

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kelapa Sawit

Tanaman kelapa sawit (*Elaeis guineensis Jacq*) merupakan tumbuhan tropis golongan palma yang termasuk tanaman tahunan. Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari inti kelapa sawit yang dinamakan dengan inti kelapa sawit (palm kernel oil) dan sebagai hasil samping adalah bungkil inti kelapa sawit (palm kernel meal atau pellet). Kelapa sawit dapat tumbuh dengan baik pada daerah beriklim tropis dengan curah hujan 2000 mm/tahun dan kisaran suhu 22°C - 32°C. Kelapa sawit mengandung lebih kurang 80 persen perikarp dan 20 persen buah yang dilapisi kulit yang tipis; kadar minyak dalam perikarp sekitar 30-40 persen. Minyak kelapa sawit adalah lemak semi padat yang mempunyai komposisi yang tetap.

Hasil utama yang dapat di peroleh dari buah sawit adalah minyak sawit yang terdapat pada daging buah (mesokarp) dan minyak inti sawit yang terdapat pada kernel. Kedua minyak ini berbeda dalam hal komposisi asam lemak dan sifat fisika - kimia. Minyak sawit dan minyak inti sawit mulai terbentuk sesudah 100 hari setelah penerbukan. Jika dalam buah tidak terjadi lagi pembentukan minyak, maka yang terjadi ialah pemecahan trigliserida menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Pembentukan minyak berakhir jika dari tandan yang bersangkutan

telah terdapat buah memberondol normal. Minyak yang mula mula terbentuk dalam buah adalah trigliserida yang mengandung asam lemak bebas jenuh, dan setelah mendekati pematangan buah terjadi pembentukan trigliserida yang mengandung asam lemak tidak jenuh.

Di Indonesia, kelapa sawit hanya berperan sebagai tanaman hias langka di Kebun Raya Bogor, dan sebagai tanaman penghias jalanan. Mulai tahun 1911, barulah kelapa sawit dibudidayakan secara komersil. Orang yang merintis usaha ini pertama kali adalah Adrian Hallet, seorang belgia yang telah belajar banyak tentang kelapa sawit di afrika. Luas kelapa sawit di indonesia terus bertambah pada tahun 1916 seluas 1.272 bertambah luas menjadi 92.307 pada tahun 1938. Ekspor minyak dan inti sawit dimulai pada tahun 1919 dan 1923, sebesar 576 ton dan 850 ton. Pada tahun 1948/1949 produksi perkebunan kelapa sawit pun menyusut tajam hanya 56 ribu ton, produksi perkebunan kelapa sawit di Indonesia menurun dikarenakan perubahan manajemen dan kondisi politik keamanan di dalam negeri belum stabil. Penurunan ini menjadikan posisi Indonesia, sebagai salah satu pemasok minyak sawit di dunia yang terbesar menjadi tergeser oleh Malaysia.

2.2. Pengolahan TBS

Pegolahan TBS bertujuan untuk memperoleh minyak sawit yang berkualitas baik. Proses tersebut berlangsung cukup panjang dan memerlukan control yang cermat, dimulai dari pengangkutan TBS dan brondolan dari TPH ke pabrik sampai dihasilkan nya minyak sawit dan hasil – hasil samping nya.

Pada dasarnya ada dua macam hasil olahan utama pengolahan TBS di pabrik, yaitu ;

- Minyak sawit yang merupakan hasil pengolahan daging buah, dan
- Minyak inti sawit yang dihasilkan dari ekstraksi inti sawit. (Pahan, I. 2006)

Dibawah ini akan dijelaskan proses pengolahan TBS hingga menjadi CPO.

2.2.1. Perebusan TBS (*Sterilizer*)

Perebusan dilakukan dengan mengalirkan uap panas selama 1 jam atau tergantung pada besarnya tekanan uap. Pada umumnya, besarnya tekanan uap yang digunakan adalah 2,5 atmosfer dengan suhu uap 125°C. Perebusan yang terlalu lama dapat menurunkan kadar minyak dan pemucatan kernel. Sebaliknya, perebusan dalam waktu yang terlalu pendek menyebabkan semakin banyak buah yang tidak rontok dari tandan ny. (Tim penulis, 1997)

Tujuan perebusan adalah :

- a) Untuk menghentikan perkembangan asam lemak bebas (ALB)

Perkembangan asam lemak bebas terjadi akibat kegiatan enzim yang menghidrolisis minyak. Menghentikan kegiatan enzim tersebut sebenarnya cukup dengan perebusan hingga temperature 50°C selama beberapa menit. Namun, jika di tinjau dari proses pengolahan selanjutnya, perebusan harus dilakukan dengan temperatur yang lebih tinggi.

