

PEMISAHAN β -KAROTEN DARI MINYAK SAWIT MENTAH DENGAN METODE EKSTRAKSI DAN KROMATOGRAFI KOLOM

Sahidin¹, Sabirin Matsjeh², dan Eka Nuryanto

ABSTRAK

Warna kuning-jingga yang terdapat di dalam Minyak Sawit Mentah (MSM) adalah berasal dari senyawa karotenoid yang jumlahnya sekitar 500 – 2000 ppm, dimana sekitar 80 % dari total senyawa karotenoid tersebut adalah β -karoten. Senyawa β -karoten dapat berperan sebagai pro-vitamin A, senyawa anti kanker dan anti oksidan yang sangat aktif. Namun pada proses pembuatan minyak goreng dari MSM, β -karoten ini sengaja dihilangkan untuk memperoleh warna minyak goreng yang jernih. Pada penelitian ini dilakukan pemisahan β -karoten dari MSM dengan metode ekstraksi dan kromatografi kolom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstraksi β -karoten dengan pelarut petroleum eter : aseton (1 : 3) memberikan hasil yang terbaik yaitu sekitar 82,41 %. Untuk memurnikan β -karoten ini dilakukan dengan metode kromatografi kolom dengan fasa diam campuran magnesium oksida dan aluminium oksida (1 : 1) dan fasa gerak campuran petroleum eter : aseton (9 : 1). Spektrum ultra violet, infra merah dan ¹H-NMR dari β -karoten hasil pemisahan mempunyai kemiripan yang sangat tinggi dengan β -karoten standar.

Kata kunci : Minyak sawit mentah, β -karoten, kromatografi kolom.

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan penghasil utama minyak kelapa sawit dunia setelah Malaysia dan diperkirakan mulai tahun 2010 Indonesia sudah dapat menggeser Malaysia dalam produksi minyak kelapa sawit ini. Pemanfaatan minyak kelapa sawit di Indonesia umumnya sebagian besar di ekspor sebagai Minyak Sawit Mentah (MSM), sebagian digunakan untuk kebutuhan di dalam negeri sebagai bahan baku pembuatan minyak goreng dan sebagian kecil digunakan sebagai bahan baku oleokimia. Salah satu tahap pada proses pembuatan minyak goreng dari MSM adalah tahap pemucatan dengan menggunakan tanah pemucat. Tujuan dari proses pemucatan ini adalah un-

tuk menyerap pigmen-pigmen yang berwarna kuning-jingga, sehingga diperoleh minyak goreng yang jernih.

Warna kuning-jingga yang terdapat di dalam MSM adalah berasal dari senyawa karotenoid yang jumlahnya sekitar 500 – 2000 ppm (6). Senyawa karotenoid yang dominan adalah β -karoten yang jumlahnya mencapai 80 % dari total senyawa karotenoid di dalam MSM (1, 5). Senyawa β -karoten dipandang sebagai produk yang penting dan bernilai ekonomis tinggi, karena senyawa ini ternyata memperlihatkan pengaruh yang positif terhadap kesehatan. Manfaat tersebut antara lain adalah pada pembentukan vitamin A, karena β -karoten berperan sebagai pro-vitamin A. Di samping itu manfaat β -karoten yang lain adalah sebagai senyawa anti kanker dan senyawa anti oksidan yang sangat aktif (3).

1. Jurusan Kimia – Universitas Halu Oleo - Sulawesi Tenggara
2. Jurusan Kimia – Universitas Gadjah Mada - Yogyakarta

Melihat begitu besar manfaat dari senyawa β -karoten ini, maka sayang sekali apabila pada proses pembuatan minyak goreng dari MSM β -karoten ini sengaja dihilangkan.

