

**PENGARUH FORMULASI SURFAKTAN DAN EKSTRAK DAUN
SALAM (*Syzygium polyanthum*) TERHADAP DAYA TAHAN MINYAK
KEDELAI**

**KHADIJAH DIYAH KUSTINI
G032 21 1 001**



**PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**PENGARUH FORMULASI SURFAKTAN DAN EKSTRAK DAUN
SALAM (*Syzygium polyanthum*) TERHADAP DAYA TAHAN MINYAK
KEDELAI**

*Effect of Surfactant Formulation and Salam Leaf Extract (*Syzygium
polyanthum*) on the Durability Soybean Oil*

**KHADIJAH DIYAH KUSTINI
G032 21 1 001**



**PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**Pengaruh Formulasi Surfaktan dan Ekstrak Daun Salam
(*Syzygium polyanthum*) terhadap Daya Tahan Minyak Kedelai**

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar magister

Program Studi Magister
Ilmu dan Teknologi Pangan

Disusun dan diajukan oleh

Khadijah Diyah Kustini

G032 21 1 001

Kepada

**PROGRAM STUDI MAGISTER ILMU DAN TEKNOLOGI PANGAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

TESIS

PENGARUH FORMULASI SURFAKTAN DAN EKSTRAK DAUN SALAM (*Syzygium polyanthum*) TERHADAP DAYA TAHAN MINYAK KEDELAI

Disusun dan diajukan oleh

KHADIJAH DIYAH KUSTINI

NIM : G032211001

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka penyelesaian studi Program Magister Program Studi Ilmu dan Teknologi

Pangan Fakultas Pertanian Universitas Hasanuddin

Pada tanggal 13 Februari 2024

Dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,

Pembimbing Utama

Dr. rer. nat. Ir. Zainal, S.TP., M.Food.Tech.
NIP. 19720409 199903 1 001

Pembimbing Pendamping

Prof. Dr. Ir. Hj. Mulyati M.Tahir, M.S.
NIP. 19570923 198312 2 001

Ketua Program Studi
Ilmu dan Teknologi Pangan

Dr. Adiansyah Syarifuddin S.TP., M.Si
NIP. 19770527 200312 1 001

Dekan Fakultas Pertanian
Universitas Hasanuddin

Prof. Dr. Ir. Salengke, M.Sc
NIP. 19631231 198811 1 005

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Khadijah Diyah Kustini
NIM : G032211001
Program Studi : Ilmu dan Teknologi Pangan

Dengan ini menyatakan bahwa, tesis berjudul "**PENGARUH FORMULASI SURFAKTAN DAN EKSTRAK DAUN SALAM (*Syzygium polyanthum*) TERHADAP DAYA TAHAN MINYAK KEDELAI**" adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing (Dr.rer.nat. Ir. Zainal, S.TP., M. FoodTech., dan Prof. Dr. Ir. Mulyati M. Tahir, MS.). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka tesis ini. Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya berupa tesis ini kepada Universitas Hasanuddin.

Makassar, 25 Februari 2024



Khadijah Diyah Kustini
NIM G032211001

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur yang tiada henti penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala nikmat yang telah diberikan sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul "**Pengaruh Formulasi Surfaktan dan Ekstrak Daun Salam (*Syzygium polyanthum*) terhadap Daya Tahan Minyak Kedelai**" sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknologi Pertanian di Program Studi Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Pertanian, Universitas Hasanuddin.

Penulis menyadari bahwa tesis ini dapat diselesaikan berkat bantuan berbagai pihak yang selalu memberikan dukungan serta semangat yang tinggi kepada penulis selama melakukan penelitian. Maka dari itu penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada **Dr.rer.nat. Ir. Zainal, S.TP., M. FoodTech.**, dan **Prof. Dr. Ir. Mulyati M. Tahir, MS.** selaku pembimbing yang senantiasa memberikan bimbingan, nasehat, arahan serta masukan kepada penulis sejak rencana penelitian hingga penyusunan tesis serta **Prof. Dr. Ir. Meta Mahendradatta, Prof. Dr. Ir. Amran Laga, MS.**, dan **Dr. Adiansyah Syarifuddin, S.TP., M.Si.** selaku dosen penguji yang telah bersedia mencurahkan waktu dan tenaganya guna memberikan arahan serta masukan kepada penulis.

Pada kesempatan ini, penulis juga menyampaikan penghargaan setinggi-tingginya dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada seluruh pihak yang telah terkait dalam penyusunan tugas akhir ini, diantaranya:

1. Ibunda **Harmawati, S.Pd.** atas segala kasih sayang, dukungan, dan doa yang tidak pernah putus untuk kebaikan penulis. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada **Khadiyan Ulil Azmi, S.T.** untuk semua dukungan dan pengorbanan serta tidak pernah lelah mendengar keluh kesah dari penulis;
2. Bapak **Dr. Adiansyah Syarifuddin, S.TP., M.Si.** selaku Ketua Program Studi Magister Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Pertanian, Universitas Hasanuddin, yang senantiasa memberikan arahan mulai proses perkuliahan hingga pada penyelesaian tesis;
3. Bapak dan Ibu Dosen, Staf, dan Laboran yang banyak membantu penulis selama menempuh pendidikan di Program Studi Magister Ilmu dan Teknologi Pangan, Fakultas Pertanian, Universitas Hasanuddin;
4. Teman seperjuangan Magister *Rhizopus oryzae* **Ria Rahmadani, Sunrixon Carmando Yuansah, Nur Indah Wahyuni, Stevano William Kakisina,**

Almh. Danirih, Dian Rahmat Yuneri, Sri Savitri Handayani, Desak Nyoman Riastutik, dan Binta Robert.

5. Kepada teman-teman **Ria Andriana Dwi Putri, Husnul Hatimah, Nurul Fatamah,** dan **Darmawan** atas nasehat, dukungan, dan semangatnya;
6. Kepada kakak-kakak senior Program Studi Magister Ilmu dan Teknologi Pangan yang banyak memberikan contoh, motivasi, dan inspirasi bagi penulis;

Akhir kata Penulis menyampaikan rasa penghargaan dan terima kasih yang tulus kepada semua pihak yang mendukung dari awal hingga akhir penyusunan tesis ini semoga dapat bermanfaat bagi kita semua.

Makassar, Februari 2024

Khadijah Diyah Kustini
G032 21 1 001

ABSTRAK

KHADIJAH DIYAH KUSTINI. Pengaruh Formulasi Surfaktan dan Ekstrak Daun Salam (*Syzygium polyanthum*) terhadap Daya Tahan Minyak Kedelai (dibimbing oleh Zainal dan Mulyati M.Tahir)

Penambahan antioksidan diharapkan dapat menunda oksidasi minyak kedelai dan meningkatkan umur simpan minyak kedelai. Sifat polar dari antioksidan ekstrak daun salam mempengaruhi keefektifannya sehingga dibutuhkan surfaktan untuk meningkatkan dispersi ekstrak. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh surfaktan dalam meningkatkan dispersi antioksidan ekstrak daun salam dalam minyak kedelai berdasarkan bilangan iodin, bilangan peroksida, dan asam lemak bebas. Penelitian ini dilakukan secara bertahap, yakni ekstraksi daun salam, menentukan formulasi terbaik ekstrak daun salam dan surfaktan sorbitan monooleat, dan terakhir mengaplikasikan formulasi terbaik pada minyak kedelai. Sebelum dianalisis, minyak kedelai dipanaskan selama 12 jam tanpa henti dan sampel dianalisis setiap 3 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan terbaik yang diamati berdasarkan aktivitas antioksidannya adalah 0,8% ekstrak daun salam dan 1% surfaktan Sorbitan monooleat dengan aktivitas antioksidan IC_{50} sebesar 105,4712 ppm yang termasuk kategori sedang. Selanjutnya dilakukan analisis terhadap perlakuan ini pada pemanasan I hingga pemanasan IV untuk bilangan iodin (102,95gI₂/100g, 102,38gI₂/100g, 102,14gI₂/100g, dan 101,23gI₂/100g), bilangan peroksida (17,25meq/kg, 18,75meq/kg, 20,25meq/kg, dan 29,75meq/kg, berturut-turut), dan asam lemak bebas (0,0633%, 0,0652%, 0,1163%, dan 0,1743%, berturut-turut). Efektifitas ekstrak daun salam berdasarkan parameter bilangan iodin, bilangan peroksida, dan asam lemak bebas menunjukkan bahwa perlakuan dengan penambahan ekstrak daun salam dengan surfaktan sorbitan monooleat memberikan hasil paling lebih baik dibandingkan tanpa penambahan surfaktan sorbitan monooleat.

Kata kunci: Antioksidan, Pemanasan, Sorbitan Monooleat

ABSTRACT

KHADIJAH DIYAH KUSTINI. **Effect of Surfactant Formulation and Salam Leaf Extract (*Syzygium polyanthum*) on the Durability Soybean Oil.** Supervised by Zainal and Mulyati M. Tahir.

The addition of antioxidants is expected to delay the oxidation of soybean oil and increase the shelf life of the oil. The polar nature of the salam leaf extract antioxidant affects its effectiveness, so a surfactant is needed to increase the dispersion of the extract. The purpose of this study was to determine the effect of surfactants in increasing the dispersion of salam leaf extract antioxidants in soybean oil based on iodine number, peroxide number, and free fatty acids. This research was conducted in stages, namely salam leaf extraction, determining the best formulation of salam leaf extract and sorbitan monooleate surfactant, and finally applying the best formulation to soybean oil. Before analyzing, soybean oil was heated for 12 hours discontinuously and samples were analyzed every 3 hours. The results indicated that the treatment observed based on its antioxidant activity is 0.8% salam leaf extract and 1% Sorbitan monooleate surfactant with IC_{50} antioxidant activity of 105.4712 ppm and which belongs to the medium category. The analysis were then performed for this treatment in heating I to heating IV iodine number (102.95gI₂/100g, 102.38gI₂/100g, 102.14gI₂/100g, and 101.23gI₂/100g respectively), the peroxide number (17.25meq/kg, 18.75meq/kg, 20.25meq/kg, and 29.75meq/kg, respectively) and the free fatty acid (0.0633%, 0.0652%, 0.1163%, and 0.1743%, respectively). The effectiveness of salam leaf extract based on iodine number, peroxide number, and free fatty acid parameters showed that the treatment with the addition of salam leaf extract combined with sorbitan monooleate surfactant gave better results than without the addition of sorbitan monooleate surfactant.

