ratio of 0.25-0.5, the changing pattern of MAG concentration followed the parabolic curve, while that of DAG. By using the ratio of ethanol/CPO of 1.5, the change of MAG concentration followed polynomyal curve, while that of DAG followed hyperbolic curve. The changing pattem of MAG & DAG concentration during ethanolysis reaction of crude palm oil may be caused by difference of reactivity and position of fatty acid as well as reactivity of lipid group (TAG, DAG, and MAG).

Key words : Ethanolysis, monoacylglycerol, diacylglycerol, crude palm oil

PENDAHULUAN

Mono dan diasilgliserol termasuk produk diversifikasi minyak yang digunakan sebagai emulsifier dalam pengolahan pangan berlemak seperti margarin, keju, es krim dan kacang mentega (Mettler dan seibel, 1995; Igoe dan Hui, 1996; Elizabeth dan Boyle, 1997). Krog (1990) memprediksi kebutuhan mono dan diasilgliserol dalam pengolahan pangan pada era pasar global berkisar 132.000 ton/tahun.

Mono dan diasilgliserol komersial saat ini masih diproduksi melalui gliserolisis minyak secara kimiawi, meskipun telah banyak temuan tentang produksi mono-diasilgliserol secara enzimatik. Faktor penyebabnya adalah waktu reaksi yang relatif lama. (Elfman-Borjesson dan Harrod, 1999; Irimescu et al., 2002; Watanabe et al., 2002). Produksi mono-diasilgliserol secara kimiawi melalui reaksi gliserolisis tidak dapat diterapkan pada minyak sawit mentah yang bermaksud untuk menyelamatkan komponen minor (karoten dan tokoferol) yang berharga, sebab gliserolisis secara kimiawi berlangsung pada suhu yang relatif tinggi, antara 210 dan 240 °C (Sonntag, 1984). Oleh karena itu perlu metode produksi secara kimiawi yang berlangsung pada suhu rendah dengan waktu yang relatif singkat.

Etanolisis minyak sawit mentah secara terkendali mempunyai peluang untuk diterapkan dalam proses produksi monodiasilgliserol tanpa mengorbankan karoten dan tokoferol yang ada. Untuk maksud tersebut diperlukan keterangan tentang pengendalian reaksi. Penelitian ini

bertujuan untuk mempelajari pola perubahan mono dan diasilgliserol terhadap waktu reaksi pada berbagai nisbah etanol 95 % dengan minyak sawit mentah.

METODOLOGI

Bahan dan alat

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak sawit mentah (CPO) yang diperoleh dari PT. Pasang Kayu, Kabupaten Donggala, Sulawesi Tengah. Bahan lain yang digunakan adalah bahan pembantu yang terdiri atas bahan kimia untuk analisis dan bahan kimia untuk medium reaksi. Bahan kimia tersebut mencakup: heksana, dietil eter, asam formiat, gas nitrogen, natrium sulfat anhidrat, natrium hidroksida, plat TLC silika gel G 60 F 254, iodium kristal dan etanol 95 %.

Peralatan yang digunakan mencakup : Neraca analitik, oven analitik, mesin kocok (shaker), hot plate, Chamber, rotari vakum evaporator dan alat-alat gelas lain yang umum digunakan dalam Laboratorium Kimia.

Metode

Reaksi etanolisis

Reaksi etanolisis dilakukan mengikuti cara berikut. Minyak sawit mentah (CPO) dicampur dengan etanol 95 % yang mengandung natrium hidroksida 2 % atas dasar berat minyak dalam erlenmeyer tertutup. Rasio etanol/CPO divariasi antara 0,25 dan 1,5 atas dasar volume per berat