Usaha untuk memperoleh senyawa β -karoten ini terus diupayakan dengan berbagai metode pemisahan. Salah satu metode yang digunakan adalah metode ekstraksi menggunakan pelarut (2, 8). Metode ini pertama kali diperkenalkan oleh Freeman, dimana pada awalnya metode ini didasarkan pada derajat ketidakjenuhan suatu campuran digliserida (4), namun kemudian dikembangkan juga untuk memperoleh komponen minor dari minyak seperti β -karoten.

Pada penelitian ini dilakukan upaya untuk memisahkan senyawa karotenoid yang terdapat di dalam MSM dengan metode ekstraksi menggunakan pelarut yang dikembangkan, yaitu dengan terlebih dahulu memodifikasi MSM menjadi sabun kemudian baru diekstraksi. Senyawa yang terekstrak ini masih merupakan campuran dari α -, β - dan γ -karoten. Untuk memisahkan senyawa β -karoten dari campurannya digunakan metode kromatografi kolom.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah Minyak Sawit Mentah (MSM), β -karoten standar, pelarut organik (petroleum eter, etanol, toluen dan bensen), kalium hidroksida, natrium sulfat anhidrat, butil hidroksi toluen, magnesium oksida, dan aluminium oksida. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah alat-alat gelas, *vacuum rotary evaporator*, kolom kromatografi, alat spektroskopi ultra violet, infra merah dan $^1\text{H-NMR}$.

Pemisahan karotenoid dari Minyak Sawit Mentah

Minyak Sawit Mentah (MSM) sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam labu refluks, kemudian ditambahkan larutan kalium hidroksida di dalam etanol. Campuran diaduk selama 2 jam pada suhu kamar. Larutan butil hidroksi toluen 0,01 % sebanyak 25 mL ditambahkan ke dalam labu tersebut dan diaduk selama 30 menit pada suhu kamar. Lapisan cairan yang terbentuk pada bagian atas dipindahkan ke bejana lain. Terhadap lapisan padatan dilakukan lagi ekstraksi dengan menggunakan pelarut yang sama sampai 3 kali. Pelarut yang digunakan divariasikan yaitu antara petroleum eter : aseton pada perbandingan (1 : 0), (3 : 1), (1 : 1), (1 : 3) dan (0 : 1). Filtrat yang diperoleh di simpan di dalam lemari es selama 1 malam. Padatan putih-kuning yang terbentuk dipisahkan dan terhadap filtratnya yang berwarna jingga ditambah natrium sulfat anhidrat sampai bebas air. Kemudian filtrat ini dipekatkan dengan menggunakan *vacuum rotary evaporator*.

Pemurnian β -karoten

Campuran magnesium oksida dan aluminium oksida (1 : 1) yang sudah diaktifkan pada suhu 150 °C selama 2 jam, dibuat bubur dengan menambahkan pelarut petroleum eter : aseton (9 : 1). Bubur ini dimasukkan secara hati-hati ke dalam kolom dengan diameter 1,3 cm dan dibiarkan selama satu malam. Kemudian natrium sulfat anhidrat dimasukkan ke dalam kolom tersebut. Sampel karotenoid hasil pemisahan di atas dimasukkan ke dalam kolom kromatografi, kemudian dielus dengan eluen petroleum eter : aseton (9 : 1) dan butil hidroksi toluen 0,01 %. Eluat yang diperoleh ditampung setiap 3 mL dan fraksi-

fraksi ini diuji dengan kromatografi lapis tipis dengan eluen bensen 10 % di dalam petroleum eter. Fraksi yang mempunyai nilai Rf yang sama dengan β -karoten standar dikelompokkan untuk identifikasi lebih lanjut.