Keywords: antioxidant, heating, sorbitan monooleat

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGAJUAN TESIS HASIL.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA	iv
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah	3
1.3. Tujuan Penelitian.....	4
1.4. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Daun Salam (<i>Syzygium polyanthum</i>)	5
2.2 Minyak Kedelai.....	6
2.3 Asam Lemak Tidak Jenuh.....	7
2.4 Proses Oksidasi	11
2.4.1 Autooksidasi	11
2.4.2 Fotooksidasi	13
2.4.3 Oksidasi Enzimatik	13
2.5 Antioksidan.....	14
2.6 Surfaktan.....	16
2.7 Kerangka Pikir.....	22
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	23
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	23
3.2 Alat dan Bahan.....	23
3.3 Desain Penelitian	23
3.4 Prosedur Penelitian	24
3.4.1 Ekstraksi Daun Salam Metode Maserasi ((Hariningtias & Setiarso, 2021), dengan modifikasi).....	24

3.4.2	Formulasi Ekstrak Daun Salam dengan Surfaktan Sorbitan Monooleat 80	26
3.4.3	Penambahan Ekstrak Daun Salam dengan Surfaktan pada Minyak Kedelai	27
3.5	Parameter Pengujian.....	28
3.5.1	Penentuan Kandungan Total Fenolik.....	28
3.5.2	Pengujian Aktivitas Antioksidan Metode DPPH (Molyneux, 2004; Syaifudin, 2015) <i>dengan Modifikasi</i>	29
3.5.3	Analisis Bilangan Iodin Metode Wijs (Noriko <i>et al.</i> , 2012)	29
3.5.4	Analisis Bilangan Peroksida (Deyrieux <i>et al.</i> , 2018).....	30
3.5.5	Analisis Asam Lemak Bebas (Suroso, 2013)	31
3.6	Analisis Data	31
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		32
4.1	Total Fenolik Ekstrak Daun Salam	32
4.2	Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun Salam	33
4.4	Bilangan Iodin Minyak Kedelai	36
4.5	Bilangan Peroksida Minyak Kedelai	38
4.6	Asam Lemak Bebas Minyak Kedelai	41
BAB V PENUTUP.....		45
5.1	Kesimpulan	45
5.2	Saran	45
DAFTAR PUSTAKA		46
LAMPIRAN.....		57

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Kandungan Asam Lemak Tidak Jenuh pada Minyak Nabati	8
Tabel 2. Nilai HLB dan Penggunaannya dalam Aplikasi Surfaktan (Reningtyas & Mahreni, 2015).....	19
Tabel 3. Jenis Sorbitan Ester dan Karakteristik Fisiknya (Rowe <i>et al.</i> , 2009)...	20
Tabel 4. Persentase Kerusakan Minyak Kedelai Berdasarkan Bilangan Iodin	38
Tabel 5. Persentase Peningkatan Pembentukan Peroksida pada Minyak Kedelai	40
Tabel 6. Persentase Peningkatan Pembentukan Asam lemak Bebas pada Minyak Kedelai.....	44

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Daun Salam (<i>Syzygium polyantha</i> (Wight) Walp)	5
Gambar 2. Kacang Kedelai	6
Gambar 3. Minyak Kedelai	7
Gambar 4. Gambar Struktur Kimia Asam Linoleat, Asam Linolenat, dan Asam Oleat (National Center for Biotechnology Information, 2024)	10
Gambar 5. Mekanisme Autooksidasi Lipid (Velasco <i>et al.</i> , 2010)	12
Gambar 6. Reaksi DPPH dengan Antioksidan (Güder, 2016)	16
Gambar 7. Struktur Umum Molekul Surfaktan (Marques & Silva, 2013; Nakama, 2017)	17
Gambar 8. Klasifikasi Surfaktan (Marques & Silva, 2013; Nakama, 2017)	18
Gambar 9. Struktur Kimia Surfaktan Sorbitan Monooleat (Reyes <i>et al.</i> , 2009)	21
Gambar 10. Kerangka Pikir	22
Gambar 11. Diagram Alir Ekstraksi Daun Salam	25
Gambar 12. Diagram Alir Formulasi Ekstrak Daun Salam dengan Surfaktan Sorbitan Monooleat.....	26
Gambar 13. Aplikasi Ekstrak Daun Salam dan Surfaktan pada Minyak Kedelai.....	27
Gambar 15. Aktivitas Antioksidan IC ₅₀ Ekstrak Daun Salam dengan Penambahan Surfaktan Sorbitan monooleat	34
Gambar 16. Grafik Rata-Rata Hasil Analisis Bilangan Iodin Minyak Kedelai pada Setiap Pemanasan	36
Gambar 17. Grafik Rata-Rata Hasil Analisis Bilangan Peroksida Minyak Kedelai pada Setiap Pemanasan.....	39
Gambar 18. Grafik Rata-Rata Hasil Analisis Asam Lemak Bebas Minyak Kedelai.....	42

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Hasil Penentuan Total Fenolik.....	57
Lampiran 2. Aktivitas Antioksidan Ekstrak Daun Salam	58
Lampiran 3. Hasil Analisis Bilangan Iodin.....	59
Lampiran 4. Hasil Anasis Bilangan Peroksida	61
Lampiran 5. Hasil Analisis Asam Lemak Bebas	63
Lampiran 6. Dokumentasi	66

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Minyak goreng merupakan bahan pangan yang umum digunakan dimasyarakat yang berfungsi sebagai penghantar panas, sebagai pemberih rasa gurih, dan sebagai pemberih rasa renyah. Sebagian besar minyak goreng yang digunakan di masyarakat berasal dari nabati. Minyak nabati adalah minyak yang dihasilkan atau diekstrak dari berbagai bagian tumbuhan. Minyak nabati adalah senyawa organik yang termasuk golongan lipid dan terdapat di alam, serta tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik non polar. Minyak nabati banyak digunakan dalam berbagai sektor dan salah satunya digunakan dalam produk pangan. Ada berbagai jenis minyak nabati, diantaranya minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jagung, minyak zaitun, minyak lobak, minyak bunga matahari, dan minyak kedelai.

Minyak kedelai adalah minyak nabati yang berasal dari biji kedelai yang diekstrak. Ekstraksi minyak merupakan proses pemisahan minyak atau lemak dari bahan yang mengandung minyak atau lemak dengan cara rendering, pengepresan secara mekanis, dan ekstraksi pelarut. Metode ekstraksi yang digunakan untuk biji dan kacang yang mengandung minyak adalah metode pengepresan secara mekanis (Britannica, 2022). Setelah dimurnikan, minyak kedelai dapat digunakan sebagai minyak goreng, untuk pembuatan minyak salad, dan berbagai keperluan dalam pengolahan pangan lainnya.

Sekitar 20% minyak terkandung dalam biji kedelai (Patil *et al.*, 2007). Kandungan asam lemak minyak kedelai sebagian besar adalah asam lemak tidak jenuh. Minyak kedelai mengandung asam lemak tidak jenuh sebesar 85% dan asam lemak jenuh sebesar 15%. Asam lemak jenuh yang terdapat di dalam minyak kedelai meliputi asam palmitat (16:0) dan asam stearat (18:0), sedang asam lemak tidak jenuh, yaitu asam oleat (18:1), asam linoleat (18:2), dan asam α linolenat (18:3) (Lee *et al.*, 2007). Kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi pada minyak kedelai menyebabkan rentan mengalami kerusakan oksidasi karena adanya ikatan rangkap yang lebih mudah bereaksi dengan oksigen membentuk peroksida.

Reaksi oksidasi menyebabkan kerusakan lemak dan minyak dengan ketengikan sebagai efek utama. Reaksi oksidasi dapat terjadi selama penyimpanan minyak dan selama proses pengolahan minyak yang menggunakan suhu tinggi. Perubahan paling mencolok dengan adanya proses oksidasi adalah timbulnya rasa dan bau yang tidak enak, terjadi perubahan warna, kekentalan, densitas dan kelarutan lemak dan minyak (Matthäus, 2010). Perubahan tersebut terjadi karena adanya lipid yang teroksidasi melalui serangkaian reaksi kompleks yang menghasilkan senyawa volatil dan non volatil yang bertanggungjawab terhadap bau dan rasa yang tidak enak pada makanan (Velasco *et al.*, 2010).

Upaya yang dapat dilakukan guna meminimalkan terjadinya kerusakan oksidatif pada minyak kedelai salah satunya adalah penambahan antioksidan. Antioksidan adalah senyawa yang dapat memperlambat atau menghambat proses oksidasi minyak dan lemak. Antioksidan merupakan senyawa kimia yang dapat menstabilkan radikal bebas. Mekanisme kerja antioksidan dengan cara mendonorkan elektron untuk mencapai bentuk yang stabil, sehingga mampu menginisiasi pembentukan radikal bebas yang menyebabkan penyakit degeneratif. Senyawa antioksidan dapat berupa senyawa alami dan sintetik (Hidayati *et al.*, 2017). Antioksidan alami merupakan alternatif yang lebih aman bagi produk pangan. Sumber antioksidan alami dapat berasal dari tumbuh-tumbuhan, seperti sayuran, buah-buahan, rempah-rempah, dan herbal yang kaya akan vitamin, senyawa fenolik, karotenoid, dan unsur mikro lainnya (Flieger *et al.*, 2021).