(v/b) dengan selang rasio etanol/CPO 0,25 (v/b). Reaksi berlangsung di atas mesin kocok agitasi 200 rpm pada suhu ruang. Pengamatan terhadap fraksi masa monoasilgliserol (MAG) dan diasilgliserol (DAG) dilakukan setiap satu menit selama 8 menit. Reaksi dihentikan menggunakan larutan asam klorida 6 N secara stokiometri. Etanol sisa dipisahkan dalam corong pemisah, dicuci dengan air bebas ion sampai lapisan air (lapisan bawah) jernih. Lapisan atas sebagai produk etanolisis dibebaskan dari air terikut menggunakan natrium sulfat anhidrat. Produk etanolisis bebas air dianalisis kandungan MAG dan DAG menggunakan metode Kromatografi Lapis Tipis Preparatif (modifikasi metode Mappiratu, 1999).

Analisis MAG dan DAG

Analisis komponen MAG dan DAG dalam produk reaksi etanolisis dilakukan mengikuti cara Mappiratu (1999) yang dimodifikasi. Produk reaksi etanolisis dalam jumlah tertentu ditotolkan pada plat TLC silika gel G 60 F254 dengan penotolan yang melebar (0,5 cm) dan memanjang (18 cm). Plat TLC yang telah ditotoli sampel selanjutnya dielusi dalam chamber dengan eluen campuran heksana/dietil eter/asam formiat 80 : 20 : 2 (v/v/v) selama 2,5 jam. Noda yang terpisah pada plat TLC ditampakkan menggunakan penampak noda uap iodine, kemudian dikerik dan diekstraksi menggunakan pelarut dietil eter untuk noda MAG dan heksana/dietil eter 1:1 (v/v) untuk noda DAG. Ekstrak yang diperoleh dibebaskan dari pelarut menggunakan gas nitrogen yang disempurnakan melalui pemanasan dalam oven analitik suhu 100°C (sampai berat ekstrak konstan). Ekstrak yang beratnya telah konstan ditimbang dengan timbangan analitik, kemudian fraksi masa komponen MAG dan DAG ditentukan menggunakan

persamaan :

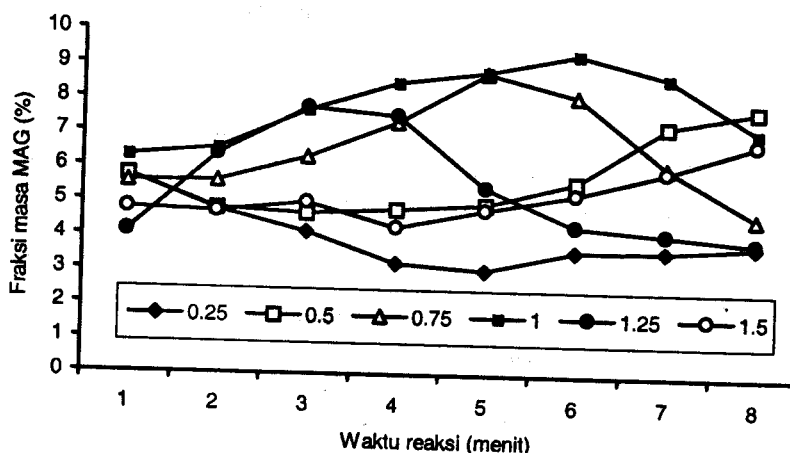
$$\text{Fraksi masa (\%)} \text{ komponen MAG} = \frac{\text{Berat MAG}}{\text{Berat sampel}} \times 100 \%$$

$$\text{Fraksi masa (\%)} \text{ komponen DAG} = \frac{\text{Berat DAG}}{\text{Berat sampel}} \times 100 \%$$