- b) Memudahkan pemipilan

Untuk melepaskan brondolan (*spikelets fruit*) dari tandan secara manual, sebenarnya cukup dengan merebus dalam air mendidih. Namun, cara ini tidak memadai. Oleh karena nya, diperlukan uap jenuh bertekanan agar diperoleh temperatur yang semestinya di bagian dalam tandan buah. (Pahan, I. 2006)

c) Penyempurnaan dalam pengolahan

Selama proses perebusan, kadar air dalam buah akan berkurang karena proses penguapan. Dengan berkurang nya air, susunan daging buah (*pericarp*) berubah, yang mempermudah pengambilan minyak selama proses pengempaan dan mempermudah pemisahan minyak dari zat non lemak (*non oil solid*).

d) Penyempurnaan dalam proses pengolahan inti sawit

Hal utama yang dihadapi pada proses pengolahan inti sawit yaitu sifat lekat dari inti sawit terhadapnya cangkang nya. Dengan proses perebusan, kadar air dalam biji akan berkurang sehingga daya lekat inti terhadap cangkang nya akan menjadi berkurang.

2.2.2. Pemipilan (Stripper)

TBS yang telah direbus di kirim ke bagian pemipilan dan di tuangkan ke alat pemipil (*thresher*) dengan bantuan *hoisting crane* atau *transfer carriage*. Proses pemipilan terjadi akibat tromol berputar pada sumbu mendatar yang membawa TBS ikut berputar sehingga membanting - banting TBS tersebut dan menyebabkan brondolan lepas dari tandan nya. Tandan yang belum cukup terpipil

dikumpulkan untuk direbus ulang. Tandan yang keluar dari pemipil, dapat diteliti hal – hal berikut :

- a) Banyak nya tandan kosong yang harus direbus ulang dalam satu hari. Hal ini dipakai dalam menghitung berkurangnya kapasitas PKS karena pekerjaan ulangan (*rework*)
- b) Brondolan yang masih terdapat dalam tandan kosong dianalisis secara teratur untuk mengetahui kerugian yang timbul
- c) Dalam jangka waktu tertentu, tandan kosong harus diambil untuk di analisis minyak yang terserap oleh tandan kosong tersebut. Hal ini berhubungan dengan ekstraksi yang dihasilkan PKS.

2.2.3. Pencacahan (*digester*) dan Pengempaan (*presser*)

Tujuan utama dari proses *digesting* yaitu mempersiapkan daging buah untuk pengempaan (*pressing*) sehingga minyak dengan mudah dapat dipisahkan dari daging buah dengan kerugian yang sekecil-kecil nya. Selama proses pengempaan berlangsung. Air panas di tambahkan ke dalam *screw press*. Hal ini bertujuan untuk pengenceran (*dilution*) sehingga, massa bubur buah yang dikempa tidak terlalu rapat. Jumlah penambahan air berkisar 10 – 15 % dari berat TBS yang diolah dengan temperatur air sekitar 90°C. Proses pengempaan akan menghasilkan minyak kasar dengan kadar 50 % minyak, 42 % air, dan 8 % zat padat.

2.2.4. Pemurnian Minyak (*Clarifierr oils*)

Minyak kasar yang diperoleh dari hasil pengempaan perlu dibersihkan dari kotoran (*impurities*), baik yang berupa padatan (*solid*), lumpur (*sludge*), maupun

air. Tujuan dari pembersihan/pemurnian minyak kasar yaitu agar diperoleh minyak dengan kualitas sebaik mungkin. Beberapa alat yang digunakan dalam proses pengolahan TBS menjadi minyak CPO, sebagai berikut :

1. Sand Trap Tank

Alat ini berfungsi untuk mengurangi jumlah pasir dalam minyak yang akan dialirkan ke ayakan, yang dapat menyebabkan keausan ayakan. Alat ini bekerja berdasarkan gravitasi yaitu mengendapkan padatan. Ditinjau dari segi mekanismenya bahwa bentuk silinder memberikan aliran sirkular yang dapat mempercepat proses pengendapan pasir atau padatan yang BJ (berat jenis) nya lebih besar dari minyak.

2. Vibrating screen

Pemisahan ini bertujuan untuk memisahkan *non oil solid* yang berukuran besar, sehingga pada proses selanjutnya didapatkan minyak yang memenuhi standar. Pada proses ini ditambahkan air panas dengan tujuan agar partikel – partikel pasir dapat terpisah dengan baik. Suhu air pencuci diusahakan agar tetap panas 80 – 90° C. (Ponten, 1998)

3. Crude Oil Tank

Minyak kasar yang terkumpul di *crude oil tank* (COT) dipanaskan hingga mencapai temperatur 95 – 100°C. Menaikkan temperatur minyak kasar sangat penting artinya, yaitu untuk memperbesar perbedaan berat jenis (BJ) antara minyak, air, dan *sludge* sehingga sangat membantu dalam proses pengendapan. (Pahan, I. 2006)