Identifikasi β -karoten

Identifikasi β -karoten hasil pemisahan dengan kromatografi kolom dilakukan dengan cara membandingkan nilai Rf, spektrum ultra violet, $^1\text{H-NMR}$ dan infra merah dengan β -karoten standar. Untuk menentukan kemurnian dari β -karoten dilakukan dengan cara spektroskopi ultra violet, yaitu dengan membuat kurva kalibrasi dari β -karoten standar pada panjang gelombang 450,1 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat fisik dari MSM yang digunakan pada penelitian ini adalah berwarna kuning-jingga, kadar air $3,7589 \times 10^{-3}$ mL/g MSM, indeks bias 1,4692 dan massa jenis 0,8948 g/mL. Senyawa β -karoten yang diperoleh hasil ekstraksi dengan menggunakan berbagai komposisi pelarut disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Jumlah β -karoten hasil ekstraksi dengan berbagai komposisi pelarut

No	Komposisi (PE : As)*	β -karoten (ppm)	% β -karoten terisolasi
1	1 : 0	307,26	28,48
2	3 : 1	389,94	36,11
3	1 : 1	644,12	59,64
4	1 : 3	890,60	82,41
5	0 : 1	350,01	32,41

* PE : petroleum eter
As : aseton

Dari tabel di atas terlihat bahwa kondisi pemisahan yang optimum adalah dengan menggunakan pelarut petroleum eter : aseton (1 : 3) di mana kepolaran dari campuran pelarut ini adalah 3,85 (7). Untuk memurnikan senyawa β -karoten yang masih tercampur dengan senyawa karotenoid lainnya seperti α - dan γ -karoten dilakukan pemisahan lebih lanjut dengan metode kromatografi kolom yang menggunakan eluen petroleum eter : aseton (9 : 1).

Sifat fisika kimia β -karoten hasil pemisahan dengan kromatografi kolom dibandingkan dengan β -karoten standar menunjukkan bahwa nilai Rf dengan kromatografi lapis tipis yang menggunakan fasa diam silika gel dan fasa geraknya campuran bensen : petroleum eter (1 : 9) dan butil hidroksi toluen 0,01 % dari β -karoten hasil pemisahan adalah 0,73, sedangkan β -karoten standar 0,72.

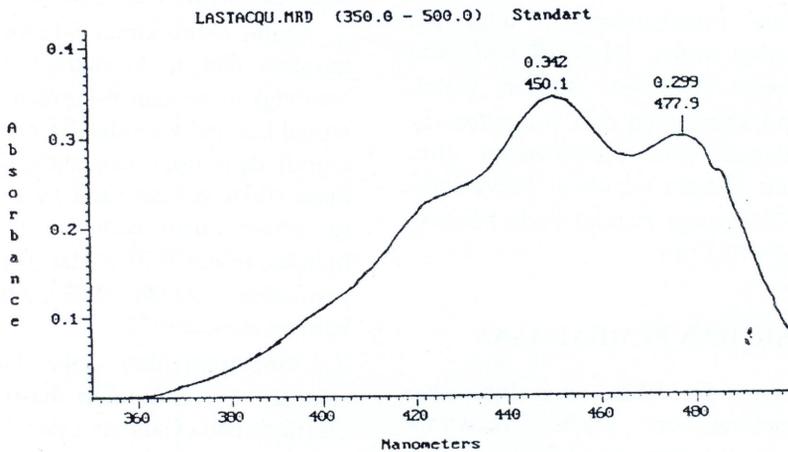
Spektrum ultra violet dari β -karoten standar dan β -karoten hasil pemisahan disajikan pada Gambar 1 dan 2.

Dari ke dua gambar tersebut terlihat bahwa β -karoten standar menyerap cahaya pada panjang gelombang maksimum 450,1 dan 477,9 nm, sedangkan β -karoten hasil pemisahan menyerap cahaya pada 449,4 dan 476,8 nm. Pola puncak seperti ini adalah khas untuk spektrum ultra violet dari β -karoten yang disebabkan oleh adanya ikatan rangkap dua yang terkonjugasi (sebanyak 11 buah). Gambar 3 memperlihatkan struktur dari senyawa β -karoten.