Tanaman potensial yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber antioksidan alami adalah tanaman salam atau umum dikenal sebagai daun salam. Daun salam (*Syzygium polyanthum*) adalah tanaman yang umumnya digunakan sebagai herbal dan rempah. Senyawa aktif yang terkandung di dalam daun salam, yaitu tannin, flavonoid, minyak atsiri, sitral, eugenol, triterpenoid, steroid, dan saponin (Alwie *et al.*, 2021). Senyawa flavonoid, triterpenoid, steroid, dan saponin dapat berfungsi sebagai antioksidan. Aktivitas antioksidan IC₅₀ ekstrak metanol daun salam yang diuji dengan metode DPPH (*2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl*) adalah 44.35 µg/mL (Hidayati *et al.*, 2017).

Penelitian mengenai pemanfaatan ekstrak antioksidan daun salam telah dilakukan oleh (Syauqi, 2020), yang menganalisis mutu minyak jelantah yang ditambahkan antioksidan ekstrak daun salam. Hasil yang diperoleh adalah

pemberian antioksidan ekstrak daun salam sebanyak 0,5 b/v memberikan hasil terbaik yang ditandai dengan penurunan bilangan peroksida dan bilangan asam paling besar pada minyak jelantah. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Wahyudi *et al.*, (2021) yang menganalisis bilangan iodin dan bilangan asam minyak goreng curah yang ditambahkan ekstrak daun salam dan menggunakan antioksidan sintetik TBHQ (*Tertiary Butyl Hydro Quinone*) sebagai kontrol. Hasil yang diperoleh, yaitu bilangan iodin dengan penambahan ekstrak daun salam sebanyak 0,8% adalah 48,2 $\text{gl}_2/100 \text{ mL}$ sedangkan kontrol positif TBHQ menunjukkan bilangan iodin 48,7 $\text{gl}_2/100 \text{ mL}$. Bilangan asam dengan penambahan ekstrak daun salam sebanyak 0,8% adalah 0,34 mg KOH/g sedangkan kontrol positif TBHQ menunjukkan bilangan asam 0,19 mg KOH/g.

Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa ekstrak daun salam dapat digunakan sebagai antioksidan alami. Namun, sebagian besar antioksidan alami jauh lebih polar dibandingkan antioksidan sintetik, kecuali karoten, tokoferol, dan esternya, sehingga antioksidan fenolik alami memiliki kelarutan yang rendah atau tidak cukup larut dalam fase lipid (Pokorný, 2007). Ekstrak daun salam bersifat polar (Hidayati *et al.*, 2017) sehingga sukar larut dalam minyak yang bersifat non polar sehingga dibutuhkan senyawa yang dapat meningkatkan dispersi ekstrak antioksidan daun salam tersebut. Senyawa yang dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan kelarutan salah satunya adalah surfaktan. Surfaktan dalam minyak digunakan untuk membantu meningkatkan dispersi atau pencampuran minyak dengan zat lain, terutama bahan-bahan yang bersifat air atau memiliki sifat yang tidak dapat bercampur dengan minyak. Surfaktan merupakan suatu molekul yang memiliki gugus hidrofilik yang bersifat polar dan gugus lipofilik yang bersifat non polar sehingga mampu untuk menyatukan campuran yang terdiri air dan minyak. Surfaktan dapat meningkatkan kestabilan emulsi dengan cara menurunkan tegangan antarmuka (*interface tension*), antara fasa minyak dan fasa air (Oppusunggu *et al.*, 2015). Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh surfaktan dalam meningkatkan dispersi ekstrak daun salam pada minyak kedelai.

1.2. Rumusan Masalah

Ekstrak daun salam mengandung antioksidan sehingga dapat meminimalkan terjadinya kerusakan oksidatif pada minyak kedelai. Namun, ekstrak daun salam memiliki sifat polar sehingga sulit untuk larut dalam minyak yang bersifat non polar sehingga untuk memaksimalkan antioksidan pada ekstrak

daun salam dibutuhkan suatu senyawa yang dapat meningkatkan dispersi. Salah satu senyawa yang dapat dimanfaatkan adalah surfaktan.

1.3. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Untuk menentukan total fenolik dan aktivitas antioksidan ekstrak daun salam (*Syzygium polyanthum*).
2. Untuk menentukan formulasi terbaik dari kombinasi ekstrak daun salam (*Syzygium polyanthum*) dan surfaktan sorbitan monooleat.
3. Untuk menganalisis bilangan peroksida, bilangan iodin, dan asam lemak bebas minyak kedelai yang ditambahkan cairan antioksidan ekstrak daun salam (*Syzygium polyanthum*).

1.4. Manfaat Penelitian

Adapun manfaat dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi dan pemahaman yang lebih mendalam kepada mahasiswa dan masyarakat mengenai pemanfaatan lebih jauh ekstrak daun salam sebagai antioksidan disamping pemanfaatannya sebagai rempah dan herbal. Sebagai sumber edukasi bagi masyarakat dan menjadi referensi bagi industri pangan mengenai antioksidan alami dan sumbernya. Selain itu, penelitian ini diharapkan memberikan ragam informasi mengenai kemungkinan penggunaan surfaktan untuk meningkatkan dispersi dan aktivitas antioksidan dalam minyak kedelai.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Daun Salam (*Syzygium polyanthum*)

Salam atau *Syzygium polyantha* (Wight) Walp adalah tanaman famili suku *Myrtaceae*. Bagian tanaman Salam yang paling banyak dimanfaatkan adalah daunnya, baik itu dalam bentuk kering maupun segar. Daun salam umumnya dimanfaatkan sebagai rempah karena memiliki aroma dan cita rasa yang khas, terutama pada daun yang sudah tua. Aroma tersebut berasal dari kandungan minyak atsiri. Selain itu, daun salam juga dimanfaatkan sebagai herbal karena memiliki kandungan memiliki aktivitas antioksidan, antidiabetes, antimikroba, antihipertensi, antitumor, dan antidiare (Ismail & Wan Ahmad, 2019).



Gambar 1. Daun Salam (*Syzygium polyantha* (Wight) Walp)

Daun salam mengandung senyawa aktif alkaloid, flavonoid, tanin, steroid, fenol, saponin, triterpenoid, dan minyak atsiri (Alwie *et al.*, 2021; Evendi, 2017; Khafid *et al.*, 2021; Kusuma *et al.*, 2011). Daun salam juga mengandung beberapa vitamin, yaitu vitamin C, vitamin A, thiamin, riboplavin, serta B12 (Alwie *et al.*, 2021). Kandungan alkaloid dan tanin ekstrak etanol daun salam masing-masing 0,34% dan 0,1688% (Rivai *et al.*, 2019). Sedang total fenol ekstrak etanol daun salam, yaitu 445,9 µg GAE/mg DW dan total flavonoidnya, yaitu 392,6 µg QE/mg DW (Dewijanti *et al.*, 2019).

Daun salam dapat bekerja sebagai antioksidan yang ditujukan oleh adanya senyawa fenol dan flavonoid. Senyawa fenolik adalah senyawa yang memiliki satu atau lebih cincin aromatik yang terikat dengan satu atau lebih gugus hidroksil. Senyawa ini umumnya dikenal karena potensinya sebagai antioksidan. Fenolik dapat ditemukan dalam buah-buahan, kacang-kacangan, sayuran, teh, wine, dan

kopi, serta berperan dalam karakteristik organoleptik makanan nabati (Alara *et al.*, 2021). Flavonoid merupakan metabolit sekunder yang banyak ditemukan pada buah-buahan dan sayuran serta beberapa bagian tanaman. Flavonoid pada tumbuhan yang berperan sebagai pemberi aroma dan warna pada bunga serta memiliki beberapa sifat farmakologi salah satunya sebagai antioksidan (Panche *et al.*, 2016).

Antioksidan adalah senyawa kimia yang dapat menetralkan radikal bebas. Mekanisme kerjanya yakni dengan mendonorkan elektron untuk mencapai bentuk yang stabil (Dewijanti *et al.*, 2019). Metode yang paling sering digunakan untuk mengevaluasi aktivitas antioksidan adalah uji radikal DPPH (*2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl*). Aktivitas antioksidan ekstrak metanol daun salam yang diuji dengan metode DPPH adalah 44.35 µg/mL (Hidayati *et al.*, 2017). Nilai tersebut mengindikasikan bahwa ekstrak metanol daun salam memiliki kategori antioksidan sangat kuat dengan nilai IC₅₀ di bawah 50 ppm. Senyawa fenolik dalam daun salam yang dapat bertindak sebagai antioksidan, yaitu fenol, polifenol, flavonoid, tanin, eugenol, α-tokoferol, β-tokoferol, dan *pyrogallol* (Alwie *et al.*, 2021; Evendi, 2017; Khafid *et al.*, 2021; Kusuma *et al.*, 2011; Rahim *et al.*, 2017).

2.2 Minyak Kedelai

Kedelai (*Glycine Max (L) Merrill*) adalah tanaman semusim dan termasuk kelompok serelia. Kedelai dapat dikonsumsi secara langsung (dengan pengolahan sederhana) maupun dalam bentuk olahannya (melalui serangkaian proses pengolahan). Kedelai biasanya dimanfaatkan sebagai bahan baku tempeh, tahu, kecap, susu kedelai, dan minyak kedelai. Komposisi nutrisi kacang kedelai, yaitu 36% protein, 35% karbohidrat (17% serat), 19% lemak, 5% mineral dan komponen lainnya termasuk vitamin (Liu, 1997). Kandungan lain yang terdapat pada kedelai adalah kalsium, zat besi, seng, fosfor, magnesium, tiamin, riboflavin, niasin, dan asam folat (Kanchana *et al.*, 2016).