4. Oil Setling Tank

Fungsi dari *Setling tank* ialah mengendapkan kotoran- kotoran (NOS) yang terdapat dalam minyak. Proses pengendapan ini dapat berlangsung sempurna apabila suhu minyak dapat dipertahankan pada suhu 80°C. Pada suhu ini kekentalan minyak lebih rendah sehingga fraksi – fraksi yang BJ ≥ 1 akan berada di bagian bawah tangki dan mengendap. Campuran minyak yang terdapat dalam *oil setling tank* terdiri dari tiga lapisan; lapisan minyak, lapisan sludge dan lapisan lumpur. Semakin lama minyak berada dalam *oil setling tank* maka pemisahan akan semakin sempurna.

5. Sludge tank

Sludge yang berada dalam *sludge tank* mendapat pemanasan dengan menggunakan pipa uap tertutup agar minyak tidak goncang, karena pemanasan yang tinggi dapat memisahkan minyak yang terikat pada lumpur, oleh sebab itu suhu dalam *sludge tank* dipertahankan 90 – 100° C.

6. Sludge separator

Tujuan dari proses ini adalah memisahkan minyak dari air dan kotoran, dengan kata lain memisahkan minyak dari fraksi yang berat jenisnya 1. Air dan kotoran yang dipisahkan disebut dengan air drabt dengan kadar minyak kering/zat kering 7 – 10 %. Suhu minyak dalam *sludge separator* dipertahankan diatas 90 ° C.

7. Oil tank

Minyak dalam *oil tank* masih mengandung kotoran ringan. Alat COT digunakan untuk menaikkan suhu minyak hingga suhu 90°C. Tujuan pemanasan adalah untuk mempermudah pemisahan minyak dengan air. Suhu minyak dalam *oil tank* sangat berpengaruh pada proses *oil purifier*

dan *vacum dryer*, karena tidak terjadi lagi pemanasan, sehingga suhu pada oil tank adalah sumber panas.

8. Oil Purifier

Oil purifier ini disebut oil centrifuge, yang berfungsi memurnikan minyak dengan cara sentrifugasi, yang dapat menurunkan kadar air pada minyak.

9. Storage Tank

Fungsi dari *storage tank* adalah untuk penyimpanan sementara minyak hasil pengolahan dari TBS sebelum di proses selanjut nya. (Ponten, 1998). Bagian dalam tangki penyimpanan minyak sawit dilengkapi dengan pipa uap untuk memanaskan minyak sawit supaya tidak sampai membeku. (Ketaren, 1986)

2.3. Komposisi Kimia Kelapa Sawit

Seperti jenis minyak yang lain, minyak sawit tersusun dari unsur unsur C, H, dan O. Minyak sawit ini terdiri dari fraksi padat dan fraksi cair dengan perbandingan yang seimbang (Tim penulis, 1998). Kelapa sawit mengandung lebih kurang 80% pericarp dan 20 % buah yang dilapisi kulit yang tipis; kadar minyak dalam pericarp sekitar 30 – 40 %. Minyak kelapa sawit adalah lemak semi padat yang mempunyai komposisi yang tepat. Rata – rata komposisi asam lemak minyak kelapa sawit dapat dilihat pada tabel berikut. Bahan yang tidak dapat disabunkan jumlahnya sekitar 0,3 persen.

Tabel 2.1. Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit dan Minyak Inti Kelapa Sawit

Asam lemak	Minyak kelapa sawit (persen)	Minyak inti sawit (persen)
Asam kaprilat	-	3 – 4

Asam kaproat	-	3 – 7
Asam laurat	-	-
Asam miristat	1,1- 2,5	14 – 17
Asam palmitat	40 – 46	6,5 – 9
Asam stearate	3,6 – 4,7	1 – 2,5
Asam oleat	39 – 45	13 – 19
Asam linoleat	7 – 11	0,5 – 2

(Ketaren, 1986)

Kandungan karoten dapat mencapai 1000 ppm atau lebih, tetapi dalam minyak dari jenis tenera lebih kurang 500 – 700 ppm; kandungan tokoferol bervariasi dan dipengaruhi oleh penanganan selama produksi. (Ketaren, 1986)

2.4. Sifat fisiko – kimia kelapa sawit

Sifat fisiko – kimia minyak kelapa sawit meliputi, bau dan flavor, kelarutan, titik cair dan polymorphism, titik didih (boiling poin), titik pelonakan, slipping point, shot melting point; bobot jenis, indeks bias, titik kekeruhan (turbidity point), titik asap, titik nyala dan titik api.