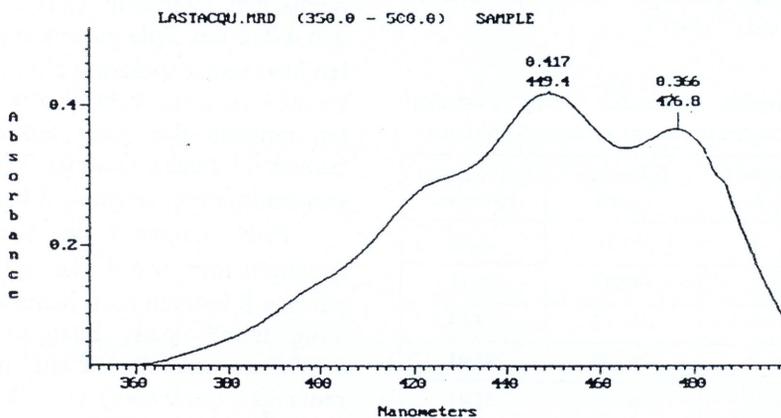
Pada Gambar 4 dan 5 diperlihatkan spektrum infra merah dari β -karoten standar dan β -karoten hasil pemisahan. Puncak yang terjadi pada bilangan gelombang $2927,7 \text{ cm}^{-1}$ dan $2860,2 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan rentangan (*stretching*) C – H sp^3 , puncak pada $1467,7$ dan 1379 cm^{-1} menunjukkan tekukan (*bending*) C – H sp^3 . Sedangkan

puncak pada $725,2 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan goyangan sefasa dari metilen. Puncak yang disebabkan oleh adanya ikatan rangkap dua dari β -karoten tidak muncul, karena terlalu panjangnya sitem ikatan rangkap dua yang terkonjugasi yang menyebabkan karakter ikatan rangkap dua berubah menjadi karakter ikatan tunggal melalui resonansi. Silverstein 1988, menyatakan bahwa spek-

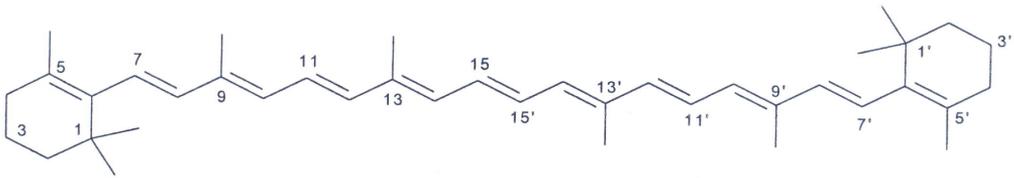
trum infra merah dari senyawa sistem alkena dipengaruhi oleh momen dipole. Senyawa yang mempunyai momen dipole nol (misalnya senyawa trans dengan substituen sama) tidak akan mengalami perubahan momen dipole pada rentangannya, sehingga tidak terjadi serapan infra merah (9).



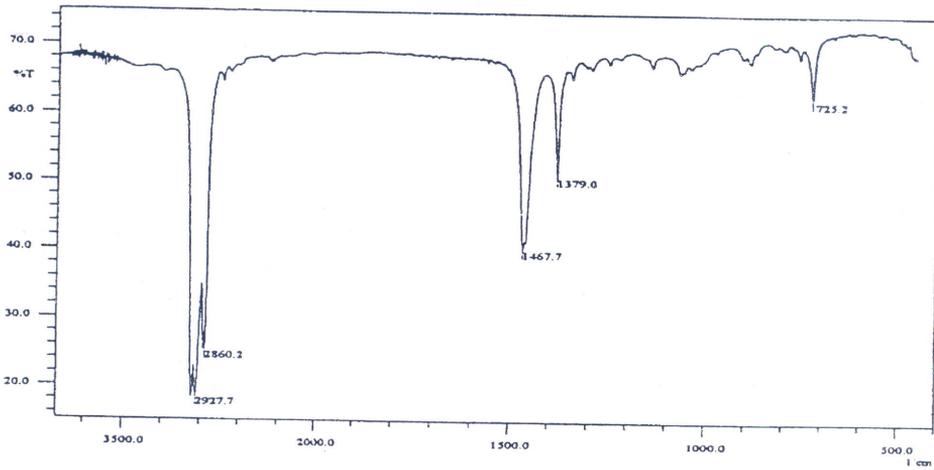
Gambar 1. Spektrum ultra violet dari β -karoten standar