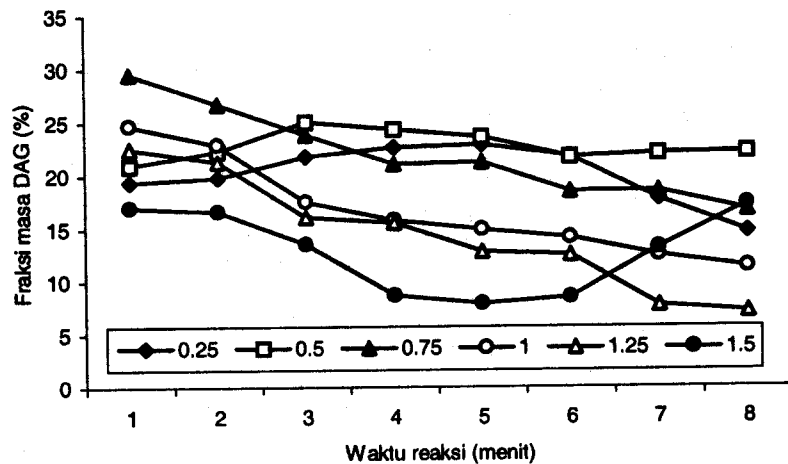
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis fraksi masa monoasilgliserol (MAG) pada berbagai waktu reaksi dan rasio etanol / CPO (Gambar 1) menunjukkan fraksi masa MAG tertinggi (9,36 %) terdapat pada waktu reaksi 6 menit dan pada rasio etanol/CPO 1 (v/b), sedangkan fraksi masa MAG terendah (3,05 %) ditemukan pada waktu reaksi 5 menit dan pada rasio etanol/CPO 0,25 (v/b).

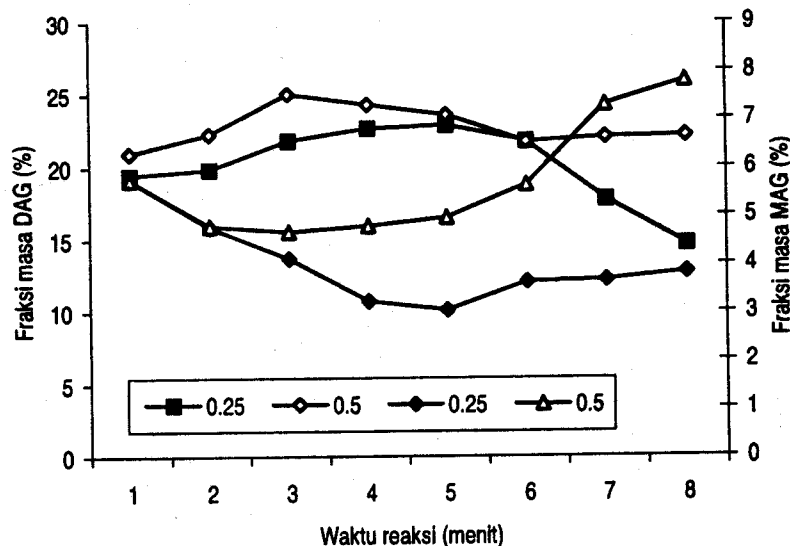
Telaah pola perubahan MAG dan DAG relatif terhadap waktu reaksi memberikan keterangan pola perubahan MAG dan DAG berubah dengan berubahnya rasio etanol/CPO. Pada rasio etanol/CPO 0,25 dan 0,50 (v/b), pola perubahan MAG mengikuti kurva hiperbola, sedangkan DAG mengikuti kurva parabola (Gambar 3). Waktu reaksi yang menghasilkan MAG minimum sama dengan waktu reaksi yang menghasilkan DAG maksimum, yaitu pada waktu reaksi 5 menit untuk rasio etanol/CPO 0,25 (v/b), dan pada waktu reaksi 3 menit untuk rasio etanol/CPO 0,5 (v/b). Keadaan tersebut menunjukkan rasio etanol/CPO yang meningkat mempercepat pencapaian DAG maksimum dan MAG minimum atau meningkatkan laju reaksi pembentukan DAG dan penguraian MAG.