Tabel 2.2. Nilai Sifat Fisiko – Kimia Minyak Kelapa Sawit dan Minyak Inti Sawit

Sifat	Minyak sawit	Minyak inti sawit
Bobot jenis pada suhu kamar	0,900	0,900 – 0,913
Indeks bias D 40 °	1,4565 - 1,4585	1,495 – 1,415
Bilangan iod	48 – 56	14 – 20
Bilangan penyabunan	196 -205	244 – 254

Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses pemucatan, karena asam lemak digliserida tidak berwarna. Warna orange atau kuning disebabkan adanya pigmen karoten yang larut dalam minyak.

Bau dan flavor dalam minyak terdapat secara alami, juga terjadi akibat adanya asam lemak berantai pendek akibat kerusakan minyak. Sedangkan

bau khas minyak kelapa sawit ditimbulkan oleh persenyawaan ionone. Titik cair minyak kelapa sawit berada dalam kisaran suhu, karena minyak kelapa sawit mengandung beberapa macam asam lemak yang mempunyai titik cair yang berbeda beda. (Ketaren, 1986)

2.5. Minyak sawit sebagai industri pangan dan non pangan

Minyak sawit digunakan sebagai produk pangan biasanya dihasilkan dari minyak sawit maupun minyak inti sawit melalui proses fraksinasi, rafinasi, dan hidrogenasi. Sebagai bahan baku untuk minyak makan, minyak sawit antar lain digunakan dalam bentuk minyak goreng, margarin, butter, vanaspati, shortening untuk pembuatan kue kue dan lain sebagainya. Dari nilai gizinya, penggunaan minyak sawit sebagai minyak goreng cukup menguntungkan. Adanya karoten dan tokoferol yang terkandung di dalamnya menyebabkan minyak sawit ini perlu dikembangkan sebagai sumber vitamin. Selain itu minyak sawit dapat dikatakan sebagai minyak goreng non kolesterol (kadar kolesterolnya rendah).

CPO kasar mengandung *karotenoid* (pro-vitamin A) yang sangat tinggi. Karotenoid bisa berfungsi ganda; yaitu sebagai antioksidan dan sumber vitamin A bagi tubuh. Minyak goreng sawit yang beredar di pasaran telah mengalami proses pemurnian dan pemucatan, sehingga kandungan karotenoidnya telah turun dengan tajam. Karena itu perlu diperkenalkan ke konsumen, RPO yang diproduksi dengan teknik pemurnian khusus tidak menyebabkan hilangnya karotenoid. CPO secara alami merupakan sumber vitamin E yang potensial, terutama dalam bentuk tokoferol dan tokotrienol. (Mensink dkk. 1999).

Selain bahan yang baku untuk industri makanan, minyak sawit mempunyai potensi yang sangat besar untuk digunakan di industri – industri non pangan dari industri farmasi sampai industri oleochemical, untuk produk non pangan juga dihasilkan dari minyak sawit dan minyak inti minyak sawit melalui proses hidrolisis (splitting) untuk menghasilkan asam lemak dan gliserin. Minyak sawit juga digunakan dalam industri farmasi, terutama dikaitkan dengan karoten dan tokoferol, karoten dapat dimanfaatkan sebagai obat kanker, paru paru dan payudara selain karoten, kandungan minor lainnya yang mempunyai nilai komersial adalah tokoferol. Unsur ini dikenal sebagai antioksidan alam, dan juga sebagai sumber vitamin E. Diketahui bahwa tokoferol merupakan sumber vitamin E yang cukup potensial. Manfaatnya dalam tubuh adalah mengurangi kerusakan sel dalam tubuh. (Tim penulis, 1997)

2.6. Karotenoida

Karotenoida adalah zat warna kuning yang terdapat dalam tumbuh tumbuhan dan isomernya *likopena*, keduanya adalah zat hidrokarbon yang tak jenuh. Sejumlah zat warna tumbuh tumbuhan lain yang mengandung oksigen adalah berhubungan erat dengan zat – zat ini. Golongan zat – zat warna ini disebut *karotenoida* berasal dari karotena (*karotin*). Karena zat- zat ini larut dalam lemak – lemak dan terdapat dalam lemak tumbuh tumbuhan dan hewan, maka golongan ini disebut juga *lipochrom*.

Menurut (Meyer, 1966) Karotenoida dapat digolongkan ke dalam empat golongan, yaitu:

- a) Karoten yaitu karotenoida hidrokarbon $C_{40}H_{56}$ yang termasuk ke dalam golongan ini adalah β , α , γ - karoten dan Likopena.
- b) Xantofil dan derivat derivat karoten yang mengandung oksigen dan hidroksil. Yang termasuk dalam grup ini antara lain kriptosantin ($C_{40}H_{55}OH$), lutein ($C_{40}H_{55}(OH)_2$).
- c) Ester xantofil yaitu ester xantofil asam lemak yaitu Zeassantin
- d) Asam karotenoida yaitu derivat karoten yang mengandung gugus karboksil.