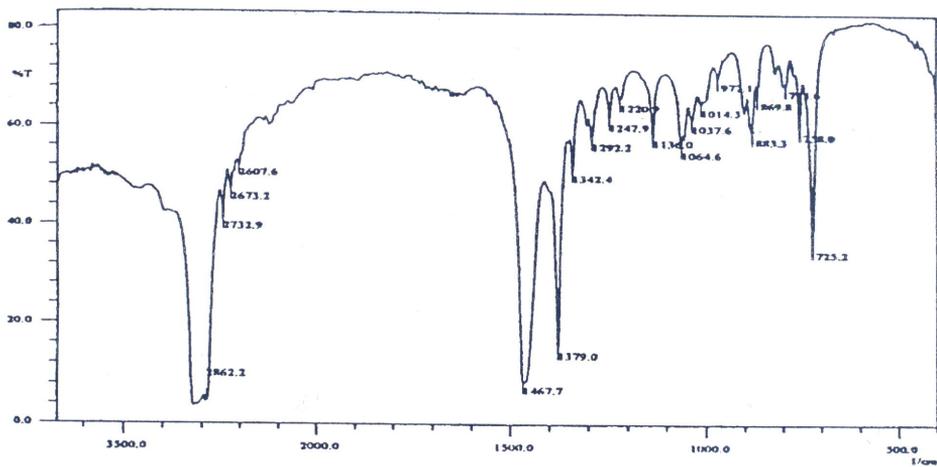
Gambar 2. Spektrum ultra violet dari β -karoten hasil pemisahan



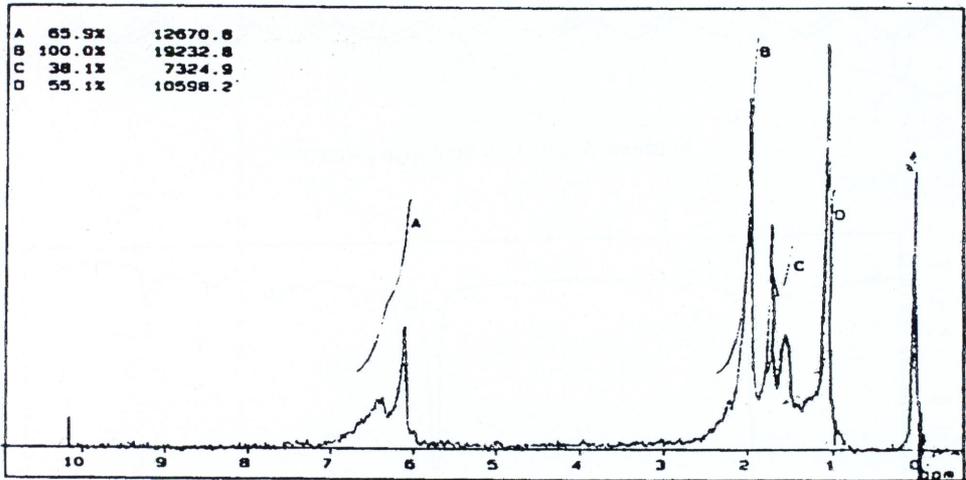
Gambar 3. Struktur senyawa β -karoten



Gambar 4. Spektrum infra merah dari β -karoten standar



Gambar 5. Spektrum infra merah dari β -karoten hasil pemisahan



Gambar 6. Spektrum ¹H-NMR dari β-karoten

Untuk membuktikan lebih lanjut tentang β-karoten dilakukan dengan menggunakan spektroskopi ¹H-NMR. Pada Gambar 6 disajikan spektrum ¹H-NMR dari ¹H-NMR.