Gambar 1. Pola perubahan fraksi masa MAG terhadap perubahan waktu reaksi pada berbagai rasio etanol/CPO



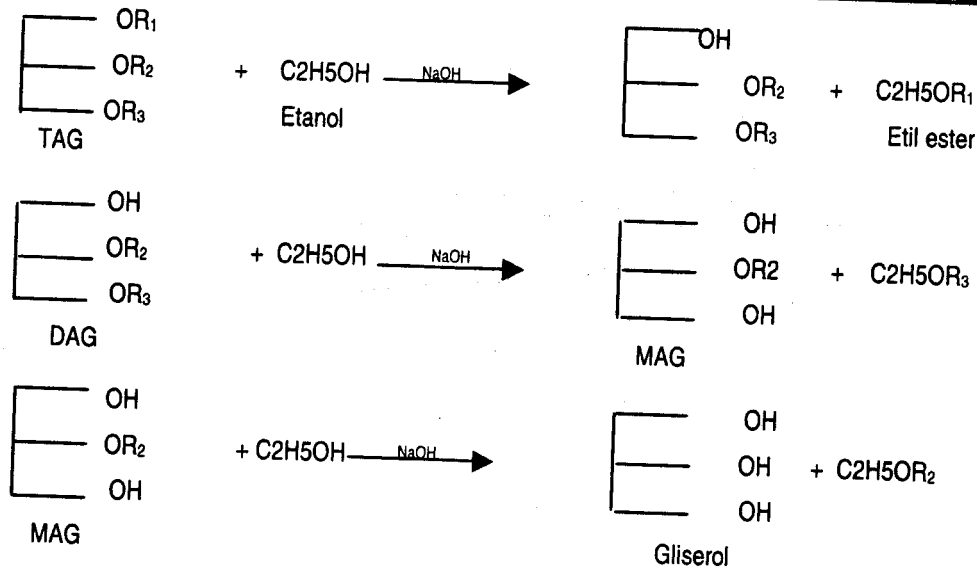
Gambar 2. Pola perubahan fraksi masa DAG terhadap perubahan waktu reaksi pada berbagai rasio etanol/CPO



Gambar 3. Pola perubahan MAG dan DAG terhadap waktu reaksi pada rasio etanol/CPO 0,25 dan 0,5 (v/b)

Pola perubahan MAG yang mengikuti kurva hiperbola dan pola perubahan DAG yang mengikuti kurva parabola memberikan indikasi laju reaksi etanolisis DAG dan MAG berubah arah terhadap waktu reaksi. Indikasi tersebut berpedoman pada reaksi etanolisis minyak seperti tersaji pada Gambar 4 (Fillieres et al., 1995). Dengan berpedoman pada reaksi tersebut, etanolisis DAG lebih lambat dibandingkan etanolisis TAG pada waktu reaksi antara 1 dan 5 menit dengan rasio etanol/CPO 0,25 (v/b),

sehingga DAG meningkat pada daerah waktu reaksi tersebut. Sebaliknya etanolisis DAG berjalan lebih cepat dari etanolisis TAG pada daerah waktu reaksi antara 5 dan 8 menit, sehingga pada daerah itu, DAG mengalami penurunan. Hal yang sama terjadi pada penggunaan rasio etanol/CPO 0,50 (v/b) di daerah waktu reaksi antara 1 dan 3 menit (DAG meningkat), antara 3 dan 8 menit saat DAG menurun.



Gambar 4. Tahap reaksi umum etanolisis minyak

Penurunan MAG pada waktu reaksi antara 1 dan 5 menit dengan rasio etanol/CPO 0,25 (v/b) memberikan keterangan pada daerah tersebut, etanolisis MAG berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan etanolisis DAG. Akan tetapi pada waktu reaksi antara 5 dan 8 menit, etanolisis MAG berlangsung lebih lambat dibandingkan etanolisis DAG, sehingga MAG mengalami peningkatan. Demikian halnya pada penggunaan rasio etanol/CPO 0,50 (v/b), perbedaannya hanya terletak pada waktu reaksi saat laju etanolisis berubah.