Karoten sangat merata terdapat dalam dunia tumbuh tumbuhan, dalam daun disamping chlorofil dan ksantofil, dalam banyak bunga bunga dan dalam buah buahan. Juga dalam dunia hewan karoten terdapat dalam lemak susu dan serum darah. Orang mengenal tiga buah karoten ($C_{40}H_{56}$) isomer, dinyatakan sebagai α , β , γ -karotena. Zat warna karoten dari beberapa tanaman terdiri atas ketiga isomer ini.

β – karotena menurut struktur nya mengandung dua kali rangka karbon β -ionon, dihubungkan dengan sebuah rantai yang terdiri atas 12 atom karbon, yang mempunyai 2 buah gugus CH_3 sebagai rantai cabang. Ke 11 ikatan rangkapnya letaknya semua di konjugasi. Molekul karotenoida mengandung beberapa ikatan rangkap yang konjugasi dan dapat di pandang sebagai poliena - poliena. Warna warna zat ini, sebagai warna yang sangat merah (likopena) dan merah jingga (karotena).

α – karoten mengkristal sebagai jarum merah tua, mencair pada suhu $187^\circ C$ dan menunjukkan kegiatan optis $[\alpha]_D = + 380^\circ$. Zat ini terdapat dalam zat-zat

berasal dari tumbuhan disamping β -karoten, antara lain dalam minyak kelapa sawit.

Struktur β -karoten dan α – karoten berbeda pada tempat ikatan rangkap nya.

γ – karoten mengkristal sebagai jarum violet, mencair pada 178° dan bersifat tak optis aktif. Dalam molekul γ – karoten terdapat sebuah gugus siklis, ialah gugus β - ionon. (Djohari,A. dkk.1946)

Kaidah **Woorward – Fieser** untuk memperhitungkan λ_{maks} suatu molekul di samping tidak berlaku untuk ikatan rangkap silang juga tidak berlaku untuk struktur molekul poliena (dengan ikatan rangkap yang terkoyugasi lebih dari empat). Selanjutnya **Feiser –Kuhn** telah mengembangkan λ_{maks} dan ϵ_{maks} dari struktur poliena. Kaidah Feiser – Kuhn untuk poliena dinyatakan sebagai :

$$\lambda_{maks}^{heksana} = 114 + 5R + 1(48 - 1,71) - 16,5 L_{endo} - 10 L_{ekso}$$

$$\epsilon_{maks}^{heksana} = 1,74 \times 10^4 I$$

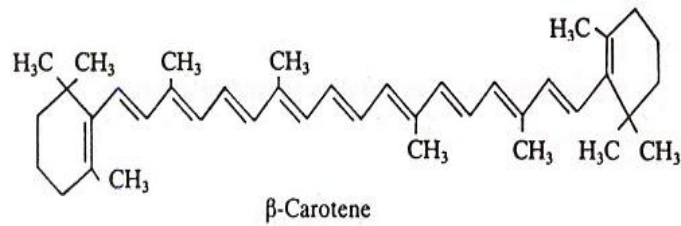
R = Jumlah substituent alkil

I = Jumlah ikatan terkonyugasi

L_{endo} = Jumlah lingkaran dengan ikatan rangkap endosiklik

L_{ekso} = Jumlah lingkaran dengan ikatan rangkap eksosiklik

Contoh perhitungan $\lambda_{maks}^{heksana}$ dengan kaidah Fieser – Kuhn dari β - karoten



Gambar 1.1. Struktur dari β- Karoten

Struktur molekul β- karoten mengandung :

- 11 ikatan rangkap terkonyugasi : I = 11
- 10 substituen alkil : R = 10
- 2 endosiklik lingkaran dengan ikatan : $L_{endo} = 2$

$$\begin{aligned} \lambda_{maks}^{heksana} &= 114 + 5R + 1(48 - 1,7I) - 16,5 L_{endo} - 10 L_{ekso} \\ &= 114 + (5 \times 10) + 11(48 - 1,7 \times 11) - (16,5 \times 2) - (10 \times \\ & \quad 10) \end{aligned}$$

$$= 114 + 50 + 322,3 - 33$$

$$= 453,3 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{maks}^{heksana} = 1,74 \times 10^4 \times I$$

$$= 1,74 \times 10^4 \times 11$$

$$= 1,91 \times 10^4$$

(Mulja, M. 1995)

2.6.1. Sifat dan Stabilitas Karoten dalam Minyak CPO

Adanya karotenoid menyebabkan warna kuning kemerahan. Bila minyak dihidrogenasi maka akan terjadi hidrogenasi karotenoid dan warna merah akan berkurang. Selain itu, perlakuan pemanasan juga akan mengurangi warna pigmen,

karena karotenoid tidak stabil pada suhu tinggi. Pigmen ini mudah teroksidasi sehingga minyak mudah tengik. Cara menghilangkan pigmen biasanya dilakukan dengan absorben seperti arang aktif dan *bleaching earth*. (Winarno, FG. 1992)