Gambar 2. Kacang Kedelai

Komposisi minyak di dalam biji kedelai, yakni sekitar 20% (Patil *et al.*, 2007). Minyak kedelai diperoleh dari biji kedelai dengan cara ekstraksi. Metode ekstraksi yang digunakan pada biji kedelai adalah metode pengepresan secara mekanis (Britannica, 2022). Minyak kedelai umum digunakan sebagai minyak goreng, minyak salad, dan bahan baku dalam pembuatan margarin. Kandungan asam lemak minyak kedelai sebagian besar adalah asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh dengan. Asam lemak jenuh minyak kedelai adalah 15% (asam palmitat 10,3% dan asam stearat 3,8%) dan asam lemak tidak jenuh 85% (asam linoleat 51%, asam oleat 23%, dan asam α linolenat 6,8%) (Hill *et al.*, 2008; Yeom *et al.*, 2020). Adapun jumlah minyak dan komposisi asam lemak minyak kedelai dipengaruhi oleh varietas dan keadaan iklim tempat budidaya kedelai.

Kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi pada minyak kedelai meningkatkan resiko oksidasi. Ikatan rangkap yang terdapat pada asam lemak tidak jenuh akan mengikat oksigen sehingga terbentuk peroksida dan hidroperoksida. Proses oksidasi dapat menyebabkan hilangnya manfaat sensorik, nutrisi, dan bersamaan dengan itu terjadi pembentukan senyawa yang berpotensi sebagai racun sehingga mengurangi umur simpan. Oksidasi lipid dapat dihambat dengan berbagai cara, seperti enzim yang mengkatalis oksidasi diinaktivasi, penambahan bahan pengkelat, penggunaan kemasan yang sesuai, dan penambahan antioksidan (Farhoosh, 2021; Kozłowska & Gruczyńska, 2018).



Gambar 3. Minyak Kedelai

2.3 Asam Lemak Tidak Jenuh

Asam lemak adalah jenis senyawa kimia yang termasuk dalam kelompok asam organik dan terdiri atas rantai hidrokarbon lurus yang pada satu ujungnya mempunyai gugus hidroksil (COOH) dan pada ujung lainnya memiliki gugus metil (CH₃). Nomenklatur, struktur, dan sifat asam lemak bergantung pada panjang rantai hidrokarbon, posisi ikatan rangkap, tingkat ketidakjenuhan (Petrovic & Arsic,

2016). Panjang rantai karbon asam lemak digunakan untuk klasifikasi asam lemak dengan jumlah atom karbon yang bervariasi dari 8 hingga lebih dari 80. Asam lemak dibagi menjadi asam lemak rantai pendek (atom karbon kurang dari 5), asam lemak rantai menengah (memiliki 6 dan 12 atom karbon), asam lemak rantai panjang (dari 13 hingga 21 atom karbon), dan asam lemak rantai sangat panjang (memiliki lebih dari 21 atom karbon). Posisi ikatan rangkap asam lemak mempengaruhi sifat-sifat kimia dan fisiologis dari asam lemak tersebut. Pengelompokan jumlah ikatan rangkap paling banyak digunakan untuk membedakan asam lemak. Dalam hal ini, asam lemak dibagi menjadi asam lemak yang rantainya tidak memiliki ikatan rangkap antar karbonnya atau disebut asam lemak jenuh (*saturated fatty acid*) dan asam lemak yang memiliki setidaknya satu ikatan rangkap antar karbonnya (*unsaturated fatty acid*) atau disebut asam lemak tidak jenuh (Agregán *et al.*, 2022).

Asam lemak tidak jenuh adalah asam lemak yang memiliki satu atau lebih ikatan rangkap dalam strukturnya. Asam lemak tak jenuh memiliki satu atau lebih celah atau ruang kosong dalam struktur kimianya yang tidak jenuh, yang berarti ikatan kimianya tidak terisi (Marcus, 2013). Asam lemak ini dibagi menjadi dua berdasarkan jumlah ikatan rangkapnya, yaitu satu ikatan rangkap disebut tak jenuh tunggal (*monounsaturated/MUFA*), dan yang memiliki lebih dari satu ikatan rangkap disebut tak jenuh ganda (*polyunsaturated/PUFA*) (Powell & Wallace, 2020). Asam lemak tak jenuh tunggal (*MUFA*) sebagian besar ditemukan dalam minyak nabati dan asam lemak tak jenuh ganda (*PUFA*) sebagian besar ditemukan dalam ikan berlemak, kacang-kacangan, dan minyak nabati (Marcus, 2013).

Tabel 1. Kandungan Asam Lemak Tidak Jenuh pada Minyak Nabati

Sumber	<i>Monounsaturated Fatty Acid (%)</i>	<i>Polyunsaturated Fatty Acid (%)</i>
Minyak kedelai ¹⁾	23	62
Minyak alpukat ²⁾	77,21	8,51
Minyak kanola ³⁾	62	32
Minyak zaitun ³⁾	73	11
Minyak jagung ³⁾	25	62

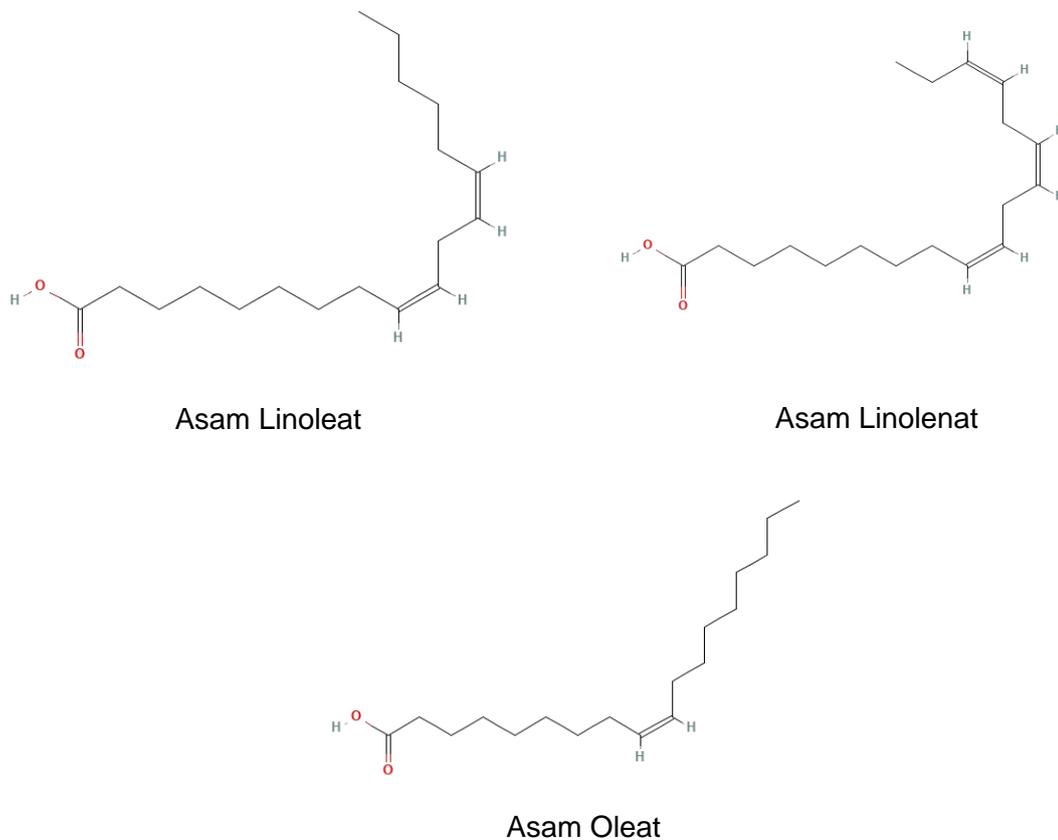
Sumber	<i>Monounsaturated Fatty Acid (%)</i>	<i>Polyunsaturated Fatty Acid (%)</i>
Minyak safflower ⁴⁾	14,07	76,26
Minyak bunga matahari ⁵⁾	23	66

¹⁾ (Szpunar-Krok & Wondolowska-Grabowska, 2022), ²⁾ (Li *et al.*, 2019), ³⁾ (Marcus, 2013), ⁴⁾ (Katkade *et al.*, 2018), ⁵⁾ (Inturrisi, 2015)

Asam lemak tidak jenuh yang terkandung di dalam minyak kedelai antara lain asam linoleat (18:2), asam oleat (18:1), dan asam α linolenat (18:3) (Clemente & Cahoon, 2009). Asam linoleat adalah asam lemak tidak jenuh berantai banyak dan termasuk golongan asam lemak esensial. Asam linoleat ($C_{18}H_{32}O_2$) termasuk asam lemak omega-6. Asam lemak omega-6 adalah kelompok asam lemak tidak jenuh yang memiliki ikatan rangkap pada posisi ke-n-6 ("n" adalah merujuk pada urutan atom karbon dan "6" menunjukkan posisi ke-6 dari ujung metil) terhitung dari ujung metil rantai karbon. Asam linoleat memiliki 18 atom karbon dan mengandung 2 ikatan rangkap pada karbon ke-9 dan ke-12 dari ujung metil rantai karbon (Aldred, 2009; Whelan & Fritsche, 2013). Asam linoleat memiliki dua ikatan rangkap *cis* pada posisi ke-9 dan ke-12 dari posisi atom hidrogen (*Cis-9, cis-12-
oktadecadienoic acid*). Asam lemak *cis* memiliki kedua atom hidrogen yang terletak di sisi yang sama sehingga memiliki struktur molekul yang melengkung dan sebaliknya, asam lemak *trans* memiliki dua atom hidrogen pada sisi yang berlawanan dan memiliki struktur molekul yang lurus. Ikatan rangkap dalam konfigurasi *cis* relatif rentan terhadap pemutusan dibandingkan ikatan rangkap dengan konfigurasi *trans* yang memiliki struktur lurus yang membuatnya lebih stabil. Minyak umumnya mengandung asam lemak *cis* yang tinggi (Aldred, 2009; Baker & Baker, 2021).