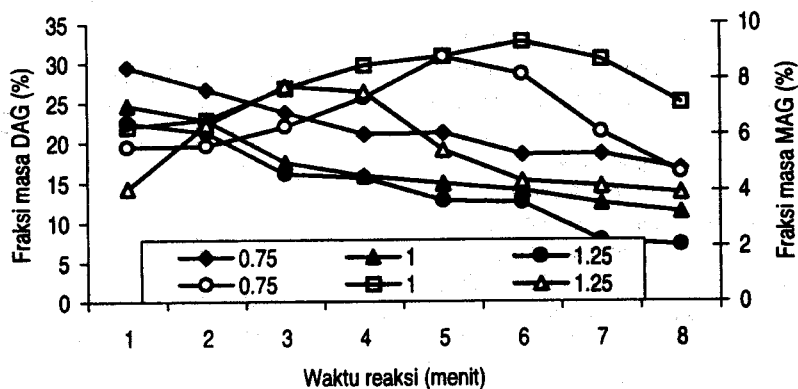
Pencapaian DAG maksimum dan MAG minimum pada waktu reaksi 3 dan 5 menit merupakan waktu reaksi saat laju etanolisis DAG sama dengan laju etanolisis TAG dan MAG ($r_{\text{DAG}} = r_{\text{TAG}} = r_{\text{MAG}}$). Dengan demikian pada waktu reaksi 3 menit untuk rasio etanol/CPO 0,5 (v/b) dan 5 menit untuk rasio etanol/CPO 0,25 (v/b) merupakan waktu reaksi kesetimbangan etanolisis minyak sawit mentah.

Perubahan laju reaksi etanolisis DAG dan MAG pada daerah waktu reaksi 1 dan 8 menit diduga disebabkan oleh perubahan asam lemak pada posisi reaktif dan perubahan proporsi kelompok lipida (TAG, DAG dan MAG) dalam sistem reaksi. Asam lemak rantai pendek lebih reaktif dibandingkan asam lemak rantai panjang, asam lemak pada posisi 1 dan 3 dalam TAG lebih reaktif dibandingkan pada posisi 2. Demikian pula asam lemak pada posisi 1 lebih reaktif dibandingkan pada posisi 2 dalam molekul DAG. MAG lebih reaktif dibandingkan dengan DAG dan TAG, sedangkan DAG lebih reaktif dibandingkan TAG. Berdasarkan kereaktifan tersebut, diduga pada awal reaksi, asam lemak yang reaktif dan

terletak pada posisi yang reaktif dalam molekul TAG, yang mengalami etanolisis dengan laju reaksi yang relatif tinggi. Ketika asam lemak tersebut telah habis teretanolisis, laju reaksi etanolisis TAG menurun lebih rendah dibandingkan dengan laju etanolisis DAG.

Peningkatan rasio etanol/CPO 0,75 sampai 1,25 (v/b), DAG mengalami penurunan relatif terhadap waktu reaksi, sedangkan MAG mengalami perubahan mengikuti pola kurva parabola (Gambar 5). Keadaan tersebut menjelaskan laju reaksi etanolisis DAG meningkat pada peningkatan substrat etanol yang lebih tinggi dibandingkan dengan laju reaksi etanolisis TAG. Pada penggunaan rasio etanol/CPO 0,5 (v/b), DAG mencapai optimum pada waktu reaksi 3 menit, sedangkan pada rasio etanol/CPO 0,75 (v/b) tidak terdapat kondisi optimum. Keadaan tersebut memberikan keterangan etanolisis CPO untuk tujuan produksi DAG tidak dapat berlangsung pada substrat etanol yang relatif tinggi, yang mengandung katalis natrium hidroksida 2 % atas dasar berat minyak.