Adapun sifat fisika - kimia karoten sebagai berikut : (Djoari, A. dkk. 1946)

- a) Karotenoida sangat larut dalam minyak dan merupakan hidrokarbon dengan banyak ikatan tidak jenuh
- b) β - karotena tidak optis aktif
- c) Larut dalam benzene, chloroform dan karbondisulfida dengan baik
- d) Sukar melarut dalam alkohol
- e) Karoten dan likopena hanya oleh oksigen saja sudah teroksidasi (auto-oksidasi); sifat ini berhubungan dengan keadaannya yang sangat tak jenuh.
- f) β - karotena berbentuk kristal merah tua dalam daun - daun
- g) Mencair pada suhu 184°C

2.6.2. Karoten sebagai anti kanker

Karoten menyimpan potensi yang cukup berharga karena dapat dimanfaatkan sebagai obat kanker. Kanker terdapat pada manusia di dalam jaringan epeitel, tergantung pada retinoid untuk perbedaan sel normal. Beberapa ilmu epidemiologi menyatakan sebagai hubungan kebalikan antara kandungan vitamin A pada makanan rendah lemak dan resiko pada kanker dan percobaan menyatakan bahwa retinoid mampu mengurangi beberapa efek karsinogenik.

β - karoten merupakan sebuah antioksidan yang memungkinkan peranan dalam menangkap peroksida radikal bebas di dalam jaringan pada tekanan oksigen yang rendah. Kemampuan β - karoten sebagai antioksidan merupakan

stabilisasi pada organik peroksida radikal bebas dengan terkonjugasi pada struktur alkil. Sejak β – karoten efek pada konsentrasi oksigen yang rendah melengkapi antioksidan pada vitamin E.(Murray, R,1988).

Radikal bebas secara alami terdapat di dalam tubuh sebagai hasil metabolisme normal. Kandungan radikal bebas dapat meningkat pada kondisi stress dan kerja keras. Selain itu, radikal bebas dapat berasal dari polutan dan makanan. Radikal bebas ini berperan sebagai oksidan yang kuat bagi komponen disebut sebagai kerusakan oksidatif, bisa menyebabkan penyimpangan pada fungsi sel. Tokoferol dan tokotrienol dari CPO dapat berperan sebagai antioksidan alami, menangkap radikal bebas, karena itu berperan melindungi sel-sel dari proses kerusakan. (Mustard dkk. 2002).

2.6.3. Karoten sebagai Pro Vitamin A

Vitamin A pada umumnya stabil terhadap panas, asam, dan alkali, mempunyai sifat yang sangat mudah teroksidasi oleh udara dan akan rusak bila dipanaskan pada suhu tinggi bersama udara, sinar, dan lemak yang sudah tengik. Sebagian besar sumber Vitamin A adalah karoten yang banyak terdapat dalam bahan- bahan nabati. Tubuh manusia mempunyai kemampuan mengubah sejumlah besar karoten menjadi vitamin A. Dalam tanaman terdapat beberapa jenis karoten, namun yang lebih banyak ditemui adalah α -, β -, γ - karoten; mungkin juga terdapat kriptoxantin.

Dalam bahan makanan terdapat vitamin A dalam bentuk karoten sebagai ester vitamin A dan sebagai Vitamin A yang bebas. Keaktifan biologis karoten jauh lebih rendah dibandingkan dengan vitamin A. Dalam tubuh vitamin A

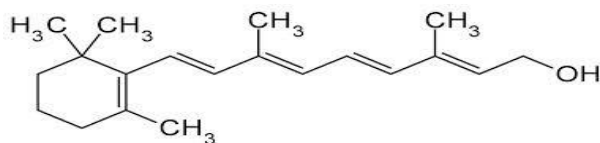
berperan dalam penglihatan/mata, permukaan epitel, serta membantu proses pertumbuhan. Peranan retinol untuk penglihatan normal sangat penting karena daya penglihatan normal sangat penting karena daya penglihatan mata sangat tergantung oleh adanya rhodopsin, suatu pigmen yang mengandung retinol.