Asam α linolenat ($C_{18}H_{30}O_2$) adalah asam lemak tidak jenuh berantai banyak dan salah satu jenis asam lemak esensial omega-3. Asam lemak omega-3 adalah asam lemak yang memiliki posisi ikatan rangkap pertama pada rantai karbon nomor tiga dari ujung gugus metilnya. Asam α -linolenat memiliki struktur yang terdiri dari rantai panjang asam lemak dengan dengan 18 atom karbon dan tiga ikatan rangkap di posisi ke-3 (C-3), ke-6 (C-6), dan ke-9 (C-9) dari ujung metil (CH_3) rantai karbon. Asam α linolenat memiliki tiga ikatan rangkap *cis* pada posisi ke-9, ke-12, dan ke15 dari posisi atom hidrogen (*cis,cis,cis-9,12,15-
Octadecatrienoic acid*) (Aldred, 2009; Cole & Kramer, 2016).

Asam oleat diklasifikasikan sebagai asam lemak tak jenuh tunggal (*Monounsaturated Fatty Acid*) karena memiliki satu ikatan rangkap tunggal dalam struktur molekulnya. Asam oleat adalah asam lemak omega-9 dan memiliki rumus molekul $C_{18}H_{34}O_2$. Secara kimia, asam oleat memiliki rantai karbon sepanjang 18 atom karbon dan ikatan rangkap ganda dalam asam oleat terletak pada posisi karbon ke-9 dari ujung metil (CH_3) dalam rantai karbon. Konfigurasi ikatan rangkap ganda pada asam oleat adalah *cis* karena gugus hidrogen pada atom karbon di sekitar ikatan rangkap berada di sisi yang sama dari rantai karbon (*cis-9-Octadecenoic acid*) (Aldred, 2009; List, 2022).



Gambar 4. Gambar Struktur Kimia Asam Linoleat, Asam Linolenat, dan Asam Oleat (National Center for Biotechnology Information, 2024)

Ketengikan adalah kondisi yang ditimbulkan oleh oksidasi lemak yang disebabkan oleh oksidasi, hidrolitik, atau atom logam. Ketengikan terjadi karena adanya oksigen yang berinteraksi dengan asam lemak tidak jenuh di dalam minyak, lemak, ataupun makanan yang mengandung minyak atau lemak, dan membentuk peroksida. Peroksida kemudian terurai menimbulkan campuran kompleks aldehida, keton, dan produk volatil lainnya. Produk-produk inilah yang

memberikan aroma dan rasa tengik. Ketengikan hidrolitik berkembang ketika trigliserida terhidrolisis dan asam lemak bebas dilepaskan dan biasanya prosesnya dikatalis oleh panas dan enzim lipase yang berasal dari bakteri. Ketengikan hidrolitik yang dikatalis oleh panas terjadi ketika makanan dimasak pada suhu tinggi (proses penggorengan). Air yang berasal dari makanan itu sendiri dapat mengkatalisis hidrolisis ikatan ester dan melepaskan berbagai asam lemak dan produk pemecahan rasa. Ketengikan yang dipicu oleh keberadaan atom logam, yakni ketika atom logam yang teroksidasi bertindak sebagai katalis dalam proses oksidasi lemak dan minyak. Proses ini terjadi saat atom logam (seperti besi, tembaga, atau nikel) hadir dalam keadaan teroksidasi, yang membuatnya lebih reaktif dan memungkinkan terjadinya reaksi oksidasi pada asam lemak yang terkandung dalam minyak atau lemak. Untuk mencegah ketengikan salah satunya menggunakan antioksidan dalam formulasi minyak atau lemak. Antioksidan adalah senyawa kimia yang dapat menghambat atau memperlambat oksidasi molekul-molekul lain dengan menghentikan reaksi berantai yang disebabkan oleh radikal bebas. Antioksidan mengandung radikal stabil yang berikatan dengan radikal bebas yang terdapat dalam reaksi berantai, sehingga mencegah oksidasi lebih lanjut (Gibson & Newsham, 2018; Marcus, 2013; Zeece, 2020).

2.4 Proses Oksidasi

Oksidasi lipid merupakan faktor yang sangat mempengaruhi umur simpan, menyebabkan hilangnya nutrisi, dan perubahan sensorik minyak dan lemak. Oksidasi lipid terjadi karena adanya reaksi antara oksigen dengan asam lemak tidak jenuh (asam lemak dengan ikatan rangkap). Reaksi ini dapat terjadi melalui autooksidasi (oksidasi dengan $^3\text{O}_2$) dan fotooksidasi (oksidasi dengan $^1\text{O}_2$) serta oksidasi enzimatik. Pembentukan hidroperoksida sebagai produk primer dan penguraiannya menjadi produk sekunder merupakan produk dari autooksidasi dan fotooksidasi. Produk oksidasi sekunder adalah keton, aldehida, alkohol, lakton, hidrokarbon, ester, atau lainnya (Rodriguez-Amaya & Shahidi, 2021; Velasco *et al.*, 2010).

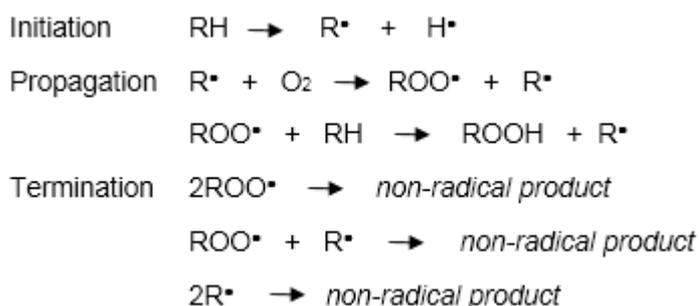
2.4.1 Autooksidasi

Autooksidasi adalah mekanisme oksidasi lipid yang paling umum. Autooksidasi terjadi melalui mekanisme rantai radikal bebas secara otokatalitik yang melibatkan reaksi asam lemak tidak jenuh dengan oksigen atmosfer dan terjadi melalui tiga fase: inisiasi, propagasi, dan terminasi (Mozuraityte *et al.*,

2015). Tahap inisiasi adalah awal dari reaksi autooksidasi. Pada tahap ini terjadi pembentukan radikal alkil dengan mengabstraksi radikal hidrogen dari posisi alilik. Tahap inisiasi dimulai ketika lemak atau minyak terpapar oleh udara atau oksigen. Oksigen bereaksi dengan molekul lemak dan membentuk radikal bebas, seperti radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) atau radikal peroksil ($\text{ROO}\cdot$). Tahap inisiasi memerlukan energi yang cukup, seperti panas atau cahaya, untuk memulai reaksi (Velasco *et al.*, 2010).

Setelah tahap inisiasi, reaksi ini berlanjut ke tahap propagasi. Tahap propagasi, yaitu radikal alkil bereaksi dengan oksigen pada laju yang dikendalikan oleh difusi untuk membentuk radikal peroksil yang kemudian bereaksi dengan molekul lipid baru dan memicu rangkaian reaksi berantai yang menghasilkan lebih banyak radikal bebas. Tahap ini menghasilkan hidroperoksida sebagai produk oksidasi primer dan radikal alkil baru yang menyebarkan rantai reaksi dan memperpanjang rantai reaksi oksidasi (Velasco *et al.*, 2010).

Tahap terminasi merupakan tahap akhir dalam reaksi autooksidasi. Pada tahap ini, radikal bereaksi satu sama lain untuk menghasilkan spesies non-radikal yang relatif stabil. Ketika reaksi berlangsung, radikal bebas yang dihasilkan dapat bereaksi dengan radikal bebas lainnya, membentuk produk reaksi yang stabil dan mengakhiri rantai reaksi oksidasi. Proses ini menghasilkan senyawa-senyawa yang mungkin tidak aktif secara kimia, seperti aldehida, keton, atau senyawa yang memiliki bau dan rasa yang tidak diinginkan (Velasco *et al.*, 2010).



Gambar 5. Mekanisme Autooksidasi Lipid (Velasco *et al.*, 2010)

2.4.2 Fotooksidasi

Oksigen triplet nonreaktif dapat diubah menjadi oksigen singlet reaktif ($^1\text{O}_2$) oleh fotosensitizer (porfirin dan riboflavin) dan di bawah paparan cahaya. Oksigen singlet dapat secara langsung menyerang ikatan rangkap pada asam lemak dan memulai fotooksidasi. Mekanisme fotooksidasi diinisiasi oleh radikal bebas yang dihasilkan dari penyinaran sinar ultraviolet yang kemudian mengkatalisis dekomposisi hidroperoksida (ROOH) dan senyawa lain seperti peroksida (ROOR), senyawa karbonil (RCOR), atau kompleks oksigen lain dari lipid tak jenuh. Dekomposisi hidroperoksida memiliki mekanisme yang sama seperti peroksida yang terbentuk dari oksigen triplet dalam autooksidasi (Frankel, 2012; Mozuraityte *et al.*, 2015).

2.4.3 Oksidasi Enzimatik

Lipoksigenase mengkatalisis reaksi antara oksigen dan asam lemak tidak jenuh bebas yang dilepaskan dari gliserida oleh adanya aktivitas enzim lipolitik. Oleh karena itu, tahap awal dalam oksidasi enzimatik adalah degradasi lipolitik dan produk oksidasinya adalah hidroperoksida yang sama dengan hasil proses autooksidasi, tetapi stereokimia dan proporsi relatif hidroperoksida berbeda karena reaksinya stereospesifik dan regioselektif (Matthäus, 2010; Velasco *et al.*, 2010).