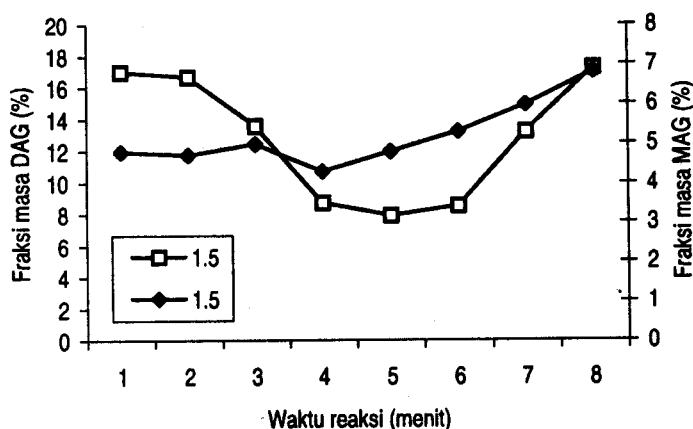
Pada Gambar 5 teramati pembentukan MAG mencapai optimum pada waktu reaksi 3, 5 dan 6 menit pada rasio etanol/CPO berturut-turut 1,25, 0,75 dan 1,0 (v/b). Keadaan tersebut menjelaskan perilaku MAG terhadap reaksi etanolisis relatif berbeda dengan DAG. Pada MAG, peningkatan substrat etanol tidak selalu diikuti dengan peningkatan laju reaksi, sebab waktu reaksi yang menghasilkan MAG optimum pada rasio etanol/CPO 0,75 (v/b) relatif lebih cepat (5 menit) dibandingkan dengan rasio etanol/CPO 1,0 (v/b) yang mencapai optimum pada waktu reaksi 6 menit (terjadi peningkatan waktu reaksi 1 menit).



Gambar 5. Pola perubahan MAG dan DAG terhadap waktu reaksi pada rasio etanol/CPO antara 0,75 dan 1,25 (v/b)

Peningkatan rasio etanol/CPO ke arah yang lebih tinggi, yaitu 1,5 : 1 (v/b), DAG mengalami perubahan yang mengikuti pola kurva hiperbola, sedangkan MAG cenderung meningkat pada waktu reaksi yang lebih lama (Gambar 6). Keadaan tersebut memberikan gambaran pada substrat etanol yang relatif tinggi, perbedaan laju reaksi etanolisis DAG dengan TAG cukup tinggi pada waktu reaksi yang relatif singkat, sedangkan pada waktu reaksi yang relatif lama, laju reaksi etanolisis DAG menurun hingga dibawah laju reaksi etanolisis TAG. Fenomena tersebut terjadi pada waktu reaksi antara 1 dan 4 menit (laju reaksi DAG sangat tinggi) dan pada waktu reaksi di atas 6 menit (laju etanolisis DAG lebih rendah dari TAG). Pada waktu reaksi antara 4 dan 6 menit, terjadi kesetimbangan reaksi etanolisis antara DAG dengan TAG, sebab pada daerah tersebut DAG relatif tidak berubah.

Telaah tentang fraksi masa mono-diasilgliserol (M-DAG) pada berbagai waktu reaksi dan rasio etanol/CPO menunjukkan fraksi masa M-DAG tertinggi (35,11 %) terdapat pada waktu reaksi 1 menit dengan rasio etanol/CPO 0,75 (v/b), sedangkan fraksi masa terendah (11,07 %) ditemukan pada waktu reaksi 8 menit dengan rasio etanol/CPO 1,25 (v/b). Keadaan tersebut sejalan dengan fraksi masa DAG tertinggi, sedangkan MAG pada kondisi tersebut relatif rendah (5,56 %), mendekati separuh dari nilai fraksi masa MAG tertinggi (9,36 %). Demikian pula nilai terendah M-DAG sejalan dengan nilai terendah DAG, akan tetapi tidak sejalan dengan MAG. Kondisi tersebut menjelaskan DAG dapat menjadi acuan dalam upaya produksi M-DAG melalui reaksi etanolisis minyak sawit mentah.