Vitamin A berperan menjaga agar kornea mata selalu sehat. Mata yang normal biasanya mengeluarkan mucus, yaitu cairan lemak kental yang dikeluarkan sel epitel mukosa sehingga membantu mencegah terjadinya infeksi. Akan tetapi bila kekurangan vitamin A, sel epitel akan mengeluarkan keratin, yaitu protein yang larut dalam air dan bukan mucus. Bila sel – sel mengeluarkan keratin, sel–sel membran mengalami kering dan mengeras, dan keadaan tersebut dikenal dengan istilah keratinisasi. Keadaan tersebut berlanjut akan menyebabkan penyakit xeroftalmia. Xeroftalmia adalah keadaan bila orang mengalami kekurangan vitamin A, mula – mula konjungasi mata mengalami keratinisasi, kemudian korneanya juga terpengaruh. Bila tidak diobati, maka akan menjadi buta. Dengan karakteristik unik yang dimilikinya; terutama dalam hal potensi kandungan vitamin E dan karotenoid, serta tidak mengandung asam lemak trans, maka berbagai penelitian telah banyak yang menunjukkan adanya manfaat kesehatan dari penggunaan CPO.

Penggunaan minyak sawit merah (Red Palm Oil, RPO) misalnya, telah terbukti efektif meningkatkan status vitamin A pada anak-anak dan ibu-ibu (Panorama dkk. 1997). Pada anak-anak yang diberi makan dengan biskuit yang mengandung RPO, hasilnya ada peningkatan vitamin A yang signifikan, diukur dengan serum retinol, hasil tersebut sebanding dengan anak-anak yang telah diberi makan dengan biskuit yang ditambahkan β -karoten sintetis (Van Stuijvenberg

dkk. 2001). Jumlah kebutuhan vitamin A yang dianjurkan (Widya Karya Nasional Pangan dan Gizi, 1978) adalah 1.200 – 2.400 IU bagi bayi dan anak-anak di bawah 10 tahun, dan 3.500 – 4.000 IU untuk orang dewasa. (Winarno, FG. 1992)

Hubungan β -karoten terhadap vitamin A dapat dilihat pada struktur, dimana β - isomer mengandung 2 residu vitamin A.



Gambar 1.2. Struktur dari vitamin A (retinol)

Karotenoid tidak mempunyai vitamin aktif sendiri. Vitamin A atau retinol merupakan sebuah senyawa polisoprenoid yang mengandung sebuah cincin siklohexenil. Vitamin A merupakan bentuk umum terhadap semua senyawa dari sumber hewan yang menunjukkan aktivitas biologi pada vitamin A. Di dalam tubuh fungsi utama vitamin A merupakan pembawa keluar melalui retinol dan mempunyai 2 turunan retinal dan asam retinoik. (Murray, R, 1988)

2.6.4. Karoten sebagai pewarna makanan dan minuman

Golongan karoten menghasilkan warna jingga sampai merah yang dapat larut dalam lemak walaupun kelarutannya tidak besar. Zat-zat ini digunakan dalam mewarnai produk – produk minyak dan lemak seperti margarin dan minyak goreng. Untuk penggunaan yang lebih luas telah dikembangkan zat pewarna karoten yang dapat terdispersi dalam air sehingga dapat dipergunakan untuk mewarnai minuman, puding, keju, maupun es krim.

Penggunaan karotenoid ini berkembang setelah zat pewarna yang larut dalam minyak (*FD & C Yellow no 3 dan 4*) dicoret dari daftar *certified color*. Harga karotenoid jauh lebih mahal daripada zat pewarna *certified*, sehingga dalam praktek, zat warna *certified* lebih banyak digunakan daripada karotenoid.

Zat pewarna yang termasuk dalam *uncertified color* ini adalah zat pewarna alami dan zat warna mineral, walaupun ada juga beberapa zat pewarna seperti β – karoten dan kantaxantin yang telah dibuat secara sintetik. Untuk penggunaannya, zat pewarna ini bebas dari prosedur sertifikasi dan termasuk daftar yang telah tetap. Satu satunya zat pewarna *uncertified* yang penggunaannya masih bersifat sementara adalah *Carbon Blake*.

Tabel 2.3. Zat – Zat pewarna yang termasuk *uncertified* dan penggunaannya.

Zat Pewarna	Penggunaan
Tepung Alga	Ransum ayam (warna kuning kulit ayam dan telur)
Ekstrak <i>Anato</i>	Tidak boleh lebih dari 15 mg/lb
B-Apo-8-karotenol	
Tepung bit Kantaxantin	Tidak boleh lebih dari 15 mg/lb
Karamel	
β - Karoten	

Sumber: Winarno, FG. 1992

Seperti halnya *certified color*, *uncertified color* juga mempunyai batas maksimum pemakaian seperti terlihat pada tabel berikut ini.