Faktor yang mempengaruhi stabilitas oksidatif lipid dapat berupa faktor intrinsik maupun ekstrinsik, termasuk komposisi asam lemak utamanya asam lemak tidak jenuh, regioisomer rantai asil lemak, jenis lipid, *trace ingredients*, dan kondisi lingkungan seperti paparan suhu tinggi, adanya cahaya, oksigen dan kelembaban, kemungkinan kontak dengan wadah logam, kondisi selama pengemasan dan penyimpanan makanan, serta selama pemrosesan panas (Wang *et al.*, 2023). Beberapa strategi yang dapat dilakukan untuk meminimalkan oksidasi lipid termasuk pengemasan vakum atau atmosfer terkontrol, penyimpanan suhu rendah, enkapsulasi senyawa tambahan yang sensitif, dan penambahan antioksidan (Rodriguez-Amaya & Shahidi, 2021).

Berbagai metode yang digunakan untuk mendeteksi dan kuantifikasi produk oksidasi lipid. Tingkat oksidasi dapat dilakukan dengan cara analisis berdasarkan produk oksidasi primer dan produk oksidasi sekunder. Untuk mengukur produk primer degradasi oksidatif dapat dilakukan dengan analisis bilangan peroksida menggunakan metode titrasi atau spektrofotometer. Analisis produk oksidasi

sekunder dapat dilakukan dengan metode TBARS (*Thiobarbituric Acid Reactive Substances*), p-AV (*p*-Anisidine test), dan metode HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*). Untuk mendapatkan informasi yang cukup dan dapat digunakan untuk penilaian kualitas dalam hal tingkat oksidasi minyak dan lemak diperlukan kombinasi dalam penggunaan metode (Matthäus, 2010; Velasco *et al.*, 2010).

2.5 Antioksidan

Produksi antioksidan oleh organisme pada sistem perlindungan berfungsi untuk menanggapi efek destruktif dari radikal bebas. Antioksidan adalah senyawa yang dapat menetralkan radikal bebas dengan cara mendonorkan elektronnya untuk mencapai bentuk yang stabil (Hidayati *et al.*, 2017). Antioksidan juga bekerja dengan mekanisme penyerapan ion logam transisi. Beberapa antioksidan dapat berfungsi dengan menangkap atau mengikat ion logam transisi yang berperan dalam reaksi oksidasi. Ion logam transisi seperti besi atau tembaga dapat memicu reaksi oksidatif dengan menghasilkan radikal bebas. Antioksidan, seperti asam askorbat (vitamin C) atau asam α -lipoat, dapat berinteraksi dengan ion logam tersebut dan mencegahnya untuk berperan dalam reaksi oksidatif. Mekanisme lain adalah menguraikan hidrogen peroksida, seperti enzim katalase, mampu menguraikan hidrogen peroksida (H_2O_2) menjadi air (H_2O) dan oksigen (O_2). Hidrogen peroksida adalah senyawa yang dapat menyebabkan kerusakan seluler jika tidak diuraikan dengan cepat oleh antioksidan. Pro-oksidan aktif merupakan senyawa-senyawa atau molekul-molekul yang secara langsung atau tidak langsung dapat menghasilkan radikal bebas atau meningkatkan stres oksidatif dalam tubuh. Mekanisme antioksidan dalam memadamkan atau menetralkan pro-oksidan aktif termasuk penangkapan dan mengubah bentuk radikal bebas serta meningkatkan kapasitas antioksidan endogen (Apak *et al.*, 2016; Flieger *et al.*, 2021; Lü *et al.*, 2010).

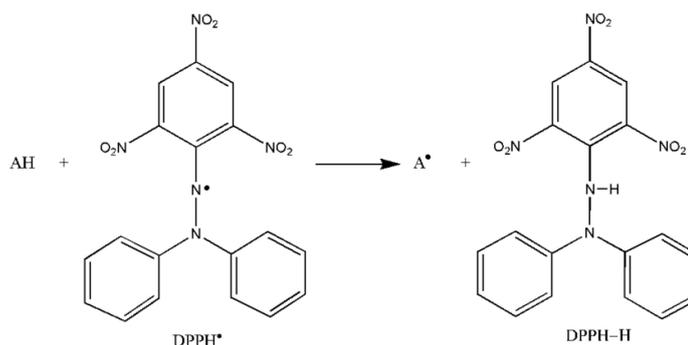
Berdasarkan mekanisme kerjanya, antioksidan diklasifikasikan sebagai antioksidan primer dan sekunder. Klasifikasi ini mengacu pada cara interaksi dengan radikal bebas dan cara antioksidan dalam melindungi lemak dan minyak dari kerusakan oksidatif. Antioksidan primer bertindak sebagai pendonor hidrogen atau aseptor radikal bebas dalam fungsinya sebagai penghambat reaksi berantai oksidasi dan membentuk radikal yang lebih stabil. Antioksidan primer dalam minyak dan lemak seperti vitamin E (tokoferol) dan vitamin C (asam askorbat).

Antioksidan sekunder atau antioksidan pencegahan bekerja dengan mencegah atau memperlambat oksidasi dengan menonaktifkan logam, menghambat terbentuknya lipid hidroperoksida yang dapat mengganggu produksi volatil yang tidak diinginkan, meregenerasi antioksidan primer, dan mengeliminasi oksigen singlet. Antioksidan sekunder seperti BHT (*Butylated Hydroxytoluene*) dan BHA (*Butylated Hydroxyanisole*) (Santos-Sánchez *et al.*, 2019; Shahidi & Zhong, 2015).

Berdasarkan sumbernya antioksidan dibedakan menjadi dua, yaitu antioksidan sintetik dan antioksidan alami. Antioksidan sintetik yang umum digunakan, yaitu *Butylated Hydroxyanisole* (BHA), *Butylated Hydroxytoluol* (BHT), *Tertbutyl Hydroquinone* (TBHQ), dan *Propil Galat* (PG). Batas maksimum penggunaan bahan tambahan pangan antioksidan BHA (*Butylated Hydroxyanisole*), BHT (*Butylated Hydroxytoluol*), TBHQ (*Tertbutyl Hydroquinone*), dan PG (*Propil Galat*) pada produk lemak dan minyak adalah berturut-turut 175 mg/kg, 75 mg/kg, 180mg/kg, dan 100 mg/kg (BPOM RI, 2013). Antioksidan alami dapat disintesis berbagai mikroorganisme, fungi, bahkan hewan, dan yang paling umum adalah tumbuhan (Pokorný, 2007). Sumber antioksidan alami yang berasal dari tumbuh-tumbuhan, seperti sayuran, buah-buahan, rempah-rempah, dan herbal yang kaya akan vitamin, senyawa fenolik, karotenoid, dan unsur mikro lainnya (Flieger *et al.*, 2021).

Antioksidan dapat menghambat atau mencegah reaksi oksidasi pada lemak dan minyak. Adanya reaksi oksidasi ditandai dengan munculnya bau dan rasa tidak enak pada minyak atau disebut dengan ketengikan. Reaksi oksidasi juga menyebabkan terjadi perubahan warna, kekentalan, densitas dan kelarutan dan lebih lanjut menyebabkan hilangnya asam lemak esensial, degradasi vitamin dan pro-vitamin (Matthäus, 2010). Kemampuan suatu bahan yang mengandung senyawa antioksidan dalam menghambat atau meredam reaksi oksidasi disebut aktivitas antioksidan. Aktivitas antioksidan tidak dapat diukur secara langsung, tetapi dapat dilakukan dengan menentukan efek antioksidan dengan mengontrol derajat oksidasi (Santos-Sánchez *et al.*, 2019). Pengujian aktivitas antioksidan pada ekstrak tanaman umumnya menggunakan metode DPPH (*2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl*) (Munteanu & Apetrei, 2021). Uji aktivitas antioksidan metode DPPH didasarkan pada donor elektron dari antioksidan untuk menetralkan radikal DPPH. DPPH adalah radikal kromogen dengan warna ungu tua pada kondisi yang stabil. Reaksi ini disertai dengan perubahan warna DPPH yang diukur pada panjang

gelombang 517 nm. Perubahan warna tersebut bertindak sebagai indikator aktivitas antioksidan (Munteanu & Apetrei, 2021; Shahidi & Zhong, 2015).

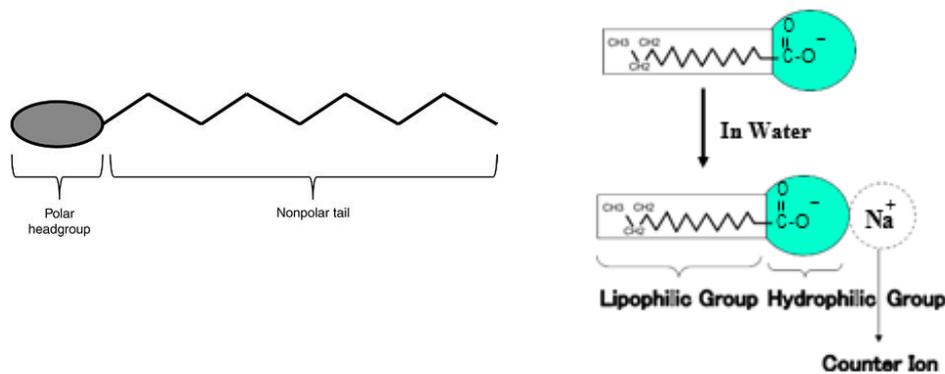


Gambar 6. Reaksi DPPH dengan Antioksidan (Güder, 2016)

Parameter yang digunakan untuk interpretasi hasil dari metode DPPH adalah IC_{50} yang didefinisikan sebagai konsentrasi efektif antioksidan yang diperlukan menurunkan atau menghilangkan konsentrasi DPPH awal sebesar 50%. Suatu senyawa antioksidan dikatakan sangat kuat apabila nilai IC_{50} (*inhibitor concentration* 50%) kurang dari 50 ppm, kuat apabila nilai IC_{50} berada diantara 50-100 ppm, sedang apabila nilai IC_{50} berada diantara dari 100-150 ppm, dan lemah apabila nilai IC_{50} berada diantara dari 150-200 ppm (Molyneux, 2004).