Pergeseran kimia puncak A (5,9 – 6,8 ppm) terdiri dari proton-proton C₇, C₈, C₁₁, C₁₂, C₁₅, C_{7'}, C_{8'}, C_{11'}, C_{12'} dan C_{15'} (6,51 ppm), C₁₀, C₁₄, C_{10'} dan C_{14'} (6,23 ppm) sebanyak 12 proton. Pergeseran kimia puncak B (1,8 – 2,3 ppm) terdiri dari proton-proton C₄ dan C_{4'} (2,05 ppm) sebanyak 4 proton, substituen pada C₅ dan C_{5'} (1,85 ppm) sebanyak 6 proton, C₉, C₁₃, C_{9'} dan C_{13'} (1,9 ppm) sebanyak 12 proton. Pergeseran kimia puncak C (1,3 – 1,7 ppm) terdiri dari proton-proton C₂, C₃, C_{2'} dan C_{3'} (1,25 ppm) sebanyak 8 proton. Pergeseran kimia puncak D (1,0 – 1,2 ppm) terdiri dari proton-proton C₁ dan C_{1'} (0,95 ppm) sebanyak 12 proton.

Dari spektrum ultra violet, infra merah dan ¹H-NMR terlihat bahwa β-ka-

roten hasil pemisahan mempunyai kemiripan yang sangat tinggi dengan β-karoten standar.

KESIMPULAN

Senyawa β-karoten yang berwarna kuning-jingga yang terdapat di dalam Minyak Sawit Mentah (MSM) dapat dipisahkan dengan metode ekstraksi menggunakan pelarut petroleum eter : aseton (1 : 3) yang memberikan hasil sekitar 82,41 %. Untuk memurnikan β-karoten yang tercampur dengan α- dan γ-karoten dilakukan dengan metode kromatografi kolom dengan fasa diam campuran magnesium oksida dan aluminium oksida (1 : 1) dan fasa gerak campuran petroleum eter : aseton (9 : 1). Spektrum ultra violet, infra merah dan ¹H-NMR dari β-karoten hasil pemisahan mempunyai kemiripan yang sangat tinggi dengan β-karoten standar.

DAFTAR PUSTAKA

1. CHOO, Y. M. 1995. Carotenoids from palm oil. *Palm Oil Dev.* 22:1-6.
2. CHOO, Y. M., S.C. YAP, A.S.H. ONG, S.H. GOH and C.K. OOI. 1989. Extraction of carotenoid from palm oil. *In World Conference Proceeding, Edible Fat and Oil Processing.*
3. DOERING, E. V. and T. KITAGAWA. 1991. Thermal cis - trans rearrangement of semirigid polyenes as a model for the anticarcinogen β -carotene : An all trans pentaene and all trans heptaene. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:4288-4297.
4. FREEMAN, S.E. 1940. Processes of extracting and refining glicerides and products resulting therefrom. USP 2200390.
5. GOH, S.H., Y.M. CHOO and A.S.H. ONG. 1985. Minor constituents of palm oil. *JAACS*, 62(2):239-241.
6. HARTLEY, C.W.S. 1988. *The Palm Oil*, Third Ed., Longman Pte. Ltd., Singapore.
7. KHACHICK, F. 1988. Liquid chromatographic artifacts and peak distortion : Sampel-solvent interaction in the separation of carotenoids. *Anal. Chem.*, 60:807-811.
8. LENFANT, C. and F.C. THYRION C. 1996. Extraction of carotenoids from palm oil. II. Isolation methods. *OCL*, 3(4):194-207.
9. SILVERSTEIN, R.M., G.C. BASSLER and T.C. MORRIL. 1981. *Spectrometric identification of organic compounds*. Fourth Ed., John Wiley & Sons, Inc. Inggris.