Tabel 2.4. Batas Maksimum ADI (*Acceptable Daily Intake*) untuk *Uncertified Color*

Zat Pewarna	ADI Maksimum, mg/kg
<i>Annato</i>	1,25 ^b
Kantaxantin	12,50 ^a
β -Apo-8-karotenol	2,50 ^a

B-Karoten	2,50 ^a
Kunyit (Turmeric)	0,50^b
Riboflavin	0,50^a

(Winarno, FG. 1992)

2.7. Spektrofotometri UV-Visible

Spektrofotometri uv –vis adalah teknik analisis spektroskopik yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultra violet dekat (190 – 380) dan sinar tampak (380 –780 nm). Spektrofotometri UV-VIS melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada produk yang di analisis, sehingga spektrofotometri UV – Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Sinar ultraviolet dan sinar tampak memberikan energi yang cukup untuk terjadinya transisi elektronik. Dengan demikian, spectra ultraviolet dan spectra tampak dikatakan sebagai spectra elektronik. Keadaan energi yang paling rendah disebut dengan keadaan dasar (ground state). Transisi –transisi elektronik akan meningkatkan energi molecular dari keadaan dasar ke satu atau lebih tingkat energi tereksitasi.

Warna sinar tampak dapat digunakan dengan panjang gelombang nya. Sinar putih mengandung radiasi pada semua panjang gelombang di daerah sinar tampak. Sinar pada panjang gelombang tunggal (radiasi monokromatik) dapat dipilih dari sinar putih (sebagai contoh dari alat prisma)

Tabel 2.5. Warna warna yang dihubungkan dengan panjang gelombang.

Panjang Gelombang	Warna yang diserap	Warna yang diamati /Warna yang Komplementer
-------------------	--------------------	--

400 - 435 nm	Ungu (Lembayung)	
450 - 480 nm	Biru	Kuning
480 - 490 nm	Biru Kehijauan	Orange
490 - 500 nm	Hijau Kebiruan	Merah
500 - 560 nm	Hijau	Merah anggur
560 - 580 nm	Hijau kekuningan	Ungu(Lembayung)
580 - 595 nm	Kuning	Biru
595 - 610 nm	Oranye	Biru Kekuningan
610 - 750 nm	Merah	Hijau kebiruan

(Mulja, M. 1995)

Frekuensi banyaknya gelombang melewati suatu titik tertentu dalam satuan waktu adalah seper waktu, dan satuan yang biasanya digunakan adalah detik⁻¹. Satuan frekuensi juga dapat dinyatakan sebagai putaran perdetik atau Hertz (Hz). Frekuensi biasanya disimbolkan dengan huruf latin nu(ν). Bilangan gelombang merupakan sepeperpanjang gelombang ($1/\lambda$) sehingga satuannya adalah 1/panjang. Jika panjang gelombang dinyatakan dengan cm, maka bilangan gelombang dinyatakan dengan cm. Hubungan antara energi yang dimiliki radiasi elektromagnetik, frekuensi, dan panjang gelombang dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Dengan menggabungkan persamaan (1) dan persamaan (2) maka akan diperoleh persamaan berikut.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

E = Energi radiasi cahaya

h = Tetapan planck yang harganya $6,626 \times 10^{-34}$ joule

c = Kecepatan cahaya yang harganya $(2,998 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1})$

λ = Panjang gelombang

Analisis dengan spektrofotometri UV – Vis selalu melibatkan pembacaan absorbansi radiasi elektromagnetik oleh molekul atau radiasi elektromagnetik yang diteruskan keduanya dikenal sebagai absorbansi (A) tanpa satuan dan transmittan dengan satuan (%T). Hukum Lambert beer menyatakan bahwa “Intensitas yang diteruskan oleh larutan zat penyerap berbanding lurus dengan tebal dan konsentrasi larutan. Dalam Hukum Lambert Beer tersebut ada beberapa batasan yaitu :

- Sinar yang datang dianggap monokromatis.
- Penyerapan terjadi dalam suatu volume yang mempunyai penampang luas yang sama.
- Senyawa yang menyerap dalam larutan tersebut tidak tergantung terhadap yang lain dalam larutan tersebut.
- Tidak terjadi fluoresensi atau fosforesensi.
- Indeks bias tidak tergantung pada konsentrasi larutan

Lambert dan Beer membuat formula secara matematik hubungan antara transmittan atau absorban terhadap intensitas radiasi atau konsentrasi zat yang dianalisis atau tebal larutan yang mengabsorpsi sebagai :

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-b \cdot c}$$

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot b$$

Dimana $T = \% T$

I_0 = Intensitas radiasi yang datang

I_t = Intensitas radiasi yang diteruskan

ϵ = Absorbansi molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

C = Konsentrasi $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Mulja, M. 1995)

Pada kenyataannya, spectrum UV-Vis yang merupakan korelasi antara absorbansi (sebagai ordinat) dan panjang gelombang (sebagai absis) bukan merupakan garis spectrum akan tetapi merupakan suatu pita spectrum. Terbentuknya pita spectrum UV-Vis tersebut disebabkan oleh terjadinya eksitasi elektronik lebih dari satu macam pada gugus molekul yang sangat kompleks. (Ibnu ghalib ganjar dan Abdul ,R.2007)