2.6 Surfaktan

Surfaktan berasal dari kata *surface active agent* yang berarti zat yang aktif pada permukaan. Surfaktan merupakan senyawa organik yang bersifat amfipatik, yaitu memiliki gugus hidrofobik atau tidak larut dalam air (*their tails*) dan gugus hidrofilik yang larut dalam air (*their head*) (Samiey *et al.*, 2014). Mekanisme penurunan tegangan permukaan oleh surfaktan, yakni pada bagian kepala yang bersifat hidropilik masuk ke fase hidropil dan bagian ekor yang bersifat hidropobik masuk ke fase hidropobik. Adanya interaksi dua gugus ke dalam dua fase tersebut menyebabkan penurunan tegangan permukaan antar fase (Reningtyas & Mahreni, 2015). Dengan kata lain, surfaktan memiliki komponen yang larut dalam air dan komponen yang tidak larut dalam air. Surfaktan digunakan untuk mengubah ketegangan permukaan atau untuk membuat satu cairan lebih mudah larut atau lebih sulit larut dalam cairan lainnya (Rapp, 2017).



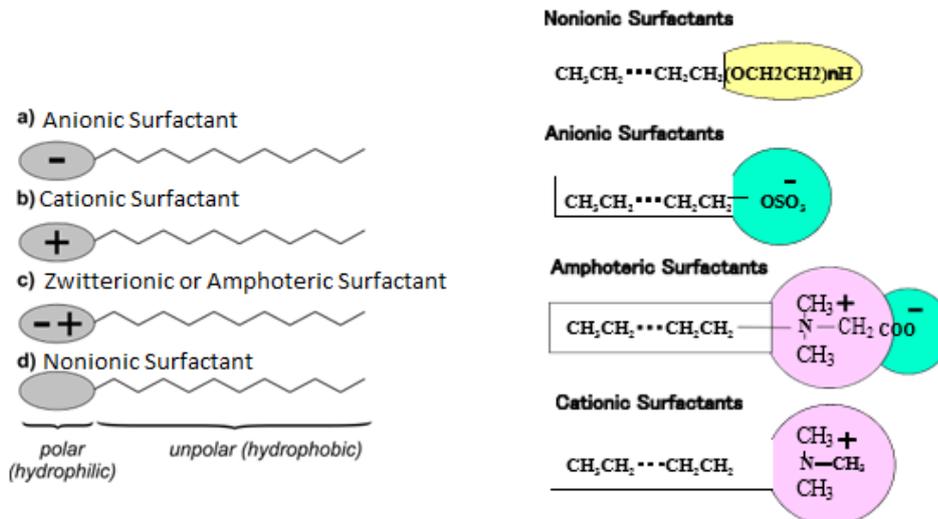
Gambar 7. Struktur Umum Molekul Surfaktan (Marques & Silva, 2013; Nakama, 2017)

Ketika surfaktan ditambahkan ke dalam sistem dua fase (seperti minyak dan air), jumlah surfaktan yang menempel di antarmuka kedua bahan tersebut akan bertambah banyak, dan disaat yang sama kekuatan di permukaan antarmuka (*interfacial tension*) akan menurun sampai akhirnya antarmuka menjadi penuh dengan surfaktan. Tahap ini disebut sebagai konsentrasi misel kritis (CMC). Ketika surfaktan terus ditambahkan setelah melewati CMC, tegangan di permukaan tidak akan berkurang lagi, dan surfaktan yang berlebihan seringkali membentuk susunan sendiri seperti bola-bola kecil yang disebut misel (Hayes, 2017; Reningtyas & Mahreni, 2015).

Surfaktan dalam bidang pangan biasa digunakan dalam pelarutan minyak, emulsifikasi minuman keras, dan ekstraksi kolesterol. Jenis surfaktan berdasarkan sifat gugus fungsi yang dimiliki, terbagi menjadi surfaktan anionik, kationik, nonionik, dan surfaktan zwitterionik atau amfoterik. Surfaktan anionik adalah surfaktan yang memiliki gugus kepala bermuatan negatif. Surfaktan ini akan mengikat partikel yang bermuatan positif. Surfaktan anionik adalah jenis surfaktan yang paling banyak digunakan, terutama pada formula deterjen dan produk pembersih lainnya (Rapp, 2017).

Surfaktan kationik adalah surfaktan yang memiliki muatan positif pada kelompok kepalanya yang hidrofilik. Muatan positif ini dapat bersifat permanen atau hanya ada pada rentan nilai pH tertentu. Surfaktan kationik menempel pada sebagian besar permukaan, menciptakan monolayer yang dirakit sendiri karena sebagian besar permukaan pada pH netral bermuatan negatif. Surfaktan kationik banyak digunakan pada produk *softeners* dan *hair conditioners*, atau sebagai agen anti korosi dan agen antistatis. Surfaktan zwitterionik adalah surfaktan yang

membawa muatan positif dan muatan negatif. Muatannya bisa permanen atau bergantung pada nilai pH. Molekul memperoleh muatan positif dan berperilaku seperti surfaktan kationik dalam larutan asam dan dalam larutan basa menjadi bermuatan negatif dan berperilaku seperti anionik. Sifat surfaktan amfoter sangat mirip dengan surfaktan non-ionik pada titik isoelektriknya. Surfaktan zwitterionik digunakan pada produk sampo, *hair conditioner*, sabun cair, dan losion pembersih (Gelardi *et al.*, 2016; Rapp, 2017).



Gambar 8. Klasifikasi Surfaktan (Marques & Silva, 2013; Nakama, 2017)

Jenis surfaktan yang paling umum digunakan dalam industri pangan adalah surfaktan nonionik yang digunakan sebagai pengemulsi minyak dalam air. Surfaktan yang bermassa rendah memiliki mobilitas *interfacial* yang tinggi dan dapat digunakan untuk menurunkan tegangan antar muka air dan minyak yang baru dibuat dalam proses emulsifikasi (Tiwari *et al.*, 2018). Surfaktan nonionik memiliki gugus kepala polar yang tidak bermuatan listrik. Surfaktan nonionik secara struktural menggabungkan gugus hidrofilik dan hidrofobik yang tidak bermuatan sehingga efektif dalam pembasahan dan penyebaran serta sebagai pengemulsi dan bahan pembusa (Rapp, 2017; Xiang *et al.*, 2019). Kelarutan surfaktan nonionik tergantung pada keseimbangan antara kapasitas kelompok hidrofilik dalam menarik air dan kapasitas kelompok lipofilik dalam menarik minyak (Nakama, 2017).

Skala keseimbangan gugus hidrofobik dan hidrofilik dari suatu surfaktan ditunjukkan oleh skala HLB (*Hydrophilic – Lyophobic Balance*). HLB digunakan untuk menentukan sifat aktivitas surfaktan dipermukaan, baik itu kemampuan

dalam melarutkan air ke dalam minyak (lebih lipofilik), minyak ke dalam air (lebih hidrofilik), ataupun hampir seimbang antara hidrofilisitas dan lipofilisitas, yang memungkinkan untuk membentuk struktur bicontinuous dan lamelar. Struktur bicontinuous dan lamelar adalah dua jenis struktur yang dapat dibentuk oleh surfaktan tergantung pada sifat hidrofilik-lipofiliknya (HLB) dan lingkungan sekitarnya (Hayes, 2017). Nilai HLB berada dalam skala 0–20. Nilai HLB yang tinggi menandakan kelarutan tinggi dalam air dan nilai HLB yang lebih rendah menunjukkan afinitas tinggi terhadap minyak (Ranjith & Wijewardene, 2006).

Tabel 2. Nilai HLB dan Penggunaannya dalam Aplikasi Surfaktan (Reningtyas & Mahreni, 2015)

Kisaran Nilai HLB	Penggunaan dalam Aplikasi Surfaktan
1,5 - 3	Anti Busa
3 - 6	Emulsifier Air dalam Minyak (W/O)
7 - 9	Surfaktan Pendispersi
13 - 15	Detergen
12 - 16	Emulsifier Minyak dalam Air (O/W)
15 - 18	Pelarut atau Solubilizer

Pengemulsi makanan dibuat dengan alkoholisis atau esterifikasi langsung asam lemak yang dapat dimakan, dari sumber hewani atau nabati, dengan poliol (yaitu gliserol, propilen glikol, dan sorbitol). Pemrosesan lebih lanjut melalui reaksi dengan etilen oksida atau esterifikasi dengan asam organik menghasilkan beragam jenis pengemulsi dengan karakteristik yang bervariasi. Pengemulsi makanan yang paling umum digunakan termasuk sorbitan ester, MDG (*Mono- and diglycerides*), stearil laktilat, poligliserol ester, ester sukrosa, dan lesitin (Miller, 2016).

Sorbitan ester dibuat melalui reaksi antara sorbitol dan asam lemak pada suhu yang tinggi (>200°C). Sorbitol mengalami dehidrasi menjadi 1,4-sorbitan, yang kemudian mengalami esterifikasi. Ketika satu mol asam lemak bereaksi dengan satu mol sorbitol, maka akan dihasilkan monoester (beberapa diester juga dihasilkan sebagai produk sampingan) (Tadros, 2015). Sifat hidrofilik/lipofilik dari ester sorbitan tergantung pada derajat dan jenis asam lemak yang diesterifikasi. Semakin pendek panjang rantai asam lemak, maka semakin rendah HLB-nya (Cottrell & Peij, 2014).