Gambar 6. Pola perubahan MAG dan DAG terhadap waktu reaksi pada rasio etanol/CPO 1,5 (v/b)

KESIMPULAN

Pola perubahan monoasilgliserol dan diasilgliserol terhadap waktu reaksi dipengaruhi oleh rasio etanol/CPO. Pada rasio etanol/CPO yang meningkat, pola perubahan DAG berubah dari pola yang mengikuti kurva parabola pada daerah rasio 0,25 – 0,5 menjadi pola kurva linier pada daerah rasio 0,75 – 1,25 dan pada rasio etanol/CPO 1,5, pola perubahan DAG mengikuti kurva hiperbola. Pola perubahan MAG berubah dari pola yang mengikuti kurva hiperbola pada daerah rasio etanol/CPO 0,25 – 0,5 menjadi pola yang mengikuti bentuk kurva parabola pada daerah rasio 0,75 – 1,25, dan pada rasio etanol/CPO 1,25 (v/b), pola perubahan MAG cenderung mengikuti bentuk kurva linier.

Fraksi masa mono-diasilgliserol (M-DAG) tertinggi (35,11 %) sejalan dengan fraksi masa DAG tertinggi (29,55 %), sedangkan fraksi masa MAG tidak sejalan dengan fraksi masa M-DAG. Demikian pula fraksi masa M-DAG terendah (11,07 %) sejalan dengan fraksi masa DAG terendah (7,14 %), sedangkan fraksi masa MAG tidak sejalan dengan fraksi masa terendah M-DAG.

DAFTAR PUSTAKA

- Elfman-Borjesson, L. dan M. Harrod. 1999. Synthesis of monoacylglycerol by glycerolysis of rapeseed oil using immobilized lipase. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76 : (9) 701 – 707.
- Fillieres, R., B.B. Mlayah dan M. Delmas. 1995. Ethanolysis of rapeseed oil : Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 : (4) 427 – 432.
- Elizabeth dan Boyle. 1997. Monoglycerides in Food System : Current and Future Uses. *Food Tecnol.* Vol 51 no. 8.
- Irimescu, R, Y. Iwasaki dan C. T. Hou. 2002. Study of TAG ethanolysis to 2-MAG by immobilized *Candida antarctica* lipase and synthesis of symmetrically structured TAG. *J.Am.Oil Chem.Soc.* 79 (9): 879 – 883.
- Igoe,R.S. dan Y.H.Hui. 1996. Dictionary of food ingredients. Chapman dan Hall. New York.
- Krog, N.J. 1990. Food Emulsifier and Their Chemical and Physical Properties. In Food Emulsion, (Ed) K. Larsson and S.E. Friberg, P. Marcel Dekker, New York.
- Mappiratu, 1999. Penggunaan Biokatalis Dedak Kasar dalam Biosintesis Antimikroba Monoasilgliserol dari Minyak Kelapa. Disertasi Pascasarjana IPB, Bogor
- Mettler,E dan W. Seibel. 1995. Optimizing of rye bread recipes containing mono-diglyceride, guar gum, and carboxymethylcellulosa using a maturograph and use ovenrise recorder. *Cereal Chem.* 72(1):109 – 115.
- Sonntag, N.O.V. 1984. New Developments in the fatty acid industry in America. *J.Am.Oil Chem.Soc.* 61 (2): 229 – 232.
- Watanabe, Y., Y. Shimada, Y. Ymauchi-Sato, M. Kasai, T. Yamamoto, K. Tsutsumi, Y. Tominaga dan A. Sugihara. 2002. Synthesis of MAG of CLA with *Penicillium camembertii* lipase. *J.Am.Oil Chem.Soc.* 79 (9): 891 – 896