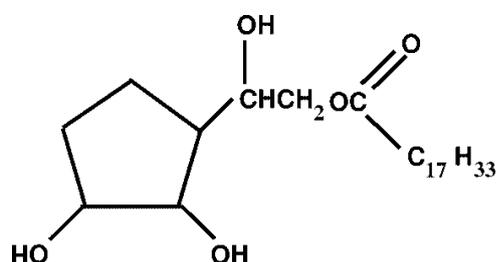
Sorbitan ester (*sorbitan fatty acid esters*) merupakan surfaktan atau emulsifier dengan HLB (*Hydrophilic – Lyophobic Balance*) rendah sehingga mempunyai gugus hidrofobik yang dominan dan umum digunakan dalam emulsi air dalam minyak (W/O). Sorbitan ester atau span dapat menurunkan tekanan antarmuka (*interfacial tension*) globula lemak dan fase cair yang ada disekitarnya (Tiwari *et al.*, 2018).

Sorbitan ester sebagai surfaktan nonionik lipofilik banyak digunakan dalam produk makanan, kosmetik, dan formulasi farmasi. Sorbitan ester berfungsi sebagai agen pendispersi, agen pengemulsi, surfaktan nonionik, agen pelarut, agen penangguhan, dan zat pembasah. Sorbitan ester dapat berbentuk cairan ataupun padatan berwarna krem hingga kuning dengan bau dan rasa yang khas, umumnya larut atau terdispersi dalam minyak, larut dalam sebagian besar pelarut organik. Konsentrasi sorbitan ester sebagai agen pengemulsi yang digunakan tanpa campuran dalam emulsi air dalam minyak (W/O) adalah 1-15% (Rowe *et al.*, 2009).

Tabel 3. Jenis Sorbitan Ester dan Karakteristik Fisiknya (Rowe *et al.*, 2009)

Nama	Formula	Berat Molekul	HLB	Tegangan Permukaan (mN/m)	Kadar Air (%)	Penampilan
<i>Sorbitan diisostearate</i>	C ₄₂ H ₈₀ O ₇	697	-	-	-	-
<i>Sorbitan dioleate</i>	C ₄₂ H ₇₆ O ₇	693	-	-	-	-
<i>Sorbitan monoisostearate</i>	C ₂₄ H ₄₆ O ₆	431	4.7	-	≤1.0	Cairan kental berwarna kuning
<i>Sorbitan monolaurate</i>	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	346	8.6	28	≤0.5	Cairan kental berwarna kuning
<i>Sorbitan monooleate</i>	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	429	4.3	30	≤0.5	Cairan kental berwarna kuning
<i>Sorbitan monopalmitate</i>	C ₂₂ H ₄₂ O ₆	403	6.7	36	≤1.0	Krim padat
<i>Sorbitan monostearate</i>	C ₂₄ H ₄₆ O ₆	431	4.7	46	≤1.0	Krim padat
<i>Sorbitan sesquiosostearate</i>	C ₃₃ H ₆₃ O _{6.5}	564	4.5	-	-	-
<i>Sorbitan sesquioleate</i>	C ₃₃ H ₆₀ O _{6.5}	561	3.7	-	≤1.0	Cairan kental kuning
<i>Sorbitan sesquisteareate</i>	C ₃₃ H ₆₃ O _{6.5}	564	4.2	-	-	-
<i>Sorbitan triisostearate</i>	C ₆₀ H ₁₁₄ O ₈	964	-	-	-	-
<i>Sorbitan trioleate</i>	C ₆₀ H ₁₀₈ O ₈	958	1.8	32	≤1.0	Cairan kental kuning
<i>Sorbitan tristearate</i>	C ₆₀ H ₁₁₄ O ₈	964	2.1	48	≤1.0	Padatan krem/kuning

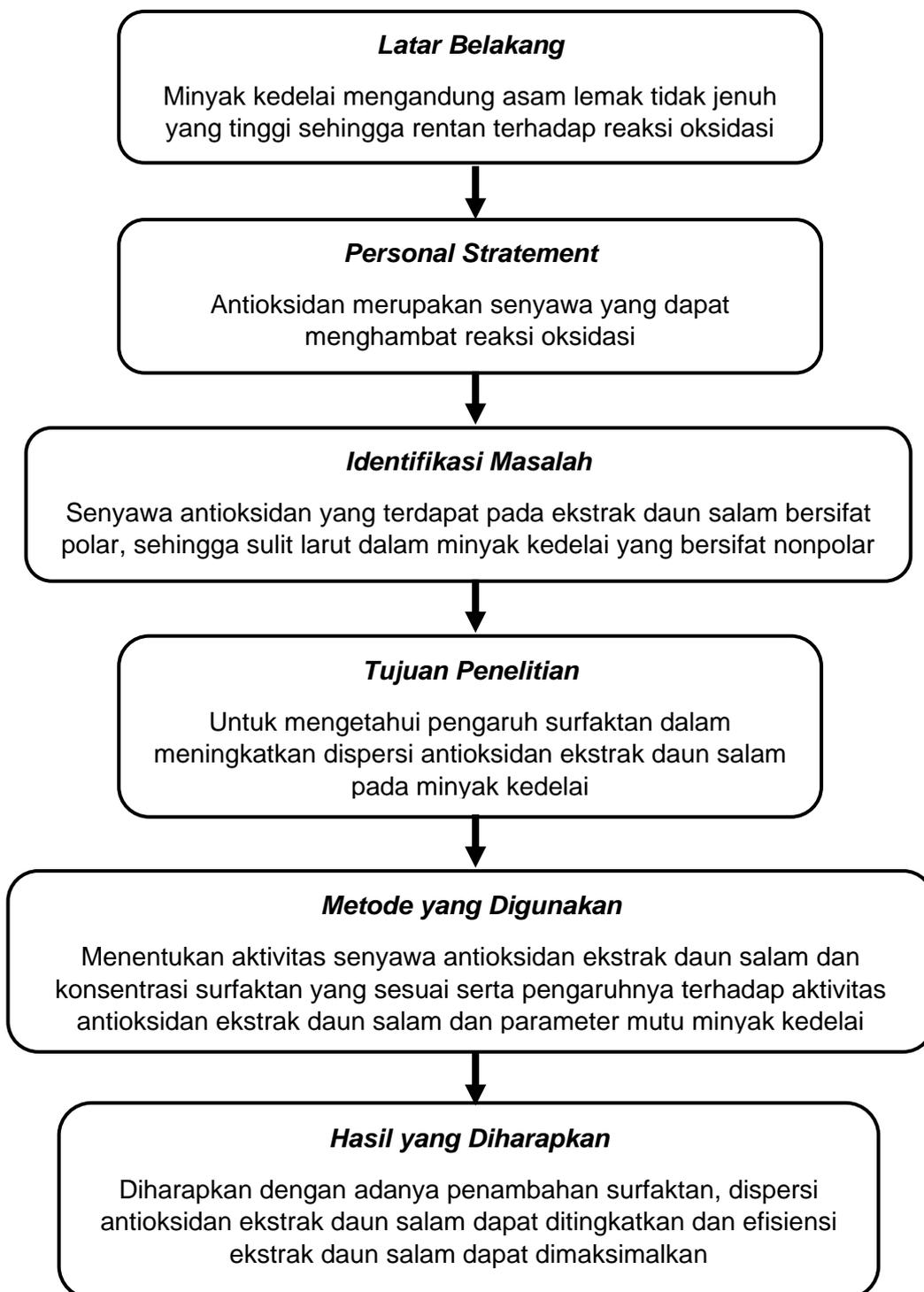
Sorbitan monooleat merupakan ester sorbitan yang terbentuk dari asam oleat (asam lemak tak jenuh tunggal) dan sorbitol (alkohol poliol). Struktur molekul sorbitan monooleat memiliki bagian hidrofilik yang terdiri dari gugus hidroksil sorbitol, dan bagian hidrofobik yang terdiri dari rantai oleat. Terdapat 4 unit sorbitol yang tergabung membentuk kepala hidrofilik dan setiap unit sorbitol memiliki beberapa gugus hidroksil, yang berkontribusi pada sifat hidrofiliknya. Sedangkan rantai oleat melekat pada kepala sorbitan dan membentuk bagian ekor hidrofobik dari molekul sorbitan monooleat. Sorbitan monooleat lebih cenderung memiliki bagian polar yang lebih besar daripada bagian nonpolar. Sorbitan monooleat atau span 80 adalah agen pengemulsi yang larut dalam minyak, tidak larut dalam air tetapi terdispersi dalam air. Sorbitan monooleat memiliki nilai HLB 4,3 (pengemulsi air dalam minyak), viskositas pada suhu 25°C adalah 970-1080 mPas, memiliki berat molekul 429, memiliki densitas 1,01 g/cm³ dan berbentuk cairan kental berwarna kuning. Perkiraan asupan harian yang dapat diterima dari sorbitan monooleat sampai 25 mg/kg berat badan yang dihitung sebagai ester sorbitan total. Sorbitan monooleat merupakan ester sorbitan yang berfungsi sebagai emulgator dan surfaktan nonionik (Rowe *et al.*, 2009).



Gambar 9. Struktur Kimia Surfaktan Sorbitan Monooleat (Reyes *et al.*, 2009)

2.7 Kerangka Pikir

Berdasarkan pembahasan sebelumnya, maka dapat dibentuk kerang pikir sebagai berikut:



Gambar 10. Kerangka Pikir